



**FOTOVOLTAİK UYGULAMALAR İÇİN KARŞIT  
ELEKTROT OLARAK GRAFEN/POLİMER  
NANOKOMPOZİT ÜRETİMİ VE PERFORMANSININ  
İNCELENMESİ**

**Erdal İÇMAN**

**Doktora Tezi**

**Nanobilim ve Nanomühendislik Anabilim Dalı**

**Nanomalzeme Bilim Dalı**

**Prof. Dr. Önder ŞİMŞEK**

**2019**

**Her hakkı saklıdır**

**ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**DOKTORA TEZİ**

**FOTOVOLTAİK UYGULAMALAR İÇİN KARŞIT ELEKTROT  
OLARAK GRAFEN/POLİMER NANOKOMPOZİT ÜRETİMİ VE  
PERFORMANSININ İNCELENMESİ**

**Erdal İĞMAN**

**NANOBİLİM ve NANOMÜHENDİSLİK ANABİLİM DALI  
Nanomalzeme Bilim Dalı**

**ERZURUM  
2019**

**Her hakkı saklıdır**



T.C.  
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



TEZ ONAY FORMU

FOTOVOLTAİK UYGULAMALAR İÇİN KARŞIT ELEKTROT OLARAK  
GRAFEN/POLİMER NANOKOMPOZİT ÜRETİMİ VE PERFORMANSININ  
İNCELENMESİ

Prof. Dr. Önder ŞİMŞEK danışmanlığında, Erdal İĞMAN tarafından hazırlanan bu çalışma, 05/07/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Nanobilim ve Nanomühendislik Anabilim Dalı – Nanomalzeme Bilim Dalı'nda Doktora tezi olarak **oybirliği / oy çokluğu (.../...)** ile kabul edilmiştir.

Başkan: Prof. Dr. Ali Ercan EKİNCİ

İmza:

Üye: Prof. Dr. Önder ŞİMŞEK

İmza:

Üye: Prof. Dr. Emre GÜR

İmza:

Üye: Dr. Öğr. Üyesi Mustafa Tolga YURTCAN

İmza:

Üye: Dr. Öğr. Üyesi Harun GÜNEY

İmza:

Yukarıdaki sonuç;

Enstitü Yönetim Kurulunun 01.08.2019 tarih ve 31.54 nolu kararı ile onaylanmıştır.

**Prof. Dr. Mehmet KARAKAN**  
Enstitü Müdürü

Bu çalışma BAP projeleri kapsamında desteklenmiştir.  
Proje No: 2016-176

**Not:** Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

## ÖZET

Doktora Tezi

### FOTOVOLTAİK UYGULAMALAR İÇİN KARŞIT ELEKTROT OLARAK GRAFEN/POLİMER NANOKOMPOZİT ÜRETİMİ VE PERFORMANSININ İNCELENMESİ

Erdal İĞMAN

Atatürk Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Nanobilim ve Nanomühendislik Anabilim Dalı  
Nanomalzeme Bilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Önder ŞİMŞEK

Bu çalışmada, CVD (kimyasal buhar biriktirme) yöntemi ile büyütülen tek tabaka grafen ince filmler, plazma polimerizasyon yöntemi sayesinde tiyofen, 1,8-cineol ve d-limonen ile fonksiyonelleştirilmiş ve sırasıyla Gr/PTh, Gr/PLim ve Gr/PPCin nanokompozitler oluşturulmuştur. Sentezlenen bu nanokompozitler alternatif bir karşıt elektrot malzemesi olarak boya duyarlı güneş pillerinde kullanılmış ve fotovoltaiik performansı incelenmiştir. CVD ile büyütülen grafen ince filmlerin; Raman, görünür bölge ve mor ötesi (UV-Vis) spektroskopi ve geçirimli elektron mikroskobu (TEM) analizleri ile tek tabakadan oluştuğu tespit edilmiştir. Nanokompozitin diğer bileşeni olan polimerlerin kimyasal yapısı ve fonksiyonel grupları FT-IR analizi ile doğrulanmıştır. Boya ile duyarlaştırılmış güneş pilinde kullanılan TiO<sub>2</sub> ince filmlerin, X-ışını kırınım (XRD) deseni ile anataz fazında ve polikristal yapıda olduğu belirlenmiştir. Ayrıca SEM analizi ile yarıiletken ince filmlerin bir boyutlu düzgün morfolojik yapısı gözlenmiş ve tüplerin ortalama çap ölçüleri ortaya konmuştur. Platin içermeyen organik karşıt elektrotların akım yoğunluğu-voltaj (J-V) eğrileri çizilerek, fotovoltaiik parametreler hesaplanmıştır. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) analizi ile elektrokatalitik akviteleri araştırılmıştır. Boya duyarlı güneş pillerinde, karşıt elektrot olarak Gr/PLim kompozitlerin pil verimleri en yüksek %1,02, Gr/PPCin nanokompozitlerin pil verimleri en yüksek %1,10 ve Gr/PTh nanokompozitlerin ise pil verimleri en yüksek %0,05 olmuştur. Analizler sonucunda, Gr/PLim ve Gr/PPCin karşıt elektrotların güneş pil verimlerinin, platinli pilin verimine (%1,10) yakın değerlerde oldukları ve platine alternatif olabilecekleri tespit edilmiştir.

**2019, 152 sayfa**

**Anahtar Kelimeler:** Grafen, 1,8-cineol, D-limonen, Nanokompozit, Karşıt Elektrot, Boya Duyarlı Güneş Pili, Tiyofen

## ABSTRACT

Ph.D. Thesis

### PRODUCTION AND PERFORMANCE OF GRAPHENE / POLYMER NANOCOMPOSITE AS A COUNTER ELECTRODE FOR PHOTOVOLTAIC APPLICATIONS

Erdal İÇMAN

Atatürk University  
Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Department of Nanoscience and Nanoengineering  
Department of Nanomaterial

Supervisor: Prof. Dr. Önder ŞİMŞEK

In this study, single layer graphene thin films, which were growth by chemical vapor deposition (CVD) method, were functionalized with thiophene, 1,8-cineol and d-limonene monomers by plasma polymerization method and Gr/PTh, Gr/PPCin, and Gr/PLim nanocomposites were obtained. These obtained nanocomposites were used as an alternative counter electrode material in dye-sensitized solar cells and their photovoltaic performance was investigated. CVD grown graphene thin films analysed by; Raman and visible region and ultraviolet spectroscopy (UV-Vis), and transmission electron microscopy (TEM) analysis shown a single layer composition. The chemical composition and functional groups of the other component of nanocomposite were confirmed by FT-IR analysis. The TiO<sub>2</sub> thin films used as a photoanode in the dye sensitized solar cell were found to be in the anatase phase and polycrystalline with X-ray diffraction (XRD). In addition, one dimensional and arrays morphological structure of semiconductor thin films was observed with SEM analysis and the average diameters of tubes were determined. Drawing the current density-voltage (J-V) curves of platinum-free organic counter electrodes; photovoltaic parameters were calculated. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) analysis and electrocatalytic activities were investigated. In dye sensitive solar cells, efficiencies of Gr/ PLim composites as counter electrodes were highest 1.02%, efficiencies of Gr/PPCin nanocomposites were highest 1.10% and efficiencies of Gr/PTh nanocomposites were highest 0.05%. As a result of the analysis, it was determined that the efficiencies of Gr/PLim and Gr/PPCin as counter electrodes were close to that of platinum (1.10%) and could be as alternative materials to it.

**2019, 152 pages**

**Keywords:** Graphene, 1,8-cineole, D-limonene, Nanocomposite, Counter Electrode, DSSC, Thiophene

## TEŞEKKÜR

Lisans eğitimim boyunca ve doktora çalışmalarımda karşılaştığım güçlüklerle karşı bilgi ve deneyimleriyle yol gösteren, her türlü imkân ve desteği benden esirgemeyen, Atatürk Üniversitesi öğretim üyesi saygı değer danışman hocam Prof. Dr. Önder ŞİMŞEK'e çok teşekkür eder ve saygılarımı sunarım.

Tez çalışması kapsamında bilgi ve destekleriyle katkıda bulunan çok değerli hocalarım Sayın Prof. Dr. Abdülhalik KARABULUT'a ve Prof. Dr. Emre GÜR'e çok teşekkür ederim.

Doktora tez çalışmaları sürecinde, bazı analizlerin gerçekleştirilmesine katkı sağlayan değerli hocalarım Sayın Doç. Dr. Çağrı ÇIRAK ve Sayın Prof. Dr. Ahmet MAVİ'ye teşekkür ederim.

Hem çalışma arkadaşım ve hem değerli bir dostum olan, çalışmalarına sağladığı katkılarından ve bana verdiği desteklerinden dolayı Bayburt Üniversitesi Elektrik ve Elektronik Mühendisliği Dr. Öğr. Üyesi Özkan BAYRAM'a teşekkürü bir borç bilirim.

Bu tez çalışmasına 2016-176 numaralı bilimsel araştırma projesi ile destek sağlayan Atatürk Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne teşekkür ederim.

Her zaman yanımda olan aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

**Erdal İĞMAN**

**Temmuz, 2019**

## İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT .....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ .....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	xii
<b>1. GİRİŞ.....</b>	<b>1</b>
<b>2. KURAMSAL TEMELLER.....</b>	<b>3</b>
2.1. Kaynak Özetleri.....	3
2.2. Boya Duyarlı Güneş Pilleri .....	13
2.2.1. Boya duyarlı güneş pillerinin çalışma prensibi .....	15
2.2.2. Fotoanot.....	18
2.2.3. Duyarlaştırıcı boya .....	20
2.2.4. Elektrolit.....	21
2.2.5. Karşıt elektrot .....	23
2.2.6. Boya duyarlı güneş pillerinin elektro-katalitik aktivite analizi .....	24
2.3. Karbon Malzemeler .....	25
2.3.1. Karbon .....	25
2.3.2. Karbonun sınıflandırılması.....	27
2.3.3. İki boyutlu karbon: grafen .....	30
2.3.4. Grafenin özellikleri.....	31
2.3.4.a. Mekanik özellikleri .....	31
2.3.4.b. Isıl özellikleri.....	32
2.3.4.c. Optik özellikleri.....	33
2.3.4.d. Elektriksel özellikleri .....	35
2.3.5. Grafen sentez yöntemleri.....	37
2.3.5.b. Kimyasal buhar biriktirme (CVD) .....	38
2.3.5.c. Epitaksiyel büyütme .....	42
2.3.5.d. Sıvı faz eksfoliasyon .....	43

2.3.5.e. Elektro-kimyasal eksfoliasyon .....	44
2.3.5.f. Grafen oksitin kimyasal indirgenmesi .....	44
2.3.6. Grafen üretim yöntemlerinin karşılaştırılması .....	45
2.3.7. Grafen karşıt elektrot.....	46
2.4. İletken Polimerler .....	47
2.4.1. İletken polimerlerde iletkenlik mekanizması .....	50
2.4.2. İletken polimer üretim yöntemleri.....	54
2.4.2.a. Kimyasal yöntem.....	54
2.4.2.b. Elektrokimyasal yöntem.....	55
2.4.2.c. Buhar fazı yöntemi .....	56
2.4.2.d. Plazma polimerizasyon yöntemi .....	57
2.5. TiO <sub>2</sub> Nanotüplerin Büyüme Mekanizması.....	59
<b>3. MATERYAL ve YÖNTEM.....</b>	<b>61</b>
3.1. Materyal.....	61
3.2. Yöntem .....	61
3.2.1. CVD Tekniği ile Grafen Üretimi.....	62
3.2.1.a. CVD sistemi .....	62
3.2.1.b. Bakır folyo hazırlama .....	64
3.2.1.c. Bakır Folyo Üzerine Grafen Büyütme İşlemi.....	64
3.2.1.d. CVD yöntemi ile elde edilen grafenin FTO cam üzerine transferi .....	67
3.2.2. Plazma Polimerizasyon Yöntemi ile Polimer İnce Film Üretimi.....	70
3.2.3. Fotoanotların Elde Edilmesi.....	72
3.2.4. Boya Duyarlı Güneş Pillerin Birleştirilmesi .....	73
<b>4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....</b>	<b>75</b>
4.1. Grafen Analizleri .....	75
4.1.1. Grafen Raman Analizi.....	77
4.1.2. Grafenin UV-Vis Analizi .....	80
4.1.3. Grafenin TEM Analizi.....	81
4.2. Plazma Polimerizasyon Yöntemi ile Üretilen Polimerlerin FT-IR Analizi .....	86
4.3. TiO <sub>2</sub> Nanotüplerin Analizleri .....	107
4.3.1. TiO <sub>2</sub> Nanotüplerin XRD Analizi.....	107
4.3.2. TiO <sub>2</sub> Nanotüplerin SEM Analizi .....	111



4.4. Güneş Pillerin Fotovoltaik Analizi.....	113
4.5. Karşıt Elektrotların EIS Analizi .....	128
<b>5. SONUÇ ve ÖNERİLER.....</b>	<b>133</b>
KAYNAKLAR .....	137
ÖZGEÇMİŞ .....	153



## SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

a-Si	Amorf silisyum
BDGP	Boya duyarlı güneş pili
CdTe	Kadmiyum Tellür
CE	Karşıt elektrot
CIGS	Bakır İndiyum Galyum Selenit
CIS	Bakır İndiyum Selenit
CV	Dönüşümlü voltametri
CVD	Kimyasal buhar biriktirme
EIS	Elektrokimyasal empedans spektroskopisi
FF	Dolum faktörü
GO	Grafen oksit
GQD	Grafen kuantum nokta
HTM	Deşik iletim malzemesi
$I_{sc}$	Kısa devre akımı
$J_{sc}$	Kısa devre akım yoğunluğu
PANI	Polianilin
PB-1-	Pirenbütirat
PECVD	Plazma yardımıyla kimyasal buhar biriktirme
PEDOT	Poli(3,4-etilendioksitiyofen)
PFu	Polifuran
PLim	Poli(d-limonen)
PNA	Poli( $\alpha$ -naftilamin)
PPCin	Poli(1,8-cineol)
PPy	Polipirol
PTh	Politiyofen
PVP	Polivinilpirolidon
Rct	Yük transfer direnci
RF	Radyo frekansı
rGO	İndirgenmiş grafen oksit

SAED	Seçili bölgede elektron difraksiyonu
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
TEM	Geçirimli elektron mikroskobu
TCO	Saydam iletken oksit filmler
$V_{oc}$	Açık devre gerilimi
$\eta$	Güneş pil verimi



## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. BDGP'lerin şematik gösterimi .....	14
Şekil 2.2. BDGP'lerinin enerji diyagramı.....	16
Şekil 2.3. Bazı yarıiletkenlerin bant aralığı ve redoks çiftlerin potansiyel değerleri.....	19
Şekil 2.4. Karbon atomunda elektronların enerji seviyeleri .....	26
Şekil 2.5. Karbonun hibritleşme çeşitleri.....	26
Şekil 2.6. Karbonun a) temel hal elektron dağılımı, b) uyarılmış hal elektron dağılımı.....	27
Şekil 2.7. Karbon aile haritası.....	28
Şekil 2.8. Grafen ve allotropları.....	30
Şekil 2.9. Grafenin a) hegzagonal yapısı, b) en yaygın bulunan üç yapısı, c) sigma ve pi bağları .....	31
Şekil 2.10. Grafenin a) optik geçirgenliği, b) UV spektrumu.....	33
Şekil 2.11. Grafenin yasak bant aralığı (a) Tek tabaka, (b) İki tabaka grafen (c) İki tabaka grafen sigma bağlarına dik yönde elektrik alan uygulandığında .....	36
Şekil 2.12. Mikro-Mekanik Ayırma yöntemi ile elde edilen grafen.....	38
Şekil 2.13. CVD düzeneğinin şematik gösterimi.....	39
Şekil 2.14. Grafen oluşumu .....	40
Şekil 2.15. CVD ile bakır üzerine tek tabaka grafenin büyümesinin şematik gösterimi.....	41
Şekil 2.16. Grafen üretim yöntemlerinin karşılaştırılması.....	45
Şekil 2.17. Poliasetilenin kimyasal yapısının şematik gösterimi.....	51
Şekil 2.18. PTh'nin kimyasal ve elektronik yapısının gösterimi .....	53
Şekil 2.19. Polimerlerin elektriksel iletkenlik bakımından sınıflandırılması .....	54
Şekil 3.1. Grafen/polimer karşıt elektrot ile üretilen BDGP'lerin şematik gösterimi.....	62
Şekil 3.2. CVD sistemi şematik gösterimi.....	63
Şekil 3.3. Ön temizlik işlemi yapılmış bakır folyoların dijital fotoğrafı .....	64

Şekil 3.4. CVD sistemi .....	65
Şekil 3.5. Grafen büyütme aşamaları.....	66
Şekil 3.6. Bakır folyonun aşındırılma işleminin dijital fotoğrafı.....	68
Şekil 3.7. Asit çözeltisi içerisindeki grafen/polimerik filmin dijital fotoğrafı.....	68
Şekil 3.8. Grafenin FTO cam alt-taş üzerine transfer aşamaları.....	69
Şekil 3.9. RF Plazma Polimerizasyonu sisteminin şematik gösterimi.....	70
Şekil 3.10. Grafen/polimer karşıt elektrotun dijital fotoğrafı .....	71
Şekil 3.11. Fotoanotların dijital fotoğrafı .....	73
Şekil 3.12. Fotoanotların ve karşıt elektrotların dijital fotoğrafı .....	73
Şekil 3.13. BDGP'lerin dijital fotoğrafı.....	74
Şekil 4.1. 20, 30, 45, 60 ve 100 dakika büyütme süresince elde edilen grafen ince filmlere ait Raman spektrumu .....	78
Şekil 4.2. Farklı büyütme sürelerinin I (2D/G) oranına göre değişim grafiği .....	80
Şekil 4.3. CVD ile elde edilen SLG ait UV-Vis spektrumu .....	81
Şekil 4.4. CVD ile elde edilen SLG ait 200 nm ölçekte TEM görüntüsü.....	82
Şekil 4.5. CVD ile elde edilen SLG ait 500 nm ölçekte TEM görüntüsü.....	83
Şekil 4.6. CVD ile elde edilen SLG ait 100 nm ölçekte TEM görüntüsü.....	84
Şekil 4.7. CVD ile elde edilen SLG ait 10 nm ölçekte TEM görüntüsü.....	85
Şekil 4.8. CVD ile elde edilen SLG ait 200 nm ölçekte TEM görüntüsü ve içerisinde SAED örneği.....	86
Şekil 4.9. Cineol monomerine ait FT-IR spektrumu.....	88
Şekil 4.10. PPCin50W15D numunesine ait FT-IR spektrumu .....	89
Şekil 4.11. PPCin30W10D numunesine ait FT-IR spektrumu .....	90
Şekil 4.12. PPCin30W5D numunesine ait FT-IR spektrumu .....	91
Şekil 4.13. PPCin20W5D numunesine ait FT-IR spektrumu .....	92
Şekil 4.14. PPCin20W2D numunesine ait FT-IR spektrumu .....	93
Şekil 4.15. d-limonen monomerine ait FT-IR spektrumu.....	95
Şekil 4.16. PLim25W15D numunesine ait FT-IR spektrumu.....	97
Şekil 4.17. PLim50W10D numunesine ait FT-IR spektrumu.....	98
Şekil 4.18. PLim50W15D numunesine ait FT-IR spektrumu.....	99
Şekil 4.19. PLim75W15D numunesine ait FT-IR spektrumu.....	100
Şekil 4.20. PLim100W15D numunesine ait FT-IR spektrumu .....	101

<b>Şekil 4.21.</b> Tiyofen monomerine ait FT-IR spektrumu .....	102
<b>Şekil 4.22.</b> PTh100W30S numunesine ait FT-IR spektrumu .....	103
<b>Şekil 4.23.</b> PTh100W2D numunesine ait FT-IR spektrumu.....	105
<b>Şekil 4.24.</b> PTh100W5D numunesine ait FT-IR spektrumu.....	106
<b>Şekil 4.25.</b> TiO <sub>2</sub> ince filme ait X-ışını kırınım deseni .....	107
<b>Şekil 4.26.</b> TNT'lerin farklı büyütme ölçeklerinde SEM görüntüleri .....	111
<b>Şekil 4.27.</b> TNT'lerin SEM EDAX elementel haritalaması ve analizi .....	113
<b>Şekil 4.28.</b> Gr/PPCin50W15D karşıt elektrota ait J-V ve içerisinde P <sub>max</sub> -V grafiği .....	114
<b>Şekil 4.29.</b> Gr/PPCin30W10D karşıt elektrota ait J-V ve içerisinde P <sub>max</sub> -V grafiği .....	115
<b>Şekil 4.30.</b> Gr/PPCin30W5D karşıt elektrota ait J-V ve içerisinde P <sub>max</sub> -V grafiği ....	116
<b>Şekil 4.31.</b> Gr/PPCin20W5D karşıt elektrota ait J-V ve içerisinde P <sub>max</sub> -V grafiği ....	117
<b>Şekil 4.32.</b> Gr/PPCin20W2D karşıt elektrota ait J-V ve içerisinde P <sub>max</sub> -V grafiği ....	117
<b>Şekil 4.33.</b> Gr/PLim100W15D karşıt elektrota ait J-V ve içerisinde P <sub>max</sub> -V grafiği .....	120
<b>Şekil 4.34.</b> Gr/PLim75W15D karşıt elektrota ait J-V ve içerisinde P <sub>max</sub> -V grafiği ...	121
<b>Şekil 4.35.</b> Gr/PLim50W15D karşıt elektrota ait J-V ve içerisinde P <sub>max</sub> -V grafiği ...	122
<b>Şekil 4.36.</b> Gr/PLim50W5D karşıt elektrota ait J-V ve içerisinde P <sub>max</sub> -V grafiği .....	123
<b>Şekil 4.37.</b> Gr/PLim25W15D karşıt elektrota ait J-V ve içerisinde P <sub>max</sub> -V grafiği ...	124
<b>Şekil 4.38.</b> Gr/PTh karşıt elektrotlara ait J-V grafikleri.....	126
<b>Şekil 4.39.</b> Gr/PTh karşıt elektrotlara ait P <sub>max</sub> -V grafikleri .....	126
<b>Şekil 4.40.</b> Gr/PPCin karşıt elektrotlara ait Nyquist grafikleri .....	128
<b>Şekil 4.41.</b> Gr/PLim karşıt elektrotlara ait Nyquist grafikleri .....	130
<b>Şekil 4.42.</b> Gr/PTh karşıt elektrotlara ait Nyquist grafikleri.....	131

## ÇİZELGELER DİZİNİ

<b>Çizelge 3.1.</b> CVD yöntemi ile tek tabaka grafen elde edilmesinde kullanılan parametreler.....	67
<b>Çizelge 4.1.</b> Farklı büyütme süresinde elde edilen grafenlerin Raman parametreleri.....	79
<b>Çizelge 4.2.</b> 1,8-cineol monomeri ile elde edilen ince filmlerin plazma polimerizasyon parametreleri.....	87
<b>Çizelge 4.3.</b> D-limonen monomeri ile elde edilen ince filmlerin plazma polimerizasyon parametreleri.....	94
<b>Çizelge 4.4.</b> D-limonen monomerlerine ait titreşimsel bant tanımları.....	96
<b>Çizelge 4.5.</b> D-limonen polimerik ince filmlerin titreşimsel bant tanımları.....	101
<b>Çizelge 4.6.</b> Tiyofen monomeri ile elde edilen ince filmlerin plazma polimerizasyon parametreleri.....	102
<b>Çizelge 4.7.</b> Anataz faz TiO <sub>2</sub> nanotüplere ait XRD verileri .....	108
<b>Çizelge 4.8.</b> Titanyum folyodan kaynaklanan XRD verileri .....	109
<b>Çizelge 4.9.</b> Anataz faz TiO <sub>2</sub> ince filme ait örgü parametreleri.....	110
<b>Çizelge 4.10.</b> Gr/PPCin, Pt ve SLG karşıt elektrotlara ait fotovoltaiik parametreler ....	118
<b>Çizelge 4.11.</b> Gr/PLim, Pt ve SLG karşıt elektrotlara ait fotovoltaiik parametreler.....	125
<b>Çizelge 4.12.</b> Gr/PTh karşıt elektrotlara ait fotovoltaiik parametreler .....	127

## 1. GİRİŞ

Günümüzde hidrokarbon (fosil) kaynaklarının çok hızlı bir şekilde tüketilmesi gelecek nesillerimiz adına biz bilim insanlarına çok büyük sorumluluklar yüklemektedir. Fotovoltaik aygıtlar hem alternatif hem de yenilenebilir enerji kaynaklarından biri olan güneş enerjisini doğrudan ve temiz bir şekilde elektrik enerjisine dönüştüren sistemlerdir ve çok büyük önem arz etmektedir. Güneş enerjisi elektrik enerjisine dönüştüren ve araştırma ve geliştirme (AR-GE) çalışmaları devam eden güneş pilleri (fotovoltaikler) ile nanobilim ve nanoteknolojideki her geçen gün gerçekleşen gelişmelerle birlikte daha küçük boyutlara ulaşmakta daha az maliyetle yüksek oranda güneş enerjisinden elektrik enerjisine dönüşüm verimi sağlamaktadır. Yarıiletken cihazlar olan fotovoltaikler üç temel gruba ayrılmaktadır. Bunlardan ilki; Birinci nesil fotovoltaikler tek kristal veya polikristal saf silisyumdan yapılmakta olup ancak oldukça yüksek maliyete sahiptirler. İkincisi; daha düşük maliyetlerle üretilebilen ancak daha düşük fotovoltaik performans sağlayan İkinci nesil fotovoltaik ince film (a-Si, CdTe, CIS veya CIGS) teknolojisidir. Üçüncü nesil fotovoltaikler hala AR-GE çalışmaları devam eden kuantum nokta duyarlı, boya duyarlı, organik vb. güneş pillerinden oluşmaktadır. Bilimsel çalışmalarda; bu sınıf güneş pillerinin hem maliyetini düşürmek hem de verimi yükseltmek bilim insanlarının hedefini oluşturmaktadır. Malzeme bulk halden nanoboyutlara inildikçe kuantum sınırlama etkisiyle birçok fiziksel ve kimyasal özelliği değişmektedir. Metal oksitlerden biri olan titanyum oksit, geniş bant aralığına sahip brokit, anataz ve rutil fazlara sahip boya duyarlı güneş pillerinde kullanılan bir yarıiletkenidir.  $TiO_2$  ince filmin bir boyutlu (1B) olarak üretilmesi, elektronların kusurlardan saçılmasını azaltarak hareketini kolaylaştırmaktadır.

Yüzyılın mucize malzemesi olarak kabul gören grafen; yüksek elektriksel iletkenliğe, elektromanyetik spektrumun kızıl ötesi, mor ötesi ve görünür bölgede yüksek optik geçirgenliğe sahip bal peteği kristal yapısında bulunan karbon ailesinin en temel formudur. Bununla birlikte; sıra dışı mekanik ve termal özellikleri olan sıfır bant aralığına sahip esnek iki boyutlu (2B) bir malzemedir. Son 15 yıl içerisinde grafen yoğun bir şekilde çalışılmakta ve birçok kullanım alanı bulunmaktadır. Kullanım



alanlarından biri olan fotovoltaik aygıtlarda grafenin katkılanması, fonksiyonelleştirmesi ve nanokompozitlerinin oluşturulması ile elektriksel ve optik özelliklerin iyileştirildiği ve dolayısıyla fotovoltaik performansını etkilediği bilinmektedir. Bu çalışmada, metal veya yarıiletken inorganik malzemelerin sahip olduğu elektriksel iletkenlik mekanizmasından farklı olan iletken polimerlerin, grafenle nanokompozit oluşturulması ve performanslarının incelenmesi amaçlanmıştır. Böylelikle katot malzemesi olarak alternatif bir yaklaşım getirilmesi hedeflenmiştir.

Bu çalışma 5 ana bölümde toplanmıştır. Tez konusu ile ilgili hazırlayıcı bilgiler, bu çalışmanın amaç ve kapsamı, I. Bölümde Giriş başlığı ile verilmiştir. Konu ile ilgili daha önce yapılmış çalışmalar hakkında özet bilgiler, kuramsal bilgiler ve çalışmalar II. Bölümde Kuramsal Temeller başlığı altında verilmiştir. III. Bölümde çalışmada kullanılan materyallerin özellikleri ve teknikler hakkında bilgi verilmiştir. IV. Bölümde Araştırma Bulguları ve Tartışma başlığı altında elde edilen bulgular verilerek tartışılmış ve V. Bölümde Sonuç ve Öneriler başlığı altında deneysel sonuçlar verilerek öneriler sunulmuştur.

Bu çalışmada, iki aşamalı grafen/polimer nanokompozit üretiminin gerçekleştirilmesi hedeflenmiştir. Kusursuz tek tabaka grafen, farklı RF plazma polimerizasyon parametreleri ile literatürde sıkça kullanılan tiyofen ve bilgilerimize göre boya duyarlı güneş pillerinde daha önce hiç kullanılmamış olan 1,8-cineol ve d-limonen monomerleri ile kaplanması amaçlanmıştır. İki aşamalı oluşturulan nanokompozitlerin başarılı bir şekilde boya duyarlı güneş pillerinde karşıt elektrot olarak kullanılmış, fotokatalitik aktivitesi ve fotovoltaik parametreleri incelenmiştir.

## 2. KURAMSAL TEMELLER

### 2.1. Kaynak Özetleri

Platin içermeyen boya duyarlı güneş pillerinin oluşturulması amacıyla grafen/polimer kompozit üretiminde birçok yöntem kullanılmaktadır. Grafen üretimi için; kimyasal buhar biriktirme, epitaksiyel büyüme, grafen oksitin termal indirgenmesi, grafen oksitin mikrodalga ve ışık ile indirgenmesi, karbon nanotüplerin aksel açılması, ark deşarj yöntemi gibi metotlar literatürde kullanılmaktadır. İletken polimer üretimi için ise döndürme kaplama, kimyasal polimerizasyon, elektrokimyasal polimerizasyon, buhar fazı yöntemi, plazma destekli kimyasal buhar biriktirme (PECVD) gibi yöntemler kullanılmaktadır. Bu yöntemler içerisinde CVD yöntemi tek tabaka ve geniş alanlı grafen üretimi için kullanılmaktadır. PECVD ise polimerizasyon için basit, çevreci ve hızlı bir yöntem olarak dikkat çekmektedir.

O'regan and Grätzel (1991) yılındaki çalışmada, ticari olarak makul bir maliyete sahip ve yüksek enerji dönüşüm verimliliği sağlayan, düşük veya orta saflıktaki malzemelerden fotovoltaiik bir hücre tasarlamışlardır. Temel olarak, bu aygıt 10 µm kalınlığında ve birkaç nanometre boyutundaki parçacıklardan oluşan optik olarak geçirgen bir titanyum dioksit ince filmin güneş ışığını toplayabilmesi amacıyla tek tabaka boya ile kaplanmıştır. Yarıiletken film, bu boya tabakası ile oldukça yüksek yüzey alanına ulaşmıştır. Ayrıca boyanın ideal spektral özellikleri nedeniyle, hücre gelen güneş enerji akısının yüksek bir oranını (%46) toplamış ve fotonlarının elektrik akımına dönüştürülmesi (%80'den fazla) ile son derece yüksek dönüşüm verimine sahip olmuştur. Işık-elektrik enerjisi dönüşüm verimi simüle edilmiş güneş ışığında %7,1-7,9 aralığında gerçekleşmiştir. 12 mA/cm<sup>2</sup> kısa devre akım yoğunluğu değeri, yüksek kararlı yapısı ve düşük maliyeti ile fotovoltaiik uygulamalarına yeni bir bakış açısı getirmişlerdir.

Knödler *et al.* (1993) senesinde yapmış oldukları çalışma ile fotoelektrokimyasal hücre de denen fotovoltaiik aygıtta TiO<sub>2</sub> ince filmi ilk defa screen printing yöntemi ile kaplayarak verimi %9,4'e kadar çıkarmışlardır. Bu şekilde TiO<sub>2</sub> ince film homojen bir yüzeye ve en az 10 m<sup>2</sup>/g yüzey alanına sahip olmuştur. Ayrıca kristal yapısında anataz fazın hâkim olduğu ve tavlama yaparak çatlakların olmadığı yarıiletken ince film yapmayı başarmışlardır. Bu filmi Rutenyum (Ru) temelli boya ile kaplayarak fotoanotu, saçırma (sputtering) veya galvanik yöntemle platin kaplı karşıt elektrotu oluşturmuşlar ve bu iki elektrotu bir araya getirerek iki elektrot arasına redoks çözeltisi enjekte etmişlerdir.

Kay and Grätzel (1996) yapmış oldukları çalışmada ilk kez karbonlu yapıları karşıt elektrot malzemesi olarak kullanmışlardır. Saydam iletken bir alt-taş olan SnO<sub>2</sub> kaplı cam üzerine 10 µm kalınlığa sahip doctor blade yöntemi ile nanokristalin anataz fazında TiO<sub>2</sub> ince film kaplanmış ve hava ortamında 10 dk. boyunca 450°C sıcaklıkta pişirmişlerdir. Boya ile yarıiletken bu film duyarlaştırıldıktan sonra SnO<sub>2</sub> kaplı cam üzerine 60 µm kalınlığa sahip grafit ve siyah karbon kolay bir şekilde sıvı dispersiyon yöntemi ile kaplanmıştır. Elde ettikleri karbonlu karşıt elektrotun elektriksel iletkenliği, termal direnci, ayrıca triiyodürün indirgenmesine karşı korozyon direnci ve elektrokatalitik aktivitesi gibi özellikleri platine iyi bir alternatif malzeme olduğunu göstermektedir. Siyah karbon katkılanmış bu elektrot ile elde edilen boya duyarlı güneş pilinin; açık devre potansiyeli (V<sub>oc</sub>) 0,82 V, kısa devre akım yoğunluğu (J<sub>sc</sub>) 11,34 mA/cm<sup>2</sup>, maksimum güç (P<sub>max</sub>) 2,6 mW, dolun faktörü (FF) %77,21 ve verim (η) %6,67 olarak hesaplanmıştır.

Saito *et al.* (2004)'te yapmış oldukları çalışmada, kimyasal depozisyon yöntemi ile polimerize edilmiş p-tolüen sülfonat katkılı poli (3,4-etilendioksitiyofen) (PEDOT-TsO) ve Pt elektrotların I<sup>-</sup>/I<sup>3-</sup> redoks reaksiyonlarına karşı davranışlarını boya duyarlı güneş hücrelerinde incelemişlerdir. PEDOT-TsO ince filmin gözenekli bir yapıya sahip olduğunu ve yük transfer direncinin kalınlığı ile azaldığını göstermişlerdir. Elektrolit çözeltisi olarak iyonik sıvı kullanıldığında, PEDOT-TsO karşıt elektrot boya duyarlı güneş pilinde fotovoltaiik performansı, kalınlığın artması ile artmıştır.

Murakami *et al.* (2006) yılındaki yapmış oldukları çalışmada platin içermeyen boya duyarlı güneş pillerinde karşı elektrotlar olarak flor katkılı kalay oksit ( $\text{SnO}_2:\text{F}$ ) cam alttaşlar üzerine triiyodür indirgenme reaksiyonlarına karşı katalizör olarak siyah karbon kullanılmışlardır. Dolum faktörü (FF), karbon katmanının kalınlığı ile değiştiğini ve 10  $\mu\text{m}$  kalınlığa kadar pil veriminin de  $100 \text{ mW}/\text{cm}^2$  ışık yoğunluğu altında %9,1'e kadar yükseldiğini ifade etmişlerdir. Karbon tabakasının kalınlığı artması ile karşı elektrot elektrolit arasında gerçekleşen yük transfer direncinin ( $R_{ct}$ ) azaldığını göstermişlerdir.

Ramasamy *et al.* (2007) yaptıkları çalışmada nanoboyutlarda  $\sim 20 \mu\text{m}$  kalınlığında homojen ve gözenekli karbon ince film hazırlamışlardır. Nanoyapılı karbon (NYK) elektrotun platinden yapılmış diğer elektrot (Pt) ile elektrokimyasal aktiviteleri karşılaştırılmıştır. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) sonuçlarına göre NYK elektrotunun  $R_{ct}$  değerinin ( $0,74 \Omega\text{cm}^2$ ) Pt'ninkinden ( $1,80 \Omega\text{cm}^2$ ) iki kat daha az olduğunu ortaya koymuştur. SEM görüntüleri ile ortaya konan homojen ve gözenekli yapı sayesinde NYK elektrotunun sadece birkaç angström genişliğine sahip  $\text{I}_3^-$  iyonları ile kolaylıkla etkileştiğini ve indirgendiğini ortaya koymuşlardır.

Hong *et al.* (2008)'da yaptıkları başka bir çalışmada kompozit grafen (Gr/PEDOT-PSS) ve PEDOT-PSS filmleri, oda sıcaklığında döndürme kaplama yöntemi ile indiyum katkılı kalay oksit (ITO) cam üzerine kaplamış ve boya duyarlı güneş hücrelerinin karşı elektrotları olarak kullanmışlardır. ITO üzerinde 60 nm kalınlığında kompozit film (ağırlıkça %1 grafen), görünür dalga boylarında yüksek optik geçirgenlik ( $> \%80$ ) ve yüksek elektrokatalitik aktivite sergilemiştir. Grafen tabakalarının PEDOT-PSS matrisi içinde düzgün bir şekilde dağıldığını SEM görüntüleri ortaya koymuştur. Ayrıca yüzeyi 1-pirenbütirat ( $\text{PB}^-$ ) ile fonksiyonelleştirilmiş grafen negatif etkiler getirmiş ve pozitif yüklü PEDOT zincirleri ile güçlü statik etkileşimler göstermiştir. Bu film ile karşı elektrot olarak hücrenin enerji dönüşüm verimliliği %4,5 olmuştur ki bu değer, aynı deney koşullarında elde edilen Pt karşı elektrot ile karşılaştırılabilir seviyededir (%6,3).

Lee *et al.* (2008)'de yapılan çalışmada karbon tozları organik çözücüde karıştırmış ve FTO cam üzerine pasta şeklinde kaplamış ve  $250^\circ\text{C}$ 'de 1 saat sinterlemişlerdir. Elde

edilen nano boyuttaki karbon film mezoporoz (gözenek çapı 2-50 nm) yapıya sahip olup doctor blade yöntemi ile hazırlanan Pt elektrotla oluşturulan güneş pillerinin verimi ile karşılaştırılmıştır. Karbon elektrotun Voc değeri 0,71 V, Jsc değeri 16,50 mA/cm<sup>2</sup>, FF değeri 0,645 ve η değeri ise %7,56 olmuştur. Pt'nin ise Voc değeri 0,71 V, Jsc değeri 16,25 mA/cm<sup>2</sup>, FF değeri 0,660 ve η değeri ise %7,596'dır.

Chen *et al.* (2009) yılında yaptıkları çalışmada alt-taş olarak ticari esnek grafitik tabaka ve katalizör olarak aktif edilmiş karbon kullanarak saf karbon karşıt elektrot üretmişlerdir. 20 µm kalınlığa sahip aktif karbonla yapılmış saf karbonun verimi (η=%6,46), Pt elektrottan (η=%6,37) daha yüksek olmuştur.

Wu *et al.* (2011) yaptıkları çalışmada 9 farklı karbon çeşidi ile karşıt elektrot hazırlamış fotovoltaiik parametrelerini incelemişlerdir. Bunlar siyah karbon, bir yazıcıdan atılan toner, karbon fiber, gözenekli karbon, iletken karbon, karbon boya, karbon nanotüp, fulleren ve aktif karbondur. Gözenekli karbon, diğer karbonlu karşıt elektrotlara göre kıyasla %7,5'lik daha yüksek verim göstermiştir. Malzemenin bileşimi, yüzey alanı, konsantrasyonu ve kristalleşme derecesinin pil veriminde önemli bir rol oynadığını göstermişlerdir.

Veerappan *et al.* (2011) yapmış oldukları çalışmada mikrometre boyutlarında doctor blade yöntemi ile hazırladıkları koloidal grafit ince filmleri hem saydam iletken oksit (TCO) filmlerin yerine hem de Pt elektrotların yerine boya duyarlı güneş pillerinde kullanmışlardır. 9 µm kalınlığındaki koloidal grafit (KG) filmin elektriksel direncinin (7 Ω/kare) flor katkılı kalay oksit TCO'dan (8-15 Ω/kare) daha düşük olduğunu göstermiştir. Film kalınlığı artıkça EIS ölçümleri yük transfer direncinin azaldığını göstermektedir. Ayrıca KG elektrotun veriminin %6'dan daha fazla olduğunu ve Pt elektrot kullanıldığında elde edilen pilin verimine oldukça yakın olduğunu ortaya koymuşlardır. Oldukça ince grafit filmlerin yüzey alanı azaldığı için elektrokatalitik aktivitenin azaldığını ve mükemmel yakın ve atomik olarak düz morfolojiye sahip olmalarından dolayı elektron transferi kısıtlı olmaktadır. Elektron transferi kenar düzlemlerle sağlandığı için ve grafit filmlerde elektronun bazal düzlemde hareket

etmesinden dolayı daha düşük FF'u, zayıf cihaz performansı ve triiyoditin indirgenmesine karşı zayıf elektrokatalitik aktivite gösterdiğini ileri sürmüşlerdir.

Kaniyoor and Ramaprabhu (2011) yılındaki çalışmalarında grafen oksitin termal olarak eksfoliasyonu işlemi ile elde ettikleri ince filmlerin oldukça buruşuk ve geniş yüzey alanından dolayı mükemmel katalitik aktivite sağlamıştır. Bu ince filmler boya duyarlı güneş pillerinde triiyodür indirgenme reaksiyonlarına karşı oldukça ucuz maliyetli alternatif bir malzeme olmuştur. XRD, Raman, FT-IR ve SEM analizi ile kusurlu ve buruşuk yapısı ve  $\sim 470 \text{ m}^2/\text{g}$  gibi geniş yüzey alanına sahip olduğu BET analizi ile ortaya konmuştur. Bazal düzlemde epoksil fonksiyonel grupların varlığı ve yapıda bulunan kusurlarla birlikte morfolojik yapının karşıt elektrot ile elektrolit ara yüzeyinde elektron transfer kinetiğini iyileştirdiği söylenebilir. Bunun sonucunda yük transfer direnç değeri azalarak  $6,5 \Omega\text{cm}^2$  olmuştur ve verim ise iyileştirilerek %2,82 olmuştur. Aynı çalışmada yapılan Pt elektrotun yük transfer direnç ve verim değeri ise sırasıyla  $11,7 \Omega\text{cm}^2$  ve %3,37 olmuştur.

Zhang *et al.* (2011) yaptıkları çalışmada 2B grafen yapının redoks çözeltisinde indirgenme reaksiyonlarına karşı katalizör etkisini incelemişlerdir. 2B grafen yapı (2BG) grafen oksitin kimyasal olarak indirgenmesi ile elde edilmiştir. 2BG karşıt elektrotlar, farklı sıcaklıklarda tavlansmıştır. Tavlama işlemi 2BG filmlerin FTO camlara daha iyi yapışmasını sağlamış, elektrolit içerisinde yükün transferini kolaylaştırmasına neden olan reaksiyon yüzey alanını genişleyerek 3 boyutlu (3B) yapı oluşturmuştur. Grafen filmlerin tavlama işlemi optimize edilerek,  $400^\circ\text{C}$ 'de tavlansarak elde edilen elektrotun enerji dönüşüm performansı %6,81 olmuştur. Bu fotovoltajik performans, aynı şartlardaki Pt ile karşılaştırılabilir düzeydedir.

Wang *et al.* (2012)'da yapmış oldukları çalışmada polianilin/grafen (PANI/Gr) nanokompozitleri *in situ* polimerizasyon yöntemi ile FTO cam üzerinde elde etmişlerdir. Bununla birlikte saf PANI ve Pt karşıt elektrotlarının boya duyarlı güneş pil (BDGP) performanslarını karşılaştırmışlardır. Grafenin pil performansının yaklaşık

%35 artırdığı gözlemlenmiştir. Gr/PANI verimi %6,09 değeri ile Pt'nin verimine (%6,88) oldukça yaklaşmıştır.

Li *et al.* (2012) *Materials Letters* dergisinde yayınlanan makalelerinde, grafiti Hummers yöntemi ile oksitleyerek elde ettikleri grafen ve Polivinilpirolidon (PVP) katkılı grafen pastayı FTO cam üzerine doctor blade yöntemi ile kaplamışlardır. PVP katkılı grafende ester bağlarının ( $-C - O - OC-$ ) oluşmasından dolayı sıkı paketlenmiş homojen grafen ince film elde edilmiştir. PVP/Gr karşıt elektrot ile üretilen BDGP, 11,16 mA/cm<sup>2</sup> yüksek kısa devre akım yoğunluğu, 0,726 V açık devre voltajı, 0,37 dolun faktörü ile %3,01'lik oldukça yüksek bir toplam enerji dönüşüm verimi göstermiştir. Böylelikle grafenin katkılanması ile fotovoltaik performans neredeyse iki katına çıkmıştır. Bunun nedeninin ise yüksek elektrolitik aktivite nedeniyle düşük yük transfer direncinden ve yüksek redoks akım yoğunluğundan kaynaklanabileceğini ileri sürmüşlerdir.

Yue *et al.* (2013) *Energy* dergisinde yayınlanan makalelerinde elektrokimyasal polimerizasyon yöntemi ile tek aşamada farklı oranlarda (ağırlıkça %0,01, %0,03, %0,05, %0,10 ve %0,15) grafen katkılı PEDOT:PSS nanokompozit elde etmişlerdir. Nanokompozitler, Ru temelli N719 boya ile kaplanan TiO<sub>2</sub> ince filmde oluşan fotoanotla birlikte redoks çözeltisiyle güneş pili oluşturulmuştur. Genellikle karbonlu yapı içeren kompozitlerde görülen sinerjik etki ile grafen katkılama ağırlıkça %0,1'e kadar arttığında performans artarken daha yüksek oranda grafen katkılama sonucunda ise performans azalmaktadır.

Chen *et al.* (2013)'de yaptıkları çalışmada kimyasal oksidasyon yöntemi ile hazırlanmış oldukları grafen kuantum noktaları (GQD) farklı ağırlık oranları (%0, %3, %10, %15, %20, %25 ve %30) ile pirol (Py) çözeltisine katkılanmışlardır. GQD:PPy ince filmler FTO cam üzerine elektrokimyasal depozisyon yöntemi ile büyütülmüştür. Saçtırma yöntemi ile elde edilen Pt karşıt elektrot ile karşılaştırılması amacıyla sandviç yapıda BDGP'leri oluşturulmuştur. GQD katkılı PPy filmi daha gözenekli bir yapıya,  $I^-/I^{3-}$  indirgenme reaksiyonuna karşı daha aktif bölgelere ve daha yüksek yük aktarım hızına sahiptir. %10 ağırlık oranında GQD'lerle katkılama yapılan PPy filmlerle yapılan,

BDGP'nin performansı en yüksek olmuştur (verim %5,27) ve katkılama ile %20 oranında performans artmıştır (saf PPy verim %4,46). Aynı zamanda Pt karşıt elektrot tabanlı cihazın verimi ile rekabet edebilir düzeydedir (%6,02).

He *et al.* (2014) yaptıkları çalışmada saf ve farklı ağırlık oranlarında (%1, %4, %8, %10 ve %15) grafen katkılı PANI ile yapılmış elektrotların performansları karşılaştırılmıştır. Bu çalışmada reflux yöntemi ile PANI zincirlerini grafenin kenar bölgelerine düşey olarak bağlanmasını başarmışlardır. Bu şekilde PANI ve grafen arasında kovalent bağ oluşumu gerçekleştirilmiş ve olağan dışı sinerjik etki ile elektronların polimer zinciri içerisinde hareketinin hızlanması sağlanmıştır. Böylelikle saf PANI CE'nin verimi iyileştirilmiş ve Pt CE'nin veriminden oldukça yüksek değerler elde edilmiştir (PANI CE verim %6,24, GR-PANI CE verim %7,78 ve Pt CE verim %6,52).

Lim *et al.* (2014)'da yapmış oldukları yayında, ITO cam üzerine indirgenmiş grafen oksit ile nanoparçacıklardan oluşan polipirol (rGO/PPy) nanokompozitleri hızlı bir yöntem olan *in situ* elektrokimyasal polimerizasyon yöntemiyle elde edilmiş ve bunun Pt içermeyen BDGP'leri için bir karşıt elektrot olarak uygulanmasını gerçekleştirmişlerdir. SEM görüntüleri ile PPy nanoparçacıklarının çaplarının 20 ile 30 nm arasında değiştiğini ve rGO tabakalarında düzgün dağılımını göstermektedir. Elektrokimyasal çalışmalar, rGO/PPy kompozitlerin  $I/I^3$ -redoks reaksiyonu karşı Pt elektrotununki gibi düşük yük transfer direnci ve benzer elektrokatalitik aktiviteye sahip olduğunu ortaya koymaktadır. BDGP'de rGO/PPy elektrotu ile güneş enerjisinden elektrik enerjisine dönüşüm verimi %2,21 iken yalnızca Pt elektrotlu BDGP'lerin verimi %2,19 olmuştur. Mükemmel fotovoltaik performans, hızlı ve basit üretim yöntemi ile hazırlanmış rGO/PPy kompozitlerin düşük maliyeti, pahalı olan Pt'ye alternatif olacak bir potansiyele sahiptir.

Wang *et al.* (2014)'da yaptıkları çalışmada konjuge yapıda bulunan karbon atomlarının oldukça kararlı olmasından yola çıkarak PANI ile karbon malzeme arasındaki bağlanma bölgelerini iyileştirmeye çalışmışlardır. Bu amaç doğrultusunda polianilin-grafen/grafen oksit (PANI-Gr/GO) tabakalı yapıdan oluşan elektrot üretimi gerçekleştirmişlerdir.



SEM, TEM, UV-Vis, EIS analizleri sonucunda grafen yapındaki  $-C=$  karbon bağı ile PANI'de bulunan  $-NH-$  bağı ile kovalent bağlanma gerçekleştiğini, dış devre ile gelen elektronun Gr'e, ordanda polimer zincirine aktarıldığını ortaya koymuşlardır. PANI içerisinde bulunan konjuge yapının oldukça yüksek derecede elektron delokalizasyonu sayesinde sıra dışı elektriksel iletkenlik ve katalitik aktivite sergilemiştir. Ayrıca PANI ile Gr arasındaki bağlanma bölgelerindeki artış elektrokatalitik aktiviteyi artırmış ve triiyodür difüzyonun iyileştirmiştir. Sonuç olarak (PANI-Gr/GO) tabakalı yapıdan oluşan elektrotun verimi %7,88'e çıkarılmıştır.

Bora *et al.* (2015) çalışmalarında GO'nu indirgenmesi ile elde edilen grafen tabakaların anilin monomerine eklenerek basit bir yöntemle grafen/politiyofen (Gr/PTh) kompozit yapmışlardır. SEM ile yapılan morfolojik analizler sonucunda polimer yapısına homojen bir şekilde dâhil olan Gr'nin daha geniş aktif yüzey alanı ve daha iyi yük taşınımı sağlamasından dolayı saf PTh göre  $I^-/I^{3-}$  indirgenme reaksiyonlarına karşı daha yüksek katalitik aktivite göstermiştir. Gr/PTh karşıt elektrot olarak kullanıldığı fotovoltaiik aygıt saf PTh'ninkine göre daha yüksek  $J_{sc}$ , FF ve  $\eta$  değerlerine sahiptir. Bu çalışmada kompozitin BDGP dönüşüm verimi %4,8 olarak hesaplanmıştır.

Chen *et al.* (2015) yılında *Nano Energy* dergisinde yayınlanan çalışmalarında basit iki aşamalı işlemle azot katkılı grafen-PEDOT (NGr/PEDOT) kompozit üretmişlerdir. NGr matris üzerine oldukça gözenekli PEDOT yapının bulunması kompozitin etkili aktif yüzeyini artırması nedeniyle hem kompozitin elektrokatalitik etkisini iyileştirmiş ve hem de yüzeye adezyonunu sağlamıştır. NGr/PEDOT kompozit film oldukça yüksek optik geçirgenliğe sahip olduğu için hem ön taraftan hem de arka taraftan aydınlatılarak fotovoltaiik parametreleri ölçülmüştür. NGr/PEDOT elektrota sahip BDGP güç dönüşüm verimi ön taraftan aydınlatma için %8,30, arka taraftan aydınlatma için ise %6,10 hesaplanmıştır. Pt elektrota sahip BDGP için verim ise ön taraftan ve arka taraftan sırasıyla %8,17 ve %5,76 olarak hesaplanmıştır.

Maiiaugree *et al.* (2015) yılında yaptıkları çalışmada *mangosteen* (tropikal bir meyve) kabuğundan hem doğal bir karşıt elektrot hem de boya yapmışlardır. Karbonlu

*mangosteen* kabuğu, nano ölçekli gözenekli bir yüzeye ve bal peteği benzeri kristal karbon yapıya sahip olduğu bulunmuştur. Karbonlu *mangosteen* kabuğu kullanılarak boya duyarlı güneş hücresinin verimi, Pt ve PEDOT-PSS ile karşılaştırılmıştır. En yüksek solar dönüşüm verimi (%2,63) karbonlu *mangosteen* kabuğundan türetilmiş elektrot ve bir organik disülfid /tiyolat ( $T_2 / T^-$ ) elektroliti kullanılması ile elde edilmiştir.

Lee *et al.* (2017) yılında yaptıkları çalışmada grafen noktalar (GDs) ve PEDOT:PSS'den oluşan metal içermeyen kompozit *ink* üretimi gerçekleştirmişlerdir. Kâğıt üzerinde bulunan GDs/PEDOT:PSS kompozitin karşıt elektrot olarak esnek boya BDGP'lerinde kullanılma potansiyeli olduğunu göstermişlerdir. GDs/PEDOT:PSS kompozitin kâğıt alt-taş üzerinde yoğun bir şekilde mikro-gözenekli yapısı yük taşınımını iyileştirdiği görülmüştür. Yeni bir yaklaşımla elde edilen bu kompozit, saçırma yöntemi ile elde edilen Pt'e göre 3 kat daha fazla dönüşüm verimliliği değerine sahiptir. Ayrıca esnek GD/PEDOT:PSS elektrotun bükülme testinde 150 kez bükülme işlemine maruz kalmasına rağmen BPGP performansı değişmezken aynı teste tabi tutulan kâğıt alt-taş üzerine Pt elektrotun dönüşüm verimi %45 oranında azalmıştır. Bu olağan dışı özellikler, metal içermeyen GDs/PEDOT:PSS kompozitin çok çeşitli esnek elektronik uygulamalar için umut verici bir elektrot malzemesi haline getirmiştir.

Ramar *et al.* (2017) yılında yapmış oldukları çalışmada ilk kez, yeni bir nanokompozit malzeme olarak *polyisothianaphene* (PITN)/grafen üretmiş ve BDGP'lerinde geleneksel olarak kullanılan Pt elektrotun yerine kullanılarak yüksek verimli bir güneş pili elde etmişlerdir. Dispersiyon ajanı olarak polistiren sülfonat kullanılarak sulu ortamda farklı oranlarda polimer/grafen nanokompozitler hazırlanmıştır ve FT-IR spektroskopisi, XRD ve SEM mikroskobu ile karakterize edilmiştir. Dönüşümlü voltametri (CV) analizi ile 1:4 polimer grafen oranıyla (PITN/Gr(1:4)) hazırlanan nano kompozitin, triiyodit iyonlarının indirgenmesi için Pt'den daha yüksek bir elektrokatalitik aktivite gösterdiğini ortaya koymuştur. EIS ve Tafel analiz verileri, PITN/Gr(1:4) için Pt'den daha düşük bir yük transfer direnci ve daha yüksek akımı yoğunluğunu göstermiştir. N719 boya duyarlılaştırılmış  $TiO_2$  fotoanot, iyodür/triiyodür redoks elektrolit ve PITN/Gr (1:4) karşıt elektrotun bir araya getirilerek oluşturulan BDGP, %5,2 değeri ile

en yüksek fotovoltaik dönüşüm verimliliği göstermiştir. Saf PITN, grafen ve saçtırma yöntemi ile elde edilen Pt elektrotların pil verimi sırasıyla %3,5, %2,5 ve %4,5 olmuştur.

Cogal *et al.* (2018-a) yaptıkları çalışmada; polifuran-grafen (PFu/Gr) ve polifuran-çok tabakalı karbon nanotüp (PFu/MWCNT) nanokompozitleri RF (13,56 MHz) plazma polimerizasyon yöntemi ile elde etmişlerdir. Nanokompozitler kullanılarak hazırlanan karşıt elektrotlar, boya ile duyarlılaştırılmış güneş pillerinde kullanılmış ve pil performansında bir iyileşme olduğunu göstermiştir. Gr elektrotun kısa devre akım yoğunluğu  $14,11 \text{ mA/cm}^2$  ve verimi %2,13 iken  $32,26 \text{ mA/cm}^2$  kısa devre akım yoğunluğuna sahip PFu/Gr karşıt elektrotun veriminin %5,06 olduğu tespit edilmiştir. Bu verimdeki artışın PFu temelli karşıt elektrot ile elektrolit arasındaki iletkenliğin iyileşmesinden kaynaklandığı ifade edilmiştir. BDGP performansının iyileştirilmesi ve düşük maliyet gibi avantajlar sağlayan plazma polimerizasyon tekniği, iletken polimer temelli kompozitlerin üretimi için basit ve etkili bir yöntem olduğunu ileri sürmüşlerdir.

Jin *et al.* (2018) yılındaki çalışmada ile süper katalitik davranışlar sergileyen ve kararlı yapıya sahip Pt içermeyen polimer jel elektrolitleri ile yüksek verimli ve düşük maliyetli yarı katıhal (*quasi-solid state*) BDGP'leri üretmişlerdir. Burada, yük transfer direncini azaltmayı ve katalitik aktiviteyi arttırmayı amaçlayan, jel elektroliti ve karşıt elektrot üretimi için polianilin (polipirol)-grafen moleküler tasarımı kullanılmıştır. Polianilin-karbon nanotüp ve polipirol-karbon nanotüp yapılar ile oluşturulan pil verimleri sırasıyla %8,23 ve %7,69 olmuştur.

Cogal *et al.* (2018-b) senesinde yaptıkları çalışmada plazma polimerizasyon yöntemi ile polianilin (PANI), polianilin/grafen (PANI/Gr), iyot katkılı PANI/Gr ( $I_2$ -PANI/Gr) ile polipirol (PPy), polipirol/grafen (PPy/Gr) ve iyot katkılı PPy/Gr ( $I_2$ -PPy/Gr) karşıt elektrotları elde edilmiştir. İyot katkılama ile iyon iletkenliği iyileşmiş ve yük transfer direnci azalmıştır. Katkılamanın Gr numunelerinin katalitik aktivitesi ve yük transferi üzerine önemli etkileri olmuştur. En yüksek verim %5,41 ile  $I_2$ -PANI/Gr elektrotu göstermiştir.

Mozaffari and Behdani (2019) yılında yaptıkları çalışmada gözenekli poli( $\alpha$ -naftilamin) (PNA) parçacıklar, amonyum persülfat kullanılarak kimyasal oksidatif polimerizasyon yoluyla sentezlenmiştir. PNA'nın elektriksel iletkenliğini arttırmak için metan sülfonik asit katkılanmıştır. Alkol çözeltisi içinde asılı halde PNA nanoparçacıklar hazırlanmış ve boya duyarlı güneş hücrelerinde karşıt elektrot olarak kullanılmak için farklı hızlarda döndürme kaplama yöntemi ile FTO alt-taş yüzeyinde biriktirilmiştir. PNA karşıt elektrot ile oluşturulan BDGP'lerin katalitik aktivitesini ve yük transfer direncini incelemek için CV ve EIS analizleri gerçekleştirilmiştir. PNA tabaka kalınlığının hücre performansı üzerindeki etkisi araştırılmış ve 3000 rpm'lik bir spin kaplama hızında ve yaklaşık 431,69 nm'lik bir kalınlıkta hazırlanan PNA karşıt elektrotu Standart AM 1.5 güneş ışığı aydınlatması altındaki verimi %1,99 olmuştur.

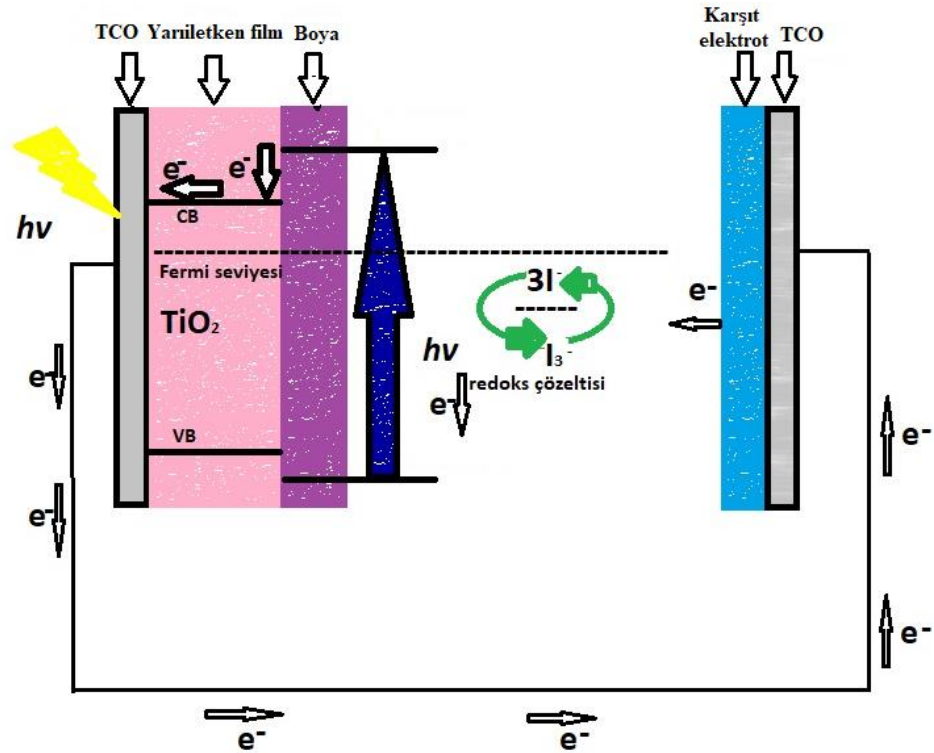
## 2.2. Boya Duyarlı Güneş Pilleri

İnsanoğlunun gelecek 50 yıl içinde karşılaşacağı en büyük problemlerden biri, enerji olacaktır (Smalley 2005). Fosil yakıtların aşırı tüketimi ve küresel ısınma dünyanın sürdürülebilir kalkınmasına karşı bir tehdit oluşturmaktadır. Bu problemin çözümü, çoğunlukla yenilenebilir enerji kaynaklarında yatmaktadır. 2035 yılına kadar dünyada üretilen enerjinin üçte biri yenilenebilir enerji kaynaklarından, özellikle güneş enerjisinden sağlanacaktır. Dünyamız haftada 120 000 TW elektromanyetik radyasyon almaktadır. Yeryüzünün sadece %0,16'sı %10 verimle çalışan güneş enerjisi dönüşüm sistemleri ile kaplanırsa, 20 TW güç sağlayabilir. Bu güç, tüm dünyada tüketilen fosil yakıt kaynaklı enerjinin neredeyse iki katıdır. Bu sistemlerden üretilen güç, 1GW'lık nükleer fisyon tesislerinin ürettiği güce eşdeğer olacaktır (Armaroli and Balzani 2007).

Güneş hücreleri, Güneş'ten gelen enerjiyi elektrik enerjisine dönüştürmenin en etkili yollarından biridir. Genel olarak, güneş hücreleri üç farklı şekilde sınıflandırılabilir: birinci nesil tamamen silisyuma dayanır; ikinci nesil ise amorf silisyum, kadmiyum tellür (CdTe), bakır indiyum galyum diselenit (CIGS) gibi ince filmlerle oluşturulan güneş hücreleridir. Hem birinci hem de ikinci nesil güneş hücreleri, tek eklemlerdir ve yarıiletken cihazlardır ve opak malzemelerle oluşturulur; ön yüzden aydınlatmaya ve

Güneş'in konumunu takip etmek için hareketli desteklere ihtiyaç vardır. Tek eklemlerli cihazlarının Shockley-Quiesser limitiyle hesaplanan teorik maksimum verimlilik; %31'dir (Green 2004). Üçüncü nesil güneş hücreleri tamamen organik boyalar, iletken polimerler, nanoyapılı malzemeler, kuantum noktalardan oluşan yeni malzemelerle üretilmektedir. Üçüncü nesil güneş hücrelerinden biri olan, boya duyarlı güneş hücreleri düşük maliyetlerinden ve basit üretim tekniklerinden dolayı iyi bir alternatif oluşturmaktadır (Saranya *et al.* 2015).

Boya duyarlı güneş hücresi, üçüncü nesil bir fotoelektrokimyasal güneş hücresidir. Elektrokimyasal sistemdeki fotovoltajik etki, ilk olarak Becquerel tarafından gözlenmiştir (Becquerel 1839). İlk boya duyarlı güneş hücresi, 1991 yılında Grätzel tarafından üretilmiştir (O'regan and Grätzel 1991). Fakat bugüne kadar bu güneş hücrelerinde ulaşılan maksimum fotovoltajik verim sadece %13'tür (Mathew *et al.* 2014). Boya duyarlı güneş hücresinin dört bileşeni vardır: fotoanot, boya, elektrolit ve karşıt elektrot (Şekil 2.1).

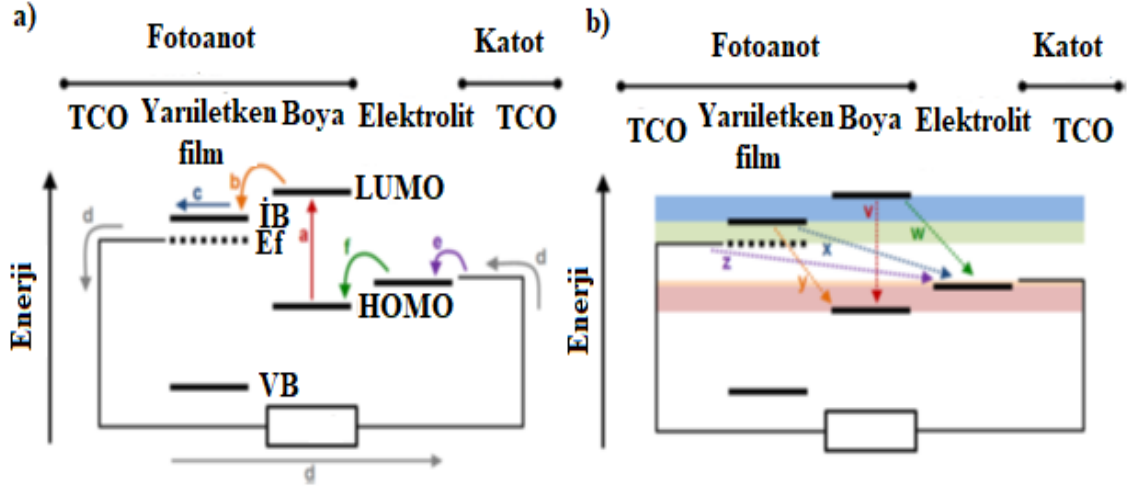


Şekil 2.1. BDGP'lerin şematik gösterimi

Fotoanot olarak; genellikle  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  ve  $\text{NiO}$  gibi geniş bant aralığına sahip n-tipi veya p-tipi yarıiletkenler kullanılmaktadır (Odobel *et al.* 2010). Ancak, n tipi yarıiletkenler daha yüksek fotovoltajik verim sağlamaları nedeniyle daha çok tercih edilmektedir. Fotoanot genellikle elektromanyetik spektrum ultraviyole bölgeye karşılık gelen fotonları absorbe eder. Boya ise genellikle fotoanot üzerine kaplanan bir organometalik bileşiktir. Boya görünür bölgedeki ışığı absorbe eder, elektron uyarılır ve uyarılan bu elektron pikosaniye gibi kısa sürede yarıiletken malzemenin iletkenlik bandına transfer olur. Bu elektronlar dış devreye aktarılır. Redoks çifti; genellikle asetonitril çözücünde çözülmüş olan iyodür/triiyodür ( $\text{I}^-/\text{I}_3^-$ ) çözeltisi olup elektronunu boyaya verir ve boyanın yenilenmesini (rejenerasyon) sağlar.

### 2.2.1. Boya duyarlı güneş pillerinin çalışma prensibi

BDGP'leri, 1991 yılından beri düşük maliyetli üçüncü nesil bir güneş pil teknolojisi olarak geniş ilgi görmüştür. Bu güneş pillerinde; foton soğurma, elektriksel yük ayırımı ve bu yüklerin taşınımı gibi çok özel hücre fonksiyonlarını gerçekleştirmek için özel malzemeler kullanılmaktadır. Şekil 2.2.a'da bu cihazların nasıl çalıştığına dair basit bir enerji diyagramını göstermektedir. Bir foton, güneş piline saydam bir elektrot aracılığıyla girer ve bir boya molekülü ile etkileşimi sonucu bir elektron uyarır (a). Daha sonra bu elektron, komşu yarıiletkenin iletim bandına geçer (b) ve TCO'ya ulaşır (c). Elektron dış devre yardımıyla katoda doğru akar (d) ve buradan bir elektrolite veya bir deşik iletim malzemesine (HTM) geçer (e). Daha sonra bu malzeme tarafından elektron boyaya aktarılır (f) ve boya rejenere edilir ve devreyi tamamlar. Burada; VB, İB sırasıyla yarıiletkenin valans ve iletkenlik bandını temsil etmekte iken HOMO, LUMO ise sırasıyla boyanın en yüksek enerjili moleküler orbitalini ve en düşük boş moleküler orbitalini ifade etmektedir. Ayrıca  $E_f$ , yarıiletkenin Fermi seviyesini gösterirken; yüksek elektronik katkılamadan dolayı İB'ye daha yakındır. Ayrıca; a, b, c, d, e ve f yukarıda anlatılan enerji transfer aşamalarını göstermektedir. Şekil 2.2.b'de v, w, x, y ve z muhtemel istenmeyen elektron akışını (rekombinasyon) temsil etmektedir ve bunun sonucu oluşan voltaj düşüşleri ise farklı renklerdeki bantlarla gösterilmektedir (Roy-Mayhew *et al.* 2014).



**Şekil 2.2.** BDGP'lerinin enerji diyagramı

a) istenilen elektron akışı, b) istenilmeyen rekombinasyonlar (Roy-Mayhew *et al.* 2014).

Genellikle, yukarıda ifade edilen elektron rekombinasyonu iki temel olay sonucunda gerçekleşir. Birincisi elektronun boyanın uyarılmış enerji seviyesinden tekrar temel seviyesine dönmesinden kaynaklanır. İkincisi ise  $\text{TiO}_2$ 'nin iletkenlik bandında bulunan elektronun, boyanın temel enerji seviyesinde ve elektrolitte bulunan elektron alıcı (akseptör) ile birleşmesi sonucu oluşur. Bu yüzden, foto-elektronlar  $\text{TiO}_2$  ince filmde uzun difüzyon mesafesiyle karşılaşır ve sonra dış devrede etkili bir şekilde hareket edemezler. Böylelikle, karşıt elektrotta meydana gelen indirgenme reaksiyonları çok hızlı bir şekilde gerçekleşmez (Chen and Shao 2016). BDGP'lerin dönüşüm veriminin artması için hem ışık toplama (*light harvesting*) verimin artırılması hem de voltaj düşüşlerinden kaynaklanan rekombinasyonların minimize edilmesi gerekmektedir (Roy-Mayhew *et al.* 2014).

BDGP'lerin çalışma prensibini temel olarak 5 aşamada özetlemek mümkündür ( $S_{\text{boya}}$ ; temel haldeki boya molekülünü,  $S^*_{\text{boya}}$ ; uyarılmış boya molekülünü,  $h\nu$ ; foton enerjisini temsil etmektedir);

- i. İlk olarak, foton bir foto-duyarlaştırıcı tarafından absorbe edilir (Denklem 2.1) ve bunun sonucunda elektron boyanın temel enerji seviyesinden uyarılma enerji seviyesine

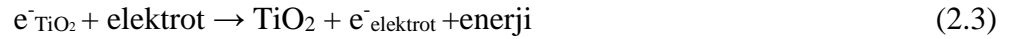
geçer. Burada çoğu boyanın absorpsiyon dalga boyu 700 nm'ye karşılık gelen foton enerjisi 1,72 eV'dir.



ii. Pikosaniye gibi kısa bir sürede elektron, boyanın uyarılma enerji seviyesinin altında bulunan  $\text{TiO}_2$  ince filmin iletkenlik bandına geçer (Denklem 2.2). Ancak bu  $\text{TiO}_2$  ince film, elektromanyetik spektrumun görünür bölgeye (UV) karşılık gelen bir kısım fotonları absorbe eder (Kusama *et al.* 2008). Sonuç olarak boya elektron kaybederek okside olur.



iii. Bu enjekte olmuş elektronlar  $\text{TiO}_2$  ince film nanoparçacıklarının arasından taşınır ve TCO'ya difüze olur. Dış devre ile karşıt elektroda ulaşır (Denklem 2.3).



iv. Karşıt elektrottaki elektronlar,  $\Gamma^{-3}$  iyonlarını  $\Gamma^{-}$  iyonlarına indirgerler (Denklem 2.4). Böylelikle redoks ortamındaki  $\Gamma^{-}$  iyonlarından aldığı elektronlar ile temel enerji seviyesinin yenilenmesini sağlar (boya rejenerasyonu).



v. Tekrar yükseltgenmiş ortam karşıt elektroda difüze olur ve  $\Gamma^{-}$  iyonlarını indirger (Denklem 2.5) (Hara and Aarakawa 2003; Sharma *et al.* 2018).

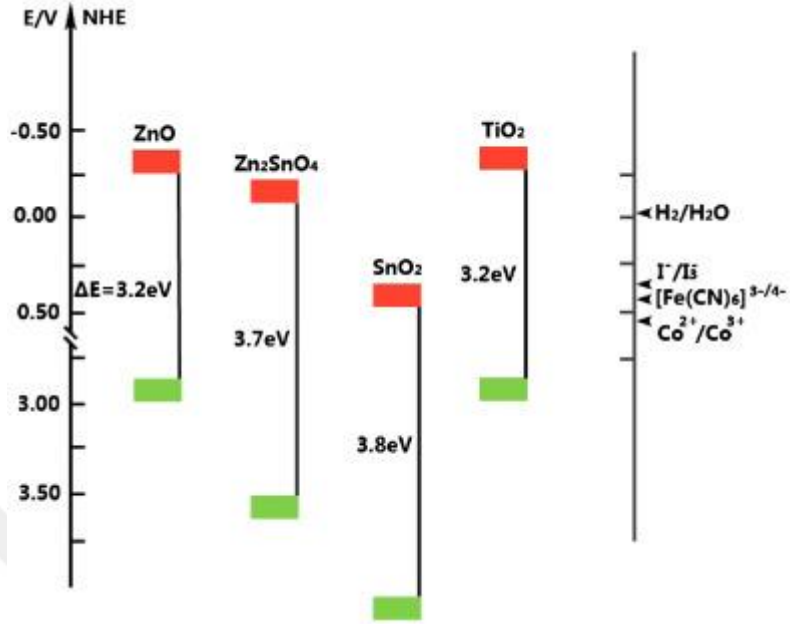




### 2.2.2. Fotoanot

Eski nesil güneş pillerinde Si, GaAs veya CdS gibi bulk yarıiletken malzemelerden foto-elektrotlar yapılmaktaydı. Fakat ışığa maruz kaldıklarında bu tür foto-elektrotlar, korozyona uğrayarak hücrenin kararlılığını azalmaktadır. Kimyasal olarak kararlı yapılarından dolayı TiO<sub>2</sub> veya ZnO gibi duyarlaştırılmış geniş bant aralığına sahip yarıiletkenlerin kullanımı artmaktadır. Bulk halde tek veya çok kristalli geniş bant aralığına sahip yarıiletkenler ile ilgili problem, esas olarak elektrotun yüzey alanının geniş olmaması ve duyarlaştırıcının bu yüzeye yetersiz adsorpsiyonuna bağlı olarak ışığın elektrik akımına dönüşüm veriminin düşük olmasıdır. Bu yüzden foto-elektrot üzerinde geniş yüzey alanı oluşturarak ışık toplama verimi ve ışığın elektrik akımına dönüşüm verimi iyileştirilmelidir. Nanoyapılı malzemeler bulk fazı ile karşılaştırıldığında mekanik, elektrik, manyetik, optik ve kimyasal özelliklerinin dikkat çekici bir şekilde değişiminden dolayı büyük ilgi görmektedir (Gleiter 1991).

BDGP'lerde fotoanot olarak genellikle TiO<sub>2</sub>, ZnO, SnO<sub>2</sub> ve kalkojenit gibi yarıiletkenler malzemeler kullanılmaktadır. Bu yarıiletkenler, valans ve iletkenlik bandı olarak adlandırılan elektronik yapılarından dolayı ışıkla indirgenmiş redoks sürecinde duyarlaştırıcı olarak işlev görmektedir. Kuantum fiziği teorisinde; yarıiletkenin bant aralığına ( $E_g$ ) eşit ya da daha büyük enerjiye sahip bir foton, valans bandında pozitif yüke sahip bir deşik geride bırakarak, bir elektronu iletim bandına uyarabilir. Bu yükler, ya elektrik akımını sağlayan harici bir devreye akar veya belirli bir kimyasal reaksiyonu katalize etmek için kullanılır (Hoffmann *et al.* 1995). Yaygın olarak kullanılan bazı yarıiletkenlerin bant aralığı ( $E_g$ ) Şekil 2.3'te verilmiştir.



**Şekil 2.3.** Bazı yarıiletkenlerin bant aralığı ve redoks çiftlerin potansiyel değerleri (Gong *et al.* 2012).

Titanyum dioksit ( $\text{TiO}_2$ ) rutil, anataz ve brokit olmak üzere üç farklı kristal yapıya sahiptir. Bu yapılar içerisinde en kararlı yapıya sahip rutil olmasına rağmen anataz fazı, BDGP'lerinde kullanıldığında kimyasal olarak daha aktif olacağı düşünülmektedir. Bununla ilgili olarak, aynı kalınlığa sahip rutil ve anataz fazında ince filmlerden elde edilen BDGP'lerin standart AM 1.5 güneş pili simülatörü ile yapılan deneyler sonucunda açık devre gerilimi ( $V_{oc}$ ) her iki faz için aynı iken anataz fazının kısa devre akımının ( $I_{sc}$ ) kayda değer oranda fazla olduğu görülmüştür (Park *et al.* 2000). Çinko oksit ( $\text{ZnO}$ ) oldukça yüksek elektron mobilitesine ( $1-5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ) sahip olması ve  $\text{TiO}_2$  ile benzer bant yapısı nedeniyle alternatif bir malzeme olarak son zamanlarda oldukça yoğun bir şekilde araştırmacılar tarafından çalışılmaktadır (Law *et al.* 2005).

Metal oksit yarıiletken nanoyapıların, güneş pili içerisinde ışığı toplama ve elektron transferini etkili yapabilmeleri için alternatif yaklaşım 1B olarak sentezlenmeleridir. 1B metal oksit yarıiletkenler, serbest elektron taşınımı için direk yol sağlar. Nanotel, nanoçubuk veya nanotüp gibi 1B metal oksit yarıiletkenlerin, nanopartiküllerden daha yüksek elektron mobilitesine sahiptir. Örneğin,  $\text{ZnO}$  nanotellerin elektron difüzyon

katsayısı ( $D_n$ ), nanopartikül filmlerden yüz kat daha yüksektir. Elektron difüzyon katsayısı ve elektron difüzyon uzunluğu arasındaki ilişki Denklem 2.6 ile verilmektedir.

$$L_n = \sqrt{D_n \cdot \tau_n} \quad (2.6)$$

Burada  $L_n$ , elektron difüzyon uzunluğunu;  $D_n$ , elektron difüzyon katsayısını ve  $\tau_n$  elektron yaşam süresini göstermektedir (Zhang and Cao 2011; Tian and Cao 2015). 1B nanoyapıda, elektronların saçılması azalır, metal oksit yarıiletken içerisindeki taşınım süresi kısalır ve böylece yük rekombinasyon ihtimali azalır. Bu yüzden 1B nanoyapılar, fotonlarla uyarılmış elektronların toplanmasını sağlayan efektif elektron taşınımı özelliklerinden dolayı kuantum nokta ve BDGP'lerinde en verimli malzeme olarak kullanılmaktadır Dong *et al.* 2012; Tian *et al.* 2013).

### 2.2.3. Duyarlaştırıcı boya

Bir BDGP'de duyarlaştırıcının veya boyanın sahip olması gereken foto-fiziksel ve elektrokimyasal özellikler aşağıdaki gibidir;

- ❖ İlk olarak boya ışıldayan (*luminescent*) olmalıdır (Sharma *et al.* 2018).
- ❖ İkinci olarak boya elektromanyetik spektrumun görünür bölge ve yakın kızıl ötesi (NIR) bölgesini absorbe edebilmelidir (Sharma *et al.* 2018) ve güneş ışığını etkili bir şekilde toplaması için yüksek molar sönmüleme katsayısına sahip olmalıdır (Carella *et al.* 2018).
- ❖ Etkili bir elektron enjeksiyonu için güneş ışığını soğuran boya molekülünün HOMO'sunun, n-tipi yarıiletkenin iletkenlik band kenarından daha yüksek enerjiye sahip olmalıdır (Carella *et al.* 2018; Sharma *et al.* 2018).
- ❖ Boya rejenerasyonu için HOMO potansiyeli redoks elektrolit potansiyelinden daha düşük olmalıdır (Sharma *et al.* 2018).

❖ Pil kararlılığın yüksek olması için yarıiletken ince filmin yüzeyi ile boya arasında temasın iyileştirilmesi, boyanın hidrofobik (Sharma *et al.* 2018) ve asidik yapısından dolayı iyi bir adezyon özelliğine sahip olması gerekir (Carella *et al.* 2018).

#### 2.2.4. Elektrolit

Elektrolit çözeltisi, BDGP'lerin çalışması sırasında boya rejenerasyonundan ve deşik taşınımından sorumludur. Temel olarak üç ana unsurdan oluşur: bir çözücü, bir redoks ortamı (iyonik olarak iletken) ve çeşitli katkı maddeleri (Wu *et al.* 2015). Elektrolit çözücüsü,  $-20^{\circ}\text{C}$ 'nin altında erime noktasına ve  $100^{\circ}\text{C}$ 'nin üzerinde kaynama noktasına sahip olmalıdır (buharlaşma yoluyla kaybı azaltmak için). Ayrıca kimyasal ve fotokimyasal kararlılığa, elektrolitik tuzların çözünmesini sağlamak için yüksek dielektrik sabitine ve redoks ortamının difüzyon katsayılarını iyileştirmek için düşük viskoziteye sahip olmalıdır. Etanol, asetonitril, organik nitriller ve karbonatlar gibi elektrolit çözeltisi için çeşitli organik çözücüler kullanılmaktadır (Yu *et al.* 2011). Bunlar içerisinde pil verimini artırmak için en iyi aday çözücü asetonitrildir (Hagfeldt *et al.* 2010). Aynı zamanda asetonitril, düşük kaynama noktasından ( $82^{\circ}\text{C}$ ) dolayı güneş pilinin kararlılığı için ideal değildir. Bu durumda, *metoksipropiyonitril* (MPN) gibi daha yüksek bir kaynama noktasına sahip organik nitril yaygın olarak kullanılır. Yüksek bir kimyasal ve elektrokimyasal kararlılığa, mükemmel bir iyonik iletkenliğe ve de çözücü buharlaşmasını ve sızıntıyı azaltan çok düşük bir buhar basıncına sahiptirler. Bununla birlikte, yüksek viskozitenin bir sonucu olarak, organik çözücülerden daha düşük verimlilik sağlarlar ve iki çözücü sınıfının karışımı sıklıkla kullanılır (Gorlov and Kloo 2008).

Redoks çifti, yarıiletken film ile birlikte Voc değerini belirler. Bu yüzden verimli boya rejenerasyonu için uygun termodinamik özelliklere sahip olmalıdır. İyodür/triyodür redoks çözeltisi  $\text{TiO}_2$ 'nin iletkenlik bantına geçen elektron ile oldukça yavaş rekombinasyonuna sahip olduğu için yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Boschloo and Hagfeldt 2009). Bununla birlikte, kobalt temelli ( $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{III}}$ ) redoks çözeltileri ile güneş pil veriminin arttığı görülmüştür (Giribabu *et al.* 2015; Bella *et al.* 2016). Bunun nedeni

ise Nernst potansiyelinin artması ve bunun sonucunda açık devre geriliminin ( $V_{oc}$ ) ulaşılabilir teorik değerinin artmasıdır (Carella *et al.* 2018). Sıvı elektrolit çözeltisine  $Li^+$  gibi katyonların eklenmesiyle  $TiO_2$ 'nin iletkenlik bantı düşük enerji değerlerine düşerek, elektron enjeksiyonunu iyileştirmiş ve daha yüksek kısa devre akım yoğunluğu  $J_{sc}$  değerlerine ulaşmıştır (Boschloo *et al.* 2006).

Kuantum nokta ve boyar madde içerisinde bulunan elektron-deşik çiftleri, daha düşük enerji seviyelerine uyarıldıkça oluşturulur. Işığa maruz kalan kuantum noktanın veya boyar maddenin iletkenlik bandından, metal oksit yarıiletken malzemenin iletkenlik bandına elektron geçişi olur. Bunun sonucunda kuantum nokta oksidasyona maruz kalmış olur. Kuantum noktanın temel enerji hali, genellikle polisülfid ( $S^{2-}/Sx^{2-}$ ) redoks çiftleri gibi bir redoks sistemi olan elektrolitten elektron verilmesiyle yeniden oluşturulur. Daha sonra, elektrolit içindeki fotoanot-elektrolit ara yüzünde başka bir oksidasyon meydana gelir (Lee and Chang 2008; Lee and Yo 2009; Yang *et al.* 2011). Karşı elektrotta, oksitlenmiş  $Sx^{2-}$  gruplar yeniden  $S^{2-}$ 'ye indirgenir (Denklem 2.7). Dolayısıyla, elektronlar harici yük yoluyla devreyi tamamlar (Sharma *et al.* 2018).



Ardından, foto-elektrottaki elektron ile elektrolit içindeki  $I/I^{3-}$  redoks potansiyeli arasındaki Fermi enerji düzeylerindeki değişimler nedeniyle voltaj üretilir (Sharma *et al.* 2018).

Redoks elektrolitleri, oksitlenmiş kuantum noktaların yenilenmesi için karşıt elektrotlar ve fotoanotlar arasındaki yükü transferine aracılık ederler. Bu durum, kuantum nokta duyarlı güneş pillerinin hem verimliliğini hem de kararlılığını etkilemektedir (Wu *et al.* 2015). BDGP'lerinde iyodür/triiyodür ( $I/I^{3-}$ ) çiftleri en etkili elektrolit görevi görmesine rağmen, kadmiyum kalkojenit kuantum nokta tabanlı güneş pillerinde fotoanodik çözünme ve kadmiyum iyodür oluşumu nedeniyle uygun değildir. Bu yüzden, bir polisülfid ( $S^{2-}/Sn^{2-}$ ) redoks çifti sulu çözelti elektroliti, kadmiyum kalkojenit kuantum nokta ile olan kararlılığı nedeniyle iyi bir performansı gösteren kuantum nokta duyarlı

güneş pillerinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Duan *et al.* 2015). Bir elektrolitin sahip olması gereken özellikler aşağıdaki gibidir;

- ❖ Redoks çifti, yükseltgenmiş boyayı verimli bir şekilde yenileyebilmelidir.
- ❖ Uzun süreli kimyasal, termal ve elektrokimyasal kararlılığa sahip olmalıdır.
- ❖ BDGP bileşenlerine karşı korozif olmamalıdır.
- ❖ Yük taşıyıcılarının hızlı bir şekilde difüze olmasını sağlamalı, elektriksel iletkenliği artırabilmeli ve çalışma ve karşıt elektrotlar arasında etkili kontak oluşturabilmelidir.
- ❖ Elektrolitin soğurma spektrumu boyanınkinden daha geniş olmamalıdır (Sharma *et al.* 2018).

#### 2.2.5. Karşıt elektrot

Kuantum nokta ve BDGP'lerinde bulunan karşıt elektrotların, elektronları harici devre ile katoda aktarmak ve elektrolit/karşıt elektrot ara yüzünde oksitlenmiş elektrolitlerin indirgenme reaksiyonunu katalizleme gibi önemli görevleri vardır (Ye *et al.* 2017). Üstün bir elektrokatalitik performans sağlamak için, karşıt elektrotlar yüksek elektriksel iletkenlik, mükemmel elektrokatalitik etkinlik ve mükemmel kararlılığa sahip olmalıdır (Zhu *et al.* 2011; Hwang and Yong 2015). Soy metaller, özellikle de Pt filmler, iyodür/triiyodür elektrolitin indirgenmesine karşı gösterdikleri elektrokatalitik özellikleri nedeniyle BDGP'lerinde en yaygın karşıt elektrot malzemelerdir. Bununla birlikte, Pt karşıt elektrotlar, polisülfid elektrolit içinde yetersizdir. Çünkü Pt yüzeyine kolayca adsorbe olan kükürt atomları elektriksel iletkenliği azaltmakta ve daha sonra elektrolitin indirgenmesi için önemli bir potansiyel farkı oluşturmaktadır. Bu yüzden, kuantum nokta güneş pilinin verimliliğin azalmasına neden olurlar (Ye *et al.* 2014). Buna göre, kuantum nokta duyarlı güneş pillerinde alternatif karşıt elektrot malzemeleri, metal kalkojenitler (Chen *et al.* 2015), karbon esaslı malzemeler (Sahasrabudhe *et al.* 2016) ve çeşitli kompozitler (Guo *et al.* 2015) şeklinde sınıflandırılabilir.

Karşıt elektrot, BDGP'inin önemli bir bileşeni olarak; dış devreyi tamamlamanın yanı sıra redoks çiftini indirgemek için bir katalizör görevi görür. Katihal boya duyarlı güneş

hücresinde görevi ise, elektron enjeksiyonu veya deşik iletim malzemesinden deşiklerin toplanması sağlamak ve sonrasında duyarlaştırıcının rejenerasyonunu sağlayan redoks türlerinin indirgenmesidir. Yani, elektronların dış devreden tekrar hücre içinde dolaşımını sağlamaktır. Elektron verici (donör) konsantrasyonunu istenen düzeyde olmasını sağlamak için yükseltgenmiş redoks ortamının, hücrenin katodik yüzeyinde hızlı bir şekilde indirgenmesi gereklidir. Bu işlem, yüksek oranda boya rejenerasyonu sağlar. Boya duyarlı bir güneş hücresinde karşıt elektrot olarak kullanılacak bir malzemenin; düşük yük taşıma direncine ( $R_{ct}$ ), geniş yüzey alanına, gözenekli yapıya, uygun bir kalınlığa, TCO ile arasında iyi adezyona, ışığı yansıtmaya ve de yüksek akımı yoğunluğuna sahip olması gerekir. Ayrıca, iyi bir elektriksel iletkenliğe sahip olmalı, redoks çiftinin indirgenmesi için oldukça düşük bir gerilim davranışı göstermeli ve elektrokimyasal ve mekanik olarak kararlı olmalıdır. Bu özelliklere sahip karşıt elektrot malzemesi olarak en çok Pt kullanılmaktadır (Grätzel 2001). Yüksek fiyatı ve ender bulunan bir metal olmasının yanı sıra, iyodür çözeltisi ile  $PtI_4$  oluşumuna neden olabilir ve bunun sonucunda korozyona maruz kalabilir (Olsen *et al.* 2000). Bu tez kapsamında, Pt karşıt elektrot malzemesine alternatif olabilecek çalışmalar yapılmıştır.

### 2.2.6. Boya duyarlı güneş pillerinin elektro-katalitik aktivite analizi

BDGP'lerinin kararlı haldeki J-V karakteristikleri kısa devre akım yoğunluğu ( $J_{sc}$ ), açık devre potansiyeli ( $V_{oc}$ ), dolum faktörü (FF) ve foto-akım verimliliği ( $\eta$ ) gibi hücrenin performans parametrelerini belirlememizi sağlar. Bununla birlikte, kararlı-hal ölçümleri çok fazla detaylı bilgi vermez ve bu nedenle dinamik teknikler dikkate alınmalıdır. Bu dinamik teknikler, farklı yük taşıyıcıların yaşam süresi ve difüzyon katsayıları gibi yük-transfer kinetikleri hakkında bilgi edinmemizi sağlar. Bu teknikler biri olan elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) karşıt elektrotların yük transfer kinetiklerini, elektron-deşik rekombinasyonunu ve elektrokatalitik aktivitesini yorumlamak için oldukça kullanışlı bir tekniktir (Fabregat-Santiago *et al.* 2008).

EIS ölçümlerinde, güneş hücresine uygulanan gerilim, küçük bir genlikli sinüzoidal modülasyon tarafından pertübe edilmekte ve ortaya çıkan sinüzoidal akım tepkisi,

modülasyon frekansının bir fonksiyonu olarak ölçülmektedir (Oekermann *et al.* 2005). Elektriksel empedansın anlamı, direnç kavramından başlayarak anlaşılabilir. Elektriksel direnç, bir devre elemanının elektriksel akıma karşı gelebilme kabiliyetidir. İyi bilinen Ohm kanunu; direnci ( $R$ ), gerilim ( $V$ ) ile akım ( $I$ ) arasındaki oran olarak tanımlanır. Bu ilişki ideal bir direnç olan sadece bir devre elemanı ile sınırlıdır. Ancak genellikle incelenen sistemler çok daha karmaşık davranış sergileyen devre elemanları içerir. Basit direnç kavramının daha genel bir parametre ile değiştirilmesi gerekir ki bu sadece voltaj ve akımın bağlı genliklerini değil aynı zamanda bağlı fazları da içeren empedans değeridir. Direnç gibi, empedans da bir devrenin elektrik akımının akışına dayanma kabiliyetinin bir ölçüsüdür (Villanueva-Cab *et al.* 2010). Empedans, gerilimin akıma olan frekans bölgesi oranı olarak tanımlanır ve karmaşık bir sayıdır. Uygun eşdeğer devrelere göre, ölçülen veriler bazı yazılımlar tarafından fit edilir ve seri direnç ( $R_s$ ), yük transfer direnci ( $R_{CT}$ ), difüzyon direnci ( $Z_w$ ) ve sabit faz elemanı (CPE) gibi elektrokimyasal parametreler elde edilebilir ve böylece sistemin elektrokimyasal özellikleri analiz edilebilir. EIS verileri genellikle Nyquist grafikleri ile ifade edilir. BDGP'leri için eksiksiz bir Nyquist grafiğinde, genellikle üç yarım daire vardır. Grafiğin başlangıç noktası temel olarak iletken cam (FTO), bağlantı telleri vb. kaynaklanan seri dirençtir ( $R_s$ ). Birinci yarım daire (yüksek frekans) karşıt elektrot/elektrolit ara yüzündeki yük transfer direncine ( $R_{CT1}$ ); ikinci yarım daire (orta frekans) anot/boya/elektrolit ara yüzündeki yük transfer direncine ( $R_{CT2}$ ) karşılık gelmektedir. Üçüncü yarım daire (düşük frekans) ise redoks çiftlerinin difüzyon direncine ( $Z_w$ ) göstermektedir. İki elektrot arasındaki mesafenin küçük ve elektrolitin viskozitesinin düşük olması nedeniyle üçüncü yarım daire sıklıkla gözlenmez (Wu *et al.* 2017).

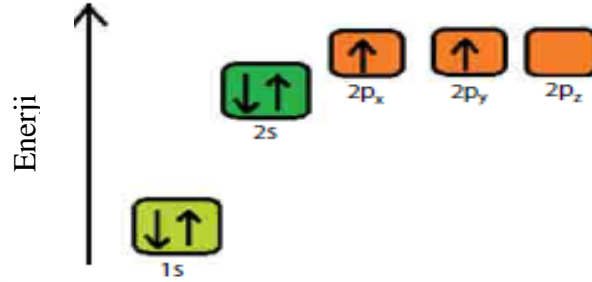
## 2.3. Karbon Malzemeler

### 2.3.1. Karbon

Nötr haldeki karbon çekirdeğinde 6 proton bulunur ve çekirdek etrafında yörüngelerde dolanan altı elektrona sahip periyodik tabloda altıncı elementtir. Dünyamızda en fazla

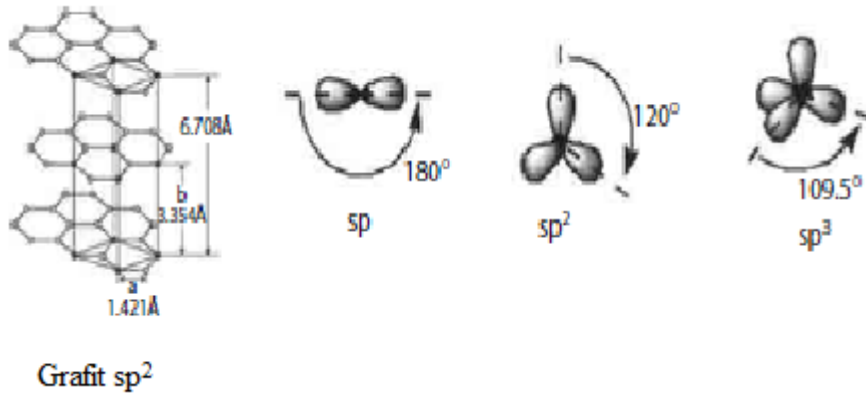


bulunan altıncı elementtir. Karbon atomunda bulunan elektronların enerji seviyeleri Şekil 2.4'de gösterilmektedir. Karbonun elektronik konfigürasyonu  $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^0$  şeklindedir (Sharon and Sharon 2015).



**Şekil 2.4.** Karbon atomunda elektronların enerji seviyeleri (Sharon and Sharon 2015)

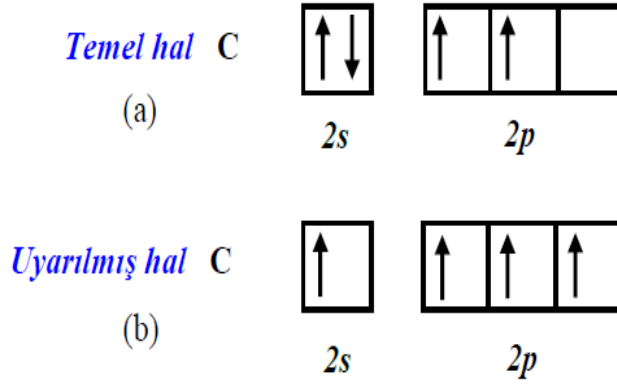
Karbon atomunun sahip olduğu altı elektronun, valans kabuğunda bulunan dört elektronu  $sp$ ,  $sp^2$  ve  $sp^3$  olarak adlandırılan üç çeşit hibrit orbitalinin oluşumunda çok önemli rol oynamaktadır (Şekil 2.5). Bu özellik diğer elementlerde pek fazla görülmemektedir (Babayiğit 2013).



**Şekil 2.5.** Karbonun hibritleşme çeşitleri (Sharon and Sharon 2015)

$2s$  orbitalinde bulunan elektronlardan biri komşu çekirdekten kazandığı enerjiyle  $2p_z$  orbitaline uyarılırsa karbon atomları bir araya gelerek bir kristal yapı oluştururlar. Elektron dağılımı temel hal için Şekil 2.6.a'da, uyarılmış hal için ise Şekil 2.6.b'de gösterilmiştir. Hibrit orbitalleri, aynı enerji seviyesine sahip fakat farklı enerji

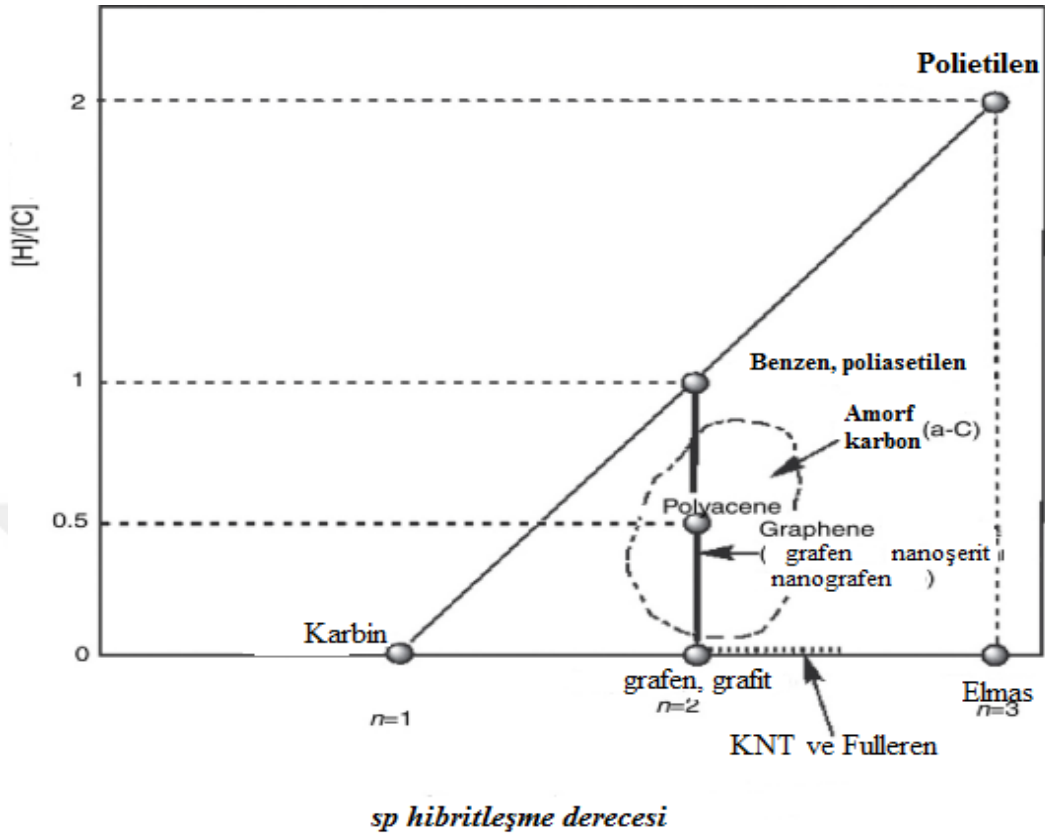
seviyelerinde bulunan atomik orbitallerin örtüşmesi sonucu oluşurlar. Karbon atomunun yapmış olduğu  $sp$ ,  $sp^2$  ve  $sp^3$  üç farklı hibrit orbitali; s orbitalleriyle örtüşen p orbitallerinin sırasıyla 1, 2 ve 3 sayısıyla meydana gelir. Karbon atomunun yapmış olduğu hibrit orbitalleri fulleren, karbon nanotüp ve grafen gibi karbon allotroplarının oluşmasının nedenidir (Babayiğit 2013).



**Şekil 2.6.** Karbonun a) temel hal elektron dağılımı, b) uyarılmış hal elektron dağılımı (Babayiğit 2013)

### 2.3.2. Karbonun sınıflandırılması

Karbon malzemelerin üstün kimyasal ve fiziksel özelliklere sahip olmasının nedenlerinden biri; çeşitli kimyasal bileşiklerin özelliklerini de belirleyen karbon elementinin yapmış olduğu hibritleşmelerdir. Bundan dolayı karbon malzemelerinin sınıflandırılması çok önemlidir. Şekil 2.7’de iki eksen bulunmaktadır; biri  $n$  değerinin değişken olduğu  $sp^n$  hibritleşme derecesini ve diğeri ise  $[H]/[C]$  malzemedeki hidrojen ve karbon atomik oranını ifade etmektedir (Tanaka 2014).



Şekil 2.7. Karbon aile haritası (Tanaka 2014)

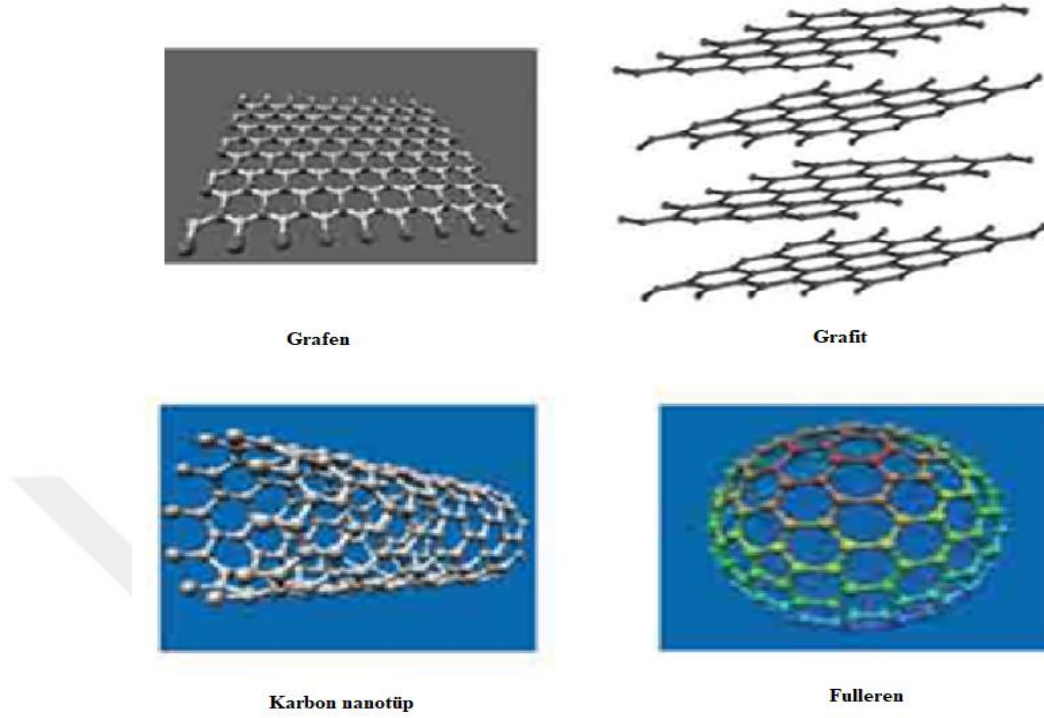
Grafende her karbon atomu  $sp^2$  hibritleşmesini yaptığından hidrojen atomları bulundurmaz. Tabakalar arası küçük etkileşimler ihmal edildiğinde grafit ile birlikte haritanın (2, 0) noktasında bulunmaktadır. Diğer yandan (2, 1) noktasında bulunan polietilen ve benzen tam  $sp^2$  hibritleşmesi yapmakla birlikte  $[H]/[C]$  oranı birdir. (2, 1) ile (2, 0) noktaları arasındaki çizgi üzerinde grafen nanoşerit ve nanografen gibi yapılar yer almaktadır. Bu yüzden bu gruptaki karbon ailesi üyeleri  $sp^2$  hibritleşmesi yapar. Fakat  $[H]/[C]$  oranı çoğunlukla 0,5 ve 0 olmakla birlikte 1 ve 0 arasındadır (Tanaka 2014).

Fullerenler (Buckyball) ve karbon nanotüpler (KNT) hidrojen atomları içermezler. Bu ilginç karbon ailesi bükülmüş yüzeylere sahip olduklarından dolayı tam  $sp^2$  hibritleşmesi yapmazlar. Başka bir ifade ile  $sp^2$  ve  $sp^3$  hibritleşmelerinin ikisine de sahip ( $n=2$  ve 3 arasında) ve bu yüzden grafenin ve grafitin bulunduğu noktanın sağında yatay eksen üzerinde kesikli çizgi üzerinde bulunmaktadır (Tanaka 2014).

Grafen gruplarının etrafını çevrelemiş kesikli bölge kömür, siyah karbon gibi yapıları oluşturan amorf karbon (a-C) olarak adlandırılır. Diğer taraftan [H]/[C] oranı sırasıyla 2 ve 0 olan polietilen ve elması içine alan  $sp^3$  hibritleşmesi yapan parafinik ailesidir (Tanaka 2014).

(Sharon and Sharon 2015) tarafından bildirildiğine göre bal peteği örgüsü içinde paketlenmiş,  $sp^2$  bağı yapan karbon atomlarının tek düzlemsel tabakası ve karbon elementinin allotropu olarak grafen kelimesi Boehm (1962) tarafından tanımlanmış ve literatüre dâhil etmiştir. Grafit ve yeni keşfedilmiş olan karbon yapılar arasındaki yapısal ilişki Şekil 2.8'te görülmektedir. Bu bal peteği örgü yapısı karbon elementinin diğer önemli allotroplarının temelini oluşturur. Örneğin:

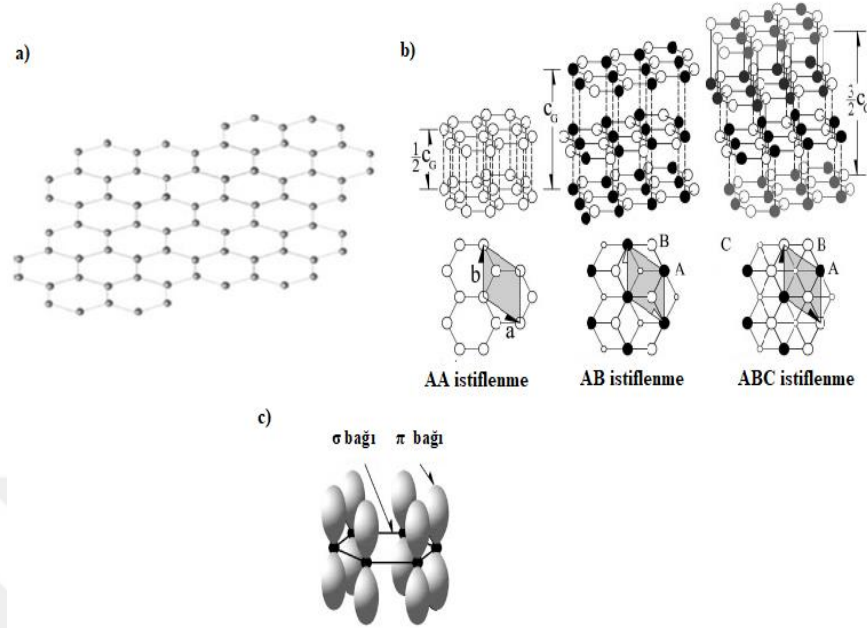
- ❖ Bal peteği örgü yapısının istiflenmesi ile üç boyutlu (3B) grafit,
- ❖ İki boyutlu (2B) yapı içerisinde düzenlenirse grafen,
- ❖ Bal peteği yapının silindir şeklinde katlanması ile bir boyutlu (1B) karbon nanotüpü (KNT) ve
- ❖ Bal peteği yapının küresel olarak düzenlenmesi ile sıfır boyutlu (0B) fullerenleri meydana gelir.



**Şekil 2.8.** Grafen ve allotropları (Sharon and Sharon 2015)

### 2.3.3. İki boyutlu karbon: grafen

Karbon elementinin en temel allotropu olan grafende, her bir karbon atomu üç tane komşu karbon atomuyla kovalent (sigma) bağ yaparak hekzagonal kristal yapıya sahip iki boyutlu diziliş oluşturur. Her bir grafen tabakası diğer grafen tabakalarına Van der Waals (pi) bağı ile bağlanmıştır (Şekil 2.9). Van der Waals bağ kuvveti kovalent bağ kuvvetinden çok daha zayıf olduğu için grafit her bir tabaka yönünde kolayca ayrılabilmeyle birlikte grafen sahip olduğu sigma bağları sayesinde olağanüstü fiziksel ve kimyasal özellikler kazanmıştır (Öztürk 2011).



**Şekil 2.9.** Grafenin a) hekzagonal yapısı, b) en yaygın bulunan üç yapısı, c) sigma ve pi bağları (Hass *et al.* 2008)

### 2.3.4. Grafenin özellikleri

Grafende yük taşıyıcıları, Dirac fermiyonları yani başka bir deyişle sıfır etkin kütle gibi davranmakta (Neto *et al.* 2009) ve  $200\ 000\ \text{cm}^2/\text{Vs}$ 'e kadar ulaşan mobiliteye sahiptir (Chen *et al.* 2008). Ayrıca elektronlar oda sıcaklığında  $1\ \mu\text{m}$ 'e kadar olan bir balistik taşınım mesafesine sahiptir. Yani herhangi bir saçılmaya maruz kalmadan gidebilmektedir ve yarı-tamsayı kuantum Hall etkisi göstermektedir (Du *et al.* 2008; Du *et al.* 2009). Bununla birlikte görünür ışığın sadece %2,3'ünü absorbe etme (Nair *et al.* 2008) gibi olağanüstü özelliklere sahiptir.

#### 2.3.4.a. Mekanik özellikleri

Grafenin etkileyici mekanik özellikleri hem tek başına hem de kompozitlerde takviye edici bir malzeme olarak onu diğerlerine göre öne çıkaran nedenlerden biridir. Grafenin sıra dışı mekanik özelliklerinin nedeni, altıgen kafesi oluşturan ve çeşitli düzlemsel deformasyonlara karşı durabilen  $\text{sp}^2$  bağlarının kararlılığında yatmaktadır

(Papageorgiou *et al.* 2017). Lee ve arkadaşları askıda tek tabaka grafenin, mekaniksel özelliklerini atomik kuvvet mikroskobu (AFM) yardımıyla nanoindentasyon yöntemi ve sayısal simülasyon programları kullanarak “ölçülebilinen en güçlü malzeme” olarak tanımlamışlardır (Lee *et al.* 2008). 0,335 nm kalınlığa sahip grafenin elastisite modülü  $E = 1,0 \pm 0,1$  TPa olarak hesaplamışlardır. Ayrıca oldukça yüksek esnekliğe sahip olan grafen balon kadar esneyebilir ve birkaç atmosfer basınç farkına bile dayanabilir. Grafenin hekzagonal yapısı Helyum gibi küçük atomlara bile geçirmezlik özelliği göstermektedir. Grafen oldukça hafif bir malzeme olmakla birlikte yüksek kopma veya kırılma dayanımına (130 GPa) sahiptir. Bu özelliğiyle çelikten 200 kat daha fazla sağlam ve bilinen en sağlam malzemedir (Papageorgiou *et al.* 2017).

#### **2.3.4.b. Isıl özellikleri**

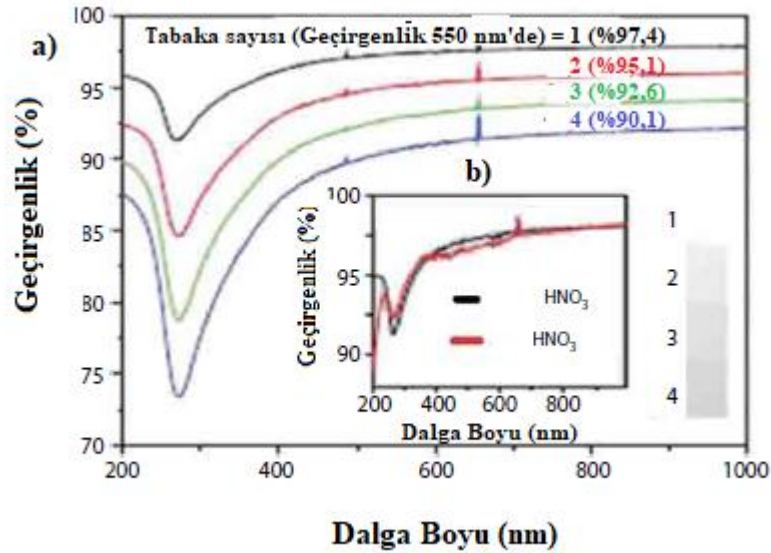
Grafen, 27°C’de yaklaşık 5000 W/mK değerinde eşsiz ısı iletkenliğine sahiptir. Grafenin benzersiz ısı özellikleri, düzlem içi karbon bağlarından kaynaklanmaktadır. İki boyutlu grafende, fonon saçılması çok az veya hiç yoktur. Genel olarak, sistemdeki düşük enerjili fononlar ısı transferi ile ilgilidir. Bu nedenle grafen daha yüksek ısı iletkenlik sunar (Sharon and Sharon 2015).

Yüksek kalitede yüksek yönelimli pirolitik grafitten (HOPG) mekanik ayırma yöntemi ile geniş alanlı askıda tek tabaka grafenin, optotermal Raman ölçümleri sonucunda oda sıcaklığında ısı iletkenliğinin ~3000 W/mK değeri ile grafitten daha iyi olduğu ortaya konmuştur. Ayrıca fonon ortalama serbest yolunun oda sıcaklığında ~775 nm olduğu tahmin edilmiştir (Ghosh *et al.* 2008). Başka bir çalışmada ise grafenin askıda olan kısmının altında bir güç ölçer eklenerek modifiye edilmiş Raman ölçümleri ile ısıl özellikler incelenmiştir. CVD yöntemi ile elde edilen askıdaki kusursuz grafenin 350 K’de termal iletkenliğinin 2,500 W/mK ve 500 K’de ise 1,500 W/mK (deneysel belirsizlik %40) olduğu rapor edilmiştir (Cai *et al.* 2010). Optotermal Raman ölçümlerini tekrarlayan bir başka grup ise, askıda ve sıcaklık yaklaşık 600 K’de grafen için ısıl iletkenliği 630 W/mK olarak ölçmüşlerdir. Bu çalışmada grafen membran, merkezde ~660 K ve diğer kısımları ise ~500 K sıcaklığa kadar ısıtılmıştır (Faugeras *et*

al. 2010). Yapılan çalışmalarda sıcaklık arttıkça ısıl iletkenlikte görülen azalma, farklı boyut ve geometrideki askıya alınmış grafenin gerilme davranışındaki farklılıklardan kaynaklanmaktadır (Balandin 2011). Askılı grafen ile yapılan diğer bir çalışmada ise termal iletkenlik katsayısı (K)  $\sim 1,500$  ila  $\sim 5,000$  W/mK aralığında olduğu sonucuna varılmıştır (Jauregui *et al.* 2010).

### 2.3.4.c. Optik özellikleri

Grafenin optik olarak saydam olduğu bilinmektedir. Bu nedenle iletken fakat saydam ince filmler gerektiren birçok fotonik cihazda uygulama alanı bulmaktadır. Tek tabaka grafen elektromanyetik spektrumun görünür bölgesindeki ışığın %2,3'ünü absorbe ederken %97,7'sini geçirir. Tabaka sayısı ile grafenin optik özellikleri değişimi Şekil 2.10'da görülmektedir (Bae *et. al* 2010).



Şekil 2.10. Grafenin a) optik geçirgenliği, b) UV spektrumu (Bae *et. al* 2010).



Burada tabaka sayısı (N) ile optik geçirgenlik (T) arasında Denklem 2.8'de verilen bağıntı vardır (kullanılan ışığın dalga boyu 450 nm ile 800 nm arasında ve istatistiksel hata payı %4 olmak üzere).

$$T = (1 + 0.5\pi\alpha)^{-2} \approx 1 - N\pi\alpha \quad (2.8)$$

Burada;  $\alpha = e^2/(\hbar c) \approx 1/137$  değerine sahip olup ince yapı sabiti olarak adlandırılmaktadır. İki tabakadan oluşan grafen (N=2) için optik geçirgenlik;

$$T \approx 1 - 2\pi\alpha \approx \%95,1 \text{ 'dir.}$$

Çok tabakalı grafen ince filmler için tabaka sayısı N olmak üzere  $T \approx 1 - N\pi\alpha$  olduğu Nair *et al.* (2008) yapmış oldukları teorik ve deneysel çalışma sonucunda ispatlanmıştır. Yüksek optik saydamlıkla birlikte  $10^{-6} \Omega\text{cm}$  değerinde elektriksel direnç oranına sahip olan grafen LCD elektrotlar için çok uygun bir malzemedir (Sharon and Sharon 2015).

UV-Vis spektroskopisi, elektromanyetik spektrumun mor ötesi bölgeye karşılık gelen radyasyonun soğurulmasını ve yansımalarını ölçer. Test edilen malzemedeki atomlar veya moleküller, elektronik geçişler yoluyla görünür, yakın mor ötesi (UV) ve kızılötesi (IR) bölgelerdeki ışığı soğurur. UV-Vis spektroskopisi, bir numunenin optik geçirgenliğini veya soğurma özelliklerini ölçerek grafen ince filmin optik olarak saydamlığını karakterize etmek için kullanılır. Bir soğurma veya optik geçirgenlik spektrumu, bir elektronun en düşük enerji durumundan uyarılmış duruma geçişine karşılık gelen bir dizi soğurma veya optik geçirgenlik bandı gösterir. Bu nedenle, UV-Vis spektrumu üretilen grafen ince filmlerin özelliklerini araştırmak için kullanılabilir. Ayrıca, grafen tabakalarının sayısının da doğrulanmasına yardımcı olmak için UV-Vis spektroskopisi kullanılabilir. Grafen tabaka sayısının artması ile birlikte, optik geçirgenlik azalır. Özellikle, daha az miktarda ışık daha kalın bir grafen filmi ile iletilebilir (Lee *et al.* 2017).

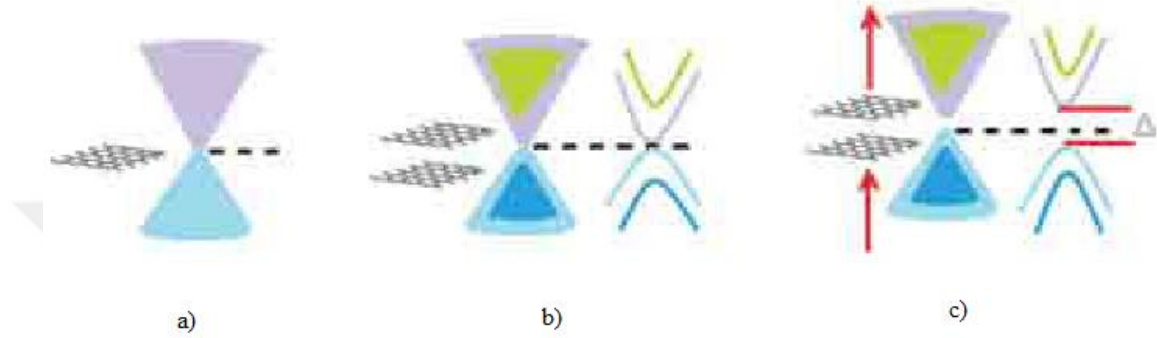
Tüm numunelerin 250 ila 300 nm dalga boyunda optik geçirgenliği azalırken ve sonra 600 ila 1000 nm arasında lineer hale gelmektedir (Wu *et al.* 2014). Ayrıca, bir grafen numunesinin Raman spektrumundan  $I_{2D}/I_G$  oranına ve 2D bant genişliği yaklaşımına göre tabaka sayısının belirlenmesi, büyüme ve transfer esnasında beklenmedik katkılama (*doping*) oluşmuş olabileceğinden yeterli veya kesin değildir. Bu istenmeyen kirlilik ve katkılama  $I_{2D}/I_G$  oranını değiştirebilir ve grafen filmin kalitesi hakkında yanlış bilgi elde edilmesini neden olabilir. Üstelik iki tabakalı grafenin 2D bandı, gözlemlenemeyecek kadar küçük olan ve grafen tabakalarının sayısının tahminini yanlış yönlendirebilen, nispeten dar  $30-40 \text{ cm}^{-1}$ 'lik bir çizgi genişliğine sahiptir. Bu nedenle Ago ve arkadaşları, transfer edilen grafen ince filmin optik geçirgenliğini ölçerek tek tabakaya sahip bir grafen olduğunu doğrulamak için UV-Vis spektroskopisini kullanmışlardır. Bu sonuçlara göre, filmlerinin optik geçirgenliği tek tabaka grafenin teorik değeri olan 550 nm dalga boyunda %2,3'nü soğurma ile oldukça uyumludur. Bu nedenle grafen tabaka sayısının tespiti bu analizle yapılabilir. Her grafen tabakası arttıkça optik geçirgenlik yaklaşık %2,3 azalmaktadır (Ago *et al.* 2010).

Grafen güneş pili ve opto-elektronik uygulamalarında indiyum kalay oksit (ITO) ve flor kalay oksit (FTO) gibi şu anda kullanılan malzemelerin yerine, mükemmel optik geçirgenliği ve elektriksel iletkenliği nedeniyle ümit verici iki boyutlu bir alternatif malzemedir. Dodoo-Arhin ve arkadaşları tek tabaka grafenin ve hali hazırda kullanılan saydam elektrot ITO'nun optik geçirgenliğini inceleyerek ve karşılaştırarak; grafenin mükemmel özelliklerini göstermiştir. Grafen daha düşük bir tabaka direncine sahip olmakla birlikte %97,7'lik değer ile %90,5'lik bir değere sahip ITO'ya göre daha yüksek bir optik geçirgenlik sahiptir. Böylece grafen, fotovoltaik uygulamalarda özellikle önemli olan; iyi bir elektriksel iletkenliğine sahipken, aynı zamanda daha çok ışığın geçmesine izin vermektedir (Dodoo-Arhin *et al.* 2013).

#### 2.3.4.d. Elektriksel özellikleri

Grafende bulunan  $\pi$ -bağları, grafenin elektron iletimine katkıda bulunur ve grafen tabakaları arasında zayıf bir etkileşim sağlar. Grafendeki yük taşıyıcıları, Schrödinger

denklemini yerine Dirac denklemi ile tanımlanabilir. Bal peteği kafesindeki iki eşdeğer karbon altörgü nedeniyle, koni benzeri valans ve iletim bantları, Brillouin bölgesinin K ve  $K_0$  noktalarında Fermi seviyesinde kesişir (Şekil 2.11) (Nair *et al.* 2008; Neto *et al.* 2009).



**Şekil 2.11.** Grafenin yasak bant aralığı (a) Tek tabaka, (b) İki tabaka grafen (c) İki tabaka grafen sigma bağlarına dik yönde elektrik alan uygulandığında (Sharon and Sharon 2015)

Grafen içerisindeki elektronlar kütleli Dirac fermiyonları gibi davranır ve bu durum pek çok benzersiz özelliği ortaya çıkarmaktadır. Grafen, sıfır yasak bant aralığına sahip iki boyutlu yarıiletken olarak; ambipolar elektrik alan etkisi, quazi parçacık özelliği ve mikrometre ölçeğinde büyük ortalama serbest yol gösterir. Dahası, iki boyuttaki Dirac enerji dağılımı, grafenin yasak bant aralığı olmayan bir yarıiletken olduğunu ve durum yoğunluğunun Fermi enerjisine yaklaşırken doğrusallığının kaybolduğunu göstermektedir. Grafen oldukça yüksek bir değer olan  $10^{13} \text{ cm}^{-2}$  konsantrasyonda elektron ya da deşik taşınımı sağlar. Aynı zamanda olağanüstü taşıyıcı mobilitesine (yaklaşık  $500\,000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ) sahiptir. Bu yüksek hareketlilik elektronların grafene ait mükemmel petek örgü kafesinden geçerek saçılmaya uğramadan iletilmesinden kaynaklanmaktadır (Castro *et al.* 2007; Novoselov and Geim 2007; Bolotin *et al.* 2008).

Grafende bulunan karbon atomlarının yaptığı sigma ( $\sigma$ ) bağları örgü yapısının sağlamlığından sorumludur. Dördüncü elektron 2pz orbitalinde olup düzleme dik olarak yönelmiştir.  $\sigma$  bağları oldukça lokalizedir ve elektronik iletme katkı sağlamamaktadır. Bu yüzden elektriksel iletimde yalnızca dördüncü elektronun enerji bant yapısı ile

ilgilenilmiştir. Bunlar  $\pi$  bağları olarak bilinmektedir. Birim hücresi içerisinde iki elektron bulunmaktadır. Bu yüzden iki tane  $\pi$  bandı olmalıdır. Biri valans bandındaki  $\pi$ , diğeri iletim bandındaki  $\pi'$ 'dir (Novoselov and Geim 2007).

### 2.3.5. Grafen sentez yöntemleri

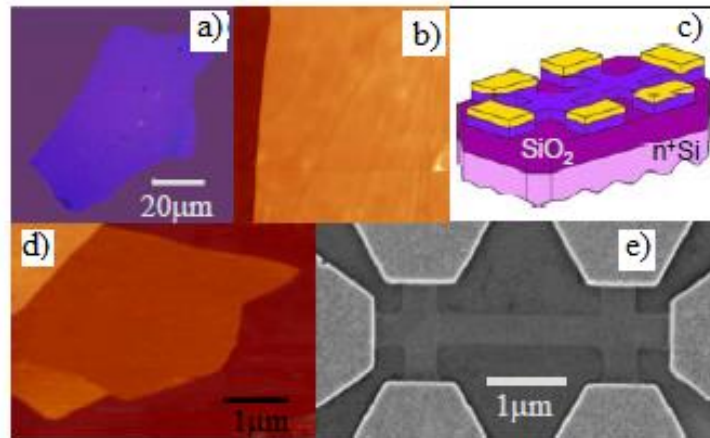
Nanoteknolojide üretim yöntemleri temel olarak aşağıdan-yukarıya ve yukarıdan-aşağıya olarak kategorize edilebilir. Aynı şekilde grafen sentez yöntemlerini de bu şekilde sınıflandırmak mümkündür. Grafit, grafen tabakalarından oluşan karbon allotropudur ve yukarıdan-aşağı yaklaşımında grafitde mevcut bulunan grafen tabakalarının ayrılması amaçlanmaktadır. Mikro-mekanik ayırma, grafitin oksidasyonu ile kimyasal soyma, elektrolitik soyma, termal soyma ve indirgenme bu yaklaşıma verebilecek üretim yöntemleridir.

Aşağıdan-yukarıya yaklaşımı ise genel olarak karbon kaynağı olarak hidrokarbonların kullanılarak alt-taş üzerine grafen tabakalarının büyütülmesi şeklindedir. CVD, CO<sub>2</sub>'in kimyasal dönüşümü, karbon nanotüpün açılması, ark deşarj, SiC üzerine epitaksiyel büyütme gibi yöntemler grafen sentezlenmesinde aşağıdan-yukarıya yaklaşımına örnek verilebilir.

#### 2.3.5.a. Mikro-mekanik ayırma yöntemi (eksfoliasyon)

Mikro-mekanik ayırma yöntemi yaygın olarak 'Scotch-tape' yöntemi olarak da bilinir. Novoselov ve Geim tarafından 2004 yılında geliştirilmiş olup (Şekil 2.12), grafeni grafit kristallerinden ayırmak için yapışkan bant kullanılmaktadır. İlk yapışmada birçok grafen tabakası grafitten ayrılır. Tek, iki veya birkaç tabakadan oluşan grafen elde etmek için, grafen yapışkan banttan art arda soyulur. Daha sonra bant bir tabaka üzerine yapıştırılır ve yapışkan, aseton gibi bir çözücü içerisinde çözündürülerek çıkarılır (Novoselov *et al.* 2004).

Bir cam alt-taş üzerine 1 mm kalınlığında bir fotorezist tabakası ‘döndürme kaplama’ yöntemi ile kaplanır. HOPG parçaları, fotorezist tabakaya yapıştırılır ve cam üzerinde HOPG bloklarının tutturulmasını sağlamak için ısıtılır veya pişirilir. Hazırlanan HOPG örnekleri sonra yapışkan bant kullanılarak tekrar tekrar soyulur. Silikon wafer (kalınlığı = 300 nm olan  $\text{SiO}_2$ ) grafen için bir alt-taş olarak kullanılır. Kullanmadan önce, silikon wafer iyice suyla yıkanır ve daha sonra propanol içine daldırılıp temizlenir ve ultrasonik temizlik yapılır. Temizlenmiş silikon wafer çözeltiliye daldırılır. Grafen parçacıklar wafer yüzeyinde yakalanır. İnce grafen parçacıklar Van der Waals ve/ veya kapılar kuvvetler nedeniyle  $\text{SiO}_2$ 'ye bağlanırlar. Wafere tutturulmuş grafen parçacıkları çıkarmak için, propanol içinde ultrasonik temizlik yapılır (Novoselov *et al.* 2004).



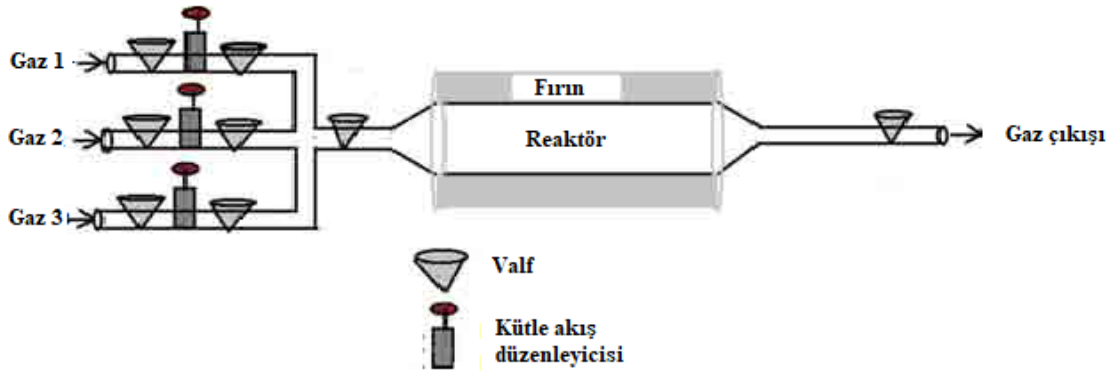
**Şekil 2.12.** Mikro-Mekanik Ayırma yöntemi ile elde edilen grafen

(a) Çok tabakalı grafenin optik resmi, (b) AFM görüntüsü, (c) Aygıtın şematik çizimi (d) Tek tabaka grafenin AFM görüntüsü, (e) Deneysel aygıtın SEM görüntüsü (Novoselov *et al.* 2004)

### 2.3.5.b. Kimyasal buhar biriktirme (CVD)

CVD, karbon kaynaklarından veya metan gibi öncüllerden grafenin direk olarak sentezlenmesi ve daha sonra bir alt-taşa aktarılmasıyla gerçekleştirilen aşağıdan-yukarıya büyütme yaklaşımıdır. Bu yöntemle geniş alanlı tek tabaka veya çok tabakalı grafen metal folyo alt-taşlar üzerine büyütülmektedir (Reina *et al.* 2008).

CVD işlemi, karbonun buhar fazından grafen morfolojisine sahip olan karbon filminin çökmesini içerir. Şekil 2.13'te görüldüğü üzere tipik bir CVD deney düzeneği üç ana sisteme sahiptir: (i) bir gaz taşıyıcı sistem (ii) bir ısıtıcı ile çevrelenmiş ve sıcaklığı izlemek için bir sıcaklık ölçerden oluşan silindirik reaktör (iii) bir gaz uzaklaştırma sistemi.



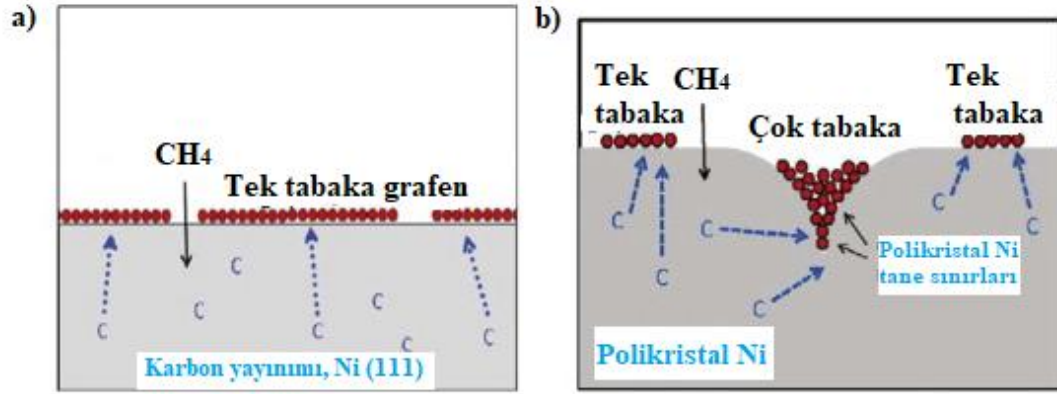
**Şekil 2.13.** CVD düzeneğinin şematik gösterimi (Sharon and Sharon 2015).

Gaz taşıyıcı sistem sayesinde gaz reaktöre gönderilir. Gaz akışı ve arzulanan gazların karıştırılması, kimyasal reaksiyonun gerçekleştiği ve buharın bir alt-taş üzerine katı olarak çöktüğü reaktörün ısıtma bölgesine girmeden önce kütle akış kontrolörleri tarafından kontrol edilir. Gaz taşınım kinetiği, grafenin sentezi için önemli bir parametredir. Tepkimemiş gazlar ve yan ürünler gaz çıkışı tarafından sistemden uzaklaştırılır. Basıncı ayarlamak veya vakumu oluşturmak için sistem pompaları veya valfleri çıkışa bağlanır. Özetle, karbon buharı metan gibi hidrokarbon kaynaklardan üretilir ve daha sonra reaksiyonun gerçekleştiği fırına (yani, karbon buharının grafene dönüştürülmesi) geçirilir ve grafen, sıcak bölgeye yerleştirilen metal alt-taş üzerine çökerek ince film oluşturulur. Yaygın olarak kullanılan alt-taş Cu folyodur ve Cu tanelerini arttırmak için  $H_2$  ve Ar ile tavllanır (Seah *et al.* 2014).

Nikel grafen sentezi için en çok çalışılan katalizörlerden biridir. Karbonun yüksek çözünürlüğü, tek kristal Ni (111) ve polikristal Ni yüzeyinde grafen oluşumunu sağlar. Bulk fazdaki Ni atomları arasındaki boşluk  $2,49 \text{ \AA}$ , grafitin düzlem içi kafes parametresi

2,46 Å'dır; örgü uyumsuzluğu yaklaşık %1'dir (Zhang *et al.* 2010). Bu da minimum seviyede zorlanmayla birlikte Ni (111) yüzeyinde grafenin epitaksiyel büyümesini kolaylaştıracaktır (Mittendorfer *et al.* 2011).

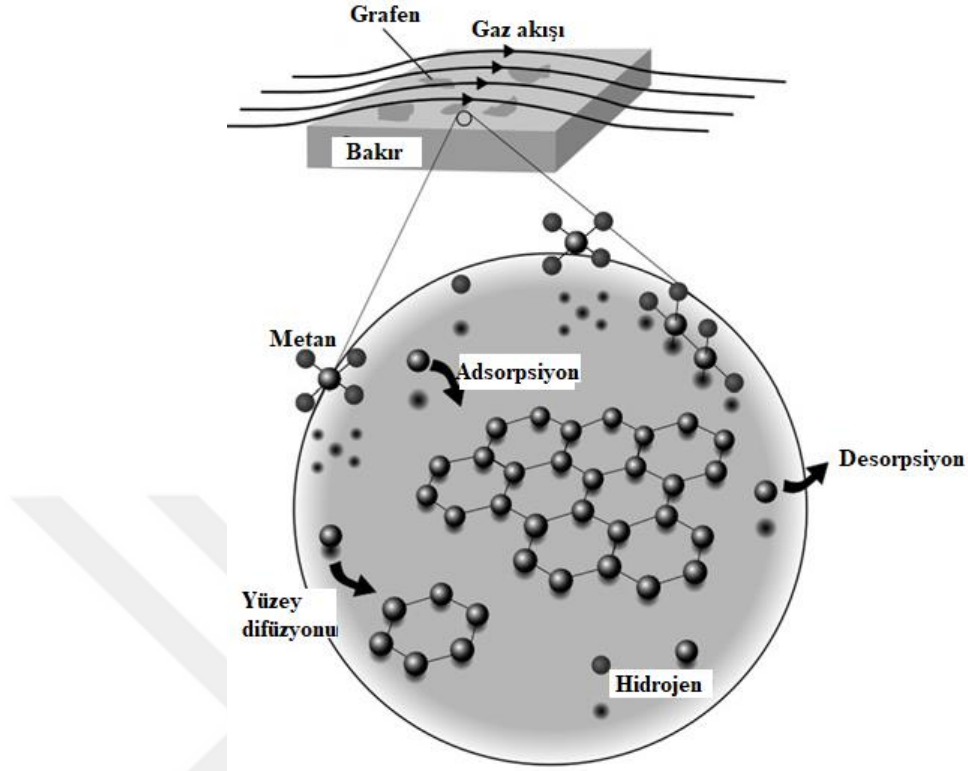
Bu arada, tek kristal Ni (111) oldukça düz yüzeyi, tek tabaka halinde grafen çekirdeklenmesini arttırmaktadır (Şekil 2.14.a). Bir kristal yüzeyinde bulunan kusurlardan biri olan; yüzey basamaklarında (step) çok tabakalı grafenlerin çekirdeklendikleri görülmüştür (Şekil 2.14.b) (Zhang *et al.* 2010).



**Şekil 2.14.** Grafen oluşumu

(a) Tek kristal Ni (111) yüzeyi, (b) Polikristal Ni yüzeyi (Zhang *et al.* 2010)

Cu alt-taş üzerine grafen ince filmlerin büyüme mekanizması Ni'den farklıdır (Şekil 2.15). Cu alt-taş üzerine karbon kaynağının yüksek sıcaklıkta parçalanması ve yüzeye adsorbe olması ile başlar. Yüzeyde bulunan kusurlu bölgeler (atomik basamaklar, tane sınırları) karbon kaynağının parçalanmasını ve grafen adacıklarının oluşmasını sağlar. Yüzey difüzyonu ile grafen adacıklar büyüme devam eder. Adacıklar biraraya gelerek tüm yüzeyin grafen ile kaplanmasının sağlar. Bu arada reaksiyona girmeyen atom veya moleküller yüzeyden desorbe olur (Goniszewski *et al.* 2015).



**Şekil 2.15.** CVD ile bakır üzerine tek tabaka grafenin büyümesinin şematik gösterimi (Goniszewski *et al.* 2015)

Ni'nin aksine Cu, erime noktasına yakın sıcaklıklarda karbon atomlarının Cu'da düşük çözünürlüğünden dolayı uniform tek tabaka grafen (SLG) büyümesine ortam hazırlamaktadır. Grafenin Cu üzerinde büyüme mekanizması yüzey reaksiyonlarına dayanırken, Ni'de ise karbon çözünürlük farkından kaynaklanan ayrışma (segregation) prosesine bağlıdır (Li *et al.* 2009-b). Cu yüzeyi tamamen grafen ile kaplandığında karbon kaynağına maruz bırakılsa bile aktif bölgelerin olmamasından dolayı büyüme sona erer (Zhang *et al.* 2013). Polikristal Cu'da karbon atomları bakırın tane sınırlarında ve kusur içeren bölgelerinde daha fazla bulunma isteğindedir (Han *et al.* 2014). Cu'nun tane sınırlarında ve kusur içeren bölgelerinde toplanan karbon atomları soğutma işlemi süresince tabaka sayısını artıracak daha fazla grafen parçacıkların oluşumuna neden olmaktadır (Zhang *et al.* 2013). Buna ilaveten, hidrokarbonlar grafende daha fazla tabaka oluşumuna neden olan yüksek aktivasyon enerjisine sahip tane sınırlarında dekompozisyon eğilimindedirler (Liu *et al.* 2011). Hızlı soğutma ile karbon prekürsörün parçalanma (dekompozisyon) ihtimalini azaltır. Ayrıca



yüksek sıcaklıkta zayıf bağlı karbon atomları H<sub>2</sub> ortamında uzaklaştırma (etching) ihtimali azaltılmış olur. Böylelikle hızlı soğutma dekompozisyon ve aşındırma reaksiyon sürelerini kısaltarak SLG üzerine ilave tabakaların oluşmasını engeller. Ancak bununla birlikte Cu'nun termal genleşme katsayısının grafeninkinden yüksek olması nedeniyle daha fazla buruşuklukların oluşmasına neden olacaktır (Seo *et al.* 2017).

Bakır folyonun ön-temizliği, kalınlığı, saflık derecesi, ısıtma hızı ve tavlama süresi, hidrojen/metan gaz oranları, toplam basınç, soğutma süresi ve büyütme süresi gibi birçok parametre CVD ile grafen üretiminin kalitesini ve tabaka sayısını etkilemektedir (Muñoz and Gómez-Aleixandre 2013). Katalitik CVD ile grafenin çekirdeklenmesi (*nucleation*) ve sonrasında büyüme için katalizör yüzeyinde karbonun aşırı doyum (*supersaturation*) halinde olması ile gerçekleşir. Bu aşırı doyum, katalizör yüzeyinin sürekli hidrokarbona maruz kalması ve bu yüzeyde ayrışması (*dissociation*) sonucu gerçekleşebilir ki buna izotermal büyüme denir. Aşırı doygunluğun bir diğer nedeni ise hızlı bir soğutma ile karbon konsantrasyonunun azalması ve bunun sonucunda karbon atomlarının yüzeye tutunmasıdır. CVD ile film büyütme işlemi, indirgeyici gaz ortamında sıcaklığa çıkış, tavlama, sabit sıcaklıkta hidrokarbon verilmesi ve soğutma işlemlerini içermektedir. Katalitik CVD ile grafen sentezlemede soğuma işlemi esnasında başka büyümlerin olabileceği gibi genellikle izotermal olarak gerçekleşir. Bu yüzden CVD ile tek tabaka SLG sentezi için karbonun katalizörde düşük çözünebilirliği çok önemlidir ve soğutma işlemi esnasında ilave tabakaların oluşması sonucu çok tabakalı grafen (MLG) meydana gelebilir (Reina *et al.* 2008; Reina *et al.* 2009; Li *et al.* 2009-b; Nguyen and Lee 2015).

### 2.3.5.c. Epitaksiyel büyütme

Bu yöntemde, SiC alt-taş yüksek sıcaklık (~1000°C) ve vakuma maruz bırakılınca, Si atomları yüzeyden desorbe olur ve geride kalan C atomları doğal olarak birkaç tabakaya sahip grafeni oluşturur. SiC geniş bant aralığına sahip bir yarıiletken olduğundan, SiC üzerinde birkaç tabakaya sahip grafen ince filmler elektronik uygulamalar için bir alt-taş görevi görebilir. SiC wafer teknolojisi, üretim maliyeti ve ölçeği bakımından hızla

ilerlemektedir ve şu ana kadar elde edilen sonuçlar termal dekompozisyon yönteminin büyük ölçekli birkaç tabakaya sahip grafen üretimi için uygun olduğunu göstermektedir. Bununla birlikte, epitaksiyel büyütme yöntemi endüstriyel olarak kullanılmadan önce iki temel problem çözülmelidir. Öncelikle, grafenin elektronik özellikleri kalınlığına bağlı olduğundan istenen kalınlıkta geniş, üniform grafenin oluşturulması gerekir. Diğer problem ise, SiC alt-taşın grafenin fiziksel özelliklerini nasıl etkilediğini hala tam olarak anlayamamış olmasıdır. Bu nedenle, alt-taş etkilerini değerlendirmeksizin, grafen için en uygun uygulamalarını seçmek zordur (Hibino *et al.* 2008).

#### **2.3.5.d. Sıvı faz eksfoliasyon**

Sıvı faz eksfoliasyonu yöntemi grafen üretimi için yaygın olarak kullanılan bir başka yöntemdir. Bu yöntem üç farklı adım içerir; (1) çözücü veya yüzey aktif madde (surfaktan) içinde dispersiyon, (2) eksfoliasyon ve (3) eksfoliasyon edilmiş malzemenin eksfoliasyon edilmemiş malzemeden ayrılması ve tozun çözücüden arta kalan kalıntıları uzaklaştırmak için saflaştırılması (Hernandez *et al.* 2008; Niu *et al.* 2016). Başlangıçta grafit parçalarını ayırmak için N-Metilpirolidon (NMP) gibi uygun bir çözücü içinde sonikasyon yöntemi kullanılmıştır. Daha uzun sonikasyon süresi daha yüksek grafen konsantrasyonu sağlaması için çok önemlidir. Sonikasyon işleminden sonra, santrifüjleme işlemine geçilir ve bu işlemin hızlı olması daha ince grafit parçacıklarının oluşmasını sağlar, ancak elde edilen grafen kompozit gibi uygulamalar için çok kullanışlı olmayan küçük bir yanal ölçüye sahiptir. Surfaktanlar dâhil olmak üzere, grafenin dispersiyonu için çeşitli sıvılar kullanılabilir. Bu yöntemle tek tabaka grafen elde etme verimi; başlangıç grafit miktarı, sonikasyon süresi ve santrifüjün dönme hızı değiştirilerek kontrol edilebilir. Ancak bu yöntemle elde edilen grafen, grafen oksitin elektriksel özelliklerine benzeyen zayıf elektriksel iletkenliğe sahiptir. Ayrıca grafenin çözücüde çözünübilirliği çok düşük olduğu için daha fazla miktarda çözücü kullanılmasını gerektirir ve bunun sonucunda hem maliyeti artırma hem de çevreye zarar verme gibi dezavantajlara neden olur (Emtsev *et al.* 2009).

### 2.3.5.e. Elektro-kimyasal eksfoliasyon

Bu yöntemde grafit elektrottan elektrolit ve elektrik akımı kullanılarak grafen sentezlenir. Bu yöntemde sentez, anodik oksidasyon veya grafit temelli elektrotun katodik işlemi ile gerçekleştirilir. Katodik süreç, enerji ve optik uygulamalar için elektriksel iletkenliği yüksek grafen sentezleme imkânı sağlar (Raccichini *et al.* 2015). Öte yandan, anodik oksidasyon yöntemi literatürde yaygın olarak kullanılmaktadır. Elde edilen anodik materyal birkaç grafen tabakasından oluşur, ancak düşük verime sahiptir ve tek tabaka saf grafenin aksine iletkenlik bakımından grafen oksite benzemektedir (Abdelkader *et al.* 2015). Elektro-kimyasal eksfoliasyon yönteminin diğer yöntemlere göre avantajı tek aşamada, kolay ve hızlı olmasıdır. Ayrıca grafenin kararlılığı daha yüksektir. Shih *et al.* (2011) yaptıkları çalışma ile nanokompozit üretimde önemli olan yanal uzunluğu 50 µm'ye sahip 2 veya 3 tabakadan oluşan grafen ince film elde etmişlerdir. Bu yöntem, sıvı elektrolitler veya sulu surfaktan kullanılmasından dolayı çevre dostudur. Ayrıca zehirli ve zararlı kimyasallar içeren grafen oksit üretim yöntemlerinin yerine kullanılabilir. Bu avantajlarıyla birlikte bu yöntemde kullanılan iyonik sıvıların pahalı olması ve üretilen grafenin oldukça fazla buruşuklar içeren morfolojiye sahip olması teknolojik uygulamalar bakımından kullanımı sınırlamaktadır (Low *et al.* 2013).

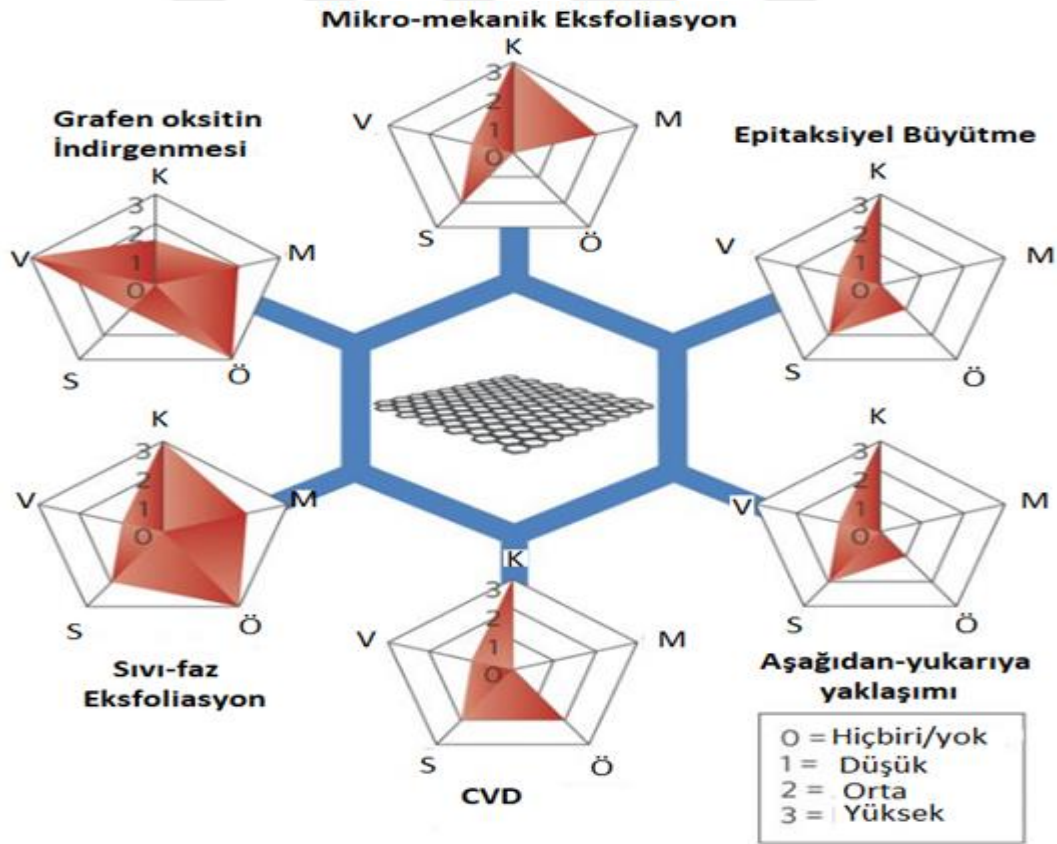
### 2.3.5.f. Grafen oksitin kimyasal indirgenmesi

Kimyasal indirgenme, tabakalı grafen oksitin tek tabakaya ve ardından *in situ* indirgenme reaksiyonları ile oksijen içeren yapıların uzaklaştırılması ile grafen benzeri tek tabaka filmlerin üretimi olarak özetlenebilir. Kimyasal indirgenme işlemi, kararlı bir süspansiyon elde etmek için kullanılan çözücü, indirgeyici ajan ve surfaktan seçiminden oldukça etkilenmektedir. Bu yöntemle elde edilen ince filmlerin kenarlar (edges) ve deformasyon gibi yapısal kusurlar ile birlikte O- ve H- içeren fonksiyonel grupları barındırması kalitesini oldukça azaltmaktadır (Papageorgiou *et al.* 2017).

Hidrazin ve sülfür içeren zararlı kimyasalların kullanıldığı bu yöntemin dışında inert gaz ortamında 1000°C sıcaklığa hızlı bir şekilde ulaşarak grafen oksitin termal olarak indirgenmesi mümkündür. Ani ısıtma ile oksijen içeren fonksiyonel gruplar parçalanmakta ve gaz fazında grafen oksitin indirgenmesi sağlanmaktadır (Zhang *et al.* 2011).

### 2.3.6. Grafen üretim yöntemlerinin karşılaştırılması

Yukarıda verilen grafen üretim yöntemlerinin birçok avantajı ve dezavantajı bulunmaktadır. Şekil 2.16'da bu yöntemlerle üretilen grafenin kalitesi (K), ölçeklendirilebilir olması (Ö) yani geniş alana sahip, maliyeti (M), saflığı (S) ve üretim verimi (V) bakımından karşılaştırılmıştır.



**Şekil 2.16.** Grafen üretim yöntemlerinin karşılaştırılması (Raccichini *et al.* 2015)

Teknolojik uygulama ve aygıt tasarımı için bahsi geçen parametreler çok önem arz etmektedir. Bu yöntemler içerisinde CVD yüksek kalitede ve saflıkta, ölçeklendirilebilir ve oldukça düşük maliyetli grafen üretim imkânı sağlamasından dolayı yaygın olarak kullanılmaktadır (Raccichini *et al.* 2015). Bu çalışma kapsamında nanokompozit üretimi için ilk aşamada CVD yöntemi ile kusursuz, yüksek kalitede ve saflıkta tek tabaka grafen amaçlanmıştır.

### 2.3.7. Grafen karşıt elektrot

Şimdiye kadar grafen ve grafen temelli malzemeler organik, boya duyarlı, kuantum nokta duyarlı, hibrit ve schottky eklemli güneş pillerinde; saydam anot, saydam katot, ışık toplayıcı tabaka, katalitik karşıt elektrot ve yük iletim tabakası gibi uygulamalar için kullanılmıştır. Grafen, BDGP'lerinde katalitik karşıt elektrot malzemesi olarak yoğun bir şekilde çalışılmaktadır. Roy-Mayhew *et al.* (2010) yılında yapmış olduğu çalışma ile BDGP'inde katalizör olarak Pt'nin yerine fonksiyonelleştirilmiş grafen tabakalar (FGS) kullanmışlardır. FGS temelli pilin dönüşüm verimi %5 olarak hesaplanmıştır ki Pt temelli pilin veriminden %10 daha düşük olmuştur. Bias uygulandığında FGS'lerin oksijen içeren fonksiyonel gruplardan ve yük transfer direncinden dolayı katalitik etkisi artmıştır. FGS'lerin yüzey modifikasyonu yapılarak yük transfer direnci azalmıştır. Ayrıca plastik alt-taş üzerine yaptıkları elektrot ile esnek bir güneş pili yapılabileceğini göstermişlerdir (Roy-Mayhew *et al.* 2010).

Bu güneş pillerinde kullanılan Pt elektrotun elektron iletim hızı yüksektir. Bununla birlikte iyodür/triiyodür redoks çözeltisine karşı katalitik indirgenme reaksiyonları sadece Pt filmin yüzeyinde gerçekleşmektedir. Pt ince film birkaç nm kalınlıkta ve sıkı paketlenmiş yüzey merkezli kübik (FCC) kristal yapıya sahiptir. Bu yüzden iyodür iyonlarının ara yüzeye difüzyonu ve penetrasyonu sınırlıdır. Ara yüzeyde elektron iletim hızı yavaşlamaktadır. Ayrıca Pt oldukça pahalıdır ve kaynakları gittikçe azalmaktadır. BDGP'lerinde geleneksel olarak kullanılan redoks çözeltisine karşı Pt'nin korozyon direnci nispeten düşüktür (Hung *et al.* 2012). Bu yüzden bilim insanları Pt'ye alternatif olacak malzeme geliştirme arayışı içerisine girmiştir. Saf (*pristine*) grafenin, grafit

tabakaların bir bant yardımıyla ayrılması elde edilmesi ile birlikte, sahip olduğu üstün ve sıra dışı özelliklerinin keşfinden sonra Pt'ye alternatif olabileceği düşünülmüştür. Ancak bu yöntemle elde edilen saf grafen aygıt tasarımında gerekli olan geniş alana ve büyüklüğe sahip değildir. GO ise barındırdığı oksijenden dolayı elektriksel iletkenliği düşüktür ve yük transfer direnci yüksektir. Bununla birlikte GO kompozitlerde elektron transfer köprüsü olması nedeniyle verimi iyileştirmiştir (Lim *et al.* 2014).

CVD ile elde edilen tek tabaka grafen ise yapısında bulunan sigma bağları sınırlandırılmış olduğu için düzlem içinde elektron mobilitesi oldukça yüksektir. Ancak elektriksel iletkenlik pi bağları sayesinde gerçekleşir. Bunun için karşıt elektrot olarak kullanıldığında oldukça yüksek yük transfer direnci göstermektedir. Ayrıca, grafen örgü kusurları içermeyen kusursuz yapısı nedeniyle triiyodür iyonları ile etkileşime girecek aktif bölge sayısı oldukça kısıtlıdır (Kavan *et al.* 2010; Kavan *et al.* 2011).

Bu tez çalışmasında tek tabaka grafenin BDGP performansının iyileştirilmesi amacıyla iletken tiyofen ve organik 1,8-cineol ve d-limonen polimerleriyle nanokompozit oluşturulması hedeflenmiştir. Bu şekilde polimerlerin grafenle non-kovalent bağ yapması ve elektriksel iletkenliğin polimer zinciri boyunca devam etmesi amaçlanmıştır. Ayrıca nanokompozitin polimerlerin sahip olduğu gözenekli ve geniş yüzey alanı sayesinde katalitik indirgenme reaksiyon bölge sayısının artırılması ve Pt elektrotun aksine redoks çiftlerinin penetrasyonu ve difüzyonunu iyileştirmesi hedeflenmiştir. Böylelikle grafenin yüksek olan yük transfer direnci azaltılarak, toplam fotoakımın artırılması ve bunun sonucunda fotovoltaiik performansı iyileştirilmesi beklenmektedir.

#### **2.4. İletken Polimerler**

Çoğu polimer malzeme çok az sayıda serbest elektron bulundurduğu için elektriksel iletkenlikleri düşüktür. Ancak bazı polimerlerin iletkenlikleri, metallerin iletkenlikleri ile hemen hemen aynı seviyede oldukları için iletken polimer olarak adlandırılırlar. Organik polimerler, genellikle elektriksel olarak yalıtkan oldukları için iletken

polimerlerin olağandışı bir yapıya sahip olması gerektiği düşünülebilir. Konjuge olmuş  $\pi$ -elektronununa sahip ki yapılarında C=C konjuge bağ bulunduran polimerin omurgası düşük enerjili optik geçiş, düşük iyonlaşma potansiyeli ve yüksek elektron afiniteleri gibi olağandışı elektronik özellikler gösterir. Bu polimer sınıfı, geleneksel polimerlere göre daha kolay yükseltgenebilir veya indirgenebilir. Katkılama da denen polimerlerin indirgenme ve yükseltgenme işlemi sayesinde elektriksel olarak yalıtkan polimer iletken hale gelebilir (Kroschwitz 1988). Bununla birlikte, polimer omurgası (konjuge bağlar) boyunca değişken tek ve çift bağlara sahip olan veya birbirine karbon-karbon tek bağ ile bağlanmış fenilen, pirol veya tiyofen gibi aromatik halkalardan oluşan birkaç kendiliğinden iletken polimer (KİP) mevcuttur. Bu durum poliasetilen, polipropilen, polipirol, polianilin ve benzer olarak birçok polimerde görülmektedir. İlk olarak sentezlenen iletken polimer, poliasetilendir (Callister and Rethwisch 2007).

İletken polimerler, iki tür polimerden oluşmaktadır. Birinci tür polimerler bir çeşit kompozit de denilebilen ticari olarak kullanılan karbon siyahı, metal tabakaları ve metal fiberleri gibi iletken dolgu maddeleri ile birleştirilmiş polimerleri içerir. İkinci tür polimerler ise molekül zincirleri boyunca elektriği dağıtabilen veya iletebilen polimerlerdir (Aydın 2012).

İletken polimerler, oldukça geniş çapta araştırılmakta ve sensörler, süperkapasitörler, enerji depolama cihazları ve BDGP gibi aygıtlarda uygulanmaktadır. Ayrıca bu polimerler, sözde kapasitif malzemelerdir ve hızlı redoks reaksiyonlarına girebilirler. Karşıt elektrot, BDGP'lerin önemli bir bileşenidir. Karşıt elektrot, bir redoks çiftinin rejenerasyonun yanı sıra bir elektron transfer aracı olarak işlev görür. Şimdiye kadar farklı karşıt elektrot malzemesi üretmek için çeşitli yöntemler kullanılmıştır. İletken polimerler ve bunların kompozitleri, BDGP'leri için maliyetli olan Pt karşıt elektrota uygun alternatif bir malzeme olarak düşünülmektedir (Saranya *et al.* 2015).

İletken polimerler hem kolay ve düşük maliyetle sentezlenebilir olmaları hem de yüksek elektriksel iletkenlikleri ve benzersiz elektrokimyasal özellikleri nedeniyle son zamanlarda yoğun şekilde bilim insanları tarafından araştırılmaktadır. İlk konjuge

polimer olan polythiazyl (SN)<sub>x</sub>, 1975 yılında keşfedilmiş ve 0,29 K sıcaklıkta süperiletkenlik ile birlikte metalik iletkenlik sergilemiştir (Greene *et al.* 1975). 1977 yılında Shirakawa ve arkadaşları trans-poliasetilenin katkılama ile elektriksel iletkenliğin değiştiğini göstermişlerdir (Shirakawa *et al.* 1977). İletken polimerlerde elektriksel iletkenlik, polimer zinciri boyunca bir konjuge bağ mekanizması aracılığıyla sağlanmaktadır. İletken polimerlerin elektronik özelliklerinin geleneksel yarıiletkenlerinkinden tamamen farklı olması, bu malzemelerdeki yük taşıyıcılarının farklılığından kaynaklanmaktadır. Elektronlar veya deşikler elektrotlara enjekte edildiğinde polimer zinciri bozunur ve yük taşıyıcıları, bir mobil polaron/soliton oluşturmak üzere polimer zincir bozunumu ile birleşirler (Emin and Holstein 1976; Su *et al.* 1980). İletken polimerler esas olarak; kimyasal oksidatif polimerizasyon (OP), elektrokimyasal polimerizasyon (EP) (Lota *et al.* 2004) ve plazma polimerizasyon (PP) tekniği kullanılarak sentezlenir (Bayram 2016).

İletken polimerler, katkılanmaları durumunda elektriksel iletkenlikleri birkaç S/cm ila 500 S/cm aralığında olduğundan dolayı; yarıiletken, sensör, optoelektronik, süperkapasitör gibi aygıtlarda kullanmak için oldukça iyi bir alternatif malzemedir (Halls *et al.* 1995; Mastragostino *et al.* 2001). İletken polimerler sadece iyi elektriksel özelliklerini sergilemekle kalmaz, aynı zamanda iyi elektronik, manyetik, ıslanabilirlik, optik, mekanik ve mikrodalga absorbe etme özelliklerine sahiptirler. Bu polimerler; yarıiletkenlerin elektronik ve optik özelliklerini, polimerlerin mekanik ve fiziksel özellikleriyle birleştirirler. Poliasetilen (PA), polianilin (PANI), polipirol (PPy), poli (p-fenilenenilen) (PPV), poli (3,4-etilen dioksitiyofen) (PEDOT), poliüretan (PF), polivinil florür (PVDF) ve politiyofen (PTh) gibi iletken polimerler araştırmacılar tarafından oldukça yoğun bir şekilde çalışılmakta ve ince film transistörlerinde (Kraft *et al.* 1998), polimerik ışık yayan diyotlarda (LED) (Hepburn *et al.* 1991), korozyona dirençli malzemelerde (Dubois *et al.* 1989), elektromanyetik koruyucularda (Roncali 1992), sensör teknolojisinde (Adhikari and Majumdar 2004), moleküler elektronik aygıtlarda (Burke 2000), süperkapasitörlerde (Sonmez *et al.* 2003), elektrokromik cihazlarda (Das and Prusty 2012) kullanılmaktadır.

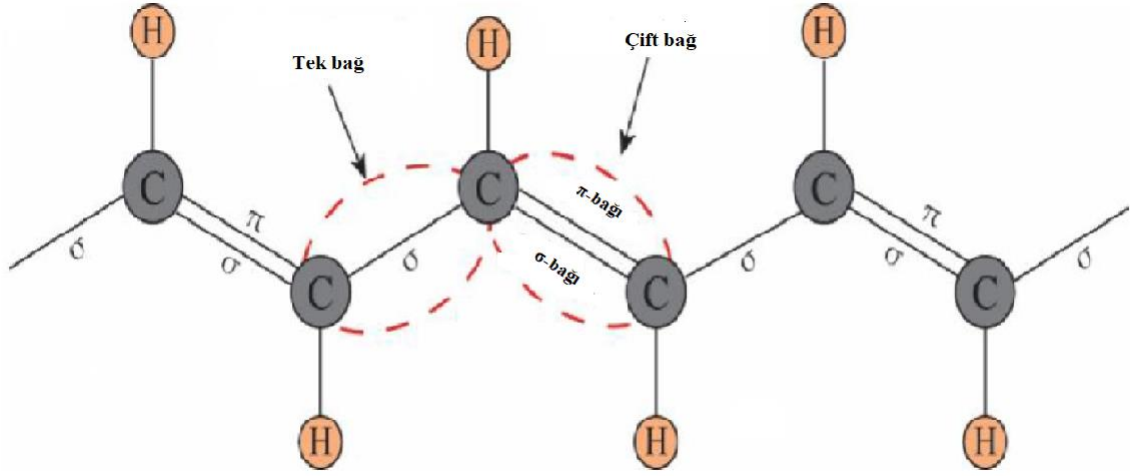


Üçüncü nesil güneş hücresi çalışmalarında temel amaç; fotovoltaik modüllerin maliyetini azaltmak ve verimliliğini arttırmaktır. İletken polimerlerin benzersiz ışığı absorbe edebilme gibi optik özelliklerinin yanı sıra, metal oksitlerle birlikte fotovoltaik verimliliğin iyileştirilmesine katkıda bulunarak, birkaç  $\text{mA/cm}^2$  akım yoğunluğunu sahip deşik iletim malzemesi (HTM) gibi davranırlar (Higgins *et al.* 2001; Shaheen *et al.* 2001). Ayrıca, iletken polimerlerin Pt veya karbonlu malzemeler ile oluşturulan kompozitleri iyi bir elektrokatalitik aktivite özelliği gösterir. Dolayısıyla bu özelliklerinden dolayı iletken polimerler BDGP'leri için alternatif karşıt elektrot malzemesi olabilir (Bay *et al.* 2006). Bu çalışma kapsamında; tiyofen, cineol ve d-limonen iletken plimerleri kullanılmıştır.

#### **2.4.1. İletken polimerlerde iletkenlik mekanizması**

Bir malzemenin elektriksel iletkenliği esas olarak onun elektronik yapısı ile belirlenir. Enerji bant teorisi iletkenler, yalıtkanlar ve yarıiletkenler arasındaki elektronik yapı farklarını görebilmek adına kullanışlı bir yöntemdir. Yasak bant aralığı, bir malzemenin değerlik ve iletkenlik bantları arasındaki enerji farkıdır. Değerlik bandı ile iletkenlik bandı üst üste çakıştığında, değerlik elektronları iletkenlik bandında hareket etme ve ilerlemekte serbesttir. Bu durum iletkenlerin kendine özgü bir özelliğidir. Yarıiletkenlerde ise elektronların geride bir deşik bırakarak iletim bandına uyarılması için gerekli olan enerji yalıtkanlara göre çok küçüktür. Bu durum, hem deşiklerin hem de elektronların yük taşınımını sağlayarak elektrik akımının oluşmasını ve iletilmesini sağlar. Yalıtkanlarda ise yasak bant aralığı, elektronların değerlik bandından iletkenlik bandına geçemeyeceği kadar büyüktür ve bu nedenle elektrik akımını iletmezler.

Bununla birlikte, enerji bant teorisi, organik malzemeler olan iletken polimerlerin elektriksel olarak iletken olmalarını tam olarak açıklayamamaktadır. Poliasetilen, kimyasal yapısı (Şekil 2.17) ve oldukça yüksek elektriksel iletkenliği nedeniyle, iletken polimerde elektriksel iletim mekanizmasını anlamak için örnek verilebilir (Le *et al.* 2017).



**Şekil 2.17.** Poliasetilenin kimyasal yapısının şematik gösterimi (Le *et al.* 2017)

Saf (katkılanmamış) iletken polimerlerin ortak elektronik özelliği, polimer iskeleti boyunca konjuge tek ve çift bağ bulundurmasıdır. Hem tek hem çift bağlar, güçlü bir kimyasal bağ yapan lokalize olmuş bir  $\sigma$  bağını içerir. Ayrıca, her bir çift bağ,  $\sigma$  bağına göre daha zayıf olan lokalize olmuş  $\pi$  bağı içerir (Ravichandran *et al.* 2010).

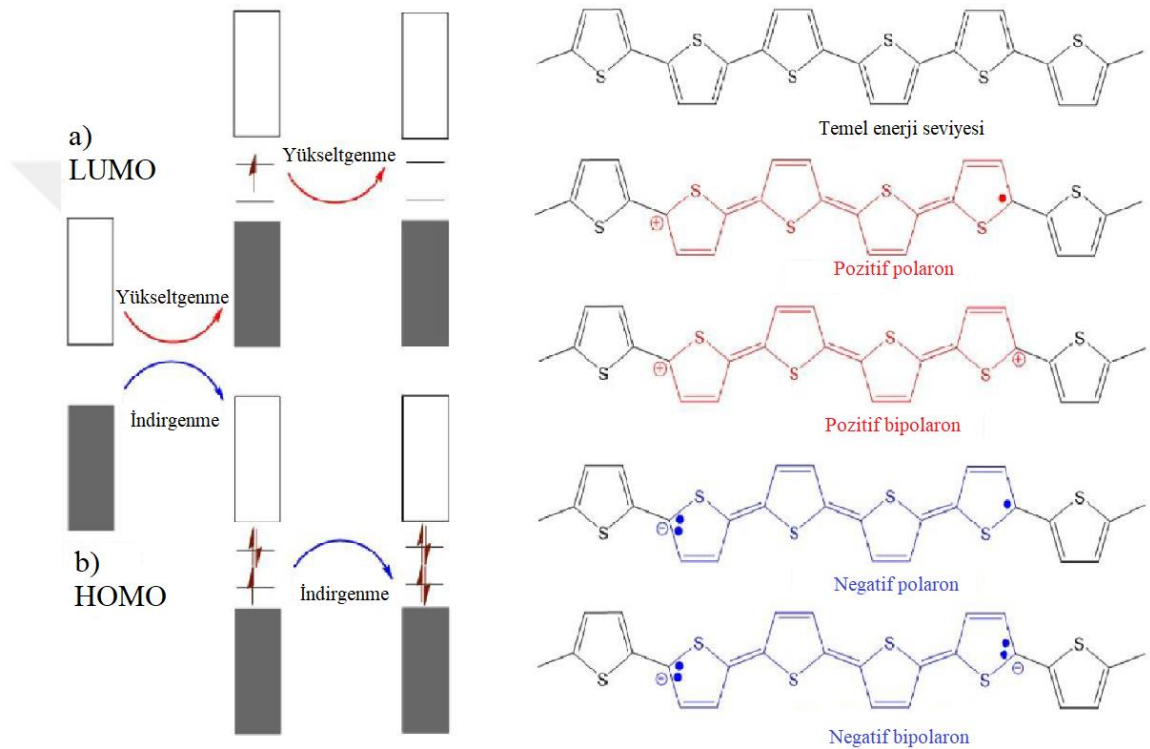
Birinci ve ikinci karbon atomları arasındaki  $\pi$  bağı, ikinci ve üçüncü karbon atomları arasına hareket eder. Buna karşılık, üçüncü ve dördüncü karbon arasındaki  $\pi$  bağı bir sonraki karbon atom çiftleri arasına hareket eder ve bu hareket polimer iskeleti boyunca tekrarlanır. Başka bir ifadeyle,  $\pi$  bağları zincirindeki  $p_z$  orbitalleri sürekli üst üste çakışır ve  $\pi$  bağları içindeki elektronlar bu nedenle karbon iskeleti boyunca hareket eder. Sonuç olarak, çift bağdaki elektronlar karbon zinciri boyunca hareket eder. Böylece, konjuge çift bağ elektrik akımının akışına izin verir. Bununla birlikte, konjuge bağlar polimerik malzemeleri yüksek iletken yapmaz. Shirakawa ve arkadaşlarının yapmış oldukları çalışmada (Shirakawa *et al.* 1977) bir halojen katkı maddesi katkılanmış polimerde bu yapıdan elektron kopartılarak delokalize bağ yapısında bir deşik oluşturulmuştur. Polimer zincirinde komşu bir pozisyondan bir elektron atlar ve bu deşığı doldurur, atladığı noktada ise yeni bir deşik oluşturmuş ve böylelikle yük taşıyıcıların polimer zinciri boyunca iletimi gerçekleşmiştir. Bu öncü çalışmanın yayınlanmasından bu yana, iletken polimerlerde elektriksel iletim mekanizması ile ilgili birçok teori geliştirilmiştir. Bu teorilerin büyük çoğunluğu, polimerlerin iletim mekanizmasının yük taşıyıcıları

olarak soliton, polaron ve bipolaron gibi lineer olmayan lokal uyarımlarından kaynaklandığını göstermektedir (Bredas and Street 1985; Le *et al.* 2017).

Yüksek elektriksel iletkenlik elde etmek için iletken polimerler farklı yöntemler kullanılarak katkılandırılmıştır (MacDiarmid *et al.* 1985). Saf polimerler katkılandırılarak iletkenlikleri, neredeyse metallere ulaştırılabilir. Bununla birlikte, benzersiz kimyasal yapıları nedeniyle, iletken polimerde inorganik iletken malzemelerden tamamen farklıdır. Burada katkı atomlarının görevi sadece iletken polimerden elektronları koparmak değil, aynı zamanda iletken polimer omurgasına elektronların dâhil olmasını sağlamaktır. Katkılama sonucunda, elektronlar değerlik bandının HOMO'sundan koparılır (yükseltgenme) veya iletken bandın LUMO'suna uyarılır (indirgenme). Bu yükseltgenme/indirgenme işlemi sonucunda, polaronlar (radikal iyonlar), bipolaronlar (dikasyonlar veya dianyonlar) veya polimer içindeki solitonlar gibi yük taşıyıcıları oluşur. İletken polimerler temel enerji seviyesindeki bağ yapılarına bağlı olarak dejenere ve dejenere olmayan sistemler olarak kategorize edilebilir. Solitonların Poliasetilen gibi dejenere sistemlerde yük taşıyıcıları olduğu bilinmektedir. Buna karşılık, polaronlar ve bipolaronlar hem dejenere hem de dejenere olmayan PPy ve PTh gibi polimerlerde yük taşıyıcıları olarak görev yaparlar (Wan 2008). Bu yük taşıyıcıların polimer zincirleri boyunca hareketi iletkenliği sağlar. Katıhal fiziğinde, yükseltgenme ve indirgenme işlemleri sırasıyla p-tipi ve n-tipi katkılamaya karşılık gelir (Philip *et al.* 2004). P-tipi katkılamada elektron, doğrudan polimerin HOMO'sundan katkı atomlarına doğru hareket eder ve polimer omurgasında bir değişiklik oluşturur. Tersine, n-tipi katkılamada ise, katkı atomlarından elektronlar polimerin LUMO'suna hareket eder ve bu da elektron yoğunluğunun artmasına neden olur. Bu nedenle, yük taşıyıcıların yoğunluğu ve hareketliliği katkılama ile ayarlanabilir (Zhang *et al.* 2009).

İletken polimerlerde Şekil 2.18'de gösterildiği gibi hem p-tipi hem de n-tipi katkılama yapılabilir. Katkılama işlemi ile elektriksel iletkenliği sağlayan pozitif veya negatif polaronlar/bipolaronlar oluşturulabilir. Bu yük taşıyıcılar, elektronik iletkenliği kolaylaştıran polimer zincirleri üzerinde delokalize halindedir. Genel olarak, n-tipi katkılamada negatif yük taşıyıcılar, pozitif yük taşıyıcıları kadar kararlı değildir.

PPy'deki iletkenlik, p-tipi katkılama ile gerçekleşir. PPy'nin katkılanmamış durumunda yasak band aralığı 3,16 eV'dir. Bu polimer ayrıca yükseltgendikçe, yasak band aralığında iki dar bipolaronik bandın oluşmasına ve yasak band aralığının 3,16 eV'den 1,4 eV'e düşmesine neden olur (Bredas and Street 1985; Patil *et al.* 1988; Le *et al.* 2017).

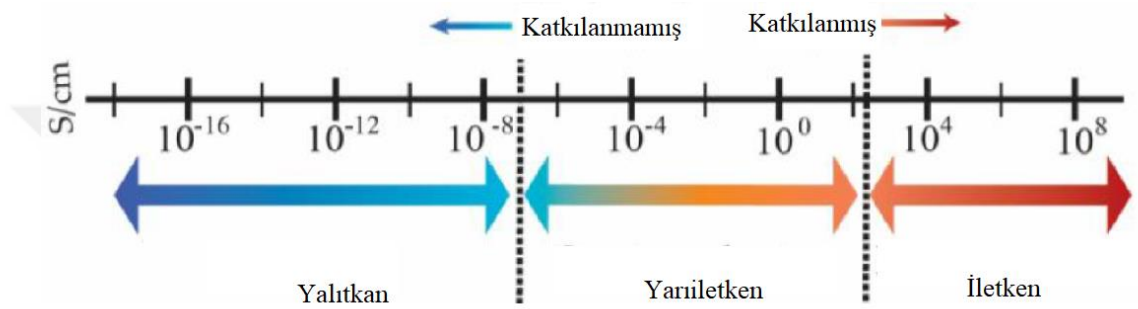


**Şekil 2.18.** PTh'nin kimyasal ve elektronik yapısının gösterimi

a) p-tipi katkılama, b) n-tipi katkılama (Le *et al.* 2017).

Konjuge polimerlerde,  $\pi$  elektronların delokalizasyon ve polarizasyon gibi karakteristik özellikleri, sistemin elektriksel özelliklerinin belirlenmesinde önemli rol oynamaktadır. Birinci nesil iletken polimerde polimer matrisindeki kusurlar nedeniyle elektriksel iletkenlik sınırlı kalmıştır. Yapısal ve morfolojik kusurlar  $\pi$  elektron delokalizasyonunu engelleyerek yük iletimi hızını azaltır. Konjuge yapılar katkılandıklarında, yapısal ve morfolojik kusurları azalır. Böylelikle saf polimerlerin iletkenlikleri katkılama sayesinde yalıtkanlıktan metalik iletkenlik değerlerine yükseltilebilmektedir. Katkılama yoluyla yüklü parçacıklar, örgü distorsiyonlarıyla birlikte solitonlar, polaronlar ve bipolaronlar olarak ortaya çıkmaktadırlar (Heeger *et al.* 1988; Le *et al.* 2017). Saf

polimerlerin iletkenlik değerleri  $10^{-6}$  ile  $10^{-10}$  S/cm arasında olup, yarıiletken ve yalıtkan polimerlerin iletkenlik değerleri arasında kalmaktadır (Şekil 2.19). Katkılama ile bu polimerlerin iletkenlikleri en az 10 kat arttırılabilir. Literatürde poliasetilenin iyotla katkılanması sonucunda oda sıcaklığında metallerin iletkenlik değerleri ile karşılaştırılabilecek bir değer olan  $10^4$  S/cm'den fazla bir iletkenliğe ulaşılmıştır (Tsukamoto *et al.* 1990; Tsukamoto 1992).



Şekil 2.19. Polimerlerin elektriksel iletkenlik bakımından sınıflandırılması

## 2.4.2. İletken polimer üretim yöntemleri

İletken polimerlerin kimyasal yöntem, elektrokimyasal yöntem, buhar fazı yöntemi ve plazma polimerizasyon gibi teknikler ile üretimi mümkündür.

### 2.4.2.a. Kimyasal yöntem

İletken polimerler, monomerlerin yükseltgenme veya indirgenme reaksiyonları sonucunda kimyasal olarak sentezlenir ve bu yöntemin en büyük avantaj ise makul bir maliyetle seri üretim şansı sağlamasıdır. Polipirol (PPy) ve Polianilin (PANI) gibi iletken polimerler kimyasal olarak sentezlenebilirler. Kimyasal polimerizasyon işleminde konjugasyon sonrası kararlılığın olması en dikkat edilmesi gereken parametredir. Kimyasal polimerizasyonun başarılı bir şekilde gerçekleşmesi için oligomerlerin ve düşük molekül ağırlıklı polimerlerin yeteri kadar reaktif ve çözülebilir olması gerekmektedir. Yapılan bir çalışmada PPy'in kimyasal olarak sentezlenmesinde

sıcaklığın önemli bir parametre olduğu görülmüştür ve sıcaklıkla çapraz bağlama derecesi artmıştır. Sıcaklık seçimi istenen ürünlere bağlı olmalı ve düzenli kristal yapıya sahip polimerik filmlerin istenmesi durumunda, çapraz bağlama derecesi düşük olmalıdır. Bu nedenle düşük sıcaklık tercih edilmelidir (Tan and Ghandi 2013).

#### **2.4.2.b. Elektrokimyasal yöntem**

Elektrokimyasal yöntem, iletken polimerin sentezlendiği ve bir monomer çözeltisinden bir iletken alt-taş üzerine biriktirildiği başka bir kaplama prosedürüdür. Bu genellikle küçük yüzeylerin kaplanmasında tercih edilen bir yöntemdir. Bu yöntemde, uygulanan gerilim ve akımın değerleri dikkatli bir şekilde seçilmelidir. Uygulanan gerilim, monomeri oksitleyecek ve polimerize edecek kadar yüksek olmalı, ancak metali eritecek veya aşınmaya neden olmayacak kadar da düşük olmalıdır. Elektrokimyasal kaplama; genellikle çalışma elektrotu (üzerinde biriktirme yapılacak olan alt-taş), karşıt elektrot (platin gb.) ve referans elektrotu (Ag/AgCl gb.) olarak iki inert malzemeden oluşan elektrokimyasal bir hücrede gerçekleştirilir. Polimerizasyon çözeltisi monomer, çözücü ve elektrolitten oluşur (Advincula and de Leon 2015).

İletken polimerler, uygun elektro-aktif fonksiyonel monomerlerin anodik oksidasyonu veya sırasıyla katodik indirgeme yoluyla elektrokimyasal olarak sentezlenebilir. İletken polimerlerin elektrokimyasal sentezi; basitliği, ekonomikliği, işlemin tek bölmeli bir cam hücrede gerçekleştirilmesi ve bu hücredeki performansı nedeniyle çok önemli bir yöntemdir. Çoğu zaman, polimerizasyonun gerçekleşebilmesi için monomer oksidasyon gerilimi, oligomerik ara polimerlerin yüklenmesinden kaynaklanan gerilimden daha yüksektir (Awuzie 2017).

Aromatik bileşiklerden elde edilen anilin, pirol, fenoller, difenil sülfid, tiyofenoller ve tiyofen gibi polimerleri (oligomerler) kimyasal oksidatif polimerizasyon (KOP) yöntemi ile sentezlemek mümkündür. KOP yönteminde kullanılan monomerler, yüksek oksidasyon eğilimine sahip elektron-donör özellikleri ile karakterize edilir. Monomerin oksidasyonu, bir inorganik (veya organik) oksitleyici ajan veya uygulanan bir gerilim

sayesinde gerçekleştirilir. Polimerizasyon esnasında monomer (polimer) molekülü içerisinde katyon veya katyon radikal bölgeleri oluşur ve bunun sonucunda polimer sentezi başlar. PANI gibi iletken polimerlerin bu yöntemle basit, hızlı ve ekonomik olarak üretimi yapılabilir (Abu-Thabit 2016).

#### 2.4.2.c. Buhar fazı yöntemi

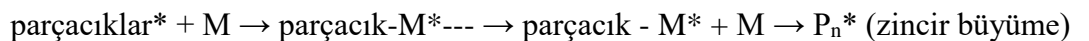
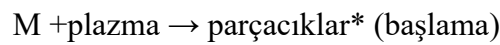
Buhar fazı polimerizasyon (BFP) yönteminde polimerizasyon, alt-taş üzerine damlatılan yükseltgeyici çözeltinin monomer buharına maruz bırakılması ile sıvı-buhar ara yüzünde meydana gelir. Burada alt-taş üzerine biriktirilen yükseltgeyici çözelti genellikle etanol gibi çözücü içerisinde  $Fe^{3+}$  tuzunu içermektedir. Bu yöntemde çözelti içerisine katkılama yapmakta mümkündür. Çözelti, belirli sıcaklık ve basınçta monomer buharına maruz bırakılması sonucunda ara yüzeyde yoğunlaşır polimerizasyon işleminin gerçekleşmesini sağlar. Polimerik filmin oluşmasından sonra alkol veya su ile yıkanarak kalıntılar uzaklaştırılır. Bu tekniğin avantajları ise prosedürün basitliği ile birlikte çözünebilir veya çözünemeyen monomerlerin polimerizasyonuna imkân sağlamasıdır (Brooke *et al.* 2017). Bu yöntemin diğer bir avantajı ise katkılama yaparak polimerlerin elektriksel iletkenliklerinin önemli ölçüde iyileştirilmesidir (Fabretto *et al.* 2012). Cho ve arkadaşlarının yapmış oldukları bir çalışmada, BFP yöntemi ile ürettikleri PEDOT nanotellerin iletkenliklerini 7000 S/cm'ye kadar yükseltmişlerdir (Cho *et al.* 2014).

BFP yönteminde ara yüzeyde polimerleşme oranı monomerin ve çözeltinin konsantrasyonundan etkilenmektedir. Ayrıca sıcaklık ve basınç kolaylıkla kontrol edilebilir ve bu parametreler iletken polimerin iletkenlik ve optik özelliklerini etkilemektedir. Bununla birlikte yukarıda ifade edilen parametreler ve şartlar iletken polimerlerin katkılama seviyesi, morfoloji ve konjugasyon uzunluğu gibi özelliklerinin değişmesine neden olmaktadır (Brooke *et al.* 2017).

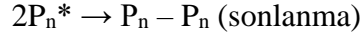
#### 2.4.2.d. Plazma polimerizasyon yöntemi

Plazma, genel olarak çoğunluğu iyonize edilmiş gazdan oluşan ve bununla birlikte elektronları, iyonları, fotonları ve nötral türleri de barındıran elektriksel olarak nötr maddenin dördüncü halidir. Polimerik malzemelerin oluşumunda kullanılan plazma elektronlar, iyonlar ve nötral türler arasında termal dengenin korunmadığı "düşük sıcaklık plazma" veya "düşük basınçlı plazma" olarak da tanımlanır. Elektron sıcaklığı olarak da ifade edilen elektronların kinetik enerjisi (kT) 60.000 K civarında iken iyonlar ve nötral türler için kinetik enerjiye karşılık gelen sıcaklık genellikle 300–500 K aralığındadır (Iriyama *et al.* 1990).

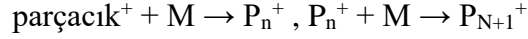
Plazma polimerizasyon, PECVD sistemi yardımıyla organik veya organometalik öncüllerin farklı alt-taşlar (cam, metal vb.) üzerine polimerleşme işlemidir. Başka bir ifadeyle plazma polimerizasyon prosesi organik öncüllerin veya monomerlerin parçalanmasını ve daha sonra biriktirilmesi esasına dayanmaktadır (Siow *et al.* 2006). Organik monomer, gaz veya sıvı fazda reaksiyon odasına tek başına veya argon yada helyum gibi bir taşıyıcı gaz ile birlikte gönderilir. Reaksiyon odasında oluşturulan plazma yardımıyla film oluşturulur (Förch *et al.* 2007). Bu yöntem ile polimerik filmler oluşturulurken iki baskın mekanizma oluşmaktadır. Bunlardan ilki plazma kaynaklı radikal zincir büyüme mekanizması olup başlama, zincir büyüme ve sonlanma işlem basamaklarını içermektedir ve geleneksel radikal polimerizasyonuna benzemektedir. Diğer mekanizma ise atomik parçalanma ve yeniden birleşme şeklinde gerçekleşmektedir. Plazma işlemi ile serbest radikaller veya radikal parçacıklar (parçacıklar\*) oluşur ve polimerizasyon reaksiyonlarını başlatır. Monomer moleküllerin (M) ortama ilave edilmesiyle zincir büyüme gerçekleşir ve radikallerin yeniden birleşmesi ile zincir büyüme sonlandırılır ve bunun sonucunda polimerik film oluşur. Plazma polimerizasyon aşamaları aşağıdaki gibidir (Li and Chu 2016):



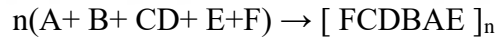
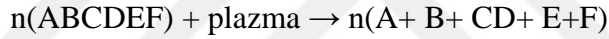




Plazma ile indüklenmiş iyonik zincir büyüme polimerizasyonu da radikal polimerizasyonuna benzer bir şekilde gerçekleşmektedir:



Plazmanın sağladığı enerji yardımıyla monomer molekülleri, tek atomlara veya atomik parçacıklara kadar parçalanır. Bu atomik parçalanma yeniden bir araya gelme işlemi ile devam eder. Atomların ve parçacıkların alt-taş yüzeyine çarpması sonucunda rastgele yeniden birleşerek düzensiz bir şekilde plazma polimerlerin oluşmasına neden olurlar (Friedrich 2011):



Plazma polimerizasyon mekanizması geleneksel polimerizasyondan oldukça farklıdır. Plazma polimerler düzenli bir şekilde tekrar eden zincirlere sahip değildir ancak dallanmış veya çapraz bağlı yapı oluştururlar. Bundan dolayı üstün mekanik özellikler gösterirler ve alt-taş üzerine iyi bir şekilde tutunurlar (Li and Chu 2016).

Plazma polimerizasyon yöntemiyle homojen ince filmler üretmek mümkündür. Geleneksel polimerizasyon yöntemleriyle sentezlenemeyen polimerler, bu yöntem sayesinde istenen alt-taş üzerine kısa sürede biriktirilebilir. Plazma polimerlerin çapraz bağlı ve gözeneksiz yapısından dolayı benzersiz fiziksel ve kimyasal özelliklere sahiptir. Bu yöntem sayesinde polimerik ince film ile alt-taş arasında iyi bir adezyona sahiptir. Plazma polimerizasyon yöntemi ile ince filmler seramik, metal, cam ve polimerik yüzeyler üzerine büyütülebilir. Bununla birlikte plazma polimerizasyon işlemi çok karmaşık olmasına rağmen filmlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri reaktör

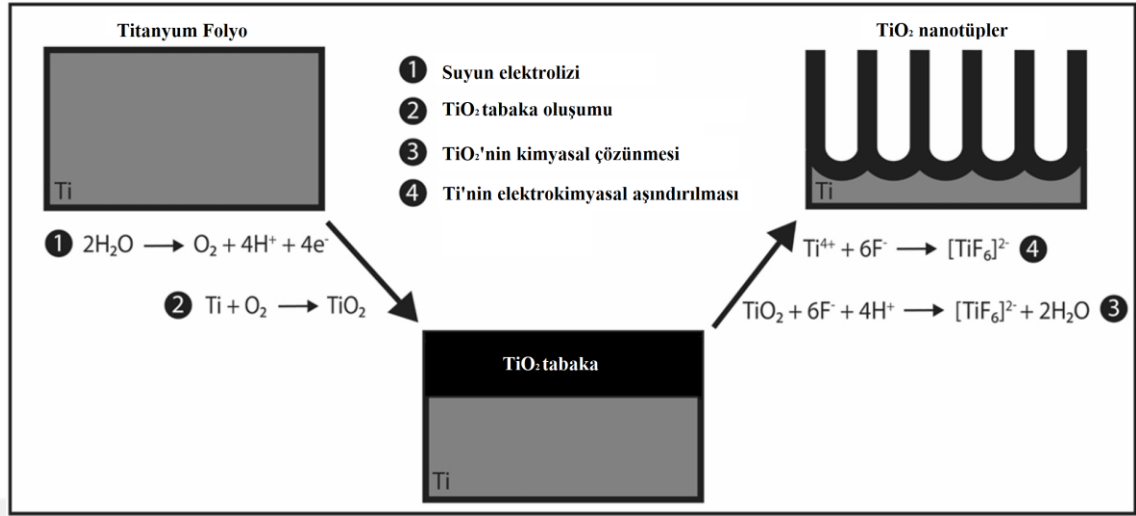
geometrisi, güç seviyesi, alt-taş sıcaklığı, frekans, monomer yapısı, monomer basıncı ve monomer akış hızı gibi parametrelere bağlıdır (Kan 2016).

## 2.5. TiO<sub>2</sub> Nanotüplerin Büyüme Mekanizması

1991 yılında ilk defa Zwilling ve arkadaşları (Zwilling *et al.* 1999) tarafından yapılan çalışmada flor katkılı elektrolit içerisinde titanyumun anodizasyonu ile elektrokimyasal olarak gözenekli TiO<sub>2</sub> ince filmler elde edilmiştir. Bundan birkaç yıl sonra ise hidroflorik (HF) elektrolit içerisinde titanyumun anodik oksidasyonu yöntemi ile ilk defa uniform şekilde TiO<sub>2</sub> nanotüp dizileri (*arrays*) oluşturulmuştur (Gong *et al.* 2001). Fotoanot içerisinde elektron hareketliliği BDGP'lerinde dönüşüm verimini etkileyen önemli bir parametredir (Roy *et al.* 2011). Güneş pillerinde TiO<sub>2</sub> nanotüp (TNT) fotoanotların yük rekombinasyonunun TiO<sub>2</sub> nanoparçacıklardan oluşan fotoanotlara göre daha yavaştır. Çünkü 1B TNT'ler hızlı ve etkili bir şekilde elektronun taşınımı sağlarlar (Zhu *et al.* 2007).

BDGP'lerin fotoanotlarının üretilmesi için gerekli olan yarıiletken ince film, titanyum folyo üzerine TiO<sub>2</sub> nanotüpler şeklinde elektrokimyasal depozisyon yöntemi ile büyütülmüştür. Anodik oksidasyon yöntemi nano-ölçekte oldukça düzgün 1B TNT dizileri üretmenin en kolay ve etkili yöntemidir. Ayrıca anodizasyon parametreleri ile nanotüplerin çapı, uzunluğu ve duvar kalınlığı kolaylıkla kontrol edilebilmektedir (Roy *et al.* 2011).

Titanyum folyo üzerine anodizasyon yöntemi ile TiO<sub>2</sub> nanotüplerin büyüme mekanizmasının şematik gösterimi Şekil 2.20'de verilmiştir.



**Şekil 2.20.** TNT'lerin elektrokimyasal yöntem ile büyüme mekanizması (Çırak *et al.* 2017)

Anodizasyon işlemi sırasında iki önemli aşama bulunmaktadır. Bunlar; kimyasal çözünme (*dissolution*) ve elektrokimyasal aşındırma işlemidir (Şekil 2.20'de Denklem 3 ve 4). Titanyum ve oksijen atomlarının etkileşimi sonucunda (Şekil 2.20'de Denklem 2) titanyum folyo üzerinde bir TiO<sub>2</sub> tabaka oluşmaktadır. Daha sonra bu tabaka üzerinde kimyasal çözünme ve elektrokimyasal aşındırma işlemi başlar. Tabaka kalınlaştıkça elektrolit içerisinde bulunan F<sup>-</sup> iyonları tarafından kimyasal çözünme işlemi gerçekleşir. Bu kimyasal çözünme aşamasında TiO<sub>2</sub> tabaka üzerinde çukurlar meydana gelir. Artık sürekli rekabet halinde bulunan bu iki işlemden elektrokimyasal aşındırma işlemi baskın hale gelmeye başlar. Öyle ki elektrokimyasal aşındırma ile titanyum folyodan Ti atomları sökülmeğe başlar (Şekil 2.20'de Denklem 4). Sonunda ise bu iki işlem birbirini dengeler. Denge halinde bulunan çözünme ve aşındırma işlemi süresince Ti iyonlarının anodik oksidasyonu devam etmektedir (Çırak *et al.* 2017). Bu da süresin artması ile TNT'lerin uzunluğunu önemli bir şekilde etkilemektedir (Mor *et al.* 2006; Roy *et al.* 2011; Huo *et al.* 2014).

### 3. MATERYAL ve YÖNTEM

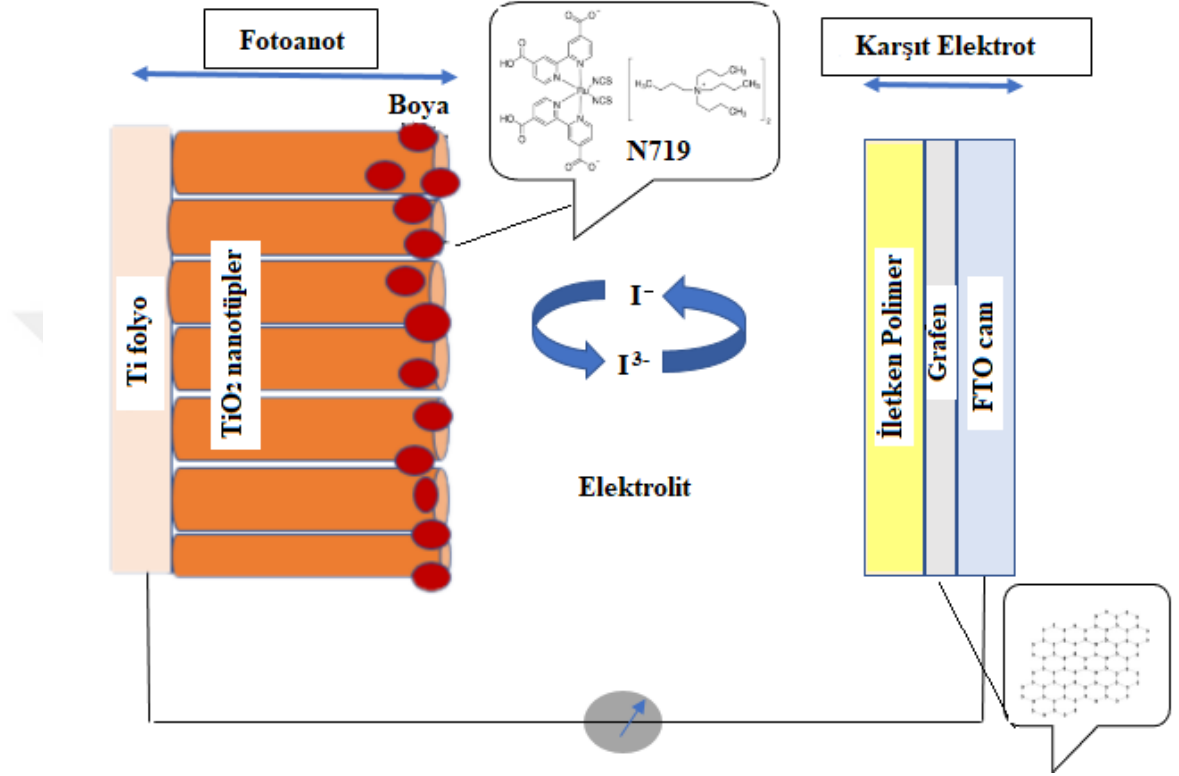
#### 3.1. Materyal

CVD ile üretilen grafen için; metan (yüksek saflıkta, %99,995) ve hidrojen (yüksek saflıkta, %99,999) gazları kullanılmıştır. Bu işlem için katalizör olarak bakır folyo (Alfa Aesar; 13382 Copper foil, 0,025mm, %99,8) seçilmiştir. Bakır folyoların ön temizlik aşaması için aseton (Sigma-Aldrich; %99,9 saflıkta), izoproponal (Sigma-Aldrich; %99,8 saflıkta) ve deiyonize su kullanılmıştır. Daha sonra güneş pili uygulamaları için flor katkılı kalay oksit (FTO;  $R_s < 10$  ohm/kare) cam kullanılmıştır. Üretilen grafenin FTO camlara transferi için; polimetilmetakrilat (PMMA; Sigma-Aldrich, 182230,  $M_w \sim 120,000$ ) çözeltisi ve Demir (III) klorür ( $FeCl_3$ ) asit çözeltisi hazırlanmıştır. Grafen/polimer karşıt elektrot oluşturulması amacıyla; plazma polimerizasyon yöntemi ile tiyofen (Sigma-Aldrich; %99,5), cineol (Sigma-Aldrich; %99,5) ve d-limonen (Sigma-Aldrich; %99,5) ile kaplanmıştır. BDGP'lerinde fotoanot olarak; elektrokimyasal depozisyon yöntemi ile elde edilen Ti folyo üzerine  $TiO_2$  nanotüpler büyütülmüş ve üzeri soğurucu tabaka olarak ise Ru temelli N719 (Sigma-Aldrich) boya ile kaplanmıştır. Güneş pili, fotoanot ve karşıt elektrot arasına  $I^-/I^{3-}$  (Solaronix, Hi-30) redoks çözeltisi şırınga ile enjekte edilmesiyle tamamlanmış ve fotovoltajik performansı incelenmiştir.

#### 3.2. Yöntem

Bu tez çalışması kapsamında grafen/polimer karşıt elektrot üretilmesi amaçlanmış olup, BDGP'leri oluşturularak (Şekil 3.1) bu pillerin fotovoltajik performansları incelenmiştir. Bu amaç doğrultusunda karşıt elektrot oluşturmak için ilk önce, Atatürk Üniversitesi Plazma Fizik Laboratuvarında bulunan CVD (Nanovak) sistemi yardımıyla kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile grafen üretilmiş ve bazı iletken monomerler kullanılarak yine aynı laboratuvarında bulunan RF-PECVD sistemi ile kaplanmıştır. Üretilen karşıt elektrotların yapısal, morfolojik, optik ve fotovoltajik özellikleri kapsamlı bir şekilde

incelenmiştir. Ayrıca, yarıiletken metal oksit ince film olarak 1B TiO<sub>2</sub> nanotüpler elektrokimyasal depozisyon yöntemi ile elde edilerek BDGP'leri oluşturulmuştur.

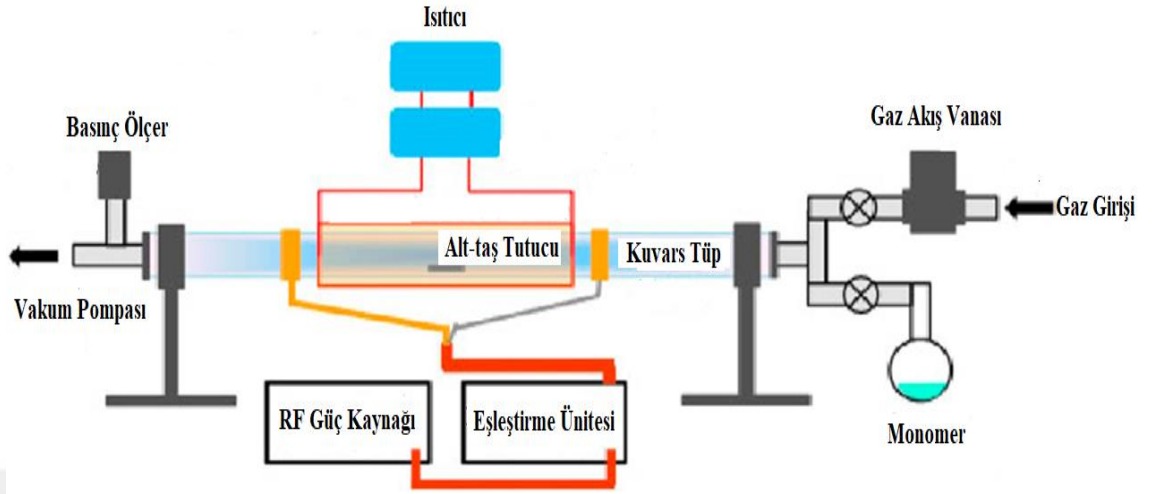


Şekil 3.1. Grafen/polimer karşıt elektrot ile üretilen BDGP'lerin şematik gösterimi

### 3.2.1. CVD Tekniği ile Grafen Üretimi

#### 3.2.1.a. CVD sistemi

CH<sub>4</sub> ve H<sub>2</sub> gazları ile grafen elde edilmesinde, CVD sistemi kullanılmıştır (Şekil 3.2).



**Şekil 3.2.** CVD sistemi şematik gösterimi (Ouyang *et al.* 2016).

Bu çalışma kapsamında kullanılan CVD sistemi vakum odası (reaktör), vakum pompası, basınçölçer, gaz/sıvının bulunduğu tanklar ve oranını ayarlayan kontrol ünitesi ve su soğutma sistemi ile birlikte ısıtıcıdan oluşmaktadır.

- **Vakum Odası (Reaktör):** Vakum pompası yardımıyla ortamdaki yabancı atom veya moleküllerin uzaklaştırılmasını sağlayan basıncı istenen değerlere (1-100 mTorr) düşürülmüş, kuvars camdan yapılmış kapalı bir haznedir. Reaktör plazmanın oluşturulduğu ve ince filmlerin elde edildiği yerdir.
- **Vakum Ölçer:** Reaktörün basınç değerini gösteren cihazdır.
- **Gaz/Sıvı Tankı:** Karbon kaynağı olarak kullanılacak gaz veya sıvının bulunduğu haznedir.
- **Gaz Akış Ünitesi:** Reaktöre verilecek gaz veya sıvının akış oranını ayarlayan ünedir.
- **Isıtıcı:** Kimyasal reaksiyonların gerçekleşmesi için alt-taşın ısıtılması sağlamaktadır. Ayrıca soğutma işlemini gerçekleştirmek için su soğutmalı bir soğutucu bulundurmaktadır.

### 3.2.1.b. Bakır folyo hazırlama

Katalizör olarak kullanılan bakır folyolar 2,5x2,5 cm ölçülerinde kesilmiştir. Kesilen bakır folyoları organik kalıntılardan arındırılmak için ön temizlik işlemi yapılmıştır. Standart temizlik olarak bilinen bu yöntemde (Altuntepe vd. 2019); folyolar sırasıyla aseton, izopropanol ve saf su ile 5 dk. boyunca yıkanmıştır ve her aşamada 30 sn. süreyle ultrasonik banyoya maruz bırakılmıştır. En son olarak azot gazı ile kurutulmuştur (Şekil 3.3).



Şekil 3.3. Ön temizlik işlemi yapılmış bakır folyoların dijital fotoğrafı

### 3.2.1.c. Bakır Folyo Üzerine Grafen Büyütme İşlemi

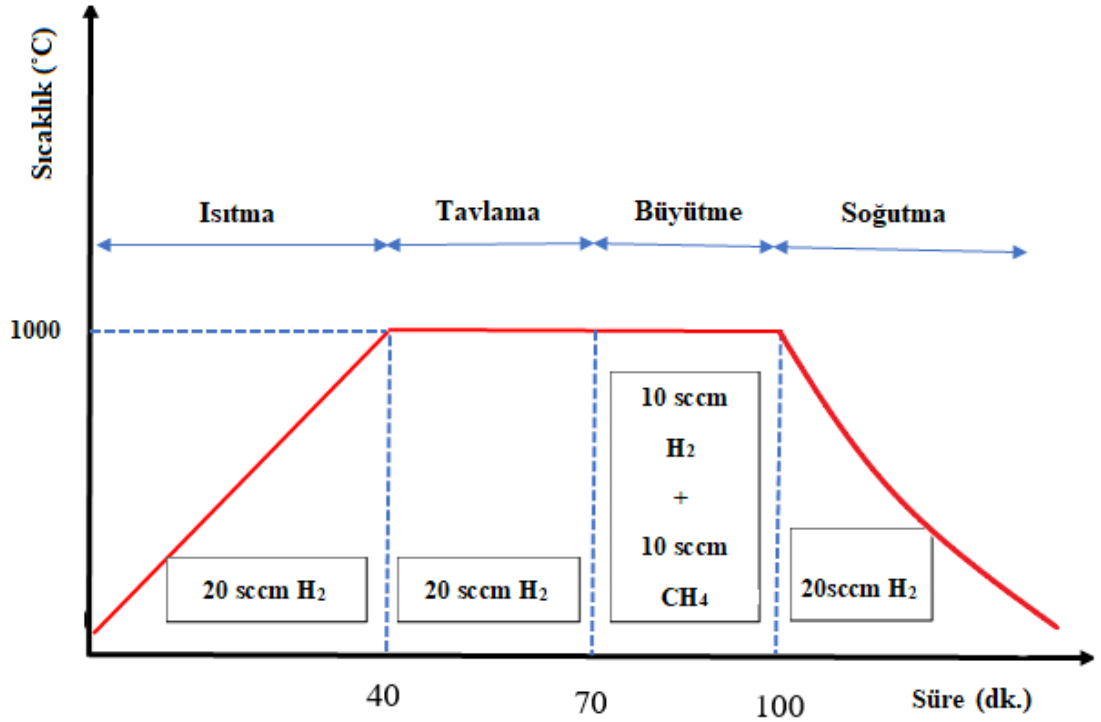
Bu tez çalışma kapsamında, karbon kaynağı olarak metan ve indirgeyici gaz olarak hidrojen kullanılmıştır. Katalizör görevi gören 0,025 mm kalınlığa sahip bakır folyolar üzerine CVD sistemi (Şekil 3.4) kullanılarak CVD yöntemi ile tek tabaka grafen büyütülmüştür (Li *et al.* 2009-a). Kaplama süresi değiştirilerek tek tabaka grafen elde edilmesi için optimum parametreler belirlenmiştir.



**Şekil 3.4.** CVD sistemi (Nanovak Ankara)

Genel olarak, grafen ince filmlerin elde edilmesi; (1) istenen sıcaklığa kadar ısıtma, (2) bu sıcaklıkta tutma (tavlama), (3) büyütme ve (4) soğutma işlemlerini içerir. Hidrojen gazı ile yapılan tavlama işlemi ile metal tanecik boyutunu mümkün olduğunca büyütülerek tane sınırlarında oluşabilecek çok tabaka grafen büyümesini minimize edilmeye çalışılmıştır (Zan vd. 2019). Optimum şartlarda tek tabaka grafen üretim aşamaları Şekil 3.5’de verilmiştir.





Şekil 3.5. Grafen büyütme aşamaları

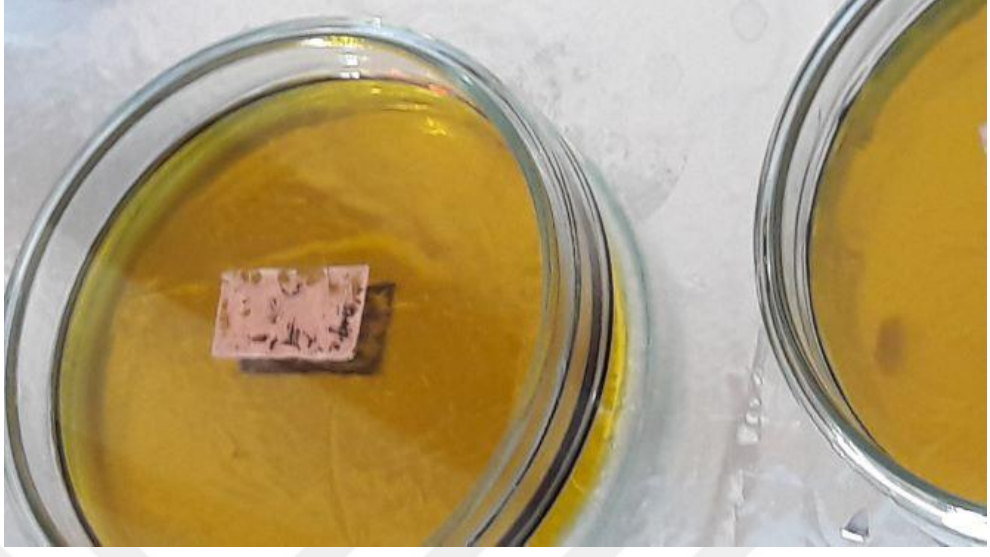
CVD sistemi ile tek tabaka grafen sentezi için bakır folyolar, kuvars camdan yapılmış reaktör içerisinde bulunan alt-taş tutucu bölmesine yerleştirilmiştir. Sistem çalıştırılarak pompa sayesinde reaktör içerisinde bulunacak yabancı atomları uzaklaştırmak için, basınç yaklaşık 5 mTorr seviyesine düşürülmüştür. Kuvars tüpü saran ısıtıcı açılarak 20 sccm gaz akış oranında hidrojen gazı ile birlikte 40 dk.'da 1000°C'ye çıkılmıştır. Bu sıcaklıkta 30 dk. süre ile hidrojen gazı ile tavlama işlemi yapılmıştır. Tavlama işleminin sonunda 10 sccm gaz akış oranında hidrojen ve 10 sccm gaz akış oranında CH<sub>4</sub> reaktöre verilerek 30 dk. sürede grafen büyütme işlemi gerçekleştirilmiştir. Büyütme işlemi sırasında toplam basınç 1 Torr olarak belirlenmiştir. Son olarak, metan gazı kesilerek 20 sccm gaz akış oranında hidrojen gazı ile oda sıcaklığına soğutulmuştur. Bu optimum parametreler Çizelge 3.1'de özetlenmiştir.

**Çizelge 3.1.** CVD yöntemi ile tek tabaka grafen elde edilmesinde kullanılan parametreler

Ön Temizlik	Isıtma	Tavlama	Büyütme	Soğutma
5 dk. aseton, 5 dk. izopropanol, 5 dk. deiyonize su	Çıkış hızı; 25°C/dk., 20 sccm H <sub>2</sub>	1000°C, 20 sccm H <sub>2</sub> , 30 dk.	1000°C, 10 sccm H <sub>2</sub> , 10sccm CH <sub>4</sub> , 30 dk.	20 sccm H <sub>2</sub> , 80 dk.

### 3.2.1.d. CVD yöntemi ile elde edilen grafenin FTO cam üzerine transferi

Reaktörden çıkarılan bakır folyo üzerine büyütülmüş grafen ince filmler, BDGP'leri için karşıt elektrot oluşturulması amacıyla FTO alt-taş üzerine aktarılmıştır. Bu alt-taşlar aseton ve izopropanol ile ön temizlik işlemlerine maruz bırakıldıktan sonra azot gazı ile kurutulmuştur. Tez çalışmaları kapsamında, literatürde en çok kullanılan PMMA (Polimetilmetakrilat) yöntemi kullanılmıştır (Chen *et al.* 2017). PMMA ve organik bir çözücü olan kloroform ile çözeltisi hazırlanmıştır. Bakır folyo/grafen yığını üzerine PMMA çözeltisi damlatılarak, spin-coater (döndürme-kaplama) cihazının içerisine konulup, vakuma alınmıştır. PMMA çözeltisi grafen ince filmler üzerine kaplanmıştır. Bakır folyo/Grafen/PMMA yığını (Şekil 3.6), bakırın aşındırılması için FeCl<sub>3</sub> asit çözeltisi içerisine bırakılmıştır.



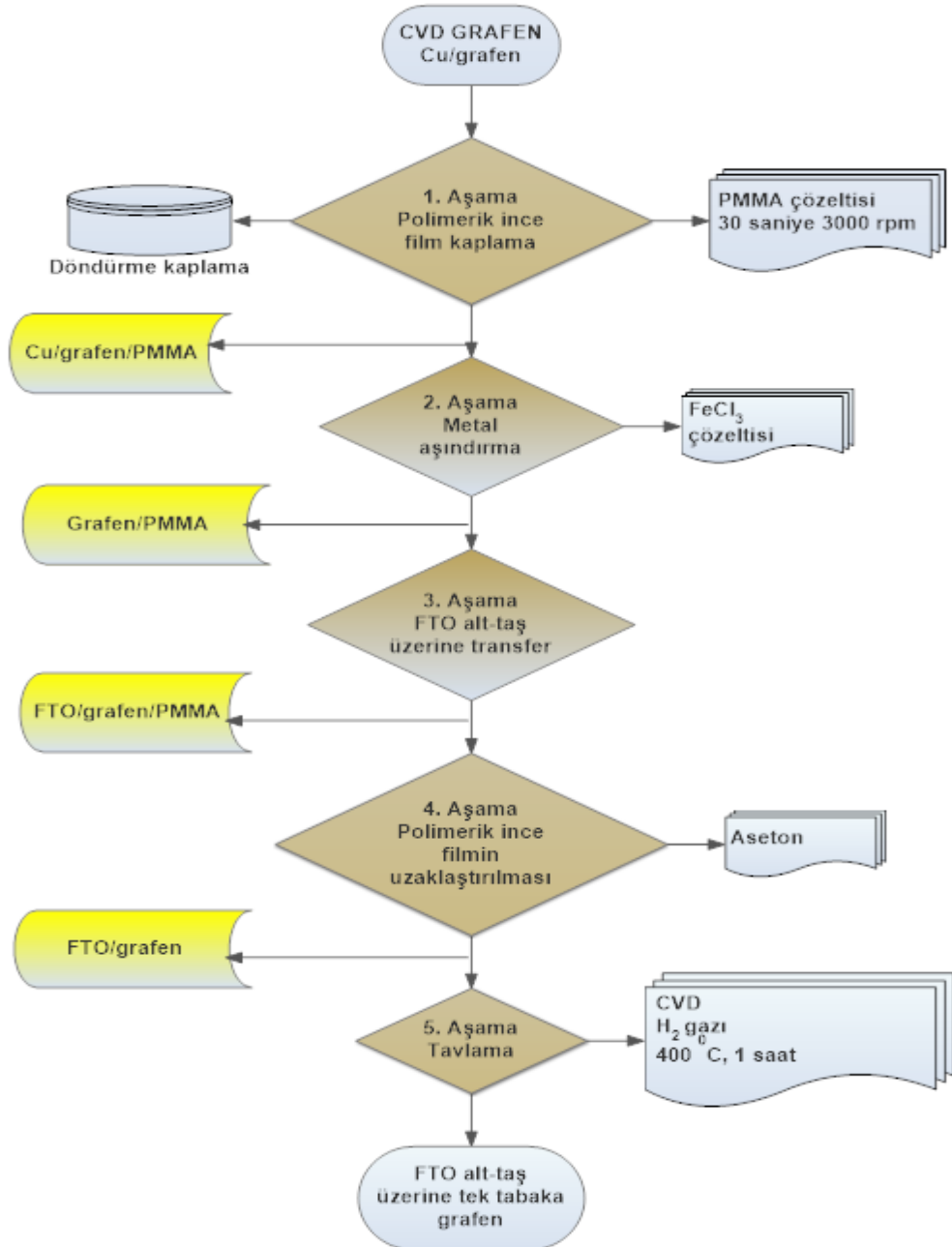
**Şekil 3.6.** Bakır folyonun aşındırılma işleminin dijital fotoğrafı

En az 1 saat sürede bakır folyo aşındırılmış (Şekil 3.7) ve deiyonize su ile yıkanarak asit çözeltisinden gelmesi muhtemel olan kalıntılar uzaklaştırılmaya çalışılmıştır.



**Şekil 3.7.** Asit çözeltisi içerisindeki grafen/polimerik filmin dijital fotoğrafı

Islak temizlik işlemi yapılmış olan FTO cam üzerine alınan grafen/PMMA yığını, polimerik ince filmin uzaklaştırılması amacıyla aseton ile yıkandıktan sonra azot gazı ile kurutulmuştur. Transfer aşamasında yapılan tüm işlemler Şekil 3.8’de özetlenmiştir.

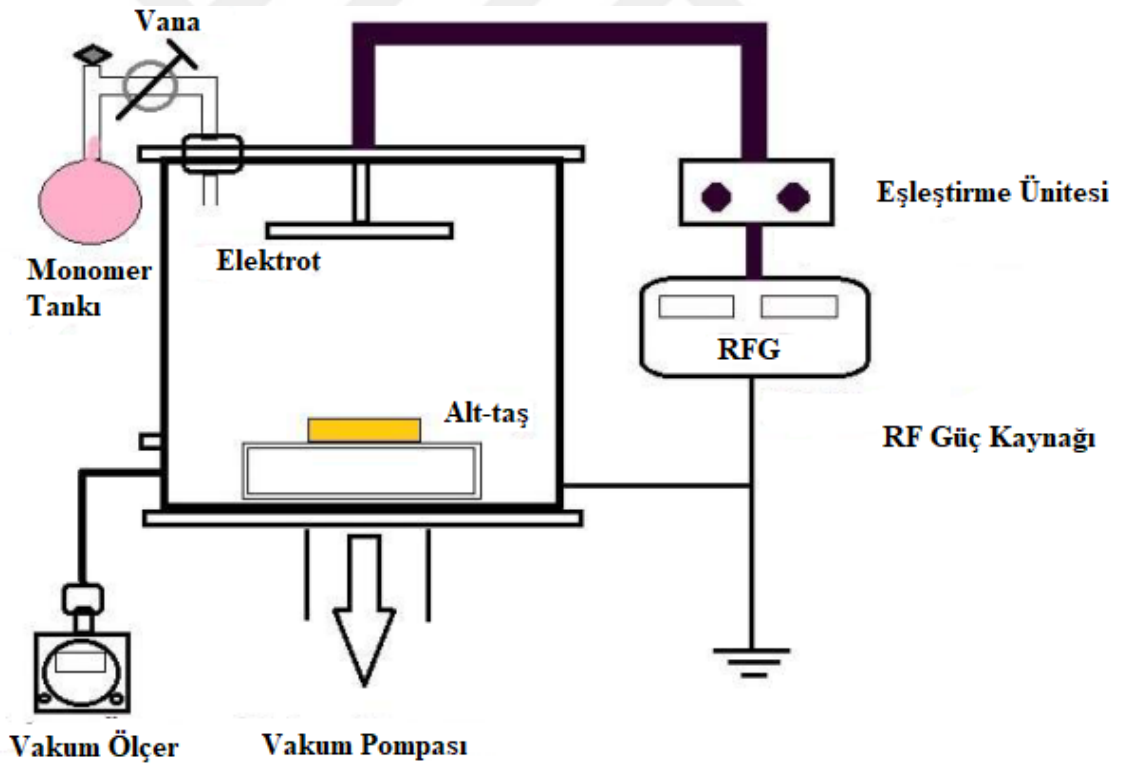


Şekil 3.8. Grafenin FTO cam alt-taş üzerine transfer aşamaları

Aktarımı tamamlanan grafen ince filmlerde olası organik kalıntıların uzaklaştırılması amacıyla son olarak bir temizlik işlemi daha yapılmıştır. Bu işlem CVD sisteminde argon gazı ve hidrojen gazı ile birlikte 400°C’de gerçekleştirilmiştir (Chen *et al.* 2017).

### 3.2.2. Plazma Polimerizasyon Yöntemi ile Polimer İnce Film Üretimi

Bu tez çalışmasında, tek tabaka grafen plazma polimerizasyon yöntemi ile PTh gibi iletken polimerle birlikte organik bileşiklerden elde edilen PPCin ve PLim ile fonksiyonelleştirilmiştir. Bu şekilde oluşturulan grafen/polimer nanokompozitler kağıt elektrot malzemesi olarak güneş pili oluşturulmuş ve güneş pili performansı incelenmiştir.

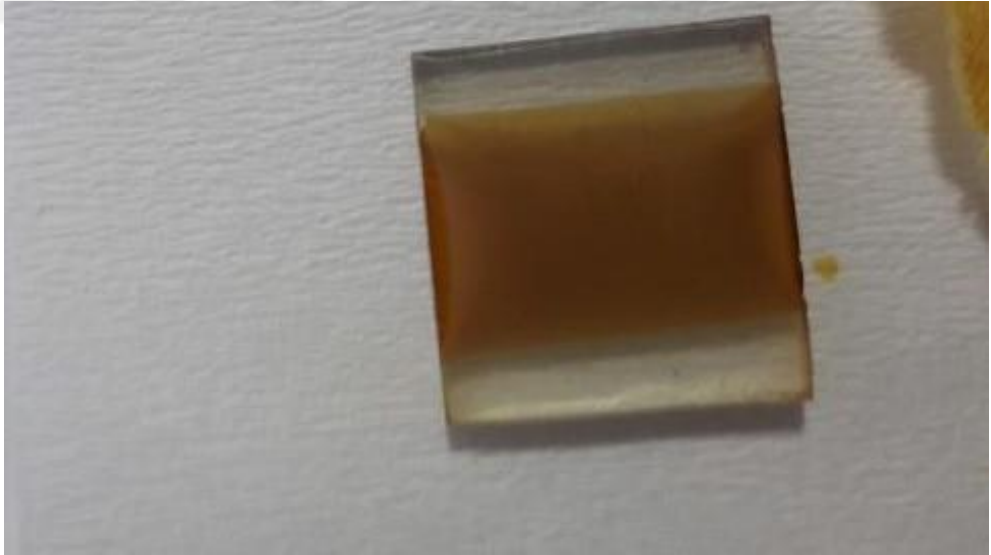


Şekil 3.9. RF Plazma Polimerizasyonu sisteminin şematik gösterimi (Feizi Khanghah 2014).

Plazma Fizik Laboratuvarında bulunan şematik gösterimi Şekil 3.9’da şematik gösterimi verilmiş olan RF plazma polimerizasyon sistemi ile farklı monomer ve RF

gücünde bu kaplamalar gerçekleştirilmiştir. Laboratuvarında mevcut bulunan plazma polimerizasyon sistemi; Monomer tank, vana, elektrotlar, vakum ölçer, vakum pompası, 13,56 MHz'lik RF güç kaynağı (RFG), Eşleştirme Ünitesi (Matching Unit), vakum odası (reaktör), ve Faraday kafesi bileşenlerinden oluşmaktadır.

FTO cam üzerine transferi gerçekleştirilen tek tabaka grafenler herhangi başka bir işlem yapılmadan reaktör odasına yerleştirilmiştir. Vakum pompası yardımıyla sistemin basıncı yaklaşık 5-10 mTorr seviyesine düşürülmüştür. Argon gazı ile yapılan kısa bir temizlikten sonra monomer, bir valf yardımıyla kontrollü bir şekilde reaktöre gönderilmiştir. RF güç kaynağı (13,56 MHz) ile elektrotlar arasında plazma oluşturularak grafen üzeri polimer ince filmlerle kaplanmıştır. Nanokompozit üretimi gerçekleştirildikten sonra sırasıyla RF güç kaynağı ve vakum pompası kapatılarak sistem atmosferik ortama açılmıştır (Bayram 2016). Elde edilen Gr/polimer nanokompozitlerden birinin dijital resmi Şekil 3.10'da verilmiştir.

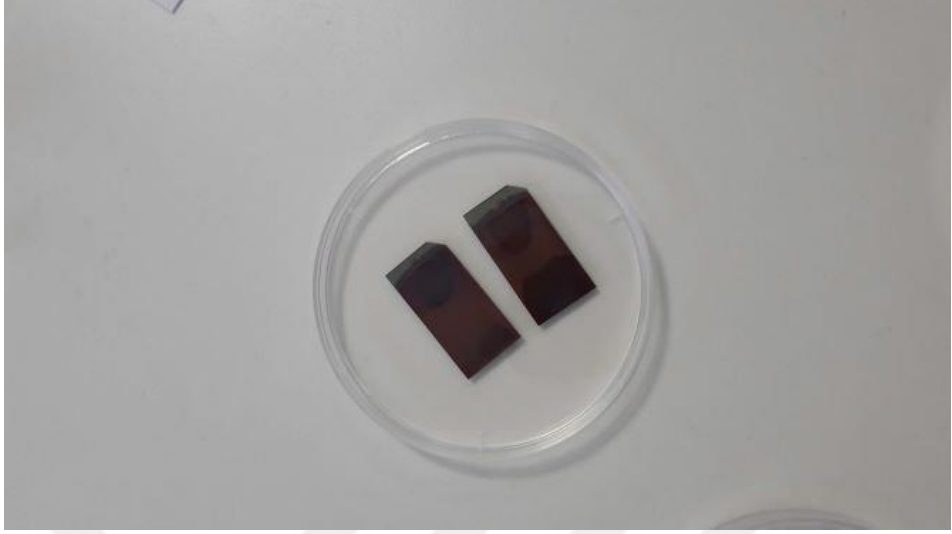


**Şekil 3.10.** Grafen/polimer karışıt elektrotun dijital fotoğrafı

### 3.2.3. Fotoanotların Elde Edilmesi

TiO<sub>2</sub> yarıiletken filmler Erzincan Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Laboratuvarında elektrokimyasal depozisyon yöntemi ile Ti folyolar üzerine büyütülerek elde edilmiştir. Ti folyolar 1,5x2,5 cm boyutlarında kesildikten sonra sırasıyla aseton, izopropil alkol ve deiyonize su içerisinde 30 dk. süre ile ultrasonik banyoda ıslak ön temizlik işlemi gerçekleştirilmiştir. Ön temizlik işlemi yapılan folyolar daha sonra azot gazı ile kurutulmuştur. Teflon elektrokimyasal hücre içerisine Ti folyo ve Pt mesh (meş) sırasıyla çalışma ve karşıt elektrot olarak yerleştirilmiştir. Elektrokimyasal depozisyon için kullanılan elektrolit içerisinde etilen glikol, ağırlıkça %0,4 NH<sub>4</sub>F ve ağırlıkça %5 deiyonize su bulunmaktadır. Nanotüplerden oluşan TiO<sub>2</sub> ince filmler 40 V gerilim altında 2 saat süre ile oda sıcaklığında büyütülmüştür. Elektrokimyasal olarak büyütülen ince filmler kalıntıların uzaklaştırılması amacıyla 1 dk. süre metanol ile yıkanmıştır. Tekrar azot gazıyla kurutulmuş amorf yapıdaki filmlerin anataz faza dönüştürülmesi amacıyla atmosferik ortamda 1 saat süre ile 450°C sıcaklıkta tavlansmıştır (Çırak *et al.* 2017).

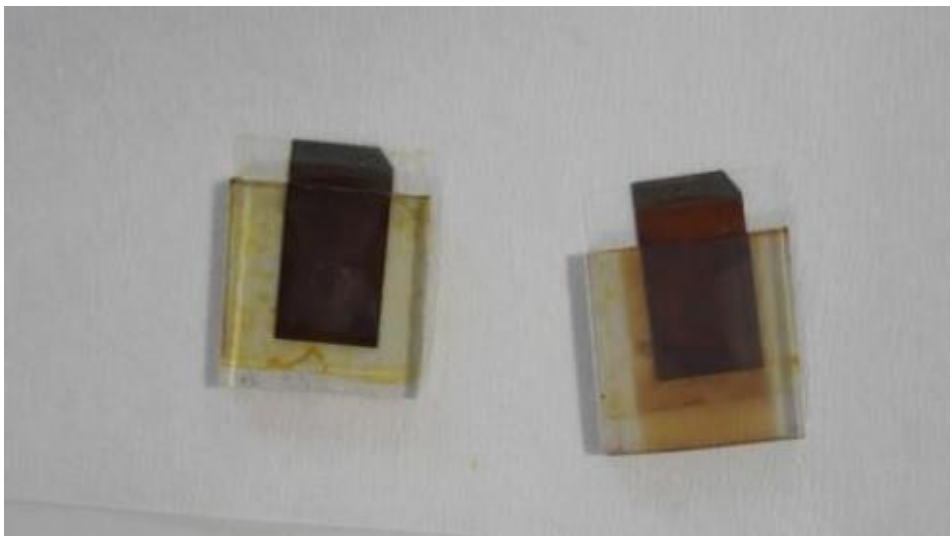
Işık soğurucu tabakanın elde edilmesi için TiO<sub>2</sub> ince filmler karanlık bir ortamda 12 saat boyunca etanol içerisinde 0,5 mM sahip Ru temelli N719 boya çözeltisi içerisinde bırakılmıştır. Bu süre sonunda filme adsorbe olamamış boyanın uzaklaştırılması amacıyla etanol ile yıkanmıştır. Soğurucu tabakanın TiO<sub>2</sub> nanotüpler üzerine daha iyi tutunması için etüvde yaklaşık 80°C sıcaklıkta birkaç dk. ısıtım işlemi tabi tutulmuş (Çırak *et al.* 2017) ve BDGP'ler için hazır hale getirilmiştir (Şekil 3.11).



**Şekil 3.11.** Fotoanotların dijital fotoğrafı

#### **3.2.4. Boya Duyarlı Güneş Pillerin Birleştirilmesi**

Ru temelli N719 boya ile duyarlılaştırılmış Ti/TiO<sub>2</sub> fotoanotlar ile grafen/polimer nanokompozit karşıt elektrotlar arasına 60 µm kalınlığa sahip yalıtkan bir malzeme (Solaronix, aktif pil alanı 0,196 cm<sup>2</sup>) konularak (Şekil 3.12) klipslerle bir araya getirilmiştir.



**Şekil 3.12.** Fotoanotların ve karşıt elektrotların dijital fotoğrafı



Dikkatli bir şekilde pil elektrotlar arasından aktif pil bölgesine  $I^-/I^3^-$  elektrolit şırınga edilmiştir (Şekil 3.13).



**Şekil 3.13.** BDGP'lerin dijital fotoğrafı

#### 4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

BDGP'lerinde alternatif karşıt elektrot malzemesi olarak kullanılması amacıyla bakır folyolar üzerine CVD yöntemi ile grafen büyütülmüş ve FTO cam alt-taşlara aktarılmıştır. Elde edilen grafen ince filmlerin kalitesi, tabaka sayısı, optik özellikleri ve yüzey morfolojileri incelenmiştir. Bu detaylı analizler sonucunda grafenin tek tabakadan oluştuğu tespit edilmiştir. Grafenin, üstün elektriksel ve optik özelliklerine rağmen güneş pillerinde katot malzemesi olarak tek başına kullanıldığında düşük olan verimin iyileştirilmesi amacıyla üç farklı polimerle kaplanmıştır. Tiyofen, 1,8-cineol ve d-limonen monomerleri, plazma destekli kimyasal buhar biriktirme (PECVD) yöntemi ile üzerine kaplanarak nanokompozitler elde edilmiştir. Bu monomerler FTO/grafen üzerine plazma polimerizasyon parametrelerinden RF gücü ve kaplama süresi değiştirilerek polimerik ince filmlerle kaplanmıştır. Bu şekilde elde edilen nanokompozitler karşıt elektrot olarak boya ile duyarlaştırılmış nanotüplerden oluşan  $\text{TiO}_2$  yarıiletken fotoanot ile bir araya getirilerek güneş hücrelerinin üretimi gerçekleştirilmiş ve fotovoltaik özellikleri incelenmiştir.

Katalizör yüzey (bakır folyo) üzerine CVD yöntemi ile yüksek sıcaklıkta ( $1000^\circ\text{C}$ ) metan gazının parçalanması sonucu karbon atomları hegzagonal kristal yapı oluşturmaktadır. Elde edilen grafenin kalitesi ve tabaka sayısının belirlenmesi amacıyla bakır folyo üzerinde Raman analizi yapılmıştır. Ayrıca Raman analizi ile tespit edilen tabaka sayısının teyit edilmesi için cam üzerine aktarılan grafen UV-Vis spektroskopisi ile incelenmiş ve tartışılmıştır. Bununla birlikte yüzey morfolojisi ve aktarım esnasında oluşan kirliliklerin incelenmesi için TEM analizi yapılmıştır. Bakır grid üzerine aktarılan grafenin TEM analizi ile tabaka sayısı ve kristal yapı irdelenmiştir.

##### 4.1. Grafen Analizleri

Orta seviyede prekürsür (öncül) kısmi basıncı, bulk halde olan katalizörün içerisine karbon difüzyon miktarını sınırlayan lokal olarak karbonun aşırı doygunluğa neden olur

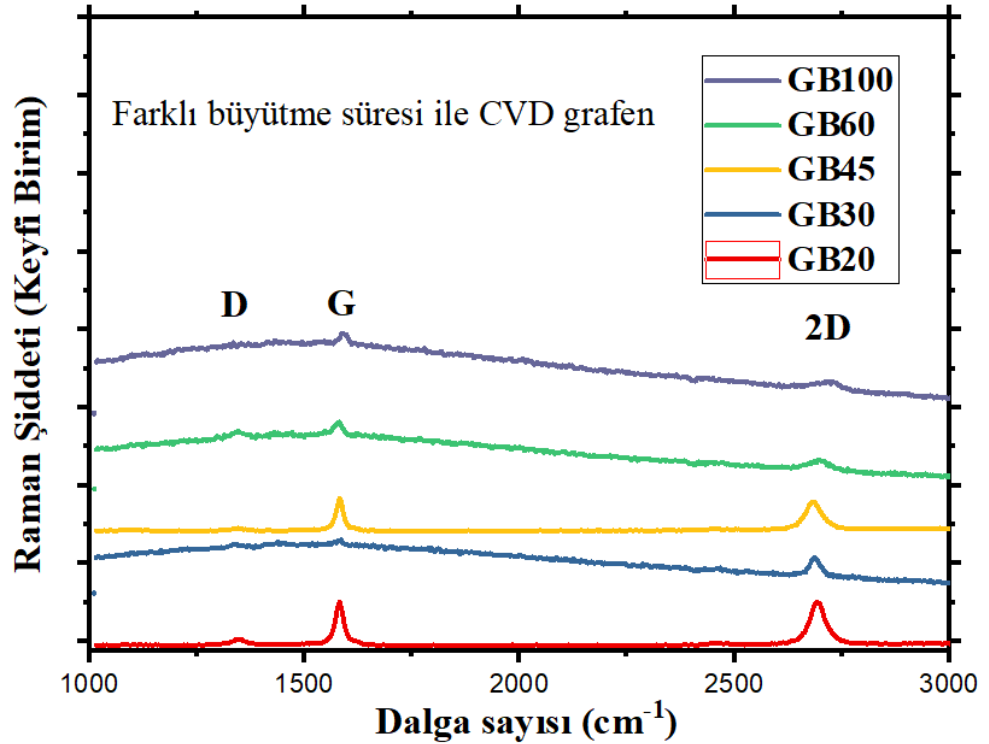
ve bunun sonucunda SLG grafen oluşur. Böylelikle tüm yüzeyin SLG film ile kaplanması sağlanır. Çok yüksek prekürsör kısmi basıncı ise, katalizör yüzeyinde aşırı doygunluk nedeniyle MLG'nin doğrudan çekirdeklenmesine yol açacaktır. Düşük prekürsör kısmi basıncı, bulk katalizörün karbon ile etkili bir şekilde difüze olmasına neden olur, bu da soğutma hızına bağlı olarak karbon atomlarının yüzeye çıkmasına ve MLG oluşumuna sebep olur (Reina *et al.* 2009). Bir diğer önemli parametre olan soğutma hızı, bulk katalizörde difüze olmuş karbon miktarına bağlı olacaktır. Yavaş soğutma, katalizöre difüze olmuş karbon atomlarının yüzeye çıkarak MLG oluşumuna neden olur. Bununla birlikte, hızlı soğutma ise karbonun yüzeye çıkmasını baskılayarak SLG üzerine ilave tabakaların oluşmasını sınırlayacaktır (Reina *et al.* 2008; Cabrero-Vilatela *et al.* 2016). Kaliteli film yapısını etkileyen ve grafen domainlerinin oluşmasını sınırlandıran bir diğer parametre ise büyütme süresidir. Çok kısa büyütme süresi, CH<sub>4</sub> gazının dekompozisyonu için yeterli kimyasal enerji sağlanamamasından dolayı grafen domainlerin yeteri kadar büyümesini engelleyecektir. Bunun sonucunda SLG oluşsa bile tüm yüzeyi kaplayamayacaktır. Ayrıca çok fazla CH<sub>4</sub> gazına maruz bırakılması (uzun süreli büyütme) durumunda dekompozisyon sonucu ortamda fazlaca bulunan atomik hidrojen ve H<sub>2</sub> molekülleri karbon atomlarının aşındırılmasına neden olabilir. Bununla birlikte tane sınırları (grain boundary) gibi kusurlara yerleşen hidrojen, SLG ile metal arasında ilave tabaka oluşumuna neden olabilir. Çünkü büyüme reaksiyonlarında atomik hidrojen CH<sub>x</sub> depozisyonunda veya C'nun aşındırılmasında aktif rol oynayabilmektedir. Ayrıca diğer önemli bir rolü ise C'nin sp<sup>3</sup> hibritleşmesini sp<sup>2</sup>'ye dönüştürmektir (Regmi *et al.* 2012; Muñoz and Gómez-Aleixandre 2013; Cabrero-Vilatela *et al.* 2016). Bu parametreler içerisinde, H<sub>2</sub> gaz akış oranı, toplam basınç, tavlama süresi, büyütme sıcaklığı ve soğutma hızı sabit tutulmuş ve büyütme süresi değiştirilerek 5 farklı deney yapılmıştır. Büyütme süresi 20, 30, 45, 60 ve 100 dk. olarak belirlenmiş olup soğutma süresi 60 dk. ve CH<sub>4</sub> gaz akış oranı 10 sccm olmuştur. Büyütme süresi 20, 30, 45, 60 ve 100 dk. olan numuneler sırasıyla GB20, GB30, GB45, GB60 ve GB100 olarak kısaltılmıştır.

#### 4.1.1. Grafen Raman Analizi

Raman spektroskopisi, grafitik malzemelerin yapısal ve elektronik özelliklerini araştırmak için kullanılır ve grafenin niteleyici analizi için en iyi tekniklerden biridir. Ayrıca bu spektroskopi tekniği, grafen tabakalarının kristalleşme kalitesi hakkında bilgi veren önemli bir araçtır. Grafen ince filmlerin Raman spektrumlarında üç temel bant bulunmaktadır. Belirli dalga sayısına karşılık gelen bu bantlar sırasıyla; yaklaşık 1560, 1360 ve 2700  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısına karşılık gelen G, D ve 2D'dir. Bantların pozisyonu, şiddeti ve oranı, grafenin kalitesi ve tabaka sayısı hakkında da bilgi verir (Gupta *et al.* 2006; Yoon *et al.* 2009; Lee *et al.* 2017). G bandı,  $\text{sp}^2$  hibritleşmesi yapan karbon atomlarının düzlem içi titreşimini gösterir ve yüksek yönelime sahip pirolitik grafitin teğetsel gerilme ( $E_{2g}$ ) moduna karşılık gelir. Ayrıca bu bant, gerilim etkilerine karşı oldukça hassastır ve grafen tabaka sayısını gösteren önemli bir parametredir ve tabaka sayısı arttıkça pozisyonu daha düşük frekanslara doğru kaymaktadır (Kim *et al.* 2014). D bandı,  $\text{sp}^2$  hibritleşmesi yapan karbon atomlarındaki kusurlardan kaynaklanmaktadır ve örgü distorsiyonlarının sonucunda oluşmaktadır. 2D bandı ise, ikinci sıra Raman saçılma süreci sonucu oluşmaktadır ve aromatik karbon halkalarının düzlem dışı titreşim modunu temsil etmektedir (Eklund *et al.* 1995; Li *et al.* 1997; Wang *et al.* 2008). Grafen ve grafitte ait Raman spektrumları karşılaştırıldığında, her ikisinde kendine özgü farklı şiddetlere sahip D, G ve 2D piklerine sahip olduğu anlaşılmaktadır. Ayrıca, grafen kalitesi 2D ve G piklerinin şiddetlerinin oranı ( $I_{2D}/I_G$ ) Raman spektrumundan hesaplanarak değerlendirilebilir.  $I_{2D}/I_G$  oranının yüksek olması ve D pikinin şiddetinin ise az olması, iyi kalitede grafenin sentezlendiğini göstermektedir (Lee *et al.* 2017; Yoon *et al.* 2009). Raman spektrumunda  $I_{2D}/I_G$  oranı yaklaşık 2 veya daha büyükse tek tabaka, bu oran 2 ile 1 arasında ise iki tabaka ve 1'den küçükse çok tabaka grafeni göstermektedir. Ayrıca D ve G bantları filmde oluşan kusurların bir sonucudur ve bantların şiddetlerinin ( $I_D/I_G$ ) oranları bir diğer önemli parametredir. Filmde oluşan kusurları artması ile birlikte  $I_D/I_G$  oranı artacaktır (Ferrari 2007; Malard *et al.* 2009). Literatürde tek tabaka grafen için 2D pikinin yarı yükseklikteki maksimum genişliği (FWHM) yaklaşık 35  $\text{cm}^{-1}$ 'den daha az, üç tabaka için ise yaklaşık 65

$\text{cm}^{-1}$ 'den daha fazla olması gerektiği kabul görmüştür (Terasawa and Saiki 2012; Fang *et al.* 2016).

CVD parametrelerinden biri olan büyütme süresi ile yapılan bakır folyo üzerine grafen numunelere ait ham veriler program yardımıyla *baseline correction* yapılmıştır ve bu verilerin fit edilmiş haliyle çizilmiş Raman spektrumları bu bölümde verilmiştir. Tabaka sayısının tespit edilebilmesi için D, G ve 2D bantlarının pozisyonu,  $I_{2D}/I_G$ ,  $I_D/I_G$  oranları ve 2D piklerinin FWHM'si hesaplanmıştır. Atatürk Üniversitesi Doğu Anadolu İleri Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi (DAYTAM) bünyesinde bulunan 532 nm dalgaboylu lazer kaynağı olan Raman spektrometresi kullanılarak incelenmiştir. Yüzeyde bulunan karbon yapıların incelenmesi 1000 ile 3000  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısı aralığında yapılmıştır. Farklı büyütme süresi ile elde edilen grafen ince filmlere ait Raman spektrumu Şekil 4.1'de verilmiştir.



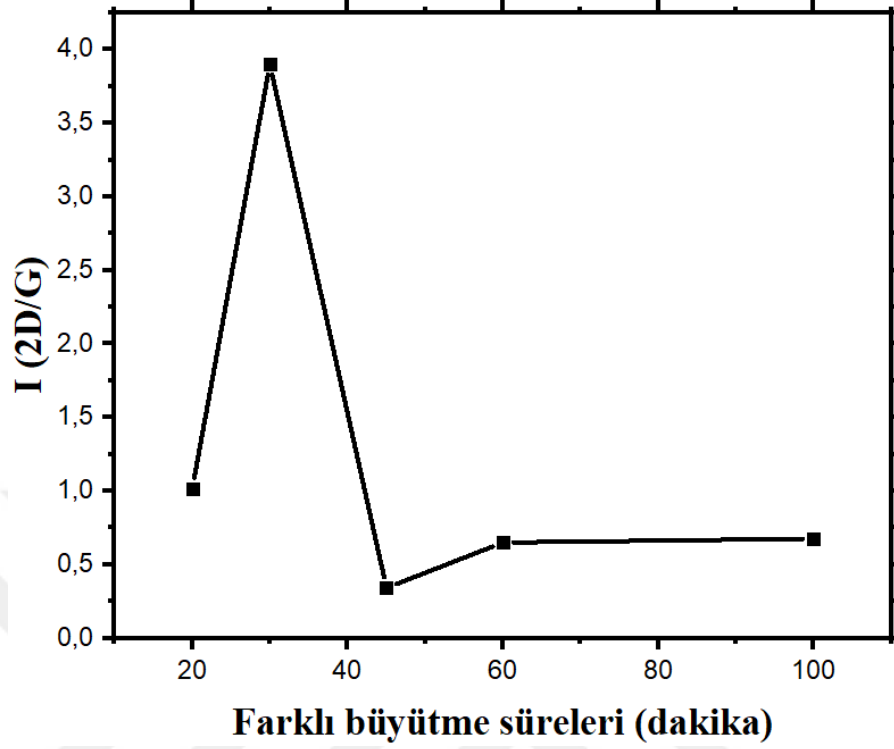
Şekil 4.1. 20, 30, 45, 60 ve 100 dakika büyütme süresince elde edilen grafen ince filmlere ait Raman spektrumu

Farklı büyütme süresinde elde edilen GB20, GB30, GB45, GB60 ve GB100 numunelerine ait Raman spektrumundan alınmış ve hesaplanmış parametreler Çizelge 4.1’de verilmiştir.

**Çizelge 4.1.** Farklı büyütme süresinde elde edilen grafenlerin Raman parametreleri

<i>Numune adı</i>	<i>D pik pozisyonu (cm<sup>-1</sup>)</i>	<i>G pik pozisyonu (cm<sup>-1</sup>)</i>	<i>2D pik pozisyonu (cm<sup>-1</sup>)</i>	<i>D FWHM (cm<sup>-1</sup>)</i>	<i>G FWHM (cm<sup>-1</sup>)</i>	<i>2D FWHM (cm<sup>-1</sup>)</i>	<i>I<sub>2D</sub>/I<sub>G</sub> Oranı</i>	<i>I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> Oranı</i>
GB20	1346	1581	2693	34.59	25.95	49.32	1.017	0.126
GB30	1340	1582	2689	25.78	17.36	30.35	3.90	0.670
GB45	1348	1581	2691	69.61	25.22	57.57	0.342	0.539
GB60	1347	1580	2696	27.34	23.55	53.70	0.650	0.362
GB100	1353	1592	2719	73.77	20.97	68.87	0.676	0.676

Şekil 4.2’de numunelerin I(2D/G) oranları verilmektedir. Bu oranlara göre 5 farklı büyütme süresinde SLG, iki tabaka grafen (BLG) ve MLG elde edilmiştir. BLG olduğu tespit edilen GB20 numunesinin I<sub>2D</sub>/I<sub>G</sub> değeri ~1,017 iken 2D pikinin FWHM’si 49,32 cm<sup>-1</sup>’dir. GB30 numunesinin I<sub>2D</sub>/I<sub>G</sub> değeri ~3,90 ve 2D pikinin FWHM’si ~30,55 cm<sup>-1</sup> olup literatürde SLG olması gereken değerleri ile uyum içerisindedir. Diğer numuneler ise MLG olduğu parametrelerin karşılaştırılması sonucu açıkça görülmektedir. MLG’nin 2D pik pozisyonu, 2689 cm<sup>-1</sup>’den 2719 cm<sup>-1</sup> dalga sayısına kaymaktadır. Ayrıca 2D pikinin FWHM değeri ise artarak 68,87 cm<sup>-1</sup> olmuştur ve pikin genişlediği, simetrisini kaybettiği görülmektedir. Bununla birlikte tabaka sayısı arttıkça G piki şiddeti artmış, bunun sonucu I<sub>2D</sub>/I<sub>G</sub> değeri azalmıştır. G pikinin genişliği azalmış olup keskinliği artmıştır.

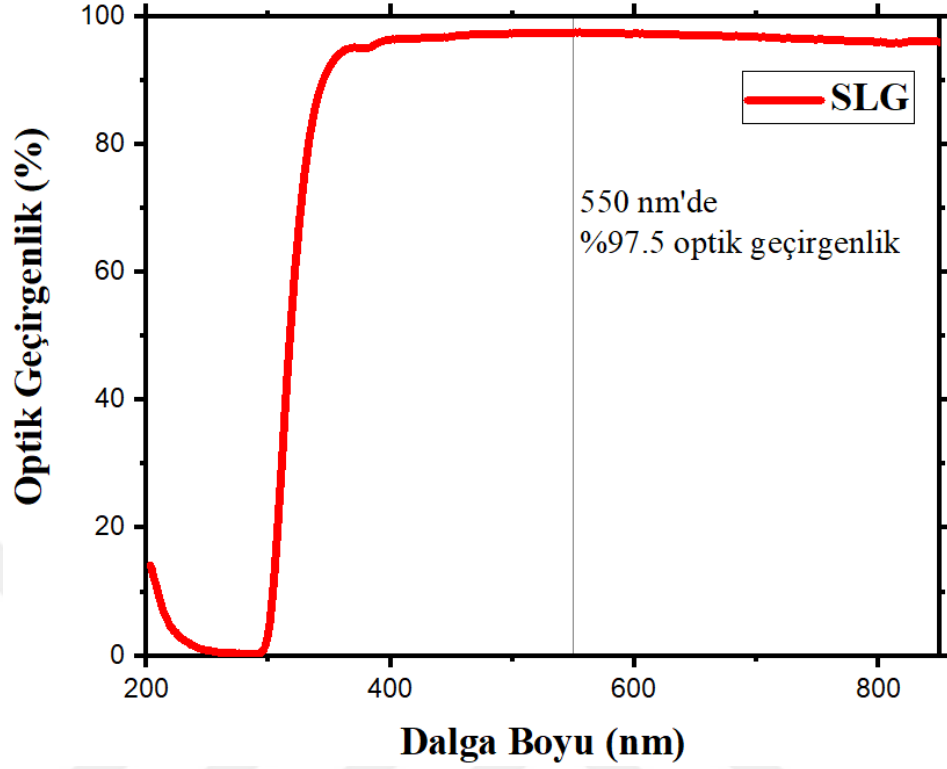


**Şekil 4.2.** Farklı büyütme sürelerinin I (2D/G) oranına göre değişim grafiği

Bu çalışma kapsamında farklı büyütme süresi ile yapılan deneylerde CVD yöntemi ile SLG üretimi için gerekli optimum şartlar belirlenmiş ve optimum şartlar altında güneş pil uygulamaları için kullanılacak SLG'ler büyütülmüştür. Bakır folyo üzerinden FTO cam alt-taşlar üzerine ıslak kimyasal transfer yöntemi ile aktarılmıştır.

#### 4.1.2. Grafenin UV-Vis Analizi

Optimum şartlarda hazırlanan ve transferi başarılı bir şekilde yapılan SLG'nin grafen tabaka sayısının teyit edilmesi ve optik özelliklerin incelenmesi amacıyla 200 ila 1200 nm dalga boyu arasında optik geçirgenlik ve soğurma ölçümleri DAYTAM bünyesinde bulunan UV-Vis spektroskopi (Shimadzu UV-3600 Plus) cihazıyla alınmıştır. Şekil 4.3'te SLG'e ait UV-Vis spektrumu verilmiştir.



**Şekil 4.3.** CVD ile elde edilen SLG ait UV-Vis spektrumu

Raman analizleri ile SLG olduğu düşünülen grafenin tabaka sayısı teyit edilmiştir. Grafenin 550 nm'de optik geçirgenliği %97,5 olup literatürdeki değerler ile uyum içinde olduğu görülmüştür.

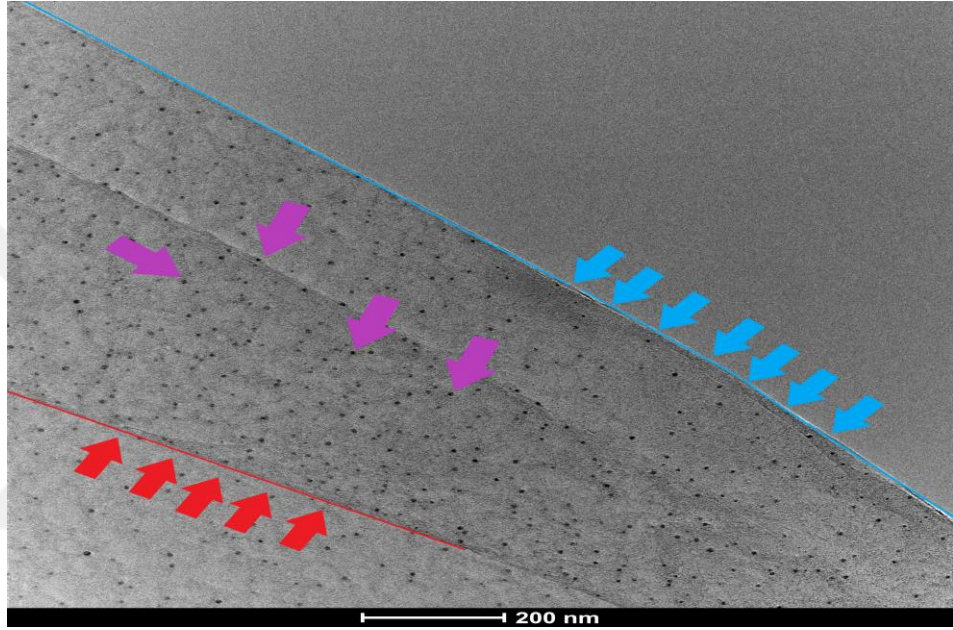
#### 4.1.3. Grafenin TEM Analizi

Bu tez çalışmasında, bakır folyo üzerine CVD yöntemi ile elde edilen SLG ince film TEM alt-taş (bakır grid) üzerine aktarılmıştır. Bu numunenin Bayburt Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı'nda (BUMER) bulunan TEM (FEI TALOS F200S TEM 200 kV) görüntüleme cihazı ile düşük ve yüksek çözünürlükte görüntüler ve SAED (*Selected Area Electron Diffraction*) örneği alınmıştır.

Şekil 4.4'de elde edilen grafenin TEM alt-taş üzerindeki 200 nm ölçekte görüntüsü verilmiştir. TEM görüntüsü transferin başarılı bir şekilde gerçekleştirildiği açıkça

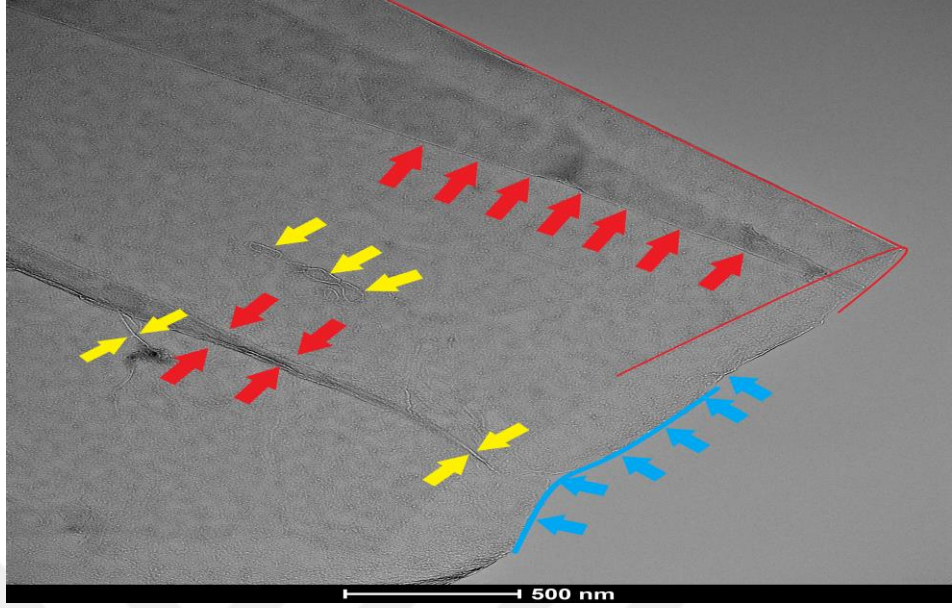


görülmektedir. Mavi çizgi ve mavi oklar ile gösterilen bölge grafenin tek tabakadan oluştuğunu göstermektedir. Bununla birlikte bakır folyodan grafenin transferi aşamasında ıslak kimyasal işlemlerden kaynaklanan katlanmış bölgeler (kırmızı çizgi ve oklar) görülmektedir. Mor oklarla gösterilmeye çalışılan siyah noktalar ise birkaç tabaka grafen (FLG) parçacıklarıdır (Panthani *et al.* 2012).



**Şekil 4.4.** CVD ile elde edilen SLG ait 200 nm ölçekte TEM görüntüsü

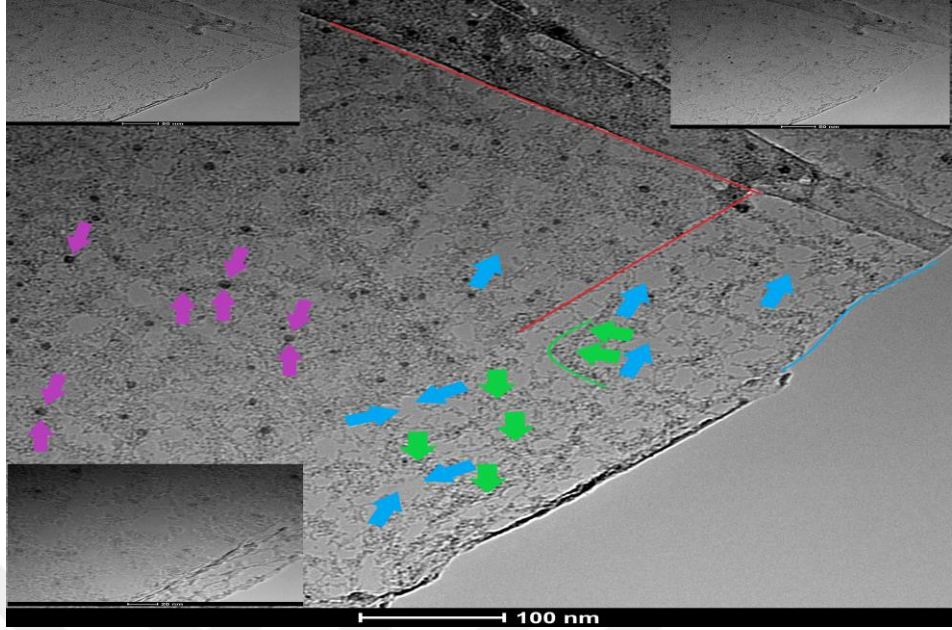
Grafenin tek tabakadan oluştuğunu desteklemek amacıyla 500 nm ölçekte TEM görüntüsü alınmıştır (Şekil 4.5).



**Şekil 4.5.** CVD ile elde edilen SLG ait 500 nm ölçekte TEM görüntüsü

Şekil 4.5’de grafen tek tabaka çizgisi (Tu *et al.* 2014) açıkça görülmektedir (mavi çizgi ve oklar). Ayrıca tek tabakanın katlandığı kısım kırmızı çizgi ve oklarla gösterilmiştir. Bununla birlikte morfolojik yapıda oluşan buruşuklar, kırışıklıklar ve boşluklar sarı oklarla gösterilmeye çalışılmıştır.

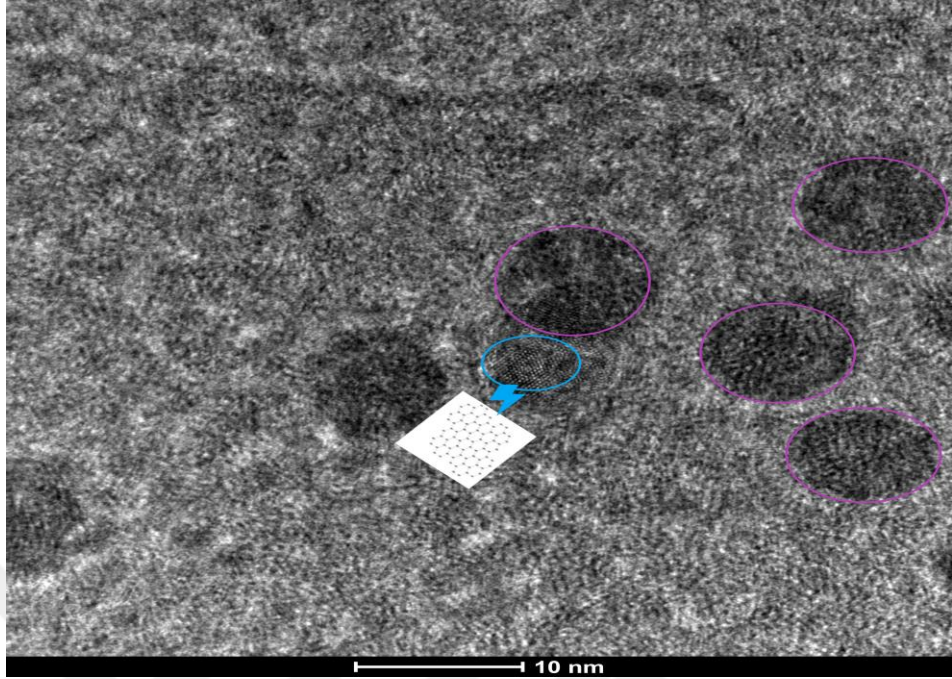
Şekil 4.6’da transfer işleminde oluşabilecek organik kalıntıların tespit edilebilmesi için 100 nm ölçekte TEM görüntüsü verilmiştir.



**Şekil 4.6.** CVD ile elde edilen SLG ait 100 nm ölçekte TEM görüntüsü (İçerisinde aynı bölgenin 50 nm ve 20 nm TEM görüntüsü bulunmaktadır)

Yeşil oklarla gösterilen bölgelerde PMMA gibi polimerik ve organik kalıntılar bulunduğu görülmektedir (Kalita 2015). Bununla birlikte mor renkle gösterilmeye çalışılan siyah noktaların SLG’de birkaç tabaka grafen (FLG) parçacıklar (Panthani *et al.* 2012) olduğu tespit edilmiştir.

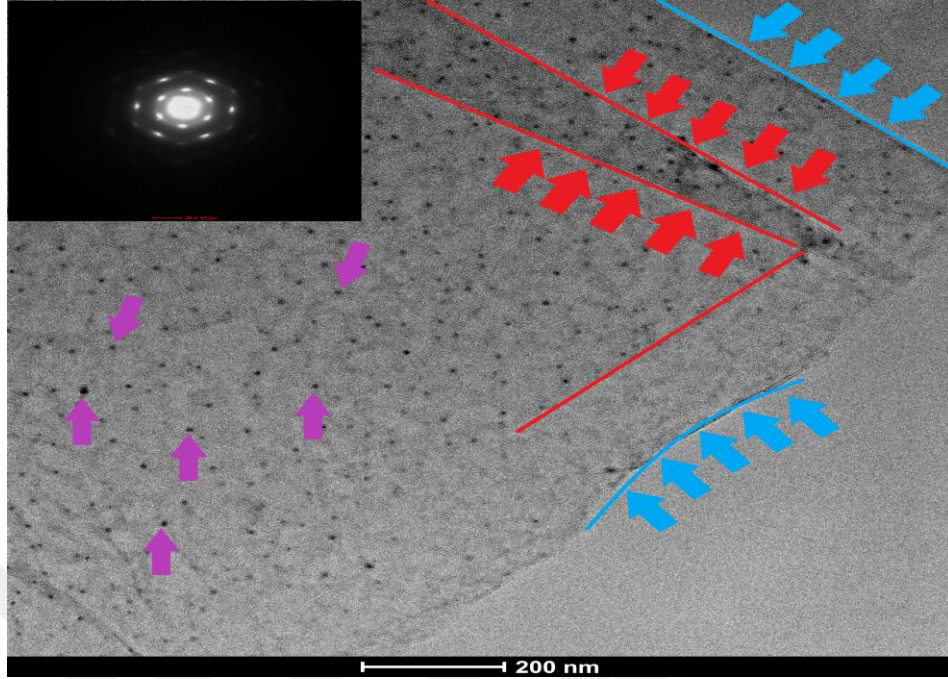
Şekil 4.7’de 10 nm ölçekte alınan TEM görüntüsünde FLG parçacıkları (morla işaretli bölgeler) birlikte grafene ait hegzagonal (bal peteği) kristal yapısı açıkça görülmektedir.



**Şekil 4.7.** CVD ile elde edilen SLG ait 10 nm ölçekte TEM görüntüsü

Şekil 4.8’de SLG ait 200 nm ölçekte TEM görüntüsünde grafenin tek tabakası mavi çizgi ile ve tek tabakanın katlandığı kısım kırmızı çizgi ile gösterilmiştir. Ayrıca Şekil 4.8’in içerisinde verilen SAED örneği grafenin hekzagonal yapısı (Singh *et al.* 2014) net bir şekilde ortaya konmaktadır.





**Şekil 4.8.** CVD ile elde edilen SLG ait 200 nm ölçekte TEM görüntüsü ve içerisinde SAED örneği

Sonuç olarak bu bölümde verilen farklı ölçekteki TEM görüntüleri ve SAED örneği, yapının SLG olduğunu bununla birlikte FLG parçacıklarının bulunduğunu ve yapıda tek tabakanın katlandığını, transfer işleminden PMMA kalıntılarının kaldığını ve grafenin hekzagonal yapısını net bir şekilde ortaya koymuştur.

#### 4.2. Plazma Polimerizasyon Yöntemi ile Üretilen Polimerlerin FT-IR Analizi

Elde edilen grafen/polimer nanokompozitlerin kimyasal yapısının monomer ile karşılaştırılması amacıyla FT-IR spektrumları  $400 \text{ cm}^{-1}$  ile  $4000 \text{ cm}^{-1}$  dalga sayısı aralığında taranarak elde edilmiştir. FT-IR spektrumları grafen üzerine polimerik ince filmle kaplanarak hazırlanan nanokompozitlerle aynı plazma polimerizasyon parametrelerinde potasyum bromür (KBr) pelletler üzerinden alınmıştır. Kalınlığı 0,5 cm ve çapı 2 cm olan pelletler, KBr tozunun pres makinesinde 10 ton basınca maruz bırakılması ile elde edilmiştir. KBr alt-taş, elektromanyetik spektrumun kızılötesi

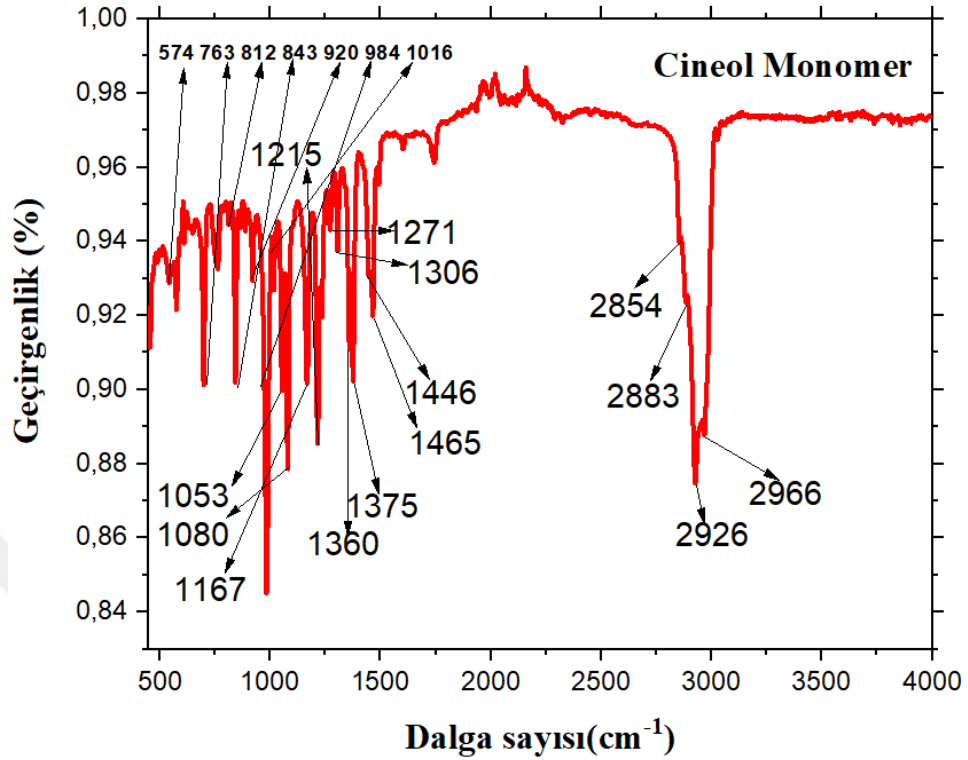
bölgesini absorplayamadığı için polimerik filmler için daha güvenilir sonuçlar vermektedir.

Cineol monomeri ile farklı RF gücünde ve farklı sürelerde plazma polimerizasyon tekniği sayesinde kaplanan ince filmlerin FT-IR spektrumları bu bölümde verilmiştir. Ayrıca bu çalışma kapsamında elde edilen ince filmlerin plazma polimerizasyon parametreleri Çizelge 4.2’de verilmiştir.

**Çizelge 4.2.** 1,8-cineol monomeri ile elde edilen ince filmlerin plazma polimerizasyon parametreleri

<i>Numune Adı</i>	<i>RF Gücü (Watt)</i>	<i>Kaplama Süresi (dk.)</i>
PPCin50W15D	50	15
PPCin30W10D	30	10
PPCin30W5D	30	5
PPCin20W5D	20	5
PPCin20W2D	20	2

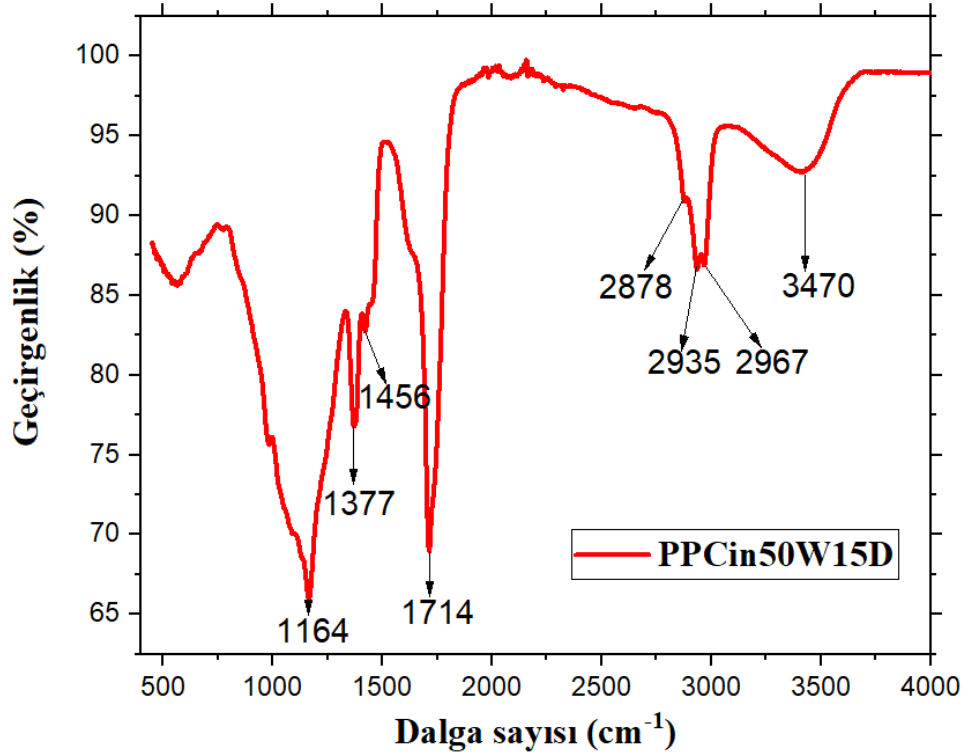
Şekil 4.9’da kullanılan monomere ait FT-IR spektrumu verilmiştir.



Şekil 4.9. Cineol monomerine ait FT-IR spektrumu

Cineol monomerinin spektrumu incelendiğinde metil ( $2966 \text{ cm}^{-1}$  ve  $2883 \text{ cm}^{-1}$ ) ve metilen ( $2926 \text{ cm}^{-1}$  ve  $2883 \text{ cm}^{-1}$ ) grupların gerilmesinden kaynaklanan pikler görülmektedir. Bu çok sayıda C-H piki, alifatik yapıya işaret etmektedir. Bunlardan  $2966 \text{ cm}^{-1}$  ve  $2926 \text{ cm}^{-1}$ 'deki absorpsiyon pikleri C-H asimetric gerilmesini,  $2883 \text{ cm}^{-1}$  ve  $2854 \text{ cm}^{-1}$ 'de tespit edilen pikler ise C-H simetric gerilmesini göstermektedir. Ayrıca  $1465 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1446 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1375 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1080 \text{ cm}^{-1}$  ve  $1053 \text{ cm}^{-1}$ 'deki absorpsiyon pikleri C-H gruplarının eğilmesine karşılık gelmektedir. Bu piklerden  $1375 \text{ cm}^{-1}$  dalga sayısındaki pik C-H simetric eğilmesine işaret etmektedir. Cineol monomerinin spektrumunda  $1360 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1306 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1271 \text{ cm}^{-1}$  ve  $1215 \text{ cm}^{-1}$  dalga sayısında görülen pikler C-C gerilmesinden kaynaklanmaktadır. Buna ilaveten C-O gerilmesini ( $1167 \text{ cm}^{-1}$ ) gösteren bir pik de bulunmaktadır. Parmak izi bölgesinde C-H deformasyonuna karşılık gelen çok güçlü veya çok zayıf birçok pik ( $1016 \text{ cm}^{-1}$ ,  $984 \text{ cm}^{-1}$ ,  $920 \text{ cm}^{-1}$ ,  $843 \text{ cm}^{-1}$ ,  $812 \text{ cm}^{-1}$ ,  $763 \text{ cm}^{-1}$  ve  $574 \text{ cm}^{-1}$ ) bulunmaktadır (Easton *et al.* 2009).

Şekil 4.10'da ise PPCin50W15D numunesine ait FT-IR spektrumu verilmiştir.



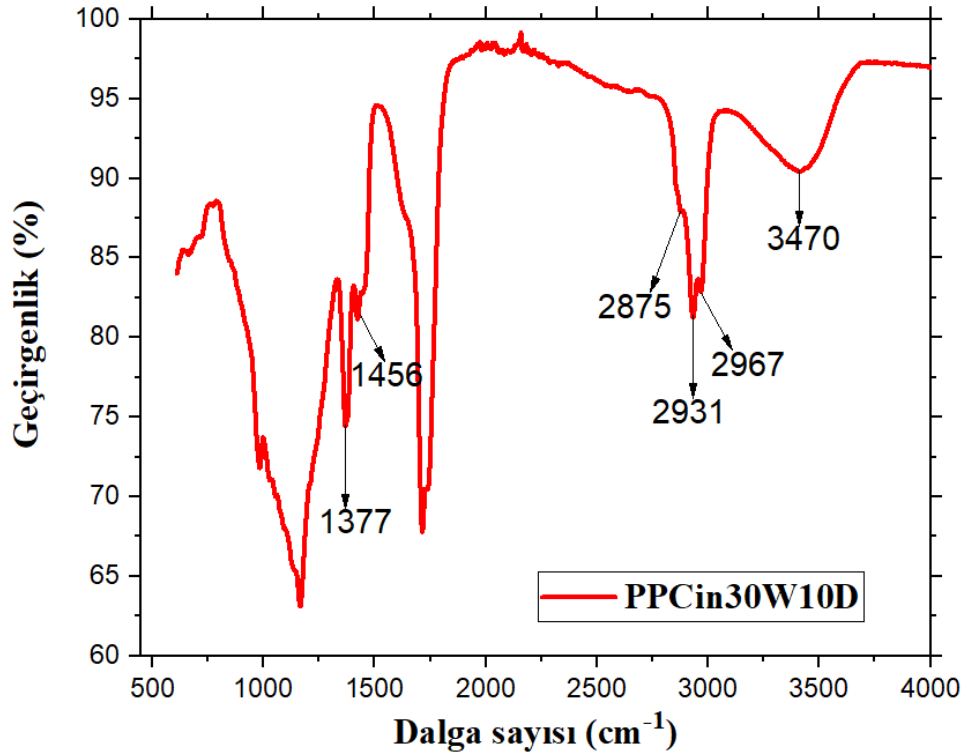
Şekil 4.10. PPCin50W15D numunesine ait FT-IR spektrumu

Monomerde bulunmayan ancak plazma polimerizasyon yöntemi ile büyütülen polimerik ince filmin kimyasal yapısında yaklaşık  $3470\text{ cm}^{-1}$  dalga sayısında O-H gerilmesinden kaynaklanan geniş bir pik bulunmaktadır. Monomerde çok güçlü pikler şeklinde bulunan metil ve metilen gruplarının gerilmesi polimerik ince filmin spektrumunda şiddetleri azalsa da açık bir şekilde görülmektedir. Bunlardan  $2967\text{ cm}^{-1}$  ve  $2935\text{ cm}^{-1}$  dalgasayısında çok güçlü iki pik C-H asimetric gerilmesini,  $2878\text{ cm}^{-1}$  dalga sayısında bulunan orta şiddetteki pik ise C-H simetric gerilmesini göstermektedir (Bayram 2018-a). Yaklaşık  $1714\text{ cm}^{-1}$  dalga sayısında C=O gerilmesinden kaynaklanan çok güçlü pikin monomerde görülmemesine rağmen polimerde O-H gerilmesiyle birlikte görülmesinin nedeni, monomerdeki bir eter grubunun keton grubu gibi oksijen içeren yapılara dönüşebilmesinden kaynaklanmaktadır. Plazma yardımıyla eter grup içerisinde bulunan oksijen ve karbon arasındaki tek veya çift bağlar kopabilir ve daha sonra oksijen tek karbon gruplarıyla çift bağ yaparak keton gruplarının oluşmasına neden olmuş olabilir.



Ayrıca  $1456\text{ cm}^{-1}$  dalga sayısında C-H asimetrik gerilmesini,  $1377\text{ cm}^{-1}$  dalga sayısında ise C-H simetrik gerilmesine işaret eden iki pik monomerde olduğu gibi ince filmde de görülmektedir. Bununla birlikte spektrumda C-O gerilmesine atfedilen pik görülmektedir (Easton *et al.* 2009). Parmak izi bölgesindeki bantların şiddetleri azalmasına rağmen fonksiyonel grupların varlığı tespit edilmiştir.

Şekil 4.11’de verilen PPCin30W10D numunesine ait FT-IR spektrumunda O-H gerilmesini gösteren geniş pik bulunmaktadır. Genellikle organik bileşiklerde ve hidrokarbonlarda C-H bağı titreşimleri görülmektedir.

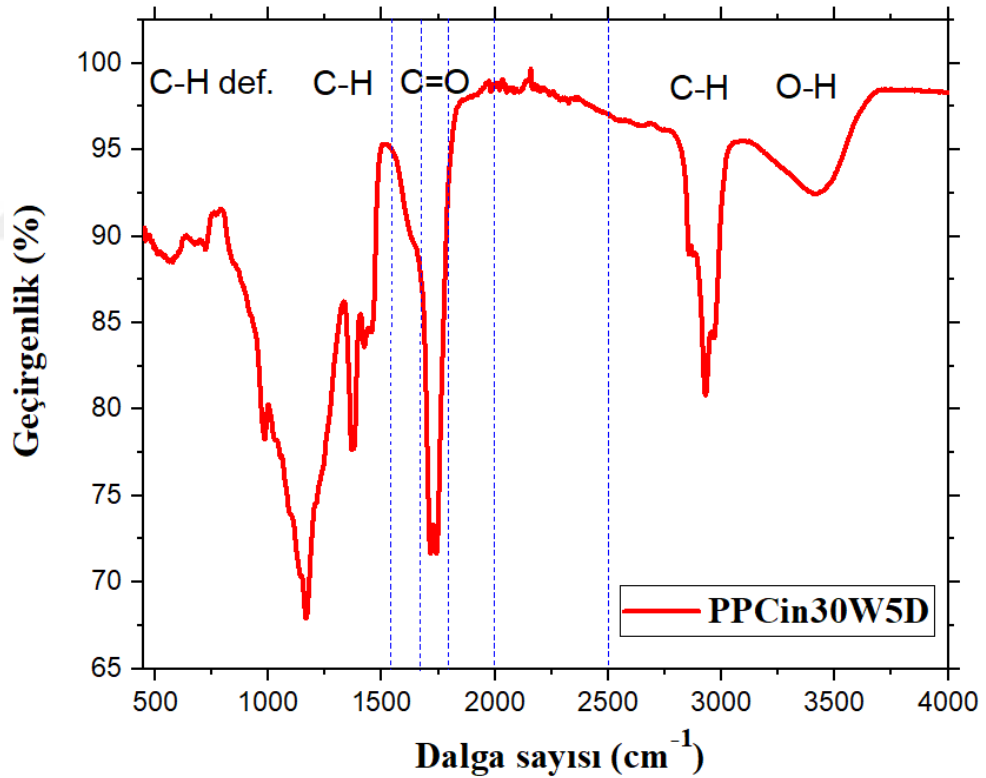


**Şekil 4.11.** PPCin30W10D numunesine ait FT-IR spektrumu

Doymuş alifatik yapılar için karakteristik C-H bağı gerilme titreşimleri  $2800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$  arasında, C-H bağı eğilme titreşimleri ise  $1300\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$  arasında meydana gelmektedir. Bu numune ait spektrumda metil ( $2967\text{ cm}^{-1}$  ve  $2875\text{ cm}^{-1}$ ) ve metilen ( $2931\text{ cm}^{-1}$ ) grupların gerilmesi açık bir şekilde görülmektedir (Coates 2000). Ayrıca,

1456  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısına karşılık C-H bağı asimetrik eğilmesi ve 1376  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısına karşılık C-H bağı simetrik eğilmesi polimerik ince filmde monomerin moleküler yapısının korunduğunu teyit etmektedir. Bununla birlikte 500-1000  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısı arasında C-H bağ deformasyonunu gösteren çok zayıf birkaç absorpsiyon piki (982  $\text{cm}^{-1}$ , 929  $\text{cm}^{-1}$ , 864  $\text{cm}^{-1}$ , 789  $\text{cm}^{-1}$ , 769  $\text{cm}^{-1}$  ve 570  $\text{cm}^{-1}$ ) görülmektedir (Bayram and Simsek 2018).

Şekil 4.12’de PPCin30W5D numunesine ait FT-IR spektrumunda yaklaşık 3450  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısında tüm numunelerde olduğu gibi, O-H gerilmesine ait geniş pik görülmektedir.

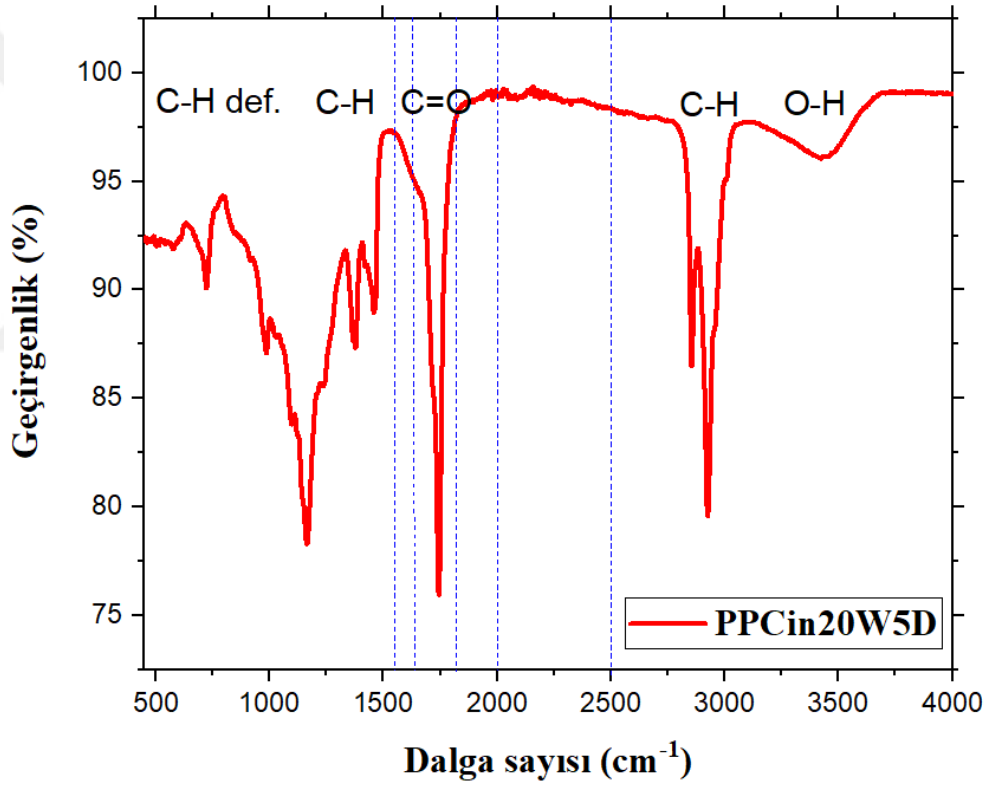


**Şekil 4.12.** PPCin30W5D numunesine ait FT-IR spektrumu

2968  $\text{cm}^{-1}$  ve 2930  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısında bulunan kuvvetli iki pik ile 2872  $\text{cm}^{-1}$  ve 2855  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısındaki zayıf iki pik C-H gerilmesine karşılık gelmekte olup monomerin moleküler yapısında bulunan fonksiyel grupların varlığını devam ettirdiğini

göstermektedir. Ayrıca 1000-1500  $\text{cm}^{-1}$  aralığında bulunan üç pik C-H eğilmesine işaret etmektedir. Yine parmak izi bölgesinde bulunan zayıf pikler C-H deformasyonunu göstermektedir. Bununla birlikte C=O bağı ve O-H bağının ikisinde bulunması plazma işleminden dolayı keton gibi yapılarının oluşmasına neden olduğu düşünülmektedir (Easton *et al.* 2009).

Plazma polimerizasyon yöntemi ile 20 RF gücü ve 5 dk. süre ile yapılan polimerik ince filme ait FT-IR spektrumu Şekil 4.13’de verilmiştir.

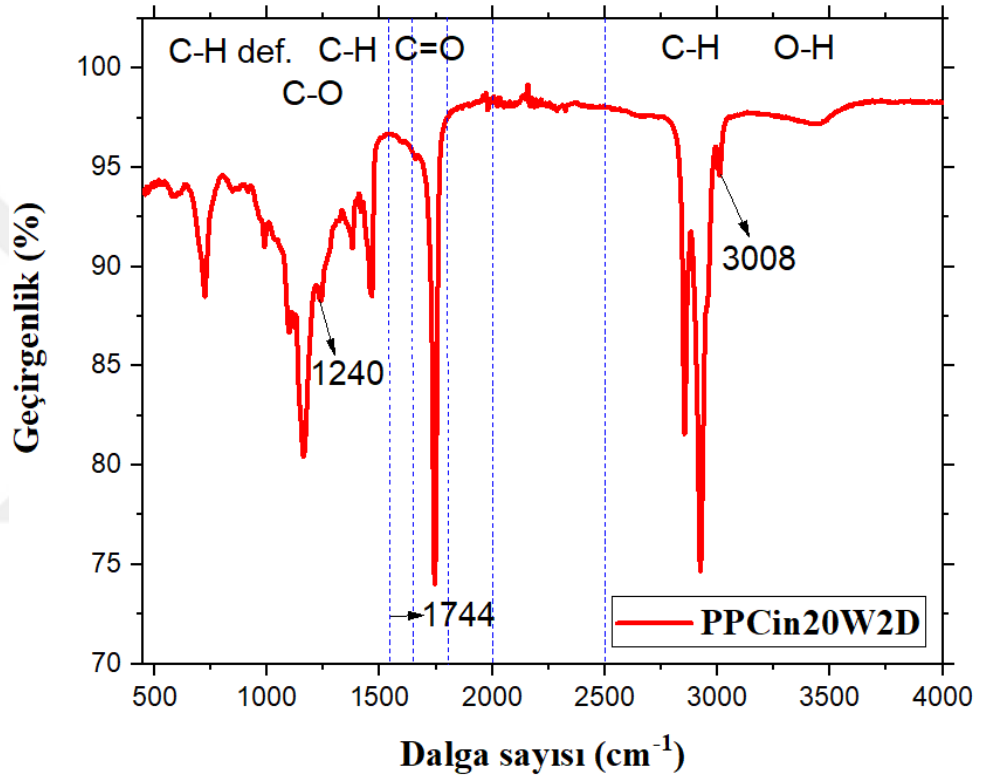


Şekil 4.13. PPCin20W5D numunesine ait FT-IR spektrumu

Diğer ince filmlerden farklı olarak metil gruplara ait absorpsiyon pikleri kaybolmakla birlikte metilen C-H asimetric ve simetric gerilmeye ait kuvvetli iki pik tespit edilmiştir (2925  $\text{cm}^{-1}$  ve 2854  $\text{cm}^{-1}$ ). Ayrıca C=O gerilme titreşim frekansı 1714  $\text{cm}^{-1}$ 'den 1750  $\text{cm}^{-1}$ 'ye kayması, RF gücünün azalmasıyla karbonla oksijen arasında tek veya çift bağı

kopmasını sağlayacak enerjinin yeterli olmadığını ve monomerdeki ester yapının korunduğunu göstermektedir.

Şekil 4.14'te verilen PPCin20W2D numunesine ait spektrumda 3000-3100  $\text{cm}^{-1}$  aralığında bulunan pik C-H bağının gerilmesini göstermektedir.



Şekil 4.14. PPCin20W2D numunesine ait FT-IR spektrumu

Ayrıca PPCin20W5D numunesine benzer şekilde 1240  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısında C-O gerilmesine ait absorpsiyon piki bulunmaktadır. Bununla birlikte, C=O bağının frekansının 1714  $\text{cm}^{-1}$ 'den 1744  $\text{cm}^{-1}$ 'ye kayması plazma işleminin RF gücünün karbon ile oksijen arasındaki tek veya çift bağı koparamadığını ve monomerdeki ester yapının korunduğunu teyit etmektedir.

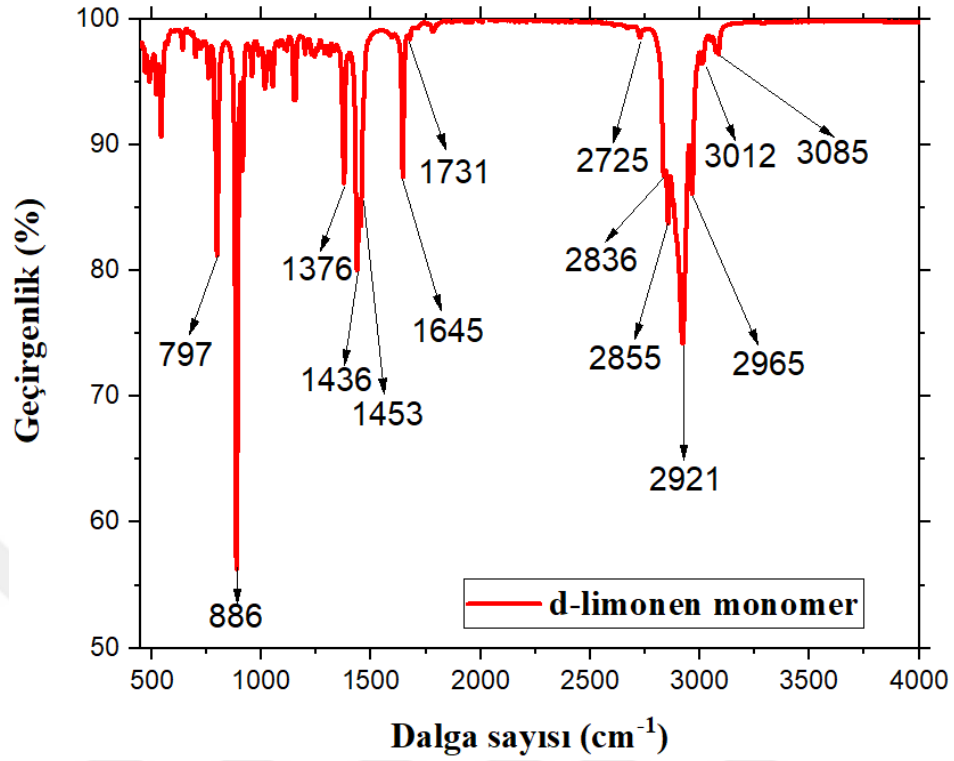
Sonuç olarak tüm numuneler için, her ne kadar parmak izi bölgesinde pik şiddetleri azalsa da, fonksiyonel grupların bulunduğunu ve özellikle metilen grupların çok fazla plazma işleminden etkilenmediği söylenebilir.

Bu çalışma kapsamında, plazma polimerizasyon yöntemi ile d-limonen monomeri farklı RF gücü ve kaplama süresi uygulanarak polimerik ince filmler oluşturulmuştur. Elde edilen 5 farklı ince filmin deney parametreleri Çizelge 4.3'te verilmiştir.

**Çizelge 4.3.** D-limonen monomeri ile elde edilen ince filmlerin plazma polimerizasyon parametreleri

<i>Numune Adı</i>	<i>RF Gücü (Watt)</i>	<i>Kaplama Süresi (dk.)</i>
PLim25W15D	25	15
PLim50W10D	50	10
PLim50W15D	50	15
PLim75W15D	75	15
PLim100W15D	75	15

Plazma polimerler doğal olarak amorf yapıya sahiptirler ve geleneksel yöntemlerle elde edilen polimerlerle karşılaştırıldığında farklı bir kimyasal kompozisyon ve kimyasal bağlanma göstermektedirler. Bu yüzden kimyasal kompozisyonu incelemek amacıyla hem sıvı haldeki monomerin ve farklı polimerizasyon parametrelere sahip polimerlerin FT-IR spektrumları alınmıştır. Şekil 4.15'de d-limonen monomerine ait spektrum verilmiştir.



Şekil 4.15. d-limonene monomerine ait FT-IR spektrumu

Spektrumda 2921, 2921, 2855 ve 2836  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısında bulunan bantlar doymuş C-H bağlarının asimetric ve simetric gerilmelerine atfedilebilir. 3000  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısının üzerinde bulunan zayıf pikler (3085  $\text{cm}^{-1}$  ve 3012  $\text{cm}^{-1}$ ) =C-H ve =CH<sub>2</sub> bağlarının doymamış C-H gerilmelerine işaret etmektedir. Yaklaşık 2725  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısında oluşan zayıf pik aldehit fonksiyonel gruplarının C-H gerilme titreşimine, yine daha düşük dalga sayısında oluşan (1731  $\text{cm}^{-1}$ ) pik ise C=O titreşimlerine karşılık gelmektedir. Ayrıca 1645  $\text{cm}^{-1}$ 'de bulunan pik ise C=C gerilmesinden kaynaklanmaktadır. C-H bağlarının asimetric ve simetric eğilme titreşimlerine karşılık gelen 1453  $\text{cm}^{-1}$ , 1436  $\text{cm}^{-1}$  ve 1376  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısındaki pikler açık bir şekilde spektrumda görülmektedir (Alancherry *et al.* 2018). 1300 ve 900  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısı arasında çok sayıda zayıf pikler =C-H eğilme, C-H titreşimi veya C-H düzlem dışı eğilme titreşimlerinden kaynaklanıyor olabilir (Zapata *et al.* 2009). Daha düşük dalga sayısında bulunan iki önemli pik (886  $\text{cm}^{-1}$  ve 797  $\text{cm}^{-1}$ ) C-H düzlem dışı eğilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır (Schulz *et al.* 2002). D-limonene monomerinden elde edilen bant karşılıkları ve titreşimsel modları ( $\nu_s$ ; simetric gerilme,  $\nu_a$ ; asimetric

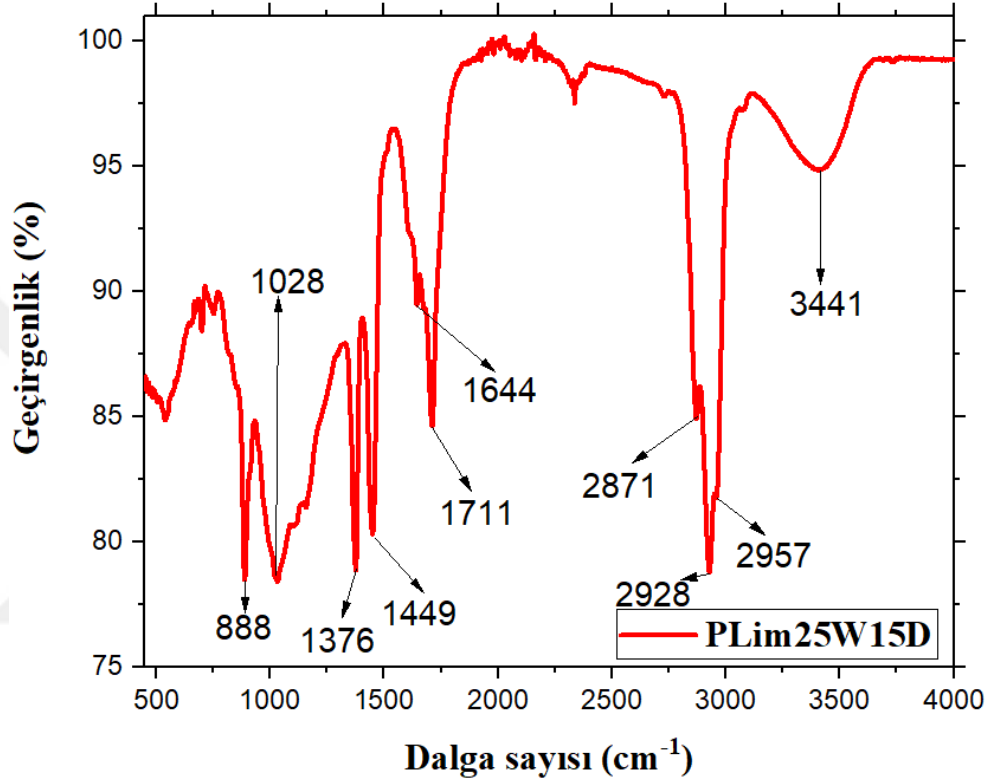
gerilme,  $\nu$ ; gerilme,  $\delta_s$ ; simetrik eğilme,  $\delta_a$ ; asimetrik eğilme,  $\omega$ ; düzlem dışı eğilme) Çizelge 4.4’de verilmiştir (Coates 2000; Alancherry *et al.* 2018).

**Çizelge 4.4.** D-limonen monomerlerine ait titreşimsel bant tanımları

<i>Grup frekansı (cm<sup>-1</sup>)</i>	<i>Şiddet</i>	<i>Bant tanımı</i>
3085 ve 3012	Zayıf	$\nu(\text{C-H})$ doymamış
2965 ve 2921	Güçlü	$\nu_a(\text{C-H})$
2855 ve 2836	Güçlü	$\nu_s(\text{C-H})$
2725 ve 1731	Zayıf	$\nu(\text{C-H})$ ve aldehit grubu
		$\nu(\text{C=O})$
1645	Orta	$\nu(\text{C=C})$
1453 ve 1436	Orta ve güçlü	$\delta_a(\text{C-H})$
1376	Orta	$\delta_s(\text{C-H})$
1300-900	Zayıf	$\delta(\text{C-H})$ veya $\omega(\text{C-H})$
886 ve 797	Güçlü ve orta	$\omega(\text{C-H})$

Plazma oluşturulduktan sonra, reaktif moleküller daha küçük moleküler türlere (iyonlar, serbest radikaller ve uyarılmış türler) ayrışır ve plazmanın sağladığı enerji sayesinde elektronlar elastik olmayan çarpışmalarıyla fotonlar meydana gelir. Genellikle, elektronların çarpışması iyonlardan çok daha fazla serbest radikallerin oluşmasına neden olur. Bu radikaller, diğer serbest radikallerle ve nötral türlerle bağ yapmak için reaktif bölgeler oluştururlar. Elektronik çarpışmaların yanı sıra, plazmadan sağlanan dalga boyu 100–200 nm olan vakum altında ultraviyole ışınımı H- bağları ile C-C bağlarının kopmasına, çift bağ oluşumuna, radikal oluşumuna ve oksidasyona neden olacaktır (Friedrich 2011). Bununla birlikte, serbest radikallerin ve nötral türlerin polimer büyümesine katkıda bulunduğu düşünülürken, iyonlar yüksek enerjili bombardıman sayesinde serbest radikallere adsorbe edici bölgeler sağlarlar (Michelmore *et al.* 2013).

PLim25W15D numunesine ait FT-IR spektrumu (Şekil. 4.16) incelendiğinde plazma işleminden sonra titreşimsel piklerin sayısında kayda değer sayıda azalma olduğu görülmektedir.



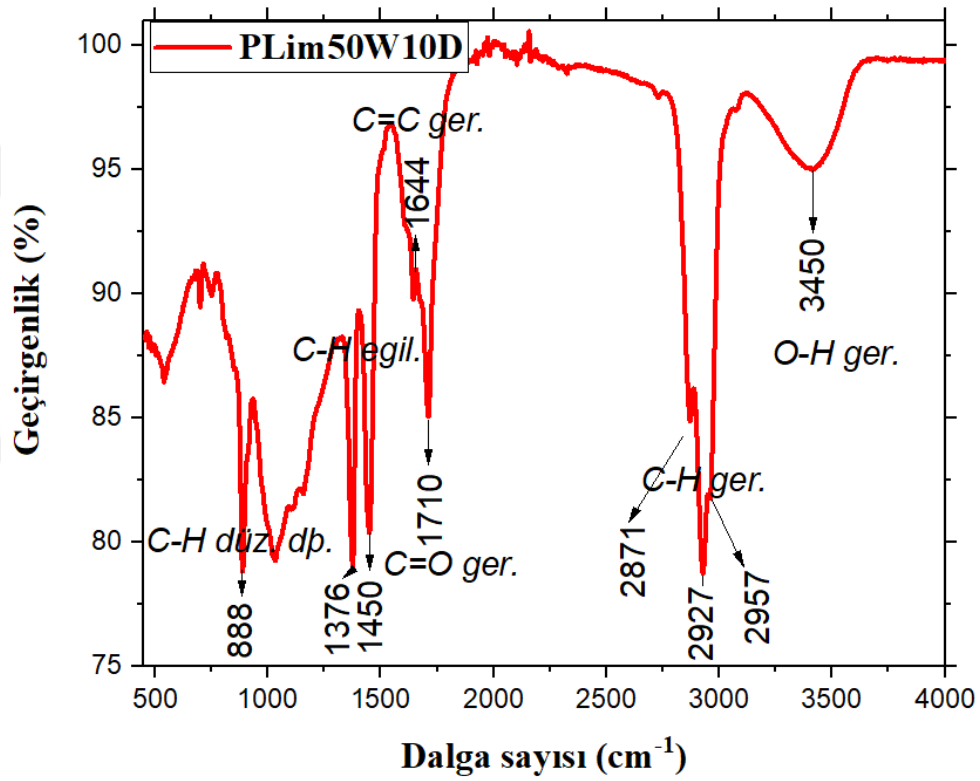
Şekil 4.16. PLim25W15D numunesine ait FT-IR spektrumu

Bununla birlikte monomerin moleküler yapısından farklı olarak yeni piklerin oluştuğu görülmektedir. 3441 cm<sup>-1</sup>'de çok zayıf ve geniş pik O-H gerilmesini göstermektedir. Ayrıca 2800-3000 cm<sup>-1</sup> dalga sayısı aralığında monomerde görülen metil ve metilen grupların C-H gerilme titreşimlerine karşılık gelen dördü pik, polimerde üçlü olarak görülmektedir. Ancak bu piklerin güçlü olmamasına rağmen görülmesi kimyasal yapının korunduğunu göstermektedir. Orta şiddette 1711 cm<sup>-1</sup>'de bulunan ve monomerde görülmeyen pik, karbosilik C=O gerilmesine karşılık gelmektedir (Alancherry *et al.* 2018). C-H asimetrik eğilme titreşimlerini gösteren iki pikten birinin neredeyse kaybolduğu diğerinin ise orta şiddette ve C-H simetrik eğilmeye karşılık gelen pikin ise şiddetinin azalmakla birlikte devam ettiği görülmektedir. Yine parmak



izi bölgesinde yapının karakteristik titreşimi olan C-H düzlem dışı eğilmeleri zayıflamakla birlikte varlığını sürdürdüğü açıkça görülmektedir (Bayram 2019-a).

Plazma polimerizasyon yöntemi ile 50 W RF gücü ve 10 dk. kaplama süresince yapılan PLim50W10D numunesinin Şekil 4.17’de verilen spektrumunda yaklaşık  $3450\text{ cm}^{-1}$  dalga sayısında bulunan zayıf ve geniş pik O-H gerilmesine karşılık gelmektedir.

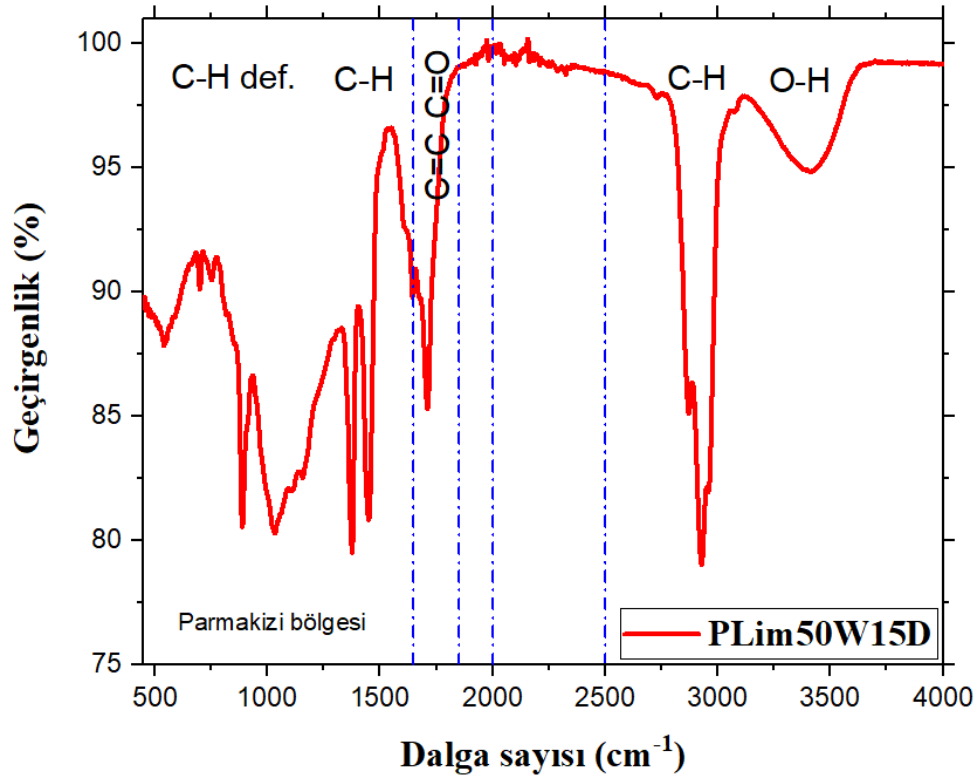


Şekil 4.17. PLim50W10D numunesine ait FT-IR spektrumu

Ayrıca  $2957\text{ cm}^{-1}$  ve  $2927\text{ cm}^{-1}$  dalga sayısında bulunan güçlü pikler metil ( $-\text{CH}_3$ ) grupların C-H asimetric gerilme titreşimlerini,  $2871\text{ cm}^{-1}$ 'de bulunan pik ise C-H simetric gerilmesi göstermektedir. Ayrıca metil grupların C-H asimetric ve simetric eğilme titreşimleri sırasıyla  $1450\text{ cm}^{-1}$  ve  $1376\text{ cm}^{-1}$  dalga sayısında görülmektedir. Bu polimerik ince filmin FT-IR analizinde  $1710\text{ cm}^{-1}$ 'deki orta şiddete sahip pik C=O gerilmesine ve  $1644\text{ cm}^{-1}$ 'deki zayıf pik ise karbon-karbon çift bağının gerilmesine karşılık gelmektedir. D-limonen organik bileşiğinin karakteristik özelliğinden biri olan

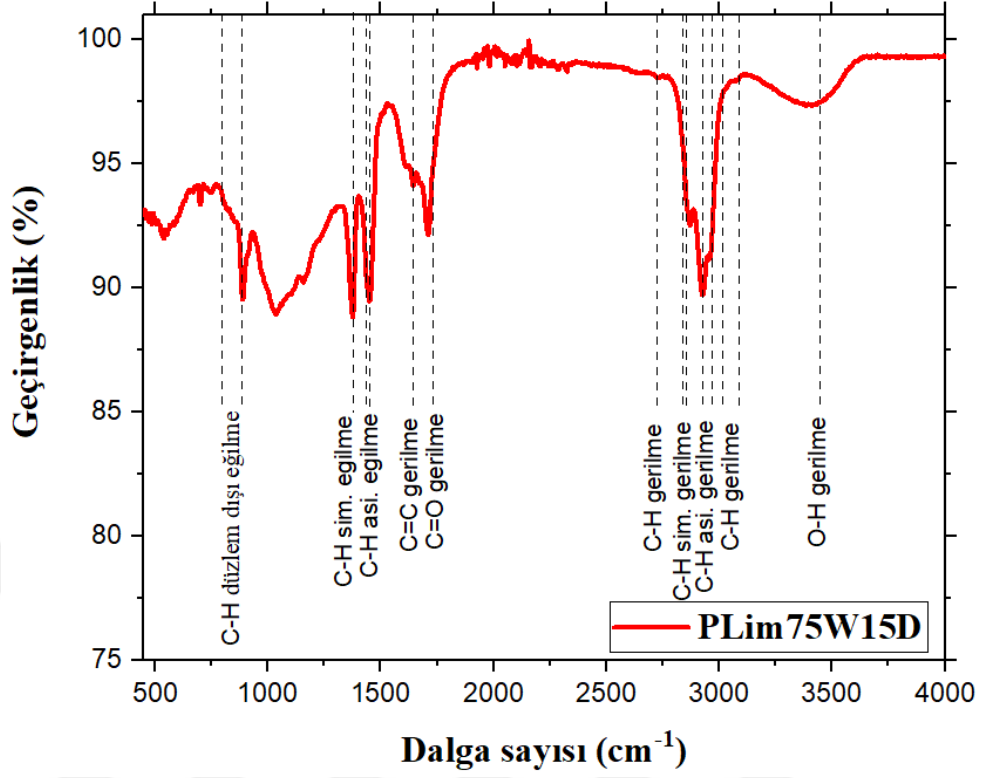
C-H düzlem dışı eğilme titreşimleri de (örn.  $888\text{ cm}^{-1}$ ) görülmektedir (Gerchman *et al.* 2019).

PLim50W15D numunesinin Şekil 4.18’de verilen spektrumu, farklı parametrelerde elde edilen diğer iki numuneninkinden çok fazla farklılık göstermemektedir. Monomere ait karakteristikleri göstererek moleküler yapı varlığını devam ettirmekte olduğu anlaşılmaktadır.



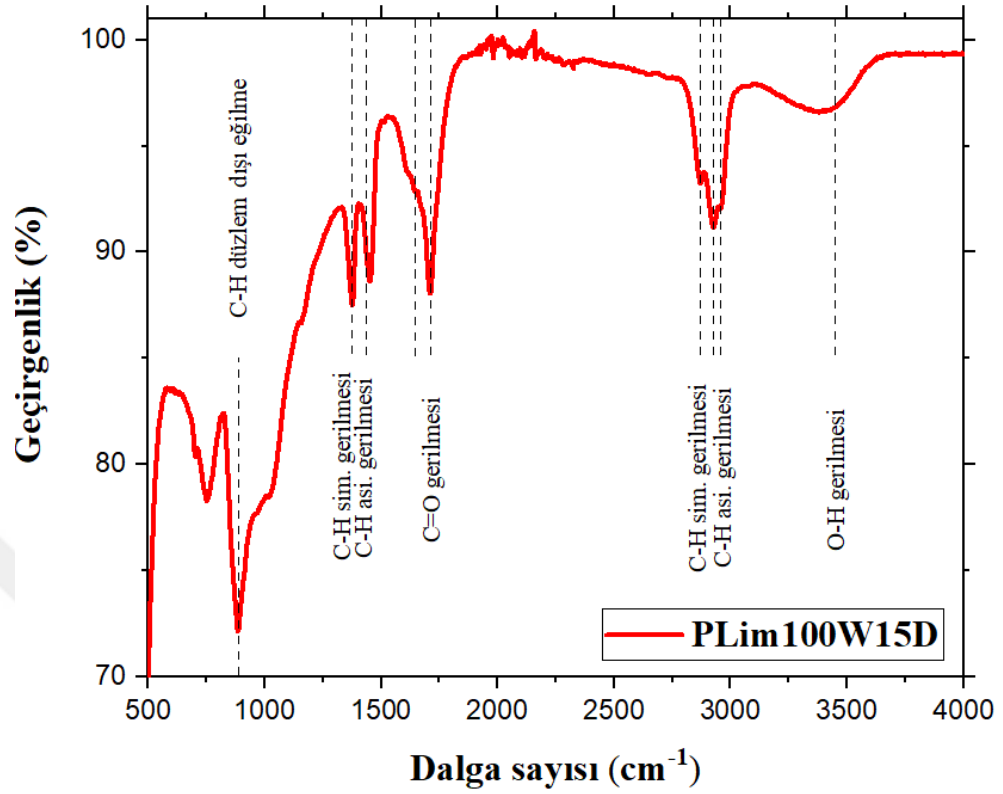
**Şekil 4.18.** PLim50W15D numunesine ait FT-IR spektrumu

Şekil 4.19’da PLim75W15D numunesine ait spektrum incelendiğinde RF gücü artıçça moleküllerin daha fazla parçalandığı ve monomerin kimyasal yapısının korunma ihtimalinin azaldığı görülmektedir. Mevcut piklerin keskinliğinin ve şiddetinin azalması bunu kanıtlamaktadır.



**Şekil 4.19.** PLim75W15D numunesine ait FT-IR spektrumu

Şekil 4.20’de verilen 100 W RF gücü ile yapılan polimerik ince filmin spektrumu da bu gerçeği teyit etmektedir. Bu ince filmin moleküler yapısı daha fazla parçalanmış ve titreşimsel pikler neredeyse kaybolmakta veya belirginliğini kaybetmektedir.



Şekil 4.20. PLim100W15D numunesine ait FT-IR spektrumu

Ancak yüksek RF gücünde hazırlanan her iki numunede d-limonen monomerinin başlıca titreşimsel modlarını göstermektedir ve tüm polimerik ince filmlerde bulunan bu modlar ( $\nu_s$ ; simetrik gerilme,  $\nu_a$ ; asimetrik gerilme,  $\nu$ ; gerilme,  $\delta_s$ ; simetrik eğilme,  $\delta_a$ ; asimetrik eğilme,  $\omega$ ; düzlem dışı eğilme) Çizelge 4.5’de verilmiştir.

Çizelge 4.5. D-limonen polimerik ince filmlerin titreşimsel bant tanımları

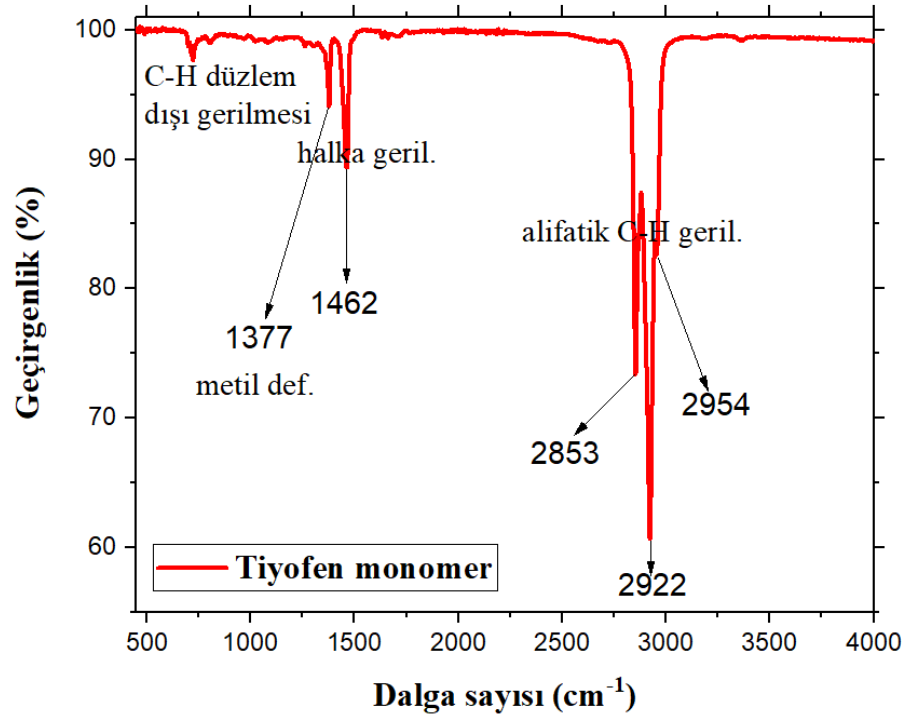
Grup frekansı (cm <sup>-1</sup> )	Şiddet	Bant tanımı
~3450	Zayıf ve geniş	$\nu(\text{O-H})$
~2957 ve ~2927	Güçlü	$\nu_a(\text{C-H})$
~2870	Orta	$\nu_s(\text{C-H})$
~1710	Orta	$\nu(\text{C=O})$
~1450 ve ~1375	Zayıf	$\delta_a(\text{C-H})$ ve $\delta_s(\text{C-H})$
~886	Orta	$\omega(\text{C-H})$

Tez çalışması kapsamında tek tabaka grafen, literatürde iletken polimerlerden biri olarak kabul edilen tiyofen monomeri ile farklı RF gücünde ve farklı sürelerde plazma polimerizasyon sisteminde kaplanarak BDGP'lerinde karşıt elektrot olarak kullanılmıştır. Tiyofen monomeri ve bu monomerden elde edilen ince filmlerin plazma polimerizasyon parametreleri Çizelge 4.6'da verilmiştir.

**Çizelge 4.6.** Tiyofen monomeri ile elde edilen ince filmlerin plazma polimerizasyon parametreleri

<i>Numune Adı</i>	<i>RF Gücü (Watt)</i>	<i>Kaplama Süresi</i>
PTh100W30S	100	30 sn.
PTh100W2D	100	2 dk.
PTh100W5D	100	5 dk.
PTh50W5D	50	5 dk.
PTh25W2D	25	5 dk.

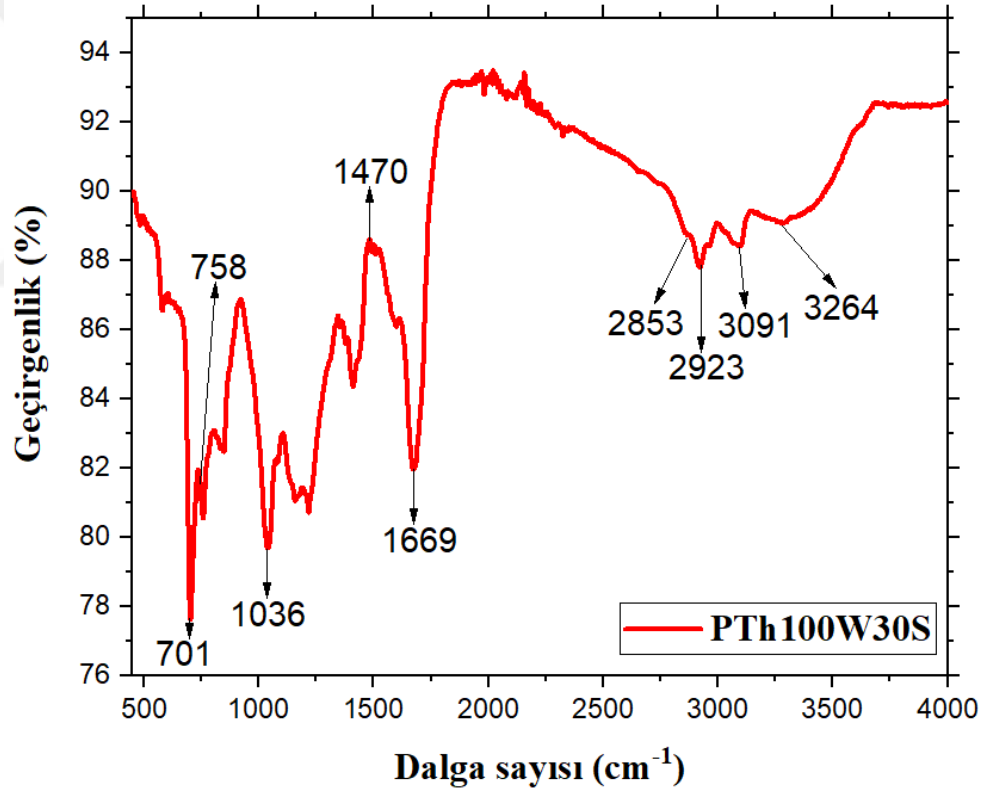
Şekil 4.21'de sıvı tiyofen monomerine ait FT-IR spektrumu yer almaktadır.



**Şekil 4.21.** Tiyofen monomerine ait FT-IR spektrumu

2954  $\text{cm}^{-1}$ , 2922  $\text{cm}^{-1}$  ve 2853  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısında görülen pikler alifatik bağların  $\text{CH}_3$  asimetrik,  $\text{CH}_2$  asimetrik ve  $\text{CH}_3$  simetrik gerilmeleri ile ilgilidir. 1380-1580  $\text{cm}^{-1}$  arası sıralı absorpsiyon pikleri ise aromatik bağların  $\text{C}=\text{C}$  düzlem içi gerilmelerine işaret etmektedir. Tiyofen yapının diğer bir karakteristik bantları ise 730-700 arası halkanın  $\text{C}-\text{H}$  düzlem dışı deformasyonunu göstermektedir (Wang *et al.* 1995; Satulu *et al.* 2010).

Şekil. 4.22'de PTh100W30S numunesine ait FT-IR spektrumunda 2923  $\text{cm}^{-1}$  ve 2853  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısında bulunan pikler  $\text{C}-\text{H}$  gerilme titreşimlerine aittir (Bayram 2019-b).



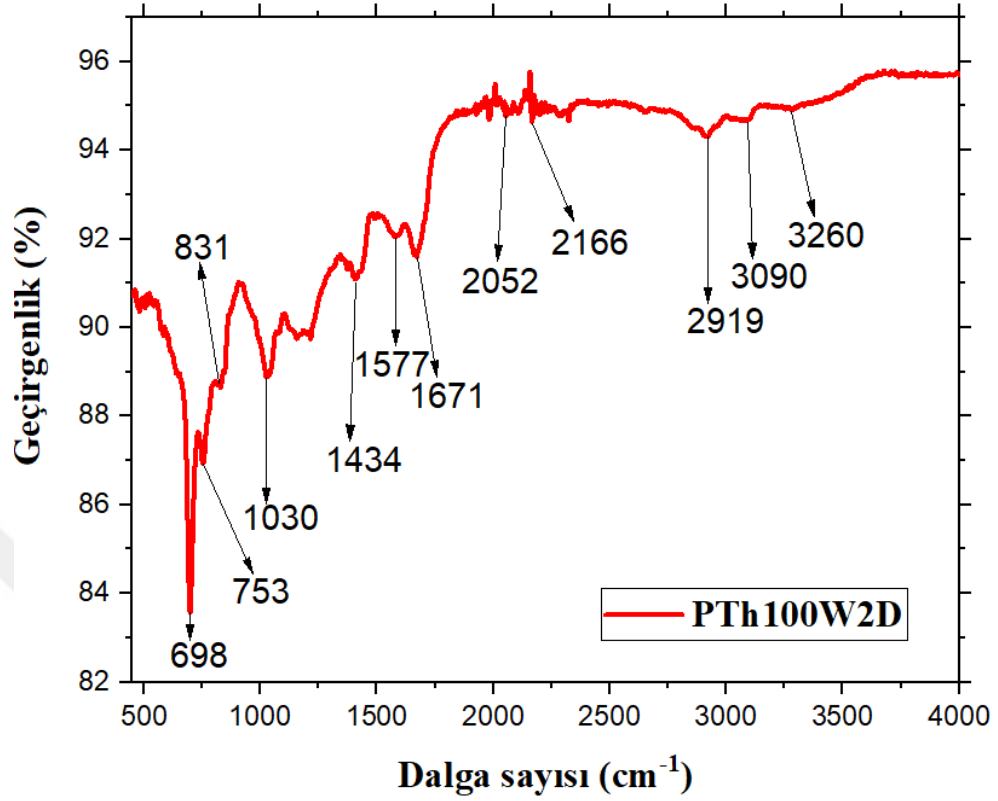
Şekil 4.22. PTh100W30S numunesine ait FT-IR spektrumu

Monomerin spektrumuna göre pikler keskin olmamakla birlikte tamamen kaybolmamış ve monomerinkiyle iyi bir uyum içerisindedir (Bayram 2018-b). Ayrıca 2923  $\text{cm}^{-1}$  ve 2364  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pikler sadece plazma işlemi sonucu parçalanmalardan kaynaklanan ince filmlerin spektrumunda da gözlenmektedir. 3091  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pik ise tüm geleneksel

polimerizasyon yöntemi ile elde edilen ince filmlerin FT-IR spektrumunda da görülen aromatik yapının karakteristiğidir (Vassallo *et al.* 2007; Gök *et al.* 2007). Monomere ait FT-IR sepktrumunda da bulunan yaklaşık  $1680\text{ cm}^{-1}$  ve  $1470\text{ cm}^{-1}$  dalga sayısında görülen pikler sırasıyla tiyofen halkasında C=C simetrik ve C=C asimetric titreşimlere karşılık gelmektedir ve polimerik ince filmde görülmektedir (Karim *et al.* 2007-a).

Tiyofen halkanın C-H düzlem içi titreşimlere karşılık gelen  $1036\text{ cm}^{-1}$  dalga sayısındaki pik tüm ince filmlerde görülmektedir. Ayrıca, politiyofen için  $780\text{ cm}^{-1}$  dalga sayısındaki karakteristik pik, C-S gerilmesinden kaynaklanmakta olup (Kamat *et al.* 2011), hem monomerde hem de polimer ince filmde tespit edilmiştir. Politiyofende C-S-C halka deformasyonunu temsil eden yaklaşık  $680\text{ cm}^{-1}$  dalga sayısındaki pik (Gök *et al.* 2007) PTh100W30S numunesi için kimyasal yapının korunduğunu göstermektedir.

Tiyofen monomeri kullanılarak 100 RF gücü ve 2 dk. kaplama süresince plazma polimerizasyon yöntemi ile elde edilen PTh100W2D numunesine ait FT-IR spektrumu (Şekil 4.23) incelendiğinde,  $3260\text{ cm}^{-1}$  dalga sayısında bulunan zayıf pik terminal asetilenik yapıyı (C=C-H) ifade etmektedir (Groenewoud *et al.* 2003).



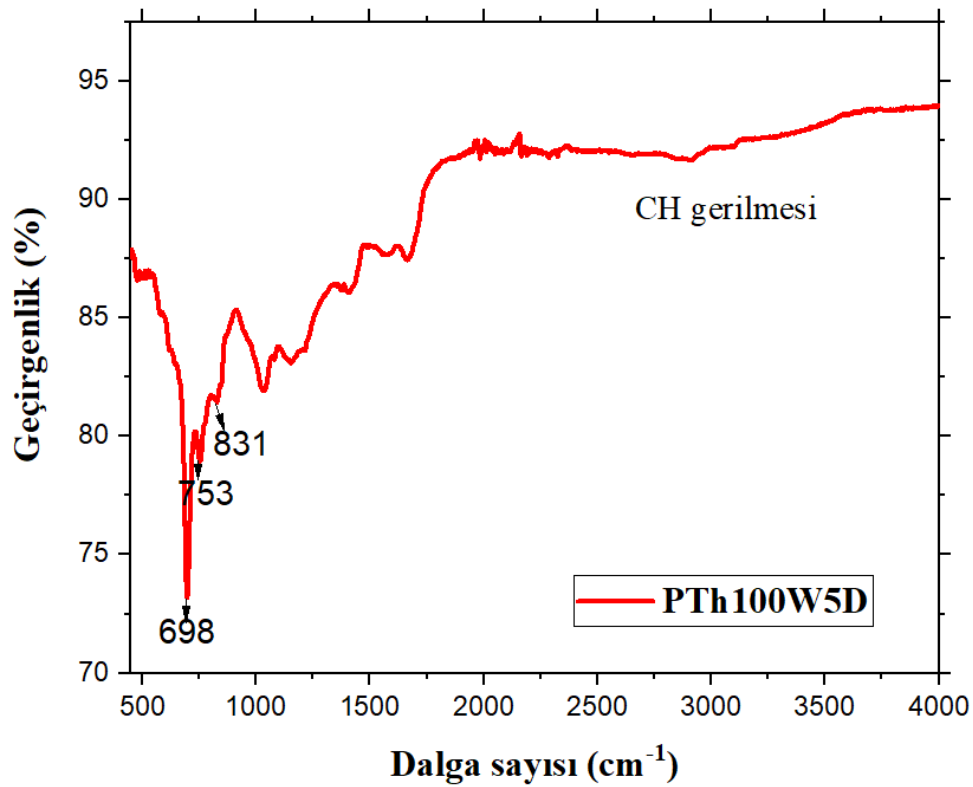
Şekil 4.23. PTh100W2D numunesine ait FT-IR spektrumu

3090 cm<sup>-1</sup>'de görülen pik C=C-H aromatik yapıyı (Groenewoud *et al.* 2000), 2919 cm<sup>-1</sup>'deki pik ise alifatik CH<sub>3</sub> (metilen) ve CH<sub>2</sub> (metil) grupların C-H gerilme titreşimlerini göstermektedir (Borrelli *et al.* 2014). 2166 ve 2052 cm<sup>-1</sup>'de görülen iki pik ise plazma polimerizasyon ile elde edilen polimerik ince filmlerde görülür ve X=Y=Z olup, X,Y ve Z ise C,S,O veya N elementlerini göstermektedir (Silverstein and Visoly-Fisher 2002). Ayrıca bu filmin moleküler yapısında C=C gerilme titreşimlerini gösteren 1671 ve 1577 cm<sup>-1</sup> dalga sayısında iki absorpsiyon piki yer almaktadır (Karim *et al.* 2007-b). 1434 cm<sup>-1</sup> dalga sayısındaki absorpsiyon piki tiyofen halkasının karbon-karbon çift bağının simetrik gerilmesine aittir (Tahmasebi *et al.* 2013). 1000-1060 cm<sup>-1</sup> dalga sayısı aralığındaki absorpsiyon bandları ise tiyofenin C-H düzlem içi deformasyon titreşimlerini göstermektedir (Groenewoud *et al.* 2000). Bununla birlikte tiyofenin karakteristik özelliğinden biri olan 831 cm<sup>-1</sup>, 753 cm<sup>-1</sup> ve 698 cm<sup>-1</sup> dalga sayısındaki pikler C-H düzlem dışı deformasyon titreşimlerine aittir (Geetha and Trivedi 2005). Bu numunenin spektrumu ile aynı RF gücünde 30 sn. kaplama süresinde yapılan



numuneninki karşılaştırıldığında kaplama süresi arttığında daha fazla parçalanma olacağından piklerin keskinliği ve şiddetinin azaldığı anlaşılmaktadır.

Şekil 4.24'te PTh100W5D numunesinin spektrumu, diğer numunelerin ve monomerinkiyle karşılaştırıldığında; karakteristik piklerin varlığı görülmele birlikte şiddetlerinin azaldığı, genişlediği ve neredeyse kaybolduğu görülmektedir.



Şekil 4.24. PTh100W5D numunesine ait FT-IR spektrumu

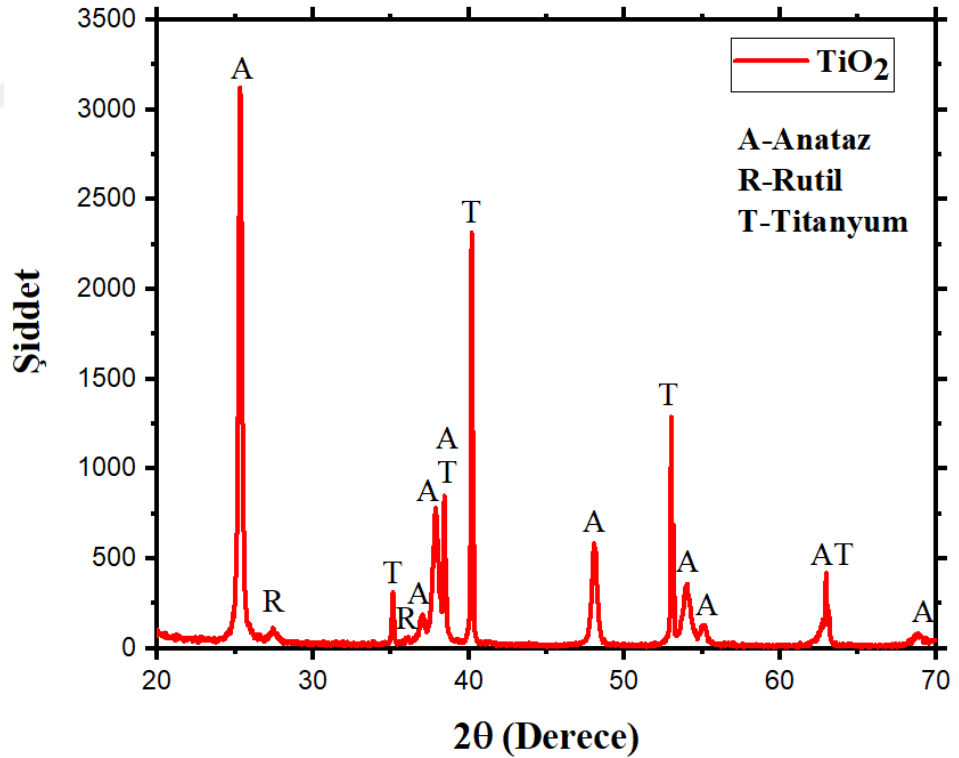
Plazma işleminin sağladığı yüksek enerjiden dolayı birçok farklı radikaller, iyonlar vb. oluşmakta; dallanma ve yüksek derecede çapraz bağlanmaya neden olmaktadır. Ayrıca absorpsiyon piklerinin bu durumu polimerik ince filmin amorf yapısından da kaynaklanmaktadır. Örneğin 2900-3100 cm<sup>-1</sup> aralığındaki aromatik ve alifatik C-H gerilmeleri çok zayıflamakta, genişlemekte ve neredeyse kaybolmaktadır. Ancak 1668 cm<sup>-1</sup>'de alken yapının C=C bağının gerilmesi tiyofen halkasının parçalandığını göstermektedir. Bununla birlikte parmak izi bölgesinde bulunan absorpsiyon pikleri

(698  $\text{cm}^{-1}$ , 753  $\text{cm}^{-1}$ , 831  $\text{cm}^{-1}$ ) tiyofen halkanın karakteristiğini göstermektedir (Tanaka *et al.* 1990; Paosawatyanong *et al.* 2010).

### 4.3. TiO<sub>2</sub> Nanotüplerin Analizleri

#### 4.3.1. TiO<sub>2</sub> Nanotüplerin XRD Analizi

Farklı parametrelerle üretilen TiO<sub>2</sub> nanotüplerden oluşan yarıiletken ince filmler, içerisinden daha önce yapılmış çalışmadan (Çırak *et al.* 2017) en uygun parametreler dikkate alınarak; 40 V anotlama voltajı ve 2 saat'lık işlem süresinde büyütülmüştür. BUMER'de bulunan Bruker D8 Discover marka ve model XRD cihazı ile alınmıştır. Bu parametreler ile elde edilen ince filmin X-ışını kırınım deseni Şekil 4.25'de verilmiştir.



Şekil 4.25. TiO<sub>2</sub> ince filme ait X-ışını kırınım deseni

Bu XRD spektrumundan ince filmlerin, amorf yapıdan 450°C’de 1 saat hava ortamında yapılan tavlama sonucunda polikristal yapıya dönüştüğünü göstermektedir. Birincil fazın anataz olmasına rağmen az da olsa rutil faz da gözlemlenmiştir. Yaklaşık olarak 25,3°, 37,0°, 37,9°, 38,4°, 48,0°, 54,0°, 62,8° ve 68,9° X-ışını kırınım açıları; tetragonal kristal yapıya sahip TiO<sub>2</sub> anataz fazının (011), (013), (004), (112), (020), (121), (024) ve (116) düzlemlerine karşılık gelmektedir. Bu XRD sonuçları, Kristalografi Açık Veritabanı (Crystallography Open Database) verileri (*COD# 5000223; space group: I41/amd 141*) ile iyi bir uyum içerisindedir. Bununla birlikte, çok zayıf şiddete sahip tetragonal TiO<sub>2</sub> rutil fazına ait 2θ= 27,4° ve 36,0° pikleri tespit edilmiş olup (110) ve (101) düzlemlerine karşılık gelmektedir (*COD#9015662, space group: P42/mnm 136*). Ayrıca, nanotüplerin büyümesi için katalizör görevi gören titanyum folyodan kaynaklanan hekzagonal kristal yapıda titanyuma ait bazı pikler görülmektedir. 2θ kırınım açıları yaklaşık 35,1°, 38,4°, 40,2°, 53,1° ve 62,8° olan bu pikler standart XRD (*COD#151254, space group: P63/mmc 194*) verileri ile örtüşmektedir. Birincil fazı anataz olan TiO<sub>2</sub> polikristal yapıdaki ince filmin düzlemler arası mesafesi (d), çok iyi bilinen aşağıda verilen Bragg denklemi (4.1) ile hesaplanmıştır;

$$n\lambda=2d\sin\theta \quad (4.1)$$

Burada n sabit bir sayı (n=1), λ kullanılan X-ışını demetinin dalgaboyu (λ=1.5418 Å) ve θ ise kırınım açısının yarısıdır. Anataz TiO<sub>2</sub> film için hesaplanan d mesafesi ve gözlemlenen X-ışını kırınım açıları Çizelge 4.7’de verilmiştir.

**Çizelge 4.7.** Anataz faz TiO<sub>2</sub> nanotüplere ait XRD verileri

<i>Düzlemler (hkl)</i>	<i>2θ (°)</i>	<i>2θ (°)</i>	<i>d (Å)</i>	<i>d (Å)</i>
	<i>Standart</i>	<i>Gözlenen</i>	<i>Standart Veri</i>	<i>Hesaplanan</i>
(011)	25,27	25,33	3,521	3,519
(013)	36,88	37,01	2,435	2,420
(004)	37,80	38,03	2,384	2,373
(112)	38,61	38,86	2,336	2,332
(020)	48,11	48,03	1,894	1,896
(121)	53,90	54,04	1,668	1,700
(024)	62,75	62,85	1,483	1,480
(116)	68,79	68,90	1,367	1,365

Aynı şekilde titanyum folyodan kaynaklı düzlemlere karşılık gelen standart ve gözlenen  $2\theta$  açıları ile standart ve hesaplanan  $d$  mesafesi Çizelge 4.8’de verilmiştir.

**Çizelge 4.8.** Titanyum folyodan kaynaklanan XRD verileri

<i>Düzlemler (hkl)</i>	<i>2θ (°)</i>	<i>2θ (°)</i>	<i>d (Å)</i>	<i>d (Å)</i>
	<i>Standart</i>	<i>Gözlenen</i>	<i>Standart Veri</i>	<i>Hesaplanan</i>
(100)	35,26	35,12	2,543	2,559
(002)	38,68	38,42	2,326	2,341
(101)	40,39	40,20	2,213	2,241
(012)	53,33	53,05	1,716	1,725
(110)	63,28	62,88	1,468	1,476

Nanotüplerden oluşan anataz fazında tetragonal kristal yapıya sahip  $\text{TiO}_2$  ince filme ait örgü sabitleri ( $a$  ve  $c$ ),  $c/a$  oranı ve birim hücre hacmi ( $V$ ) gibi örgü parametreleri aşağıda verilen (4.2) ve (4.3) numaralı denklemlerle hesaplanmıştır.

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (4.2)$$

$$V = a^2 \cdot c \quad (4.3)$$

Bu denklemlerde;  $hkl$  Miller indislerini,  $d_{hkl}$ , o düzleme karşılık gelen düzlemler arası mesafeyi,  $a$  ve  $c$  örgü sabitlerini ve  $V$  birim hücre hacmini ifade etmektedir. Tercihli yönelimi (011) olan ince filmin hesaplanan bu değerleri Çizelge 4.9’da verilmiş olup; standart veriler (*COD# 5000223; space group I41/amd 141*) ile karşılaştırıldığında çok yakın değerler olduğu görülmektedir.

**Çizelge 4.9.** Anataz faz TiO<sub>2</sub> ince filme ait örgü parametreleri

<b>Örgü</b>	<b><i>a</i><sub>stand.</sub></b>	<b><i>a</i><sub>hes.</sub></b>	<b><i>c</i><sub>stan.</sub></b>	<b><i>c</i><sub>hes.</sub></b>	<b><i>c/a</i></b>	<b><i>c/a</i></b>	<b><i>V</i><sub>stan.</sub></b>	<b><i>V</i><sub>hes.</sub></b>
<b>Parametreleri</b>	(Å)	(Å)	(Å)	(Å)	<b>stan.</b>	<b>hes.</b>	(Å <sup>3</sup> )	(Å <sup>3</sup> )
Değerler	3,789	3,785	9,537	9,221	2,517	2,436	136,92	132,10

Ayrıca, ince filmin ortalama kristal boyutu (D) ve kristal kusurlarının bir göstergesi olan ve birim hacim başına düşen dislokasyon çizgi yoğunluğu ( $\delta$ ) olarak ifade edilen dislokasyon yoğunluğu aşağıdaki (4.4) ve (4.5) numaralı denklemlerle hesaplanmıştır.

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (4.4)$$

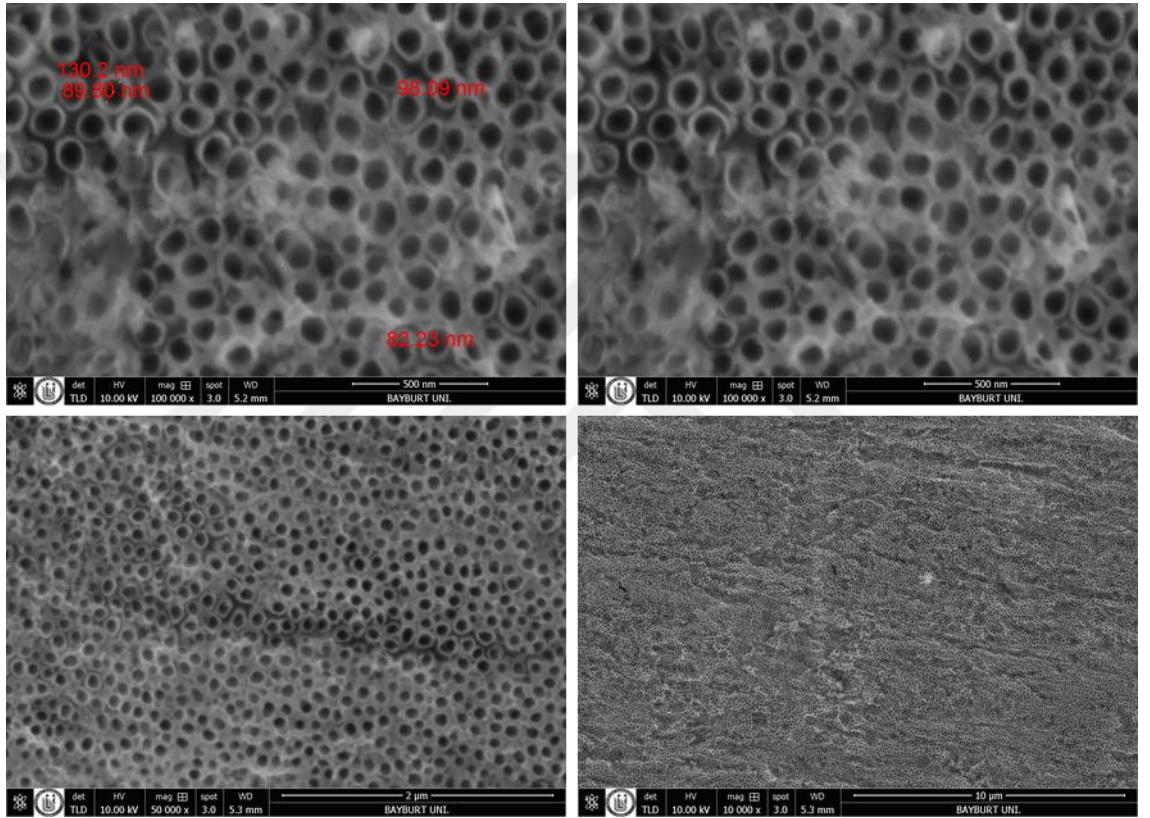
$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (4.5)$$

Bu denklemlerde; 0,9 değeri Scherrer sabiti,  $\lambda$  X-ışını demetinin dalgaboyu,  $\beta$  FWHM'nin radyan karşılığı ve  $\theta$  ise X-ışını kırınım açısının yarısıdır. İnce filmin tercihli yönelimine karşılık gelen kırınım açısına göre, D değeri 35,9 nm ve  $\delta$  ise  $7,772 \cdot 10^{-14}$  çizgi/m<sup>2</sup> olarak hesaplanmıştır.

Tavlama işlemi yapılmayan TNT diziler amorf yapıdadırlar ve elektron taşınımının hızlı olması gereken aygıtlar için uygun değildir (Alivov *et al.* 2011). Rutil faz kimyasal olarak daha kararlı olmasına rağmen anataz faza göre daha düşük fotovoltajik performans göstermektedir (Kang *et al.* 2008). Anataz faz, rutil faza göre oldukça yüksek kırılma indisi ve elektron mobilitesine sahip olduğu için daha iyi fotovoltajik performans göstermektedir (Marien *et al.* 2016). Tavlama işlemi ile TiO<sub>2</sub> ince filmler, amorf yapıdan kristal yapıya sahip anataz faza dönüştürebilir (Nasirpour *et al.* 2017). Bu çalışmada kullanılan TNT ince filmler XRD verilerine göre başarılı bir şekilde anodizasyon yöntemi ile büyütülmüş ve tavlannmıştır.

### 4.3.2. TiO<sub>2</sub> Nanotüplerin SEM Analizi

Grafen/polimer nanokompozit karşıt elektrot ile oluşturulan BDGP'lerinde yarıiletken film olarak kullanılan TiO<sub>2</sub> nanotüplerin farklı büyütmelerde SEM görüntüleri Şekil 4.26'da verilmiştir.



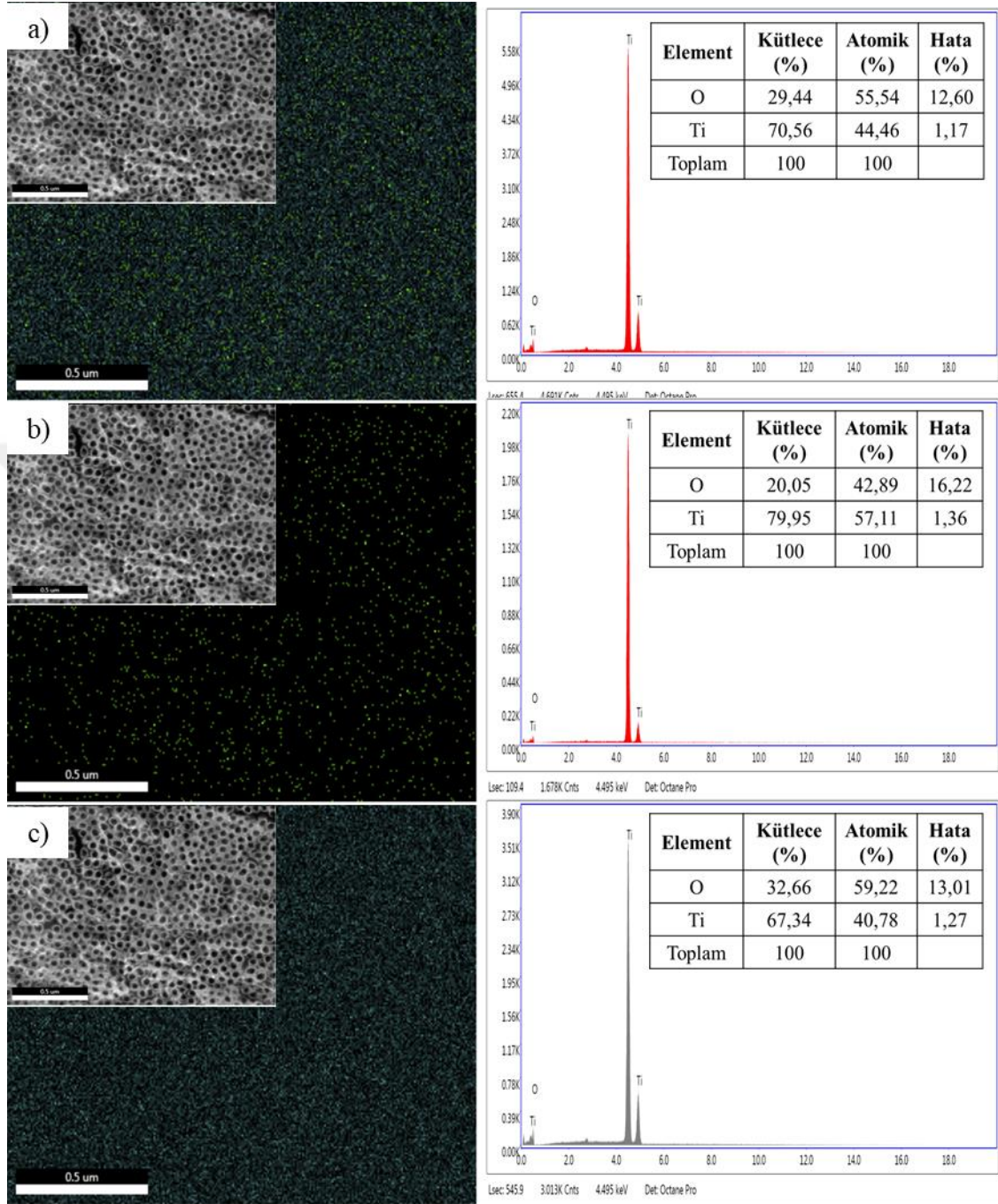
Şekil 4.26. TNT'lerin farklı büyütmelerde SEM görüntüleri

BUMER'de bulunan FEI marka Nova Nano 450 model SEM cihazı ile alınan bu numuneye ait görüntülerde ortalama 90 nm iç yarıçapa sahip TiO<sub>2</sub> nanotüplerden oluşan diziler net bir şekilde görülmektedir. Şekil 4.26'da SEM görüntüsünde kırmızı çizgilerle gösterilen noktadaki nanotüpün iç çapı 89,80 nm iken dış çapı 130,2 nm olarak ölçülmüştür. TNT'lerin duvar kalınlığı da ortalama 40 nm'dir. Ayrıca nanotüplerin uzunluklarının ise ortalama olarak 4 µm olarak belirlenmiştir.

1B TiO<sub>2</sub> ince filmin nanokristallerden oluşan filmlere göre elektron transferini daha iyi yapmaktadır. Bunun nedeni, morfolojik yapısından kaynaklanan elektronların saçılmasının azalmasıdır. Dolayısıyla, elektronlar yüksek mobiliteye sahiptirler. Bunun sonucunda güneş pillerinde boya tarafından uyarılan elektron daha kısa sürede film boyunca mobiliteler olur ve rekombinasyon ihtimali azalır. Sonuç olarak literatürde flor temelli çözeltilerde titanyumun anodizasyonu ile oldukça uniform yapıda TNT üretimi gerçekleştirilmiş olup nanotüplerin çaplarının 20 ila 110 nm, uzunluklarının 0,2 ila 6 µm ve duvar kalınlığının ise 7 ila 40 nm aralığında oldukları görülmektedir (Paulose *et al.* 2005; Cai *et al.* 2005; Quan *et al.* 2005; Gong *et al.* 2012; Çırak *et al.* 2017). Farklı büyütme ölçeklerinde yapılan SEM görüntüleri literatür ile iyi bir uyum içerisindedir.

Şekil. 4.27’de TNT’lerin elementel analizi için SEM Enerji Yayımlı X-Işını (EDAX) kullanılmıştır. Analiz sonucu TNT’lerin O (Oksijen) ve Ti (Titanyum) elementlerinden oluştuğu ve başka bir elemente rastlanmadığı görülmektedir.





Şekil 4.27. TNT'lerin SEM EDAX elemental haritalaması ve analizi

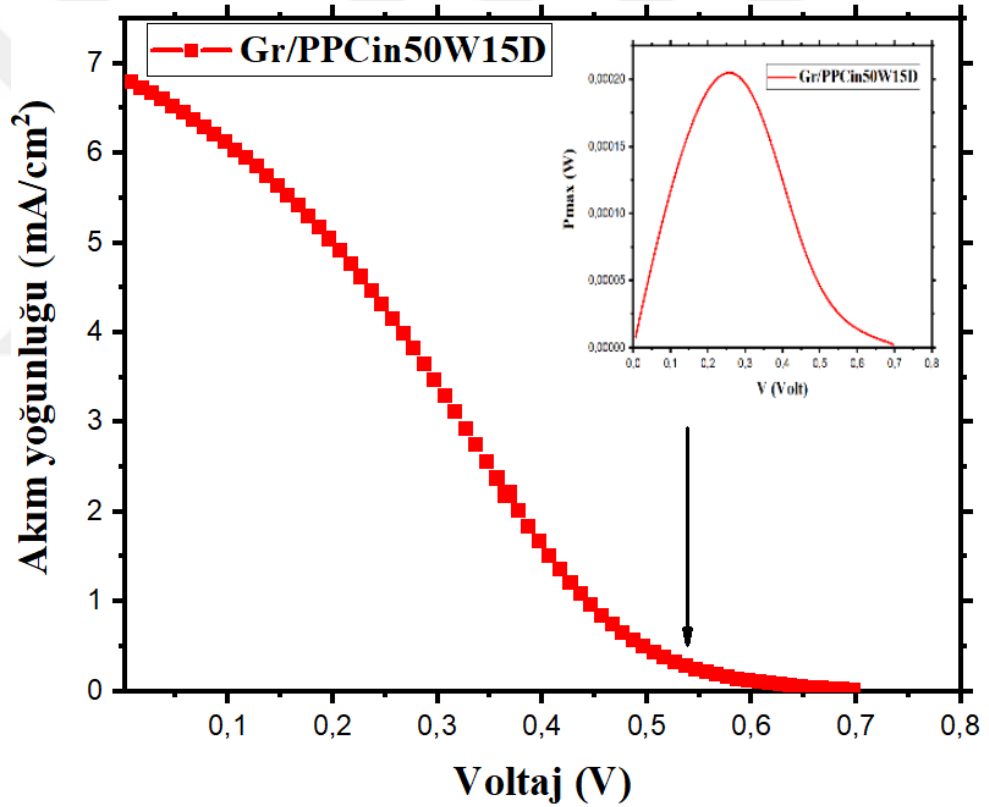
#### 4.4. Güneş Pillerin Fotovoltaik Analizi

Boya ile duyarlaştırılmış  $\text{TiO}_2$  fotoanot ve grafen/polimer karşıt elektrottan oluşan güneş pillerinin J-V grafikleri; Keitley 2400 karakterizasyon cihazı ile  $100 \text{ mA/cm}^2$



aydınlatma altında ve  $0,196 \text{ cm}^2$  yüzey alanına göre çizilmiş olup fotovoltaik parametreler hesaplanmıştır. Bu bölümde; BDGP'lerin J-V,  $P_{\max}$ -V grafikleri ve hesaplanan fotovoltaik parametreler verilmiştir.

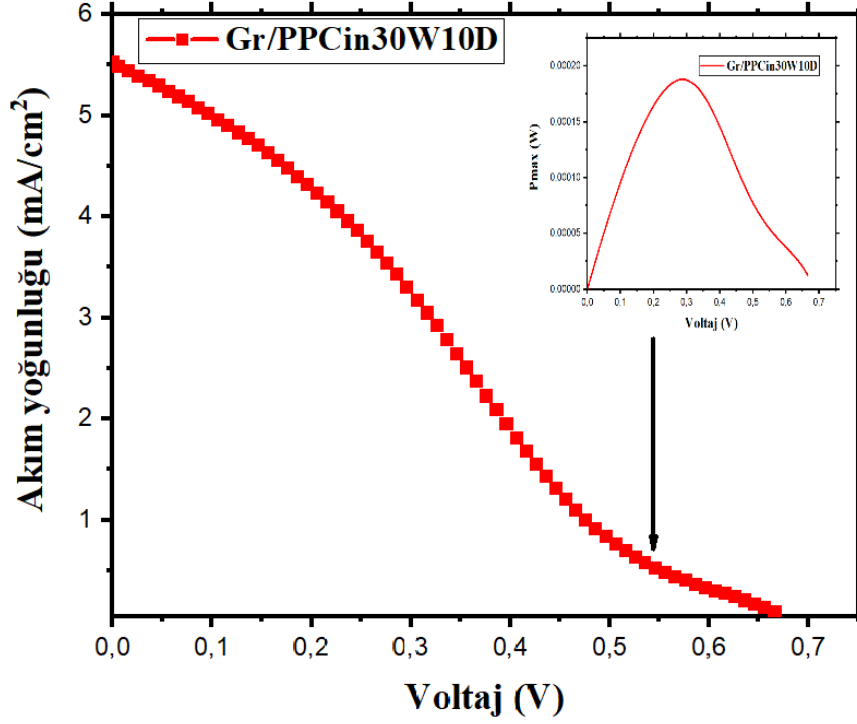
Gr/PPCin50W15D karşıt elektrotun J-V ve  $P_{\max}$ -V grafiği Şekil 4.28'de verilmiştir. Bu şekilde oluşturulan güneş pilinin açık devre gerilimi ( $V_{oc}$ )  $0,716 \text{ V}$ , kısa devre akım yoğunluğu ( $J_{sc}$ )  $6,80 \text{ mA/cm}^2$ , dolun faktörü (FF) %42,0 ve verimi ( $\eta$ ) ise %1,07 olarak hesaplanmıştır.



**Şekil 4.28.** Gr/PPCin50W15D karşıt elektrota ait J-V ve içerisinde  $P_{\max}$ -V grafiği

SLG üzerine 1,8-cineol monomeri ile oluşturulan nanokompozit karşıt elektrotun fotovoltaik performansı SLG karşıt elektrota göre tüm parametrelere göre iyi bir şekilde geliştirilmiştir. Ayrıca güneş pili dönüşüm verimi neredeyse Pt karşıt elektrotla oluşturulan BDGP ile aynı olmuştur. Gr/PPCin50W15 karşıt elektrotun FF değeri hariç  $V_{oc}$ ,  $J_{sc}$  ve  $I_{sc}$  değerleri Pt karşıt elektrotundan daha yüksek olmuştur.

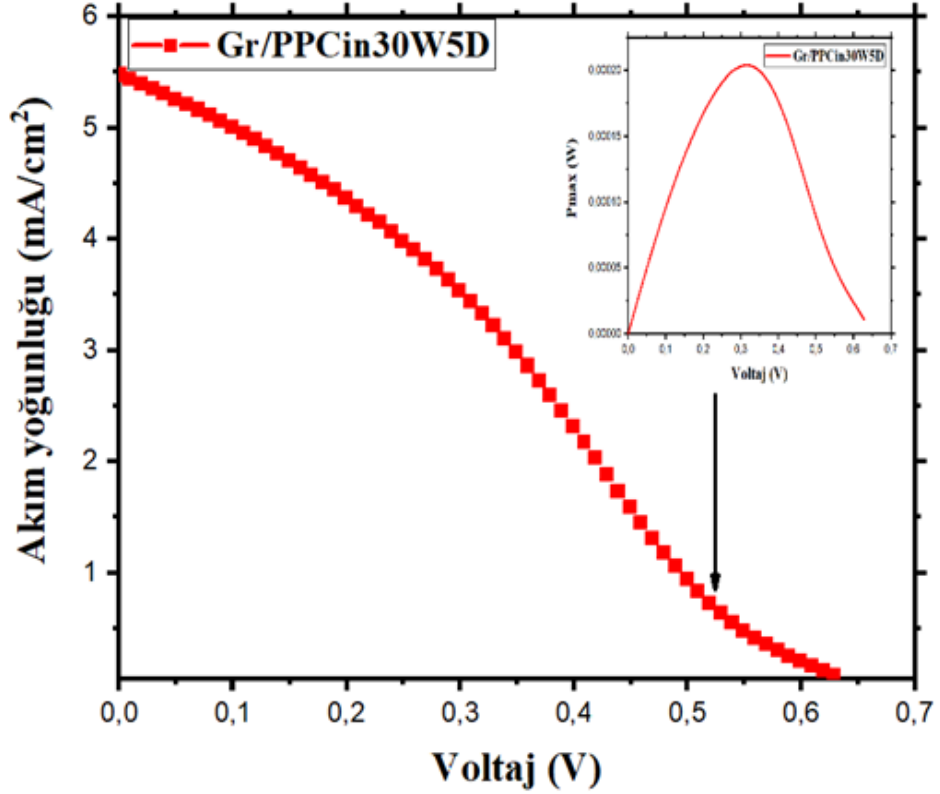
Fotoanotun optimize edildiği ve Gr/PPCin30W10D karşıt elektrot ile oluşturulan BDGP'lerin J-V grafiği verilmiştir (Şekil 4.29).



Şekil 4.29. Gr/PPCin30W10D karşıt elektrota ait J-V ve içerisinde Pmax-V grafiği

Bu güneş pilinin fotovoltaik parametreleri ise;  $V_{oc} = 0,686$  V,  $J_{sc} = 5,53$  mA/cm<sup>2</sup>, FF=%49,7 ve  $\eta$  ise %0,98'dir.

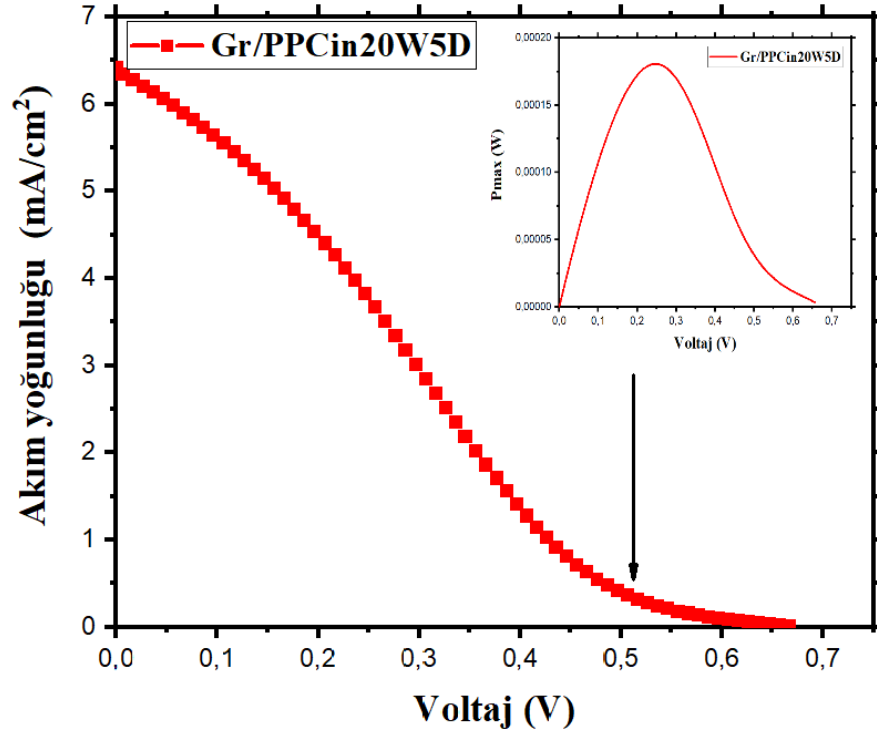
SLG üzerine cineol monomeri ile kaplanan Gr/PPCin30W5D numunesine ait J-V ve P<sub>max</sub>-V grafiği Şekil 4.30'da verilmiştir.



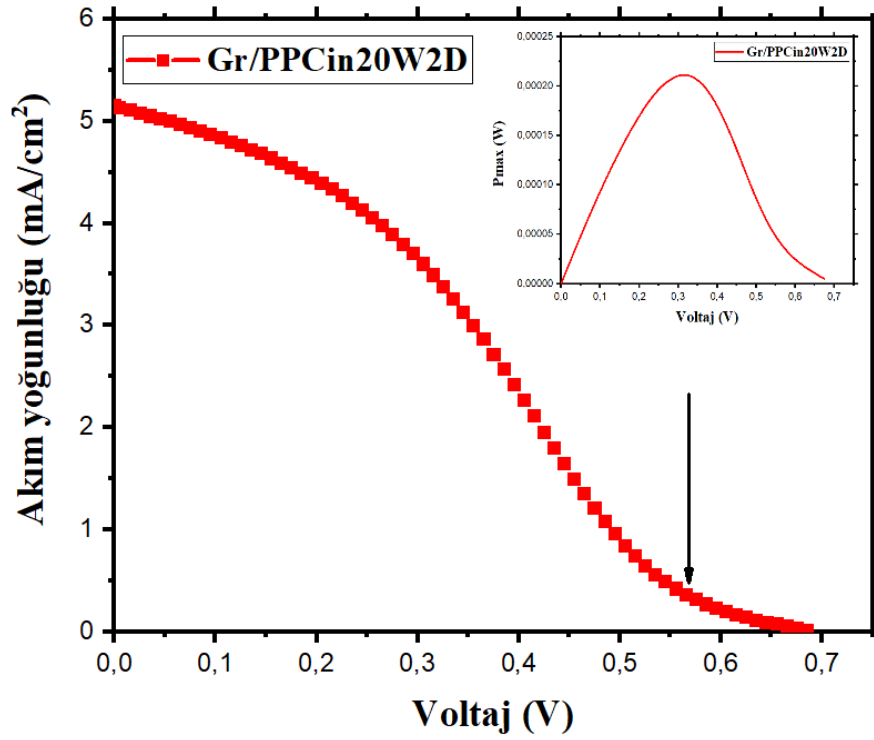
Şekil 4.30. Gr/PPCin30W5D karşıt elektrota ait J-V ve içerisinde P<sub>max</sub>-V grafiği

Hesaplanan fotovoltajik parametreleri ise;  $V_{oc} = 0,648$  V,  $J_{sc} = 5,48$  mA/cm<sup>2</sup>, FF= %57,3 ve  $\eta$  ise %1,06'dir. Aynı RF gücünde, farklı sürelerde hazırlanan son iki numune karşılaştırıldığında 5 dk. plazma polimerizasyon ile büyütülen karşıt elektrotun açık devre gerilimi ve kısa devre akım yoğunluğu azalırken, dolun faktörü artmış ve verim %8 oranında iyileşmiştir.

Gr/PPCin20W5D ve Gr/PPCin20W2D numunelerine ait J-V ve P<sub>max</sub>-V grafikleri sırasıyla; Şekil 4.31 ve Şekil 4.32'de verilmiştir.



Şekil 4.31. Gr/PPCin20W5D karşıt elektrota ait J-V ve içerisinde Pmax-V grafiği



Şekil 4.32. Gr/PPCin20W2D karşıt elektrota ait J-V ve içerisinde Pmax-V grafiği

Elde edilen verilerle Gr/PPCin20W5D numunenin  $V_{oc}$  değeri 0,676 V,  $J_{sc}$  değeri 6,42 mA/cm<sup>2</sup>, FF değeri %41,6 ve verim %0,94 olarak hesaplanmıştır. Gr/PPCin20W2D numunenin ise 5,16 mA/cm<sup>2</sup> kısa devre akım yoğunluğu değeri aynı RF gücünde elde edilen nanokompozitinkine (Gr/PPCin20W5D) göre daha düşüktür. Ancak 0,695 V  $V_{oc}$  değeri, %58,9 FF değeri ve %1,10 verim değeri aynı RF gücünde 5 dk. büyütme süresinde yapılan diğer numuneye göre daha yüksektir ve verim %17 kadar iyileşmiştir.

SLG ve cineol monomerinden elde edilen nanokompozitler bizim bilgilerimize göre ilk defa karşıt elektrot olarak güneş pillerinde kullanılmıştır. Aynı karşıt elektrot olarak kullanıldığında güneş pil verimi; çok düşük olmasına rağmen nanokompozit olarak iyileştirilmiş ve %1,10 olmuştur. Çizelge 4.10'da görüleceği üzere en yüksek verim ve FF değeri, Gr/PPCin 20W RF gücü ve 2 dk.'da yapılan kaplamada elde edilmiştir. Ayrıca en yüksek  $V_{oc}$  ve  $J_{sc}$  değeri Gr/PPCin50W15D numunesine aittir.

**Çizelge 4.10.** Gr/PPCin, Pt ve SLG karşıt elektrotlara ait fotovoltaik parametreler

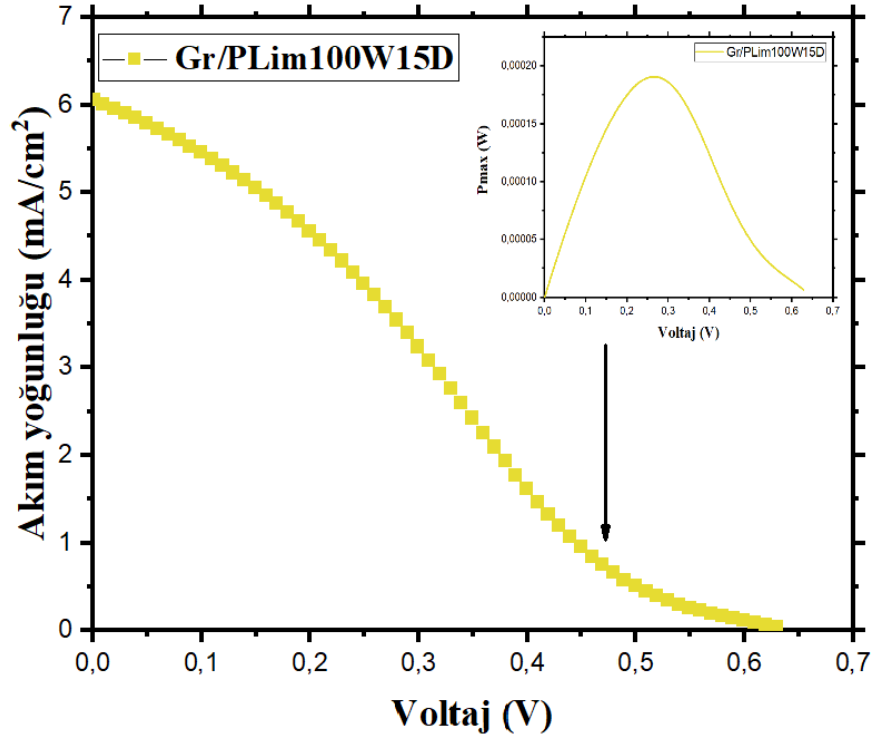
<i>Karşıt Elektrot</i>	$V_{oc}$ (V)	$I_{sc}$ (mA)	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	FF (Dolum oranı%)	n (%Verim)
Gr/PPCin50W15D	0,716	1,31	6,80	42,0	1,07
Gr/PPCin30W10D	0,686	1,06	5,53	49,7	0,98
Gr/PPCin30W5D	0,648	1,05	5,48	57,3	1,06
Gr/PPCin20W5D	0,676	1,23	6,42	41,6	0,94
Gr/PPCin20W2D	0,695	0,99	5,16	58,9	1,10
Pt(Çıraketal.2017)	0,440	0,90	4,60	53,0	1,10
SLG	0,522	0,03	0,16	58,7	0,02

Tüm Gr/PPCin karşıt elektrotların ortalama verimi ise %1,03 olup Pt'nin verimine hemen hemen ulaşılmıştır (%94). Farklı RF polimerizasyon yönteminde hazırlanan nanokompozitlerin veriminde yaklaşık %15 değişimin nedeni ise karboksil, hidroksil ve epoksil gibi grupların kimyasal yapı içerisinde ne kadar yıkıma uğradığına atfedilebilir.

Sonuç olarak SLG zayıf olan düzlem dışı elektron transferi, üzerine kaplanmış olan polimerik film ile birlikte oluşturmuş olduğu Van der Waals bağı, elektrostatik etkileşme gibi kovalent olmayan bağ durumları yardımıyla iyileştirilmiştir. Daha önce yapılan bir çalışmada SLG/polimer nanokompozit ile elektriksel iletkenliğin arttığını ve BDGP'lerin verimin yükseldiğini ortaya koymuştur. Bunun nedenlerinden birinin SLG'nin ve polimerin moleküler yapısının her ikisinin de hegzagonal olması sonucunda güçlü bir  $\pi$ - $\pi$  istiflenmesinden kaynaklandığını ifade etmiştir (Gülen 2018). Bu tez çalışmasında kullanılan, moleküler yapısında altıgen halkalar barındıran SLG ve 1,8-cineol ile oluşturulan karşıt elektrotların fotovoltaj performansının iyileştirilmesi bu durumu desteklemektedir.

SLG üzerine kaplanan diğer monomer, bizim bilgilerimize göre literatürde daha önce karşıt elektrot olarak güneş pillerinde hiç kullanılmamış olan d-limonen olmuştur. Elde edilen nanokompozitler karşıt elektrot olarak BDGP'lerinde kullanılmış ve fotovoltaj performansları incelenmiştir.

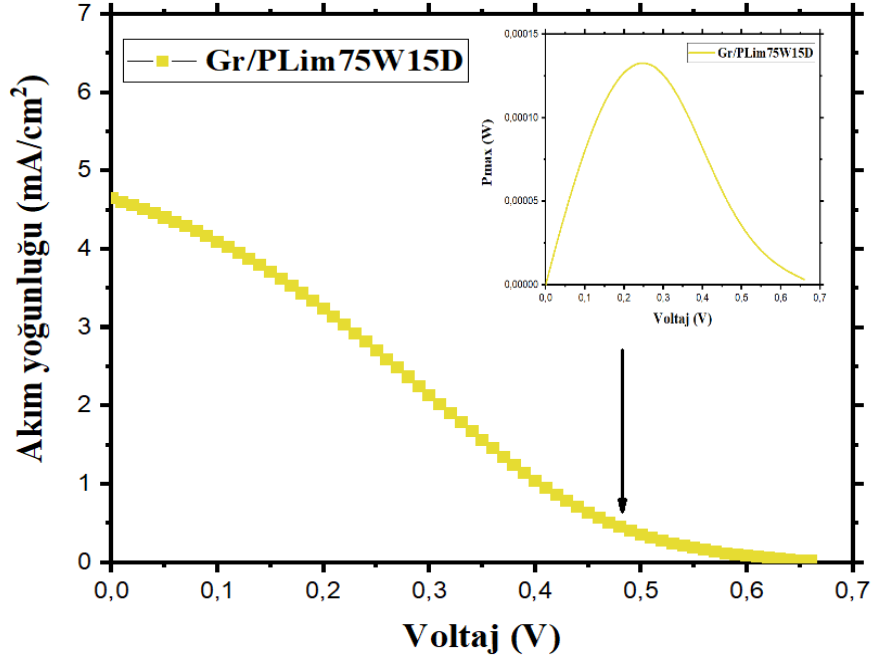
SLG ve d-limonen monomeri ile FTO cam üzerine elde edilen nanokompozit BDGP'lerinde karşıt elektrot olarak başarılı bir şekilde kullanılmış ve fotovoltaj parametreleri hesaplanmıştır. Gr/PLim100W15D elektrota ait J-V ve Pmax-V grafikleri Şekil 4.33'te verilmiştir.



**Şekil 4.33.** Gr/PLim100W15D karşıt elektrota ait J-V ve içerisinde Pmax-V grafiği

SLG elektrot ile elde edilen pilin dönüşüm verimine göre oldukça iyi bir şekilde iyileştirilmiş ve yaklaşık 50 kat artmıştır. D-limonen monomeri, 1,8-cineol monomeri gibi altıgen halkaya sahip olup SLG ile oluşturdukları sinerjik etki ile performansı artırmıştır. Yapmış oldukları kovalent olmayan etkileşim yardımıyla SLG dış devre ile gelen elektron redoks çözeltisine ulaşip triiyodürün indirgenmesi için daha fazla aktif bölgeler sağladığı anlaşılmaktadır. Katot olarak Gr/PLim100W15D ve fotoanot olarak TNT'lerin kullanıldığı BDGP'in fotovoltajik parametreleri tamamı SLG elektrottan daha iyi iken Pt elektrotinkinden sadece dönüşüm verimi düşük olmuştur.

SLG, d-limonen monomeri ile 75W RF gücünde 15 dk. plazma polimerizasyon yöntemi ile nanokompozit elde edilmiş olup J-V ve P<sub>max</sub>-V grafikleri Şekil. 4.34'de verilmiştir.

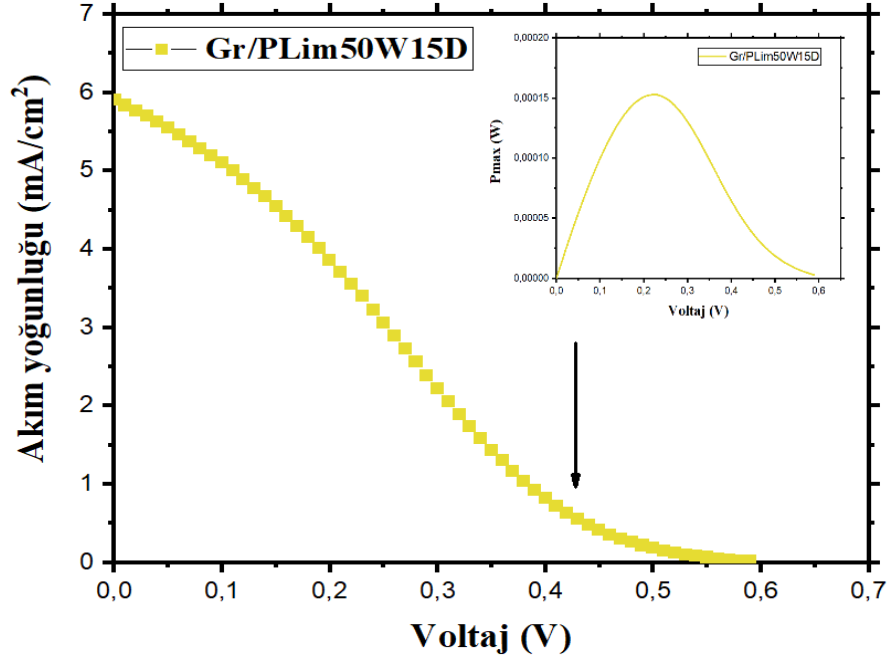


**Şekil 4.34.** Gr/PLim75W15D karşıt elektrota ait J-V ve içerisinde Pmax-V grafiği

Bu elektrotun  $V_{oc}$  değeri 0,689 V,  $I_{sc}$  değeri 0,913 mA,  $J_{sc}$  değeri 4,66 mA/cm<sup>2</sup>, FF değeri %41,2 dönüşüm verimi ise %0,68 olarak hesaplanmıştır. Fotovoltaik parametreleri SLG'nin performansına göre çok yüksektir. Pt elektrot göre ise açık devre gerilimi, kısa devre akım ve akım yoğunluğu yüksek olmasına rağmen dolum faktörü ve dönüşüm verimi daha düşük olmuştur. Bunun nedeni olarak hala yapıda bulunan karbonda elektron transfer hızının Pt ince filmdekine göre çok daha yavaş olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir (Hasin *et al.* 2010; Hung *et al.* 2012). Ayrıca bu elektrotun, Gr/PLim100W15D elektrotun performansına göre düşük kalması karbonil ve hidroksil grupların yapıda daha az olması ve C/O oranının neden olduğu düşünülmektedir (Roy-Mayhew *et al.* 2010). Bununla birlikte plazmanın neden olduğu morfolojideki değişim ve bunun sonucunda oluşan gözenekli yapının farkından dolayı redoks çözeltisi ile etkileşim azalacaktır ve elektro-katalitik aktivitesi daha düşük olacaktır.



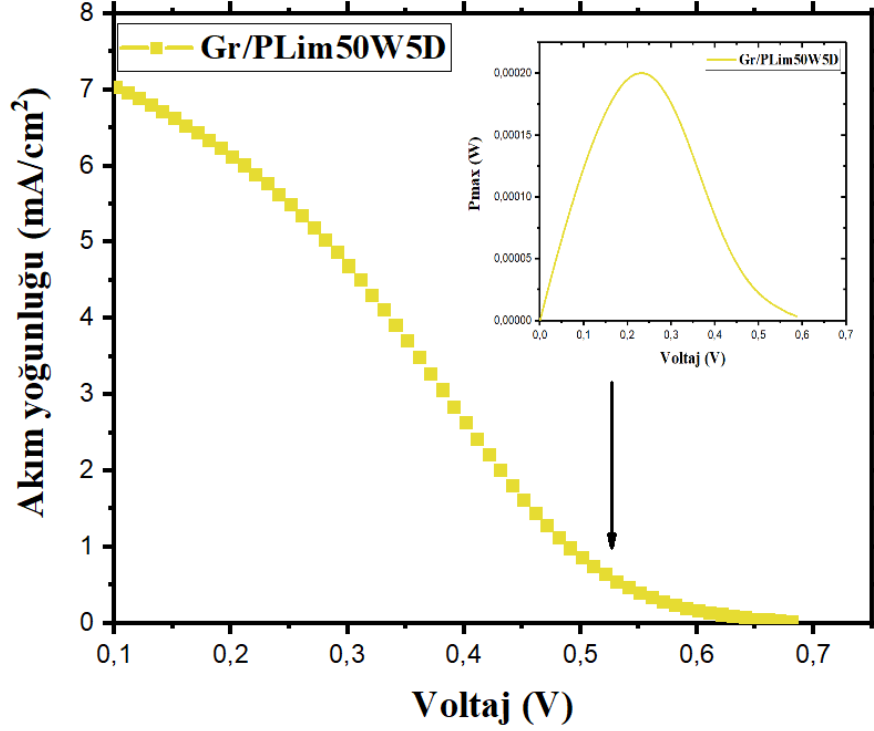
RF gücü 50W ve 15 dk. deposizyon süresi ile hazırlanan Gr/PLim50W15D karşıt elektrotun akım yoğunluğu-gerilim ve maksimum güç-gerilim grafikleri Şekil 4.35’de verilmiş olup buradan elde edilen verilerle fotovoltaik parametreler hesaplanmıştır.



Şekil 4.35. Gr/PLim50W15D karşıt elektrota ait J-V ve içerisinde Pmax-V grafiği

Bu elektrota ait Voc değeri 0,619 V, Isc değeri 1,16 mA, Jsc değeri 5,92 mA/cm<sup>2</sup>, FF değeri %41,7 ve verim %0,78’dir. Sinerjik etki ile SLG’nin verimi yaklaşık 40 katına çıkarılmış olup Pt elektrotun veriminin ise yaklaşık %80’ine ulaşmıştır. Ancak açık devre gerilimi, kısa devre akım ve akım yoğunluğu daha yüksek olmasına rağmen dolun faktörü ve verim diğer iki numuneye göre daha düşük olmuştur. FF bir güneş pilinde J-V grafiğın kareselliğinin bir ölçüsü olup verimin düşük ya da yüksek olmasının nedenidir. Gr/PLim50W15D elektrotun daha düşük FF değerine sahip olması daha fazla rekombinasyon oluştuğunu ve bunun sonucunda dönüşüm veriminin azaldığı anlaşılmaktadır. Bu da elektrolit/karşıtlar ara yüzeyinde bulunan kusurlu bölgelerin sayısına, dolayısıyla elektrolit ile etkileşimine ve yük transfer direncine atfedilebilir (Li *et al.* 2016). Bu durumu EIS sonuçlarında görülen yüksek yük transfer direnci de desteklemektedir.

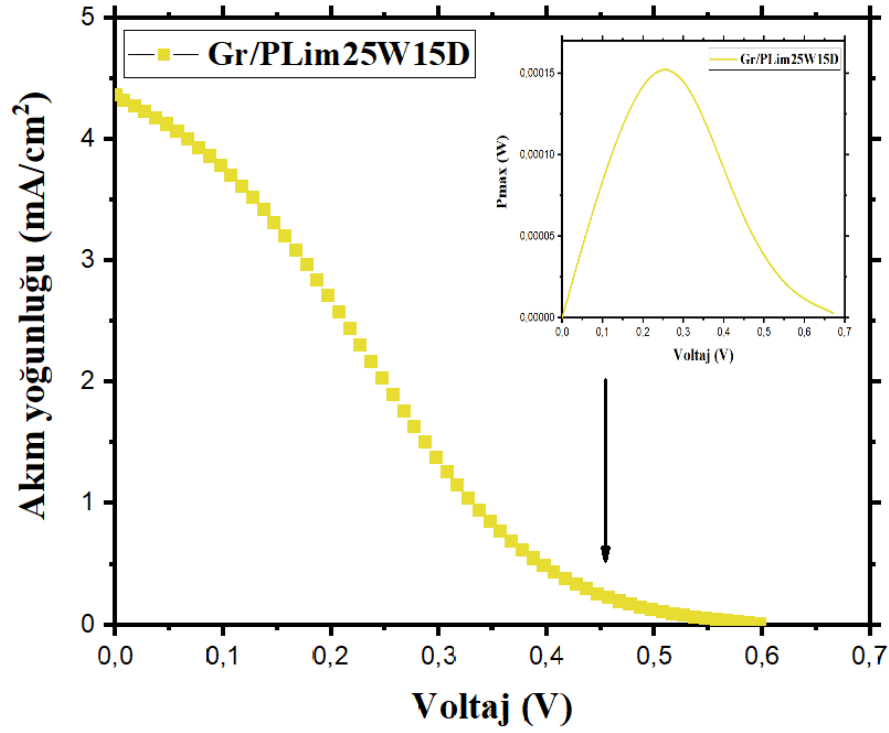
Gr/PLim50W5D karşıt elektrotun J-V ve Pmax-V grafikleri Şekil 4.36'da verilmiştir.



Şekil 4.36. Gr/PLim50W5D karşıt elektrota ait J-V ve içerisinde Pmax-V grafiği

Bu numuneye ait hesaplanan fotovoltaiik değerler şu şekildedir; Voc değeri 0,610 V, Isc değeri 1,14 mA, Jsc değeri 7,18 mA/cm<sup>2</sup>, FF değeri %46,0 ve dönüşüm verimi ise %1,02'dir. Sonuçlar elektrokimyasal aktivite ile birlikte değerlendirildiğinde oldukça uyumludur. Yüksek kısa devre akım yoğunluğu, dolum faktörü ve verim ile birlikte düşük yük transfer direnci pil performansının yüksek olmasını sağlamıştır. Ayrıca FT-IR analizinde görülen karbonil gruplara ve hidroksil gruplara karşılık gelen frekanstaki pik şiddetlerinin yüksek olması verimdeki değişimi açıklamaktadır.

Gr/PLim25W15D numunesinin J-V grafiği Şekil 4.37'de verilmiştir.



Şekil 4.37. Gr/PLim25W15D karşıt elektrota ait J-V ve içerisinde Pmax-V grafiği

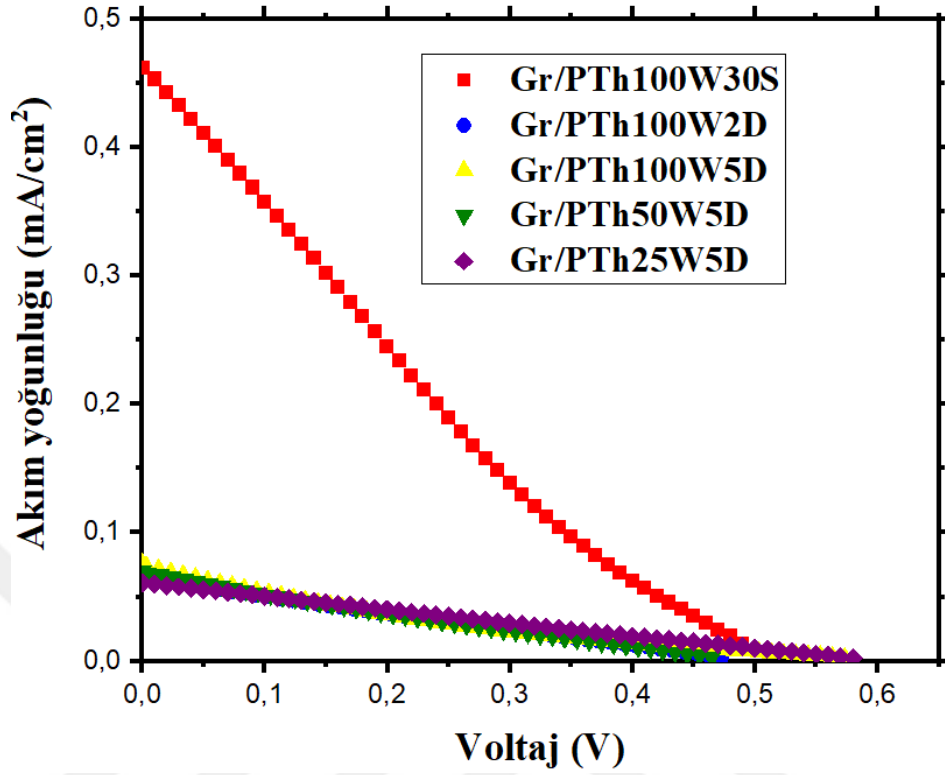
Bu numunenin  $V_{oc}$  değeri 0,691 V,  $J_{sc}$  değeri 4,66 mA/cm<sup>2</sup>, FF değeri %47,3 ve verim ise %0,78'dir. Sonuç olarak ilk defa karşıt elektrot malzemesi olarak kullanılan Gr/PLim nanokompozitler SLG'nin yüksek olan yük transfer direncini, redoks çözeltisi için elektro-katalitik aktivite bölgeleri oluşturarak düşürmüştür. Ayrıca SLG'nin dış devre ile FTO'ya gelen elektronun kendi üzerinden redoks çözeltisine ve oradan da tekrar boyayı rejenere etmesi için altıgen halkalardan oluşan d-limonen polimer ile  $\pi$ - $\pi$  etkileşimi oluşturmuştur (Gülen 2018). Bu bağ sayesinde SLG üzerinden elektron polimer zinciri boyunca hareket etmesi sağlanmış ve sonucunda foto-akım oluşumunu iyileştirmiştir. Bununla birlikte oldukça yüksek yüzey alanına sahip olan grafen kusursuz kristal yapısı nedeniyle yeterli elektro-katalitik indirgenme bölgeleri oluşturamamaktadır. Gözenekli polimerik ince film sayesinde indirgenme reaksiyonları için daha fazla aktif bölge oluşturması ile yük transfer direnci azalmış ve toplam foto-akım Pt elektrotla neredeyse aynı olmuştur.

Gr/PPCin VE Gr/PLim nanokompozitlerin J-V grafiklerinde siyah oklarla gösterilen bölgelerde bükülme görülmektedir. Genellikle grafende veya grafen içeren nanokompozitlerde görülen bu bükülme olayı Pt'ye göre hala yüksek yük transfer direnci olduğunu göstermektedir. Bunun nedeni ise Pt elektrotta elektron transfer yüksek frekans (~10000 Hz) bandında tam tersine grafenin elektron transfer hızı ise orta frekans (100-1000 Hz) bandındadır. Bu durum daha önce yapılan çalışmalarda Bode grafiklerinde net bir şekilde görülmektedir (Hasin *et al.* 2010; Hung *et al.* 2012) ve bu çalışmada elektro-kimyasal özelliklerin analizi kısmında daha detaylı bir şekilde incelenmiştir.

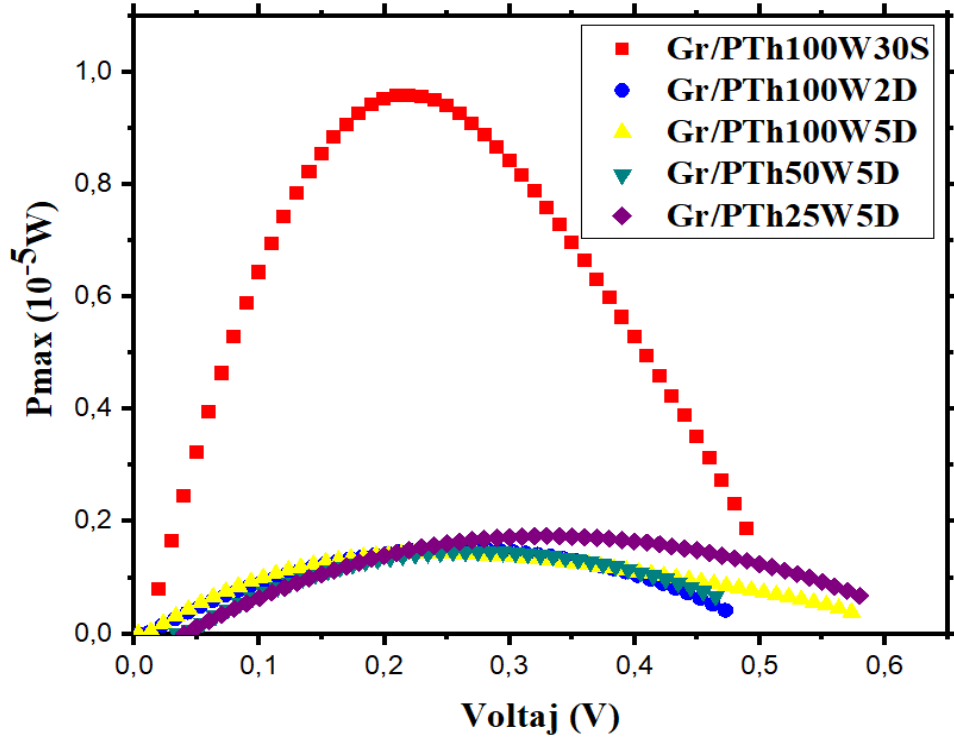
**Çizelge 4.11.** Gr/PLim, Pt ve SLG karşıt elektrotlara ait fotovoltaiik parametreler

<i>Karşıt Elektrot</i>	$V_{oc}$ (V)	$I_{sc}$ (mA)	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	<i>FF</i> (Dolum oranı%)	<i>n</i> (%Verim)
Gr/PLim100W15D	0,648	1,17	6,07	48,4	1,00
Gr/PLim75W15D	0,689	0,91	4,66	41,2	0,68
Gr/PLim50W15D	0,619	1,16	5,92	41,7	0,78
Gr/PLim50W5D	0,610	1,41	7,18	46,0	1,02
Gr/PLim25W15D	0,691	0,91	4,66	47,3	0,78
Pt(Çırak <i>et al.</i> 2017)	0,440	0,90	4,60	53,0	1,10
SLG	0,522	0,03	0,16	58,7	0,02

Ayrıca tek tabaka grafen, tiyofen kaplanarak elde edilen BDGP'lerin fotovoltaiik parametreler hesaplanmış J-V ve P<sub>max</sub>-V grafikleri sırasıyla Şekil 4.38 ve Şekil 4.39'da verilmiştir.



Şekil 4.38. Gr/PTh karşıt elektrotlara ait J-V grafikleri



Şekil 4.39. Gr/PTh karşıt elektrotlara ait P<sub>max</sub>-V grafikleri

Tiyofen monomeri ile oluşturulan tüm kaplamalarda 100 W RF gücü kullanılırken süre 30 sn., 2 dk., 5 dk. ve RF gücü 50 W ve 25W 5 dk. olarak belirlenmiştir. Güneş pil verimleri düşük olmasına rağmen 30 sn.'de yapılan nanokompozit verimi diğer sürelerde yapılanlara göre oldukça yüksek olmuştur (Çizelge 4.12).

**Çizelge 4.12.** Gr/PTh karşıt elektrotlara ait fotovoltajik parametreler

<i>Karşıt Elektrot</i>	$V_{oc}$ (V)	$I_{sc}$ (mA)	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$FF$ (Dolum oranı%)	$n$ (%Verim)
Gr/PTh100W30S	0,509	0,090	0,46	40,8	0,050
Gr/PTh100W2D	0,492	0,013	0,07	46,3	0,008
Gr/PTh100W5D	0,485	0,014	0,08	42,8	0,007
Gr/PTh50W5D	0,593	0,015	0,08	31,7	0,007
Gr/PTh25W5D	0,600	0,020	0,06	47,7	0,009

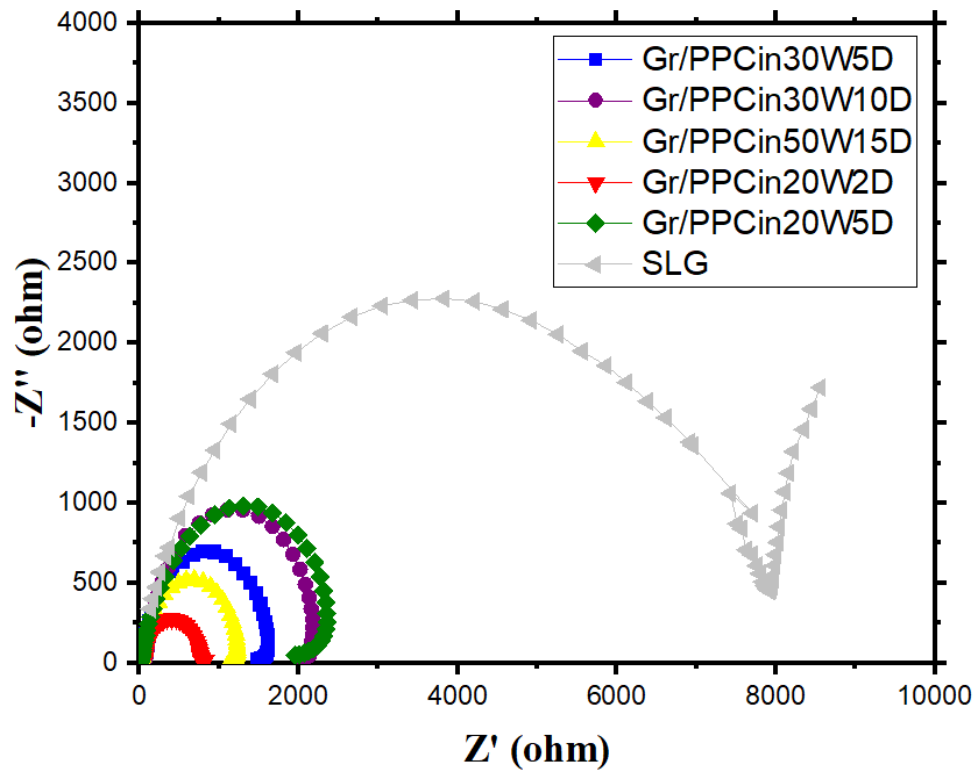
Tiyofen monomerinin SLG ile yapılan nanokompozitlerin sadece Gr/PTh100W30S karşıt elektrot ile yapılan güneş pilinin verimi SLG elektrotun veriminin 2 katı olmuştur. Diğerlerin verimi SLG'den daha az olmuştur (Çizelge 4.12). Gr/PTh100W30S elektrotun diğerlerinden yaklaşık 8 kat fazla dönüşüm veriminin olmasının nedeni kimyasal yapısında bulunan -OH gruplarına atfedilebilir (Suhaimi *et al.* 2015) ve FT-IR analizi bunu doğrulamaktadır.

Bu tez çalışmasında kullanılan 1,8-cineol ve d-limonen monomerlerin aksine tiyofen beşgen halka yapısına sahiptir. SLG ile politiyofenin moleküler yapısındaki bu farklılıktan dolayı  $\pi$ - $\pi$  etkileşimi diğer polimerlere göre daha zayıf olmuştur. Bunun sonucunda elektriksel iletim mekanizması istenen şekilde olmaması pil dönüşüm verimini olumsuz etkileyip diğer polimerlere göre oldukça düşük olmasına neden olmuş olup literatür ile uyum göstermektedir. Polimerlerin sağladığı gözenekli morfolojik yapıya rağmen elektro-katalitik aktivite iyileşmemiştir. EIS sonuçlarına göre yük transfer direnci SLG'ne göre daha yüksek olmuştur.

#### 4.5. Karşıt Elektrotların EIS Analizi

Bu tez çalışmasında hazırlanan Gr/PPCin, Gr/PLim ve Gr/PTh nanokompozitlerin EIS analizleri fotovoltaiik karakterizasyon cihazına bağlı bir potansiyostat cihazı ile alınmıştır (Gamry, Interface 1000E). Bu analizde aynı fotovoltaiik aydınlatma şartlarında,  $10^{-2}$  Hz ile  $10^5$  Hz frekans aralığında, 10 mV AC sinyali kullanılmıştır.

Şekil 4.40'da SLG ve farklı plazma polimerizasyon parametreleri ile elde edilen Gr/PPCin karşıt elektrotların Nyquist grafikleri verilmiştir.



Şekil 4.40. Gr/PPCin karşıt elektrotlara ait Nyquist grafikleri

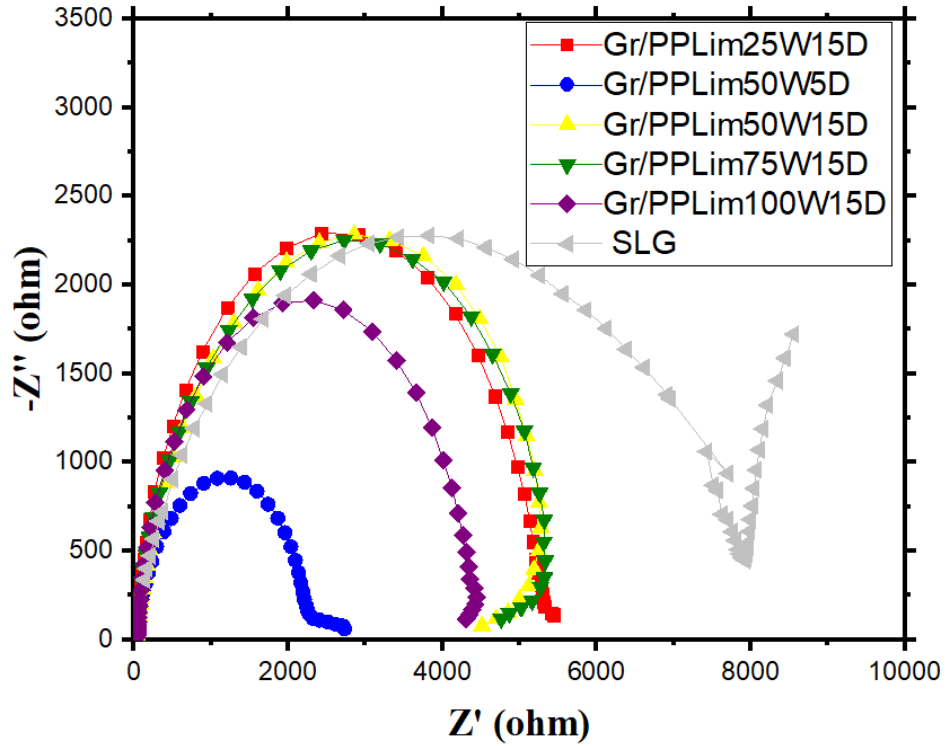
SLG, cineol polimeri ile kovalent olmayan fonksiyonelleştirmesi sonucunda; karşıt elektrot/elektrolit arasında yük transfer direncini oldukça düşürmüştür. Burada SLG ve PPCin polimeri arasında  $\pi$  elektronları arasında etkileşim elektriksel iletkenliği artırmış ve yük transferinin daha hızlı gerçekleşmesini sağlamıştır. Polimerik

fonksiyonelleştirme yardımıyla oluşan kusurlu ve oksijen içeren aktif bölgelerin artması ile elektrokatalitik aktivite iyileştirilmiştir (Qin *et al.* 2016). Bunun sonucunda SLG göre güneş pillerinin açık devre potansiyeli ve onun bir fonksiyonu olan kısa devre akım yoğunluğu artmıştır. Böylelikle SLG göre dönüşüm veriminde bir patlama yaşanarak fotovoltaik performans oldukça iyileştirilmiştir. Ancak yük transfer direncinin Pt'ye göre hala yüksek olması grafen gibi karbonlu yapıların keskin atomik kenarlara sahip olmasından kaynaklanmaktadır. Bunun sonucunda hala yeteri kadar triiyodür iyonları ile etkileşime ve indirgenme reaksiyonlarına girecek kusurlu bölgelerin olmadığı görülmektedir. Böylelikle Fotoanot ile elektrolit arasında daha fazla triiyodür iyonların olması Pt'ye göre daha fazla kapasitif özellik göstermesine neden olmaktadır. Bununla birlikte polimerik film ile SLG'nin elektrokatalitik aktivite için gerekli olan geniş yüzey alanı sağlamıştır (Velten *et al.* 2012).

SLG karşıt elektrotun yük transfer direnci ( $R_{ct}$ ) 7.754  $\Omega$  iken Gr/PPCin20W2D, Gr/PPCin20W5D, Gr/PPCin30W5D, Gr/PPCin30W10D ve Gr/PPCin50W15D karşıt elektrotların yük transfer dirençleri ise sırasıyla 684  $\Omega$ , 2081  $\Omega$ , 1577  $\Omega$ , 1578  $\Omega$  ve 1219  $\Omega$  olmuştur. Omik seri direnç ( $R_s$ ) ise eş değer devrede tüm seri direnç toplamı olup Nyquist grafiğinde yüksek frekans bandında yarım dairenin gerçek eksenini kestiği noktaya karşılık gelmektedir.  $R_s$  aynı zamanda alt-taş direnci, yük transfer direnci ve elektrolit içerisinde triiyodür iyonlarının difüzyon empedansını ifade etmektedir. Seri direnci artması dolun faktörünün azalmasına dolayısıyla pil dönüşüm veriminin azalmasına neden olmaktadır (Nath *et al.* 2017). Gr/PPCin20W2D, Gr/PPCin20W5D, Gr/PPCin30W5D, Gr/PPCin30W10D ve Gr/PPCin50W15D karşıt elektrotların seri direnç değerleri sırasıyla 11,25  $\Omega$ , 52,11  $\Omega$ , 16,67  $\Omega$ , 51,23  $\Omega$  ve 23,13  $\Omega$  olmuştur. Dolayısıyla seri direnci yüksek numunenin FF değeri düşük ve verimini de diğerlerine göre az olmaktadır. Bu durumu fotovoltaik dönüşüm verim değerleri de desteklemektedir. Bununla birlikte CVD ile grafen elde edilirken transfer aşamasında ince film ile alt-taş arasında meydana gelen kusurlarında seri direnci etkilediği ve bunun sonucunda fotovoltaik performansının değiştiği söylenebilir.



Bir başka monomer olan d-limonen ile fonksiyonelleştirilerek hazırlanan karşıt elektrotların Nyquist grafikleri Şekil 4.41’de verilmiş olup elektrolit ile karşıt elektrot arasında oluşan yük transfer dirençlerinin SLG göre çok daha düşük olduğu görülmektedir.



Şekil 4.41. Gr/PLim karşıt elektrotlara ait Nyquist grafikleri

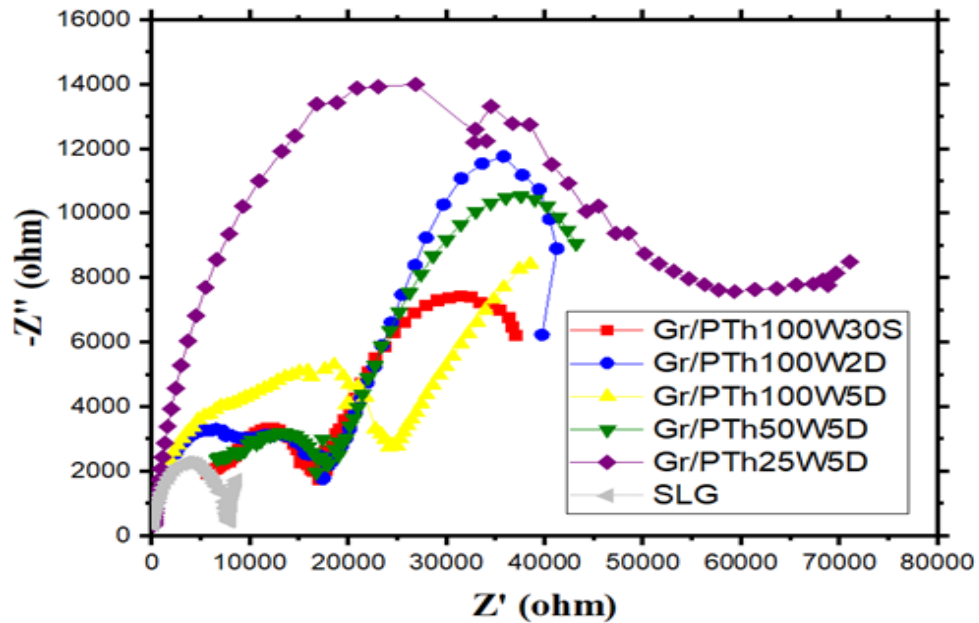
Bununla birlikte Gr/PLim elektrotların 1,8-cineol ile hazırlanan karşıt elektrotlara göre daha yüksek yük transfer direncine sahip olmasından dolayı fotovoltaiik parametreleri etkilediği için dönüşüm verimleri daha düşük olmuştur.

SLG'nin d-limonen polimeri ile yapılan nanokompozitlerden Gr/PLim50W5D ve Gr/PLim100W15D numunelerinin seri dirençleri birbirlerine çok yakın olup sırasıyla 15,86  $\Omega$  ve 15,80  $\Omega$  olmuştur. Bununla birlikte yük transfer dirençleri ise sırasıyla 2392  $\Omega$  ve 3044  $\Omega$ 'dur. Diğer numunelere göre daha düşük olan bu değerler elektrokatalitik aktivitenin ve elektron transfer hızının daha yüksek olduğunu göstermektedir. Bunun sonucunda bu pillerin daha yüksek dolum faktörüne ve kısa devre akım yoğunluğuna

sahip olduğu görülmektedir. Sonuç olarak bu iki numune diğer Gr/PLim nanokompozitlerle yapılan pillere göre daha yüksek dönüşüm verimine sahip olmasına neden olmaktadır. Gr/PLim25W15D, Gr/PLim50W15D ve Gr/PLim75W15D numunelerin seri dirençleri sırasıyla 17,83  $\Omega$ , 22,52  $\Omega$  ve 18,45  $\Omega$  iken yük transfer dirençleri ise 5289  $\Omega$ , 5288  $\Omega$  ve 5295  $\Omega$  olmuştur.

SLG'nin d-limonen ile fonksiyonelleştirilmesi yük transfer direncini düşürmüştür ve elektron transfer hızını artırmıştır. D-limonen polimeri ile SLG'nin elektrokimyasal indirgenme reaksiyonları için yeterli olmayan aktif bölgelerin sayısının artması sağlanmış ve elektriksel iletimi iyileştirilmiştir. Burada nanokompozitlerin elektrokimyasal aktivite ve fotovoltajik performans üzerine etkisi, farklı RF parametrelerinden ziyade transfer sırasında gerçekleşen; SLG ile alt-taş arasında ve SLG üzerinde kalan ve TEM analizi ile görülen polimerik kalıntılarından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Şekil 4.42'de Gr/PTh karşıt elektrotlara ait elektrokimyasal özellikleri gösteren Nyquist grafikleri verilmiştir.



Şekil 4.42. Gr/PTh karşıt elektrotlara ait Nyquist grafikleri

En düşük seri direnç ve yük transfer direnci Gr/PTh100W30S numunesine ait olup sırasıyla 41  $\Omega$  ve 4317  $\Omega$ 'dur. Yük transfer direnci SLG'e göre daha iyi olan bu numunenin kısa devre akım yoğunluğu artmış olup, dönüşüm verimi 2,5 kat daha yüksek olmuştur. Ancak farklı plazma polimerizasyon parametreleri ile hazırlanan diğer nanokompozitlerin fotovoltaik parametrelerinde iyileşme görülememiştir. D-limonen ve 1,8-cineol ile oluşturulan kompozitlerin güneş pillerine göre hem katalitik aktivitesi hem de fotovoltaik parametreleri daha düşük olmuştur.



## 5. SONUÇ ve ÖNERİLER

Kimyasal buhar biriktirme (CVD) yöntemi literatürde geniş alanlı ve kusursuz tek tabaka grafen (SLG) üretmek için yoğun olarak kullanılmaktadır. Bu çalışmada, CVD yöntemi ile  $\sim 1000^{\circ}\text{C}$ 'da sıcaklıkta bakır folyolar üzerine indirgeyici olarak  $\text{H}_2$  gazı yardımıyla, öncül olarak  $\text{CH}_4$  gazının termal dekompozisyonu sonucunda grafen ince filmler elde edilmiştir. CVD parametrelerinden biri olan büyütme süresi değiştirilerek farklı tabaka sayısına sahip grafen ince filmler büyütülmüştür. Büyütme süreleri değiştirilmesi sonucunda, grafen ince filmlerin tabaka sayısı ve kusur yoğunlukları değiştiği tespit edilmiştir. Grafen ince filmlerin Raman ölçümleri sonucunda; 2D pik şiddetinin D pik şiddetinin oranı ( $I_{2D}/I_G$ ) 3,90 olan SLG sentezlenmiştir. Ayrıca bu SLG'nin 2D pikinin yarı yükseklikteki tam genişlik (FWHM) değeri  $30,35\text{ cm}^{-1}$  olarak ölçülmüştür. Bu değerler literatür ile karşılaştırıldığında; kusursuz SLG'nin başarılı bir şekilde üretildiğini göstermektedir. Transferi yapılan SLG'in optik özelliklerini, tabaka sayısı ve yüzey morfolojisini belirlemek için görünür bölge ve mor ötesi (UV-Vis) spektroskopisi ve geçirimli elektron mikroskobu (TEM) kullanılmıştır. %97,5 optik geçirgenlik değerine sahip olan grafen ince filmin UV-Vis analizi ile tek tabakadan oluştuğu teyit edilmiştir. Ayrıca TEM görüntüleri ve seçili bölgede elektron difraksiyon (SAED) analiz ile ince filmin tek tabakadan oluştuğu ve hekzagonal kristal yapısı net bir şekilde ortaya konmuştur.

Literatürde SLG'in sahip olduğu kusursuz kristal yapısı, elektriksel iletim mekanizması ve morfolojik optik özelliklerinden dolayı boya duyarlı güneş pillerinde (BDGP) karşıt elektrot olarak kullanılması halinde pil verimi oldukça düşük olmaktadır. SLG'nin oldukça düşük olan pil veriminin iyileştirilmesi amacıyla; bilgilerimize göre literatürde daha önce BDGP'lerinde hiç kullanılmamış olan optik geçirgenlikleri yüksek organik bileşiklerden elde edilmiş 1,8-cineol ve d-limonen monomerleri ile nanokompozitler yapılmıştır. Ayrıca üçüncü monomer ise literatürde oldukça yoğun olarak kullanılan tiyofen kullanılmıştır. Farklı plazma polimerizasyon parametreleri ile hazırlanan bu nanokompozitlerin, moleküler yapısının monomer ile karşılaştırılması ve fonksiyonel grupların tespit edilmesi amacıyla fourier dönüşümlü kızılötesi (FT-IR)

analizleri yapılmıştır. FT-IR analizleri sonucunda; özellikle karboksil ve hidroksil gibi oksijen içeren fonksiyonel grupların varlıkları tespit edilmiştir. Ancak plazma polimerizasyon işlemi; RF gücünün ve kaplama süresinin değiştirilmesi, pil verimi üzerine etkisi tespit edilememiştir.

BDGP'lerinin oluşturulması için gerekli olan yarıiletken ince filmler, anodizasyon yöntemi ile titanyum folyo titanyum oksit büyütülerek elde edilmiştir. Bu ince filmin, x-ışını kırınım (XRD) analizi sonucunda anataz fazında (011) yönelimli polikristal ve tetragonal yapıya sahip olduğu anlaşılmıştır. Titanyum oksit ince filmlerin farklı büyütmelerde taramalı elektron mikroskop (SEM) görüntülerinde nanotüplerden oluştuğu ve tüplerin ortalama iç çapının ~90 nm, dış çapının ~130 nm, duvar kalınlığının ~40 nm ve uzunluklarının ise ~4 µm olduğu tespit edilmiş olup, literatür ile uyum bir içerisinde olduğu görülmüştür.

Boya ile duyarlılaştırılan TNT ince filmler fotoanot olarak ve grafen/polimer nanokompozitler ise karşıt elektrot olarak bir araya getirilerek iki elektrot arasında redoks çözeltisinin enjekte edilmesiyle güneş pilleri başarılı bir şekilde oluşturulmuştur. Oluşturulan BDGP'lerin fotovoltajik parametrelerin incelenmesi için arkadan aydınlatılarak (*back-illuminated*) yarıiletken karakterizasyon cihazı ile analizi yapılmıştır. Tüm BDGP'lerin açık devre gerilimleri ( $V_{oc}$ ), kısa devre akımları ( $I_{sc}$ ) ve yoğunlukları ( $J_{sc}$ ), dolun faktörleri (FF), maksimum güçleri ( $P_{max}$ ) ve güneş enerjisi dönüşüm verimleri ( $\eta$ ) hesaplanmıştır. Gr/PPCin karşıt elektrotların ortalama  $\eta$ 'leri %1,03 olmuştur. Nanokompozit ile SLG'nin tüm fotovoltajik parametreleri geliştirilmiştir. Farklı plazma polimerizasyon parametreleri ile elde edilen Gr/PPCin nanokompozitlerin  $V_{oc}$  değerleri 0,648-0,716 V aralığında,  $I_{sc}$  değerleri 0.99-1.31 mA aralığında ve  $J_{sc}$  değerleri 5,16-6,80 mA/cm<sup>2</sup> aralığında hesaplanmıştır. Bununla birlikte pil performansını belirleyen ve kısa devre akım yoğunluğu-voltaj (J-V) grafiklerinin kareselliğinin ölçüsü olan FF değerleri ise %41,6-58,9 aralığında olmuştur. Ayrıca en yüksek dönüşüm verimine sahip olan Gr/PPCin20W2D elektrotun verimi, Pt elektrotun pil verimi ile aynı olmuştur ( $\eta_{Gr/PPCin20W2D} = \eta_{Pt} = \%1,10$ ). Yine farklı parametreler ile hazırlanan Gr/PLim nanokompozitlerin  $V_{oc}$  değerleri 0,610-0,691 V aralığında,  $I_{sc}$

değerleri 0,91-1,41 mA aralığında,  $J_{sc}$  değerleri 4,66-7,18 mA/cm<sup>2</sup> aralığında, FF değerleri %41.2-48.4 aralığında ve verimleri ise %0,68-1,02 aralığında hesaplanmıştır. Gr/PLim nanokompozitlerin pil verimi Pt elektrot ile neredeyse aynı olmuştur ( $\eta_{Gr/PLim50W5D} = \%1.02$ ,  $\eta_{Pt} = \%1,10$ ). Oldukça düşük fotovoltaiik parametrelere sahip SLG'nin d-limonen ve 1,8-cineol polimerleri ile fonksiyonelleştirilmesi sonucunda verim başarılı bir şekilde iyileştirilmiştir. Ayrıca BDGP'lerinde geleneksel olarak kullanılan Pt elektrota alternatif bir malzeme olabileceği öngörülmektedir. Ancak Gr/PTh nanokompozitlerin fotovoltaiik performansları oldukça düşük olmuştur.

SLG'in yasak band aralığı neredeyse sıfırdır ve yüksek elektron hareketliliğini sadece düzlem içinde bulunan sigma ( $\sigma$ ) bağları boyunca sağlayabilmektedir (Novoselov and Geim 2007). Ancak elektriksel iletkenlik, elektronların pi ( $\pi$ ) bağları boyunca hareketi ile sağlanabilir. Güneş pillerinde karşıt elektrotun, dış devre ile FTO'ya gelen elektronu redoks reaksiyonları sonucunda boyaya ulaştırması ve redoks reaksiyonları için katalizör görevi görmesi gerekmektedir. SLG tek başına elektrolit ile elektron iletim mekanizmasını sağlayamadığı için karşıt elektrot olarak BDGP'lerinde kullanıldığında yük transfer direnci yüksek ve pil verimi oldukça düşük olmaktadır. Bu tez çalışmasında SLG plazma polimerizasyon yöntemi ile fonksiyonelleştirilmiş ve bunun sonucunda polimerler arasında kovalent olmayan bağ yapması sağlanmıştır. Böylelikle SLG ve polimer molekülleri arasında elektriksel iletim mekanizması oluşturulmuş ve SLG'in yük transfer direnci azaltılması sağlanmıştır. Gülen (2018) yapmış olduğu çalışma ile SLG ile polimer arasında  $\pi$ - $\pi$  istiflenmesi, Van der Walls bağı veya elektrostatik etkileşimler sayesinde elektriksel iletim mekanizması kurulabileceğini ifade etmiştir. Bu tez çalışmada kullanılan 1,8-cineol ve d-limonen SLG gibi hegzagonal yapıya sahip olduğu için yukarıda belirtilen etkileşimleri güçlü bir şekilde gerçekleştirerek, yük transfer direncinin azalmış ve pil verimi artmıştır. Tiyofen ise beşgen yapısı ile SLG arasında  $\pi$ - $\pi$  istiflenmesi, Van der Walls bağı veya elektrostatik etkileşimler kuramadığı veya çok zayıf kurduğu için pil verimleri diğer iki polimere göre oldukça düşük olmuştur. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) sonuçları bu düşüncüyü desteklemektedir.

SLG kusursuz kristal yapısı, redoks çözeltisi ile iyi bir etkileşim göstermemesine ve triiyodür iyonlarının indirgenmesi için çok az fazla aktif bölgeler oluşturmasına neden olmaktadır (Roy-Mayhew *et al.* 2010). Moleküler yapısı benzer polimerler SLG'nin yük transfer direnci azalmış olup ve bu durumu EİS sonuçları desteklenmektedir. Bununla birlikte barındırdığı kusurlar ve oksijen içeren fonksiyonel gruplar redoks çözeltisi ile iyi bir uyum göstermektedir.

EIS analizi ile Gr/PPCin ve Gr/PLim elektrotların yük transfer direnci 500-5000  $\Omega$  aralığında olduğu Nyquist grafiğinde görülmektedir. Bu değerler SLG için oldukça düşük iken Pt için ise yüksektir.

Yapılan bu çalışma ve literatürdeki diğer çalışmalar birlikte değerlendirildiğinde; SLG'nin kristal yapısına benzer polimerler ile fonksiyonelleştirilmesi sonucunda BDGP'lerinde elektriksel iletkenlik ve elektro-katalitik aktivite özellikleri iyileştirilmiştir. Gr/PPCin ve Gr/PLim nanokompozitler ile pil veriminin artırılmasının mümkün olduğu hatta Pt'e alternatif olabileceği sonucuna varılmıştır. Bu çalışmada elde edilen nanokompozitlerin fotovoltaik ve optoelektronik çalışmalar için uygun olduğu ve bu alanlarda daha detaylı çalışmaların yapılması önerilmektedir.

**KAYNAKLAR**

- Abdelkader, A. M., Cooper, A. J., Dryfe, R. A. W., Kinloch, I. A., 2015. How to get between the sheets: a review of recent works on the electrochemical exfoliation of graphene materials from bulk graphite. *Nanoscale*, 7(16), 6944-6956.
- Abu-Thabit, N. Y., 2016. Chemical oxidative polymerization of polyaniline: A practical approach for preparation of smart conductive textiles. *Journal of Chemical Education*, 93(9), 1606-1611.
- Adhikari, B. and Majumdar, S., 2004. Polymers in sensor applications. *Progress in polymer science*, 29(7), 699-766.
- Advincula, R. C. and de Leon A. C., 2015. Conducting polymers with superhydrophobic effects as anticorrosion coating. In *Intelligent Coatings for Corrosion Control*, Ed: Tiwari A., Hihara L., Rawlins J. Butterworth-Heinemann, USA, 409-430.
- Alancherry, S., Bazaka, K., Jacob, M. V., 2018. RF plasma polymerization of orange oil and characterization of the polymer thin films. *Journal of Polymers and the Environment*, 1-9.
- Alivov, Y., Xuan, P., Fan, Z. Y., 2011. TiO<sub>2</sub> nanotube height effect on the efficiency of dye-sensitized solar cells. *Journal of Nanoparticle Research*, 13(12), 7159-7165.
- Altuntepe, A., Öztürk, M. F., Kartal, E., Seyhan, A., Zan, R., 2019. Grafen sentezi için alt-taş temizleme yaklaşımları. *Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 8(1), 559-566.
- Armaroli, N. and Balzani, V., 2007. The future of energy supply: challenges and opportunities. *Angewandte Chemie International Edition*, 46(1-2), 52-66.
- Awuzie, C. I., 2017. Conducting polymers. *Materials Today: Proceedings*, 4(4), 5721-5726.
- Aydın, Y., 2012. İletken Polimerlerin İçerisinde Enzim Tutuklaması ile Yapılan Biyosensörler. Y.Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi.
- Babayiğit, M., 2013. Polikristalin bakır folyo üzerinde büyütülmüş grafenin elektriksel karakterizasyonu. Y.Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Bae, S., Kim, H., Lee, Y., Xu, X., Park, J. S., Zheng, Y., Balakrishnan, J., Lei, T., Song, Y. I., Kim, Y. J., Kim, K. S., Özyılmaz, B., Ahn, J., Hong, B. H., Lijima, S., 2010. Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes. *Nature nanotechnology*, 5(8), 574.
- Balandin, A. A., 2011. Thermal properties of graphene and nanostructured carbon materials. *Nature materials*, 10(8), 569.
- Bay, L., West, K., Winther-Jensen, B., Jacobsen, T. 2006. Electrochemical reaction rates in a dye-sensitized solar cell—the iodide/tri-iodide redox system. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 90(3), 341-351.
- Bayram, O., 2018-a. Determination of the optical and chemical properties of aniline doped plasma polymerized cineole thin films synthesized at various RF powers. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 29(10), 8564-8570.



- Bayram, O., 2018-b. Conjugated polythiophene/Ni doped ZnO hetero bilayer nanocomposite thin films: Its structural, optical and photoluminescence properties. *Ceramics International*, 44(17), 20635-20640.
- Bayram, O. and Simsek, O., 2018. A study on the optical, chemical and dielectric properties of PPCIN thin films derived from essential oil compounds using RF plasma polymerisation technique. *Vacuum*, 156, 198-204.
- Bayram, O., 2019-a. Plazma Polimerize D-Limonene İnce Filmlerin İslanabilirlik Optik ve Kimyasal Özellikleri. *Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 8(1), 567-575.
- Bayram, O., 2019-b. Determination of the Optical Properties of ppTh Nanostructured Films Obtained by RF Plasma Polymerisation Technique. *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 9(1), 374-381.
- Bayram, Ö., 2016. Plazma polimerizasyon tekniği kullanılarak uçucu yağ bileşenlerinden elde edilen ince filmlerin antibakteriyel etkilerinin ve bazı fiziksel özelliklerinin incelenmesi. *Doktora Tezi*, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Becquerel, M. E., 1839. Mémoire sur les effets électriques produits sous l'influence des rayons solaires. *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences*, 9, 561-567.
- Bella, F., Galliano, S., Gerbaldi, C., Viscardi, G., 2016. Cobalt-based electrolytes for dye-sensitized solar cells: Recent advances towards stable devices. *Energies*, 9(5), 384.
- Bolotin, K. I., Sikes, K. J., Jiang, Z., Klima, M., Fudenberg, G., Hone, J., Stormer, H. L., 2008. Ultrahigh electron mobility in suspended graphene. *Solid State Communications*, 146(9-10), 351-355.
- Bora, C., Sarkar, C., Mohan, K. J., Dolui, S., 2015. Polythiophene/graphene composite as a highly efficient platinum-free counter electrode in dye-sensitized solar cells. *Electrochimica Acta*, 157, 225-231.
- Borrelli, D. C., Lee, S., Gleason, K. K., 2014. Optoelectronic properties of polythiophene thin films and organic TFTs fabricated by oxidative chemical vapor deposition. *Journal of Materials Chemistry C*, 2(35), 7223-7231.
- Boschloo, G., Häggman, L., Hagfeldt, A., 2006. Quantification of the effect of 4-tert-butylpyridine addition to I/I<sub>3</sub>-redox electrolytes in dye-sensitized nanostructured TiO<sub>2</sub> solar cells. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(26), 13144-13150.
- Boschloo, G. and Hagfeldt, A., 2009. Characteristics of the iodide/triiodide redox mediator in dye-sensitized solar cells. *Accounts of chemical research*, 42(11), 1819-1826.
- Bredas, J. L. and Street, G. B., 1985. Polarons, bipolarons, and solitons in conducting polymers. *Accounts of Chemical Research*, 18(10), 309-315.
- Brooke, R., Cottis, P., Talem, P., Fabretto, M., Murphy, P., Evans, D., 2017. Recent advances in the synthesis of conducting polymers from the vapour phase. *Progress in Materials Science*, 86, 127-146.
- Burke, A., 2000. Ultracapacitors: why, how, and where is the technology. *Journal of power sources*, 91(1), 37-50.

- Cabrero-Vilatela, A., Weatherup, R. S., Braeuninger-Weimer, P., Caneva, S., Hofmann, S., 2016. Towards a general growth model for graphene CVD on transition metal catalysts. *Nanoscale*, 8(4), 2149-2158.
- Cai, Q., Paulose, M., Varghese, O. K., Grimes, C. A., 2005. The effect of electrolyte composition on the fabrication of self-organized titanium oxide nanotube arrays by anodic oxidation. *Journal of Materials Research*, 20(1), 230-236.
- Cai, W., Moore, A. L., Zhu, Y., Li, X., Chen, S., Shi, L., Ruoff, R. S., 2010. Thermal transport in suspended and supported monolayer graphene grown by chemical vapor deposition. *Nano letters*, 10(5), 1645-1651.
- Callister, W. D. and Rethwisch, D. G., 2007. *Materials science and engineering: an introduction*. John Wiley & Sons, 715 p, New York, USA.
- Carella, A., Borbone, F., Centore, R., 2018. Research progress on photosensitizers for DSSC. *Frontiers in chemistry*, 6.
- Castro, E. V., Novoselov, K. S., Morozov, S. V., Peres, N. M. R., Dos Santos, J. L., Nilsson, J., Guinea, F., Geim, A. K., Neto, A. C., 2007. Biased bilayer graphene: semiconductor with a gap tunable by the electric field effect. *Physical review letters*, 99(21), 216802.
- Chatterjee, S., Nafezarefi, F., Tai, N. H., Schlagenhauf, L., Nüesch, F. A., Chu, B. T. T., 2012. Size and synergy effects of nanofiller hybrids including graphene nanoplatelets and carbon nanotubes in mechanical properties of epoxy composites. *Carbon*, 50(15), 5380-5386.
- Chen, C., Ye, M., Zhang, N., Wen, X., Zheng, D., Lin, C., 2015. Preparation of hollow Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub> nanoneedle arrays as effective counter electrodes for quantum dot-sensitized solar cells. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(12), 6311-6314.
- Chen, J. H., Jang, C., Xiao, S., Ishigami, M., Fuhrer, M. S., 2008. Intrinsic and extrinsic performance limits of graphene devices on SiO<sub>2</sub>. *Nature nanotechnology*, 3(4), 206.
- Chen, J., Li, K., Luo, Y., Guo, X., Li, D., Deng, M., Huang S., Meng, Q., 2009. A flexible carbon counter electrode for dye-sensitized solar cells. *Carbon*, 47(11), 2704-2708.
- Chen, L., Guo, C. X., Zhang, Q., Lei, Y., Xie, J., Ee, S., Guai G., Song Q., Li, C. M., 2013. Graphene quantum-dot-doped polypyrrole counter electrode for high-performance dye-sensitized solar cells. *ACS applied materials & interfaces*, 5(6), 2047-2052.
- Chen, M. and Shao, L. L., 2016. Review on the recent progress of carbon counter electrodes for dye-sensitized solar cells. *Chemical Engineering Journal*, 304, 629-645.
- Chen, M., Haddon, R. C., Yan, R., Bekyarova, E., 2017. Advances in transferring chemical vapour deposition graphene: A review. *Materials Horizons*, 4(6), 1054-1063.
- Chen, P. Y., Li, C. T., Lee, C. P., Vittal, R., Ho, K. C., 2015. PEDOT-decorated nitrogen-doped graphene as the transparent composite film for the counter electrode of a dye-sensitized solar cell. *Nano Energy*, 12, 374-385.
- Cho, B., Park, K. S., Baek, J., Oh, H. S., Koo Lee, Y. E., Sung, M. M., 2014. Single-crystal poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) nanowires with ultrahigh conductivity. *Nano letters*, 14(6), 3321-3327.

- Coates, J., 2000. Interpretation of infrared spectra, a practical approach. *Encyclopedia of analytical chemistry*, 12, 10815-10837.
- Cogal, S., Ela, S. E., Ali, A. K., Cogal, G. C., Micusik, M., Omastova, M., Oksuz, A. U., 2018-a. Polyfuran-based multi-walled carbon nanotubes and graphene nanocomposites as counter electrodes for dye-sensitized solar cells. *Research on Chemical Intermediates*, 44(5), 3325-3335.
- Cogal, S., Ali, A. K., Erten-Ela, S., Celik Cogal, G., Kulicek, J., Micusik, M., Omastova M., Oksuz, A. U., 2018-b. Plasma-based preparation of polyaniline/graphene and polypyrrole/graphene composites for dye-sensitized solar cells as counter electrodes. *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 55(4), 317-323.
- Çırak, B. B., Karadeniz, S. M., Kılınç, T., Çağlar, B., Ekinçi, A. E., Yelgin, H., Kürekçi M., Çırak, Ç., 2017. Synthesis, surface properties, crystal structure and dye sensitized solar cell performance of TiO<sub>2</sub> nanotube arrays anodized under different voltages. *Vacuum*, 144, 183-189.
- Das, T. K. and Prusty, S., 2012. Review on conducting polymers and their applications. *Polymer-plastics technology and engineering*, 51(14), 1487-1500.
- Dodoo-Arhin, D., Fabiane, M., Bello, A., Manyala, N., 2013. Graphene: synthesis, transfer, and characterization for dye-sensitized solar cells applications. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52(39), 14160-14168.
- Dong, C., Li, X., Fan, X., Qi, J., 2012. Sandwich-like Singled-Walled Titania Nanotube as a Novel Semiconductor Electrode for Quantum Dot-Sensitized Solar Cells. *Advanced Energy Materials*, 2(6), 639-644.
- Du, X., Skachko, I., Barker, A., Andrei, E. Y., 2008. Approaching ballistic transport in suspended graphene. *Nature nanotechnology*, 3(8), 491.
- Du, X., Skachko, I., Duerr, F., Luican, A., Andrei, E. Y., 2009. Fractional quantum Hall effect and insulating phase of Dirac electrons in graphene. *Nature*, 462(7270), 192.
- Duan, J., Zhang, H., Tang, Q., He, B., Yu, L., 2015. Recent advances in critical materials for quantum dot-sensitized solar cells: a review. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(34), 17497-17510.
- Dubois, J. C., Sagnes, O., Henry, F., 1989. Polyheterocyclic conducting polymers and composites derivatives. *Synthetic Metals*, 28(1-2), 871-878.
- Easton, C. D., Jacob, M. V., Shanks, R. A., 2009. Fabrication and characterisation of polymer thin-films derived from cineole using radio frequency plasma polymerisation. *Polymer*, 50(15), 3465-3469.
- Eklund, P. C., Holden, J. M., Jishi, R. A., 1995. Vibrational modes of carbon nanotubes; spectroscopy and theory. *Carbon*, 33(7), 959-972.
- Emin, D. and Holstein, T. 1976. Adiabatic theory of an electron in a deformable continuum. *Physical Review Letters*, 36(6), 323.
- Emtsev, K. V., Bostwick, A., Horn, K., Jobst, J., Kellogg, G. L., Ley, L., McChesney J. L., Ohta T., Reshanov S. A., Röhrl J., Rotenberg, E., Schmid A. K., Waldmann D., Weber H. B., Seyller T., 2009. Towards wafer-size graphene layers by atmospheric pressure graphitization of silicon carbide. *Nature materials*, 8(3), 203.
- Fabregat-Santiago, F., Bisquert, J., Cevey, L., Chen, P., Wang, M., Zakeeruddin, S. M., Grätzel, M., 2008. Electron transport and recombination in solid-state dye solar

- cell with spiro-OMeTAD as hole conductor. *Journal of the American Chemical Society*, 131(2), 558-562.
- Fabretto, M. V., Evans, D. R., Mueller, M., Zuber, K., Hojati-Talemi, P., Short, R. D., Wallace G. G., Murphy, P. J., 2012. Polymeric material with metal-like conductivity for next generation organic electronic devices. *Chemistry of Materials*, 24(20), 3998-4003.
- Fang, L., Yuan, W., Wang, B., Xiong, Y., 2016. Growth of graphene on Cu foils by microwave plasma chemical vapor deposition: The effect of in-situ hydrogen plasma post-treatment. *Applied Surface Science*, 383, 28-32.
- Faugeras, C., Faugeras, B., Orlita, M., Potemski, M., Nair, R. R., Geim, A. K., 2010. Thermal conductivity of graphene in corbino membrane geometry. *ACS nano*, 4(4), 1889-1892.
- Feizi Khanghah, M., 2014. Plazma polimerizasyonu tekniği ile elde edilen nano boyutlarda polianilin ince filmlerin, elektronik ve optik özelliklerinin araştırılması. Y.Linans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Atatürk Üniversitesi, Erzurum.
- Gerchman, D., Bones, B., Pereira, M. B., Takimi, A. S., 2019. Thin film deposition by plasma polymerization using d-limonene as a renewable precursor. *Progress in Organic Coatings*, 129, 133-139.
- Ferrari, A. C., 2007. Raman spectroscopy of graphene and graphite: disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. *Solid state communications*, 143(1-2), 47-57.
- Förch, R., Chifen, A. N., Bousquet, A., Khor, H. L., Jungblut, M., Chu, L. Q., Zhang Z., Osey-Mensah I., Sinner E. K., Knoll, W., 2007. Recent and expected roles of plasma-polymerized films for biomedical applications. *Chemical Vapor Deposition*, 13(6-7), 280-294.
- Friedrich, J. 2011. Mechanisms of plasma polymerization—reviewed from a chemical point of view. *Plasma Processes and Polymers*, 8(9), 783-802.
- Geetha, S. and Trivedi, D. C., 2005. A new route to synthesize high degree polythiophene in a room temperature melt medium. *Synthetic metals*, 155(1), 232-239.
- Ghosh, D., Calizo, I., Teweldebrhan, D., Pokatilov, E. P., Nika, D. L., Balandin, A. A., Bao W., Miao F., Lau, C. N., 2008. Extremely high thermal conductivity of graphene: Prospects for thermal management applications in nanoelectronic circuits. *Applied Physics Letters*, 92(15), 151911.
- Giribabu, L., Bolligarla, R., Panigrahi, M., 2015. Recent Advances of Cobalt (II/III) Redox Couples for Dye-Sensitized Solar Cell Applications. *The Chemical Record*, 15(4), 760-788.
- Gleiter, H., 1991. Nanocrystalline solids. *Journal of applied crystallography*, 24(2), 79-90.
- Gong, D., Grimes, C. A., Varghese, O. K., Hu, W., Singh, R. S., Chen, Z., Dickey, E. C., 2001. Titanium oxide nanotube arrays prepared by anodic oxidation. *Journal of Materials Research*, 16(12), 3331-3334.
- Gong, J., Liang, J., Sumathy, K., 2012. Review on dye-sensitized solar cells (DSSCs): fundamental concepts and novel materials. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(8), 5848-5860.

- Goniszewski, S., Gallop, J., Adabi, M., Gajewski, K., Shaforost, O., Klein, N., Sierakowski, A., Chen, J., Chen, Y., Gotszalk, T., Hao, L., 2015. Self-supporting graphene films and their applications. *IET Circuits, Devices & Systems*, 9(6), 420-427.
- Gorlov, M. and Kloo, L., 2008. Ionic liquid electrolytes for dye-sensitized solar cells. *Dalton Transactions*, (20), 2655-2666.
- Gök, A., Omastová, M., Yavuz, A. G., 2007. Synthesis and characterization of polythiophenes prepared in the presence of surfactants. *Synthetic metals*, 157(1), 23-29.
- Grätzel, M., 2001. Photoelectrochemical cells. *Nature*, 414(6861), 338.
- Green, M. A., 2004. Third generation photovoltaics: advanced solar energy conversion. *Physics Today*, 57(12), 71-72.
- Greene, R., Street, G. B., Suter, L. J., 1975. Superconductivity in polysulfur nitride (SN)<sub>x</sub>. *Physical Review Letters*, 34(10), 577.
- Groenewoud, L. M. H., Engbers, G. H. M., Terlingen, J. G. A., Wormeester, H., Feijen, J., 2000. Pulsed plasma polymerization of thiophene. *Langmuir*, 16(15), 6278-6286.
- Groenewoud, L. M. H., Engbers, G. H. M., Feijen, J., 2003. Plasma polymerization of thiophene derivatives. *Langmuir*, 19(4), 1368-1374.
- Guo, W., Zhang, X., Yu, R., Que, M., Zhang, Z., Wang, Z., Hua, Q., Wang, C., Wang, Z. L., Pan, C., 2015. CoS NWs/Au hybridized networks as efficient counter electrodes for flexible sensitized solar cells. *Advanced Energy Materials*, 5(11).
- Gupta, A., Chen, G., Joshi, P., Tadigadapa, S., Eklund, P. C., 2006. Raman scattering from high-frequency phonons in supported n-graphene layer films. *Nano letters*, 6(12), 2667-2673.
- Gülen, M., 2018. Yeni nesil grafen/pprodot-x (x = 0, et2 ve me2) nanokompozit üretimi ve karşıt elektrot olarak boya-duyarlı güneş hücrelerindeki uygulamaları. Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Selçuk Üniversitesi, Konya.
- Hagfeldt, A., Boschloo, G., Sun, L., Kloo, L., Pettersson, H., 2010. Dye-sensitized solar cells. *Chemical reviews*, 110(11), 6595-6663.
- Halls, J. J. M., Walsh, C. A., Greenham, N. C., Marseglia, E. A., Friend, R. H., Moratti, S. C., Holmes, A. B., 1995. Efficient photodiodes from interpenetrating polymer networks. *Nature*, 376(6540), 498.
- Han, Z., Kimouche, A., Kalita, D., Allain, A., Arjmandi-Tash, H., Reserbat-Plantey, A., Marty, L., Pairis, S., Reita, V., Bendiab, N., Coraux, J., Bouchiat, V., 2014. Homogeneous optical and electronic properties of graphene due to the suppression of multilayer patches during CVD on copper foils. *Advanced Functional Materials*, 24(7), 964-970.
- Hara, K. and Aarakawa, H., 2003. Dye-sensitized solar cells. In *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*, Eds.; Luque, A. and Hegedus, S. John Wiley & Sons Ltd, New York, USA, 663-700.
- Hasin, P., Alpuche-Aviles, M. A., Wu, Y., 2010. Electrocatalytic activity of graphene multilayers toward I<sup>-</sup>/I<sub>3</sub><sup>-</sup>: effect of preparation conditions and polyelectrolyte modification. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(37), 15857-15861.
- Hass, J., De Heer, W. A., Conrad, E. H., 2008. The growth and morphology of epitaxial multilayer graphene. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 20(32), 323202.

- He, B., Tang, Q., Wang, M., Chen, H., Yuan, S., 2014. Robust polyaniline–graphene complex counter electrodes for efficient dye-sensitized solar cells. *ACS applied materials & interfaces*, 6(11), 8230-8236.
- Heeger, A. J., Kivelson, S., Schrieffer, J. R., Su, W. P., 1988. Solitons in conducting polymers. *Reviews of Modern Physics*, 60(3), 781.
- Hepburn, A. R., Marshall, J. M., Maud, J. M., 1991. Novel electrochromic films via anodic oxidation of carbazolyl substituted polysiloxanes. *Synthetic metals*, 43(1-2), 2935-2938.
- Hernandez, Y., Nicolosi, V., Lotya, M., Blighe, F. M., Sun, Z., De, S., McGovern, I. T., Holland, B., Byrne, M., Gun'ko, Y. K., Boland, J. J., Niraj, P., Duesberg, G., Krishnamurthy, S., Goodhue, R., Hutchison, J., Scardaci, V., Ferrari, A. C., Coleman, J. N., 2008. High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite. *Nature nanotechnology*, 3(9), 563.
- Hibino, H., Kageshima, H., Maeda, F., Nagase, M., Kobayashi, Y., Yamaguchi, H., 2008. Microscopic thickness determination of thin graphite films formed on SiC from quantized oscillation in reflectivity of low-energy electrons. *Physical Review B*, 77(7), 075413.
- Higgins, R. W., Zaidi, N. A., Monkman, A. P., 2001. Emeraldine Base Polyaniline as an Alternative to Poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) as a Hole-Transporting Layer. *Advanced Functional Materials*, 11(6), 407-412.
- Hoffmann, M. R., Martin, S. T., Choi, W., Bahnemann, D. W., 1995. Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chemical reviews*, 95(1), 69-96.
- Hong, W., Xu, Y., Lu, G., Li, C., Shi, G., 2008. Transparent graphene/PEDOT–PSS composite films as counter electrodes of dye-sensitized solar cells. *Electrochemistry Communications*, 10(10), 1555-1558.
- Hung, K. H., Li, Y. S., Wang, H. W., 2012. Dye-sensitized solar cells using graphene-based counter electrode. 12th IEEE International Conference on Nanotechnology (IEEE-NANO), Birmingham, UK.
- Huo, K., Gao, B., Fu, J., Zhao, L., Chu, P. K., 2014. Fabrication, modification, and biomedical applications of anodized TiO<sub>2</sub> nanotube arrays. *Rsc Advances*, 4(33), 17300-17324.
- Hwang, I. and Yong, K., 2015. Counter Electrodes for Quantum-Dot-Sensitized Solar Cells. *ChemElectroChem*, 2(5), 634-653.
- Iriyama, Y., Yasuda, T., Cho, D. L., Yasuda, H., 1990. Plasma surface treatment on nylon fabrics by fluorocarbon compounds. *Journal of applied polymer science*, 39(2), 249-264.
- Jauregui, L. A., Yue, Y., Sidorov, A. N., Hu, J., Yu, Q., Lopez, G., Jalilian, R., Benjamin, D. K., Delkd, D. A., Wu, W., Liu, Z., Wang, X., Jiang, Z., Ruan, X., Bao, J., Pei, S. S., Chen, Y. P., 2010. Thermal transport in graphene nanostructures: Experiments and simulations. *Ecs Transactions*, 28(5), 73-83.
- Jin, X., You, L., Chen, Z., Li, Q., 2018. High-efficiency platinum-free quasi-solid-state dye-sensitized solar cells from polyaniline (polypyrrole)-carbon nanotube complex tailored conducting gel electrolytes and counter electrodes. *Electrochimica Acta*, 260, 905-911.
- Kalita, D., 2015. Graphene produced by Chemical Vapor Deposition: From control and understanding of atomic scale defects to production of macroscale functional devices. Doctoral dissertation, Université Grenoble Alpes, France.

- Kamat, S. V., Puri, V., Puri, R. K., 2011. Determination of the optical constants of a vacuum evaporated polythiophene thin film. *Physica Scripta*, 84(4), 045801.
- Kan, C. W., 2016. Plasma surface treatments for smart textiles. In *Active coatings for smart textiles*, Ed: Hu, J. Woodhead Publishing, 221-241.
- Kang, S. H., Kang, M. S., Kim, H. S., Kim, J. Y., Chung, Y. H., Smyrl, W. H., Sung, Y. E., 2008. Columnar rutile TiO<sub>2</sub> based dye-sensitized solar cells by radio-frequency magnetron sputtering. *Journal of Power Sources*, 184(1), 331-335.
- Kaniyoor, A. and Ramaprabhu, S., 2011. Thermally exfoliated graphene based counter electrode for low cost dye sensitized solar cells. *Journal of Applied Physics*, 109(12), 124308.
- Karim, M. R., Lim, K. T., Lee, C. J., Lee, M. S., 2007-a. A facile synthesis of polythiophene nanowires. *Synthetic Metals*, 157(22-23), 1008-1012.
- Karim, M. R., Lee, C. J., Kim, H. J., Bhuiyan, M. T. I., Lee, M. S., 2007-b. Preparation of Buckyball-Shaped Conducting Polythiophene by the Gamma Radiation-Induced Polymerization Method. In *Macromolecular Symposia*, Sheffield, UK.
- Kavan, L., Yum, J. H., Grätzel, M., 2010. Optically transparent cathode for dye-sensitized solar cells based on graphene nanoplatelets. *ACS Nano*, 5(1), 165-172.
- Kavan, L., Yum, J. H., Nazeeruddin, M. K., Grätzel, M., 2011. Graphene nanoplatelet cathode for Co (III)/(II) mediated dye-sensitized solar cells. *ACS Nano*, 5(11), 9171-9178.
- Kay, A. and Grätzel, M., 1996. Low cost photovoltaic modules based on dye sensitized nanocrystalline titanium dioxide and carbon powder. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 44(1), 99-117.
- Kim, M. S., Woo, J. M., Geum, D. M., Rani, J. R., Jang, J. H., 2014. Effect of copper surface pre-treatment on the properties of CVD grown graphene. *Aip Advances*, 4(12), 127107.
- Knödler, R., Sopka, J., Harbach, F., Grünling, H. W., 1993. Photoelectrochemical cells based on dye sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> layers. *Solar energy materials and solar cells*, 30(3), 277-281.
- Kraft, A., Grimsdale, A. C., Holmes, A. B., 1998. Electroluminescent conjugated polymers—seeing polymers in a new light. *Angewandte Chemie International Edition*, 37(4), 402-428.
- Kroschwitz, J. I., 1988. *Electrical and electronic properties of polymers: A state-of-the-art compendium*. John Wiley & Sons Limited, Chichester, UK.
- Kusama, H., Orita, H., Sugihara, H., 2008. TiO<sub>2</sub> band shift by nitrogen-containing heterocycles in dye-sensitized solar cells: a periodic density functional theory study. *Langmuir*, 24(8), 4411-4419.
- Law, M., Greene, L. E., Johnson, J. C., Saykally, R., Yang, P., 2005. Nanowire dye-sensitized solar cells. *Nature materials*, 4(6), 455.
- Le, T. H., Kim, Y., Yoon, H., 2017. Electrical and electrochemical properties of conducting polymers. *Polymers*, 9(4), 150.
- Lee, C., Wei, X., Kysar, J. W., Hone, J., 2008. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *science*, 321(5887), 385-388.
- Lee, C. P., Lai, K. Y., Lin, C. A., Li, C. T., Ho, K. C., Wu, C. I., Lau, S. P., He, J. H., 2017. A paper-based electrode using a graphene dot/PEDOT: PSS composite for flexible solar cells. *Nano Energy*, 36, 260-267.

- Lee, H. C., Liu, W. W., Chai, S. P., Mohamed, A. R., Aziz, A., Khe, C. S., Hidayah N. M. S., Hashim, U., 2017. Review of the synthesis, transfer, characterization and growth mechanisms of single and multilayer graphene. *RSC Advances*, 7(26), 15644-15693.
- Lee, W. J., Ramasamy, E., Lee, D. Y., Song, J. S., 2008. Performance variation of carbon counter electrode based dye-sensitized solar cell. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 92(7), 814-818.
- Lee, Y. L. and Chang, C. H., 2008. Efficient polysulfide electrolyte for CdS quantum dot-sensitized solar cells. *Journal of Power Sources*, 185(1), 584-588.
- Lee, Y. L. and Lo, Y. S., 2009. Highly efficient quantum-dot-sensitized solar cell based on co-sensitization of CdS/CdSe. *Advanced Functional Materials*, 19(4), 604-609.
- Li, P. H. and Chu, P. K., 2016. Thin films deposition technologies and processing of biomaterials, Part 1. Thin film coatings for biomaterials and biomedical applications, Ed: Griesser, H. J. Woodhead Publishing, USA.
- Li, R., Tang, Q., Yu, L., Yan, X., Zhang, Z., Yang, P., 2016. Counter electrodes from conducting polymer intercalated graphene for dye-sensitized solar cells. *Journal of Power Sources*, 309, 231-237.
- Li, W., Zhang, H., Wang, C., Zhang, Y., Xu, L., Zhu, K., Xie, S., 1997. Raman characterization of aligned carbon nanotubes produced by thermal decomposition of hydrocarbon vapor. *Applied Physics Letters*, 70(20), 2684-2686.
- Li, X., Cai, W., An, J., Kim, S., Nah, J., Yang, D., Piner, R., Velamakanni, A., Jung, I., Tutuc, E., Banerjee, S. K., Colombo, L., Ruoff, R. S., 2009-a. Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils. *Science*, 324(5932), 1312-1314.
- Li, X., Cai, W., Colombo, L., Ruoff, R. S., 2009-b. Evolution of graphene growth on Ni and Cu by carbon isotope labeling. *Nano letters*, 9(12), 4268-4272.
- Li, Z. Y., Akhtar, M. S., Kuk, J. H., Kong, B. S., Yang, O. B., 2012. Graphene application as a counter electrode material for dye-sensitized solar cell. *Materials Letters*, 86, 96-99.
- Lim, S. P., Pandikumar, A., Lim, Y. S., Huang, N. M., Lim, H. N., 2014. In-situ electrochemically deposited polypyrrole nanoparticles incorporated reduced graphene oxide as an efficient counter electrode for platinum-free dye-sensitized solar cells. *Scientific reports*, 4, 5305.
- Liu, W., Li, H., Xu, C., Khatami, Y., Banerjee, K., 2011. Synthesis of high-quality monolayer and bilayer graphene on copper using chemical vapor deposition. *Carbon*, 49(13), 4122-4130.
- Lota, K., Khomenko, V., Frackowiak, E., 2004. Capacitance properties of poly (3, 4-ethylenedioxythiophene)/carbon nanotubes composites. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 65(2-3), 295-301.
- Low, C. T. J., Walsh, F. C., Chakrabarti, M. H., Hashim, M. A., Hussain, M. A., 2013. Electrochemical approaches to the production of graphene flakes and their potential applications. *Carbon*, 54, 1-21.
- MacDiarmid, A. G., Mammone, R. J., Kaner, R. B., Porter, L., 1985. The concept of 'doping' of conducting polymers: the role of reduction potentials. *Philosophical*



- Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences, 314(1528), 3-15.
- Maiugree, W., Lowpa, S., Towannang, M., Rutphonsan, P., Tangtrakarn, A., Pimanpang, S., Maiugree, P., Ratchapolthavisin, N., Sang-aroon, W., Jarernboon, W., Amornkitbamrung, V., 2015. A dye sensitized solar cell using natural counter electrode and natural dye derived from mangosteen peel waste. *Scientific reports*, 5, 15230.
- Malard, L. M., Pimenta, M. A. A., Dresselhaus, G., Dresselhaus, M. S., 2009. Raman spectroscopy in graphene. *Physics Reports*, 473(5-6), 51-87.
- Marien, C. B., Cottineau, T., Robert, D., Drogui, P., 2016. TiO<sub>2</sub> nanotube arrays: influence of tube length on the photocatalytic degradation of paraquat. *Applied Catalysis B: Environmental*, 194, 1-6.
- Mastragostino, M., Arbizzani, C., Soavi, F., 2001. Polymer-based supercapacitors. *Journal of power sources*, 97, 812-815.
- Mathew, S., Yella, A., Gao, P., Humphry-Baker, R., Curchod, B. F., Ashari-Astani, N., Tavernelli, I., Rothlisberger, U., Nazeeruddin, M. K., Grätzel, M., 2014. Dye-sensitized solar cells with 13% efficiency achieved through the molecular engineering of porphyrin sensitizers. *Nature chemistry*, 6(3), 242.
- Michelmore, A., Steele, D. A., Whittle, J. D., Bradley, J. W., Short, R. D., 2013. Nanoscale deposition of chemically functionalised films via plasma polymerisation. *Rsc Advances*, 3(33), 13540-13557.
- Mittendorfer, F., Garhofer, A., Redinger, J., Klimeš, J., Harl, J., Kresse, G., 2011. Graphene on Ni (111): Strong interaction and weak adsorption. *Physical Review B*, 84(20), 201401.
- Mor, G. K., Varghese, O. K., Paulose, M., Shankar, K., Grimes, C. A., 2006. A review on highly ordered, vertically oriented TiO<sub>2</sub> nanotube arrays: Fabrication, material properties, and solar energy applications. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 90(14), 2011-2075.
- Mozaffari, S. and Behdani, J., 2019. Mesoporous Poly  $\alpha$ -Naphthylamine Film as Platinum-Free Counter Electrode in Dye Sensitized Solar Cell. *Optik*, 182, 282-294.
- Muñoz, R. and Gómez-Aleixandre, C., 2013. Review of CVD synthesis of graphene. *Chemical Vapor Deposition*, 19(10-11-12), 297-322.
- Murakami, T. N., Ito, S., Wang, Q., Nazeeruddin, M. K., Bessho, T., Cesar, I., Liska, P., Humphry-Baker, R., Comte, P., Péchy, P., Grätzel, M., 2006. Highly efficient dye-sensitized solar cells based on carbon black counter electrodes. *Journal of the Electrochemical Society*, 153(12), A2255-A2261.
- Nair, R. R., Blake, P., Grigorenko, A. N., Novoselov, K. S., Booth, T. J., Stauber, T., Pers, N. M. R., Geim, A. K., 2008. Fine structure constant defines visual transparency of graphene. *Science*, 320(5881), 1308-1308.
- Nasirpouri, F., Yousefi, I., Moslehifard, E., Khalil-Allafi, J., 2017. Tuning surface morphology and crystallinity of anodic TiO<sub>2</sub> nanotubes and their response to biomimetic bone growth for implant applications. *Surface and Coatings Technology*, 315, 163-171.
- Nath, B. C., Mohan, K. J., Saikia, B. J., Ahmed, G. A., Dolui, S. K., 2017. Designing of platinum free NiS anchored graphene/polyaniline nanocomposites based counter

- electrode for dye sensitized solar cell. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 28(1), 1042-1050.
- Neto, A. C., Guinea, F., Peres, N. M., Novoselov, K. S., Geim, A. K., 2009. The electronic properties of graphene. *Reviews of modern physics*, 81(1), 109.
- Nguyen, V. L. and Lee, Y. H., 2015. Towards Wafer-Scale Monocrystalline Graphene Growth and Characterization. *Small*, 11(29), 3512-3528.
- Niu, L., Coleman, J. N., Zhang, H., Shin, H., Chhowalla, M., Zheng, Z., 2016. Production of two-dimensional nanomaterials via liquid-based direct exfoliation. *Small*, 12(3), 272-293.
- Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. V., Grigorieva, I. V., Firsov, A. A., 2004. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 306(5696), 666-669.
- Novoselov, K. S. and Geim, A. K., 2007. The rise of graphene. *Nature Materials*, 6(3), 183-191.
- Odobel, F., Le Pleux, L., Pellegrin, Y., Blart, E., 2010. New photovoltaic devices based on the sensitization of p-type semiconductors: challenges and opportunities. *Accounts of chemical research*, 43(8), 1063-1071.
- Oekermann, T., Yoshida, T., Boeckler, C., Caro, J., Minoura, H., 2005. Capacitance and field-driven electron transport in electrochemically self-assembled nanoporous ZnO/dye hybrid films. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(25), 12560-12566.
- Olsen, E., Hagen, G., Lindquist, S. E., 2000. Dissolution of platinum in methoxy propionitrile containing LiI/I<sub>2</sub>. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 63(3), 267-273.
- O'regan, B. and Grätzel, M. 1991. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films. *nature*, 353(6346), 737.
- Ouyang, B., Zhang, Y., Zhang, Z., Fan, H. J., Rawat, R. S., 2016. Green synthesis of vertical graphene nanosheets and their application in high-performance supercapacitors. *RSC Advances*, 6(28), 23968-23973.
- Öztürk, M., 2011. Grafen transistörlerin elektriksel parametrelerinin belirlenmesi. Y. Lisans Tezi, Bozok Üniveristesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çorum.
- Panthani, M. G., Hessel, C. M., Reid, D., Casillas, G., José-Yacamán, M., Korgel, B. A., 2012. Graphene-supported high-resolution TEM and STEM imaging of silicon nanocrystals and their capping ligands. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(42), 22463-22468.
- Paosawatyanong, B., Kamphiranon, P., Bannarakkul, W., Srithana-anant, Y., Bhanthumnavin, W., 2010. Doping of polythiophene by microwave plasma deposition. *Surface and Coatings Technology*, 204(18-19), 3053-3058.
- Papageorgiou, D. G., Kinloch, I. A., Young, R. J., 2017. Mechanical properties of graphene and graphene-based nanocomposites. *Progress in Materials Science*, 90, 75-127.
- Park, N. G., Van de Lagemaat, J., Frank, A. A., 2000. Comparison of dye-sensitized rutile-and anatase-based TiO<sub>2</sub> solar cells. *The Journal of Physical Chemistry B*, 104(38), 8989-8994.
- Patil, A. O., Heeger, A. J., Wudl, F., 1988. Optical properties of conducting polymers. *Chemical Reviews*, 88(1), 183-200.

- Paulose, M., Varghese, O. K., Mor, G. K., Grimes, C. A., Ong, K. G., 2005. Unprecedented ultra-high hydrogen gas sensitivity in undoped titania nanotubes. *Nanotechnology*, 17(2), 398.
- Philip, B., Xie, J., Abraham, J. K., Varadan, V. K., 2004. A new synthetic route to enhance polyaniline assembly on carbon nanotubes in tubular composites. *Smart materials and structures*, 13(6), N105.
- Qin, Q., He, F., Zhang, W., 2016. One-step electrochemical polymerization of polyaniline flexible counter electrode doped by graphene. *Journal of Nanomaterials*, 2016.
- Quan, X., Yang, S., Ruan, X., Zhao, H., 2005. Preparation of titania nanotubes and their environmental applications as electrode. *Environmental science & technology*, 39(10), 3770-3775.
- Raccichini, R., Varzi, A., Passerini, S., Scrosati, B., 2015. The role of graphene for electrochemical energy storage. *Nature materials*, 14(3), 271.
- Ramar, A., Saraswathi, R., Vilian, A. E., Chen, S. M., Wang, F. M., 2017. Polyisothianaphthene/graphene nanocomposite as a new counter electrode material for high performance dye sensitized solar cell. *Synthetic Metals*, 230, 58-64.
- Ramasamy, E., Lee, W. J., Lee, D. Y., Song, J. S., 2007. Nanocarbon counterelectrode for dye sensitized solar cells. *Applied Physics Letters*, 90(17), 173103.
- Ravichandran, R., Sundarajan, S., Venugopal, J. R., Mukherjee, S., Ramakrishna, S., 2010. Applications of conducting polymers and their issues in biomedical engineering. *Journal of the Royal Society Interface*, 7(5), 559-579.
- Regmi, M., Chisholm, M. F., Eres, G., 2012. The effect of growth parameters on the intrinsic properties of large-area single layer graphene grown by chemical vapor deposition on Cu. *Carbon*, 50(1), 134-141.
- Reina, A., Jia, X., Ho, J., Nezich, D., Son, H., Bulovic, V., Dresselhaus, M. S., Kong, J., 2008. Large area, few-layer graphene films on arbitrary substrates by chemical vapor deposition. *Nano letters*, 9(1), 30-35.
- Reina, A., Thiele, S., Jia, X., Bhaviripudi, S., Dresselhaus, M. S., Schaefer, J. A., Kong, J., 2009. Growth of large-area single-and bi-layer graphene by controlled carbon precipitation on polycrystalline Ni surfaces. *Nano Research*, 2(6), 509-516.
- Roncali, J., 1992. Conjugated poly (thiophenes): synthesis, functionalization, and applications. *Chemical Reviews*, 92(4), 711-738.
- Roy, P., Berger, S., Schmuki, P., 2011. TiO<sub>2</sub> nanotubes: synthesis and applications. *Angewandte Chemie International Edition*, 50(13), 2904-2939.
- Roy-Mayhew, J. D., Bozym, D. J., Punckt, C., Aksay, I. A., 2010. Functionalized graphene as a catalytic counter electrode in dye-sensitized solar cells. *ACS nano*, 4(10), 6203-6211.
- Roy-Mayhew, J. D., 2013. Functionalized graphene sheets in dye-sensitized solar cell counter electrodes. *Doctoral Dissertation, Princeton University, USA.*
- Roy-Mayhew, J. D. and Aksay, I. A., 2014. Graphene materials and their use in dye-sensitized solar cells. *Chemical reviews*, 114(12), 6323-6348.
- Sahasrabudhe, A., Kapri, S., Bhattacharyya, S., 2016. Graphitic porous carbon derived from human hair as 'green' counter electrode in quantum dot sensitized solar cells. *Carbon*, 107, 395-404.

- Saito, Y., Kubo, W., Kitamura, T., Wada, Y., Yanagida, S., 2004. I-/I<sup>3+</sup>- redox reaction behavior on poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) counter electrode in dye-sensitized solar cells. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 164(1-3), 153-157.
- Saranya, K., Rameez, M., Subramania, A., 2015. Developments in conducting polymer based counter electrodes for dye-sensitized solar cells—An overview. *European Polymer Journal*, 66, 207-227.
- Satulu, V., Mitu, B., Galca, A. C., Aldica, G. V., Dinescu, G., 2010. Polymer-like thin films obtained by RF plasma polymerization of pentacyclic monomers. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 12(3), 631.
- Schulz, H., Schrader, B., Quilitzsch, R., Steuer, B., 2002. Quantitative analysis of various citrus oils by ATR/FT-IR and NIR-FT Raman spectroscopy. *Applied spectroscopy*, 56(1), 117-124.
- Seah, C. M., Chai, S. P., Mohamed, A. R., 2014. Mechanisms of graphene growth by chemical vapour deposition on transition metals. *Carbon*, 70, 1-21.
- Seo, J., Lee, J., Jang, A. R., Choi, Y., Kim, U., Shin, H. S., Park, H., 2017. Study of cooling rate on the growth of graphene via chemical vapor deposition. *Chemistry of Materials*, 29(10), 4202-4208.
- Shaheen, S. E., Brabec, C. J., Sariciftci, N. S., Padinger, F., Fromherz, T., Hummelen, J. C., 2001. 2.5% efficient organic plastic solar cells. *Applied Physics Letters*, 78(6), 841-843.
- Sharma, K., Sharma, V., Sharma, S. S., 2018. Dye-Sensitized Solar Cells: Fundamentals and Current Status. *Nanoscale research letters*, 13(1), 381.
- Sharon, M. and Sharon, M., 2015. Graphene: an introduction to the fundamentals and industrial applications. John Wiley & Sons, 296 p, New Jersey, USA.
- Shih, C. J., Vijayaraghavan, A., Krishnan, R., Sharma, R., Han, J. H., Ham, M. H., Wang, Q. H., 2011. Bi-and trilayer graphene solutions. *Nature Nanotechnology*, 6(7), 439.
- Shirakawa, H., Louis, E. J., MacDiarmid, A. G., Chiang, C. K., Heeger, A. J., 1977. Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene,(CH)<sub>x</sub>. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, (16), 578-580.
- Silverstein, M. S. and Visoly-Fisher, I., 2002. Plasma polymerized thiophene: molecular structure and electrical properties. *Polymer*, 43(1), 11-20.
- Singh, M., Jha, H. S., Agarwal, P., 2014. Growth of large sp<sup>2</sup> domain size single and multi-layer graphene films at low substrate temperature using hot filament chemical vapor deposition. *Materials Letters*, 126, 249-252.
- Siow, K. S., Britcher, L., Kumar, S., Griesser, H. J., 2006. Plasma methods for the generation of chemically reactive surfaces for biomolecule immobilization and cell colonization—a review. *Plasma processes and polymers*, 3(6-7), 392-418.
- Smalley, R. E., 2005. Future global energy prosperity: the terawatt challenge. *Mrs Bulletin*, 30(6), 412-417.
- Sonmez, G., Meng, H., Zhang, Q., Wudl, F., 2003. A Highly Stable, New Electrochromic Polymer: Poly (1, 4-bis (2-(3', 4'-ethylenedioxy) thienyl)-2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)benzene). *Advanced Functional Materials*, 13(9), 726-731.

- Su, W. P., Schrieffer, J. R., Heeger, A. J., 1980. Soliton excitations in polyacetylene. *Physical Review B*, 22(4), 2099.
- Suhaimi, S., Shahimin, M. M., Alahmed, Z. A., Chyský, J., Reshak, A. H., 2015. Materials for enhanced dye-sensitized solar cell performance: Electrochemical application. *Int. J. Electrochem. Sci*, 10(4), 2859-2871.
- Tahmasebi, E., Yamini, Y., Moradi, M., Esrafil, A., 2013. Polythiophene-coated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> superparamagnetic nanocomposite: synthesis and application as a new sorbent for solid-phase extraction. *Analytica chimica acta*, 770, 68-74.
- Tan, Y., and Ghandi, K., 2013. Kinetics and mechanism of pyrrole chemical polymerization. *Synthetic Metals*, 175, 183-191.
- Tanaka, K., Yoshizawa, K., Takeuchi, T., Yamabe, T., Yamauchi, J., 1990. Plasma polymerization of thiophene and 3-methylthiophene. *Synthetic Metals*, 38(1), 107-116.
- Tanaka, K., 2014. Classification of Carbon, Chapter 1, Carbon nanotubes and graphene, 2<sup>nd</sup> ed., Ed: Tanaka, K. and Iijima, S., Elsevier, 1-5.
- Terasawa, T. O. and Saiki, K., 2012. Growth of graphene on Cu by plasma enhanced chemical vapor deposition. *Carbon*, 50(3), 869-874.
- Tian, J., Zhang, Q., Uchaker, E., Liang, Z., Gao, R., Qu, X., Zhang, S., Cao, G., 2013. Constructing ZnO nanorod array photoelectrodes for highly efficient quantum dot sensitized solar cells. *Journal of Materials Chemistry A*, 1(23), 6770-6775.
- Tian, J., and Cao, G., 2015. Control of nanostructures and interfaces of metal oxide semiconductors for quantum-dots-sensitized solar cells. *The journal of physical chemistry letters*, 6(10), 1859-1869.
- Tsukamoto, J., Takahashi, A., Kawasaki, K., 1990. Structure and electrical properties of polyacetylene yielding a conductivity of 10<sup>5</sup> S/cm. *Japanese Journal of Applied Physics*, 29(1R), 125.
- Tsukamoto, J., 1992. Recent advances in highly conductive polyacetylene. *Advances in Physics*, 41(6), 509-546.
- Tu, Z., Liu, Z., Li, Y., Yang, F., Zhang, L., Zhao, Z., Xu, C., Wu, S., Liu, H., Yang, H., Richard, P., 2014. Controllable growth of 1–7 layers of graphene by chemical vapour deposition. *Carbon*, 73, 252-258.
- Vassallo, E., Laguardia, L., Catellani, M., Cremona, A., Dellera, F., Ghezzi, F., 2007. Characterization of Poly (3-Methylthiophene)-like Films Produced by Plasma Polymerization. *Plasma Processes and Polymers*, 4(S1), S801-S805.
- Veerappan, G., Bojan, K., Rhee, S. W., 2011. Sub-micrometer-sized graphite as a conducting and catalytic counter electrode for dye-sensitized solar cells. *ACS applied materials & interfaces*, 3(3), 857-862.
- Velten, J., Mozer, A. J., Li, D., Officer, D., Wallace, G., Baughman, R., Zakhidov, A., 2012. Carbon nanotube/graphene nanocomposite as efficient counter electrodes in dye-sensitized solar cells. *Nanotechnology*, 23(8), 085201.
- Villanueva-Cab, J., Wang, H., Oskam, G., Peter, L. M., 2010. Electron diffusion and back reaction in dye-sensitized solar cells: The effect of nonlinear recombination kinetics. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 1(4), 748-751.
- Wan, M., 2008. *Conducting polymers with micro or nanometer structure*. Springer, 292 p, Berlin, Germany.

- Wang, C., Schindler, J. L., Kannewurf, C. R., Kanatzidis, M. G., 1995. Poly (3, 4-ethylenedithiathiophene). A new soluble conductive polythiophene derivative. *Chemistry of materials*, 7(1), 58-68.
- Wang, G., Zhuo, S., Xing, W., 2012. Graphene/polyaniline nanocomposite as counter electrode of dye-sensitized solar cells. *Materials Letters*, 69, 27-29.
- Wang, M., Tang, Q., Xu, P., He, B., Lin, L., Chen, H., 2014. Counter electrodes from polyaniline-graphene complex/graphene oxide multilayers for dye-sensitized solar cells. *Electrochimica Acta*, 137, 175-182.
- Wang, Y. Y., Ni, Z. H., Yu, T., Shen, Z. X., Wang, H. M., Wu, Y. H., Chen, W., Shen Wee, A. T., 2008. Raman studies of monolayer graphene: the substrate effect. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(29), 10637-10640.
- Wu, B., Tuncer, H. M., Katsounaros, A., Wu, W., Cole, M. T., Ying, K., Zhang, L., Milne, W. I., Hao, Y., 2014. Microwave absorption and radiation from large-area multilayer CVD graphene. *Carbon*, 77, 814-822.
- Wu, J., Lan, Z., Lin, J., Huang, M., Huang, Y., Fan, L., Luo, G., 2015. Electrolytes in dye-sensitized solar cells. *Chemical reviews*, 115(5), 2136-2173.
- Wu, J., Lan, Z., Lin, J., Huang, M., Huang, Y., Fan, L., Luo, G., Lin, Y., Xie, Y., Wei, Y., 2017. Counter electrodes in dye-sensitized solar cells. *Chemical Society Reviews*, 46(19), 5975-6023.
- Wu, M., Lin, X., Wang, T., Qiu, J., Ma, T., 2011. Low-cost dye-sensitized solar cell based on nine kinds of carbon counter electrodes. *Energy & Environmental Science*, 4(6), 2308-2315.
- Wu, M., Lin, X., Wang, Y., Ma, T., 2015. Counter electrode materials combined with redox couples in dye-and quantum dot-sensitized solar cells. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(39), 19638-19656.
- Yang, Z., Chen, C. Y., Roy, P., Chang, H. T., 2011. Quantum dot-sensitized solar cells incorporating nanomaterials. *Chemical Communications*, 47(34), 9561-9571.
- Ye, M., Chen, C., Zhang, N., Wen, X., Guo, W., Lin, C., 2014. Quantum-Dot Sensitized Solar Cells Employing Hierarchical Cu<sub>2</sub>S Microspheres Wrapped by Reduced Graphene Oxide Nanosheets as Effective Counter Electrodes. *Advanced Energy Materials*, 4(9).
- Ye, M., Gao, X., Hong, X., Liu, Q., He, C., Liu, X., Lin, C., 2017. Recent advances in quantum dot-sensitized solar cells: insights into photoanodes, sensitizers, electrolytes and counter electrodes. *Sustainable Energy & Fuels*, 1(6), 1217-1231.
- Yoon, D., Moon, H., Cheong, H., Choi, J. S., Choi, J. A., Park, B. H., 2009. Variations in the Raman Spectrum as a Function of the Number of Graphene Layers. *J. Korean Phys. Soc*, 55(3), 1299-1303.
- Yu, Z., Vlachopoulos, N., Gorlov, M., Kloo, L., 2011. Liquid electrolytes for dye-sensitized solar cells. *Dalton transactions*, 40(40), 10289-10303.
- Yue, G., Wu, J., Xiao, Y., Lin, J., Huang, M., Lan, Z., Fan, L., 2013. Functionalized graphene/poly (3, 4-ethylenedioxythiophene): polystyrenesulfonate as counter electrode catalyst for dye-sensitized solar cells. *Energy*, 54, 315-321.
- Zan, R., Utku, G., Altuntepe, A., 2019. Kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile grafen sentezine tavlama ve büyütme sürelerinin etkisi. *Selçuk Üniversitesi Mühendislik, Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 7(2), 263-271.

- Zapata, R. B., Villa, A. L., de Correa, C. M., Williams, C. T., 2009. In situ Fourier transform infrared spectroscopic studies of limonene epoxidation over PW-Amberlite. *Applied Catalysis A: General*, 365(1), 42-47.
- Zhang, D. W., Li, X. D., Li, H. B., Chen, S., Sun, Z., Yin, X. J., Huang, S. M., 2011. Graphene-based counter electrode for dye-sensitized solar cells. *Carbon*, 49(15), 5382-5388.
- Zhang, H. B., Wang, J. W., Yan, Q., Zheng, W. G., Chen, C., Yu, Z. Z., 2011. Vacuum-assisted synthesis of graphene from thermal exfoliation and reduction of graphite oxide. *Journal of Materials Chemistry*, 21(14), 5392-5397.
- Zhang, Q. and Cao, G., 2011. Nanostructured photoelectrodes for dye-sensitized solar cells. *Nano Today*, 6(1), 91-109.
- Zhang, Y., de Boer, B., Blom, P. W., 2009. Controllable Molecular Doping and Charge Transport in Solution-Processed Polymer Semiconducting Layers. *Advanced Functional Materials*, 19(12), 1901-1905.
- Zhang, Y., Gomez, L., Ishikawa, F. N., Madaria, A., Ryu, K., Wang, C., Badmaev, A., Zhou, C., 2010. Comparison of graphene growth on single-crystalline and polycrystalline Ni by chemical vapor deposition. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 1(20), 3101-3107.
- Zhang, Y. I., Zhang, L., Zhou, C., 2013. Review of chemical vapor deposition of graphene and related applications. *Accounts of chemical research*, 46(10), 2329-2339.
- Zhu, G., Pan, L., Xu, T., Sun, Z., 2011. CdS/CdSe-cosensitized TiO<sub>2</sub> photoanode for quantum-dot-sensitized solar cells by a microwave-assisted chemical bath deposition method. *ACS applied materials & interfaces*, 3(8), 3146-3151.
- Zhu, K., Neale, N. R., Miedaner, A., Frank, A. J., 2007. Enhanced charge-collection efficiencies and light scattering in dye-sensitized solar cells using oriented TiO<sub>2</sub> nanotubes arrays. *Nano letters*, 7(1), 69-74.
- Zwilling, V., Darque-Ceretti, E., Boutry-Forveille, A., David, D., Perrin, M. Y., Aucouturier, M., 1999. Structure and physicochemistry of anodic oxide films on titanium and TA6V alloy. *Surface and Interface Analysis*, 27(7), 629-637.

## ÖZGEÇMİŞ

1979 yılında İsviçre'nin Glarus kentinde dünyaya geldi. İlk ve orta öğrenimini Erzincan'da tamamladı. 1998 yılında Atatürk Üniversitesi Kazım Karabekir Eğitim Fakültesi Fizik Öğretmenliği Bölümünde başladığı lisans öğrenimini ve tezsiz yüksek lisansını 2004 yılında tamamladı. 2012 yılında Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Nanobilim ve Nanomühendislik Anabilim Dalı Nanomalzeme Bilim Dalında Doktora eğitimine başladı. 2014 yılında Bayburt Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Malzeme Bilimi ve Nanoteknoloji Mühendisliği Bölümü Malzeme Bilim Dalında Araştırma Görevlisi olarak çalışmaya başlamış olup, halen görevine devam etmektedir.