

BURSA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ❖ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**POLİMER ESASLI GÜNEŞ PİLİ UYGULAMALARI İÇİN GRAFEN İÇEREN
NANOKOMPOZİT ELEKTROTLARIN GELİŞTİRİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Mahmut TAŞ

Lif ve Polimer Mühendisliği Anabilim Dalı

NİSAN 2018

BURSA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ❖ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**POLİMER ESASLI GÜNEŞ PİLİ UYGULAMALARI İÇİN GRAFEN İÇEREN
NANOKOMPOZİT ELEKTROTLARIN GELİŞTİRİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Mahmut TAŞ
141080902**

Lif ve Polimer Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Ayşe BEDELOĞLU

NİSAN 2018

BTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 141080902 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Mahmut TAŞ, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “Polimer Esaslı Güneş Pili Uygulamaları İçin Grafen İçeren Nanokompozit Elektrotların Geliştirilmesi ” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Doç. Dr. Ayşe BEDELOĞLU**
Bursa Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Doç. Dr. Nimet YILMAZ CANLI**
Yıldız Teknik Üniversitesi

Dr. Öğr. Üyesi Meral AKKOYUN
Bursa Teknik Üniversitesi

Savunma Tarihi : 18 Nisan 2018

FBE Müdürü : **Doç. Dr. Murat ERTAŞ**
Bursa Teknik Üniversitesi

...../...../.....

İNTİHAL BEYANI

Bu tezde görsel, işitsel ve yazılı biçimde sunulan tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uyularak tarafımdan elde edildiğini, tez içinde yer alan ancak bu çalışmaya özgü olmayan tüm sonuç ve bilgileri tezde kaynak göstererek belgelediğimi, aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim.

Mahmut TAŞ
İmza





Aileme,

ÖNSÖZ

Bu çalışmada polimer esaslı güneş pili uygulamaları için grafen içeren nanokompozit elektrotların geliştirilmesi hedeflenmiştir.

Tez çalışması boyunca desteğini ve birikimini benden esirgemeyen, vakit ayıran, yol gösteren, umutsuzluğa düştüğümde motivasyonumu yükselten danışman hocam Doç.Dr. Ayşe BEDELOĞLU'na en samimi duygularıyla teşekkürlerimi sunarım.

Tez savunması jüri üyeliğini kabul ederek beni onurlandıran Doç.Dr. Nimet YILMAZ CANLI ve Dr. Öğretim Üyesi Meral AKKOYUNLU'ya teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisansa başladığımdan bu yana desteklerini esirgemeyen Arş.Gör. Yasin ALTIN ve Arş.Gör.Dr. İsmail BORAZAN'a teşekkür ederim.

Lif ve Polimer Mühendisliği Anabilim Dalı Bölüm Başkanımız Prof.Dr. Şule ALTUN başta olmak üzere bütün Lif ve Polimer Mühendisliği ailesine şükranlarımı sunarım.

Eğitim hayatım boyunca bana inanıp güvenen, desteklerini her zaman hissettiğim annem Nazire TAŞ ve babam Levent TAŞ'a en içten teşekkürlerimi bildiririm.

Üretilen güneş pillerinin karakterizasyonu için destek veren Doç.Dr.Cem TOZLU ve Prof.Dr. Şule Ertan ELA hocalarıma teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisansa başladığım sıralarda Bursa Teknik Üniversitesi dersliklerinde tanıştığım ve tanıdığım günden bu yana varlığını, desteğini daima hissettiğim, güzel olan herşeyi daha güzel kılan, zor olan herşeyi varlığıyla kolaylaştıran Kimya Mühendisi Müge MARAŞ'a teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez çalışması TÜBİTAK tarafından desteklenen 113M950 numaralı projenin bir parçasıdır. Destekleri için TÜBİTAK'a teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez çalışması Bursa Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından 2015-02-004 proje numarası ile desteklenmiştir.

Nisan, 2018

Mahmut TAŞ

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER.....	v
KISALTMALAR.....	viii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	ix
ŞEKİL LİSTESİ.....	x
ÖZET.....	xii
SUMMARY.....	xiii
1. GİRİŞ.....	1
1.1 Fotovoltaik Etkinin Keşfi ve Gelişimi.....	1
1.2 İnorganik Güneş Pilleri.....	3
1.2.1 Kristal silisyum güneş pilleri.....	3
1.2.2 İnce Film güneş pilleri.....	3
1.2.3 Boya duyarlı güneş pilleri.....	4
1.2.4 Perovskite Güneş Pilleri.....	5
1.3 Organik Güneş Pilleri.....	5
1.3.1 Organik güneş pillerinin çalışma prensibi.....	5
1.3.2 Organik güneş pili yapıları.....	6
1.3.2.1 Tek katmanlı pil yapısı.....	6
1.3.2.2 İki katmanlı organik güneş pilleri.....	7
1.3.2.3 Karışımli güneş pili yapısı.....	7
1.3.2.4 Çok eklemli (Tandem) güneş pili yapısı.....	8
1.4 Organik Güneş Pili Yapısında Kullanılan Elektrotlar.....	8
1.4.1 Transparan metal oksitler.....	9
1.4.2 İletken polimerler.....	9
1.4.3 İnce metal filmler.....	10
1.4.4 Nanoteller.....	11
1.4.5 Karbon esaslı nanomalzemeler.....	12
2. LİTERATÜR ÖZETİ.....	13
2.1 Grafen Üretim Yöntemleri.....	13
2.1.1 Mekanik ayırma.....	13
2.1.2 Kimyasal buhar biriktirme yöntemi.....	14
2.1.3 Grafen oksitin indirgenmesi.....	15
2.1.3.1 Termal indirgeme yöntemi.....	16
2.1.3.2 Mikrodalga ve ışık ile indirgeme.....	18
2.1.3.3 Kimyasal indirgeme yöntemleri.....	18
2.1.3.4 Çok adımlı indirgeme.....	23
2.1.4 Epitaksiyel Büyütme.....	24
2.1.5 Diğer Yöntemler.....	25
2.1.5.1 Karbon nanotüplerin eksenel açılması.....	25
2.1.5.2 Ark-deşarj (Arc-discharge) Metodu.....	25
2.2 Grafenin Organik Güneş Pili Elektrot Yapılarında Kullanımı.....	25

3. MALZEME VE YÖNTEM.....	31
3.1 Malzeme	31
3.2 Yöntem	31
3.2.1 Grafen oksit üretimi	31
3.2.2 Dönel kaplama yöntemi ile ince filmlerin üretimi	32
3.2.3 Döndürme hızının üretilen filmlerin optik ve elektriksel özelliklerine etkisinin araştırılması	33
3.2.4 Çok adımlı indirgeme işleminin uygulanması	33
3.2.5 Kimyasal indirgeme adımıyla çözelti konsantrasyonunun üretilen ince film direncine etkisinin araştırılması.....	34
3.2.6 İndirgeme işlemi sırasında yapılan ara ısıtmanın ince film direncine etkisinin araştırılması	35
3.2.7 Hibrit elektrotların üretimi	36
3.2.8 Organik güneş hücrelerinin üretimi	37
3.3 Karakterizasyon Yöntemleri	39
3.3.1 Optik özelliklerin karakterizasyonu	39
3.3.2 FT-IR analizleri	39
3.3.3 Raman analizleri	39
3.3.4 Elektriksel analizler.....	40
3.3.5 Morfolojik analizler	40
3.3.6 Güneş pili karakterizasyonu	40
4. BULGULAR ve TARTIŞMA.....	41
4.1 Üretilen Grafen Oksit ve İndirgenmiş Grafen Oksitin Karakterizasyon Sonuçları.....	41
4.2 Döndürme Hızının Optik ve Elektriksel Özellikler Üzerine Etkisi.....	43
4.3 Askorbik Asit Konsantrasyonunun İnce Film Direnci Üzerine Etkisi ve Hidrazin Hidrat ile Kıyaslanması	45
4.4 İndirgenme Aşamalarının Optik, Elektriksel ve Elementel Özelliklere Etkisi....	46
4.5 Uygulanan Ara Isıtmanın İnce Film Direnci Üzerine Etkisi.....	48
4.6 Üretilen Hibrit Elektrotların Morfolojik, Optik ve Elektriksel Özellikleri	49
4.6 Güneş Pili Yapılarının Karakterizasyon Sonuçları	54
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	56

KISALTMALAR

OPV	: Organik fotovoltaik
GO	: Grafen oksit
RGO	: İndirgenmiş grafen oksit
ITO	: İndium katkılı kalay oksit
PEDOT:PSS	: Poly(3,4-etilendioksitiofen)-poly(stirensülfonat)
P3HT	: Poly(3-hekziltiofen-2,5-diol)
PCBM	: [6,6]-fenil C ₆₁ bütrik asit metil ester
AgNW	: Gümüş nanotel
FT-IR	: Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
AFM	: Atomik kuvvet mikroskobu
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
DSSC	: Boya ile duyarlandırılmış güneş pili

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2. 1 : Farklı sülfür içeren bileşikler ile yapılan indirgeme reaksiyonu sonrası elde edilen elementel kompozisyonlar (W. F. Chen et al., 2010).	22
Çizelge 3. 1 : Ara ısıtmanın etkisinin anlaşılması için hazırlanan deney seti.....	35
Çizelge 3. 2 : Üretilen hibrit elektrotlar tasarımları.....	36
Çizelge 4. 1 : Farklı kaplama hızlarında elde edilen direnç değerleri	45
Çizelge 4. 2 : Grafen esaslı elektrotlarından üretilen organik güneş pillerine ait sonuçlar.	55

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1 : Güneş pili çeşitlerinin yıllara göre ulaşılan verimlilik değerleri	2
Şekil 1.2 : Güneş hücrelerinden üretilen elektrik miktarları ve öngörüler	2
Şekil 1.3 : Tek kristal silikon güneş pillerinin şematik görüntüsü	3
Şekil 1.4 : İnce film güneş pili şematik yapısı ve çalışma prensibi	4
Şekil 1.5 : DSSC yapısı şematik gösterimi	5
Şekil 1.6 : Perovskite güneş pili yapısının şematik gösterimi	5
Şekil 1.7 : Organik güneş pili yapısının şematik gösterimi ve çalışma prensibi	6
Şekil 1.8 : Tek katmanlı organik güneş pili yapısının şematik gösterimi	7
Şekil 1.9 : İki katmanlı organik güneş pili yapısının şematik gösterimi	7
Şekil 1.10 : Karışımli organik güneş pili yapısının şematik görünümü ve çalışma prensibi	8
Şekil 1.11 : Tandem güneş pili yapısının şematik görünümü ve aktif tabakaların absorpsiyon spektrumları	8
Şekil 1.12 : Cam üzerine kaplanmış ITO malzemesinin görünümü	9
Şekil 1.13 : Bazı iletken polimerlerin kimyasal yapıları	10
Şekil 1.14 : Gümüş nanotellerin SEM altındaki görüntüsü	11
Şekil 1.15 : Karbon esaslı nanomalzemelerin temsili görüntüleri	12
Şekil 2.1: Viculis ve arkadaşlarının nanoscroll üretim prosesi	13
Şekil 2.2 : CVD yöntemi ile grafen tabakalarının üretimi	14
Şekil 2.3 : Grafen oksit ve grafenin yapısal görüntüleri	15
Şekil 2.4 : Farklı sıcaklıklarda yapılan indirgeme işlemine karşın grafen film iletkenliğinin değişimi	17
Şekil 2.5 : Hidrazinin hidroksil(a) ve epoksil(c) gruplarını indirgeme mekanizmaları	20
Şekil 2.6 : Epitaksiyel grafen büyütme yöntemi	24
Şekil 2.7 : Üretilen film kalınlıkları ile ışık geçirgenliği değişimi	26
Şekil 2.8 : Grafenin nikel üzerine üretilmesi ve PMMA yardımıyla istenen yüzeye aktarılması	28
Şekil 2.9 : Üretilen güneş pilinin şematik görünümü	29
Şekil 2.10 : (a) Oluşturulan güneş pilinin şematik görünümü (b) Oluşturulan güneş pilinin TEM görüntüsü	29
Şekil 2.11 : Farklı hızlarda üretilen CNT/CCG filmlerin optik ve iletkenlik özellikleri	30
Şekil 3.1 : Grafen oksit üretim prosesi	32
Şekil 3.2 : Çözeltinin altlık üzerine yayılması (a), altlığın belli hızlarda döndürülerek merkezkaç kuvvetlerinin oluşturulması (b), fazla çözeltinin uzaklaşarak film yapısının oluşması (c), ısı işlem ile çözücünün uzaklaştırılması (d)	33
Şekil 3.3 : Örnek bir hibrit elektrot üretim prosesi	36
Şekil 3.4 : Elektrot ve PEDOT:PSS tabakalarının silinmesi	37
Şekil 3.5 : Üretilen güneş pili yapısının temsili görünümü	38
Şekil 3.6 : Optik özelliklerin karakterizasyonunda kullanılan UV-Vis cihazı	39
Şekil 3.7 : Üretilen yapı ve alınan kontakların temsili görünümü	40

Şekil 4.1: Üretilen grafen oksitin FT-IR spektrumu	41
Şekil 4.2: Üretilen grafen oksite ait SEM görüntüsü.....	42
Şekil 4.3 : Grafit, grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksitin Raman spektrumları..	43
Şekil 4.4: Farklı kaplama hızlarında üretilen indirgenmiş grafen oksit filmlerin geçirgenlik spektrumları	43
Şekil 4.5: Üretilen numunelerin yansıtma ve absorbands sonuçları.....	44
Şekil 4.6 : Hidrazin ve askorbik asit konsantrasyonunun ince film direncine etkisi.	46
Şekil 4.7 : İndirgeme adımlarının ince filmin geçirgenlik özelliğine etkisi	47
Şekil 4.8 : İndirgeme adımlarının ince filmin yansıtma ve absorbands değerleri üzerine etkisi	47
Şekil 4.9 : İndirgeme adımlarının fonksiyonel grupların varlığı üzerine etkisi.....	48
Şekil 4.10 : Ara ısıtma ile elde edilen direnç değerleri	49
Şekil 4.11 : Hibrit elektrotların yüzey direnci ölçüm sonuçları	50
Şekil 4.12 : (a) Grafen, (a) gümüş nanotel (c) grafen/PEDOT:PSS, (d) grafen/gümüş nanotel, (e) grafen/gümüş nanote/PEDOT:PSS ve (f) grafen/PEDOT:PSS/gümüş nanotel yapılarına ait SEM görüntüleri.	51
Şekil 4.13 : Hibrit elektrotların ışık geçirgenliği spektrumu	52
Şekil 4.14 : Hibrit elektrotların absorbands (a) ve yansıtma (b) spektrumları	53
Şekil 4.15: PEDOT:PSS (a) gümüş nanotel (b) grafen (c) grafen ve gümüş nanotel (d) grafen gümüş nanotel ve PEDOT:PSS (e) ve grafen ve PEDOT:PSS (f) elektrotlara ait AFM sonuçları	54

POLİMER ESASLI GÜNEŞ PİLİ UYGULAMALARI İÇİN GRAFEN İÇEREN NANOKOMPOZİT ELEKTROTLARIN GELİŞTİRİLMESİ

ÖZET

Bu tez çalışmasında, son yıllarda bütün mühendislik disiplinleri tarafından dikkatleri kendine çeken grafen nanomalzemesi, gümüş nanotel ve PEDOT:PSS ile birlikte kullanılarak polimer esaslı organik güneş pilleri için hibrit elektrot yapıları üretilmiştir.

Çalışma kapsamında grafen oksit geliştirilmiş Hummers metodu ile grafit hammaddesinden yola çıkılarak üretilmiş ve üretilen grafen oksitin karakterizasyonu FT-IR, Raman spektrometresi ve SEM yardımıyla gerçekleştirilmiştir. Daha sonra bu nanomalzeme dönel kaplama yöntemi ile ince film haline getirilmiş ve indirgeme işlemi için, askorbik asit ve termal tavlama adımlarından oluşan yeni bir yöntem geliştirilmiştir. Üretilen indirgenmiş grafen elektrotların direnç değerlerine etki eden askorbik asit konsantrasyonu ve ara ısıtma, ayrı deney setleri olarak çalışılmış ve ara ısıtmanın direnç değerini %10 iyileştirdiği, askorbik asit konsantrasyonunun 400 millimolardan sonra direnç değerine kayda değer etki etmediği belirlenmiştir. Direnç değerlerini iyileştirmek amacıyla hibrit yapılar tasarlanmış ve 7 farklı tasarım ile örnekler üretilmiştir.

Üretilen hibrit elektrotların, elektrot için en önemli özellikler olan optik ve elektriksel özellikler başta olmak üzere, bazı özellikleri karakterize edilmiştir. Sonuçlar gümüş nanotel ve PEDOT:PSS içeren elektrot tasarımlarının iyi sonuçlar verdiğini ve en iyi elektriksel sonucun 0,2 k Ω ile indirgenmiş grafen oksit/gümüş nanotel/PEDOT:PSS yapısı ile elde edildiğini göstermiştir. En iyi optik geçirgenlik sonucunun ise %92 geçirgenlik değeri ile tek başına gümüş nanotelden üretilen elektrot yapısından elde edildiği görülmüştür.

Üretilen bütün elektrot yapıları, standart polimer esaslı güneş pili olarak denenmiş ve sonuçlar değerlendirilerek tartışılmıştır.

Anahtar kelimeler: Organik fotovoltaik, grafen, nanokompozit elektrot, Gümüş nanotel, PEDOT:PSS

DEVELOPMENT OF NANOCOMPOSITE ELECTRODES CONTAINING GRAPHENES FOR POLYMER BASED SOLARCELL APPLICATIONS

SUMMARY

In this thesis, graphene nanomaterials, which have attracted attention by all engineering disciplines, was used with silver nanowires and PEDOT:PSS to produce hybrid electrode for polymer-based organic solar cell structures.

Within the scope of the study, graphene oxide was produced by improved Hummers' method from graphite raw material and the produced graphene oxide characterization was performed by FT-IR, Raman and SEM. Then, this nanomaterial was converted into a thin film by the spin coating method and a new method for reduction was developed, which consists of ascorbic acid and thermal annealing steps. The ascorbic acid concentration and pre-heating, which affect the resistance values of the graphene electrodes, were studied as separate test sets and it was determined that the pre-heating improved the resistance value by 10%, and the ascorbic acid concentration had no significant effect on the resistance value over 400 millimolar. Hybrid structures were designed to improve resistance values and samples were produced with 7 different designs.

The hybrids electrodes were characterized by certain characteristics, especially the optical and electrical properties, which are the most important properties for the OPV electrodes. The results show that electrode designs with silver nanowires and PEDOT: PSS gives better results and that the best electrical result is obtained with a reduced graphene oxide/silver nanowire/PEDOT:PSS structure with 0.2 k Ω . The best optical transparency result was obtained as a 92% transmittance value of the electrode structure produced from silver nanowires alone.

All electrode structures produced were tested as standard polymer based solar cells and the results were evaluated and discussed.

Keywords: Organic solar cells, graphene, nanocomposite electrodes, silver nanowires, PEDOT:PSS

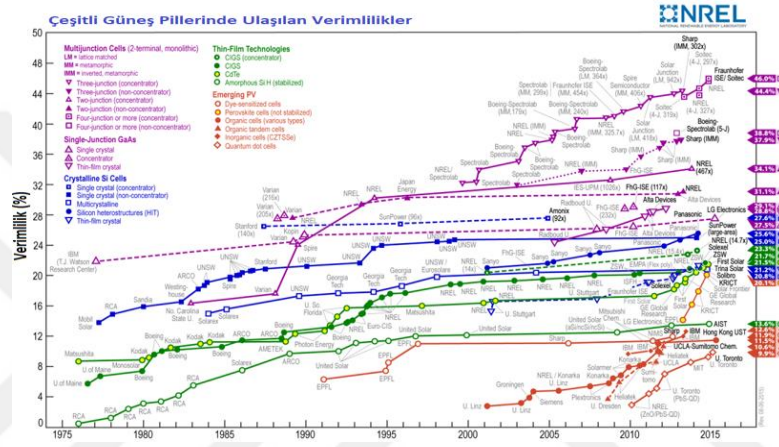
1. GİRİŞ

Dünyada artan enerji ihtiyacı ve kısıtlı fosil kaynaklar araştırmacıları yenilenebilir enerji kaynaklarına yöneltmiş ve son dönemde bu konuda ciddi bir atılım gerçekleştirilmiştir. Özellikle gelişmiş ülkeler, rüzgar ve güneş enerjisi için yüksek miktarda yatırımlar gerçekleştirmiştir. Fotovoltaik enerji, çevreye zarar vermeyen, atık üretmeyen, üretim ve bakım dışında sürekli hammadde gibi maliyetleri olmayan enerji çeşididir. Fotovoltaik enerji sistemleri aynı zamanda istenilen yere kurulabilir, taşınmaları yer değiştirmeleri mümkündür bu şekilde tüketiciye yakın kurularak dağıtım iletim gibi maliyetlerden de tasarruf edilmiş olunur. Ayrıca, organik güneş pili teknolojisinde hücreler esnektir ve istenen yüzeylere uygulanabilir. Bu avantajlar fotovoltaik enerjiyi öne çıkarmaktadır. Artan dünya nüfusu ve buna paralel olarak artan enerji ihtiyacını karşılamak için kullanılan petrol, doğalgaz, kömür ve benzeri kaynaklar çevreye ve doğaya çok daha fazla zarar vermektedir.

1.1 Fotovoltaik Etkinin Keşfi ve Gelişimi

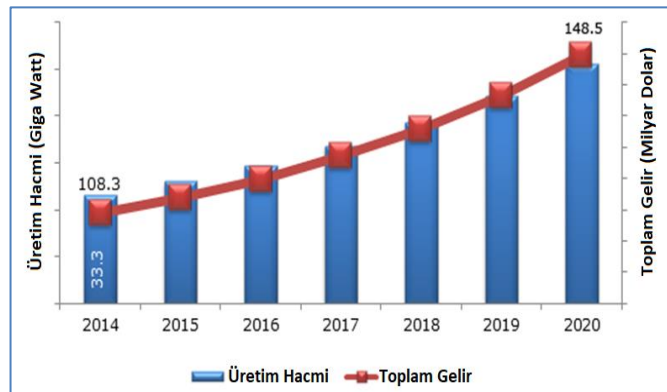
Fotovoltaik etkinin keşfi genel olarak Becquerel'in 1839 yılında gerçekleştirdiği çalışmaya dayandırılmaktadır (Goetzberger, Luther, & Willeke, 2002). Bu çalışmada Becquerel platin elektrotları gümüş bromid ve gümüş klorid ile kaplamış ve elde ettiği yapıda fotoakım gözlemlemiştir. Daha sonra 1873 yılında Smith tarafından gerçekleştirilen çalışmada selenyum üzerine çalışılmış ve ilk fotoiletkenlik bu çalışma ile rapor edilmiştir (Spanggaard & Krebs, 2004). Fotoiletkenlik gözlenen ilk organik bileşik ise antrasendir ve 1906 yılında Pochettino tarafından rapor edilmiştir. 1950'lerin sonu ve 1960'ların başlarında organik bileşiklerin fotoakseptör olarak görüntüleme sisteminde kullanılabilirliği fark edilmiştir. Ticarileşebilme potansiyeli, bu konu üzerine yapılan araştırmaların da artmasına neden olmuştur (Spanggaard & Krebs, 2004). 1960'lı yılların başında metilen mavisi gibi bir çok yaygın boyanın da yarıiletken özellik sergilediği tespit edilmiştir. Daha sonraları bu boyalar fotovoltaik etki gösteren ilk organik bileşikler olarak tanınacaktır. Fotovoltaik etkiye ayrıca, keroten, klorofil gibi bir çok biyolojik molekülde de rastlanmıştır Goetzberger,

Luther, & Willeke, 2002). On yıllardır gerçekleşen geliştirmelere ve iyileştirmelere rağmen organik fotovoltaiıklar halen inorganik fotovoltaiıklar kadar, yeterince ticarileşmemiştir. İlk inorganik fotovoltaiik 1954 yılında Bell'in laboratuvarlarında üretilmiş ve %6 verimliliğe sahipti. O günden bu yana gerçekleşen çalışmalarla bu verimlilik değerleri %24'ün üzerine çıkmıştır. Organik fotovoltaiıklarda ise 2016 yılında Alman menşeli Heliatek firması tarafından %13,2 verime ulaşılmıştır (Heliatek, 2017). Bir çok güneş pili çeşidinde 2017 itibarı ile ulaşılan verimlilik değerleri Şekil 1.1'de verilmiştir. Organik güneş pillerinin son 15 yılda 4 kattan fazla veriminde artış olduğu görülmektedir.



Şekil 1.1.: Güneş pili çeşitlerinin yıllara göre ulaşılan verimlilik değerleri (NREL, 2017)

Yükselen verimlilik değerleri ve düşen üretim maliyetleri nedeniyle dünya fotovoltaiik pazarı son 20 yıldır hızla yükselmektedir. Şekil 1.2' de 2014-2016 yılları arasındaki fotovoltaiik üretimi ve 2020 yılına kadar gerçekleşmesi beklenen öngörüler verilmiştir. 2016 yılında yaklaşık 110 gigawatt üretim sağlanırken bunun 5 yıl içerisinde %20 artarak 148,5 gigawatt değerine ulaşması beklenmektedir.

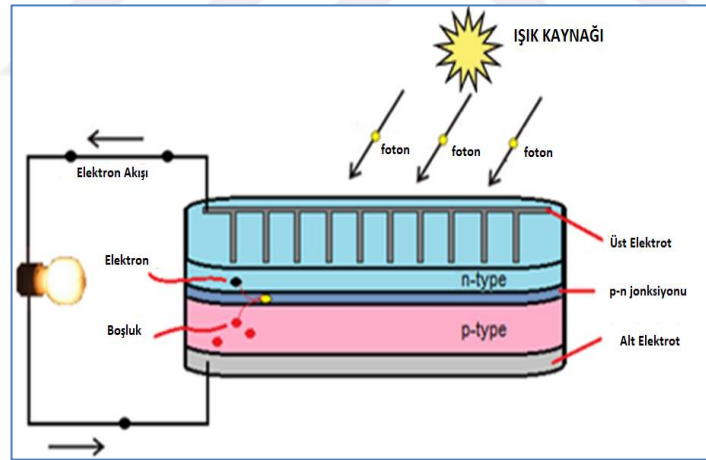


Şekil 1.2 : Güneş hücrelerinden üretilen elektrik miktarları ve öngörüler (Store, 2016)

1.2 İnorganik Güneş Pilleri

1.2.1 Kristal silisyum güneş pilleri

Kristal silisyum güneş pilleri ilk jenerasyon güneş pilleri olarak tanınırlar da günümüzde halen kristal silikon güneş pilleri yaygın olarak fotovoltaik uygulamalar için kullanılmaktadır. Yeryüzünde en fazla bulunan minerallerden biri olan silisyum oksitinin karbon ile reaksiyonu sonucu oluşan saf silikon tabakaları güneş hücreleri için %25,6 verimlilik sağlayabilirler (Y. Lee, Park, Balaji, Lee, & Dao, 2015). Üretilen silikon daha sonra p-tipi (pozitif) ve n-tipi (negatif) silikona dönüştürülür, bu amaçla yapılan işlemlere katkılama denmektedir. Bir güneş hücresinde hem p-tipi hemde n-tipi silikon bulunur. Foton bu tabakaya ulaştığında yarıiletkenin valans bandındaki elektron enerji kazanır ve iletkenlik bandına geçer ve bir akım oluşturur. Kristal silisyum güneş pillerinde tek kristal silisyum kullanılabileceği gibi maliyetlerin daha da düşürülmesi amacıyla polikristalin silisyum da kullanılabilmektedir. Şekil 1.3 kristalin silikon güneş pillerinin şematik görünümünü ve çalışma prensibini içermektedir.

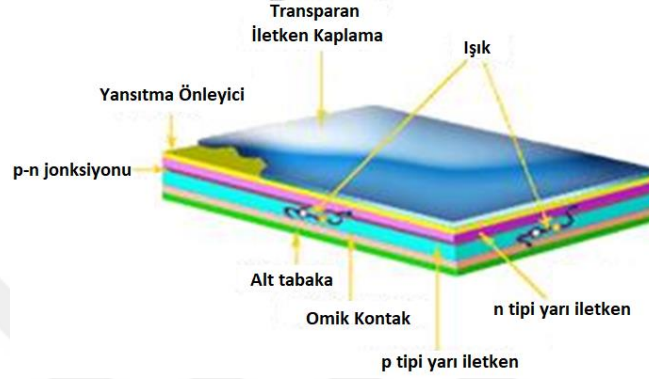


Şekil 1.3 : Tek kristal silikon güneş pillerinin şematik görüntüsü ve çalışma prensibi

1.2.2 İnce film güneş pilleri

Güneş pili hücrelerinde kullanılan yarı iletkenler oldukça maliyetli ve zahmetli bir üretim sürecine sahiptirler. Bu nedenle kullanılan malzeme miktarının ve işçiliğin minimize edilmesi için ince film yapıları güneş pilleri ortaya atılmış ve ilgi çekici bulunmuştur. Temel olarak cam, plastik yada metal gibi yüzeylere yarı iletkenlerin biriktirilmesi metoduyla üretilir (T. D. Lee & Ebong, 2017). Kadmiyum tellür,

kadmiyum sülfür, bakır indiyum selenür gibi çeşitleri mevcuttur. İnce film güneş pilleri verimlilik olarak kritical silisyum güneş pillerinden düşük olsa da ucuz ve kolay üretilebilir olmaları bu konuda yapılan araştırmaların devam etmesini sağlamaktadır. Şekil 1.4 ince film güneş pillerinin şematik görünümünü ve çalışma prensibini içermektedir. Bu tip güneş pilleri ile günümüzde ulaşılabilen en yüksek verim %18,3 olarak saptanmıştır(NREL, 2017).

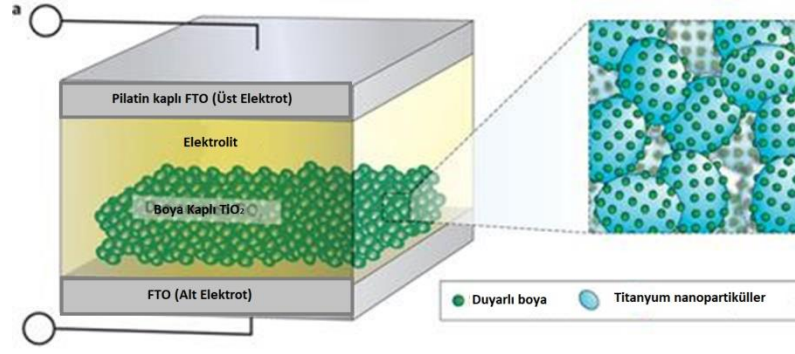


Şekil 1.4 : İnce film güneş pili şematik yapısı ve çalışma prensibi (Askari Mohammad Bagher, 2015)

1.2.3 Boya duyarlı güneş pilleri

Boya duyarlı güneş pilleri 3. Nesil güneş pillerindendir ve fotoaktivitesi yüksek boyalar yardımıyla çalışırlar. Fotoelektrokimyasal güneş pilleri olarak da tanınan bu piller, yapılarında gözenekli nano Titanyum dioksit kaplı iletken bir cam elektrot, buradaki titanyum dioksite bağlanmış boya molekülleri, indirgeme-yükseltgeme işini yapacak olan elektrolit ve ikincil elektrot bulundurlar (Jena et al., 2012). Bu yapıda boya molekülleri ışığı absorbe eder ve uyarılarak titanyumdioksite elektron gönderirler. Bu elektron titanyum dioksit nanokristal yapısında hareket edip dış devreye ulaşır. Bu durumda boya molekülü elektron kaybeder. Elektrolit boya molekülünü doğal haline çevirmek için elektron verir ve böylece kendisi pozitif yüklenir. Bu şekilde elektron karşı elektrota geçer ve akım oluşur. Bu çalışma prensibi ile günümüzde %11,4 verimliliğe ulaşılmıştır.

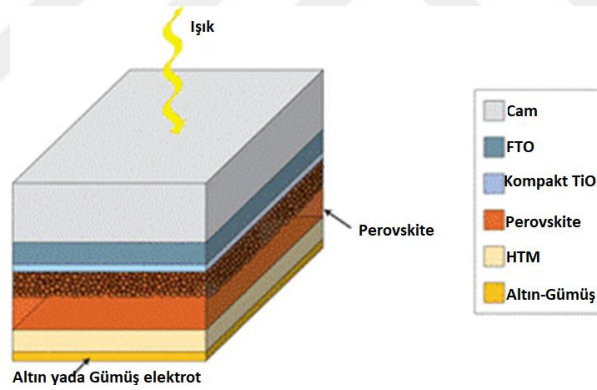
Çalışma prensibi incelendiğinde boya duyarlı güneş pilinde net yükün her zaman sıfır olduğu ve kimyasal olarak bir değişim meydana gelmediği görülmektedir. Boya duyarlı güneş pilinin şematik yapısı Şekil 1.5’de verilmiştir.



Şekil 1.5 : DSSC yapısı şematik gösterimi (Askari Mohammad Bagher, 2015)

1.2.4 Perovskite güneş pilleri

Perovskite güneş pilleri son bir kaç yıldaki gelişimleriyle %16,2 verimliliğe ulaşmış ve bu nedenle dikkat çekmektedirler (Green et al., 2017). Çok düşük maliyetlerine karşılık stabilitelerinin ve verimliliklerin yüksek olması perovskite güneş pillerine olan ilgiyi artırmaktadır (Yao, Ding, Zhang, & Zhao, 2015). Yapılarında aktif tabaka olarak ABX (A ve B: metalik katyonlar, X: Oksijen) şeklinde organometalik halidler bulunduran bu güneş pillerinin şematik görünümü Şekil 1.6'de verilmiştir.



Şekil 1.6 : Perovskite güneş pili yapısının şematik gösterimi (Askari Mohammad Bagher, 2015)

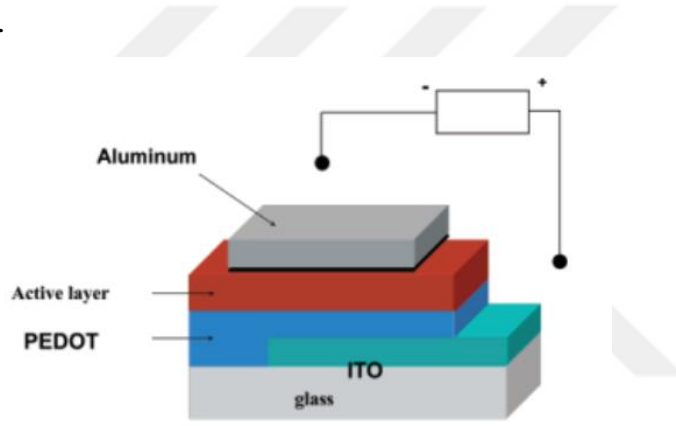
1.3 Organik Güneş Pilleri

1.3.1 Organik güneş pillerinin çalışma prensibi

Organik güneş pillerinin çalışma prensibi karmaşık bir mekanizmaya sahiptir. İlk olarak organik güneş piline gelen ışığın soğurulması gerçekleşmektedir. Gelen ışık soğurulduğunda uyarılmış olan elektron en yüksek dolu moleküler orbitalden (HOMO) en düşük boş moleküler orbitale (LUMO) geçer ve elektron-boşluk çiftleri (eksitonlar) oluşur. Ayrıştırıcı tabakaya difüze olan eksitonlar daha sonra boşluk ve

elektron olarak ayrılırlar ve boşluklar anota, elektronlar ise katoda yönelerek akım oluştururlar (Chamberlain, 1983).

Güneş pili verimi yükseltmek için bahsedilen her adımın optimizasyonu gerçekleştirilmelidir. Bunlardan ilki fotonların soğurulma verimliliğidir. Bu verimliliği etkileyen ve kısıtlayan en önemli değişken ise yarıiletkenlerin bant aralığının çok yüksek olmasıdır. Verimi etkileyen diğer bir parametre ise eksitonların tamamının veya büyük çoğunluğunun difüzyon bölgesine ulaşmasıdır. Bunu yüksek oranda sağlanabilmesi için film kalınlıklarının optimize edilmesi gerekir. Difüzyon bölgesine ulaşan eksitonların yüksek oranda serbest elektron ve boşluklar olarak ayrıştırılması ve daha sonra anot ve katoda ulaşması beklenir (Parida, Iniyar, & Goic, 2011). Şekil 1.7’de organik güneş pillerinin çalışma prensibini özetleyen bir görsel paylaşılmıştır.



Şekil 1.7 : Organik güneş pili yapısının şematik gösterimi ve çalışma prensibi(Güneş, 2007)

1.3.2 Organik güneş pili yapıları

Organik güneş pili yapıları temel olarak elektrotlar arasında yerleştirilen aktif tabakanın durumuna ve formuna göre isimlendirilirler. Aradaki aktif tabaka tek bir tabakadan oluşabileceği gibi iki katmandan veya donör ve akseptörün karışım halinde uygulanması gibi şekillerde de olabilir.

1.3.2.1 Tek katmanlı pil yapısı

Bu yapıda iş fonksiyonu farklı iki elektrot arasında kaplanmış yarı iletken bir polimer bulunmaktadır. Yarıiletkenin görevi eksitonları ayrıştırmaktır. Bu ayrıştırmayı gerçekleştirmenin en iyi yolu elektrik alandan faydalanmak olsa da yarı iletkenlerde oluşturulan eksitonların bağlanma enerjisi çok yüksek olduğundan bu işlem çok düşük verimliliklerde gerçekleşmektedir. Bunun dışında tek katmanlı pil yapısında

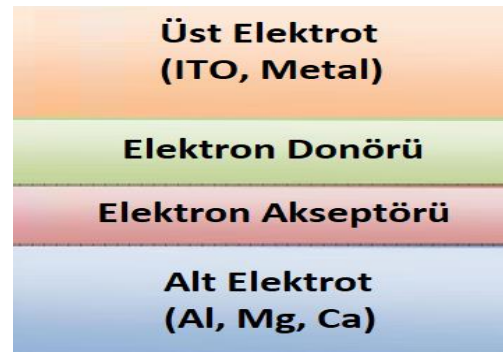
kısıtlı bölgede fotoakım üretildiğinden verim kısıtlıdır (Parida et al., 2011). Şekil 1.8’de tek katmanlı organik güneş pili yapısının şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 1.8 : Tek katmanlı organik güneş pili yapısının şematik gösterimi (Güneş, 2007)

1.3.2.2 İki katmanlı organik güneş pilleri

Bu yapıda elektrotlar arasına donör ve akseptör katmanları üst üste yerleştirilirler. Bu iki yüzey arasındaki elektron-boşluk transferleri akımı oluşturmaktadır. İki katmanlı güneş pili yapısı Şekil 1.9’da verilmiştir. Burada en büyük problem eksiton difüzyonunun en fazla 10 nm mesafeye sahip olmasıdır (Tamai, Ohkita, Benten, & Ito, 2015). Eksitonun ayrışması için arayüzeye ulaşması gerektiği düşünüldüğünde eksitonların büyük bir oranı yük transferi sağlayamazlar (Tamai et al., 2015).

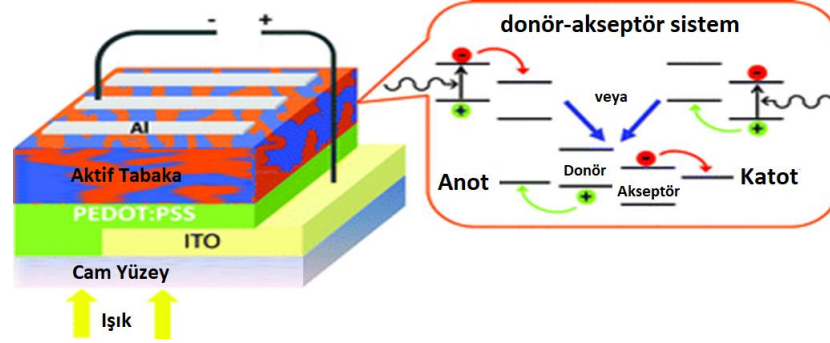


Şekil 1.9 : İki katmanlı organik güneş pili yapısının şematik gösterimi (BrightHub, 2017)

1.3.2.3 Karışımli güneş pili yapısı

Bu güneş pili yapısında donör ve akseptör malzemeler karışım olarak hazırlanır ve elektrotların arasına yerleştirilir (Ganesamoorthy, Sathiyar, & Sakthivel, 2017). Şu an için organik güneş pilleri içerisinde en yüksek verim %13,2 olarak bu güneş

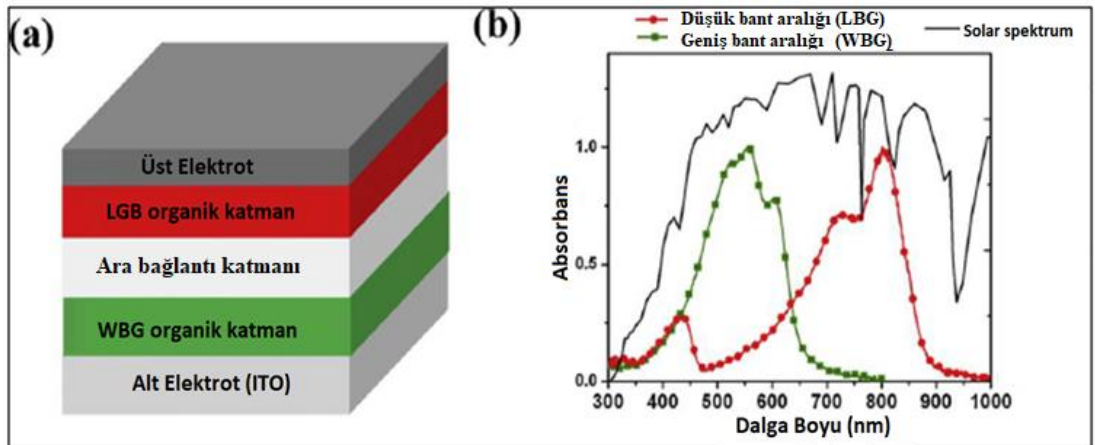
tipinde sağlanmaktadır (Heliatek, 2017). En büyük avantajı ise eksitonlarının ulaşabilecekleri arayüzeylerin çok daha fazla olması bu sayede yük transferlerinin daha fazla gerçekleştirilmesi olduğu düşünülmektedir (Tamai et al., 2015). Karışıklı güneş pili yapısı şekil 1.8’de verilmiştir.



Şekil 1.10 : Karışıklı organik güneş pili yapısının şematik görünümü ve çalışma prensibi (Borchert, 2010)

1.3.2.4 Çok eklemli (Tandem) güneş pili yapısı

Bu güneş pili yapısı her katmanı ışık spektrumunun farklı dalga boylarına duyarlı olan birden fazla aktif tabaka içeren güneş pilleri üretmektir (Ameri, Dennler, Lungenschmied, & Brabec, 2009). Bu sayede güneşten alınan fotonların daha fazla bölümü eksiton üretimi için kullanılabilir. Katmanlar organik olabileceği gibi inorganik veya ikisini de içeren güneş pilleri üretilebilir (Ameri, Li, & Brabec, 2013). Güneş ışığı spektrumuna karşılık iki farklı aktif tabakanın absorpsiyonlarına ait çizgi grafiklerini ve tandem güneş pili yapısının şematik görünümünü veren şekil 1.11’de verilmiştir.

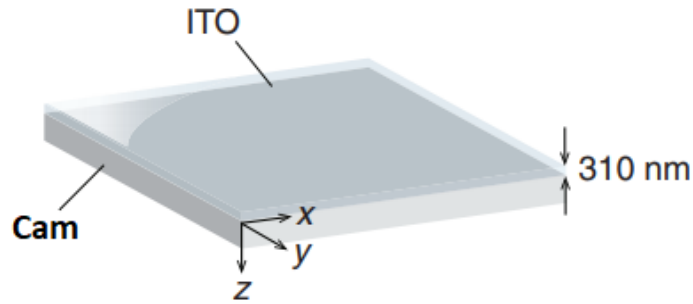


Şekil 1.11 : Tandem güneş pili yapısının şematik görünümü ve aktif tabakaların absorpsiyonlarının spektrumları (Ragoussi & Torres, 2015)

1.4 Organik Güneş Pili Yapısında Kullanılan Elektrotlar

1.4.1 Transparan metal oksitler

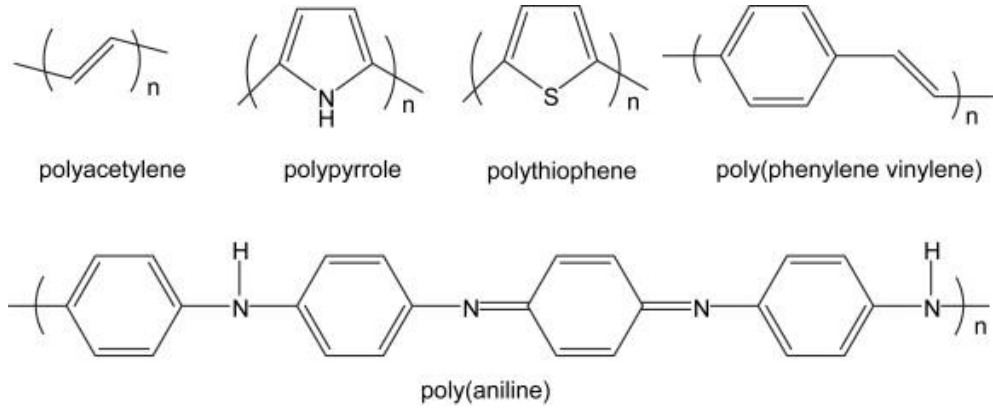
Organik güneş pili yapılarında en fazla kullanılan metal oksitler indiyum kalay oksit (ITO) florin doplanmış kalay oksit (FTO) ve alüminyum doplanmış çinko oksit (AZO) olarak sıralanabilirler. Bu yapıların iletkenlikleri ortalama 100-200 $\mu\Omega$.cm'dir. Bu değerlerin gümüş için 1,59 $\mu\Omega$.cm ve altın için 22 $\mu\Omega$.cm olduğu düşünüldüğünde transparan metal oksitlerin gümüş ve altın ile kıyaslanabilir olduğu görülmektedir. Bunun dışında ışık geçirgenliği değerleri de görünür ve NIR bölgede %85-95 aralığındadır. Organik güneş pillerinde önemli bir husus olan pürüzlülük değerleri incelendiğinde ITO'nun oldukça avantajlı olduğu söylenebilir. Yang ve arkadaşları yaptıkları çalışmada 150 nm inceliğinde bir ITO filmin pürüzlülük değerini 2,6 nm olarak belirlemişlerdir. Fakat ITO sözü geçen diğer metal oksitlere göre çok daha pahalıdır ve üretimi oldukça zahmetlidir. Bu dezavantajların yanında esnek güneş pili yapısı üretmek için de ITO elektrotlar uygun değildir (Bedeloğlu, 2010) çünkü oldukça kırılmalıdır (Song et al., 2013) Bu nedenlerden dolayı esnek güneş pili üretiminde ITO kullanımı sınırlıdır. Cam üzerine kaplanmış ITO filmin görüntüsü şekil 1.10'da verilmiştir.



Şekil 1.12 : Cam üzerine kaplanmış ITO malzemesinin görünümü (Alam, De Leon, & Boyd, 2016)

1.4.2 İletken polimerler

Diğer bir çok polimerin aksine, iletken polimerler elektrik akımını iletebilen özel molekül yapılarına sahip polimerlerdir. Sentetik metaller olarak da tanınan bu polimerler metallerin iletkenlik özelliklerine ve polimerlerin kolay işlenebilirliklerine sahip polimerler olarak tanınmaktadır. Bu polimerlerin iletkenlikler moleküler yapılarındaki konjuge pi bağlarından gelmektedir (Balint, Cassidy, & Cartmell, 2014). Şekil 1.11'de bazı çok kullanılan iletken polimerlere ait moleküler yapıların şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 1.13 : Bazı iletken polimerlerin kimyasal yapıları (Peng, Zhang, Soeller, & Travas-Sejdic, 2009)

Organik güneş pili yapılarında elektrot olarak en fazla kullanılan iletken polimer poly 3,4-ethylenedioxythiophene:polystyrene sulfonate (PEDOT:PSS) olarak karşımıza çıkmaktadır. Yüksek iletkenlik, esneklik özelliği ve transparan yapılar üretilebilmesi bu tercihin öne çıkmasındaki en büyük sebeplerdir. Aynı zamanda dimetil sülfoksit ile doplanarak PEDOT:PSS'in iletkenlik değerleri artırılabilir. Bütün bu avantajlara rağmen kullanımının kısıtlı kalmasının sebebi ise dış etkenlere karşı dirençli olmaması (ısı ve nemden kolay etkilenmesi) ve stabilitesinin düşük olması gösterilebilir (Parida et al., 2011).

1.4.3 İnce metal filmler

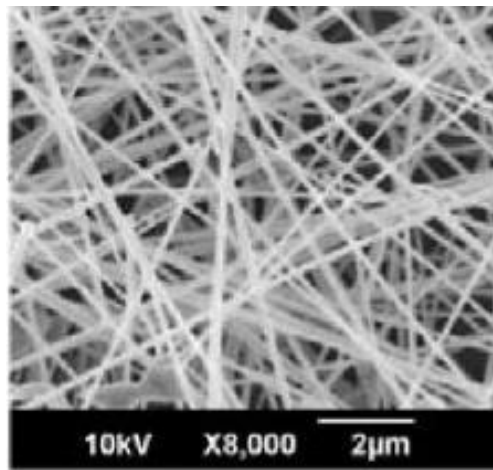
Metaller güneş pilleri için önemli olan UV ve IR bölgede absorbe edici veya yansıtıcı karakter sergilerler. Buna karşın nanometrik kalınlıklara sahip ince filmler belirli oranlarda geçirgenlik gösterebilirler (Bedeloğlu, 2010; K. S. Lee et al., 2013). Metal filmlerin sahip olduğu yüksek iletkenlik, geçirgenlik özelliği ile birleştiğinde ideal elektrot yapıları oluşturulabilir. Gümüş ve alüminyum organik güneş pillerinde elektrot olarak kullanılan ve en çok tercih edilen metallerdir. Absorbans için tek katmanlı metal elektrot yeterli değerleri sağlasa da reflektans değerleri hala beklenenin üzerindedir ve bu nedenle son yıllarda reflektansı sıfıra yaklaştırmak için OMO (oksit/metal/oksit) ve DMD (dielektrik/metal/dielektrik) gibi çok katmanlı farklı yaklaşımları da gerçekleştirilmektedir (K. S. Lee et al., 2013). İnce metal elektrotlar ITO'ya (Barry P. Rand, 2014) kıyasla çok daha iyi mekanik özelliklere ve esnekliğe sahiptir. Bu nedenlerle öne çıksa da üretimi yüksek teknolojiye ihtiyaç duyan ve pahalı yöntemlerle gerçekleştirilebildikleri için kullanımları sınırlıdır.

Temel olarak termal buharlaştırma, büyütme, elektron demeti buharlaştırma gibi yöntemler kullanılarak ince metal filmler üretilmektedir.

1.4.4 Nanoteller

Gümüş nanoteller çözülden basit yöntemlerle üretilmeleri, yüksek iletkenlikleri, esnek olmaları gibi özellikleri sayesinde organik güneş pilleri için ITO ile rekabet edebilecek optik özellikleri ile öne çıkan elektrot materyalleridir (Song et al., 2013). Gümüş nanotellerin elektrot olarak kullanımında iki husus dezavantaj olarak çıkmaktadır. Bunlardan ilki gümüşün kolay oksitlenebilen ve oksitlendiğinde iletkenliğini yüksek oranda kaybedebilen bir metal olmasıdır. Bu dezavantajı ortadan kaldırmak için üretilen güneş pilleri kapsüllenebilirler. İkinci ve kritik dezavantaj ise gümüş nanotellerden üretilen elektrot yapılarının pürüzlülüğünün yüksek olmasıdır. Gümüş nanotellerden elektrot üretilirken nanoteller, yüzey üzerine rastgele dağıtılırlar. Bu sırada bazı noktalarda iki yada daha fazla nanotelin üstüste gelmesi iletken bir iskelet için gerekli fakat aynı zamanda düzensizliği de azaltıcı bir durumdur (Ellmer, 2012).

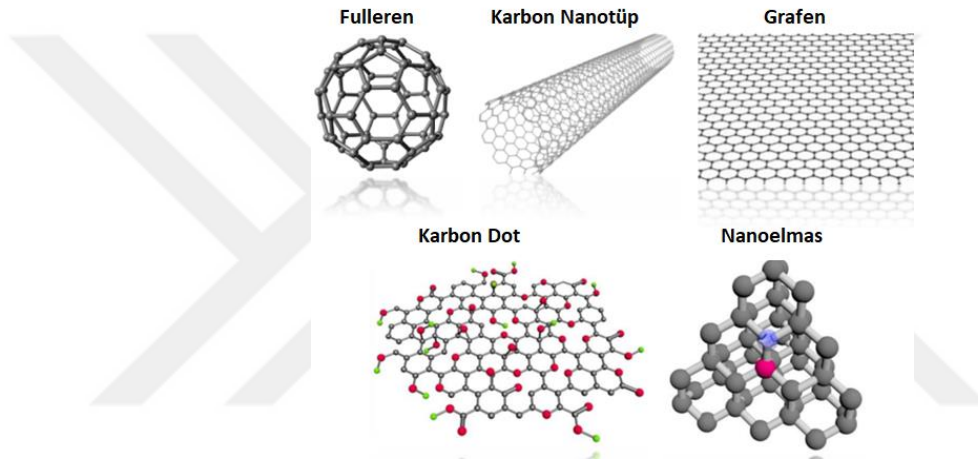
Gümüş nanoteller kullanılarak elektrot üretmek için dönele kaplama, daldırma, çözelti kaplama (doktor blade), damlatma, spreyleme gibi basit, ucuz ve çözelti esaslı yöntemler kullanılabilir (Song et al., 2013). Bu yöntemler ile üretilen elektrodun optik ve elektriksel özellikleri kontrol altında tutulabilir. Gümüş nanotel ile üretilmiş bir elektroda ait SEM görüntüsü Şekil 1.12’de verilmiştir.



Şekil 1.14 : Gümüş nanotellerin SEM altındaki görüntüsü (Liu & Yu, 2011)

1.4.5 Karbon esaslı nanomalzemeler

Bahsedilen malzemelerin dışında özellikle son dönemde karbon esaslı nanomalzemeler de sahip oldukları üstün özellikler ile organik güneş pili yapılarında elektrot olarak kullanılmaktadırlar (Song et al., 2013). Karbon nanotüpler ve grafen bu nanomateryallerin öne çıkanlarıdır. Grafen özellikle Geim ve Novosolev'un aldıkları nobel ödülünden sonra öne çıkan ve hemen her sektörden araştırmalara konu olan 2 boyutlu karbon allotropudur. Karbon nanotüpler ise son 25 yıldır en fazla çalışılan nanomalzemeler arasındadır ve grafen nanomateryalinin silindirik forma getirilmiş ve tek boyutlu olarak kabul edilen formu olarak tanımlanabilir. Bu nanomalzemelere ait şematik görünüm Şekil 1.13 verilmiştir.



Şekil 1.15 : Karbon esaslı nanomalzemelerin temsili görünümleri (Hong, Diao, Antaris, & Dai, 2015)

Karbon nanotüpler ile elde edilen elektrot yapılarının geçirgenliğinin düşük ve pürüzlülüğünün fazla olması kullanımını kısıtlamaktadır. Bunun dışında karbon nanotüplerin yüksek miktarlarda ve saflıkta üretilmesi oldukça zahmetli ve maliyetlidir. Diğer bir yandan grafen üretim yöntemi çeşitliliği açısından büyük bir avantaja sahiptir. Mekanik eksfoliasyon, kimyasal oksidasyon, kimyasal buhar biriktirme yöntemleri grafenin üretimi için ortaya çıkan yöntemlerden yalnızca birkaç tanesidir (Allen, Tung, & Kaner, 2010). Üretim yöntemine göre üretilen grafenin kalitesi değişmekte ve ulaşılabilecek direnç ve geçirgenlik değerleri oldukça farklılık gösterebilmektedir. Karbon nanotüp elektrotlar ile kıyaslandığında daha yüksek geçirgenliğe ve çok daha düşük direnç değerlerine ulaşılabilmektedir. Ayrıca grafenin kuantum boşluğu etkisi gibi kendine has özellikleri de elektrot uygulamaları için dikkat çekmektedir (Allen et al., 2010).

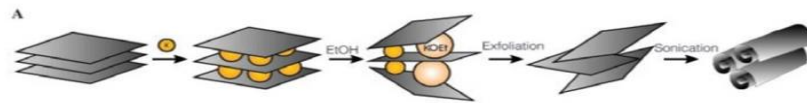
2. LİTERATÜR ÖZETİ

2.1 Grafen Üretim Yöntemleri

Grafen bir çok farklı üretim yöntemiyle elde edilebilmektedir (Park & Ruoff, 2009). Bunların öne çıkanları mikromekaniksel olarak grafitin tabakalarının ayrılması (Eksfoliasyon) (Novoselov et al., 2004), kimyasal buhar biriktirme yöntemi (Reina et al., 2009), grafen oksitin indirgenmesi (Park & Ruoff, 2009) ve epitaksiyel büyütme (Kosynkin et al., 2009) olarak sıralanabilir. Bu çalışmada üretim yöntemleri eksfoliasyon, kimyasal buhar biriktirme, grafen oksitin indirgenmesi, epitaksiyel büyüme ve diğer yöntemler olarak 5 başlıkta incelenecektir.

2.1.1 Mekanik ayırma

Grafit, grafen tabakalarının paketlenmiş şekilde Van der Waals bağları ile birbirine bağlanmış olarak birarada bulunduğu halidir (Bianco et al., 2013). Bu nedenle yüksek saflıkta grafit kullanılarak aradaki zayıf bağların kırılmasıyla grafit hammaddesinden, grafen, elde edilebilmektedir (Choi, Lahiri, Seelaboyina, & Kang, 2010). Bu zayıf bağların kırılması için mekanik veya kimyasal enerjiler kullanılabilir. Bu konuda ki ilk çalışma 2003 yılında Viculis ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir. Viculis ve arkadaşları grafit ve potasyumu belli bir stoikiyometrik oranda karıştırarak inert atmosferde 200 derece sıcaklıkta işleme tabi tutmuş ve potasyum atomlarının grafen tabakalar arasında bulunduğu KC8 malzemesini sentezlemişlerdir. Sentezlenen bu malzeme daha sonra etanol içerisinde alındığında potasyum ile etanol arasında gerçekleşen reaksiyon sonucunda grafen tabakalarının birbirinden ayrıldığı gözlenmiştir. Kullanılan üretim prosesinin şematik görünümü Şekil 2.1'de verilmiştir. Viculis ve arkadaşları grafen tabakalarını elde ettikten sonra sonikasyon işlemi gerçekleştirerek nanoroller üretmişlerdir (Viculis, Kaner, 2003).

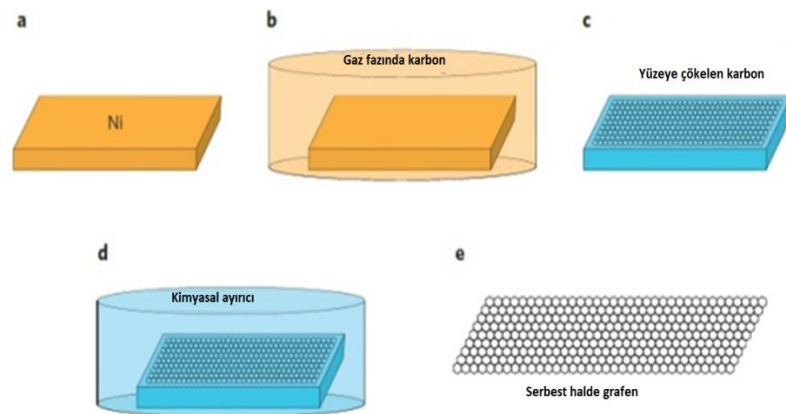


Şekil 2. 1 : Viculis ve arkadaşlarının nanoscroll üretim prosesi (Viculis et al., 2003)

2004 yılında Novoselev ve arkadaşları yüksek oryantasyon pirolitik grafit ve yapışkan bant kullanarak, grafitin bant arasında bloklara ayrılması, ve ayrılan bu blokların tekrar tekrar aynı işlemde geçirilmesi ile birkaç atom inceliğinde grafen üretmeyi başarmışlardır (Novoselov et al., 2004). Bu yöntem ile geniş yüzey alanına sahip ve oldukça kaliteli bir kaç atom inceliğinde grafen tabakaları üretmek mümkün olmaktadır fakat yöntem büyük miktarlarda üretim gerçekleştirmeye imkan vermemektedir (Obraztsov, 2009; Zhu, Murali, Cai, et al., 2010). Bunun dışında yapısal bozukluk oranı diğer yöntemlere göre daha az olmasına rağmen, üretilen tabakanın genişliği ve inceliği kontrol altında kabul edilememektedir (Mattevi, Kim, & Chhowalla, 2011).

2.1.2 Kimyasal buhar biriktirme yöntemi

Grafen üretimi için bir çok yaklaşım bulunmakta olsa da ucuz, verimli, oldukça kaliteli ve tekrarlanabilir bir üretim metodu olarak kimyasal buhar biriktirme metodu (CVD) kabul görmektedir (Mattevi et al., 2011). Grafen oksit üretimi ve indirgenmesi metoduyla elde edilen grafen katmanların kusurlar içerdiği bilinmektedir. Bu yöntem aşağıdan-yukarıya üretim yöntemi olup kusursuz grafen katmanları üretmek için uygundur. Fakat üretim için gerekli cihaz ve ekipmanlar diğer yöntemlere göre maliyetlidir. Grafen tabakaları CVD tekniği ile ilk olarak nikel üzerine biriktirilmiştir (Mattevi et al., 2011). Günümüzde bu yöntemde biriktirme işlemi nikel (Kim et al., 2009), paladyum, (Kwon et al., 2009) iridyum (Coraux, N'Diaye, Busse, & Michely, 2008) ve bakır gibi geçiş metalleri üzerine gerçekleştirilmektedir. Yöntem temel olarak, Şekil 2.2 de gösterildiği gibi, geçiş metalleri üzerine buhar fazında ki karbon atomlarının biriktirilmesi ve ardından ayırıcı bir ajan ile yüzeyden alınması esasına dayanır (Obraztsov, 2009).

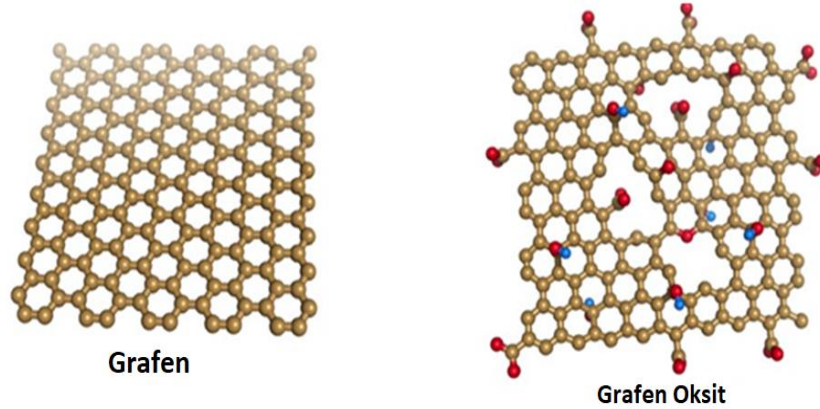


Şekil 2.2 : CVD yöntemi ile grafen tabakalarının üretimi (Obraztsov, 2009)

Karbon kaynağı olarak düşük molekül ağırlığa sahip hidrokarbonlar (metan gibi) kullanılabilir (De Arco, Zhang, Kumar, & Zhou, 2009). Kullanılacak olan biriktirme yüzeyi epitaksiyel olarak grafene uyumlu olmalıdır. Bu şekilde epitaksiyel büyüme sağlanır (De Arco et al., 2009).

2.1.3 Grafen oksitin indirgenmesi

Grafen oksit, grafit tabakalarının oksitlenerek birbirinden ayrılmış tek katmanlı halidir (Bianco et al., 2013). Grafen oksit C:O oranı 3 den düşük ve tipik olarak 2 ye yakın olacak şekilde fonksiyonel gruplar içerir (Bianco et al., 2013). Grafenin yüksek miktarlarda üretimi için ön plana çıkan yöntemlerden bir tanesi, grafitten kimyasal prosesler ile üretilen grafen oksitin çeşitli metodlar kullanılarak indirgenmesidir (Eda, Fanchini, & Chhowalla, 2008). Bu yöntemin iki temel avantajı ön plana çıkmaktadır; ucuz grafit hammadresi kullanılarak verimli üretimin sağlanması ve üretilen grafitin hidrofilik olması nedeniyle stabil çözeltiler hazırlanabilmesi (Pei & Cheng, 2012). Grafen ve grafen oksite ait temsili görüntüler Şekil 2.3’de verilmiştir.



Şekil 2.3 : Grafen oksit ve grafenin yapısal görüntüleri (Radic et al., 2013)

1859 yılında İngiliz bilim insanı Brodie'nin grafit tozuna derişik nitrik asit ve potasyum klorat ilave ederek gerçekleştirdiği deney sonucunda grafitin toplam ağırlığının arttığını tespit etmiştir. Bu artışın nedeninin grafitin kimyasal yapısında meydana gelen değişikliklerden dolayı olduğunu belirleyip elde ettiği malzemeyi karakterize ettiğinde, başlangıçta %96 karbon içeren grafitin deney sonunda yeni kompozisyonun yaklaşık %38'inin oksijen, %2 kadar hidrojen ve kalan %60'ının karbon olduğunu tespit etmiş ve sonuç olarak grafitin oksitlenebilir olduğu anlaşılmıştır (Brodie, 1859).

Brodie'nin grafitin oksitlenebilirliğini keşfinden 40 sene sonra Staudenmaier bu deneyi geliştirmek istemiştir. Bu amaçla Brodie'den farklı olarak nitrik asit ve potasyum klorat karışımını reaksiyonun adımları sırasında kademeli olarak ekleyerek deneyi tamamlamıştır (Staudenmaier L., 1898). Bunun dışında Brodie'den farklı olarak derişik sülfirik asit (H_2SO_4) de eklemiş ve karışımın asitliğini artırmıştır. Sonuç olarak Staudenmaier Brodie'nin elde ettiği sonuca yakın sonuçlar elde etmiş fakat reaksiyonu tek bir reaktör içinde gerçekleştirerek daha pratik bir yol geliştirmiştir (Dreyer, Park, Bielawski, & Ruoff, 2010; Staudenmaier L., 1898).

Staudenmaier'in deneyinden yaklaşık 60 yıl sonra Hummers ve Offeman grafitin oksitlenmesi için farklı bir alternatif ortaya koydular. Bu metod ile oksitlenme potasyum permanganat ($KMnO_4$) ve H_2SO_4 ile sağlanıyordu. Elde edilen grafitin, Brodie ve Staudenmaier'in deneyleri ile ulaşılabilen seviyelerde oksitlendiği görüldü. 2013 yılında bu yöntemde kullanılan derişik sülfirik asit yerine sülfirik asit/fosforik asit karışımının daha çevreci olacağı iddiasını ortaya atan Chen ve arkadaşları geliştirilmiş Hummers metodunu ortaya çıkardılar (J. Chen, Yao, Li, & Shi, 2013; Dreyer et al., 2010).

Bu üç oksitleme yöntemi zaman içerisinde bazı değişikliklere uğrasalarda kabul görerek kalıcı hale gelmişlerdir (Dreyer et al., 2010). Bu üç deney, aynı zamanda oksidasyon seviyesinin yalnızca kullanılan oksidanta değil, reaksiyon şartları ve kullanılan grafit kaynağına bağlı olarak varyasyon gösterdiğini de ortaya koymuştur (Dreyer et al., 2010).

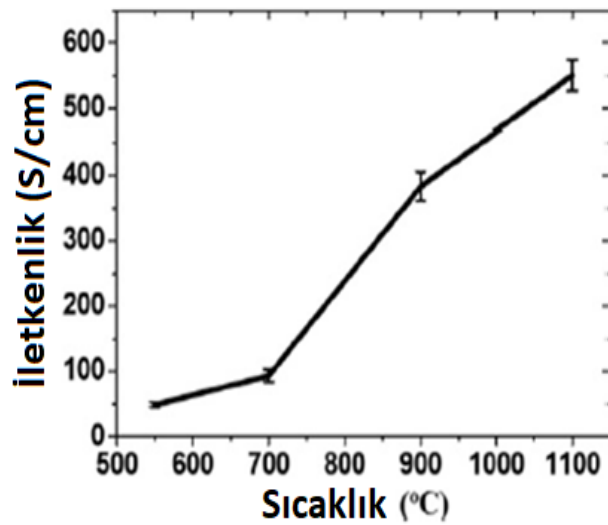
Grafen oksitin indirgenmesi işlemi, oksijen ihtiva eden grupların dekompozisyonu ile grafen oksitin sadece karbon içeren forma dönüştürülmesi olarak tanımlanabilir. Grafen oksit termal tavlama yöntemiyle indirgeme (Xie, Sha, Ma, & Han, 2013), kimyasal indirgeme (Chua & Pumera, 2014), çok adımlı indirgeme (Eda, Fanchini, et al., 2008) ve mikrodalga ve ışık etkisi ile indirgeme yöntemleri kullanılarak indirgenebilir.

2.1.3.1 Termal indirgeme yöntemi

Grafen oksitin indirgenmesi sadece yüksek ısı uygulanarak sağlanabilir, buna termal tavlama yöntemi denir (Pei & Cheng, 2012). Grafenin ilk araştırma aşamalarında ani ısıtma ($2000\text{ }^\circ\text{C} >$) yöntemi grafit oksitin eksfoliasyonu için bir yöntem olarak kullanılmıştır. Aniden ısıtılan grafit oksit tabakaları arasında ortaya çıkan CO ve

CO₂ gazlarının yarattığı basınç eksfoliasyonu sağlamaktaydı. Bu yöntemde eksfolie edilen katmanlar doğrudan grafen olarak tanımlanabilir bunun nedeni ani ısıtma işlemi oksijen içeren grupların dekompozisyonunu sağlayıp gaz fazında grafen oksit tabakasından uzaklaşmasını sağlandığı için bir indirgeme işleminin de söz konusu olmasıdır. Bu metod hem eksfoliasyon hem indirgeme sağladığı için avantajlı bir yöntem gibi görülmekte üretim miktarlarının düşüklüğü ve yüksek sıcaklık sırasında grafen tabakalarının bir miktar bozulabilmesi nedeniyle tercih edilen bir yöntem olarak kabul edilmemektedir (Pei & Cheng, 2012) (Schniepp et al., 2006).

Grafen oksite zarar vermeden katmanlarına ayırmanın alternatif yolu sıvı fazla eksfoliasyon olarak bilinmektedir. Bu şekilde grafen katmanları zarar görmeden katmanlarına ayrılabilir (Zhao, Pei, Ren, Gao, & Cheng, 2010). İndirgeme işlemi film veya toz gibi bir formda termal tavlama işlemi ile yapılabilir. Bu metodda sıcaklık seviyesi çok önemli rol oynamaktadır. 500°C sıcaklıkta yapılan indirgeme işleminde C:O oranı yaklaşık 7 iken sıcaklık 750°C'ye çıkarıldığında C:O oranının 13 olduğu gözlemlenmiştir (Pei & Cheng, 2012). Wang ve arkadaşları yapmış oldukları boyaya duyarlı güneş pilleri ile ilgili çalışmada farklı sıcaklıklarda yapılan indirgeme işlemlerinin elektriksel özelliklerde oluşturduğu farklılıkları tartışmışlardır (X. Wang, Zhi, & Mullen, 2008). Şekil 2.4'de görüldüğü gibi çalışma neticesinde 550 °C de yapılan indirgeme işleminden 50 S/cm iletkenlik alırken, 700 ve 1100°C'lerde sırasıyla 100 ve 150 S/cm iletkenlik elde etmişlerdir.



Şekil 2. 4 : Farklı sıcaklıklarda yapılan indirgeme işlemine karşın grafen film iletkenliğinin değişimi (X. Wang, Zhi, & Mullen, 2008)

Başka bir çalışmada ark-discharge metodunu kullanan Wu ve arkadaşları 15-18 C:O oranı ile yaklaşık 2000 S/cm iletkenlik elde etmişlerdir (Pan, Zhang, Li, & Wu, 2010). Bu çalışmalarda tavlama sıcaklığı yanında, tavlama atmosferinin de önem arz ettiği görülmüştür. Bu nedenle indirgeme işlemi inert ortamda veya vakumlu ortamda yapılmaktadır. 2008 yılında Bereccil ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada vakum ortamının grafen oksitin indirgenmesi için anahtar rol oynadığı ve aynı etkinin inert ortamda da sağlandığı görülmüştür (Becerril et al., 2008). Bunun dışında H₂ gibi indirgeyici özelliğe sahip gaz ortamında tavlamanın yapılması, tavlama için gerekli sıcaklığı düşürmektedir.

Görüldüğü gibi termal tavlama yöntemi grafen oksitin indirgenmesi için etkili bir yöntemdir. Fakat bu yöntemin dezavantajları da öne çıkmaktadır. İlk olarak yüksek sıcaklığa çıkmanın gerektirdiği enerji sarfiyatı ve üretim maliyetine etkisinden söz edilebilir. İkinci olarak daha önce bahsedildiği gibi yüksek sıcaklığa çıkmak grafen oksit tabakasına zarar verebilen bir durumdur.

2.1.3.2 Mikrodalga ve ışık ile indirgeme

Termal tavlama yöntemine alternatif olarak, indirgenme işleminin ışık etkisi (Cote, Cruz-Silva, & Huang, 2009) ve mikrodalga (Zhu, Murali, Stoller, et al., 2010) yardımıyla yapılması da mümkündür. Mikrodalga yardımıyla indirgeme işleminin en önemli avantajlarından biri ısınma etkisinin son derece uniform ve hızlı gerçekleşmesidir. Oda koşullarında 1 dakika gibi kısa bir sürede mikrodalga fırın yardımıyla indirgeme gerçekleştirilmektedir (Zhu, Murali, Stoller, et al., 2010).

Işık yardımıyla grafen oksitin indirgenmesi için fotoğraf makinelerinin sahip olduğu xenon flaşlar kullanılabilir. 1 cm den daha kısa mesafeden tetiklenen flaş indirgeme etkisi göstermektedir (Cote et al., 2009). Bu iki yöntemin dezavantajı ise kısıtlı malzeme ile çalışılması ve indirgeme işleminin diğer yöntemlere göre daha verimsiz gelişmesidir.

2.1.3.3 Kimyasal indirgeme yöntemleri

Grafen oksitin grafene indirgenmesi görsel olarak renkte kahverengiden siyaha bir değişim göstermekte ve oksijen içeren grupların uzaklaşmasıyla birlikte aglomerasyona neden olmaktadır. Diğer bir deyişle çözelti rengindeki değişim,

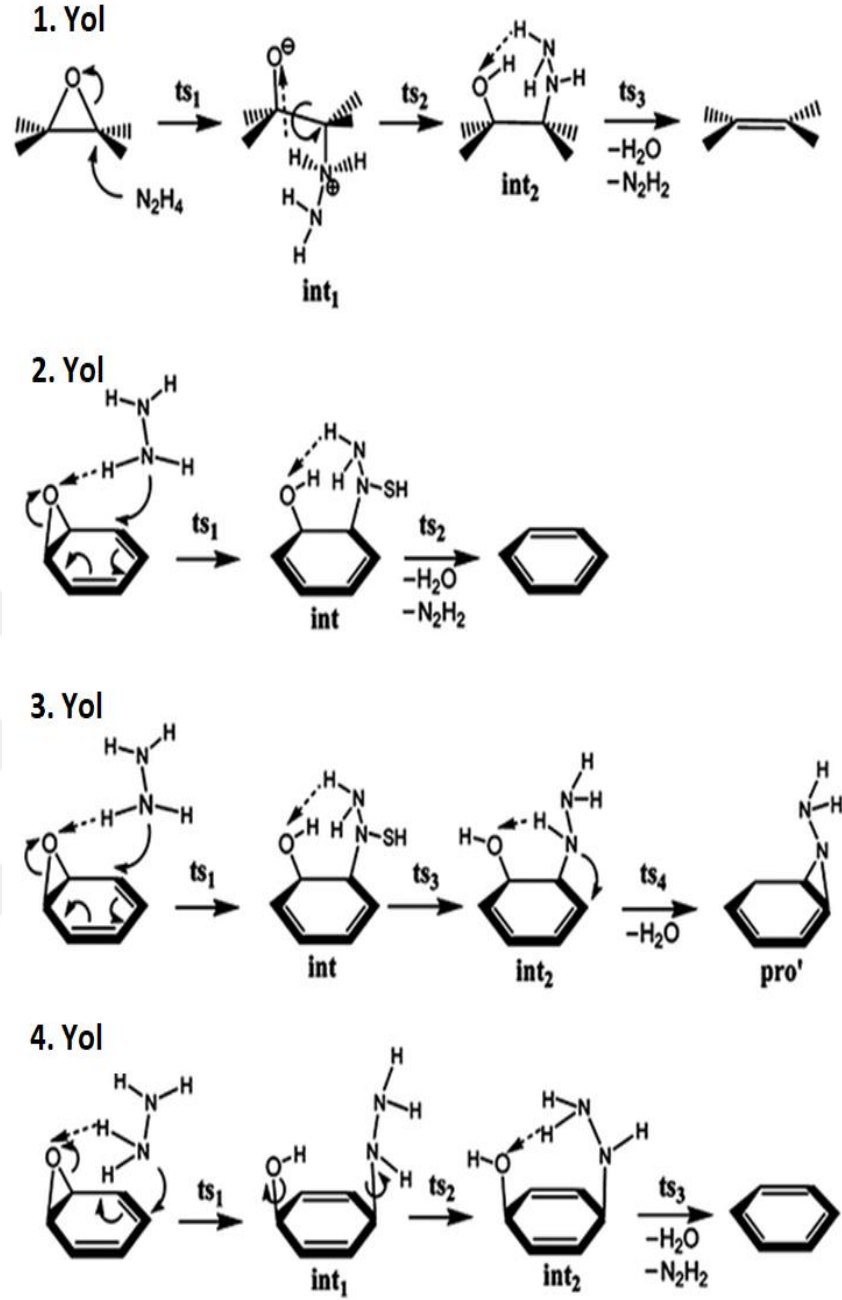
oksijen oranının azalması ve iletkenliğin artması indirgeme işleminin ne ölçüde yapıldığına dair birer göstergedir (Chua & Pumera, 2014).

Kimyasal yöntemlerle grafen oksitin indirgenmesi konusunda bir çok metod ve bu metodlara bağlı bir çok indirgeyici ajan kullanılmaktadır. Bunlardan en fazla kullanılanları; hidrazinler (Park et al., 2011), borhidridler (Chua & Pumera, 2013), aliminyumhidridler (Ambrosi, Chua, Bonanni, & Pumera, 2012), sülfür içeren indirgeyici ajanlar (W. F. Chen, Yan, & Bangal, 2010), ve askorbik asit gibi (Fernandez-Merino et al., 2010) daha çevreci yaklaşımlar olarak özetlenebilir (Chua & Pumera, 2014).

Hidrazinler

Ruoff ve arkadaşları 2007 yılında yaptıkları çalışmada hidrazin hidrat kullanarak grafen oksit indirgeyerek hidrazin kullanımına öncü olmuşlardır. Bu deney sonucunda Ruoff ve arkadaşları 10,3 C:O oranı ve 2420 S/cm^{-1} iletkenlik elde etmişlerdir (Stankovich et al., 2007). Grafen üzerinde düşük miktarda oksijen gözlenirken, bir miktar azot kalıntısı da tabakada farkedilmiştir. Lerf-Klinowski modeline göre grafen oksit tabakaları çoğunlukla hidroksil ve epoksil grupları içermektedir. Bu nedenle Ruoff ve arkadaşları çalışmalarında bu grupların indirgenmesi üzerine yoğunlaşmışlardır. Ruoff ve arkadaşlarının kullandığı yöntemde epoksil ve hidroksil gruplarının indirgenme mekanizmaları Şekil 2.5’de verilmiştir (Stankovich et al., 2007).

Ruoff ve arkadaşları bu deneyi suyun içerisinde gerçekleştirmişler ve 100 mg grafen oksit için 1,00 ml hidrazin kullanmışlardır. Fakat oluşan çözeltide stabilite gözlenmemiş çünkü oksijen atomları içeren fonksiyonel grupların indirgeme işlemi ile uzaklaşması grafen katmanının yüksek oranda hidrofobik olmasını sağlamıştır. Bu nedenle çözeltide aglomerasyon gözlenmiştir. Stabil bir çözelti hazırlamak amacıyla Park ve arkadaşları (Park et al., 2009) 1:1 oranında DMF:H₂O karışımı içerisinde hidrazin kullanarak deneyi gerçekleştirmiş ve koloidal bir süspansiyon oluşturmuşlardır. Bunun dışında aglomerasyonu engellemek ve iyi disperse olmuş çözeltiler oluşturmak amacıyla aseton, THF, toluen gibi solventler kullanılmış ve iyi sonuçlar elde edilmiştir (Chua & Pumera, 2014).



Şekil 2. 5 : Hidrazinin epoksil gruplarını indirgeme mekanizmaları (Kuila, Mishra, Khanra, Kim, & Lee, 2013)

İndirgeme işleminden alınan bütün bu olumlu sonuçlara rağmen hidrazin hidratın insan sağlığına ve çevreye bilinen ciddi olumsuz etkileri olması, bu kimyasalın ileride ticarileşmesi açısından problemler oluşturacağını göstermektedir.

Borhidridler

Sodyum borhidrid sulu ortamlarda ve alkollerde rahatça çözünebilir bilinen en yaygın indirgeyici ajanlardan biridir (Chua & Pumera, 2014). Borhidridlerin grafen oksit indirgenmesinde kullanımına ilk örnek 2008 yılında Kamat ve arkadaşları

tarafından altın nanopartiküllerin grafen/oktadesilamin üzerine fiziksel adsorbsiyonunu sağlamak amacıyla gerçekleştirilmiştir (Muszynski, Seger, & Kamat, 2008). Aynı zamanlarda Si ve arkadaşları sülfone edilmiş grafen elde etmek için gerçekleştikleri 3 adımlı sentezin ilk adımı olarak sodyum borhidrid ile indirgeme reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Bu üretilen sülfone edilmiş grafen aynı zamanda sulu çözeltiler içerisinde çok iyi disperse olma özelliğine sahiptir (Si & Samulski, 2008). Bunu takiben Lee ve arkadaşları sodyum borhidrid konsantrasyonunun üretilen grafenin elektriksel özelliklerini inceledikleri bir çalışma gerçekleştirmişlerdir (Shin et al., 2009). Çalışmada bir grafen şeridi 150 Mm sodyumborhidrid çözeltisine daldırılmış ve C:O oranı 8,6 olmasına rağmen elde edilen malzemenin 15 S^{-1} iletkenliği olduğu görülmüştür. İletkenliğin hidrazin indirgemesi ile elde edilen grafenden daha yüksek olmasının sebebi, yapıda heteroatomların olmamasından kaynaklandığı düşünülmektedir (Shin et al., 2009). 2013 yılında Pham ve arkadaşları grafen oksitin indirgenmesi amacıyla amonya boranı organik solventler içerisinde kullanmışlardır. Amony boran sodyumborhidride benzer reaktif özelliklere sahip bir indirgeyici ajandır. Yapılan çalışmada indirgeme işlemi organik solventlerde daha düşük C:O oranı sağlarken, üretilen grafenin spesifik kapasitansı 100-130 F^{-1} aralığında olduğu görülmüştür. Bu yöntemde etkin indirgemeler elde edilse de kullanılan bileşikler oldukça pahalıdır.

Alüminyum hidridler

Lityum alüminyum hidrid, sentetik kimyada ki bilinen en güçlü indirgeyicilerden biridir. Bu malzemenin indirgeme kapasitesinin borhidridler ve hidrazinlerden daha güçlü olduğu bilinmektedir. 2002 yılında Ambrosi ve arkadaşları (Ambrosi et al., 2012) tarafından, Staudenmaier metodu ile üretilen grafen oksitin lityum alüminyum hidrid kullanılarak yapılan indirgeme reaksiyonlarında en yüksek C:O oranına sahip (12) grafen elde edilmiştir. Deney 50 mg grafen oksitin 30 ml THF içerisine disperse edilip sonike edildikten sonra 190 ml lityum alüminyum hidrür eklenmesiyle gerçekleştirilmiştir. Elde edilen C:O oranına bakıldığında avantajlı gibi görülmüş, alüminyum hidridler kullanılarak üretilen grafenlerin direnç değerleri 5.9 olarak ölçülmüştür, bu değer borhidridlerle gerçekleştirilen indirgeme sonucunda elde edilen grafen filmlere göre daha yüksek bir direnç değeridir. Bunun dışında, elde edilen çözeltinin stabil bir dispersiyon olmadığı da görülmüştür (Ambrosi et al., 2012).

Sülfür içeren bileşikler

Sülfür içeren bileşikler grafen oksitin indirgenmesi için alternatif olarak ortaya çıkmışlardır. 2010 yılında Chen ve arkadaşları yapmış oldukları bir çalışmada (W. F. Chen et al., 2010) sodyum bisülfat, sodyum sülfid, sodyum tiosülfat, sodyum sülfid nonahidrat, tionil klorid ve kükürt dioksit kullanarak grafen oksitin indirgeme reaksiyonlarını gerçekleştirmişlerdir. Elde edilen sonuçlar çizelge 2.1’de verilmiştir.

Çizelge 2. 1 : Farklı sülfür içeren bileşikler ile yapılan indirgeme reaksiyonu sonrası elde edilen elementel kompozisyonlar (W. F. Chen et al., 2010).

	GO	N ₂ H ₄ ^a	NaHSO ₃ ^a	N ₂ H ₄ ^b	NaHSO ₃ ^c	NaHSO ₃ ^b	NaHSO ₃ ^d
H (mass%)	1.310	0.77	0.52	0.63	0.43	0.77	0.64
N (mass%)	0.57	3.74	0.22	4.25	0.18	0.37	0.33
C (mass%)	44.84	84.51	81.76	84.87	82.33	83.92	82.97
S (mass%)	2.74	0.36	0.68	0.34	0.62	0.75	0.79
O (mass%)	50.54	10.62	16.83	9.91	16.44	14.19	15.27
C/O (mole)	1.18	10.67	6.48	11.4	6.68	7.89	7.24
C/(N+O) (mole)	1.17	7.57	6.39	7.66	6.59	7.66	7.07
C/(S+O) (mole)	1.16	10.47	6.35	11.2	6.55	7.69	7.06

Görüldüğü gibi Chen ve arkadaşları özellikle sodyum bisülfat ve tionil klorid indirgeyicilerinden kayda değer sonuçlar elde etmişlerdir. Yöntemin temel dezavantajı kullanılan kimyasalların pahalı olması ve indirgeme sırasında grafen tabakasına bir miktar zarar vermesidir.

Askorbik asit

C vitamini olarak da yaygın olarak tanınan askorbik asit, antioksidan özellikler de sergileyen temel besin maddesidir. Bu özelliğinden dolayı 2010 yılında Zhang ve arkadaşlarının dikkatini çeken bu malzeme, grafen oksitin indirgenmesi amacıyla triptofan ile birlikte kullanılmıştır (J. L. Zhang et al., 2010). Bu çalışmada askorbik asit indirgeme amacıyla kullanılırken, yardımcı madde olarak triptofan grafen çözeltisinin stabil bir çözelti oluşturmasını sağlamıştır. Bu şekilde elde edilen grafen film yaklaşık 14,1 S⁻¹ iletkenliğe sahiptir.

Aynı zamanlarda Guo ve arkadaşları sadece askorbik asiti kullanarak 800 S⁻¹ iletkenliğe sahip grafen elde etmeyi başardılar. Deneysel çalışma yaklaşık 48 saat sürmesine karşın, askorbik asit konsantrasyonunun yükseltilmesiyle daha kısa sürede tamamlanabildiği ve oluşan grafen çözeltisinin yeterli düzeyde stabil olduğu görülmüştür (J. Gao et al., 2010).

2010 yılında Tascon ve arkadaşları (Fernandez-Merino et al., 2010) yaptıkları çalışma ile sodyum borhidrid, hidrazin monohidrat, askorbik asit ve potasyum hidroksit kullanarak gerçekleştirdikleri indirgeme işlemlerini birbiriyle kıyaslayarak etkinliklerini araştırmışlardır. Bu deneysel çalışmalar sonucunda askorbik asitin ideal bir alternatif olduğu görülmüştür. Çalışmada aynı zamanda bu indirgeyicilerin konsantrasyon ve süre çalışmaları da gerçekleştirilmiş ve askorbik asitin etkinliğinin konsantrasyon arttıkça yükseldiği, reaksiyon süresinin ise düştüğü görülmüştür.

Deney 4 mM askorbik asitin 0,1 mg/ml konsantrasyondaki grafen oksit çözeltisine eklenmesiyle 90 derece sıcaklıkta 15 dakika işlem süresinde gerçekleştirilebilmektedir.

Askorbik asitin çevreci bir kimyasal olması, uygulanmasının basitliği nedeniyle bu tez çalışmasında indirgeyici olarak askorbik asit kullanılmıştır. Literatürden farklı olarak askorbik asit ile indirgeme işlemi çözelti halinde değil, ince film olarak gerçekleştirilmiştir. İnce film indirgeme işleminde karşılaşılan başta film yapısının bozulması-parçalanması durumuna askorbik asit kullanıldığında karşılaşılmadığı görülmüştür.

2.1.3.4 Çok adımlı indirgeme

Grafen oksitin indirgenmesi amacıyla genel olarak tek adımlı indirgeme işlemleri ön plana çıkmaktadır. Bu indirgeme işlemi optimize etmek ve verimliliğini artırmak amacıyla bazı çok adımlı yöntemler de önerilmektedir (Pei & Cheng, 2012).

2008 yılında Eda ve arkadaşları hidrazin buharı ile yapılan ön-indirgeme işleminin termal indirgeme sıcaklığı için gerekli olan sıcaklığı 200 dereceye kadar düşürdüğünü göstermişlerdir (Eda, Fanchini, et al., 2008). Bunun yanısıra elde edilen grafenin iletkenlik özelliği, 550 derece de indirgenme işlemine tabi tutulmuş olan grafen tabakalarına göre daha iyi olduğu görülmüştür. Bu çalışma termal indirgeme işleminde öne çıkan yüksek enerji sarfiyatı ve grafen tabakalarının yüksek sıcaklık nedeniyle dekompoze olması sorunlarının en aza indirilmesini sağlayabilir.

Yapılan indirgeme çalışmalarında kullanılan indirgeyicilerin seçimi sırasında en fazla öne çıkan etken indirgeyicilerin indirgeme kapasiteleri olmuştur. Fakat farklı fonksiyonel gruplar için indirgeyiciler farklı şekilde etki göstermektedir. Örnek olarak hidroksil grupları için çok yüksek indirgeme özelliği gösteren bir indirgen, epoksil grupları için yeterli düzeyde olmayabilmektedir. Bu sorunun çözümü için de

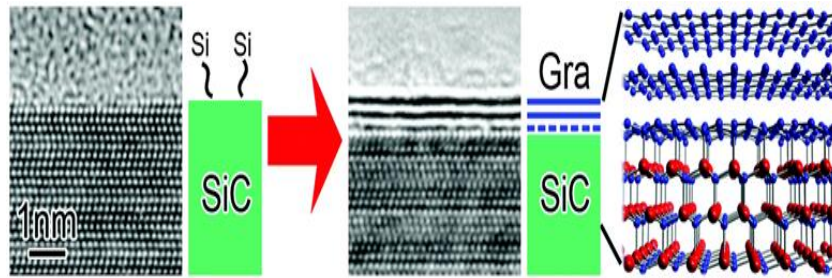
çok adımlı indirgeme yöntemi ön plana çıkmaktadır (Eda, Fanchini, et al., 2008). 2009 yılında Gao ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada (W. Gao, Alemany, Ci, & Ajayan, 2009) 3 adımlı indirgeme yöntemi ortaya çıkarılmıştır. Bu yöntemde grafen oksit ilk olarak sodyum borhidrid kullanılarak deoksijenasyona tabi tutulmuş, ikinci adımda konsantre sülfürik asit kullanılarak 180°C sıcaklıkta hidroksil grupları parçalanmış ve 3. Adımda termal tavlama yapılarak indirgeme işlemi tamamlanmıştır. Bu İşlem sonunda Gao ve arkadaşları 246 C:O oranı elde etmeyi başardılar ve bu şu ana kadar elde edilen en yüksek C:O oranı olarak bilinmektedir.

Grafen oksit indirgemesinde en verimli yöntemler karbon/oksijen oranı ve elektriksel özellikler esas alındığında çok adımlı indirgeme yöntemleri olarak öne çıkmaktadır. Bu nedenle bu tez çalışmasında çok adımlı indirgeme yöntemi tasarlanmıştır.

2.1.4 Epitaksiyel büyüme

Grafenin, Silisyum Karbür (SiC) üzerine büyütülmesi epitaksiyel büyüme olarak kabul edilmektedir. Bu yöntemde büyüme şartlarına bağlı olarak SiC tabakası 1150 ile 2000 °C arasında bir sıcaklığa ısıtılır. Bu ısıtma sonucu silisyum desorpsiyonu görülür ve geride kalan karbonlar epitaksiyel olarak bir araya gelerek grafeni oluştururlar (Şekil 2.6). Karbon kaynağı SiC tabakası olduğundan dolayı yeni katmanlar oluşan ilk katmanın altında oluşur ve çok katmanlı grafenler elde edilir. Üretilen grafenin katman sayısı SiC tabakasının kalınlığına bağlıdır.

Bu sistemde olası problem, sistemin kendinden sınırlı olmasıdır. İlk grafen katmanları oluştuğundan sonra desorbe olan Si kaçış yolu bulmaz ve tabakadan uzaklaşamayabilir. Bu da büyümenin sonu anlamına gelmektedir. Yöntemin en önemli dezavantajı ise diğer aşağıdan yukarıya üretim yöntemlerinde olduğu gibi üretim miktarının oldukça kısıtlı olması ve pahalıya mal olmasıdır.



Şekil 2. 6 : Epitaksiyel grafen büyüme yöntemi(Zaretski & Lipomi, 2015)

2.1.5 Diğer yöntemler

2.1.5.1 Karbon nanotüplerin aksel açılması

Tek duvarlı veya çok duvarlı karbon nanotüpler çeşitli metodlar ile aksel açılarak nanoşeritlere dönüştürülebilmektedir (Li, Liao, Wang, & Chiang, 2016). Bu yöntemde kullanılan karbonnanotüplerin duvar sayısı oluşturulan grafenin de tek katmanlı veya çok katmanlı olmasını belirlemektedir. Elde edilen grafen nanomateriyali enine yönde karbon nanotüplerin çapı ile, boyuna yönde ise uzunluğu ile sınırlıdır. Karbon nanotüplerin aksel olarak açılması için fiziksel kimyasal yöntemlerle güçlü oksidasyon ajanları kullanılarak gerçekleştirilebildiği gibi fiziksel yöntemlerle de gerçekleştirilebilmektedir. Bu yöntemin en önemli dezavantajı yöntemde hammadde olarak kullanılan karbon nanotüplerin maliyetlerinin çok yüksek olmasıdır. Bunun dışında üretilecek grafen tabakalarının özellikleri karbon nanotüplerin karakteri ile kısıtlıdır.

2.1.5.2 Ark-deşarj (Arc-discharge) metodu

Çok katmanlı grafen üretmek için güncel metodlardan birisi de ark-deşarj metodu olarak tanımlanmaktadır. Bu metodda yüksek saflıktaki grafit üzerinden doğru akım geçirilmektedir (W. Zhang, Hajiheidari, Li, & Mazzarello, 2016). Yöntem sırasında kullanılan gazın üretilen grafenin karakterine doğrudan etki ettiği gözlemlenmiş ve değişik gaz oranlarıyla farklı üretimler literatürde gerçekleştirilmiştir (Qin, Zhang, Chen, & Ma, 2016; C. X. Wu, Dong, & Guan, 2010).

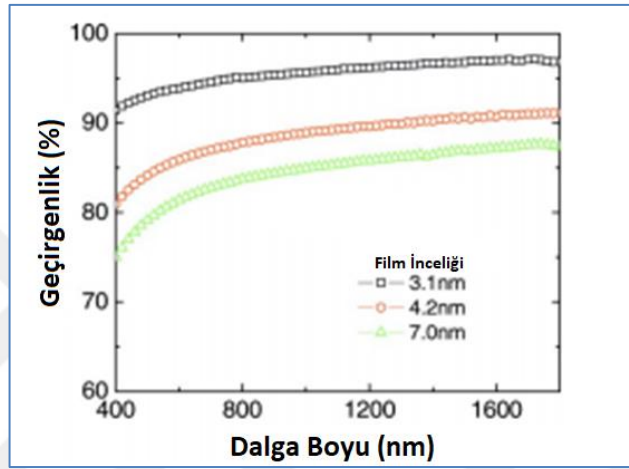
2.2 Grafenin Organik Güneş Pili Elektrot Yapılarında Kullanımı

Grafenin güneş pili yapılarında alt ve üst elektrot olarak kullanımı 2008 yılından bu yana yapılan bir çok çalışmaya konu olmaktadır. Bu çalışmaların başlıcaları aşağıda listelenmiştir.

2008 yılında, Wu ve arkadaşları (J. B. Wu et al., 2008) Hummers metodu ile elde ettikleri grafen oksiti cam üzerine dönel kaplama yöntemiyle kaplayarak grafen oksit (GO) film elde etmiş, ardından 1100 °C sıcaklıkta termal tavlama yaparak indirgenmiş grafen oksit formuna getirmişlerdir. Termal tavlama sonunda film %80 şeffaflık ve 5 k Ω ile 1 M Ω arası iletkenlik elde ettikleri görülmüştür. İletkenlik özelliğinin bu kadar değişken ve ITO'ya göre düşük olması, indirgenme işleminin

tam olarak tamamlanamaması ve film yüzeyinin uniform olmaması sebepleriyle açıklanmıştır.

Grubun dönel kaplama ile elde ettikleri GO filmin, tavlama sonrasında yalnızca 4-7 nm kalınlığa sahip olduğu ve kalınlıkla ters orantılı olarak geçirgenliğin düştüğü belirlenmiştir. Elde ettikleri bu filmi organik fotovolttaik güneş pilinde anot olarak kullanan Wu ve arkadaşları, güneş pilini oda sıcaklığında ve termal buharlaştırma yöntemi ile üretmişlerdir. Çalışmada film kalınlığının optik geçirgenliğe etkisi Şekil 2.7’de verilmiştir.



Şekil 2. 7 :Üretilen film kalınlıkları ile ışık geçirgenliği değişimi (J. B. Wu et al., 2008)

İndirgenmiş grafen oksit kullanılarak transparan ve esnek elektrot üretimi için Eda ve arkadaşları 2008 yılında bir çalışma gerçekleştirmişlerdir(Eda, Lin, et al., 2008). Wu ve arkadaşlarına benzer şekilde hummers metodu kullanılarak elde ettikleri grafen oksit çözeltisini 25 nm por çaplı selüloz ester filtreden geçirmiş ve ince bir film elde etmişlerdir. Daha sonra istedikleri yüzeye aktarmak için aktarılabilecek olan yüzeye bu filtreyi ters şekilde yerleştirerek aseton yıkaması yaparak aktarmışlardır. Grafen oksit filmi iletken hale getirmek amacıyla eda ve arkadaşları iki adımlı indirgeme yöntemi kullanmışlardır. Bu yöntemde önce hidrazin buharı ile önindirgemeye tabi tutulan grafen oksit film, daha sonra 200 °C sıcaklıkta termal indirgeme işlemi gerçekleştirilerek indirgeme işlemi tamamlanmıştır. Çalışmada, indirgenmiş grafen oksit filmin inceliği arttıkça direncinin de arttığı tespit edilmiştir. Elde edilen en iletken film 70 kΩ dirence ve yaklaşık %65 ışık geçirgenliğine sahiptir.

Eda ve arkadaşları'nın ürettikleri güneş hücresi yapısı Grafen/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al şeklinde idi. Güneş hücresinin üretimi

amacıyla dönel kaplama yöntemini kullandılar, yalnızca Al tabakası CVD yöntemi ile kaplandı. Elde ettikleri güneş hücresi yaklaşık %0.1 verimlilikte çalışmıştır.

Grafenin anot olarak kullanıldığı bir başka ilgi çekici çalışma yine 2008 yılında Wang ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir(X. Wang, Zhi, Tsao, et al., 2008). Bu çalışmada grafen filmi hekzadesil-Süper fenalen (C₉₆-C₁₂) kullanılarak üretilmiştir. Bunun için C₉₆-C₁₂ ilk olarak kloroform içerisinde çözündürülmüş, ardından elde edilen çözelti dönel kaplama yöntemi ile quartz yüzeye kaplanmıştır. Kaplama sonrasında 400°C sıcaklıkta 4 saat, ve ardından 1100 °C sıcaklıkta 30 dakika tavlama tabi tutulmuştur. Kaplanan karbonun, tavlama sırasında nano-grafen formuna ulaştığı ve üretilen filmin çözelti konsantrasyonu ile ayarlanabildiği grlmştir. Elde edilen bu filmin ışık geçirgenliği yaklaşık %85 iken, direncinin 18 kΩ olduğu tespit edilmiştir.

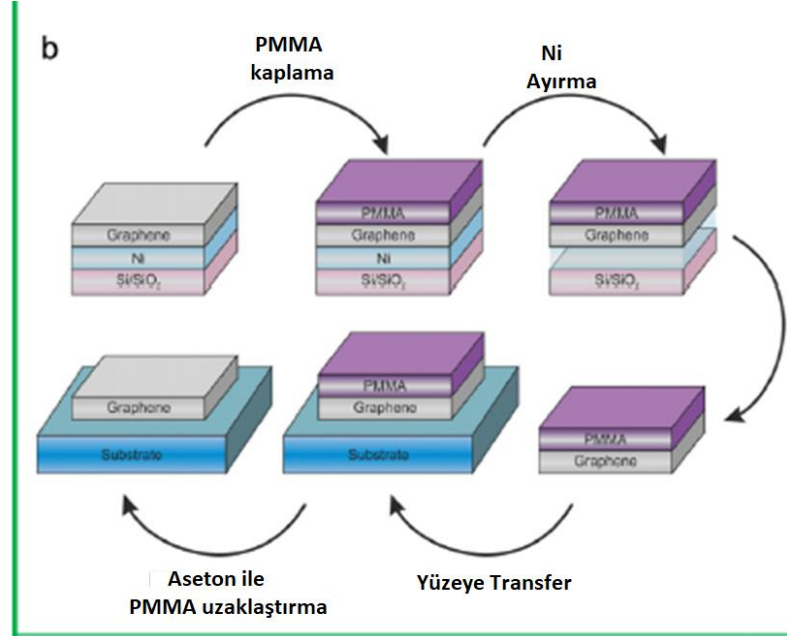
Güneş hücresi üretimi için, fotoaktif tabaka TGC/Quartz yüzey ile gümüş üst elektrot arasına kaplanmış ardından 140°C sıcaklıkta 30 dakika tavlammıştır. Yapılan lmler sonucunda monokromatik ışık altınca cihazın EQE (external quantum efficiency) değerinin yaklaşık %43 veriminin ise %1,5 olduğu grlmştir.

Diğer bir çalışmada geniş yüzey alanına sahip grafen tabakaları nikel kaplı silikon tabakada CVD yöntemiyle üretilmiş, ardından nikel tabaka uzaklaştırılarak grafen tabakaları PDMS yardımıyla istenen yüzeylere aktarılabilmiştir (Y. Wang, Chen, Zhong, Zhu, & Loh, 2009). Üretilen bu grafen tabakalarının raman spektrumunda 1350 cm⁻¹ dolaylarında ki pikin oldukça küçük olduğu grlmştir. Bunun da grafen tabakalarının oldukça kusursuz üretilmesinden kaynaklandığı tespit edilmiştir.

Elde edilen grafen tabakalarının elektriksel özellikleri incelendiğinde 6-30 nm kalınlığındaki grafen filmin direncinin 210-135 Ω arasında, ışık geçirgenliği özelliğinin ise %72-91 arasında değiştiği grlmştir. Fotovoltaik lmler için hazırlanan güneş pilinin yapısı Grafen/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/LiF/Al şeklinde hazırlanmış ve %0,21 verimlilik elde edilmiştir.

Grafenin bir tabaka yardımıyla istenen yüzeye aktarılması hakkında De Arco ve arkadaşları tarafından(De Arco et al., 2010) 2010 yılında yapılan bir çalışmada ise benzer şekilde karbon kaynağı olarak metan kullanarak CVD yöntemi yardımıyla nikel üretilen grafen tabakaları ilk olarak poli metilmetakrilat(PMMA) zerine transfer edilmiş, ardından nikel uzaklaştırılarak PMMA/Grafen yüzeyi elde

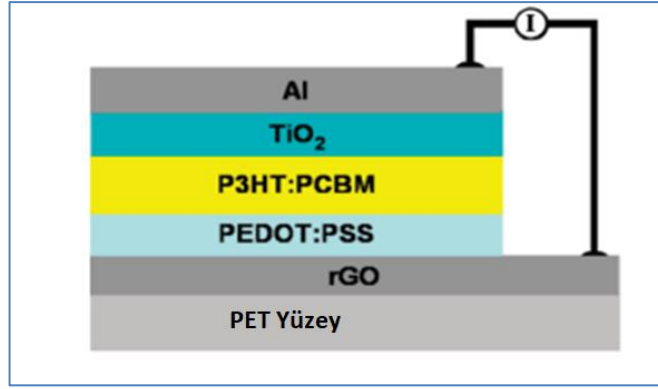
edilmiştir. Oluşturulan bu yapı yardımıyla grafen pet veya cam yüzeylere transfer edilmiş, PMMA ise aseton yardımıyla uzaklaştırılmıştır. Böylece anot olarak grafen filmler kolayca istenen yüzeye aktarılabilmektedir. Üretim ve aktarma prosesinin şematik görünümü şekil 2.8’de verilmiştir.



Şekil 2. 8 : Grafenin nikel üzerine üretilmesi ve PMMA yardımıyla istenen yüzeye aktarılması (De Arco et al., 2010)

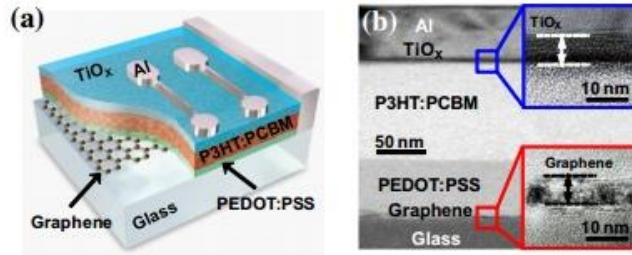
2010 yılında yapılan diğer bir çalışmada ise Yin ve arkadaşları (Yin et al., 2010) hummers metodu ile ürettikleri metanol içerisindeki grafen oksit çözeltisini 4000 rpm hızla önceden temizlenmiş SiO₂/Si yüzeye kaplamış, ardından Argon ortamında 1000 °C sıcaklıkta tavlama ile oluşturdukları grafen oksit filmi, indirgenmiş grafen oksit filme dönüştürmüşlerdir. Ardından elde ettikleri SiO₂/Si/indirgenmiş grafen oksit tabakaları üzerine 300 nm inceliğinde polimetilmetakrilat kaplamış ve 170 °C sıcaklıkta 2 saat kadar kurutma yapılmıştır. Kurutma işleminin ardından SiO₂/Si tabakası başarılı bir şekilde yapıdan uzaklaştırılarak PMMA taşıyıcı tabaka olarak kullanılan indirgenmiş grafen oksit film elde edilmiştir.

Güneş pili üretimi için PMMA üzerindeki indirgenmiş grafen oksit film daha önceden temizlenmiş PET üzerine aktarılarak güneş pilinin anot tabakası elde edilmiştir. Bu tabakanın üzerine sırasıyla PEDOT:PSS, P3HT:PCBM, TiO₂ ve alüminyum kaplanarak güneş pili hazırlanmıştır. Elde edilen organik güneş pilinin %0,78 verimliliğe sahip olduğu görülmüştür.



Şekil 2.9 : Üretilen güneş pilinin şematik görünümü (Yin et al., 2010)

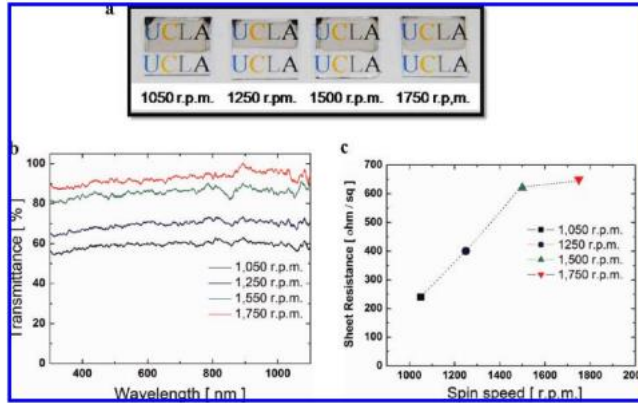
2010 yılında yapılan başka bir çalışmada ise Choe ve arkadaşları(Choe et al., 2010) değişik sıcaklıklarda CVD yöntemiyle ürettikleri çok katmanlı grafeni elektrot olarak kullanarak %1,3 verimli organik güneş pili üretmişlerdir. Bu yapıya boşluk bloke edici TiO_x eklediklerinde verimin yaklaşık iki katına çıkarak %2,6 verimli güneş pili elde edebildikleri tespit edilmiştir. Çalışmada çok katlı grafen üretimi 800, 900 ve 1000°C'lerdenikel kaplı yüzey üzerine gerçekleştirilmiş karbon kaynağı olarak ise metan gazı kullanılmıştır. Elde edilen grafen filmleri optik olarak incelendiğinde sıcaklık arttıkça ışık geçirgenliğinin düştüğü, iletkenliğin ise arttığı görülmüştür. Choe ve arkadaşlarının ürettikleri organik güneş pili yapısı şekil 2.10'da verilmiştir.



Şekil 2.10 : (a) Oluşturulan güneş pilinin şematik görünümü (b) Oluşturulan güneş pilinin TEM görüntüsü (Choe et al., 2010)

Grafenin hibrit olarak başka nanomateryaller ile birlikte kullanılması da literatürde çokça örneği olan bir uygulamadır. 2009 yılında Tung ve arkadaşlarının karbonnanotüp ve grafeni birlikte kullanarak oluşturduğu esnek ve şeffaf elektrot çalışması örnek verilebilir (Tung et al., 2009). Tung ve arkadaşları bu çalışmada Hummers metodu ile elde ettikleri grafen oksit tozu ve nitrik asit ortamında saflaştırdıkları karbon nanotüpleri belli oranda sulu çözeltiler halinde karıştırmış ardından da elde ettikleri 1 mg/ml'lik çözeltiyi hidrazin yardımıyla indirgemişlerdir. Elde ettikleri çözeltiyi dönele kaplama yöntemiyle 1050, 1250, 1550 ve 1750 rpm

hızlarında cam yüzeylere kaplamışlar ve kaplama hızındaki artışın şeffaflığı arttırdığını fakat iletkenliği düşürdüğünü tespit etmişlerdir (Şekil 2.11).



Şekil 2. 11 : Farklı hızlarda üretilen CNT/CCG filmlerin optik ve iletkenlik özellikleri (Tung et al., 2009)

Tung ve arkadaşları elde ettikleri filmin organik güneş pillerine uygun olup olmadığını anlamak amacıyla bu filmi anot olarak kullanarak bir güneş pili elde etmişlerdir.. Bu güneş pilinin yapısı standart güneş pillerine oldukça yakın olarak seçilmiş ve elde ettikleri CNT/CCG filmin üzerine ilk olarak PEDOT:PSS ardından P3HT:PCBM ve katot olarak da aliminyum ve kalsiyum kaplayarak %0,2 verim elde etmişlerdir.

Bu tez çalışmasında grafen oksit, dönele kaplama metodu ile ince film formuna getirilecek, daha sonra askorbik asit yardımıyla indirgenmesi gerçekleştirilecektir. Üretilen indirgenmiş grafen oksit ince film üzerine PEDOT:PSS ve gümüş nanotel tabakalar kaplanacak böylece hibrit elektrot yapıları üretilecektir. Bu yapıların karakterizasyonları gerçekleştirilecek ve güneş pili olarak denenerek elde edilen verimler kıyaslanacaktır.

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1 Malzeme

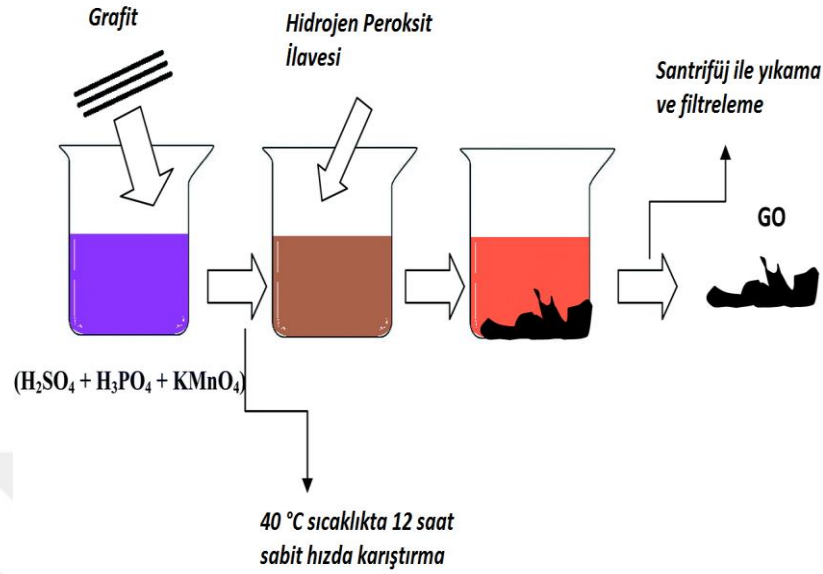
Çalışma kapsamında grafen oksitin üretimi için gerekli olan grafit tozu (ürün numarası: 332461) fosforik asit (85%), sülfürik asit (95-98%), potasyum permanganat ve hidrojen peroksit (30%) Sigma Aldrich firmasından temin edilmiştir. Kimyasal indirgeme işlemi için kullanılan askorbik asit ($176,12 \text{ g mol}^{-1}$) Bursa Teknik Kimya firmasından, hidrazin hidrat ise yine Sigma Aldrich firmasından temin edilmiştir. Grafen oksit çözeltisi hazırlamak için distile su kullanılmıştır. Çalışmada hibrit elektrot yapılarında kullanılan PEDOT:PSS (PH 1000) Hereaus firmasından temin edilmiştir. PEDOT:PSS'in doplanması için kullanılan dimetil sülfoksit ise Sigma Aldrich firmasından temin edilmiştir. Gümüş nanoteller ücretsiz olarak Cambrios firmasından temin edilmiştir.

3.2 Yöntem

3.2.1 Grafen oksit üretimi

Grafen oksit, geliştirmiş Hummers metoduna göre üretilmiştir (J. Chen et al., 2013). Yüksek miktartlı üretim sağlaması ve konvansiyonel Hummers metoduna göre zehirli gaz çıkışı olmaması bu yöntemin seçilmesi için önemli avantajlardır. Bu metoda göre ilk olarak 400 ml 9:1 oranında sülfürik asit:fosforik asit karışımı hazırlanmıştır. Daha sonra bu karışıma 3 gr grafit tozu eklenmiş ve homojen hale gelene kadar manyetik karıştırıcıda karıştırma işlemine tabi tutulmuştur. Ardından hazırlanan çözelti bir buz küvetine alınmış ve bu ortamda 18 gr potasyum permanganat ısı kontrol altında tutulacak şekilde yavaş yavaş düşük miktarlarda çözeltiye eklenmiştir. İşlem tamamlandığında 1 saat kadar oda sıcaklığında çözeltinin karışması sağlanmıştır. Daha sonra çözelti sıcaklığı $40 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ayarlanmış ve 12 saat sonunda 3 ml hidrojen peroksit eklenmesiyle reaksiyon sonlandırılmıştır. Hazırlanan grafen oksit çözeltisi santrifüj yardımıyla 9000 rpm hızda pH nötr oluncaya kadar yıkanmış ve yıkama

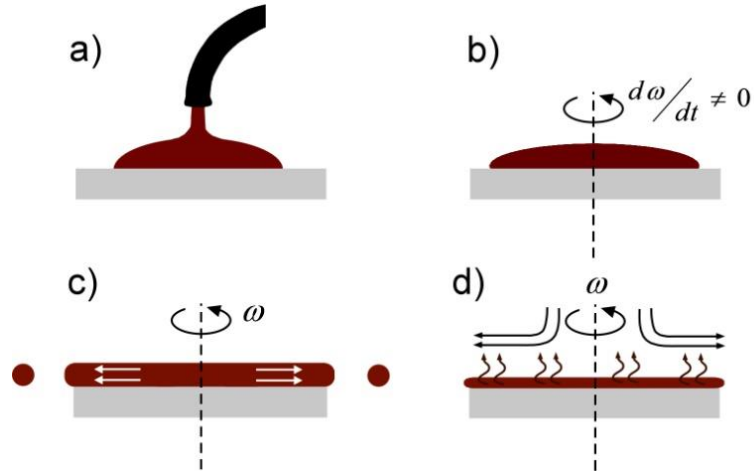
sonrası vakumlu filtre düzeneği ile süzülerek katı halde elde edilmiştir. Grafen üretim prosesinin şematik görünümü şekil 3.1’de verilmiştir.



Şekil 3. 1 : Grafen oksit üretim prosesi

3.2.2 Dönel kaplama yöntemi ile ince filmlerin üretimi

Cam yüzeye grafen oksit ince filmlerin kaplanması işlemi dönel kaplama yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Bu yöntemin esası solvent içerisine dağıtılmış malzemenin katı bir altlık üzerine damlatılması, ardından bu altlığın belirli hızlarda döndürülmesi ile ortaya çıkan merkez kaç kuvvetleri yardımıyla fazla çözeltinin uzaklaşması ve altlık üzerinde ince bir film oluşması olarak özetlenebilir. Üretilen film daha sonra ısıtma maruz bırakılarak çözücünün tamamen uzaklaşması sağlanır. Çalışma kapsamında dönel kaplama yönteminin tercih edilmesinin sebebi basit, ekonomik ve kontrol edilebilir incelikte filmler üretilebilmesidir. Grafen oksit filmlerin üretimi için ilk olarak 10 mg/ml konsantrasyonda grafen oksit çözeltisi hazırlanmıştır. Bu konsantrasyon ince film üretmek için uygun bir konsantrasyon olsa da yüksek konsantrasyon grafen oksit in aglomerasyonuna neden olduğu görülmüştür. Bu aglomerasyonu önlemek için hazırlanan çözelti her kullanım öncesinde 30 dakika probe sonikasyona maruz bırakılmıştır. Bu şekilde homojen bir çözelti elde edilmiş ve homojen filmler üretilmesi sağlanmıştır. Üretilen filmlerin optik özelliklerinin ve direnç değerinin optimize edilmesi için 1500 rpm hız ve 60 saniye kaplama süresi tercih edilmiştir. Dönel kaplama yöntemine ait şematik gösterim Şekil 3.2’de verilmiştir.



Şekil 3. 2 : Çözeltinin altlık üzerine yayılması (a), altlığın belli hızlarda döndürülerek merkezkaç kuvvetlerinin oluşturulması (b), fazla çözeltinin uzaklaşarak film yapısının oluşması (c), ısıtma işlemiyle çözeltinin uzaklaştırılması (d)

3.2.3 Döndürme hızının üretilen filmlerin optik ve elektriksel özelliklerine etkisinin araştırılması

Üretilen indirgenmiş grafen oksit film elektrotların optik ve elektriksel özelliklerinin optimizasyonu, üretilen güneş pilinin verimliliği açısından önem arz etmektedir. Döndürme hızı, oluşacak merkezkaç kuvvetini ve buna bağlı olarak da yüzeye tutunan malzeme miktarını doğrudan etkileyen en önemli parametredir. Bu çalışma kapsamında grafen oksit çözelti konsantrasyonu 10 mg/ml olarak sabit tutularak, optimum döndürme hızını seçmek amacıyla 1000, 1500 ve 2000 rpm hızlarında üretimler gerçekleştirilmiş ve indirgeme işlemleri uygulanmıştır. Üretilen filmlerin geçirgenlik ve iletkenlik özellikleri esas alınarak üretim parametreleri seçilmiştir.

3.2.4 Çok adımlı indirgeme işleminin uygulanması

İnce film olarak grafen oksitin indirgenmesi, çözelti indirgemeye göre çok daha hassas ve zordur. İndirgeme sırasında ince filmin zarar görmemesi, dağılması dolayısıyla bütünlüğünü kaybetmemesi istenir. Bütün bu şartları oluşturmak oldukça zor olduğundan grafen oksit çözelti olarak indirgenmesinde kullanılan bir çok indirgeyici ince film indirgemesi için kullanılamamaktadır.

Tez kapsamında üretilen grafen oksit indirgenmesi için iki adımlı indirgeme yöntemi geliştirilmiş ve uygulanmıştır. Bu indirgeme yönteminin birinci adımında

daha önce grafen oksit çözelti olarak indirgenmesi için kullanılan askorbik asit kullanılmıştır. Daha sonra özel atmosferik şartlar gerektirmemesi ve düşük enerji tüketimi nedeniyle 300 °C sıcaklıkta termal indirgeme işlemi gerçekleştirilmiştir.

Askorbik asit ile kimyasal indirgeme adımında ilk olarak istenen molaritede 200 ml askorbik asit çözeltisi hazırlanmış ve daha sonra sıcak yüzey yardımıyla bu çözelti 95 °C sıcaklığa ısıtılmıştır. Dönel kaplama yöntemi ile üretilmiş olan grafen oksit filmler uygun bir taşıyıcı ile hazırlanan bu çözeltiliye daldırılmış ve 15 dakika boyunca indirgenme işleminin tamamlanması için beklenmiştir. Askorbik asitin hidrazine alternatif bir indirgeyici olup olmayacağına anlaşılmaması için aynı indirgeme yöntemi aynı molaritelerdeki hidrazin hidrat çözeltisi ile de hazırlanıp grafen oksit ince filmlere uygulanmıştır. Kıyaslanabilir olması açısından ortam şartları aynı tutulmaya çalışıldığında 95 °C sıcaklıkta en düşük molariteye sahip çözelti bile grafen oksit ince filmi parçaladığı gözlemlenmiştir. Bu nedenle bir ön çalışma gerçekleştirilmiş ve molariteler aynı kalacak şekilde sıcaklığın 65 °C olarak sabitlenmesinin grafen oksit filmlere zarar vermeden indirgeme sağladığı görülmüştür.

Termal indirgeme adımında hidrazin hidrat ve askorbik asit ile kimyasal indirgenmeye tabi tutulan grafen oksit ince filmler 300 °C sıcaklıktaki fırına koyularak 15 dakika beklenmiştir. Yapılan ön çalışmalarda 300 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda grafen oksit parçalanarak uzaklaştığı bunu engellemek için ise özel atmosferik koşulların gerektiği belirlenmiştir. 300 °C sıcaklığın seçiminde özel atmosferik koşullara ihtiyaç duyulmaması ve minimum enerji tüketiminin sağlanması etkili olmuştur.

3.2.5 Kimyasal indirgeme adımında çözelti konsantrasyonunun üretilen ince film direncine etkisinin araştırılması

Literatür incelendiğinde kimyasal indirgeme ajanının konsantrasyonunun, indirgeme işlemine doğrudan etki ettiği görülmektedir. Bu tez çalışması kapsamında kullanılan askorbik asitin konsantrasyonu 8 farklı değerinde test edilmiştir. Askorbik asitin etkinliğini kıyaslamak için literatürde grafen oksit indirgemesinde en fazla kullanılan hidrazin hidrat da kullanılmış ve aynı molaritede etkinlikleri kıyaslanmıştır. Hazırlanan molariteler 5, 10, 20 50, 100, 200 400 ve 800 mM olarak belirlenmiştir. Uygulama yöntemi olarak söz konusu molaritelerde hazırlanan hidrazin çözeltileri 65

°C sıcaklığa, askorbik asit çözeltileri ise 95 °C'ye ısıtılmış ve hazırlanan grafen oksit kaplı camlar bu çözeltilere daldırılarak 15 dakika bekletilmiştir. Daha sonra çözelti içerisinde alınan ince film kaplı camlar su ve etil alkole de daldırılarak saflaştırılmıştır. Termal indirgeme adımı için camlar metalik levhaya dizilmiş ve oda sıcaklığında bulunan fırına yüklenmiştir. Fırın 10°C/dakika hızda 300 °C'ye ulaşmış ve 15 dakika bu sıcaklıkta beklenmiştir.

Yapılan ön çalışmalarda hidrazinin askorbik asit gibi 95 °C'ye ısıtıldığında 50 mM konsantrasyon üzerinde ince filmi gözle görülür şekilde parçaladığı görülmüştür. Bu nedenle hidrazin için optimum değer olarak belirlenen ve literatürde de uygulama örneği bulunan 65°C seçilmiştir.

3.2.6 İndirgeme işlemi sırasında yapılan ara ısıtmanın ince film direncine etkisinin araştırılması

İndirgenmiş grafen oksit filmlerin iletkenlik değerleri bir çok değişkene bağlıdır. Bunlardan bir tanesi de kurutma ve tavlama işlemleri arasında gerçekleştirilen ara ısıtma işlemidir. Bu tez çalışması kapsamında indirgenmiş grafen oksit filmin iletkenliğini iyileştirmek amacıyla 70 °C'de gerçekleştirilen kurutma ve 300 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen termal indirgeme işlemleri arasında 120 °C sıcaklıkta 15 dakika ara ısıtma basamağı konulmuştur. Bu işlemin etkinliklerini kıyaslamak amacıyla Çizelge 3.1'de verilen deney setleri oluşturulmuş ve iletkenlik değerleri kıyaslanmıştır.

Çizelge 3. 1 : Ara ısıtmanın etkisinin anlaşılması için hazırlanan deney seti.

	Ön kurutma (70 °C)	Ara ısıtma (120 °C)	Termal tavlama (300 °C)
1. Numune	+	-	-
2. Numune	-	+	-
3. Numune	-	-	+
4. Numune	+	+	-
5. Numune		+	+
6. Numune	+	-	+
7. Numune	+	+	+

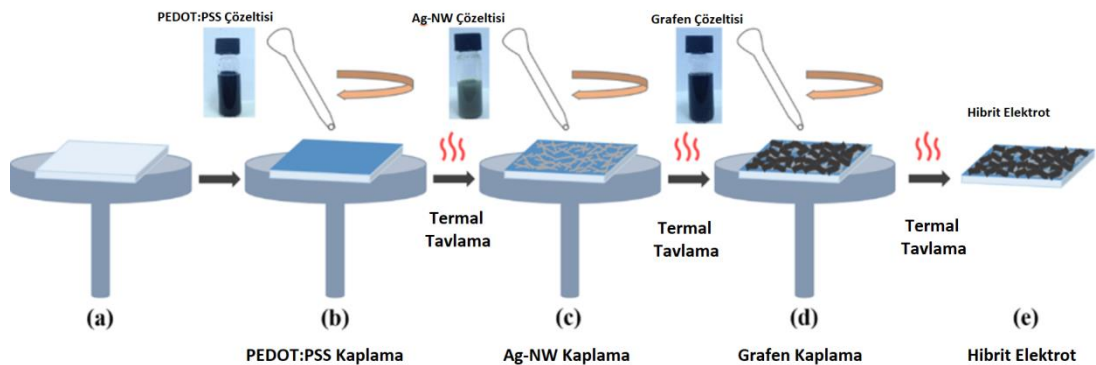
3.2.7 Hibrit elektrotların üretimi

İndirgenmiş grafen oksit filmlerin özellikle iletkenlik değerlerini yükseltmek amacıyla PEDOT:PSS ve gümüş nanoteller kullanılarak hibrit elektrotlar tasarlanmıştır. Ayrıca kıyaslamalar gerçekleştirebilmek grafen, PEDOT:PSS ve gümüş nanotel ayrı ayrı kullanılarak da elektrotlar üretilmiştir. Bu elektrotların katmansal bilgileri tabloda sunulmuştur.

Çizelge 3. 2: Üretilen hibrit elektrotlar tasarımları.

	1. Katman	2. Katman	3. Katman
1. Elektrot	Grafen	-	-
2. Elektrot	PEDOT:PSS	-	-
3. Elektrot	Gümüş Nanotel	-	-
4. Elektrot	Grafen	PEDOT:PSS	
5. Elektrot	Grafen	Gümüş Nanotel	
6. Elektrot	Grafen	PEDOT:PSS	Gümüş Nanotel
7. Elektrot	Grafen	Gümüş Nanotel	PEDOT:PSS

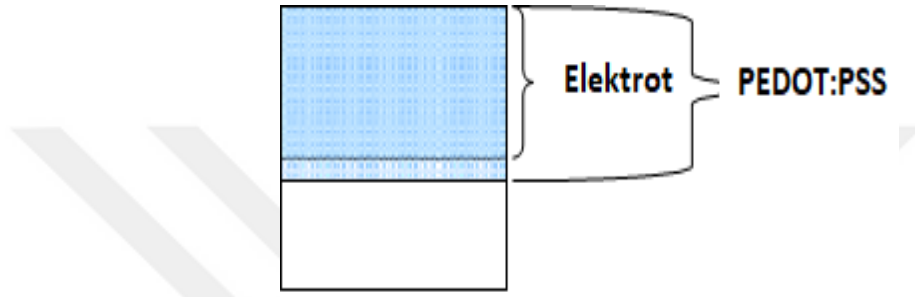
PEDOT:PSS kullanılmadan önce hacimsel olarak %5 DMSO ile doplama işlemine maruz bırakılmıştır. Hibrit elektrotların üretimi de dönele kaplama yöntemine göre gerçekleştirilmiştir. Bütün katmanların üretim parametreleri 1500 rpm ve 60 saniye olarak sabit tutulmuştur. Katmanlar arasında 5 dakika 70 °C sıcaklıkta kurutma işlemi gerçekleştirilmiştir. Örnek bir üretim prosesi Şekil 3.3’de verilmiştir.



Şekil 3. 3: Örnek bir hibrit elektrot üretim prosesi

3.2.8 Organik güneş hücrelerinin üretimi

Organik güneş hücrelerinin üretimleri ve ölçümleri, Ege Güneş Enerjisi Enstitüsü ve Karamanoğlu Mehmet Bey Üniversitesi Enerji Mühendisliği bölümü laboratuvarlarında yapılmıştır. Grafen, gümüş nanotel ve PEDOT:PSS kullanılarak üretilen elektrot yapıları güneş hücresi üretimine hazır hale gelmesi için ilk olarak tamamı kaplandıktan sonra 3/1'lik bölümü, Şekil 3.4'de görüldüğü gibi silinmiştir. Ardından örnekleri numaralandırmak için camı çizecek sert bir madde ile camların arkasına ayırt edilmelerini sağlayacak kodlar kazınmıştır.



Şekil 3. 4 : Elektrot ve PEDOT:PSS tabakalarının silinmesi

PEDOT:PSS katmanı kaplanması

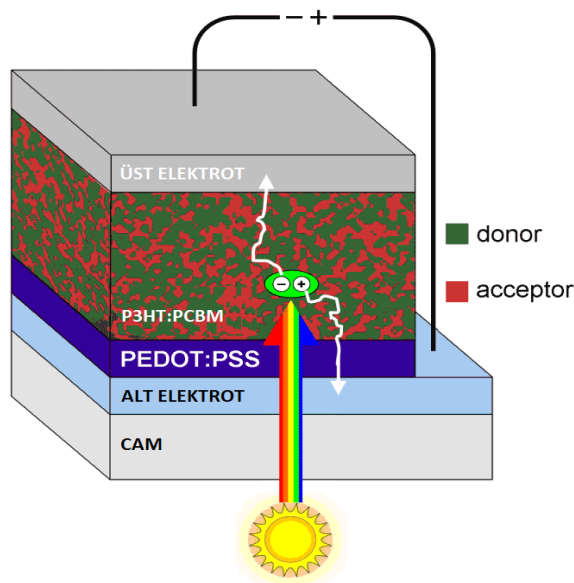
PEDOT:PSS lacivert renkli, sulu dispersiyon halde, üretilen elektrot üzerini düzleştirme, gümüş nanotel ve grafen gibi nanomateryallerin oluşturduğu pürüzlülüğü azaltarak üst elektrot ile kısa devre yapmalarını engellemek amacıyla kullanılmıştır. Hazırlanan elektrotların PEDOT:PSS ile kaplanması dönel kaplama cihazında gerçekleştirilmiştir. İşlem için öncelikle PEDOT:PSS manyetik balık yardımıyla ısı uygulanmaksızın 500 rpm hızında homojen hale gelmesi amacıyla karıştırılmıştır. Daha sonra PEDOT:PSS içerisine %5 dimetil sülfoksit (DMSO) eklenerek doplanması sağlanmıştır. Dönel kaplama cihazına yerleştirilen elektrot üzerine bu karışımdan 200 µl kadar, bütün elektrot yüzeyini kaplayacak şekilde damlatılmıştır. Daha sonra 1500 rpm de 60 saniye döndürme gerçekleştirilmiştir. Cihaz durunca, örnek temiz ve düz bir yere, kaplanan yüzeye el ve cımbız değmeden alınmıştır. Kaplanan PEDOT:PSS tabakası elektrotla üst üste gelecek şekilde, Şekil 3.4'de gösterildiği gibi, daha önce elektrodun silindiği noktaya kadar silinmiştir. Son olarak üretilen kaplamalı örnek 150 °C de tavlınır ve aktif tabakanın kaplanması işlemine geçilir.

Aktif Tabaka kaplanması

Aktif tabaka olarak kullanılmak üzere standart güneş pili üretiminde kullanılan polimer/fulleren karışımı (P3HT/PCBM) 1:08 oranında klorobenzen içerisinde hazırlanmıştır. Hazırlama sırasında sıcaklık uygulanmamış, 20 mg P3HT ile 16 mg PCBM 2 ml klorobenzen içerisinde manyetik balık yardımıyla 1 gün karıştırılarak çözüldürülmüştür. Hazırlanan aktif tabaka yine dönel kaplama cihazı yardımıyla elektrot ve PEDOT:PSS kaplı cam üzerine gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla cihaza yerleştirilen numune üzerine aktif tabaka tüm yüzeyi kaplayacak şekilde konulmuş ve ardından 60 saniye, 1500 rpm dönme hızında kaplama gerçekleştirilmiştir. Daha sonra 60 °C'de 5 dakika kurutma yapılmış ve artık aktif tabakası tüm yüzeye kaplanmış olan örnek, üst elektrotların kaplanması için hazır hale gelmiştir.

Üst Elektrot kaplanması

Üst elektrot kaplama için termal buharlaştırma cihazı kullanılmıştır. Kaplanacak örnekler hazırlanan metal maskelere yerleştirilmiş ve cihaza yüklenmiştir. Cihazı çalıştırmadan önce buharlaştırma bölümüne yeteri miktar alüminyum konulmuş daha sonra kabin kapatılarak vakum alınmaya başlanmıştır. Vakum miktarı 5×10^{-6} oluncaya kadar beklenmiştir. Daha sonra akım yavaş yavaş artırılmış ve düşük hızda (1 nm/dk) kaplama gerçekleştirilmiştir. Üretilen üst elektrotların kalınlığı 100 nm olarak belirlenmiştir. Tamamlanmış güneş pili yapısının temsili görünümü Şekil 3.5'de verilmiştir.



Şekil 3.5 : Üretilen güneş pili yapısının temsili görünümü

3.3 Karakterizasyon Yöntemleri

3.3.1 Optik özelliklerin karakterizasyonu

Tez çalışması kapsamında üretilen ince filmlerin ve hibrit elektrotların optik özelliklerinin karakterizasyonu 200-2000 nm dalga boyu aralığında 5 nm'lik adımlarla Bursa Teknik Üniversitesi, Lif ve Polimer Mühendisliği Laboratuvarlarında yer alan Shimadzu UV-Vis NIR 3600 cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Optik karakterizasyon kapsamında geçirgenlik, absorbans ve yansıtma değerleri ölçülmüştür. Kullanılan cihazın resmi Şekil 3.6'da verilmiştir.



Şekil 3. 6 : Optik özelliklerin karakterizasyonunda kullanılan UV-Vis cihazı

3.3.2 FT-IR analizleri

Üretilen grafen oksitin ve indirgeme aşamalarında ki indirgenmiş grafen oksit filmlerin FT-IR spektrumu Bursa Teknik Üniversitesi, Lif ve Polimer Mühendisliği Laboratuvarlarında yer alan FT-IR ATR cihazı ile 400-4000 nm dalga boyu aralığında absorbans olarak gerçekleştirilmiştir.

3.3.3 Raman analizleri

Üretilen indirgenmiş grafen oksitin katman sayısını belirlemek amacıyla raman analizi Koç Üniversitesi, yüzey bilimi ve teknolojisi biriminde 500-3000 dalga boyları arasında toz formunda gerçekleştirilmiştir.

3.3.4 Elektriksel analizler

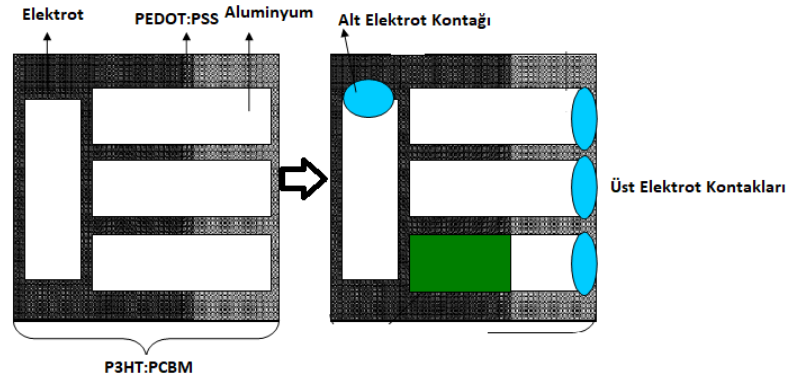
Üretilen ince filmlerin elektriksel özellikleri Bursa Teknik Üniversitesi, Lif ve Polimer Mühendisliği Laboratuvarlarında yer alan Keithley 2400 cihazı ile 2 nokta yöntemi esasına göre gerçekleştirilmiştir.

3.3.5 Morfolojik analizler

Üretilen ince filmlerin ve hibrit elektrotların morfolojik özellikleri, Uludağ Üniversitesi'nde bulunan SEM (taramalı elektron mikroskobu) ve AFM (atomik kuvvet mikroskobu) cihazları kullanılarak gerçekleştirilmiştir. SEM analizinde 10 kV'de 5k, 10k ve 20k büyütme oranlarında görüntüler alınmıştır. AFM analizi için tapping metodu kullanılmış ve 5x5 – 3x3 μ m alanda taramalar gerçekleştirilmiştir.

3.3.6 Güneş pili karakterizasyonu

Elektrot/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al yapısı tamamlandıktan sonra, tek dikey duran elektrotun ucu kazınarak en alt tabaka olan elektrottan, yatay elektrotlardan ise doğrudan gümüş pasta yardımıyla kontak alınmıştır. Üretilen yapıya ve alınan kontaklara ait şematik görünüm Şekil 3.7'de verilmiştir. Ölçüm için Keithley 2400 cihazından gelen pozitif uç boşlukları toplayan alt elektrottan alınan kontakta, diğeri ise elektronları toplayan yatay elektrotlara bağlanmıştır. Solar simülör tarafından verilen ışık 100 mW/cm^2 'ye ayarlanmış ve örneğin ışığı geçiren tarafı solar simulatöre bakacak şekilde yerleştirilmiştir. Keithley 2400 cihazının ayarları voltaj için, -2V ile +2 V arasına, adım ise 0,02 Volta ayarlanmış ve referans için önce karanlıkta bir ölçüm yapılmıştır. Daha sonra solar simülör ışığı altında ölçüm alınmış ve verim hesaplamaları gerçekleştirilmiştir.

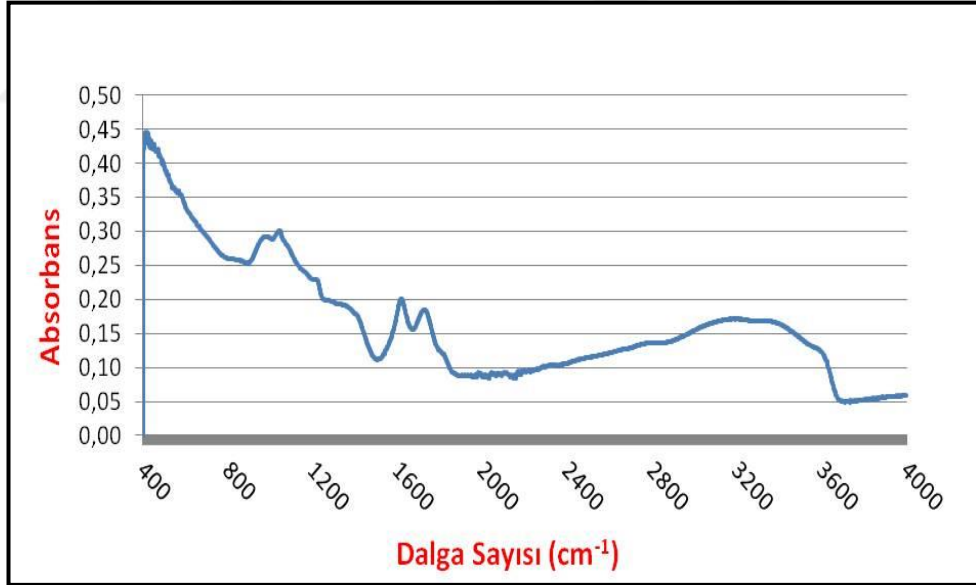


Şekil 3. 7 : Üretilen yapı ve alınan kontakların temsili görünümü

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1 Üretilen grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksitin karakterizasyon sonuçları

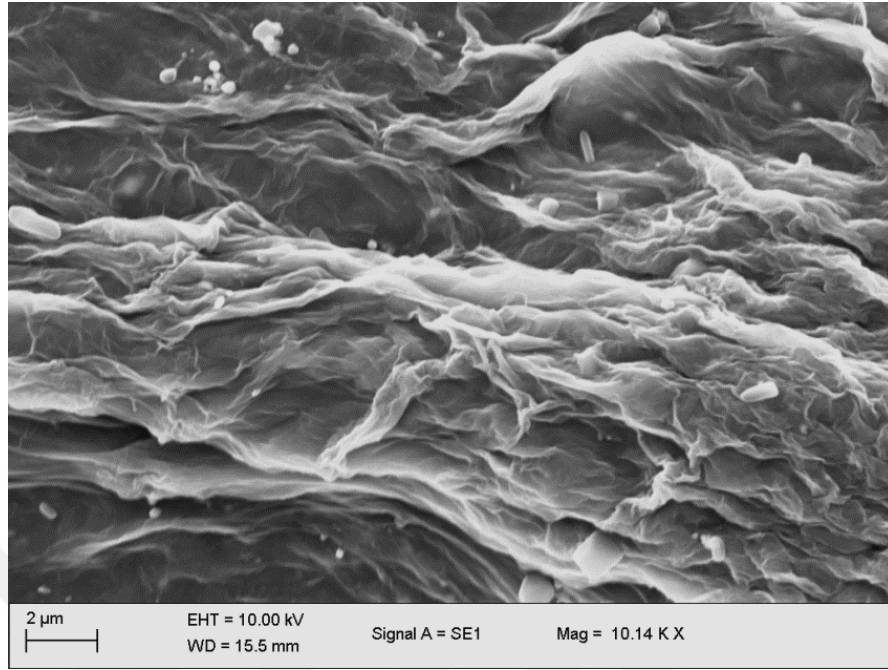
Grafen oksit, grafen tabakasını oluşturan karbon atomlarına hidroksil, epoksi gibi grupların bağlanması ile oluşan oksitlenmiş grafen yapısıdır. Şekil 4.1’de üretilen grafen oksite ait FT-IR spektrumu verilmiştir. Spektrum incelendiğinde grafit hammaddesinin başarılı bir şekilde oksitlendiği, oksijen içeren grupların grafen yapısına dahil olduğu görülmektedir. 3450 cm^{-1} dolaylarında O-H grubunun gerilme piki görülmektedir. Bunun dışında 1730 ve 1620 cm^{-1} bölgelerinde ise karboksilik asit grubunun (C=O) gerilme piki öne çıkmaktadır. C-O grubunun gerilme titreşimleri ise yaklaşık 1030 cm^{-1} bölgesinde bulunan pikten anlaşılmaktadır.



Şekil 4. 1: Üretilen grafen oksitin FT-IR spektrumu

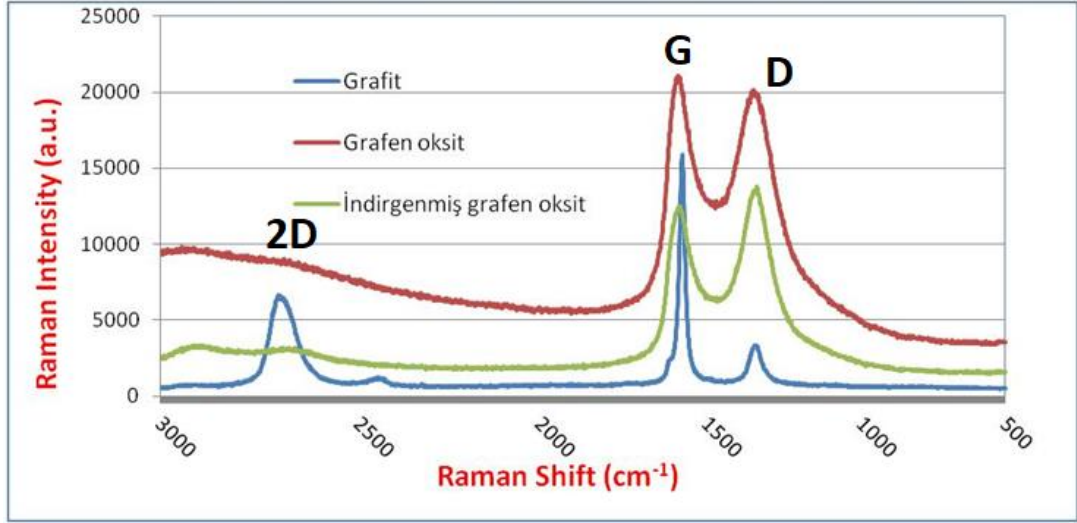
10 kV güç ve 10.000 büyütme altında ki SEM görüntüleri incelendiğinde ise literatürde sıklıkla karşılaşılan grafen ve grafen oksite ait karakteristik görüntü şekil 4.2’de görülmektedir. Görüntü dönele kaplama yöntemi ile hazırlanan örnekten alınmıştır. Grafen katmanları görüntüden anlaşılabilse de bu görüntüler katman sayısı

ve grafen yapısının kusursuzluğu hakkında yeterli bilgi sağlayamadığından raman spektrumları ayrıca çekilmiştir.



Şekil 4. 2: Üretilen grafen oksite ait SEM görüntüsü

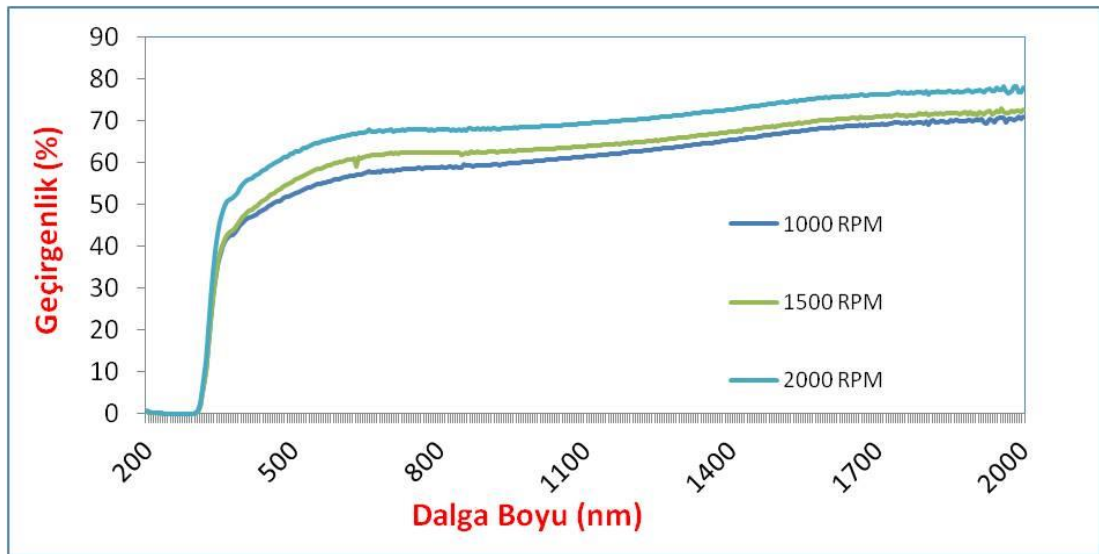
Yukarıdan aşağı ve aşağıdan yukarı üretim yöntemleri ile sentezlenen grafen Raman spektrumunun farklılık gösterdiği bilinmektedir. Çalışma kapsamında kullanılan grafit, üretilen grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksite ait Raman spektrumları Şekil 4.3’de verilmiştir. Spektrumlar incelendiğinde üç karakteristik pik D (1345 cm^{-1}), G (1590 cm^{-1}) ve 2D (2450 cm^{-1}) görülmektedir. Spektrumlar kıyaslandığında grafitin oldukça belirgin bir 2D pikine sahip olduğu, D pikinin ise grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit ile kıyaslandığında oldukça zayıf olduğu görülmektedir. Bazı çalışmalar D pikinin yoğunluğunun artmasını katman sayısının azalmasına bağlamaktadır. Grafen oksit spektrumunda ise 2D piki görülemediği. Buna sebebinin 2D pikinin 1000 a.u. dolaylarında bir yoğunluğa sahip olduğu, bu nedenle grafikten ayrışmadığı düşünülmektedir. Grafit oksitlendiğinde G ve D piklerinin yoğunluğunun oldukça arttığı gözlemlenmektedir. Bu aynı zamanda oksitleme işleminin bir ispatı olarak değerlendirilebilir. Grafen oksit indirgenmesinde ise G ve D piklerinin yoğunluğu azalmış, D/G oranı artmıştır. Literatür incelendiğinde alınan sonuçların üretilen grafen oksitin bir kaç katmanlı grafen olduğunu işaret ettiği görülmektedir. Bu tespit G pikinin konumundan yola çıkarak geliştirilen yöntem ile yapılmıştır (Rungang Gao, 2013).



Şekil 4. 3 : Grafit, grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksite ait raman spektrumları

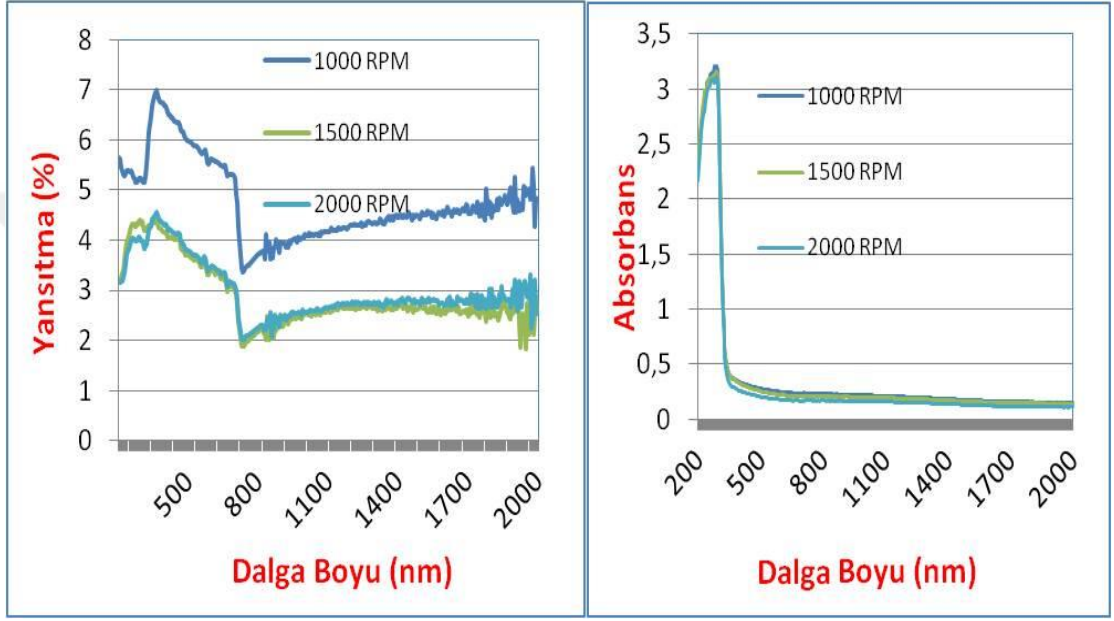
4.2 Döndürme hızının optik ve elektriksel özellikler üzerine etkisi

İnce filmlerin hangi kaplama hızında üretilmesi gerektiğine karar vermek amacıyla 3 farklı döndürme hızında (1000, 1500, 2000 rpm) ön denemeler gerçekleştirilmiştir. Üretilen bu numunelerin güneş pili için en kritik iki özellik grubu olan optik ve elektriksel özellikleri incelenmiştir. Sonuç olarak 550 nm sabit tutulduğunda 2000 rpm hızda üretilen filmlerin %68 ile en iyi geçirgenliğe sahip olduğu görülmüştür. Film kalınlığının artması yani bir başka deyişle kaplama hızının düşmesi ile birlikte 1500 ve 1000 rpm 'de sırasıyla %65 ve %62 geçirgenlik değerleri saptanmıştır.



Şekil 4. 4 : Farklı kaplama hızlarında üretilen indirgenmiş grafen oksit filmlerin geçirgenlik spektrumları

Aynı numunelere ait absorbands değerleri paralellik gösterirken yansıtma özellikleri kalınlık arttıkça yükselmiştir. Yansıtmanın en yüksek olduğu numune aynı zamanda en düşük geçirgenliğe sahip olan 1000 rpm hızda üretilmiş numunedir. 550 nm dolaylarında 1000 rpm hızda üretilen kaplamanın yansıtma özelliği %7 dolaylarındadır. Numunelere ait yansıtma ve absorbands grafikleri Şekil 4.5’de verilmiştir.



Şekil 4. 5: Üretilen numunelerin yansıtma ve absorbands sonuçları

Tek başına ışık geçirgenliği, film üretim hızının belirlenmesinde belirleyici olamaz. Bunun sebebi yüzeye tutunan malzeme miktarının azalması ışık geçirgenliğini artırırken aynı zamanda elektriksel iletkenliği azaltmakta yani direnci yükseltmektedir. Optimum değer belirlenmesi amacıyla aynı numunelerin direnç değerleri de ölçülmüştür. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.1 de sunulmuştur. Sonuçlar incelendiğinde beklendiği gibi geçirgenliği en düşük film yapısının en düşük dirence sahip olduğu görülmüştür. Işık geçirgenliği yönünden en iyi olan 2000 rpm hızda kaplanmış numunelerin direnç sonuçları açısından kıyaslandığında 40 k Ω seviyeleri ile en kötü performansa sahip olduğu görülmüştür. 1500 rpm ve 1000 rpm hızlarında sırasıyla yaklaşık 14 ve 12 k Ω değerler elde edilmiştir. Optik özellikler ile birlikte incelendiğinde en optimum değer 1500 rpm olduğu anlaşılmaktadır. Işık geçirgenliği değeri yalnızca %3 düşerken direncin 46 k Ω 'dan 14 k Ω 'a kadar düşmesi bu sonuca ulaşmakta etkili olmuştur.

Çizelge 4. 1: Farklı kaplama hızlarında elde edilen direnç değerleri

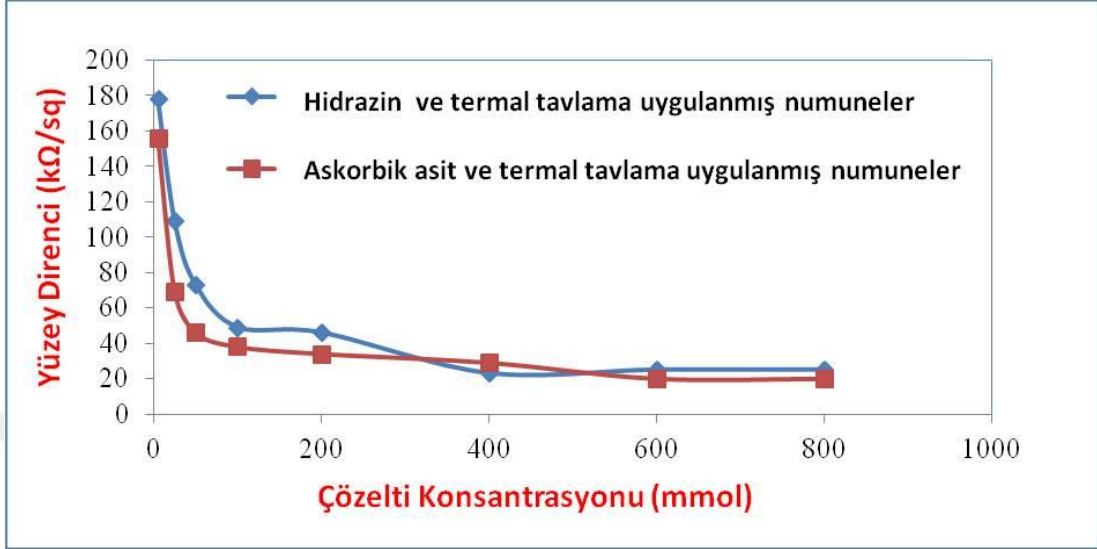
		Direnç Değerleri (kΩ/sq)					Ortalama
		1. Ölçüm	2. Ölçüm	3. Ölçüm	4. Ölçüm	5. Ölçüm	
Döndürme Hızı	1000 rpm	10	11	13	13	12	11,8
	1500 rpm	15	13	16	14	14	14,4
	2000 rpm	43	51	44	47	44	45,8

4.3 Askorbik asit konsantrasyonunun ince film direnci üzerine etkisi ve hidrazin hidrat ile kıyaslanması

Hidrazinler, grafen oksitin indirgenmesi için en fazla kullanılan indirgeyiciler arasındadır. Daha özel bir alan olan ince film indirgeme konusunda da hidrazin başarılı sonuçlar vermektedir. Sağlık açısından bir çok sakıncası olduğu bilinen ve maliyeti yüksek olan bu malzemenin ileriki aşamalarda yüksek miktarda üretim için uygun olamayacağı öngörülmektedir. Hidrazinin verimli bir indirgeyici olsa da insan sağlığı, ekoloji ve maliyet problemlerinin gölgesinde kalmaktadır. Askorbik asit, daha önce bazı çalışmalarda çözelti indirgemesi için kullanılmış ve başarılı sonuçlar alınmıştır (Fernandez-Merino et al., 2010). Fakat süreli yayınlar incelendiğinde askorbik asitin ince film indirgemesi için kullanılmadığı, bunun için de bir metod geliştirilmediği görülmektedir. Çalışma kapsamında hidrazin ve askorbik asit aynı metod ile ve aynı molaritelerde grafen oksit ince filmlere uygulanmıştır.

Genel olarak eşit molaritelerde yapılan indirgeme işleminin hidrazin ve askorbik asit uygulamalarında örtüşen sonuçlar verdiği görülmektedir. Uygulama alanları düşünüldüğünde iletkenlik seviyesinin çarpıcı şekilde düştüğü 5 ve 200 milimolar arası konsantrasyonların uygun olmadığı sonucuna ulaşılmıştır. İnce film indirgemesinde hidrazin kadar iyi sonuçlar veren askorbik asit, güneş pili, OLED gibi uygulamalar için minimum 400 milimolar konsantrasyonda kullanılmalıdır. 400 milimolardan sonra artan konsantrasyon miktarı direnç seviyesini düşürmeye devam

etse de ciddi bir iyileşme sağlayamamış, dolayısıyla optimum seviye 400 milimolar olarak belirlenmiştir. Şekil 4.5’de verilen sonuçlar 300 derecede termal indirgeme adımını da içermektedir.

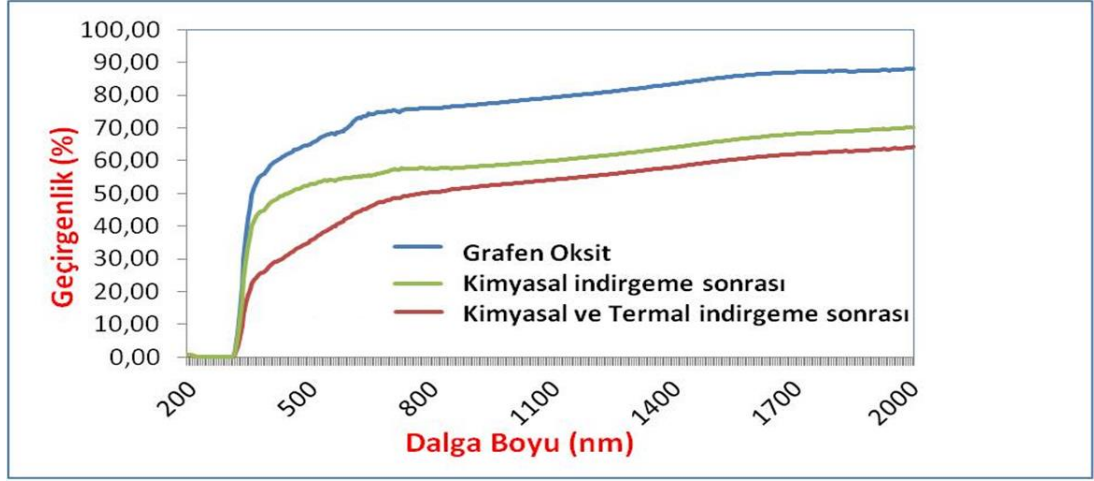


Şekil 4. 6 : Hidrazin ve askorbik asit konsantrasyonunun ince film direncine etkisi

4.4 İndirgenme aşamalarının optik, elektriksel ve elementel özelliklere etkisi

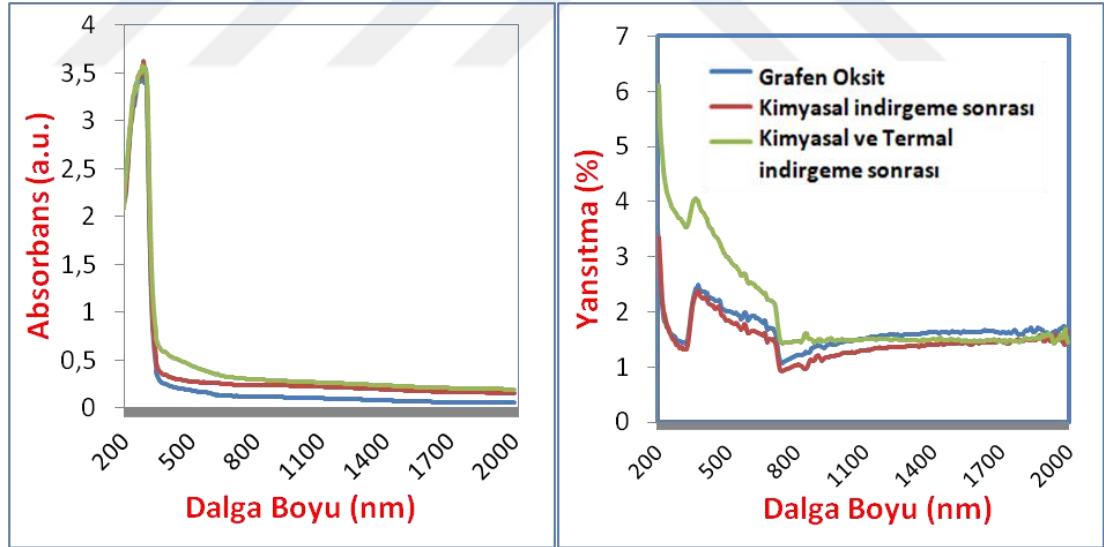
Grafen oksit ince filmlerin indirgenmesi hem elektriksel hem optik özellikleri etkilemektedir. İndirgeme işlemi tamamlandıkça renk açık kahveden siyaha yaklaşmaktadır. Bu durumda üretilen ince filmlerin geçirgenlikleri düşer, yansıtma ve absorbansları ise artış gösterir. Aynı zamanda indirgeme işlemi ne kadar doğru ve yeterli yapılırsa film dirençleri de aynı ölçüde düşecektir.

Çalışma kapsamında üretilen grafen oksit filmlerin indirgenmesi iki aşamada gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.7’de bu iki aşamanın ışık geçirgenliğine etkisi verilmiştir. Grafik incelendiğinde 550 nm civarında %70’in üzerinde olan grafen oksit ince filmin geçirgenliğinin kimyasal indirgeme ile %52’ye ardından yapılan termal indirgeme ile de %37’ye düştüğü görülmektedir. Kimyasal indirgeme sonrasında gerçekleştirilen termal indirgemenin geçirgenliği düşürmesi indirgeme işleminin kimyasal adımda tamamlanmadığının göstergesi olarak düşünülebilir.



Şekil 4.7 : İndirgeme adımlarının ince filmin geçirgenlik özelliğine etkisi

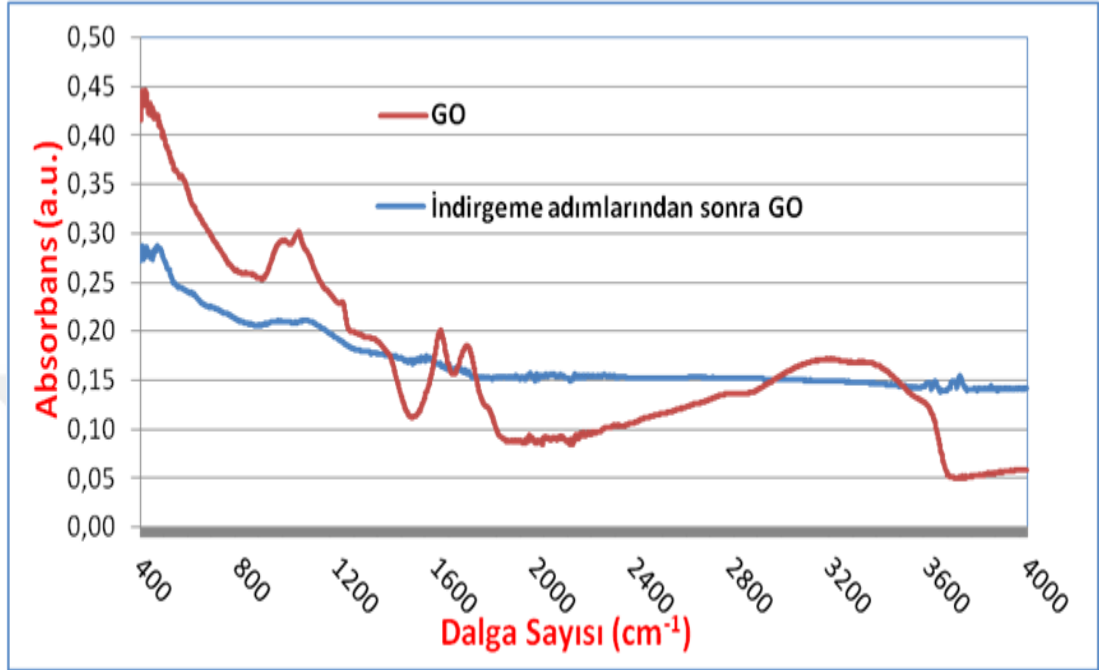
Numunelere ait yansıtma ve absorptans grafikleri şekil 4.8’de verilmiştir. Sonuçlara göre yansıtma ve absorptans değerleri ikinci indirgeme adımı sonunda en yüksek seviyeye ulaşmıştır. Kimyasal indirgeme adımı indirgeme reaksiyonunu tamamlamadığından dolayı ikinci indirgeme adımında optik özellikler değişmeye devam etmiştir.



Şekil 4.8 : İndirgeme adımlarının ince filmin yansıtma ve absorptans değerleri üzerine etkisi

FT-IR analizi grafen oksit tabakalarının ne ölçüde indirgendüğünün bir ispatı olarak literatürde sıklıkla kullanılmaktadır. Bu tez kapsamında uygulanan indirgeme adımlarının FT-IR spektrumu şekil 4.9’da verilmiştir. Grafen oksit spektrumu incelendiğinde O-H C-O ve C=O piklerinin baskın olduğu görülmektedir. İndirgeme adımlarının ardından ise bu piklerin tamamen ortadan kalktığı yada yoğunluklarının

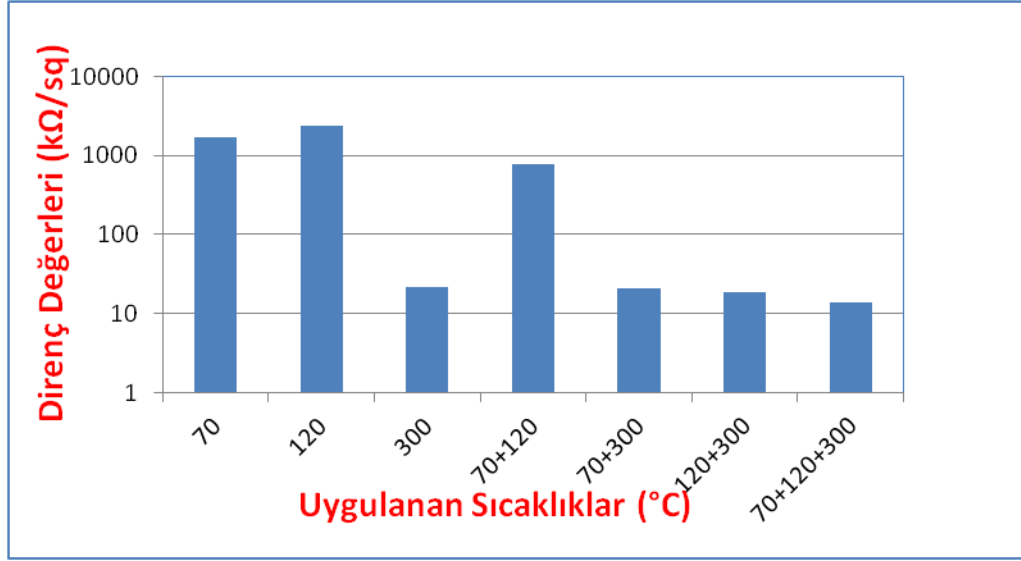
oldukça azaldığı görülmektedir. Bu durum indirgeme işleminin başarılı bir şekilde tamamlandığını göstermektedir. Askorbik asit ve termal tavlama birlikte kullanıldığında fonksiyonel grupların büyük çoğunluğunu yapıdan uzaklaştırmışlardır.



Şekil 4. 9 : İndirgeme adımlarının fonksiyonel grupların varlığı üzerine etkisi

4.5 Uygulanan ara ısıtmanın ince film direnci üzerine etkisi

Daha düşük dirence sahip elektrotlar üretmek için termal indirgemenin birden fazla adımla veya düşük ısıtma rampalarıyla uygulandığı bilinmektedir. Bu işlemde amaç öncelikle kaplama yapılan çözeltiden kalan solventleri sırasıyla uzaklaştırmak, tek adımda tamamı uzaklaştığında oluşan ince film morfolojisinde oluşan değişikliklerin önüne geçmek olarak belirtilebilir. Bu tez kapsamında indirgeme sabit olarak 300 derece sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. İndirgeme öncesi ise ilk kurutma 70 °C’de 15 dakika olarak planlanmıştır. Bu iki sıcaklık arasına önçalışmalar ile belirlenen 120 °C sıcaklıkta ara ısıtma adımı, ara ısıtmanın etkisini anlamak adına eklenmiş ve sistematik olarak numuneler bu sıcaklıklarda indirgenmiştir. Elde edilen 7 farklı numuneye ait veriler Şekil 4.10’da sunulmuştur.



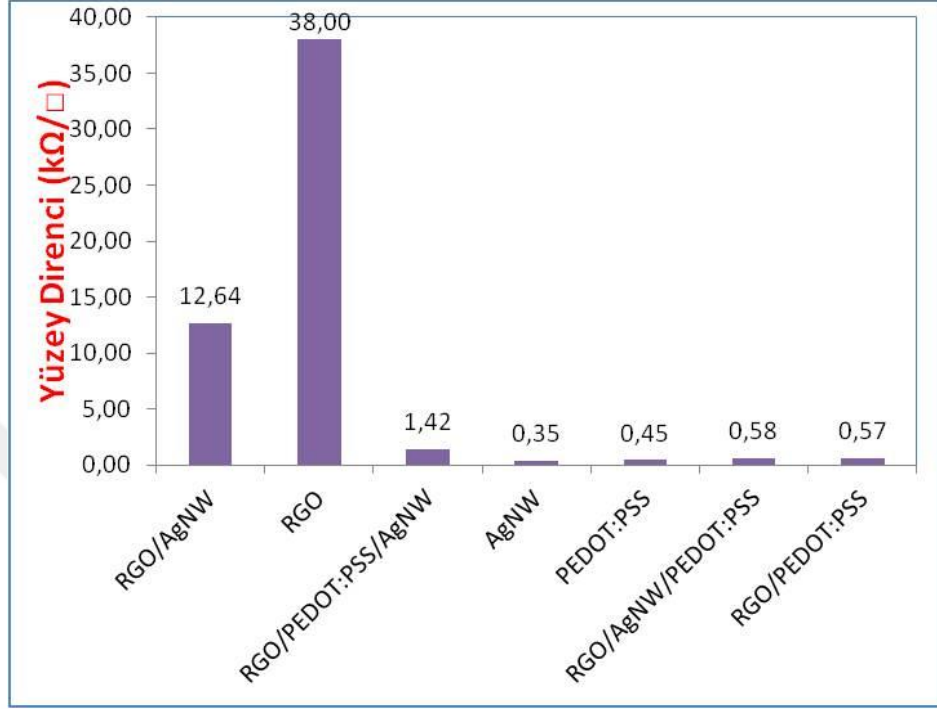
Şekil 4. 10 : Ara ısıtma ile elde edilen direnç değerleri

Şekil 4.10 incelendiğinde kimyasal indirgeme ardından uygulanan 70 °C ve 120 °C'deki ısıtmaların filmin elektriksel karakterini olumlu yönde değiştirmedeği görülmektedir. Bu iki sıcaklık aynı numuneye uygulandığında kayda değer olmayan bir değişim gözlemlenmiştir fakat 300 °C sıcaklık kullanılmayan numunelerin tamamında megaohm seviyelerinde direnç tespit edilmiştir. Numuneler 300 °C sıcaklığa çıkartıldığında direnç seviyeleri çarpıcı şekilde düşmüştür. Bu numuneler arasında en iyi sonuç 10 kΩ ile 70, 120 ve 300 °C sıcaklıkların uygulandığı numunedir. Sonuçlar ara ısıtmanın ince film direncini %10 oranında azalttığını göstermiştir.

4.6 Üretilen hibrit elektrotların morfolojik, optik ve elektriksel özellikleri

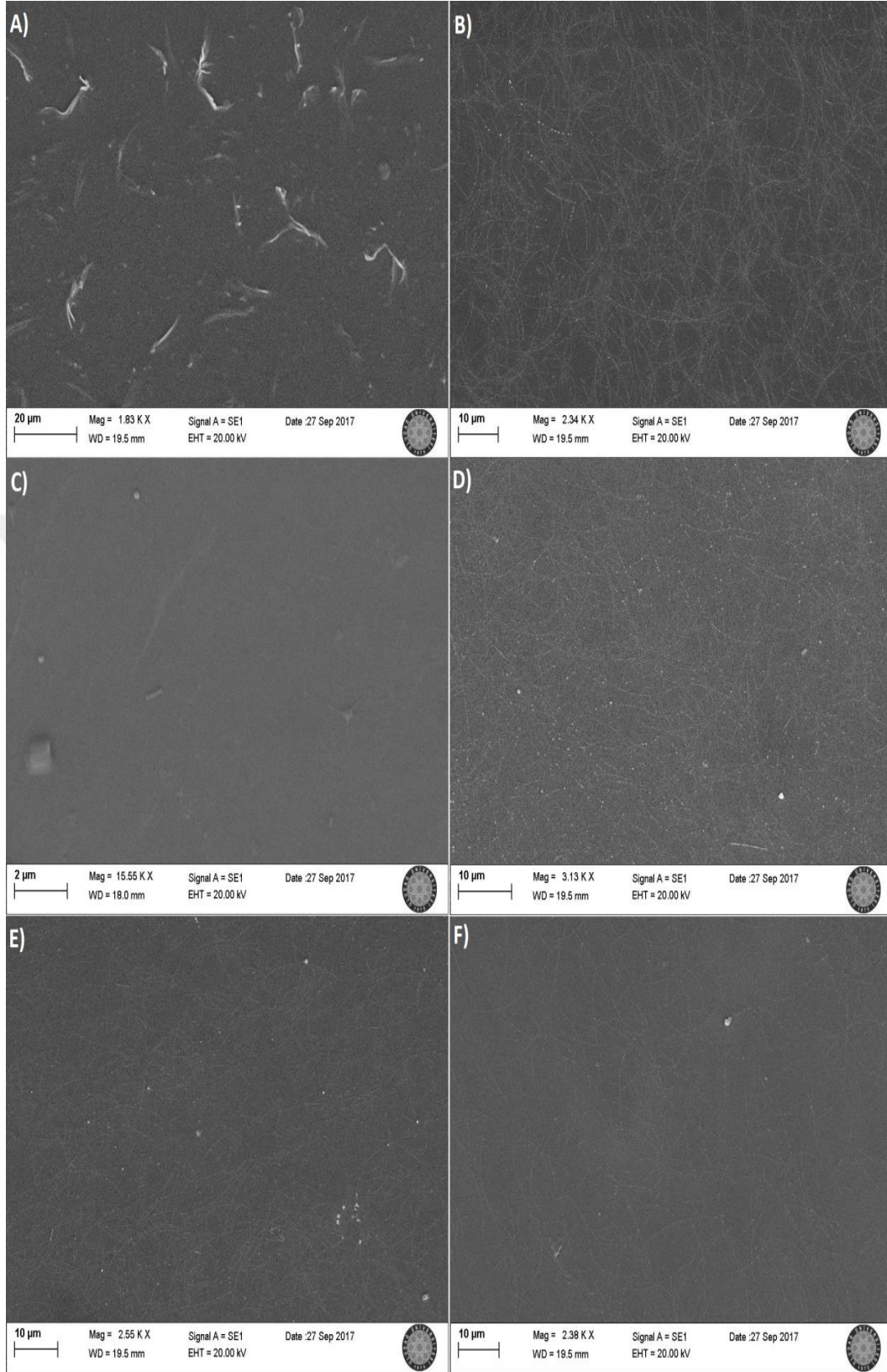
Üretilen hibrit elektrotların ölçülen yüzey direnç değerleri Şekil 4.11'de verilmiştir. Direnç açısından en avantajlı numune gümüş nanotel iken, en yüksek dirence sahip numune indirgenmiş grafen oksit olarak belirlenmiştir. Grafen oksitin üzerine gümüş nanotel kaplanarak üretilen elektrodun direnç seviyesinin tek başına gümüş nanotel elektroda göre 25 kat daha yüksek olduğu görülmüştür. Bunun sebebinin grafen filmin yüzeyinin hidrofobik olması, dolayısıyla gümüş nanotellerin bu yüzeye tutunmakta güçlük yaşaması olduğu düşünülmektedir. Grafen oksit üzerine PEDOT:PSS kaplanarak elde edilen hibrit elektrotun direncinin 400 ohm dolaylarında olduğu görülmektedir. Bu değer tek başına grafene göre yaklaşık 80 kat gelişmiş bir değerken tek başına PEDOT:PSS ile oldukça yakın olduğu

görülmektedir. Üç iletken malzemenin bir arada kullanıldığı elektrot yapıları indirgenmiş grafen oksit/PEDOT:PSS/gümüş nanotel ve indirgenmiş grafen oksit/gümüş nanotel/PEDOT:PSS direnç seviyelerinin ohm seviyesinde oldukları belirlenmiştir.



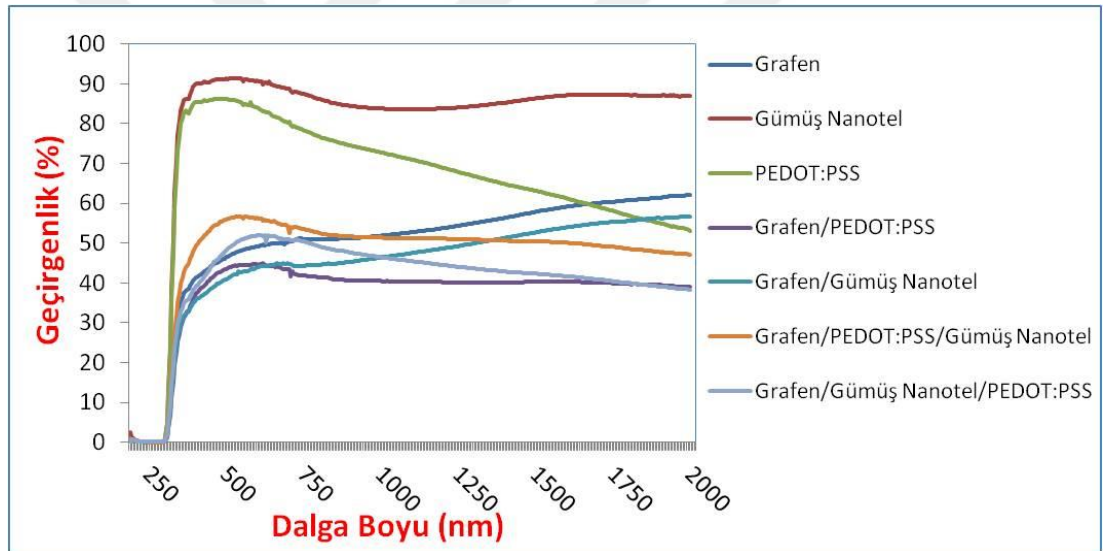
Şekil 4.11 : Hibrit elektrotların yüzey direnci ölçüm sonuçları

Hibrit elektrotların taramalı elektron mikroskopu altındaki görüntüleri şekil 4.12'de verilmiştir. Şekil 4.12a grafen elektroda aittir. Grafen katmanları bu görüntüde belirgin şekilde ayrılmaktadır. Şekil 4.12b gümüş nanotel elektrodu içermektedir ve homojen dağılımlı uniform gümüş nanotel ağları görülmektedir. Grafen üzerine PEDOT:PSS kaplanarak elde edilen hibrit elektrot yapısı şekil 4.12c'de verilmiştir. Bu görüntüde grafen katmanlarının görünürlüğünün kaybolduğu ve polimerik katman nedeniyle düz bir yapı görüntülenebildiği belirlenmiştir. Diğer bir hibrit elektrot tasarımı olan grafen/gümüş nanotel yapısına ait görünüm şekil 4.12d'de verilmiştir. Bu yapıdaki gümüş nanotellerin dağılımı şekil 4.12b'ye benzer şekildedir. 3 katmanlı hibrit yapılar olan grafen/gümüş nanotel/PEDOT:PSS ve Grafen/PEDOT:PSS/Gümüş nanotel yapıları sırasıyla şekil 4.12e ve 4.12f'de verilmiştir. Üstte PEDOT:PSS içeren yapının daha düz ve gümüş nanotellerin daha az görünür olduğu anlaşılmıştır.



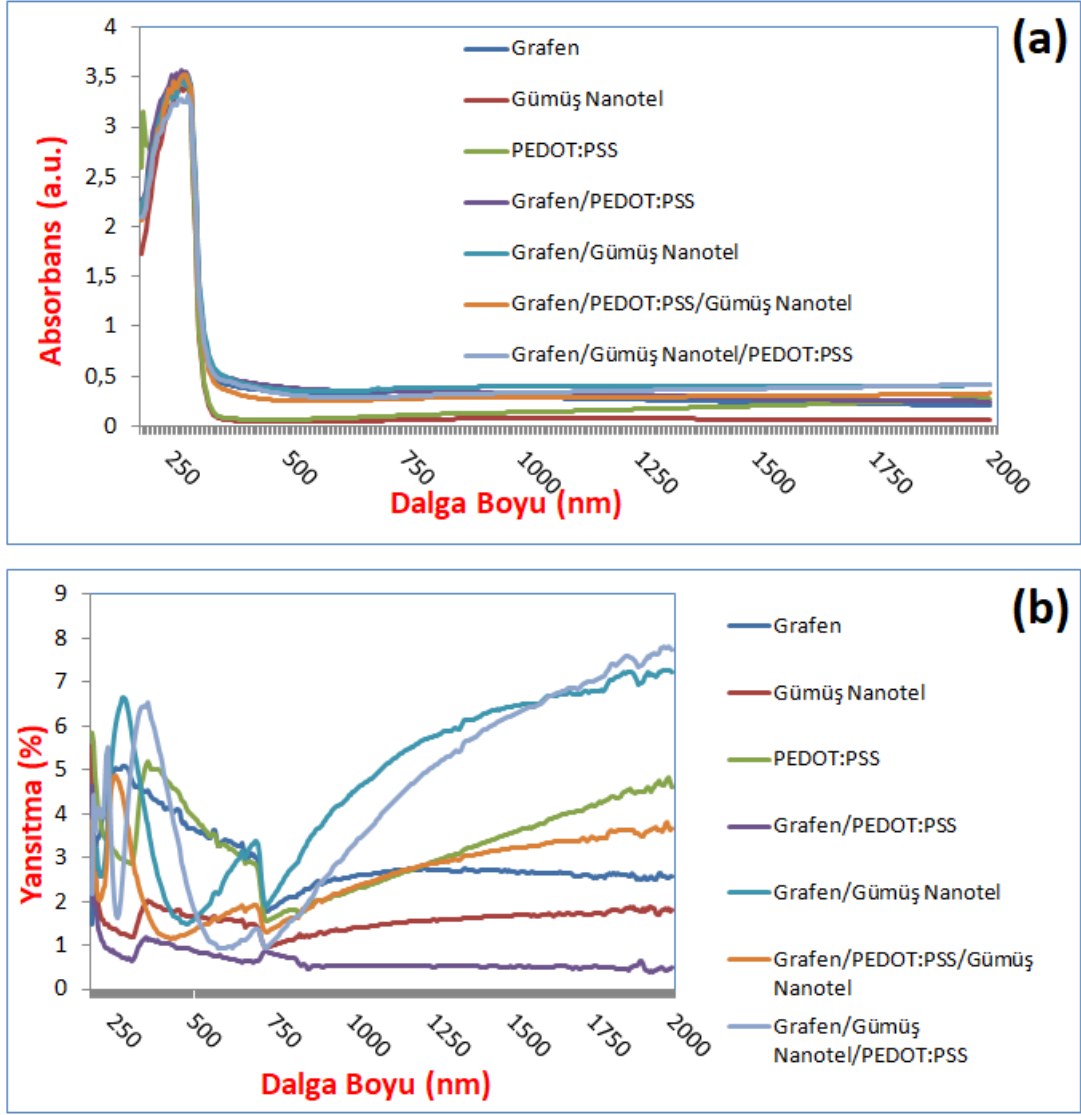
Şekil 4. 12 : (A) Grafen, (B) gümüş nanotel (C) grafen/PEDOT:PSS, (D) Grafen/gümüş nanotel, (E) Grafen/gümüş nanote/PEDOT:PSS ve (F) grafen/PEDOT:PSS/Gümüş nanotel yapılarına ait SEM görüntüleri.

Hibrit elektrotlara ait 190-2000 nm dalga boyu aralığında geçirgenlik spektrumları Şekil 4.13’de sunulmuştur. Elde edilen veriler incelendiğinde görünür ve UV bölgede en fazla geçirgenlik sağlayan elektrot yapılarının PEDOT:PSS ve gümüş nanotel elektrotlar olduğu belirlenmiştir. En yüksek geçirgenlik güneş pili elektrot yapısı için en kritik verilerden biri olsa da, PEDOT:PSS ve gümüş nanotelin oksitlenmeye en açık ve en düşük oksitlenme direncine sahip elektrotlar olduğu da değerlendirilmelidir. Grafen içeren bütün hibrit elektrotların ışık geçirgenlik seviyeleri aynı bölgeler ele alındığında %45-65 bandındadır. Burada en yüksek ışık geçirgenliğini tek başına grafen elektrotun sağladığı görülmektedir. Hibrit yapıya katılan her bir katman bu geçirgenlik seviyesini düşürmektedir. Grafen içeren örnekler için en düşük ışık geçirgenliğine sahip elektrot beklenildiği gibi 3 katlı nanokompozit yapıdaki grafen/gümüş nanotel/PEDOT:PSS elektrottan elde edilmiştir.



Şekil 4. 13 : Hibrit elektrotların geçirgenlik spektrumu

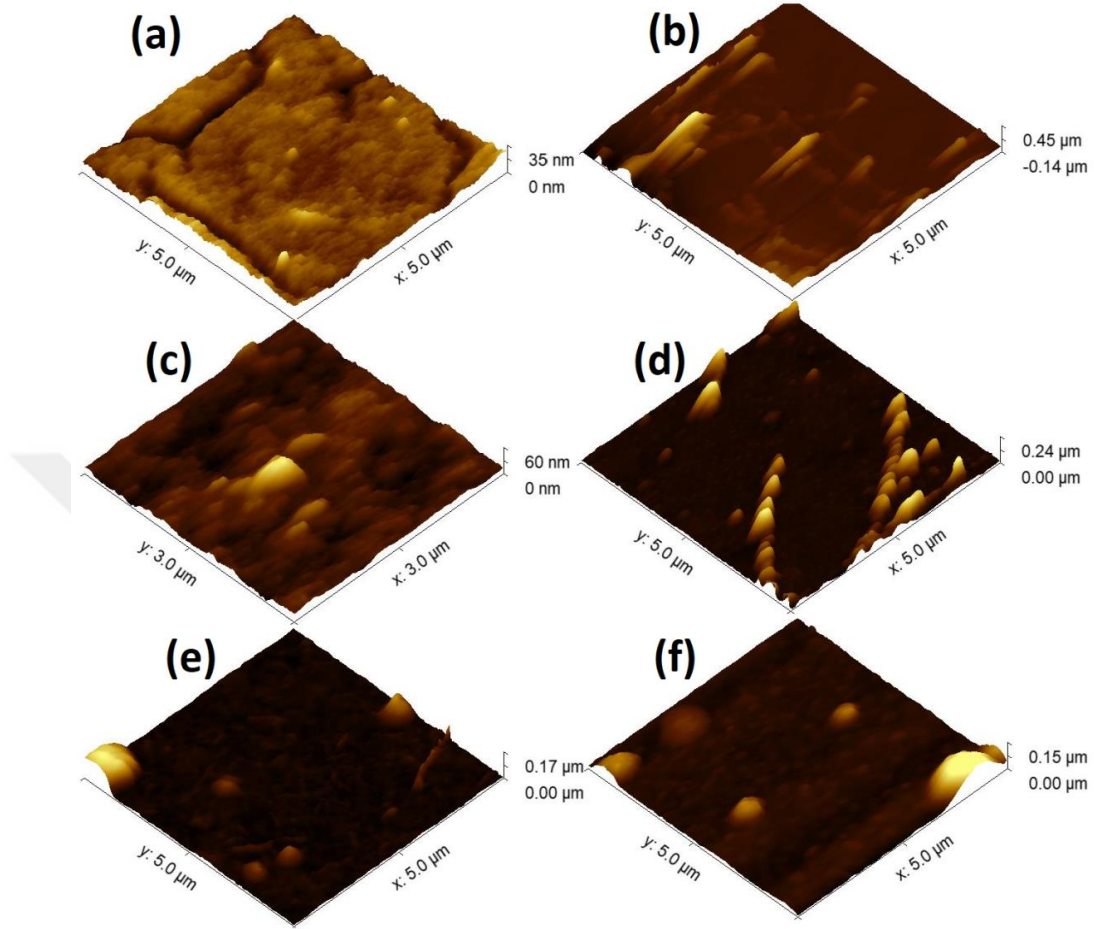
Aynı örneklere ait yansıtma ve absorptans spektrumları şekil 4.14 (A) ve şekil 4.14 (B)’de verilmiştir. Alınan sonuçlara göre gümüş nanotel ve PEDOT:PSS elektrotların absorptans ve yansıtma değerlerinin geçirgenlik değerleriyle uyumlu şekilde en düşük seviyede olduğu tespit edilmiştir. Grafen içeren elektrotların reflektans ve absorptans spektrumlarının alınan değerlerin diğer elektrotlarla kıyaslandığında daha yüksek olduğu, içerdiği katman sayısının artmasıyla da aynı verilerin yükseldiği görülmüştür.



Şekil 4. 14 : Hibrit elektrotların absorbans (a) ve yansıtma (b) spektrumları

Atomik kuvvet mikroskobu sonuçları şekil 4.15’de verilmiştir. Alınan sonuçlara göre ortalama pürüzlülük değerleri birbirine oldukça yakın olsa da minimum ve maksimum yükselteler arasında ki en büyük farkların gümüş nanotel elektrot(maksimum 464 nm) ve grafen/gümüş nanotel hibrit elektrot yapısında(maksimum 264 nm) olduğu tespit edilmiştir. Organik güneş pili yapıları genel olarak 150-300 nm kalınlığında bir alt elektrota, 200-600 nm kalınlığında bir aktif tabakaya sahiptir. Bu nedenle oluşan maksimum yükselteler güneş pili yapısında kısa devreye sebep olabileceği için istenmeyen bir durumdur. Yükselteler arası en düşük farklar ise grafen(59 nm), PEDOT:PSS, (132 nm) ve grafen/PEDOT:PSS (152 nm) hibrit yapısından elde edilmiştir. 3 katmanlı grafen/gümüş nanotel/PEDOT:PSS yapısından ise maksimum 135 nm pürüzlülük değeri alınmıştır. Bu değer gümüş

nanotel elektrottan daha düşük olmasının nedeni ise PEDOT:PSS tabakasının, gümüş nanotel tabakasının pürüzlülüğünü bir miktar dengelemesi olarak düşünülmektedir.



Şekil 4. 15: PEDOT:PSS (a) gümüş nanotel (b) grafen (c) grafen ve gümüş nanotel (d) grafen gümüş nanotel ve PEDOT:PSS (e) ve Grafen ve PEDOT:PSS (f) elektrotlara ait AFM sonuçları

4.6 Güneş pili yapılarının karakterizasyon sonuçları

Grafen esaslı elektrotların organik güneş pili yapısına uygulanması ile elde edilen güneş hücrelerine ait fotoelektriksel sonuçlar Çizelge 4.2’de verilmektedir. Tek katman gümüş nanotel elektrotlardan herhangi bir verim alınamamıştır. Bunun sebebinin AFM sonuçlarında görülen yüksek pürüzlülük olduğu düşünülmektedir. Diğer elektrot tiplerinden elde edilen sonuçlar şuan için düşük olmakla beraber, en iyi verim Grafen/PEDOT:PSS yapısı (%0,00703) ile elde edilmiştir. Bu konu üzerindeki optimizasyonlar devam etmektedir.

Çizelge 4. 2: Grafen esaslı elektrotlarından üretilen organik güneş pillerine ait sonuçlar

Grafen/AgNW/PEDOT:PSS	Isc	0,104398 mA/cm ²
	Voc	120 mV
	FF	0,247317
	%	0,003098
Grafen/AgNW	Isc	0,002162 mA/cm ²
	Voc	40 mV
	FF	0,217166
	%	0,000019
Grafen	Isc	0,030682 mA/cm ²
	Voc	170 mV
	FF	0,250263
	%	0,001305
Grafen / PEDOT:PSS/AgNW	Isc	0,005878 mA/cm ²
	Voc	50 mV
	FF	0,866802
	%	0,000255
Grafen/PEDOT:PSS	Isc	0,149093 mA/cm ²
	Voc	190 mV
	FF	0,248171
	%	0,00703

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada polimer esaslı organik güneş pillerinde alt elektrot olarak kullanılmak üzere çözelti esaslı uygulamalar ile indirgenmiş grafen oksit, gümüş nanotel ve PEDOT:PSS içeren elektrotlar üretilmiştir. Çalışmada kullanılan indirgenmiş grafen oksit, laboratuvar koşullarında, tez çalışması kapsamında üretilmiş, PEDOT:PSS ve gümüş nanoteller ilgili firmalardan temin edilmiştir.

Çalışma kapsamında ilk olarak grafen oksit, geliştirilmiş hummers yöntemi kullanılarak grafit hammaddesinden elde edilmiştir. Grafen oksit nanomateryalinin elektriksel özelliklerinin zayıf olması nedeniyle elektrot yapılarında kullanıma uygun değildir. Fakat su ve diğer bir çok solventte kolayca dağılabildiği için dönel kaplama metodu ile homojen kaplamalar yapmaya uygundur. Grafen ise elektriksel özellikler açısından grafen oksite göre çok daha üstün bir nanomateryaldir fakat basit yöntemlerle ince film üretimine uygun değildir çünkü su ve diğer bir çok solvente homojen olarak dispers edilemez. Bu bilgilerden yola çıkarak çalışma kapsamında üretilen grafen oksit ince film üretiminde kullanılmış, daha sonra ince film formunda iken literatürde daha önce karşılaşılmayan bir yöntem ile indirgenmiştir. Bu indirgeme işlemi askorbik asit kullanılan bir kimyasal indirgeme ve 300 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen termal tavlama adımlarından oluşmaktadır. Literatürde grafen oksitin indirgenmesinde en fazla kullanılan kimyasallardan biri olan hidrazin hidrat ile indirgeme verimlilikleri elektriksel özellikler baz alınarak kıyaslanmış ve aynı molaritelerde birbiri ile örtüşen değerler elde edilmiştir. Bu durum, kullanılan ince film indirgeme metodunun hidrazine alternatif olabileceğini göstermiştir. Bunun dışında optik özellikler de organik güneş pilleri açısından önem arz ettiğinden indirgeme sürecindeki ve indirgeme sonrası farklı kalınlıklardaki filmlerin optik özellikleri de tespit edilmiştir. Elektriksel özellikler ve optik geçirgenlik özellikleri esas alındığında çalışma kapsamında 1500 rpm hızda üretilen filmlerin optimize edilmiş ince film yapıları olarak kullanılmasına karar verilmiştir. Her ne kadar indirgeme işlemi grafen nanomateryaline iletkenlik kazandırsa da çözelti prosesleri ile üretilen bu ince filmlerin iletkenlik seviyelerinin yeterli düzeyde olmadığı

bilinmektedir. Bu nedenle gümüş nanoteller ve PEDOT:PSS kullanılarak farklı hibrit yapılar elde edilmiş, üretilen bu yapılarında optik, elektriksel ve morfolojik özellikleri test edilmiştir. Morfolojik açıdan gümüş nanotel içeren elektrot yapılarının pürüzlülük değerlerinin beklendiği şekilde daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Alınan bu sonuçlar, aynı zamanda üretilen güneş pili yapılarının verimleri ile de örtüşmüştür. Daha pürüzlü yapılar çok daha düşük verimlilikler sağlarken, en üst katman olarak kullanılan PEDOT:PSS'in pürüzlülüğü iyi bir oranda azalttığı, buna bağlı olarak verimliliğin de daha iyi seviyelere getirdiği görülmüştür.

Gerçekleştirilen çalışmada askorbik asit için en iyi indirgeme konsantrasyonu 400 milimolar olarak tespit edilmiştir. Bu konsantrasyondan daha yüksek konsantrasyonlar anlamlı değişimler sağlayamamıştır. Elektriksel direnç sonuçları askorbik asit ile indirgeme işleminin hidrazine alternatif olabilecek seviyede olduğunu göstermiştir. Askorbik asit, hidrazinin insan sağlığına ve çevreye zararları göz önüne alındığında ince film indirgeme işleminde önemli derecede bir alternatiftir.

Üretilen elektrot yapılarından en iyi optik ve elektriksel sonuç 550 nm dalga boyunda %72 geçirgenlik ve 350 Ω direnç ile gümüş nanotel elektrottan alınmıştır. Optik ve elektriksel olarak çok iyi olsada pürüzlülüğün yüksek olması gümüş nanotel elektrot içeren güneş pilinden verim alınamamasına sebep olmuştur. Pürüzlülük açısından değerlendirildiğinde en iyi sonucu grafen elektrot maksimum 59 nm yükselti ile sağlamıştır. Fakat bu elektrotun direnç seviyesi 38 k Ω dolaylarındadır.

Güneş pili üretimi sonrası verimlilikler kıyaslandığında en yüksek verimle çalışan pilin %0, 00703 ile grafen/gümüş nanotel/PEDOT:PSS tasarımında elektrot içeren güneş pilinden alındığı görülmektedir. Verimliliklerin geliştirilmesi için optimizasyon çalışmaları devam etmektedir.

Kaynaklar

- Alam, M. Z., De Leon, I., & Boyd, R. W. (2016). Large optical nonlinearity of indium tin oxide in its epsilon-near-zero region. *Science*, 352(6287), 795-797.
- Allen, M. J., Tung, V. C., & Kaner, R. B. (2010). Honeycomb Carbon: A Review of Graphene. *Chemical Reviews*, 110(1), 132-145.
- Ambrosi, A., Chua, C. K., Bonanni, A., & Pumera, M. (2012). Lithium Aluminum Hydride as Reducing Agent for Chemically Reduced Graphene Oxides. *Chemistry of Materials*, 24(12), 2292-2298. doi: 10.1021/cm300382b
- Ameri, T., Dennler, G., Lungenschmied, C., & Brabec, C. J. (2009). Organic tandem solar cells: A review. *Energy & Environmental Science*, 2(4), 347-363.
- Ameri, T., Li, N., & Brabec, C. J. (2013). Highly efficient organic tandem solar cells: a follow up review. *Energy & Environmental Science*, 6(8), 2390-2413. doi: 10.1039/c3ee40388b
- Askari Mohammad Bagher, M. M. A. V., Mirhabibi Mohsen. (2015). Types of Solar Cells and Application. *American Journal of Optics and Photonics.*, 3(5), 94-113. doi: 10.11648/j.ajop.20150305.17
- Balint, R., Cassidy, N. J., & Cartmell, S. H. (2014). Conductive polymers: Towards a smart biomaterial for tissue engineering. *Acta Biomaterialia*, 10(6), 2341-2353. doi: 10.1016/j.actbio.2014.02.015
- Barry P. Rand, H. R. (2014). *Organic Solar Cells Fundamentals, Devices, and Upscaling*. online Taylor & Francis Group.
- Becerril, H. A., Mao, J., Liu, Z., Stoltenberg, R. M., Bao, Z., & Chen, Y. (2008). Evaluation of solution-processed reduced graphene oxide films as transparent conductors. *Acs Nano*, 2(3), 463-470. doi: 10.1021/nn700375n
- Bedeloğlu, A., Demir A., Bozkurt Y., Sarıçiftçi, N.Z., A photovoltaic fiber design for smart textiles, *Textile Research Journal*, 1065-1074
- Bianco, A., Cheng, H. M., Enoki, T., Gogotsi, Y., Hurt, R. H., Koratkar, N., . . . Zhang, J. (2013). All in the graphene family - A recommended nomenclature for two-dimensional carbon materials. *Carbon*, 65, 1-6. doi: 10.1016/j.carbon.2013.08.038
- Borchert, H. (2010). Elementary processes and limiting factors in hybrid polymer/nanoparticle solar cells. *Energy & Environmental Science*, 3(11), 1682-1694.
- BrightHub. (2017). Organic Solar Cells vs Semiconductor-based Solar Cells. Retrieved 19.12.2017, 2017, from <http://www.brighthouse.com/environment/renewableenergy/articles/95572.aspx>
- Brodie, B. C. (1859). On the Atomic Weight of Graphite. [-]. [-]. *Phil. Trans. R. Soc. Lond.*, -(149), 249-259. doi: -
- Chamberlain, G. A. (1983). Organic Solar-Cells - a Review. *Solar Cells*, 8(1), 47-83.
- Chen, J., Yao, B. W., Li, C., & Shi, G. Q. (2013). An improved Hummers method for eco-friendly synthesis of graphene oxide. *Carbon*, 64, 225-229.
- Chen, W. F., Yan, L. F., & Bangal, P. R. (2010). Chemical Reduction of Graphene Oxide to Graphene by Sulfur-Containing Compounds. *Journal of Physical Chemistry C*, 114(47), 19885-19890. doi: 10.1021/jp107131v
- Choe, M., Lee, B. H., Jo, G., Park, J., Park, W., Lee, S., . . . Lee, T. (2010). Efficient bulk-heterojunction photovoltaic cells with transparent multi-layer graphene electrodes. *Organic Electronics*, 11(11), 1864-1869.

- Choi, W., Lahiri, I., Seelaboyina, R., & Kang, Y. S. (2010). Synthesis of Graphene and Its Applications: A Review. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 35(1), 52-71. doi: 10.1080/10408430903505036
- Chua, C. K., & Pumera, M. (2013). Reduction of graphene oxide with substituted borohydrides. *Journal of Materials Chemistry A*, 1(5), 1892-1898. doi: 10.1039/c2ta00665k
- Chua, C. K., & Pumera, M. (2014). Chemical reduction of graphene oxide: a synthetic chemistry viewpoint. *Chemical Society Reviews*, 43(1), 291-312. doi: 10.1039/c3cs60303b
- Coraux, J., N'Diaye, A. T., Busse, C., & Michely, T. (2008). Structural coherency of graphene on Ir(111). *Nano Letters*, 8(2), 565-570. doi: 10.1021/nl0728874
- Cote, L. J., Cruz-Silva, R., & Huang, J. X. (2009). Flash Reduction and Patterning of Graphite Oxide and Its Polymer Composite. *Journal of the American Chemical Society*, 131(31), 11027-11032. doi: 10.1021/ja902348k
- De Arco, L. G., Zhang, Y., Kumar, A., & Zhou, C. W. (2009). Synthesis, Transfer, and Devices of Single- and Few-Layer Graphene by Chemical Vapor Deposition. *Ieee Transactions on Nanotechnology*, 8(2), 135-138. doi: 10.1109/Tnano.2009.2013620
- De Arco, L. G., Zhang, Y., Schlenker, C. W., Ryu, K., Thompson, M. E., & Zhou, C. W. (2010). Continuous, Highly Flexible, and Transparent Graphene Films by Chemical Vapor Deposition for Organic Photovoltaics. *Acs Nano*, 4(5), 2865-2873.
- Dreyer, D. R., Park, S., Bielawski, C. W., & Ruoff, R. S. (2010). The chemistry of graphene oxide. *Chemical Society Reviews*, 39(1), 228-240. doi: 10.1039/b917103g
- Eda, G., Fanchini, G., & Chhowalla, M. (2008). Large-area ultrathin films of reduced graphene oxide as a transparent and flexible electronic material. *Nature Nanotechnology*, 3(5), 270-274.
- Eda, G., Lin, Y. Y., Miller, S., Chen, C. W., Su, W. F., & Chhowalla, M. (2008). Transparent and conducting electrodes for organic electronics from reduced graphene oxide. *Applied Physics Letters*, 92(23).
- Ellmer, K. (2012). Past achievements and future challenges in the development of optically transparent electrodes. *Nature Photonics*, 6(12), 808-816.
- Fernandez-Merino, M. J., Guardia, L., Paredes, J. I., Villar-Rodil, S., Solis-Fernandez, P., Martinez-Alonso, A., & Tascon, J. M. D. (2010). Vitamin C Is an Ideal Substitute for Hydrazine in the Reduction of Graphene Oxide Suspensions. *Journal of Physical Chemistry C*, 114(14), 6426-6432. doi: 10.1021/jp100603h
- Ganesamoorthy, R., Sathiyam, G., & Sakthivel, P. (2017). Review: Fullerene based acceptors for efficient bulk heterojunction organic solar cell applications. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 161, 102-148.
- Gao, J., Liu, F., Liu, Y. L., Ma, N., Wang, Z. Q., & Zhang, X. (2010). Environment-Friendly Method To Produce Graphene That Employs Vitamin C and Amino Acid. *Chemistry of Materials*, 22(7), 2213-2218.
- Gao, W., Alemany, L. B., Ci, L. J., & Ajayan, P. M. (2009). New insights into the structure and reduction of graphite oxide. *Nature Chemistry*, 1(5), 403-408. doi: 10.1038/Nchem.281
- Goetzberger, A., Luther, J., & Willeke, G. (2002). Solar cells: past, present, future. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 74(1-4), 1-11. doi: Pii S0927-0248(02)00042-9Doi 10.1016/S0927-0248(02)00042-9

- Günes, S*, Neugebauer, H., and Sariciftci, N.Z. Conjugated Polymer-Based Organic Solar Cells, *Chemical Reviews* 2007 107 (4), 1324-1338 DOI: 10.1021/cr050149z
- Green, M. A., Hishikawa, Y., Warta, W., Dunlop, E. D., Levi, D. H., Hohl-Ebinger, J., & Ho-Baillie, A. W. Y. (2017). Solar cell efficiency tables (version 50). *Progress in Photovoltaics*, 25(7), 668-676.
- Heliatek. (2017). <http://www.heliatek.com/en/press/press-releases/details/heliatek-sets-new-organic-photovoltaic-world-record-efficiency-of-13-2>. Retrieved 19.12.2017, 2017
- Hong, G. S., Diao, S. O., Antaris, A. L., & Dai, H. J. (2015). Carbon Nanomaterials for Biological Imaging and Nanomedicinal Therapy. *Chemical Reviews*, 115(19), 10816-10906.
- Jena, A., Mohanty, S. P., Kumar, P., Naduvath, J., Gondane, V., Lekha, P., . . . Bhargava, P. (2012). Dye Sensitized Solar Cells: A Review. *Transactions of the Indian Ceramic Society*, 71(1), 1-16.
- Kim, K. S., Zhao, Y., Jang, H., Lee, S. Y., Kim, J. M., Kim, K. S., . . . Hong, B. H. (2009). Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes. *Nature*, 457(7230), 706-710. doi: 10.1038/nature07719
- Kosynkin, D. V., Higginbotham, A. L., Sinitskii, A., Lomeda, J. R., Dimiev, A., Price, B. K., & Tour, J. M. (2009). Longitudinal unzipping of carbon nanotubes to form graphene nanoribbons. *Nature*, 458(7240), 872-U875. doi: 10.1038/nature07872
- Kuila, T., Mishra, A. K., Khanra, P., Kim, N. H., & Lee, J. H. (2013). Recent advances in the efficient reduction of graphene oxide and its application as energy storage electrode materials. *Nanoscale*, 5(1), 52-71.
- Kwon, S. Y., Ciobanu, C. V., Petrova, V., Shenoy, V. B., Bareno, J., Gambin, V., . . . Kodambaka, S. (2009). Growth of Semiconducting Graphene on Palladium. *Nano Letters*, 9(12), 3985-3990. doi: 10.1021/nl902140j
- Lee, K. S., Kim, I., Yeon, C. B., Lim, J. W., Yun, S. J., & Jabbour, G. E. (2013). Thin Metal Electrodes for Semitransparent Organic Photovoltaics. *Etri Journal*, 35(4), 587-593.
- Lee, T. D., & Ebong, A. U. (2017). A review of thin film solar cell technologies and challenges. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 70, 1286-1297.
- Lee, Y., Park, C., Balaji, N., Lee, Y. J., & Dao, V. A. (2015). High-efficiency Silicon Solar Cells: A Review. *Israel Journal of Chemistry*, 55(10), 1050-1063.
- Li, Y. S., Liao, J. L., Wang, S. Y., & Chiang, W. H. (2016). Intercalation-assisted longitudinal unzipping of carbon nanotubes for green and scalable synthesis of graphene nanoribbons. *Scientific Reports*, 6. doi: ARTN 2275510.1038/srep22755
- Liu, C. H., & Yu, X. (2011). Silver nanowire-based transparent, flexible, and conductive thin film. *Nanoscale Research Letters*, 6.
- Mattevi, C., Kim, H., & Chhowalla, M. (2011). A review of chemical vapour deposition of graphene on copper. *Journal of Materials Chemistry*, 21(10), 3324-3334. doi: 10.1039/c0jm02126a
- Muszynski, R., Seger, B., & Kamat, P. V. (2008). Decorating graphene sheets with gold nanoparticles. *Journal of Physical Chemistry C*, 112(14), 5263-5266.
- Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. V., . . . Firsov, A. A. (2004). Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 306(5696), 666-669. doi: 10.1126/science.1102896

- Obraztsov, A. N. (2009). CHEMICAL VAPOUR DEPOSITION Making graphene on a large scale. *Nature Nanotechnology*, 4(4), 212-213.
- Pan, D. Y., Zhang, J. C., Li, Z., & Wu, M. H. (2010). Hydrothermal Route for Cutting Graphene Sheets into Blue-Luminescent Graphene Quantum Dots. *Advanced Materials*, 22(6), 734-+. doi: 10.1002/adma.200902825
- Parida, B., Iniyar, S., & Goic, R. (2011). A review of solar photovoltaic technologies. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 15(3), 1625-1636.
- Park, S., An, J., Potts, J. R., Velamakanni, A., Murali, S., & Ruoff, R. S. (2011). Hydrazine-reduction of graphite- and graphene oxide. *Carbon*, 49(9), 3019-3023. doi: 10.1016/j.carbon.2011.02.071
- Park, S., An, J. H., Jung, I. W., Piner, R. D., An, S. J., Li, X. S., . . . Ruoff, R. S. (2009). Colloidal Suspensions of Highly Reduced Graphene Oxide in a Wide Variety of Organic Solvents. *Nano Letters*, 9(4), 1593-1597. doi: 10.1021/nl803798y
- Park, S., & Ruoff, R. S. (2009). Chemical methods for the production of graphenes. *Nature Nanotechnology*, 4(4), 217-224. doi: 10.1038/Nnano.2009.58
- Pei, S. F., & Cheng, H. M. (2012). The reduction of graphene oxide. *Carbon*, 50(9), 3210-3228. doi: 10.1016/j.carbon.2011.11.010
- Peng, H., Zhang, L. J., Soeller, C., & Travas-Sejdic, J. (2009). Conducting polymers for electrochemical DNA sensing. *Biomaterials*, 30(11), 2132-2148.
- Qin, B., Zhang, T. F., Chen, H. H., & Ma, Y. F. (2016). The growth mechanism of few-layer graphene in the arc discharge process. *Carbon*, 102, 494-498.
- Radic, S., Geitner, N. K., Podila, R., Kakinen, A., Chen, P. Y., Ke, P. C., & Ding, F. (2013). Competitive Binding of Natural Amphiphiles with Graphene Derivatives. *Scientific Reports*, 3. doi: ARTN 227310.1038/srep02273
- Ragoussi, M. E., & Torres, T. (2015). New generation solar cells: concepts, trends and perspectives. *Chemical Communications*, 51(19), 3957-3972.
- Reina, A., Jia, X. T., Ho, J., Nezich, D., Son, H. B., Bulovic, V., . . . Kong, J. (2009). Large Area, Few-Layer Graphene Films on Arbitrary Substrates by Chemical Vapor Deposition. *Nano Letters*, 9(1), 30-35. doi: 10.1021/nl801827v
- Rungang Gao, N. H., Zhi Yang, Qirong Zhu. (2013). Paper-like graphene-Ag composite films with enhanced mechanical and electrical properties. *Nano Express*, 8(32), 8.
- Schniepp, H. C., Li, J. L., McAllister, M. J., Sai, H., Herrera-Alonso, M., Adamson, D. H., . . . Aksay, I. A. (2006). Functionalized single graphene sheets derived from splitting graphite oxide. *Journal of Physical Chemistry B*, 110(17), 8535-8539. doi: 10.1021/jp060936f
- Shin, H. J., Kim, K. K., Benayad, A., Yoon, S. M., Park, H. K., Jung, I. S., . . . Lee, Y. H. (2009). Efficient Reduction of Graphite Oxide by Sodium Borohydride and Its Effect on Electrical Conductance. *Advanced Functional Materials*, 19(12), 1987-1992. doi: 10.1002/adfm.200900167
- Si, Y., & Samulski, E. T. (2008). Synthesis of water soluble graphene. *Nano Letters*, 8(6), 1679-1682. doi: 10.1021/nl080604h
- Song, M., You, D. S., Lim, K., Park, S., Jung, S., Kim, C. S., . . . Kang, J. W. (2013). Highly Efficient and Bendable Organic Solar Cells with Solution-Processed Silver Nanowire Electrodes. *Advanced Functional Materials*, 23(34), 4177-4184. doi: 10.1002/adfm.201202646
- Spanggaard, H., & Krebs, F. C. (2004). A brief history of the development of organic and polymeric photovoltaics. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 83(2-3), 125-146. doi: 10.1016/j.solmat.2004.02.021

- Stankovich, S., Dikin, D. A., Piner, R. D., Kohlhaas, K. A., Kleinhammes, A., Jia, Y., . . . Ruoff, R. S. (2007). Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon*, 45(7), 1558-1565. doi: 10.1016/j.carbon.2007.02.034
- Staudenmaier L. (1898). Verfahren zur Darstellung der Graphitsäure. [-]. [-]. *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, 2(31), 1481-1487. doi: -
- Store, M. R. (2016). Global Solar PV Market Set for Rapid Growth, To Reach USD Around 148.5 Billion By 2020. *Solar Photovoltaic (PV) (CPV, Hybrid and Other systems) Market*.
- Tamai, Y., Ohkita, H., Benten, H., & Ito, S. (2015). Exciton Diffusion in Conjugated Polymers: From Fundamental Understanding to Improvement in Photovoltaic Conversion Efficiency. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 6(17), 3417-3428. doi: 10.1021/acs.jpcclett.5b01147
- Tung, V. C., Chen, L. M., Allen, M. J., Wassei, J. K., Nelson, K., Kaner, R. B., & Yang, Y. (2009). Low-Temperature Solution Processing of Graphene-Carbon Nanotube Hybrid Materials for High-Performance Transparent Conductors. *Nano Letters*, 9(5), 1949-1955.
- Viculis, L. M., Mack, J. J., & Kaner, R. B. (2003). A chemical route to carbon nanoscrolls. *Science*, 299(5611), 1361-1361. doi: DOI 10.1126/science.1078842
- Wang, X., Zhi, L. J., & Mullen, K. (2008). Transparent, conductive graphene electrodes for dye-sensitized solar cells. *Nano Letters*, 8(1), 323-327. doi: 10.1021/nl072838r
- Wang, X., Zhi, L. J., Tsao, N., Tomovic, Z., Li, J. L., & Mullen, K. (2008). Transparent carbon films as electrodes in organic solar cells. *Angewandte Chemie-International Edition*, 47(16), 2990-2992.
- Wang, Y., Chen, X. H., Zhong, Y. L., Zhu, F. R., & Loh, K. P. (2009). Large area, continuous, few-layered graphene as anodes in organic photovoltaic devices. *Applied Physics Letters*, 95(6).
- Wu, C. X., Dong, G. F., & Guan, L. H. (2010). Production of graphene sheets by a simple helium arc-discharge. *Physica E-Low-Dimensional Systems & Nanostructures*, 42(5), 1267-1271.
- Wu, J. B., Becerril, H. A., Bao, Z. N., Liu, Z. F., Chen, Y. S., & Peumans, P. (2008). Organic solar cells with solution-processed graphene transparent electrodes. *Applied Physics Letters*, 92(26).
- Xie, L. S., Sha, J., Ma, Y. L., & Han, J. J. (2013). Thermal Reduction of Graphene Oxide in Organic Solvents for Producing Colloidal Suspensions of Reduced Graphene Oxide Sheets. *Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 21(10), 901-915.
- Yao, X., Ding, Y. L., Zhang, X. D., & Zhao, Y. (2015). A review of the perovskite solar cells. *Acta Physica Sinica*, 64(3).
- Yin, Z. Y., Sun, S. Y., Salim, T., Wu, S. X., Huang, X. A., He, Q. Y., . . . Zhang, H. (2010). Organic Photovoltaic Devices Using Highly Flexible Reduced Graphene Oxide Films as Transparent Electrodes. *Acs Nano*, 4(9), 5263-5268.
- Zaretski, A. V., & Lipomi, D. J. (2015). Processes for non-destructive transfer of graphene: widening the bottleneck for industrial scale production. *Nanoscale*, 7(22), 9963-9969.

- Zhang, J. L., Yang, H. J., Shen, G. X., Cheng, P., Zhang, J. Y., & Guo, S. W. (2010). Reduction of graphene oxide via L-ascorbic acid. *Chemical Communications*, 46(7), 1112-1114. doi: 10.1039/b917705a
- Zhang, W., Hajiheidari, F., Li, Y., & Mazzarello, R. (2016). Electronic and magnetic properties of H-terminated graphene nanoribbons deposited on the topological insulator Sb₂Te₃. *Scientific Reports*, 6.
- Zhao, J. P., Pei, S. F., Ren, W. C., Gao, L. B., & Cheng, H. M. (2010). Efficient Preparation of Large-Area Graphene Oxide Sheets for Transparent Conductive Films. *Acs Nano*, 4(9), 5245-5252. doi: 10.1021/nn1015506
- Zhu, Y. W., Murali, S., Cai, W. W., Li, X. S., Suk, J. W., Potts, J. R., & Ruoff, R. S. (2010). Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications (vol 22, pg 3906, 2010). *Advanced Materials*, 22(46), 5226-5226. doi: 10.1002/adma.201090156
- Zhu, Y. W., Murali, S., Stoller, M. D., Velamakanni, A., Piner, R. D., & Ruoff, R. S. (2010). Microwave assisted exfoliation and reduction of graphite oxide for ultracapacitors. *Carbon*, 48(7), 2118-2122. doi: 10.1016/j.carbon.2010.02.001

ÖZGEÇMİŞ



Ad-Soyad : Mahmut TAŞ
Doğum Tarihi ve Yeri : 12.05.1990/Osmangazi
E-posta : mahmut.tas90@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2014, Süleyman Demirel Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Tekstil Mühendisliği Bölümü

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

- **Taş M.**, Bedeloğlu A., Altın Y., "Elektromanyetik Kalkanlama Özellikli, Esnek ve Şeffaf Polimerik Nanokompozitlerin Geliştirilmesi, UTİB-Tekstilde Arge Proje Pazarı, Mayıs 2015

TEZDEN TÜRETİLEN ESERLER, SUNUMLAR VE PATENTLER:

- **Taş M.**, Altın Y., Bedeloğlu A., "A Green Approach for the Reduction of Graphene Oxide Thin Films Using Vitamin-C", INTERNATIONAL MATERIALS TECHNOLOGIES AND METALLURGY CONFERENCE 2017, İSTANBUL, TÜRKİYE, 26-28 Ekim 2017, pp.1-1
- **Taş M.**, Bedeloğlu A., "Grafen ve Grafen üretim yöntemleri", Afyon Kocatepe Sosyal Bilimler Dergisi, cilt.16, ss.544-554, 2016

DİĞER ESERLER, SUNUMLAR VE PATENTLER:

- **Taş M.**, Altın Y., Bedeloğlu A., Graphene and Graphene Oxide-Coated Polyamide Monofilament Yarns for Fiber Shaped Flexible Electrodes, Journal of Textile Institute (Accepted on March 26,2018)

- **Taş M.**, Cin Z., Parmak ED., Bedeloğlu A., "Fabrication of unilateral conductive and transparent polymer thin films decorated with nanomaterials for flexible electrodes", POLYMER COMPOSITES, no.24109, pp.1-8, 2016
- Altın Y., **Taş M.** Borazan İ., Demir A., Bedeloğlu A., "Solution-processed transparent conducting electrodes with graphene, silver nanowires and PEDOT:PSS as alternative to ITO", SURFACE & COATINGS TECHNOLOGY, pp.75-81, 2016
- **Taş M.**, Altın Y., Bedeloğlu A., "Grafen kaplı poliamid monofilament ipliklerin üretimi ve elektriksel, optik ve morfolojik özelliklerinin araştırılması", 16. ULUSLARARASI TEKSTİL TEKNOLOJİSİ VE KİMYASINDAKİ SON GELİŞMELER SEMPOZYUMU, BURSA, TÜRKİYE, 4-6 Mayıs 2017, pp.40-44
- **Taş M.**, Bedeloğlu A., "Application techniques of graphene in functional textiles", 16. ULUSLARARASI TEKSTİL TEKNOLOJİSİ VE KİMYASINDAKİ SON GELİŞMELER SEMPOZYUMU, BURSA, TÜRKİYE, 4-6 Mayıs 2017, pp.1-1
- **Taş M.**, Cin Z., Bedeloğlu A., "İletken malzeme esaslı polimerik film üretimi", 15. Tekstil Teknolojisi ve Kimyasındaki Son Gelişmeler Sempozyumu, BURSA, TÜRKİYE, 14-17 Mayıs 2015, ss.1-3
- Altın Y. ,**Taş M.**, Bedeloğlu A., "FLEXIBLE AND STRETCHABLE CONDUCTIVE GRAPHENE/POLYMER NANOCOMPOSITE", Graphene & Related Materials 2015, İSTANBUL, TÜRKİYE, 20-22 Kasım 2015, pp.1-1