T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YENİ NESİL GRAFEN/PProDOT–X (X = 0, Et_2 ve Me_2) NANOKOMPOZİT ÜRETİMİ VE KARŞIT ELEKTROT OLARAK BOYA-DUYARLI GÜNEŞ HÜCRELERİNDEKİ UYGULAMALARI

Mahir GÜLEN

DOKTORA TEZİ

Makine Mühendisliği Anabilim Dalını

Şubat-2018
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

ÖZET

DOKTORA TEZİ

YENİ NESİL GRAFEN/PProDOT–X (X = 0, Et_2 ve Me_2) NANOKOMPOZİT ÜRETİMİ VE KARŞIT ELEKTROT OLARAK BOYA-DUYARLI GÜNEŞ HÜCRELERİNDEKİ UYGULAMALARI

Mahir GÜLEN

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Makine Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışmanlar: Prof. Dr. Ahmet AVCI
Doç. Dr. Savaş SÖNMEZOĞLU

2018, 178 Sayfa

Jüri
Prof. Dr. Ahmet AVCI
Prof. Dr. Hüseyin ARIKAN
Prof. Dr. Ömer Sinan ŞAHİN
Doç. Dr. Ömer Faruk YÜKSEL
Yrd. Doç. Dr. Volkan ESKİZEYBEK

Bu tez çalışmasında, grafen/PProDOT–X (X=0, Et_2 ve Me_2) nanokompozitleri başarıyla üretilmiş ve boya-duyarlı güneş hücrelerinde (BDGH) karşıt elektrot olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır. Kimyasal buhar biriktirme (CVD) tekniği ile üretilen grafenin 2D bandının şiddeti, G bandınınkinin yaklaşık olarak 4 katı ($I_{2D}/I_G \approx 4$) olduğunun belirlenmesi ile grafen filmin tek tabakalı olduğu (SLG), kusur yoğunluğunun düşük olduğu ve geniş grafen parçalarından oluştuğu saptanmıştır. Elektro-polimerizasyon metodu ile başarılı bir şekilde sentezlenen PProDOT türevlerinin (PProDOT–Et_2 ve PProDOT–Me_2) alkil zincir uzunlukları/yoğunlukları PProDOT'a nazaran daha yüksek olmasından dolayı yüzey morfolojileri daha ince fiber benzeri yapılardan oluştuğu gözlemlenirken iletkenlikleri PProDOT'a kıyasla daha düşük olduğu ölçülmüştür. Sentezlenen SLG/PProDOT–X nanokompozit sisteminde, SLG'nin altıgen halkaları ile polimerlerin yapısındaki halkalar arasında güçlü bir π-π istifleme etkileşimi olduğu karakterize edilmiştir. Bu etkileşimin sonucu olarak, nanokompozit filmlerin mikroyapıları saf polimerlere göre daha yoğun ve sıkı paketlenmiş hale gelmesinin yanında elektriksel iletkenlikleri yaklaşık olarak 10-12 kat artmıştır. Dahası, PProDOT, PProDOT–Et_2 ve PProDOT–Me_2'nin elastisite modülleri (E) sırasıyla 2.29, 1.38 ve 1.68 GPa olduğu belirlenirken karşılık gelen nanokompozitlerin modülleri ise 4.36, 2.83 ve 2.69 GPa değerlerine yükselmiştir. Ayrıca, yapışma mukavemetini karakterize eden ara yüzeysel kayma gerilmeleri (τ_m) PProDOT, PProDOT–Et_2 ve PProDOT–Me_2 polimerleri için sırasıyla, 0.7, 1.0 ve 0.9 MPa olduğu belirlenirken, SLG'nin geniş yüzey alanı sayesinde 1.7, 2.9 ve 2.0 MPa değerlerine yükselmiştir. Bununla birlikte, nanokompozitlerin çekme dayanımları ($\sigma_ç$) ve kopma uzamaları (ε_f) gibi mekanik özellikler de polimer filmlere nazaran ciddi oranda iyileştiği belirlenmiştir. E, ε_f ve $\sigma_ç$ değerlerinin iyileştirilmesi, üretilen nanokompozit filmlerin kullanım yerinde meydana gelebilecek çekme, eğme, burulma ve burkulma gibi kuvvetlere karşı dayanımlarının arttığını göstermektedir. Diğer taraftan, SLG/PProDOT-X kompozitlerinin artan elektriksel iletkenlikleri ve iyileştirilen yapışma mukavemetleri neticesinde nanokompozitlerin elektrokatalitik aktiviteleri ve elektron transfer kinetikleri de iyileşmiştir. Bu iyileştirmeler neticesinde, polimer karşıt elektrotlu hücrelere göre nanokompozitli BDGH'lerin dönüşüm verimlilikleri %20-30 artmıştır. SLG/PProDOT–Et_2 tabanlı hücre (J_{sc} = 15.66 mA/cm^2, FF = %63.1 ve η = %7.24) Pt'li hücreninkine (J_{sc} = 16.12 mA/cm^2, FF = %65.1 ve η = %7.77) yakın fotovoltaik performans gösteririken SLG/PProDOT karşıt elektrotlu hücre (J_{sc} = 19.46 mA/cm^2, FF = %68.3 ve η = %10.23) ve SLG/PProDOT–Me_2'li hücre (J_{sc} = 17.11 mA/cm^2, FF = %66.1 ve η =

%8.49) Pt'ye göre daha üstün performanslar sergilemiştir. SLG/PProDOT ve SLG/PProDOT–Me_2'nin mükemmel elektrokatalitik aktiviteleri, düşük ara yüzey yük transfer dirençleri ve yüksek iletkenlikleri sayesinde karşılık gelen hücreleri Pt'li hücrenin dönüşüm verimini geçerken PProDOT–Et_2'nin düşük iletkenliği nedeniyle Pt'ye yakın performanslar sergilemiştir. Sonuç olarak, üretilen nanokompozitlerin hem maliyet ve dayanıklık hem de fotovoltaik performans açısından pahalı ve sınırlı stoğa sahip olan Pt yerine BDGH'lerde kullanılabileceği tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Boya-duyarlı Güneş Hücresi, Elektro-polimerizasyon, Grafen, Karşıt elektrot, Nanokompozit, PProDOT ve türevleri

ABSTRACT

Ph.D THESIS

PRODUCTION of NOVEL GRAPHENE/PPRODOT–X (X = 0, Et_2 VE Me_2) NANOCOMPOSITES AND THEIR APPLICATIONS in DYE-SENSITIZED SOLAR CELLS AS COUNTER ELECTRODE

Mahir GÜLEN

THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF SELÇUK UNIVERSITY
THE DEGREE OF DOCTOR OF PHILOSOPHY
IN MECHANICAL ENGINEERING

Advisors: Prof. Dr. Ahmet AVCI
Assoc. Prof. Dr. Savaş SÖNMEZOĞLU

2018, 178 Pages

Jury
Prof. Dr. Ahmet AVCI
Prof. Dr. Hüseyin ARIKAN
Prof. Dr. Ömer Sinan ŞAHİN
Assoc. Prof. Dr. Ömer Faruk YÜKSEL
Assist. Prof. Dr. Volkan ESKİZEYBEK

In the thesis study, graphene/PProDOT−X (X=0, Et_2 ve Me_2) nanocomposites were successfully fabricated and investigated their usability as counter electrodes in dye-sensitized solar cells (DSSCs). By determining that the intensity of 2D band is approximately 4 times the intensity of G band, it was confirmed that graphene film fabricated by chemical vapor deposition (CVD) technique is single layer (SLG), includes low defect states and large graphene flakes. Since the alkyl chains of PProDOT derivatives (PProDOT−Et_2 and PProDOT−Me_2) successfully synthesized via the electropolymerization method are longer/denser than PProDOT, the surface morphologies of the PProDOT derivatives consist of thinner fiber-like structures while their conductivities were measured lower than that of PProDOT. Furthermore, in the synthesized SLG/PProDOT−X nanocomposite system, it has been determined that there is a strong π-π stacking interaction between the hexagonal rings of the SLG and rings in the polymer structures. As a result of this interaction, the microstructures of nanocomposite films changed to densely packed morphology as well as their electrical conductivities increased about 10-12 times compare to bare polymers. Moreover, while the elastic modulus (E) of PProDOT, PProDOT−Et_2 and PProDOT−Me_2 was calculated as 2.29, 1.38 and 1.68 GPa, respectively, the modules of corresponding nanocomposites increased to 4.36, 2.83 and 2.69 GPa. In addition, while the interfacial shear stresses (τ_m) characterizing the adhesion strength were estimated as 0.7, 1.0 and 0.9 MPa for PProDOT, PProDOT−Et_2 and PProDOT−Me_2 polymers, respectively, these values increased to 1.7, 2.9 ve 2.0 MPa due to the large surface area of the SLG film. Furthermore, mechanical properties such as tensile strength ($\sigma_ç$) and elongation-to-break (ε_f) of nanocomposites have been determined significantly improved incomparison with bare polymer films. The improvement of E, ε_f and $\sigma_ç$ values exhibits that the strength of fabricated nanocomposite films increased against the forces such as tensile, bending, torsion and buckling that may occur at the site of use. On the other hand, the increased electrical conductivities and adhesion strengths of the SLG/PProDOT−X composites led to improve the electrocatalytic activities and electron transfer kinetics of the nanocomposites. As a result of these improvements, conversion efficiencies of DSSCs with nanocomposites increased by 20-30% compared to cells using polymer counter electrodes. While the cell based on SLG/PProDOT−Et_2 (J_{sc} = 15.66 mA/cm^2, FF = %63.1 ve η = %7.24) demonstrated considerable

photovoltaic performance compare to cell employing Pt (J_{sc} = 16.12 mA/cm^2, FF = %65.1 ve η = %7.77), the cells with SLG/PProDOT (J_{sc} = 19.46 mA/cm^2, FF = %68.3 ve η = %10.23) and SLG/PProDOT−Me_2 (J_{sc} = 17.11 mA/cm^2, FF = %66.1 ve η = %8.49) counter electrodes exhibited excellent performances incomparison to DSSC with Pt. Due to the excellent electrocatalytic activities, low interfacial charge transfer kinetics and high conductivities of the SLG/PProDOT ve SLG/PProDOT−Me_2, the corresponding DSSCs surpass the conversion efficiency of the reference Pt cell, while the SLG/PProDOT-Et_2 based cell demonstrated considerable performances compare to Pt cell due to the low conductivity of SLG/PProDOT−Et_2. As a result, it can be said that the fabricated nanocomposites can be employed in DSSCs in terms of cost, strength and photovoltaic performance instead of expensive and rare Pt.

Keywords: Counter electrode, Dye-Sensitized Solar Cells, Electro-polymerization, Graphene, Nanocomposites, PProDOT and its derivatives

ÖNSÖZ

Doktora tez çalışmalarım süresince engin bilgi birikimi ve tecrübeleriyle bana her konuda rehberlik eden, çalışma azmi ve sabrı ile akademik hayatı sevdiren, bana örnek olan, çalışmalarımın her aşamasında yenilikçi fikirleri ile bana destek veren ayrıca akademik çalışmalarımın haricinde de bana her konuda yol gösteren değerli danışman hocam sayın Doç. Dr. Savaş SÖNMEZOĞLU'na içtenlikle sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Doktora eğitimim boyunca engin bilgi birikimini benimle cömertçe paylaşarak tez çalışmama ciddi katkılar sağlayan ve bu süre boyunca hem akademik hem de sivil hayatta bana örnek olan kıymetli danışman hocam Prof. Dr. Ahmet AVCI'ya sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum.

Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi Mühendislik Fakültesi bünyesinde bulunan Nanoteknoloji Ar-Ge laboratuvarındaki çalışma arkadaşlarım Arş. Gör. Seçkin AKIN'a, Uzman Erdi AKMAN'a, Hanife ARSLAN'a ve Burak TEKİN'e doktora çalışmalarım boyunca verdikleri desteklerden dolayı teşekkürlerimi sunuyorum.

Doktara çalışmalarım için gerekli olan alt yapıyı kullanımıma sunan Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesine ve beni doktora eğitimim boyunca maddi olarak destekleyen Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumuna (TÜBİTAK) teşekkürlerimi sunuyorum.

Elektrokimyasal deney süreçlerinde bilgi birikimini ve laboratuvarını paylaşan Doç. Dr. Buket BEZGİN ÇARBAŞ'a desteklerinden dolayı teşekkürü bir borç bilirim. Ayrıca, grafen üretimi, aktarımı ve karakterizasyonu çalışmaları için laboratuvarını sınırsız bir şekilde kullanımıma sunan ve bilgi birikimini cömertçe paylaşan Yrd. Doç. Dr. Mücahit YILMAZ'a özellikle teşekkürlerimi sunuyorum. Ayrıca, grafen ile alakalı çalışmalarımda bana yardımcı olan Adem AKDAĞ, Remzi DAĞ, Varol Gürkan ACAR ve Ayşe KARATAŞ'a da yardımlarından dolayı teşekkürü bir borç bilirim. Doktora çalışmalarım süresince yardımlarını esirgemeyen Arş. Gör. Dr. Teoman ÖZTÜRK'e, manevi açıdan bana destek olan ve her koşulda yanımda durarak çalışmalarım için beni motive eden ingilizce öğretmeni Dilek ÖZHAN'a verdikleri katkılardan dolayı sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum.

Doktora çalışmalarım süresince verdikleri önerilerle tez çalışmalarıma sağladıkları katkılardan dolayı Prof. Dr. Ömer Sinan ŞAHİN ve Doç. Dr. Ömer Faruk YÜKSEL hocalarıma teşekkürlerimi arz ediyorum.

Eğitim hayatım boyunca beni maddi ve manevi olarak destekleyen başta anneme, babama ve kardeşlerime olmak üzere diğer tüm aile bireylerine sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum.

Mahir GÜLEN
KONYA-2018

İÇİNDEKİLER

ÖZET ..... **iv**

ABSTRACT ..... **vi**

ÖNSÖZ ..... **viii**

İÇİNDEKİLER ..... **ix**

SİMGELER VE KISALTMALAR ..... **xi**

1. GİRİŞ **1**

1.1. Boya Duyarlı Güneş Hücreleri ve Çalışma Prensibi 3
1.1.1. Foto-anot tabakası (çalışma elektrodu) 5
1.1.2. Duyarlaştırıcı boyalar 6
1.1.3. Redoks elektrolitler 6
1.1.4. Karşıt elektrotlar 7
1.2. İletken Polimerler 10
1.2.1. İletken polimerlerin iletkenlik karakteristiği 12
1.2.2. İletken polimerlerde katkılama olayı ve yük taşıyıcıları 15
1.2.3. Yaygın olarak kullanılan iletken polimerler 19
1.2.4. Poli(3,4-propilendioksitiyofen) (PProDOT) iletken polimeri 20
1.2.5. İletken polimerlerin sentez yötemleri 21
1.2.5.1. Kimyasal yükseltgeme yöntemi 21
1.2.5.2. Foto-uyarımlı yükseltgeme yöntemi 22
1.2.5.3. Konsantre emülsiyon yöntemi 22
1.2.5.4. Kondenzasyon yöntemi 23
1.2.5.5. Piroliz yöntemi 23
1.2.5.6. Buhar fazı yöntemi 23
1.2.5.7. Ara-yüzey yöntemi 24
1.2.5.8. Elektro-polimerizasyon yöntemi 24
1.3. Karbon Temelli Malzemeler 26
1.3.1. Tek tabaka grafen (SLG) 28
1.3.1.1. Tek tabaka grafenin elektronik yapısı 29
1.3.2. Tek tabakalı garfenin sentez yöntemleri 31
1.3.2.1. Mekanik eksfoliasyon yöntemi 31
1.3.2.2. Kimyasal eksfoliasyon yöntemi 32
1.3.2.3. Kimyasal sentez yöntemi 32
1.3.2.4. Epitaksiyel büyütme yöntemi 33
1.3.2.5. Kimyasal buhar biriktirme yöntemi 34
1.4. Kompozitler ve Nanokompozitler 37
1.4.1. Fiber esaslı kompozitler 41
1.4.2. Parçacık esaslı kompozitler 42
1.4.3. Karma kompozitler 42
1.4.4. Tabakalı (lamine) kompozitler 43
1.4.5. Grafen/polimer yapılı nanokompozit üretim teknikleri 44
1.4.5.1. Karıştırma (mixing) yöntemi 44
1.4.5.2. Yerinde (in situ) polimerizasyon 45

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI 48

2.1. Grafen ile Hazırlanan Karşıt Elektrot Çalışmaları 48
2.2. PEDOT ya da PProDOT ile Hazırlanan Karşıt Elektrot Çalışmaları 51
2.3. Grafen/polimer Nanokompozitlerle Hazırlanan Karşıt Elektrot Çalışmaları 53

3. MATERYAL VE YÖNTEM 56

3.1. Tez Çalışmasında Kullanılan Malzemeler 56
3.2. Tezde Yapılan Çalışmalar 56
3.2.1. İletken polimerlerin elektro-polimerizasyon yöntemiyle sentezlenmesi .. 57
3.2.2. Tek tabakalı grafenin CVD yöntemi ile bakır folyolar üzerine biriktirilmesi ve farklı alttaşlar üzerine aktarımı 59
3.2.2.1. SLG filminin FTO alttaşlara aktarımı 61
3.2.3. Nankompozitlerin üretimi; fiziksel ve mekaniksel özelliklerinin belirlenmesi 63
3.2.4. Karşıt elektrotların elektrokimyasal özelliklerinin incelenmesi 65
3.2.5. BDGH'lerin üretilmesi ve fotovoltaik özelliklerinin incelenmesi 66

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA 69

4.1. Polimer Filmlerin Kalınlık Optimizasyonu 69
4.1.1. PProDOT–X polimerlerinin kimyasal ve yapısal analizleri 69
4.1.2. PProDOT–X filmlerinin kalınlığa bağlı yüzey özellikleri 73
4.1.3. PProDOT–X polimer filmlerin kalınlığa bağlı optiksel özellikleri 79
4.1.4. PProDOT–X polimer filmlerin kalınlığa bağlı elektrokimyasal analizleri 80
4.1.5. PProDOT–X karşıt elektrotların kalınlığa bağlı olarak BDGH'deki fotovoltaik performansları 84
4.2. SLG Filminin Yapısal ve Kimyasal Analizleri 91
4.3. Nanokompozit Filmlerin Yapısal Analizi 96
4.4. Nanokompozit Filmlerin Optik Özellikleri 100
4.5. SLG/PProDOT–X Nanokompozit Filmlerinin Yüzey Özellikleri 101
4.6. Polimer ve Nanokompozit Filmlerin Mekanik Özellikleri 106
4.7. Polimer ve Nanokompozit Filmlerin Elektriksel İletkenlikleri 121
4.8. Nanokompozit Karşıt Elektrotların Elektrokimyasal Özellikleri 123
4.9. Nanokompozit Karşıt Elektrotlu BDGH'lerin Fotovoltik Performansları 133

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 140

5.1 Sonuçlar 140
5.2 Öneriler 142

KAYNAKLAR 143

EKLER 164

ÖZGEÇMİŞ 175

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

Ω	: Ohm
η	: Eta
$\sigma_ç$	: Çekme dayanımı
ε_f	: Kopma uzaması
λ	: Çatlak aralığı
τ_m	: Ara yüzeysel kayma gerilmesi

Kısaltmalar

3D-HSG	: Üç boyutlu bal-peteği yapılı grafen
AFM	: Atomik kuvvet mikroskobu
Ag/AgCl	: Gümüş/gümüş klorür
Ar	: Argon
BDGH	: Boya Duyarlı Güneş Hücresi
C_2H_2	: Asetilen
C_{dl}	: Çift katman kapasitans
CFG	: Karnabahar-mantar yapılı grafen
CH_4	: Metan gazı
Cu	: Bakır
CV	: Döngülü voltmetre
CVD	: Kimyasal buhar biriktirme
E:	: Elastisite modülü
EFG	: Pullandırılmış grafit
EIS	: Elektrokimyasal empedans spektroskopisi
FF	: Dolum faktörü
FT-IR	: Fourier dönüşümü kızıl ötesi
FTO	: Flor katkılı kalay oksit
GA	: Grafen aero-jel
GN	: Nanolevha grafen
GNP	: Nanoplaka grafen
GPa	: Ciga Paskal
H_2	: Hidrojen gazı
J_m	: Maksimum akım yoğunluğu
J_{sc}	: Kısa devre akım yoğunluğu
$LiClO_4^-$	: Lityum perklorür
MPa	: Mega paskal
MWCNT	: Çok cidarlı karbon nano-tüp
NGr	: Azot-katkılı grafen
PANI	: Polyaniline
PEDOT	: poly(3,4-ethylenedioxythiophene)
PMMA	: Poly(methyl methacrylate)
PProDOT	: poly(3,4-propylenedioxythiophene)
PProDOT–Et_2	: poly(3,4-(2′,2′-diethylpropylene)dioxythiophene)
PProDOT–Me_2	: Poly(2,2-Dimethyl-3,4-propylenedioxythiophene
Ppy	: Polypyrrole

Pt	: Platin
PTh	: Polythiophene
R_{ct}	: Yük transfer direnci
rGO	: İndergenmiş grafen oksit
R_s	: Seri direnç
SAED	: Seçilmiş alanda elektron kırınımı
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
SWNT	: Tek cidarlı karbon nano-tüp
TCO	: Saydam iletken oksit
TEM	: Geçirimli elektron mikroskobu
TiO_2	: Titanyum dioksit
TPa	: Tera Paskal
V_m	: Maksimum gerilim
V_{oc}	: Açık devre gerilimi
W_s	: Warburg empedansı
XPS	: X-ışını Foto-elektron Spektroskopisi

1. GİRİŞ

Günlük yaşamın her alanında enerjiye ihtiyacımız olduğundan dolayı günümüz dünyasının yüzleştiği en önemli sosyal problemlerinden biri giderek artan enerji talebidir. Bu yüzden, artan enerji talebini karşılamak için fosil yakıtlar, termal, nükleer, hidroelektrik, rüzgâr gücü, doğalgaz ve güneş ışımasını içeren birçok enerji kaynağı kullanılmaktadır. Dünya, enerji ihtiyacının %80'nini fosil yakıtlardan karşılamaktadır ve bu sebepten dolayı fosil yakıt rezervleri çok hızlı bir şekilde tükenme tehlikesiyle karşı karşıyadır. Tüm dünya genelinde 2015 yılı verilerine göre, fosil yakıt rezervlerinden biri olan petrole biçilen ömür 40-50, doğalgaza 70-90 ve kömüre 170-200 yıl olarak değerlendirilmektedir. Ancak, artan nüfus ve yaşam standartlarından dolayı 2000-2030 yılları arasında dünya enerji talebinin yaklaşık olarak %70 artacağı tahmin edilmektedir. Bu perspektiften bakıldığında enerji talebinin artmasına ek olarak, fosil kaynakların hızla tükenmesi, küresel ısınma ve buna bağlı olarak iklim değişikliklerinin meydana gelmesinden dolayı çevre dostu sürdürülebilir enerji teknolojilerine acil olarak ihtiyaç duyulduğu aşikârdır. Bu sebepten dolayı, yenilenebilir, çevreci ve sonsuz bir enerji kaynağı olan güneş enerjisinin elektrik üretiminde kullanılması ve veriminin arttırılması amacıyla gerek bilimsel anlamda gerekse ticari anlamda büyük yatırımlar yapılmaktadır. Sürdürülebilir güneş enerjisi teknolojileri arasından, güneş ışınımından faydalanarak elektrik enerjisi üretebilen fotovoltaik sistemler, artan enerji talebi ve çevre sorunlarını çözebilecek en ümit verici adaylardandır. Grätzel'in yapmış olduğu bir çalışmada, sadece yeryüzünün %0.16'lık kısmı %10 dönüşüm verimliliğine (η) sahip güneş hücreleriyle kaplansaydı, günümüzde var olan enerji ihtiyacının tamamını karşılama imkânın olabileceği sonucuna varmıştır (Grätzel, 2001). Bir fotovoltaik sistem, genel olarak güneş hücrelerinden ve yardımcı elemanlardan oluşmaktadır. Güneş hücreleri, güneş ışınımını direkt olarak elektrik enerjisine dönüştüreren fotovoltaik aygıtlardır. Bu aygıtlar, temelde iki farklı iletim mekanizmasına sahip malzemelerin ara yüzeyinde meydana gelen yük ayrışması prensibine dayanmaktadır.

1839'da Edmond Becquerel'in fotovoltaik (PV) etkiyi keşfinden günümüze kadar çeşitli güneş hücresi mimarileri geliştirilmiştir. Bu hücre mimarileri; i) p-n eklemine dayalı kristalin silisyum (Si) temelli güneş hücreleri, ii) ince film güneş hücreleri ve iii) organik/boya duyarlı güneş hücreleri (BDGH) olarak sıralanabilir. Sıralanan bu mimariler arasında, tek kristalli Si tabanlı güneş hücrelerinin yüksek

dönüşüm verimliliğine (%20-25) sahip olmasından dolayı PV endüstrisinde ticari yönden yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak, silisyumun düşük band aralığına sahip olması, yüksek enerjili fotonların soğurulmasından dolayı ısı oluşması bu aygıtların dönüşüm verimliliğini sınırlamaktadır. Bir diğer dezavantaj ise, Si'nin indirek optiksel band aralığına sahip olmasından dolayı güçlü ışık soğurumu için silisyumun kalın tabakalar şeklinde üretilmesini gerektirir ki bu da dönüşüm verimliliklerine kıyasla üretim maliyetlerinin çok yüksek olması anlamına gelmektedir. Si temelli güneş hücresi mimarisi PV pazarının %90'nını oluşturmasına rağmen, Si temelli güneş hücresinden üretilen elektrik enerjisinin maliyeti, fosil yakıt kaynaklarından üretileninkinden birkaç kat fazla olmasından dolayı yaygın kullanım alanı bulamamıştır (Wei ve ark., 2014b). Si temelli güneş hücresi mimarisinin yaygın kullanımını ve dönüşüm verimliliğini kısıtlayan problemlerin üstesinden gelebilmek için kadmiyum tellür (CdTe), bakır-indiyum-galyum-selenyum (CIGS) ve amorf silisyum (a-Si) gibi ince film güneş hücreleri geliştirilmiştir. Bu ince filmler, ayarlanabilir band aralığına ve yüksek soğurum kabiliyetine sahip olmalarına rağmen, güneş hücreleri verimlilik tablosuna bakıldığında arzu edilen dönüşüm verimliliğine ulaşılamamıştır (Green ve ark., 2015). Dahası, CIGS ve CdS/CdTe gibi ince filmlerinin doğada nadir bulunan In ve Te, toksin olan Cd ve S elementlerini içermelerinden dolayı PV pazarında geniş bir yer tutmayacağı ön görülmektedir (Contreras ve ark., 1999; Ferry ve ark., 2010). Diğer güneş hücresi koseptlerine göre kısa geri ödeme süresi, uygun maliyet-performans oranı, basit üretim süreçleri, çevre dostu malzemeler içermesi ve kolay işlenebilirlik gibi belirleyici özelliklerinden dolayı BDGH mimarisi, Si temelli güneş hücrelerine alternatif olabilecek en güçlü adaylardan biridir.

BDGH mimarisi, ilk olarak %7 dönüşüm verimliliği ile 1991'de Gratzel ve O'regan tarafından geliştirilmiştir (O'regan ve Gratzel, 1991). Şekil 1.1(a)'da gösterildiği gibi BDGH mimarisi en genel hali ile üç kısımdan oluşur; i) boya ile duyarlaştırılmış oksit yarıiletken malzemenin saydam iletken oksit (TCO) alttaş üzerine kaplanmasıyla hazırlanan foto-anot (FTO/TiO_2/boya molekülü, FTO: flor katkılı kalay oksit), ii) redoks elektrolit ve iii) TCO alttaş yüzeyine kataliz malzemenin biriktirilmesiyle üretilen karşıt elektrot ya da katot (FTO/platin). Kaliteli ve kullanılabilir güneş hücrelerini tanımlarken üç önemli parametreden söz etmek gereklidir: yüksek dönüşüm verimi, uzun yaşam ömrü ve düşük üretim maliyeti. BDGH'lerin dönüşüm veriminin yüksek olması için, görünür bölgede saydamlık sağlamak amacı ile seçilecek olan yarıiletken oksit malzemenin band genişliğinin

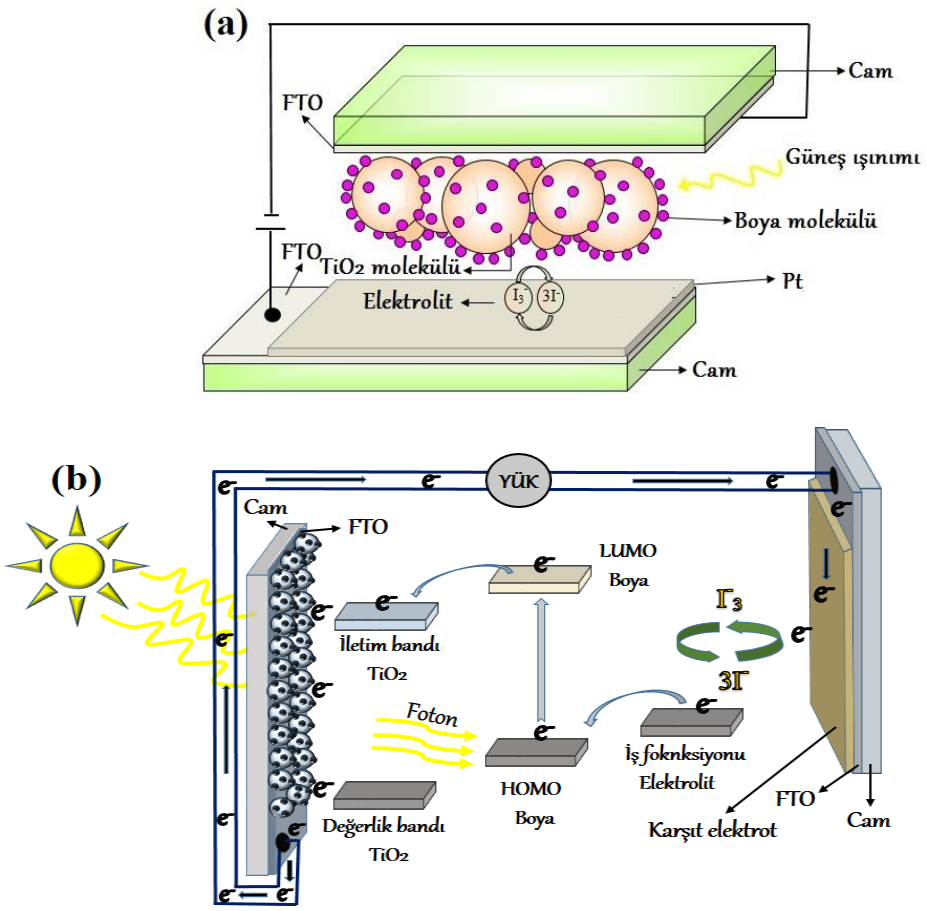
yüksek olması, karşıt elektrotun yüksek elektrokatilitik aktiviteye, korozyon direncine ve elektriksel iletkenliğine sahip olması ve BDGH'lerde redoks çifti olarak kullanılan elektrolitin iş fonksiyonunun düşük olması ve korozyona sebebiyet vermemesi gerekmektedir. Son zamanlarda, BDGH'lerin performansını arttırmak amacı ile bu mimari kapsamında foto-anotlar, sıvı-katı-jel elektrolitler, duyarlaştırıcı boyalar ve karşıt elektrotların geliştirilmesine yönelik çalışmalar yapılmaktadır.

1.1. Boya Duyarlı Güneş Hücreleri ve Çalışma Prensibi

BDGH mimarisinin geliştirilmesi, fotovoltaik sistemlerin muhtemel olarak daha düşük maliyetlerle üretilebilmesini sağlayacak heyecan verici yeni olanakların ve PV sistemlerinin kapısını aralamıştır. Orta seviyede dönüşüm verimine (%10) sahip BDGH üretimi spesifik cihazlar veya temiz oda gerekmeksizin sıradan laboratuvarlar şartlarında üretilebilmektedir. Bu yüzden, BDGH'ler enerji alanında çalışan hem araştırmacıların hem de PV endüstrisinin dikkatini çekmektedir. Düşük malzeme maliyetinden, kolay ve pahalı olmayan üretim süreçlerinden ve makul derecedeki dönüşüm verimliliğinden dolayı BDGH'ler, geleneksel diğer güneş hücrelerine alternatif olarak düşünülmektedir (Ito ve ark., 2008). Silisyum güneş hücrelerinin aksine, BDGH'deki elektron ve boşluklar sırasıyla yarıletken metal oksit ve elektrolit gibi iki farklı ortama transfer edilir ve böylece hücrede meydana gelen yeniden-birleşme (rekombinasyon) ihtimali daha düşük olmuş olur. Dolayısıyla BDGH mimarisi, inorganik güneş hücrelerinin aksine ultra yüksek saflıkta malzeme gerektirmez. Ayrıca, dağınık ışıkta ve orta seviyedeki sıcaklıkta (50 ^{0}C) BDGH'lerin dönüşüm veriminde önemli bir düşüş olmaksızın geleneksel güneş hücrelerinden daha yüksek performanslar gösterdiği doğrulanmıştır (Toyoda ve ark., 2004; Berginc ve ark., 2007). Ayrıca, bu mimarideki güneş hücreleri esnek alttaşlar üzerine üretilebildiklerinden dolayı elbise, çanta, araba tavanları gibi kıvrımlı yüzeylere kolaylıkla entegre edilebilirler. BDGH'lerin saydam olması ve dağınık ışıkta değişmeyen performansı sayesinde kapalı alan uygulamalarında, kapı ve pecerelerde panel olarak kullanılması konusunda ilgi çekici olmaktadır.

BDGH, Şekil 1.1(b)'de gösterildiği gibi fotosentez benzeri bir prensip ile çalışmaktadır. Güneş ışınımından elektrik enerjisi üretim süreci, gözenekli oksit yarıiletken üzerine tek katman halinde tutunmuş boya moleküllerinin güneşten gelen ışığı soğurmasıyla başlar. Boyar madde molekülleri güneş ışınımından gelen fotonu

soğurarak yükseltgenir ve bir elektronunu, hapsedilmiş en yüksek moleküler yörüngeden (HOMO) en düşük serbest moleküler yörüngeye (LUMO) çıkartır. Daha sonra, boyanın LUMO seviyesindeki elektron TiO_2'nin iletkenlik bandına gömülerek sürüklenme kuvveti ile dış devreye akar. Son olarak, karşıt elektrot dış devreden akan elektronları toplayarak sıvı elektrolite enjekte eder ve böylece redoks elektrolitinin indirgenmesi sayesinde boyanın tekrar yenilenmesi (re-jenerasyon) sağlamış olur ve döngü tamamlanarak süreç tamamlanır. Bu süreçler arasından, karşıt elektrotun yükleri dış devreden toplayıp tri-iyodürün indirgenmesi için yükleri sıvı elektrolite pompalamasının yanında, elektron enjeksiyonundan sonra yükseltgenen boyayı yenileme süreci, BDGH'nin dönüşüm verimliliğini etkileyen hayati bir rol oynamaktadır. BDGH'nin çalışma döngüsünde, hücrenin performansının düşmesine neden olan değişik arayüzeylerde bir takım rekombinasyon tepkimeleri diğer adı ile geri-tepkimeler de meydadana gelebilmektedir. Önemli olarak nitelendirilen iki adet rekombinasyon tepkimesi mevcuttur; i) metal oksit yarıiletkenin iletkenlik bandındaki elektronların redoks elektrolitin iyonları ile rekombinasyonu ve ii) FTO elektrotuna aktarılan elektronların yine elektrolitteki iyonlar ile birleşmesidir. Ancak, rekombinasyon süreçleri düşük hızlarda gerçekleştiğinden dolayı hücrenin akım güç üretmesi için gerekli olan süreçler daha baskın gelir. Örneğin, karşıt elektrot üzerindeki elektrolit iyonlarının indirgenme tepkime hızı, metal oksit yarıiletkenin iletkenlik bandındaki elektronlar ile rekombinasyon tepkime hızından daha fazladır. Ancak yine de arayüzey, kalınlık, kusur durumları gibi faktörlerden dolayı rekombinasyon süreçleri gerçekleşmektedir. Bu istenmeyen süreçleri minimize etmek için birçok çalışma yapılmaktadır.



Şekil 1.1 (a) Boya duyarlı güneş hücresinin yapısı ve **(b)** çalışma prensini gösteren şemalar

1.1.1. Foto-anot tabakası (çalışma elektrodu)

BDGH'lerde kullanılan anotların temelini nano yapılı yarıiletken filmler oluşturmaktadır. Anotlar, hem duyarlaştırıcı boyanın tutunması için bir destekleyici olarak hem de ışıkla-uyarılmış duyarlaştırıcı boya tarafından enjekte edilen foto-elektronları toplayıp iletkenlik bandı vasıtası ile TCO alttaşa transfer etme gibi iki fonksiyona sahiptir. Bu yüzden, yüksek miktarda duyarlaştırıcı boyanın tutunması için anot malzemenin yüzey alanı olabildiğince geniş olması gereklidir. Diğer taraftan, duyarlaştırıcı boyadan enjekte edilen elektronları büyük miktarda dış devreye aktarabilmek için anot malzemesinin hızlı bir yük transferi ve toplama verimine sahip olması gereklidir. Anot yapımında genellikle kalay (II) oksit (SnO_2), Niobyum (V) oksit (Nb_2O_5), çinko oksit (ZnO) ve titanyum dioksit (TiO_2) gibi yarıiletken oksit malzemeler kullanılmaktadır (Sönmezoğlu ve ark., 2014; Shalini ve ark., 2016; Taş ve ark., 2016; Akın ve ark., 2017). Bu malzemeler arasından TiO_2, geniş yasak band aralığına (E_g), görünür bölgede saydamlığa, gözenekli yapısından dolayı geniş bir yüzey alanına,

yüksek bir kimyasal/korozyon dayanımına ve yüksek elektron devingenliğine sahip olmasından dolayı BDGH yapımında yaygın olarak kullanılmaktadır. Tipik olarak anotlar, sol-jel, hidrotermal/solvotermal, elektrokimyasal anotlama, elektro-eğirme, atomik katman biriktirme ve sprey piroliz gibi yöntemler kullanılarak poroz yapıdaki TiO_2'in TCO alttaş yüzeyine kaplanması ile hazırlanmaktadır (Gülen, 2012; Akin ve ark., 2016; Shalini ve ark., 2016). Bu yöntemlerden sol-jel, vakum, sıcaklık ve karmaşık sistemler gerektirmediğinden dolayı TiO_2 bazlı anotların hazırlanmasında en çok tercih edilen yöntem olmaktadır.

1.1.2. Duyarlaştırıcı boyalar

Duyarlaştırıcılar, güneş ışığını soğurmasıyla birilikte yarıiletken (TiO_2) ara yüzeyinde foto-uyarımlı elektron üretmelerinden dolayı BDGH'lerin merkezinde yer almaktadır. Bu duyarlaştırıcıların yüksek bir performans sergileyebilmesi için birçok özelliğinin olması gereklidir. Bunlar; i) yarıiletken malzemeye güçlü bir şekilde tutunabilmesi için kimyasal fonksiyonel gruplar (hidroksil, karbonil ve ester gibi) içermesi, ii) yarıiletkenin iletkenlik bandına elektron enjeksiyonu yapabilmesi ve elektrolit tarafından re-jenerasyon olabilmesi için uygun HOMO ve LUMO seviyelerine sahip olması, iii) ışığın verimli bir şekilde toplanması için görünür bölge ve yakın-kızılötesi bölgesinde yüksek bir molar soğurma katsayısına, iv) iyi bir foto-kararlılığa ve çözünebilirliğe sahip olması gereklidir. BDGH mimarisinde genellikle, rutenyum polipiridil ve porfirin boyaları kuantum noktalar, perovskitler ve metal içermeyen boyalar duyarlaştırıcı olarak kullanılmaktadır (Gong ve ark., 2012b). Ultraviyoleden yakın-kızılötesine kadar geniş bir soğurum spektrumuna sahip olması, TiO_2 ve redoks elektrolit ile uyumlu elektronik seviyelere sahip olması ve yüksek bir moleküler kararlılığından dolayı rutenyum bazlı duyarlaştırıcılar yaygın bir kullanım alanı bulmaktadır.

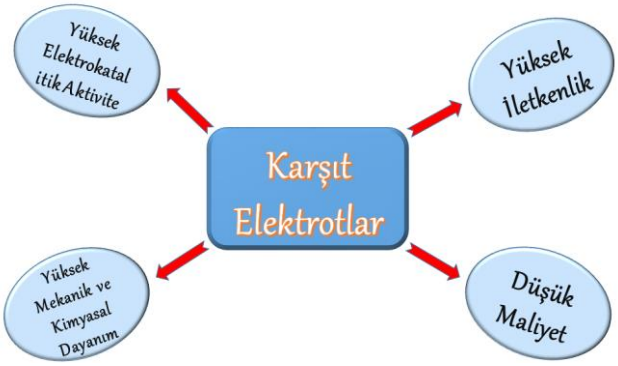
1.1.3. Redoks elektrolitler

Redoks elektrolitler, yükseltgenmiş-duyarlaştırıcıyı indirgemek üzere, karşıt elektrottan gelen elektronları alarak duyarlaştırıcın HOMO'suna transfer etmede bir ara ortam görevi görürler. Organik bir ortamdaki çözünürlüğü ve iyonik devingenliği, duyarlaştırıcının rejenerasyonu için gereken sürüklenme kuvveti ve karşıt elektrot

yüzeyinde minimal bir aşırı-gerilimle (overpotential) birlikte hızlı elektron transfer kinetikleri yüksek performanslı elektrolit için hayati bir önem taşımaktadır. Ayrıca, açık devre gerlimin belirlenmesinde etkin bir rol oynayan elektrolitin iş fonksiyonu seviyesinin uygunluğu da önem arz etmektedir. Elektrolit çeşitlerini fiziksel durumlarına göre üç ana gruba ayırmak mümkündür; i) sıvı elektrolitler, ii) yarı-katı elektrolitler ve iii) katı-hal elektrolitler. Son birkaç yılda yapılan çalışmaların gösterdiği gibi sıvı elektrolit grubuna giren iyodür/triiyodür (I^-/I_3^-), duyarlaştırıcının etkin bir şekildeki re-jenerasyonu için gerekli olan anot/elektrolit arayüzeyinde meydana gelen I^-'ının yüksek yükseltgeme kabiliyeti, büyük miktarda yük toplama için gerkli olan karşıt elektrot/elektrolit arayüzeyinde meydana gelen I_3^-'ün düşük hızdaki indirgeme özelliği, mükemmel infiltrasyon, düşük maliyeti ve kolay hazırlanışı gibi özelliklerinden dolayı en çok tercih edilen elektrolit olmaktadır (Wang ve ark., 2012; Ye ve ark., 2015).

1.1.4. Karşıt elektrotlar

Karşıt elektrotun dış devreden akan yükleri toplama ve redoks elektrolitinin indirgemesi için kataliz görevi yapması gibi BDGH'nin performansında hayati önem taşıyan görevleri bulunmaktadır. Yüksek performanslı bir karşıt elektrotun sahip olması gereken özellikler Şekil 1.2'de özetlenmektedir.



Şekil 1.2. Etkin bir karşıt elektrotun sahip olması gereken özellikler

✓ Büyük oranda yük transferi için yüksek elektriksel iletkenliğe sahip olmalıdır. Yüksek iletkenlik sayesinde dış devreden akan elektronlar ile elektrolit arasında direnç azaltılmış olur ve BDGH'nin iç enerji kaybı azaltılarak daha yüksek

kısa devre akım yoğunluğu (J_{sc}) ve dolum faktörü (FF) elde edilebilir (Thomas ve ark., 2014).

- ✓ Redoks çiftinin etkili bir şekilde indirgenebilmesi için karşıt elektrotun mükemmel elektrokatalitik aktiveteye sahip olması gereklidir. Bu sayede, redoks elektrolitinin indirgeme oranı ve hızı artar bunun sonucunda BDGH'nin J_{sc} değer artmış olur.
- ✓ Kararlılığı yüksek bir BDGH için karşıt elektrotun elektrolite karşı korozyon direncinin yüksek olması gereklidir. Karşıt elektrot, sürekli sıvı elektrolitle etkileşim içinde olmasından dolayı kataliz malzemenin karalılığı zamanla düşerek dönüşüm verimi kaybına neden olur. Bu yüzden, kataliz malzemenin korozyon direnci yüksek olmalıdır.
- ✓ Karşıt elektrotu oluşturan kataliz malzemenin yüzey alanı olabildiğince geniş olmalıdır. Geniş bir yüzey alanı elektrokatalitik aktif bölgeler oluştururak elektrolit/karşıt elektrot etkileşimini arttır ve bu sayede tepkime oranın artarak J_{sc} değeri iyileşir.
- ✓ Karşıt elektrot malzemesinin maliyeti ucuz ve sentezi kolay olmalıdır. Bu sayede, BDGH'lerin maliyet/performans oranları düşerek ticarileşmesindeki en büyük engellerden biri aşılmış olur.

Diğer bir açıdan bakıldığında, ince film uygulamalarının çoğunda mekanik uyum, aygıt performansı üzerinde büyük bir önem taşımasına rağmen, bu malzemelerin yapısal parametrelerinin mekanik özelliklere etkisi genellikle vurgulanmamaktadır. Oysaki geliştirilen yeni aygıtların bileşenlerini oluşturan malzemelerin mekanik özelliklerini belirleyen yapısal özelliklerin anlaşılması, mekanik deformasyon sonucu başarısızlığa uğramaması açısından taşınabilir, ultra-ince, esnek ekranlar, biyomedikal implantlar, protezler ve güneş hücreleri gibi uygulamaların büyük ölçekte üretimi için çok kritik bir önem taşır (Kaltenbrunner ve ark., 2012; Savagatrup ve ark., 2014a). Mekanik uyumluluğun araştırılması için iki önemli neden sayılabilir. Birincisi, esnek aygıtların ticarileştirme sürecinin gerçekleşebilmesi için gerekli olan mekanik özelliklerin iyileştirilmesidir (Brand ve ark., 2012). Taşınabilir dış mekân kullanım için sunulan aygıtlar, roll-to-roll imalat tekniği, modifikasyon, gün içi veya mevsimsel termal genleşme ve büzülme gibi etkilerden dolayı eğilme, çekme ve kayma gerilmelerine bunun yanında rüzgâr, yağmur ve kar tarafından üretilen kuvvetlere maruz kalacaktır (Lipomi ve Bao, 2011). Üretim maliyetini/enerjisini düşürmek ve optimum çalışma performası için gerekli olan ultra-ince kalınlıkta olan filmler ya da aygıtlar çok

küçük kuvvetlere maruz kalsa bile yapılarında yüksek seviyede şekil değiştirmeler meydana gelebilmektedir (Kaltenbrunner ve ark., 2012). Bu şekil değiştirmeler, aygıt performansını dolayısıyla kararlılığını ve yaşam ömrünü kısıtlamaktadır. Bu filmlerin asıl mekanik özelliklerini anlamak ve geliştirmek için ikinci neden, uzayabilen (streching) ya da esneyebilen (flexible) elektronik uygulamaların giderek yaygınlaşmasıdır (Kim ve Rogers, 2008; Khang ve ark., 2009).

Şimdiye kadar, en geleneksel karşıt elektrotlar, mükemmel elektro katalitik aktivite ve yüksek iletkenlik sunan ince bir Pt filmin TCO alttaş yüzeylere kaplanmasıyla oluşturulmaktadır. Ancak Pt'nin pahalı, kararlılığının düşük ve nadir bulunan bir element olması sebebiyle BDGH'lerin çevresel kararlılığını düşürmekte ve üretim maliyetini arttırmakla beraber büyük ölçekli PV uygulamalarını sınırlandırmaktadır. Bu problemin üstesinden gelebilmek için Pt'ye alternatif malzeme arayışları sürmektedir. Genel olarak, inorganik bileşikler (Yao ve ark., 2013; Zhao ve ark., 2013; Özel ve ark., 2016), iletken polimerler (Xia ve ark., 2011; Taş ve ark., 2016; Çarbaş ve ark., 2017) ve karbon temelli ileri malzemeler (Fan ve ark., 2010; Mei ve ark., 2010) Pt yerine alternatif olarak sıklıkla çalışılmaktadır. Bu malzemeler arasından, sahip oldukları geniş yüzey alanı, yüksek iletkenlik, korozyon direnci, elektrokatalitik aktivite, mekanik dayanım ve düşük maliyetlerinden dolayı iletken polimerler ve karbon temelli malzemeler Pt'ye alternatif olabilecek en umut verici adaylar olduğu söylenebilir. Ancak, performans, maliyet ve dayanım açısından bakıldığında bu malzemeler hala doyurucu bir şekilde geliştirilememiştir. Bu nedenle, Pt'ye alternatif olan karşıt elektrotların elektrokatalitik, iletkenlik, mekanik/çevre dayanımı ve kararlılık özelliklerini arttırmak amacıyla karbon temelli malzemeler ile iletken polimerler birlikte kullanılarak nanokompozit malzemeler tasarlanmaktadır (Das ve Prusty, 2013). Nanokompozit malzeme tasarımı sayesinde, iletken polimerlerin yapı içerisinde olması neticesinde karbon temelli malzemelerin sahip olduğu dezavantajların üstesinden gelinebilirken, diğer taraftan karbon malzemelerinin varlığı sayesinde iletken polimerlerin zayıf kalan özellikleri iyileştirilebilir. Nanokompozit sisteminde, birçok metalik ve inorganik temelli malzemelerin sağlayamadığı moleküler yapıları sayesinde elektronik ya da optik işlevlerini kaybetmeden/düşürmeden önemli çekme deformasyonlarına (uzama) izin verebilen iletken polimerler, hem mekanik kararlılığı yüksek olan hem de iletkenliği yüksek olan kompozitler üretmek için matris olarak kullanıma çok uygun malzemelerdir (Lipomi ve ark., 2012; He ve ark., 2014; Savagatrup ve ark., 2014b; Saranya ve ark., 2015). Diğer taraftan, karbon allotroplarının

sıradışı mekanik dayanıklığının yanında elektriksel ve termal iletkenliklerinin eşsiz olmasından dolayı nanokompozitlerde takviye elemanı olarak kullanımı kaçınılmaz olmaktadır.

1.2. İletken Polimerler

Monomer olarak adlandırılan çok küçük moleküllü yapıların kimyasal bağlarla düzenli bir şekilde bağlanarak oluşturdukları büyük molekül kütlesine ve uzun zincirlere sahip yapılara polimer denir. Polimerlerin, metallere göre daha hafif ve ucuz olduğu ve daha kolay işlenebildiği bilinmektedir ancak hem endüstri hem de akademik çevrede 50 yıl öncesine kadar polimerlerin iletken olmadıkları kanısı hakim olmuştur. Diğer taraftan, metaller yüksek iletkenliğe sahip olmasının yanında zor işlenebilen, ağır ve pahalı malzemelerdir. Ancak, polimerlerin iletkenlik özellik gösterebileceğinin keşfedilmesi ile beraber polimerler ile metallerin üstün özelliklerinin bir arada olduğu iletken polimerlerin keşfi ortaya çıkmıştır (Coşkun, 2009). İletken polimerler, polimer omurgası (backbone) boyunca konjüge edilmiş bir bağ sistemi yoluyla elektriği dağıtabilen ya da iletebilen malzemelerdir (Kalaycı, 2008). İletken polimerlerle ilgili çalışmalar 1950'li yıllarda başlamıştır ve bunun sonucunda oda sıcaklığında iletkenlikleri 10^{-5} S/cm olan yarıiletken polimerlerin üretimi gerçekleştirilmiştir. Ancak, günümüzde kullanılan iletken polimerler, 1970'li yılların sonlarına doğru sentezlenmeye başlanmıştır. 1977'de Shirakawa ve ark., kazara oluşan katkılı poliasetilen (PAc) iletken polimerinin ilk sentezini rapor etmişlerdir (Shirakawa ve ark., 1977). Bu olay, çalışma arkadaşlarından birisinin asetilenin polimerizasyonu için tepkime kabına aşırı miktarda katalizör koyması sonucu ortaya çıkmıştır. Bu da, beklenen siyah toz yerine gümüş renkli bir filmin oluşumuyla sonuçlanmıştır. Sentezlenen bu yeni ürünün optiksel özellikleri siyah toza göre farklılıklar göstermiştir. Bu nedenle, iyot buharını kullanarak PAc'ın normal optik özelliklerini elde etmek amacı ile PAc'ı oksitlemeyi denediler. Ancak, bu durum polimerin katkılanmasını sağlayarak polimerin elektriksel iletekenliğinin ciddi bir şekilde artması (10^9 kat) ile sonuçlanmıştır. Bu alandaki kapsamlı araştırma ile birlikte bu keşif, 2000 yılında Kimya Nobel Ödülü'ne layık görülen yazarlara katkıda bulunmuştur. Polimerlerin katkılama özelliklerinin bulunması, akademi ve teknoloji dünyasında büyük yankı uyandırmıştır ve bu olayı yeni bir dizi iletken polimer sentezi izlemiştir. Ayrıca bu keşif, organik

yapıların mikroelektronikteki kullanımı için de derin araştırmalar yapılmasını tetiklemiştir.

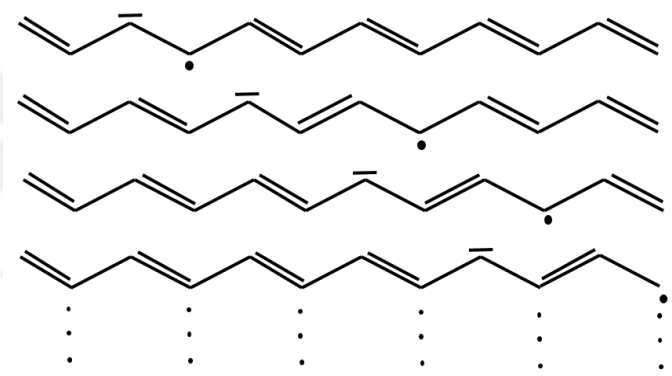
İletken polimerlerin ana iskelet zincirleri, zayıf bağlı elektronlar içerirler ve polimerlerin elektriksel iletkenlik sergileyebilmesi için polimer örgüsündeki elektronların zincir boyunca transferini sağlayabilen uygun lokasyonların bulunması gereklidir. Ana zincirinde konjuge çift bağlar barındıran polimerler, elektron transferi için uygun lokasyonları içeren polimerlerdir. İletken polimerlerin sahip olduğu sırayla değişen tek ve çift bağlardan oluşan bir zincir yapısı, diğer polimere göre farklılık göstermesini sağlar (Rahman ve ark., 2008). Bu şekilde sırayla değişen bağ yapısına "konjugasyon" adı verilir ve bu yüzden iletken polimerler, aynı zamanda "konjuge polimerler" olarak da isimlendirilir.

İletken polimerlerin başlıca özelliği, polimer omurgası (backbone) boyunca ardışık sıralanmış (konjuge) çift bağların konumlanmış olmasıdır. Konjugasyon sürecinde, karbon atomları arasındaki bağlar birbiri ardı sıra değişen tek ve çift bağlar şeklinde srıalanmaktadır. Sıralanan her bir bağ, kuvvetli bir "sigma" (σ) kimyasal bağ içerir. Sigma bağlarına ek olarak, her bir çift bağda daha zayıf ve daha az lokalize olmuş bir "pi" (π) bağı da vardır. Ancak, yine de konjugasyonun meydana gelmesi polimer malzemenin tam iletken hale geçmesi için yeterli değildir. Polimer içerisindeki elektron ve boşlukların (yük taşıyıcıları) sayısını arttıran dopant (katkı) mazlemeleri entegre edilerek polimerin iletkenliği metalik rejime kadar arttırılarbilir (Xia ve ark., 2012). Bu nedenle, iletken polimerlere "sentetik metaller" de denilmektedir.

Konjuge polimerlerin kendine has elektrokimyasal, tersinir uyarılara cevap verebilme, bükülebilme, esneyebilme, şişme, renk değişimleri ve yüksek iletkenlik gibi özellikleri vardır. Dolayısıyla, polimerlerin yeni teknolojilere kolayca ayak uydurabildiğini ve iletkenlik, boyut, maliyet, esneklik, hafiflik ve işelenebilirlik açısından bilinen metal ve alaşımlara göre daha üstün özelliklere sahip olduğunu söylemek mümkündür. Ayrıca, iletken polimerlerin kimyasal yapısı modifiye edilerek polimerlerin elektriksel, optiksel ve mekanik özelliklerini kontrol altına almak basit süreçler gerektirmektedir. Hem kolayca modifiye edilebilmesinden hem de yüksek elektronik, mekaniksel ve optiksel özelliklerin tek bir malzemede toplanmasından dolayı iletken polimerler elektronik, biyomedikal ve tıp gibi birçok alanda yeni bir çığır açılmasına neden olmaktadır.

1.2.1. İletken polimerlerin iletkenlik karakteristiği

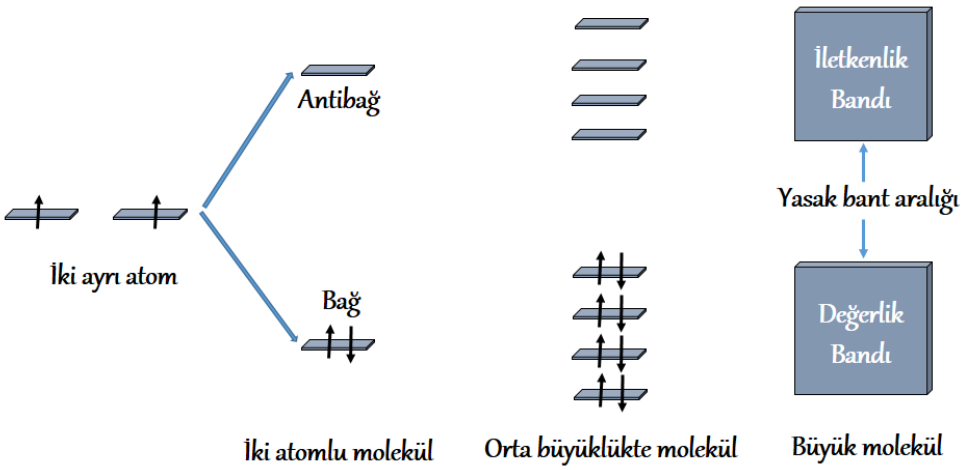
Glarum ve ark., bir polimerin iletkenlik gösterebilmesi için polimer yapısında konjuge çift bağ içeren zincirler bulundurması gerektiğini ileri sürülmüşlerdir (Glarum, 1963). Ancak, konjugasyon süreci, ileri derecede iletkenlik için tek başına yeterli olmamaktadır. Konjuge polimerlere katkı işlemi uygulanarak polimer yapısına iletkenliği sağlayacak olan yük taşıyıcıları katkılanır ya da yapısından elektron kopartılarak polimer yapısında eksi yüklü boşluklar oluşturulur. İletken polimerlerde iletkenliğin nasıl gerçekleştiği yüzeysel bir yaklaşımla Şekil 1.3'te gösterildiği gibi boşluklar üzerinden tarif edilebilir. Eksi yüke sahip boşluğa, polimer zinciri üzerindeki başka konumundan atlayan elektron, geldiği yerde yine bir boşluk oluşmasına neden olacaktır. Bu süreçler birbirini takip ederek iletim gerçekleşmiş olur.



Şekil 1.3. Poliasetilen polimer zinciri boyunca elektron hareketi

Polimerlerde yük taşıyıcılarının nasıl ilerlediği hala tam olarak anlaşılmamıştır. Bununla ilgili ileri sürülen bir takım mekanizmalar vardır. Bunlardan birincisi; katkı malzemesi, polimer yapısından elektron sökerek artı bir yük ve radikal bir karbon atomu oluşturur. Sonraki adım, radikalin bitişiğindeki çift bağların radikale doğru açılmasıyla radikal zincirin sol yönünden sağ yönüne doğru ilerler. Çift bağların sol tarafa doğru açılmasıyla beraber polimer zinciri üzerinde iki adet artı yük ortaya çıkar. Eğer dopant miktarı artırılırsa bu artı yük miktarları da artacağından bu yüklerin diğer dopantların elektrostatik çekimleri sonucunda bir taraftan diğer bir tarafa kolayca iletildiğini görebiliriz. Bu sayede, yükler zincir boyunca hareket etmiş olur. Katkı malzemenin yoğunluğu arttıkça yük taşıyıcı yoğunluğu artacağından dolayı iletkenlik de artar (Aydın, 2012). Bu yüzden, polimerin iletkenliğinin artırılmasında katkı miktarı oldukça önemli bir faktördür.

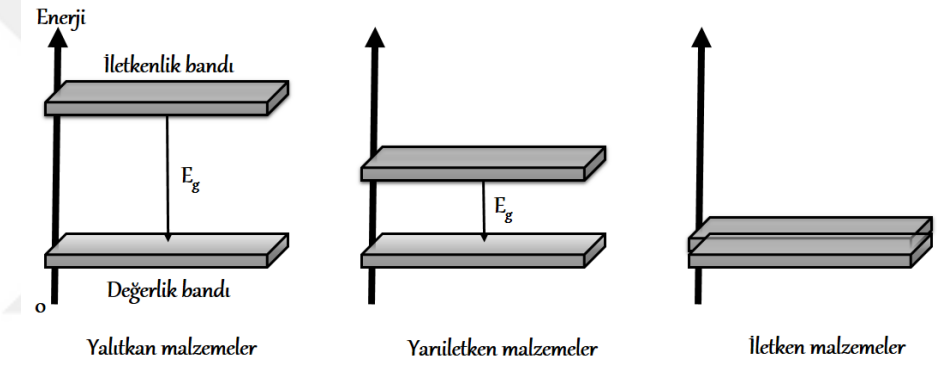
İleriye sürülen, iletken ve yarıiletken sistemlerde de kullanılan bir diğer iletim mekanizması ise kuramsal band teorisidir. Band teorisini açıklayabilmek için orbitallerden bahsetmek gerekir. Şekil 1.4'te gösterildiği gibi birer elektronu bulunan iki ayrı atomun etkileşerek oluşturduğu iki atoma sahip bir bileşiğin bağ yapmadan ve bağ yaptıktan sonraki eneji düzeyleri belirtilmiştir. İki atom arasında bağ oluşurken iki yeni enerji düzeyi ortaya çıkar; iki elektronun konumlandığı bağ enerji düzeyi (bağ orbitali) ve boş olan antibağ enerji düzeyidir (antibağ orbitali) (Batır, 2009). Birden fazla elektronu olan karmaşık moleküller arasında bağ oluşumu sırasında oluşan yeni enerji seviyeleri de benzer şekilde açıklanabilir. Şekil 1.4'te gösterilen orta büyüklükteki molekül ele alınırsa, molekül yapısına her yeni atom bağlandığında molekülün elektronik yapısına yeni bir bağ ve anti bağ enerji düzeyleri oluşur. Molekül büyüklüğü daha da arttıkça bağ ve antibağ orbitallerinin sayısı artacağından dolayı orbital enerji düzeyleri arasındaki fark çok azalır. Dolayısıyla, bir birinden net ayrılmış enerji düzeyleri yerine sürekli görünümdeki enerji bandları oluşur. Bağ enerji orbitallerinin oluşturduğu band değerlik bandı ya da valans bandı olarak adlandırılır. Antibağ enerji orbitallerinin meydana getirdiği banda ise iletkenlik bandı adı verilir. Değerlik ve iletkenlik bandları arasındaki boşluğa yasak band aralığı (E_g) denir ve bu aralığın geçilebilmesi için gerekli enerjiye ise yasak band enerjisi adı verilir. Malzemelerin elektriksel iletkenliklerine göre yalıtkan, yarı iletken ve iletken şeklinde kategorilere ayrılmasında yasak band enerjisinin önemi büyüktür. Moleküler orbital sayısı çok fazla olduğunda bağ ve anti-bağ orbitalleri birbirine çok yaklaşır ve yasak band aralığını doldururlar. Dolayısıyla, moleküler orbitaller ayırt edilemez bir duruma gelerek bir birine karışır ve elektronlar iletkenler malzemelerde yerini değiştirerek elektron bulutlarını oluştururlar. Yalıtkan, iletken ve yarıiletken malzemelerin enerji band pozisyonları Şekil 1.5'te gösterilmektedir.



Şekil 1.4. Farklı büyüklükteki moleküllerin oluşumunda elektron bulundukları enerji düzeyleri

Elektriksel iletkenlik, iletkenlik ve değerlik bandlarının pozisyonlarına, aralarındaki mesafeye (E_g), tam dolu, kısmen dolu ya da tamamen boş olmalarına bağlıdır. İletkenlik ve değerlik bandının doluluk oranı malzemenin iletkenlik karakteristiğini etkileyen önemli bir parametredir. İletkenlik bandı ile değerlik bandı tam dolu ya da tamemen boş ise; elektronun geçiş yapacağı iletkenlik bandı tam dolu ise ya da değerlik bandında herhangi bir serbest elektron yok ise bu durumlarda bandlar arası bir geçiş olmayacağından malzeme yalıtkan bir özellik gösterir. Eğer iletkenlik ve değerlik bandı kısmen dolu ise; değerlik bandı yarı dolu ve iletkenlik bandı yarı dolu ya da tamamen boş ise ve bunun yanında yasak bant aralığı düşük olursa (ya da hiç yok) malzeme iletken özellik gösterir. Eğer yasak bant aralığı yeterince düşük ise ve dışardan yapılan katkı, ısı ışık gibi etkilerle serbest elektron değerlik bandından yasak band aralığını aşarak iletkenlik bandına geçebiliyorsa malzeme yarıiletken karakteristiği gösterir. İletkenlik karakteristiğinde diğer önemli bir parametre olan yasak bant aralığını ele alırsak, serbest elektronların iletkenlik bandına geçişi için enerji bandlarının doluluk durumları uygun olsa bile, yasak bant aralığı çok geniş olması durumunda geçiş olmayacağından dolayı malzeme yalıtkan özellik gösterir. Yarıiletken malzemelerde yasak bant aralığı iletken malzemelere göre çok geniş, yalıtkan malzemelere göre ise çok dardır (Şekil 1.5). Bu nedenle, yalıtkan malzemelerde iletkenlik neredeyse olmazken iletken malzemlerde (metaller) çok yüksektir. Yalıtkan malzemelerin yasak band enerjisi >5 eV, yarıiletkenlerin ise <4 eV ve iletken polimerin ise 1-3 eV arasında değişmektedir. İletken polimerler, yasak band aralıklarının geniş olmasından dolayı normal şartlarda yarıiletken karakteristiği gösterirler. Ancak, bazı kimyasal işlemler uygulanarak iletken polimerlerin metalik iletkenlik göstermesi sağlanabilir. Örneğin,

PAc polimerinde ana zincir üzerindeki karbon atomlarının sp^2 hibritleşmesine katılmamış p_z orbitallerinde bulunan elektronlarla yapılan π orbitalleri ve bunların oluşturduğu π bandı kısmi olarak dolu olmasından dolayı metalik özellik göstermesi beklenir. Ancak, π enerji bandındaki yasak bant aralığı çok geniştir ve elektron geçişine izin vermediğinden dolayı bu polimer metalik iletkenlik göstermez. Polimer yapısına katkı (n ya da p tipi) yapılarak yasak band aralığı bölgesinde yeni enerji seviyeleri (ya da bandları) oluşrulur ve bu sayede elektron geçişi mümkün olacağından polimer metalik iletkenlik gösterebilir. Ayrıca, iletkenliği etkileyen diğer parametreler sıcaklık ve malzemelerde bulunan safsızlıklardır. İletken polimerlerin ve yarıiletkenlerin iletkenlik karakteristiği metallerin tam tersi olarak sıcaklık ve safsızlık artışı ile beraber iletkenliği de artar.



Şekil 1.5. Yalıtkan, yarıiletken ve iletken malzemelerde band aralıkları

1.2.2. İletken polimerlerde katkılama olayı ve yük taşıyıcıları

- **İletken polimerlerde katkılama**

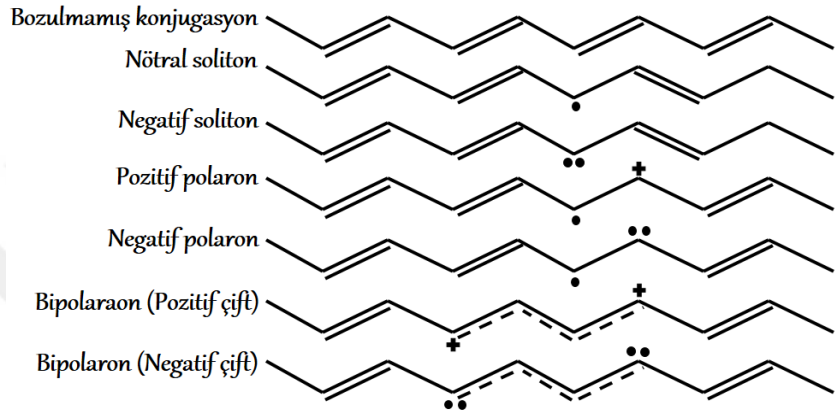
Katkılama işlemi, iletken polimerler sentezlemek için konjuge π bağlarına sahip olan bir polimeri uygun bir reaktif (atom ya da molekül) ile indirgeyerek ya da yükseltgeyerek gerçekleştirilir (Trung ve ark., 2005). Katkı malzemeleri güçlü bir indirgen veya güçlü bir yükseltgen olarak etki ederler. Bu malzemeler, kolaylıkla iyon oluşturabilen inorganik tuzlar ya da bileşikler, nötral moleküller, organik ve polimerik yapılar olabilmektedir (Randriamahazaka ve ark., 2005). Katkı işlemi sürecinde katkı molekülleri/atomları, polimer atomları ile yer değiştirmez, katkı molekülleri sadece elektronların enerji kabuklarından geçişlerine yardımcı olurlar (Mazeikiene ve Malinauskas, 2000).

Polimerler, gaz fazında katkılama, çözelti ortamında katkılama, elektrokimyasal katkılama ve iyon değişimi katkılama teknikleri kullanılarak katkılama işlemine tabi tutulurlar (Bernasik ve ark., 2005). Bu tekniklerden, gaz fazı, çözelti ve elektrokimyasal katkılama metotlarının maliyetlerinin düşük ve verimliliklerinin yüksek olmasından dolayı yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Gaz fazında katkılama işlemi, vakum altında polimerlerin katkı malzemesinin buharına maruz bırakılmasıyla gerçekleştirilir. Çözelti ortamında katkılama, katkı malzemesi uygun bir çözücüde çözdürülerek katkılanacak malzeme ile etkileştrilmesi sonucu meydana gelir. Elektrokimysal katkılamada ise polimerin yükseltgenmesi veya indirgenmesi elektrik akımı kontrol edilerek sağlanır ve karşıt-iyon elektrik alanı sayesinde elektrolit çözeltisinden sisteme geçişi sağlanır. Katkılama yoluyla polimere iletkenlik özellik kazandırılması iki yolla gerçekleşebilir; i) polimerlerdeki değerlik kabuğundaki elektronlar ya yükseltgen bir reaktif ile sökülerek değerlik kabuğu pozitif hale gelir ve ii) indirgen bir reaktif ile boş olan iletkenlik bandına bir elektron verilebilir. İndirgeme ile katkı işlemine *n*-katkı ve yükseltgeme ile katkı işlemine ise *p*-katkı denilmektedir. *n*-katkı durumunda, polimer ana zinciri karşıt-katyon ile indirgenir ve sisteme elektron girdiği için polimer *n*-tipi iletkenlik gösterir. *p*-tipi katkı durumunda, polimer ana zinciri bir karşıt-anyon ile yükseltgenir ve sistemden elektron alındığı için bir boşluk (hole) meydana gelir ve polimer *p*-tipi iletenlik gösterir. İletken polimerlerin monomer birimi başına düşen karşıt-anyon/katyon sayısı o polimerin katkı derecesi olarak adlandırılır. Maksimum katkı derecesi polimerin ana zincir yapısına bağlı olarak 0.1 ile 0.5 arasına değişkenlik gösterir (Aydın, 2007).

- **İletken polimerlerde yük taşıyıcıları**

Bir yarıiletken malzemede elektronun, değerlik bandından iletkenlik bandına atlaması sonucu sistemin yapısında bir değişiklik meydana getirmez. Ancak, konjuge çift bağ yapılı polimerlerde ise elektronun iletkenlik bandına geçmesi, zincir örgüsünün relaksasyonuna sebebiyet vermektedir. Konjuge polimerlerde iki farklı yapısal relaksasyon meydana geldiği kabul edilir. Birincisi, polimer zinciri boyunca meydana gelen tek düze relaksasyon olurken, ikincisi ise yerel olarak yapısal deformasyon ile sonuçlanan relaksasyondur. Bu relaksyonlar neticesinde, polimer zinciri üzerinde serbest radikal olarak adlandırılan farklı spin yük konfigürasyonlarına sahip kusur merkezleri meydana getirebilmektedir. Bu kusurlar, oluşum süreçlerine göre soliton, polaron ya da bipolaran olarak isimlendirilir.

İletken polimerlerdeki yük taşıyıcıları, nötral noktacıklar halindeki solitonlar, radikal katyonlar olarak isimlendirilen aynı zincirdeki bir nötral ve bir yüklü solitondan meydana gelen polaronlar ve yükseltgenme sürecinden sonra çiftleşmiş iki yüklü nokta halindeki bir dikatyon formu olan bipolaron olarak kabul edilir. Yük taşıyıcıları ve olası formları PAc polimer zinciri üzerinde Şekil 1.6'daki gibi gösterilmiştir. Elektriksel iletkenliğin polimer zinciri içerisindeki kusurlu lokasyonlar üzerinden gerçekleştiği "spinsiz iletkenlik" modeli ile ileriye sürülmektedir (Saçak, 2005).

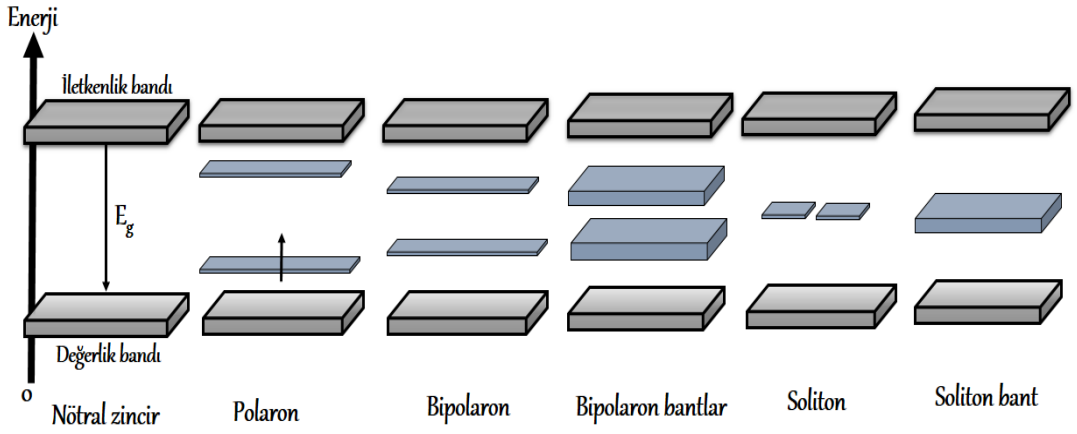


Şekil 1.6. Soliton, polaron, bipolaron ve formlarının poliasetilen polimer zincir üzerindeki gösterimi

Polimer yapısına katkılama işlemi uygulandığında sisteme enetgre edilen elektronlar iletkenlik bandına değil, yasak band aralığında bulunan bir ara enerji seviyesine yerleşir ve radikal-anyonları oluşturur. Oluşan bu radikal-anyonlar, polaronlar (P) olarak isimlendirilir. Polaronun elektronik enerji seviyeleri, yasak band aralığında simetrik olarak iletkenlik ve değerlik bandına yakın yerlerde konumlanır. Polaronun enerji düzeyinde, π-bağının iki elektronuyla birlikte dışarıdan verilen (katkılanan) tek elektron bulunur. Konjuge polimer ana zinciri yükseltgenerek pozitif polaran (P^+) ve indirgenerek negatif polaranlar (P^-) meydana getirilebilir. Katkı miktarının fazla olması halinde polaronların sayısı daha da artacağından dolayı polaronların birbirleri ile etkileşmesi sonucu bipolaronlar meydana gelir. Bipolaranların enerji düzeyleri, polranlara göre iletkenlik ve değerlik bandlarından daha uzakta yer alır. Bipolaronlar çiftleşmemiş elektron içermezler. Ancak, yasak band aralığında bulunan enerji düzeyleri sayesinde elektronlar, iletkenlik bandıyla kendileri arasındaki düşük enerji düzeyini kolayca geçerek iletkenlik bandına geçebilirler. Bu nedenle iletkenlik, serbest elektronlar olmaksızın sağlanabilir. Katkı işleminin devam etmesiyle beraber bipolaronlar sürekli bipolaron bandlarını meyadana getirirler. Yüksek seviyelerde

katkılanmış polimerlerde, en düşük ve en yüksek bipolaron bandları değerlik ve iletkenlik bandlarını birleştirerek metalik bir iletkenlik sağlayabilirler. Katkılamadan dolayı oluşan bir diğer kusur olan soliton, serbest radikallerdeki yükü temsil eden çiftleşmemiş bir π-elektrondur (Saçak, 2004). Solitonun enerji düzeyi yasak band aralığının tam ortasında bulunur. Solitonlar, nötral, pozitif ve negatif soliton olmak üzere üç kategoriye ayrılabilir. Bipolaronlarda olduğu gibi yüksek katkı düzeylerinde, solitonlar birbiri ile etkileşerek soliton bandlarını oluştururlar. Sonuç olarak, polimer zinciri üzerinde oluşan soliton, polaron ve bipolaronlar yasak band aralığında bulunan enerji düzeylerine yerleşmesiyle polimerlere iletken özellik sağlamaktadır. Meydana gelen polaron, bipolaron ve bipolaron bandları Şekil 1.7'de sergilenmiştir.

Son yıllarda, iletken polimerlerde iletkenlik karakteristiğinin sadece uzun konjuge zincirler sayesinde sağlanmadığı aynı zamanda, polimer zincirlerinde yük taşıyıcıların hareketini açıklayan başka bir kavramın da rol oynadığı ortaya atılmıştır. Bu kavram, atlama (hopping) olayı olarak isimlendirilmektedir (Wang ve ark., 1992). Bir polimerin yığın halinde elektriksel iletkenlik sergileyebilmesi için kendi zincirleri arasında da iletimin var olması gerektiği için Atlama mekanizması ortaya atılmıştır. Atlama olayının gerçekleşmesi için, bir diğer zincirdeki nötral solitondan bir elektronun sökülmesi gereklidir. Bir nötral soliton, polimer zincirinde kendisinin bulunduğu yere yakın bir zincirdeki yüklü solitonla etkileşirek solitonun sahip olduğu bir elektron, etkileştiği zincirdeki kusurlu yere atlar. Böylece, polimer zincirleri arasında yük iletimi sağlanmış olur. Polimer zincirlerinde olası yük hareketleri, kristal bir yapıda zincirden zincire veya zincir üzerinde ve amor yapıda zincirden zincire şeklinde olabilir.



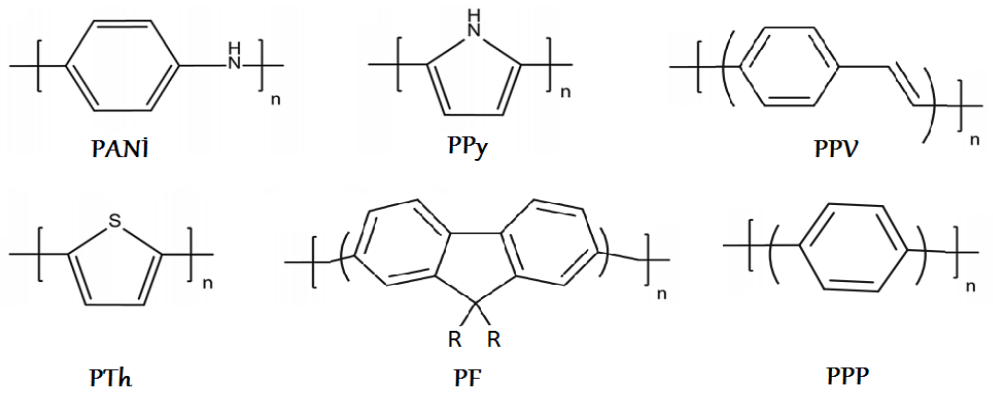
Şekil 1.7. İletken polimerlerde oluşan elektronik bandların şematik gösterimi

1.2.3. Yaygın olarak kullanılan iletken polimerler

İletken polimerlerin keşfinden sonra farklı kimyasal ve fiziksel özlliklere sahip birçok iletken polimer sentezlenmiştir. Sentezlenen bu iletken polimerler, süperkapasitör, ışık yayan diyotlar, güneş hücreleri, transistör, sensör, korozyon önleyici, batarya, elektrokromik aygıt, radar aygıtı, aktüatör, yapay kas ve organ gibi oldukça geniş bir yelpazedeki uygulamalarda potansiyeli araştırılmıştır (Kumar, 2015). Yüksek elektriksel iletkenliklerinden, mikrodalga soğurma kabiliyetlerinden, elektrokimyasal aktivitelerinden, eşsiz optiksel özelliklerinden, biyo-uyumluluklarından ve kısmen manyetik özelliklerinden dolayı kimyasal yapıları Şekil 1.8'de gösterilen polianilin (PANİ), polipirol (PPy), poli(p-fenilen vinilen) (PPV), poli(p-fenilen), (PPP), poliflouren (PF) ve politiyofen (PTh) türevleri en çok dikkat çeken iletken polimerler olmaktadır (Das ve Prusty, 2012; Kumar, 2015). PTh ve türevlerinin yapı çeşitliliğinin çok olması ve yüksek çevresel kararlılıklarından dolayı, iletken polimerler alanında oldukça yaygın bir şekilde çalışılmaktadır. Tiyofenin basit yöntemlerle fonksiyonlaştırılabilmesi, bağlanan sabstitüte bağlı olarak polimer özelliklerinin kontrol edilebilmesi, düşük yasak band aralığı ve nispeten yüksek iletkenlik göstermesi ve yan grupların, polimer zincirinin β-pozisyonundan kolayca girebilmesi sayesinde PTh özellikle elektronik ve optoelektronik uygulamalar için ideal bir polimer olmaktadır. Ayrıca, tiyofen halkasının elektron karakteristiğinin zengin olması PTh'nin kimyasal veya elektrokimyasal olarak kolayca sentezlenmesini ve tersinir olarak yükseltgenerek oluşmasını da sağlamaktadır.

PTh türevi olan poli(3,4-etilendioksitiyofen) (PEDOT) diğer iletken polimerlere nazaran yüksek eleketriksel iletkenliği, etkin termal kararlılığı, tersinir doping/dedpoing özelliği, hızlı şarj/deşarj kabiliyeti, düşük yükseltgenme potansiyeli ve yüksek elektrokimyasal/çevresel kararlılığından dolayı elektronik uygulamalarda yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Bay ve ark., 2006; Bejbouji ve ark., 2010; Abdiryim ve ark., 2012; Duay ve ark., 2012; Eren ve ark., 2012; He ve ark., 2013; Wei ve ark., 2014b). PEDOT' un en önemli özelliklerinden biri de yükseltgenmiş halde saydama yakın açık mavi renkte ve nötral formda ise koyu mavi renkte olabilmesidir. Kimyasal ve termal kararlılığı çok yüksektir, 150 °C'de bozunma başlarken, ~400 °C'de ise tamamen bozunmaktadır. Molekülün halka geometrisi ve 3- ve 4- pozisyonlarındaki elektron verici oksijen atomlarının bulunması sayesinde elektriksel iletkenlik özelliği yıllarca

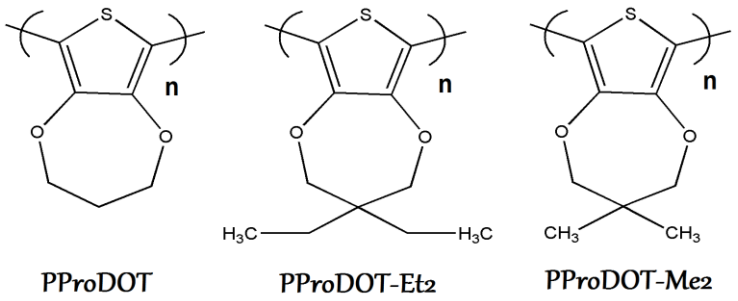
neredeyse aynı kalmaktadır. 1.5-1.6 eV arasında değişen düşük bir yasak band aralığına sahiptir.



Şekil 1.8. Yaygın olarak kullanılan iletken polimerlerin moleküler yapıları

1.2.4. Poli(3,4-propilendioksitiyofen) (PProDOT) iletken polimeri

Kimyasal yapıları Şekil 1.9'da gösterilen PProDOT–X polimeri, polimerizasyon süreci PEDOT polimerine benzerlik gösteren tiyofenin diğer türevlerindendir. Ancak, PProDOT polimerenin PEDOT'a göre bazı avantajları bulunmaktadır; **i)** PProDOT'un, PEDOT polimerine göre elektronca daha zengin olması sayesinde ve ProDOT monomerindeki kiral alkali zincirlerinin polimer zincirleri arasında sıkı paketler oluşturmasından dolayı elektriksel iletkenliği daha yüksektir (Yang ve ark., 2014), **ii)** alkali kiral zincirlerini içermesi ve propilen köprüsünün 2-konumunda uzun zincirlerin eklenmesiyle çözdürülebilir ve kolay işlenebilir PProDOT polimeri sentezlenebilmektedir (Mallouki ve ark., 2012), **iii)** polimerizasyon esnasında tiyofenin 3- ve 4- pozisyonlarının yer değiştirilmesi α-β ve β-β çiftleşmesini engelleyerek bu sayede daha uzun ve daha düzenli eşlenik polimerlerin sentezlenmesine olanak sağlanabilir (Güler ve Saraç, 2011), iv) ProDOT, üç boyutlu (3D) dallanmış yapıları oluşturmak için çeşitli fonksiyonel grupların yerleştirilebileceği propilen halkasında bir tetrahedral merkezi karbona sahiptir ve **v)** PEDOT'un monomeri olan EDOT oda koşullarında sıvı formdayken, PProDOT'un monomeri olan ProDOT katı formda olmasından dolayı ProDOT monomeri tekrar-kristalize edilerek yüksek saflıkta PProDOT polimeri elde edilmesine olanak sağlamaktadır (Welsh ve ark., 2002) ve **vı)** kimyasal, ısı ve çevre kararlılığı daha yüksektir.



Şekil 1.9. PProDOT−X polimerlerinin moleküler yapıları

1.2.5. İletken polimerlerin sentez yötemleri

Genel olarak, iletken polimerler monomerlerin oksidatif bağlanmasıyla sentezlenir. Polimerizasyonun oluşabilmesi için ilk adım radikal katyonların oluşmasını sağlayan monomerlerin yükseltgenmesidir. Daha sonra, oluşan bu radikal katyonlar monomerlerle ya da diğer radikal katyonlarla reaksiyona girerek dimerleri oluştururlar ve böylece polimerler oluşmaya başlamış olur. Bu yüzden, polimerizasyon teknikleri polimerizasyonun başlatılma sürecine göre sınıflandırılabilir. İletken polimerler genellikle, kimyasal, foto, konsantre emülsiyon, kondenzasyon, piroliz, gaz fazı, ara-yüzey ve elektro-polimerizasyon teknikleri kullanılarak sentezlenmektedir.

1.2.5.1. Kimyasal yükseltgeme yöntemi

Kimyasal yükseltgeme polimerizasyon yöntemi, yükseltgen olarak genellikle $FeCl_3$, $Fe(ClO_4)_3$ and $K_2Cr_2O_7$ ajanlarının kullanılması ile monomerlerin yükseltgenmesi sağlanarak polimerizasyon süreci gerçekleştirilir. Bu yöntem, yığılma polimerizasyon (adım adım büyüme mekanizması) ya da eklemeli polimerizasyon (zincir büyüme mekanizması) süreçlerini içermektedir. Yükseltgeme ajanı/monomer konsantrasyonu, pH sıcaklık ve tepkime süresi gibi polimerizasyon parametreleri değiştirilerek oluşan polimerin fiziksel ve mekanik özellikleri kontrol edilebilir. Bu yöntemin en büyük avantajı değişik polimer sentezi için muhtemel birçok yol sunması ve büyük ölçekli üretime uygun olmasıdır. Ancak, kimyasal yükseltgeme tekniği ile sentezlenen polimerlerin elektriksel iletkenliği düşük değerlerde kalmakta ve yükseltgeme ajanlarından dolayı saf halde polimer elde etmek çok zordur (Calvo ve ark., 2002). Ayrıca, polimerizasyon sürecindeki parametreleri kontrol etmek zor olduğundan dolayı oluşacak polimerin fiziksel özelliklerini istenilen yönde değiştirmek

zorluklara neden olmaktadır (Cao ve ark., 1989; Kudoh ve ark., 1998). Kuvvetli yükseltgenlerin kullanılması durumunda aşırı yükseltgeme nedeni ile polimer zincirlerinin parçalanmasına sebebiyet verebilir.

1.2.5.2. Foto-uyarımlı yükseltgeme yöntemi

Foto-uyarımlı polimerizasyon, ya foto-duyarlaştırıcı ya da bir elektron alıcı (acceptor) malzeme kullanılarak güneş ışınımı yoluyla polimerizasyon reaksiyonunun başlatılmasına dayanır. Bu yöntemle, Py monomeri başaralı bir şekilde PPy polimeri olarak sentezlenmiştir (Deronzier ve Moutet, 1996).

1.2.5.3. Konsantre emülsiyon yöntemi

Emülsiyon yöntemi, üç fazın sınıflandırılabileceği hetero-faz polimerizasyon prosedürüdür: su segmenti, lateks parçacık segmenti ve monomer damlacık segmenti. Bu yöntemin ana mekanizması radikal polimerizasyondur. Monomer fazı, dağıtıcı faz içerisine emülsiyon şeklinde dağıtılmıştır. Monomer fazı, çeşitli emülsiyon oluşturucu malzemeler kullanılarak dağıtıcı faz içerisinde emülsiyon halde kararlı olarak tutulur. Bu yöntemde genellikle su, emülsiyon ortamı olarak kullanılır. Monomerlerin, emülsiyon oluşturucu bir malzeme yardımı ile bu ortama dağılması sağlanır. Polimerizasyon başlatıcı, suda çözünebilen bir malzemedir ve serbest radikallerin üretiminden sorumludur. Emülsiyon oluşturucu, hidrofil ve hidrofob gruplar içeren yüzey aktif bir malzemedir. Monomerlerin az bir miktarı misellerin içine girererken, büyük bir miktarı ise monomer damlaları halinde ortama dağılır. Polimerizasyon süreci, serbest bir radikalin misel içine doğu difüze olması sonucu başlar ve misel aktif hae geçmiş olur. Difüzyon sayesinde damlacıklardan geçen monomerler, polimer taneciklerini sürekli olarak beslemeye başlar. Bu nedenle, polimer taneleri büyürken, monomer damlacıkları ise küçülür. Polimerizasyon sürecinin %50-80'i tamamlandığında, monomer damlacıkları tamamen tükenir. Emülsiyon polimerizasyon tekniği kullanılarak iletken polimerler elde etmek mümkün olmaktadır (Osterholm ve ark., 1994).

1.2.5.4. Kondenzasyon yöntemi

Kondenzasyon polimerleri, benzer ya da farklı yapıya sahip poli-fonksiyonel monomerlerin tipik olarak küçük bir molekül üreterek reaksiyona girmesiyle sentezlenir. Bu yöntemde en önemli durum, monomerlerin poli-fonksiyonel olmasıdır. OH, COOH ve NH gibi fonksiyonel gruplardan en az iki tanesini içeren monomerler esterleşme ve amidleşme gibi tepkimelerin sonucu küçük moleküller üreterek kondenzasyon polimerlerini inşa ederler. PPP, kondenzasyon tekniği kullanılarak iletken halde sentezlenmiştir (Fujioka, 1984). Bu yöntemde, polimer zincirinin tekrar eden biriminin molekül formülünde, polimeri inşa eden monomerin içerdiği atomlar yer almaz. Sentezlenen PPP polimeri, 10^{-4} S/cm iletkenlik göstermiştir. Başka bir çalışmada, PPP polimerinin iletkenliği, I_2, AsF_5, $SbCl_6$, IF_5 ve SO_3F gibi malzemeler katkılanarak 10^2 S/cm seviyelerine yükseltilmiştir (Shacklette ve ark., 1981).

1.2.5.5. Piroliz yöntemi

Piroliz, iletken organik malzemeler sentezlemek için kullanılan en eski yöntemlerden biridir. Bu yöntemde, uzun bir aromatik yapı inşa edebilmek için ısıtma ile polimerden hetero-atomlar (halojenler, oksijen ve azot gibi) uzaklaşmaktadır (Manasen, 1965). Bu süreçte polimer zincirinde gerçeleşen küçük değişmler, karbon atomları üzerinde zincir boyunca ilerler. Bu sayede, yük taşıyıcı devingenliği artmış olur ve serbest radikallerin oluşmasından dolayı da yük taşıyıcıların sayısı yükselir. Piroliz şartlarına ve başlangıç polimerinin yapısına bağlı olarak, piroliz polimerinin ürünü toz, film veya lif formunda oluşabilmektedir (Macdiarmid ve ark., 1987).

1.2.5.6. Buhar fazı yöntemi

Gaz fazı polimerizasyon tekniğinde, polimerizasyon tepkimeleri çoğunlukla foto-kimyasal olarak monomer buhar fazında başlatılır. Yüksek mol kütlesine sahip polimer, uçucu olmamasından dolayı olgunlaşmakta olan polimer tanecikleri bir sis bulutu meydana getirir. Monomer molekülleri, gaz fazından büyümekte olan taneciklerin içerisine difüzyon yoluyla girerler. Bu polimerizasyon tekniğinde, yalıtkan bir polimer matriksi ve bir yükseltgeyici ajan karışımına belirli bir sıcaklığa maruz bırakılan monomerler, buhar fazında polimerizasyon işlemi uygulanarak

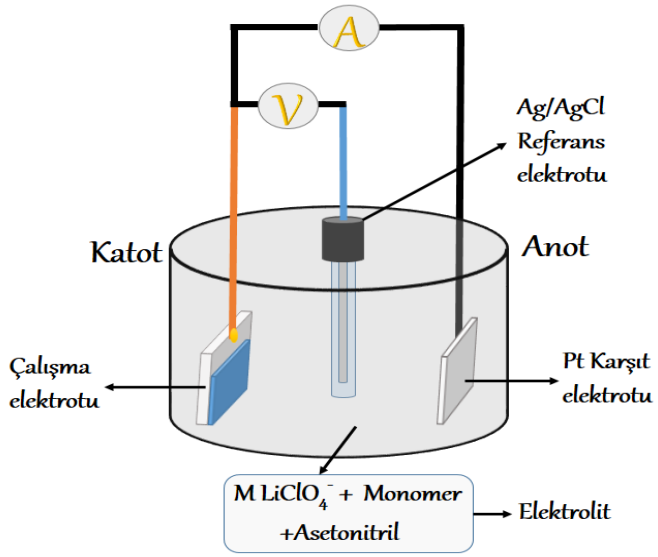
çöktürülmektedir. İletken polimer veya kompozit malzemeler bu yolla hazırlanabilmektedir (Winther-Jensen ve ark., 2004).

1.2.5.7. Ara-yüzey yöntemi

Ara-yüzey yönteminde, iki fazlı bir sistem kullanılarak sistemin ara yüzeyinde iletken polimer sentezlemeye dayanmaktadır. Genellikle, sulu bir tuz çözeltisi ve asitli bir çözeltinin karışımından elde edilen polar bir faz ile monomer ve benzen, toluen gibi çözücülerin birbirine eklenmesiyle oluşan apolar bir faz sistemi arasındaki ara yüzeyde iletken polimerlerin polimerizasyon tepkimesi gerçekleştirilmektedir (Huang ve ark., 2003).

1.2.5.8. Elektro-polimerizasyon yöntemi

Elektro-polimerizasyon yöntemi bilinen en eski yöntemlerden biri olup iletken polimer sentezinde en çok tercih edilen yöntemdir. İletken polimerlerin elektro-kimyasal olarak hazırlanması genel olarak sabit akım, sabit gerilim ya da bir potansiyel aralığındaki döngülü voltametre (CV) ile monomerlerin yükseltgenme polimerizasyonu işlemi ile gerçekleştirilir. Elekto-polimerizasyon işlemi, çözücü, destek elektrolit (tuzlar; ClO_4^-, KCl gibi) ve monomerden oluşan bir elektrolit (sıvı ortam) ve elektrokimyasal hücre kullanılarak gerçekleştirilir (Çarbaş ve ark., 2017). Genellikle bu yöntemde kullanılan hücre Şekil 1.10'da gösterildiği gibi, platin levha karşıt elektrot, iletken alttaş çalışma elektrotu ve Ag/AgCl referans elektrotu olmak üzere üç elektrotlu bir sistemdir. Çözücü, destek elektrolit tuzları, monomer konsantrasyonu, sıvı ortamın pH değeri bunun yanında polimerizasyon gerilimi, akım, sıcaklık gibi parametreler elektro-polimerizasyon sürecini etkileyen birçok faktör vardır (Waltman ve Bargon, 1986). Bu faktörler arasından, polimerizasyon gerilimi en büyük öneme sahiptir. Polimerizasyon gerilimi, elektrokimyasal hücredeki sıvı ortamın CV ölçümü alınarak belirlenir (Heinze ve ark., 2010).



Şekil 1.10. Elektro-polimerizasyon işleminde kullanılan hücrenin şeması

Elektro-polimerizasyon süreci temel olarak; sıvı elektrolit ortamındaki monomerlerin yükseltgenmesiyle başlar ve anot ile katot arasında sabit gerilim uygulanarak reaktif radikal katyon üretilir. İlk yükseltgenme basamağından sonra, polimerin oluşması için iki yöntem mümkündür. İlkinde, monomerin radikal katyonu, nötral monomerle dimer oluşturmak için birleşebilir. İkinci yöntemde ise, iki radikal katyonu birleşerek dimer oluşturabilir. Daha sonra, dimer tekrar yükseltgenir ve elektroaktif polimer oluşmasını başlatır. Elektrokimyasal yöntemle başlatılmış katılma polimerizasyonunda, aktif türlerden biri katyon, anyon ya da serbest radikal vermek üzere çalışma elektrotu yüzeyinde reaksiyona girer. Çalışma elektrotu yüzeyinde başlatılan polimerizasyon reaksiyonu, sıvı ortam içerisinde devam eder ve genellikle çalışma elektrotu yüzeyi bir polimer tabakası çökeltisiyle kaplanarak, reaksiyon duruncaya kadar polimerizasyon devam eder (Heinze ve ark., 2007). Elektro-polimerizasyon işleminde sıvı ortamın (elektrolit) hazırlanmasında kullanılan çözücü içerisinde monomer ve yardımcı elektrolitin çözünmesi ayrıca oluşan polimer filmin çözünmemesi dikkat edilmesi gereken önemli kriterlerdir.

Polimer sentez yöntemleri arasından elektro-polimerizasyon yöntemi, film yüzey morfolojisi, film kalınlığı, katkılama ve kimyasal yapı gibi parametrelerin kolayca kontrol edilebilmesi ile yüksek iletkenlikte ve kalitede polimer film sentezlemek için en basiti olmasının yanında tekrar-üretilebilirlik açısından en kararlı olan yöntemdir. Diğer bir önemli avantajı ise hem polimerizasyonun hem de kaplama işleminin aynı anda yapılabilmesinin yanında reaksiyon sonrası ekstra saflaştırma işlemlerine ihtiyaç

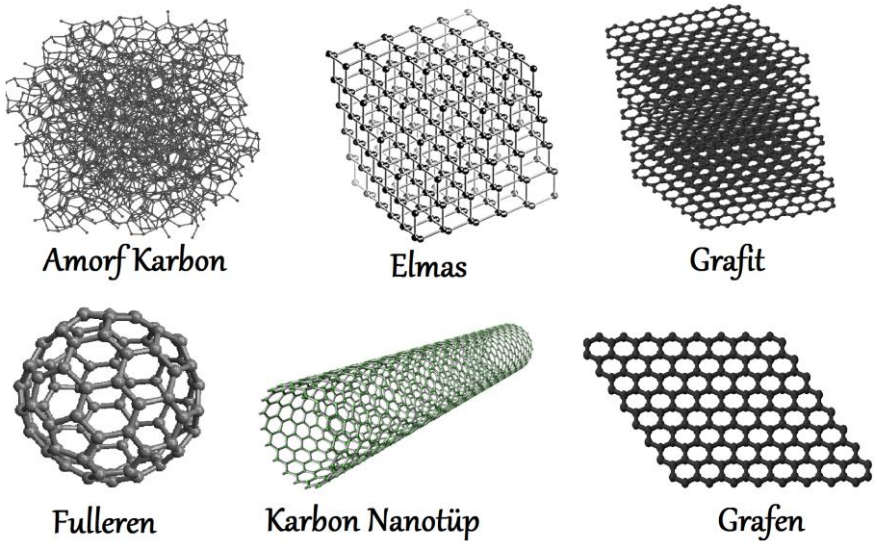
duyulmamasıdır. Ayrıca, seçici potansiyel kontrolü sayesinde istenilen özellikte kopolimerlerin üretilmesi, kimyasal başlatıcılara göre elektrot potansiyeli monomerleri daha kuvvetli aktifleştirebilmesinden dolayı kimyasal yöntemlerle aktivasyonu mümkün olmayan monomerlerin (ketonlar, aldehitler, tiyoketonlar vs.) polimerizasyonu ve reaksiyonların başlama ve bitiş basamaklarının hassas bir şekilde kontrol edilebilmesi gibi oldukça önemli avantajları da vardır. Ek olarak bu yöntem, iletken alttaşlar kullanılarak sadece istenilen alanlar üzerine polimerizasyon-kaplama yapılmasına ve polimerizasyon yük yoğunluğu ya da polimerizasyon süresi kontrol edilerek film kalınlığının kolayca belirlenmesine de olanak sağlamaktadır.

1.3. Karbon Temelli Malzemeler

Periyodik tablodaki karbon, yeryüzündeki yaşamın temelini oluşturan bir elementtir. Karbon elementi, ilaçtan sentetik malzemelere kadar birçok teknolojik uygulama için de önem taşımaktadır. Bunun temel sebebi, karbonun kendisiyle ve neredeyse sınırsız çeşitliliği olan bütün elementlerle bağ yapma kabiliyetinden ileri gelmektedir. Organik bileşiklerin ve moleküllerin ortaya çıkan yapısal çeşitliliğine geniş bir kimyasal ve fiziksel özellikler serisi de eşlik eder. Modern sentetik kimyanın araçları, yeni hedef sistemlerdeki yapısal ve işlevsel yapı taşlarının kontrollü kombinasyonu ile bu özelliklerin özel olarak tasarlanmasına olanak sağlar. Elementel karbon, iki doğal allotrop olan sırasıyla sp^3- ve sp^2-hibrid karbon atomlarının genişletilmiş ağlarından oluşan elmas ve grafit formunda bulunmaktadır. Bu her iki form, sertlik, termal iletkenlik, yağlama davranışı ya da elektriksel iletkenlik gibi eşsiz fiziksel özellikler gösterirler. Kavramsal olarak, sp^3-, sp^2- sp-hibrid karbon atomlarından oluşan ağlardaki periyodik bağlanma motiflerinin değiştirilmesiyle çeşitli karbon allotroplarının oluşturulması mümkündür. Bu yegâne karbon allotroplarının beklenen kayda değer fiziksel özelliklerinin bir sonucu olarak makroskopik sayıda hazırlanmaları için uzun bir süre boyunca kavramlar geliştirmeye çalışılmıştır. Ancak, grafit ve elmas uzun bir süre bilinen yegâne karbon allotropları olarak kalmışlardır. Bu durum, 1985 yılında Koroto ve ark.,'nın ilk defa gözlemiş oldukları fullerenin ortaya çıkışı ile değişmiştir (Kroto ve ark., 1985). Bu muazzam keşif, sentetik karbon allotropları dönemini başlatmıştır. Bu keşiten sonra, 1991'de karbonun sentetik allotropu olan karbon nanotüp (CNT) Iijima ve ark., tarafından sentezlenirken (Iijima, 1991), 2004'te bir diğer allotrop olan grafen Novoselov ve ark., tarafından

keşfedilmiştir (Novoselov ve ark., 2004). Şekil 1.11'de karbonun değişik allotroplarının atomik yapıları gösterilmektedir. Sentetik olarak elde edilebilen çeşitli nanoyapılı karbon malzemeler, 0-boyutlu yapılardan (fulleren, elmas v.b.), tek boyutlu (CNT), iki boyutlu (grafen, elmas levhalar) ve 3-boyutlu malzemelere (nanokristal elmas film, fullerit) kadar tüm boyutsal aralığı kapsarlar. Nanometre ölçeğindeki karbon malzemelerinin bu denli çeşitlilik göstermesi, birçok uygulamada işlevsel bileşenler olarak kullanılmasının temelini oluşturmaktadır.

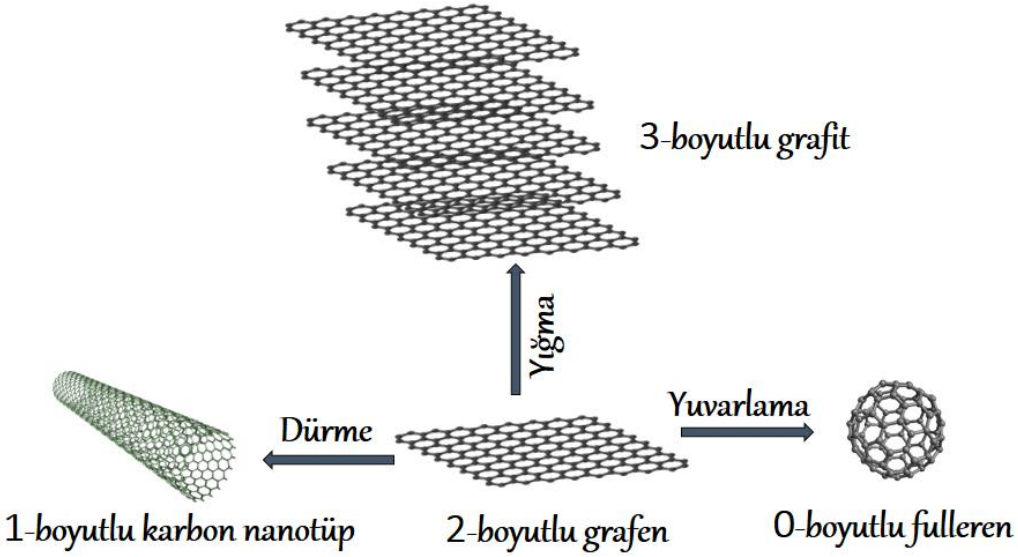
Karbon allotroplarının mekanik, kimyasal ve termal dayanıklığının yüksek olması, fiziksel ve elektrokimyasal özelliklerinin eşsiz olmasından dolayı karbon bileşenlerinin ucuz, hafif, dayanıklı ve yüksek performasnlı malzeme yapımında kullanımının son yirmi yıldır giderek artmaya neden olmuştur (Falcao ve Wudl, 2007). Özellikle, fullerenler, CNT'ler ve grafen gibi karbon allotropları, yeni enerji kaynakları, verimli enerji depolama, sürdürülebilir kimyasal teknoloji, yüksek performanslı yapı malzemeleri, medikal malzemeleri ve mikroelektronik gibi geniş yelpazedeki teknolojik uygulamalarda kullanılmaktadır (Coleman ve ark., 2006a; Zhukovskii ve ark., 2006; Dervishi ve ark., 2009). Bu allotroplar arsından grafen çok yakın bir zamanda keşfedilmesine rağmen, eşsiz elektronik, mekanik ve fiziksel özelliklerinden dolayı nanoelektronik/nanospintronik, kompozitlerde, biyolojik sensör, doku mühendisliği v.b. birçok alanda potansiyeli oldukça fazla çalışılmaktadır.



Şekil 1.11. Karbon allotroplarının atomik yapıları

1.3.1. Tek tabaka grafen (SLG)

Grafen, 3-boyutlu grafitin, 1-boyutlu CNT'nin ve 0-boyutlu fullerenin temel yapı taşı olup, kabon allotropların en yeni üyesidir (Şekil 1.12). Genişletilmiş aromatik karbonun en büyük örneği olan grafen, uzun bir süre sadece teorik bir materyal olarak kabul edilmiştir. Ancak yakın bir zamanda, Scotch bant kullanılarak, grafen tabakaları, grafitin basit mekanik eksfoliasyon ile başarılı bir şekilde elde edilmiştir. Eksfoliasyon yönteminin keşfini ve grafenin elektronik özelliklerinin incelenmesini sağlayan grubun başkanları olan Andre Geim and Konstantin Novoselov 2010 Nobel Fizik Ödülüne layık görüldüler. Bu keşiften sonra, son on yıldır, grafen, akademik ve endüstri çevrede benzersiz temel özelliklerinden dolayı pek çok araştırmanın konusu olmuştur (Geim, 2009).



Şekil 1.12. Grafenin diğer karbon allotropların temel yapı taşı olduğunu gösteren şema

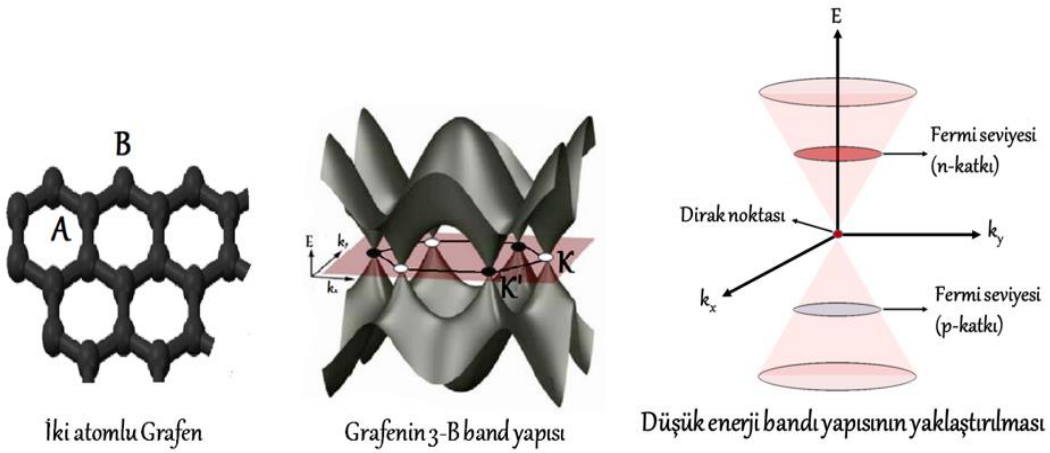
Karbon allotroplarının üç ailesinden biri olan grafen, sadece tabaka uzantıları ve kenar doğası bakımından farklılık gösteren, yapısal olarak en düzgün dizilime sahip bir malzemedir. Grafen, evrendeki en ince malzeme olmasına rağmen şuana dek ölçülmüş en yüksek elastisite modülüne (1 TPa) sahiptir (Ren ve ark., 2011). Genellikle, bir katmandan oluşan grafen tek tabakalı grafen (SLG), iki katmandan oluşana iki-tabakalı grafen, 3 veya 4 katmandan oluşana 3-4 tabakalı grafen ve, 10-20 katmandan oluşana ise multi-tabakalı grafen denilmektedir. Atomik kalınlıktaki hekzagonal "bal-peteği" örgü yapısında dizilmiş olan sp^2-bağlı karbon atomlarından oluşan grafen, %97.5 ışık

geçirgenliği, 2630 $m^2.g^{-1}$ yüzey alanı, 0.5-1 TPa elastisite modülü, 300-5000 W/m.K termal iletim katsayısı, güçlü bir kimyasal dayanımı ve oda koşullarında $2x10^5$ $cm^2/V.s$ elektron devingenliği ve $2x10^{11}$ cm^{-2} elektron yoğunlu gibi sıra dışı özellikleri sayesinde bir çok çalışma alanında ezber bozacağı düşünülmektedir (Hasin ve ark., 2010; Novoselov ve ark., 2012).

Grafen fiziğinin en çok keşfedilen yönü elektronik özellikleridir. En genel perspektiften bakıldığında, bazı özellikler graphenin elektronik özelliklerini gerçekten benzersiz ve bilinen diğer yoğun madde sistemlerinden farklı ve özel kılmaktadır. Burada asıl kastedilen durum grafenin elektronik spektrumudur. Bal peteği kafesinden geçen elektron dalgaları etkin kütlelerini tamamen kaybeder, bu da Dirac benzeri bir denklem ile tanımlanan yarı-parçacık durumun bir sonucudur (Castro Neto ve ark., 2009).

1.3.1.1. Tek tabaka grafenin elektronik yapısı

Grafen yapısı içerisindeki π elektronları ideal bir 2-B sistemi sağlar: 1 atom kalınlıklı etkileşmeyen π ve π* seviyeleri. Gömülü yarıiletken arayüzlerinde oluşan geleneksel 2-boyutlu (2-D) sistemlerin aksine, bu yapı fiziksel ve kimyasal değişikliklere ve ölçümlere doğrudan uygundur. Birim hücre başına iki karbon atomu düşen grafene ait altıgen bal peteği örgüsü, grafenin eşsiz bir band yapısına sahip olmasını sağlar. Grafenin band yapısını ilk defa Walace 1947 yılında belirlemiştir (Wallace, 1947). π düzeyleri değerlik bantlarını oluştururken π* düzeyleri iletkenlik bandını oluşturur. Şekil 1.13'te gösterildiği gibi, bu iki bant tarafsızlık ya da Dirak noktaları olarak isimlendirilen 6 noktada birbirine temas eder. Simetri, bu altı noktanın K ve K' gibi bir çifte indirgenmesine olanak tanır, bu nokta çiftleri birbirinden bağımsızdır. Elektron transferinde en önemli olan düşük enerjiyle sistem sınırlandırılırsa, bandlar doğrusal dağılım sergiler ve band yapısı Dirak noktasında birbirine temas eden iki koni olarak görülebilir (Şekil 1.13). Bunun nedeni π ve π* seviyelernin etkileşmediği sadece kesiştiği kabul edilir. Bu bantların Dirak noktasında temas etmesi, grafenin sıfır yasak bant aralığına sahip olduğunu gösterir. Bu yüzden grafen, genellikle sıfır E_g'li bir yarı iletken olarak tanımlanmaktadır. Dirak noktası çevresinde band yapısının simetrik olmasından dolayı serbest duran grafinin aynı özelliklere sahip olması gereklidir.



Şekil 1.13. Grafen yapısının elektronik bant yapısı

Bandların doğrusal dağılım göstermesi, ışığın dağılma olayına benzetilebilir; $E = \hbar ck$, c ışık hızını, k elektronun dalga vektörünü ve $\hbar$ plank sabitini temsil etmektedir. Grafenin yapısında A ve B (Şekil 1.13) olmak üzere iki alt tabaka bulunduğundan, Hamiltonyen, bu bağıntının izafi Dirak Hamiltonyen formunda yazılmasına olanak verir; $H = v_f \sigma \hbar k$, σ spinor benzeri bir dalga fonksiyonunu ve v_f grafenin Fermi hızını göstermektedir. Bununla birlikte, grafen dalga fonksiyonunun spinor karakteri, spinden değil birim hücrede iki atom olmasından kaynaklanır. A ve B bölgeleri arasındaki elektronun atlamasına karşılık gelen bir psödo-spini tanımlayabiliriz. Böylece grafendeki elektronlar, göreceli parçacıklarla aynı şekilde tarif edilebilir. Göreceli bir parçacık enerjisi şu şekilde verilir: $E = \sqrt{m^2c^4 + p^2c^2}$, m durgun kütleyi, p momentumu ve c hızı temsil etmektedir. Ancak, grafendeki elektronların lineer dağılımı, grafende bulunan elektronların sıfır durgun-kütleli davrandıklarına işaret eder (izafi Dirak fermiyonları). Parabolik dağılıma sahip 2D sistemlerin sabit durum yoğunluğundan (density of state) farklı olarak, grafenin durum yoğunluğu enerji ile lineer olarak artar. Grafen, sahip olduğu elektronik yapıdan dolayı olağanüstü yük taşıma özelliklerine sahiptir. Balistik taşıma rejiminde taşıyıcılar $v_f = 10^6 m/s$ Fermi hızı ile hareket ederler. Alttaş ile etkileşiminin ortadan kaldırıldığı asılı grafendeki yük taşıyıcılarının devingenliği 2×10^5 $cm^2/V.s$'dir ve bu değer şu ana dek elde edilen en yüksek değerdir (Du ve ark., 2008). Yalıtkan alttaşlar üzerine aktarılan grafendeki elektron devingenlikleri, alttaşların yapı ve saflılığına bağlı olarak oldukça düşüş

göstermektedir. Ancak, yüksek yüzey frekanslarına sahip tek kristal yüzeylerde elektron devingenliğinin yalıtkana göre arttığı rapor edilmiştir (Dean ve ark., 2010).

1.3.2. Tek tabakalı garfenin sentez yöntemleri

Grafen ya da grafen temelli malzemeler elde etmek için pek çok yöntem önerilmiştir. Bunlar, mekanik katman ayırma yöntemi (eksfoliasyon) (Novoselov ve ark., 2004; Allen ve ark., 2010), epitaksiyel büyütme (Losurdo ve ark., 2011; Batzill, 2012), silisyum-karbon yöntemi (Emtsev ve ark., 2009; de Heer ve ark., 2011) ve kimyasal ayrıştırma yöntemleri (Wang ve ark., 2014) en çok bilinenleridir. Bunların yanı sıra anodik bağlanma, ışıkla katman ayırma, sıvı fazda katman ayırma, karbon içeren metal alttaşlardan ayırma/çökeltme, moleküler demet epitaksi, inşa bloku olarak benzen kullanarak kimyasal sentez yöntemleri de vardır. Bu yöntemler içinde SLG üretimi için en çok tercih edilen yöntem kimyasal ve mekanik ayırma yöntemleri olmasına karşın boyut, iletkenlik, kristal yapı, safsızlıklar ve kusur yoğunluğu bakımdan bir takım sınırlılıkları da beraberinde getirmektedir. Bu sorunları aşmak için büyük ölçekli ve kaliteli grafen üretimine olanak sağlayan kimyasal buhar biriktirme (CVD) yöntemi tercih edilmektedir (Choi ve ark., 2010; Lavin-Lopez ve ark., 2014; Wang ve ark., 2014; Chen ve ark., 2015b).

1.3.2.1. Mekanik eksfoliasyon yöntemi

Mekanik eksfoliasyon, nanoteknolojide kullanılan aşağıdan-yukarıya (top down) yönteminin bir üyesidir. Bu yöntemde, scoth bant ya da atomik kuvvet mikroskobu (AFM) iğnesi ile katmanlı malzemelerin yüzeyinde uzunlamasına veya enine gerilme üretilerek malzemeden tek bir tabaka veya birkaç tabaka sökülür. Mekanik eksfoliyasyon yöntemleri, AFM iğneleri kullanılarak 1999 yılı başlarında denenmiştir. Ancak, bu işlem, SLG üretmek için başarısız olmuştur. Novoselov ve ark., özel bir mekanik eksfoliasyon yöntemi geliştirerek SLG sentezlemeyi başarmıştır (Novoselov ve ark., 2004). Ancak, büyük miktarda üretime uygun bir yöntem olmadığı için kullanım alanı bulmamıştır. Bu nedenle, izleyen yıllarda SLG üretimi için yeni stratejiler geliştirilmeye çalışılmıştır.

1.3.2.2. Kimyasal eksfoliasyon yöntemi

Kimyasal eksfoliyasyon işleminde, grafen katmanlarını ayırmak için grafit yapısının aralarına alkali metal iyonları girdirilerek katmanların araları açılmaktadır. Bu işlemden sonra işlem yapılan grafit bir çözeltide dispers edilir. İnterkalasyon reaksiyonları için alkali metal iyonlarının kullanılmasının temel hedefleri şu şekildedir; i) alkali metal iyonları grafit ile kolayca tepkimeye girebilir ve interkalasyon yapıları oluşturabilir, ii) grafitten alkali metallere farklı stokiyometrik oranlara sahip bir dizi interkalasyon edilmiş bileşikler oluşturabilirler, iii) alkali metallerin atom yarıçapları grafit ara tabakaları arasındaki mesafesinden daha küçüktür ve dolayısıyla interkalasyon reaksiyonu sırasında bu iyonlar grafitin katman aralıklarına kolayca sızabilirler. Kimyasal eksfoliasyon işleminde grafitin interkalasyonu için sıklıkla kullanılan temel alakli metal iyonları Li, K, Na, Cs, ve Na-K_2 alaşımlarıdır (Viculis ve ark., 2003). Dahası, eksfoliyasyon reaksiyonunun bir yan ürünü olan KC_8, sulu etanol çözeltisi ile reaksiyona girdiğinde ekzotermik bir reaksiyon (1.1) meydana gelir;

$$KC_8 + CH_3CH_2OH \rightarrow 8C + KOCH_2CH_3 + 1/2H_2 \quad (1.1)$$

Benzer bir şekilde, grafenin kimyasal eksfoliasyonu da basit sonikasyon prosesi kullanılarak yapılmıştır ve ardından organik bir çözücüde dispers edilmiştir (Hernandez ve ark., 2008). Bu çalışmada, Hernandez ve ark., saf grafitin N-metilpirolidon içinde eksfoliyasyonunu basit bir sonikasyon işlemi yaparak rapor etmiştir. Bunun sonucunda, yüksek kalitede oksitlenmemiş SLG elde edilmiştir.

1.3.2.3. Kimyasal sentez yöntemi

Grafenin kimyasal sentezi, grafitin oksidasyonu, grafen oksit tabakalarının bir çözücü içerisinde dağıtılması ve grafene indirgenmesi gibi birkaç aşamadan oluşur. Grafitin oksitleme işlemi, sodyum nitrit, sülfürik asit ve potasyum permanganat ile grafitin reaksiyona sokulduğu Hummer metodu ile gerçekleştirilir (Hummers, 1958). Grafitin grafit oksit (GO) haline dönüştürülmesinin amacı grafit katmanlarının arasındaki mesafeyi arttırmaktır (Hernandez ve ark., 2008). Bu bağlamda, ara tabakalardaki mesafe, grafitin oksitlenme reaksiyon derecesiyle orantılı olarak değişir. Bu nedenle oksitlenmiş grafit, grafenin dağılmasını da kolaylaştırmak için uygun

çözücülerde dispers edilir. Grafen oksit genellikle dimetilformamit (DMF), N-metilpirolidon (NMP), dimetil sülfoksit (DMSO), heksametil fosforamit (HMPA) gibi polar bir sıvı ortamda dispers edilir. Daha sonra, GO'yu grafen oksit (GrO) formuna dönüştürmek (eksfoliasyon) için bilyalı öğütücü, sonikasyon, elektrokimyasal ayırma gibi çeşitli işlemler de uygulanmaktadır. Elde edilen GrO sıvı ortam içerisinde dispers edilir. Bundan sonra, dispers edilmiş GrO, uzun süre dimetilhidrazin, $NaBH_4$, hidrokinon, Na parçacıkları v.b indirgen ajanlar kullanılarak grafene (rGO) indirgenir (Das ve ark., 2014). GrO dispersiyonunun homojenliği, grafene bağlanan ve çözeltideki grafen aglomerasyonunu engelleyen fonksiyonel grupların türüne göre büyük değişklik gösterir. Homojen dağılımın olması, gelişmiş özelliklere sahip GrO'nun homojen olarak rGO'ya indirgenmesine neden olur. Kimyasal sentez işleminin başlıca avantajları düşük sıcaklık ve çözelti-bazlı işlemlerin olmasıdır. Dolayısıyla bu yöntem, ölçeklenebilirlik ve grafen tabakalarının çeşitli alttaşlar üzerine doğrudan sentezlenmesi için birçok esnekliğe sahip olduğu söylenebilir. Ek olarak, kimyasal ve katalitik özelliklerinin kontrol edilmesi için grafenin in situ (yerinde) fonksiyonalizasyonu bu yöntem kullanılarak kolayca yapılabilir. Bununla birlikte, grafen üretiminin kimyasal sentez yönteminin bazı dezavantajları vardır; i) düşük verimli, ii) kusurlu yapılar, iii) tamamlanamayan GrO indirgenme reaksiyonudur (Das ve ark., 2014). Bu dezavantajlar, grafenin fiziksel, optiksel ve mekanik özelliklerinin önemli ölçüde azalmasına neden olmaktadır.

1.3.2.4. Epitaksiyel büyütme yöntemi

Epitaksiyal büyüme işlemi, tek kristalli SiC alttaşların üzerine yüksek derecede kristal halinde grafen imal etmek için yapılır. Birkaç çalışma, silisyumun tek kristalli 6H-SiC'den süblimleştirilmesiyle grafenin büyüdüğünü göstermiştir (de Heer ve ark., 2010). Büyüme süreci, oksidasyon ya da H_2 aşındırma işlemi kullanılarak yüzeyi hazırlama buna mütakiben, elektron bombardımanı ile yüzey temizliği ve 1250-1450^0C'de ve 10-^{10} Torr basınç altında 1-20 dakika boyunca uygulanan işlemi kapsar. Bu büyüme süreci, grafende anizotropi oluşturan yüksek sıcaklıktaki silisyumun süblimleşme mekanizmasına dayanmaktadır (Hupalo ve ark., 2009). SiC üzerine epitaksiyal olarak büyütülmüş grafen, termal de-kompozisyon yöntemine ve farklı işlem parametrelerine bağlı olarak daha küçük veya daha büyük domainler gösterir. Bu işlemle yüksek kaliteli üstün dereceli epitaksiyel grafen elde edilebilir olmasına rağmen,

SiC'den diğer alttaşlara grafenin aktarılması zor olmakla beraber bu işlemin maaliyeti çok yüksektir (de Heer ve ark., 2007). Bu dezavantajlar, epitaksiyel yöntemle elde edilmiş grafenin kullanım alanlarını ciddi bir şekilde sınırlmaktadır.

1.3.2.5. Kimyasal buhar biriktirme yöntemi

Kimyasal buhar biriktirme (CVD) yöntemi, malzeme işleme teknolojisinde yaygın olarak kullanılmaktadır. CVD uygulamalarının çoğunluğu, alttaş yüzeylerine katı ince-film büyütme, yüksek saflıkta yığın malzemeler ve toz formda malzeme üretiminden oluşmaktadır. CVD tekniği ile çok geniş bir malzeme yelpazesinin biriktirilmesi mümkündür (Morosanu, 1990). Şekil 1.14'te gösterildiği gibi, CVD tekniğinde malzeme ya da kimyasal bileşikler aktif hale geririlerek buharlaştırılır ve bunlar sıcak yüzeyler üzerinde veya yakınında bir dizi kimyasal reaksiyon sonucunda ayrışarak kararlı bir katı çökeltisi oluşturur. Kimyasal reaksiyonlar sonucu çıkan istenmeyen ürünler, sistemden egzoz yardımı ile uzaklaştırılır. Oluşan çökelti, ince film ya da toz formunda olabilir. Doğrudan biriktirilen ya da buharlaştırılan malzemelerden farklı yeni bir ürün elde etmek için kimyasal reaksiyonlarla depolama şeklinde de olabilir (Dollet, 2004).

Termal, laser veya plazma yardımlı CVD sistemlerinde kimyasal reaksiyonlar için gerekli olan enerji sırasıyla, ısı, ışık veya elektrik deşarjı gibi kaynaklardan sağlanır. Biriktirme esnasında iki temel reaksiyon meydana gelebilir; i) gaz fazında oluşan homojen reaksiyon ve ii) sıcak yüzeyin üzerinde/yakınında meydana gelen ve toz veya film oluşumundan sorumlu olan heterojen kimyasal reaksiyonladır. Şekil 1.14'te gösterildiği gibi, CVD reaktöründe meydana gelen rekasiyonlar şu şekilde şekildedir;

1- Reaktantların zorlanmış koveksiyon yoluyla taşınması

2- Kimyasal bileşiklerin termal aktivasyonu. Grafen sentezinde, basınç, sıcaklık ve mol sayısı gibi kinetik parametreler kontrol edilerek parçacıklar ve toz üretimi ile homojen gaz reaksiyonundan kaçınılmalıdır.

3- Reaktantların, gaz difüzyonu ile ana gaz akımından sınır çizgisi boyunca taşınması.

4- Reaktantların substrat yüzeye tutanması.

5- Çözünme ve grupların yığın şeklinde difüzyonu (Difüzyon durumu, alttaşın çözünürlüğü ve fiziksel özelliklerine oldukça bağlıdır).

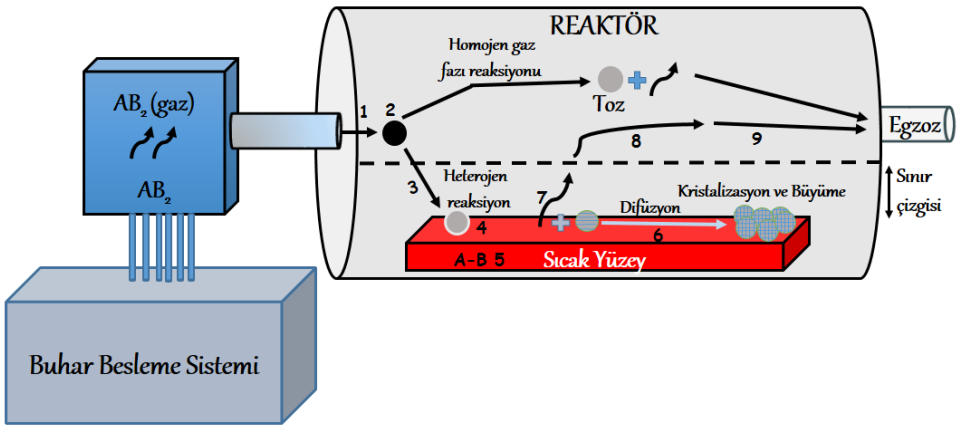
6- Kimyasal ayrışma (katalitik), reaksiyon, tutunma yerlerine yüzey difüzyonu, kristalizasyon ve diğer heterojen yüzey reaksiyonları gbi işlemleri içeren yüzeylerin aktivasyonu.

7- Yüzeyden yan ürünlerin sökülmesi.

8- Sınır çizgisi boyunca difüzyon yoluyla yan ürünlerin ana gaz akışına taşınması.

9- Yan ürünlerin, biriktirme bölgesinden zorlanmış koveksiyon yoluyla taşınması.

CVD yönteminde kaplamanın alttaş yüzeyinin her bölgesini homojen olarak kaplanması ve bunun sonucu olarak kaplanmayan bölge bırakmaması yöntemin en önemli avantajıdır. Ayrıca, CVD yönteminde biriktirme parametreleri değiştirilerek biriktirme stokiyometrisi, kristal yapısı, morfolojisi ve tercihli kristal yönelimi kontrol altında tutulabilir. Diğer yöntemlerle kaplama yapılması zor olan bazı yüksek ergime noktasına sahip elementler (W, Ta, C gibi) içeren biriktirmeler bu teknik ile biriktirilebilirler. Yöntemin bir diğer avantajı ise, çok yüksek saflıkta biriktirmeye olanak sağlamasıdır. CVD yönteminde göreceli olarak yüksek biriktirme oranları avantaj iken genellikle pek çok tekniğe göre yüksek vakuma gerek duymaması sistemin bir başka avantajıdır.



Şekil 1.14. CVD sisteminde içerisinde gerçekleşen reaksiyonların şematik gösterimi

SLG yapısının, metal katalizler üzerine geniş alanlı, yüksek kristalli, düşük kusur durum yoğunluklu ve saf olarak sentezlenebilmesinden dolayı CVD yöntemi yaygın olarak kullanılmaktadır (Choi ve ark., 2010). Bu yöntemle, biribirine bağlanmış

mikrometre mertebesinden milimetre mertebesine kadar SLG parçalarını (flake), alttaş yüzeyine biriktirmek mümkündür. CVD yönteminde genellikle grafen tabakasını oluşturacak olan karbon kaynağı bir hidrokarbon gaz (CH_4, CH_2 veya C_2H_2) ve alttaş olarak ise Cu veya Ni folyolar kullanılır. Ancak şimdiye kadar, Ni folyoları veya filmleri üzerinde büyütülen grafen filmleri, düzgün SLG yapılı olarak elde edilememiştir. Ni folyo kullanıldığında, çoğu kez, tek katmanlı ve birkaç katmandan (ya da multi tabakalı) oluşan karışım grafen filmler elde edilmektedir. Diğer traftan, karbonun Cu içerisinde düşük çözünürlüğe sahip olmasından dolayı Cu folyolar kullanılarak geniş alanlı ve düzgün dağılmış SLG yapıları elde etmek mümkün olmaktadır (Li ve ark., 2009). Metan moleküllerinin güçlü C-H bağlarını içermesinden dolayı metanın termal ayrışması çok yüksek sıcaklıklarda (<900 ^{0}C) meydana gelmektedir. Düşük sıcaklıklarda (<900 ^{0}C) termal ayrışmayı gerçekleştirebilmek için ya plazma aktivasyonu (plazma yardımlı CVD) ya da alttaşın katalizör olarak etki etmesi gereklidir. Bu yüzden grafen filmin biriktilmesindeki ilk aşama, alttaşın kataliz özelliğini iyileştirmek için alttaş malzemeye yüzey modifikasyonu ve temizliği yapılmalıdır. Grafen üretim süreci temel olarak aşağıda sıralanan adımlardan oluşmaktadır (Munoz ve Gomez-Aleixandre, 2013);

- **Isıtma**: kontrollü atmosfer ve gazlar altında alttaşın-katalizörün (Cu folyo) proses sıcaklığına kadar ısıtılması.
- **Tavlama**: katalizin indirgenmesini sağlamak için sıcaklığın ve gaz atmosferinin devam ettirilmesi. Bu, tüm proses boyunca gerçekleşen ilk reaksiyondur. Buradaki amaç, kataliz yüzeyinin mümkün mertebede temizlenmesi ve katalizin kristal oryantasyonu, yüzey pürüzlülüğü ve tane boyutunu modifiye etmektir.
- **Büyüme**: öncül gazın (CH_4) sisteme verilmesi ve grafenin kataliz yüzeyi ve çevresinde büyümesi. Büyüme süreci boyunca, grafen filmini büyütmek için farklı stratejiler geliştirilir. İşlem sırasında basınç, gaz karışımı, akış süresi (CH_4 gazının) veya sıcaklığı değiştirmek mümkündür. Katalizörün niteliğine (çözülebilirlik, katalitik aktivite gibi) bağlı olarak grafen bu adımda veya bir sonraki adımda (soğutma) büyüyebilir.
- **Soğutma**: büyüme basamağından sonra uygun atmosfer altında reaktörün soğutulması. Soğutma atmosferi genellikle tavlama ve büyümede kullanılan atmofere benzerdir. Grafenin, oksijen içeren gruplarla fonksiyonellememesi ve katalizörün oksitlenmemesi için soğutma işlemi 200 ^{0}C'nin altına kadar yapılır. Katalizör malzemenin çözünürlülüğü yüksek ise grafen filmi bu aşamada büyüyebilmektedir.

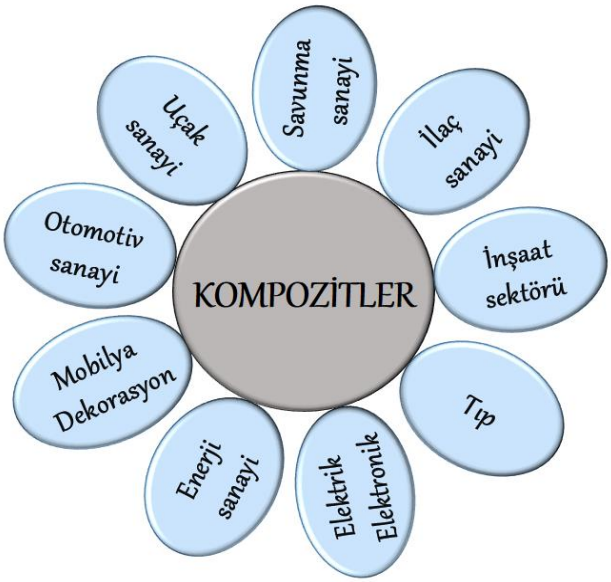
Biriktirilecek grafenin kalitesi ve tabaka sayısı için poses sıcaklığı, çalışma basıncı, gazların akış hızları veya oranları ve alttaş malzemenin tavlama sıcaklığı/süresi gibi parametreler oldukça önemlidir.

1.4. Kompozitler ve Nanokompozitler

İki veya daha fazla sayıdaki aynı veya farklı gruptaki malzemelerin, en iyi özelliklerini bir araya getirmek ya da üstün özellikli yeni bir malzeme ortaya çıkarmak üzere, bu malzemelerin birleştirilmesi sonucu geliştirilen malzemelere "Kompozit Malzeme" adı verilir. Kompozit siteminde, matris ve takviye fazı olmak üzere tipik olarak iki tip malzeme bulunur. Bu malzemeler birbirlerinden farklı fiziksel ve mekaniksel özeliklere sahiptir ve bir araya getirilmeleri sonucu oluşan kompozit malzeme her iki malzemeden daha üstün özelliklere sahip olur. Yüksek dayanım elde etmek amacı ile saman ile takviye edilmiş çamurdan yapılan kerpiçler kompozit malzemenin bilinen eski örneğidir. Günümüzde ise kompozit malzemelerin kullanım alanları yapı malzelerinden tıp-medikal alanına kadar çok geniş boyutlara ulaşmıştır. 20. yüzyılın ikinci yarısından itibaren teknolojinin baş döndürücü bir şekilde gelişmesi, beraberinde uygulamaların temel girdisi olan malzemedeki gelişmelerin de hızlanmasına neden olmuştur. Ancak, yeryüzünde metaller gibi doğal malzemelerin rezervlerinin sınırlı olması ve bu malzemelerin istenilen fonksiyonları tek başına yerine getirememesinden dolayı mevcut malzemeler teknolojinin gelişimine ayak uyduramaz hale gelmiştir.

Uzay araçlarının üretimine geçilen asırda, çağın yenilikleri ile birlikte mevcut malzemelerin özelliklerinden, bilimin gelişmesi paralelinde günün teknolojik düzeyine ayak uyduracak şekilde gerek ekonomik gerekse tekniki yönden daha fonksiyonel malzemelerin üretmine başlanmıştır. Bu yüzden, daha hafif, kolay işlenebilir ve çevre şartlarına yüksek dayanım gösteren multi-fonksiyonel malzemelerin geliştirilmesi için yapılan çalışmalar yoğunlaştırılmıştır. Böylece, temel malzeme sorunlarının üstesinden gelebilmek ve hem teknolojik hem de pratik uygulamalarda atılım yapabilmek için gerçekleştirilen çalışmalarda kilit rol oynayan kompozit malzemeler büyük bir önem kazanmıştır. Kompozit malzemelerin başlıca kullanım alanları Şekil 1.15'te sergilenmiştir. Kompozitlerin çekme ve eğilme mukavemeti, sünekliği, tokluğu, darbe dayanımı, ısıl kararlılığı, korozyon, kimyasal ve çevre direnci, işlenebilirlik kabiliyeti, titreşim sönümleme, kalıcı renklenme ve kalıplama özelliği, elektriksel iletkenliği ya da

yalıtkanlığı geleneksel malzemelere göre daha yüksek olduğundan dolayı yapı malzemelerinde, uçak, gövde, motor, gemi, tank, otomotiv sanayide, mobilya, dış kaplama, tıp, medikal, protez, tekstil, elektrik nakil hatlarında, elektronik aygıtlarda v.b hemen hemen hayatın her alanında yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (White ve ark., 2007; Koronis ve ark., 2013; Thakur ve ark., 2014).



Şekil 1.15. Kompozit malzemelerin başlıca kullanım alanları

Kompozitler malzemeler iki temel fazdan oluşmaktadır; i) kompozit sisteminin mukavemet, süneklik tokluk, ısıl ve elektriksel iletkenliğini kısacası mekanik, fiziksel ve optiksel özelliklerini büyük ölçüde belirleyen takviye elemanı ve ii) takviye elemanını bir arada tutan, kimyasal ve fiziksel etkilerden koruyan, yükü takviye elemanına dağıtan ve kompozit sistemin dolaylı olarak fiziksel ve optiksel özelliklerine katkıda bulunan matris elemanı. Kompozit sisteminde kullanılan takviye elemanın ya da matrisin ya da her ikisinin nanometre mertebesinde boyuta sahip parçacık, fiber, levha gibi yapılardan meydana gelmesi durumunda bu sisteme nanokompozit adı verilmektedir. Nano kelimesi, Yunanca "cüce" anlamındaki "nanos" tan gelmekte olup, metrenin milyarda biri kadardır. Nano boyutlardaki malzemelerin, makro boyutlu mazlemelere kıyasla daha üstün fiziksel, optiksel ve kimyasal özellikler gösterdiği keşfedilmiştir. Dahası, malzemeleri oluşturan parçacıkların boyut, şekil ve pozisyonları değiştirilerek malzeme özelliklerinin kontrol edilebildiği keşfedilmiştir (Hu, 2010). Bu keşiften sonra, malzeme biliminde dolayısıyla teknoloji ve sanayide devrim niteleğinde değişimler olmuştur. Malzemelerin atomik ve moleküler boyutlardan başlayarak inşa

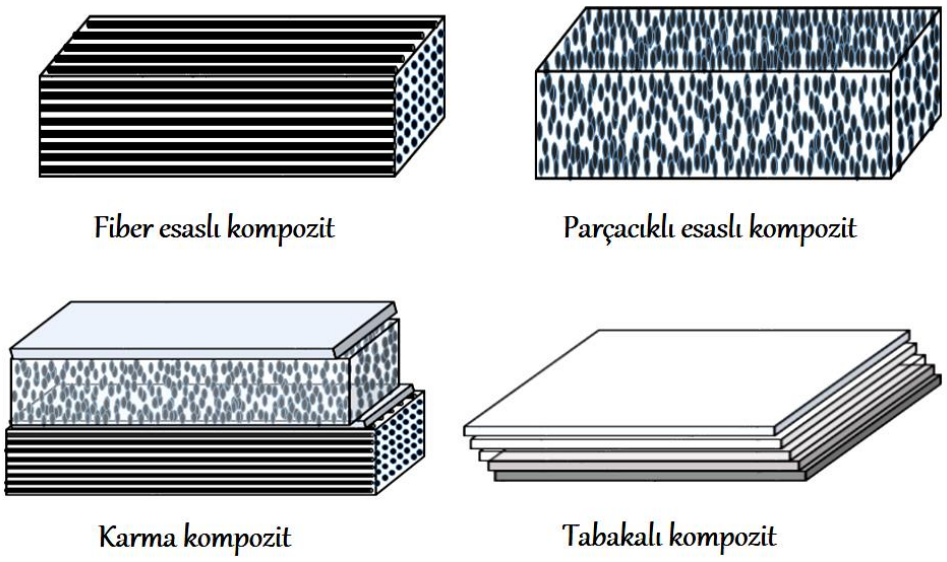
edilmesi, geleneksel yöntemlerle üretilen malzemelere kıyasla daha fonksiyonel malzemelerin geliştirilmesine olanak sağlamaktadır. Bu nanomalzemeler, düşük seviyelerde kusur içermeleri, çok gneiş yüzey alanları ve eşsiz dayanımları ile mevcut birçok endüstriyel süreç için yenilikler arz etmiştir. Kompozit malzemelerin nanomalzemelerle oluşturulması geleneksel kompozitleri boyut, şekil, hafiflik, dayanım, mekanik, optik ve fiziksel özellikler bakımından bir üst seviyeye taşımıştır. Örneğin, nanomalzelerin yüzey alanı çok geniş olduğundan dolayı takviye ve matris elemanlarının fazları arasındaki etkileşim artar ve bu da kompozit sisteminin fiziksel ve mekanik özelliklerinde çok önemli iyileştirmeler sağlar (Yılmazbayhan, 2006). Kompozit malzemeler, matris elemanlarına göre; polimer matrisli, metal matrisli ve seramik matrisli kompozitler olarak sınıflandırılır.

- **Polimer matrisli kompozitler:** polimer matris ile doğal ya da sentetik takviye malzemelerinin birleştirilmesi ile elde edilen malzeme grubudur. Kompozit malzemelerin % 90'ınına yakını polimer bazlı matrisler ile imal edilmektedir (Bağcı, 2006). Polimerik malzemelerin kullanım alanlarının genişleyerek artmasından dolayı kullanımlarının gerektirdiği mekanik, fiziksel, elektrokimyasal ve optiksel özellikleri sağlayan polimerlerin iyileştirilmesi ya da var olan polimerlerin takviye malzemeleri ile arzu edilen özelliklere kavuşturulması önem kazanmış olup, bu alanda yapılan akademik çalışmalar büyük bir artış göstermiştir. Polimerik kompozitlerin korozyon ve kimyasal direnci, yalıtkanlığı/iletkenliği yüksek, uzun ömürlü, kolay işlenebilen, kalıcı renklendirilebilen, birim kütle başına yük kapasitesi yüksek malzelemerdir (Vasiliev, 2001). Polimer matrisli kompozitler, termoset ve termoplastik matrisli olarak genel açıdan iki gruba ayrılabilir. Termoset matrisler; ısıtılıp şekillendirildikten sonra soğutulduklarında mikro yapıları değişir ve bu nedenle eski yapısına dönüşümü mümkün olmayan malzemelerdir. Bu grubun belli başlı malzemeleri poliamidler, polyesterler, epoksiler, alkitler ve aminlerdir. Genellikle, lif takviyeli kompozit sentezinde yaygın olarak kullanılır ve sıvı halde bulunurlar. Termosetler gurubundan olan poliamidler, şekillendirilebilen ve ısıl direnci en yüksek polimerlerdir (Itoh ve ark., 2002). Termoplastik matrisler; genellikle sünek ve ısı ile eritilebilir, soğutma ile katılaşan malzemelerdir. Mikroyapılarında bir değişiklik olmamasından dolayı tekrar eski haline dönebilirler. Isıl dayanımları (50-55^{0}C) oldukça düşüktür. Bu gruba giren malzemeler naylon, polietilen, karbonflorür, akrilikler, selülozikler ve viniller şeklinde sıralanabilir.

- **Metal matrisli kompozit malzemeler:** çeşitli metal ve metal alaşımları kullanılarak geliştirilen kompozitlerdir. Bu kompozit sisteminde, metal matrise takviye edilen ikinci faz, çeşitli geometrik şekillerde olabilir. Metal esaslı matrisler takviye malzemelerine nazaran daha iyi özelliklere sahiptir. Bu yüzden, aynı özellikte hatta daha üstün özelliğe sahip ve daha ucuz malzeme geliştirilmesi mümkündür. Örneğin, seramiklerin yüksek elastisite modülü ile metallerin plastik şekil değiştirme kabiliyeti kombine edilerek aşınmaya dayanıklı, daha düşük maliyetli ve gerilme mukavemeti yüksek malzemelerin oluşturulması mümkündür (Kaczmar ve ark., 2000).

- **Seramik matrisli kompozit malzemeler:** seramik malzemeler, yüksek sıcaklığa dayanıklı ve hafif olduklarından birçok uygulama alanı vardır. Özellikle, yüksek sıcaklıkta çalışılan uygulamalarda seramik esaslı kompozitler kullanılır. Yüksek elastisite modülüne, çalışma sıcaklıklarına ve rijitliğe sahip olmalarına rağmen sert ve kırılgan olduklarından dolayı çok düşük süneklik ve tokluğa sahiptirler. Ayrıca elektriksel iletkenliği hiç olmadığından çok iyi birer yalıtkandırlar (Seydibeyoglu, 2012).

Kompozit malzemeler, matris elemanlarına göre sınıflandırılmasının yanında kompozit sistemlerini yapılarına göre de dört temel ayırmak mümkündür. Bunlar, Şekil 1.16'da gösterildiği gibi parçacık esaslı, fiber esaslı, lamine (tabakalı) ve karma kompozit sistemeleridir.



Şekil 1.16. Yapılarına göre sınıflandırılmış kompozit malzemeler

1.4.1. Fiber esaslı kompozitler

Fiber esaslı kompozitler, fiber takviye elemanlarının türü, şekli, uzunluğu, bouyutu ve kompozisyonu, gereksinim duyulan özelliğe göre seçilip, uygun bir matris ile birleştirilerek sentezlenir. Yığın şeklindeki malzemeler çok fazla kusur yoğunluğu içermesinden dolayı mukavemetleri, fiber formlarına göre düşük olmaktadır (Griffith, 1920). Bu nedenle, mühendislikte kullanılan malzemelerin çoğu fiber formlarında elde edilmesinden dolayı mukavemet ve rijitlikleri yığın halindeki değerlerinden çok daha yüksek değerlere ulaşmaktadır. Örnek olarak, karbon fiberlerin çekme mukavemeti yığın formundaki grafitten 50 kat ve rijitliği ise 3 kat daha fazladır (Minus ve Kumar, 2005). Fiberlerin bu özelliğinin keşfedilmesi ile beraber fiber esaslı kompozitler hemen her alanda büyük ilgi çekmiş ve çoğu uygulamanın içine girmiştir. Günümüzde bu kompozitler, düşük performanslı ev eşyalarından roket motorlarına kadar geniş bir kullanım alanına sahiptir. Genellikle kullanılan fiberler, yaygın olarak cam ve karbon fiberler olmak üzere, bor, alümina, grafit, aramid ve kevlar gibi fiberlerdir. Fiberlerin mukavemeti, mikro-yapıları ve boy/çap oranı (aspect rotio), kompozit sisteminin mukavemeti açısından büyük önem arz etmektedir (Tandon ve Weng, 1984). Örneğin, yüksek bir boy/çap oranı matris elemanı ile etkileşimi arttıracağından matristen fiberlere iletilen yük miktarı artar (Vallittu, 2015). Bu yüzden, takviye elemanı ya da matris olarak kullanılacak malzemelerin boyutu önem kazanmaktadır. Nanoyapıları inceleyen nantoteknoloji sayesinde, çoğu malzemenin nanotüp, nanotel ve nanofiber şeklinde sentezlenmesi mümkün olmaktadır. Dahası, bu nanoyapıların uzunluğu, çapı, konumu v.b. bir sürü özelliği de kontrol edilebilmektedir. Bu nano yapıların bu denli küçük olması kusur yoğunluklarının düşük, yüzey alanlarının çok geniş ve elastisite modüllerin yüksek olmasını sağlamaktadır (Mutiso ve Winey, 2015). Dolayısıyla, bu malzemelerin kompozitlerde takviye elemanı olarak kullanılabilmesi için büyük çabalar sarfedilmektedir. Özellikle CNT sahip olduğu eşsiz elektronik özelliklerin yanında, 63 GPa çekme dayanımı, 1 TPa elestisite modülü, yüksek sünekliği ve tokluğundan dolayı fiber esaslı nanokompozit sisteminde en büyük dikkati çeken malzemelerin arasında yer almaktadır (Harris, 2004). CNT'nin nanokompozit sistemine dahil edilmesi, malzemenin mekanik özelliklerinin geliştrilmesinin yanında elektriksel iletkenlik ve manyetiklik sağlayacağından dolayı bu kompozitin elektronik uygulamaların gereksinim duyulduğu multi-fonksiyonel özellikte olmasını da sağlamaktadır (Shin ve ark., 2012). Dolayısıyla bu nanokompozit yapılar, saydam iletken kaplamalarda,

elektrostatik boyamada, elektromanyetik (EMI) koruma ve birçok elektronik uygulamada potansiyeli araştırılmaktadır (Ramasubramaniam ve ark., 2003; Spitalsky ve ark., 2010).

1.4.2. Parçacık esaslı kompozitler

Parçacık esaslı kompozitler, bir matris malzemesi içinde farklı bir malzemenin parçacıklar halinde dağıtılması ile üretilirler. Makroskopik kompozitlerde tek veya iki boyutlu mikroskobik parçacıklar ya da sıfır boyutlu olarak kabul edilen mikroskobik parçacıklar kullanılır. Kullanılan parçacık boyutu ortalama olarak l µm'den büyük ve matrise göre hacim oranı %25'ten fazla olmamaktadır. Bu kompozit sisteminde yaygın olarak kullanılan parçacıklar Al_2O_3 ve SiC seramiklerdir. Bu tür sistemde yük, hem parçacık hem de matris tarafından taşınır. Bu kompozitler, malzeme dayanımını geliştirmekten ziyade malzemenin ısıl, elektriksel ve optiksel özelliklerinin iyileştirilmesi hedeflenmektedir. Bu kompozit sistemleri, metal, seramik ve polimerlerin birleşiminden üretilebilirler. En yaygın tür, polimer matris içine metal parçacıkların dispers edilmesidir. Bu sistemde, metal parçacıklar mukavemetin iyileşmesini sağlarken aynı zamanda ısıl ve elektrik iletkenliği de sağlarlar. Bu yapı, makro ya da mikro boyutlu yapılarda olduğu gibi nanoboyutlarda da kullanılmaktadır (Lee ve ark., 2000). Sıfır boyutlu kabul edilen kuantum nokta, fulleren ve kil gibi nanoyapılar takviye elemanı olarak son zamanlarda ekranlarda, sensörlerde, ışık yayan diyotlarda ve güneş hücrelerinde kullanılılmaktadır (Scharber ve ark., 2003; Chirvase ve ark., 2004; Wood ve ark., 2009).

1.4.3. Karma kompozitler

Karma ya da hibrit kompozitler, iki ya da daha fazla takviye elemanın kullanılabildiği bir sistemdir. Bu kompozit sistemi yeni tür kompozitlerin geliştirilmesine olanak sağlayacak bir potansiyele sahiptir. Örnek olarak, kevların basma mukavemetinin düşük olmasına karşın düşük maliyetli ve tokluğu yüksek bir fiberdir. Diğer taraftan, grafitin yüksek basma mukavemeti olurken düşük tokluğa sahip ve maliyetli bir fiberdir. Bu iki fiberin her ikisi, karma kompozit sisteminde kullanıldığında tokluğu ve basma mukevemeti yüksek aynı zamanda düşük maliyetli bir malzeme geliştirilmiş olur.

1.4.4. Tabakalı (lamine) kompozitler

Tabakalı kompozitler, bilinen en eski ve en yaygın kullanım alanına sahip olan sistemlerdir. Bu kompozitler, değişik özelliklere sahip en az iki tabaka birleştirilerek üretilir. Kompoziti oluşturan tabkalar kullanım yerlerine göre plaka, silindirik ya da küresel formlarda olabilir. Ayrıca tabakalar, parçacık, pul, levha, küresel, fiber gibi yapılardan oluşturulabilmektedir. Bu sistemde, tabaka türleri değiştirilerek oldukça fazla sayıda farklı özelliklere sahip kompozitlerin üretimi mümkündür. Örneğin, farklı fiber yönlenmelerine sahip tabakaların kombinasyonu ile çok yüksek mukavemet değerlerine sahip ısıya ve neme dayanıklı malzemeler elde edilebilmektedir. Metallere göre daha hafif ve düşük maliyetli olmasının yanında yüksek mukavemete, korozyon ve aşınma direncine, estetik görünüme ve mükemmel ısıl genleşme katsayısına sahip olmaları nedeniyle yaygın olarak kullanılan kompozit sistemleridir (Skorokhod, 2003). Korozyon ve aşınma direnci gibi önemli parametrelerin çoğu genellikle kompoziti oluşturan tabakaların biri yüklenmektedir. Korozyon direnci düşük metaller üzerine direnci daha yüksek metallerin ya da polimerlerin tabakalanmasıyla korozyon özelliğinin geliştirilmesi, yumuşak metallerin sert malzemelerle kombine edilmesi ile sertlik ve aşınma direncinin arttırılması, farklı fiber yönlenmesine sahip tabakaların bir araya getirilmesiyle çok yönlü yük taşıma özelliğinin ve dolayısıyla mukavemetin geliştirilmesi mümkün olabilir. Ayrıca bu kompozit sistemi, makroskopik kompozitlerden farklı olarak nanokompozit malzemlerde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Zhang ve ark., 2011b; Chen ve ark., 2013b; Yu ve ark., 2015). 3 boyutlu organik ve inorganik nano yapılar, Grafen ve tek tabaka MoS_2, WS_2 ve WO_3 gibi 2 boyutlu, CNT, nanoçubuk, nanofiber, nanotel gibi 1 boyutlu ve kuantum nokta, fulleren gibi 0 boyutlu malzemeler ile polimer, metal ya da yarıiletken filmlerle kombine edilerek çeşitli amaçlarla tabakalı nanokompozitler oluşturulmaktadır (Wang ve ark., 2010b; Xue ve ark., 2012a; David ve ark., 2014; Xu ve ark., 2014; Mitra ve ark., 2016). Örneğin, kompoziti oluşturan karbon kuantum noktalardan oluşan tabaka geniş bir yüzey alanı ve korozyon direnci sağlarken, FeNi tabaka elektriksel iletkenliği ve elektron transferini iyileştirebilmektedir (Tang ve ark., 2014). Bir diğer örnekte, grafenin sahip olduğu 1 TPa elestisite modülü ve eşsiz elektronik özellikleri sayesinde hem mukavemet hem de iletkenliği sağlayan temel tabaka olurken, PANİ iletken polimer filmi hem iletkenliği destekleme hemde koruma görevini yapan tabaka olmaktadır (Wang ve ark., 2009). PEDOT/CNT tabakalı kompozit yapısında, PEDOT

yük depolama kabiliyetini ve iyon transferini arttırken, CNT'ler gravetmerik ve hacimsel kapasiteyi arttırmaktadır (Zhou ve ark., 2014). Bununla birlikte, 2 boyutlu nano yapıların nanokompozit yapımında kullanılması, temas yüzey alanını ve hem elektriksel hem de mukavemet açısından yük iletimini arttırabilceği için daha yüksek performanslı kompozitler elde edilmesi mümkündür (Low ve ark., 2014).

1.4.5. Grafen/polimer yapılı nanokompozit üretim teknikleri

Polimer-grafen kompozitlerinin fiziksel, mekanik ve optik özellikleri, takviye malzemesinin dağılımı, takviye malzemesi ile matris elemanın etkileşimi, takviye malzemesinin matrise oranı ve grafen takviye malzemesi ile polimer matrisinin kalitesine bağlıdır. Bu faktörtler, sentez teknikleri ve üretim işlemleri ile değişebilir. Grafen/polimer nankompozit üretim teknikleri genel olarak; karıştırma interkalasyon yöntemi ve yerinde (in situ) polimerizasyon ve olmak üzere iki gruba ayrılabilir.

1.4.5.1. Karıştırma (mixing) yöntemi

Karıştırma tekniği, grafen/polimer yapılı kompozit hazırlama yöntemleri arasında en basit olmak üzere çözelti karıştırma ve eriyik karıştırma şeklinde iki gruba ayrılabilir. Çözelti karıştırma tekniğinde, grafen ve polimerin aynı çözücü içerisinde kararlı ve homojen bir şekilde dağılması gereklidir. Grafenin aşırı hidrofobik doğası ve Wander Vaals çekim kuvvetlerinden dolayı kümeleşme eğilimi oldukça yüksektir. Bu yüzden, nanokompozit hazırlamak için; organik çözücülerde ve su içerisinde çözünme/dağılma kabiliyeti olan grafenoksit (GrO) öncül olarak ya da rGO yapısına foknsiyonel gruplar bağlanıp yüzey gerilimi düşürülerek grafen tabakalarının çözelti içerisinde çökmeden ve homojen olarak dağılması sağlanarak rGO kullanılır (Wu ve ark., 2010; Bai ve ark., 2011; Salavagione ve ark., 2011). İlkinde, GrO/polimer nanokompozit, GrO'nun sulu çözeltisi ve suda çözünebilen polimerin karıştırılması ile elde edilir. Daha sonra, nanokompozit yapısındaki GrO termal ya da kimyasal yolla rGO'ya dönüştürülür. rGO/polimer kompozit sisteminde fiziksel bir etkileşim vardır. İkincisinde, rGO yapısına yoğunlaştırılmış asitler, oksitleyiciler ve güçlü sonikasyon işlemleri uygulanarak fonksiyonel gruplar eklanir ve rGO'nun çözelti içerisine homojen dağılımı sağlanmış olur. Daha sonra, fonksiyonelleştirilen rGO ile polimer aynı çözelti ortamına alınarak rGO/polimer nanokompoziti hazırlanır. Ancak her iki durumda da,

grafen yapısına fonksiyonel gruplar eklemek ya da nanokompozit yapısında GrO'nun indirgenmesi, kullanılan yoğun asit, sonikasyon işlemi ve güçlü oksitleyicilerden dolayı grafen ve nanokompozit yapısında deformasyonlar oluşmaktadır bunun sonucunda nanokompozitin multifonksiyonel özelliklerinin performası önemli derecede düşmektedir. Eriyik karıştırma yönteminde ise, çok güçlü kesme-karıştırma işlemi uygulanarak grafen, eriyik haldeki polimer matrisi ile karıştırılır. Ancak, uygulanan kesme-karıştırma işlemi, grafen yapısında deformasyonlara neden olduğundan ve polimer matrisin vikosizetsinin yüksek olması sebebi ile grafenin homojen olarak dağıtılamamasından dolayı oluşturulan nanokompozitin fiziksel ve mekanik özellikleri ciddi bir şekilde düşmektedir.

1.4.5.2. Yerinde (in situ) polimerizasyon

Bu yöntemde, monomer ve grafen takviye elamanı bazı durumlarda da katalizörler birlikte karıştırılır. Daha sonra, çeşitli yöntemlerle polimerizasyon işlemi başlatılarak matris elemanı oluşturulur (Liang ve ark., 2009). Genellikle, polimerizasyon yöntemi olarak kimyasal ve elektokimyasal yöntemler kullanılır. Ancak, kimyasal polimerizasyon ile hazırlanan toz ürünlerden farklı olarak, elektrokimyasal polimerizasyon mekanik olarak daha kararlı kompozit filmler hazırlanmasına olanak verir ve kaplama işlemi sentez esanasında oluştuğundan dolayı üretilen nanokompozit direk olarak uygulamalarda kullanılabilir (Wang ve ark., 2009; Sun ve Shi, 2013). Ayrıca, elektrokimyasal polimerizasyon, uygulanan potansiyel, akım yoğunluğu ve polimerizasyon süresi ile tam olarak kontrol edilebilir olması kompozitin mekanik ve elektrokimyasal özelliklerinin kontrol edilmesini sağlayabilmektedir (Xue ve ark., 2012a). Bu yöntemin başlıca avantajları, takviye elamanı ile polimer matrisi arasında güçlü bir etkileşimin olmasından dolayı daha hızlı bir gerilme, yük, ısı ve elektrik yükü aktarımı sağlamasının yanında polimer matrislerine yüksek oranda takviye elemanın yüklenmesinin yapılabilmesidir. Ancak, grafenin monomer çözeltisi içerisinde homojen olarak dağılma problemleri bu yöntemde de vardır ve bu da oluşan nanokompozitin özellikleri üzredinde negatif etkiler yaratmaktadır.

Bu tez çalışmasında, geniş parçalardan oluşan ve nerdeyse kusursuz bir yapıya sahip tek tabakalı grafen film CVD tekniği ile üretilmiştir. Yerinde polimerizasyon işlemi uygulanarak grafen film takviye elemanı olmak üzere; SLG film ProDOT-X monomer çözeltisine daldırılarak elektro-polimerizasyon yöntemi ile grafen/polimer

yapılı laminer nanokompozitler üretilmiştir. Bu sayede, rGO'lu kompozitlerde meydana gelen grafenin kümeleşme sorunun çözülmesinin yanında sonikasyon, yoğunlaştırılmış asitler, güçlü oksitleyiciler ve yüksek sıcaklıklardan ileri gelen nanokompozitlerin yapısındaki kusurlar da en aza indirilmiştir. Dahası, oluşturulan nanokompozitlerin laminer bir yapıda olmasından dolayı geniş bir yüzey alanına sahip SLG filmi ile polimer arasındaki temas yüzeyinin artması ve elektro-polimerizasyon yönteminin kullanılmasından dolayı polimerizasyon sürecinin tamamının grafen yapısı üzerinde gerçekleşmesi sonucu SLG film ile polimer matris arasındaki etkileşimler iyileştirilmiştir. Laminer yapılı SLG/PProDOT–X nanokompozitlerin sentezi, fiziksel ve mekanik özelliklerinin karakterize edilmesi ve BDGH'lerde karşıt elektrot malzemesi olarak kullanılması ilk defa bu tez çalışmasında yapılmıştır. Ayrıca, PProDOT–X ve SLG/PProDOT–X temelli filmler üretilerek, hem PProDOT–X polimerlerinin hem de grafenin nanokompozit yapılı karşıt elektrotlar üzerindeki yapısal, mekaniksel, elektiriksel, morfolojik, optiksel ve fotovoltaik (elektrokatalitik aktivite, dönüşüm verimliliği gibi) gibi etkileri ilk defa bu çalışmada ayrı ayrı incelenmiştir. Nanokompozit yapı içerisindeki yüksek mekanik özelliklere sahip SLG filmin kusur içermemesi ve polimer matrisle güçlü etkileşiminden dolayı yüksek mekanik özelliklere sahip nanokompozit filmler üretilmiştir. Dahası, SLG filmi ve PProDOT–X polimerleri birlikte kullanılarak SLG'nin yüksek iletkenliğine PProDOT–X polimerlerinin de destek olmasıyla birlikte nanokompozit yapının elektriksel iletkenliği arttırılmıştır. SLG yapısındaki altıgen halkalarla polimerlerin yapısındaki halkalar arasında meydana gelen π-π etkileşiminden ve elektrostatik çekim kuvvetinden dolayı nanokompozitlerin arayüzey durumları iyileşitirilmiştir. Ayrıca, PProDOT–X polimerlerinin yüzey alanına nazaran SLG/PProDOT–X nanokompozit filmlerin yüzey alanları az da olsa genişlemiştir. Dolayısıyla, elektriksel iletkenliğin, elektrokatatilitik aktivetenin ve bunun yanında arayüzey durumlarının iyileşitirilmesinden dolayı elektron transfer kinetikleri iyileştirilmiş ve bunun sonucunda polimer karşıt elektrotlu hücrelere göre nanokompozitli BDGH'lerin dönüşüm verimlilikleri artmıştır. En yüksek dönüşüm verimliğini SLG/PProDOT yapılı BDGH gösterirken en düşüğünü SLG/PProDOT–Et_2 göstermişitir. SLG/PProDOT ve SLG/PProDOT–Me_2 karşıt elektrotlu hücreler Pt elektrotlu hücrenin dönüşüm verimini geçerken, SLG/PProDOT–Et_2'li hücre Pt'ye yakın verimlilik göstermişitir. Dolayısıyla, üretilen nanokompozitlerin pahalı ve sınırlı stoğa sahip olan Pt yerine hem maliyet ve dayanıklık hem de performans açısından BDGH'lerde kullanılabileceği açıkça görülmektedir. Dahası, yapılan analizler ışığında,

güçlü mekanik özellliklere, yüksek iletkenliğe ve elektrokatalitik aktiviteye ve geniş yüzey alanına sahip multifonksiyonel SLG/PProDOT–X nanokmpozitlerin sadece BDGH'lerde değil aynı zamanda süperkapasitör, yakıt pilleri, radar soğurum uygulamaları ve elektrokromik aygıt gibi sistemlerde kullanabileceği söylenebilir.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Son yıllarda karşıt elektrot yapımı için sahip oldukları uygun özelliklerinden dolayı inorganik bileşikler (CuS, FeS, MoSe, WS ve CuZnSnS gibi), iletken polimerler ve karbon temelli ileri malzemeler karşıt elektrot malzemesi olarak uygulanmaktadır. Bu malzemeler arasından, iki boyutlu ve atomik kalınlıktaki grafenin sıra dışı özellikleri sayesinde karşıt elektrot malzemesi olmaya aday malzemelerden biridir. Ancak, grafenin hidrofobik olmasından dolayı çözücü içerisinde dağılma kabiliyetinin düşük olması, alttaş yüzeyine zayıf bir şekilde tutunması ve elektrokatalitik aktivitesinin düşük olması gibi dezavantajlardan dolayı grafen BDGH'lerde Pt'ye göre düşük performanslar göstermektedir. Bu yüzden grafenin dezavantajlarını elimine etmek amacıyla grafen, karşıt elektrot malzemesi olarak çokça kullanılan iletken polimerlerle birlikte kullanılarak kompozit malzemeler oluşturulmaktadır.

2.1. Grafen ile Hazırlanan Karşıt Elektrot Çalışmaları

Son on yıldan bu yana, karbon temelli malzemeler ve iletken polimerler karşıt elektrot yapımında kataliz olarak kullanılmaktadır. Üretilen bu karşıt elektrotlarla BDGH'ler Pt elektrotlara göre kayda değer fotovoltaik ve elektrokimyasal performanslar göstertirmiştir (Joshi ve ark., 2010; Veerappan ve ark., 2011; Kang ve ark., 2012; Tas ve ark., 2016). Son zamanlarda, grafit, aktif karbon, tek cidarlı karbon nano-tüp (SWNT), çok cidarlı karbon nano-tüp (MWCNT) ve grafen gibi karbon temelli ileri malzemeler yüksek elektriksel iletkenliklerinden, iyodüre karşı yüksek korozyon dirençlerinden, geniş yüzey alanlarından ve düşük maliyetlerinden dolayı potansiyel alternatif karşıt elektrot malzemesi olarak kullanılmaktadır (Imoto ve ark., 2003; Banks ve ark., 2005; Murakami ve Gratzel, 2008). Hasin vd., (2010) grafenin triiyodürü indirgeme kabiliyetini ilk defa 2010 yılında rapor etmişlerdir. Böylece, BDGH'de kullanılan karşıt elektrot uygulamaları için grafenin geniş olanaklarını göstermiş oldular. Ayrıca bu çalışmada, grafenin elektrokatalitik aktivitesinin arttırılması için katyonik bir polimerle fonksiyonlaştırılmasının ümit verici bir yol olduğu da rapor edilmiştir (Hasin ve ark., 2010). Çizelge 2.1'de görüldüğü üzere, BDGH'de karşıt elektrot malzemesi olarak yalnızca grafenin kullanılmasını kapsayan literatür çalışmaları verilmiştir. Grafen ya da grafenin değişik formları çeşitli yöntemlerle sentezlenerek karşıt elektrot yapımında kullanılmıştır. Grafenin üretim

yöntemine bağlı olarak BDGH'lerin performansları değişiklik göstermesine rağmen, dönüşüm verimliliklerinin Pt'ye göre düşük kalmasının nedenleri genel olarak şu şekilde sıralanabilir; i) triiyodürün hızlı bir şekilde indirgenmesi için yeterince aktif bölgelere sahip olmamasından dolayı grafenin elektrokatalitik aktivitesi düşük olmaktadır, ii) grafenin aşırı hidrofobik olmasından dolayı alttaş yüzeyine tutunma kabiliyeti düşük olmaktadır, iii) grafenin alttaş yüzeyine zayıf bir şekilde tutunmasından dolayı karşıt elektrot/elektrolit arasında ara yüzey durumları oluşmaktadır ve iv) grafen çözülmediği ve çözücü içerisinde yeterince dağılmadığı için kümeleşme (aggregation) sorunu nedeniyle alttaş yüzeyinde homojen dağılım sağlanamamaktadır. Bu sıralanan dezavantajlardan dolayı, grafen temelli karşıt elektrotlarla yapılan BDGH'lerin FF değerleri düşük kalırken, yük transfer dirençleri (R_{ct}) yüksek değerlere çıkarak Pt karşıt elektrotlu aygıtlara nazaran düşük dönüşüm verimlilikleri göstermektedir.

Çizelge 2.1. Grafen ve çeşitli formlarının BDGH'de karşıt elektrot malzemesi olarak kullanılmasını kapsayan çalışmalar

Karşıt Eelektrot Malzemesi	**Sentez Yöntemi**	**R_{ct} (Ωcm^2)**	**FF (%)**	**η (%)**	**Ref.**
Nano plate grafen (GNP)	Ticari	1.3	65	5.73	(Kavan ve ark., 2011)
Pt referans	-	0.8	77	6.89	
İndirgenmiş grafen oksit (rGO)	Grafitten Hummers metodu ile grafit oksit (GO) $\xrightarrow[\text{kimyasal indirgeme}]{\text{hidrazin}}$ rGO	-	16	0.74	(Wan ve ark., 2011)
Pt referans	-	-	63	3.70	
rGO	Grafitten Hummers metodu ile GO $\xrightarrow{\text{termal pullandırma}}$ rGO	11.7	54	2.82	(Kaniyoor ve Ramaprabhu, 2011)
Pt referans	-	6.5	54	3.37	
Nano sheet grafen (GN)	Grafitten Hummers metodu ile GO $\xrightarrow[\text{kimyasal indirgeme}]{\text{hidrazin}}$ GN	1.20	~53	6.81	(Zhang ve ark., 2011a)
Pt referans	-	0.76	~57	7.59	
GN	Grafitten Hummers metodu ile grafen oksit (GrO) $\xrightarrow[\text{kimyasal indirgeme}]{\text{etilenglikol}}$ GN	-	56	2.19	(Hsieh ve ark., 2011)
rGO	Grafit, Hummers metodu ile GO $\xrightarrow[\text{kimyasal indirgeme}]{\text{magnezyum nitrat}}$ rGO	38	~65	5.69	(Choi ve ark., 2011)

rGO	Grafitten Hummers metodu ile $GO \xrightarrow[kimyasal\ indirgeme]{hidrazin} GN$	18.6	46	2.64	(Cruz ve ark., 2012)
Pt referans	-	8.4	61	3.50	
3-boyutlu bal peteği yapılı grafen (HSG)	Lityum oksit ile CO'i tepkimeye tabi tutarak HSG	20	~37	7.80	(Wang ve ark., 2013a)
rGO	Grafit, Hummers metodu ile $GO \xrightarrow[kimyasal\ indirgeme]{NaBH_4} rGO$	2500	~13	0.64	
Grafen nano foam	Kimyasal buhar biriktirme (CVD)	11.47	60	5.2	(Lee ve ark., 2012a)
Pt referans	-	1.70	69	5.7	
rGO	Grafitten Hummers yöntemiyle GrO→termal indirgeme rGO	-	~33	3.60	(Jang ve ark., 2012)
Pt referans	-	-	60	6.44	
Karnabahar-mantar yapılı grafen sheet (CFG)	Grafitten Hummers metodu ile GO → sanikatörle $GrO \xrightarrow[kimyasal\ indirgeme]{NaBH_4}$ CFG	18.0	54	8.07	(Wei ve ark., 2014a)
rGO foam (rGOF)	Grafitten Hummers metodu ile GrO → dondurup/kurutma yöntemiyle GOF → termal indirgemeyle rGOF	-	45	4.84	(Xue ve ark., 2012b)
N-katkılı grafen foam (N-GF)	$GOF \xrightarrow[termal\ indirgeme]{amonya/argon\ gaz\ karışımı} N\text{-}GF$	5.6	58	7.07	
Pt referans	-	8.8	66	7.44	
Grafen aero-jel (GA)	Grafitten Hummers metodu ile GO → sonikatörle GrO → resorcinol+formaldehit+trona eklenerek → GA	1.40	71	5.93	(Cheng ve ark., 2013)
Pt referans	-	1.99	68	6.20	
3-boyutlu nano-ağ grafen	CVD	1.0	69	7.98	(Ahn ve ark., 2014)
Pt referans	-	7.5	~68	8.46	
Grafen	CVD ile grafen → CF_4 reaktif iyon plazma işlemiyle FTO/grafen yüzeyini modifiye etme	8.5	36	2.56	(Das ve ark., 2011)
Pt referans	-	4.6	61	6.65	

2.2. PEDOT ya da PProDOT ile Hazırlanan Karşıt Elektrot Çalışmaları

Pt'ye alternatif karşıt elektrot malzemesi olarak kullanılan bir başka malzeme ise iletken polimerlerdir. Geçtiğimiz son yıllarda, iletken polimerlerin deşik iletkeni, saydam iletken alttaş ve BDGH'lerde karşıt elektrot olarak kullanılabilme potansiyellerinden dolayı araştırmalar bu alana yönelmiştir. Yüksek iletkenlik, düşük maliyet, iyi kararlılık ve redoks elektrolit için yüksek katalik aktiviteye sahip olmalarından dolayı iletken polimerler karşıt elektrot malzemesi olmaya umut verici adaylardır. Genellikle PANİ, PPy ve PTh türevleri gibi iletken polimerler BDGH'lerde karşıt elektrot yapımında kullanılmaktadır (Pringle ve ark., 2009; Xia ve ark., 2011; Tas ve ark., 2016). Tiyofen temelli PEDOT polimeri diğer polimerlere nazaran kolay üretim metodu, kayda değer kimyasal ve ısıl kararlılığı, elektrokimyasal tersinme, elektrik iletkenliği ve yüksek derecede elektrokatalitik özelliklerinden dolayı karşıt elektrot malzemesi olarak dikkat çekmiştir. Jonas ve Schrader'in (1991) geliştirdiği PEDOT malzemesinin PPy'e göre oda koşullarında daha yüksek iletkenliğe ve özellikle kimyasal kararlılığa sahip olduğunu rapor etmişlerdir (Jonas ve Schrader, 1991). Ayrıca 1998 yılında yapılan bir çalışmada, BDGH'lerinde kullanılan redoks çifti için en yüksek elektrokatalitik aktiviteyi iletken polimerler arasından PEDOT'un sergilediğini, Bay vd., (2006) tarafından rapor edilmiştir (Bay ve ark., 2006). PEDOT'un karşıt elektrot malzemesi olarak kullanılması ile ilgili birçok çalışma yapılmıştır. Gerçekleştirilen çalışmaların bazıları Çizelge 2.2'de özetlenmiştir. Çizelge 2.2'den görüldüğü gibi, PEDOT karşıt elektrotla yapılan BDGH'ler, Pt karşıt elektrotlu BDGH'lere yakın performanslar göstermektedir. Ancak, yönlendirilmiş yük-transfer geçitlerinin eksikliği nedeniyle PEDOT'un iletkenliği FTO alttaş yüzeyine göre zayıf kalarak yüksek yüzey dirençlerine sebebiyet vermesinden dolayı BDGH'de yük transfer kinetiklerini kötüleştirmektedir. Karşıt elektrot yapımı için PProDOT polimerinin kullanıldığı bazı çalışmalardan birincisini Lee ark., PProDOT iletken polimeriyle BDGH için karşıt elektrot yapmışlardır. FTO alttaş yüzeylerine poly(3,4-(2′,2′-diethylpropylene)dioxythiophene) (PProDOT–Et_2), PProDOT ve PEDOT iletken polimerleri polimerleştirilerek hazırlanan karşıt elektrotlarla BDGH'ler sırasıyla, %7.88, %7.08 ve %3.93 dönüşüm verimliliklerine ulaşmıştır (Lee ve ark., 2009). Bir diğer çalışmada ise Ahmad ve ark., (2010) PProDOT'u üç farklı iyonik sıvı ortamında elektro-polimerizasyon yöntemiyle sentezleyerek karşıt elektrotlar üretmişlerdir. 100 mW/cm^2 ışık yoğunluğu altında PProDOT temelli karşıt elektrotlarla BDGH'ler %9.12

ile %9.53 arasında değişen dönüşüm verimlilikleri sergilerken, termal kaplama yöntemiyle üretilen Pt karşıt elektrotla %9.69 dönüşüm verimi göstermiştir (Ahmad ve ark., 2010b). Yapılan çalışmalardan, sahip olduğu üstünlüklerden dolayı PProDOT ile yapılan karşıt elektrotların, PEDOT temelli karşıt elektrotlara nazaran daha yüksek elektrokatalitik aktiviteye ve fotovoltaik performansa sahip oldukları açıkça anlaşılmaktadır. Ancak yine de PProDOT karşıt elektrotları içeren BDGH'lerden elde edilen dönüşüm verimlilikleri Pt'ye göre hala düşük değerlerde kalmaktadır.

Çizelge 2.2. PEDOT ve PProDOT polimerlerinin BDGH'de karşıt elektrot malzemesi olarak uygulanmasını içeren çalışmalar

Karşıt Eelektrot Malzemesi	**Sentez Yöntemi**	**R_{ct} (Ωcm^2)**	**FF (%)**	**η (%)**	**Ref.**
PEDOT:PSS	Ticari	14.1	58	-	(Shibata ve ark., 2003)
Pt referans	-	1.5	61	-	
PEDOT:PSS	Elektro-polimerizasyon yöntemi	-	62	4.2	(Xia ve ark., 2007)
PEDOTT:TsO	Elektro- polimerizasyon yöntemi	-	62	4.0	
PEDOT:Cl_4	Elektro- polimerizasyon yöntemi	-	60	4.2	
Pt referans	-	-	65	4.3	
PEDOT	Elektro- polimerizasyon yöntemi	-	65	7.93	(Ahmad ve ark., 2010a)
Pt referans	-	-	73	8.71	
PEDOT	*in situ* polimerizasyon yöntemi	-	60	5.08	(Lee ve ark., 2010)
Pt referans	-	-	68	5.88	
PEDOT	Elektro- polimerizasyon yöntemi	-	69	7.9	(Trevisan ve ark., 2011)
PEDOT nano tüp	Elektro-biriktirme yöntemiyle FTO yüzeyine ZnO nano tel → ZnO yüzeyine elektro- polimerizasyon PEDOT → ZnO'i kaldırma işlemi	-	70	8.3	
Pt referans	-	-	71	8.5	
PEDOT nano fiber	Oksidatif polimerizasyon tekniği	2.71	~73	8.3	(Lee ve ark., 2012b)
Pt referans	-	2.94	~73	8.6	
PEDOT	Katı-hal polimerizasyon	18.4	69	4.9	(Chen ve ark., 2014a)
Pt referans	-	2.57	70	5.1	
PEDOT	Elektro- polimerizasyon yöntemi	-	63	3.93	(Lee ve ark., 2009)
PProDOT–Et_2	Elektro- polimerizasyon yöntemi	-	61	7.88	
Pt referans	-	-	63	7.77	
PProDOT	Farklı iyonik sıvı ortamlarında Elektro- polimerizasyon yöntemi	-	71	9.25	(Ahmad ve ark., 2010b)
Pt referans	-	-	77	9.69	

2.3. Grafen/polimer Nanokompozitlerle Hazırlanan Karşıt Elektrot Çalışmaları

Elektrokatalitik, iletkenlik, dayanım ve kararlılık özelliklerini arttırmak amacıyla grafen ile iletken polimerler birlikte kullanılarak nanokompozit malzemeler tasarlanmaktadır. Nanokompozit malzeme tasarımı sayesinde; i) grafenin geniş yüzey alanı üzerine mikro gözenekli polimerlerin oluşturulmasıyla çok sayıda aktif bölge yaratılarak triiyodürün indirgeme tepkimesi için yüksek bir elektrokatalitik aktiviteye ulaşılabilir, ii) grafenin FTO yüzeyine dağılmama sorunu, iletken polimerin uzun zincirleri sayesinde çözülerek homojen dağılımlı filmler üretilebilir, iii) grafenin alttaş yüzeyine zayıf bağlanma problemi, iletken polimerlerin yüzeye güçlü tutunma özelliği sayesinde giderilerek ara yüzey durumları iyileştirilebilir iv) iletken polimerin yönlendirilmiş yük-transfer geçitlerinin eksikliğinden kaynaklanan düşük iletkenlik, grafenin yapıya girmesiyle ekstra yük-transfer geçitleri oluşturularak yüksek iletkenlik sağlanabilir ve v) grafenin mükemmel termal kararlılığı ve mekanik özellikleri sayesinde nanokompozit yapının çevre şartlarına ve iyodüre karşı korozyon dayanımı arttırılabilir. Bu çerçevede yapılmış olan grafen/PEDOT iletken polimer nanokompozitlerin karşıt elektrot yapımında kullanımını içeren çalışmalar Çizelge 2.3'te verilmiştir. İlk grafen/PEDOT:PSS nanokompozit yapısının kataliz olarak kullanılmasını (Hong ve ark., 2008) çalışmışlardır. Yapmış oldukları çalışmada, PEDOT:PSS tek başına kataliz olarak kullanıldığında %2.3 dönüşüm verimi ve %28 FF değeri elde edilirken, PEDOT:PSS yapısına grafenin girmesiyle elektriksel iletkenlik artarak dönüşüm verimi %4.5'e ve FF değeri de %48 değerine yükselmiştir (Hong ve ark., 2008). Nikolakopoulou ve ark., (2013) yaptıkları bir başka çalışmada ise karşıt elektrot yapımında rGO tek başına kataliz olarak kullandıklarında BDGH'nin dönüşüm verimi %2 ve R_{ct} değeri 24.6 Ωcm^2 olurken, rGO ile beraber PEDOT polimerini kullandıklarında ise dönüşüm verimi %6.5'e yükselirken R_{ct} değeri 3.5 Ωcm^2'ye düşmüştür (Nikolakopoulou ve ark., 2013). Çizelge 2.3'te özetlenmiş olan diğer benzer çalışmalardan, elektro-katalitik aktivitenin iletkenlikle beraber iyileştirilmesi sonucunda karşıt elektrot/elektrolit ara yüzeyinde daha yüksek hızda yük transferi sağlanarak iç enerji kaybının azaltılabileceği dahası elektron rekombinasyon ihtimali düşürülerek J_{sc}'nin ve FF'nin arttırılmasıyla Pt'ye nazaran BDGH'nin daha yüksek bir dönüşüm verimine ulaşabileceği sonucu çıkartılabilir.

Çizelge 2.3. Grafen/PEDOT nanokompozitlerin BDGH'lerde karşıt elektrot malzemesi olarak kullanılmasını kapsayan çalışmalar

Karşıt Eelektrot Malzemesi	Sentez Yöntemi	R_{ct} (Ωcm^2)	FF (%)	η (%)	Ref.
PEDOT:PSS	Ticari	-	28	2.3	(Hong ve ark., 2008)
Grafen/PEDOT:PSS	Garfen ile PEDOT:PSS'i sonikatörle dağıtıma	-	48	4.5	
Pt referans	-	-	68	6.3	
PEDOT:PSS	*in situ* polimerizasyon yöntemi	-	52	4.47	(Yoo ve ark., 2014)
rGO/PEDOT:PSS	Grafen varlığında *in situ* polimerizasyon yöntemi	-	51	5.41	
PEDOT	*in situ* polimerizasyon yöntemi	-	58	5.62	(Lee ve ark., 2012b)
Grafen/PEDOT	CVD ile grafen → grafen üzerine *in situ* polimerizasyonla PEDOT	-	63	6.26	
Pt referans	-	-	70	6.68	
Grafen/PEDOT:PSS	Grafen varlığında elektro-polimerizasyon yöntemi	2.74	65	7.86	(Yue ve ark., 2013)
Pt referans	-	2.82	65	7.31	
PEDOT	Elektro- polimerizasyon yöntemi	-	69	4.81	(Nagarajan ve ark., 2013)
EFG/PEDOT	Sıcak presleme ile pullandırılmış grafit (EFG) → EFG üzerine elektro- polimerizasyon ile PEDOT	-	72	5.76	
Pt referans	-	-	63	4.49	
rGO	Grafitten Hummers ile GrO → termal indirgeme ile rGO	24.6	22	2.0	(Nikolakopoulou ve ark., 2013)
rGO/PEDOT	FTO/rGO üzerine elektro-polimerizasyonla PEDOT	3.5	58	6.5	
Pt referans	-	9.6	67	6.8	
PEDOT	Elektro- polimerizasyon yöntemi	-	64	5.9	(Ramasamy ve ark., 2015)
rGO/Ppy	Grafitten Hummers ile GrO → GrO varlığında *in situ* polimerizasyon GrO/Ppy → termal indirgemeyle rGO/Ppy	-	40	2.2	
rGO/Ppy/PEDOT	rGO/Ppy üzerine elektro-polimerizasyon PEDOT	-	55	7.1	
rGO	Grafitten kimyasal ayırma ile GrO $\xrightarrow[\text{kimyasal indirgeme}]{\text{hidrazin}}$ rGO	-	15	0.73	(Wan ve ark., 2015)
rGO/PEDOT:PSS	rGO varlığında in situ polimerizasyonla rGO/PEDOT:PSS	-	55	4.66	
Pt referans	-	-	69	5.94	
PEDOT	Elektro- polimerizasyon yöntemi	4.68	70	6.96	(Chen ve ark., 2015a)
Azot katkılı grafen (NGr)	Ticari	5.14	67	6.54	
NGr/PEDOT	FTO yüzeyine drop cast edilen				

	NGr yüzeyine elektro-polimerizasyonla PEDOT	2.86	72	8.30	
Pt referans	-	3.57	70	8.17	
Polythiophene (PTh)	Sıvı/sıvı arayüzeysel polimerizasyon	2.30	61	3.3	
rGO/PTh	Grafitten Hummers ile GrO $\xrightarrow[\text{kimyasal indirgeme}]{\text{hidrazin}}$ rGO → rGO varlığında sıvı/sıvı arayüzeysel polimerizasyonla rGO/PTh	1.25	63	4.8	(Bora ve ark., 2015)
Pt referans	-	0.85	74	5.1	

Tüm bu literatür ışığında, düşük R_{ct} değerlerine, yüksek yük transfer hızına, yüksek iletkenliğe, redoks elektroliti için yüksek elektrokatalitik aktiviteye ve güçlü mekanik özelliklere sahip etkin bir karşıt elektrot hazırlamak için grafen ile iletken polimerler birlikte kullanarak nanokompozit malzemeler üretmenin mümkün olduğu görülmektedir. Bu çalışmada, PEDOT polimerine göre daha üstün özelliklere sahip olan PProDOT–X polimerleri ile grafen ilk defa birlikte kullanılarak grafen/PProDOT–X nanokompozit malzemeler hazırlanmıştır. Grafen/PProDOT–X nanokompozitler BDGH'de ilk defa karşıt elektrot olarak kullanılarak Pt karşıt elektrotlu BDGH'lere nazaran düşük üretim maliyetli, çevre şartlarına karşı daha kararlı ve daha yüksek dönüşüm verimliliğine sahip BDGH'ler üretilmesi hedeflenmiştir. Üretilen nanokompozit malzemelerin elektriksel optiksel ve mekanik özellikleri üretim yöntemine ve kendisini oluşturan malzemelerin üretim metoduna oldukça bağlı olduğu yapılan literatür araştırmasından görülmektedir. Bu sayede, son yıllarda ivme kazanan grafen/iletken polimer temelli nanokompozit filmleri ve türevleri ile BDGH'lerde kullanımına yönelik yapılan bilimsel çalışmalara tez çıktıları ile ciddi katkı sağlanacaktır.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Tez Çalışmasında Kullanılan Malzemeler

Polimerlerin sentezinde çözücü olarak asetonitril (C_2H_3N), başlangıç malzemeleri olarak 3,4-propilendioksitiyofen (ProDOT), 3,4-(2′,2′-dietilpropilen)dioksitiyofen) (ProDOT-Et_2) ve 2,2-Dimetil-3,4-propilendioksitiyofen (ProDOT-Me_2) monomerleri ve yardımcı elektrolit olarak ise lityum perklorür ($LiClO_4^-$) kullanılmıştır. Kurutma işlemleri için azot (N_2) gazı kullanılmıştır. SLG yapısının biriktirilmesinde; yıkama işlemi için isopropilalkol ($(CH_3)_2CHOH$), aseton (CH_3COCH_3) ve de-iyonize su, elektroliz için bakır plaka (10*6*0.015 cm), bakır folyolar (10*1.5*0.0025 cm) ve elektrolit sıvısı, biriktirme prosesi için metan gazı (CH_4), hidrojen gazı (H_2) ve argon gazı (Ar) kullanılmıştır. Aktarım işlemi için foto-resist, amonyum peroksit disülfit ($(NH_4)_2S_2O_8$) ve aseton kullanılmıştır. Foto-anotları hazırlamak için titanyum (IV) oksit (TiO_2) tozu, absolute etanol (CH_3CH_2OH), titanyum tetra klorür ($TiCl_4$) ve Di-tetrabütilamonyum cis-bis(isotiyosiyanat)bis(2,2′-bipiridil-4,4′-dikarboksilat)rutenyum(II) (N719) duyarlaştırıcı boya kullanılmıştır. Referans BDGH'de kullanılan Pt kaşıt elektrot kloroplatinik asit (H_2PtCl_6) kullanılarak hazırlanmıştır. Redoks elektrolit sentezinde ise; 3-metoksipropiyonitril (C_4H_7NO), iyodür (I_2), lityum iyodür hidrat (H_2ILiO), 1-bütil-3-metilimidazolyum iyodür (BMIMI) ve 4-tert-bütilpiridin (TBI) kullanılmıştır. Alttaş olarak filmler için flor katkılı kalay oksit (FTO) kaplı cam ve çekme deneyleri için altın (Au) kaplı parafilm kullanılmıştır. Ayrıca SLG yapısının TEM analizleri için Ted Pella marka 300 mesh lacey karbon film kaplı bakır gridler kullanılmıştır.

3.2. Tezde Yapılan Çalışmalar

Tez çalışmasında yapılan deneyleri beş ana başlık altında özetleyebiliriz:

1. İletken polimerlerin elektro-polimerizasyon yöntemiyle sentezlenmesi

2. Tek tabakalı grafenin CVD yöntemi ile bakır folyolar üzerine biriktirilmesi ve farklı alttaşlar üzerine aktarımı

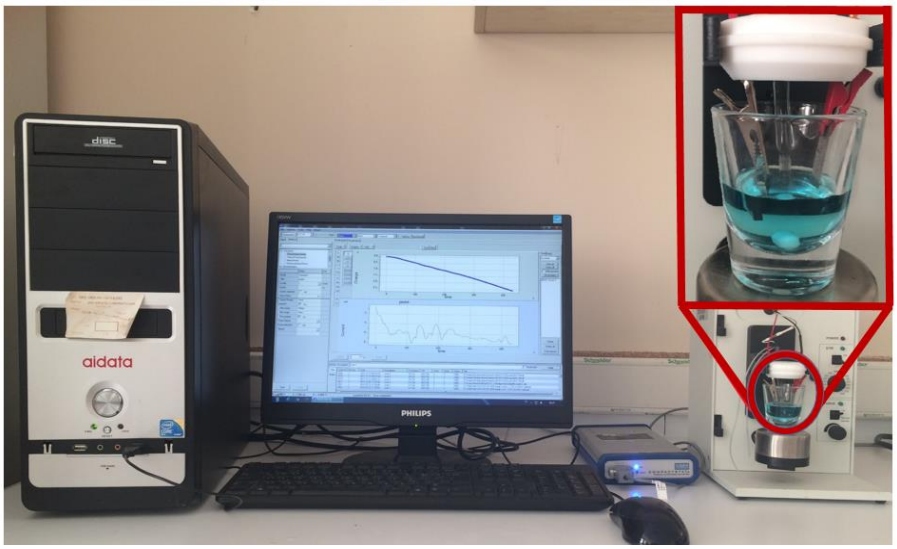
3. Nankompozitlerin üretimi; fiziksel ve mekaniksel özelliklerinin karakterize edilmesi

4. Karşıt elektrotların elektrokimyasal özelliklerinin incelenmesi

5. BDGH'lerin üretilmesi ve fotovoltaik özelliklerinin incelenmesi

3.2.1. İletken polimerlerin elektro-polimerizasyon yöntemiyle sentezlenmesi

Bu çalışmada, sahip olduğu üstünlüklerden dolayı PProDOT–X polimer esaslı filmler elektro-kimyasal yöntem ile doğrudan FTO alttaş yüzeyine polimerizasyon işlemi ile biriktirilmiştir. Elektro-polimerizasyon işlemi için Ivium CompactStat potensiyostat/galvanostat cihazı kullanılmıştır. PProDOT–X tabanlı karşıt elektrotları hazırlamak için; çalışma elektrodu olarak FTO alttaş, karşıt elektrot olarak Pt levha ve referans elektrot olarak ise Ag/AgCl olmak üzere 3 elektrotlu bir hücre kullanılmıştır (Şekil 3.1).



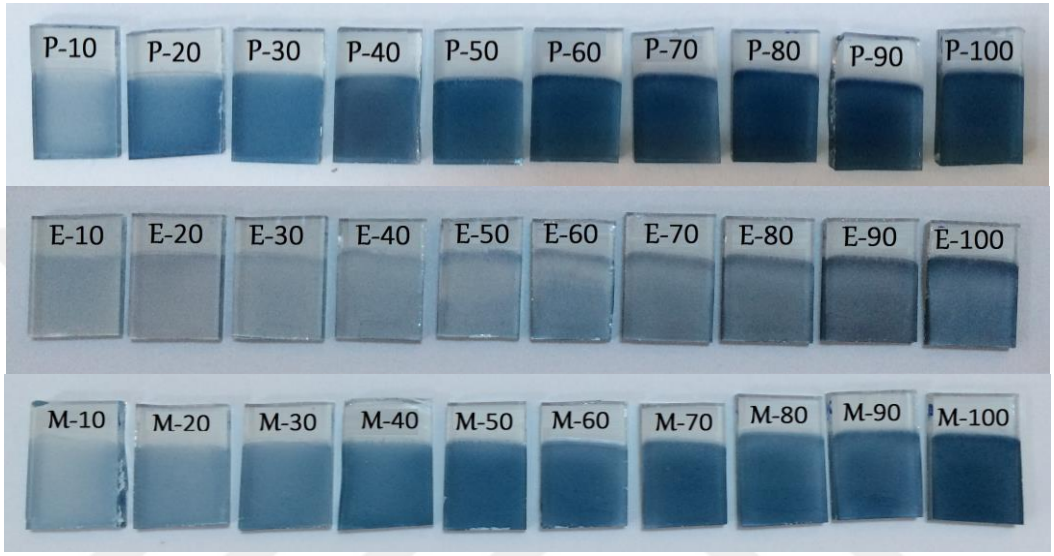
Şekil 3.1. Elektro-polimerizasyon işleminde kullanılan sistemin dijital fotoğrafı ve hücrenin yakından görünümü (iç resim)

- FTO alttaşların temizlenmesi: FTO alttaşlar önce deterjanlı su ile yıkanıp saf sudan geçirildikten sonra, deterjan kalıntılarını temizlemek için 10 dk aseton içerisinde bekletilmiştir. Hemen ardından, organik kirlilikleri gidermek amacıyla ultrasonik banyoda 5'er dakika sırasıyla, saf su ve etanol içerisinde temizleme işlemine maruz bırakılmıştır. Bu işlemlerden sonra, FTO alttaşlar saf suyla durulanıp azot gazı ile kurutulmuştur. Son olarak, FTO alttaşlar kullanılmadan hemen önce 15 dk ultraviyole (Uv) ozon cihazında bekletilmiştir. Deneysel süreçlerde kullanılan FTO alttaşların hepsine aynı temizleme prosedürü uygulanmıştır.

-**Elektro-polimerizasyon işlemi:** Elektro-polimerizasyon işlemi genelllikle, sabit potansiyel (potansiyostatik), sabit akım (galvanostatik) ve döngülü voltametri (Potansiyodinamik) yöntemleri kullanılarak yapılmaktadır. Bu yöntemlerden, potansiyodinamik yöntem, iletken polimer matrisinin düzensiz uzaysal zincirler oluşturmasına neden olabilir. Ayrıca, çözünmüş karşıt iyonlar, filmin yüklenmesi (charging) ve nötrleşmesi (discharging) üzerine büyümesi sırasında film içerisine sırasıyla girip çıkmasından dolayı elde edilen polimer filmi, polimerizasyonun sonunda yüklü ya da nötr halde olabilir. Yükseltgenme-indirgeme döngülerinde film içerisine giren ve çıkan bu karşı iyonlar, film hacminin sırasıyla periyodik olarak genişlemesine ve büzüşmesine neden olur. Bu etki, filmin şişmesi ve büzülmesinden kaynaklı film kusurlarına neden olmaktadır. Potansiyostatik veya galvanostatik polimerizasyon yöntemi ile hazırlanan iletken polimerler ise, düzenli, yüklenmiş ve bu yükün nötralizasyonu için karşıt iyonlarla doplanmış olmaktadır. Ancak, galvanostatik yöntemde iki elektrotlu sistem kullanılmasından dolayı potensiyel kontrolü sağlanamaz ve bu durum ortamda monomer dışında bulunan çözücü ve destek elektrolit gibi malzemelerin yükseltgenmesi sonucu istenmeyen ürünler oluşmasına neden olmaktadır. Ayrıca, ortamda oluşan ürünün daha ileri yükseltgenmesi ve indirgenmesi de mümkün olmaktadır. Bu yüzden, yüksek saflıkta, düzgün dağılımlı ve yüksek iletkenliğe sahip polimerler sentezleyebilmek ve polimerizasyon parametrelerini daha kolay kontrol edilebilmek için elektro-polimerizasyon işlemleri potansiyostatik (kronoamperiyometre) metodu ile yapılmıştır.

ProDOT, ProDOT–Et_2 ve ProDOT–Me_2 monomerleri ve yardımcı elektrolit olan $LiClO_4^-$ yükseltgenme potansiyelinde kararlı olan ve yüksek iyon iletkenliğine sahip asetonitril içerisinde çözülerek her bir monomer türevi için 10 mM çözeltiler hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltilerin indirgenme ve yükseltgenme potansiyellerini belirlemek amacı ile potansiyostat-galvansostat sistemi kullanılarak ±1.8 V potansiyel aralığında döngülü voltametri (CV) taraması yapılmıştır. Yapılan tarama sonucu, ProDOT'un yükseltgenme potansiyeli yaklaşık olarak 1.45 V, ProDOT–Et_2'un 1.55 V ve ProDOT-Me_2'nin 1.50 V olduğu tespit edilmiştir. Dolayısıyla, polimer filmlerin aynı koşul ve parametrelerde sentezlemek için polimerizasyon potansiyeli 1.55 V olarak belirlenmiştir. Elde edilen çözeltiler, potansiyostat/galvansostat sisteminde 1.55 V sabit gerilim uygulanıp kalınlık kontrolü için yük yoğunluğu baz alınarak FTO alttaş yüzeyine elektro-polimerizasyon yapılmıştır. Polimerizasyon işleminden hemen sonra filmler asetonitrille iki defa yıkanıp azot gazı ile kurutulmuştur. Karşıt elektrot

uygulamaları için polimer filmlerin optimum kalınlıklarını belirmek amacı ile elektro-polimerizasyon işlemi her bir polimer türevi için 10-100 mC/cm^2 yük aralğında 10 mC/cm^2 artışlarla yapılmıştır. Üretilen PProDOT–X polimer yapılı filmlerin dijital görüntüleri Şekil 3.2'te verilmiştir. Örneğin, PProDOT polimerinin 10 mC/cm^2 polimerizasyon yoğunluğuna sahip filmi P-10, PProDOT–Et_2'nin E-10 ve PProDOT–Me_2'nin ise M-10 şeklinde etiketlenmiştir.



Şekil 3.2. Farklı kalınlıklarda üretilen PProDOT–X polimerlerinin görüntüleri

3.2.2. Tek tabakalı grafenin CVD yöntemi ile bakır folyolar üzerine biriktirilmesi ve farklı alttaşlar üzerine aktarımı

Yüksek kalitede büyük alanlı SLG yapıları, Şekil 3.3'te gösterilen MTI marka OTF-1200X model bir CVD sistemi ile biriktirilmiştir. Grafenin büyüme mekanizması büyük oranda alttaş/kataliz malzemeye bağlıdır. Co ve Ni gibi yüksek oranda karbon çözünürlüğüne sahip metal filmler için CH_4 moleküllerinden ayrışan karbon atomları metal film içerisinde kolayca çözünür ve soğutma işlemi sırasında grafen olarak alttaş yüzeyine birikir. Çözünmüş karbon atomlarının miktarını kontrol etmek zor olduğundan dolayı metaller, homojen olmayan katman sayısına sahip düzensiz grafen filmlerin oluşmasına neden olur (Li ve ark., 2009). Düşük karbon çözünürlüğünden dolayı karbon atomlarının bakır metali içinde çözünmesi bastırılır ve grafitleşme sadece Cu yüzeyinde devam eder bu da SLG yapısının tercihli olarak büyümesine neden olur. Ayrıca, Cu folyo tamamen grafen tabakası ile kaplandıktan sonra CH_4'ün ayrışması kesilir; buna

"öz sınırlayıcı mekanizma" denir. Bu yüzden, SLG yapısının Cu folyo üzerine büyütülmesi uygun görülmüştür.

İlk olarak, 15 μm kalınlığındaki Cu folyaların yüzeylerindeki kırışıklıklar iki disk arasından geçirilerek düzeltilmiştir. Daha sonra, Cu folyolara temizleme işlemleri uygulanmıştır; Cu folyolar sırasıyla, önce asetonda, sonra de-iyonize suda ve son olarak ta izopropil alkolde (IPA), 15'er dk bekletilmiştir. Sonraki adımda, kataliz özelliğini pasifleştiren CuO ve buna benzer tabakaları gidermek için elektroliz ile parlatma işlemi gerçekleştirilmiştir. Elektroliz işlemi, asidik sıvı elektrolit ve kalın bir Cu plaka (katot) ve Cu folyoları (anot) içeren bir hücre içerisinde gerçekleştirilmiştir. Elektroliz işlemi her bir folyo için 1 dk boyunca ve 2 amper akım uygulanarak yapılmıştır. Elektroliz işleminden sonra, elektroliz sıvısının ve bakır iyonu kalıntılarını gidermek için bakır folyolara ilk yapılan temizleme prosedürü uygulanarak akabininde N_2 gaz akışı ile kurutulmuştur. Hazırlanan Cu folyolar 1.5*1.5 cm^2 ebatlarında kenar deformasyonlarını engellemek amacı ile çok keskin bir kesici ile kesilmiştir. Böylece, Cu folyolar biriktirme işlemi için hazır hale getirilmştir. CVD cihazının reaktör sıcaklığı, çalışma basıncı, gaz akışlarının hızı ve oranı gibi parametreler değiştirilerek istenilen özelliklere sahip SLG üretimi için optimizasyon çalışması yapılmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda, Cu folyoların 1000 ^{0}C'de (sıcaklık artış hızı 15 ^{0}C/dk) H_2 ve Ar gaz karışımı atmosferi altında 25 dk tavlanması, basınç değerinin 60 Torr olması, CH_4:H_2 gaz oranının 1:4 olması ve proses süresinin ise 10 dk olması grafen filminin tek tabaka ve yüksek kalitede birikmesi için uygun olduğu belirlenmiştir.

Hazırlanan Cu folyolar, CVD tüpüne dikkatlice yerleştirilip kapatıldıktan sonra mekanik vakum pompası yardımı ile basınç 100 mTorr'a düşürülerek ortam oksijenden arındırılmıştır. Daha sonra 100 sccm Ar ve 50 sccm H_2 gazlarının akışı başlatılmış ve bu esnada basıncın 20 Torr'da sabitlenmesi sağlanmıştır. Bu basınç değerinin ısıtma, büyütme ve soğutma aşamalarında da sabit kalmasına özen gösterilmiştir. Fırının sıcaklığı proses (biriktirme işlemi) sıcaklığı olarak belirlenen 950^{0}C'ye 45 dk sürede çıkartılmıştır. Grafen biriktirme işlemine geçilmeden önce bakır folyolar proses sıcaklığından daha büyük bir sıcaklıkta (1000 ^{0}C) 25 dk bekletilerek tavlama işlemi yapılmıştır. Bu tavlama işlemi bakır tanelerinin oluşmasını ve büyümesini sağlamak amacı ile yapılmıştır. Yapılan işlemler esnasında ortamdan (kuvars tüp) Ar ve H_2 gazı geçirilmiştir. Daha sonra, fırın 950^{0}C olan proses sıcaklığına düşürüldükten sonra biriktirme işlemine geçilmiştir. Biriktirme aşamasında Ar gazı kapatılarak H_2 gazı 400

sccm akış hızı oranına çıkartılmıştır. Basıncın sabitlenmesi için bir kaç dakika bekledikten sonra CH_4 gazı 100 sccm oranında açılarak 10 dk süreyle geçişi sağlanmıştır. Bu sürenin sonunda CH_4 gazı kapatılarak H_2 gazının akış oranı 50 sccm'e düşürülmüştür. Son olarak, Ar gazı açılarak 100 sccm oranında akması sağlanmıştır. Grafen büyütme işleminden sonra CVD tüpü 50 ^{0}C/dk oranıyla soğumaya bırakılmıştır. Soğumadan sonra H_2 gazının akış oranı yavaş yavaş azaltılarak sıfır değerine düşmesi sağlanmıştır. Vakum pompası kapatılarak Ar gazının akış oranı yavaş yavaş arttırılmış ve kuvars tüp içerisinde atmosfer basıncı olan 750 Torr basınç değeri oluşturulmuştur. Son olarak, kuvars tüp açılarak SLG kaplı bakır folyolar alınmıştır. Bu şekilde SLG yapıları elde edilmiş olmaktadır.

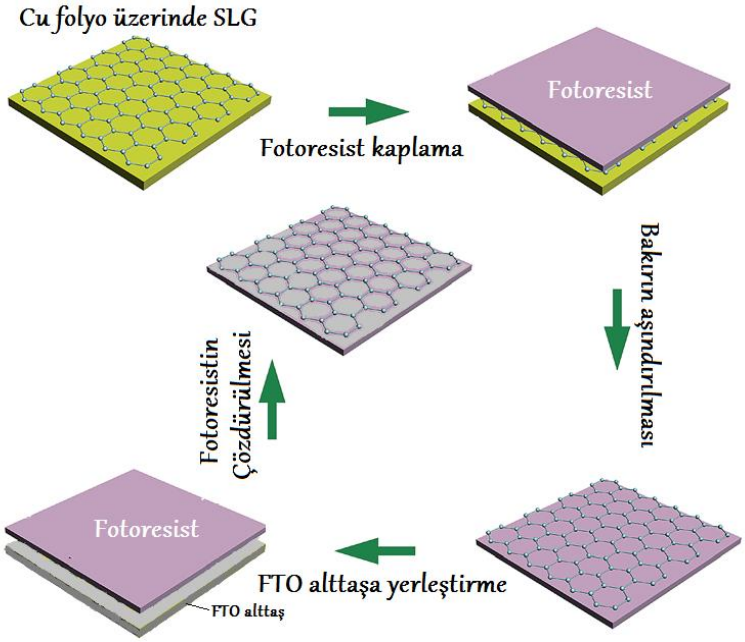


Şekil 3.3. SLG yapısının biriktirildiği CVD cihazının görüntüsü

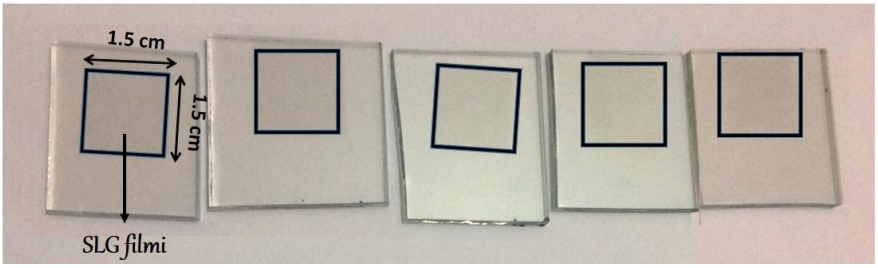
3.2.2.1. SLG filminin FTO alttaşlara aktarımı

Bakır üzerine tek tabaka halinde üretilen grafenin istenilen yüzeye başarılı bir şekilde transfer edilmesi yapılacak uygulama için büyük bir önem arz etmektedir. Bu çalışmada, bakır plaka yüzeyinde bulunan SLG yapısı Şekil 3.4'te gösterilen aşamalar izlenerek FTO alttaş yüzeylerine transfer edilmiştir. Genellikle literatürde aktarım işlemi için kullanılan Poly(methyl methacrylate) (PMMA) polimeri yerine ışık altında ve düşük sıcaklıklarda hızlı donma kabiliyetine sahip, damlatma-kaplama tekniğine uygun ve kalıntı bırakmayan foto-resist malzemesi kullanılmıştır. İlk olarak, sıvı formda olan foto-resist çözeltisi kalın bir film oluşturacak şekilde Cu/SLG yüzeyine damlatıldı

ve numuneler, 60^0C'de 12 saat bekletilmiştir. Kurutma işleminden sonra örnekler, bakır folyoları çözdürüp grafen tabakasından ayırmak için numuneler 0.1 M de-iyonize su ile hazırlanmış amonyum peroksidisülfat çözeltisinde yüzdürülmüştür. Bu sayede grafen tabakaları bakır plakadan ayırıp foto-resist polimerine aktarılmış olur. Daha sonra, numuneler amonyum peroksit disülfat çözeltisinden alınarak de-iyonize su dolu bir petri kabına taşınarak temizlenmiştir. Örnekler, SLG kaplı yüzey üste gelecek şekilde de-iyonize sudan alınarak N_2 gazı ile çok yavaş bir akışla kurutulup, SLG yüzeyi FTO alttaş (2*2 cm^2 boyutlu) yüzeyine gelecek şeklide dikkatlice yerleştirilerek, SLG yapısının FTO yüzeyine tam olarak yerleşmesi ve tutunması için 50 ^{0}C'deki bir sıcak yüzey üzerinde 30 sn bekletilmiştir. Elde edilen foto-resist/SLG yapısının FTO yüzeyine tam olarak oturduğu/tutunduğundan emin olunduktan sonra, yapı sıcak yüzey üzerinden alınarak soğumaya bırakılmıştır. Foto-resist polimerinin çözülmesi yani SLG yapısında ayrılması için soğuyan numuneler aseton dolu bir petri kabına koyularak yeterli bir süre beklendikten sonra numuneler alınarak önce asetonla yıkanıp daha sonra IPA ile yıkanmıştır ve N_2 ile çok yavaş bir akışla kurutulmuştur. Böylece bakır folyolar üzerine biriktirilen grafen, Şekil 3.5'te gösterildiği FTO alttaş yüzeylerine aktarım işlemi gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, aktarımın başarısını belirlemek için FTO alttaş üzerindeki grafen tabakası yine karakterize edilmiştir.



Şekil 3.4. Bakır plakalar üzerindeki SLG yapılarının FTO alttaşlara aktarımı için izelenen prosesin şematik gösterimi



Şekil 3.5. FTO alttaşlar üzerine aktarılan SLG filmlerinin dijital fotoğrafı

3.2.3. Nankompozitlerin üretimi; fiziksel ve mekaniksel özelliklerinin belirlenmesi

Nanokompozit filmler, yerinde polimerizasyon yöntemi ile sentezlenmiştir. Kısım 3.2.2'de üretilen FTO/SLG (Şekil 3.5) yapıları kullanılarak ve yine kısım 3.2.1'de anlatılan elektro- polimerizasyon yöntemi ile üretilmiştir. Farklı olarak, FTO üzerine aktarılan SLG yapıları 3 elektrotlu sistemde çalışma elektrotu olarak kullanılmıştır. Elektro-polimerizasyon işlemi sırasında hücreden geçen akım değeri, FTO/PProDOT–X'i polimerleştirirken geçen akımdan daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Bu da, SLG yapısının iletkenliği arttırarak polimerizasyon kinetiklerini iyileştirdiğini göstermektedir. Nanokompozit filmler, polimerizasyon yük yoğunluğu 50 mC/cm^2 olacak şekilde hazırlanmıştır. Örnek olarak, FTO/SLG/PProDOT yapılı numune SLG/P-50, FTO/SLG/PProDOT–Et_2 SLG/E-50 ve FTO/SLG/PProDOT–Me_2 SLG/M-50 olarak kodlanmıştır. Ayrıca, referans BDGH için platin karşıt elektrot hazırlanmıştır. Pt karşıt elektrot, 0.01 M H_2PtCl_6 metanol içerisinde çözdürüldükten sonra FTO alttaş yüzeyine döndürerek kaplama tekniği ile hazırlanmıştır. Döndürme işemi, Holmarc Spin Coating kaplama ünitesi ile 2000 rpm'de olmak üzere istenilen film kalınlığına ulaşmak için 12 defa tekrar edilmiştir. Daha sonra hazırlanan Pt elektrotlar 450 ^{0}C'de 45 dk boyunca kül fırınında atmosfer ortamında tavlanmıştır.

Sentezlenen tüm filmlerin dalga boyuna karşılık geçirgenlik eğrileri, Shimadzu marka 3600 Uv-Vis-NIR model spektrofotometre cihazı kullanılarak 300-800 nm arasında ölçülmüştür. Cam/FTO/SLG ve Cam/FTO/Pt yapılarının dalgaboyuna karşılık geçirgenlik ölçümü alınırken Cam/FTO'ya göre referans, Cam/FTO/SLG/PProDOT–X nanokompozit için Cam/FTO/SLG yapısı referans alınmıştır.

Sentezlenen PProDOT–X polimer filmlerin parmak izi ve foknsiyonel gruplar özelliklerini belirlemek için Fourier dönüşüm kızılötesi (FTIR) spektroskopisi

spektrumları, Bruker vertex 70 marka bir cihaz kullanılarak ince film modülü ile 2500-400 cm^{-1} arasında kaydedilmiştir.

Polimer ve nanokompozit filmlerin elektriksel iletkenliğini belirleyebilmek için Keithley 2050 marka model dört nokta tekniği bir sistem ile oda koşullarında akım (I)-gerilim (V) eğrileri ölçülmüştür. I-V eğrileri -1.8-1.8 V aralığında taranmıştır. Elde edilen I-V eğrileri kullanılarak iletkenlik değerleri hesaplanmıştır.

FTO alttaş yüzeyinde bulunan polimer filmlerin ve SLG yapısının X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) analizleri, Thermo Scientific K-Alpha X-ray Fotoelektron Spektrometre marka model bir cihazla yapılmıştır. SLG yapısının genel spektrumu 0-700 eV arasında ve karbon elementinin yüksek çözünürlüklü spektrumu ise 250-320 eV arasında elde edilmiştir. Polimer filmlerin genel spektrumu 0-600 eV, sülfür, oksijen ve karbon elementleri için yüksek çözünürlüklü spektrumları sırasıyla, 156-170, 520-544 ve 283-293 eV aralıklarında taranmıştır.

Üretilen polimer ve nanokompozit filmlerin mekanik özellikleri hakkında bilgi veren yük (P)-derinlik (h) eğrileri, Hysitron TI 950 TriboIndenter marka model bir cihaz kullanılarak test edilmiştir. P-h eğrileri, piramit geometrisine Berkovich tipi bir çentikleyici uc kullanılarak numune yüzeylerine 200 nm kadar batırılıp geri çekilerek elde edilmiştir. Kaydedilen eğriler kullanılarak elastisite modülü (E) ve sertlik (H) değerleri, plastik ve elastik deformasyon bölgeleri hesaplanmıştır.

Sentezlenen polimer ve nanokompozit filmlerin mekanik özellikleri ayrıca geleneksel çekme deneyi yapılarak ta çalışılmıştır. Filmler, elektro-polimerizasyon yöntemi ile alttaş olmaksızın elde edilemediğinden dolayı polimer ve nanokompozit filmler, aşırı sünek bir malzeme üzerine büyütülmüştür. Bunun için yumuşak hidrokarbon film (Parafilm M®, 127 μm kalınlık), sünek alttaş olarak kullanılmıştır. Elektro- polimerizasyon prosesi ile polimerlerin kaplanabilmesi için gerekli olan elektriksel iletkenliği sağlyabilmek amacı ile parafilm üzerine saçtırma (sputtering) yöntemi ile ultra ince (30 nm) altın kaplama yapılmıştır. Polimer filmler, kısım 3.2.1'de anlatıldığı gibi üç elektrotlu hücrede parafilm/Au yapısının yüzeyine elektro-polimerizasyon ile sentezlenmiştir. Nanokompozit ince filmler ise, kısım 3.2.2.1'de alntılan SLG aktarım işlemi ile parafilm/Au yapıları üzerine aktarılıp daha sonra oluşan bu yapı üzrine elektro- polimerizasyon yapılmıştır. Elde edilen parafilm/Au/PProDOT–X polimer filmleri ve parafilm/Au/SLG/PProDOT–X nanokompozit filmleri 7mm genişliğinde bistüri yardımı ile kesilmiştir. Hazırlanan numuneler, Shimadzu marka cihazın 10 N'luk yük hücresine bağlanarak 0.02 mm/sn hızla oda koşullarında (25 ^{0}C)

%300 çekilmiştir. Filmlerdeki çatlak başlangıcı ve çatlak genişliği, uzama miktarını belirlemek için ölçüm boyunca video kaydı yapılmıştır.

Bakır folyo üzerine biriktirilen ve FTO alttaş üzerine aktarılan SLG yapısının ve polimer filmlerin yapısını belirlemek için Konfokal Renishaw–INVI Reflex marka-model Raman cihazı ile ile 532 nm dalga boylu lazer kaynağı ile uyarılarak, SLG için 1000-3000 cm^{-1} ve PProDOT–X polimer filmleri için 2000-4000 cm^{-1} arasında tarama yapılmıştır.

Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) cihazında incelecek numunenin 100 nm'den daha ince ve elektron geçirgenliği özelliğinin olması gerekmektedir. Bu yüzden, SLG'nin yapısal analizlerinin TEM cihazında yapılabilmesi için Cu folyo üzerindeki SLG yapısı Ted Pella marka 300 mesh lacey karbon film kaplı bakır gridler üzerine kısım 3.2.2.1'de anlatılan prosedüre göre aktarılmıştır. SLG kaplı gridlerin yapısal analizi ve seçili alanda elektron kırınım desenleri (SAED) Jem Jeol 2100F marka bir cihazla incelenmiştir.

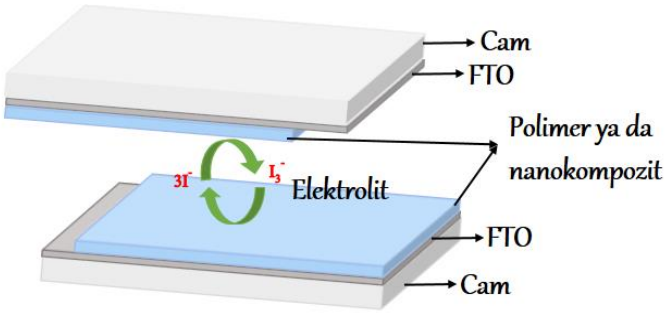
Kalınlığın ve SLG yapısının film morfolojisi ve büyüme dinamikleri hakkında bilgi toplamak için kalınlığa bağlı polimer filmlerin ve nankompozit filmlerin taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri, Quanta FEG 450 marka model bir SEM cihazı ile 100 kV hızlandırma potansiyeli ile 20 000X büyütme yapılarak alınmıştır.

Kalınlığa bağlı polimer filmlerin ve nankompozit filmlerin yüzey morfolojisi ayrıca atomik kuvvet mikroskobu (AFM) yardımı ile analiz edilmiştir. Filmlerin yüzeyleri birçok avantajından dolayı Nanomagnetic Instrument marka model bir cihazla "Tapping Mode" yöntemi ile 5x5 μm^2 kare boyutlu alanlarda ve 3 μm/sn hızlarla taranmıştır.

3.2.4. Karşıt elektrotların elektrokimyasal özelliklerinin incelenmesi

Karşıt elektrotların redoks elektrolitini indirgeme kabiliyetini karakterize etmek için; 0.1 M $LiClO_4^-$, 0.1 M redoks elektrolit (BDGH'de kullanılan) ve asetonitrilden oluşan bir sıvı ortam oluşurularak Pt levha karşıt elektrot, PProDOT–X ya da SLG/PProDOT–X ya da Pt filmler çalışma elektrotu ve Ag/AgCl referans elektrotu olmak üzere 3 elektrotlu Ivium CompactStat cihazı yardımı ile döngülü voltametri ölçümleri -0.4-1.2 V arasında alınmıştır. Ayrıca, karşıt elektrotların elektrokimyasal kararlılıklarını test etmek için aynı sistemde 150 döngülü CV analizleri de yapılmıştır.

Karşıt elektrotların arayüzeyleri arasındaki yük transfer kinetiklerini analiz etmek için; Şekil 3.6'da gösterilen sadece karşıt elektrotlar ve redoks elektrolitten (BDGH'de kullanılan) oluşan simetrik hücreler hazırlanmıştır. Oluşturulan simetrik hücrelerin elektrokimyasal empedans spektroskopileri (EIS) 100 kHz-100 Hz arasında 10 mV ac genlik ile yine Ivium CompactStat cihazı ile elektrotla ölçülmüştür. Aynı simetrik hücreler kullanılarak Tafel polirazsyon ölçümleri -1.0 V-1.0V arasında 50 mVs^{-1} tarama hızında P-50, SLG/P, E-50, SLG/E-50, M-50, SLG/M-50 ve Pt için gerçekleştirilmiştir.



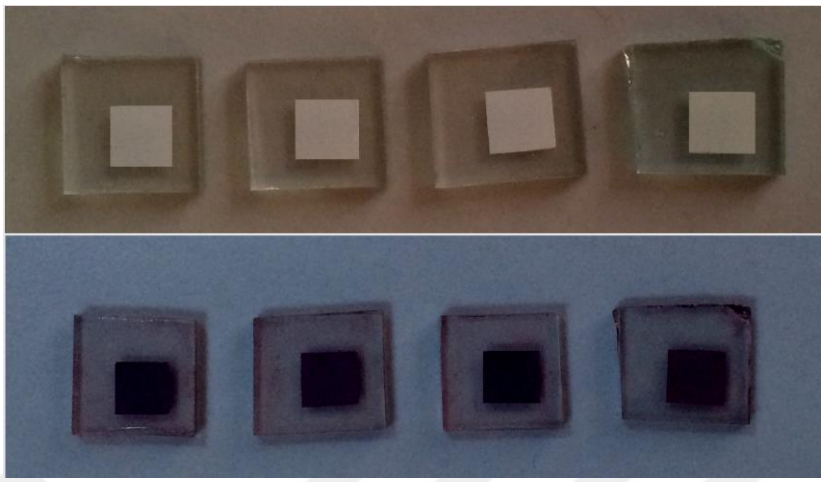
Şekil 3.6. Karşıt elektrotlarla hazırlanan simetrik hücreler

3.2.5. BDGH'lerin üretilmesi ve fotovoltaik özelliklerinin incelenmesi

-Foto-anotlatların hazırlanması

TiO_2 temelli foto anotları hazırlamak üzere, $(0.8x0.8)cm^2$ alan oluşturmak için Scotch 3M yapışkan bant uygun bir şekilde FTO'nun iletken yüzüne yapıştırılmıştır. Bunun yapılmasındaki amaç sinterlenmemiş olan TiO_2'nin kalınlık ve alanının bütün örnekler için aynı olmasını sağlamaktır. 1g Ti Nanoxide T20 tozunu jel formda elde etmek için uygun miktarda etanolle 30 dk karıştırıldıktan sonra FTO yüzeyinde oluşturulan alana dökülerek screen printing yöntemiyle bir cam oklava yardımı ile homojen bir şekilde dağıtılmıştır. Bantlar çıkarıldıktan sonra, üretilen filmlere, aniden sıcaklık yükselmesinden meydana gelebilecek çatlakları önlemek amacıyla sırasıyla 150^0C 5 dk, 250^0C 10 dk, 350^0C 15 dk ve 450^0C 30 dk art arda tavlama işlemi yapılmıştır. Hazırlanan TiO_2 elektrotları duyarlaştırmak için Rutenyum bazlı N719 boya 1:5 (ağırlık/hacim) oranında etanol içerisinde çözülmüştür. Boyanın TiO_2 elektrotlara difüze olup TiO_2'nin moleküllerine tutunması için boya çözeltisi 60^0C'ye kadar ısıtılıp ve FTO yüzeylere kaplanan TiO_2 filmler yukarı gelecek şekilde boya çözeltisinin

içerisinde 18 saat karanlık bir ortamda bekletilmiştir. Böylece BDGH'lerin foto-anot kısımları hazırlanmıştır (Şekil 3.8).



Şekil 3.8. Hazırlanan anot (üstteki) ve foto-anotların (alttaki) dijital resimleri

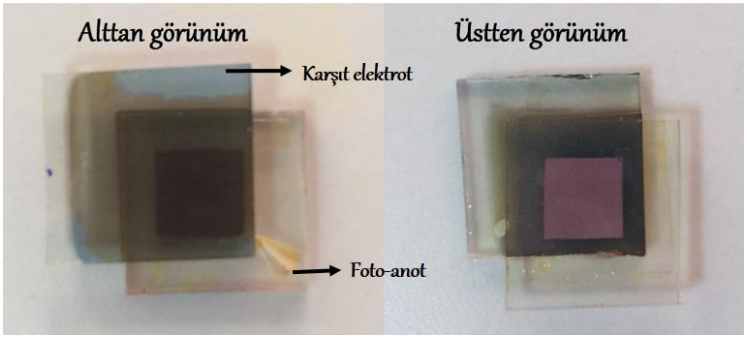
- Elektrolitin sentezlenmesi

Elektron döngüsünün gerçekleşebilmesi için gerekli olan redoks tepkimesinin gerçekleştiği sıvı elektrolit (I_3^- / I^- çfiti) 0,01 M iyot, 0,6 M 1-bütil-3-metilimidazoyum iyodür, 0,1 M 4-tert-bütilpiridin ve 0,1 M lityum iyodür hidrat 3-metoksipropiyonitril çözücüsü içerisinde çözdürüldükten sonra 2 saat manyetik karıştırıcıya maruz bırakılmıştır. Hazırlanan sıvı elektrolit çözeltisinin bozunmasını önlemek için elektrolit sıvısı koyu renkli bir cam şişe içerisinde muhafaza edilmiştir.

- BDGH'lerin birleştirilmesi

BDGH'ler, FTO/TiO_2/boyar madde'den oluşan foto-anotlar ile daha önce hazırlanan Pt ya da FTO/PProDOT–X ya da FTO/SLG/PProDOT–X karşıt elektrotları aralarında sıvı elektrolit bulunan sandviç biçiminde üst üste konularak oluşturulmuştur. Karşıt elektrot ile çalışma elektrotunun direkt temasını engelleyen yalıtkan bir madde (surlyn 0.64 cm^2 alan 60 μ kalınlık) kullanılmıştır. BDGH, boyar madde ile kataliz malzemesinin üst üste gelecek şekilde ve her iki tabakanın sadece FTO kaplı kısımları dışarıda kalacak şekilde yapıştırılmıştır. Yapıştırma esnasında sıvı elektroliti enjekte edecek kadar küçük bir yer yapıştırılmadan bırakılmış ve bu noktadan sıvı elektrolit bu

iki tabaka arasına enjekte edilerek BDGH'ler üretilmiştir. Bu sayede BDGH'ler fotovoltaik karakterizasyon için hazır hale getirilmiştir (Şekil 3.9).



Şekil 3.9. Üretilen BDGH'lerin dijital fotoğrafı

Üretilen BDGH'lerin akım yoğunluğu (J)-potansiyel (V) eğrileri aynı koşullarda olmak üzere, OAI Class AAA güneş simülasyonuna (1000 W/m^2, AM 1.5G) sahip Keithley 4200 yarıiletken karakterizasyon sistemi kullanılarak 0-0.8 V arasında ve 0.01 V adımlarla kaydedilmiştir. J-V eğrilerinden BDGH'lerin kısa devre akım yoğunluğu (J_{sc}), açık devre gerilimi (V_{oc}), dolum faktörü (FF) ve dönüşüm verimlilikleri (η) belirlenmiştir. BDGH'lerin gelen fotonu akıma çevirme (IPCE) verimlilikleri, 75 W xenon ark lambaya sahip Enlitech QE-R marka kuantum verimliliği karakterizasyon sistemi ile 300-800 nm arasında taranmıştır. IPCE'ye karşı dalgaboyu profillerinden BDGH'lerin görünür bölgedeki maksimum harici kuantum verimlilikleri elde edilmiştir. BDGH'lerin çoklu başlat/durdur döngüleri elektro-polimerizasyon işleminde kullanılan Ivium CompactStat cihazı ile OAI Class AAA güneş simülasyonu birlikte kullanılarak 10 sn aralıklarla ışık açılıp kapatılarak kaydedilmiştir. Ayrıca, BDGH'lerin sürekli ışık altındaki zamana bağlı J_{sc} kararlılık ölçümleri de aynı kombinasyon cihazlarla alınmıştır.

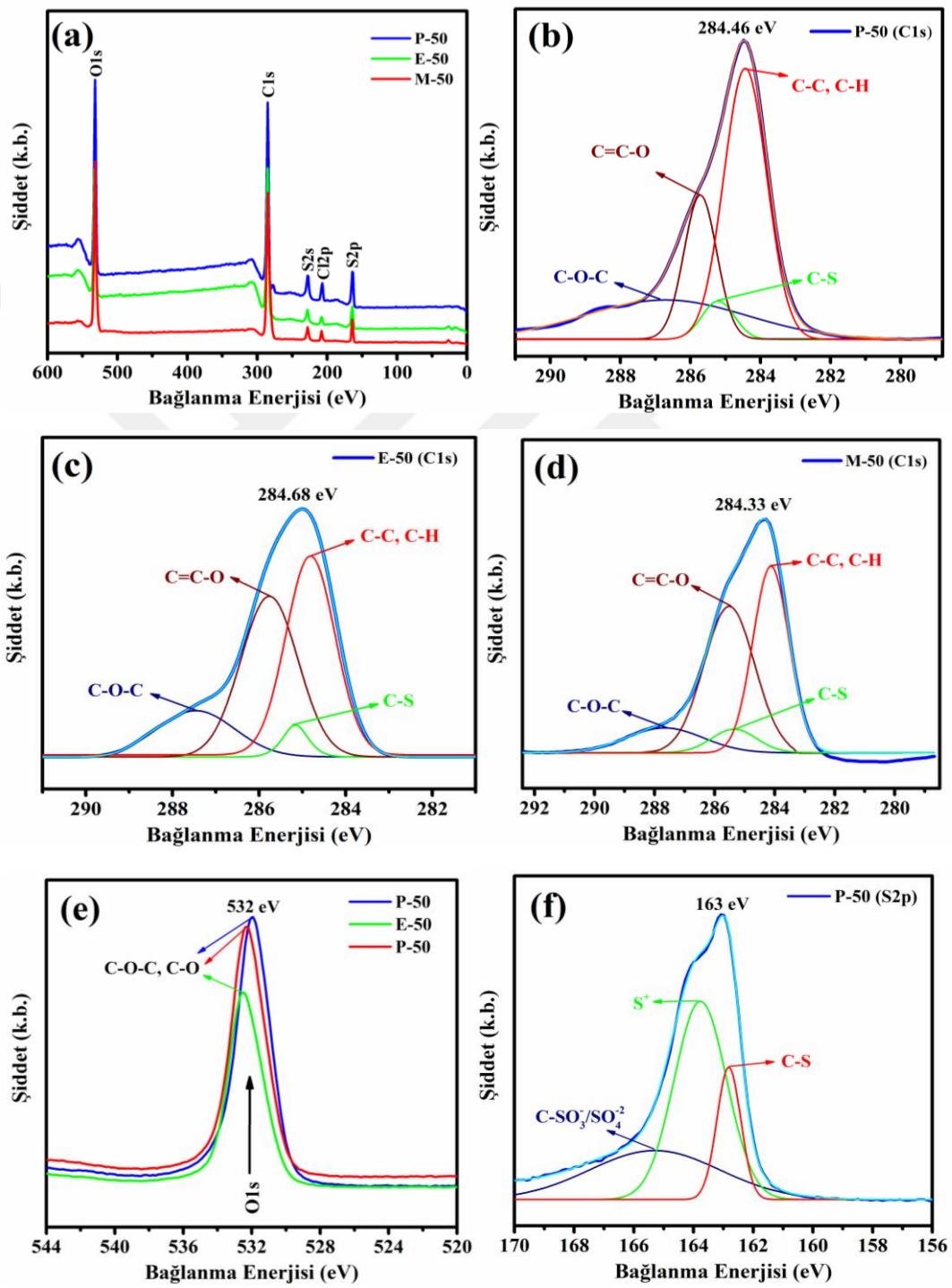
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

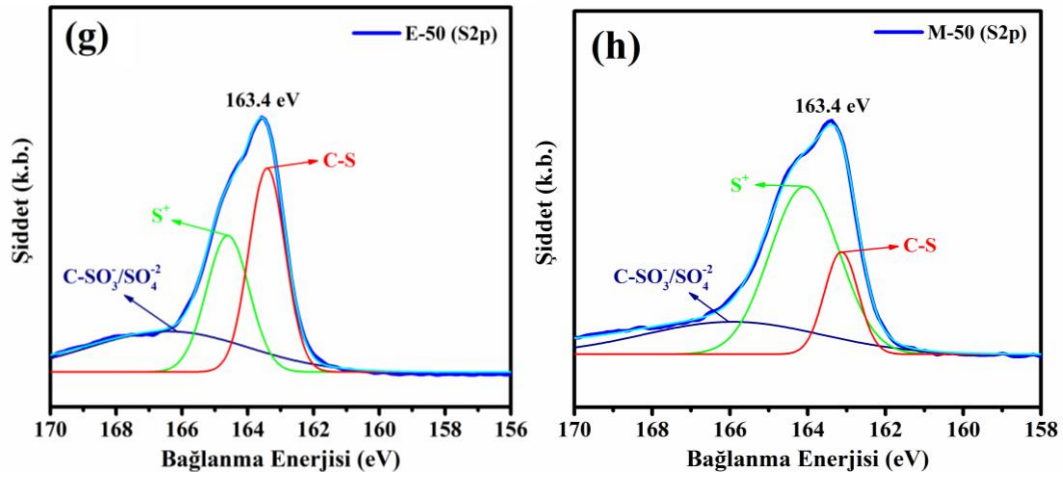
4.1. Polimer Filmlerin Kalınlık Optimizasyonu

4.1.1. PProDOT–X polimerlerinin kimyasal ve yapısal analizleri

PProDOT–X polimerlerinin kimyasal yapılarını karakterize etmek için X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) deneyi gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.1 PProDOT–X polimerlerinin genel spektrumlarını, C(1s), S(2p) ve O(1s) spektrumlarını göstermektedir. Şekil 4.1(a)'da görüldüğü üzere, elektro-polimerizasyon işleminde kullanılan $LiClO_4^-$ destek elektrolitten gelen klor (Cl) elementine ait pik değeri 208 eV'dir. Bu da, her üç polimer türevinin Cl elementi ile katkılandığını göstermektedir (Spanninga ve ark., 2009; Taouil ve ark., 2011). Ancak, P-50 polimerindeki Cl piki diğer iki polimere göre daha şiddetli olmasından dolayı katkı seviyesinin diğerlerine göre en yüksek olduğu söylenebilir. Genel olarak, polimerlerin C(1s) pikleri 285 eV'ye, O(1s) pikleri 532 eV'ye ve S(2p) pikleri 163 eV'ye yakın olduğu görülmektedir. Şekil 4.1 (b), (c) ve (d) sırasıyla P-50, E-50 ve M-50 polimerlerinin dekonvolüsyon edilmiş karbon spektrumlarını göstermektedir. Karbonun dekonvolüsyon edilmiş spektrumları dört farklı karbon bağı olduğunu ortaya koymaktadır. P-50, E-50 ve M-50 polimerleri sırasıyla, 284.43, 284.81 ve 284.11 eV bağlanma enerjilerinde $C-C/C-H$ bağlarını, 286.6, 287.42 ve 287.53 eV enerji seviyelerinde $C-O-C$ bağlarını, 285.74, 285.76, ve 285.49 eV pik değerlerinde $C=C-O$ karbon bağlarını ve 285.2, 285 ve 285.3 eV bağlanma enerjilerinde $C-S$ bağlarını içerdiği görülmektedir. Elde edilen bu değerler, daha önce PEDOT için rapor edilen değerlerle uyum içerisindedir (Mao ve ark., 2010; Sikder, 2017). Diğer taraftan, Şekil 4.1(e)'de polimerlerin oksijen bağlarını içeren spektrumlar sergilenmiştir. Bu piklerin şekillerinde bir kayma/eğilme ya da dallanma olmadığından dolayı herhangi bir dekonvolüsyon işlemi uygulanmamıştır. Oksijen elementini içeren bağlar P-50, E-50 ve M-50 polimerleri için yaklaşık olarak 532 eV bağlanma enerjisiyle $C-O-C$ *ve* $C-O$ şeklinde olduğu görülmektedir (Spanninga ve ark., 2009). Dahası, Şekil 4.1(f), (g) ve (h)'de gösterilen S(2p) spektrumlarının ana pikleri yaklaşık olarak 163 eV değerinde konumlanmıştır. Sülfürün dekonvolüsyon işlemi uygulanmış spektrumları, her bir polimerin üç farklı sülfür bağı olduğunu göstermektedir. Bu bağlar, P-50, E-50 ve M-50 polimerleri için sırasıyla, 162.8, 163.4 ve 163.1 eV bağlanma enerjilerinde $C-S$ bağlarına, 163.7, 164.6 ve 164.1 eV

enerjilerinde katyonik S^+ ve 165.3, 166.2 ve 166 eV'de görülen pikler $C-SO_3^- / SO_4^{-2}$ bağlarına atfedilebilir (Jonsson ve ark., 2003a; Jonsson ve ark., 2003b). XPS sonuçları PProDOT–X polimerlerin elektro-polimerizasyon yöntemi ile başarılı bir şekilde sentezlendiğini göstermektedir.





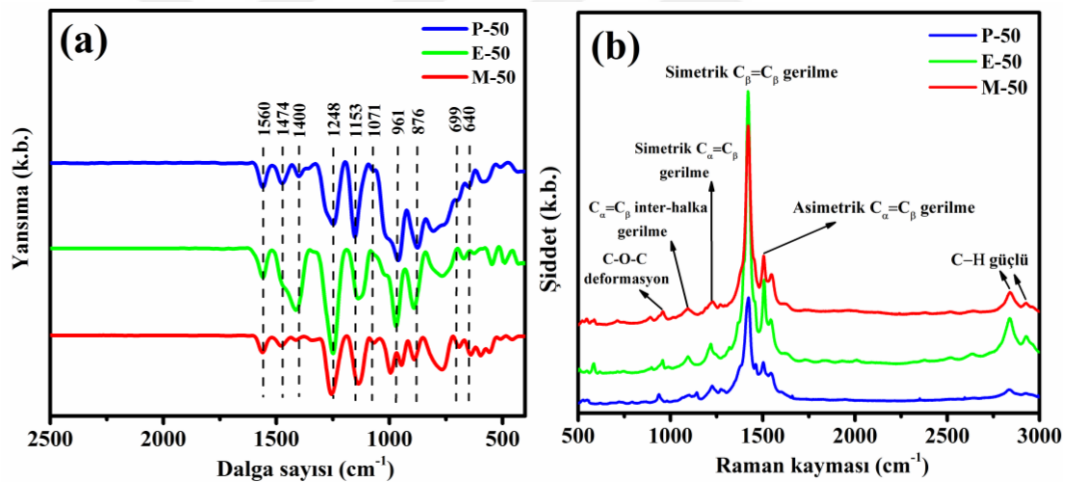
Şekil 4.1. (a) PProDOT–X polimerlerinin genel XPS haritaları, **(b)** P-150, **(c)** E-50 ve **(d)** M-150 polimerlerinin C1s orbitallerinin spektrumları, **(e)** PProDOT–X polimerlerinin O1s orbital spektrumları ve **(f)** P-150, **(g)** E-50 ve **(h)** M-50 polimerlerinin S2p orbitallerine ait spektrum haritaları

Fourier dönüşümü kızılötesi ölçümü (FT-IR) malzemelerin içerdiği bağ yapılarının ve muhtemel bağ gruplarının incelenmesinde kullanılan etkin bir yöntemdir. PProDOT–X polimerlerinin kimyasal yapılarını belirlemek amacı ile FT-IR spektrumları ölçülmüştür. Elde edilen reflektansa karşı dalgasayısı FT-IR spektrumları Şekil 4.2(a)'da sergilenmektedir. Spektrumda görülen 1300-1900 cm^{-1} aralığındaki bandlar karbonil gruplardan ileri gelirken, 1200-700 cm^{-1} aralığında beliren pikler malzemelerin spesifik gruplarından kaynaklanır (Gosse ve ark., 1992). Şekilde görüldüğü gibi, PProDOT–X polimerlerine ait karakteristik bantlar yaklaşık olarak 1530, 1474, 1400, 1354, 1248, 1153, 1071, 961, 876, 699 ve 640 cm^{-1}'de bulunmaktadır. 1560 ile 1300 cm^{-1} arasındaki bandlar politiyofenin benzen halkasındaki aromatik $C=C$ ve $C-C$ gerilme (streching) modundan kaynaklanmaktadır (Seo ve Chung, 2000). $C=C$ bağının aromatik titreşiminden kaynaklanan 1474 cm^{-1}'deki pik ve $C-H$ bağının düzlem içindeki deformasyonuna atfedilen 1248 cm^{-1}'deki pik politiyofenin karakteristik titreşimi olarak bilinmektedir (Sarac ve ark., 2007). 1153 cm^{-1} ve 1071 cm^{-1} losyonundaki bantlar PProDOT polimerinin alkilendioksi gruplarındaki $C-O-C$ bağ gerilme moduna atfedilir (Yang ve ark., 2007; Cloutet ve ark., 2009). $C-O-C$ bağ gerilme modu titreşimleri PProDOT–Et_2 ve PProDOT–Me_2 polimerler için 1137 ve 1070 cm^{-1} lokasyonunda ortaya çıkmaktadır. Ayrıca, PProDOT polimerinin tiyofen halkasındaki $C-S-C$ bağları 961, 876, 699 ve 649 cm^{-1} bandlarının varlığı sayesinde doğrulanmaktadır (Shin ve ark., 2011). Tiyofen halkalarındaki $C-S$ bağından gelen titreşimler PProDOT–Et_2 için 970, 891, 671 ve 628 cm^{-1}'de belirken, PProDOT–Me_2 polimerlerin ise 994, 889, 692 ve 640 cm^{-1}'de

görülmektedir (Dulgerbaki ve ark., 2014; Lakshmanan ve ark., 2016). PProDOT polimerine nazaran PProDOT–Et_2 ve PProDOT–Me_2 polimerlerinin tiyofen halkasındaki $C-S$ bağından gelen titreşimlerin farklı konumlarda pik vermesi, sırasıyla halkaya bağlanan etil ve metil gruplarından kaynaklandığı söylenebilir. Elde edilen bu veriler literatürdeki daha önce yapılan çalışmalarla uyum içerisindedir (Kim ve ark., 2010; Sindhu ve ark., 2012). FT-IR ölçümlerinden anlaşılacağı üzere PProDOT, PProDOT–Et_2 ve PProDOT–Me_2 polimerlerinin sentezinin elektro-polimerizasyon yöntemi kullanılarak başaralı bir şekilde gerçekleştirildiği açıkça anlaşılmaktadır.

Malzemelerin yapısal özellikleri hakkında bilgi veren bir diğer ölçüm ise Raman spektroskopisidir. FT-IR ile oldukça benzerlik gösteren bu ölçüm ile malzemenin kimyasal yapısını, bağ çeşitlerini ve malzemeye ait fonksiyonel grupların analizini yapmak mümkündür. Şekil 4.2(b)'de kaydedilen Raman spektroskopi ölçümleri gösterilmektedir. Kaydedilen bu benzer spektrumlar PProDOT, PProDOT–Et_2 ve PProDOT–Me_2 polimerlerine ait politiyofen, metil ve etil türevlerinin yapılarını doğrulamaktadır. Şekil 4.2(b)'de görüldüğü gibi, PProDOT–X polimerlerinde ~1548, ~1420, ~1227 ve ~1096 cm^{-1} dalga sayılarında bulunmakta olan birçok karakteristik band gözlenmektedir. ~1548, ~1420, ~1216 ve ~1096 cm^{-1}'de görülen bu bandlar sırasıyla, asimetrik $C_\alpha = C_\beta$ gerilme, beşli halka üzerindeki simetrik $C_\alpha = C_\beta$ $(-O)$ gerilme, $C_\alpha = C_\alpha$ inter-halka gerilme ve $C-O-C$ deformasyonu modlarına karşılık gelmektedir (Tamburri ve ark., 2009; Ely ve ark., 2014). Raman spektrumunda ayrıntılı olarak incelenecek olursa, PProDOT, PProDOT–Et_2 ve PProDOT–Me_2 polimerlerine ait sırasıyla 1423 cm^{-1}, 1420 cm^{-1} ve 1421 cm^{-1}'de konumlanan şiddetli pikler güçlü CH_3 ve CH_2 asimetrik fonksiyonel gruba ait olduğu görülmektedir (Sindhu ve ark., 2012; Lakshmanan ve ark., 2016). Ayrıca, belirtilen konumlardaki pik şiddetlerine bakıldığında, en yüksek şiddete sahip piki PProDOT–Et_2 gösterirken, en zayıf piki ise PProDOT polimeri göstermektedir. Pik konumlarının kayması ya da şiddetlerinin farklı olması polimerlerin içerdiği metil ve etil gruplarının birbirinden farklı olmasından kaynaklandığı söylenebilir. PProDOT–X polimerleri için aynı konuma sahip olan 1505 cm^{-1}'deki pik, asimetrik $C=C$ gerilme aromatik halka zincir titreşimine denk gelmektedir (Lakshmanan ve ark., 2014). Dahası, PProDOT–Et_2 için 1218 cm^{-1}'de beliren $C-C$ alifatik zincir titreşimini gösteren pik, PProDOT ve PProDOT–Me_2 polimerleri için 1227 cm^{-1}'de konumlanmıştır (Lakshmanan ve ark., 2016). 1096 cm^{-1} dalga sayısında bulunmakta olan pik, tiyofenin halka yapısındaki

$C-S$ aromatik bandına atfedilmektedir (Lefrant ve ark., 2009). Ayrıca, PProDOT polimeri için 935 ve 545 cm^{-1}, PProDOT–Et_2 ve PProDOT–Me_2 polimerleri için 957 ve 547 cm^{-1} bandında bulunan pikler oksipropilen/oksietilen halka deformasyonundan kaynaklanmaktadır. 1139 cm^{-1} bandındaki $C-O-C$ deformasyonu sadece PProDOT polimerinin spektrumunda görülmektedir. Her üç polimer için 2839 ve 2935 cm^{-1} dalga sayılarında konumlanan pikler, güçlü $C-H$ bağ titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. Dahası, PProDOT polimeri için 1225 cm^{-1}, PProDOT–Et_2 polimeri için 1229 cm^{-1} ve PProDOT–Me_2 polimeri için ise 1215 cm^{-1} konumlarında beliren pikler $C-C$ inter halka bağına atfedilmektedir (Sulaiman ve Kataky, 2012). Ayrıca, 1045 cm^{-1} orijininde tiyofen gibi $C-H$ bending (eğilme) bandının olamayışı PProDOT–X polimer yapılarının içerisinde yüksek derecede eşlenik sistemin var olduğu anlamına gelmektedir. Raman analizi ile ulaşılan bu sonuçlar hem PProDOT–X polimerlerinin başarılı bir şekilde sentezlendiğini hem de FTIR ile örtüştüğünü göstermektedir.



Şekil 4.2. PProDOT–X filmlerine ait **(a)** FT-IR ve **(b)** Raman spektroskopileri

4.1.2. PProDOT–X filmlerinin kalınlığa bağlı yüzey özellikleri

ProDOT–X polimerler esaslı filmlerin yüzeyleri, polimerizasyon yük yoğunluğuna (kalınlığa) bağlı olarak SEM ile incelenmiştir. Her bir polimer filmi için elde edilen görüntüler Ek-1'de sunulmuştur. Genel olarak sentezlenen polimer filmlerin yüzey morfolojileri, oldukça gözenekli bir yapı sergilemektedir. PEDOT ya da PProDOT gibi polimerlerin bu gözenekli morfolojisi, halka boyutunun artması veya karbon yan zincirlerinin tutturulması ile gözenekli bir hale gelebilmektedir. Dahası, halka boyutu iki karbondan üç karbona (PEDOT'dan PProDOT'a) arttırıldığında,

koplanar istiflemesi (stacking) halkanın daha büyük dönme açısından dolayı daha zayıf hale gelir ve bu da nanofiber yapılı morfoloji ile sonuçlanır (Huang ve ark., 2008). Bu yüzden, PProDOT–X polimerlerin yüzey morfolojileri fiber benzeri yapılardan oluşmaktadır. Bununla birlikte, SEM mikrografikleri incelendiğinde PProDOT–X polimer filmlerin yüzey morfolojilerinin de birbirinden farklı olduğu gözlenmektedir. Bunun nedeni, π-istiflenmesine baskı uygulayan π-konjügasyonlu omurga düzleminin üstünde ve altında yer alan sırasıyla etil ve metil alt bileşenlerinin katkıda bulunması sonucu PProDOT–Et_2 ve PProDOT–Me_2'nin yüzey morfolojisi PProDOT polimerinden farklılaşmasıdır (Huang ve ark., 2008). Sonuç olarak, oksijen ve bitişik tienil hidrojen arasındaki moleküllerarası etkileşimlerden kaynaklanan PProDOT'un kristalize yapısı yok edilir ve bunun sonucunda PProDOT–Et_2 ve PProDOT–Me_2 polimerlerinde daha ince fibremsi yapılar meydana gelir. PProDOT–X polimerleri için elde edilen SEM görüntüleri literatürdeki çalışmalarla benzerlik göstermektedir (Lee ve ark., 2009; Huang ve ark., 2010). Taranan yüzey morfolojileri farklılık gösterse de her 3 karşıt elektrot yüzeyinde yoğun paketlenmiş yapıların olduğu ve çatlakların ya da boşlukların olmadığı görülmektedir. Bu da, elektro-polimerizasyonun düzgün ve kontrollü bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir.

PProDOT–X polimer filmlerin Ek-1'de sunulan SEM görüntüleri incelendiğinde, polimerizasyon yük yoğunluğu arttıkça film yüzeyindeki poroz yapıların gittikçe azaldığı bunun sonucunda ise daha yoğun bir filmin oluştuğu görülmektedir. PProDOT polimerine ait görüntülere bakıldığında, 10 mC/cm^2 yük yoğunluğu ile üretilen filmin (P-10) yüzey morfolojisi fibremsi yapılardan oluşurken, polimerizasyon yük yoğunluğu arttıkça fibremsi yapılar rijit bir şekilde birbirine bağlanarak film yüzeyinde gözenekler oluşturmaktadır. PProDOT filmlerinin, 50 mC/cm^2 yük yoğunluğuna (P-50) kadar yüzeylerde nanogözenekler oluşurken, polimerizasyon yük yoğunluğu daha da arttırıldığında bu nanogözenekli yapılar, fibremsi yapıların birleşerek kümeleşmesinden (aggregation) dolayı kaybolarak film morfolojisi daha yoğun ve pürüzsüz bir hale gelmektedir. Ek-1'de sergilenen SEM görüntülerinden açıkça anlaşılacağı üzere, en yüksek polimerizasyon yük yoğunluğuna sahip olan P-100 filminin yüzeyinde neredeyse porozite tamamen kaybolmuştur. Gözeneklik seviyesinin düşmesi yüzey alanı genişliğinin düştüğüne işaret etmektedir (Xu ve ark., 2015; Öztürk ve ark., 2017). Yüzey alanının daralması polimer filmin hem alttaş hem de elektrolit ile etkileşimi azaltacağından dolayı yük transfer kinetiklerinin kötüleşmesine neden olmaktadır (Çarbaş ve ark., 2017).

PProDOT–Et_2 polimer filmlerin yüzey görüntüleri dikkatlice incelendiğinde, ince fiber benzeri yapıların gelişi güzel dağınık bir halde olduğu görülmektedir. Polimerizasyon yük yoğunluğunun arttırılması ile beraber, bu fibremsi yapılar uzayıp kıvrılarak film yüzeyinde birçok gözenek oluşturduğu söylenenebilir. Gözenkli yapıların 50 mC/cm^2 yük yoğunluğuna (E-50) kadar arttığı daha sonra ise polimerizasyon yük yoğunluğunun arttırılması (50-100 mC/cm^2) ile sonucu fibremsi yapıların kümeleşmeye başladığı dolayısıyla gözenekli yapıların giderek kaybolması ile yüzey morfolojisi giderek pürüzsüz ve kompakt bir forma geçtiği görülmektedir.

Ek-1'de verilen kalınlığa bağlı PProDOT–Me_2 polimer filmlerin yüzey morfolojileri diğer iki polimere nazaran fibremsi yapıların daha belirgin olduğu görülmektedir. Fibremsi yapıların çok daha uzun ve çok daha düşük çaplara sahip olduğu görülmektedir. Bu uzun ince fibremsi yapılar, polimerizasyon yük yoğunluğunun arttırılması ile birlikte kümeleşip kısalarak daha geniş gözenekler oluşturmaktadır. Ancak, polimerizasyon yük yoğunluğunun daha fazla arttırılması (>50 mC/cm^2) fibremsi yapıların kümeleşmesi nedeni ile oluşan gözeneklerin giderek daraldığı hatta 70 mC/cm^2'den (M-70) sonra gözeneklerin nerdeyse kapandığı görülmektedir. PProDOT–X polimerlerinin kalınlığa bağlı SEM yüzey morfolojisi görüntülerinden anlaşılacağı üzere, yüksek porozite için gerekli olan optimum elektro-polimerizasyon yoğunluğunun 50 mC/cm^2 olduğu sonucu çıkarılabilmektedir.

Polimer ve nanokompozit filmlerin yüzey morfolojisinin daha detyalı incelenbilmesi için AFM ile yüzeyleri taranmıştır. Alınan AFM görüntüleri Ek-2'de gösterilmektedir. AFM görüntülerinden filmlerin pürüzlülük dağılımı (root mean square, RMS), yüzey çarpıklığı (anti-simetrik) (R_{sk}) ve yüzey basıklığı (R_{ku}) sırasıyla, denklem (4.1), (4.2) ve (4.3) yardımı ile belirlenebilmektedir;

$$RMS = \sqrt{\frac{1}{MN}\sum_{j=1}^{N}\sum_{i=1}^{M} z^2(x_i, y_j)} \tag{4.1}$$

$$R_{sk} = \frac{1}{MNS_q^3}\sum_{j=1}^{N}\sum_{i=1}^{M} z^3(x_i, y_j) \tag{4.2}$$

$$R_{ku} = \frac{1}{MNS_q^4}\sum_{j=1}^{N}\sum_{i=1}^{M} z^4(x_i, y_j) \tag{4.3}$$

Burada M yüzeydeki satır sayısını ve *N* de sütun sayını temsil etmektedir. Ayrıca *z* bileşeni, yüzey profilinin yükseklik açısından analiz edilen bir fonksiyondur. PProDOT–X filmlerin yüzey topografisi 5x5 μm^2 gibi geniş bir alanda taranması, topografi hakkında daha doğru ve daha net bilgi vermektedir çünkü taranan sütun ve satır sayısı oldukça fazla olmaktadır. Elde edilen parametrelerden RMS değerinin yüksek olması yüzey pürüzlülüğünün fazla olduğuna işaret ederken, R_{sk}'nın negatif olması film yüzeyinde ovacıkların baskın olduğunu, pozitif olması ise tepeciklerin baskın olduğunu gösterir. Diğer taraftan, R_{ku} değeri film yüzeyindeki iğnemsi piklerin ve tümsek şeklindeki çıkıntıların dağılımı hakkında bilgi verir. R_{ku} değeri 3'ten büyük ise iğnemsi piklerin dağılımının fazla, 3'ten küçük ise tümsek şeklindeki çıkıntıların dağılımının baskın olduğunu gösterir, ideal durumda ise değerin 3 olması beklenir. Kalınlığa bağlı sentezlenen PProDOT–X polimerlerinin AFM görüntüleri kullanılarak hesaplanan morfolojik parametreler PProDOT, PProDOT–Et_2 ve PProDOT–Me_2'nin sırasıyla, Çizelge 4.1, 4.2 ve 4.3'te listelenmiştir. Çizelge 4.1'den anlaşılacağı üzere, kalınlık arttıkça RMS değeri önce artmakta, kalınlık arttırılmaya devam edildikçe ise RMS değeri düşmektedir. RMS değerinin bu davranışı yüzey alanının önce arttığına (P-50) daha sonra ise düştüğüne işaret etmektedir. Dahası, RMS değerinin artması, ıslanabilirlik özelliğini arttırdığı da bilinmektedir, bunun da arayüzeysel durumların iyileşmesi yönünde olumlu etki yapacağı söylenebilir (Juarez-Moreno ve ark., 2015). En yüksek RMS değeri P-50 filmine ait AFM görüntüsünden elde edilmiştir. PProDOT için elde edilen RMS değerleri SEM karakterizasyonu ile uyum içersindedir. Ayrıca, kalınlığın artmasıyla beraber R_{sk} değerinin negatif yönde artmasından dolayı yüzeydeki iğnemsi yapıların kümeleşmeden dolayı baskınlığının azaldığı söylenebilir. Dahası, polimerizasyon yük yoğunluğu 50 mC/cm^2'nin üzerine çıkarılmasından sonra fibremsi yapıların kümeleşme eğiliminin artış göstermesinden dolayı ovacık bölgelerin arttığı bunun sonucunda ise, yüzey alanının daraldığı söylenebilir. Benzer bir şekilde R_{ku} değeri polimerizasyon yük yoğunluğunun artması ile beraber sürekli düşmektedir. Ancak, 40-50 mC/cm^2 yük yoğunluğunda ideale yakın değere yaklaştığı, dolayısıyla tümsek ve iğnemsi yapıların dağılımının yakın olmasından dolayı filmin homojenliğinin arttığı söylenebilir.

Çizelge 4.1. Farklı kalınlıktaki PProDOT polimer filmlerin morfolojik parametreleri

Numune	RMS (nm)	R_{sk}	R_{ku}
P-10	14.8	1.02	6.19
P-20	22.7	0.85	4.65
P-30	27.5	0.73	3.95
P-40	34.6	0.68	3.75
P-50	37.5	0.62	3.82
P-60	26.8	0.45	2.56
P-70	23.2	0.31	1.35
P-80	15.8	0.22	1.20
P-90	14.7	0.13	1.12
P-100	13.1	0.08	1.01

PProDOT–Et_2 filmlerine ait Çizelge 4.2 incelendiğinde, polimer filmin kalınlığının değiştirilmesi sonucu RMS değerlerinin 15.1 ile 33.2 nm arasında değiştiği görülmektedir. En yüksek RMS değeri E-50 filmi için elde edilirken en düşük değer E-100 filmi için hesaplanmıştır. RMS değerinin yüzey alanı genişliğini kontrol ettiği için AFM'den elde edilen RMS değerleri SEM ölçümlerinden yapılan anlizlerle paralellik gösterdiği söylenebilir. Ayrıca, R_{sk} ve R_{ku} değerleri PProDOT polimer filmlerine göre daha düşük bir değişim göstermektedir. Bunun nedeni, PProDOT–Et_2 polimerini oluşturan lifimsi yapıların daha ince olması sebebi ile kalınlığın değişmesi yüzey morfolojisinin değişim tepkimesinin daha yavaş olduğuğu söylenebilir. Ancak, R_{ku} değerleri PProDOT polimer filmlerine göre daha yüksek değerlerde olmasından dolayı iğnemsi yapıların PProDOT–Et_2 film yüzeylerinde daha fazla olduğunu göstermektedir. R_{ku} ve R_{sk} değerleri film kalınlığı arttıkça düşmektedir, bu da kalınlığın artması ile beraber fiber benzeri yapıların giderek kümeleştiğini göstermektedir. RMS, R_{sk} ve R_{ku} değerleri birlikte değerlendirildiğinde, E-50 filmi yüzey morfolojisi açısından optimum olduğu söylenebilir.

Çizelge 4.2. PProDOT–Et_2 polimerinin kalınlığa bağlı değşen morfolojik parametreleri

Numune	RMS (nm)	R_{sk}	R_{ku}
E-10	17.7	2.24	5.02
E-20	20.6	1.97	4.56
E-30	30.0	1.43	4.31
E-40	30.0	1.25	3.85
E-50	33.2	1.15	3.02
E-60	26.5	1.01	2.78
E-70	25.0	0.85	2.00
E-80	21.3	0.74	1.91
E-90	20.8	0.63	1.63
E-100	15.1	0.56	1.64

Çizelge 4.3, PProDOT–Me_2 polimerinin kalınlığa bağlı olarak değişen morfolojik parametrelerini göstermeketedir. Kalınlık artışı ile birlikte yüzey alanın arttığını gösteren RMS değerinin yanında iğnemsi ve tepecik yapıların düştüğüne işaret eden sırasıyla R_{sk} ve R_{ku} değerleri de düşmektedir. Ancak, 50 mC/cm^2 yük yoğunlğundan sonra RMS değerleri azalmaya başlarken R_{sk} ve R_{ku} değerleri düzenli olarak azalmaya devam etmiştir. Bu da, kalınlık arttıkça film yüzeyindeki pürüzlülüğün azaldığını ve gözenekli yapıların kapandığını gösterdiğinden dolayı yüzey alanı genişliğinin düştüğünü göstermektedir. Bu yüzden, SEM analizinden de belirlendiği üzere M-50 filmi en uygun polimerizasyon yoğunluğuna sahip olduğu söylenebilir.

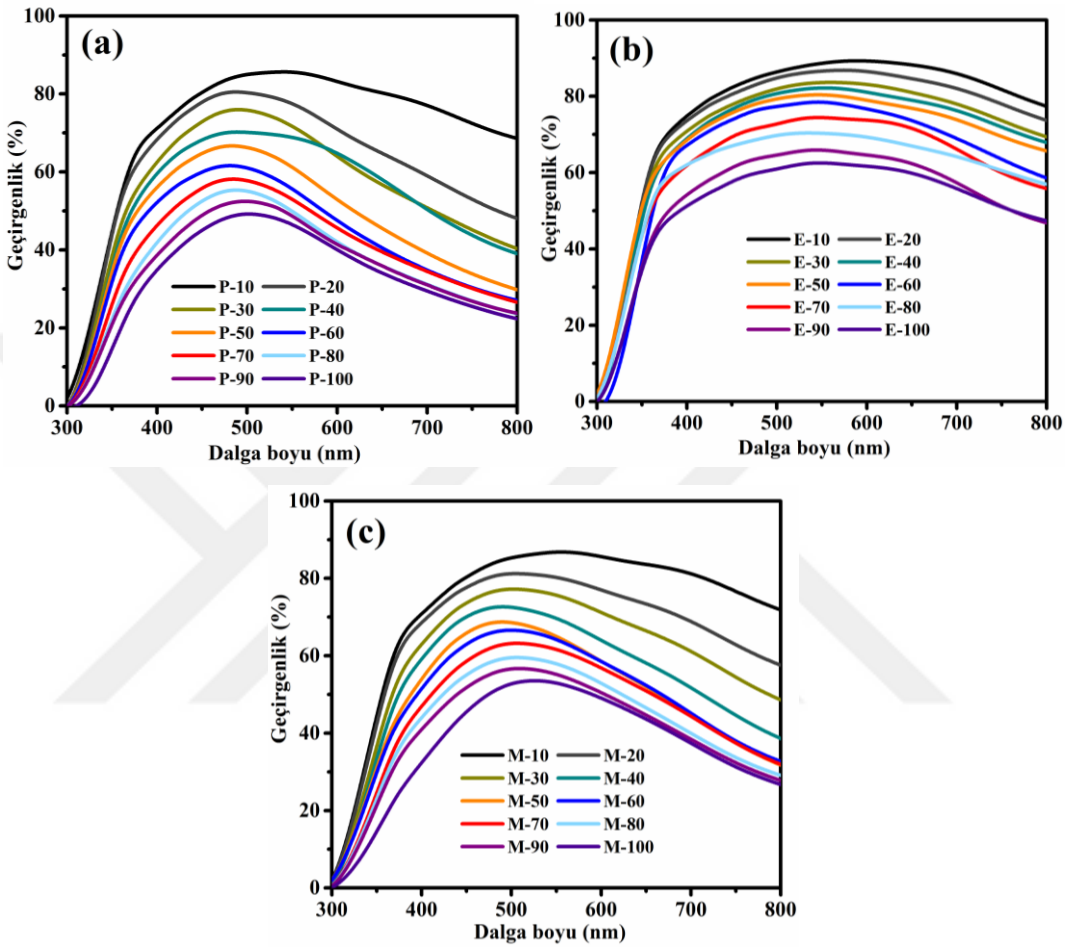
Çizelge 4.3. Değişik kalınlıklardaki PProDOT–Me_2 filmlerin morfolojik parametreleri

Numune	RMS (nm)	R_{sk}	R_{ku}
M-10	20.2	0.85	3.83
M-20	24.5	0.76	3.44
M-30	28.8	0.68	3.35
M-40	31.7	0.56	2.83
M-50	32.5	0.62	2.13
M-60	30.8	0.45	2.41
M-70	20.1	0.20	1.81
M-80	12.2	0.13	1.42
M-90	10.8	0.09	1.23
M-100	10.1	0.05	1.15

4.1.3. PProDOT–X polimer filmlerin kalınlığa bağlı optiksel özellikleri

Değişen yük yoğunluklarına sahip PProDOT–X iletken polimer esaslı filmlerin geçirgenliğe karşı dalga boyu grafikleri Şekil 4.3'te verilmiştir. PProDOT–X temelli karşıt elektrotların soğurma aralığı ultraviyole bölgesinde sıfırdır. Ultraviyole bölgede soğurumun olamaması üretilecek olan BDGH'lerin ısı problemini oldukça azaltacaktır. Çünkü ultraviyole ışınlarının dalga boyu düşük ve enerjisi yüksek olduğundan fazla enerji ısı formunda atılarak aygıtın ısınmasına neden olur. Şekil 4.3'ten görüldüğü gibi, PProDOT polimerinin 10 mC/cm^2'den 100 mC/cm^2'ye kadar olan filmlerin geçirgenlik pik değeri yaklaşık olarak %85.8 (P-10) ile %49 (P-100), PProDOT–Et_2 polimerinin %89.5 (E-10) ile %62.4 (E-100) ve PProDOT–Me_2 polimerinin ise %87 (M-10) ile %53.8 (M-100) arasında değiştiği belirlenmiştir. Sentezlenen her 3 tip karşıt elektrotun görünür bölgedeki (400-700 nm) geçirgenlik değerleri yük yoğunluğu arttıkça düzenli olarak azaldığı gözlenmektedir. Bu da, polimerizasyon yük yoğunluğu değiştirilerek film kalınlığının kontrol edilebileceğini göstermektedir. Şekil 4.3'ten anlaşılacağı üzere, PProDOT polimerinin geçirgenlik pik değeri ~490 nm, PProDOT–Et_2 polimerinin ~550 nm ve PProDOT–Me_2 polimerinin ise ~510 nm'de olduğu görülmektedir. Dahası, yük yoğunluğunun artmasıyla birlikte PProDOT–X polimerlerinin geçirgenlik pik değerinin 50 mC/cm^2'lik yük yoğunluğuna kadar sola doğru kaydığı daha sonra ise sağa doğru kaydığı görülmektedir. Geçirgenlik pik değerinin sola kayması, soğurum kenarının sağa doğru kaydığını (kırmızıya kayma) ve foton enerjisi yaklaşımından ($E = hc/\lambda$) dolayı yasak band aralığının düştüğü sonucu çıkmaktadır. Bu kaymalardan, polimerizasyon yük yoğunluğunun artması sonucu önce yasak bant aralıklarının daraldığı ya da yasak bant aralıklarında yeni enerji seviyeleri (polaron ya da bipolaron bantları) oluştuğu daha sonra ise yasak bant aralığının tekrar genişlemeye başladığı ya da yeni enerji seviyelerinin daha az oluştuğu söylenebilir (You ve ark., 2015). Yük yoğunluğunun artmasıyla beraber $LiClO_4^-$'ün polimer yapı içerisine giriş oranı (katkı seviyesi) 50 mC/cm^2'lik yük yoğunluğuna kadar arttığı akabininde giderek azaldığı anlaşılmaktadır. Katkı seviyesinin, film kalınlığının artmaya devam etmesi ile beraber düştüğü bilinmektedir (Han ve ark., 2015b; Çarbaş ve ark., 2017). Dolayısıyla, $LiClO_4^-$'ün polimerik yapıya giriş oranın değişmesi nedeni ile polimer yapısında bulunan polaron ve bipolaron gibi yük taşıyıcı yoğunluğu değişeceğinden dolayı polimer filmin elektriksel iletkenliğini önemli ölçüde değiştirecektir (Bredas ve Street, 1985;

Yamamoto ve Furukawa, 2015). Sonuç olarak elde edilen geçirgenlik değerlerinden, geçirgenlik pik değerleri en solda olduğundan dolayı P-50, E-50 ve M-50 filmlerinin en yüksek katkı seviyesine sahip olduğu ve elektriksel iletkenliğinin en yüksek olacağı söylenebilir.



Şekil 4.3. Farklı kalınlıklarda elde edilen **(a)** PProDOT, **(b)** PProDOT–Et_2 ve **(c)** PProDOT–Me_2 polimerlerinin ışık geçirgenliği grafikleri

4.1.4. PProDOT–X polimer filmlerinin kalınlığa bağlı elektrokimyasal analizleri

Dönüşümlü voltmetre (CV) ölçümleri genel olarak karşıt elektrotun BDGH'lerde kullanılan redoks elektrolit ile etkileşimini ve karşıt elektrotun elektrokimyasal kinetiklerini incelemek için alınan elektrokimyasal bir ölçümdür. Elde edilen PProDOT–X karşıt elektrotlarına ait akıma karşılık gerilim grafikleri Şekil 4.4'te sergilenmektedir. PProDOT–X polimer temelli karşıt elektrotların CV grafikleri tipik olarak 2 çift indirgenme-yükseltgenme olmak üzere 4 adet belirgin pik sergilemektedir

(Gong ve ark., 2012a). Soldaki pik çifti denklem (4.4)'teki reaksiyonla ilgili olurken, sağdaki çift ise denklem (4.5)'teki reaksiyonla ilişkilidir (Guo ve ark., 2013).

$$I_3^- + 2e^- \leftrightarrow 3I^- \tag{4.4}$$

$$3I_2 + 2e^- \leftrightarrow 2I_3^- \tag{4.5}$$

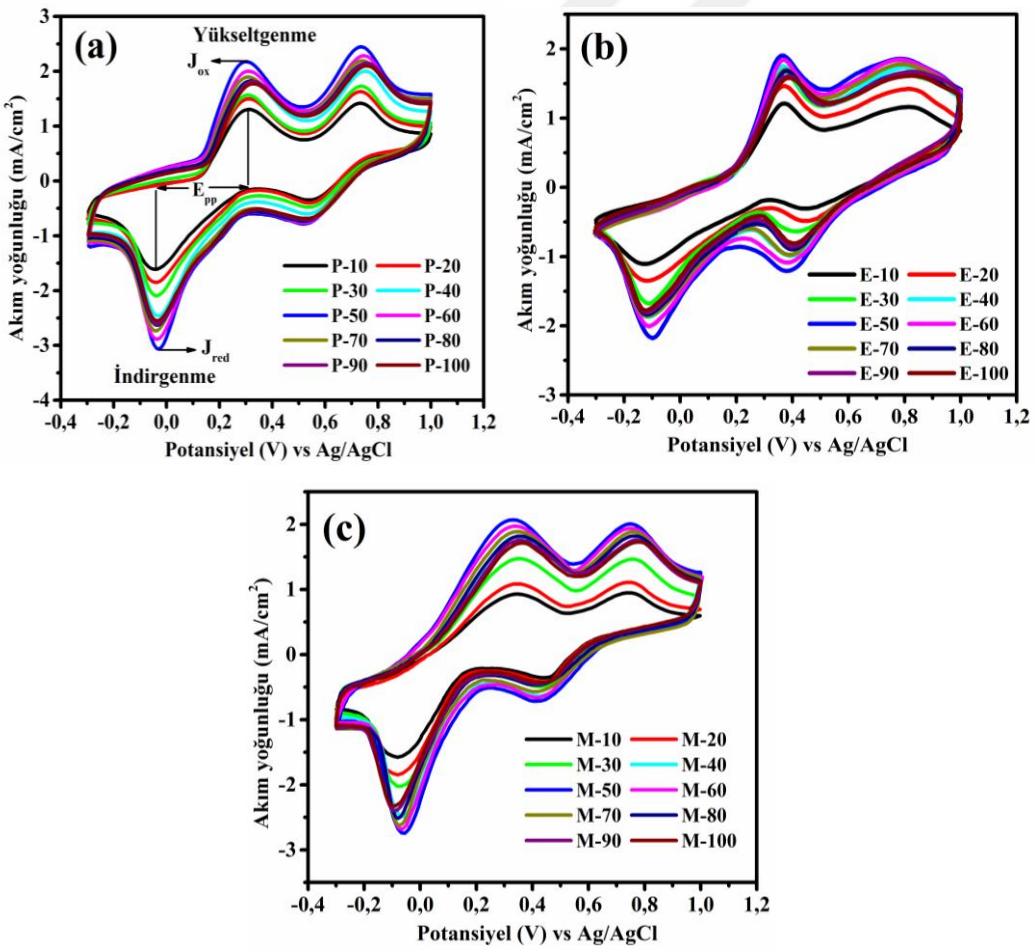
Karşıt elektrotun temel görevi BDGH'deki dış devrede akan elektronları toplamak ve I_3^-'ü I^-'ye indirgenmesini kataliz etmek olduğu düşünüldüğünde soldaki indirgenme-yükseltgenme pik çifti (denklem 4.4) karşıt elektrotun elektrokatalitik aktivitesinin karakterizasyonu için kritik bir parametre olmaktadır. Karşıt elektrotların elektrokatalitik aktivitelerinin karşılaştırılmasında en önemli iki parametreden birincisi katodik pik akım yoğunluğu (J_{red}) ikincisi ise anodik pik akım yoğunluğu (J_{ox}) ile J_{red} arasındaki mesafe olan E_{pp}'dir (Joshi ve ark., 2010; Kang ve ark., 2012; Zheng ve ark., 2014). Daha yüksek bir J_{red} değeri ve daha düşük bir E_{pp} değeri, önerilen karşıt elektrotun I_3^-'ün I^-'ya indirgenmesi ile ilişkili olan elektrokatalitik aktivitesinin yüksek olduğunu gösterir (Zheng ve ark., 2014). Şekil 4.4(a)'da görüldüğü gibi, PProDOT karşıt elektrotun kalınlığı arttıkça indirgenme pik akım yoğunluğu (J_{red}) artmaktadır. Ancak 50 mC/cm^2 yük yoğunluğundan sonra J_{red}'in düşmeye başladığı görülmektedir. Bu da, PProDOT polimerinin 50 mC/cm^2'ye kadar elektrokatalitik aktivitesinin yani I_3^-'ü I^-'ye indirgeme oranının arttığı, 50 mC/cm^2'den sonra ise düşmeye başladığı anlamına gelmektedir (Qiu ve ark., 2014). Bu davranışın nedeni, kalınlığın artmasıyla (50 mC/cm^2'den sonra) beraber, film iletkenliğinde düşmelerin meydana gelmesine atfedilebilir (Park ve ark., 2014). Bir diğer nedeni ise, artan polimerizasyon yükü ile beraber film yüzeyindeki gözenekliğin azalmasından dolayı polimer filmin katalitik yüzey alanın daralması olduğu söylenebilir. Yüzey alanın daralması ise elektrolitin karşıt elektrotla olan etkileşimini düşürür ve bunun sonucunda I_3^-'ü I^-'ye indirgenme oranı düşeceğinden dolayı J_{red} değerlerinde düşüşler gerçekleşir (Han ve ark., 2015b). Bu durumda, PProDOT polimerleri ile yapılan BDGH'lerin kısa devre akım yoğunluğunun (J_{sc}) CV'deki J_{red} karakteristiğine benzer bir eğilim göstermesi beklenir. Elektrokatalitik aktivitenin bir diğer parametresi olan yükseltgenme ve indirgenme pikleri arasındaki mesafedir (E_{pp}). E_{pp} değeri, redoks reaksiyonunun standart elektrokimyasal hız sabitiyle negatif bir korelasyona sahiptir

(Gong ve ark., 2012a). Dolayısıyla, E_{pp} elektrokatalitik aktivite ile ters orantılı olduğu söylenebilir ve değeri arttıkça elektrokatalitik aktivitenin düşeceğine işaret etmektedir (Zheng ve ark., 2016). Ayrıca, E_{pp} değerinin artması I_3^-'ü I^-'ye indirgenmesi için daha fazla gerilime ihtiyaç duyulduğunu göstermesinden dolayı BDGH'de iç enerji kaybının arttığına işaret etmektedir. Şekil 4.4(a) incelendiğinde, E_{pp} değerinin artan polimerizasyon yük yoğunluğuna karşın 30 mC/cm^2'ye kadar değişmediği gözlenmektedir. Ancak, 30 mC/cm^2'den sonra E_{pp} değeri düşmeye başlamıştır ve 50 mC/cm^2'den sonra hafif bir şekilde artarak sabitlenmiştir. J_{red} ve E_{pp} birlikte değerlendirildiğinde, 50 mC/cm^2 yük yoğunluğuna sahip PProDOT karşıt elektrotun (P-50) en yüksek J_{red} değerini sergilemesinin yanında en düşük E_{pp} değerine sahip olmasından dolayı P-50'nin en yüksek elektrokatalitik aktiviteye sahip olduğu sonucuna varılmaktadır (Liu ve ark., 2017).

Şekil 4.4(b)'de PProDOT–Et_2 polimer esaslı karşıt elektrotların kalınlığa bağlı CV eğrilerini gösteren grafik verilmiştir. PProDOT polimerine ait CV grafiği ile karşılaştırıldığında Şekil 4.4(b)'deki CV eğrilerinin daha yayvan ve pik J_{red} pik değerlerinin daha düşük olduğu görülmektedir. Dahası, PProDOT–Et_2 filmlerinin E_{pp} değerleri PProDOT filmlerinden daha yüksek olduğu göze çarpmaktadır. Dolayısıyla, PProDOT polimerinin elektrokatalitik aktivitesinin PProDOT–Et_2 polimerine nazaran daha yüksek olduğu söylenebilir. Bunun nedeni, PProDOT–Et_2, polimerinin uzun alkil zincirleri içermesinden dolayı elektriksel iletkenliğinin PProDOT polimerinden daha düşük olmasından kaynaklanabilir (Su ve ark., 2016). Dahası, Şekil 4.4(b)'deki grafikten anlaşılacağı üzere 50 mC/cm^2 yük yoğunluğuna sahip PProDOT–Et_2 karşıt elektrotu en yüksek J_{red} değerini göstermektedir. J_{red} en yüksek değerine çıktıktan sonra polimerizasyon yük yoğunluğunun artması ile beraber düşmektedir. Bu da, 50 mC/cm^2 polimerizasyon yük yoğunluğundan sonra elektrokatalitik aktivitenin düştüğüne işaret etmektedir. E_{pp} değerine bakıldığında ise, 20 mC/cm^2 yük yoğunluğuna kadar artmakta daha sonra ise çok değişmemektedir. Elektrokatalitik aktiviteyi kontrol eden her iki parametre birlikte ele alındığında, en yüksek elektrokatalitik aktiviteyi 50 mC/cm^2 yük yoğunluğuna sahip karşıt elektrotun gösterdiği söylenebilir.

ProDOT-Me_2 monomeri kullanılarak farklı yük yoğunluklarıyla sentezlen PProDOT–Me_2 polimer esaslı karşıt elektrotlara ait CV grafikleri Şekil 4.4(c)'de sergilenmektedir. J_{red} değeri polimerizasyon yük yoğunluğu 50 mC/cm^2'ye çıkıncaya kadar düzenli olarak artmıştır. Daha sonra, yük yoğunluğu arttıkça J_{red} değeri düşmeye

başlamıştır. Bu durumda, PProDOT–Me_2 polimerinin elektrokatalitik aktivitesinin J_{red} değerinin değişimine paralel olarak değiştiği söylenebilir. Öte yandan, E_{pp} değeri yük yoğunluğu 30 mC/cm^2'ye kadar arttığı daha sonra 50 mC/cm^2'de en düşük değerine ulaştıktan sonra tekrar arttığı gözlenmektedir. Ancak, Epp değerinin değişimi çok düşüktür. Bu yüzden, elektrokatalitik aktivitenin değerlendirilmesinde J_{red} değerinin daha belirleyici olmaktadır. Gerek E_{pp} değeri gerekse J_{red} değeri göz önüne alındığında, PProDOT–Me_2 polimerinin karşıt elektrot için en uygun yük yoğunluğunun 50 mC/cm^2 olduğu söylenebilir. Sonuç olarak, PProDOT–X polimerlerinin CV grafiklerinden PProDOT polimeri için en iyi polimerizasyon yük yoğunluğunun 50 mC/cm^2, PProDOT–Et_2 polimeri için 50 mC/cm^2 ve PProDOT–Me_2 polimeri için ise 50 mC/cm^2 olduğu anlaşılmaktadır. Elde edilen elektrokimyasal parametreler yüzey morfolojisi analizleri ile uyum içerisindedir.



Şekil 4.4. Farklı kalınlıklarda elde edilen **(a)** PProDOT, **(b)** PProDOT–Et_2 ve **(c)** PProDOT–Et_2 polimerlerinin CV eğrileri

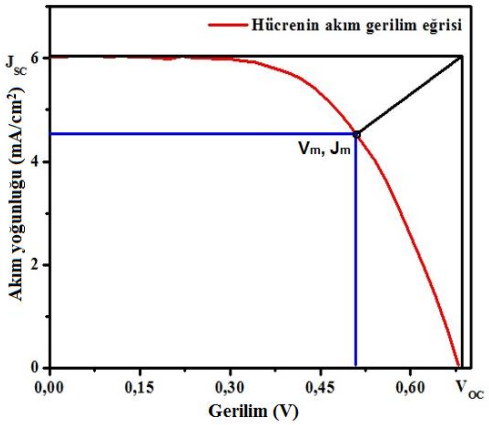
4.1.5. PProDOT–X karşıt elektrotların kalınlığa bağlı olarak BDGH'deki fotovoltaik performansları

BGDH'lerin verim hesaplaması Şekil 4.5'te verilen örnek akım yoğunluğu (J)-gerilim (V) grafiği uygun şekilde fit edilip maksimum kısa devre akım yoğunluğu (J_m) ve maksimum açık devre gerilimi (V_m) belirlenerek dönüşüm verimliliği (η) denklem (4.6) yardımı ile hesaplanır. Diğer taraftan, dolum faktörü (FF) belirlenen parametrelerle denklem (4.7) kullanılarak hesaplanır.

$$\eta(\%) = \frac{V_m x J_m}{P_{in}} x100 \tag{4.6}$$

$$FF(\%) = \frac{V_m x J_m}{V_{oc} x J_{sc}} x100 \tag{4.7}$$

Burada, P_{in} güneş benzeticisinin gücüdür. Gerilimin sıfır olduğu ve y eksenini kesen nokta kısa devre akım yoğunluğu (J_{sc}) değerini verirken, akım yoğunluğunun sıfır olduğu ve *x* eksenini kesen nokta ise açık devre gerilim (V_{oc}) değerini verir.

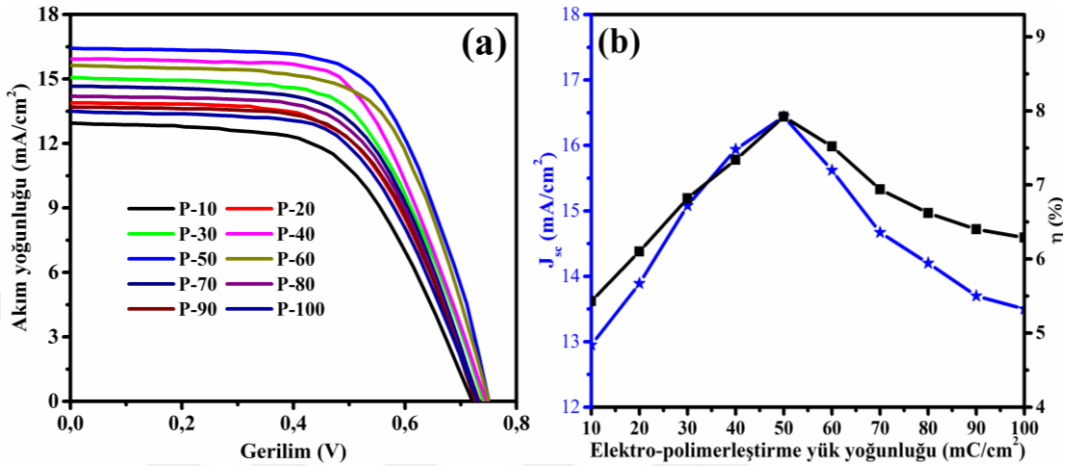


Şekil 4.5. BDGH'nin fotovoltaik parametrelerinin belirlenmesi için örnek bir J-V eğrisi

J-V grafiklerinden elde edilen ve BDGH'lerin fotovoltaik performansını kontrol eden J_{sc}, V_{oc}, FF ve η gibi parametreler Çizelge 4.4, 4.5 ve 4.6'da sırasıyla PProDOT, PProDOT–Et_2 ve PProDOT–Me_2 için sergilenmektedir. Şekil 4.6(b) ve Çizelge 4.4'ten görüldüğü üzere J_{sc} değeri polimerizasyon yük yoğunluğu arttıkça düzenli olarak artmaktadır. Ancak J_{sc} değeri, 50 mC/cm^2'lik polimerizasyon yük yoğunluğundan sonra düzenli olarak düşmeye başlamıştır. J_{sc} değerinin bu düşüşü, kalınlıkla beraber karşıt elektrotların yüzey alanlarının daralmasına ve elektriksel iletkenliklerinin düşmesine

dolayısıyla elektrokatalitik aktivitelerinin düşmesine atfedilebilir (Zheng ve ark., 2016; Çarbaş ve ark., 2017). Elektrokatalitik aktivitenin düşmesi, I_3^-'ün indirgeme oranında azalmaya neden olacağından dolayı elektron-döngü oranı düşerek J_{sc} değerinde azalmalara neden olur. Dahası, J_{sc} değerinin bu davranışı CV ölçümlerdeki belirlenen J_{red} parametresi ve yüzey morfolojisi karakterizasyonları ile benzerlik göstermektedir. Ayrıca, yük yoğunluğunun artması ile beraber BDGH'lerin J-V eğrilerinin şeklini ve maksimum çıkış güçlerini kontrol eden FF değerlerinin önce yükseldiği daha sonra ise çok az düştüğü gözlenmektedir. 50 mC/cm^2'lik yük yoğunluğundan sonra ise FF değeri neredeyse sabit kalmıştır (~%64). Dahası, karşıt elektrotların kalınlıkları arttıkça düşen katkı seviyesinden dolayı elektriksel iletkenliklerinin düşmesi ya da polimer filmin FTO yüzeyinden soyulma eğiliminden dolayı FTO/karşıt elektrot ya da karşıt elektrot/elektrolit ara yüzeylerindeki yük transfer dirençlerinin artması sonucu FF değerlerinin 50 mC/cm^2'den sonra düşmesine neden olmuş olabilir (Li ve ark., 2014). Dahası, FF değerlerinin bu değişimi redox elektrolit kısımlarının karşıt elektrot yüzeylerindeki difüzyon empedansına bağlanabilir (Sun ve ark., 2011; Liao ve ark., 2015). Dolayısıla, karşıt elektrotların difüzyon empedansı, 10 mC/cm^2'den (P-10) 50 mC/cm^2'ye kadar düşüş gösterirken, 50 mC/cm^2'den sonra ise artmaya başladığı söylenebilir. Diğer taraftan V_{oc} değeri, 10 mC/cm^2'den 50 mC/cm^2'ye kadar artış gösterirken, 50 mC/cm^2'den sonra ise düşmeye başlamıştır, 100 mC/cm^2'ye (P-100) kadar neredeyse sabit kalmaktadır (0.73 V). Esasen V_{oc}, anodun (TiO_2) fermi enerji seviyesi ile sıvı elektrolitteki redoks potansiyel enerji seviyesi arasındaki fark kadardır. Ancak, BDGH'de kullanılan anot ve elektrolit aynı olmasına rağmen, karşıt elektrotun içerdiği kataliz malzemesine göre değişiklikler gösterebilmektedir (Hsu ve ark., 2014; Ahmad ve ark., 2016). Bu yüzden, polimerizasyon yük yoğunluğunun artması ile beraber artan film kalınlığı sonucu polimer filmlerin iletkenlik ve katalik özelliklerinin değiştiği söylenebilir. Ayrıca, V_{oc} değerlerindeki bu artış ve azalışlar karşıt elektrotların CV eğrilerinden elde edilen E_{pp} değerlerindeki değişimlerle paralellikler göstermektedir. E_{pp} değerinin artması sonucu BDGH'lerin iç enerji kayıpları artarak hem V_{oc} hem de FF değerlerini düşmektedir (Zheng ve ark., 2014). Ayrıca, Şekil 4.6(b) ve Çizelge 4.4'ten görüldüğü gibi, PProDOT polimerinin yük yoğunluğunun değiştirilmesi ile J_{sc}, V_{oc} ve FF değerlerindeki değişimler sonucu dönüşüm verimlilikleri % 5.43 ile 7.92 arasında değişmektedir. Sonuç olarak, değişen polimerizasyon yük yoğunluğu ile birlikte karşıt elektrotun yüzey alan genişlikleri, iletkenlikleri ve ara yüzey durumlarının

değişmeşinden dolayı en yüksek dönüşüm verimliliğini 50 mC/cm^2 yük yoğunluğuna sahip olan P-50 karşıt elektrotu sergilediği belirlenmiştir. Bu da PProDOT polimeri için en uygun polimerizasyon yükünün 50 mC/cm^2 olduğu sonucunu çıkmaktadır. Dahası, J-V eğrilerinden elde edilen sonuçlar, SEM, AFM, Uv ve CV sonuçları ile uyum içerisindedir.



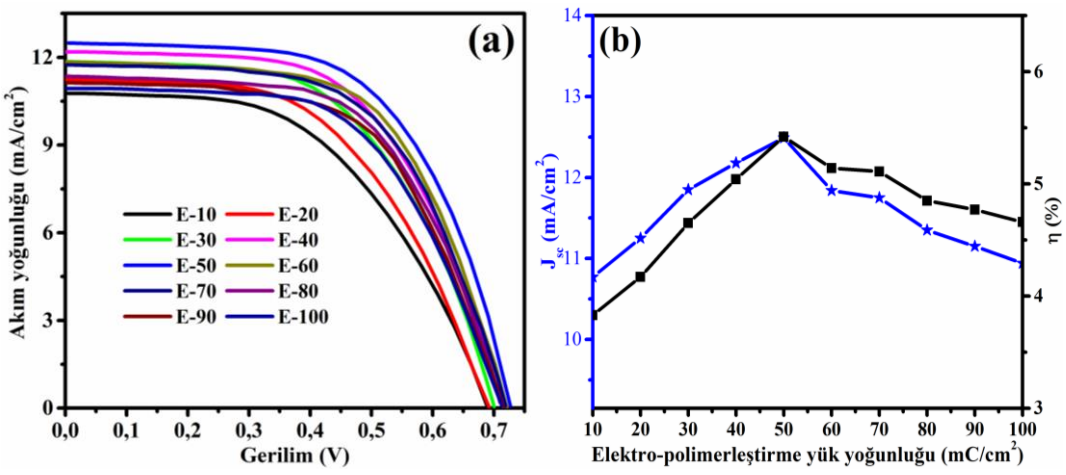
Şekil 4.6. (a) PProDOT temelli hücrelerin kalınlığa bağlı J-V eğrileri ve **(b)** akım yoğunluğu-dönüşüm verimliliği değişimi

Çizelge 4.4. Farklı kalınlıklardaki PProDOT karşıt elektrotlarla hazırlanan BDGH'lerin fotovoltaik parametreleri

Numune	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA)	FF (%)	η (%)
P-10	0.72	12.95	58.2	5.43
P-20	0.73	13.89	61.0	6.10
P-30	0.74	15.08	61.1	6.82
P-40	0.74	15.94	62.2	7.34
P-50	0.75	16.44	64.3	7.92
P-60	0.75	15.62	64.2	7.52
P-70	0.74	14.67	64.0	6.94
P-80	0.73	14.20	63.9	6.62
P-90	0.73	13.70	64.0	6.40
P-100	0.73	13.50	63.8	6.29

PProDOT–Et_2 polimer esaslı karşıt elektrotlarla hazırlanan BDDH'lerin fotovoltaik parametreleri Çizelge 4.5'te gösterilmektedir. Çizelge 4.5'ten anlaşılacağı üzere, PProDOT–Et_2 polimeri, PProDOT polimerine nazaran daha düşük fotovoltaik performans gösterdiği görülmektedir. Bu düşük performansın nedeni olarak PProDOT–

Et_2 polimerinin FTO alttaş yüzeyine zayıf bir biçimde tutunmasına ya da elektriksel iletkenliğinin düşük olmasına ya da FTO yüyezine homojen dağılmadığı için yüzey alanının düşük olmasına atfedilebilir (Chuang ve ark., 2014). Çizelge 4.5'te listelenen fotovoltaik parametreler incelendiğinde, değişen yük yoğunluklarına bağlı olarak J_{sc} değerleri PProDOT–Et_2 karşıt elektrotlarına ait CV eğrilerinden elde edilen J_{red} değerleri ile uyumlu olarak değiştiği ve V_{oc} ile FF değerlerinin yine CV grafiklerinden hesaplanan E_{pp} değerleri ile uyum içerisinde olduğu anlaşılmaktadır. V_{oc} değerleri polimerizasyon yük yoğunluğu ile hafif bir şekilde değişirken, FF değerindeki değişim çok keskindir. Bu durum, düşük kalınlıklarda (10, 20 ve 30 mC/cm^2) PProdOT–Et_2 polimer filminin düşük iletkenliğe sahip olurken, optimum kalınlıkta (50 mC/cm^2) ise film iletkenliğinin en yüksek seviyeye ulaşmasına atfedilebilir. Çizelge 4.5 ve Şekil 4.7(b)'den anlaşılacağı üzere, FF değerleri, 50 mC/cm^2'den (E-50) çok hafif değişmektedir. J_{sc} değerleri, polimer kalınlığı 10 mC/cm^2'den 50 mC/cm^2'ye kadar artarken, daha sonra düşemeye başlamıştır. Bu davranışın nedeni, polimer filmin katalik açıdan aktif yüzey alanı düşük kalınlıklarda dar olmasına ancak, yük yoğunluğu arttırılarak 50 mC/cm^2'ye getirildiğinde aktif yüzey alanın arttığına daha sonra ise artan yük yoğunluğunun kümeleşmeden dolayı düşmesine bağlanabilir (Ek1: SEM ve Ek-2: AFM görüntüleri). Buna göre, PProDOT–Et_2 karşıt elektrotlu BDGH'lerinin dönüşüm verimlilikleri % 3.83 ile 5.42 arasında değişmektedir. En yüksek J_{sc} değerini ve bunun yanında FF değerini 50 mC/cm^2 polimerizasyon yük yoğunluğuna sahip olan E-50 karşıt elektrotlu BDGH'nin sergilemesi nedeniyle, 50 mC/cm^2 yük yoğunluğu fotovoltaik açıdan PProDOT–Et_2 polimeri içi uygun olduğu söylenebilir.

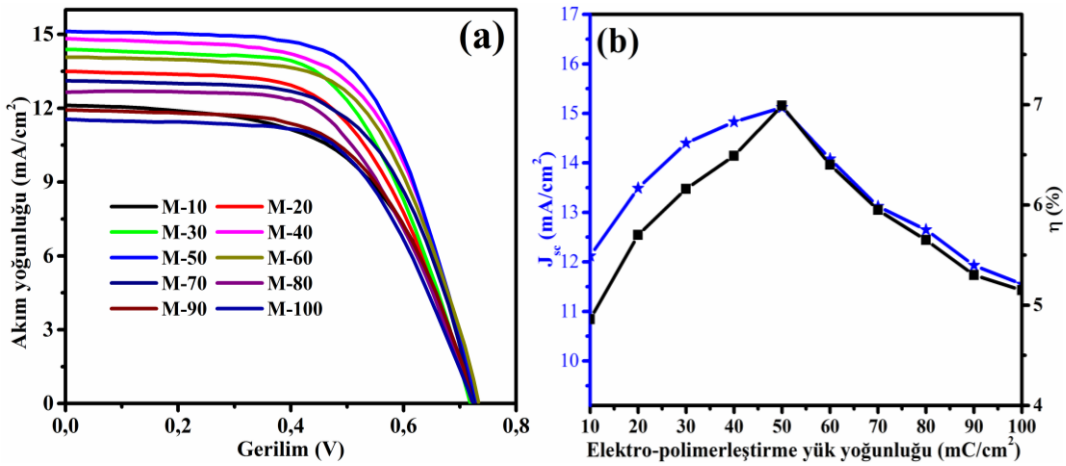


Şekil 4.7. (a) PProDOT–Et_2 temelli hücrelerin kalınlığa bağlı J-V eğrileri ve **(b)** akım yoğunluğu-dönüşüm verimliliği değişimi

Çizelge 4.5. Farklı kalınlıklardaki PProDOT−Et_2 karşıt elektrotlarla hazırlanan BDGH'lerin fotovoltaik parametreleri

Numune	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA)	FF (%)	η (%)
E-10	0.69	10.77	51.5	3.83
E-20	0.69	11.25	53.2	4.17
E-30	0.70	11.85	56.1	4.65
E-40	0.71	12.18	58.2	5.04
E-50	0.72	12.49	60.3	5.42
E-60	0.72	11.84	60.4	5.14
E-70	0.72	11.75	60.4	5.11
E-80	0.71	11.35	60.2	4.85
E-90	0.71	11.15	60.3	4.77
E-100	0.71	10.94	60.1	4.66

Çizelge 4.6 PProDOT–Me_2 polimer temelli karşıt elektrotlar ile yapılmış BDGH'lerin fotovoltaik parametrelerini göstermektedir. PProDOT–Me_2 karşıt elektrotlar, PProDOT ve PProDOT–Et_2 karşıt elektrotları ile kıyaslandığında, PProDOT–Et_2'den daha yüksek PProDOT polimerinden ise daha düşük performans gösterdiği görülmektedir. Çizelge 4.6'dan anlaşılacağı üzere, J_{sc} ilk olarak polimerizasyon yük yoğunluğu 10 mC/cm^2'den 50 mC/cm^2'ye kadar çıkartılmasıyla artmakta, daha sonra yük yoğunluğu 50 mC/cm^2'den 100 mC/cm^2'ye kadar arttırılmaya devam edildiğinde ise J_{sc} düşmektedir. FF değerleri incelendiğinde de J_{sc} değerleri ile aynı trendi gösterdiği anlaşılmaktadır. Ancak, J_{sc} değerleri 50 mC/cm^2'den sonra daha keskin bir şekilde düşüş göstermektedir. Bu keskin düşüşün nedeni, 50 mC/cm^2 yük yoğunluğundan sonra kısım 4.1.2'de belirtildiği gibi film yüzeyinde bulunan gözeneklerin kapanarak elektrokimyasal açıdan aktif bölgelerin ciddi oranda azalmasına atfedilebilir. Polimerizasyon yük yoğunluğunun değiştirilmesi, V_{oc} değerlerinde önemli bir değişiklik yapmamaktadır (0.71-0.73 V). Kalınlığa bağlı elde edilen J_{sc}, V_{oc} ve FF değerleri CV, SEM ve AFM analizlerinden elde edilen sonuçlarla tamamen uyum içerisindedir. Yapılan değerlendirmeler sonucunda, PProDOT–Me_2 esaslı etkin bir karşıt elektrot için en iyi polimerizasyon yük yoğunluğunun 50 mC/cm^2 (M-50) olduğu sonucu çıktığı söylenebilir.



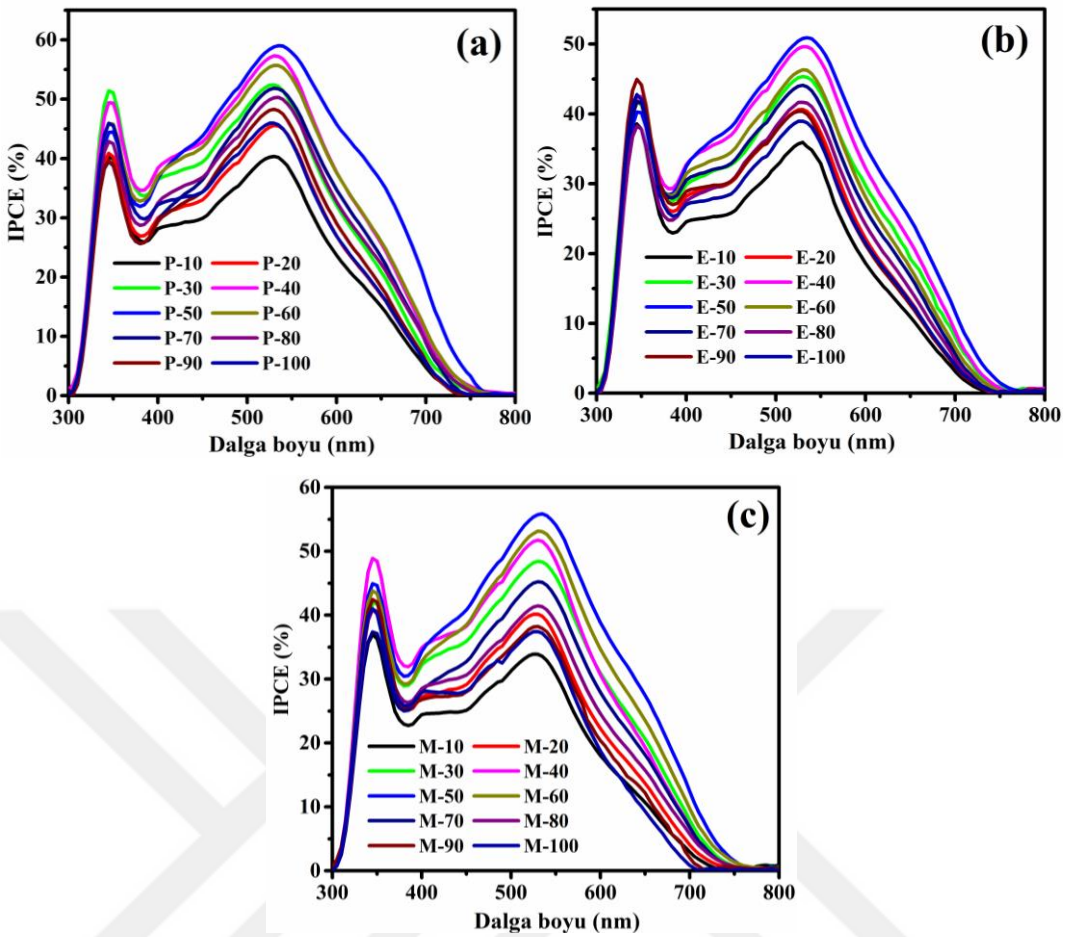
Şekil 4.8. (a) PProDOT–Me_2 temelli hücrelerin kalınlığa bağlı J-V eğrileri ve **(b)** akım yoğunluğu-dönüşüm verimliliği değişimi

Çizelge 4.6. Farklı kalınlıklardaki PProDOT–Me_2 karşıt elektrotlarla hazırlanan BDGH'lerin fotovoltaik parametreleri

Numune	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA)	FF (%)	η (%)
M-10	0.71	12.12	57.3	4.93
M-20	0.72	13.49	58.7	5.70
M-30	0.72	14.40	59.4	6.16
M-40	0.73	14.83	60.8	6.49
M-50	0.73	15.12	62.5	6.90
M-60	0.73	14.08	62.3	6.40
M-70	0.73	13.12	62.2	5.95
M-80	0.72	12.65	62.0	5.65
M-90	0.72	11.93	61.7	5.30
M-100	0.72	11.55	61.9	5.15

Güneş hücrelerinin fotovoltaik analizi için önemli bir diğer parametre olan gelen fototunu akıma dönüştürme (IPCE) verimliliği ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Bu ölçüm genel olarak gelen fotonun BDGH'lerde ne kadarı foto-akıma dönüştüğünün verimi hakkında bilgi vermektedir. Elde edilen verim değeri ışık-hasadı verimi, elektron enjeksiyonu verimi ve elektron toplama verimlerinin toplamı olarak değerlendirilir (Zhang ve ark., 2013). J-V eğrilerinin ölçümü içim kullanılan BDGH'lerin aynısı IPCE ölçümlerinde de kullanılmıştır. Şekil 4.9'da gösterildiği üzere, IPCE değerleri dalga boyunun bir fonksiyonu olarak 300 ile 800 nm arasında ölçülmüştür. Şekil 4.9(a)'da görüldüğü gibi PProDOT polimer esaslı karşıt elektrotlarıyla yapılan BDGH'lerin IPCE değerleri yaklaşık olarak % 40 ile 59 arasında değişmektedir. Polimerizasyon yük

yoğunluğu 10 mC/cm^2'den 50 mC/cm^2'ye kadar arttırıldığında IPCE değeri düzenli olarak artmaktayken polimerizasyon yük yoğunluğu 100 mC/cm^2'ye kadar arttırılmaya devam edildiğinde ise düştüğü gözlemlenmektedir. IPCE değerinin bu davranışı J_{sc} ile direkt olarak ilişkilidir ve J_{sc} ile aynı artış ve azalış davranışını göstermektedir. Bu da, J-V ölçümleri ile IPCE ölçümlerinin birbiriyle uyum içerisinde olduğunu göstermektedir. Ayrıca, 10 mC/cm^2 polimerizasyon yük yoğunluğuna sahip karşıt elektrotlu BDGH'nin IPCE tepkisi 300 ile 675 nm arasında değişirken, polimerizasyon yük yoğunluğu arttırıldığında IPCE tepki aralığı artmaktadır, en geniş tepki aralığını 50 mC/cm^2 yük yoğunluğuna sahip olan karşıt elektrot göstermiştir (300-750). Spektral aralığın bu şekilde genişleme nedeni olarak polimerizasyon yük yoğunluğunun 10 mC/cm^2'den 50 mC/cm^2'ye çıkarılmasıyla karşıt elektrotun elektron transfer kinetiklerinin iyileşmesi olduğu söylenebilir. 50 mC/cm^2 yük yoğunluğundan sonra ise karşıt elektrotun yüzey morfolojisinin kötüleşmesi, elektriksel iletkenliğin ve alttaşa tutunma kabiliyetinin düşmesi gibi nedenlerden dolayı karşıt elektrotun elektron transfer kinetiklerinin kötüleşmesi sonucu IPCE tepki aralığının tekrar daraldığı söylenebilir. 50 mC/cm^2'luk karşıt elektrotla yapılan BDGH hem en yüksek IPCE değerine hem de en geniş IPCE tepki aralığına sahip olmasından dolayı en uygun polimerizasyon yük yoğunluğunun 50 mC/cm^2 olduğunu ortaya çıkarmaktadır. Şekil 4.9(b)'ye bakıldığında ise PProDOT–Et_2 polimer temelli karşıt elektrotlarla yapılan BDGH'lerin IPCE değerleri yaklaşık olarak % 35 ile 51 arasında değiştiği gözlemlenmektedir. Elde edilen IPCE değerleri J-V eğrilerinden belirlenen J_{sc} değerleri tam olarak uyuşmaktadır. En yüksek IPCE değeri ile en geniş IPCE tepki aralığını 50 mC/cm^2 yük yoğunluğuna sahip karşıt elektrotlu BDGH gösterdiği için, PProDOT–Et_2 polimerinin en uygun sentez yük yoğunluğunun 50 mC/cm^2 olduğu belirlenmiştir. Son olarak ta Şekil 4.9(c) incelendiğinde, PProDOT–Me_2 esaslı karşıt elektrotları içeren BDGH'lerin IPCE değerleri % 35 ile 56 arasında değiştiği görülmektedir. Değişen yük yoğunluğu ile birlikte, IPCE değerleri J_{sc} değerleri ile tutarlı olarak değişmektedir. 50 mC/cm^2 polimerizasyon yük yoğunluğuna sahip karşıt elektrotla hazırlanan BDGH en yüksek IPCE değerini ve en geniş IPCE tepki aralığını sergilemektedir. Bu yüzden PProDOT–Me_2 polimeri için en uygun polimerizasyon yük yoğunluğunun 50 mC/cm^2 olduğu söylenebilir.



Şekil 4.9. Değişen PProDOT–X polimer kalınlıklarına bağlı BDGH'lerin kuantum verimlilik grafikleri

4.2. SLG Filminin Yapısal ve Kimyasal Analizleri

CVD ile biriktirilmiş grafenin kalitesini/yapısını karakterize eden çeşitli yöntemler arasında Raman spektroskopisi, yapı içerisinde var olan birçok kusur durumunun hassas bir şekilde belirlenebilmesinden ve karbon malzemelerin incelenmesinde zengin bir geçmişi olması sebebi ile nispeten iyi anlaşılmış olmasından dolayı oldukça yararlı bir yöntemdir (Dresselhaus ve ark., 2010). Bu yüzden, SLG filminin yapısal özelliklerini çalışmak için Raman analizi yapılmıştır. Elde edilen Raman spektrumları Şekil 4.10(a)'da gösterilmektedir. Grafenin Raman karaterizasyonunda grafen tabakasının lazer ile uyarım sonucu Stokes fonon enerjisi kayması, temel olarak iki temel bandın oluşumuna neden olur. Bu iki temel band, 2D ya da G' ve G bandları olup karbon atomlarındaki sp^2 hibritleşmesini ifade etmektedir. sp^2 karbon sistemlerin hepsinde ortak olan ve grafitik malzemelerdeki $C-C$ bağının gerilme modunu temsil eden Raman spektroskopisindeki G bandıdır. G bandı 2-boyutlu grafen için tek bir konumda (~1580 cm^{-1}) pik verirken, örneğin SWCNT için birkaç

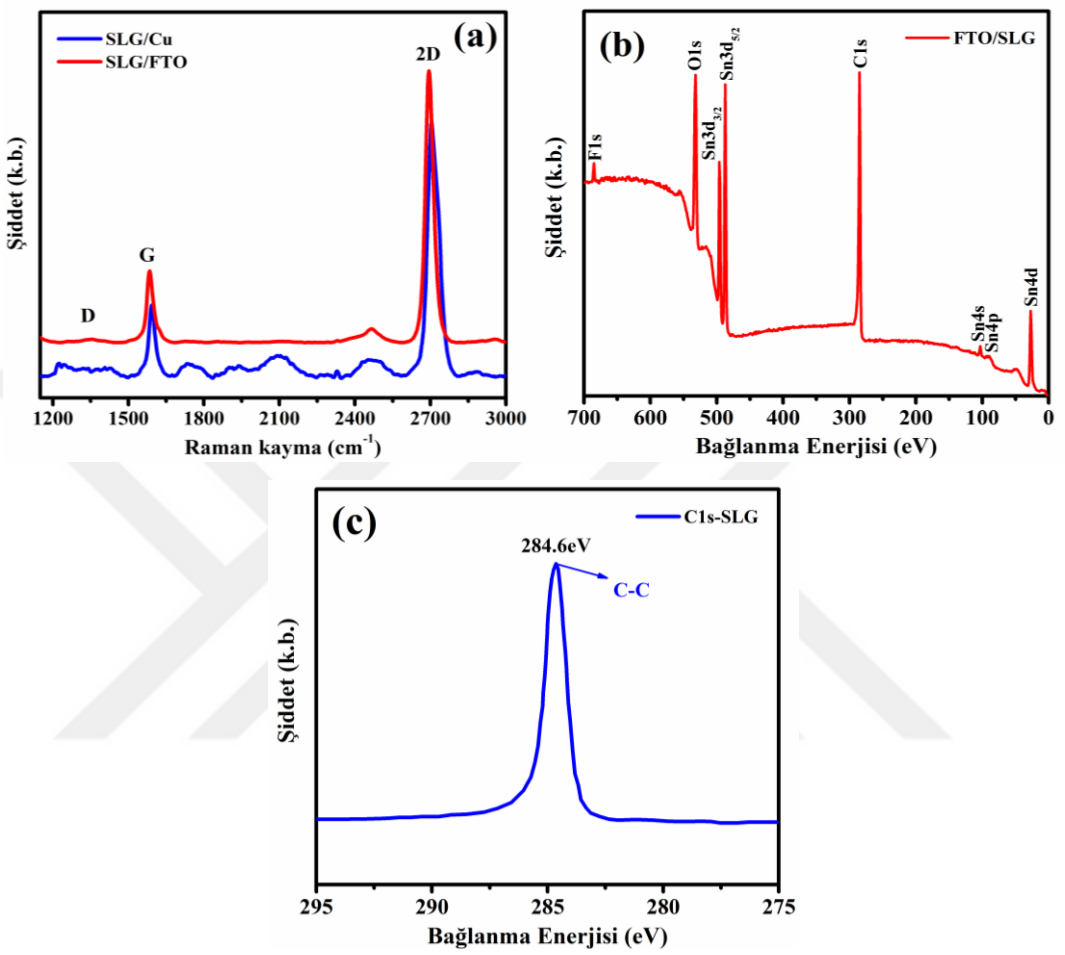
konumda pik vermektedir. Ancak, yapıda meydana gelen gerilmelerden dolayı G bandı asimetrik bir şekil alır ya da art arda birkaç konumda belirebilir bu da grafenin bal peteği altıgen simetrisinin bozulduğuna işaret eder (Ni ve ark., 2008). Ayrıca, Raman spektrumunda ~1580 cm^{-1}'de beliren 2D pikinin şekli ve konumu grafen filminin yapısı hakkında bilgi vermekte olup tabaka sayısı arttıkça 2D bandı, $2D_1$, $2D_2$ ve $2D_3$ gibi birden fazla pikin üst üste binmesi sonucu meydana gelir ve sonuç olarak band asimetrik bir şekil almaktadır (Narula ve Reich, 2008). Bazı durumlarda ise grafen yapısındaki kusur durum yoğunluğuna bağlı olarak ~1350 cm^{-1}'de D bandı da spekrumda yer alabilir. D pikinin şiddetinin yüksek olması grafen yapsındaki kusurların oldukça yoğun olduğuna işaret eder.

Diğer bir taraftan, oluşan bandların birbirine göre konumları ya da şiddetlerinin oranları da grafen yapısı hakkında önemli bilgiler sunmaktadır. Örneğin, 2D bandının, D bandı olmadan gözlenmesi yüksek oranda kristallenmiş bir yüzeyin olduğuna işaret etmektedir (Ferrari, 2007; Malard ve ark., 2009). Aynı zamanda, 2D pikinin şiddetinin G pikinin şiddetine oranı (I_{2D}/I_G) grafen tabaka sayısı hakkında bilgi vermekte olup, 2D pikinin şiddetinin G pikininkine göre daha şiddetli olması biriken grafenin tek tabaka olduğunu göstermektedir (Li ve ark., 2009; Cao ve ark., 2010). Kimyasal, mekaniksel v.b. yöntemlerle saf ve yüksek kristal kalitesine sahip tek tabaka grafen üretmek oldukça zordur. Bu yüzden, G pikinin sol tarafında yer alan D piki, kimyasal yolla üretilmiş indirgenmiş grafen oksit (rGO) gibi yapılarda üretim süreçlerinden dolayı daha baskın olarak gözlenmekte olup yapıdaki sp^3 karbonlarını, yani kusurları göstermektedir. Ancak, saf (pristine) grafen yapısında kristal simetrisinden dolayı D bandı gözlemlenmemektedir. Bununla birlikte, biriktirme sıcaklıklarındaki değişmler, Raman spektrumunda pik kaymalarına neden olmaktadır. Sıcaklık artışıyla beraber örgüde artan termal genleşme ve fononlarının anharmonik çiftlenmesi 2D ve G piklerinde lineer olarak kırmızıya kaymasına (daha büyük dalga sayısına kaymasına) neden olmaktadır. Bu yöntem ile grafenin büyüme sıcaklığı Raman spektroskopisindeki bu kaymadan elde edilebilmektedir (Calizo ve ark., 2007). Şekil 4.10(a)'da görüldüğü gibi, bakır plaka üzerindeki grafenin 2D piki ~2705 cm^{-1} lokasyonunda belirirken, FTO yüzeyine aktarılan grafenin 2D piki ~2697cm^{-1}'de orjinlenmiştir. FTO yüzeyine aktarılmış grafenin 2D pikinde çok hafif sola kaynamanın olduğu anlaşılmaktadır. Bu kayma, grafenin FTO yüzeyine aktarım esnasında kullanılan foto-resist ve $(NH_4)_2S_2O_8$) gibi malzemelerden kaynaklanan kirliliklerden ileri geldiği söylenebilir. Ancak, kaymanın çok küçük bir değerde olması bu kirliliklerin ihmal edilebilir olduğunu

göstermektedir. Şekil 4.10(a)'da görüldüğü üzere, 2D pikinin şeklinde herhangi bir asimetriklik gözlemlenmemesi ve 2D pikinin şiddetinin G pikinkinden daha yüksek (I_{2D}/I_G = ~4) olmasından dolayı biriktirilen grafen filmin tek tabaka olduğu açıkça anlaşılmaktadır. Diğer taraftan, hem bakır folyo üzerindeki hem de FTO yüzeyine aktarılan SLG yapsının G piki ~1585 cm^{-1} dalga sayısında konumlandığı ve pik şeklinin simetrik olmasının yanında yayvan olmadığı görülmektedir. Bu yüzden, biriktilen SLG yapısının altıgen yapısının çok düzgün olduğu ve bu yapının aktarım esnasında bozulmadığı söylenebilir. Dahası, grafenin spektrumdan D pikinin olmadığı görülmektedir. Bu da, grafen yapısındaki sp^3 karbonlarının, yani kusurların olmadığını ve yüksek bir derecede kristallendiğini göstermektedir. Dolayısıyla, CVD tekniği ile grafen üretimi için belirlenen proses süresi ve tavlama sıcaklığı, gaz akış oranları ve bakır alttaş parlatma gibi optimize edilen parametrelerin oldukça uygun olduğu doğrulanmaktadır. Daha da önemlisi, CVD tekniğiyle yüksek kristalite yapısına ve çok düşük kusurlara sahip SLG yapısının biriktirilebildiği ve bu yapının başaralı bir şekilde FTO alltaşlara aktarılabildiği açıkça anlaşılmaktadır.

FTO alttaşlara aktarılan SLG yapısının kimysal analizlerini yapabilmek için XPS ölçümü alınmıştır. Elde edilen genel XPS haritası ve SLG yapsında bulunan karbon elementinin yüksek çözünürlüklü C1s orbital spektrumu sırasıyla Şekil 4.10(b) ve c'de sergilenmektedir. Şekil 4.10(b)'den anlaşılacağı üzere, SLG filmi bir atom kalınlığında olmasından dolayı FTO alttaşın içerdiği elementlerin de bağlanma enerjileri genel spektrumda gözükmektedir. Florün 1s orbitalinin bağlanma enerjisi 685 ve oksijeninin 532.5, kalayın $Sn3d_{3/2}$, $Sn3d_{5/2}$, Sn4s, Sn4p ve Sn4d orbitallerinin bağlanma enerjileri sırasıyla, 496.3, 486.6, 102, 87 ve 27.2 eV olduğu genel spektrumdan okunmaktadır. Elde edilen bu değerler literatürde yayınlanan çalışmalarla benzerlik göstermektedir (Yang ve ark., 2015). SLG yapısındaki sp^2 karbonlarından ileri gelen C1s piki 284.6 eV bağlanma enerjisinde konumlanmıştır. Şekil 4.10(c)'de sergilenen C1s orbitaline ait spektrumdan anlaşılacğı üzere, pik şeklinde herhangi bir asimetriklik ya da genişleme olmadığından dolayı bu pikin sadece sp^2 bağlı $C-C$'den kaynaklandığı söylenebilir. Bu da, aktarım işlemleri esnasında kullanılan $(NH_4)_2S_2O_8$, foto-resist, aseton, deiyonize su ve IPA gibi malzemelerden ve uygulanan sıcaklıklardan (65 ^{0}C) kaynaklanan sp^3 bağlı $C-C$, $C-O$ ya da $O-C=C$ gibi fonksiyonel grupların oluşmadığını göstermektedir (Deokar ve ark., 2015). Ayrıca, genel spektrum grafiği incelendiğinde, bakır elemntine ait herhangi bir orbital pikine rastlanmaması, bakır folyonun $(NH_4)_2S_2O_8$ ile tamamen yok olduğunu göstermektedir (Chandrashekar ve ark., 2015).

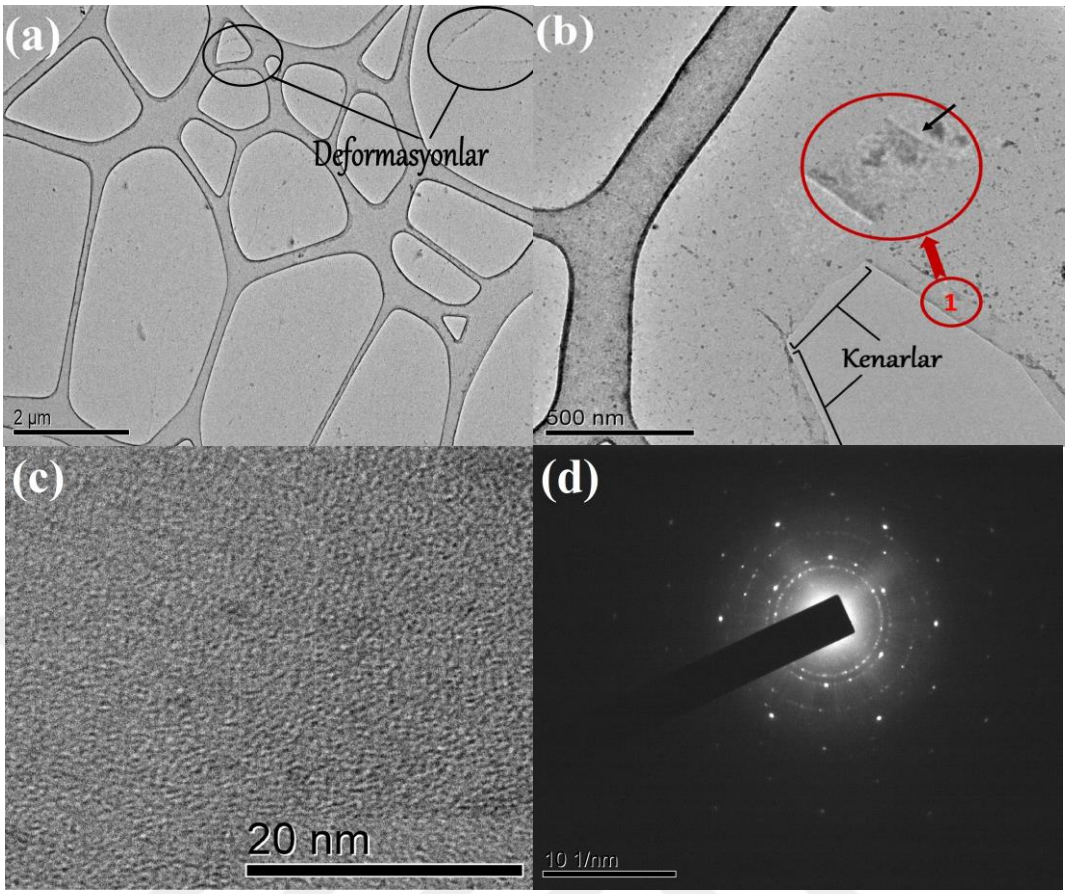
Gerçekleştirilen Raman ve XPS analizlerinden, SLG yapısının başarılı bir şekilde CVD tekniği ile biriktirildiği ve kullanılan aktarım metodu ile SLG yapısının FTO alttaşlara temiz ve hatasız olarak başarılı ile aktarıldığı anlaşılmaktadır.



Şekil 4.10. (a) Bakır üzerindeki ve FTO alttaş üzerine aktarılan SLG yapısının Raman spektroskopisi, FTO/SLG yapısının **b)** genel ve **c)** C1s orbital XPS spektrumu

SLG filminin yapısal analizinin daha detaylı incelenebilmesi için Raman spektroskopisinin yanında TEM ve SAED analizleri yapılmıştır. TEM analizi için SLG yapısı lacey karbon film kaplı bakır grid üzerine aktarılmıştır. Elde edilen TEM ve SAED görüntüleri Şekil 4.11'de gösterilmektedir. Şekil 4.11(a)'da görüldüğü gibi SLG filmi geniş parçalardan (flake) oluşmaktadır, yaklaşık olarak 64 μ^2'lik bir alanda görüntü alınmasına rağmen parça sınırları gözükmemektedir. Bu da biriken SLG filminin sürekli olduğunu göstermektedir. Bunun nedeni, SLG filminin oluşumu sırasında az sayıda çekirdeklenmelerin meydana gelmesine atfedilebilir. SLG filmini oluşturan parçaların geniş olması, daha az parça sınırlarına ve kenar etkilerinin

azalmasına neden olduğundan dolayı SLG filminin elektronik özelliklerinin yanında mekanik dayanımı üzerinde olumlu etkiler yaratabileceği söylenebilir. Şekil 4.11(b)'de gösterilen TEM görüntüsünde aktarım süreci v.b sebeplerle oluşan deformasyon bölgesinden SLG yapısının kenarları net bir şekilde gözükmektedir. 1 ile gösterilen dairesel bölge içine alınan kenar grafenin doğası gereği katlanmıştır, dolaysıyla bu grafen filmin kesit alanını daha net görmemizi sağlamaktadır (Tang ve ark., 2009). Katlanan kenarların incelenmesi ile oluşan grafen filminin tabaka sayısının belirlenmesinde bilgi edinmemizi sağlayabilir. 1 bölgesinin büyütüldüğü Şekil 4.11(b)'de görüldüğü üzere, siyah ok ile gösterilen yerde sadece bir tane koyu çizginin olması biriken grafen filminin tek tabaka olduğuna işaret etmektedir (Reina ve ark., 2009). Şekil 4.11(c)'deki SLG filminin yüksek çözünürlüklü TEM görüntüsüne bakıldığında yoğun bir oluşumun olduğu ve kusur durumlarının neredeyse olmadığı söylenebilir. Ayrıca, seçili alanda elektron kırınımı desenleri ölçümü, SLG yapısının sahip olduğu kristal kalitesini belirlemek için filmin muhtelif yerlerinde gerçekleştirilmiştir. Alınan ölçümler birbirine oldukça benzerlik göstermiştir. Şekil 4.11(d) grafenin altı katlı dönme simetrisinden dolayı altıgen kırınım noktaları setlerini göstermektedir (Meyer ve ark., 2007). SAED sonuçları grafen filminde tek, keskin altıgen kırınım desenleri bulunduğunu göstermektedir, bu da grafen yapısının çok iyi kristallendiği anlamına gelmektedir (Chen ve ark., 2013a). Bununla birlikte, seçili alandaki kırınım setleri, altıgen yapıların yönelimlerine bağlı olarak birbirinden farklı çıkmaktadır bu da SLG filminin birden fazla parçadan oluştuğuna işaret etmektedir (Kim ve ark., 2012). Ayrıca, tekrarlı SAED ölçümleri SLG filmini oluşturan parçaların geniş olduğunu da göstermektedir (Lee ve ark., 2013). Ek olarak, çok sayıda altıgen kırınım deseni setinin olduğunun görülmesi, SLG filmini oluşturan parçaların geniş bir yelpazede boyutlarının var olduğunu göstermektedir. TEM analizlerinden ulaşılan yapısal sonuçlar Raman spketroskopisini tam olarak desteklemektedir.

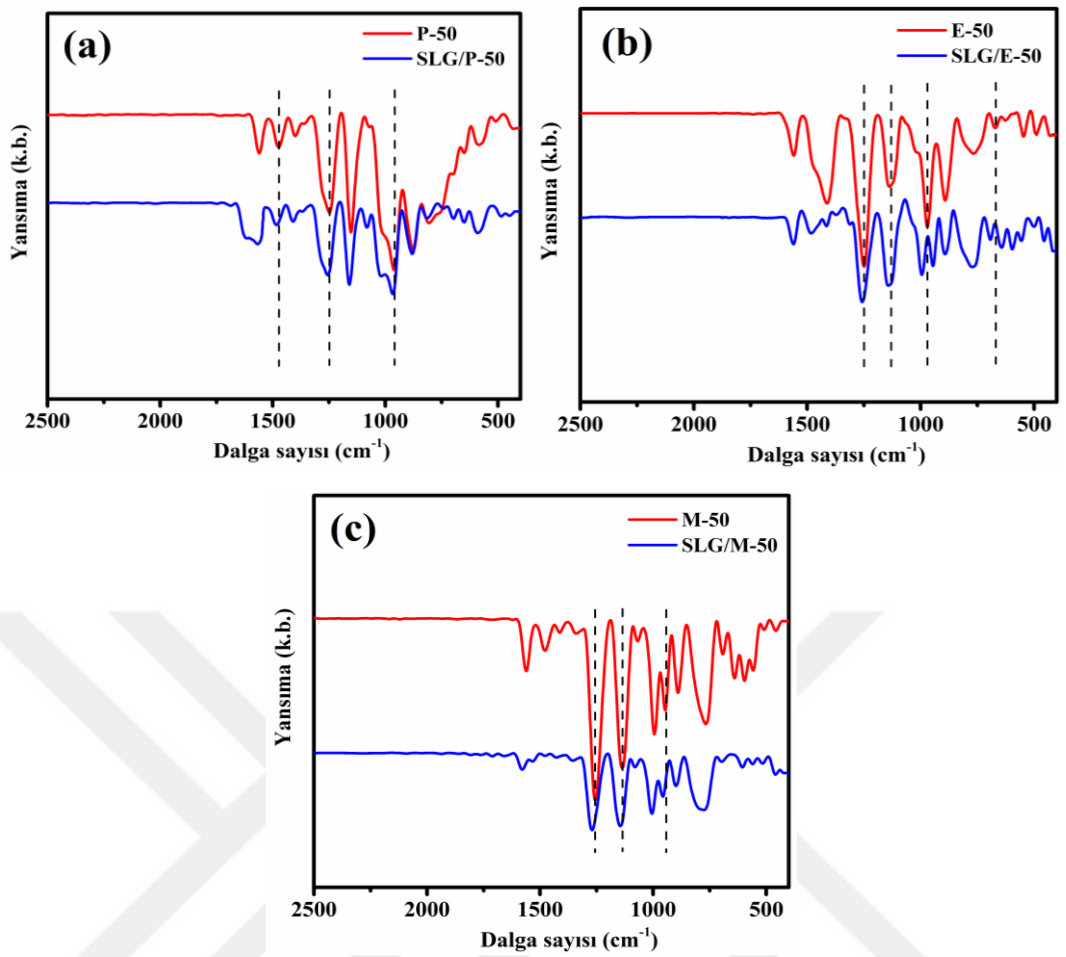


Şekil 4.11. SLG yapısının **(a)** 2 µ'luk **(b)** 5 µ'luk **(c)** 20 nm'lik TEM görüntüleri ve **(d)** SAED analizi

4.3. Nanokompozit Filmlerin Yapısal Analizi

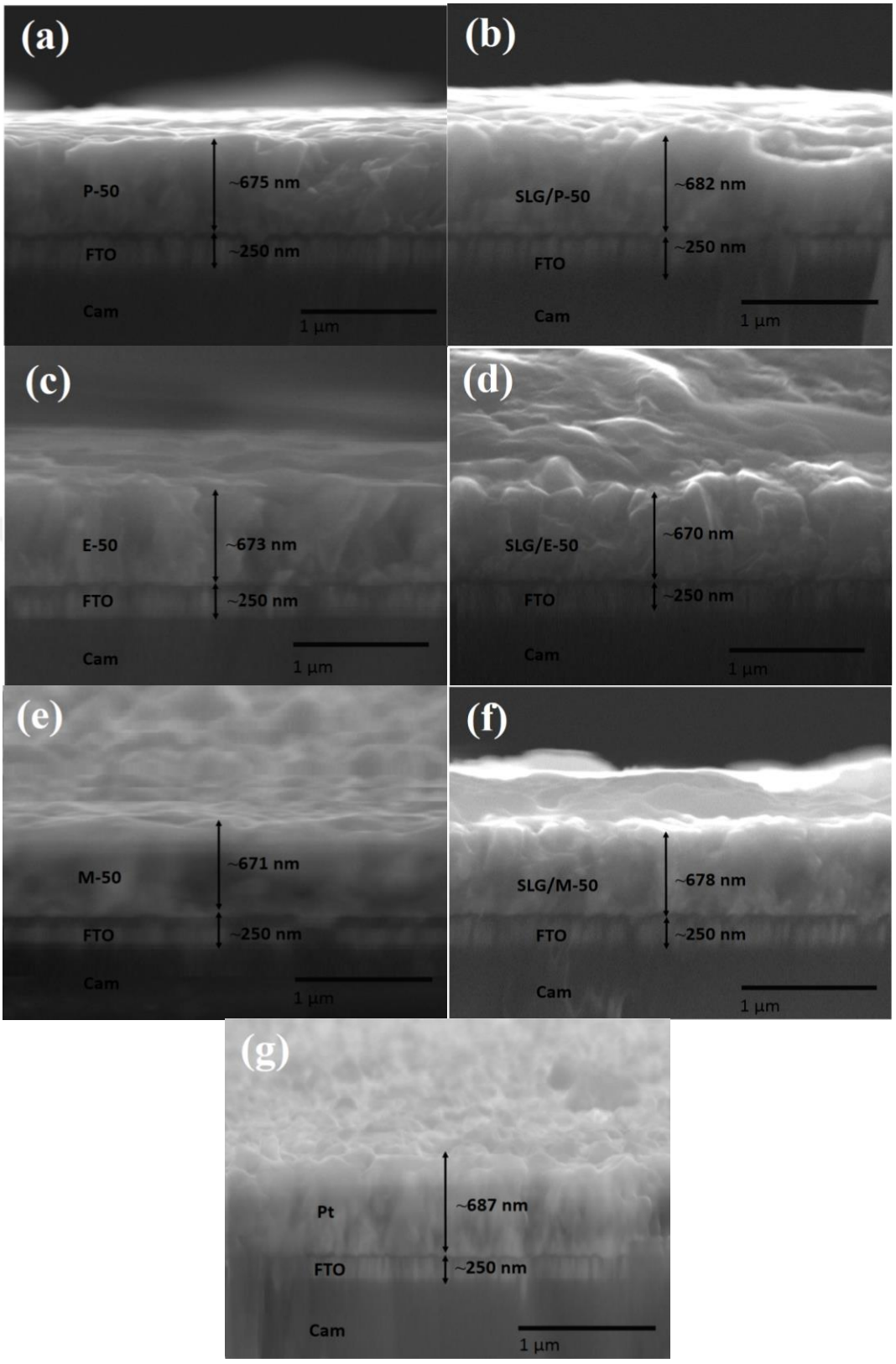
Nanokompozit filmlerdeki SLG ve PProDOT–X polimerler matrisi arasındaki etkileşimleri incelemek için Şekil 4.12'de gösterilen FT-IR spektrumları ölçülmüştür. FT-IR spektrumları incelendiğinde, nanokompozit filmlerin spektrumunda PProDOT–X'in spektrumlarında var olan pikler haricinde ekstra yeni bandların oluşmadığı ya da yok olmadığı görülmektedir. Bu da SLG yapısı ile PProDOT–X polimer matrisleri arasında kimyasal bağların (kovalent bağlar) oluşmadığı işaret etmektedir (Inuwa ve ark., 2014). Saf SLG yapısı herhangi bir fonksiyonel grup içermediğinden dolayı PProDOT–X polimer matrisleri ile kimyasal bir bağ yapması beklenmemektedir. Dolayısıyla, nanokompozitlerin özelliklerinde meydana gelen değişikliklerin SLG ile polymer matrislerin arasındaki fiziksel etkileşimden kaynaklanacağı söylenebilir (Inuwa ve ark., 2014). Grafen ile polimer arasında kovalent bağ kurmak için grafene fonksiyonel grupların bağlanması gerektirir ki bu da, işlem için kullanılan yoğunlaştırılmış asit, oksitleyiciler ve sonkiasyon işlemlerinden dolayı grafenin ve polimerin yapsının bozulmasına neden olarak kompozit özelliklerinin bozulmasına

neden olmaktadır (Mittal ve ark., 2015). Bu yüzden, grafen/polimer nanokompozit yapımında, kovalent çapraz bağlanma yöntemleri ile karşılaştırıldığında, hidrojen bağlama, elektrostatik etkileşim ve π-π istifleme, elektrostatik ya da van der waals etkileşimleri gibi kovalent olmayan yöntemler daha çok tercih edilmektedir (Wang ve ark., 2016). Dahası, bazı durumlarda kovalent olmayan yöntemler tersine çevrilebilir; bu, grafenin öz niteliklerini korumak veya grafene dayalı akıllı kompozitler oluşturmak için daha cazip olabilir. Genellikle, aromatik yapılar grafit yüzeyi taban düzlemi ile π-π istifleme yoluyla güçlü bir şekilde etkileşime girer. Dolaysıyla, PProDOT–X'in π-elektronlarının aromatik sistemi ile SLG/PProDOT–X kompozitindeki grafenin π-elektron sistemleri arasında elektro- polimerizasyon sırasında bir π-π istifleme, elektrostatik ya da van der waals etkileşimleri meydana gelmiş olabilir (Shen ve ark., 2011). Ayrıca, 4.12'de görüldüğü üzere, SLG/PProDOT–X nanokompozitlerin spektrumlarındaki bazı fonksiyonel gruplara ait piklerin SLG/PProDOT–X polimerlerinkine göre hafif bir kayma göstermesinin yanında şiddetlerinde de düşüşler gözlenmektedir. Bu kayma ve şiddetlerdeki düşüşler, SLG ile PProDOT–X polimerlerinin arasında π-π istifleme, elektrostatik ya da van der waals kuvvetleri sonucu güçlü bir etkileşimin olduğuna işaret etmektedir (Chen ve ark., 2014b). Ek olarak, laminer nanokompozit yapısı sayesinde SLG filmi bir örtü gibi serilip üzerine PProDOT–X polimerlerin elektro-polimerizasyon yöntemi ile sentezlenmesi, SLG ile polimerler arasında çok yüksek bir temas yüzeyine neden olduğundan dolayı da SLG ile PProDOT–X polimerleri arasında π-π istifleme, elektrostatik ya da van der waals etkileşimlerinin arttığı da söylenebilir (Patole ve ark., 2010). Laminer yapılarda, tabakalar arasında çeşitli etkileşimler meydana gelerek kompozitlerin oluştuğu literatürde benzer çalışmalar bulunmaktadır (Wang ve ark., 2010a).



Şekil 4.12. (a) P-50, SLG/P-50, **(b)** E-50, SLG/E-50 ve **(c)** M-50, SLG/M-50 filmlerinin FT-IR spektrumları

Film kalınlığı, elektriksel iletkenlik ve yüzey alanı, mekanik özellikler, elektrokatilitik, optik özellikler açısından büyük önem teşkil etmektedir. Bu sebeple, polimer ve nanokompozit filmlerin fiziksel, optiksel ve meknaik performanslarını karşılaştırabilmek için aynı kalınlıkta olması gerekmektedir. Filmlerin kalınlıklarını belirleyebilmek için SEM ile kesit alanları incelenmiştir. Ayrıca, referans olarak kullanılan Pt filmin de kesit alanı analiz edilmiştir. Elde edilen kesit alanların SEM görüntüleri Şekil 4.13'te gösterilmektedir. Filmlerin kesit alanları incelendiğinde, Cam/FTO katmanı/polimer-kompozit şeklinde olduğu görülmektedir. SLG/PProDOT–X yapılı kompozitlerin kesit alanı görüntülerinde SLG filmine ait bir arayüzey gözükmemektedir. Bu, SLG filminin kalınlığının 0.38 nm olmasına atfedilebilir. Şekil 4.13 bütünü ile incelendiğinde, Pt, polimer ve nanokompozit film kalınklarının hemen hepsinin birbirine çok yakın olduğu görülmektedir. Film kalınlıkları yaklaşık olarak 687 ile 670 nm arasında değişmektedir.

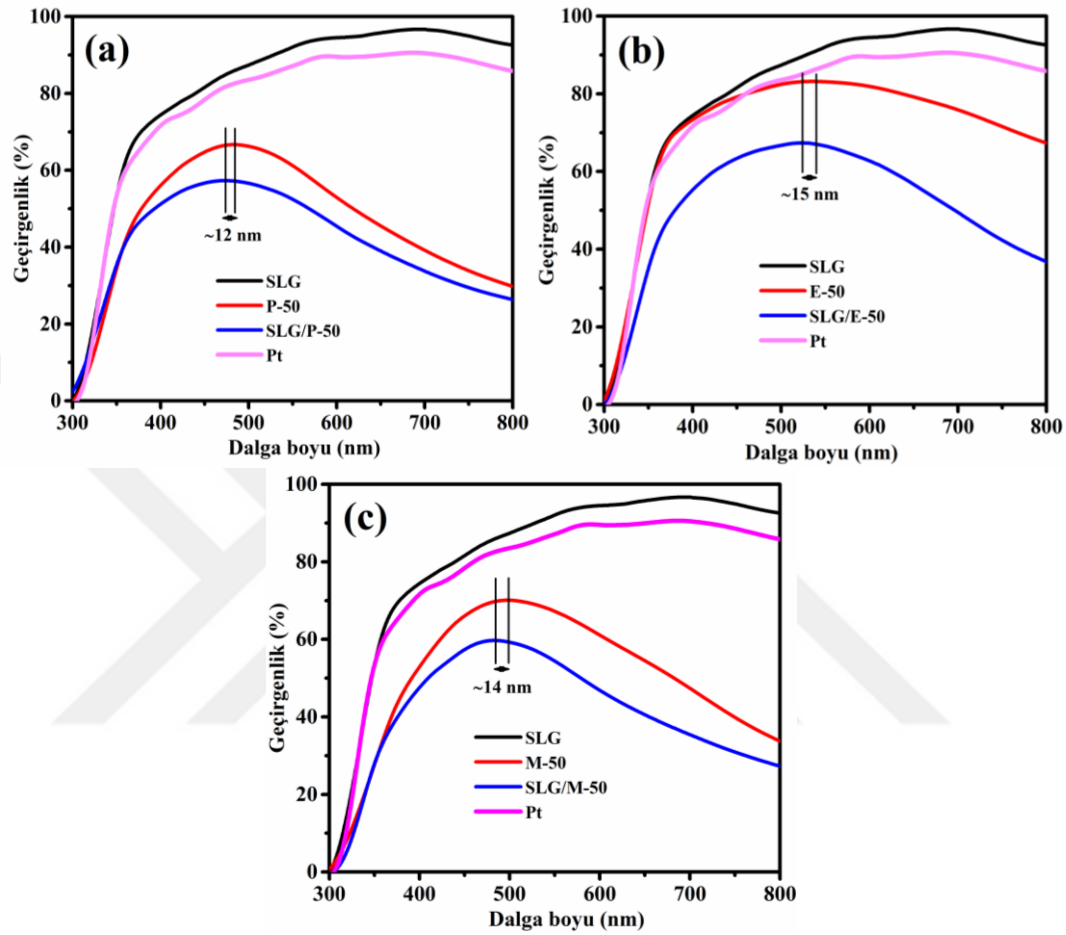


Şekil 4.13. (a) P-50, **(b)** SLG/P-50, **(c)** E-50, **(d)** SLG/E-50, **(e)** M-50, **(f)** SLG/M-50, **(g)** Pt yapılı karşıt elektrotların kesit alanları

4.4. Nanokompozit Filmlerin Optik Özellikleri

Üretilen polimer ne nanompozitlerin dalga boyuna karşı geçirgenlik grafikleri Şekil 4.14'te verilmiştir. SLG karşıt elektrotun maksimum geçirgenliği ~%97 civarında olurken, Pt filmin ~%90'dır. P-50, E-50 ve M-50 filmlerinin maksimum geçirgenlik pik değerleri sırasıyla, ~%67, ~%83 ve ~%70 ve bunlara karşılık gelen pik konumları da 483, 538 ve 498 nm olduğu görülmektedir. Ancak, yapıya SLG filmin girmesi ile beraber, SLG/P-50, SLG/E-50 ve SLG/M-50 nanokompozitlerin maksimum geçirgenlikleri sırasıyla, ~%57, ~%67 ve ~%60 değerlerine düşerken, pik konumları da 473, 523 ve 484 nm'ye kaymaktadır. Geçirgenlik değerinin düşmesinin nedeni olarak FTO yüzeyine aktarılan SLG yapısının iletkenliği arttırarak polimer filmin daha hızlı ve yoğun bir şekilde oluşmasına atfedilebilir. Dahası, aynı gerilim değerinin (1.5 V) uygulanmasına rağmen, FTO/SLG yapıları üzerine PProDOT–X polimerlerinin elektro-polimerizasyonu esnasında 3-elektrotlu hücreden geçen akım değerinin, FTO üzerine polimerizasyon yapılana göre daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Bu da, SLG yapısın ProDOT-X monomerlerinin yükseltgenme potansiyelini düşürdüğü ve dolayısıyla polimerizasyon verimini arttırdığı söylenebilir. Film yoğunluğunun artması, filmi oluşturan fiber benzeri yapıların etkileşiminin bunun yanısıra, SLG yapısı ile de etkileşimi arttıracağından dolayı hem mekanik hem de elektriksel iletkenlik özellikleri üzerinde iyileştirici etkiler yaratacağı söylenebilir. Öte yandan, maksimum geçirgenlik pik konumlarında meydana gelen kaymaların, SLG ve PProDOT–X polimerlerinin π-sistemlerinde halka akımlarının etkisinden kaynaklandığı söylenebilir (Shen ve ark., 2011). Şekil 4.14'te görüldüğü gibi, SLG/P-50, SLG/E-50 ve SLG/M-50 nanokompozitlerinde meydana gelen kaymalar sırasıyla, 12, 15 ve 14 nm'dir. Bu değişim, PProDOT–X zincirlerinin benzen halkaları ile grafenin temel düzlemleri arasındaki kovalent olmayan π-π istiflenmesinin oluşumuna atfedilir (Shen ve ark., 2011). Daha önce yapılan çalışmalarda, "π-π istifleme" oluşumu ancak 3-4 Å arası bir moleküler arası mesafe ile mümkün olduğu rapor edilmiştir ve bu da π-π istifleme etkileşiminin sadece uzaysal olarak yakın π-orbitalleri bulunan sistemlerde gerçekleşebileceği anlamına gelmektedir (Grimme, 2008). Nanokompozitlein sentezinde kullanılan 3-elektrotlu hücrede SLG ve monomerler bir araya geldiğinde, SLG filmi elektron alıcı (aceptor) ve monomerler elektron verici (donor) olmasından dolayı SLG ile monomerler arasında bir çeşit elektrostatik kuvvet oluşur ve elektro-polimerizasyon esnasında monomerler çok hızlı bir şekikde SLG yüzeyine hızlanarak

yapışır. Bu yüzden, elektro- polimerizasyon işleminde uygulanan gerilim ve oluşan çekim kuvvetleri sayesinde, PProDOT–X'in benzen halkaları ile SLG filmin bazal düzlemleri arasındaki π-orbitalleri, π-π istiflemenin oluşumu için gerekli olan mesafeye (3-4 Å) ulaştığı da söylenebilir.



Şekil 4.14. (a) PProDOT, **(b)** PProDOT–Et_2 ve **(c)** PProDOT–Me_2 polimer tabanlı ince filmlerin geçirgenlik grafikleri

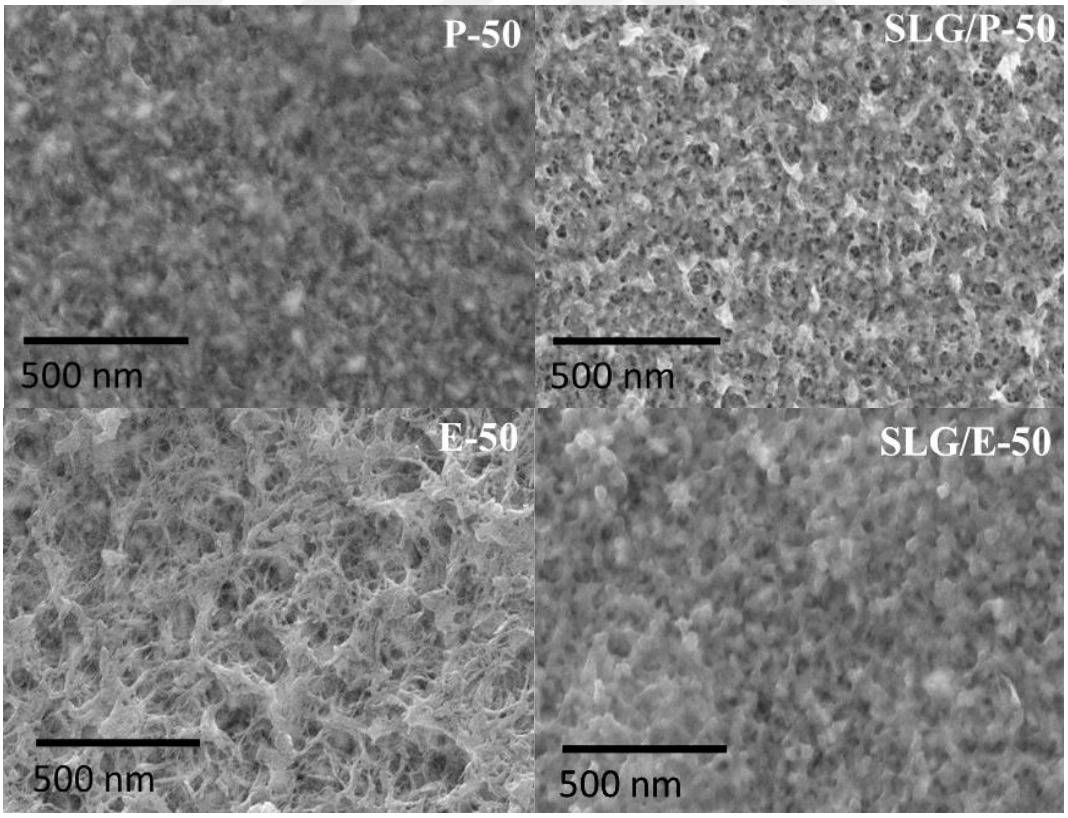
4.5. SLG/PProDOT–X Nanokompozit Filmlerinin Yüzey Özellikleri

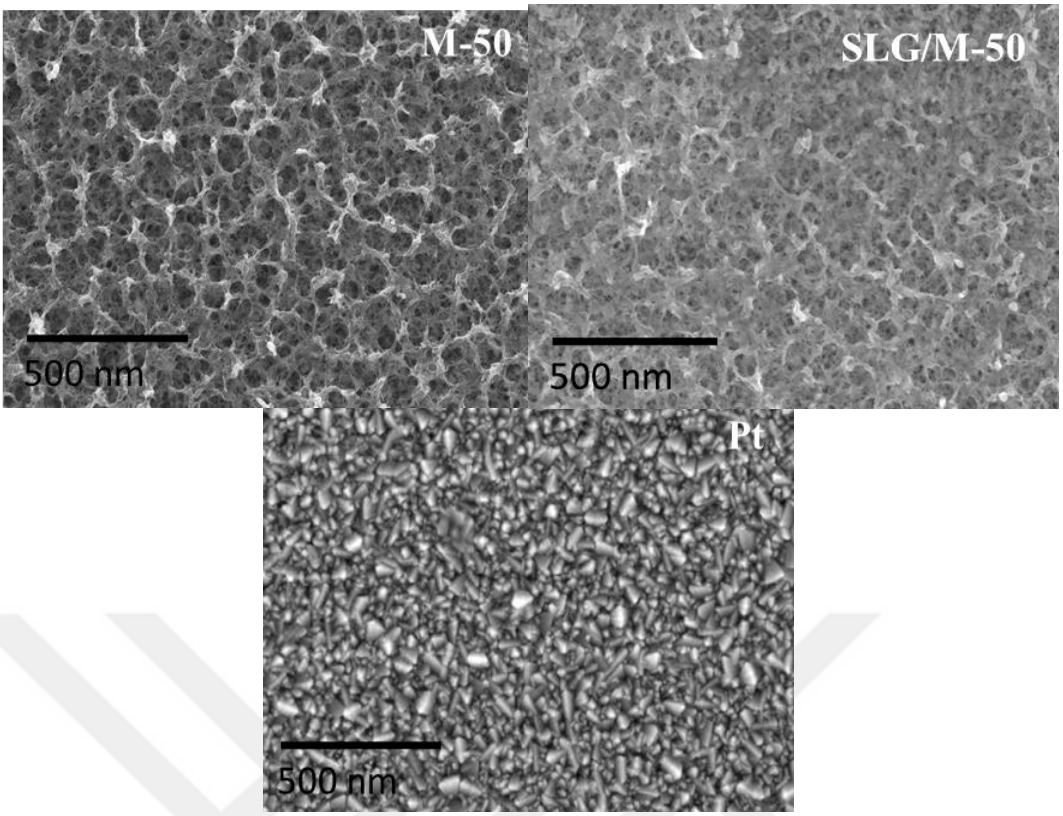
Şekil 4.15'te gösterildiği gibi optimum kalınlıklarda sentezlenen PProDOT–X polimer ve nanokompozit filmlerin yüzey özelliklerini analiz etmek için SEM görüntüleri alınmıştır. Şekil 4.15'ten anlaşılacağı üzere, PProDOT–X polimerlerinin SLG filmini tamamen kapladığı ve bunun yanında film üzerinde herhangi bir deformasyonun meydana gelmediği gibi homojen bir dağılım sergilemektedir. Bu yüzden, PProDOT–X polimerlerinin SLG yapısı üzerine başarılı bir şekilde polimerleştiği ve nanokompozitlerin oluştuğu söylenebilir. Ayrıca, nanokompozitlerin

yüzey özelliklerinin değişmesi SLG ile polimer arasında güçlü etkileşimlerin olduğuna da işsret etmektedir. Şekil 4.15 incelendiğinde, P-50 polimer ve SLG/P-50 nanokompozit filminin yüzey morfolojisi yoğun paketlenmiş bir görünüm sergilemektedir. Ancak, SLG/P-50 yapılı nanokompozit filmin yüzeyinde P-50'ye nazaran daha fazla nano-gözeneklerin oluştuğu görülmektedir. Yapıya SLG'nin girmesi, SLG'nin yüksek iletkenliğinden dolayı polimerizasyon dinamiklerini değiştirerek daha hızlı bir polimerizasyona neden olduğu söylenebilir. Dahası, SLG ile P-50 arasında meydana gelen π-π istifleme, elektrostatik ya da van der waals etkileşimlerinin etkisinden dolayı polimerin büyüme kinetiklerinin değişerek farklı bir morfolojiye geçtiği söylenebilir (Dong ve ark., 2014). Polimerizasyon hızının artması, polimerlerin alttaş yüzeyine daha güçlü tutunmasını sağlayabilir ve bunun sonucunda polimer film ile alttaş ara yüzeyinin iyileşmesi sağlanarak elektron transfer dirençlerinden kaynaklanan kayıplar azaltılabilir (Bay ve ark., 2006; Tas ve ark., 2016). Bir diğer avatajı ise, kompozit filmin korozyon dayanımının bu sayede artması olarak söylenebilir. SLG/P-50 filmin nano-gözenekli ve düzgün dağılımlı bir yapıda olması birçok avantajı beraberinde getirmektedir; i) yüksek derecede gözenekli bir yapıya sahip olması karşıt elektrot için geniş bir yüzey alanı sağlar, ii) karşıt elektrotun yoğun ve düzgün dağılımlı olması hızlı elektron transferi için gerekli olan kısa bir difüzyon yolu sağlar bu da elektriksel iletkenliği iyileştirir, iii) I_3^- / I^- redoks elektroliti çok sayıda bulunan gözeneklere hapsolarak daha fazla elektrokatalitik aktif bölgeler sağlanır ve bu sayede elektrolitin difüzyonu ve elektron transferi iyileşir (Fu ve ark., 2016; Çarbaş ve ark., 2017).

Benzer oluşumlar diğer E-50 ve SLG/E-50 filmleri için de olduğu Şekil 4.15'ten anlaşılmaktadır. E-50 filminin morfolojisi düzensiz ince fibremsi yapılardan oluşurken yapıya SLG'nin girmsiyle beraber bu fibremsi yapılar kalınlaşıp kısalarak hafif bir şekilde dikey olarak yönlendiği görülmektedir. Fibremsi yapıların kalınlaşarak kısalması filmin daha yoğun olmasına, dikey büyümenin ise yüzey alanının genişlemesine neden olduğu söylenebilir. Bu da, SLG yapısı ile E-50 polimeri arasındaki etkileşimin çok güçlü olmasından dolayı nanokompozit filmin yapısını değiştirdiğine işaret etmektedir. Diğer taraftan, M-50 filmi ince fibremsi yapıların kıvrılarak oluşturduğu gözekli bir morfolojiye sahip olurken, SLG/M-50 nanokompozit film yüzeyinde ise bu gözeneklerin bozularak daha yoğun bir filmin oluştuğu söylenebilir. Ancak, fibremsi yapıların çaplarında herhangi bir değişimin olmaması bu

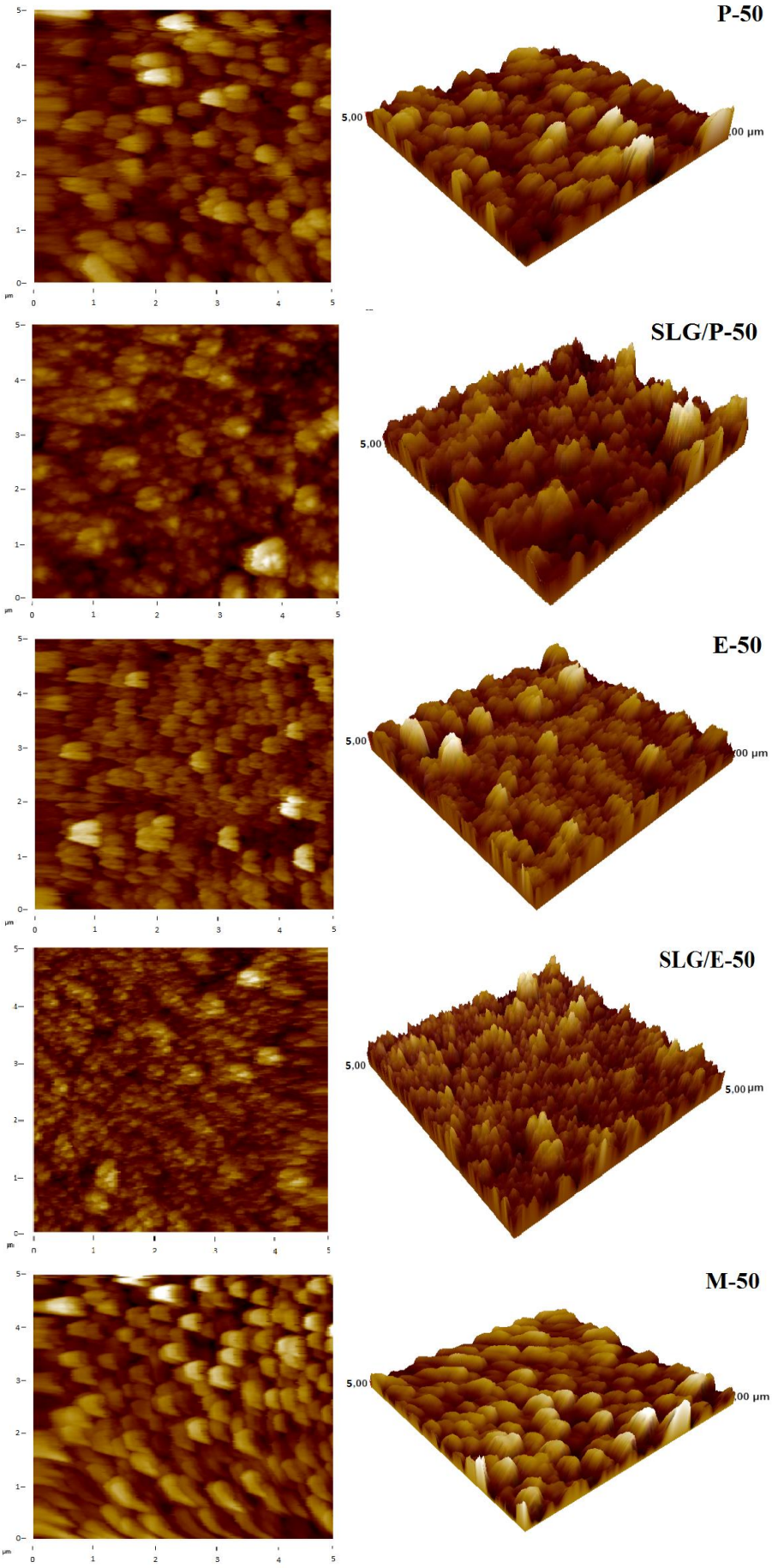
morfoloji değişiminin film kalınlığı farkından değil SLG yapısı ile M-50 polimerinin etkileşiminden ileri geldiği söylenebilir. Şekil 4.15 birlikte değerlendirildiğinde, SLG/E-50 film yüzeyindeki gözeneklerin çapları SLG/M-50 filmininkinden daha küçük olduğu, SLG/P-50 filmininkinden ise daha büyük olduğu görülmektedir. Karşıt elektrotların yüzey alan genişlikleri iyodür esaslı elektroliti indirgeme oranı açısından büyük önem taşımaktadır (Chuang ve ark., 2014). Bu yüzden karşıt elektrot yüzeyinin gözenekli yapılardan oluşması istenmektedir. Diğer taraftan, Pt film yüzeyine bakıldığında pürüzsüz ve düz olduğu görülmesinin yanında parçacık boyutunun yaklaşık olarak 200 nm olduğu görülmektedir. Bu da, Pt filmin düz, kompakt bir yapıda olduğuna işaret ettiğinden dolayı yüzey alanının nanokompozit filmlere nazaran daha düşük olduğunu göstermektedir. Polimer ve nanokompozit filmlerin yüzey morfolojisi analizlerinden, SLG/PProDOT–X yapılı nankompozitlerin oluştuğunu ve dahası, SLG yapısının nanokompozit morfolojisi üzerinde yüzey alanı, yoğunluk ve gözeneklik açısından olumlu etkiler yarattığı söylenebilir.

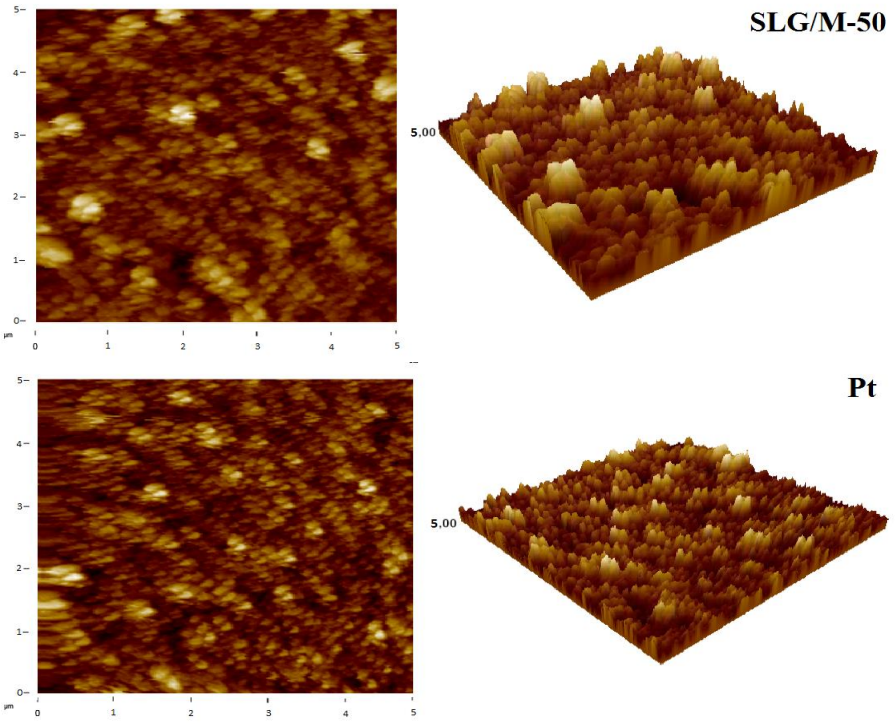




Şekil 4.15. P-50, SLG/P-50, E-50, SLG/E-50, M-50, SLG/M-50 ve Pt filmlerinin SEM görüntüleri

Yüzey morfolojilerinin daha detaylı incelenebilmesi için polimer ve nanokompozitlerin AFM analizleri yapılmıştır. Ölçümleri sonuçları Şekil 4.16'da sergilenmektedir. P-50 ve SLG/P-50 filmlerinin RMS değerleri sırasıyla, 37.5 ve 51.5 nm, R_{sk} değerleri ise, 0.62 ve 0.34 olarak hesaplanmıştır. RMS değerinin artması SLG'nin polimer filminin yüzey alanını genişlettiğine ve R_{sk} değerinin düşmesi, film yüzeyindeki ovacık sayısının arttığına işaret etmektedir (Lee ve ark., 2009). E-50 filminin yüzey pürüzlülüğü, R_{sk} ve R_{ku} değerleri yapıya SLG'nin girmesiyle sırasıyla 33.2 nm, 1.15 ve 3.57 değerlerinden 43.57 nm, 1.7 ve 3.02 değerlerine değişmişitr. Dolayısıyla, SLG/E-50 nanokompozitinin yüzey alanın genişlediği ve yüzeydeki tepeciklerin baskın hale geldiği ve film homojenliğinin arttığı söylenebilir (Gulen ve ark., 2013). Diğer taraftan, M-50 RMS, R_{sk} ve R_{ku} değerleri sırasıyla, 31.7 nm, 0.56 ve 2.83 olurken, SLG/M-50 filmlerininin ise, 56.89 nm, 0.87 ve 3.14 olduğu belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, SLG yapısının yüzeyi genişlettiği ve homojenleştirdiği söyleebilir. AFM analizinden ulaşılan sonuçlar SEM mikrografikleri ile tam olarak uyum içerisinde olduğu anlaşılmaktadır.


P-50
SLG/P-50
E-50
SLG/E-50
M-50

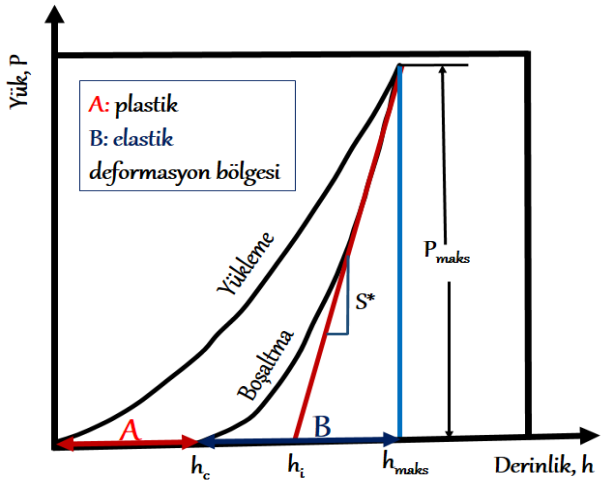


Şekil 4.16. Sentezlenen P-50, SLG/P-50, E-50, SLG/E-50, M-50, SLG/M-50 ve Pt yapılı filmlerin AFM görüntüleri (sol: 2-boyutlu ve sağ: 3-boyutlu)

4.6. Polimer ve Nanokompozit Filmlerin Mekanik Özellikleri

Üretilen polimer ve nanokompozit filmlerin mekanik dayanımlarını kontrol eden parametreleri belirlemek için iki farklı yöntem kullanılmıştır. Bunlardan ilki, malzemelerin mekanik özelliklerini karakterize etmek için kullanılan yaygın yöntemlerden biri olan nano-indentasyon (nano-çentikleme) testidir. Bu teknik mikro-identasyonla aynı prensibe dayanır ancak daha küçük sonda (prob) ve yüklerle nanometreden mikrometreye kadarki boyutlarda çentikler (identantations) üretebilir. Geçtiğimiz onlarca yıldan beri, çeşitli nanokompozitlerin, kaplamaların, insan minesi ve dentinin gibi malzemelerin mekanik özelliklerinin ölçülmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Marshall ve ark., 2001; Ling ve Hou, 2007; Awartani ve ark., 2013). Nano-indentasyon ölçüm cihazı ile sürekli yükleme/boşaltma ve çoklu yükleme/boşaltma döngüsü olarak iki farklı standart yük (P)- derinlik (h) döngüsü elde edilebilir (Poolthong, 1998). Sürekli yükleme/boşaltma tekniğinde, ucu belirli bir geometriye sahip bir çentikleyiciye (indenter) önceden belirlenen bir yük uygulayıp numune yüzeyinden belirli bir derinliğe kadar batması sağlanarak, yükün uygulanması sırasında batma evresinden, yükün geri çekilmesindeki toparlanma evresine kadar elde edilen eğriler (Şekil 4.17) kaydedilir. Çoklu yükleme/boşaltma tekniğinde ise yük

kademeli olarak artırılarak önceden belirlenen maksimum düzeye ulaşması sağlandıktan sonra, yük sabit temas değerlerine geri çekilerek birçok P-h eğrisi elde edilir. Uygulanan her yük kademesi için yük ve derinlik değerleri, kısa bir durma süresinden sonra ölçülür. Bu kademelerde, her aşamaya ait sertlik (H) ve elastisite modülü (E) değerleri elde edilir. Bu sayede, malzemenin mekanik özellikleri dinamik olarak ölçülmüş olur.



Şekil 4.17. Tipik bir yük (P) batma derinliği (h) eğrisini gösteren grafik

Nano-çentikleme ölçüm değerinin hesaplanmasında, batma derinliğinin, yükün, çentikleyici ucun oluşturduğu geometrik şeklin ve seçilen prosedür türünün büyük bir önemi vardır. Nano-çentikleme cihazlarında dört farklı uç kullanılır. Bunlar; Berkovich, Küresel, Vickers ve Sferokonik çentikleyici uçlardır. Testte kullanılacak uç malzemenin taşıdığı mekanik özelliklere uygun olarak seçilir (Ficher, 2011). Yük uygulandığında malzemenin yüzeyinde elde edilen izin (çentiğin) yüzey ve köşeleri net olmasından dolayı yaygın olarak kullanılan uç Berkovichtir. Bu çentikleyici ucun tepe açısı 140.6° olup, malzeme ile temas yüzeyi de 130.6º'lik bir açı oluşturur. Ucun genişliği, 150 nm veya 250 nm boyutlarında, üç yüzlüdür. Genel olarak elastisite modülü, P-h grafiğindeki geri çekilen yükün oluşturduğu eğrinin (boşaltma) eğimi ve son batma derinliği (h_f) belirlenerek hesaplanır. Plastik deformasyon, çentikleyici ucun yer değiştirme miktarı ile hesaplanır. Batma derinliği ve yük arasındaki ilişki yardımı ile malzemenin elastik ve plastik deformasyon miktarı belirlenir (Hu, 2010). Maksimum batma derinliği (h_{maks}) ile minimum batma derinliği (h_c) arasındaki farkın yüzdesi alınarak da elastik deformasyon yüzdesi hesaplanır. Eğrinin biterek yatay eksenini

kestiği nokta (h_i) ile başlangıç noktası arasındaki fark alınarak plastik deformasyon değeri bulunur (Poolthong, 1998; Ficher, 2011).

Nano-indentasyon yöntemi ile elde edilen değerler kullanılarak sertlik, elastisite modülü, peklik (stiffness) ve poisson oranı (ν) yaygın olarak Oliver-Pharr yaklaşımı uygulanarak belirlenir (Oliver ve Pharr, 1992). Bu yaklaşıma göre, çentikleyicinin son batma derinliğinin bir fonksiyonu olarak nano-çentikleme sertliği denklem (4.8) ile belirlenebilir;

$$H = \frac{P_{maks}}{A_c} \tag{4.8}$$

Burada, P_{maks} maksimum batma derinliğinde ölçülen maksimum yüktür, A_c çentikleyici ile numune arasındaki projeksiyon temas alanıdır. Berkovich çentikleyici uc için A_c denklem (4.9) ile hesaplanabilir;

$$A_c = 24.504h_f^2 + C_1 h_f^{1/2} + C_2 h_f^{1/2} + ... + C_8 h_f^{1/2} \tag{4.9}$$

C_1'den C_8'e kadar olan sabit değerler standart kalibrasyon prosedürü ile belirlenir. Son batma derinliği değeri ise denklem (4.10) yardımı ile hesaplanır;

$$h_f = h_{maks} - \varepsilon \frac{P_{maks}}{S^*} \tag{4.10}$$

Burada, ε geometrik bir sabit olup Berkovich çentikleyici uc için değeri 0.72'dir. S^* P_{maks} noktasında boşaltma eğrisinin eğimi olarak belirlenebilen temas pekliği olup (4.11) bağıntısı ile hesaplanır;

$$S^* = \left(\frac{dP}{dh}\right)_{h=h_{maks}} \tag{4.11}$$

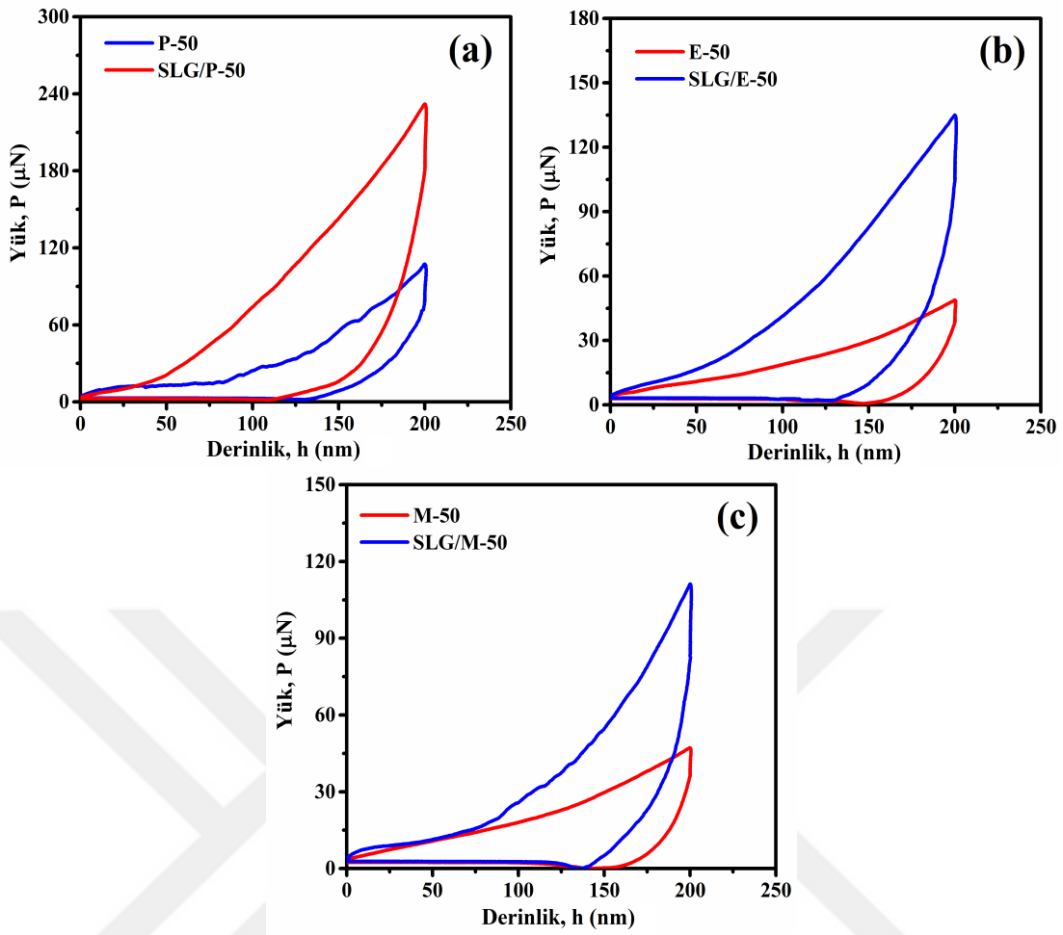
İndirgenmiş elastisite modülü (E_r) ise belirlenen S^* ve A_c değerleri denklem (4.12)'ye uygulanarak hesaplanır;

$$E_r = \frac{S^*}{2\beta}\sqrt{\frac{\pi}{A_c}} \tag{4.12}$$

Burada, β çentikleyici ucun geometrisine bağlı sabit bir değer olup Berkovich çentikleyici uc için değeri 1.034'tür. E_r değeri belirlendikten sonra ölçülen malzemenin elastisite modülü denklem (4.13) ile belirlenir;

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1-\nu^2}{E} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i} \tag{4.13}$$

Burada, ν_i çentikleyici ucun poisson oranını, E_i çentikleyici ucun elastisite modülünü, ν malzemenin poisson oranını ve E'de malzemenin elastisite modülünü temsil etmektedir. Elmas uçlar için ν_i ve E_i değerleri sırasıyla, 0.007 ve 1141 GPa'dır. Bu çalışmada, polimer ve nanokompozit filmlerin nano-çentikleme testleri sürekli yükleme/boşaltma metodu ile yapılmıştır. Testlerden elde edilen P-h eğrileri Şekil 4.18'te sergilenmektedir. Şekil 4.18'de gösterilen P-h eğrileri kullanılarak polimer ve nanokompozit filmlerin ilgili denklemlerle hesaplanan E ve H değerleri Çizelge 4.7'de listelenmektedir. Polimerlerin poisson oranı daha önce yapılmış çalışmalara göre 0.34 olarak alınmıştır (Lang ve ark., 2009).



Şkil 4.18. Nano-çentikleme ölçümlerinden elde edilen **(a)** P-50, SLG/P-50, **(b)** E-50, SLG/E-50 ve **(c)** M-50, SLG-M-50 filmlerine ait yük-derinlik eğrileri

Çizelge 4.7'de görüldüğü üzere polimer filmler arasından, en yüksek elastisite modülünü ve sertliği P-50 filmi gösterirken en düşük değerleri, M-50 ve E-50 filmleri göstermiştir. Özellikle, sertlik değeri M-50 polimer filminin en düşük olmuştur. Malzemelerin sertliği, malzeme yapısında bulunan nanoyapısal-mikroyapısal kusurlara oldukça bağlı olup, atomlar arasındaki bağlara ve bağların sıkıştırma, uzatma, bükme veya kırılma nedeniyle oluşan deformasyonlara gösterdiği direnme yeteneği ile ilgilidir (Gupta ve ark., 2013). PProDOT polimerine nazaran PProDOT–Et_2 ve PProDOT–Me_2'nin π-istiflenmesine baskı uygulayan π-konjügasyonlu omurga düzleminin üstünde ve altında yer alan sırasıyla etil ve metil alt bileşenlerinin katkıda bulunması sonucu PProDOT–Et_2 ve PProDOT–Me_2'nin oksijen ve bitişik tienil hidrojen arasındaki moleküller arası etkileşimlerden kaynaklanan PProDOT'un kristalize yapısı yok edilir ve bunun sonucunda polimerlerin inter halkalar arası etkileşimi azalır. Ayrıca, Bu etkileşimin azalması daha yumuşak ve daha ayrışık bir mikroyapı ile sonuçlanır (Huang ve ark., 2008; Huang ve ark., 2010). Dolayısıyla, P-50 filminin, E-50 ve M-50

filmlerine nazaran elastisite modülünün ve sertliğin daha yüksek çıkmasının nedeni buna atfedilebilir (Grove ve ark., 1999). Dahası, E-50 fiminin mikroyapısında en uzun ve en yoğun alkil zincirlerinin bulunması, yük taşıyan hacim fraksiyonunu incelttiğinden, ana zincir bağ saysısını azalttığından ve aynı zamanda ana zincirler arasındaki ikincil etkileşimlerde bir azalma meydana gelmesinden dolayı E-50 polimerinin elastisite modülünün diğer polimerlere göre daha düşük değerlerde olmaktadır (Savagatrup ve ark., 2014a; Savagatrup ve ark., 2014b). Ayrıca, yüzey özelliklerin nano-çentikleme testinde büyük bir etkiye sahip olduğundan dolayı, M-50 filminin sertlik değerinin E-50 ve P-50 filmlerine nazaran daha düşük çıkması yüzeyindeki gözenek çaplarının geniş olmasından ileri geldiği söylenebilir (Donnelly ve ark., 2006). Dahası, elde edilen elastisite modülü değerleri yapısal olarak PProDOT–X polimerlerine benzerlik gösteren PEDOT polimerinin burulma ve çekme testleri ile elde edilmiş elastisite modülü değerleri ile aynı mertebededir (Lang ve ark., 2009; Okuzaki ve ark., 2009; Lipomi ve ark., 2011). Ek olarak, Şekil 4.18 incelendiğinde P-50 filminin plastik deformasyon bölgesi E-50 ve M-50 filmlerine nazaran daha dar olduğu görülmektedir. Plastik deformasyonu karakterize eden h_c değerleri, P-50, E-50 ve M-50 filmleri için sırasıyla, 130.8, 148.0 ve 142.7 nm olarak belirlenmiştir. Bu değerler kullanılarak elastik deformasyon oranları P-50, E-50 ve M-50 filmleri için sırasıyla, ~0.35, ~0.26 ve ~0.29 olarak belirlenmiştir. Bu yüzden, P-50 filminin uygulanan yüke karşı E-50 ve M-50 filmine nazaran daha dirençli olduğu söylenebilir.

SLG/PProDOT–X nanokompozit filmlerin elastisite ve sertlik değerleri (Çizelge 4.7) incelendiğinde, SLG/P-50 filminin elastisite modülü P-50'ye göre 1.90 GPa'dan 3.16 GPa'ya, SLG/E-50 filminin E-50'ye göre 0.87 GPa'dan 2.04 GPa'ya ve SLG/M-50 filminin M-50'ye göre 0.96 GPa'dan 1.86 GPa'ya yükseldiği görülmektedir. Bunlar da sırasıyla, %66, 134 ve 94'lük iyileştirmelere tekabül etmektedir. Sertlik değerleri de P-50 ve SLG/P-50 için sırasıyla, 28.1 MPa'dan 91 MPa'ya, E-50 ve SLG-E50 için 17.3 MPa'dan 50.2 MPa'ya, M-50 ve SLG/M-50 için ise 16.1 MPa'dan 29.4 MP değerlerine yükselmiştir. Saf polimerlere göre 1 TPa'lık sıradışı elastisite modülüne ve gerilebilir özelliğe sahip SLG yapısının nanokompozit sistemine girmesi ile beraber SLG yapısındaki inter halkalar ile PProDOT–X polimerlerinin zincir halkaları arasında güçlü bir π-π istifleme, elektrostatik ya da van der waals etkileşimlerinin olması, SLG filmi ile polimer katman arasında çok yüksek bir yüzey temasının olması ayrıca nanokompozitlerin mikro yapılarının daha yoğun olması ile beraber taneler arası etkileşimin artması sonucu elastisite modülünün arttığı söylenebilir (Ji ve ark., 2015;

Wang ve ark., 2016). Dahası, taneler arasındaki etkileşimin artması faz ayrışımını zorlaştırdığından dolayı mikroyapıdaki hata oranları düşer ve böylece sertlik değeri artmış olur. Dahası, mikroyapıdaki tanelerin daha güçlü bir şekilde birbirine bağlanması sayesinde çatlağın çekirdeklenme ihtimalini ve çatlak ilerlemesini azaltacağından dolayı elastisite modülü artmış olur (Han ve ark., 2015a). Nankompozitlerin elastisite modülünün yanında sertliğinin arttırılması bükülme, ezilme, burulma gibi etkilere karşı mekanik dayımının arttırıldığına işaret etmektedir (Thostenson ve ark., 2002; Yu ve ark., 2011; Kovaricek ve ark., 2017; Sharma ve ark., 2018). Dahası, SLG yapısı sayesinde, SLG/P-50, SLG/E-50 ve SLG/M-50 nanokompozit filmlerin elastik deformasyon oranları sırasıyla, 0.43, 0.35 ve 0.32'ye yükselmiştir. Elastik deformasyon oranlarının, elde edilen elastisite modüllerine ve sertliğe parallel olarak değiştiği ve kompozit filmlerin elastik dayanımınlarının arttığına işaret etmektedir. Sonuç olarak, SLG yapısının PProDOT–X etkileştirilmesi ile üretilen nanokompozitlerin mekanik dayınımlarının arttırıldığı açıkça görülmektedir.

Çizelge 4.7. Polimer ve nanokompozitlerin nano-çentikleme testlerinden belirlenen mekanik değerleri

Numuneler	E (GPa)	H (MPa)	Elastik oran
P-50	1.90	28.1	0.35
SLG/P-50	3.16	91.0	0.43
E-50	0.87	17.3	0.26
SLG/E-50	2.04	50.2	0.35
M-50	0.96	16.1	0.28
SLG/M-50	1.86	29.4	0.32

Mekanik verilerin nano-çentikleme testlerinden kısıtlı olarak elde edilebilmesinden dolayı polimer ve nanokompozit filmlerin mekanik özellikleri ayrıca mikro çekme testleri yapılarak ta analiz edilmiştir. Nano-çentikleme metodu, göreceli olarak sadece küçük-şekil değiştirme elastik tepkiler (modulüs) hakkında bilgi sağlayabilmektedir. Ancak, malzemelerin çekme dayanımı ($\sigma_ç$), kopma uzaması (ε_f) ve yüzeye tutunma kabiliyeti gibi mekanik özelliklerin belirlenmesi, filmlerin mekanik açıdan dayanımının ve kararlılığının anlaşılmasında büyük önem arz etmektedir.

Mikro çekme testlerinin gerçekleştirilebilmesi için polimer ya da nankompozit filmlerin serbest halde (alttaş olmaksızın) elde edilmesi gereklidir. Ancak, elektro-polimerizasyon yöntemi ile alttaş olmaksızın filmler sentezlenemeyeceğinden dolayı

polimer ve nanokompozit filmler, aşırı sünek bir malzeme üzerine büyütülmüştür. Bunun için yumuşak hidrokarbon film (Parafilm M®, 127 μm kalınlık), sünek alttaş olarak kullanılmıştır. Elektro-polimerizasyon için gerekli olan elektriksel iletkenliği sağlamak için parafilm üzerine metal buharlaştırma tekniğiyle 50 nm kalınlığında altın buharlaşıtırılmıştır. Daha sonra, polimer filmler parafilm/Au üzerine polimerizasyon yapılarak sentezlenmiş ve nanokompozit filmler ise parafilm/Au üzerine önce SLG yapısı aktarılıp sonra da polimerler bunun üzerine sentezlenerek hazırlanmıştır. Bu şekilde hazırlanan polimer ya da nanokompozit film kaplı parafilm/Au yapısı laminer bir kompozit olduğundan dolayı düzlemdeki elastisite modülü Voigt modeli kullanılarak hesaplanabilir (Voigt, 1889; Lim, 2009). Bu model, denklem (4.14)'te gösterildiği gibi takviye ve matris katmanlarının şekil değiştirme miktarı aynı olması varsayımına dayanmaktadır;

$$\varepsilon_c = \frac{\sigma_c}{E_c} = \frac{\sigma_s}{E_s} = \varepsilon_{f1} = \frac{\sigma_{f1}}{E_{f1}} = \varepsilon_{f2} = \frac{\sigma_{f2}}{E_{f2}} = \ldots \tag{4.14}$$

Burada, σ_f, ε_f, σ_s, ε_s ve σ_c, ε_c sırasıyla, takviye katmanının, alttaşın ve tüm kompozitin gerilme ve şekil değiştirmeleri temsil etmektedir. Gerilme kuvvetin birim alana oranı ($\sigma = F / A$) olduğundan dolayı kuvvet dengesi denklem (4.15)'teki gibi yazılabilir;

$$\sigma_c = \sigma_s f_s + \sigma_{f1} f_{f1} + \sigma_{f2} f_{f2} + \sigma_{f3} f_{f3+\ldots} \tag{4.15}$$

Dolayısıyla, tüm kompozit yapının elastisite modülü denklem (4.16) ve (4.17) yardımı ile hesaplanabilir;

$$E_c = \frac{\sigma_c}{\varepsilon_c} = \frac{\sigma_c = \sigma_s f_s + \sigma_{f1} f_{f1} + \sigma_{f2} f_{f2} + \sigma_{f3} f_{f3+\ldots}}{\varepsilon_c} \tag{4.16}$$

$$E_c = E_s f_s + E_{f1} f_{f1} + E_{f2} f_{f2} + E_{f3} f_{f3} \ldots \tag{4.17}$$

Burada, f her katmanın hacim kesiridir ve numune genişlikleri eşit olduğundan dolayı kalınlık kesirine eşit olarak kabul edilebilir. Voigt modeline göre, altın kaplı hidrokarbon filmin elastisite modülü (E_{c1}) denklem (4.18)'e göre elde edilebilir;

$$E_{c1} = E_s f_{s1} + E_g f_{g1} \text{ ve } f_{s1} = \frac{\delta_s}{\delta_s + \delta_s},\ f_{g1} = \frac{\delta_g}{\delta_s + \delta_g} \tag{4.18}$$

f_{s1} ve f_{g1} sırasıyla, parafilm ve altın filmin hacim kesiridir. Öte yandan, nanokompozit kaplı altın/parafilm yapısının elastisite modülü (Ec_2) ise denklem (4.19)'a göre hesapanabilir;

$$E_{c2} = E_s f_{s2} + E_g f_{g2} + E_p f_{p2} \tag{4.19}$$

f_{s2}, f_{g2} ve f_{p2} sırasıyla, parafilm, altın ve nanokompozit filmin hacim kesirleri olmak üzere, her bileşenin hacim kesiri şu şekilde verilir denklem (4.20);

$$f_{s2} = \frac{\delta_s}{\delta_s + \delta_g + \delta_p},\ f_{g2} = \frac{\delta_g}{\delta_s + \delta_g + \delta_p} \text{ ve } f_{p2} = \frac{\delta_p}{\delta_s + \delta_g + \delta_p} \tag{4.20}$$

Her bileşenin hacim kesiri denklem (4.19)'da yerine koyulup (denklem (4.21)) gerekli işlemler devam ettirildiğinde denklem (4.22) elde edilir;

$$E_{c2} = E_s \left(\frac{\delta_s}{\delta_s + \delta_g + \delta_p} \right) + E_g \left(\frac{\delta_g}{\delta_s + \delta_g + \delta_p} \right) + E_p \left(\frac{\delta_p}{\delta_s + \delta_g + \delta_p} \right) \tag{4.21}$$

$$E_{c2} = E_s \left[\frac{\delta_s + \delta_g}{\delta_s + \delta_g} \left(\frac{\delta_s}{\delta_s + \delta_g + \delta_p} \right) \right] + E_g \left[\frac{\delta_s + \delta_g}{\delta_s + \delta_g} \left(\frac{\delta_g}{\delta_s + \delta_g + \delta_p} \right) \right] + E_p \frac{\delta_p}{\delta_s + \delta_g + \delta_p}$$

$$= E_s \left(\frac{\delta_s}{\delta_s + \delta_g} \right) \left(\frac{\delta_s + \delta_g}{\delta_s + \delta_g + \delta_p} \right) + E_g \left(\frac{\delta_g}{\delta_s + \delta_g} \right) \left(\frac{\delta_s + \delta_g}{\delta_s + \delta_g + \delta_p} \right) + E_p \frac{\delta_p}{\delta_s + \delta_g + \delta_p}$$

$$= E_s f_{s1} \left(\frac{\delta_s + \delta_g}{\delta_s + \delta_g + \delta_p} \right) + E_g f_{g1} \left(\frac{\delta_s + \delta_g}{\delta_s + \delta_g + \delta_p} \right) + E_p f_{p2}$$

$$= \left(\frac{\delta_s + \delta_g}{\delta_s + \delta_g + \delta_p} \right) (E_s f_{s1} + E_g f_{g1}) + E_p f_{p2}$$

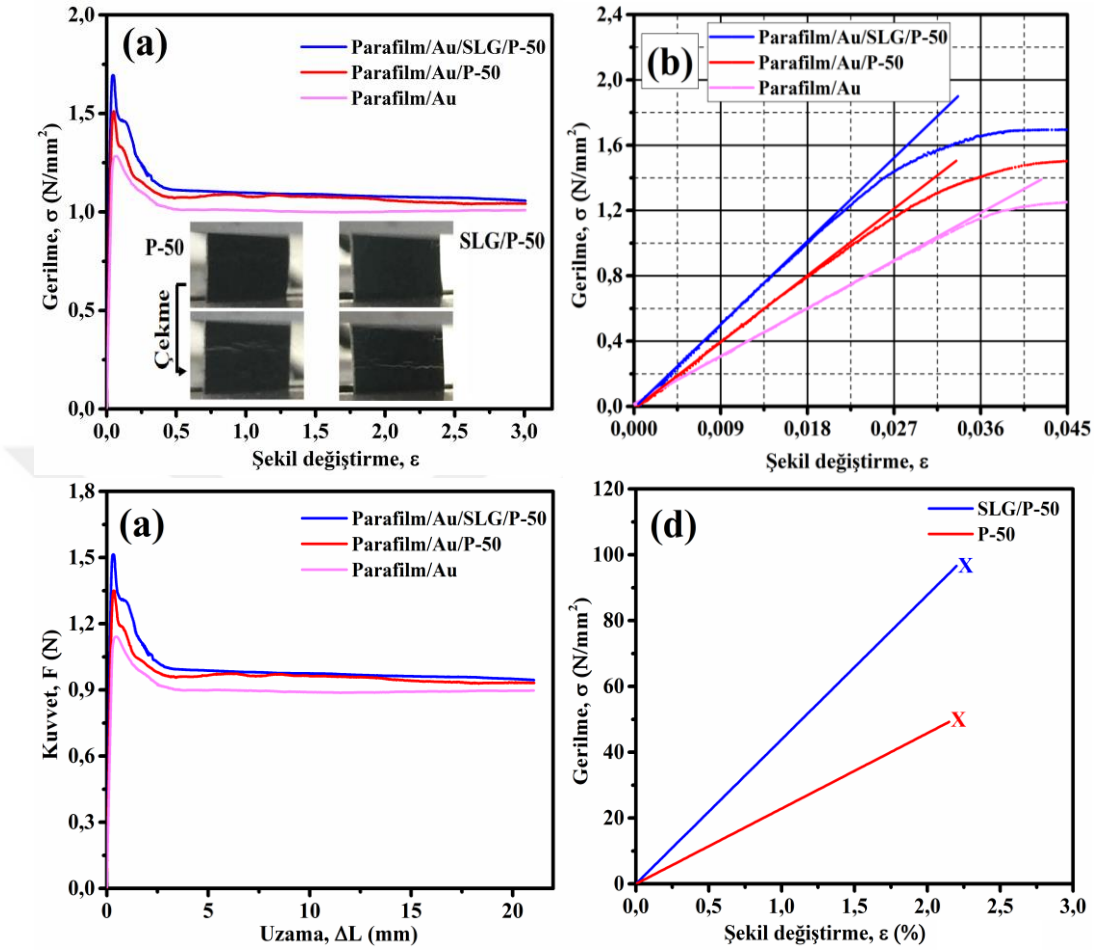
$$= (f_{s2} + f_{g2})(E_s f_{s1} + E_g f_{g1}) + E_p f_{p2}$$

$$\Rightarrow E_{c2} = E_{c1}(1 - f_{p2}) + E_p f_{p2} \quad (4.22)$$

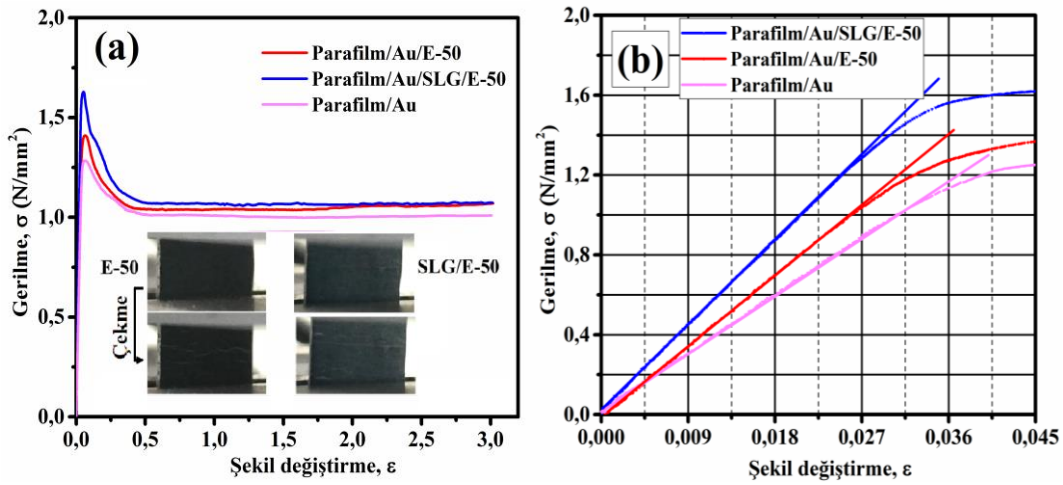
Burada, δ_s, δ_g ve δ_p sırasıyla, parafilmin kalınlığını (127 μ), altın filmin kalınğını (~50 nm) ve PProDOT–X filmlerinin kalınlığını (~675 nm) göstermektedir. Polimer ve nanokompozit filmlerin mikro çekme deneylerinden elde edilen gerilme (σ)-şekil değiştirme (ε) eğrileri Şekil 4.19(a), 4.20(a) ve 4.21(a)'da gösterilmektedir. Şekil 4.19(a), 4.20(a) ve 4.21(a)'da görüldüğü gibi parafilm/Au ile PProDOT–X ya da SLG/PProDOT–X kaplı parafilm/Au yapılarının akma uzaması (yield strain) biribirinden farklı olmasından dolayı polimer ve nanokompozit filmlerin mekanik özelliklerinin bu yöntem ile karakterize edilmesinin uygun olduğu söylenebilir. PProDOT–X polimer ve SLG/PProDOT–X nanokompozit filmlerin elastisite modülleri, Şekil 4.19(b), 4.20(b) ve 4.21(b)'de gösterildiği gibi ilgili eğriler lineer bölgede fit edilerek eğimden belirlenen parafilm/Au/PProDOT–X veya parafilm/Au/SLG/PProDOT–X yapılarının elastisite modülleri denklem (4.22)'de yerine koyularak hesaplanmıştır. Ayrıca, PProDOT–X polimer ve SLG/PProDOT–X nanokompozitlerin gevrek olmasından dolayı çekme uzaması (tensile strain) değeri, akma uzaması (yield strain) değerine çok yakın olduğu söylenebilir dolayısıyla çekme dayanımı (tensile strength, $\sigma_ç$), ε_f kopma uzaması olmak üzere, $\sigma_ç = E\varepsilon_f$ bağıntısından hesaplanabilir. Kopma uzaması değerleri, kaydedilen videolar dikkatli incelenerek, çekme prosesi başlayıp çatlak doygun hale gelene kadar geçen süre easas alınıp belirlenmişitir. Elde edilen elastisite modülü, belirlenen kopma uzaması ve çekme dayanımı değerleri Çizelge 4.8'de listelenmiştir. Çizelge incelendiğinde, P-50, E-50 ve M-50 filminin sırası ile elastisite modülleri 2.29, 1.38 ve 1.68 GPa iken kompozit sistemine SLG filminin girmesi ile beraber elastisite modülleri sırasıyla, 4.36, 2.83 ve 2.69 GPa değerlerine, yükselmiştir. Çekme testinden elde edilen elastisite modülü değerleri nano-çentikleme deneyinden elde edilenden daha yüksektir. Teste tabi tutulan numune yüzeylerinin oldukça pürüzlü bir morfolojiye sahip olmaları yüzey ile uc arasındaki temas alanını azalttığından dolayı elastisite modülünün nano-çentikleme testinde daha düşük çıkmasına neden olmaktadır (Walter ve ark., 2007; Jiang ve ark., 2008) Nano-çentikleme testinde, numunenin sadece nanometre mertebesindeki bir bölgesi deformasyona uğratılarak elastisite modülü belirlenirken, mikro çekme testinde ise numunenin tamamı deformasyona uğratıldığından dolayı mikro çekme testinden elde edilen sonuçların daha güvenilir olduğu söylenebilir. Ancak, nano-çentikleme testinden elde edilen sonuçlar yine de mikro çekme testi ile aynı mertebede olup değerler

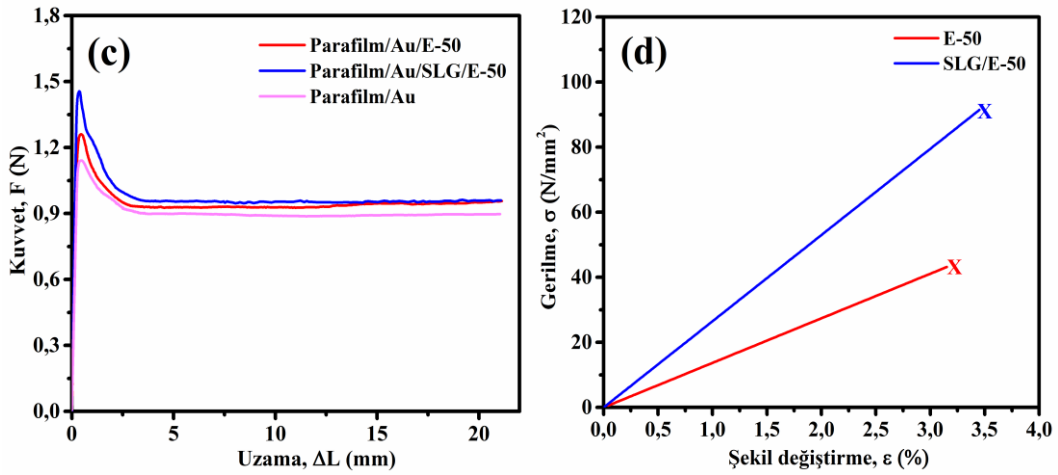
paralellik göstermektedir. Bu da, test edilen mekanik özelliklerin doğruluğuna işaret etmektedir. Öte yandan, mikro çekme testi boyunca kaydedilen videolardan çatlak başlangıcı değerleri (kopma uzaması) tespit edilmiştir. Elde edilen kopma uzaması değerleri Çizelge 4.8'de sergilenmektedir. P-50 filminin kopma uzaması ~%2.15 iken E-50 ve M-50 filminin sırasıyla, ~%3.15 ve ~%2.80 olduğu belirlenmiştir. E-50 ve M-50 polimerlerinin sahip olduğu uzun alkil zincirlerinin sonucu olarak mikroyapılarının uzun ince fibremsi yapılardan oluşmasından dolayı P-50'ye göre daha sünek oldukları söylenebilir (Luo ve ark., 2016). Dahası, E-50 polimeri M-50'ye nazaran daha uzun ve ince fibremsi yapılara (Şekil 4.15) sahip olmasından dolayı kopma uzaması daha yüksek dolayısıyla sünekliğinin daha yüksek olduğu söylenebilir. PProDOT–X ya da PEDOT gibi polimerler plastik şekil değişimine uğrmasına rağmen, elektronik özelliklerini bozulmadan korumaya devam ettirmesinden dolayı sünekliğin polimerler kararlılığı üzerinde büyük bir önemi vardır. SLG/P-50, SLG/E-50 ve SLG/M-50 nanokompozitlerin kopma uzamaları sırasıyla, %2.20, 3.45 ve 3.20 olarak tespit edilmiştir. SLG filmin kompozit sistemine girmesiyle beraber, kopma uzamaları bir miktar atmıştır. Bu davranışa benzer çalışmalar literatürde bulunmaktadır. Örneğin, Jalili ve ark., tarafından yapılan bir çalışmada, PEDOT/SWNT nankompozit sisteminde SWNT'nin polimer içerisindeki dağılımına göre mekanik özellikleri incelenmiştir (Jalili ve ark., 2012). SWNT'nin polimer içerisindeki dağılımı homojen olmadığında, elastisite modülü artarken, kopma uzaması azalmaktadır. Ancak, SWNT'nin polimer matrisi içersine homojen bir şekilde dağıtılması sonucu elastisite modülünün artması ile birlikte kopma uzaması da artmıştır. Takviye elemanının matris içerisinde homojen bir şekilde dağıtılamaması kompozit sisteminde kusur merkezleri gibi davranarak çatlak çekirdeklenmesine ve ilerlemesine neden olduğu için kopma uzaması düşmektedir. SLG/PProDOT–X nanokompozit sisteminde, PProDOT–X polimerlerinin, olağandışı geniş bir yüzey alanına sahip SLG filminin üzerine sentezlenmesi, SLG'nin kümeleşmesini (agregation) engellendiği hem de takviye elamanı-matris ara yüzeyinin çok yüksek olmasından dolayı polimer ile SLG arasında güç aktarımı çok yüksek derecede seyrettiğinden dolayı elastisite modülünün artması ile beraber kopma uzamasının arttığı da söylenebilir (Coleman ve ark., 2006b). Çizelge 4.8'de sergilendiği gibi, kopma uzamasının arttırılmasının yanında elastisite modülünün arttılrılması sonucu nankompozitlerin çekme dayanımı saf polimerlere göre, %100'e yakın olarak geliştirilmiştir. Bu da, üretilen nanokompozitlerin çevre şartlarına karşı mekanik dayanımlarının arttığına işaret etmektedir. Üretilen nanokompozitlerin elektronik

fonksiyonlarını yerine getirmesinin yanında mekanik özelliklerinin arttırılması ticarileşmesi ve yaygın olarak kullanılmasını cazip hale getirebilir.

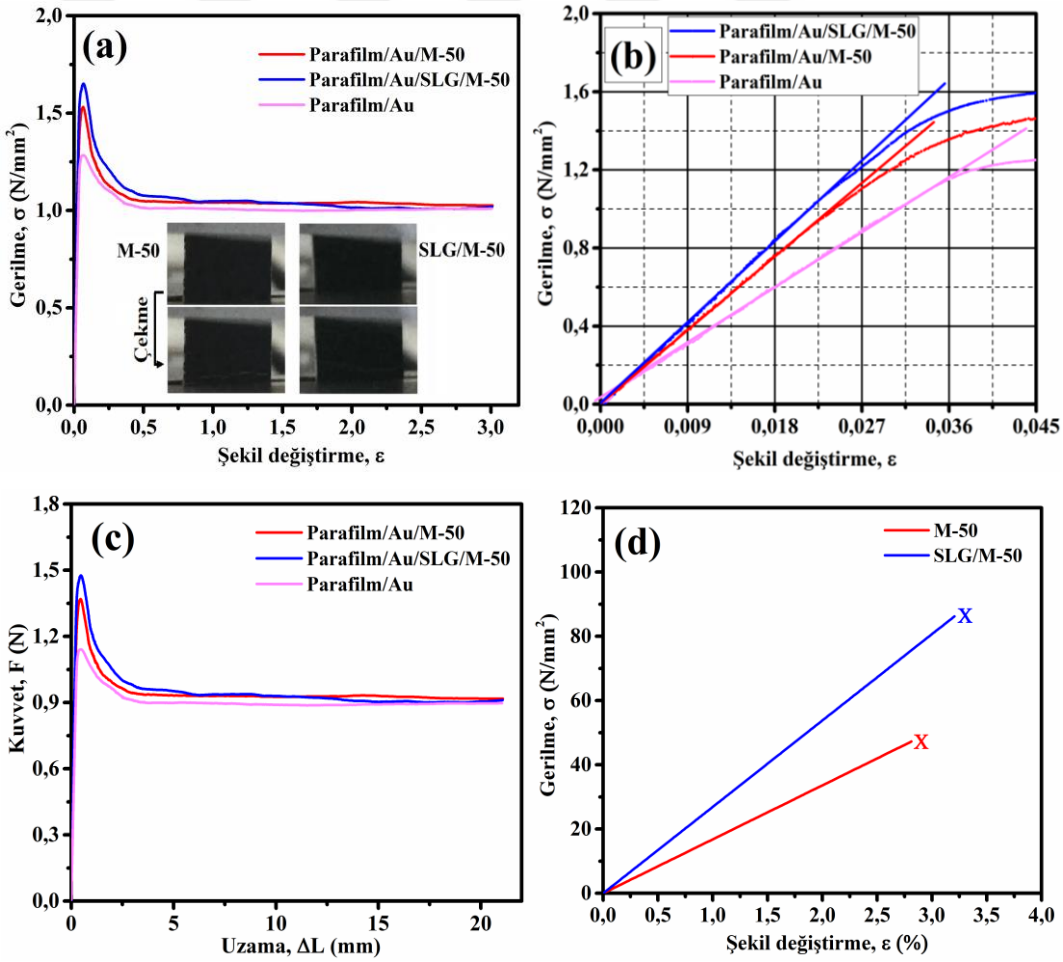


Şekil 4.19. (a) Parafilm/Au/P-50, Parafilm/Au/SLG/P-50 ve Parafilm/Au filmlerinin gerilme-şekil değiştirme eğrileri, **(b)** karşılık gelen çekme-şekil değiştirme eğrilerinin lineer bölgedeki fitleri, **(c)** Parafilm/Au/P-50, Parafilm/Au/SLG/P-50 ve Parafilm/Au filmlerinin kuvvet-uzama eğrileri ve **(d)** P-50 ve SLG/P-50 filmlerinin hesaplanan gerilme-şekil değiştirme eğrileri





Şekil 4.20. (a) Parafilm/Au/E-50, Parafilm/Au/SLG/E-50 ve Parafilm/Au filmlerinin gerilme-şekil değiştirme eğrileri, **(b)** karşılık gelen çekme-şekil değiştirme eğrilerinin lineer bölgedeki fitleri, **(c)** Parafilm/Au/E-50, Parafilm/Au/SLG/E-50 ve Parafilm/Au filmlerinin kuvvet-uzama eğrileri ve **(d)** E-50 ve SLG/E-50 filmlerinin hesaplanan gerilme-şekil değiştirme eğrileri



Şekil 4.21. (a) Parafilm/Au/M-50, Parafilm/Au/SLG/M-50 ve Parafilm/Au filmlerinin gerilme-şekil değiştirme eğrileri, **(b)** karşılık gelen çekme-şekil değiştirme eğrilerinin lineer bölgedeki fitleri, **(c)** Parafilm/Au/M-50, Parafilm/Au/SLG/M-50 ve Parafilm/Au filmlerinin kuvvet-uzama eğrileri ve **(d)** M-50 ve SLG/M-50 filmlerinin hesaplanan gerilme-şekil değiştirme eğrileri

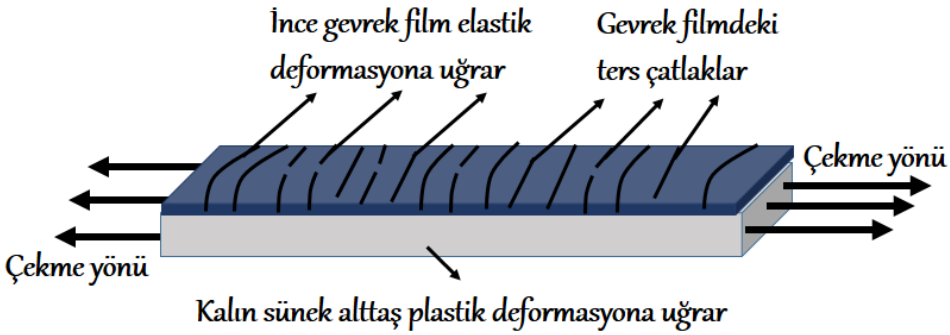
Çizelge 4.8. Polimer ve nanokompozitlerin mikro çekme testlerinden hesapalanan mekanik parametreleri

Numuneler	E (GPa)	ε_f (%)	$\sigma_ç$ (MPa)	λ (μm)	τ_m (MPa)
P-50	2.29	2.15	49.2	150	0.7
SLG/P-50	4.36	2.20	95.9	120	1.7
E-50	1.38	3.15	43.5	100	1.0
SLG/E-50	2.83	3.45	97.6	70	2.9
M-50	1.68	2.80	47.0	110	0.9
SLG/M-50	2.69	3.20	86.1	90	2.0

Hem elektronik açıdan hem de mekanik açıdan kararlılığı ve uzun süreli kullanımı etkileyen bir diğer önemli parametre olan yapışma (adhesion) mukavemeti, polimer ve nanokompozitlerin kırılma davranışları incelenerek karakterize edilmiştir. Bu testte incelenen malzemelerin gerilme ortamı (sünek alttaşların üzerindeki gevrek kaplamalar), tribolojik uygulamalardaki diğer sert kaplamalara benzer şekildedir (Bentzon ve ark., 1995; Tang ve ark., 2001). Agrawal ve Raj (A-R) modeline (Agrawal ve Raj, 1989; 1990) göre, PProDOT–X ya da SLG/PProDOT–X filmleri ile alttaş (parafilm/Au) arasındaki arayüzde gelişebilen maksimum ara yüzey kayma gerilmesi τ_m, PProDOT–X ya da SLG/PProDOT–X filmlerinin çekme mukavemeti $\sigma_ç$, (4.23) eşitliği ile ilişkilidir;

$$\tau_m = (\pi \delta \sigma_ç) / \lambda \tag{4.23}$$

Burada, $\sigma_ç = E\varepsilon_f$ ve δ filmlerin kalınlıklarıdır. λ, enine çatlak sayısının çekme uzama ile doygun hale geldiği aşamadaki karakteristik çatlak aralığıdır. λ değeri, gevrek kaplama ile sünek yüzey arasındaki ara yüzey kayma gerilmesi ile belirlenir. Bu model, daha önce nispeten sünek alttaşlar üzerindeki birkaç gevrek inorganik ve organik sert kaplamanın yapışma mukavemetini değerlendirmek için kullanılmıştır (Chen ve ark., 2000; Tang ve ark., 2001; Nekkanty ve ark., 2007). Şekil 4.22'de kalın sünek alttaşların üzerindeki ince gevrek filmlerin kırılma mekanizmaları şematize edilmiştir. Bu sistemde, ince gevrek filmler, çekme gerilmesinin yönüne dik bir açı ile ve elastik deformasyona uğrayarak kırılırken, kalın sünek alttaşlar plastik deformasyona uğrarlar. Dolayısıyla, oluşan ters (transverse) çatlaklar incelenerek gevrek film ile sünek alttaş arasında gelişen kayma gerilmesi belirlenebilir.



Şekil 4.22. Gevrek filmlerin sünek alttaşlar üzerindeki kırılma mekanizmaları

Şekil 4.23'de, çatlak saysının doygun (saturated) hale gelmesi için %300 çekilen polimer ve nanokompozit filmlerin kesit alanları verilmiştir. Kesit alanları, her numune için eşit boyutlardan alınarak ölçeklendirilmiştir. Şekil 4.23'de görüldüğü gibi çatlaklar çekme yönüne dik olarak gelişmiştir. Denklem (4.23)' göre, tüm filmlerin kalınlıkları hemen hemen aynı olduğundan dolayı yapışma özelliğini karakterize eden arayüzeysel kayma gerilmesi çekme dayanımı ve çatlak aralığına bağlı olarak değişklik gösterecektir. PProDOT–X polimerlerinin çekme dayanımları birbirine yakın değerlerde olduğundan dolayı yapışma mukavemeti çatlak aralığına daha çok bağlıdır. Çatlak aralıkları, numuneler %300 çekilerek tamamen çatlak doygunluğuna ulaştıktan sonra farklı bölgelerden belirlenerek ortalama değerleri alınmıştır (Çizelge 4.8). Çatlak aralığı, E-50 filmi için ~80 µm olurken, en geniş aralığına (~150 µm) sahip olan film ise P-50'dir. Dolayısıyla Çizelge 4.8'de sergilendiği gib, en yüksek kayma gerilmesi değeri olan ~1.0 MPa'yı E-50 polimeri, en düşüğü olan 0.7 MPa'yı ise P-50 polimeri göstermesinden dolayı yapışma mukavemeti sıralamasının E-50>M-50>P-50 şeklinde olduğu söylenebilir. Bunun nedeni, E-50 ve M-50 polimerinin yoğun bir şekilde alkil gruplarını içermesine atfedilebilir. Çünkü malzemenin yüksek miktarda alkil gruplarını içermesi alttaşa güçlü bir şekilde tutunmasına neden olmaktadır (Grove ve ark., 1999).

Şekil 4.23 dikkatli bir şekilde incelendiğinde, SLG ile PProDOT–X'in birlikte kullanılması ile beraber çatlak aralıkları ciddi bir oranda azalmaktadır. Bu da, yapışma mukavemetlerinin arttığına işaret etmketdir. Çizelge 4.8'den görüleceği üzere, ara yüzeysel maksimum kayma gerilmeleri, SLG/P-50, SLG/E-50 ve SLG/M-50 nankompozit filmleri için sırasıyla, 1.7, 2.9 ve 2.0 MPa şeklinde elde edilmişitr. SLG/PProDOT–X lamine kompozit sisteminde, muazzam geniş bir yüzey alanına sahip olan SLG'nin alttaş ile polimerler arasında bulunması, kompozit malzeme ile alttaş arasındaki temas yüzeyini çok fazla arttırmaktadır. Bu yüzden, toplam kompozit

malzemenin tutunma mukavemetini arttırdığı söylenebilir. Dahası, SLG'nin kompozit sistemine dahil edilmesi ile birlikte, çatlak aralığının azalmasının yanında çekme mukavemetinin arttırılması nanokompozitlerin tutunma mukavemetlerinin yüksek derecede iyileştirildiği söylenebilir. Elde edilen mekanik analizlerden, SLG'nin PProDOT–X polimerleri ile etkileştirilmesi, elastisite modülünün, sertliğin, kopma uzamasının, çekme dayanımının ayrıca yapışma mukavetinin arttırmaktadır. Bu da, üretilen nanokompozitlerin çok güçlü mekanik özelliklere sahip olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.23. %300 çekilmiş **(a)** P-50, **(b)** SLG/P-50, **(d)** E-50, **(d)** SLG/E-50, **(e)** M-50 ve **(f)** SLG/M-50 filmlerinin parafim/Au alttaş üzerindeki kırılma davranışları

4.7. Polimer ve Nanokompozit Filmlerin Elektriksel İletkenlikleri

Genellikle, malzemelerin elektriksel iletkenliği ya da özdirenci verimli bir yöntem olan dört nokta tekniği kullanılarak ölçülmektedir. Eşit aralıklarla (0.1 mm) konumlanmış dört sondanın (probe) yer aldığı yöntemde, en dıştaki iki sonda arasında sabit bir akım geçirilirken, iç kısımdaki iki sonda boyunca oluşan voltaj düşüşü okunarak akıma (I) karşılık gerilim (V) eğrisi elde edilir. Özdirenç değeri, Van der

Pauw denklemi yardımı ile I-V grafiği kullanılarak hesaplanır. Eğer ölçülen numunenin kalınlığı (t) sondalar arası mesafeden (s) daha çok çok büyükse ($t >> s$) ise denklem (4.24), eğer çok çok küçükse ($t << s$) denklem (4.25) kullanılarak özdirenç (ρ) hesaplanır (Chopra, 1969; Kellersohn, 1998). Daha sonra, hesaplanan ρ değeri, denklem (4.26)'de yerine koyularak ince filmlerin iletkenlik değeri (σ) hesaplanır;

$$\rho = \left(\frac{V}{I}\right) 2\pi s \tag{4.24}$$

$$\rho = \left(\frac{\pi}{\ln 2}\right)\left(\frac{V}{I}\right) t \tag{4.25}$$

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \tag{4.26}$$

Buradaki parametrelerin birimleri; uygulanan akım I A, ölçülen gerilim V, film kalınlığı cm, özdirenç Ωcm ve iletkenlik S/cm şeklindedir. Sentezlenen polimer ve nanokompozit filmlerin kalınlıkları sondalar arası mesafeden çok küçük olduğundan dolayı özdirenç denklem (4.25)'ten hesaplanmıştır. Elde edilen verilerin doğruluğunu arttırmak amacı ile I-V eğrileri her bir filmin 5 farklı yerinden ölçülmüşütür. Hesaplanan ortlama iletkenlik değerleri, P-50, E-50 ve M-50 polimer filmleri için sırasıyla, 3.12, 0.64 ve 1.82 S/cm şeklindedir. Benzer iletkenlik değerleri literatürde rapor edilmiştir (Schwendeman ve ark., 2001). E-50 ve M-50 polimer filmlerinin iletkenliği, P-50 polimer filmine nazaran daha düşük çıkması beklenen bir durumdur. PProDOT'un π-konjügasyonlu omurga düzleminin üstüne ve altına E-50 polimerinde dietil (Et_2) ve M-50 polimerinde dimetil (Me_2) değiştirimi (sabstitution), konjuge zincirler arası yük devingenliğini engellemesinden dolayı elekriksel iletkenlik düşmektedir (Welsh ve ark., 1999). Dahası, Wei ve ark., yapmış olduğu bir çalışmada, alkil gruplarının yalıtkan doğasından dolayı uzun alkil gruplarının PProDOT polimerinin yapısına eklenmesi yük transferini etkili bir şekilde blokladığını dolayısıyla polimerin elektriksel iletkenliğinin düştüğünü rapor etmişlerdir (Roncali, 1992; Wei ve ark., 2015). Kısım 4.1.1'de tartışılan FTIR ve Raman spektrumlarındaki (4.2(a) ve (b)) $C-H$ bağlarından ileri gelen pikler E-50 polimeri için en şiddetli olduğu görülmektedir. Dolayısıyla, PProDOT–Et_2 polimerinin yapısında bulunan alkil grubundan olan dietil, PProDOT–Me_2 yapısındaki yine alkil grubundan olan dimetilden

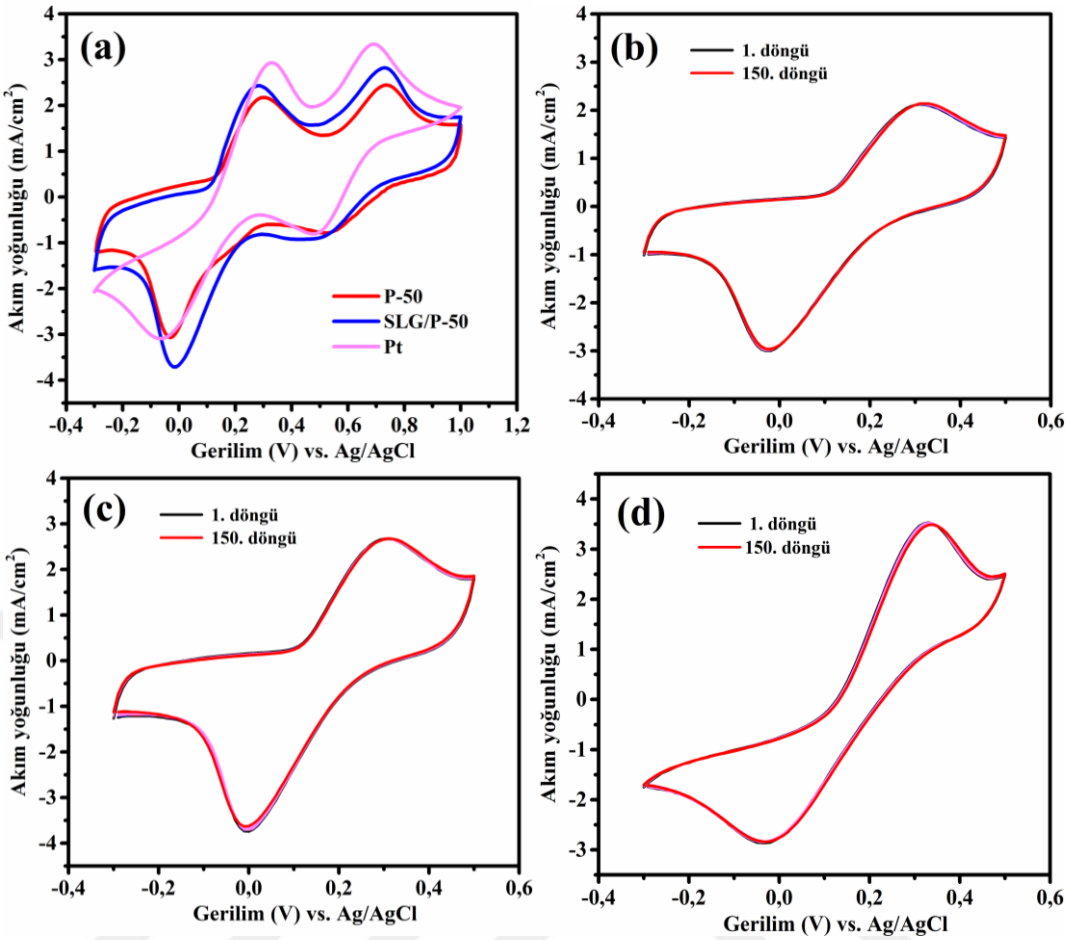
daha yoğun olması, M-50 film iletkenliğinin E-50 filminden daha yüksek olmasının nedeni olduğu söylenebilir. Nankompozit filmler için elde edilen ortalama iletkenlik değerleri ise şu şekildedir; SLG/P-50, SLG/E-50 ve SLG/M-50 nankompozilerinin sırasıyla, 32.82, 8.25 ve 22.65 S/cm'dir. Yapıya SLG'nin girmesi elektriksel iletkenliği yaklaşık olarak 10 kat arttırmıştır. SLG yapısının sahip olduğu mükemmel elektriksel iletkenliği sayesinde kompozit sisteminde elektrik yüklerini transfer kanalı görevi görmesinden dolayı nanokompozitlerin iletkenliğini arttırdığı söylenebilir (Yang ve ark., 2010). Ayrıca, SLG ile PProDOT–X polimerleri arasında meydana gelen π-π istifleme, elektrostatik ve van der waals gibi güçlü etkileşimlerin olması, SLG'nin çok yüksek yüzey alanı sayesinde nanokompozit sistemde yüksek temas yüzeyinin olması, elektron transfer kinetiklerini iyileştirmesi nedeni ile iletkenliğin arttığı söylenebilir (Kumar ve ark., 2012).

4.8. Nanokompozit Karşıt Elektrotların Elektrokimyasal Özellikleri

P-50, SLG/P-50, E-50, SLG/E-50 M-50, SLG/M-50 ve Pt filmlerin elektrokatalitik aktivitelerini incelemek amacıyla CV ölçümleri kalınlık optimizasyonunda kullanılan potensiyostat/galvanostat sisteminde gerçekleştirilmiştir. Tüm karşıt elektrotların CV eğrileri -0.3-1.0 V aralığında 100 mVs^{-1} hızında kaydedilmiştir. Ayrıca, elektrokimyasal kararlılığını test etmek için de her bir elektrotun 150 CV döngüsü, -0.3-0.5 V aralığında ve 100 mVs^{-1} tarama hızında alınmıştır. P-50, SLG/P-50 ve Pt elektrotları için alınan CV eğrileri Şekil 4.24'da E-50, SLG/E-50 ve Pt için 4.25'de ve M-50, SLG/M-50 ve Pt için Şekil 4.26'de gösterilmektedir.

Şekil 4.24(a)'ya bakıldığında J_{red} pik şiddetleri Pt ve P-50 karşıt elektrotları nerdeyse eşit olurken, bu değer SLG/P-50 nankompozir elektrotu için en yüksektir. Bu yüzden, SLG/P-50 nanokompozit elektrotun elektrokatalitik aktivitesinin hem Pt hem de P-50 elektrotundan daha yüksek olduğu söylenebilir. SLG/P-50 elektrotun elektrokatalitik aktivitesinin P-50 elektrotuna göre artmasının nedeni kompozit sisteminde SLG'nin varlığı sayesinde elektriksel iletkenliğinin yükselmesinin yanında yüzey alanın genişlemesine atfedilebilir (Li ve ark., 2014; Han ve ark., 2015b; Komkova ve ark., 2015). Dahası, J_{ox} pik şiddetinin Pt filmi için en yüksek olması Pt elektrotun tersinir özelliğinin düşük olduğuna işaret eder. $J_{ox}/|J_{red}|$ oranı bize $I_3^- \leftrightarrow I_2$ tepkimesinin tersinirliliği hakkında bilgi verir (Zheng ve ark., 2016). Bu oranın düşük

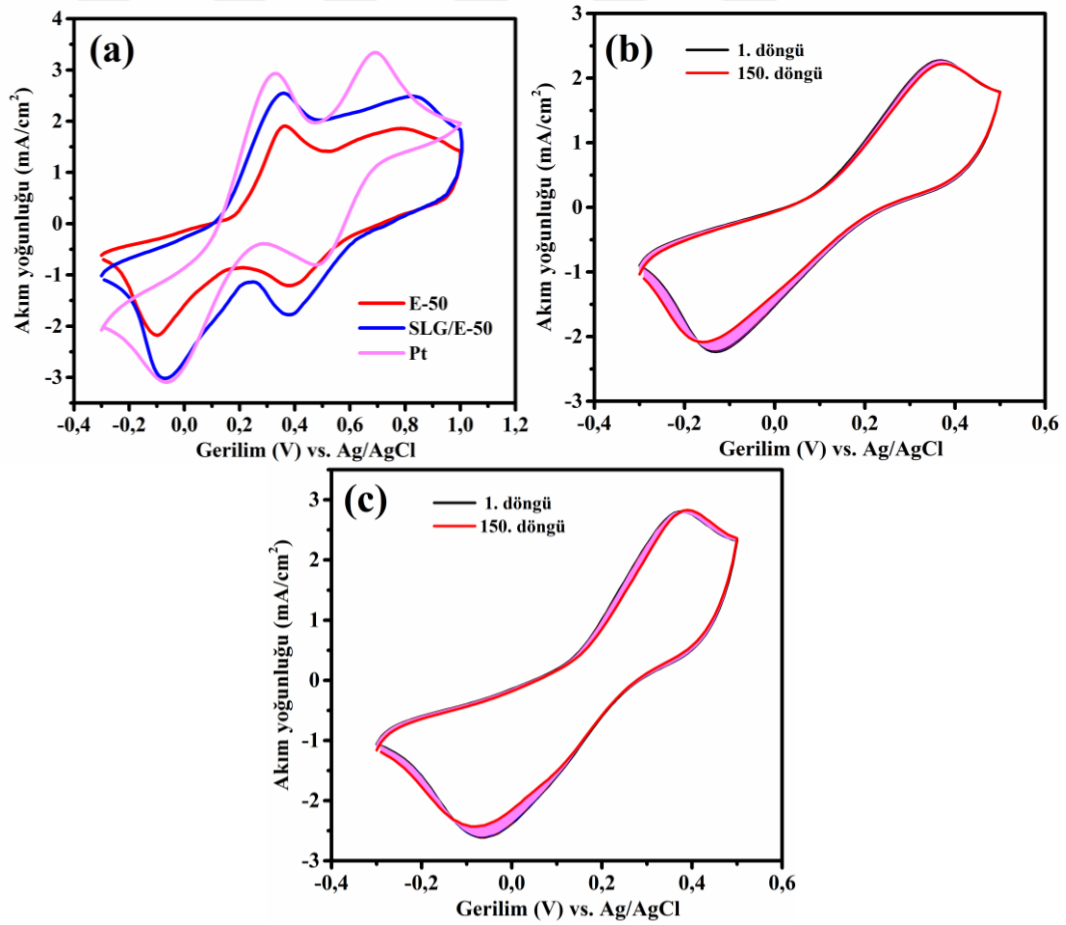
olması tersinir özelliğinin gelişmiş olduğuna işaret etmektedir. Çizelge 4.9'den anlaşılacağı üzere, P-50 elektrotunun $J_{ox}/|J_{red}|$ değeri 0.71 iken yapıya SLG'nin girmesi ile beraber bu oran SLG/P-50 elektrotu için 0.66 değerine düşmüştür, bu da SLG/P-50'nin tersinir özelliğinin iyileştiğini göstermektedir. SLG/P-50 nanokompozitinin tersinir özelliğinin iyileşmesi, SLG yapısının polimer filmi ile etkileşime girerek elektron transfer kinetiklerini iyileştirmesinden kaynaklandığı söylenebilir. Dahası, hem P-50 hem de SLG/P-50 elektrotlarının $J_{ox}/|J_{red}|$ oranı Pt'ninkinden daha düşüktür. Öte yandan, Çizelge 4.9'de verilen E_{pp} değerleri incelendiğinde, P-50 için 0.33 SLG/P-50 için 0.30 ve Pt için ise 0.39 V olduğu görülmektedir. SLG/P-50 filminin E_{pp} değerinin P-50 elektrotunkinden düşük olması, SLG yapısının PProDOT polimerinin iletkenliğini arttırarak redoks elektrolitini indirgemek için gerekli potansiyeli düşürdüğünü göstermektedir. J_{red}, E_{pp} değerleri ve $J_{ox}/|J_{red}|$ oranları ve göz önüne alındığında, SLG/P-50 nanokompozit yapılı karşıt elektrotun elektrokatalitik aktivitesinin yanında tersinir özelliğinin Pt ve P-50 elektrotlarından çok daha yüksek olduğu açıkça görülmektedir. Diğer taraftan, P-50 karşıt elektrotun J_{red} değernin hemen hemen Pt ile aynı ve E_{pp} değerinin Pt'den düşük olmasından dolayı P-50 elektrotun da elektrokatalitik açıdan Pt ile yarışabilir olduğu söylenebilir. P-50 elektrotun Pt'ye göre bir diğer avantajı da $J_{ox}/|J_{red}|$ oranın daha düşük olmasıdır. Elde edilen parametrelerin BDGH üzerindeki etkileri açısınan bakılacak olursa, J_{red} değerlerinin yüksek olması BDGH'deki foto-akım yoğunluğunun (J_{sc}) yüksek seyredeceğine işaret ederken, E_{pp} değerinin düşük olması ise BDGH'deki iç enerji kaybının düşük olacağına ve dolayısıyla dolum faktörünün artacağına işaret etmektedir (Wu ve ark., 2008; Park ve ark., 2014). Bu yüzden, P-50 elektrot temelli BDGH'nin J_{sc} değerinin Pt ile çok yakın FF değerinin daha yüksek, SLG/P-50 elektrotlu hücrenin J_{sc} ve FF değerlerinin Pt'ye nazaran daha yüksek olması beklenebilir. P-50, SLG/P-50 ve Pt için taranan 150 CV döngüsü sırasıyla Şekil 19(b), (c) ve (d)'de gösterilmektedir. Şekiller incelendiğinde, her üç elektrot için de 150 CV döngüsünden sonra bir azalma ya da kaymanın olmadığı görülmektedir. Bu da, elektrotların elektrokimyasal kararlılıklarının çok yüksek olduğuna işaret etmektedir (Wu ve ark., 2014). Elde edilen sonuçlar P-50 polimer elektrotun Pt ile yarışabilir, SLG/P-50 nanokompozit yapılı elektrotun Pt'den çok daha üstün bir performans sergilediği açıkça anlaşılmaktadır.



Şekil 4.24. (a) P-50, SLG/P-50 ve Pt nin CV eğrileri, **(b)** P-50, **(c)** SLG/P-50 ve **(d)** Pt filmlerinin çoklu CV eğrileri

Şekil 4.25(a)'de görüldüğü gibi E-50, SLG/E-50 ve Pt elektrotlarına ait CV eğrileri verilmiştir. 4.20(a)'dan ve Çizelge 4.9'den anlaşılacağı üzere, E-50 filminin J_{red} piki 2.18 mA/cm^2 iken yapıya SLG'nin girmesiyle beraber 3.05 mA/cm^2'ye yükselmiştir. Ayrıca, E_{pp} değerinin 0.46 V'den 0.38 V'ye düştüğü de saptanmıştır. Bunun nedeni, yoğun alkil gruplar içermesinden dolayı elektriksel iletkenliği düşük olan PProDOT–Et_2 polimerinin iletkenliğini SLG yapısının arttırması, bir diğeri ise SLG'nin PProDOT–Et_2'nin polimerizasyon dinamiklerini iyileştirmesinden dolayı yüzey alanını genişleterek fibremsi yapıların arasındaki örgünün daha sık olması sonucu elektron transfer kinetiklerinin artması söylenebilir. Referans Pt elektrotun J_{red} ve E_{pp} değeri sırasıyla, 3.15 mA/cm^2 ve 0.39 V'dir. Pt elektrotun J_{red} piki E-50 elektrotunkinden daha yüksek olurken E_{pp} değeri E-50'den daha düşük olması sebebi ile Pt elektrotun elektrokatalitik aktivitesinin E-50 polimer karşıt elektrottan daha yüksek olduğu söylenebilir. Ancak, SLG/E-50 nanokompozit filminin hem E_{pp} hem de J_{red} değerleri Pt'ye çok yakın olması SLG/E-50'nin Pt'ye nazaran yakın elektrokatalitik

performasnlar sergilediği söylenebilir. Ayrıca, $J_{ox}/|J_{red}|$ oranı SLG/E-50 filminin en düşük olurken, Pt elektrotunki en yüksek olmaktadır, bu da hem E-50 hem de SLG/E-50 filminin tersinir özelliğinin Pt'den daha yüksek olduğunu göstermektedir. 4.20(b) ve (c)'ye bakıldığında, E-50 ve SLG/E-50 filmlerinin J_{red} ve E_{pp} değerleri, 150 CV döngüsünden nerdeyse değişmemektedir. Ancak, döngü sayısı arttıkça J_{red} ve J_{ox} pikleri sola doğru kaymaktadır. Bunun nedeni, elektron ilgisi yüksek olan PProDOT–Et_2 polimerinin yük tuzaklama (charge trapping) etkisinden kaynaklandığı söylenebilir. Tüm sonuçlar ele alındığında, SLG yapısının PProDOT–Et_2 polimerinin iletkenliğini, yük transfer kinetiklerini ve yüzey özelliklerini iyileştirmesinden dolayı Pt'ye nazaran elektrokatalitik aktivitesi çok düşük olan E-50 filminin aktivetisini ciddi bir oranda iyileştirerek Pt elektrotu ile yarışabilir düzeye yükseltmiştir. Dahası, elde edilen CV sonuçları, iletkenlik ve yüzey morfolojisi karakterizasyonları ile uyum içerisindendir.



Şekil 4.25. (a) E-50, SLG/E-50 ve Pt nin CV eğrileri, **(b)** E-50 ve **(c)** SLG/E-50 filmlerinin çoklu CV eğrileri

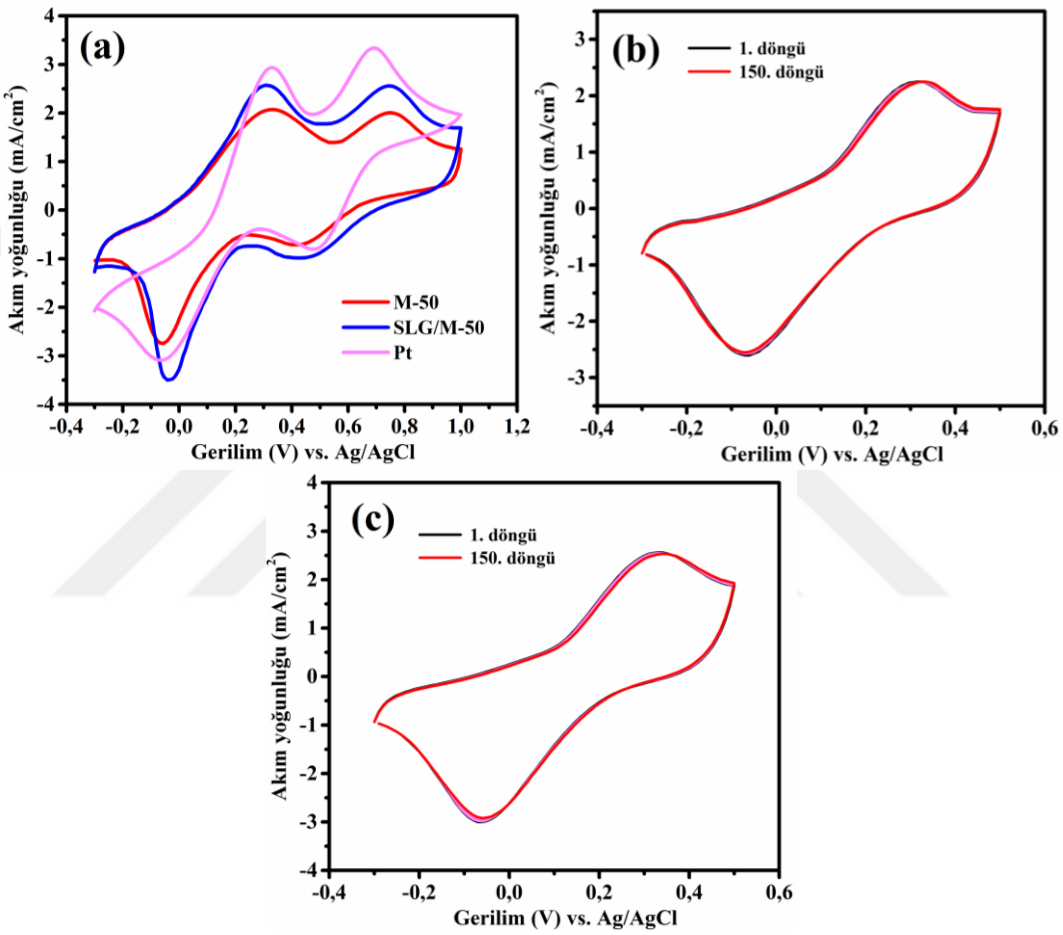
Şekil 4.26(a) M-50, G/M ve Pt elektrotlarına ait CV eğrilerini göstermektedir. Jred ve E_{pp} değerleri M-50 elektrotu için sırasıyla 0.39 V ve 2.64 mA/cm^2, SLG/M-50 elektrotu için 0.35 V ve 3.46 mA/cm^2 olduğu saptanmıştır (Çizelge 4.9). SLG'nin yüksek iletkenliğinden dolayı hem J_{red} değerinin arttığı hem de E_{pp} değerinin düştüğü aşikardır. Bu artış ve azalışlar sayesinde SLG/M-50 elektrotun elektrokatalitik aktivitesinin Pt'den daha yüksek bir elektrokimyasal performans göstermesine neden olmaktadır. SLG/M-50 elektrot BGDH'de kullanıldığında J_{sc} değerinin Pt'ninkinden daha yüksek olması beklenmektedir. Pt elektrotun $J_{ox}/|J_{red}|$ oranı, M-50 ve SLG/M-50 elektrottan daha yüksektir. Bu da, Pt elektrotun tersinme özelliğinin M-50 polimer ve SLG/M-50 nanokompozit yapılı elektrottan daha düşük olduğunu göstermektedir. Şekil 4.26(b) ve (c) incelendiğinde 150 CV döngüsünden sonra, M-50 filminin eğrisinde bir bozulma görünmezken, SLG/M-50 elektrotun J_{red} değeri düşmeden pozitif bölgeye kaydığı gözlemlenmiştir. Bu da, SLG/M-50 elektrotun elektrokimyasal kararlığının yüksek olmasının yanında BDGH'de kullanıldığında giderek iyileşeceğine işaret etmektedir. Tüm elde edilen sonuçlar göz önüne alındığında, M-50 filminin elektrokatalitik aktivitesinin Pt'den daha düşük, SLG ve M-50'nin bir arada kullanılarak oluşturulan SLG/M-50 filmininkinin ise Pt'den daha yüksek olduğu sonucu ortaya çıkmaktadır.

Çizelge 4.9. Polimer ve nanokompozit filmlerin CV eğrilerin elde edilen elektrokimyasal parametreler

Numuneler	E_{pp} (V)	J_{red} (mA/cm^2)	$J_{ox}/\|J_{red}\|$
P-50	0.33	3.16	0.71
SLG/P-50	0.30	3.73	0.66
E-50	0.46	2.18	0.89
SLG/E-50	0.38	3.05	0.84
M-50	0.39	2.64	0.76
SLG/M-50	0.35	3.46	0.73
Pt	0.39	3.15	0.95

Polimer ve nanokompozit filmlerin CV sonuçları birlikte değerlendirelecek olursa, polimer ve nanokompozit filmler Pt'ye nazaran tersinme özelliklerinin daha üstün olduğu bu da Pt'den daha elektro-reaktif olduklarına işaret etmektedir (Zhang ve ark., 2010). SLG'nin yüksek iletkenliği sayesinde, elektrokatailik aktiviteleri Pt'den düşük olan hem E-50 ve M-50 filmlerinin elektriksel iletkenlikleri, yük transfer

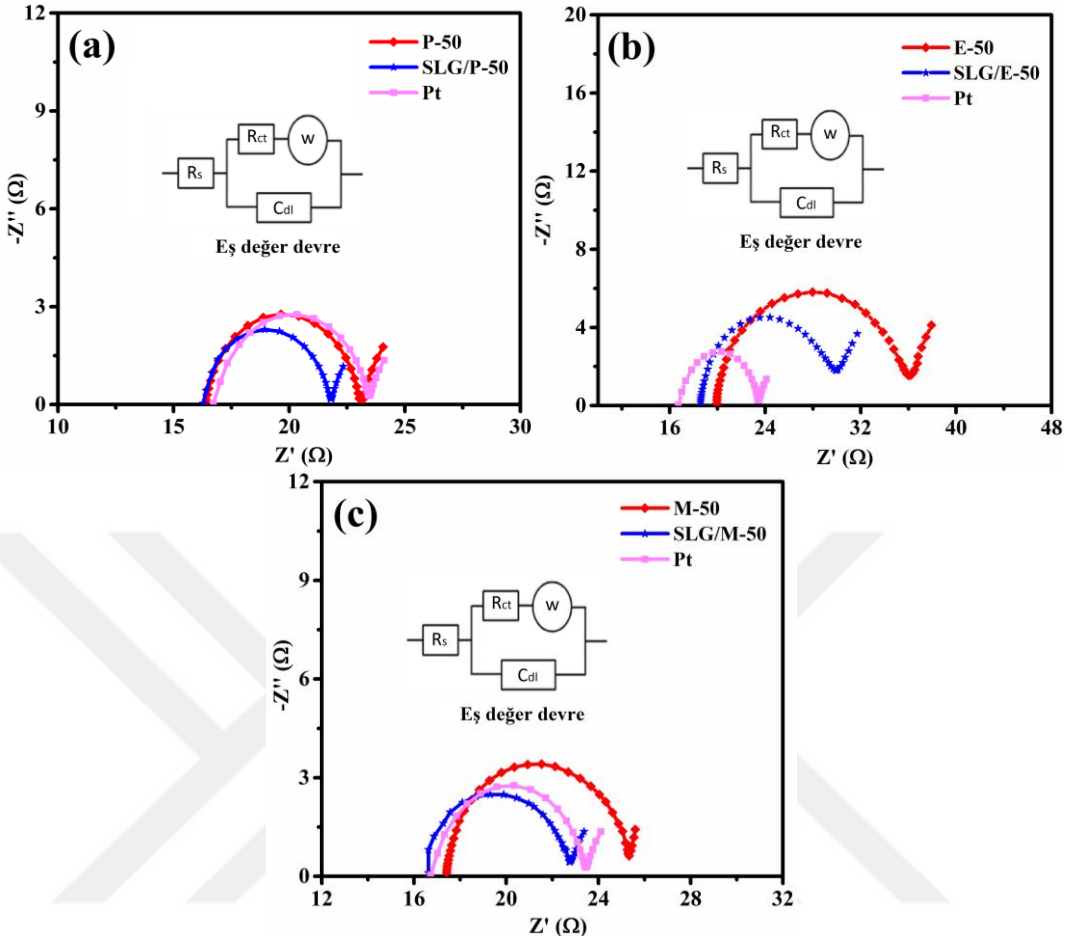
kinetikleri bunun yanında yüzey özellikleri iyileştirilerek SLG/E-50 ve SLG/M-50 nanokompozitlerin aktiviteleri sırası ile Pt'ye yakın ve Pt'den daha üstün olması sağlanmıştır. Ayrıca SLG/P-50 nanokompozitinin Pt'ye nazaran mükemmel elektrokatalitik aktivite sergilediği söylenebilir. Özet olarak, karşıt elektrotların elektrokatalitik aktivite sırlamasının SLG/P-50>SLG/M-50>P-50>Pt>SLG/E-50>M-50>E-50 şeklinde olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.26. (a) M-50, SLG/M-50 ve Pt nin CV eğrileri, **(b)** M-50 ve **(c)** SLG/M-50 filmlerinin çoklu CV eğrileri

Elektrokimyasal empdeans spektroskopi (EIS) ölçümü, ara yüzeylerde meydana gelen elektron transfer kinetiklerinin incelenmesinde kullanılan ve çok faydalı bilgiler sunan güçlü bir araçtır (Xia ve ark., 2011; Zhang ve ark., 2013). Bu nedenle, P-50, SLG/P-50, E-50, SLG/E-50, M-50, SLG/M-50 ve Pt karşıt elektrotların EIS ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Alınan EIS ölçümlerinin Nyquist çizimleri Şeki 4.24'de verilmiştir. Nyquist eğrilerine karşılık gelen eş değer devre Şekil 4.27'nin iç kısmında verilmiştir. Devrede verilen R_s, yüksek frekansta oluşan birinci döngünün x-eksenini ilk kestiği

nokta olan seri dirençtir. R_{ct} karşıt elektrot/elektrolit ara yüzeyinde meydana gelen elektron transfer direncidir. C_{dl}, iki elektrot arasında meydana gelen çift-katman kapasitif değerdir. W (Warburg) elektrolitin karşıt elektrot yüzeyinde meydana gelen difüzyon empedansı olarak bilinmektedir. Nyquist eğrileri eş değer devre ile fit edilerek elde edilen R_s, R_{ct}, C_{dl} ve W değerleri Çizelge 4.10'da listelenmiştir. Çizelge 4.10 incelendiğinde, polimer yapılarına SLG'nin etki etmesi sonucu R_s, R_{ct} ve W değerlerinin düştüğü görülmektedir. Bu da FTO/karşıt elektrot ve karşıt elektrot/elektrolit ara yüzeylerinin iyileştiğini dahası elektrolitin karşıt elektrot yüzeyinde difüzyonun geliştiğini göstermektedir (Wu ve ark., 2012; Qiu ve ark., 2014; Wei ve ark., 2014b). Ara yüzeylerin iyileşmesi, dış devreden akan elektronların elektrolit ortamına kayıp olmadan transfer edileceğine dolayısıyla BDGH'nin J_{sc} ve FF değerlerinin artacağına işaret etmektedir (Kim ve ark., 2010). Çizelge 4.10 incelendiğinde, P-50 simetrik hücresinin R_s değeri 16.45Ω iken SLG/P-50 hücresinin 16.25Ω ve Pt'ninki 16.80Ω'dur. P-50 ve SLG/P-50 elektrotların iletkenliğinin ve FTO yüzeyine tutunma kabiliyetinin Pt'ninken daha yüksek olduğunu ve karşılık gelen BDGH'de FF değerinin de daha yüksek olacağına işaret etmektedir (Wu ve ark., 2011). R_{ct} değeri P-50 hücresinin 6.75Ω'dan SLG'nin P-50 polimeri ile kullanılmasıyla (SLG/P-50) 5.36Ω'a düşmüştür. Bu da aynı şekilde karşılık gelen BDGH'de J_{sc} değerinin artacağına işaret etmektedir. Elde edilen sonuçlar, SLG/P-50 elektrotun BDGH'de Pt'den daha üstün ve P-50 elektrotun Pt'ye çok yakın performans sergileyeceğini göstermektedir (Tas ve ark., 2016). Ayrıca, P-50 ve SLG/P-50'nin C_{dl} değeri Pt'ye kıyasla daha yüksektir. Bu da, P-50 ve SLG/P-50 elektrotlarının yüzey alanları Pt'den daha yüksek olduğunu kanıtlamaktadır (Şekil 4.15 ve 4.16) (Joshi ve ark., 2010). E-50 ve SLG/E-50 hücrelerinin R_s ve R_{ct} değerleri Pt'ninkinden daha yüksektir, bu da Pt'den daha düşük bir elektrokatalitik performans sergilediğine işaret etmektedir. Ancak, SLG/E-50 elektrotu E-50 elektrotuna nazaran daha iyi bir elektrokatalitik aktivitesinin yanında C_{dl} değerinin daha yüksek olmasından dolayı daha geniş bir yüzey alanının olduğu söylenebilir. M-50 hücresinin R_s değeri 17.92Ω iken SLG/M-50'ninki 17.05Ω olarak saptanmıştır, bu da SLG yapısının filmin iletkenliğini ve FTO/karşıt elektrot ara yüzeyini iyileştirdiğini göstermektedir. M-50 hücresinin R_{ct} değeri Pt'ninken yüksek olurken, SLG/M-50 hücresinin R_{ct} değeri Pt'den daha düşük çıkmıştır. Bu yüzden, SLG/M-50 karşıt elektrotu karşılık gelen BDGH'de daha yüksek bir performans sergilemesi beklenmektedir. EIS ölçümlerinden elde edilen sonuçlar CV, SEM, AFM iletkenlik ve analizleriyle bire bir örtüşmektedir.



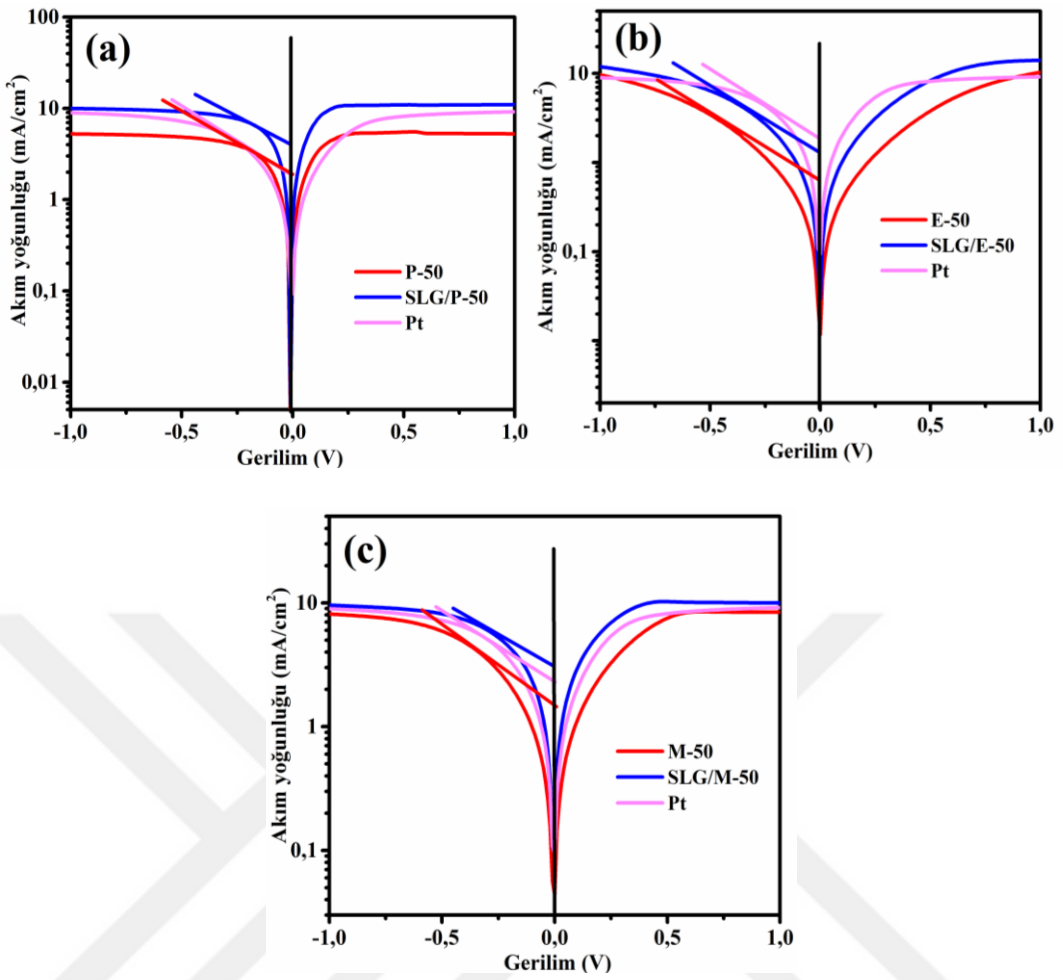
Şekil 4.27. (a) P-50, SLG/P-50 ve Pt, **(b)** E-50, SLG/E-50 ve Pt, **(c)** M-50, SLG/M-50 ve Pt filmleri ile oluşturulan simetrik hücrelerinin Nyquist eğrileri

Elektrokatilitik aktivite performansını tayin eden bir başka kriter de Tafel polarizsyon ölçümleridir. EIS ölçümlerinde kullanılan simetrik hücrelerin aynısı Tafel ölçümlerinde kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.28 ve Çizelge 4.10'da verilmiştir. Elektrokatalitik aktivitenin bir ölçüsü ve R_{ct} ile ters orantılı olan değişim akım yoğunluğu (J_0) Tafel eğrilerinin katodik kolunun Şekil 4.28'te gösterildiği gibi fit edilmesiyle elde edilmiştir (Han ve ark., 2015b). J_0 değeri CV eğrilerinden elde edilen J_{red} ile doğru orantılı ve EIS'den elde edilen R_{ct} değeri ile ters orantılı olarak değiştiği Çizelge 4.10'dan görülmektedir. J_0 değeri, P-50 hücresi için 1.80 mA/cm^2, SLG/P-50 hücresi için 4.01 mA/cm^2 ve Pt için ise 1.87 mA/cm^2 olarak hesaplanmıştır. Bu da, Pt elektrotun elektrokatalitik aktivitesinin P-50 elektrotu ile çok yakın ve SLG/P-50 elektrottan daha düşük olduğuna işaret etmektedir (Qian ve ark., 2013; Thomas ve ark., 2014). E-50 hücresinin 0.66 mA/cm^2, SLG/E-50'nin 1.33 mA/cm^2, M-50 hücresinin 1.45 mA/cm^2 ve SLG/M-50'nin 3.10 mA/cm^2 olarak fit edilmiştir. Dolayısıyla,

elektrokatalitik aktivite de beklendiği gibi SLG/M-50>M-50>SLG/E-50>E-50 şeklinde sıralandığını söylenebilir. Diğer taraftan, elektrolitin, karşıt elektrot yüzeyindeki difüzyon kabiliyetini belirleyen Difüzyon sabiti (D), difüzyon akım yoğunluğu limiti (J_{lim}) kullanılarak denklem (4.27) ile belirlenebilir.

$$D = \frac{J_{\text{lim}} l}{2FnC} \tag{4.27}$$

Burada, l (100 µm) iki elektrot arasındaki uzaklığı, F Faraday sabitini, C (0.1 M) elektrolit konsantrasyonunu ve n (n=2) redoks tepkimesinin içerdiği elektron sayısını göstermektedir. Denklemdeki sabitler tüm hücreler için aynı olmak üzere, D değeri J_{lim} ile doğru orantılı olarak değiştiğinden dolayı, difüzyon kabiliyeti için J_{lim} değeri kriter olarak alınabilir. Tafel eğrilerinden elde edilen J_{lim} değerleri Çizelge 4.10'da listelenmiştir. Çizelge dikkatli incelendiğinde, J_{lim} değerleri EIS'ten elde edilen W değerleri ile doğru orantılı olarak değiştiği gözlemlenmektedir. Bu da, redoks elektrolit çiftinin karşıt elektrotların yüzeyindeki difüzyon hız değerlerinin SLG/P-50>SLG/M-50>P-50>Pt>SLG/E-50>M-50>E-50 şeklinde olacağına işeret etmektedir (Kuang ve ark., 2007; Wang ve ark., 2013b). Dahası, Tafel polizasyon analizleri, EIS, CV, AFM ölçümleri ile uyumlu olduğu görülmektedir.



Şekil 4.28. (a) P-50, SLG/P-50 ve Pt, **(b)** E-50, SLG/E-50 ve Pt, **(c)** M-50, SLG/M-50 ve Pt filmleri ile oluşturulan simetrik hücrelerin Tafel polarizasyonları

Çizelge 4.10. Karşıt elektrotlara ait EIS ve CV eğrilerinden elde edilen elektrokimyasal kinetikler

Numuneler	R_s (Ω)	R_{ct} (Ω)	C_{dl} (µF)	W (mΩ/cm²)	J_0 (mA/cm²)	J_{lim} (mA/cm²)
P-50	16.45	6.75	2.95	23.20	1.80	5.36
SLG/P-50	16.25	5.36	3.32	22.80	4.01	10.2
E-50	20.85	16.37	1.85	36.98	0.66	9.8
SLG/E-50	19.21	11.56	1.97	25.40	1.33	12.2
M-50	17.92	8.12	2.75	23.75	1.45	8.11
SLG/M-50	17.05	6.05	3.12	21.67	3.10	9.70
Pt	16.80	6.80	2.67	22.90	1.87	8.83

4.9. Nanokompozit Karşıt Elektrotlu BDGH'lerin Fotovoltik Performansları

Üretilen polimer ve nanokompozit karşıt elektrotlu BDGH'lerin fotovoltaik performansını değerlendirmek için J-V eğrileri (Şekil 4.29) ölçülmüştür, J-V eğrilerinden elde edilen fotovoltaik parametreler Çizelge 4.11'de sergilenmektedir. Çizelgeden anlaşılacağı üzere, P-50 hücresinin FF ve J_{sc} değerleri, PProDOT polimeri SLG ile etkileştirilip nanokompozit yapıldığında sırasıyla, %64.3 ve 16.44 mA/cm^2'den %68.3 ve 19.46 mA/cm^2'ye yükselmiştir. Bunun sonucunda, dönüşüm verililiği %30'luk bir artışla % 7.92'den %10.23 değerine ulaşmıştır. Bunun nedeni, SLG'nin varlığı sayesinde CV analizlerinden J_{red} değerinin 3.16'dan 3.73 mA/cm^2'ye artması, E_{pp} değerinin 0.33'ten 0.30 V'ye düşmesi, EIS analizlerinden R_s değerinin 16.45'ten 16.25 Ω'a, R_{ct} değerinin 6.75'ten 5.36 Ω'a düşmesi ve Tafel polarizasyonlarından J_0'ın 1.8'den 4.01 mA/cm^2'ye yükselmesine atfedilebilir. J_{red} ve J_0 değerlerinin yükselmesi yüksek oranda I_3^-'ün I_2'ye indirgenğini göstermekte olup, R_{ct} değerinin düşük olması arayüzeyler arasında yük transferinin iyileştiğine işaret etmesinden dolayı J_{sc} değeri artmıştır (Gregg, 2004; Bora ve ark., 2015). Diğer traftan, E_{pp} değerinin düşmesi, $I_3^- \rightarrow I^-$ indirgeme tepkimesi için gerekli gerilimin düşmesi sonucu ilgili BDGH içerisindeki enerji kaybının düştüğüne, R_s ve W değerlerinin düşmesi kataliz malzemenin FTO alttaş üzerine güçlü bir şekilde tutunması nedeni ile katmanlar arası yük transferinin iyileştiğine, iletkenliğinin arttığına, kataliz malzemenin iletkenliğinin yüksek olması nedeni ile dış devreden gelen yüklerin başarlı bir şekilde sıvı elektrolite aktarıldığına ve elektrolitin karşıt elektrot yüzeyinde çok hızlı bir şekilde difüze olduğuna işaret etmesinden dolayı FF değeri artmıştır (Wang ve ark., 2012; Thomas ve ark., 2014). Ayrıca, yüzey alanın genişlemesi kaşıt elektrot/elektrolit ara yüzeyindeki etkileşimleri arttıracağından dolayı elektron transfer oranı artar bunun yanında tranfer düreci düşer ve hem FF hem de J_{sc} değeri artar (Ye ve ark., 2015). Ayrıca, P-50 ve SLG/P-50 hücrelerinden elde edilen fotovoltaik değerler, Pt hücresininkinden yüksek olduğu için Pt'nin dönüşüm verimliliğini geçmişlerdir. Bu da, J-V ile SEM, AFM, iletkenlik, CV, EIS ve Tafel polirazson analizleri ile tam olarak uyuştuğunu göstermektedir.

Öte yandan, E-50, SLG/E-50 ve M-50, SLG/M-50 polimer ve nankompozit yapılı hücrelerde de P-50, SLG/P-50 hücrelerindekine benzer şekilde; SLG'nin PProDOT–Et_2'yi etkilemesi (SLG/E-50) sonucu J_{red}, J_0 değerleri ve yüzey alanı artarak

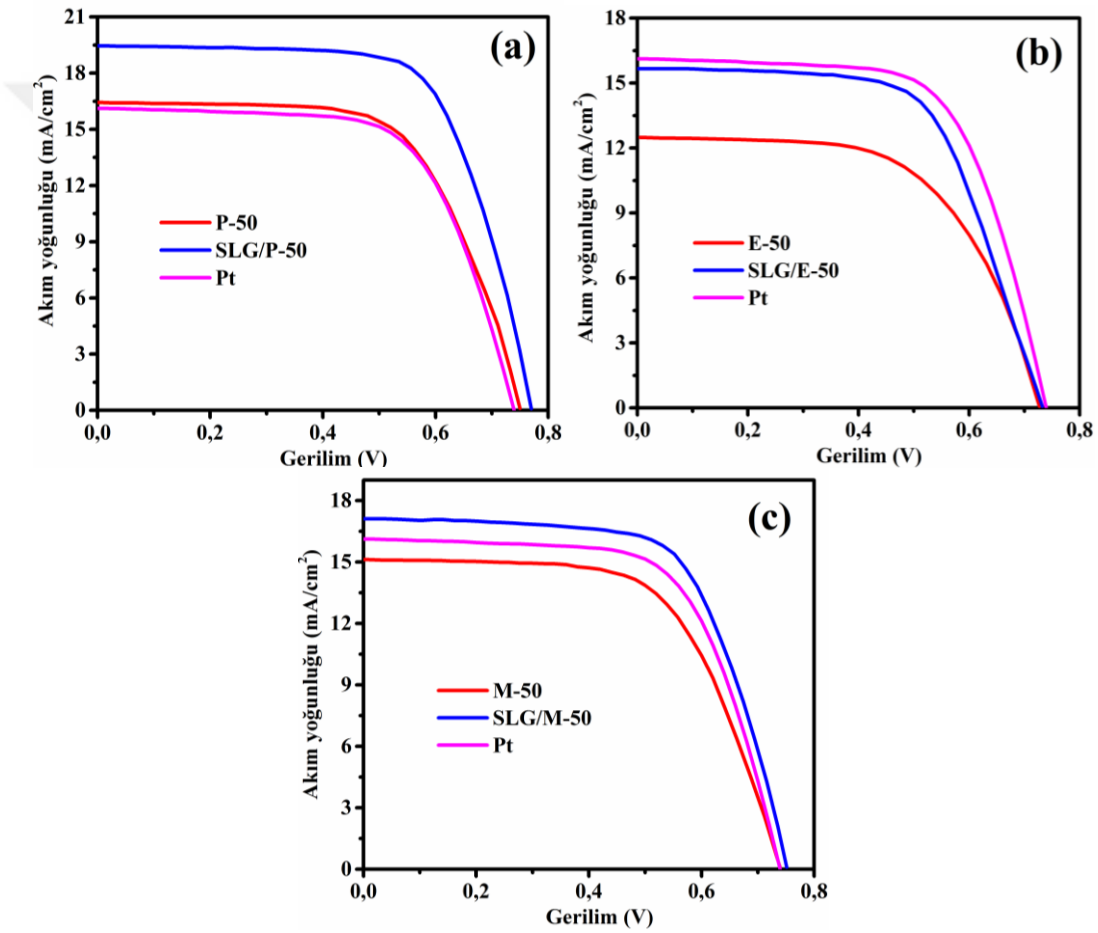
ve E_{pp}, R_s ve R_{ct} düşerek E-50 hücresinin J_{sc}, FF ve η değerleri sırasıyla, 12.49 mA/cm^2, %60.3 ve %5.42'den 15.66 mA/cm^2, %63.1 ve %7.24'e yükselmiştir. SLG/E-50 nanokompozitin karşıt elektrot olarak kullanılmasıyla beraber dönüşüm veriminde yaklaşık olarak %34'lük bir avantaj sağlanmıştır. Ancak, SLG/E-50 nanokompoziti, Pt referans elektrotun fotovoltaik performansını geçememiştir. Fakat SLG/E-50 kompozitinin yüksek yüzey alanı ve karşılaştıralabilir iletkenliğinin sayesinde Pt ile çok yakın performanslar sergilemiştir.

M-50 polimer ve SLG/M-50 nanokompozit filmli BDGH'lerin J_{sc} değerleri sırası ile 15.12 ve 17.11 mA/cm^2'dir. J_{sc} değerindeki bu artış, SLG yapısının nanokopozit yapının iletkenliğini ve yüzey alanını arttırmasına atfedilebilir. Bununla birlikte, SLG'nin PProDOT–Me_2 polimerinin iletkenliğini arttırmasının yanında yüzeye tutunma kabiliyetini arttırması FF değerini %62.5'ten %66.1'e arttırmıştır. Fotovoltaik parametrelerin bu gelişimi de dönüşüm verimliliğini %6.99'dan %8.49'a yükseltmiştir, bu da %21'lik bir artışa denk gelmektedir. Dahası, SLG/M-50 ile elde edilen J_{sc} ve FF değerleri Pt hücresinden (16.12 mA/cm^2 ve %65.1) daha yüksek olduğunu göstermiştir. Bu yüzden, Pt hücresinin dönüşüm verimliliği %7.77 olurken, SLG/M-50 hücresinin dönüşüm verimliliği ise %8.49'a ulaşmıştır. Sonuç olarak, M-50 hücresi Pt ile karşılaştırılabilir fotovoltaik performans gösterirken, SLG'nin PProDOT–Me_2 polimeri ile etkileşime girmesi ile birlikte, Pt refrans hücresinden daha üstün bir performans göstermiştir.

Üretilen polimer ve nanokompozit esaslı BDGH'lerin fotovoltaik performansları birlikte değerlendirildiğinde, nanokompozit elektrotlarında polimer elektrotlara nazaran daha üstün fotovoltaik performanslar sergilediği açıkça görülmektedir. Bunun nedeni, SLG'nin nanokompozit sistemin iletkenliğini, yüzey alanını ve ara yüzey özlliklerini iyileştirmesine atfedilebilir. SLG/P-50, SLG/E-50 ve SLG/M-50 nanokopozitlerin yüzey alanı genişlikleri birbirine yakın olsa da iletkenliklerinin farklı olması fotovoltaik performansları üzerinde baskın etkiler gösterdiği söylenebilir. Dahası, Pt referans hücresine nazaran daha üstün performanslar göstermişlerdir.

Çizelge 4.11. Polimer ve nanokompozit yapılı karşıt elektrotlu BDGH'lerin fotovoltik parametreleri

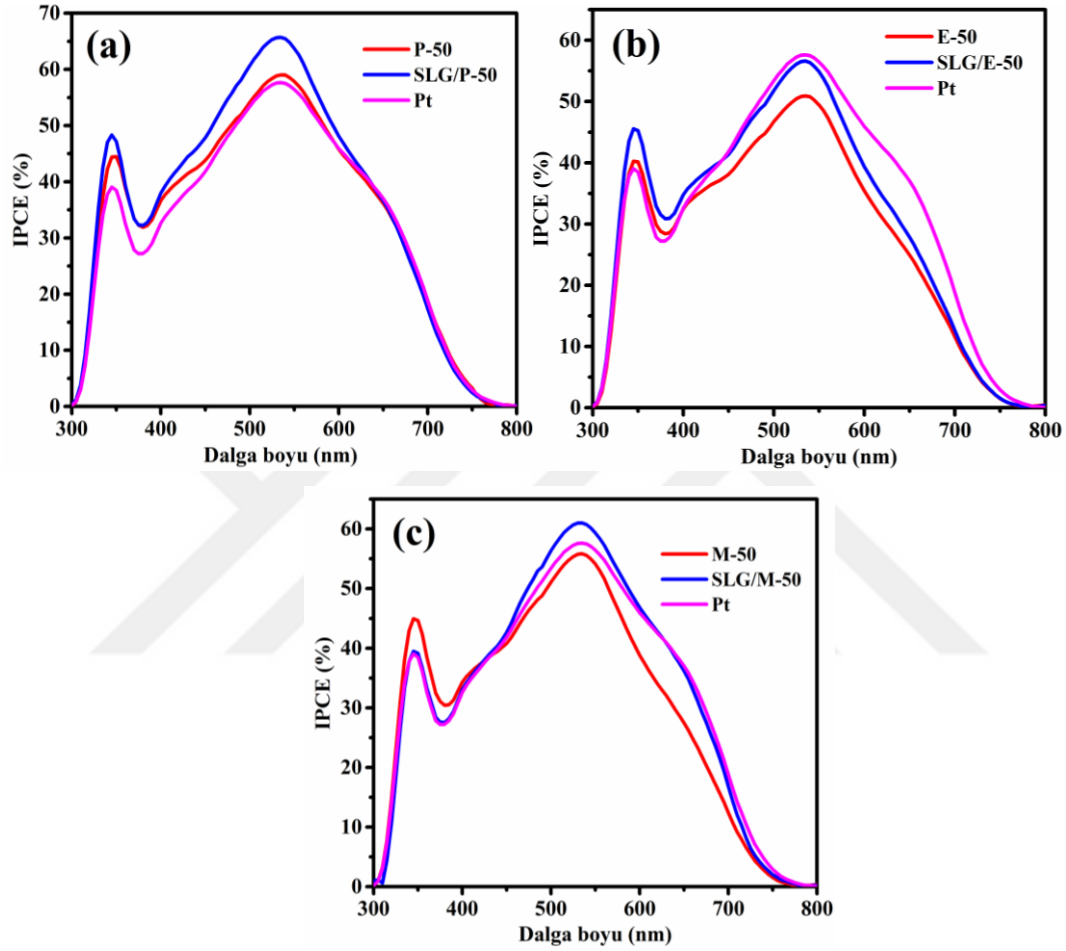
Numune	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm^2)	FF (%)	η (%)
P-50	0.75	16.44	64.3	7.92
SLG/P-50	0.76	19.46	68.3	10.23
E-50	0.72	12.49	60.3	5.42
SLG/E-50	0.73	15.66	63.1	7.24
M-50	0.74	15.12	62.5	6.99
SLG/M-50	0.74	17.11	66.1	8.49
Pt	0.74	16.12	65.1	7.77



Şekil 4.29. (a) P-50, SLG/P-50 ve Pt, **(b)** E-50, SLG/E-50 ve Pt, **(c)** M-50, SLG/M-50 ve Pt filmleri üretilen BDGH'lerin J-V eğrileri

SLG'nin polimer tabanlı BDGH'lerin fotovoltaik performansı üzerindeki etkilerini araştımak için IPCE ölçümleri alınmıştır. Elde edilen ölçüm sonuçları Şekil 4.30'da sergilenmektedir. P-50, SLG/P-50 ve Pt ile üretilen BDGH'lerin görünür bölgedeki IPCE değerleri sırasıyla, ~%59, ~66 ve ~58 olduğu görülmektedir. IPCE değerleri, J_{sc} ile direk ilişkili olduğundan dolayı J-V eğrilerinden elde edilen J_{sc}

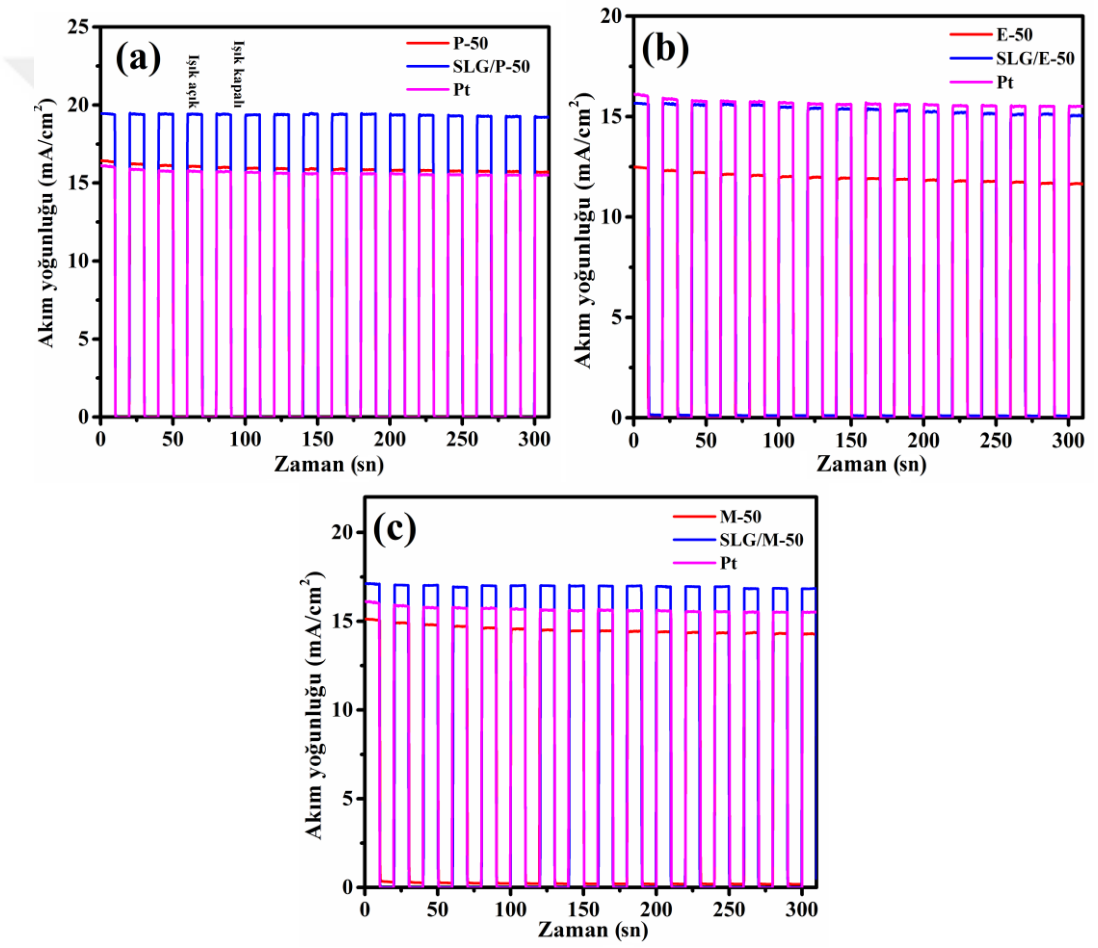
değerleri IPCE değerlerinin uyumlu olduğu görülmektedir. Benzer bir şekilde E-50, SLG-E-50 ve M-50, SLG/M-50 hücrelerinde de aynı durumun olduğu göze çarpmaktadır. IPCE ölçüm sonuçlarından da SLG'nin polimer esaalı karşıt elektrotların fotovoltaik parametrelerini iyileştirdiği açıkça anlaşılmaktadır. Bu da, IPCE sonuçlarının J-V eğrileri ile uyum içerisinde olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.30. (a) P-50, SLG/P-50 ve Pt, **(b)** E-50, SLG/E-50 ve Pt, **(c)** M-50, SLG/M-50 ve Pt filmleri üretilen BDGH'lerin kuantum verimliliği eğrileri

BDH'lerin önemli bir bileşeni olan karşıt elektrotlar, çatı panelleri veya taşınabilir kaynaklar gibi uygulamalar için hızlı başlatma ve birden fazla başlat/durdur döngüsü ve yüksek fotovoltaik kararlılık göstermesi gereklidir. Işık şiddetinin 0 ile 100 mW/cm^2 arasında değiştirilmesi ile kaydedilen ve Şekil 4.31(a), (b), (c)'de sırasıyla, P-50, SLG/P-50 ve Pt, E-50, SLG/E-50 ve Pt, M-50, SLG/M-50 ve Pt hücrelerinin başlat/durdur döngüleri gösterilmektedir. Şekil 4.31'dan görüldüğü gibi, foto-akım yoğunluğu (J_{sc}) ışık açık komundayken aniden artmaktadır ve ışık kapalı konumundayken J_{sc} değeri aniden sıfıra düşmektedir, bu da hücrelerin hızlı bir şekilde

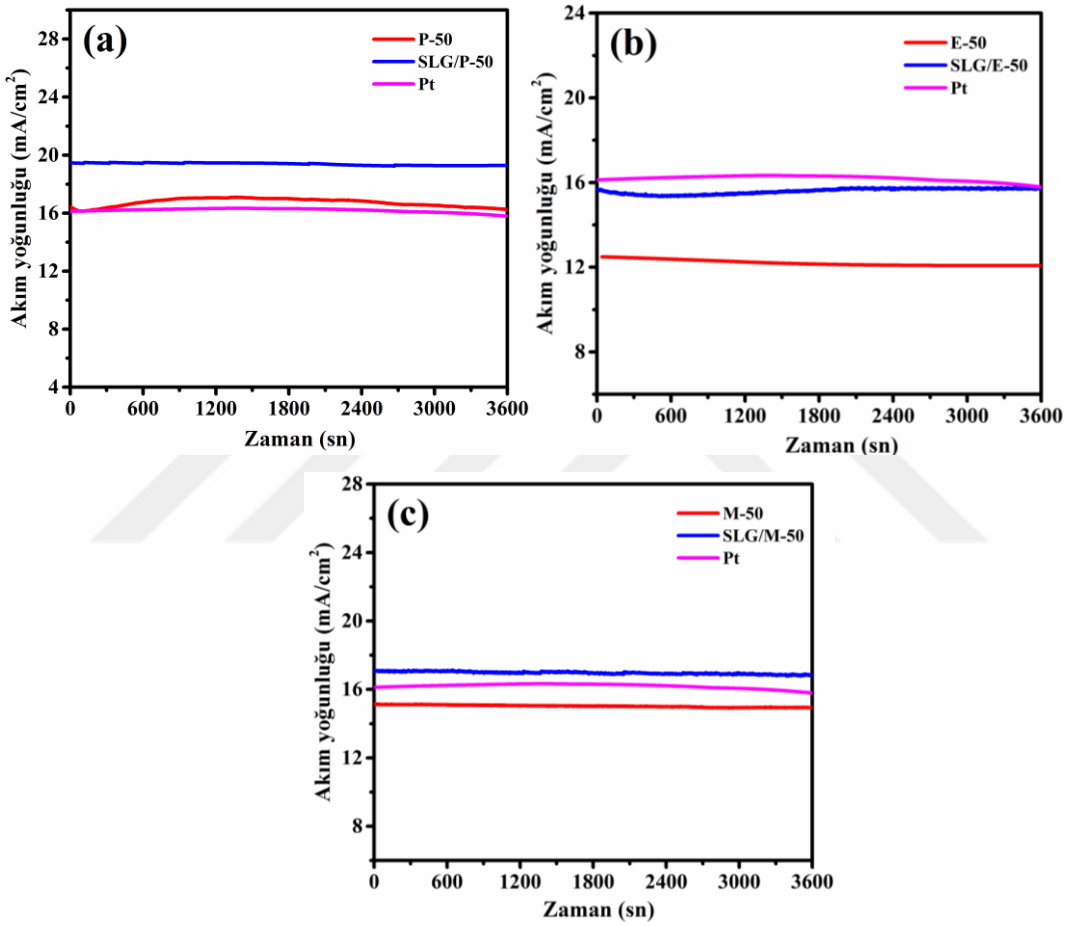
çalışıp durduğunu yani anahtarlama özelliklerinin hızlı olduğunu göstermektedir. Dahası, SLG/P-50, SLG/E-50 ve SLG/M-50 hücrelerinin P-50, E-50 ve M-50 hücrelerine nazaran J_{sc} değerlerinin artması ve başlatma sürelerinden herhangi bir gecikme olmaması elektrokatalitik aktivitelerinin daha yüksek olduğuna işaret etmektedir (Gregg, 2004; He ve ark., 2015). Ayrıca, P-50, SLG/P-50, SLG/E-50, SLG/M-50 ve Pt hücrelerinin 15 döngüden sonra Jsc değerleri değişmezken, E-50 ve M-50 BDGH'lerinin Jsc değerlerinde azalmalar meydana gelmektedir. Bu yüzden, SLG yapısının PProDOT–Et_2 ve PProDOT–Me_2 polimerlerinin yük transfer kinetiklerini iyileştirdiği ve hücrelerin kararlılıklarını arttırdığı söylenebilir (Li ve ark., 2016).



Şekil 4.31. (a) P-50, SLG/P-50 ve Pt, **(b)** E-50, SLG/E-50 ve Pt, **(c)** M-50, SLG/M-50 ve Pt filmleri üretilen BDGH'lerin başlat/durdur döngüleri

Polimer ve nanokompozit karşıt elektrotlu BDGH'lerin çalışma kararlılıklarını araştırmak için BDGH'ler bir saat boyunca sürekli ışınım altında tutularak her saniyede bir J_{sc} değerleri ölçülmüştür. Zamana bağlı J_{sc} değerlerindeki değişim profilleri Şekil 4.32'de sergilenmektedir. P-50, SLG/P-50, E-50, SLG/E-50, M-50 ve SLG/M-50

hücrelerinin J_{sc} değerlerindeki değişim sırasıyla, %0.67, 0.77, 3.6, 0.5, 1.32 ve 1.13 olarak belirlenirken Pt hücresininki ise % 1.43 olduğu hesaplanmıştır. Sonuçlardan anlaşılacağı üzere, nanokompozitli BDGH'lerin sürekli ışınım altındaki kararlılıkları saf polimer karşıt elektrotlu hücrelere göre arttığından dolayı iyileşmenin nedeni SLG filmine atfedilebilir. Gerçekleştirilen 3600 saniyelik kararlılık testi, uzun süreli kullanım kararlılığını tam olarak karakterize etmese de elde edilen bu ön sonuçlardan nanokompozitli BDGH'lerin daha kararlı olacağı söylenebilir.



Şekil 4.32. (a) P-50, SLG/P-50 ve Pt, **(b)** E-50, SLG/E-50 ve Pt, **(c)** M-50, SLG/M-50 ve Pt filmleri üretilen BDGH'lerin zamana bağlı J_{sc} kararlılık profilleri

Nanokompozit ve Pt ince filmlerin üretimi için gerekli olan malzemelerin maliyet analizi Çizelge 4.12'de sergilenmektedir. Maliyet analizi için fiyat teklifleri 25/02/2018 tarihinde alınmış olup güncel fiyatlardır. Her bir üretimde üretilen SLG, polimer filmlerin sayısı esas alınarak 1 adet film maliyetleri hesaplanmıştır. Sadece bir adet SLG filmin biriktrilmesi için yaklaşık olarak 0.953 TL maliyet gerekirken, SLG/P-50, SLG/E-50 ve SLG/M-50 nanokompozitleri için sırasıyla, 1.93, 2.20 ve 2.00 TL

gerekli olduğu hesaplanmıştır. Diğer taraftan, sadece bir adet Pt filmi için gerekli maliyetin yaklaşık olarak 2.53 TL olduğu belirlenmiştir. Dolayısıyla, üretilen nanokompozit film maliyetlerinin Pt filme nazaran daha düşük olduğu bunun yanında performanslarının daha yüksek olduğu söylenebilir. Sonuç olarak, BDGH'lerin ticarileşmesi için en önemli kriterlerden biri olan maliyet/performans oranı düşürüldüğünden dolayı BDGH'lerin ticarileşmesi için bu tez çalışması ile bir adım daha atıldığı söylenebilir.

Çizelge 4.12. Nanokompozit, polimer ve Pt filmlerin üretiminde kullanılan malzemelerin maliyet analizi

Karşıt elektrotlar	Kullanılan kimyasallar	Miktar	Fiyat (TL)	Kullanılan miktar	1 adet film için maliyet (TL)
Grafen	**Metan gazı**	150 bar	1350	6.67 mL	0.0051
	Hidrojen gazı	200 bar	560	317 mL	0.0075
	Argon gazı	230 bar	350	633 mL	0.0081
	Bakır folyo	30*1000 cm^2	2172	1.5*1.5 cm^2	0.16
	Aseton	2.5 L	90	3 mL	0.11
	IPA	2.5 L	373	1.5 mL	0.22
	Fotoresist	3.785 L	6600	250 µL	0.43
	$(NH_4)_2S_2O_8$	1 kg	265	4.6 mg	0.012
				Ara toplam	**0.9527**
Polimerler	**ProDOT**	500 mg	2000	0.23 mg	0.94
	ProDOT-Et_2	250 mg	885	0.32 mg	1.13
	ProDOT-Me_2	500 mg	1772	0.28 mg	0.98
	Asetonitril	2.5 L	590	0.15 mL	0.035
	$LiClO_4^-$	100 gr	482	1.6 mg	0.077
	P-50			**TOPLAM**	1.05
	E-50			**TOPLAM**	1.25
	M-50			**TOPLAM**	1.09
Pt	**H_2PtCl_6**	1 gr	1251	1.94 mg	2.43
	IPA	2.5 L	373	0.75 mL	0.11
				TOPLAM	**2.54**
Nanokompozitler	**SLG/P-50**			**TOPLAM**	**1.93**
	SLG/E-50			**TOPLAM**	**2.20**
	SLG/M-50			**TOPLAM**	**2.00**

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1 Sonuçlar

Varolan tez çalışmasında;

1- Geniş grafen parçalarıdan oluşan tek tabakalı grafen film (SLG) kimyasal buhar biriktirme (CVD) prosesi optimize edilerek Cu folyoların yüzeyine biriktirilmiştir. Biriktirilen SLG filmler, FTO alttaşların yüzeyine başarılı bir şekilde foto-resist kullanılarak aktarılmıştır. Sentezlenen SLG filmler, Raman, X-ray fotoelektron (XPS), geçirimli elektron mikroskopileri (TEM) ve seçili alanda elektron kırınımı (SAED) analizleri karakterize edilmiştir. Elde edilen sonuçlar, SLG filmin tek tabakalı olduğu, kusur yoğunluğunun düşük olduğu ve geniş parçalardan oluştuğunu göstermesinin yanında, aktarım işleminin temiz olduğunu ve SLG filminde kusurlar oluşturmadığını göstermiştir.

2- PProDOT–X (X=0, Et_2 ve Me_2) polimer filmleri, ilgili monomerlerle direk FTO üzerine elektro-polimerizasyon yöntemi ile sentezlenmiştir. Ayrıca, optimum film kalınlıklarının belirlenebilmesi için polimerizasyon yük yoğunluğu kontrol edilerek farklı kalınlıklarda polimer filmler sentezlenmiştir. Elde edilen filmlerin, XPS, Raman, Fourier dönüşüm kızılötesi (FTIR), ultraviyole ve görünür ışık (UV-Vis) spektroskopileri, taramalı elektron mikroskobisi (SEM), atomik kuvvet mikroskobisi (AFM) ve döngülü voltametre (CV) analizleri yapılmıştır. Raman, XPS ve FTIR sonuçlarından, PProDOT–X polimerlerinin başarılı bir şekilde sentezlendiği belirlenirken, SEM, AFM, Uv ve CV analizlerinden, optimum kalınlığın ~675 nm (50 mC/cm^2) olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, farklı kanlıktaki polimer filmler, boya duyarlı güneş hücrelerinde (BDGH) karşıt elektrot olarak kullanılarak önerilen film kalınkların optimum olduğu doğrulanmıştır.

3- FTO yüzeyine aktarılan SLG film kullanılarak yerinde (in situ) polpolimerizasyon yöntemi ile SLG film takviye bileşeni ve PProDOT–X matris olmak üzere SLG/PProDOT–X (X=0, Et_2 ve Me_2) yapılı laminer nanokompozit filmler üretilmiştir. Üretilen polimer ve nankompozit filmler, FT-IR, Uv, SEM, AFM, iletkenlik, CV, elektrokimyasal empedans (EIS), Tafel polarizasyonu, nano-çentikleme ve mikro çekme ölçümleri ile karakterize edilmiştir. Elde edilen Uv ve FTIR analizleri, SLG'nin altıgen halkaları ile PProDOT–X polimerlerinin yapısındaki halkalar arasında güçlü bir π-π istifleme, elektrostatik ya da van der waals etkileşimleri olduğuna işaret etmektedir. Bu etkileşimlerin sonucu olarak SEM ve AFM analizleri, polimerlerin büyüme

kinetiklerinin değiştiğini, sıkı paketlenmiş daha yoğun bir oluşumun ve homojen bir dağılımın meydana geldiğini göstermektetedir. SLG'nin çok geniş yüzey alanı sebebiyle SLG ile polimer arasındaki yüksek temas yüzeyi ve π-π istifleme, elektrostatik ya da van der waals etkileşimlerinden dolayı iletkenlik ölçümleri SLG/PProDOT–X nankompozitlerinin iletkenliklerinin yükseldiğini göstermiştir. EIS ve CV analizlerinden, iletkenliğin artması ile beraber SLG'nin geniş yüzeyi ve yüksek iletkenliği sayesinde ara yüzeylerdeki yük transfer kinetiklerini ve elektrokatalitik aktivitelerin iyileştirdiği belirlenmiştir. Ayrıca, yapılan nano-çentikleme ve mikro çekme testlerinden, nanokompozit filmlerin elastisite modülü (E), sertlik (H), süneklik, çekme dayanımı ($\sigma_ç$) ve yapışma mukavemetini karakterize eden kayma gerilmesi (τ) gibi mekanik özellikleri, polimer filmlere nazaran 1.5-2 kat arttığı belirlenmiştir. Bunun nedeni, SLG'nin sahip olduğu sıradışı mekanik özelliklerin ve geniş yüzey alanının π-π istifleme, elektrostatik ya da van der waals etkileşimleri sayesinde polimerlerin mekanik özelliklerini iyileştirmesi olduğu söylenebilir.

4- Üretilen nanokompozitlerin fotovoltaik potansiyellerinin karakterize edilebilmesi için BDGH'lerde karşıt elektrot olarak kullanılmıştır. Fotovolaik analizlerden, polimer karşıt elektrotlu hücrelere nazaran nanokompozitli BDGH'lerin dönüşüm verimlilikleri %20-30 artmıştır. SLG/PProDOT ve SLG/PProDOT–Me_2 karşıt elektrotlu hücreler Pt elektrolu hücrenin dönüşüm verimini geçerken, SLG/PProDOT–Et_2'li hücre Pt'ye yakın verimlilik göstermişitir. Elektriksel iletkenliğin, elektrokatatilitik aktivetenin ve bunun yanında arayüzey durumlarının iyileşitirilmesinden dolayı elektron transfer kinetikleri iyileştirilmiş ve bunun sonucunda polimer karşıt elektrotlu hücrelere göre nanokompozitli BDGH'lerin dönüşüm verimlilikleri artmıştır. Dolayısıyla, üretilen nanokompozitlerin pahalı ve sınırlı stoğa sahip olan Pt yerine hem maliyet ve dayanıklık hem de performans açısından BDGH'lerde kullanılabileceği söylenebilir. Dahası, yapılan analizler ışığında, güçlü mekanik özellliklere, yüksek iletkenliğe, elektrokatalitik aktiviteye ve geniş yüzey alanına sahip multifonksiyonel SLG/PProDOT–X nanokmpozitlerin sadece BDGH'lerde değil aynı zamanda süperkapasitör, yakıt pilleri, radar soğurum uygulamaları ve elektrokromik aygıt gibi sistemlerde kullanabileceği söylenebilir. Ek olarak, nanokompozitlerin geliştirilen mekanik özellikleri nedeni ile uzayabilen, esnek ve giyilebilir elektronik uygulamalarda kullanılma potansiyelleri olduğu söylenebilir.

5.2 Öneriler

Son yıllarda ivme kazanan esnek, gerilebilen ve giyilebilen elektronik uygulamaların insan-makine ara yüzünün uyumluluğunu arttırmak için büyük çabalar sarf edilmektedir. Bu uygulamalara örnek olarak, robotik için duyusal deriler, giyilebilir iletişim cihazları, deri benzeri sensörler, enerji depolama aygıtları ve güneş hücreleri verilebilir. Bu uygulamaların, düz olmayan eğrisel zeminlerin üzerine ugulanması veya kullanım esnasında gerilme, sıkışma, bükme, eğme ve farklı şekillerde deformasyonlara maruz kalması durumunda fonksiyonlarını devam ettirmesi gereklidir. Bu yüzden, aygıt bileşenlerinin yüksek bir elektronik performansının yanında güçlü bir mekanik dayanımı ve hafif olması gereklidir. Dolayısıyla, üretilen SLG/PProDOT–X nanokompozitleri oluşturan hem SLG hem de PProDOT–X polimerlerinin kendinden esneyebilen (intrinsic flexibility) olması, hafif olması ve mükemmel elektronik özelliklere sahip olması nedeniyle esnek elektronik için çok uyumludurlar. Bu tez çalışmasında, SLG ile PProDOT–X polimerleri etkileştirilerek hem elektronik hem de mekanik dayanımları iyileştirildiğinden dolayı SLG/PProDOT–X nanokompozitlerinin esnek alttaş malzemelere kaplanarak esnek güneş hücresi, laminer yapısından dolayı esnek süper kapasitör ya da sensör uygulamalarında potansiyelinin araştırılması önerilebilir.

KAYNAKLAR

Abdiryim, T., Ubul, A., Jamal, R., Xu, F. ve Rahman, A., 2012, Electrochemical properties of the poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/single-walled carbon nanotubes composite synthesized by solid-state heating method, *Synthetic Metals*, 162 (17-18), 1604-1608.

Agrawal, D. C. ve Raj, R., 1989, Measurement of the Ultimate Shear-Strength of a Metal Ceramic Interface, *Acta Metallurgica*, 37 (4), 1265-1270.

Agrawal, D. C. ve Raj, R., 1990, Ultimate Shear Strengths of Copper Silica and Nickel Silica Interfaces, *Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing*, 126, 125-131.

Ahmad, S., Yum, J. H., Butt, H. J., Nazeeruddin, M. K. ve Grätzel, M., 2010a, Efficient Platinum-Free Counter Electrodes for Dye-Sensitized Solar Cell Applications, *ChemPhysChem*, 11 (13), 2814-2819.

Ahmad, S., Yum, J. H., Zhang, X. X., Grätzel, M., Butt, H. J. ve Nazeeruddin, M. K., 2010b, Dye-sensitized solar cells based on poly (3,4-ethylenedioxythiophene) counter electrode derived from ionic liquids, *Journal of Materials Chemistry*, 20 (9), 1654-1658.

Ahmad, W., Al Bahrani, M. R., Yang, Z. C., Khan, J., Jing, W. K., Jiang, F., Chu, L., Liu, N. S., Li, L. Y. ve Gao, Y. H., 2016, Extraction of nano-silicon with activated carbons simultaneously from rice husk and their synergistic catalytic effect in counter electrodes of dye-sensitized solar cells, *Scientific Reports*, 6, 1-11.

Ahn, H. J., Kim, I. H., Yoon, J. C., Kim, S. I. ve Jang, J. H., 2014, p-Doped three-dimensional graphene nano-networks superior to platinum as a counter electrode for dye-sensitized solar cells, *Chemical Communications*, 50 (19), 2412-2415.

Akın, S., Açıkgöz, S., Gülen, M., Akyürek, C. ve Sönmezoğlu, S., 2016, Investigation of the photoinduced electron injection processes for natural dye-sensitized solar cells: the impact of anchoring groups, *RSC Advances*, 6 (88), 85125-85134.

Akın, S., Erol, E. ve Sönmezoğlu, S., 2017, Enhancing the electron transfer and band potential tuning with long-term stability of ZnO based dye-sensitized solar cells by gallium and tellurium as dual-doping, *Electrochimica Acta*, 225, 243-254.

Allen, M. J., Tung, V. C. ve Kaner, R. B., 2010, Honeycomb Carbon: A Review of Graphene, *Chemical Reviews*, 110 (1), 132-145.

Awartani, O., Lemanski, B. I., Ro, H. W., Richter, L. J., DeLongchamp, D. M. ve O'Connor, B. T., 2013, Correlating Stiffness, Ductility, and Morphology of Polymer:Fullerene Films for Solar Cell Applications, *Advanced Energy Materials*, 3 (3), 399-406.

Aydın, Y., 2012, İletken Polimerlerin İçerisinde Enzim Tutuklamasıyla Yapılan Biyosensörler, Yüksek Lisans Tezi, *Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Karaman, 4-15.

Aydın, Z., 2007, İletken Poli(Etilen Teraftalat)/Polipirol Kompozit Liflerinin Kimyasal Polimerizasyonla Hazırlanması ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 1-17.

Bağcı, D., 2006, Epoksi reçinesi ile nanokompozit sentezi, Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 3-18.

Bai, H., Li, C. ve Shi, G. Q., 2011, Functional Composite Materials Based on Chemically Converted Graphene, *Advanced Materials*, 23 (9), 1089-1115.

Banks, C. E., Davies, T. J., Wildgoose, G. G. ve Compton, R. G., 2005, Electrocatalysis at graphite and carbon nanotube modified electrodes: edge-plane sites and tube ends are the reactive sites, *Chemical Communications* (7), 829-841.

Batır, G. G., 2009, 3-[(2,5-Dimetil-4-Brom)Fenil] Tiyofenin Elektrokimyasal Polimerizasyonu, Karakterizasyonu ve Glikoz Biyosensörü Olarak Geliştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Isparta, 3-8.

Batzill, M., 2012, The surface science of graphene: Metal interfaces, CVD synthesis, nanoribbons, chemical modifications, and defects, *Surface Science Reports*, 67 (3-4), 83-115.

Bay, L., West, K., Winther-Jensen, B. ve Jacobsen, T., 2006, Electrochemical reaction rates in a dye-sensitised solar cell-the iodide/tri-iodide redox system, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 90 (3), 341-351.

Bejbouji, H., Vignau, L., Miane, J. L., Dang, M. T., Oualim, E., Harmouchi, M. ve Mouhsen, A., 2010, Polyaniline as a hole injection layer on organic photovoltaic cells, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 94 (2), 176-181.

Bentzon, M. D., Barholmhansen, C. ve Hansen, J. B., 1995, Interfacial Shear-Strength of Diamond-Like Carbon Coatings Deposited on Metals, *Diamond and Related Materials*, 4 (5-6), 787-790.

Berginc, M., Krasovec, U. O., Jankovec, M. ve Topic, M., 2007, The effect of temperature on the performance of dye-sensitized solar cells based on a propyl-methyl-imidazolium iodide electrolyte, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 91 (9), 821-828.

Bernasik, A., Haberko, J., Wlodarczyk-Miskiewicz, J., Raczkowska, J., Luzny, W., Budkowski, A., Kowalski, K. ve Rysz, J., 2005, Influence of humid atmosphere on phase separation in polyaniline-polystyrene thin films, *Synthetic Metals*, 155 (3), 516-522.

Bora, C., Sarkar, C., Mohan, K. J. ve Dolui, S., 2015, Polythiophene/graphene composite as a highly efficient platinum-free counter electrode in dye-sensitized solar cells, *Electrochimica Acta*, 157, 225-231.

Brand, V., Bruner, C. ve Dauskardt, R. H., 2012, Cohesion and device reliability in organic bulk heterojunction photovoltaic cells, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 99, 182-189.

Bredas, J. L. ve Street, G. B., 1985, Polarons, Bipolarons, and Solitons in Conducting Polymers, *Accounts of Chemical Research*, 18 (10), 309-315.

Calizo, I., Miao, F., Bao, W., Lau, C. N. ve Balandin, A. A., 2007, Variable temperature Raman microscopy as a nanometrology tool for graphene layers and graphene-based devices, *Applied Physics Letters*, 91 (7), 071913- 071920.

Calvo, P. A., Rodriguez, J., Grande, H., Mecerreyes, D. ve Pomposo, J. A., 2002, Chemical oxidative polymerization of pyrrole in the presence of m-hydroxybenzoic acid and m-hydroxycinnamic acid-related compounds, *Synthetic Metals*, 126 (1), 111-116.

Cao, H. L., Yu, Q. K., Jauregui, L. A., Tian, J., Wu, W., Liu, Z., Jalilian, R., Benjamin, D. K., Jiang, Z., Bao, J., Pei, S. S. ve Chen, Y. P., 2010, Electronic transport in chemical vapor deposited graphene synthesized on Cu: Quantum Hall effect and weak localization, *Applied Physics Letters*, 96 (12), 122106-122109.

Cao, Y., Andreatta, A., Heeger, A. J. ve Smith, P., 1989, Influence of Chemical Polymerization Conditions on the Properties of Polyaniline, *Polymer*, 30 (12), 2305-2311.

Castro Neto, A. H., Guinea, F., Peres, N. M. R., Novoselov, K. S. ve Geim, A. K., 2009, The electronic properties of graphene, *Reviews of Modern Physics*, 81 (1), 109-162.

Chandrashekar, B. N., Deng, B., Smitha, A. S., Chen, Y. B., Tan, C. W., Zhang, H. X., Peng, H. L. ve Liu, Z. F., 2015, Roll-to-Roll Green Transfer of CVD Graphene onto Plastic for a Transparent and Flexible Triboelectric Nanogenerator, *Advanced Materials*, 27 (35), 5210-5216.

Chen, B. F., Hwang, J., Chen, I. F., Yu, G. P. ve Huang, J. H., 2000, A tensile-film-cracking model for evaluating interfacial shear strength of elastic film on ductile substrate, *Surface & Coatings Technology*, 126 (2-3), 91-95.

Chen, L., Jin, J. P., Shu, X. ve Xia, J. B., 2014a, Solid state synthesis of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) as counter electrode for dye-sensitized solar cell, *Journal of Power Sources*, 248, 1234-1240.

Chen, P. Y., Li, C. T., Lee, C. P., Vittal, R. ve Ho, K. C., 2015a, PEDOT-decorated nitrogen-doped graphene as the transparent composite film for the counter electrode of a dye-sensitized solar cell, *Nano Energy*, 12, 374-385.

Chen, S. S., Ji, H. X., Chou, H., Li, Q. Y., Li, H. Y., Suk, J. W., Piner, R., Liao, L., Cai, W. W. ve Ruoff, R. S., 2013a, Millimeter-Size Single-Crystal Graphene by Suppressing Evaporative Loss of Cu During Low Pressure Chemical Vapor Deposition, *Advanced Materials*, 25 (14), 2062-2065.

Chen, T., Qiu, J. H., Zhu, K. J., Li, J. H., Wang, J. W., Li, S. Q. ve Wang, X. L., 2014b, Ultra high permittivity and significantly enhanced electric field induced strain in PEDOT:PSS-RGO@PU intelligent shape-changing electro-active polymers, *RSC Advances*, 4 (109), 64061-64067.

Chen, Y. Z., Medina, H., Tsai, H. W., Wang, Y. C., Yen, Y. T., Manikandan, A. ve Chueh, Y. L., 2015b, Low Temperature Growth of Graphene on Glass by Carbon-Enclosed Chemical Vapor Deposition Process and Its Application as Transparent Electrode, *Chemistry of Materials*, 27 (5), 1646-1655.

Chen, Z. P., Xu, C., Ma, C. Q., Ren, W. C. ve Cheng, H. M., 2013b, Lightweight and Flexible Graphene Foam Composites for High-Performance Electromagnetic Interference Shielding, *Advanced Materials*, 25 (9), 1296-1300.

Cheng, W. Y., Wang, C. C. ve Lu, S. Y., 2013, Graphene aerogels as a highly efficient counter electrode material for dye-sensitized solar cells, *Carbon*, 54, 291-299.

Chirvase, D., Parisi, J., Hummelen, J. C. ve Dyakonov, V., 2004, Influence of nanomorphology on the photovoltaic action of polymer-fullerene composites, *Nanotechnology*, 15 (9), 1317-1323.

Choi, H., Kim, H., Hwang, S., Han, Y. ve Jeon, M., 2011, Graphene counter electrodes for dye-sensitized solar cells prepared by electrophoretic deposition, *Journal of Materials Chemistry*, 21 (21), 7548-7551.

Choi, W., Lahiri, I., Seelaboyina, R. ve Kang, Y. S., 2010, Synthesis of Graphene and Its Applications: A Review, *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 35 (1), 52-71.

Chopra, K. L. a. B. S. K., 1969, Amorphous versus Crystalline GeTe Films. I. Growth and Structural Behavior, *Journal of Applied Physics*, 40, 4171-4178.

Chuang, H. M., Li, C. T., Yeh, M. H., Lee, C. P., Vittal, R. ve Ho, K. C., 2014, A coral-like film of Ni@NiS with core-shell particles for the counter electrode of an efficient dye-sensitized solar cell, *Journal of Materials Chemistry A*, 2 (16), 5816-5824.

Cloutet, E., Mumtaz, M. ve Cramail, H., 2009, Synthesis of PEDOT latexes by dispersion polymerization in aqueous media, *Materials Science & Engineering C-Biomimetic and Supramolecular Systems*, 29 (2), 377-382.

Coleman, J. N., Khan, U., Blau, W. J. ve Gun'ko, Y. K., 2006a, Small but strong: A review of the mechanical properties of carbon nanotube-polymer composites, *Carbon*, 44 (9), 1624-1652.

Coleman, J. N., Khan, U. ve Gun'ko, Y. K., 2006b, Mechanical reinforcement of polymers using carbon nanotubes, *Advanced Materials*, 18 (6), 689-706.

Contreras, M. A., Egaas, B., Ramanathan, K., Hiltner, J., Swartzlander, A., Hasoon, F. ve Noufi, R., 1999, Progress toward 20% efficiency in Cu(In,Ca)Se_2 polycrystalline thin-film solar cells, *Progress in Photovoltaics*, 7 (4), 311-316.

Coşkun, K., 2009, Kimyasal ve Elektrokimyasal Yöntemlerle İletken Polimerlerin Sentezi ve Membran Uygulamaları, Yüksek Lisans Tezi, *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Isparta, 2-12.

Çarbas, B. B., Gülen, M., Tolu, M. C. ve Sönmezoğlu, S., 2017, Hydrogen sulphate-based ionic liquid-assisted electro-polymerization of PEDOT catalyst material for high-efficiency photoelectrochemical solar cells, *Scientific Reports*, 7, 1-15.

Cruz, R., Tanaka, D. A. P. ve Mendes, A., 2012, Reduced graphene oxide films as transparent counter-electrodes for dye-sensitized solar cells, *Solar Energy*, 86 (2), 716-724.

Das, S., Sudhagar, P., Verma, V., Song, D., Ito, E., Lee, S. Y., Kang, Y. S. ve Choi, W., 2011, Amplifying Charge-Transfer Characteristics of Graphene for Triiodide Reduction in Dye-Sensitized Solar Cells, *Advanced Functional Materials*, 21 (19), 3729-3736.

Das, S., Sudhagar, P., Kang, Y. S. ve Choi, W., 2014, Graphene synthesis and application for solar cells, *Journal of Materials Research*, 29 (3), 299-319.

Das, T. K. ve Prusty, S., 2012, Review on Conducting Polymers and Their Applications, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 51 (14), 1487-1500.

Das, T. K. ve Prusty, S., 2013, Graphene-Based Polymer Composites and Their Applications, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 52 (4), 319-331.

David, L., Bhandavat, R. ve Singh, G., 2014, MoS_2/Graphene Composite Paper for Sodium-Ion Battery Electrodes, *ACS Nano*, 8 (2), 1759-1770.

de Heer, W. A., Berger, C., Wu, X. S., First, P. N., Conrad, E. H., Li, X. B., Li, T. B., Sprinkle, M., Hass, J., Sadowski, M. L., Potemski, M. ve Martinez, G., 2007, Epitaxial graphene, *Solid State Communications*, 143 (1-2), 92-100.

de Heer, W. A., Berger, C., Wu, X. S., Sprinkle, M., Hu, Y., Ruan, M., Stroscio, J. A., First, P. N., Haddon, R., Piot, B., Faugeras, C., Potemski, M. ve Moon, J. S., 2010, Epitaxial graphene electronic structure and transport, *Journal of Physics D-Applied Physics*, 43 (37), 1-13.

de Heer, W. A., Berger, C., Ruan, M., Sprinkle, M., Li, X. B., Hu, Y. K., Zhang, B. Q., Hankinson, J. ve Conrad, E., 2011, Large area and structured epitaxial graphene produced by confinement controlled sublimation of silicon carbide, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 108 (41), 16900-16905.

Dean, C. R., Young, A. F., Meric, I., Lee, C., Wang, L., Sorgenfrei, S., Watanabe, K., Taniguchi, T., Kim, P., Shepard, K. L. ve Hone, J., 2010, Boron nitride substrates for high-quality graphene electronics, *Nature Nanotechnology*, 5 (10), 722-726.

Deokar, G., Avila, J., Razado-Colambo, I., Codron, J. L., Boyaval, C., Galopin, E., Asensio, M. C. ve Vignaud, D., 2015, Towards high quality CVD graphene growth and transfer, *Carbon*, 89, 82-92.

Deronzier, A. ve Moutet, J. C., 1996, Polypyrrole films containing metal complexes: Syntheses and applications, *Coordination Chemistry Reviews*, 147, 339-371.

Dervishi, E., Li, Z. R., Xu, Y., Saini, V., Biris, A. R., Lupu, D. ve Biris, A. S., 2009, Carbon Nanotubes: Synthesis, Properties, and Applications, *Particulate Science and Technology*, 27 (2), 107-125.

Dollet, A., 2004, Multiscale modeling of CVD film growth - a review of recent works, *Surface & Coatings Technology*, 177, 245-251.

Dong, Y. P., Zhou, Y., Ding, Y., Chu, X. F. ve Wang, C. M., 2014, Sensitive detection of Pb(II) at gold nanoparticle/polyaniline/graphene modified electrode using differential pulse anodic stripping voltammetry, *Analytical Methods*, 6 (23), 9367-9374.

Donnelly, E., Baker, S. P., Boskey, A. L. ve van der Meulen, M. C. H., 2006, Effects of surface roughness and maximum load on the mechanical properties of cancellous bone measured by nanoindentation, *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 77A (2), 426-435.

Dresselhaus, M. S., Jorio, A., Hofmann, M., Dresselhaus, G. ve Saito, R., 2010, Perspectives on Carbon Nanotubes and Graphene Raman Spectroscopy, *Nano Letters*, 10 (3), 751-758.

Du, X., Skachko, I., Barker, A. ve Andrei, E. Y., 2008, Approaching ballistic transport in suspended graphene, *Nature Nanotechnology*, 3 (8), 491-495.

Duay, J., Gillette, E., Liu, R. ve Lee, S. B., 2012, Highly flexible pseudocapacitor based on freestanding heterogeneous MnO2/conductive polymer nanowire arrays, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14 (10), 3329-3337.

Dulgerbaki, C., Oksuz, A. U. ve Ahmad, S., 2014, Electrochemically determined biosensing ability of DNA probed by using poly(propylenedioxythiophene), *Electrochimica Acta*, 122, 87-92.

Ely, F., Matsumoto, A., Zoetebier, B., Peressinotto, V. S., Hirata, M. K., de Sousa, D. A. ve Maciel, R., 2014, Handheld and automated ultrasonic spray deposition of conductive PEDOT:PSS films and their application in AC EL devices, *Organic Electronics*, 15 (5), 1062-1070.

Emtsev, K. V., Bostwick, A., Horn, K., Jobst, J., Kellogg, G. L., Ley, L., McChesney, J. L., Ohta, T., Reshanov, S. A., Rohrl, J., Rotenberg, E., Schmid, A. K., Waldmann, D., Weber, H. B. ve Seyller, T., 2009, Towards wafer-size graphene layers by atmospheric pressure graphitization of silicon carbide, *Nature Materials*, 8 (3), 203-207.

Eren, E., Çelik, G., Uygun, A., Tabaciarova, J. ve Omastova, M., 2012, Synthesis of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/titanium dioxide nanocomposites in the presence of surfactants and their properties, *Synthetic Metals*, 162 (15-16), 1451-1458.

Falcao, E. H. L. ve Wudl, F., 2007, Carbon allotropes: beyond graphite and diamond, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 82 (6), 524-531.

Fan, S. Q., Fang, B., Kim, J. H., Jeong, B., Kim, C., Yu, J. S. ve Ko, J., 2010, Ordered Multimodal Porous Carbon as Highly Efficient Counter Electrodes in Dye-Sensitized and Quantum-Dot Solar Cells, *Langmuir*, 26 (16), 13644-13649.

Ferrari, A. C., 2007, Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects, *Solid State Communications*, 143 (1-2), 47-57.

Ferry, V. E., Munday, J. N. ve Atwater, H. A., 2010, Design Considerations for Plasmonic Photovoltaics, *Advanced Materials*, 22 (43), 4794-4808.

Ficher, A., 2011, Handbook of Nanoindentation and Indenter selection guidelines, *Fischer-Cripps Laboratories Pty. Limited*, Sydney-Australia, 122-180.

Fu, W. C., Hsieh, Y. T., Wu, T. Y. ve Sun, I. W., 2016, Electrochemical Preparation of Porous Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) Electrodes from Room Temperature Ionic Liquids for Supercapacitors, *Journal of the Electrochemical Society*, 163 (6), G61-G68.

Fujioka, Y., 1984, Studies of Polyphenyls and Polyphenylenes, Syntheses and Physical-Properties of Several Polyphenylenes Containing Mixed Linkages, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 57 (12), 3494-3506.

Geim, A. K., 2009, Graphene: Status and Prospects, *Science*, 324 (5934), 1530-1534.

Glarum, S. H., 1963, Electron mobilities in organic semiconductors, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 24 (12), 1577-1583.

Gong, F., Wang, H., Xu, X., Zhou, G. ve Wang, Z. S., 2012a, In Situ Growth of $Co_{0.85}Se$ and $Ni_{0.85}Se$ on Conductive Substrates as High-Performance Counter Electrodes for Dye-Sensitized Solar Cells, *Journal of the American Chemical Society*, 134 (26), 10953-10958.

Gong, J. W., Liang, J. ve Sumathy, K., 2012b, Review on dye-sensitized solar cells (DSSCs): Fundamental concepts and novel materials, *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 16 (8), 5848-5860.

Gosse, B., Gosse, J. P., Said, S., Gadoum, A. ve Nemamcha, M., 1992, Electrical Degradation of Polypropylene - a Study by FTIR Microspectroscopy, *Journal of Applied Polymer Science*, 46 (6), 1121-1124.

Grätzel, M., 2001, Photoelectrochemical cells, *Nature*, 414 (6861), 338-344.

Green, M. A., Emery, K., Hishikawa, Y., Warta, W. ve Dunlop, E. D., 2015, Solar cell efficiency tables (Version 45), *Progress in Photovoltaics*, 23 (1), 1-9.

Gregg, B. A., 2004, Interfacial processes in the dye-sensitized solar cell, *Coordination Chemistry Reviews*, 248 (13-14), 1215-1224.

Griffith, A. A., 1920, The Phenomena of Rupture and Flow in Solids, *Philosophical Transactions of the Royal Society A*, 163, 1-37.

Grimme, S., 2008, Do special noncovalent pi-pi stacking interactions really exist?, *Angewandte Chemie-International Edition*, 47 (18), 3430-3434.

Grove, N. R., Kohl, P. A., Allen, S. A. B., Jayaraman, S. ve Shick, R., 1999, Functionalized polynorbornene dielectric polymers: Adhesion and mechanical properties, *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, 37 (21), 3003-3010.

Gülen, M., Yıldırım, G., Bal, S., Varilci, A., Belenli, İ. ve Öz, M., 2013, Role of annealing temperature on microstructural and electro-optical properties of ITO films produced by sputtering, *Journal of Materials Science-Materials in Electronics*, 24 (2), 467-474.

Güler, F. G. ve Saraç, A. S., 2011, Electrochemical synthesis of Poly[3,4-Propylenedioxythiophene-co-N-Phenylsulfonyl Pyrrole]: Morphological, electrochemical and spectroscopic characterization, *Express Polymer Letters*, 5 (6), 493-505.

Guo, J. W., Zhang, B., Hou, Y., Yang, S., Yang, X. H. ve Yang, H. G., 2013, A sulfur-assisted strategy to decorate MWCNTs with highly dispersed Pt nanoparticles for counter electrode in dye-sensitized solar cells, *Journal of Materials Chemistry A*, 1 (6), 1982-1986.

Gupta, T. K., Singh, B. P., Dhakate, S. R., Singh, V. N. ve Mathur, R. B., 2013, Improved nanoindentation and microwave shielding properties of modified MWCNT reinforced polyurethane composites, *Journal of Materials Chemistry A*, 1 (32), 9138-9149.

Gülen, M., 2012, Investigation of Dye Sensitized Solar Cells Fabricated by Spray Pyrolysis, Yüksek Lisans Tezi, *Abant İzzet Baysal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Bolu, 15-22.

Han, J., Pugno, N. M. ve Ryu, S., 2015a, Nanoindentation cannot accurately predict the tensile strength of graphene or other 2D materials, *Nanoscale*, 7 (38), 15672-15679.

Han, R. B., Lu, S., Wang, Y. J., Zhang, X. H., Wu, Q. ve He, T., 2015b, Influence of monomer concentration during polymerization on performance and catalytic mechanism of resultant poly(3,4-ethylenedioxythiophene) counter electrodes for dye-sensitized solar cells, *Electrochimica Acta*, 173, 796-803.

Harris, P. J. F., 2004, Carbon nanotube composites, *International Materials Reviews*, 49 (1), 31-43.

Hasin, P., Alpuche-Aviles, M. A. ve Wu, Y. Y., 2010, Electrocatalytic Activity of Graphene Multi layers toward I-/I-3(-): Effect of Preparation Conditions and Polyelectrolyte Modification, *Journal of Physical Chemistry C*, 114 (37), 15857-15861.

He, B. L., Tang, Q. W., Liang, T. L. ve Li, Q. H., 2014, Efficient dye-sensitized solar cells from polyaniline-single wall carbon nanotube complex counter electrodes, *Journal of Materials Chemistry A*, 2 (9), 3119-3126.

He, M. P., Zheng, Y. Y. ve Du, Q. F., 2013, Electrochemical fabrication of polyaniline/MnO2/graphite felt as free-standing, flexible electrode for supercapacitors, *Polymer Composites*, 34 (6), 819-824.

He, Q. Q., Qian, T. Y., Zai, J. T., Qiao, Q. Q., Huang, S. S., Li, Y. R. ve Wang, M., 2015, Efficient Ag8GeS6 counter electrode prepared from nanocrystal ink for dye-sensitized solar cells, *Journal of Materials Chemistry A*, 3 (40), 20359-20365.

Heinze, J., Rasche, A., Pagels, M. ve Geschke, B., 2007, On the origin of the so-called nucleation loop during electropolymerization of conducting polymers, *Journal of Physical Chemistry B*, 111 (5), 989-997.

Heinze, J., Frontana-Uribe, B. A. ve Ludwigs, S., 2010, Electrochemistry of Conducting Polymers-Persistent Models and New Concepts, *Chemical Reviews*, 110 (8), 4724-4771.

Hernandez, Y., Nicolosi, V., Lotya, M., Blighe, F. M., Sun, Z. Y., De, S., McGovern, I. T., Holland, B., Byrne, M., Gun'ko, Y. K., Boland, J. J., Niraj, P., Duesberg, G., Krishnamurthy, S., Goodhue, R., Hutchison, J., Scardaci, V., Ferrari, A. C. ve Coleman, J. N., 2008, High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite, *Nature Nanotechnology*, 3 (9), 563-568.

Hong, W. J., Xu, Y. X., Lu, G. W., Li, C. ve Shi, G. Q., 2008, Transparent graphene/PEDOT-PSS composite films as counter electrodes of dye-sensitized solar cells, *Electrochemistry Communications*, 10 (10), 1555-1558.

Hsieh, C. T., Yang, B. H. ve Lin, J. Y., 2011, One- and two-dimensional carbon nanomaterials as counter electrodes for dye-sensitized solar cells, *Carbon*, 49 (9), 3092-3097.

Hsu, S. H., Li, C. T., Chien, H. T., Salunkhe, R. R., Suzuki, N., Yamauchi, Y., Ho, K. C. ve Wu, K. C. W., 2014, Platinum-Free Counter Electrode Comprised of

Metal-Organic-Framework (MOF)-Derived Cobalt Sulfide Nanoparticles for Efficient Dye-Sensitized Solar Cells (DSSCs), *Scientific Reports*, 4, 1-6.

Hu, H., Landon, O. and Abatan, A. , 2010, Characterizing and Modeling Mechanical Properties of Nanocomposites-Review and Evaluation, *Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering*, 9 (4), 275-319.

Huang, J. H., Ho, Z. Y., Kekuda, D., Chu, C. W. ve Ho, K. C., 2008, Controlled Growth of Nanofiber Network Hole Collection Layers with Pore Structure for Polymer-Fullerene Solar Cells, *Journal of Physical Chemistry C*, 112 (48), 19125-19130.

Huang, J. H., Hsu, C. Y., Hu, C. W., Chu, C. W. ve Ho, K. C., 2010, The Influence of Charge Trapping on the Electrochromic Performance of Poly(3,4-alkylenedioxythiophene) Derivatives, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2 (2), 351-359.

Huang, J. X., Virji, S., Weiller, B. H. ve Kaner, R. B., 2003, Polyaniline nanofibers: Facile synthesis and chemical sensors, *Journal of the American Chemical Society*, 125 (2), 314-315.

Hummers, W. S. a. O., R. E., 1958, Preparation of Graphitic Oxide, *American Chemical Society*, 5, 1-2.

Hupalo, M., Conrad, E. H. ve Tringides, M. C., 2009, Growth mechanism for epitaxial graphene on vicinal 6H-SiC(0001) surfaces: A scanning tunneling microscopy study, *Physical Review B*, 80 (4), 041401-041405.

Iijima, S., 1991, Helical Microtubules of Graphitic Carbon, *Nature*, 354 (6348), 56-58.

Imoto, K., Takahashi, K., Yamaguchi, T., Komura, T., Nakamura, J. ve Murata, K., 2003, High-performance carbon counter electrode for dye-sensitized solar cells, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 79 (4), 459-469.

Inuwa, I. M., Hassan, A., Samsudin, S. A., Kassim, M. H. M. ve Jawaid, M., 2014, Mechanical and Thermal Properties of Exfoliated Graphite Nanoplatelets Reinforced Polyethylene Terephthalate/Polypropylene Composites, *Polymer Composites*, 35 (10), 2029-2035.

Ito, S., Murakami, T. N., Comte, P., Liska, P., Grätzel, C., Nazeeruddin, M. K. ve Grätzel, M., 2008, Fabrication of thin film dye sensitized solar cells with solar to electric power conversion efficiency over 10%, *Thin Solid Films*, 516 (14), 4613-4619.

Itoh, M., Inoue, K., Hirayama, N., Sugimoto, M. ve Seguchi, T., 2002, Fiber reinforced plastics using a new heat-resistant silicon based polymer, *Journal of Materials Science*, 37 (17), 3795-3801.

Jalili, R., Razal, J. M. ve Wallace, G. G., 2012, Exploiting high quality PEDOT:PSS-SWNT composite formulations for wet-spinning multifunctional fibers, *Journal of Materials Chemistry*, 22 (48), 25174-25182.

Jang, H. S., Yun, J. M., Kim, D. Y., Park, D. W., Na, S. I. ve Kim, S. S., 2012, Moderately reduced graphene oxide as transparent counter electrodes for dye-sensitized solar cells, *Electrochimica Acta*, 81, 301-307.

Ji, X. Q., Cui, L., Xu, Y. H. ve Liu, J. Q., 2015, Non-covalent interactions for synthesis of new graphene based composites, *Composites Science and Technology*, 106, 25-31.

Jiang, W. G., Su, J. J. ve Feng, X. Q., 2008, Effect of surface roughness on nanoindentation test of thin films, *Engineering Fracture Mechanics*, 75 (17), 4965-4972.

Jonas, F. ve Schrader, L., 1991, Conductive Modifications of Polymers with Polypyrroles and Polythiophenes, *Synthetic Metals*, 41 (3), 831-836.

Jonsson, S. K. M., Birgerson, J., Crispin, X., Greczynski, G., Osikowicz, W., van der Gon, A. W. D., Salaneck, W. R. ve Fahlman, M., 2003a, The effects of solvents on the morphology and sheet resistance in poly (3,4-ethylenedioxythiophene)-polystyrenesulfonic acid (PEDOT-PSS) films, *Synthetic Metals*, 139 (1), 1-10.

Jonsson, S. K. M., de Jong, M. P., Groenendaal, L., Salaneck, W. R. ve Fahlman, M., 2003b, Phenyl-capped EDOT trimer: Its chemical and electronic structure and its interface with aluminum, *Journal of Physical Chemistry B*, 107 (39), 10793-10800.

Joshi, P., Zhang, L. F., Chen, Q. L., Galipeau, D., Fong, H. ve Qiao, Q. Q., 2010, Electrospun Carbon Nanofibers as Low-Cost Counter Electrode for Dye-Sensitized Solar Cells, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2 (12), 3572-3577.

Juarez-Moreno, J. A., Avila-Ortega, A., Oliva, A. I., Aviles, F. ve Cauich-Rodriguez, J. V., 2015, Effect of wettability and surface roughness on the adhesion properties of collagen on PDMS films treated by capacitively coupled oxygen plasma, *Applied Surface Science*, 349, 763-773.

Kaczmar, J. W., Pietrzak, K. ve Wlosinski, W., 2000, The production and application of metal matrix composite materials, *Journal of Materials Processing Technology*, 106 (1-3), 58-67.

Kalaycı, G., 2008, Polianilin/Aktif Karbon Kompozit Maddesinin Sentezi, Karakterizasyonu ve İletken Film Yapımı, Yüksek Lisans Tezi, *Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kahramanmaraş, 4-8.

Kaltenbrunner, M., White, M. S., Glowacki, E. D., Sekitani, T., Someya, T., Sarıçiftçi, N. S. ve Bauer, S., 2012, Ultrathin and lightweight organic solar cells with high flexibility, *Nature Communications*, 3, 1-7.

Kang, D. Y., Lee, Y., Cho, C. Y. ve Moon, J. H., 2012, Inverse Opal Carbons for Counter Electrode of Dye-Sensitized Solar Cells, *Langmuir*, 28 (17), 7033-7038.

Kaniyoor, A. ve Ramaprabhu, S., 2011, Thermally exfoliated graphene based counter electrode for low cost dye sensitized solar cells, *Journal of Applied Physics*, 109 (12), 124308-124314.

Kavan, L., Yum, J. H. ve Grätzel, M., 2011, Optically Transparent Cathode for Dye-Sensitized Solar Cells Based on Graphene Nanoplatelets, *ACS Nano*, 5 (1), 165-172.

Kellersohn, T., 1998, Handbook of thin film processes and technology on CD-ROM., *Advanced Materials*, 10 (3), 262-269.

Khang, D. Y., Rogers, J. A. ve Lee, H. H., 2009, Mechanical Buckling: Mechanics, Metrology, and Stretchable Electronics, *Advanced Functional Materials*, 19 (10), 1526-1536.

Kim, D. H. ve Rogers, J. A., 2008, Stretchable Electronics: Materials Strategies and Devices, *Advanced Materials*, 20 (24), 4887-4892.

Kim, D. W., Kim, Y. H., Jeong, H. S. ve Jung, H. T., 2012, Direct visualization of large-area graphene domains and boundaries by optical birefringency, *Nature Nanotechnology*, 7 (1), 29-34.

Kim, Y. S., Oh, S. B., Park, J. H., Cho, M. S. ve Lee, Y., 2010, Highly conductive PEDOT/silicate hybrid anode for ITO-free polymer solar cells, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 94 (3), 471-477.

Komkova, M. A., Andreyev, E. A., Nikitina, V. N., Krupenin, V. A., Presnov, D. E., Karyakina, E. E., Yatsimirsky, A. K. ve Karyakin, A. A., 2015, Novel Reagentless Label-Free Detection Principle for Affinity Interactions Resulted in Conductivity Increase of Conducting Polymer, *Electroanalysis*, 27 (9), 2055-2062.

Koronis, G., Silva, A. ve Fontul, M., 2013, Green composites: A review of adequate materials for automotive applications (vol 47, pg 391, 2013), *Composites Part B-Engineering*, 49, 93-93.

Kovaricek, P., Drogowska, K., Kominkova, Z. M., Blechta, V., Bastl, Z., Gromadzki, D., Fridrichova, M. ve Kalbac, M., 2017, EDOT polymerization at photolithographically patterned functionalized graphene, *Carbon*, 113, 33-39.

Kroto, H. W., Heath, J. R., Obrien, S. C., Curl, R. F. ve Smalley, R. E., 1985, C-60 - Buckminsterfullerene, *Nature*, 318 (6042), 162-163.

Kuang, D. B., Klein, C., Zhang, Z. P., Ito, S., Moser, J. E., Zakeeruddin, S. M. ve Grätzel, M., 2007, Stable, high-efficiency ionic-liquid-based mesoscopic dye-sensitized solar cells, *Small*, 3 (12), 2094-2102.

Kudoh, Y., Akami, K. ve Matsuya, Y., 1998, Chemical polymerization of 3,4-ethylenedioxythiophene using an aqueous medium containing an anionic surfactant, *Synthetic Metals*, 98 (1), 65-70.

Kumar, N. A., Choi, H. J., Bund, A., Baek, J. B. ve Jeong, Y. T., 2012, Electrochemical supercapacitors based on a novel graphene/conjugated polymer composite system, *Journal of Materials Chemistry*, 22 (24), 12268-12274.

Kumar, R., Singh. S. and Yadav, B. C., 2015, Conducting Polymers: Synthesis, Properties and Applications, *International Advanced Research Journal in Science, Engineering and Technology*, 2 (11), 110-124.

Lakshmanan, R., Raja, P. P., Shivaprakash, N. C. ve Nair, S. S., 2014, Specroelectrochemical, Switching Kinetics, and Chronoamperometric Studies of Dibenzyl Derivative of Poly(3,4-propylenedioxythiophene) Thin-Film-Based Electrochromic Device, *Journal of Applied Polymer Science*, 131 (17), 40717-40724.

Lakshmanan, R., Raja, P. P., Shivaprakash, N. C. ve Sindhu, S., 2016, Fabrication of fast switching electrochromic window based on poly(3,4-(2,2-dimethylpropylenedioxy)thiophene) thin film, *Journal of Materials Science-Materials in Electronics*, 27 (6), 6035-6042.

Lang, U., Naujoks, N. ve Dual, J., 2009, Mechanical characterization of PEDOT:PSS thin films, *Synthetic Metals*, 159 (5-6), 473-479.

Lavin-Lopez, M. P., Valverde, J. L., Cuevas, M. C., Garrido, A., Sanchez-Silva, L., Martinez, P. ve Romero-Izquierdo, A., 2014, Synthesis and characterization of graphene: influence of synthesis variables, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16 (7), 2962-2970.

Lee, G. H., Cooper, R. C., An, S. J., Lee, S., van der Zande, A., Petrone, N., Hammerherg, A. G., Lee, C., Crawford, B., Oliver, W., Kysar, J. W. ve Hone, J., 2013, High-Strength Chemical-Vapor Deposited Graphene and Grain Boundaries, *Science*, 340 (6136), 1073-1076.

Lee, J., Sundar, V. C., Heine, J. R., Bawendi, M. G. ve Jensen, K. F., 2000, Full color emission from II-VI semiconductor quantum dot-polymer composites, *Advanced Materials*, 12 (15), 1102-1105.

Lee, J. S., Ahn, H. J., Yoon, J. C. ve Jang, J. H., 2012a, Three-dimensional nano-foam of few-layer graphene grown by CVD for DSSC, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14 (22), 7938-7943.

Lee, K. M., Chen, P. Y., Hsu, C. Y., Huang, J. H., Ho, W. H., Chen, H. C. ve Ho, K. C., 2009, A high-performance counter electrode based on poly(3,4-alkylenedioxythiophene) for dye-sensitized solar cells, *Journal of Power Sources*, 188 (1), 313-318.

Lee, K. S., Lee, H. K., Wang, D. H., Park, N. G., Lee, J. Y., Park, O. O. ve Park, J. H., 2010, Dye-sensitized solar cells with Pt- and TCO-free counter electrodes, *Chemical Communications*, 46 (25), 4505-4507.

Lee, T. H., Do, K., Lee, Y. W., Jeon, S. S., Kim, C., Ko, J. ve Im, S. S., 2012b, High-performance dye-sensitized solar cells based on PEDOT3 nanofibers as an efficient catalytic counter electrode, *Journal of Materials Chemistry*, 22 (40), 21624-21629.

Lefrant, S., Baibarac, M. ve Baltog, I., 2009, Raman and FTIR spectroscopy as valuable tools for the characterization of polymer and carbon nanotube based composites, *Journal of Materials Chemistry*, 19 (32), 5690-5704.

Li, C. T., Lee, C. P., Fan, M. S., Chen, P. Y., Vittal, R. ve Ho, K. C., 2014, Ionic liquid-doped poly(3,4-ethylenedioxythiophene) counter electrodes for dye-sensitized solar cells: Cationic and anionic effects on the photovoltaic performance, *Nano Energy*, 9, 1-14.

Li, X. S., Cai, W. W., An, J. H., Kim, S., Nah, J., Yang, D. X., Piner, R., Velamakanni, A., Jung, I., Tutuc, E., Banerjee, S. K., Colombo, L. ve Ruoff, R. S., 2009, Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils, *Science*, 324 (5932), 1312-1314.

Li, Y. J., Tang, Q. W., Yu, L. M., Yan, X. F. ve Dong, L., 2016, Cost-effective platinum alloy counter electrodes for liquid-junction dye-sensitized solar cells, *Journal of Power Sources*, 305, 217-224.

Liang, J. J., Wang, Y., Huang, Y., Ma, Y. F., Liu, Z. F., Cai, J. M., Zhang, C. D., Gao, H. J. ve Chen, Y. S., 2009, Electromagnetic interference shielding of graphene/epoxy composites, *Carbon*, 47 (3), 922-925.

Liao, Y. P., Pan, K., Pan, Q. J., Wang, G. F., Zhou, W. ve Fu, H. G., 2015, In situ synthesis of a NiS/Ni3S2 nanorod composite array on Ni foil as a FTO-free counter electrode for dye-sensitized solar cells, *Nanoscale*, 7 (5), 1623-1626.

Lim, T. C., 2009, Out-of-plane modulus of semi-auxetic laminates, *European Journal of Mechanics a-Solids*, 28 (4), 752-756.

Ling, Z. ve Hou, J. P., 2007, A nanoindentation analysis of the effects of microstructure on elastic properties of Al_2O_3/SiC composites, *Composites Science and Technology*, 67 (15-16), 3121-3129.

Lipomi, D. J. ve Bao, Z. A., 2011, Stretchable, elastic materials and devices for solar energy conversion, *Energy & Environmental Science*, 4 (9), 3314-3328.

Lipomi, D. J., Tee, B. C. K., Vosgueritchian, M. ve Bao, Z. N., 2011, Stretchable Organic Solar Cells, *Advanced Materials*, 23 (15), 1771- 1775.

Lipomi, D. J., Lee, J. A., Vosgueritchian, M., Tee, B. C. K., Bolander, J. A. ve Bao, Z. A., 2012, Electronic Properties of Transparent Conductive Films of PEDOT:PSS on Stretchable Substrates, *Chemistry of Materials*, 24 (2), 373-382.

Liu, T., Yu, K., Gao, L., Chen, H., Wang, N., Hao, L. H., Li, T. X., He, H. C. ve Guo, Z. H., 2017, A graphene quantum dot decorated $SrRuO_3$ mesoporous film as an efficient counter electrode for high-performance dye-sensitized solar cells, *Journal of Materials Chemistry A*, 5 (34), 17848-17855.

Losurdo, M., Giangregorio, M. M., Capezzuto, P. ve Bruno, G., 2011, Graphene CVD growth on copper and nickel: role of hydrogen in kinetics and structure, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13 (46), 20836-20843.

Low, J. X., Cao, S. W., Yu, J. G. ve Wageh, S., 2014, Two-dimensional layered composite photocatalysts, *Chemical Communications*, 50 (74), 10768-10777.

Luo, J. H., Wang, J. W., Bitzek, E., Huang, J. Y., Zheng, H., Tong, L. M., Yang, Q., Li, J. ve Mao, S. X., 2016, Size-Dependent Brittle-to-Ductile Transition in Silica Glass Nanofibers, *Nano Letters*, 16 (1), 105-113.

Macdiarmid, A. G., Chiang, J. C., Richter, A. F. ve Epstein, A. J., 1987, Polyaniline - a New Concept in Conducting Polymers, *Synthetic Metals*, 18 (1-3), 285-290.

Malard, L. M., Pimenta, M. A., Dresselhaus, G. ve Dresselhaus, M. S., 2009, Raman spectroscopy in graphene, *Physics Reports-Review Section of Physics Letters*, 473 (5-6), 51-87.

Mallouki, M., Aubert, P. H., Beouch, L., Vidal, F. ve Chevrot, C., 2012, Symmetrical electrochromic device from poly(3,4-(2,2-dimethylpropylenedioxy)thiophene)-based semi-interpenetrating polymer network, *Synthetic Metals*, 162 (21-22), 1903-1911.

Manasen, J. a. W., J., 1965, Organic polymers. Correlation between their structure and catalytic activity in heterogeneous systems. I. Pyrolyzed Polyacrilonitrile Polycyanoacetylene, *Journal of the American Chemical Society*, 87, 2671-2677.

Mao, H., Liu, X. C., Chao, D. M., Cui, L. L., Li, Y. X., Zhang, W. J. ve Wang, C., 2010, Preparation of unique PEDOT nanorods with a couple of cuspate tips by reverse interfacial polymerization and their electrocatalytic application to detect nitrite, *Journal of Materials Chemistry*, 20 (45), 10277-10284.

Marshall, G. W., Balooch, M., Gallagher, R. R., Gansky, S. A. ve Marshall, S. J., 2001, Mechanical properties of the dentinoenamel junction: AFM studies of nanohardness, elastic modulus, and fracture, *Journal of Biomedical Materials Research*, 54 (1), 87-95.

Mazeikiene, R. ve Malinauskas, A., 2000, Doping of polyaniline by some redox active organic anions, *European Polymer Journal*, 36 (7), 1347-1353.

Mei, X. G., Cho, S. J., Fan, B. H. ve Ouyang, J. Y., 2010, High-performance dye-sensitized solar cells with gel-coated binder-free carbon nanotube films as counter electrode, *Nanotechnology*, 21 (39), 1-9.

Meyer, J. C., Geim, A. K., Katsnelson, M. I., Novoselov, K. S., Booth, T. J. ve Roth, S., 2007, The structure of suspended graphene sheets, *Nature*, 446 (7131), 60-63.

Minus, M. L. ve Kumar, S., 2005, The processing, properties, and structure of carbon fibers, *Jom*, 57 (2), 52-58.

Mitra, S., Banerjee, S., Datta, A. ve Chakravorty, D., 2016, A brief review on graphene/inorganic nanostructure composites: materials for the future, *Indian Journal of Physics*, 90 (9), 1019-1032.

Mittal, G., Dhand, V., Rhee, K. Y., Park, S. J. ve Lee, W. R., 2015, A review on carbon nanotubes and graphene as fillers in reinforced polymer nanocomposites, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 21, 11-25.

Morosanu, C. E., 1990, Thin films by chemical vapour deposition, *Elsevier*, Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo, 40-57.

Munoz, R. ve Gomez-Aleixandre, C., 2013, Review of CVD Synthesis of Graphene, *Chemical Vapor Deposition*, 19 (10-12), 297-322.

Murakami, T. N. ve Grätzel, M., 2008, Counter electrodes for DSC: Application of functional materials as catalysts, *Inorganica Chimica Acta*, 361 (3), 572-580.

Mutiso, R. M. ve Winey, K. I., 2015, Electrical properties of polymer nanocomposites containing rod-like nanofillers, *Progress in Polymer Science*, 40, 63-84.

Nagarajan, S., Sudhagar, P., Raman, V., Cho, W., Dhathathreyan, K. S. ve Kang, Y. S., 2013, A PEDOT-reinforced exfoliated graphite composite as a Pt- and TCO-free flexible counter electrode for polymer electrolyte dye-sensitized solar cells, *Journal of Materials Chemistry A*, 1 (4), 1048-1054.

Narula, R. ve Reich, S., 2008, Double resonant Raman spectra in graphene and graphite: A two-dimensional explanation of the Raman amplitude, *Physical Review B*, 78 (16), 165422-165428.

Nekkanty, S., Walter, M. E. ve Shivpuri, R., 2007, A cohesive zone finite element approach to model tensile cracks in thin film coatings, *Journal of Mechanics of Materials and Structures*, 2 (7), 1231-1247.

Ni, Z. H., Yu, T., Lu, Y. H., Wang, Y. Y., Feng, Y. P. ve Shen, Z. X., 2008, Uniaxial Strain on Graphene: Raman Spectroscopy Study and Band-Gap Opening, *ACS Nano*, 2 (11), 2301-2305.

Nikolakopoulou, A., Tasis, D., Sygellou, L., Dracopoulos, V., Galiotis, C. ve Lianos, P., 2013, Study of the thermal reduction of graphene oxide and of its application as electrocatalyst in quasi-solid state dye-sensitized solar cells in combination with PEDOT, *Electrochimica Acta*, 111, 698-706.

Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. V., Grigorieva, I. V. ve Firsov, A. A., 2004, Electric field effect in atomically thin carbon films, *Science*, 306 (5696), 666-669.

Novoselov, K. S., Fal'ko, V. I., Colombo, L., Gellert, P. R., Schwab, M. G. ve Kim, K., 2012, A roadmap for graphene, *Nature*, 490 (7419), 192-200.

Okuzaki, H., Suzuki, H. ve Ito, T., 2009, Electrically driven PEDOT/PSS actuators, *Synthetic Metals*, 159 (21-22), 2233-2236.

Oliver, W. C. ve Pharr, G. M., 1992, An Improved Technique for Determining Hardness and Elastic-Modulus Using Load and Displacement Sensing Indentation Experiments, *Journal of Materials Research*, 7 (6), 1564-1583.

Oregan, B. ve Grätzel, M., 1991, A Low-Cost, High-Efficiency Solar-Cell Based on Dye-Sensitized Colloidal Tio2 Films, *Nature*, 353 (6346), 737-740.

Osterholm, J. E., Cao, Y., Klavetter, F. ve Smith, P., 1994, Emulsion Polymerization of Aniline, *Polymer*, 35 (13), 2902-2906.

Özel, F., Sarılmaz, A., İstanbullu, B., Aljabour, A., Kuş, M. ve Sönmezoğlu, S., 2016, Penternary chalcogenides nanocrystals as catalytic materials for efficient counter electrodes in dye-synthesized solar cells, *Scientific Reports*, 6, 1-9.

Öztürk, T., Gülveren, B., Gülen, M., Akman, E. ve Sönmezoğlu, S., 2017, An insight into titania nanopowders modifying with manganese ions: A promising route for highly efficient and stable photoelectrochemical solar cells, *Solar Energy*, 157, 47-57.

Park, S. H., Kim, O. H., Kang, J. S., Lee, K. J., Choi, J. W., Cho, Y. H. ve Sung, Y. E., 2014, Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene) Inverse Opal Electrode Fabricated from Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene):Poly(Styrene Sulfonate)-Filled Polystyrene Template for Dye-Sensitized Solar Cells, *Electrochimica Acta*, 137, 661-667.

Patole, A. S., Patole, S. P., Kang, H., Yoo, J. B., Kim, T. H. ve Ahn, J. H., 2010, A facile approach to the fabrication of graphene/polystyrene nanocomposite by in situ microemulsion polymerization, *Journal of Colloid and Interface Science*, 350 (2), 530-537.

Poolthong, S., 1998, Determination of the mechanical properties glass-ionomer cements, Doktora Tezi, *Chulalongkorn University*, Bangkok, 5-21.

Pringle, J. M., Armel, V., Forsyth, M. ve MacFarlane, D. R., 2009, PEDOT-Coated Counter Electrodes for Dye-Sensitized Solar Cells, *Australian Journal of Chemistry*, 62 (4), 348-352.

Qian, L., Gu, L., Yang, L., Yuan, H. Y. ve Xiao, D., 2013, Direct growth of $NiCo_2O_4$ nanostructures on conductive substrates with enhanced electrocatalytic activity and stability for methanol oxidation, *Nanoscale*, 5 (16), 7388-7396.

Qiu, L. B., Jiang, Y., Sun, X. M., Liu, X. K. ve Peng, H. S., 2014, Surface-nanostructured cactus-like carbon microspheres for efficient photovoltaic devices, *Journal of Materials Chemistry A*, 2 (36), 15132-15138.

Rahman, M. A., Kumar, P., Park, D. S. ve Shim, Y. B., 2008, Electrochemical sensors based on organic conjugated polymers, *Sensors*, 8 (1), 118-141.

Ramasamy, M. S., Nikolakapoulou, A., Raptis, D., Dracopoulos, V., Paterakis, G. ve Lianos, P., 2015, Reduced graphene oxide/Polypyrrole/PEDOT composite films as efficient Pt-free counter electrode for dye-sensitized solar cells, *Electrochimica Acta*, 173, 276-281.

Ramasubramaniam, R., Chen, J. ve Liu, H. Y., 2003, Homogeneous carbon nanotube/polymer composites for electrical applications, *Applied Physics Letters*, 83 (14), 2928-2930.

Randriamahazaka, H., Noel, V., Guillerez, S. ve Chevrot, C., 2005, Interpenetrating organic conducting polymer composites based on polyaniline and poly(3,4-ethylenedioxythiophene) from sequential electropolymerization, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 585 (2), 157-166.

Reina, A., Jia, X. T., Ho, J., Nezich, D., Son, H. B., Bulovic, V., Dresselhaus, M. S. ve Kong, J., 2009, Layer Area, Few-Layer Graphene Films on Arbitrary Substrates by Chemical Vapor Deposition, *Nano Letters*, 9 (8), 3087-3087.

Ren, P. G., Yan, D. X., Ji, X., Chen, T. ve Li, Z. M., 2011, Temperature dependence of graphene oxide reduced by hydrazine hydrate, *Nanotechnology*, 22 (5), 1-8.

Roncali, J., 1992, Conjugated Poly(Thiophenes) - Synthesis, Functionalization, and Applications, *Chemical Reviews*, 92 (4), 711-738.

Saçak, M., 2004, Polimer Kimyası, 28, *Gazi Büro Kitabevi*, Ankara, 423-441.

Saçak, M., 2005, Polimer Teknolojisi, 17, *Gazi Büro Kitabevi*, Ankara, 275-297.

Salavagione, H. J., Martinez, G. ve Ellis, G., 2011, Recent Advances in the Covalent Modification of Graphene With Polymers, *Macromolecular Rapid Communications*, 32 (22), 1771-1789.

Saraç, A. S., Gilsing, H. D., Gençtürk, A. ve Schulz, B., 2007, Electrochemically polymerized 2,2-dimethyl-3,4-propylenedioxythiophene on carbon fiber for microsupercapacitor, *Progress in Organic Coatings*, 60 (4), 281-286.

Saranya, K., Rameez, M. ve Subramania, A., 2015, Developments in conducting polymer based counter electrodes for dye-sensitized solar cells - An overview, *European Polymer Journal*, 66, 207-227.

Savagatrup, S., Makaram, A. S., Burke, D. J. ve Lipomi, D. J., 2014a, Mechanical Properties of Conjugated Polymers and Polymer-Fullerene Composites as a Function of Molecular Structure, *Advanced Functional Materials*, 24 (16), 2264-2264.

Savagatrup, S., Printz, A. D., O'Connor, T. F., Zaretski, A. V. ve Lipomi, D. J., 2014b, Molecularly Stretchable Electronics, *Chemistry of Materials*, 26 (10), 3028-3041.

Scharber, M. C., Schultz, N. A., Sarıçiftçi, N. S. ve Brabec, C. J., 2003, Optical- and photocurrent-detected magnetic resonance studies on conjugated polymer/fullerene composites, *Physical Review B*, 67 (8), 085202-085209.

Schwendeman, I., Hwang, J., Welsh, D. M., Tanner, D. B. ve Reynolds, J. R., 2001, Combined visible and infrared electrochromism using dual polymer devices, *Advanced Materials*, 13 (9), 634-637.

Seo, K. I. ve Chung, I. J., 2000, Reaction analysis of 3,4-ethylenedioxythiophene with potassium persulfate in aqueous solution by using a calorimeter, *Polymer*, 41 (12), 4491-4499.

Seydibeyoglu, M. O., 2012, A Novel Partially Biobased PAN-Lignin Blend as a Potential Carbon Fiber Precursor, *Journal of Biomedicine and Biotechnology*, 2012, 1-8.

Shacklette, L. W., Elsenbaumer, R. L., Sowa, J. M. ve Baughman, R. H., 1981, Dopant Induced Chemical-Changes in Highly Conducting Poly(P-Phenylene Sulfide, *Bulletin of the American Physical Society*, 26 (3), 414-414.

Shalini, S., Balasundaraprabhu, R., Kumar, T. S., Prabavathy, N., Senthilarasu, S. ve Prasanna, S., 2016, Status and outlook of sensitizers/dyes used in dye sensitized solar cells (DSSC): a review, *International Journal of Energy Research*, 40 (10), 1303-1320.

Sharma, S., Singh, B. P., Chauhan, S. S., Jyoti, J., Arya, A. K., Dhakate, S. R., Kumar, V. ve Yokozeki, T., 2018, Enhanced thermomechanical and electrical properties of multiwalled carbon nanotube paper reinforced epoxy laminar composites, *Composites Part a-Applied Science and Manufacturing*, 104, 129-138.

Shen, B., Zhai, W. T., Chen, C., Lu, D. D., Wang, J. ve Zheng, W. G., 2011, Melt Blending In situ Enhances the Interaction between Polystyrene and Graphene through pi-pi Stacking, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 3 (8), 3103-3109.

Shibata, Y., Kato, T., Kado, T., Shiratuchi, R., Takashima, W., Kaneto, K. ve Hayase, S., 2003, Quasi-solid dye sensitised solar cells filled with ionic liquid - increase in efficiencies by specific interaction between conductive polymers and gelators, *Chemical Communications* (21), 2730-2731.

Shin, H. J., Jeon, S. S. ve Im, S. S., 2011, CNT/PEDOT core/shell nanostructures as a counter electrode for dye-sensitized solar cells, *Synthetic Metals*, 161 (13-14), 1284-1288.

Shin, M. K., Lee, B., Kim, S. H., Lee, J. A., Spinks, G. M., Gambhir, S., Wallace, G. G., Kozlov, M. E., Baughman, R. H. ve Kim, S. J., 2012, Synergistic toughening of composite fibres by self-alignment of reduced graphene oxide and carbon nanotubes, *Nature Communications*, 3, 1-8.

Shirakawa ve ark., H., Louis, E. J., MacDiarmid, A. G., Chiang, C. K. and Heeger, A. J., 1977, Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH)x, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 578-580.

Sikder, B. K., 2017, A novel process for processing aqueous insoluble 3, 4-propylenedioxythiophene, *Advances in Polymer Technology*, 27, 1-9.

Sindhu, S., Siju, C. R., Sharma, S. K., Rao, K. N. ve Gopal, E. S. R., 2012, Optical, electrochemical and morphological investigations of poly (3,4-propylenedioxythiophene)-sultone (PProDOT-S) thin films, *Bulletin of Materials Science*, 35 (4), 611-616.

Skorokhod, V. V., 2003, Layered composites: structural classification, thermophysical and mechanical properties, *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 42 (9-10), 437-446.

Sönmezoğlu, S., Akyürek, C. ve Akış, H., 2014, Modification of juglon dye as a sensitiser in dye-sensitised solar cells, *IET Optoelectronics*, 8 (6), 270-276.

Spanninga, S. A., Martin, D. C. ve Chen, Z., 2009, X-ray Photoelectron Spectroscopy Study of Counterion Incorporation in Poly(3,4-ethylenedioxythiophene), *Journal of Physical Chemistry C*, 113 (14), 5585-5592.

Spitalsky, Z., Tasis, D., Papagelis, K. ve Galiotis, C., 2010, Carbon nanotube-polymer composites: Chemistry, processing, mechanical and electrical properties, *Progress in Polymer Science*, 35 (3), 357-401.

Su, P. Y., Chen, Y. F., Liu, J. M., Xiao, L. M., Kuang, D. B., Mayor, M. ve Su, C. Y., 2016, Hydrophobic Hole-Transporting Materials Incorporating Multiple Thiophene Cores with Long Alkyl Chains for Efficient Perovskite Solar Cells, *Electrochimica Acta*, 209, 529-540.

Sulaiman, Y. ve Kataky, R., 2012, Effect of Monomer Modifications on the Physical Properties of Electropolymerised PEDOT Films (vol 159, pg F1, 2012), *Journal of the Electrochemical Society*, 159 (5), S8-S8.

Sun, H. C., Qin, D., Huang, S. Q., Guo, X. Z., Li, D. M., Luo, Y. H. ve Meng, Q. B., 2011, Dye-sensitized solar cells with NiS counter electrodes electrodeposited by a potential reversal technique, *Energy & Environmental Science*, 4 (8), 2630-2637.

Sun, Y. Q. ve Shi, G. Q., 2013, Graphene/polymer composites for energy applications, *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, 51 (4), 231-253.

Tamburri, E., Orlanducci, S., Toschi, F., Terranova, M. L. ve Passeri, D., 2009, Growth mechanisms, morphology, and electroactivity of PEDOT layers produced by electrochemical routes in aqueous medium, *Synthetic Metals*, 159 (5-6), 406-414.

Tandon, G. P. ve Weng, G. J., 1984, The Effect of Aspect Ratio of Inclusions on the Elastic Properties of Unidirectionally Aligned Composites, *Polymer Composites*, 5 (4), 327-333.

Tang, D., Liu, J., Wu, X. Y., Liu, R. H., Han, X., Han, Y. Z., Huang, H., Liu, Y. ve Kang, Z. H., 2014, Carbon Quantum Dot/NiFe Layered Double-Hydroxide Composite as a Highly Efficient Electrocatalyst for Water Oxidation, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6 (10), 7918-7925.

Tang, H. X., Foran, B. ve Martin, D. C., 2001, Quantitative measurement of adhesion between polypropylene blends and paints by tensile mechanical testing, *Polymer Engineering and Science*, 41 (3), 440-448.

Tang, Y. B., Lee, C. S., Chen, Z. H., Yuan, G. D., Kang, Z. H., Luo, L. B., Song, H. S., Liu, Y., He, Z. B., Zhang, W. J., Elello, I. ve Lee, S. T., 2009, High-Quality Graphenes via a Facile Quenching Method for Field-Effect Transistors, *Nano Letters*, 9 (4), 1374-1377.

Taouil, A. E., Lallemand, F., Hihn, J. Y., Melot, J. M., Blondeau-Patissier, V. ve Lakard, B., 2011, Doping properties of PEDOT films electrosynthesized under high frequency ultrasound irradiation, *Ultrasonics Sonochemistry*, 18 (1), 140-148.

Taş, R., Gülen, M., Can, M. ve Sönmezoğlu, S., 2016, Effects of solvent and copper-doping on polyaniline conducting polymer and its application as a counter electrode for efficient and cost-effective dye-sensitized solar cells, *Synthetic Metals*, 212, 75-83.

Thakur, V. K., Thakur, M. K., Raghavan, P. ve Kessler, M. R., 2014, Progress in Green Polymer Composites from Lignin for Multifunctional Applications: A Review, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2 (5), 1072-1092.

Thomas, S., Deepak, T. G., Anjusree, G. S., Arun, T. A., Nair, S. V. ve Nair, A. S., 2014, A review on counter electrode materials in dye-sensitized solar cells, *Journal of Materials Chemistry A*, 2 (13), 4474-4490.

Thostenson, E. T., Li, W. Z., Wang, D. Z., Ren, Z. F. ve Chou, T. W., 2002, Carbon nanotube/carbon fiber hybrid multiscale composites, *Journal of Applied Physics*, 91 (9), 6034-6037.

Toyoda, T., Sano, T., Nakajima, J., Doi, S., Fukumoto, S., Ito, A., Tohyama, T., Yoshida, M., Kanagawa, T., Motohiro, T., Shiga, T., Higuchi, K., Tanaka, K., Takeda, Y., Fukano, T., Katoh, N., Takeichi, A., Takechi, K. ve Shiozawa, M., 2004, Outdoor performance of large scale DSC modules, *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry*, 164 (1-3), 203-207.

Trevisan, R., Dobbelin, M., Boix, P. P., Barea, E. M., Tena-Zaera, R., Mora-Sero, I. ve Bisquert, J., 2011, PEDOT Nanotube Arrays as High Performing Counter Electrodes for Dye Sensitized Solar Cells. Study of the Interactions Among Electrolytes and Counter Electrodes, *Advanced Energy Materials*, 1 (5), 781-784.

Trung, T., Trung, T. H. ve Ha, C. S., 2005, Preparation and cyclic voltammetry studies on nickel-nanoclusters containing polyaniline composites having layer-by-layer structures, *Electrochimica Acta*, 51 (5), 984-990.

Vallittu, P. K., 2015, High-aspect ratio fillers: Fiber-reinforcedcomposites and their anisotropic properties, *Dental Materials*, 31 (1), 1-7.

Vasiliev, V., Morozov, E., , 2001, Mechanics and Analysis of Composite Materials, 8, *Elsevier Science*, Moscow, 80-97.

Veerappan, G., Bojan, K. ve Rhee, S. W., 2011, Sub-micrometer-sized Graphite As a Conducting and Catalytic Counter Electrode for Dye-sensitized Solar Cells, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 3 (3), 857-862.

Viculis, L. M., Mack, J. J. ve Kaner, R. B., 2003, A chemical route to carbon nanoscrolls, *Science*, 299 (5611), 1361-1361.

Voigt, W., 1889, Ueber die Beziehung zwischen den beiden Elasticitätsconstanten isotroper Körper. Annalen der Physik, *Wiley Online Library*, 274 (12), 573–587.

Wallace, P. R., 1947, The band theory of graphite, *Physical Review B*, 71, 622-634.

Walter, C., Antretter, T., Daniel, R. ve Mitterer, C., 2007, Finite element simulation of the effect of surface roughness on nanoindentation of thin films with spherical indenters, *Surface & Coatings Technology*, 202 (4-7), 1103-1107.

Waltman, R. J. ve Bargon, J., 1986, Electrically Conducting Polymers - a Review of the Electropolymerization Reaction, of the Effects of Chemical-Structure on Polymer Film Properties, and of Applications Towards Technology, *Canadian Journal of Chemistry-Revue Canadienne De Chimie*, 64 (1), 76-95.

Wan, L., Wang, S. M., Wang, X. B., Dong, B. H., Xu, Z. X., Zhang, X. H., Yang, B., Peng, S. M., Wang, J. C. ve Xu, C. H., 2011, Room-temperature fabrication of graphene films on variable substrates and its use as counter electrodes for dye-sensitized solar cells, *Solid State Sciences*, 13 (2), 468-475.

Wan, L., Wang, B., Wang, S. M., Wang, X. B., Guo, Z. G., Dong, B. H., Zhao, L., Li, J., Zhang, Q. P. ve Luo, T. Y., 2015, Well-dispersed PEDOT:PSS/graphene nanocomposites synthesized by in situ polymerization as counter electrodes for dye-sensitized solar cells, *Journal of Materials Science*, 50 (5), 2148-2157.

Wang, C. C., Chen, W., Han, C., Wang, G., Tang, B. B., Tang, C. X., Wang, Y., Zou, W. N., Chen, W., Zhang, X. A., Qin, S. Q., Chang, S. L. ve Wang, L., 2014, Growth of Millimeter-Size Single Crystal Graphene on Cu Foils by Circumfluence Chemical Vapor Deposition, *Scientific Reports*, 4, 1-5.

Wang, D. H., Kou, R., Choi, D., Yang, Z. G., Nie, Z. M., Li, J., Saraf, L. V., Hu, D. H., Zhang, J. G., Graff, G. L., Liu, J., Pope, M. A. ve Aksay, I. A., 2010a, Ternary

Self-Assembly of Ordered Metal Oxide-Graphene Nanocomposites for Electrochemical Energy Storage, *ACS Nano*, 4 (3), 1587-1595.

Wang, D. W., Li, F., Zhao, J. P., Ren, W. C., Chen, Z. G., Tan, J., Wu, Z. S., Gentle, I., Lu, G. Q. ve Cheng, H. M., 2009, Fabrication of Graphene/Polyaniline Composite Paper via In Situ Anodic Electropolymerization for High-Performance Flexible Electrode, *ACS Nano*, 3 (7), 1745-1752.

Wang, H., Sun, K., Tao, F., Stacchiola, D. J. ve Hu, Y. H., 2013a, 3D Honeycomb-Like Structured Graphene and Its High Efficiency as a Counter-Electrode Catalyst for Dye-Sensitized Solar Cells, *Angewandte Chemie-International Edition*, 52 (35), 9210-9214.

Wang, H. L., Robinson, J. T., Diankov, G. ve Dai, H. J., 2010b, Nanocrystal Growth on Graphene with Various Degrees of Oxidation, *Journal of the American Chemical Society*, 132 (10), 3270-3271.

Wang, M., Duan, X. D., Xu, Y. X. ve Duan, X. F., 2016, Functional Three-Dimensional Graphene/Polymer Composites, *ACS Nano*, 10 (8), 7231-7247.

Wang, M. K., Gratzel, C., Zakeeruddin, S. M. ve Grätzel, M., 2012, Recent developments in redox electrolytes for dye-sensitized solar cells, *Energy & Environmental Science*, 5 (11), 9394-9405.

Wang, Y. C., Wang, D. Y., Jiang, Y. T., Chen, H. A., Chen, C. C., Ho, K. C., Chou, H. L. ve Chen, C. W., 2013b, FeS_2 Nanocrystal Ink as a Catalytic Electrode for Dye-Sensitized Solar Cells, *Angewandte Chemie-International Edition*, 52 (26), 6694-6698.

Wang, Z. H., Scherr, E. M., Macdiarmid, A. G. ve Epstein, A. J., 1992, Transport and Epr Studies of Polyaniline - a Quasi-One-Dimensional Conductor with 3-Dimensional Metallic States, *Physical Review B*, 45 (8), 4190-4202.

Wei, B., Ouyang, L. Q., Liu, J. L. ve Martin, D. C., 2015, Post-polymerization functionalization of poly(3,4-propylenedioxythiophene) (PProDOT) via thiol-ene "click" chemistry, *Journal of Materials Chemistry B*, 3 (25), 5028-5034.

Wei, W., Sun, K. ve Hu, Y. H., 2014a, Synthesis of 3D cauliflower-fungus-like graphene from CO_2 as a highly efficient counter electrode material for dye-sensitized solar cells, *Journal of Materials Chemistry A*, 2 (40), 16842-16846.

Wei, W., Wang, H. ve Hu, Y. H., 2014b, A review on PEDOT-based counter electrodes for dye-sensitized solar cells, *International Journal of Energy Research*, 38 (9), 1099-1111.

Welsh, D. M., Kumar, A., Meijer, E. W. ve Reynolds, J. R., 1999, Enhanced contrast ratios and rapid switching in electrochromics based on poly(3,4-propylenedioxythiophene) derivatives, *Advanced Materials*, 11 (16), 1379-1382.

Welsh, D. M., Kloeppner, L. J., Madrigal, L., Pinto, M. R., Thompson, B. C., Schanze, K. S., Abboud, K. A., Powell, D. ve Reynolds, J. R., 2002, Regiosymmetric dibutyl-substituted poly(3,4-propylenedioxythiophene)s as highly electron-rich electroactive and luminescent polymers, *Macromolecules*, 35 (17), 6517-6525.

White, A. A., Best, S. M. ve Kinloch, I. A., 2007, Hydroxyapatite-carbon nanotube composites for biomedical applications: A review, *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 4 (1), 1-13.

Winther-Jensen, B., Chen, J., West, K. ve Wallace, G., 2004, Vapor phase polymerization of pyrrole and thiophene using iron(III) sulfonates as oxidizing agents, *Macromolecules*, 37 (16), 5930-5935.

Wood, V., Panzer, M. J., Chen, J. L., Bradley, M. S., Halpert, J. E., Bawendi, M. C. ve Bulovic, V., 2009, Inkjet-Printed Quantum Dot-Polymer Composites for Full-Color AC-Driven Displays, *Advanced Materials*, 21 (21), 2151-2155.

Wu, J. H., Li, Q. H., Fan, L. Q., Lan, Z., Li, P. J., Lin, J. M. ve Hao, S. C., 2008, High-performance polypyrrole nanoparticles counter electrode for dye-sensitized solar cells, *Journal of Power Sources*, 181 (1), 172-176.

Wu, J. H., Yue, G. T., Xiao, Y. M., Huang, M. L., Lin, J. M., Fan, L. Q., Lan, Z. ve Lin, J. Y., 2012, Glucose Aided Preparation of Tungsten Sulfide/Multi-Wall Carbon Nanotube Hybrid and Use as Counter Electrode in Dye-Sensitized Solar Cells, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 4 (12), 6530-6536.

Wu, J. H., Tang, Z. Y., Huang, Y. F., Huang, M. L., Yu, H. J. ve Lin, J. M., 2014, A dye-sensitized solar cell based on platinum nanotube counter electrode with efficiency of 9.05%, *Journal of Power Sources*, 257, 84-89.

Wu, M. X., Lin, X., Wang, T. H., Qiu, J. S. ve Ma, T. L., 2011, Low-cost dye-sensitized solar cell based on nine kinds of carbon counter electrodes, *Energy&Environmental Science*, 4 (6), 2308-2315.

Wu, Q., Xu, Y. X., Yao, Z. Y., Liu, A. R. ve Shi, G. Q., 2010, Supercapacitors Based on Flexible Graphene/Polyaniline Nanofiber Composite Films, *ACS Nano*, 4 (4), 1963-1970.

Xia, J. B., Masaki, N., Jiang, K. J. ve Yanagida, S., 2007, The influence of doping ions on poly(3,4-ethylenedioxythiophene) as a counter electrode of a dye-sensitized solar cell, *Journal of Materials Chemistry*, 17 (27), 2845-2850.

Xia, J. B., Chen, L. ve Yanagida, S., 2011, Application of polypyrrole as a counter electrode for a dye-sensitized solar cell, *Journal of Materials Chemistry*, 21 (12), 4644-4649.

Xia, Y. J., Sun, K. ve Ouyang, J. Y., 2012, Solution-Processed Metallic Conducting Polymer Films as Transparent Electrode of Optoelectronic Devices, *Advanced Materials*, 24 (18), 2436-2440.

Xu, F., Tang, Z. W., Huang, S. Q., Chen, L. Y., Liang, Y. R., Mai, W. C., Zhong, H., Fu, R. W. ve Wu, D. C., 2015, Facile synthesis of ultrahigh-surface-area hollow carbon nanospheres for enhanced adsorption and energy storage, *Nature Communications*, 6, 1-12.

Xu, J., Gai, S. L., He, F., Niu, N., Gao, P., Chen, Y. J. ve Yang, P. P., 2014, A sandwich-type three-dimensional layered double hydroxide nanosheet array/graphene composite: fabrication and high supercapacitor performance, *Journal of Materials Chemistry A*, 2 (4), 1022-1031.

Xue, M. A. Q., Li, F. W., Zhu, J., Song, H., Zhang, M. N. ve Cao, T. B., 2012a, Structure-Based Enhanced Capacitance: In Situ Growth of Highly Ordered Polyaniline Nanorods on Reduced Graphene Oxide Patterns, *Advanced Functional Materials*, 22 (6), 1284-1290.

Xue, Y. H., Liu, J., Chen, H., Wang, R. G., Li, D. Q., Qu, J. ve Dai, L. M., 2012b, Nitrogen-Doped Graphene Foams as Metal-Free Counter Electrodes in High-Performance Dye-Sensitized Solar Cells, *Angewandte Chemie-International Edition*, 51 (48), 12124-12127.

Yamamoto, J. ve Furukawa, Y., 2015, Electronic and Vibrational Spectra of Positive Polarons and Bipolarons in Regioregular Poly(3-hexylthiophene) Doped with Ferric Chloride, *Journal of Physical Chemistry B*, 119 (13), 4788-4794.

Yang, J. K., Liang, B., Zhao, M. J., Gao, Y., Zhang, F. C. ve Zhao, H. L., 2015, Reference of Temperature and Time during tempering process for non-stoichiometric FTO films, *Scientific Reports*, 5, 1-6.

Yang, N. L., Zhai, J., Wang, D., Chen, Y. S. ve Jiang, L., 2010, Two-Dimensional Graphene Bridges Enhanced Photoinduced Charge Transport in Dye-Sensitized Solar Cells, *ACS Nano*, 4 (2), 887-894.

Yang, X., Seo, S., Park, C. ve Kim, E., 2014, Electrical Chiral Assembly Switching of Soluble Conjugated Polymers from Propylenedioxythiophene-Phenylene Copolymers, *Macromolecules*, 47 (20), 7043-7051.

Yang, Y. J., Jiang, Y. D., Xu, J. H. ve Yu, J. S., 2007, Conducting polymeric nanoparticles synthesized in reverse micelles and their gas sensitivity based on quartz crystal microbalance, *Polymer*, 48 (15), 4459-4465.

Yao, R. Y., Zhou, Z. J., Hou, Z. L., Wang, X., Zhou, W. H. ve Wu, S. X., 2013, Surfactant-Free CuInS2 Nanocrystals: An Alternative Counter-Electrode Material for Dye-Sensitized Solar Cells, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 5 (8), 3143-3148.

Ye, M. D., Wen, X. R., Wang, M. Y., Iocozzia, J., Zhang, N., Lin, C. J. ve Lin, Z. Q., 2015, Recent advances in dye-sensitized solar cells: from photoanodes, sensitizers and electrolytes to counter electrodes, *Materials Today*, 18 (3), 155-162.

Yılmazbayhan, A., 2006, Maleik anhidritle graftlanmış oligomerlerin ve i-pp/silikat nanokompozitlerin tepkimeli ekstrüzyon yöntemiyle sentezi ve karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, *Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 1-87.

Yoo, D., Kim, J. ve Kim, J. H., 2014, Direct synthesis of highly conductive poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(4-styrenesulfonate) (PEDOT:PSS)/graphene composites and their applications in energy harvesting systems, *Nano Research*, 7 (5), 717-730.

You, Q. H., Cai, H., Hu, Z. G., Liang, P. P., Prucnal, S., Zhou, S. Q., Sun, J., Xu, N. ve Wu, J. D., 2015, Blue shift in absorption edge and widening of band gap of ZnO by Al doping and Al-N co-doping, *Journal of Alloys and Compounds*, 644, 528-533.

Yu, K. H., Lu, G. H., Mao, S., Chen, K. H., Kim, H., Wen, Z. H. ve Chen, J. H., 2011, Selective Deposition of CdSe Nanoparticles on Reduced Graphene Oxide to Understand Photoinduced Charge Transfer in Hybrid Nanostructures, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 3 (7), 2703-2709.

Yu, M., Ma, Y. X., Liu, J. H. ve Li, S. M., 2015, Polyaniline nanocone arrays synthesized on three-dimensional graphene network by electrodeposition for supercapacitor electrodes, *Carbon*, 87, 98-105.

Yue, G. T., Wu, J. H., Xiao, Y. M., Lin, J. M., Huang, M. L., Lan, Z. ve Fan, L. Q., 2013, Functionalized graphene/poly(3,4-ethylenedioxythiophene): polystyrenesulfonate as counter electrode catalyst for dye-sensitized solar cells, *Energy*, 54, 315-321.

Zhang, D. W., Li, X. D., Li, H. B., Chen, S., Sun, Z., Yin, X. J. ve Huang, S. M., 2011a, Graphene-based counter electrode for dye-sensitized solar cells, *Carbon*, 49 (15), 5382-5388.

Zhang, J., Hreid, T., Li, X. X., Guo, W., Wang, L. P., Shi, X. T., Su, H. Q. ve Yuan, Z. B., 2010, Nanostructured polyaniline counter electrode for dye-sensitised solar cells: Fabrication and investigation of its electrochemical formation mechanism, *Electrochimica Acta*, 55 (11), 3664-3668.

Zhang, X. L., Liu, J. H., Li, S. M., Tan, X. H., Zhang, J. D., Yu, M. ve Zhao, M. G., 2013, DNA assembled single-walled carbon nanotube nanocomposites for high efficiency dye-sensitized solar cells, *Journal of Materials Chemistry A*, 1 (36), 11070-11077.

Zhang, Z. Y., Zou, R. J., Song, G. S., Yu, L., Chen, Z. G. ve Hu, J. Q., 2011b, Highly aligned SnO2 nanorods on graphene sheets for gas sensors, *Journal of Materials Chemistry*, 21 (43), 17360-17365.

Zhao, Y., Thapa, A., Feng, Q., Xi, M., Qiao, Q. Q. ve Fong, H., 2013, Electrospun TiC/C nano-felt surface-decorated with Pt nanoparticles as highly efficient and cost-effective counter electrode for dye-sensitized solar cells, *Nanoscale*, 5 (23), 11742-11747.

Zheng, M., Huo, J. H., Tu, Y. G., Jia, J. B., Wu, J. H. ve Lan, Z., 2016, An in situ polymerized PEDOT/Fe3O4 composite as a Pt-free counter electrode for highly efficient dye sensitized solar cells, *RSC Advances*, 6 (2), 1637-1643.

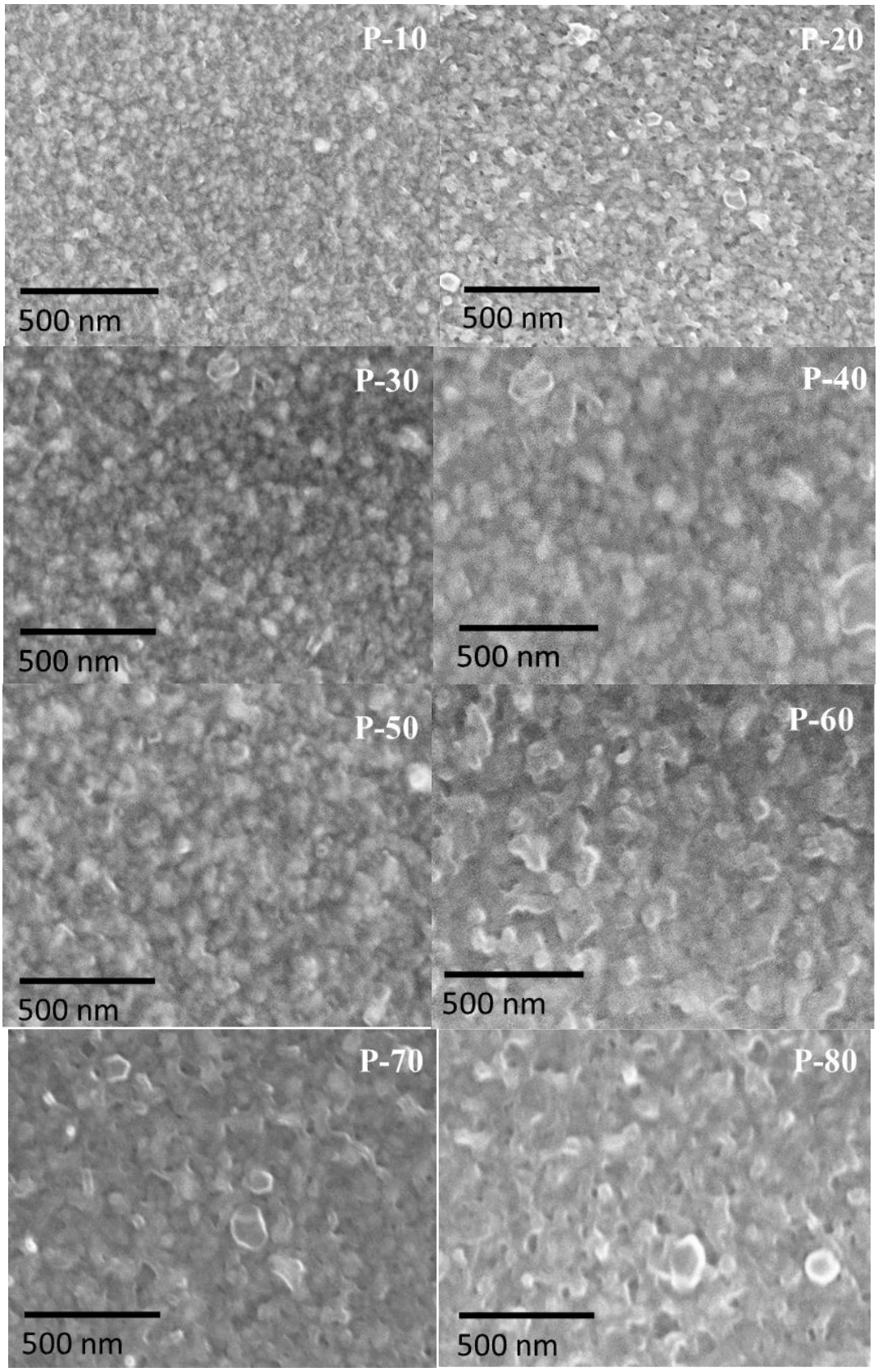
Zheng, X. J., Deng, J., Wang, N., Deng, D. H., Zhang, W. H., Bao, X. H. ve Li, C., 2014, Podlike N-Doped Carbon Nanotubes Encapsulating FeNi Alloy Nanoparticles: High-Performance Counter Electrode Materials for Dye-Sensitized Solar Cells, *Angewandte Chemie-International Edition*, 53 (27), 7023-7027.

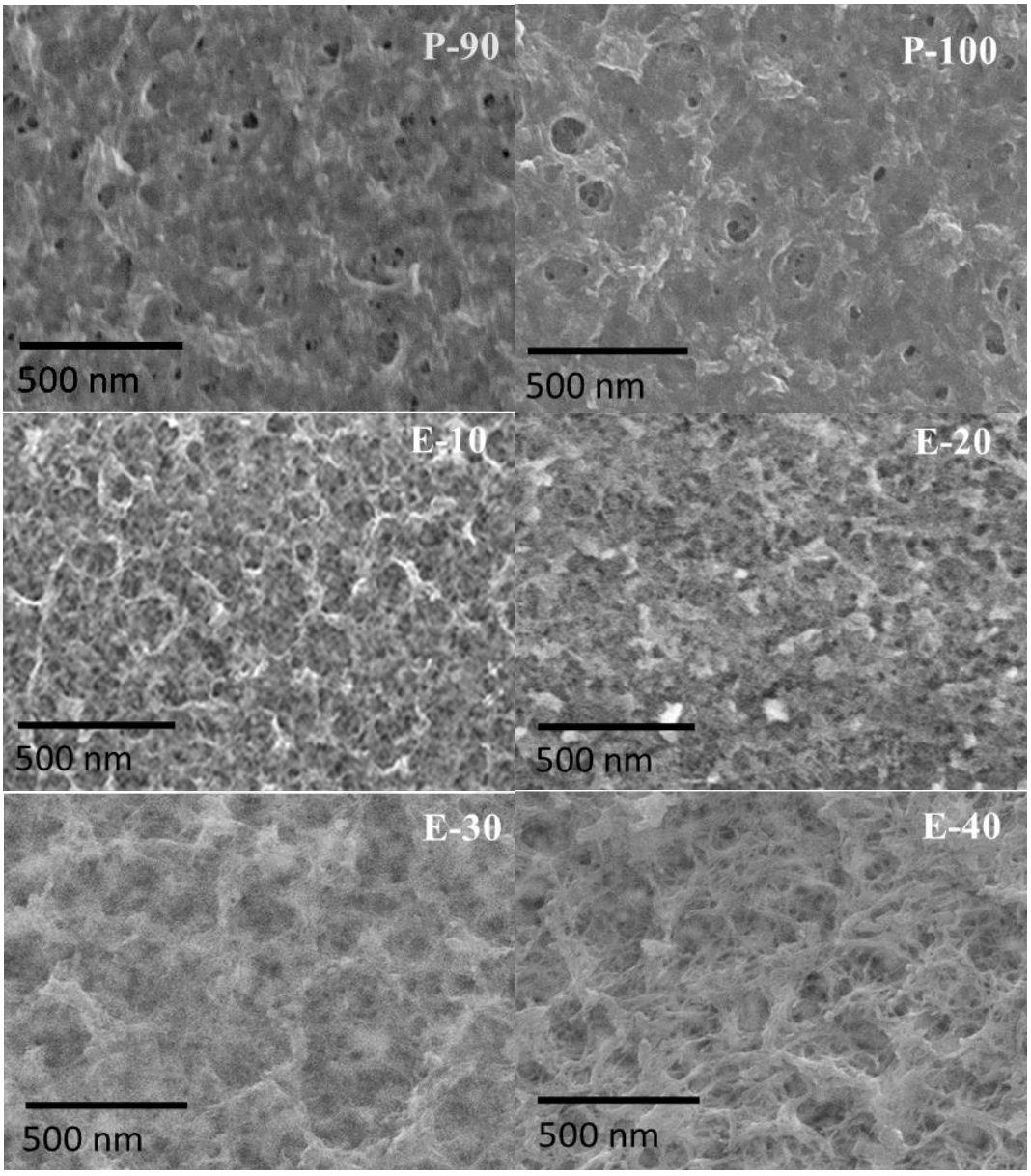
Zhou, Y., Lachman, N., Ghaffari, M., Xu, H. P., Bhattacharya, D., Fattahi, P., Abidian, M. R., Wu, S., Gleason, K. K., Wardle, B. L. ve Zhang, Q. M., 2014, A high performance hybrid asymmetric supercapacitor via nano-scale morphology control of graphene, conducting polymer, and carbon nanotube electrodes, *Journal of Materials Chemistry A*, 2 (26), 9964-9969.

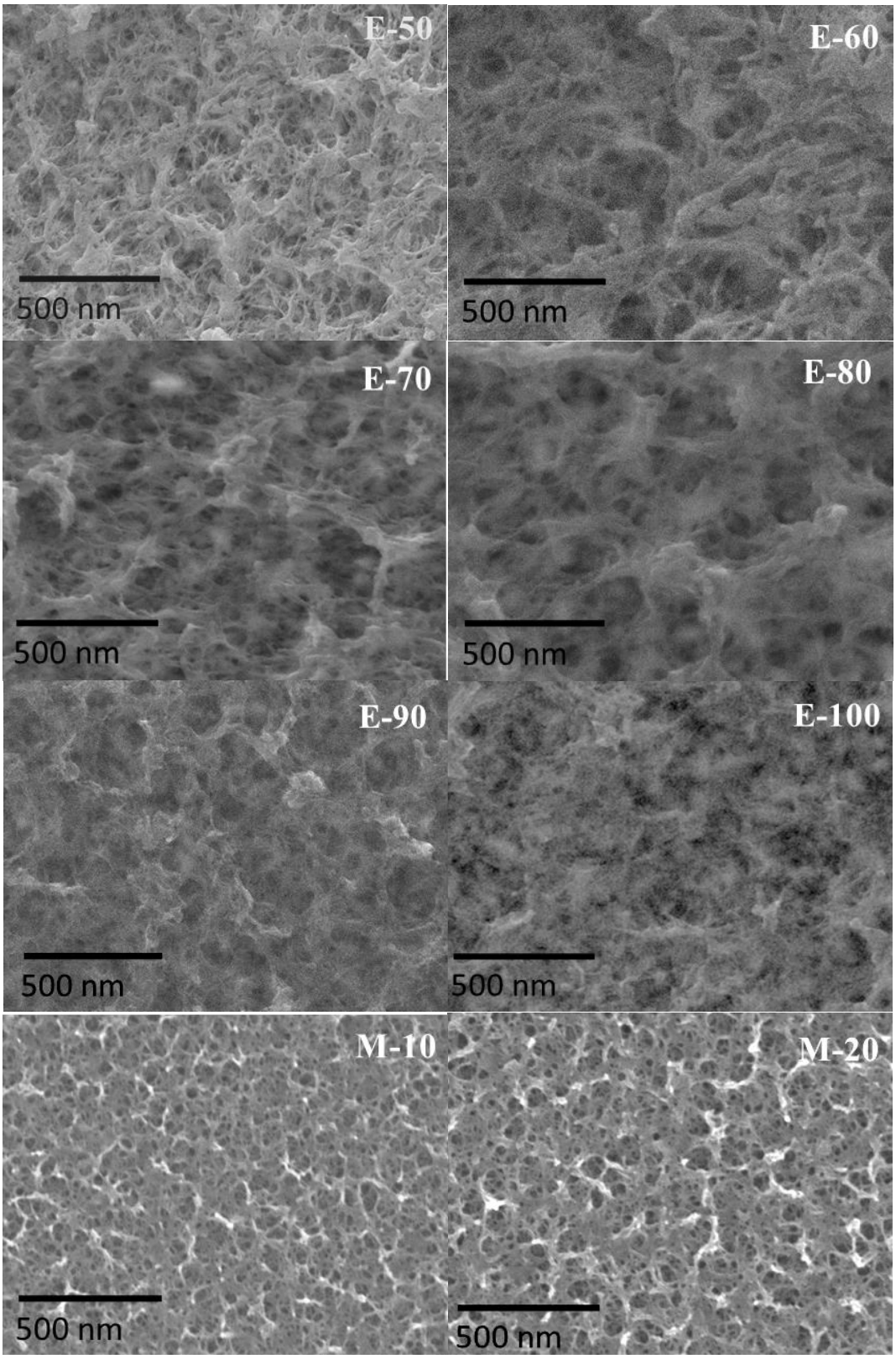
Zhukovskii, Y. F., Popov, A. I., Balasubramanian, C. ve Bellucci, S., 2006, Structural and electronic properties of single-walled AlN nanotubes of different chiralities and sizes, *Journal of Physics-Condensed Matter*, 18 (33), S2045-S2054.

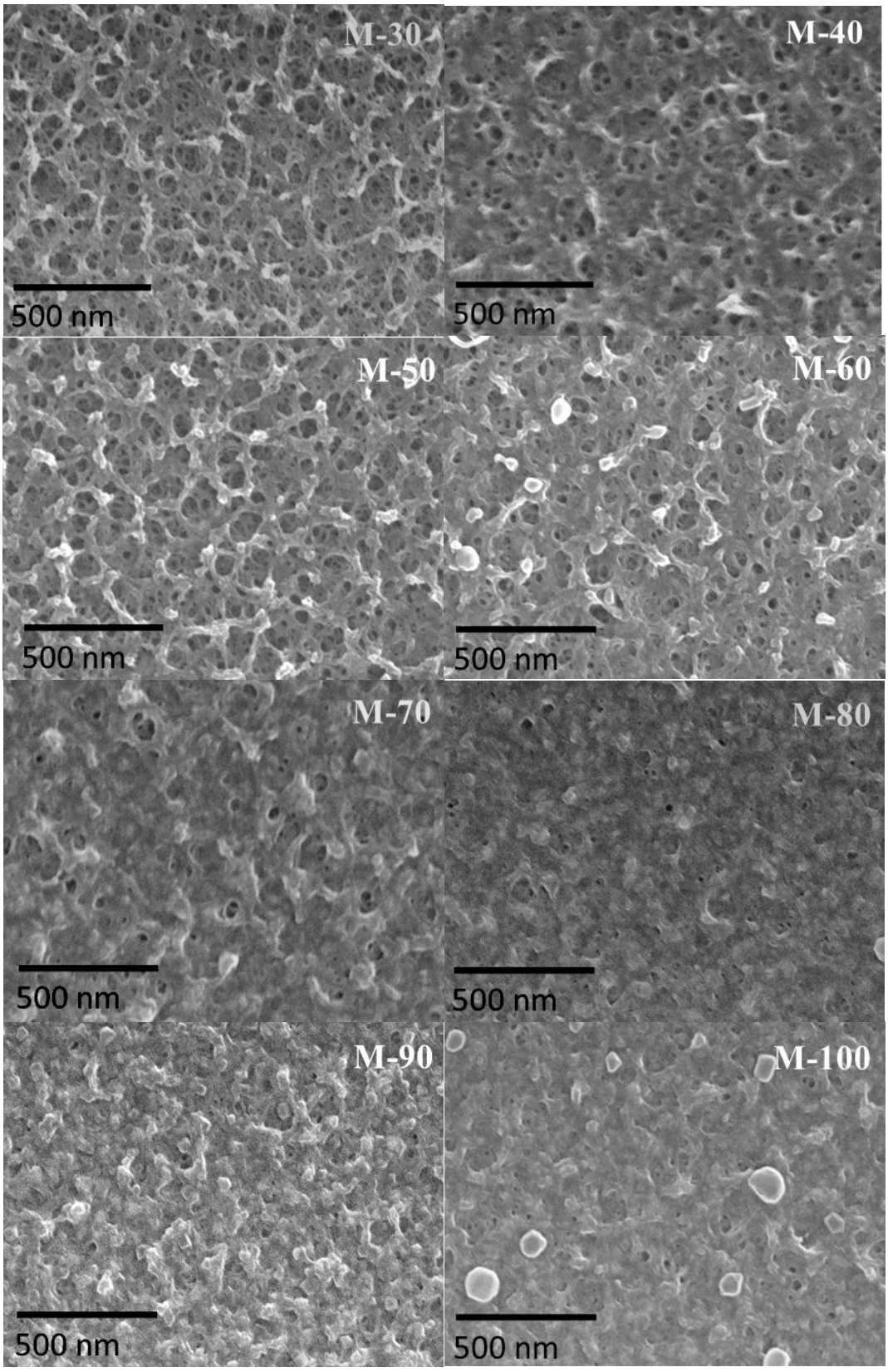
EKLER

EK-1: PProDOT−X polimerinin 10 mC/cm^2'den 100 mC/cm^2'ye kadar olan filmlerin SEM görüntüleri

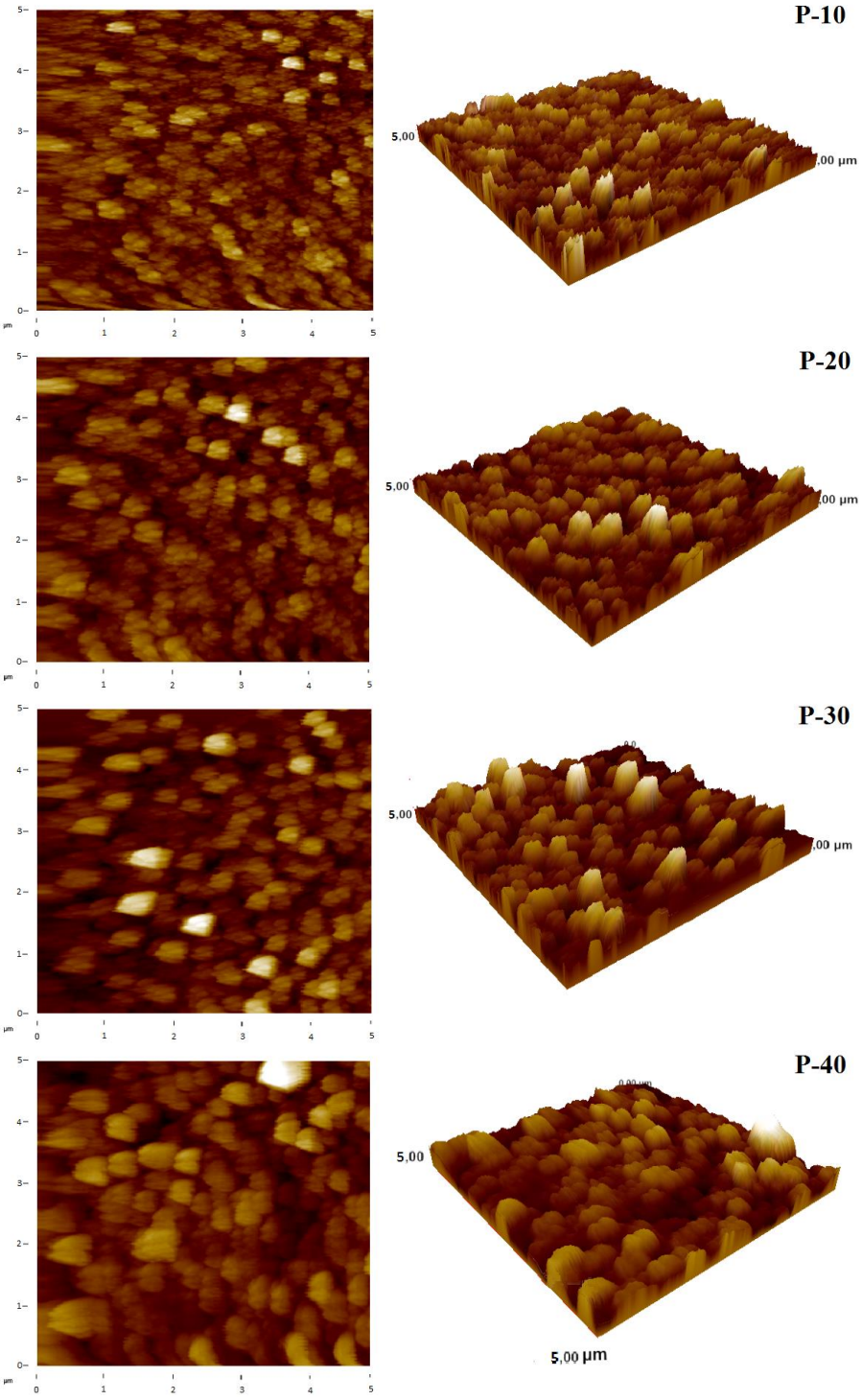


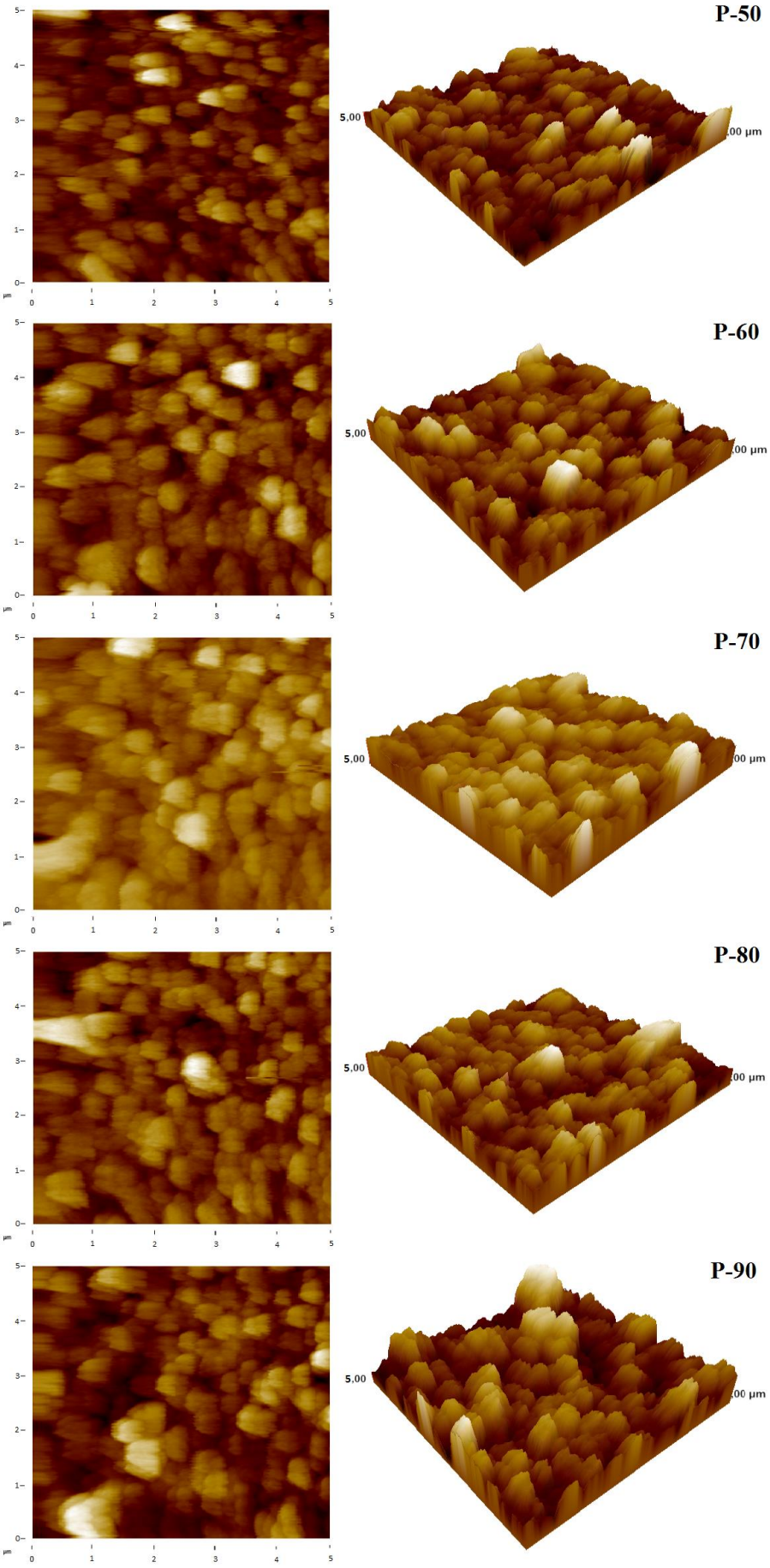

P-90
500 nm
P-100
500 nm
E-10
500 nm
E-20
500 nm
E-30
500 nm
E-40
500 nm

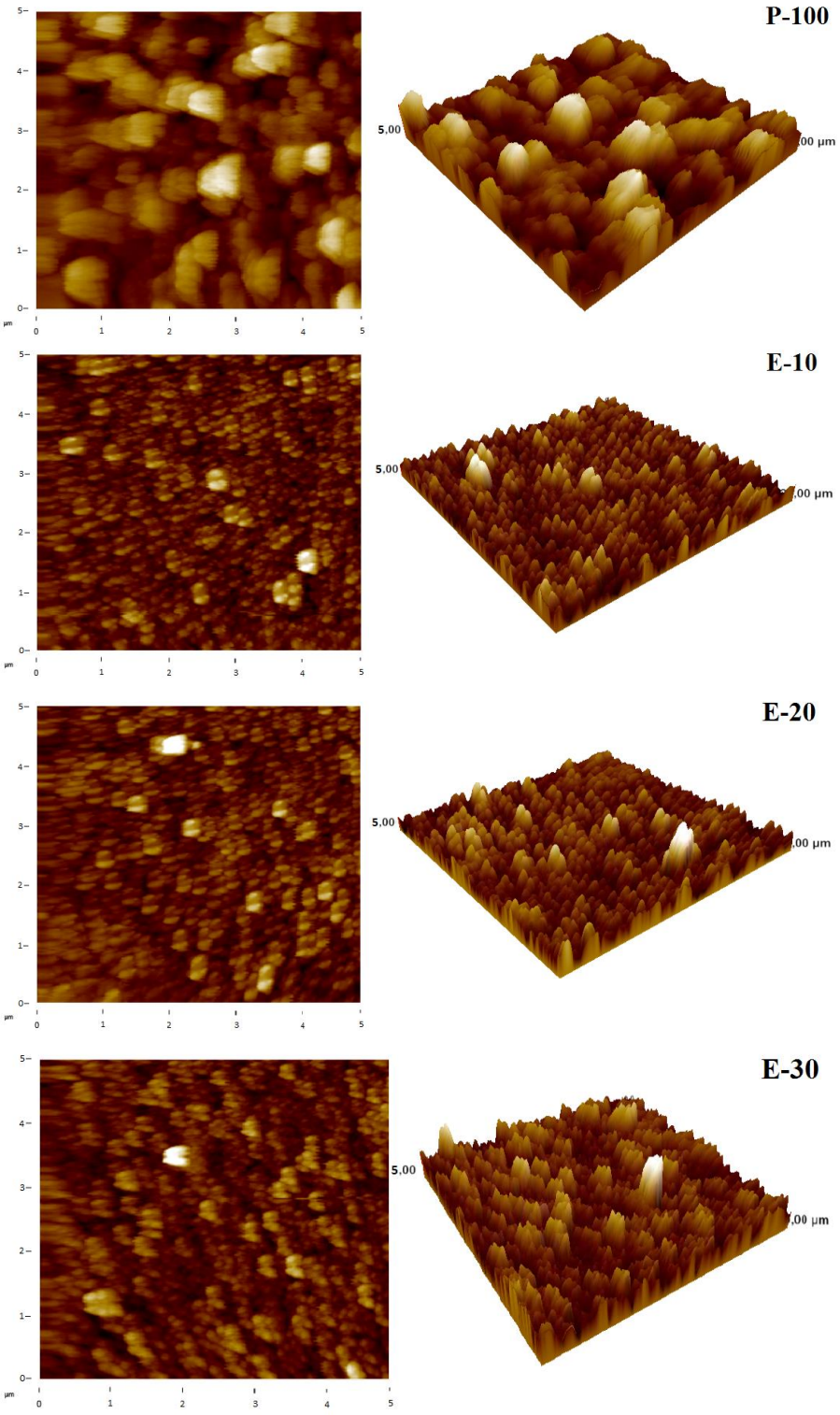

E-50
500 nm
E-60
500 nm
E-70
500 nm
E-80
500 nm
E-90
500 nm
E-100
500 nm
M-10
500 nm
M-20
500 nm

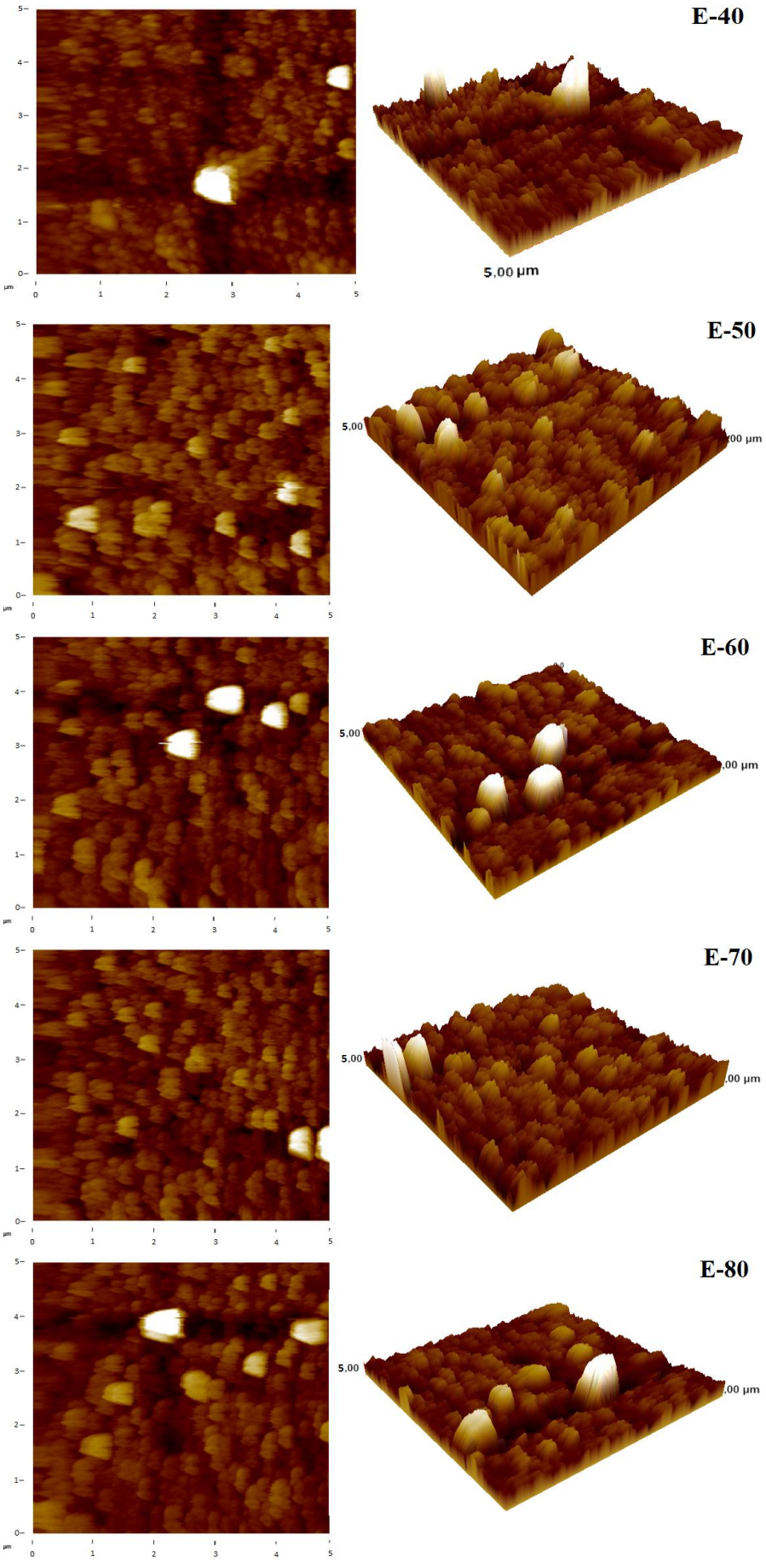

M-30
500 nm
M-40
500 nm
M-50
500 nm
M-60
500 nm
M-70
500 nm
M-80
500 nm
M-90
500 nm
M-100
500 nm

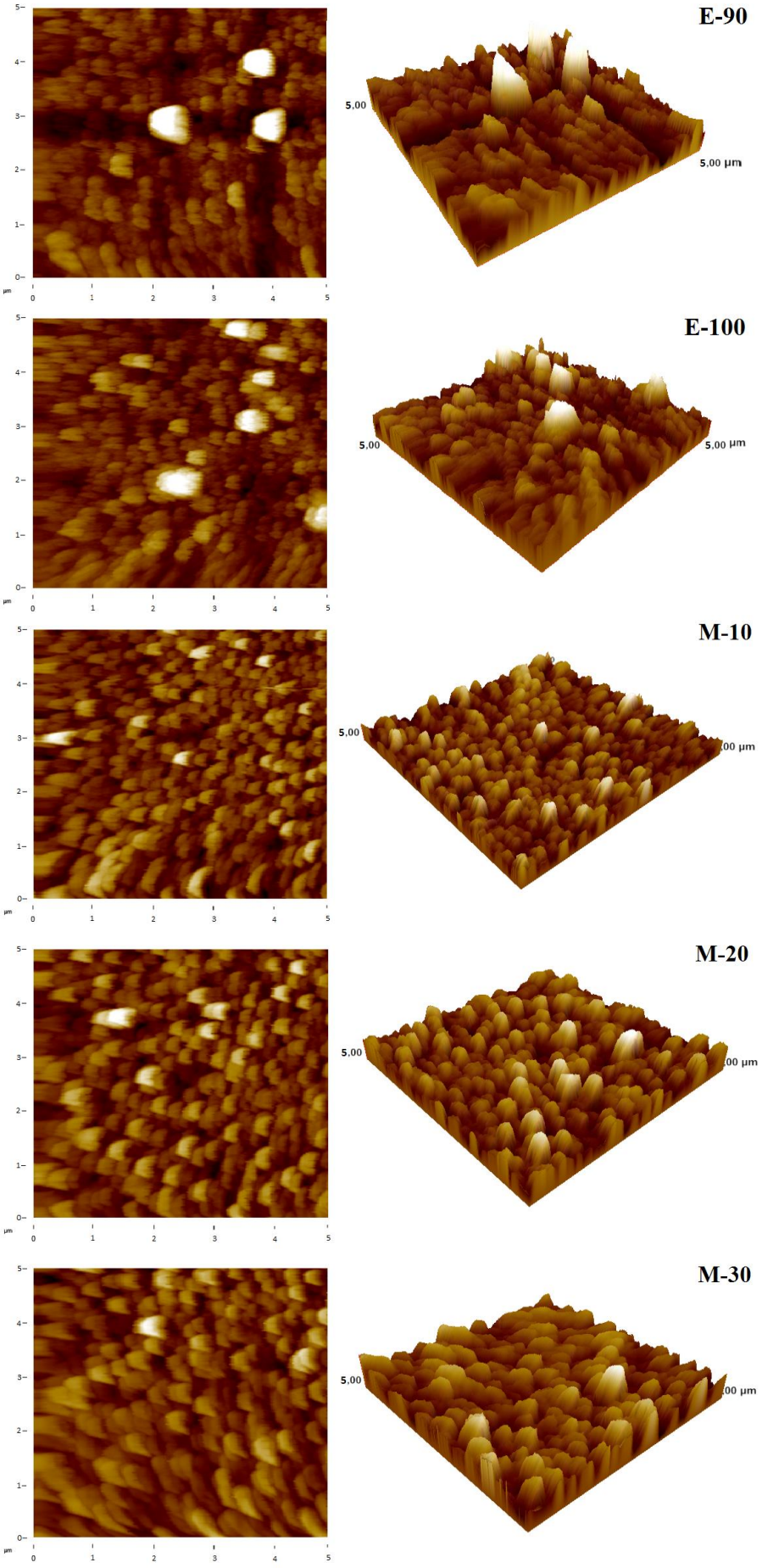
EK-2 PProDOT–X polimerinin 10 mC/cm^2'den 100 mC/cm^2'ye kadar olan filmlerin AFM görüntüleri

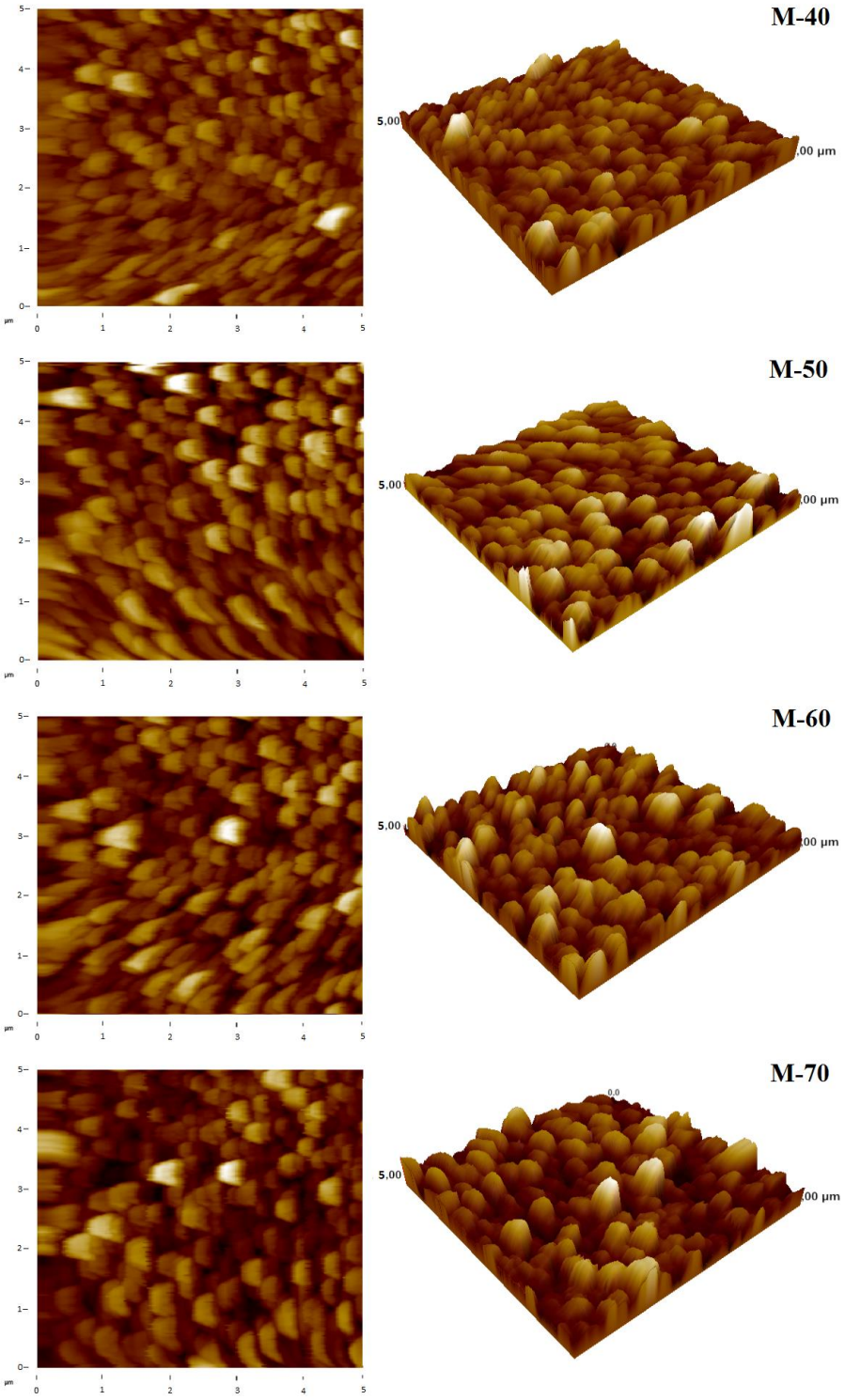


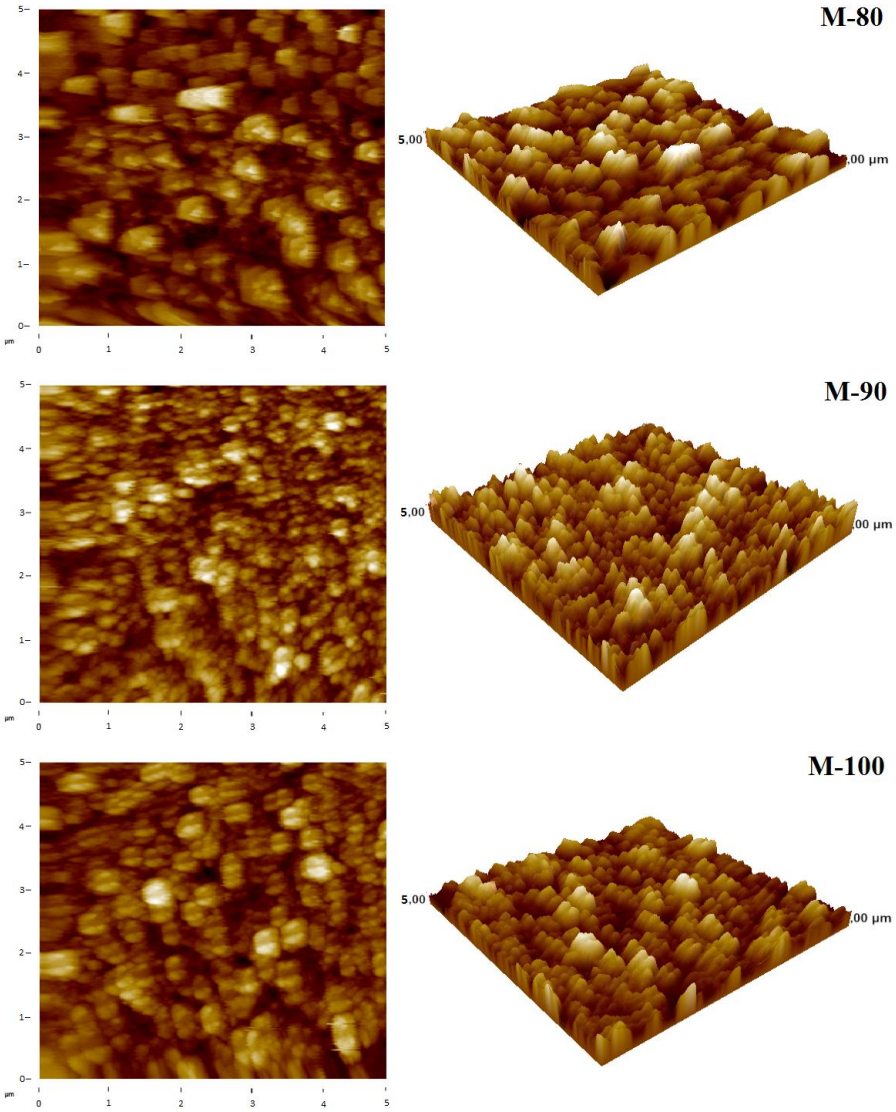

P-50
P-60
P-70
P-80
P-90
5,00


P-100
E-10
E-20
E-30


E-40
5,00 µm
E-50
E-60
E-70
E-80


E-90
5,00
5,00 µm
E-100
5,00
5,00 µm
M-10
5,00
M-20
5,00
M-30
5,00


M-40
M-50
M-60
M-70


M-80
M-90
M-100
5,00
µm

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı	**:**	Mahir GÜLEN
Uyruğu	**:**	T.C.
Doğum Yeri ve Tarihi	**:**	Antakya/06/09/1984
Telefon	**:**	0543 417 7019
Faks	**:**	
e-mail	**:**	mahirglen@gmail.com

EĞİTİM

Derece		**Adı, İlçe, İl**	**Bitirme Yılı**
Lise	:	Serinyol Lisesi, Antakya, Hatay	2001
Üniversite	:	Abant İzzet Baysal Üniversitesi, Merkez, Bolu	2010
Yüksek Lisans	:	Abant İzzet Baysal Üniversitesi, Merkez, Bolu	2012
Doktora	:	Selçuk Üniversitesi, Selçuklu, Konya	2018

UZMANLIK ALANI: Nanokompozitler, Mekanik, Grafen, İletken Polimerler, Güneş Hücreleri.

YABANCI DİLLER: İngilizce

BELİRTMEK İSTEĞİNİZ DİĞER ÖZELLİKLER

YAYINLAR

Gökçen, M., Bal, S., Yıldırım, G., **Gülen, M.** ve Varilci, A., 2012, Morphological, microstructural and electrical examinations on ZnO film on p-Si wafer, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 23 (11), 1971-1979.

Yıldırım, G., Bal, S., **Gülen**, M., Varilci, A., Budak, E. ve Akdogan, M., 2012, Substrate effect on microstructure and optical performance of sputter-deposited TiO_2 thin films, *Crystal Research and Technology*, 47, 195-201.

Gülen, M., Yıldırım, G., Bal, S., Varilci, A., Belenli, İ. ve Öz, M., 2013, Role of annealing temperature on microstructural and electro-optical properties of ITO films produced by sputtering, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 24, 467-474 (Yüksek Lisans tezinden yapılmıştır).

Akın, S., **Gülen, M.,** Sayın, S., Azak, H., Yıldız, H. B. ve Sönmezoğlu, S., 2016, Modification of Photoelectrode with Thiol-Functionalized Calix[4]arenes as Interface Energy Barrier for High Efficiency in Dye-Sensitized Solar Cells, *Journal of Power Sources*, 307, 796-805.

Taş, R, **Gülen, M.,** Can, M. ve Sönmezoğlu, S., 2016, Effects of Solvent and Copper-Doping on Polyaniline Conducting Polymer and Its Application as a Counter Electrode for Efficient and Cost-Effective Dye-Sensitized Solar Cells, *Synthetic Metals*, 212, 75-83.

Akın, S., Açıkgöz, S., **Gülen**, **M.,** Akyürek, C. ve Sönmezoğlu S., 2016, Investigation of the photoinduced electron injection processes for natural dye-sensitized solar cells: the impact of anchoring groups, *RSC advances*, 6, 8125-85134.

Soylu, M., **Gülen**, **M.** ve Sönmezoğlu, S., 2016, Temperature-Dependent Model for Hole Transport Mechanism in a Poly (1.8-diaminocarbazole)/Si Structure, *Philosophical Magazine*, 96, 2600-2614.

Öztürk, T., Gülveren, B., **Gülen**, **M.,** Akman, E. ve Sönmezoğlu, S., 2017, An insight into titania nanopowders modifying with manganese ions: A promising route for highly efficient and stable photoelectrochemical solar cells, *Solar Energy*, 157, 47-57.

Çarbaş, B. B., **Gülen**, **M.,** Çelik Tolu, M. ve Sönmezoğlu, S., 2017, Hydrogen sulphate-based ionic liquid-assisted electro-polymerization of PEDOT catalyst material for high-efficiency photoelectrochemical solar cells, *Scientific Reports*, 7, 1162-1177.

Gülen, M., Avcı, A. ve Sönmezoğlu, S., 2017, "Improving the Mechanical and Electrochemical Properties of PProDOT by Incarporation of Graphene and Its Dye Sensitized Solar Cell Applications, *International Conference on Condensed Matter and Material Sciences (ICCMMS-2017)*, 11-15 October, Adana-Turkey (sözlü sunum, Doktora Tezinden yapılmıştır).

Gülen, M., Yılmaz, M., Avcı, A. ve Sönmezoğlu, S., 2017, Graphene/PProDOT–Me_2 Nanocomposite as Catalyst for Highly Efficient Pt-free Dye Sensitized Solar Cells, *European Materials Research Society (E-MRS, Fall Meeting)*, 18–21 September, Warsaw-POLAND (sözlü sunum, Doktora Tezinden yapılmıştır).

Gülen, M., Erol**,** E., Akın**,** S. ve Sönmezoğlu, S., 2017, Co-electrodeposited $Cu_2(Co/Fe)SnS_4$ Catalyst-based dye sensitized solar cells with 5% efficiency, *European Materials Research Society (E-MRS, Fall Meeting)*, 18–21 September, Warsaw-POLAND (sözlü sunum).

Akın**,** S. Erol**,** E., **Gülen, M.,** Akman**,** E., Bezgin Çarbaş, B., Özel, F. ve Sönmezoğlu, S., 2017, Synthesis of CXTS ($X=Mn^{2+}$, Ni^{2+}) thin films by two step electrodeposition and their application in DSSC as counter electrode, *European Materials Research Society (E-MRS, Fall Meeting)*, 18–21 September, Warsaw-POLAND (sözlü sunum).

Tekin, B., **Gülen, M.,** Akın, S., Akman, E., Bezgin Çarbas, B., Özel, F. ve Sönmezoğlu, S., 2017, Solution Processed Cu_2XSnS_4 (X=Zn, Mn, Ni, Fe, Co) photoelectrochemical solar cells via electrochemical process free-sulphurization, *European Materials Research Society (E-MRS, Fall Meeting)*, 18–21 September, Warsaw-POLAND (sözlü sunum).

Akın, S., Taş, R., **Gülen, M.,** Akman, E., Can, M., Özel, F. ve Sönmezoğlu, S., 2015, The effects of solvents on the photovoltaic performance of dye sensitized solar cells based on copper doped polyaniline as counter electrode, *SolarTR–3*, 27–29 April, Ankara-Turkey (poster).

Taş, R., Akın, S., **Gülen, M.,** Akman, E., Can, M. ve Sönmezoğlu, S., 2015, "Synthesized in a diffrent solvent medium of aluminium doped polyaniline conducting polymers and its application in dye–sensitized solar cells as counter electrode, *SolarTR–3*, 27–29 April, Ankara-Turkey (poster).

Akın, S., Sayın, S., **Gülen, M.,** Azak, H., Yıldız, H. B. ve Sönmezoğlu, S., 2015, Modification of titanium oxide electrode with thiol–functionalized calixarenes layer for high–performance of dye–sensitized solar cell, *SolarTR–3*, 27–29 April, Ankara-Turkey (poster).

Gülveren, B., Öztürk, T., Akın, S., **Gülen, M.** ve Sönmezoğlu, S., 2015, Improving the efficiency of dye–sensitized solar cells using manganese doped TiO_2 photoanodes, *International Nanoscience and Nanotechnolgy for Next Generation (NaNoNG 2015) Conference*, 20–22 August, Antalya-Turkey (Poster).

Gülveren, B., Özturk, T., **Gülen, M.,** Akın, S. ve Sönmezoğlu, S., 2015, The synthesis and characterization of cobalt doped thin films and their application on dye–sensitized solar cells as photoanodes, *International Nanoscience and Nanotechnolgy for Next Generation (NaNoNG 2015) Conference*, 20–22 August, Antalya-Turkey (Poster).

Karanfil, G., Akın, S., **Gülen, M.** ve Sönmezoğlu, S., 2015, Enhanced photovoltaic performance of nanocrystalline CdTe solar cell using different morphologies of ZnO nanostructures, *The International Conference on Science, Ecology and Technology I*, 25–28 August, Wien-Austria (sözlü sunum).

Gülen, M., Akın, S., Ulusu, Y., Gökçe, İ., Sönmezoğlu, S. ve Lakey J. H., 2014, Bio–sensitized solar cell based on green fluorescent protein as a sensitizer, *International Workshop On Flexible Bio– and Organic Printed Electronics*, 1–3 May, Konya-Turkey (Poster).

Sönmezoğlu, S., **Gülen, M.,** Akman, E., Akın, S., Gültekin, A., Unalan, H. E. ve Turan, R., 2014, Effect of annealing temperature on the physical properties of CdS thin films prepared by chemical bath deposition, *International Nanoscience and Nanotechnolgy for Next Generation Conference (NaNoNG 2014)*, 20–22 August, Elazığ-Turkey (Poster).

Gülen, M. ve Sönmezoğlu, S., 2014, Dye-Sensitized Solar Cell Based on Riboflavin as a Photosesitizer, *International Nanoscience and Nanotechnolgy for Next Generation Conference (NaNoNG 2014)*, 20–22 August, Elazığ-Turkey (Poster).

Gülen, M. ve Sönmezoğlu, S., 2015, Enhanced performance of Si-based devices using conducting poly (1,8-diaminocarbazole) polymer, *Organic Electronic Material Technologies (OEMT 2015)*, Conference, 25-28 March, Turkey (Poster).

Gülen, M., Akman, E., Taş, R., Can, M., Özel, F. ve Sönmezoğlu, S., 2015, Utilizing of in situ prepared metal doped polyaniline counter electrodes in dye-sensitized solar cells, *European Materials Research Society (E-MRS, Spring Meeting)*, 11-15 May, Paris-FRANCE (Poster).

Gülen, M., Akyürek, C., Akış, H. ve Sönmezoğlu, S., 2015, A Novel Natural Dyes as Photosensitizers for Dye-Sensitized Solar Cells, *SolarTR–3*, 27–29 April, Ankara, Turkey (Poster).

Akman, E., Sarılmaz, A., **Gülen, M.,** İstanbullu, B., Kuş, M., Özel, F. ve Sönmezoğlu, S., Synthesis of Cu_2ZnSnS_4 and Cu_2NiSnS_4 nanorods by colloidal method and applications as counter electrodes in dye-sensitized solar cells, *European Materials Research Society (E-MRS, Spring Meeting)*, 11-15 May, Paris-FRANCE (Poster).

Şenol, A., **Gülen, M.,** Yıldırım, G., Öztürk, Ö., Varilci, A., Terzioğlu, C. ve Belenli, İ., 2013, Role of annealing temperature on microstructural and electro-optical properties of ITO films produced by sputtering, *APS Meeting Abstracts*, USA (sözlü sunum).