



YENİ ORGANİK PİL TASARIMI VE ÜRETİLMESİ

Ayşegül DERE

Doktora Tezi

Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Fahrettin YAKUPHANOĞLU

OCAK-2018

**T.C
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YENİ ORGANİK PİL TASARIMI VE ÜRETİLMESİ

DOKTORA TEZİ

F.Ü. Fen Fakültesi Fizik Bölümü

Ayşegül DERE

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 19 Aralık 2017
Tezin Savunulduğu Tarih : 12.01.2018**

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Fahrettin YAKUPHANOĞLU (F.Ü)
Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Niyazi ÖZDEMİR (F.Ü)
Doç. Dr. Murat SOYLU (B.Ü)
Doç.Dr. Canan AKSU CANBAY (F.Ü)
Doç.Dr. Zafer ŞERBETÇİ (B.Ü)

OCAK-2018

ÖZET

Doktora Tezi

YENİ ORGANİK PİL TASARIMI VE ÜRETİLMESİ

Ayşegül DERE

Fırat Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı

Elazığ, 2018, Sayfa: XII+91

Bu tez çalışmasının amacı, PANI, CuPC ve pentasen gibi p-tipi organik yarıiletkenler ve PTCDA gibi n-tipi organik yarıiletken kullanılarak, yeni organik pil üretmektir. Bunun için, ilk olarak, bulk ve nanoyapılı polianilin, PTCDA, CuPC ve Pentasen esaslı kompozitleri yüksek performanslı piller üretmek için farklı siyah karbon konsantrasyonları kullanılarak sentezlenmiştir. Polimer ve kompozitlerin yapısal özellikleri XRD, FTIR, UV-Vis, DTA/TGA teknikleri kullanılarak analiz edilmiştir. p-n organik pil üretimi için kullanılan, aktif elektrot, elektrolit ve akım elektrotları, sırasıyla p-tipi ve n-tipi organik yarıiletkenler, bakır klorür ve Al-Cu metal elektrotlarıdır. Polianilin, PTCDA, CuPC ve Pentasen organik yarıiletken malzemelerinin elektriksel ve optik özelliklerini geliştirmek için siyah karbon katkılıdırılmıştır. Hazırlanan p-n organik piller akım-voltaj karakteristikleri ve deşarj karakteristikleri analiz edilmiştir. Al/nano polianilin-PTCDA/Cu pili üretilen tüm piller içerisinde nanoyapı ve yüksek elektriksel iletkenliği yüzünden dolayı 1.0 V en yüksek açık devre voltajı ve 32. mA kısa devre akımı akımına sahiptir.

Elde edilen sonuçlar p-n organik pilin elektrik performansı farklı organik yarıiletkenler ve elektrolitler kullanılarak geliştirilebilir ve bu tip pillerin düşük enerji uygulamalarında kullanılabileceğini göstermiştir.

Anahtar kelimeler: Organik Pil, p-tipi organik yarıiletken, n-tipi organik yarıiletken, Nanoyapı

ABSTRACT

Ph.D. THESIS

NEW ORGANIC BATTERY DESIGN AND PRODUCTION

Ayşegül DERE

Firat University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Physics

Elazığ, 2018, Page: XII+91

Abstract

The main aim of the present study is to fabricate new organic batteries using p-type organic semiconductors such as PANI, CuPC and Pentacene and n-type semiconductor such as PTCDA. For this, bulk and nanostructure polyaniline, PTCDA, CuPC and Pentacene based composites have been synthesized using various black carbon contents to obtain high performance batteries.

The structural properties of polymer and composites have been analyzed using XRD, FTIR, UV-Vis, DTA/TGA techniques. The used active electrode, electrolyte, currents electrodes for p-n organic battery are respectively p-type and n-type organic semiconductors, copper chloride and Al-Cu metal electrodes. Polyaniline, PTCDA, CuPC and Pentacene organic semiconductors have been doped with the black carbon to improve electrical and optical properties of organic semiconductors. The prepared p-n organic batteries have been analyzed by current-voltage characteristics and discharge characteristics. Al/Nanostructure polyaniline-PTCDA/Cu battery gives the highest open circuit voltage, 1.0V and short circuit current, 32.4 mA in the all batteries due to nanostructure and high electrical conductivity. The obtained results indicate that the electrical performance of studied p-n organic battery can be improved using various organic semiconductors and electrolytes and these type batteries can be used in low power energy applications.

Keywords Organic battery, p-type semiconductor, N-type semiconductor, Nanostructure

TEŞEKKÜR

“Yeni Organik Pil Tasarımı Ve Üretilmesi” adlı doktora tezimin hazırlanmasında her türlü yardımlarını esirgemeyen saygıdeğer hocam Prof.Dr. Fahrettin YAKUPHANOĞLU' na saygı ve şükranlarımı sunarım. Ayrıca tezimdeki termal analiz ölçümlerimi alan Doç.Dr. Canan AKSU CANBAY’a ve canım aileme teşekkür ederim.

Ayşegül DERE

Bu tez çalışması FF.16.40 nolu proje kapsamında Fırat Üniversitesi Bilimsel Projeler Araştırma Birimi tarafından desteklenmiştir.

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖZET	ii
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR.....	iv
ŞEKİLLER LİSTESİ	viii
TABLolar LİSTESİ	x
KISALTMALAR LİSTESİ	xi
SEMBOLLER LİSTESİ	xii
1. GİRİŞ	1
2. ORGANİK YARIİLETKENLER	4
2.1. p ve n-tipi Organik Yarıiletkenler.....	4
2.1.1. Bakır Ftalosiyanın (CuPC) Yarıiletkeni	5
2.1.2. Pentasen Yarıiletkeni	6
2.1.3. Perylene (PTCDA ve PTCDI-C13) yarıiletkeni	6
2.1.4. Polyanilin (PANI)	7
2.1.5. Siyah Karbon	7
2.2. Polimerik Yarıiletkenler	8
2.2.1. Organik Yarıiletkenlerin Elektriksel Özellikleri.....	9
2.2.2. Organik Yarıiletkenlerin Alternatif Akım İletkenlik ve Dielektrik özellikleri...	10
3. PİLLER	12
3.1. Pilin Elektriksel Karakteristikleri	13
3.1.1. Anot	13
3.1.2. Katot.....	13
3.1.3. Anyon.....	13
3.1.4. Katyon.....	14
3.1.5. Elektrolit	14
3.1.6. Seperatör	14
3.1.7. Döngü Performansı	14
3.1.8. Deşarj.....	15
3.1.9. Şarj.....	15
3.1.10. Pil Kapasitesi	16
3.1.11. Pil Çeşitleri	17

3.1.12. Lityum İyon Pilleri	18
3.1.13. Lityum İyon Pillerin Elektriksel Özellikleri	21
3.1.14. Organik Piller	21
3.1.15. Organik Pillerin Elektriksel Özellikleri	22
4. DENEYSEL İŞLEMLER.....	24
4.1. Organik Yarıiletken Malzemelerin Üretilmesi ve Hazırlanması	24
4.1.1. Bulk ve Nanoyapılı Polianilin Sentezi.....	24
4.1.2. Perylene-3,4,9,10-Tetracarboxylic Dianhydride (PTCDA) Organik Yarıiletkenin Hazırlanması	25
4.1.3. CuPC ve Pentasen Organik Yarıiletkeninin Hazırlanması	26
4.1.4. Organik Pillerin Hazırlanması	26
4.2. Kullanılan Cihazlar ve Karakterizasyon Teknikleri	28
4.2.1 X-Işını Difraksiyon Ölçümleri.....	28
4.2.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Gözlemleri.....	29
4.2.3. Elektriksel Özelliklerini Belirleme Ölçümleri.....	29
4.2.4. Optik Karakterizasyon Ölçümleri.....	30
4.2.5. Termal Davranış Ölçümleri	30
4.2.6. Pillerin Elektriksel Ölçümleri	31
5. ÖLÇÜM SONUÇLARI	32
5.1. Numunelerin Kristal Yapılarının Belirlenmesi.....	32
5.1.1. Bulk ve Nanoyapılı Polianilin X-ışını Difraksiyon Sonuçları	32
5.1.2. Perylene-3,4,9,10-Tetracarboxylic Dianhydride (PTCDA) Organik Yarıiletkenin X-ışını Difraksiyon Sonuçları	33
5.1.3. CuPC Organik Yarıiletkenin X-ışını Difraksiyon Sonuçları	34
5.1.4 Pentasen Organik Yarıiletken X-ışını Difraksiyon Deseni Sonuçları.....	35
5.2. Numunelerin Yüzey Morfolojileri	36
5.2.1. Bulk ve Nanoyapılı Polianilinin SEM Sonuçları	36
5.2.2. Perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic Dianhydride (PTCDA) Organik Yarıiletkenin SEM Sonuçları.....	37
5.2.3. CuPC Organik Yarıiletkenin SEM Sonuçları	38
5.2.4 Pentasen Organik Yarıiletkenin SEM Sonuçları	40
5.3. Numunelerin FTIR sonuçları	41
5.3.1. Bulk ve Nanoyapılı Polianilinin FTIR Sonuçları	41

5.3.2. Perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic Dianhydride (PTCDA) Organik Yarıiletkenin FTIR Sonuçları	42
5.3.3. CuPC Organik Yarıiletkenin FTIR Sonuçları	43
5.3.4. Pentasen Organik Yarıiletkenin FTIR Sonuçları	44
5.4. Numunelerin Optik Özellikleri	44
5.4.1. Bulk ve Nanoyapılı Polianilinin Optik Spektroskopi Sonuçları.....	45
5.4.2. Perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic Dianhydride (PTCDA) Organik Yarıiletkenin Optik Spektroskopi Sonuçları.....	47
5.4.3. CuPC Organik Yarıiletkenin Optik Spektroskopi Sonuçları.....	51
5.4.4. Pentasen Organik Yarıiletkenin Optik Spektroskopi Sonuçları	54
5.5. Numunelerin Termal özellikleri	57
5.5.1. Bulk ve Nanoyapılı Polianilinin DTA/TGA Sonuçları	57
5.5.2. Perylene-3,4,9,10-Tetracarboxylic Dianhydride (PTCDA) Organik Yarıiletkenin DTA/TGA Sonuçları.....	58
5.5.3. CuPC Organik Yarıiletkenin DTA/TGA Sonuçları.....	60
5.5.4. Pentasen Organik Yarıiletkenin ve Kompozitlerinin DTA/TGA Sonuçları.....	61
5.6. Numunelerin Elektriksel İletkenlik ve Dielektrik Sonuçları	62
5.6.1. Bulk ve Nanoyapılı Polianilinin Dielektrik ve Alternatif Akım İletkenliği Sonuçları.....	62
5.6.2. Perylene-3,4,9,10-Tetracarboxylic Dianhydride (PTCDA) Organik Yarıiletkenin Dielektrik ve Alternatif Akım İletkenliği Sonuçları	64
5.6.3. CuPC Organik Yarıiletkenin Dielektrik ve Alternatif Akım İletkenliği Sonuçları	65
5.6.4. Pentasen Organik Yarıiletkenin Dielektrik ve Alternatif Akım İletkenliği Sonuçları	67
5.7. Organik Pillerin Elektriksel Karakterizasyon Sonuçları.....	68
5.7.1. Al/ Pentasen/ PTCDA /Cu Pillerlerinin I-V Karakteristikleri	68
5.7.2. Al/ Cupc/ PTCDA /Cu Pillerinin I-V Karakteristikleri	70
5.7.3. Al/ PTCDA:BC/ PTCDA /Cu Pillerinin I-V Karakteristikleri	72
5.7.4 Al/ PANI/ PTCDA /Cu Pillerinin I-V Karakteristikleri	74
5.7.4.1 Al/ Bulk PANI/ PTCDA /Cu Pillerinin I-V Karakteristikleri	74
5.7.4.2 Al/ Nanopanı/ PTCDA /Cu Pillerinin I-V Karakteristikleri.....	75
SONUÇLAR ve TARTIŞMA.....	77
KAYNAKLAR	82

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Organik Yarıiletkenlerde ışığın optiksel süreci.....	5
Şekil 2.2. İlk beş poliasenin moleküler yapısı.....	6
Şekil 2.3. Perilenlerin kimyasal yapısı.	7
Şekil 3.1. Pilin elektrokimyasal deşarj süreci.	15
Şekil 3.2. Pilin elektrokimyasal şarj süreci	16
Şekil 3.3. Lityum iyon pilin yapısı	20
Şekil 3.4. Organik esaslı pillerin içerik döngüsü.....	22
Şekil 4.1. Polianilinin kimyasal yapısı.	25
Şekil 4.2. PTCDA nın kimyasal yapısı	25
Şekil 4.3. CuPc ve Pentasenin kimyasal yapısı.....	26
Şekil 4.4. Pillerin Hazırlanma prosesi	27
Şekil 4.5. Üretilen pilin hazırlanma aşaması	28
Şekil 4.6. İki nokta uç ölçüm tekniği için elektriksel iletkenlik ölçüm metodu	29
Şekil 4.7. Üç prob ile iletkenlik tipi ölçümü.	30
Şekil 5.1. Bulk ve nanoyapılı PANI numunelerinin X-ışını difraksiyon desenleri	33
Şekil 5.2. PTCDA ve kompozitlerinin X-ışını difraksiyon desenleri.....	34
Şekil 5.3. CuPC ve kompozitlerinin X-ışını difraksiyon desenleri	35
Şekil 5.4. Pentasen ve kompozitlerinin X-ışını difraksiyon desenleri	36
Şekil 5.5. Bulk ve nano polianilinin SEM resimleri	37
Şekil 5.6. PTCDA ve kompozitlerinin SEM resimleri	38
Şekil 5.7. CuPC ve kompozitlerinin SEM resimleri	39
Şekil 5.8. Pentasen ve kompozitlerinin SEM resimleri.....	40
Şekil 5.9. Bulk ve Nano PANI nin FTIR spektrumlar	42
Şekil 5.10. PTCDA ve kompozitlerinin FTIR spektrumlar.....	43
Şekil 5.11. CuPC ve Kompozitlerinin FTIR spektrumlar	43
Şekil 5.12. Pentasen ve Kompozitlerinin FTIR spektrumlar	44
Şekil 5.13. Bulk PANI ve nano PANI nin yansıma spektrumları	46
Şekil 5.14. Bulk PANI ve nano PANI nin absorbans spektrumları	46
Şekil 5.15. Bulk PANI ve nano PANI nin $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ spektrumları.....	47
Şekil 5.16. PTCDA ve kompozitlerinin yansıma spektrumlar	48
Şekil 5.17. PTCDA ve kompozitlerinin absorbans spektrumlar	49

Şekil 5.18. PTCDA ve kompozitlerinin $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ spektrumları	50
Şekil 5.19. CuPC ve kompozitlerinin yansıma spektrumları	51
Şekil 5.20. CuPC organik yarıiletkenin absorbands spektrumları.....	52
Şekil 5.21. CuPC ve kompozitlerinin $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ spektrumları	53
Şekil 5.22. Pentasen ve kompozitlerinin yansıma spektrumları.....	54
Şekil 5.23. Pentasen ve kompozitlerinin absorbands spektrumları	55
Şekil 5.24. Pentasen ve kompozitlerinin $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ spektrumları	56
Şekil 5.25. Bulk ve nanopolianilinin DTA/TGA grafikleri	58
Şekil 5.26. PTCDA ve kompozitlerinin DTA/TGA grafikleri	59
Şekil 5.27. CuPC ve kompozitlerinin DTA/TGA grafikleri	60
Şekil 5.28. Pentasen ve kompozitlerinin DTA/TGA grafikleri.....	61
Şekil 5.29. Bulk ve nano PANI numunelerinin ϵ_1 -f ve ϵ_2 -f dielektrik sabiti grafikleri.	63
Şekil 5.30. Bulk ve nanopolianilinin $\sigma_{ac} - f$, ac iletkenlik eğrileri.....	63
Şekil 5.31. PTCDA ve kompozitlerinin dielektrik ve ac iletkenlik grafikleri.....	65
Şekil 5.32. CuPC ve kompozitlerinin dielektrik ve ac iletkenlik grafikleri	66
Şekil 5.33. Pentasen ve kompozitlerinin dielektrik and ac iletkenlik grafikleri.....	67
Şekil 5.34. Al/ Pentasen/ PTCDA /Cu pillerinin I-V ve P-V Eğrileri.....	70
Şekil 5.35. Al/ CuPc/ PTCDA /Cu pillerinin I-V ve P-V eğrileri	72
Şekil 5.36. Al/PTCDA:BC/ PTCDA /Cu pillerinin I-V ve P-V eğrileri	73
Şekil 5.37. Al/ bulk PANI/ PTCDA /Cu pillerinin I-V ve P-V eğrileri	74
Şekil 5.38. Al/ nanoPANI/ PTCDA /Cu pillerinin I-V ve P-V eğrileri.....	75
Şekil 5.39. Al-NanoPan-PTCDA-Cu pilinin deşarj eğrisi.	76

TABLÖLAR LİSTESİ

Tablo 5.1. Pillerin Elektriksel Parametreleri	76
--	----



KISALTMALAR LİSTESİ

BC	: Siyah karbon
PTCDA	: Perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic dianhydride
CuPC	: Bakır fitalosiyanın
PANI	: Polyanilin
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
FTIR	: Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrometre
XRD	: X-ışınları kırınım cihazı
TGA	: Termal gravimetrik analiz
DTA	: Diferansiyel termal analiz
E _g	: Yasak enerji aralığı
SOMO	: Yarı dolu moleküler orbital
HOMO	: En yüksek işgal edilmiş molekül orbital
LUMO	: En düşük işgal edilmemiş molekül orbital
AC	: Alternatif akım
DC	: Doğru akım
SIB	: Sodyum iyon pil
SEI	: Katı elektrolit ara faz
SOFC	: Katı oksit yakıt hücreleri
MEMS	: Mikroelektromekaniksel sistemler
LIB	: Lityum iyon pil

SEMBOLLER LİSTESİ

Simge		Birim
N	: taşıyıcı konsantrasyonu	(cm^{-3})
J	: akım yoğunluğu	(A/cm^2)
α	: soğurma katsayısı	(cm^{-1})
T	: mutlak sıcaklık	(K)
D	: elektrik akı yerdeğiştirmesi	(C/m^2)
F	: kuvvet	(N)
ϵ_1	: dielektrik sabiti	
ϵ_1	: dielektrik sabitinin sanal kısmı	
σ_{dc}	: doğru akım iletkenliğı	(S/cm)
σ_{ac}	: alternatif akım iletkenliğı	(S/cm)
f	: frekans	(Hz)
ϵ_0	: boş uzayın dielektrik geçirgenliğı	(F/m)
V_{oc}	: açık devre voltajı	(V)
I_{sc}	: kısa devre akımı	(A)
P_{max}	: maksimum güç	(W)

1. GİRİŞ

Artan enerji talebinden dolayı, özellikle elektrik araçları ve yüksek enerji depolama gibi uygulamalar için yeni tip pillere ihtiyaç duyulmaktadır. Günümüzde yaygın olarak kullanılan pil çeşitlerinden biri de Li-iyon pilleridir. Lityum iyon pilleri yüksek enerji yoğunluğu ve çalışma gerilimi, uzun ömürlerinden dolayı yaygın olarak farklı güç ve enerji depolama aygıtlarında kullanılmaktadırlar [1-5]. Ayrıca, bu piller cep telefonları, laptoplar ve elektronik cihazlarda yaygın olarak kullanılması nedeniyle yüksek performanslı piller olarak bilinmektedirler. Fakat Li-iyon piller fiyat ve güvenlik açısından organik pillere göre daha maliyetli ve zararlıdır. Li-iyon pillerde en önemli element olarak kullanılan kobalt elektrodu yüksek maliyetli ve çevreye zararlı bir malzeme olduğundan bununla birlikte şarj-deşarj döngüsünün düşük olması yani batarya ömrünün kısa olması, geç şarj olup çabukdeşarj olması gibi özelliklerden dolayı, daha düşük maliyetli ve daha güvenli olan organik pillere ilgi artmıştır. üçüncü nesil süper pilleri meydana getirmek için organiklerin umut verici olduğuna inanılmaktadır [6]. Pek çok aktif özelliğe sahip organik piller, pil gelişiminde büyük ölçüde enerji depolama ve elektrikli araçlar gibi çeşitli uygulamalar için, fosil yakıtlardan daha yeşil alternatiflere geçişte güçlükler olmasına rağmen minimum karbon taşıyan umut vadeden adaylardır [7]. Verimli, güvenli ve özellikle düşük maliyetli ve sürdürülebilir enerji depolama özelliğine sahip yeni nesil şarj edilebilir pillerin geliştirilmesi nedeniyle organik elektrot malzemeleri, gittikçe daha çok araştırılmaktadır [8].

Yüzyılın zorluklarının içerisinde yer alan enerji geçişi, elektrokimyasal depolama sisteminin gittikçe gelişmesini gerektiriyor bunun için günümüzde alternatif pil arayışları sürekli olarak araştırılmaktadır [9]. Piller şarj edilip edilmemelerine göre birincil (primer veya şarj edilmez) ve ikincil (sekonder veya şarj edilir) piller olarak ikiye ayrılırlar. Birincil piller düşük maliyetli, uzun raf ömürlü, yüksek enerji yoğunluklu ve hafif ambalajlı güç kaynağı olup taşınabilir aletlerde ve oyuncaklarda çokça kullanılmaktadır. Bunlar bütün enerjilerini kullandıklarında, bir daha kullanılamazlar. İkincil yada şarj edilebilir piller, elektrik enerjisini depolama aygıtları oldukları için depolama pilleri ya da akümülatörler olarak bilinirler. [10-14]

Lityum iyon piller, enerji ve güç yoğunlukları bakımından iyi performansa sahip olduğundan bunlarda inorganik bileşiklerin kullanımına alternatif olarak, pozitif elektrot aktif maddesi olarak redoks organik materyalleri geliştirilebilir. Lityum şarj edilebilir piller

için, elektronik iletken polimerler [15,16], nitroksid radikal esaslı polimerler [17], konjuge karbonil veya karboksilat [18] ve kuinon [19] esaslı materyal olarak birçok organik materyal geliştirilmiştir. Organik malzemeler, düşük maliyetli ve kolay kullanım açısından günümüzde inorganik materyallere alternatif malzemelerdir. Ayrıca katyon türlerine kıyasla çok yönlülüğü nedeniyle, organik malzemeler, sodyum, magnezyum pil teknolojileri için de kullanılabilir [9]. Ağır metalleri kullanan yaygın inorganik materyallerin aksine, organik bileşikler, yenilenebilir ya da daha az sınırlı kaynaklardan hazırlanabilir, üretilmesi daha güvenli ve daha ucuzdurlar. Ayrıca, mekanik olarak esnektir ve geri dönüştürülmesi daha kolaydır [20]. Organik elektrot malzemelerinin umut verici bir sınıfı da redoks polimerleridir bunlar geri dönüşümlü olarak indirgenebilir veya oksitlenebilir gruplar içeren polimerlerdir [21]. Organik yarıiletken malzemeler neme, sıcaklığa, infrared ve ultraviyole ışığa ve farklı gazlara karşı duyarlıdır. Bunların elektrokimyasal hücre özelliklerinin araştırılması pil üretimi açısından son derece önemlidir. Literatürde organik yarıiletken malzeme esaslı katı elektrolit esaslı sensörlerin üretilmesi ile ilgili araştırmalar yapılmaktadır [22-23].

Pillerin taşınabilir elektronik aygıtlarda hafif ve kolay şarj edilmesi istenilen bir özelliktir. Ayrıca pillerin kolay üretimi, maliyetlerinin düşük olması ve kolay şarj edilebilmeleri ülke ekonomisi açısından ve kullanıcı açısından en çok tercih edilen özelliklerdir. Bu hipotezden yola çıkılarak, kolay üretim ve düşük maliyet gözönüne alındığında, organik yarıiletken malzemelerin tercih edilmesinin son derece uygun olacağı kanaatine varılarak, tez çalışmasında yeni organik pil tasarımının üretilmesine karar verilmiştir. Tez çalışmasında, günümüzdeki maliyeti yüksek ve çevreye zararlı olan pillere alternatif olarak, maliyeti düşük, doğada kolaylıkla bulunabilen, çevre dostu organik piller üretmek amacıyla, p-tipi organik yarıiletken/elektrolit/n-tipi organik yarıiletken şeklinde yeni bir tasarımı yapılmıştır. Bu doğrultuda, literatürde bilinen ve oda sıcaklığında kararlı p-tipi ve n-tipi organik yarıiletkenler kullanılarak yeni pil tasarımına uygun pillerin üretimi yapılmıştır. Üretilen pillerin elektriksel performansları üretim parametrelerine ve kompozit malzemelerin kimyasal kompozisyonlarına bağlı olarak araştırılmıştır. Bunun için polimer veya organik bileşik esaslı organik yarıiletken malzemeler sentezlenmiştir. Sentezlenen bu malzemeler yardımıyla p-tipi ve n –tipi organik yarıiletken malzemeler kullanılarak yeni tip pil üretimi yapılmıştır. P-tipi organik yarıiletken malzeme olarak polianilin (PANI), bakır ftalosiyenin (CuPc), pentacene ve n tipi malzeme olarak da perylenetetracarboxylic dianhydride (PTCDA) malzemeleri kullanılmıştır. Üretilen organik

malzemelerin yapısal ve elektriksel özellikleri farklı tekniklerle analiz edilerek, tez çalışmasında üretilen pillerin elektriksel özellikleri belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar literatürde ki sonuçlarla kıyas edilerek, üretilen pillerin güç teknolojisinde kullanıp kullanılmayacağı araştırılmıştır. Tez çalışmasında elde edilen sonuçların patentlenmesi için, organik pil tasarımı ile ilgili bir patent yazıldı ve değerlendirmek üzere Amerikan Patent enstitüsünü gönderilmiştir.



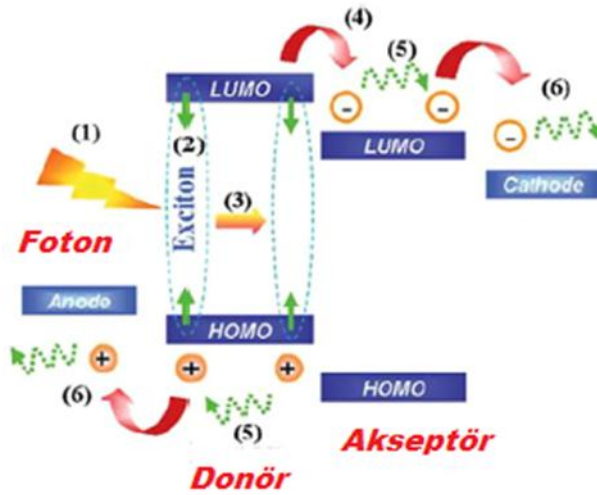
2. ORGANİK YARIİLETKENLER

2.1. p ve n-tipi Organik Yarıiletkenler

Organik yarıiletkenlerin inorganik bazlardan başlayarak düşünülmesi çok yaygın olmasına rağmen, n ve p tipi yarı iletkenlerin enerji bandı modeli ve Fermi enerji seviyesi organik durumda biraz farklıdır. Bu nispeten yeni yarı iletken kategorisinin doğru anlaşılması, çözümler, polaronlar ve eksitonlar ve lineer olmayan optik özellikler gibi kavramları açıklamayı gerektirir, sadece birkaç örnek vermek gerekir [24]. Organik yarıiletkenler donör ve akseptör molekülleri olarak sınıflandırılırlar.

- Donör: copper phthalocyanine (CuPc) ve pentacene (C₂₂H₁₃)
- Akseptör: perylene tetracarboxylic dianhydride (PTCDA)

Bu moleküller, organik çözücüler içinde çözünmezler, buharlaştırılmalı veya süblimleştirilmelidir. Gösterdikleri iyi optik ve elektrik özelliklerden dolayı, bazı cihaz uygulamaları için ilginç yarıiletkenler olmaktadır, örneğin güneş piller[25-27] ve organik alan etkili transistörler [28,29]. Donörler (boşluk taşıyıcıları) olarak tanımlanan malzemeler p-tipi olup iyi bir organik iletkenler; alıcılar olarak tanımlanan malzemeler n-tipidir, elektroni iyi iletirler. Bu, katkısız organik yarıiletkenlerin özelliğidir, herhangi bir katkılama işleminin sonucu değildir [25]. Bu malzemelerin seçimi, organik piller üzerine yapılan araştırmalarda önemli bir yere sahip olmalarından dolayı önem arz etmektedir. Yarıiletken malzemeye gelen fotonlar aktif tabaka tarafından absorbe edildiğinde, aktif tabakadaki donör (verici) ve akseptör (alıcı) uyarılarak, elektronlar HOMO seviyesinden LUMO seviyesine atlar ve verici ile alıcıda eksitonlar (bağlı elektron-boşluk çiftleri) oluşturulur.



Şekil 2.1. Organik Yarıiletkenlerde ışığın optiksel süreci [30].

Şekil 2.1’de görüldüğü gibi oluşan eksitonlar, donör ve alıcı arasındaki arayüze erişene kadar aktif tabaka içinde yayılır. Arayüzde, alıcı malzemenin LUMO seviyesi donörün LUMO seviyesinden daha düşük olduğu ve donörün HOMO seviyesinin alıcıdan yüksek olduğu için, elektronlar LUMO donör seviyesinden alıcıya transfer edilir. ve boşluklar, alıcının HOMO seviyesinden donörün seviyesine 100 fs içinde aktarılır. Bununla birlikte, alıcının LUMO seviyesindeki elektronlar ve donörün HOMO seviyesindeki boşluklar kolombiksel kuvveti ile bağlanmışlardır. İki elektrotun çalışma fonksiyonları farklı olduğu için, aktif katmanın içinde dahili bir elektrik alanı bulunur. Dahili elektrik alanı yardımı ile, bağlı elektron-boşluk çiftleri serbest yüklere (elektronlar ve boşluklar) ayrılarak ayrılan serbest elektron / boşluklar ilgili elektrotlar tarafından toplanarak harici devreye sürülecektir [30-32].

2.1.1.Bakır Ftalosiyanın (CuPC) Yarıiletkeni

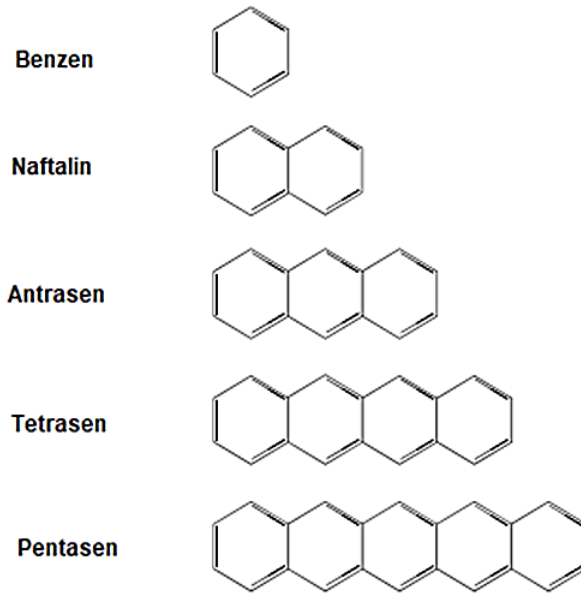
Bakır ftalosiyanın ($\text{Cu}_{32}\text{H}_{16}\text{CuN}_8$) merkezi bölgeyi işgal eden bir hidrojen molekülüne (H_2) sahip en basit bileşik grubudur. İnce film olarak hazırlandığında rengi mavidir. Ftalosiyanın diğer tipleri Fe, Co, Ni, Zn ve Mg gibi Cu dışındaki geçiş metalleri ile simgelenir ve p-tipi elektriksel özellik sergiler.

CuPc molekülünün merkezinde yer alan metal farklı elektronik özellikler verir [33]. Bu moleküllerin tümü, 10^{-12} ile 10^{-4} Sm^{-1} [34] aralığında iletkenlik gösteren kristallerdir. CuPc, 576.07 a.u’luk bir moleküler kütleye (atomik kütle birimleri), 1.7 eV’lik bir optik

bant aralığına ve 2.3 eV lik bir taşıyıcı aralığına sahiptir [35,36]. Kararlı bir bileşik olup, yaklaşık 350 °C'de buharlaşmaya başlar [37].

2.1.2. Pentasen Yarıiletkeni

Pentasen (C₂₂H₁₄) oda sıcaklığında yüksek mobiliteli bir organik yarıiletkenidir. (1 cm² /Vs) [24,38]. Böyle yüksek bir iletkenlik, bu yarı iletkeni en yüksek iletkenliğe sahip amorf silikona iyi bir rakip olan organik bileşiklerden biri haline getirmiştir. Pentasen, Şekil 2.2'de gösterilen diğer bileşiklerle poliasenler grubuna aittir. Bu moleküller taban durumlarında düzdür ve π sistemi, $(4n + 2)$ delokalize edilmiş elektronlara karşılık gelir, burada n aromatik halka sayısıdır. Bu nedenle, pentasenin molekül boyunca delokalize edilmiş 22 elektronu vardır.



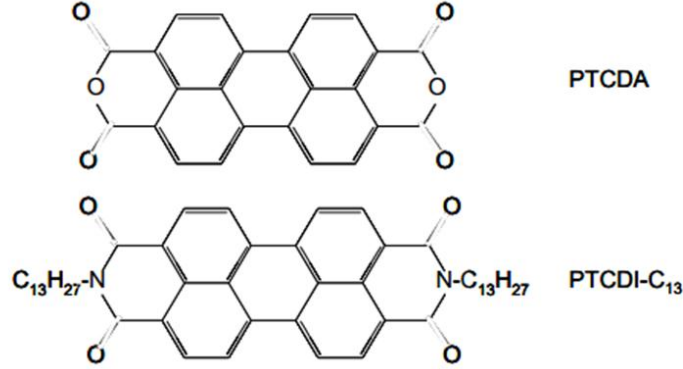
Şekil 2.2. İlk beş poliasenin moleküler yapısı [24].

Pentasenin molekül kütlesi 278.35 a.u. ve moleküler organik yarıiletkenlerin en düşük buharlaşma sıcaklıklarından biri olan 130 °C'de buharlaşmaya başlar.ve p-tipi elektriksel iletkenlik özelliği taşır [24,38,39].

2.1.3. Perylene (PTCDA ve PTCDI-C13) yarıiletkeni

Perilen-3,4,9,10-tetrakarboksilik dianhidrit (PTCDA) ve N, N-ditridesil-3,4,9,10 perilenetetrakarboksilik diimid (PTCDI-C13), perilenler olarak bilinen bileşik grubuna

aittir. Kimyasal yapısı Şekil 2.3 teki gibidir. Bu moleküler malzemeler, n-tipi (akseptör) yarıiletkenlerdir ve π - π * 'bağının iyi örtüşmesini sağlayan iyi kristal yapısına ve elektrik özelliklerine sahiptirler [40,41].



Şekil 2.3 Perilenlerin kimyasal yapısı [24].

2.1.4 Polyanilin (PANI)

Polyanilin, yarı iletken polimerler arasında en yüksek teorik spesifik kapasitansa [42,43], ilginç optik ve elektrik özelliklerine sahip malzemelerdir. Genellikle anilin monomerinin kimyasal oksidasyon polimerizasyonu yada [44], polianilinin protonik asit katkılanması vasıtasıyla iletken hale getirilir; HCl veya kimyasal ya da elektrokimyasal olarak oksidasyon yoluyla elde edilebilir.

Polianilin (PANI), ışık yayan diyotlar, şeffaf elektrotlar, elektromanyetik radyasyondan korunma, metallerin korozyona karşı korunması, gaz ve nem algılama, pil uygulamaları ve daha birçok gibi pratik kullanımlar için büyük potansiyele sahip umut verici bir aday olarak ortaya çıkmıştır [45]. P-tipi elektriksel özellik sergiler.

2.1.5 Siyah Karbon

Siyah karbon (BC), biyokütle ve fosil yakıtın eksik yanması sonucu üretilir [46]. Geniş bir yüzey alanına sahip oldukça kabarık ince bir toz olup temel olarak elemental karbondan oluşur. Siyah karbon en kararlı kimyasal malzemelerden biridir. Genel olarak, en çok kullanılan nanomateryaldir ve bütün boyutu birkaç yüz nanometre (nm) aralığındadır; küçük bir katkı miktarı ile malzemelere farklı özellikler kazandırır. Siyah karbonun %70 i genelde lastik ve kauçuk endüstrisinde kullanılır. Yağ fırını, çarpma

(kanal), lamba kılıfı, termal (doğal gazın ayrışması) ve asetilen (ayrışma) süreçleri de dahil olmak üzere çeşitli siyah karbon üretim yöntemleri vardır [46,47].

Siyah karbon, karbon nanotüpleri, fullerenleri ve grafen gibi karbon bazlı nanomalzemeleri kapsar [48]. BC'nin kimyasal bileşimi, biraz termal olarak değiştirilmiş biyomoleküllerden, yüksek sıcaklıkta yanma sırasında üretilen yoğun aromatik yapılara göre heterojendir [46]. Siyah karbon ile elementel karbon ile ilgili yapılan çalışmalar da ikisi arasında konsantrasyon farkı olduğu bulunmuştur [49].

2.2 Polimerik Yarıiletkenler

Polimerik malzemeler, monomer adı verilen bir birimin tekrarlanmasıyla oluşan, büyük, moleküllerden oluşurlar. Organik yarıiletkenler tüm organik bileşiklerde olduğu gibi karbon atomlarına dayanır; polimerler halinde ana zincir oluştururlar. Yapıya diğer elementler veya fonksiyonel gruplar bağlanabilir ve kimyasal özelliklerini etkileyebilir. Her karbon atomu diğer karbon atomlarına kovalent bağlanır ve kısmen iyonik etkileşimlerle diğer elementlerin atomlarına bağlanır. Polimerik yarı iletkenler, sp^2 karbon atomlarının hibritleşmesine dayanır ve ayrıca polimer zinciri boyunca tekli ve çiftli bağların değişimi ile konjuge polimerler olarak adlandırılırlar [24,50]. Konjuge bağ sayesinde polimerlerde elektriksel iletkenlik sağlanır. Fakat polimerlerde sadece konjugasyon olması elektriksel iletimin kesintisiz sağlanabilmesi için yeterli değildir. Çünkü polimerlerde elektriksel iletkenlik delokalize elektron tarafından sağlanmaktadır. Bu bakımdan polimerlerin katkılandırılarak, katkı malzemelerinin yapı içerisine girmesiyle yük taşıyıcı sayısı artırılır. Böylece elektronların hareketi sağlanır. Serbest elektron sayısının artışıyla polimer iletken hale gelebilir. Bu tip polimerlere, metaller ile yalıtkanlar arasında bir iletkenliğe sahip olduğundan, iletken polimerler denir. Bir polimerin iletkenliği,

$$\sigma = n \cdot \mu \cdot e \quad (2.1)$$

İfadesi ile verilir. Bu ifade de n yük taşıyıcı sayısı, μ mobilite, e elektronun yükü olmak üzere iletkenliğin, yük taşıyıcısı sayısı ve yük mobilitesi ile doğrudan ilişkili olduğu görülmektedir [51].

2.2.1 Organik Yarıiletkenlerin Elektriksel Özellikleri

Organik yarıiletkenler, polimerler ve küçük moleküllü malzemeler olmak üzere iki kategoriye ayrılırlar. Kimyasal açıdan, bu iki malzeme arasında büyük farklılıklar vardır ve bu da teknolojik açıdan ifade edilir. Polimerik makro moleküller temel bir birim olan monomerin tekrarı ile oluşurlar ve organik çözücüler içinde çözünürler bu nedenle sıvı halde de olabilirler. İkinci kategoriye ait malzemeler bazı durumlarda moleküler malzemeler olarak adlandırılır, küçük molekülden oluşur ve organik çözücülerde çözünmeyen pigmentler ve çözünür boyalar olmak üzere iki alt gruba ayrılabilir. Kimyasal özelliklerinin bir sonucu olarak polimerler, uygun organik çözücülerin bir solüsyonundan spin kaplama metotundaki gibi çözelti işlemine tabi tutulurlar. Küçük molekül ağırlıklı malzemeler ise çoğunlukla termal olarak buharlaştırılırlar.[24].

Organik yarıiletkenler, konjuge olmuş ve π (pi) elektronuna sahiptirler, Bunlar amorf yada kristal yapıda bulunabilirler, elektronik yapıları farklı enerjili tuzaklanmış elektronik durumların dağılımından meydana gelir, tuzaklanan atomik yerler, bir polimer zincirinin bireysel molekülleri veya ayrılmış konjuge kısımlarıdır. Elektrik iletimi komşu atomlar arasındaki sıçrayışla olur. Çoğu organik yarıiletkenlerde karbon atomları üç komşu atomla bağ yaparak, trigonal düzlem yapı görünümünü alırlar. Karbon atomu başına üç sigma bağı malzemenin yapısını oluşturur ve geride karbon atomu başına bir π orbitali boş kalır ve bu da Pz orbitali olarak bilinir. Pz orbitalleri üst üste binerek π moleküler orbitalini oluşturur, orbitaldeki elektronlar π -elektronları olarak bilinir. Bunlar konjuge yapıda olan bir polimerde zincir boyunca hareket ederek elektrik akımını sağlarlar. Bu yapılar karbon ve hidrojen atomlarından meydana geldikleri için organik yarıiletkenler olarak adlandırılmıştır [52].

Organik türevli elektrot-aktif pil malzemeleri 1980'lerden beri incelenmektedirler. MacInnes ve arkadaşları 1981'de bildirilen, elektriksel olarak iletken poliasetilenin keşfini genişleterek, poliasetilen deki p ve n katkılama işlemlerinin, tamamen organik bir cihaz tasarımında yeniden şarj edilebilir bir pile potansiyel olarak uygulanmasını sağladılar [53,54]. Poliasetilenin katkılama derecesi, π -konjuge yapısında delokalize edilmiş eşleştirilmemiş elektronlara bağlı olarak tekrar eden birimin % 10'undan daha azıyla sınırlı kalmıştır ve bu da pilin enerji yoğunluğunu düşük bir değere götürmüştür. Poliasetilenin katkılı/ katkısız durumlarında nispeten yavaş elektrokimyasal kinetikler, polimerdeki katkılanmış iyonların yavaş difüzyonuna bağlı olarak pil performansını olumsuz bir şekilde

etkilemiştir. Hücre voltajı sabit değildir ve katkılama derecesine bağlı olarak değişir. Katkısız ve katkılı poliasetilenlerin kimyasal kararsızlığı nedeniyle pile katkılanmış poliasetileni pratik olarak uygulama için elverişsiz hale getirmiştir. Daha sonra elektrot malzemeleri olarak politiyofen, polipirol ve polianilin gibi bazı elektriksel olarak iletken polimerler araştırılmaya başlanmıştır [53].

Organik yarıiletkenlerin elektrik ve elektrokimyasal özelliklerini [55,56] bir optoelektronik ve elektro optik cihazlarda aktif bileşen olarak kullanımını incelemek için çok çalışma yapılmıştır. Bunlar, düşük maliyetli, cihaz imalat kolaylığından dolayı, ilginç elektrik, elektrokimyasal ve optik özelliklere sahip, çevreye zararsız yani çevre dostu malzemelerdir [55-59]. Organik moleküller, yüksek saflıkta kolay erişilebilirlikleri, boyutları ayarlanabilir optik, elektrik ve yapısal özellikleri ve ayrıca farklı nano yapılara kendi kendilerini organize etme kabiliyetleri nedeniyle geleceğin elektroniği için yapı taşları olabilecek malzemelerdir [55,60]. Organik yarıiletkenlerin pek çok potansiyel uygulaması, iletkenliklerinin araştırılması ve modifikasyonu ile gerçekleştirilebilir [60-62]. Kapsamlı alanda organik moleküler türleri, diyot, anahtar, kablo ve izolatörler gibi farklı elektronik bileşenlerinde kullanılabilirler[51].

2.2.2. Organik Yarıiletkenlerin Alternatif Akım İletkenlik ve Dielektrik özellikleri

Malzemelerin dielektrik özellikleri malzemelere uygulanan zamanla değişen elektrik alanı ve elektriksel polarizasyondaki değişimle tanımlanır. Zamanla değişken bir elektrik alanı bir kapasitöre uygulandığı zaman, meydana gelen akım;

$$J_T = J + \frac{dD}{dt} = J + \epsilon^* \frac{dF}{dt} \quad (2.2)$$

ifadesi ile verilir. İfade de J iletkenlik akımı, ϵ^* kompleks dielektrik geçirgenlik, D bir ortamdaki elektrik akı yoğunluğudur.

Kompleks dielektrik geçirgenlik, polarizasyona eşlik eden sürüklenme ve elektrik dipollerin yönelimlerinden dolayı oluşur. Kompleks dielektrik geçirgenlik [63];

$$\epsilon^* = \epsilon - j\epsilon' = (\epsilon_1 - j\epsilon_2)/\epsilon_0 \quad (2.3)$$

ifadesi ile tanımlanır. İfade de ϵ_1 ve ϵ_2 sırasıyla dielektrik sabiti ve kayıp dielektrik faktörüdür. Dielektrik sabitinin reel kısmı, bir dielektrik malzemenin relatif geçirgenliğini ve malzemenin ne kadar iyi enerji depolanacağını göstergesidir. Bir elektrik alanı dielektrik malzemeye uygulandığı zaman, dielektrik yerdeğiştirme uzay yükü, dipolar, iyonik ve elektroniği içeren farklı mekanizmalarla meydana gelir. Her bir mekanizma verilen bir frekansta polarizasyona katkı yapar. Mekanizmanın meydana geldiği frekansın yukarısında, dielektriğe katkıda bulunulmaz ve daha düşük dielektrik sabiti oluşur [64]. Dielektrik içinde kaybolan enerji dielektrik sabitinin imajiner kısmı ile tanımlanır. Bir kapasitörde dielektrik sabiti dielektrik malzemenin dielektrik sabiti ile karakterize edilir. Dielektrik sabiti dielektrik malzemenin birim hacme enerji depolama yeteneğinin ölçüsüdür. Öte yandan bir malzemenin alternatif akım iletkenliği (σ_{ac}) [65-66];

$$\sigma_{ac}^* = \sigma_{dc} + B\omega^s \quad (2.4)$$

şeklinde tanımlanır. İfade de, σ_{dc} doğru akım iletkenliği, B bir sabit, ω açısal frekanstır. s ise AC iletkenlik mekanizmasını belirleyen bir sabittir. s değeri $0 < s < 1$ aralığında değişen bir parametredir.

3. PİLLER

Bir pil elektrokimyasal oksidasyon-indirgeme reaksiyonu (redoks) vasıtasıyla kimyasal enerjiyi aktif malzemelerde elektrik enerjisine çeviren alettir. Tekrar şarj edilebilir sistem halinde, pil yeniden şarj edilir. Bu tip reaksiyon elektrik devresi boyunca bir malzemeden diğerine elektronların taşınmasını gerektirir. Yanma ya da paslanma gibi elektrokimyasal olmayan redox tepkimesinde, elektronların taşınması direkt olarak gerçekleşir ve ısı gerektirir. Piller elektrokimyasal dönüştürücüler olarak termodinamiğin ikinci yasası olan Carnot çevrimi ile sınırlandırılır. Bu yüzden piller yüksek enerji dönüşüm verimine sahiptirler ve günlük hayatta hemen her cihazda kullanılırlar. Bir pil hücresinin anod (negatif elektrot), katot (pozitif elektrot), elektrolit ve seperatör (ayırıcı) olmak üzere dört bileşeni vardır. Anot dış devreye elektronları vererek elektrokimyasal reaksiyon boyunca oksitlenir ve yükseltgenir. Katot dış devreden elektronları alarak oksitleyicidir ve indirgenir. Elektrolit anot ve katot arasındaki iyon transferini sağlayan sıvı, jel veya katı ortam olup elektronik olarak yalıtkandır.

Anot ve katot elektrotlar dahili kısa devreyi önlemek için elektrolitle çevrilerek pil içinde elektronik olarak izole edilirler. Seperatör ise elektrotları ayıran, elektriksel olarak yalıtkan olan tabakadır. Anot ve katot malzemelerinin en avantajlı kombinasyonları en hafif ve yüksek voltaj kapasitesinde olmalıdır. Pratik sistemlerde anot, indirgen madde, yüksek kolombik çıkış (Ah/g), iyi iletkenlik, kararlılık, kolay üretim ve düşük maliyet özelliklerinde olmalıdır. Hidrojen anot malzemesi olarak caziptir fakat bazı durumlarda elektrokimyasallığı düşmektedir. Metaller başlıca anot malzemeleridir. Çinko elverişli özelliklerinden dolayı baskın anottur. Lityum en hafif metal olup elektrokimyasal denkliği yüksek olduğundan anot malzemesi olarak uygun ve elektrolitlerle uyumludur. Katot etkili bir oksitleyici madde, elektrolitle contağında kararlı ve kullanışlı çalışma voltajında olmalıdır. Oksijen, çinko/hava pilinde olduğu gibi hava ortamından pil içine direkt olarak kullanılabilir. Ancak yaygın katot malzemelerinin çoğu metal oksitlerdir. Halojenler, oksihalidler, sülfür ve oksitleri gibi diğer katot malzemeler özel pil sistemlerinde kullanılmaktadır. Elektrolitin iyonik iletkenliği iyi olmalı fakat dahili kısa devreye sebep olacak elektronik iletkenliği olmamalıdır. Diğer önemli özellikleri; elektrot malzemeleriyle aktifleşmemeli, sıcaklık değişiminde küçük değişim sergilemeli, güvenli kullanımlı ve düşük maliyetli olmalıdır. Çoğu elektrolitler sulu çözeltilerdir fakat termal ve lityum anot

pillerinde elektrolitin anotla reaksiyonunu önlemek için ergimiş tuz ve susuz elektrolitler kullanılmaktadır [10-14].

3.1. Pilin Elektriksel Karakteristikleri

Bir pilin elektriksel olarak karakterizasyonunun yapılmasında önemli etkenler vardır. Bunlar; anot, katot, anyon, katyon, elektrolit, seperatör ve döngü performansı gibi unsurlardır. Günümüze kadar üretilen çeşitli pillerde bu unsurlar değiştirilerek yada katkılama yapılarak performansı yüksek, maliyeti düşük ve çevreye daha az zararlı pillerin yapımı hedeflenmektedir. En önemli enerji kaynaklarından biri olan pillerde bu çalışmalar her geçen gün yenilenerek devam etmektedir [67].

3.1.1. Anot

Bir pilin genelde iki iletken elektrodu vardır, biri pozitif ve bir negatiftir. Bir elektrot bir elektron donörü yani vericisi (anot), diğeri elektron alıcısı (katot) olmalıdır. Anot negatif elektrottur. Anot negatif yüklü elektrot olup elektronları harici devrenin içine gönderir ve elektrokimyasal reaksiyon sırasında oksitlenir. Aynı zamanda indirgeyici elektrot olarak da bilinir [68]. Çinko yaygın bir anot olmasıyla beraber lityum ve sodyum gibi alkali metaller daha etkili anot malzemesi olarak yıllarca kullanılmışlardır [67].

3.1.2. Katot

Pozitif elektrottur. elektronları dış devreden alır ve elektrokimyasal reaksiyon sırasında azaltılır. Ayrıca oksitleyici elektrot olarak da bilinir [68]. En etkili katotlar flor, klor, oksijen, kükürt ve metal oksitlerdir. Anot ve katot materyallerinin en avantajlı kombinasyonları, en hafif olan ve yüksek bir pil gerilimi ve kapasitesi veren malzemelerdir [67].

3.1.3. Anyon

Bir anyon, negatif yüklü, yani protonlardan daha fazla elektrona sahip olan bir atom veya bir moleküldür. Bazı anyonlar; H^- , $H_2SO_4^-$, SO_4^{-2} , Cl^- dur.

3.1.4. Katyon

Katyon, pozitif yüklü, yani elektronlardan daha fazla sayıda protona sahip olan bir atom veya bir moleküldür. Bazı katyonlar; NH_4^+ , Ba^{+2} , Al^{+3} dür.

3.1.5. Elektrolit

Elektrolit tipik olarak iyonik iletkenlik sağlamak için çözülmüş tuzlar, asitler veya alkalilere sahip su veya diğer çözücüler gibi bir sıvıdır. Bazı pillerde, hücrenin çalışma sıcaklığında iyonik olarak iletken olan katı elektrolitler kullanılır [69]. Elektrolitin ana işlevi, harici devre de elektronların sürekli akışını sağlamak ve elektrotlar arasında direkt elektron değişimini önlemektir [68]. Elektrodun ana özelliği iç yük transferini sağlamak için bir iyonik iletken olmasıdır. Ayrıca, çalışma esnasında inert kalması gerekir, böylece elektrokimyasal kararlılık gösterebilir. Bu iki ana özellik sadece ya çalışma koşulları altında termodinamik olarak stabil olan elektrolit bileşenleri ya da elektrot bileşenlerinin sürekli ayrışmasını önleyerek elektrot yüzeyinin efektif pasifleştirilmesi ile başarılabılır [68,70,72].

3.1.6. Seperatör

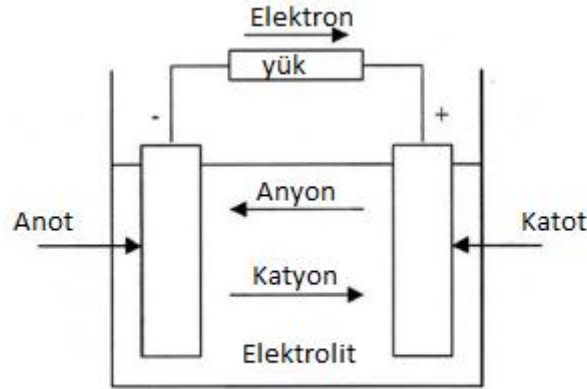
Gerekli iyonik iletkenliği sağlamak için elektroliti geçiren herhangi bir dahili kısa devreden kaçınmak için anod ve katot elektrodlarını fiziksel olarak ayırmak için bir ayırıcı malzeme kullanılır bu ayırıcı maddeye seperatör denir [68-71].

3.1.7. Döngü Performansı

Ekonomik ve ekolojik nedenlerden dolayı pillerin yüksek döngü performansına sahip olanları tercih edilir. Döngü sayısı, pilin ne sıklıkta şarj edilebileceğini ve daha düşük limite ulaşmadan boşaltılabileceğini ifade eder. Nominal kapasitenin yüzde sekseni, döngü ömrü değeri olarak ayarlanabilir. Ayrıca pil tasarımı, sıcaklık, elektrokimyasal sistem ve şarj durumu pilin raf ömrünü etkiler. Bir pilin raf ömrü, tüm pillerde oluşan kendinden deşarj özelliğine bağlıdır [68,73].

3.1.8. Deşarj

Deşarj sırasında bir hücrenin çalışması da Şekil 3.1'de şematik olarak gösterilmiştir. Hücre harici bir yüke bağlandığında, elektronlar anottan akar ve oksitlenir, dış yük yoluyla katottan elektronlar kabul edilir ve katot materyali indirgenir. Elektrik devresi elektrolitte anyonların (negatif iyonlar) anota ve katyonların (pozitif iyonlar) katoda akışı ile tamamlanır [67].



Şekil 3.1. Pilin elektrokimyasal deşarj süreci [67].

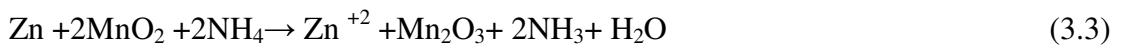
Negatif elektrot oksidasyon (elektronların üretimi)



Positif elektrot indirgenme (elektronların kazanımı)

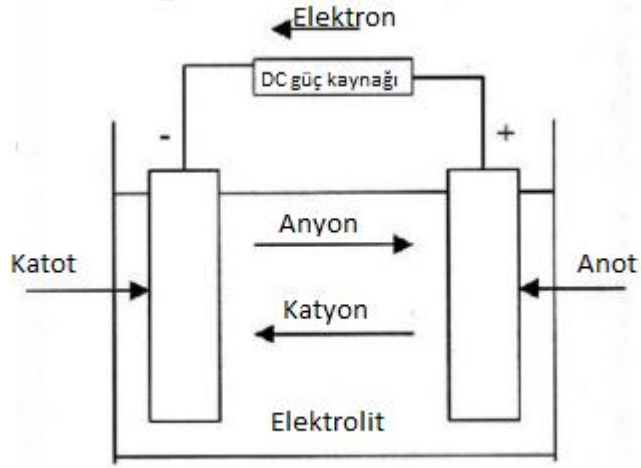


Genel reaksiyon



3.1.9. Şarj

Şarj edilebilir bir pil veya depolama hücresinin şarj edilmesi sırasında, akım akışı ters çevrilir ve Şekil 3.2'de gösterildiği gibi, pozitif elektrotta oksidasyon ve negatif elektrotta indirgenme meydana gelir. Anot tanımlandığı gibi, oksidasyonun meydana geldiği elektrot ve indirgenmenin gerçekleştiği katottan dolayı, pozitif elektrot şimdi anot ve negatif elektrot katot olmaktadır [67].



Şekil 3.2. Pilin elektrokimyasal şarj süreci [67]

Negatif elektrot



Positif elektrot



Genel reaksiyon



3.1.10. Pil Kapasitesi

Elektrokimyasal reaksiyona katılan toplam yük miktarı bir pilin kapasitesini belirler ve amper-saat (Ah) cinsinden ölçülür. Amper-saat kapasitesi pil de aktif maddelerin bir fonksiyonudur. Bir pilin kapasitesi, amper saatini pil voltajıyla çarparak enerji bazında ifade edilebilir. Pil kapasitesi aşağıdaki denklemle hesaplanabilir.

$$C = \frac{nFW}{(MW)} \quad (3.9)$$

burada W, aktif elektrot malzemesinin ağırlığıdır. F, Faraday sabiti, n, mol başına elektron sayısı, MW, maddenin molekül ağırlığını göstermektedir [55]. Özgül enerji, bir pilin birim kütle başına belirli bir deşarj hızında depoladığı enerji miktarı olarak tanımlanır;

Gravimetrik enerji yoğunluğu olarak da adlandırılır. Genellikle kilogram başına watt saat cinsinden ölçülür (Wh kg^{-1}). Benzer şekilde Amper saat veya hacim bazında watt saat kapasitesi hesaplanabilir. Enerji yoğunluğu, belirli bir deşarj hızında birim hacim başına bir pilin verebileceği enerji miktarı olarak tanımlanır; hacimsel enerji yoğunluğu olarak da adlandırılır, genellikle litre başına watt saatte ölçülür (Wh L^{-1}) [67]. Pilin serbest enerjisinin değişimi (ΔG) olarak, elektrik enerjisi aşağıdaki ifade kullanılarak bulunur [55].

$$\Delta G = -nFE \quad (3.10)$$

Burada n , mol başına aktarılan elektronların sayısıdır. F , Faraday sabiti (96487 C); ve E ise hücrenin elektromotor kuvvetidir [55].

Kapasite ile bağlantılı olarak kullanılan bir başka kavram da özgül güçtür. Belli bir şarj düzeyinde bir pilin birim kütlesi başına verebileceği güçtür. Genellikle yüzde 20'dir. Buna gravimetrik güç yoğunluğu denir. Genellikle kilogram başına watt cinsinden ölçülür (W kg^{-1}). Benzer şekilde, güç yoğunluğu, belirli bir şarj düzeyinde bir pilin birim hacim başına iletebileceği güçtür genellikle bu da yüzde 20'dir. Ayrıca hacimsel güç yoğunluğu olarak da adlandırılır ve genellikle litre başına watt olarak ölçülür. (WL^{-1}) [67]. Bir pilin kapasitesi ile ilgili bir diğer terim deşarj oranıdır. C / X deşarj oranı olarak ifade edilir. Tam olarak şarj edilmiş bir pili X saat içinde tamamen boşaltan akım demektir. Örneğin, toplam 120 amper saat kapasiteli bir pil, 40 amperlik bir $C / 3$ deşarj oranına sahiptir.

3.1.11. Pil Çeşitleri

Lityumun bulunabilirliği üzerindeki endişeler ve LIB lerin fazla üretilmesi ile ortaya çıkan yüksek maliyet sebebiyle, Sodyum iyon piller (SIB), özellikle büyük ölçekli uygulamalar için LIB'lere göre umut verici bir alternatif olarak görülüyorlar. Son zamanlarda, SIB'ler için ileri düzeyde elektrot malzemeleri geliştirmeye önem verilmektedir. Geçiş metalleri içeren çok sayıda malzeme, LIB'ler için araştırılanlara benzer şekilde katot olarak önerilmiştir Yüksek voltaj ve iyi deşarj olabilme, bu malzemeler için belirleyici faktörler olmasına rağmen, çevresel endişeler ve yüksek üretim maliyetleri, büyük ölçekli uygulamalar için SIB'lerde kullanılmaktadır. İnorganik malzemelere olan uzun vadede kullanılması düşüncesi sorgulanmaktadır. Organik malzemelerin kullanım kolaylığı, doğada bol miktarda bulunmaları ve çevresel

zararsızlıkları nedeniyle son zamanlarda şarj edilebilir lityum pillerde elektrot olarak yeniden ilgi görmüştür [74].

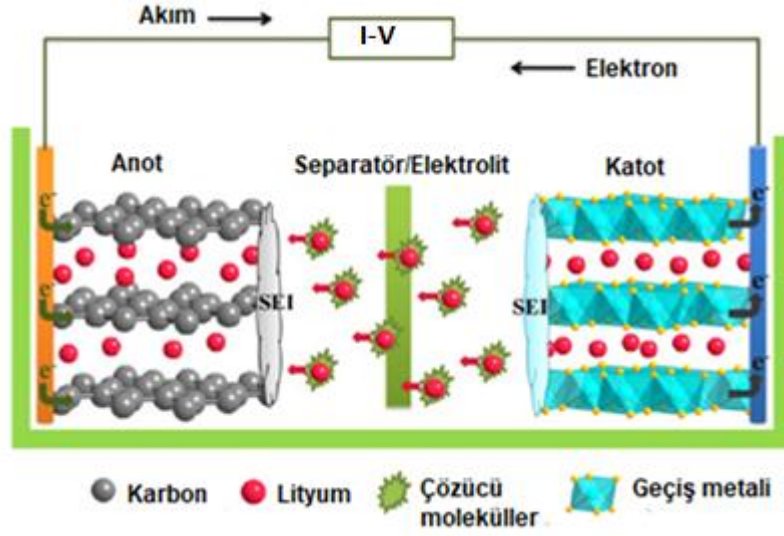
3.1.12. Lityum İyon Pilleri

Lityum iyon piller (LIB'ler), son on yılı aşan süre zarfında bir dizi taşınabilir cihaz uygulamaları için enerji depolama teknikleri arasında ön planda yer almıştır ve son zamanlarda taşıt kullanımlarında yerleşik enerji gereksinimlerini karşılamak üzere incelenmiştir [74]. 320 WhL⁻¹ lik enerji yoğunluna sahip lityum iyon piller ticari olarak satışa sunulmuştur. Lityum iyon pillerin enerji yoğunluğu , Pb/PbO₂ (90 WhL⁻¹), Cd/Ni (130 WhL⁻¹), Hydride/Ni (215 WhL⁻¹) [76] gibi mevcut pil teknolojilerinden daha yüksektir. LIB lerin hacimsel ve kütleli enerji yoğunluğunu artırmak için yoğun araştırmalar yapılmıştır. Pil sisteminin enerji yoğunluğu elektrot içinde depolanabilen lityum miktarı ile belirlenir. Lityum depolamada aktif olan birkaç malzeme vardır. Lityum, oda sıcaklığında potansiyel farkı ve lityum iyonlarının varlığı gibi yeterli elektrokimyasal koşullar ile çok sayıda metal ile intermetalik fazlar oluşturur (LixM) (M=Mg, Ca, Al, Si, Pb, As, Sb, Bi, Pt, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, vb.). Bu alaşımlama yoğunlukla geri dönüşümlüdür ve aşağıdaki gibi gösterilebilir [75,77].



Bu metallerin çoğu yeniden şarj edilebilir lityum iyon piller için potansiyel olarak negatif elektrot gibi kullanılabilir. Si ve Sn gibi metaller günümüzde mevcut olarak kullanılan grafit elektrotlardan lityum depolama kapasitesi daha yüksektir [75,76,78]. Genel motorlar son zamanlarda büyük bir lityum iyon pil paketi üzerinde çalışan geniş menzilli bir elektrikli araç olan chevy volt'u piyasaya sürdü. Otomobil gereksinimlerini karşılamak için pil paketinin yüksek güç yoğunluğu (hızlı şarj ve deşarj) ve yüksek enerji yoğunluğuna (geniş depolama kapasitesi) sahip olması gerekir. Si ve Sn gibi malzemeler ticari olarak kullanılan karbon elektrotlarından daha iyi bir güce sahiptir ve dolayısıyla gelecekteki anot materyalleri olarak büyük bir potansiyele sahiptirler [75,79]. Lityum iyon pil teknolojisinin ilerlemesinde kritik olan zorluklardan biri pilin kararmaya eğilim göstermesidir. Şarj-deşarj işlemleri süresince lityum difüzyonunun bir sonucu olarak elektrotlarda çatlama ve kırılma gözlemlenir. Pilin çalışması süresince hem pozitif hemde negatif elektrotların aktif malzemesine lityum eklediğinde yada çıkarıldığında hacim

genişlemesi yada daralması meydana gelir [75,76]. Örneğin grafit, lityum iyon piller için çok yaygın negatif elektrottur. Grafitte kıyasla grafit tabakaları arasına lityum eklendiği zaman hacim %10 genişler [75,80]. Si Lityumdan 10 kat daha fazla depolanabilir. Ama %300 düzeyindeki hacim genişlemesi büyüklükle ilgilidir [75,81]. Bu büyük hacim genişlemesi ve elektrotların içindeki basınç, pilin kapasite kaybına, elektrotlarda arızalanmaya ve kırılmaya neden olabilir [75,82]. Şarj ve deşarj sırasında elektrot tanecikleri içindeki difüzyona bağlı basınçlar taneciğin şarj durumuyla orantılı (SOC) bir değişime sahiptir. Taneciğin şarj durumu (SOC) elektrokimyasal döngü ile sinüsoidal bir değişim gösterir. Difüzyondan kaynaklı basınçların (stress) bir sonucu olarak meydana gelecek mekaniksel bozulmanın biçimini elektrot malzemesinin özellikleri ve elektrot morfolojisi belirleyebilir. Difüzyon sırasında oluşan stresler bazı uygulamalarda istenmeyen etkilere neden olabilir örneğin, yarıiletken cihazların elektriksel özelliklerinde bozulma gibi yada çeliğin yüzey sertleşmesini iyileştiren mekaniksel özellikler gibi bazı uygulamalar için de arzu edilen dislokasyon oluşumuna neden olabilir [83,84]. Atomik difüzyon, yarıiletkenler, alaşımlar ve bu gibi farklı uygulamalarda örneğin yakıt hücreleri ve piller gibi farklı malzemelerin üretiminde önemli bir rol oynar. Bundan dolayı atomik difüzyon ve onun etkileri farklı uygulamalar için inceleme konuları olmuştur. Dunand tarafından yapılan deneyler, [85,86] hidrojen alaşımlama ve alaşım giderme döngülerinin, titanyumda iç stres plastisitesini indüklediğini göstermiştir [87]. Yang ve arkadaşları [88] metallerde hidrojenin difüzyonunu hidrojenle indüklenen çatlama ve hidrojenle güçlendirilmiş plastisitenin ortaya çıkabileceğini gösterdiler. Ayrıca bu etki, kaynak kaplama ve alt metal yüzey arasındaki kaynaşma noktasında çatlama başlatması ile hidrojenasyon reaktörünün çatlağına neden olduğu gözlemlendi [89]. Lee ve iş ortakları katı oksit yakıt hücrelerinde (SOFC) difüzyona bağlı stresler üzerinde çalıştılar. Difüzyona bağlı kırılma hidrojene duyarlı uygulamalar için mikroeletromekaniksel sistemlerde (MEMS) faydalı olabilir [75,90]. Lityum iyon pil uygulamalarında stresten kaynaklı difüzyonun bir sonucu olarak, elektrot, kırılmaya, substrattan delaminasyona, kademeli çatlamaya, morfolojideki değişikliğe veya elektronun mekanik arızasına neden olan yüzey topolojisindeki değişikliğe neden olabilir. Şekil 3.3 de lityum-iyon pilin yapısı verilmiştir.



Şekil 3.3. Lityum iyon pilin yapısı

Bu gibi mekaniksel bozulmalar lityum iyon pillerin elektrot malzemesinde kapasite kaybına neden olabilir. Mekanik stresler lityum atomlarının elektrot parçacıklarının dışına difüzyonuyla ilgilidir ve bu yüzden pillerin elektrokimyasal döngüsüyle ilgilidir. Mekaniksel bozulma dışında elektrotun çalışma potansiyelinde kimyasal reaksiyondan dolayı sistemde aktif lityum içeriğinde bir kayıp olur. Pil çalışmıyorsa bile pil kapasitesi zamanla kaybolur. Kimyasal bozunma, etilen karbonatlar ve propilen karbonatlar gibi yaygın olarak kullanılan elektrotların, genellikle negatif elektrotların çalışma potansiyellerinde oluşan kararsızlıktan dolayı meydana gelir ve bunun sonucunda katı bir elektrolit ara faz (SEI) oluşumu meydana gelir [91,92]. Bu oluşum SEI dan , aktif maddeyi tüketir ve depolanmış lityumda geri döndürülemez kayıplara neden olur. Buna rağmen SEI oluşumu, elektrolitin daha da azaltılmasını pasifleştiren ve böylece sistemi stabilize ettiği için önemlidir [93]. Birtakım araştırmacılar SEI nın oluşum mekanizmasını , mekaniksel ve taşıyıcı özelliklerini anlamaya çalışırlar [94,95]. Tasaki ve ark. [96,97] elektrolitin çözünürlüğünü ve SEI ın başlıca bileşenlerini detaylı biçimde çalışmışlardır. SEI nın bileşenleri hakkında henüz kesin bir bilgi yoktur. Ayrıca, farklı çalışmalarda SEI nın kalınlığı farklı belirlenmiş ve bunun hakkında araştırmacılar arasında ortak bir görüş sağlanamamıştır. Aynı zamanda SEI tanecikli bir yüzeyden sonra gözenekli bir organik tabaka ile onun yakınında yoğun bir inorganik tabakayı içerdiği kabul edilmektedir [76]. Bir pilin ömrü pilin kimyasal bozulması ile ilgilidir. Pilin elektrokimyasal döngü sırasında kapasitesindeki azalma, kimyasal bozulma yada mekaniksel bozulma veya bu iki bozulma mekanizmalarının birleşiminin sonucu olabilir. Elektrod yüzeyindeki çatlaklar DIS'lara bağlı olarak yayılır ve yeni bir yüzey alanı elektrolite maruz kalır. Bu yeni yüzey alanı

sonunda daha fazla geri dönüşümü olmayan kapasite kaybına neden olur ve yeni bir SEI tabaka ile kaplanmış olur. Bunun için pil in ömrü kimyasal ve mekaniksel bozulmaların birleşimi ile belirlenir. Otomotiv uygulamaları da dahil olmak üzere uygulama amacı için, uzun döngü ömrüne sahip pillerin bulunması önemlidir [75].

3.1.13. Lityum İyon Pillerin Elektriksel Özellikleri

Mevcut grafit, ticari olan Li-iyon pillerde negatif elektrot olarak kullanılır. Karbon kapasitesini artırmak için sürekli çaba sarfedilmektedir. Paralitık süreçler, mekaniksel frezeleme gibi farklı kimyasal ve mekaniksel numune hazırlama ve değişim metotları negatif elektrot üzerindeki karbonun elektrokimyasal performansını iyileştirmek için yapılır. Pratik kapasitesi 350 olan geleneksel olarak kullanılan grafitle karşılaştırıldığında, 450 kapasiteye ulaşılabilir [98]. (Teorik olarak LiC_6 bileşiği için 372 mAhg^{-1} lik sonuca ulaşılmıştır.) [75,99].

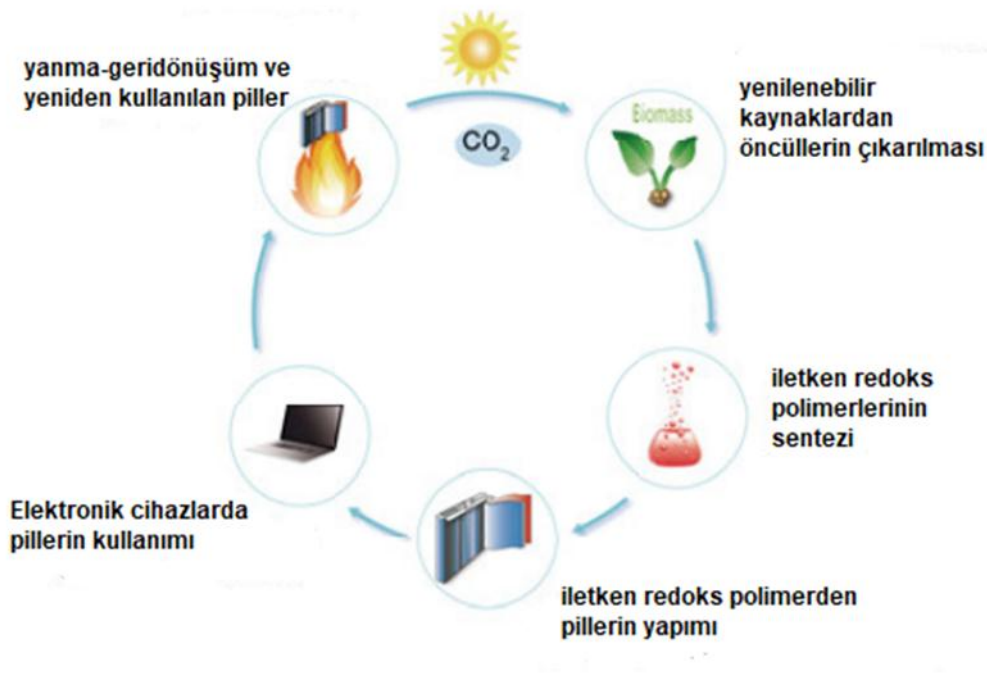
Aktif olmayan elementlerle Li-aktif maddelerin alaşımlanması gibi farklı stratejiler, nano yapısal nano gözenekli elektrotlar oluşturulması için kararlı bir SEI vb için, kaplama veya elektrolit katkı maddeleri bulundurulması lazımdır. Son 15 yılda elektrot dayanıklılığını geliştirmeye odaklanan farklı çalışmalar tarafından sıklıkla yapılmaktadır.

Li-aktif ile aktif olmayan malzemelerin alaşımlanması, saf aktif malzemelere kıyasla pil ömründe önemli ölçüde iyileşmeye neden olmuştur. Örneğin Sn in Cu yada Ni ile alaşımı [100] Co [101,102], Ni [103] daha iyi elektrot performansı göstermiştir. Hatta Si-Sb-Co ve Sn-Sb-Ag gibi üçlü alaşımlar negatif elektrot malzemesi olarak çok iyi elektrokimyasal performansa sahiptirler [75,104,105].

3.1.14. Organik Piller

Organik malzemeler, günümüzde inorganik materyallere göre düşük maliyetli ve kolay işlenebilirlik özelliğine sahiptirler. Ayrıca katyon türlerine kıyasla çok yönlülüğü nedeniyle, organik malzemeler, sodyum, magnezyum pil teknolojileri için de kullanılabilir [9]. Osaka Üniversitesi ve Osaka City Üniversitesi araştırmacıları, Murata imalat ve JEOL araştırmacıları ile birlikte yeni "moleküler spin piller" üretmek için bozulmuş sınır orbitalleri ile beraber kararlı açık kabuk moleküllerine dayanan organik "özel hazırlanmış" pil malzemeleri kullanılmıştır. Araştırmacılar, nadir bulunan metal içermeyen (yani,

kobaltsız] şarj edilebilir piller olabileceği için, söz konusu piller üzerinde odaklandılar. Organik elektrot-aktif maddeler kullanılan bu tür piller, Güvenlik ve kaynak temini fiyatı açısından mevcut olan Lityum (Li) -iyon pillerden daha uygun olmasıyla, yeni pil üretimleri bu girişim sonrasında ortaya çıkmaktadır [106]. Organik esaslı pillerin içerik döngüsü şekil 3.4 te verilmiştir.



Şekil 3.4. Organik esaslı pillerin içerik döngüsü [107].

3.1.15. Organik Pillerin Elektriksel Özellikleri

Osaka Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde Doçent Morita Yasushi liderliğindeki akademik araştırmacılarından bu yana organik kimyacılar bu pillerde önemli bir rol oynayan malzemeler yapmışlardır. Katot aktif malzemeleri için bu organik moleküllerin kullanımı, yüksek voltaj ve döngü performansına neden olur. Bu pillerin kolay tasarımı ve hazırlanması sağlanabilir. Li-ion pillerde kobalt kullanımıyla ilgili bağımsız olarak, diğer ekonomik ve siyasi endişeler, organik materyaller için yeni imkanlar geliştirilmesine yol açmıştır. Organik materyallerin yüksek performanslı pilleri, kobalt kullanımına bağımlılıktan uzak bir yol açmaktadır.. Kobalt, sınırlı sayıda ülkede

Üretilen nadir bulunan bir metal olduğundan fiyatı önemli derecede dalgalanma göstermektedir. Yüksek performanslı, ancak düşük maliyetli pillerin düzenli şekilde temin edilmesi, sera gazı emisyonunda bir azalmaya katkıda bulunurken fosil yakıt bağımlılığını azaltacaktır. Yeni bilim ve teknoloji, yüksek kapasiteli kompakt, hafif pillerin tasarımı ve üretimi için uygulanabilir. Bu piller elektrikli araçlarda kullanılmak üzere yakın gelecekte uygulanabilir [106].

Polimerlerin iletkenliğinin HOMO (dolu olan en yüksek moleküler orbital) ve LUMO (boş olan en düşük moleküler orbital) enerji seviyelerine ve HOMO-LUMO bant aralığına bağlı olduğu bilinmektedir. Polimerlere bağlanan organik radikaller, doğaları gereği redoks tepkimelerine sahiptirler ve pillerde elektrot olarak kullanılabilirler. Organik radikallerin reaktifliklerinin yüksek olmasını sağlayan eşlenmemiş bir elektrondur ve bu elektronun bulunduğu orbitale SOMO (yarı dolu moleküler orbital) adı verilir. Bazı radikaller SOMO'daki elektronu verme eğilimindeyken, bazıları dışarıdan elektron alarak yarı dolu orbitallerini doldurma eğilimindedirler. Organik radikal polimerlerin elektron iletim eğilimleri, radikal grubun SOMO enerji seviyesi ile polimerin HOMO veya LUMO seviyelerinin birbirlerine göre konumlarına ve aralarındaki etkileşmeye bağlıdır. SOMO seviyesi LUMO seviyesine yakın ise elektron verme eğilimi (yani elektrofilik davranış) söz konusudur. Polimerlerin iletkenliği, yani, kolay elektron vermeleri / almaları, SOMO enerji seviyesinin vakuma göre konumuna bağlıdır. Biri elektrofilik, diğeri 2 elektrofilik olmayan iki tür radikal polimer malzeme, pil içinde anot ve katot olarak kullanılabilir [108].

4. DENEYSEL İŞLEMLER

Bu bölümde, çalışmada kullanılan malzemeleri, karakterizasyon tekniklerini ve pillerin elektriksel özellikleri tanımlanmaktadır. Bölüm 4.1 de kullanılan malzemeler hakkında bilgi verilmektedir. Bölüm 4.2 de kullanılan cihazlar ve teknikler hakkında bilgi verilmektedir. Bölüm 5 te tez çalışmasında elde edilen sonuçlar verilmiştir. Bölüm 6 da elde edilen sonuçlar değerlendirilmiş ve literatürdeki sonuçlar ile karşılaştırılmıştır. Tez çalışmasında hem hazır organik yarıiletken malzemeler kullanılmış ve hem de kimyasal sentez ile mevcut organik yarıiletken malzemelerin kompozitleri üretilmiş ve bilinen organik yarıiletkenin yapısal özellikleri değiştirilerek yeniden sentezlenmiştir. Çalışma da bilinen organik yarıiletken malzemelerin kullanılmasının sebebi, tezin hedefi olan ve literatürde olmayan yeni tip p-n eklem yapısında bir pil yapısını tasarlamak ve üretilecek pillerin elektriksel özelliklerinin geliştirilmesidir.

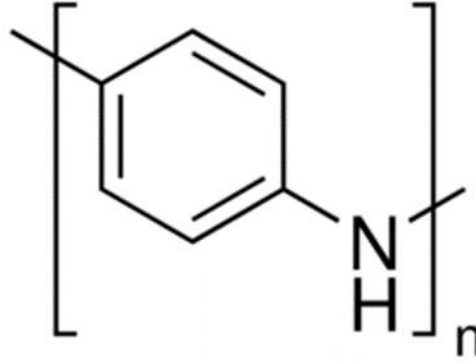
4.1. Organik Yarıiletken Malzemelerin Üretilmesi ve Hazırlanması

Tez çalışmamızda yeni pil tasarımı p-tipi organik yarıiletken ile n –tipi yarıiletken esaslı aktif elektrotlar kullanılarak yeni pil tasarımı yapılmıştır. Pil tasarımında bilinen organik yarıiletken malzemeler katkılandırılarak ve yapısal özellikleri değiştirilerek yeni organik malzemeler tasarlanmıştır. Pil yapımında p-tipi yarıiletken malzemeler olarak, bakır ftalosiyanın (CuPC), pentasen, polyanilin bulk ve nanoyapılı polyanilin kullanılmıştır. n-tipi yarıiletken olarak perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic dianhydride (PTCDA) kullanılmıştır. Bunlardan perylene, bakır ftalosiyanın ve pentacenin siyah karbonla (BC) farklı kombinasyonları yapılarak yeni malzemeler üretilmiştir. Üretilen malzemelerin yapısal özellikleri, SEM, XRD, FTIR , UV-VIS, TGA ve DTA analizleri yapılmıştır. Üretilen pillerin akım-voltaj karakteristikleri ve deşarj karakteristikleri analiz edilerek, pillerin verimleri üretilen malzeme kompozisyonuna bağlı olarak geliştirilmiştir.

4.1.1. Bulk ve Nanoyapılı Polianilin Sentezi

Polianilin (PANI) kimyasal metodu ile aşağıdaki gibi sentezlenmiştir. İlk olarak, saf anilin damıtıldı. Daha sonra anilinin uygun molar değeri kloroformda çözüldü ve anilin çözeltisine HCl ilave edilmiş, amonyum persülfat eklendi. Hazırlanan reaksiyon 1 saat

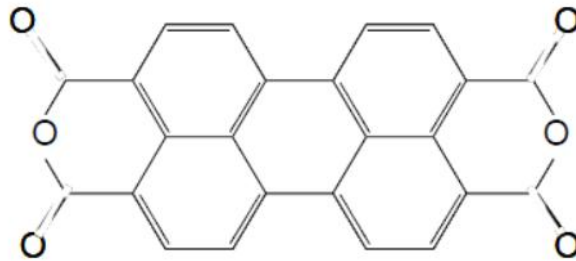
sürdürüldü ve bir saat sonra, elde edilen PANI yıkandı ve kurutuldu. Üretilen PANI nin kimyasal yapısı şekil 4.1 de verildi.



Şekil 4.1. Polianilinin kimyasal yapısı [24].

4.1.2.Perylene-3,4,9,10-Tetracarboxylic Dianhydride (PTCDA) Organik Yarıiletkenin Hazırlanması

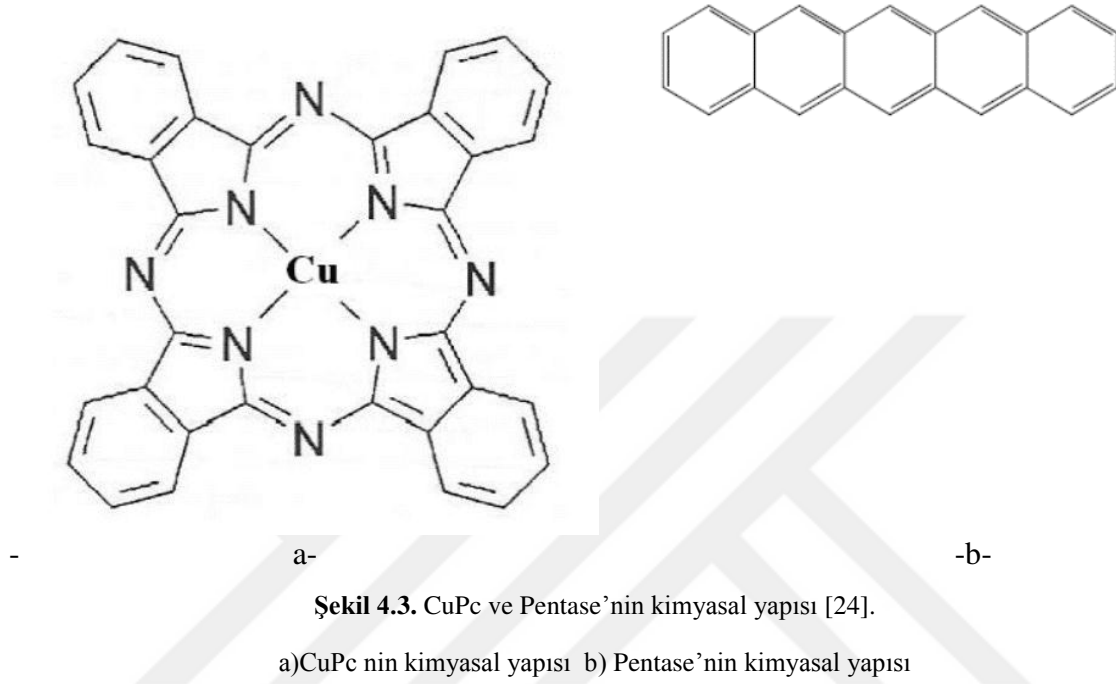
Hazır satın alınan PTCDA herhangi bir safsızlandırma işlemi yapılmadan çalışmada kullanılmıştır. PTCDA nın kimyasal yapısı şekil 4.2 de verilmiştir. PTCDA nın elektriksel özelliklerini geliştirmek amacıyla daha sonra, kimyasal metotla ile PTCDA ya farklı oranlarda siyah karbon (BC) katılarak, PTCDA nın kompozit malzemeleri hazırlanmıştır. Bunun için matris malzemesinin toplam kütlesi uygun değerde alınarak PTCDA:BC, 100:0, 90:10, 80:20 ve 70:30 ağırlık oranlarında NMP (N-methylpyrrolidone) içerisinde homojen olarak dispers edilerek daha sonra 100 °C de kurutularak kompozit malzemeleri, üretilmiştir.



Şekil 4.2. PTCDA nın kimyasal yapısı

4.1.3. CuPC ve Pentasen Organik Yarıiletkeninin Hazırlanması

Çalışmada kullanılan, CuPC ve Pentasen organikleri herhangi bir safsızlaştırma işlemi yapılmadan olduğu gibi kullanılmıştır. CuPC ve Pentasen nin kimyasal yapısı şekil 4.3 de verilmiştir. CuPC ve Pentasenin elektriksel özelliklerini geliştirmek amacıyla,



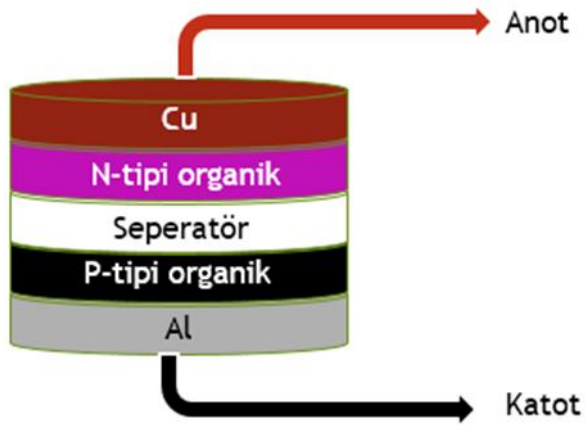
Kimyasal metotla ile CuPC ve Pentasen e farklı oranlarda siyah karbon (BC) katılarak, CuPC ve Pentasenin kompozit malzemeleri hazırlanmıştır. Bunun için matris malzemesinin toplam kütlesi uygun değerde alınarak CuPC:BC ve PTCDA:BC, 100:0, 90:10, 80:20 ve 70:30 ağırlık oranlarında NMP (N-methylpyrrolidone) içerisinde homojen olarak dispers edilerek daha sonra 100 °C de kurutularak kompozit malzemeleri, üretilmiştir.

4.1.4 Organik Pillerin Hazırlanması

Al/ P-tipi organik yarıiletken / N-tipi organik yarıiletken /Cu pili Şekil 4.4 de görüldüğü gibi hazırlanarak elektriksel ölçüm analizleri yapılmıştır.

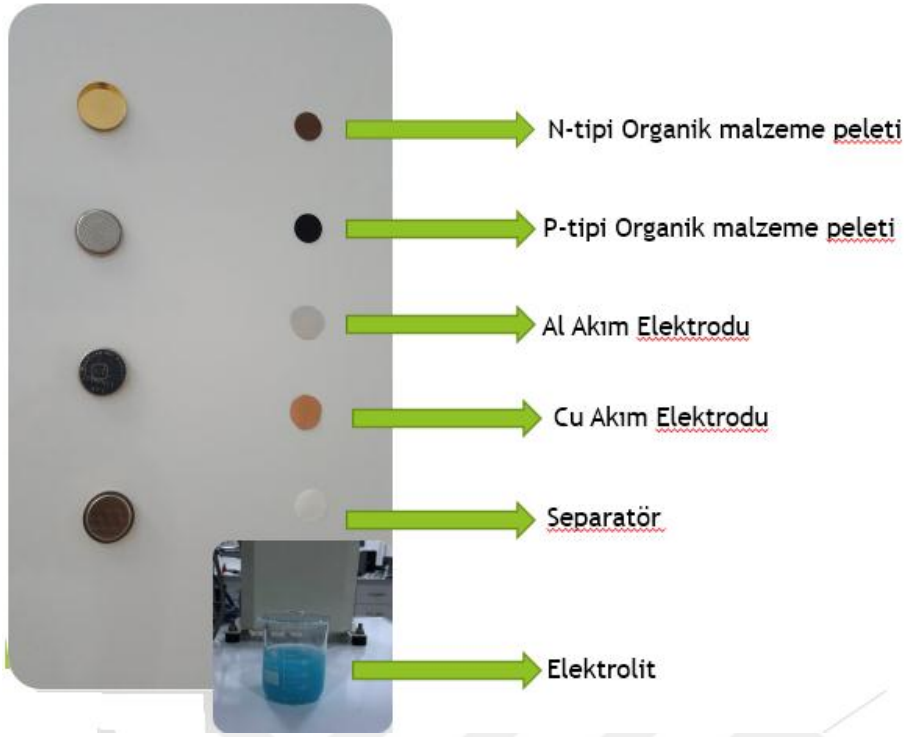


Pil Analiz Aparatı



Pil prototipi

Şekil 4.4. Pillerin Hazırlanma prosesi



Şekil 4.5. Üretilen pilin hazırlanma aşaması

Şekil 4.4 ve 4.5 de görüldüğü gibi hazırlanan organik yarıiletken ve kompozitlerinin peletleri, pil haznesi içerisine Al/ P-tipi organik yarıiletken/ Separatör şeklinde yerleştirildikten sonra, CuCl elektrolit damlatılıp ardından N-tipi organik yarıiletken /Cu şeklinde hazneye yerleştirilip preslenerek kapatıldı. Kapatılan pil prototipi, pil analiz aparatına bağlanarak elektriksel karakterizasyonu yapılmıştır.

4.2. Kullanılan Cihazlar ve Karakterizasyon Teknikleri

4.2.1 X-Işını Difraksiyon Ölçümleri

Toz halinde elde edilen numunelerin X-ışınları spektrumları, Fırat Üniversitesi Merkezi Laboratuvarında bulunan Burker D8 Advanced difraksiyon cihazı kullanılarak alındı. Ölçümler $\text{CuK}\alpha 1$ radyasyonu ve $5^\circ/\text{dak.}$ tarama hızında alınmıştır.

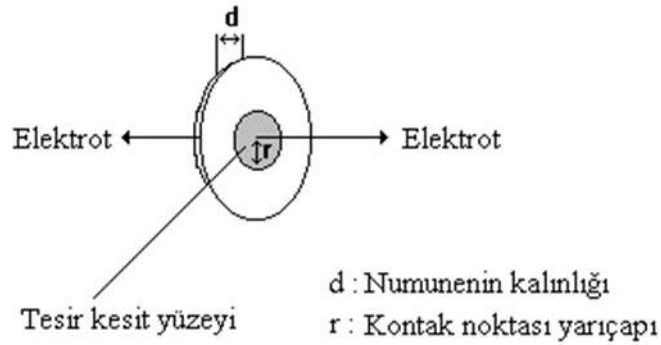
4.2.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Gözlemleri

Numunelerin SEM analizleri, Fırat Üniveristesi Merkezi Laboratuvarında bulunan Karlz Zeiss taramalı elektron mikroskobu ile yapıldı. Numunelerin farklı büyütmelerde SEM resimleri alındı ve malzemelerin yüzey morfolojileri analiz edildi.

4.2.3. Elektriksel Özelliklerini Belirleme Ölçümleri

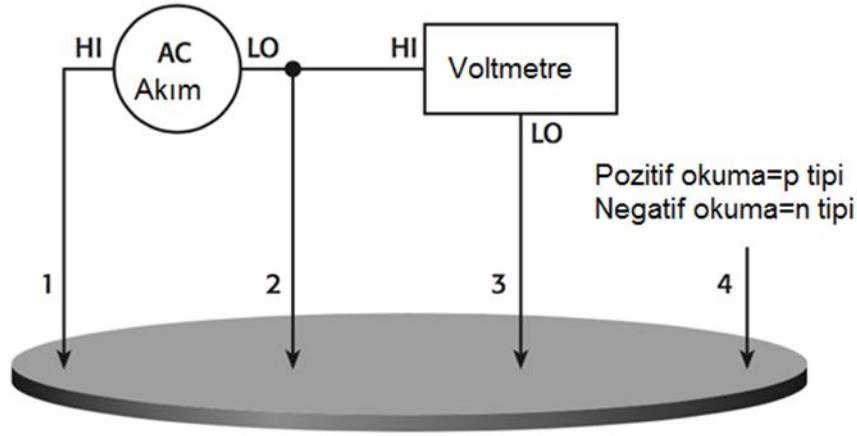
Numunelerin akım voltaj karakteristikleri FYTRONIX FY-7000 elektronik aygıt karakterizasyon cihazı ile ölçüldü. Elde edilen I-V eğrilerinden numunelerin elektriksel iletkenlikleri hesaplandı. I-V ölçümleri şekil 4.6 da gösterildiği gibi yapıldı.

Numunelerin iletkenlik tipini belirlemek için, doğrultma, termoelektrik güç ölçümlerine dayalı FYTRONIX FY-20 iletkenlik tipi belirleme cihazı kullanıldı. Malzemelerin elektriksel iletkenlik tipleri üç prob metodu ile yapıldı. Üç prob metodu şekil 4.7 de verilmiştir. Şekil 4.6 da görüldüğü gibi,



Şekil 4.6. İki nokta uç ölçüm tekniği için elektriksel iletkenlik ölçüm metodu [52].

1 ve 2 nolu probalar arasına bir alternatif akım (AC) uygulanır. Daha sonra 3 ve 4 nolu elektrotlar arasında voltmetre yardımıyla doğru gerilim (DC) okunur. Okunan gerilim pozitif ise yarıiletken malzeme p-tipi, değilse yani negatif okunursa, yarıiletken malzeme n-tipi dir.



Şekil 4.7. Üç prob ile iletkenlik tipi ölçümü [52].

Üretilen malzemelerin dielektrik ve alternatif akım iletkenlik ölçümleri FYTRONIX FY-6000 dielektrik analizör sistemi ile yapıldı. Malzemelerin dielektrik sabitleri ve AC elektriksel iletkenlikleri ölçüldü. Alternatif akım iletkenlerinden malzemelerin hem AC ve hemde DC davranışları analiz edildi.

4.2.4. Optik Karakterizasyon Ölçümleri

Tez çalışmasında Optik Yansıma Spektroskopi kullanıldı. Çünkü bu teknik düşük absorpsiyon seviyesine sahip malzemeler için son derece hassas ve doğruluğu yüksek bir metottür. Numunelerin yasak enerji aralıklarını belirlemek için bilgisayar kontrollü Shimadzu 3600 UV/VIS spektrometresi kullanıldı. Ölçümler, 5nm tarama hızında yapıldı. Numuneler pelet halinde hazırlanarak ölçümleri alındı. Hazırlanan malzemelerin, reflektans spektrumları ölçüldü.

4.2.5. Termal Davranış Ölçümleri

Hazırlanan malzemelerin termal özellikleri TG/DTA ölçümleri ile araştırıldı. Bunun için numunelerin DTA/TGA spektrumları Shimadzu 60 AH marka TG/DTA cihazı ile 10 °C/dk tarama hızında yapıldı. Elde edilen sonuçlardan numunelerin termal parametreleri analiz edildi.

4.2.6. Pillerin Elektriksel Ölçümleri

Pillerin akım voltaj karakteristikleri FYTRONIX FY-7000 elektronik aygıt karakterizasyon cihazı ile ölçüldü. Pillerin akım-voltaj, güç-voltaj ve deşarj akımı-zaman ölçümleri yapıldı. Elde edilen veriler otomatik olarak bilgisayara aktarıldı.



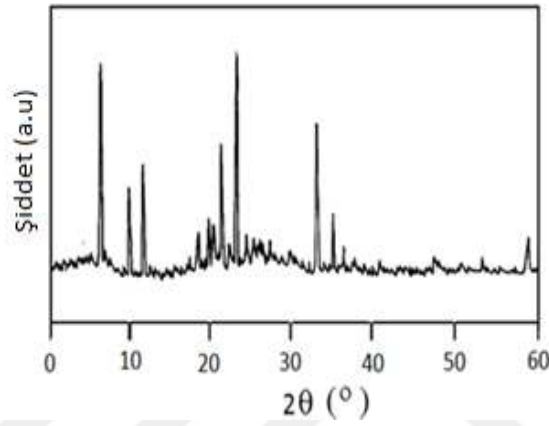
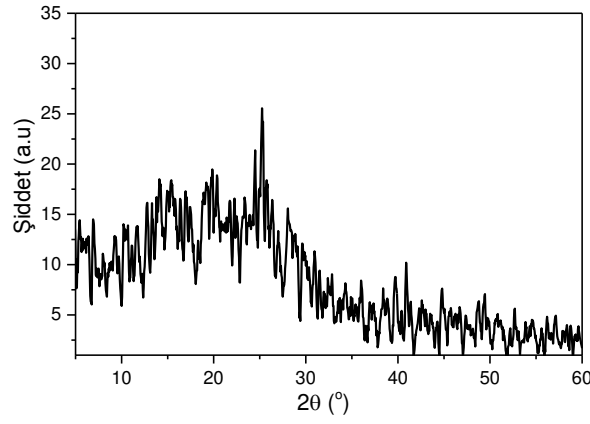
5. ÖLÇÜM SONUÇLARI

5.1. Numunelerin Kristal Yapılarının Belirlenmesi

Üretilen malzemelerin ilk olarak elektriksel iletkenlik tipleri üç probe metodu ile ölçüldü ve malzemelerin elektriksel iletkenlik tipleri, polianilin, pentasen, CuPC için p-tipi ve PTCDA için ise n-tipi olarak ölçüldü. Daha sonra malzemelerin XRD ölçümleri yapıldı. Bulk ve nanoyapılı polianilin numunelerinin X-ışını desenleri görüldüğü gibi polikristal yapıya sahiptirler (Şekil 5.1a ve b). CuPc, Pentasen, PTCDA ve bunların katkılanmış numuneleri için alınan X-ışını toz difraktogramlarında (Şekil 5.2-5.4) ise bu numunelerin kristal yapıda oldukları görüldü ve difraksiyon dataları sırasıyla Tablo 5.1 de verildi. Numunelerin kristal yapı analizleri deneme-yanılma (trial-error) metoduyla bir bilgisayar programı (POWD-Interactive Powder Diffraction Data) kullanılarak yapıldı. Kullandığımız organik malzemeler daha önce bilinen organikler olduğu için örgü tipleri, birim hücre parametreleri ve yansıma düzlemlerini hesaplamaya gerek duyulmadı.

5.1.1. Bulk ve Nanoyapılı Polianilin X-ışını Difraksiyon Sonuçları

Bulk ve nanoyapılı PANI numunelerinin X-ışını difraksiyon desenleri Şekil 5.1 a and b de verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi nano PANI ve bulk PANI numunelerinin X-ışını spektrumları arasında önemli farklılıklar görülmektedir. Bu farklılık kristal fazı ile ilgilidir. Şekilde 5.1 a da görüldüğü gibi, bulk PANI geniş amorf yapı piklerini sergilemektedir. Aksine, nano PANI numunesi kesin ve şiddetli pikler görülmektedir. Bu piklerin varlığı numunenin iki kristalleştiğinin göstermektedir. $2\theta = 25^\circ$ deki pik zincir doğrultusuna dik periyodikliği ile ilgilidir. Bulk ve nano PANI numunelerinin X-ışını difraksiyon sonuçları karşılaştırıldığında, nanoyapı kristal yapıyı iyileştirdiği görülmektedir. Bulk ve nano PANI'nın 19° ve 26° deki piklerin varlığını, malzemelerin kristal yapılarını doğrulamakta ve elde edilen sonuçlar literatür ile uyum içindedir [109].



-a-

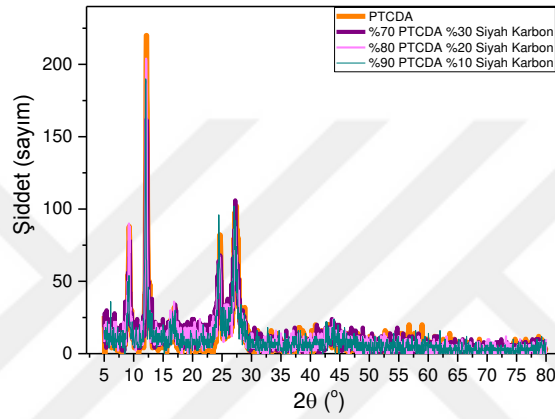
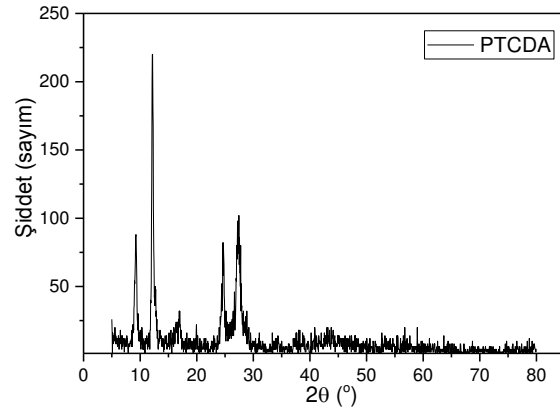
-b-

Şekil 5.1. Bulk ve nanoyapılı PANI numunelerinin X-ışını difraksiyon desenleri

a) Bulk PANI b) Nano PANI

5.1.2. Perylene-3,4,9,10-Tetracarboxylic Dianhydride (PTCDA) Organik Yarıiletkenin X-ışını Difraksiyon Sonuçları

Perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic dianhydride (PTCDA) ve siyah karbon katkılı malzemelerin X-ışını difraksiyon desenleri Şekil 5.2 a ve b de verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi, PTCDA iyi bir kristalleşmeye sahiptir. Bu iyi kristallenme kalitesi yapıda, $\pi-\pi^*$ örtüşmesine neden olur ve bu da PTCDA elektron taşınım özelliklerini geliştirir [110,111]. PTCDA için gözlenen piklerin 2θ değerleri, 24.76° , 27.55° , 29.44° , 31.75° ve 52.87° değerlerinde gözlemlendi. Gözlenen bu pik değerleri PTCDA'nın kristal yapısını doğrulamaktadır [121]. Şekil 5.2b den görüldüğü gibi, pik şiddetleri BC katkılanması ile değişmektedir. Bu değişim siyah karbonunun PTCDA ya katkılanmasını göstermektedir.



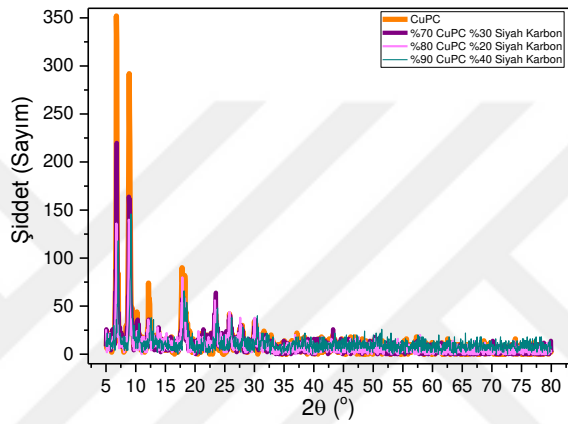
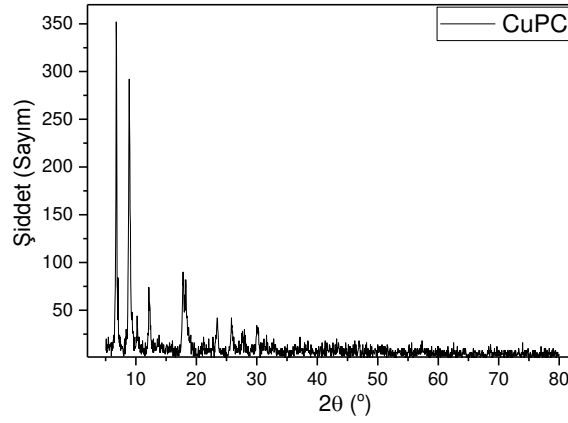
-a-

-b-

Şekil 5.2. PTCDA ve kompozitlerinin X-ışını difraksiyon desenleri a) PTCDA b) PTCDA kompozitleri

5.1.3. CuPC Organik Yarıiletkenin X-ışını Difraksiyon Sonuçları

Şekil 5.3 a ve b de CuPC ve onun kompozitlerinin X-ışını spektrumları verilmiştir. CuPC için en şiddetli difraksiyon piki $2\theta = 6.99^\circ$ de gözlenmiştir. Bu pik CuPC nin temel pikidir ve bu pikin varlığının CuPC nin kristal yapısını doğrular [122]. Siyah karbonla katkılanan numunelerin X-ışını spektrumlarından (Şekil 5.3b) görüldüğü, CuPC nin temel piki varlığını korumakta ve katkılama ile piklerin oluşmadığı görülmekte ve yalnızca pik şiddetlerinin değiştiği gözlenmiştir. Bu değişim siyah karbonun CuPC nin yapısına girdiğini göstermektedir. Siyah karbon katkılanması ile kristalleşmenin bozulmadığı görülmektedir.



-a-

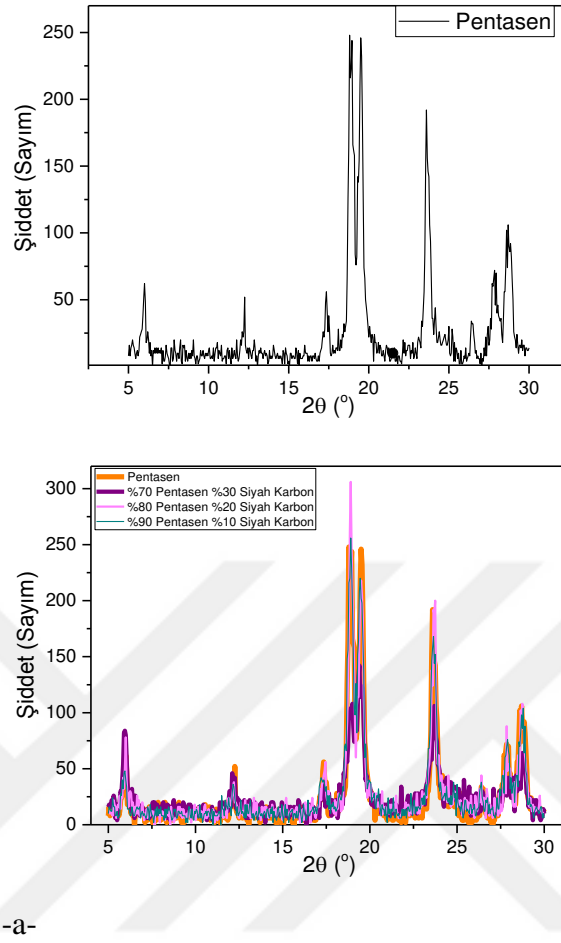
-b-

Şekil 5.3. CuPC ve kompozitlerinin X-ışını difraksiyon desenleri

a) CuPC b) CuPC kompozitleri

5.1.4 Pentasen Organik Yarıiletken X-ışını Difraksiyon Deseni Sonuçları

Pentasen ve kompozitlerinin X-ışını difraksiyon desenleri şekil 5.4 a ve b de verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi, pentasen ve kompozitleri polikristall yapıya sahiptir. İlk piki $2\theta = 6.18^\circ$ de gözlenmiştir. İkinci pik $2\theta = 12.30^\circ$ da gözlenmiştir. Bu pikler pentasenin temel pikleri olup, kristal yapısını doğrular [123]. Şekil 5.4 b den görüldüğü, siyah karbon katkılı pentasen kompozitlerin X-ışını difraksiyon desenleri verilmiştir. Şekilden görüldüğü BC ile katkılanması ile difraksiyon piklerinin şiddetlerinin değiştiği gözlenmiş ve yapıda herhangi yeni pik oluşmamıştır. Bu da BC'nin pentasenin kristal yapısına girdiğini doğrulamaktadır.



Şekil 5.4. Pentasen ve kompozitlerinin X-ışını difraksiyon desenleri

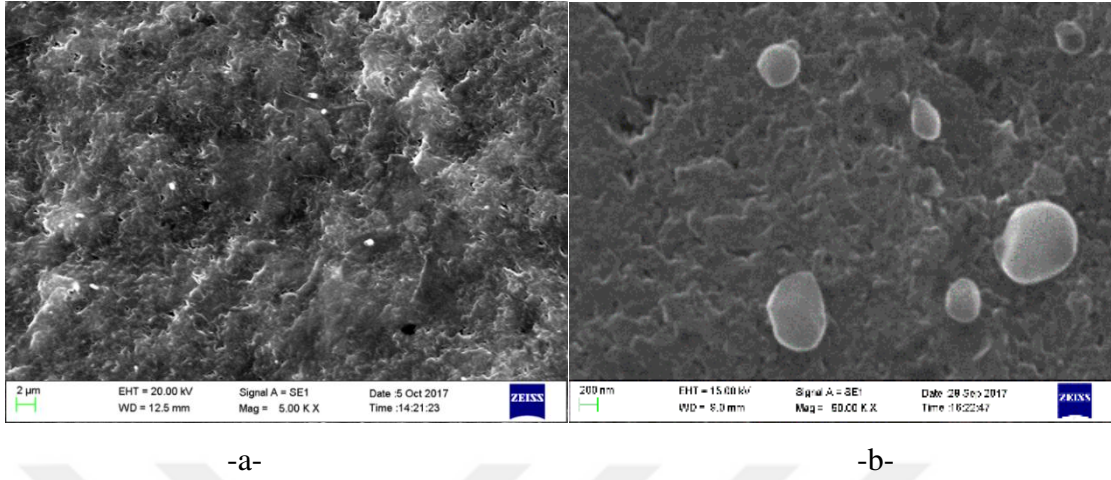
a) Pentasen b) Pentasen Kompozitleri

5.2. Numunelerin Yüzey Morfolojileri

5.2.1. Bulk ve Nanoyapılı Polianilin SEM Sonuçları

Şekil 5.5 a ve b de sırasıyla bulk ve nano polianilin SEM resimleri verilmiştir. Şekil 5.5 a da görüldüğü gibi bulk polianilin amorf bir yapıya sahip ve yapıda düzenli bir yapı görülmemektedir. Şekilde 5.5 b de, polianilin nanoparçacıklardan oluştuğu görülmektedir. Parçacık dağılımı kısmen homojen bir şekildedir. Yapıda ayrıca çatlaklar görülmektedir. Bu çatlaklar polianilin pelet olarak hazırlanırken uygulanan basınçtan dolaydır. İki numuneyi birbirinden ayıran fark nano yapıdır. Polianilin nanoyapıda üretilmesinin sebebi, nanoyapı ile üretilcek olan organik pilin elektrik performansını

geliştirmektedir. Bilindiği gibi nanoyapıda, kuantum sınırlama etkisi ile malzemelerin elektriksel ve optik özellikleri değişmektedir.

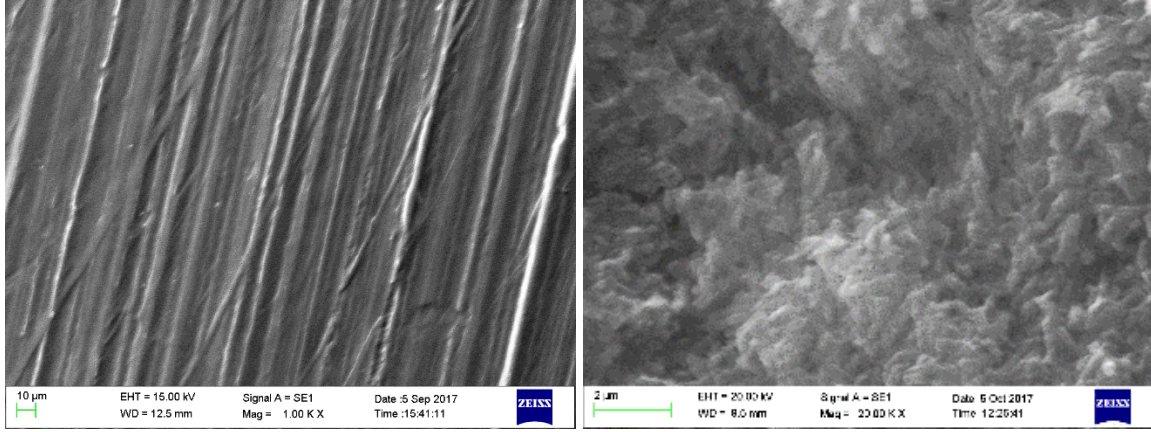


Şekil 5.5. Bulk ve nano polianilin SEM resimleri a) Bulk PANI b) Nano PANI

5.2.2. Perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic Dianhydride (PTCDA) Organik Yarıiletkenin SEM Sonuçları

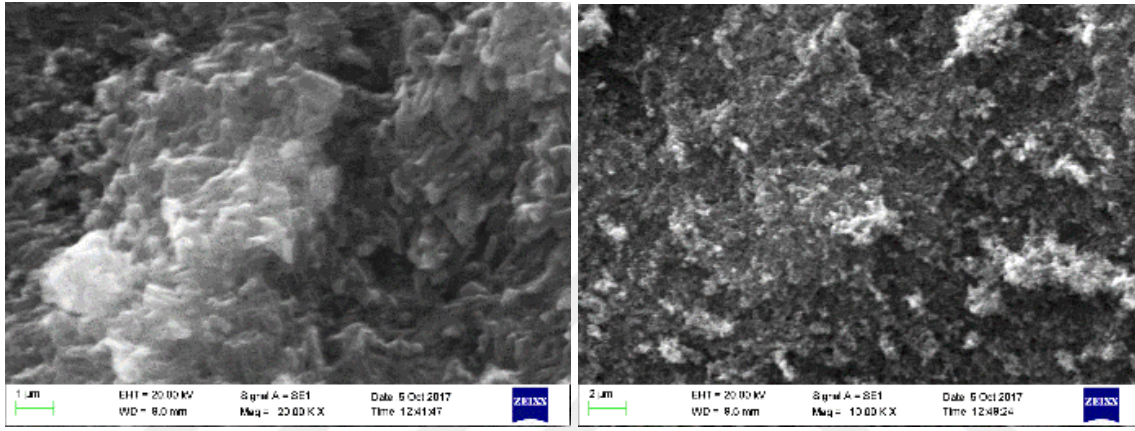
PTCDA ve kompozitlerinin SEM resimleri şekil 5.6 a ve d de verilmiştir. Şekil 5.6 a da PTCDA nın SEM resminden görüldüğü, homojen ve düzgün dağılımla oluşmaktadır. Şekil 5.6 b den görüldüğü, PTCDA nın yüzey morfolojisi BC katkılanması ile değişmiştir. Oluşan yüzey

morfolojisi PTCDA nın yüzey morfolojisinden tamamen farklı bir görünüm almıştır. Yapıda bu değişim PTCDA nın yapısına katkılanan BC ile ilgilidir. Şekil 5.6 da yapıdaki bu değişim, BC ile PTCDA nın etkileştiğini göstermektedir. Şekil de görüldüğü gibi, BC katkılanması PTCDA nın yapısına girerek, yapısal özelliğini değiştirmiştir.



-a-

-b-



-c-

-d-

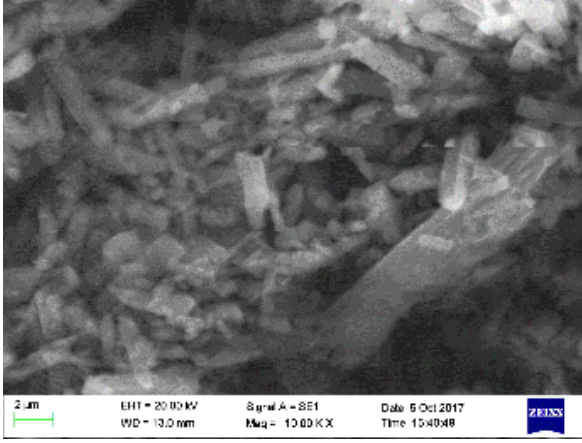
Şekil 5.6. PTCDA ve kompozitlerinin SEM resimleri

a)PTCDA b) %90PTCDA %10 BC c) %80 PTCDA %20 BC d) %70 PTCDA %30 BC

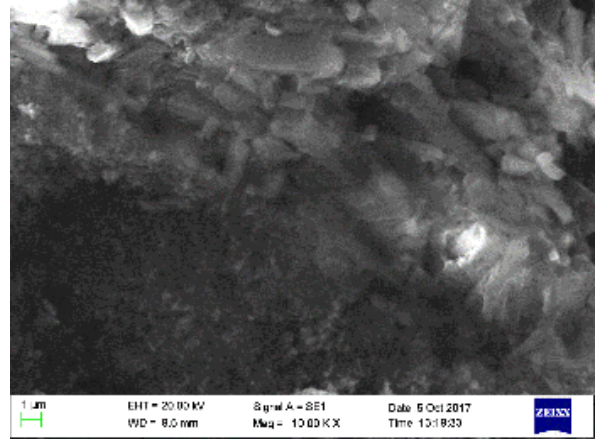
Yapıda bu değişim BC ile PTCDA molekülleri arasında bir etkileşmenin meydana geldiğini gösterir.

5.2.3. CuPC Organik Yarıiletkenin SEM Sonuçları

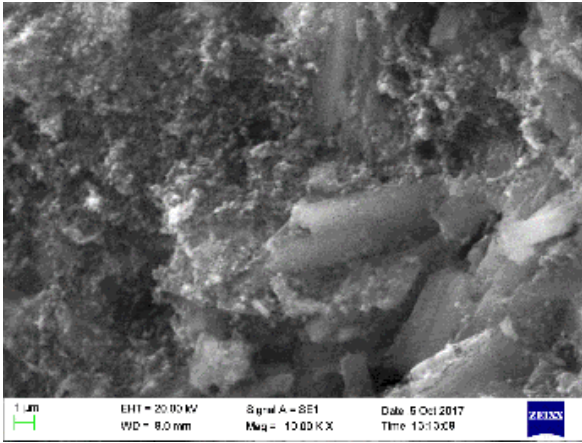
SEM ölçümleri için pelet şeklinde hazırlanan organik yarıiletkenin SEM görüntüsü Şekil 5.7a da verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi, CuPC nin yapısında çubuk şeklinde parçacıklar oluşmuştur. Çubuk yapılar farklı boyuta sahiptir.



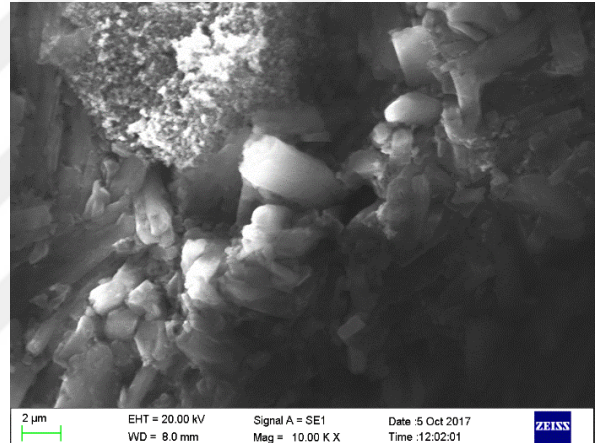
-a-



-b-



-c-



-d-

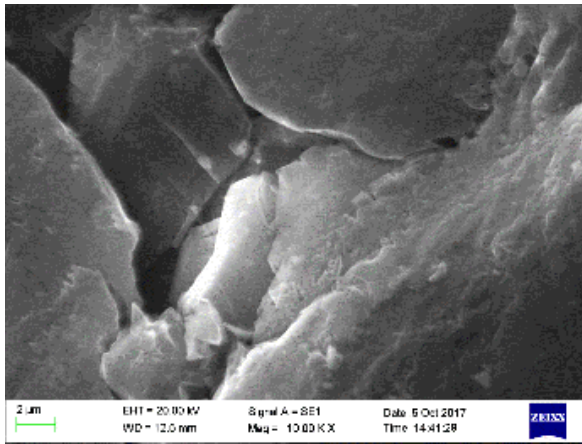
Şekil 5.7. CuPC ve kompozitlerinin SEM resimleri

a) CuPC b) %90 CuPC %10 BC c) %80 CuPC %20 BC d) %70 CuPC %30 BC

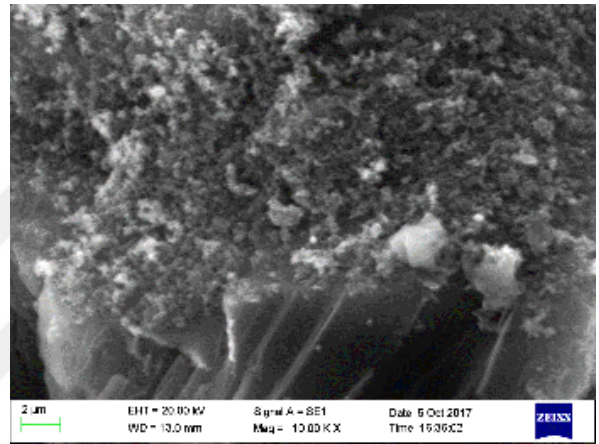
BC katkılandıktan sonra üretilen malzemelerin SEM görüntüleri Şekil 5.7b- ve d de verilmiştir. Şekilde 5.7 c de görüldüğü gibi, kompozit yapılar herhangi yeni bir paçaıktan oluşmaktadır. BC parçacıkların CuPC ile etkileşime girdiği görülmektedir. Yapı da bulunan çubuk yapılar kaybolmuş ve yapı düzensiz dağılım sergilemiştir. %70 CuPc %30 BC numunesinin SEM görüntüsü Şekil. 5.7 d de verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi, BC parçacıkları CuPC ile etkileşmeye girerek, CuPC nin yapısındaki parçaık dağılımını değiştirmiştir.

5.2.4 Pentasen Organik Yarıiletkenin SEM Sonuçları

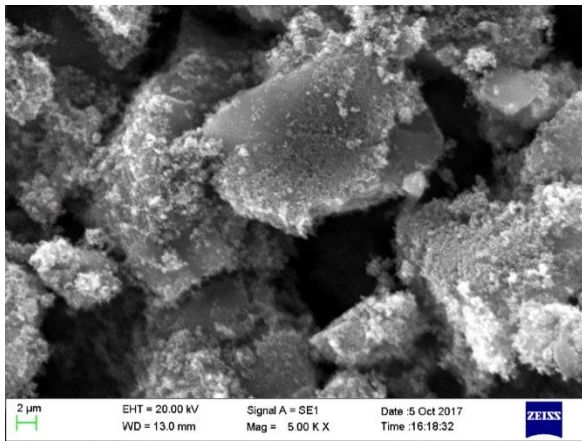
Pentasen ve kompozitlerinin SEM görüntüleri Şekil 5.8 a-d de verilmiştir. Şekil 5.8 a dan görüldüğü gibi, pentasen belirli bir yapıya sahip taneciklerden oluşmamaktadır. Organik malzemeler genellikle iyi kristalleşmemiş malzemelerdir. Bu tür malzemelerin tozları sıkıştırıldığında Şekil 5.8 a daki gibi yapılar oluşur. Yapıda oluşan çatlaklar uygulanan basınç ve iç kalıntı geriliminden dolayıdır.



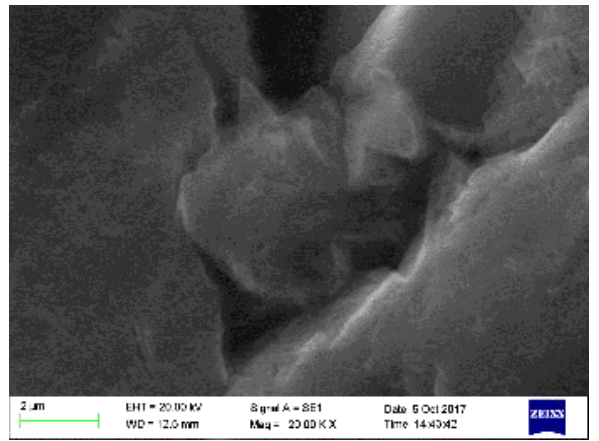
-a-



-b-



-d-



-c-

Şekil 5.8. Pentasen ve kompozitlerinin SEM resimleri

a) Pentasen b) %90 Pentasen %10 BC c) %80 Pentasen %20 BC d) %70 Pentasen %30 BC

Şekil 5.8 b de ise %90 Pentacene %10 BC ise düşük BC katkılı pentasen numunesinin SEM görüntüsü verilmiştir. BC parçacıkları pentasen parçacıkları ile etkileşmeye girerek pentasenin yüzey morfolojisini değiştirmiştir. %80 Pentacene %20 BC numunesinin SEM görüntüsü Şekil 5.8 c de verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi, BC parçacıkları pentasen parçacıklarını kaplamışlar. BC parçacıklar kümeler halinde yeni yapılar oluşturmuşlar. BC katkısı ile yapıda boşluklar oluşmuştur. Şekil 5.8d de %70 Pentacene %30 BC numunesinin SEM görüntüsü verilmektedir. BC katkılı yapıda yüzey yapısı daha homojen olarak görülmektedir. Bu da pentasen ile BC moleküllerinin iyi etkileştiğinin gösterir.

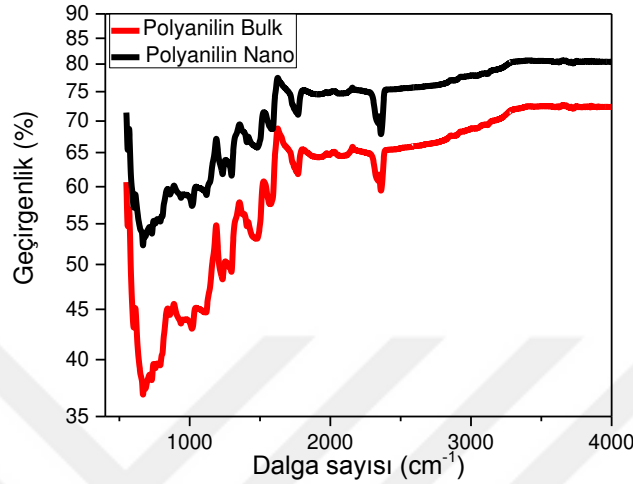
Üretilen organik malzemelerin SEM görüntüleri analiz edildiğinde, siyah karbon ile kompozit malzemelerin yüzey morfolojileri değişmiştir. Yapıda tane dağılımı ve yüzey pürüzlülüğü değişmiştir. Malzemelerdeki parçacık dağılımı ve yüzey özellikleri malzemelerin elektriksel iletkenlik taşınım özellikleri değiştireceğinden, hazırlanan malzemeler üretilen olan pillerin elektriksel performanslarını da etkileyecektir. Tez çalışmasında amacımız, yeni tasarlanan p-n organik pillerin elektriksel özelliklerini BC katkısı ile geliştirmektir. BC nin katkı maddesi olarak kullanılmasının nedeni, pil yapımında kullanılan aktif elektrotların elektriksel ve mekanik özelliklerini geliştirme özelliğine sahip olmasıdır. Pillerin verimi, pil yapımında kullanılan elektrotların elektriksel iletkenlik özelliğine bağlıdır.

5.3. Numunelerin FTIR sonuçları

5.3.1. Bulk ve Nanoyapılı Polianilinin FTIR Sonuçları

Şekil 5.9 da bulk ve nano PANI nin FTIR spektrumları verilmiştir. FTIR spektrumlarında, $550-1600\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde gözlenen bandlar, PANI ya ait tipik bandlardır. 680 cm^{-1} ve 780 cm^{-1} de gözlenen band lar , düşük kristal yapılar için gözlenen bandlardır. Şekilde 5.9 a ve b den görüldüğü gibi, bulk ve nano PANI nin FTIR spektrumları farklılıklar gösterirler. Bu farklılıklar, nano PANI nin değişen uzaysal adaptasyonun halka titreşim modları üzerine olan etkiden kaynaklanmaktadır. Ayrıca, bulk ve nano PANI nin FTIR spektrumlarındaki değişiklikler bu malzemelerin kristallenme, moleküler yöneliminde ki farkı yansıtmaktadırlar. Yapılan çalışmalarda, polimerlerin paketlenmesi, moleküler düzeni, uzaysal adaptasyondaki değişiklikler FTIR spektrumlarında farklılıklar oluşturduğunu göstermiştir [112,113]. Polianilinin C-H aromatik 1129 cm^{-1} ve 802 cm^{-1} de

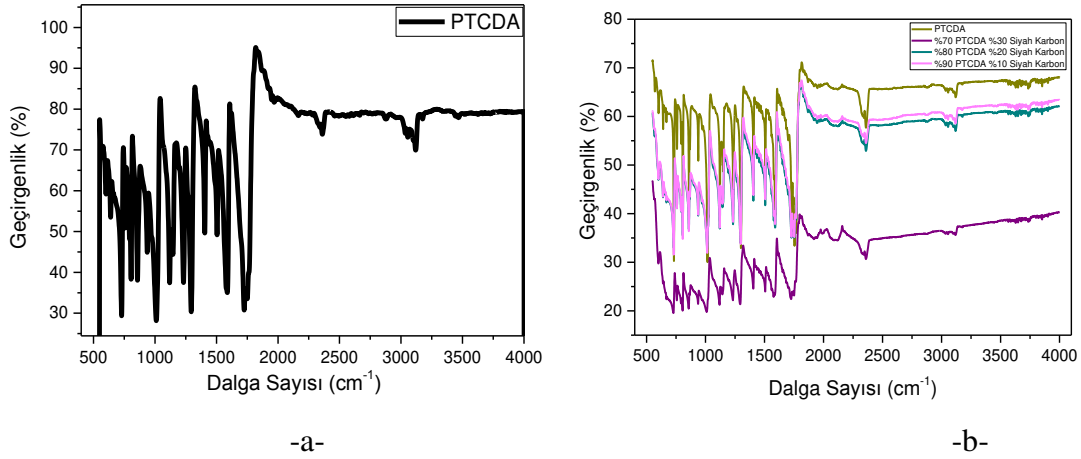
gözlemlendi. PANI'nın karakteristik pikleri 1575 cm^{-1} , 1488 , 1295 ve 1249 cm^{-1} deki ,bulk ve nano PANI'nın FTIR spektrumlarında piklerde meydana gelen düşük kaymalarla gözlemlenmiştir. Gözlenen pik kaymaları literatürdeki datalar ile uyum içerisindedir [114].



Şekil 5.9. Bulk ve Nano PANI'nın FTIR spektrumları

5.3.2. Perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic Dianhydride (PTCDA) Organik Yarıiletkenin FTIR Sonuçları

Perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic dianhydride (PTCDA) ve kompozitlerin FTIR spektrumları Şekil 5.10 a ve b de verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi, en baskın C-C, C-O titreşim modları $1500\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$ de gözlemlenmiştir. 1300 cm^{-1} deki band ise PTCDA'nın, C-H bükülme bandına karşılık gelmektedir. PTCDA'nın FTIR spektrumunda gözlemlenen titreşim bandları, PTCDA'nın karakteristik bandlarıdır ve bu bandlar literatürdeki verilerle uyum içerisindedir [115]. Kompozitlerin FTIR spektrumları PTCDA'nın kine benzer pikleri göstermiştir ve pik şiddetlerinde değişim ve küçük kaymalar gözlemlenmiştir. Bu da BC'nin PTCDA örgüsüne yerleştiğini göstermektedir.

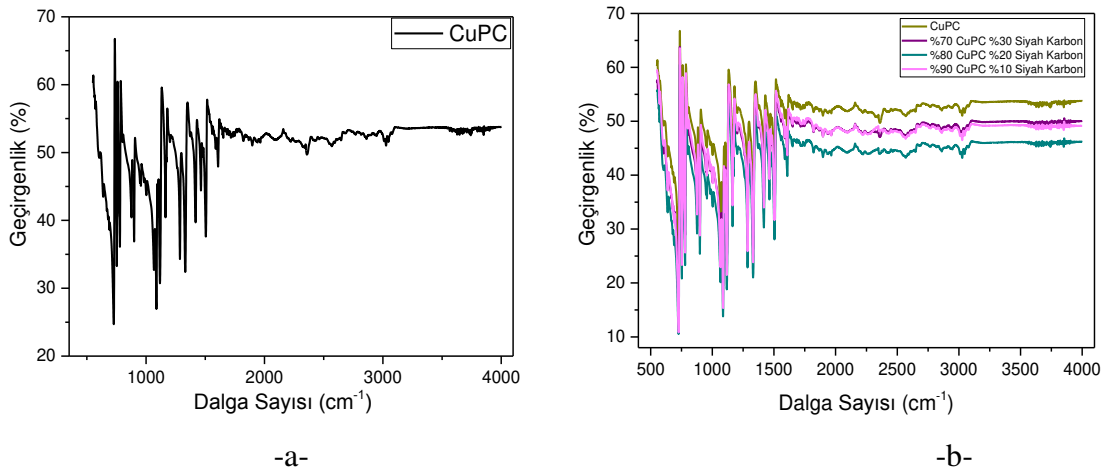


Şekil 5.10. PTCDA ve kompozitlerinin FTIR spektrumları

a) PTCDA b) PTCDA kompozitleri

5.3.3. CuPC Organik Yarıiletkenin FTIR Sonuçları

Şekil 5. 11 a ve b de CuPC ve kompozitlerinin FTIR spektrumları verilmiştir. CuPC nin karakteristik bandı yaklaşık 733 cm^{-1} de gözlenmiştir. Bu bandın varlığı, CuPC nin β -fazına sahip olduğunu gösterir [116]. BC katkısı ile ana pikin ve diğer titreşim bandlarının şiddeti değişmiştir. Piklerin konumlarında ise kaymalar görülmüştür. Bu kaymalar ve pik şiddetlerindeki değişimler CuPC nin BC ile katkılандığını göstermektedir.

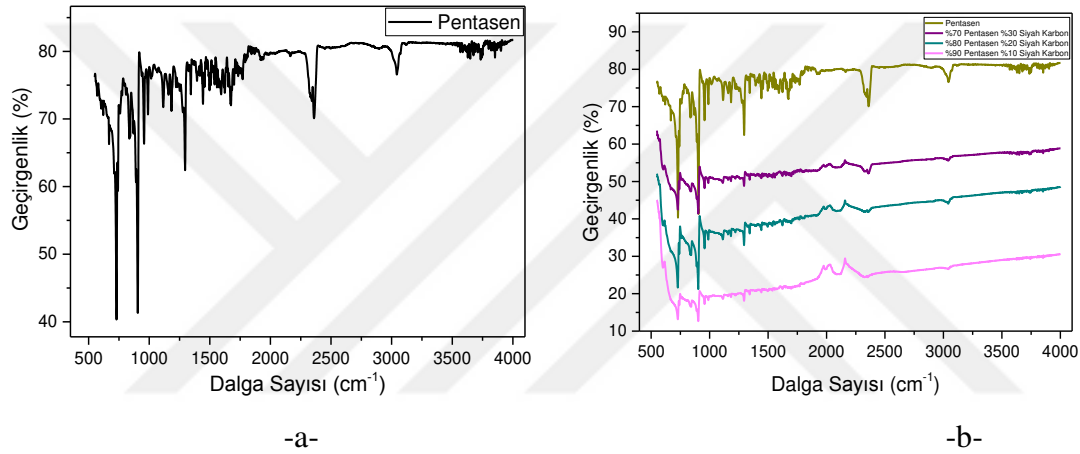


Şekil 5.11. CuPC ve Kompozitlerinin FTIR spektrumları

a) CuPC b) CuPC kompozitleri

5.3.4 Pentasen Organik Yarıiletkenin FTIR Sonuçları

Pentasenin kimyasal yapısı FTIR spektrumları ile analiz edildi. Pentasen ve kompozitlerinin FTIR spektrumları Şekil 5.12 (a-b) de verilmiştir. Pentasenin FTIR spektrumunda, 733 cm^{-1} ve 900 cm^{-1} de karakteristik bandları görülmüştür. Bu bandların varlığı pentasenin kimyasal yapısını doğrulamaktadır [117]. Pentaene BC katkısı ile bu piklerin şiddetlerinin değiştiği görülmüştür. Pik şiddetlerindeki değişimler, BC nin pentasenin kristal örgüsüne yerleştiğini yani BC nin Pentasene katkıldığını göstermektedir.



Şekil 5.12. Pentasen ve Kompozitlerinin FTIR spektrumlar

a) Pentasen b) Pentasen kompozitleri

5.4. Numunelerin Optik Özellikleri

Üretilen numunelerin organik yarıiletkenlik özelliklerini analiz etmek için, pentasenin optik özellikleri incelendi. Tez çalışmasında kullanılan malzemeler iyi çözünmediğinden dolayı, ince toz film halinde hazırlanarak, reflektans spektroskopisi yardımıyla optik özellikleri araştırıldı. Numuneler ışığı geçirmediğinden ve zayıf soğurma katsayısına sahip olduklarından dolayı transmittans metodu kullanılmadı. Bunun yerine difüz reflektans metodu kullanıldı. Zayıf soğurma katsayılı malzemeler için Kubelka-Munk tarafından bir teori geliştirildi. Bu teoride reflektans ve konsantrasyon arasında bir korelasyon yapıldı. Kubelka-Munk fonksiyonu [118];

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (5.1)$$

şeklinde tanımlanır. Eşitlikte, F(R) Kubelka-Munk fonksiyonudur ve absorbansa karşılık gelir. R ise reflektans, yani yansıma dır. Bu metot ta düşük absorbanslı malzemelerin reflektansları ölçülür ve daha sonra ölçülen reflektans Kubelka Munk formülü ile absorbansa dönüştürülür.

Daha sonra düşük absorbanslı malzemelerin optik band aralıkları optik soğurma metodu ile hesaplanır. Absorbans ve optik band aralığı arasındaki ilişki aşağıdaki ifade ile tanımlanır [119].

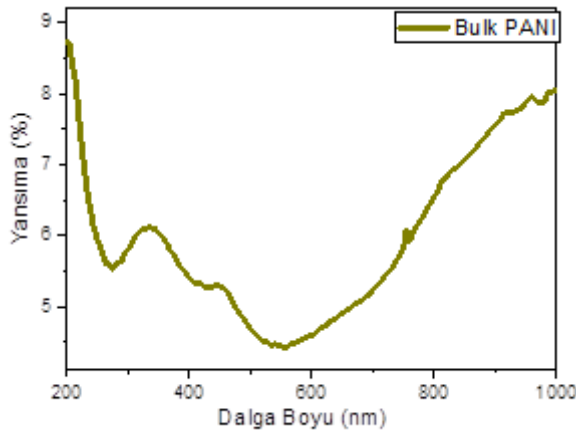
$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n \quad (5.2)$$

ifade de $\alpha = F(R)/d$, d numune kalınlığı, A bir sabit ve E_g optik band aralığıdır. n ise bir sabit olup, optik geçişin tipini, belirler. Dolaylı (İndirekt) geçişlerde, $n=1, 2, 3, \dots$, doğrudan (direkt) yasaklı geçiş, $n=1/2, 3/2, 5/2, \dots$ şeklindedir. Numunelerin optik band aralıkları yani yasak enerji aralıkları, numuneler için çizilecek olan $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ grafiklerinden hesaplanır.

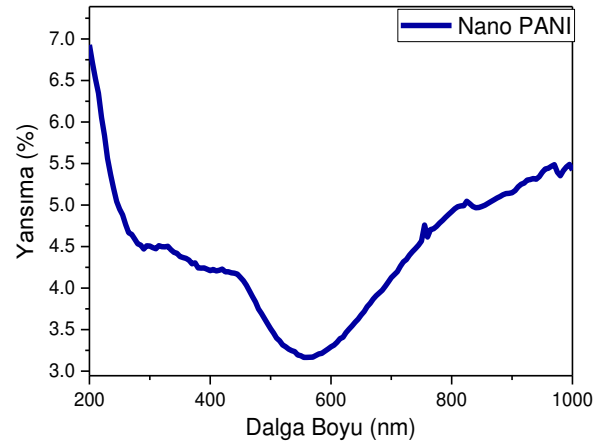
5.4.1. Bulk ve Nanoyapılı Polianilinin Optik Spektroskopi Sonuçları

Bulk ve nano polianilinin yansıma spektrumları Şekil. 5. 13 a ve b de verildi. Şekilden görüldüğü gibi, bulk ve nano PANI nn yansıması dalgaboyuna bağlı olarak değişmektedir. Her

iki numune yaklaşık 600 nm civarından bir yansıma sınır göstermektedirler. Yansıma sınırı nano yapıya bağlı olarak daha yüksek dalgaboylarına kaymaktadır. Numunlerin yansımaları, yani reflektansları %7-8 civarında dır. Reflektanslarının düşük olmasının sebebi, soğurma özelliklerinin yüksek olmasındandır. Numuneler siyah renkli olmalarından dolayı, ışığın çoğunu soğurmaktadırlar. Yansıma spektrumlarında 600-1000 nm aralığında, reflektans giderek azalmaktadır. Yansımdaki bu azalış, valans bandından iletme bandına elektron tranferinden kaynaklanmaktadır.



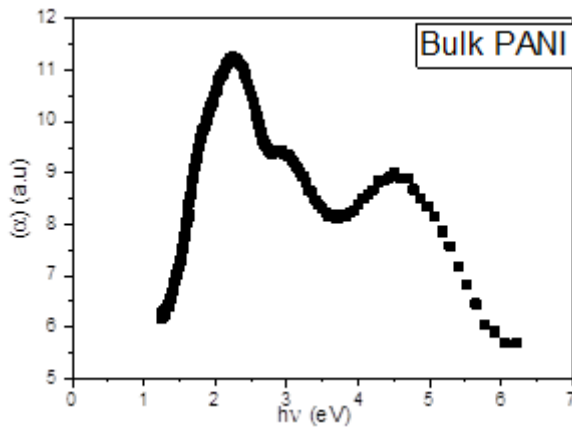
-a-



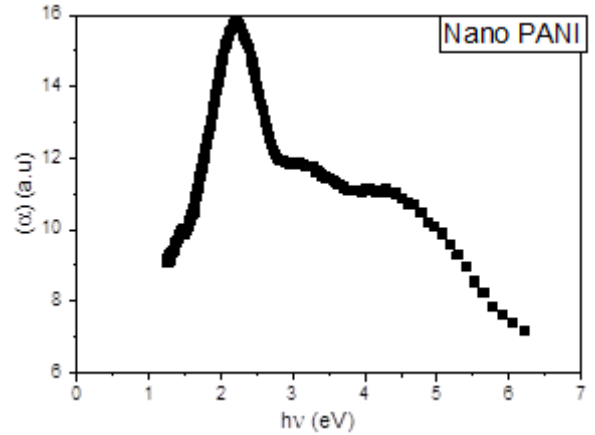
-b-

Şekil 5.13. Bulk PANI ve nano PANI nin yansima spektrumları a) Bulk PANI b) Nano PANI

Bulk PANI ve nano PANI nin absorbans spektrumları Şekil 5.14 a ve b de verilmiştir. Şekilden görüldüğü numunelerin absorbans-dalgaboyu eğrileri benzer davranış sergilemektedirler. Absorbans foton enerjisi ile artmakta ve daha sonra maksimum bir değere ulaşmaktadır. Bulk PANI ve nano PANI sırasıyla 2.25 eV ve 2.23 eV ta birer maksimum pik göstermektedir. Maksimum pik değeri malzemelerin soğurma sınırına karşılık gelmektedir. Soğurma sınırındaki değişim numunelerin yasak enerji aralıklarındaki değişimi göstermektedir.



-a-

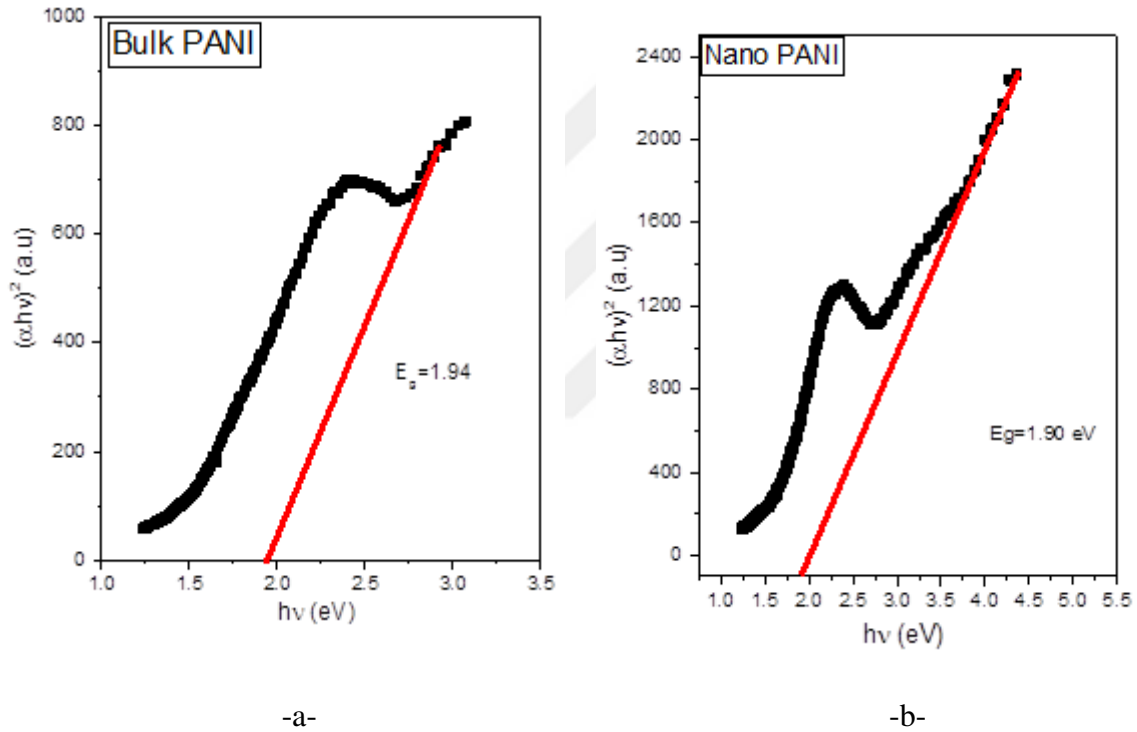


-b-

Şekil 5.14. Bulk PANI ve nano PANI nin absorbans spektrumları

a) Bulk PANI b) Nano PAN

Bulk PANI ve nano PANI nin yasak enerji aralıklarını hesaplamak için, numunelerin $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ spektrumları çizildi ve Şekil 5.15 a ve b de verildi. Numunelerin E_g değerleri $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ spektrumlarının lineer kısımlarından elde edildi. Bulk ve nano PANI nin E_g değerleri sırasıyla, 1.94 eV ve 1.90 eV olarak bulundu. Bulunan E_g değerleri farklı çalışmalar ile uyum içerisindedir [120]. Yasak enerji aralığındaki değişim PANI nin nanoyapısından dolayıdır. Nanoyapılı yarıiletken malzemelerde kuantum sınırlama etkisi ile malzemenin yasak enerji aralığı değişmektedir. Kuantum sınırlama etkisi nanoparçacık boyutu ile yasak enerji aralığının değişmesidir, yani artan nanoparçacık boyutu E_g nin azalmasıdır.



Şekil 5.15. Bulk PANI ve nano PANI nin $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ spektrumları

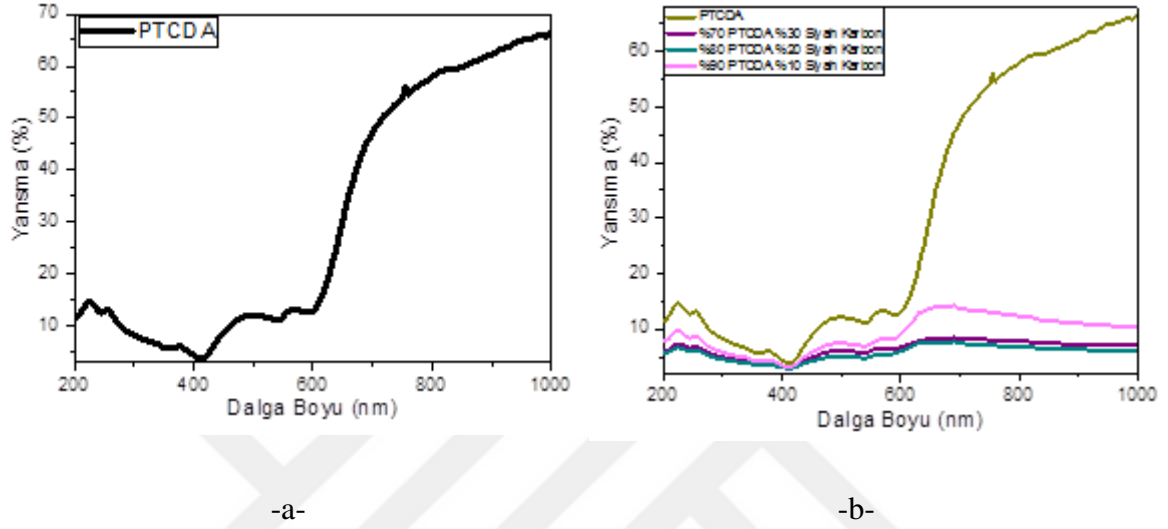
a) Bulk PANI b) Nano PANI

5.4.2. Perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic Dianhydride (PTCDA) Organik Yarıiletkenin

Optik Spektroskopi Sonuçları

Perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic dianhydride (PTCDA) organik yarıiletkenin yasak enerji aralığı ölçümleri reflektans ölçümleri ile yapıldı ve elde edilen sonuçlar Şekil 5.164 da verildi. Şekil 5.16 a da görüldüğü gibi PTCDA numunesinin reflektansı azalan

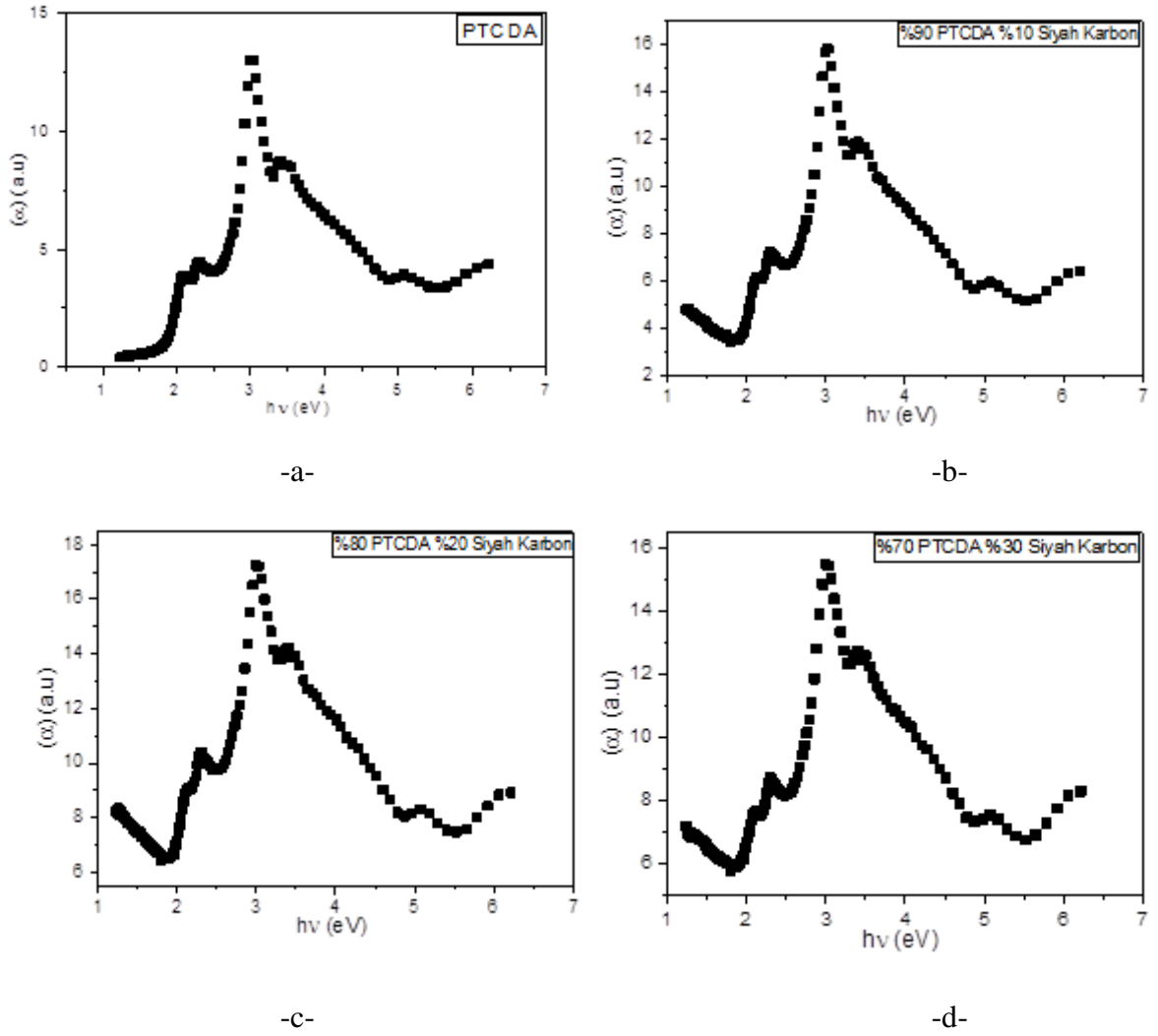
dalga boyu ile azalamakta ve bir yansıma sınırını yaklaşık 600 nm de göstermektedir. Katkılama ile PTCDA'nın reflektansı %65'ten %15 değerlerine düşmektedir. Yansımadaki bu değişim yapıya katkılanan BC yüzündendir. Çünkü BC siyah renkli olup yüksek soğurma özelliğine sahiptir. Şekil 5.16 b de görüldüğü artan BC miktarı ile reflektans giderek azalmaktadır.



Şekil 5.16. PTCDA ve kompozitlerinin yansıma spektrumları

a) PTCDA b) PTCDA kompozitleri

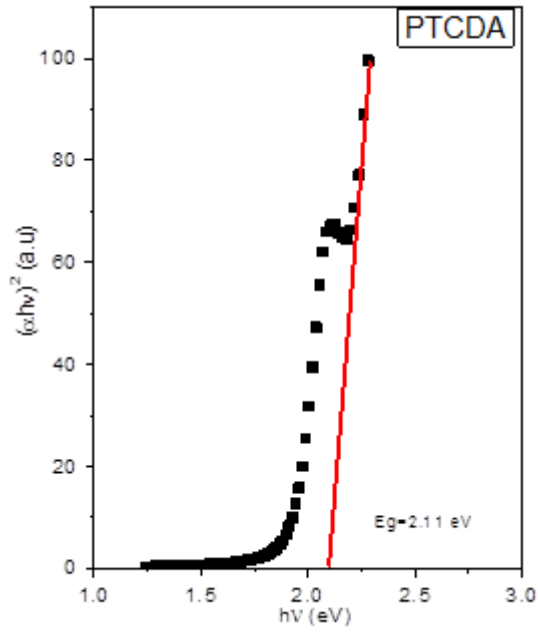
PTCDA Numunelerin yasak enerji aralıklarını hesaplamak için reflektans spektrumları soğurma spektrumlarını dönüştürüldü. Şekil 5.17 (a-d) de, PTCDA ve kompozitlerinin absorbans spektrumları verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi absorpsiyon artan foton enerjisi ile artmaktadır ve düşük enerji bölgesinde bir pik göstermektedir. Gözlenen bu pikin pozisyonu BC katkılanması ile düşük enerjilere kaymaktadır. Bu da yasak enerji aralığının artan BC katkılanması ile azaldığını göstermektedir.



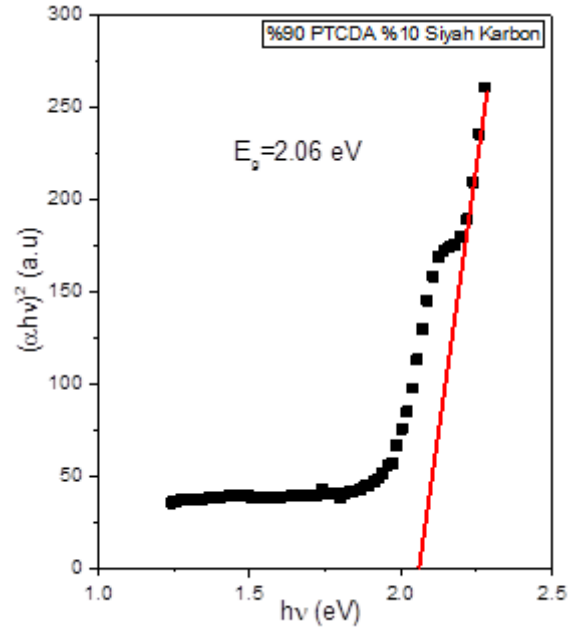
Şekil 5.17. PTCDA ve kompozitlerinin absorbans spektrumları

a) PTCDA b) %90PTCDA %10 BC c) %80 PTCDA %20 BC d) %70 PTCDA %30 BC

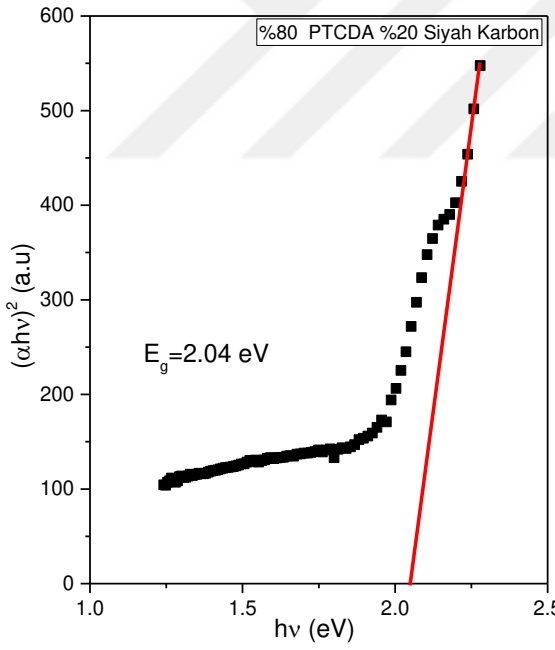
PTCDA , %90PTCDA %10 BC, %80 PTCDA %20 BC ve %70 PTCDA %30 BC numunelerinin yasak enerji aralığını hesaplamak için, $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ grafikleri çizildi ve Şekil 5. 18 de verildi. PTCDA , %90PTCDA %10 BC, %80 PTCDA %20 BC ve %70 PTCDA %30 BC numunelerinin yasak enerji aralıkları sırasıyla, 2.11, 2.06, 2.04 ve 2.02 eV olarak bulunmuştur. Görüldüğü gibi, Eg değeri artan BC katkılanması ile azalmaktadır. PTCDA nın Eg değeri yapılan çalışmalar ile uyum içerisinde olduğu görülmüştür [121].



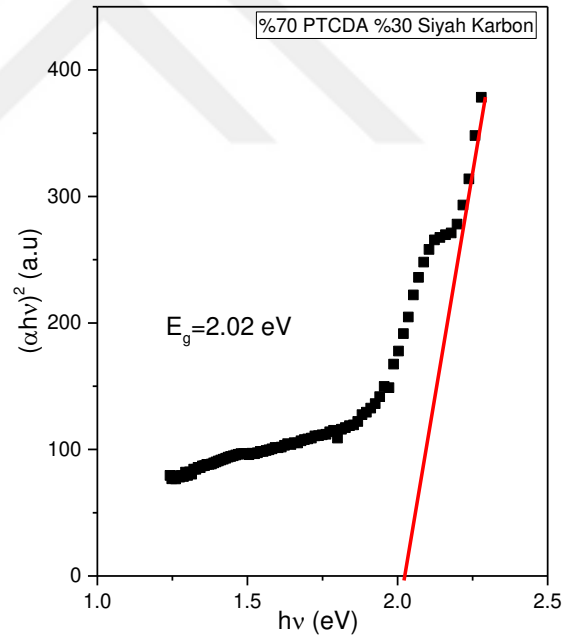
-a-



-b-



-c-



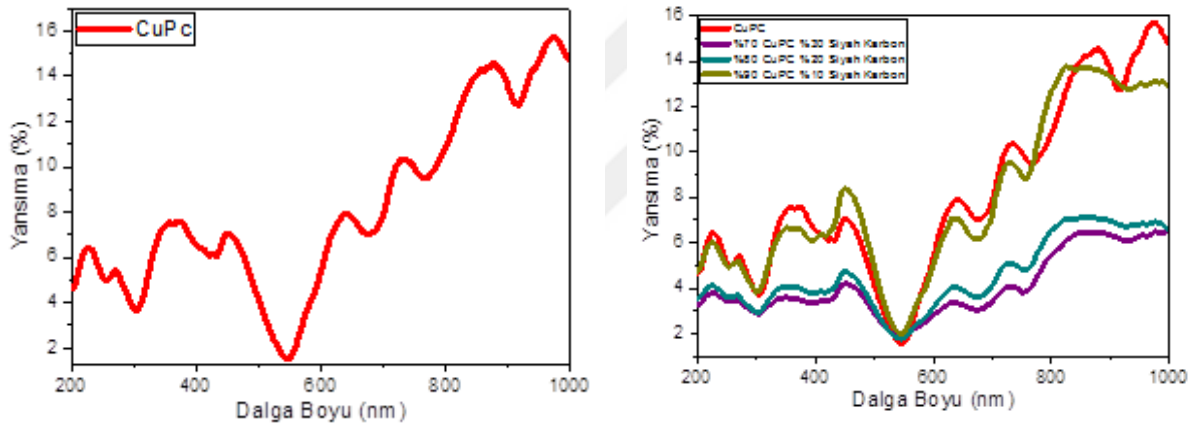
-d-

Şekil 5.18. PTCDA ve kompozitlerinin $(\alpha h\nu)^2$ - $h\nu$ spektrumları

a) PTCDA b) %90PTCDA %10 BC c) %80 PTCDA %20 BC d) %70 PTCDA %30 BC

5.4.3. CuPC Organik Yarıiletkenin Optik Spektroskopisi Sonuçları

CuPC organik yarıiletkenin optik özellikleri yansımaya spektrumları ile analiz edildi. BC ile katkılanan CuPC nin yansımaya spektrumları Şekil 5. 19 a-b de verildi. Şekil 5.19 a' dan görüldüğü gibi, CuPC nin yansımaya azalan dalga boyu ile azalmakta ve 550 nm civarında bir yansımaya sınır göstermektedir. Bu sınır BC katkılanması ile değişmektedir. CuPC nin yansımaya değeri, BC katkısı ile azalmaktadır ve en yüksek katkı miktarında en düşük değeri göstermektedir. Bc katkılanması ile CuPC nin yansımaya değeri düzenli bir şekilde azalmaktadır. Bu da BC katkısının CuPC nin yapısına girdiğini göstermektedir. CuPC ve BC katkılı CuPC numunelerinin yasak enerji aralıklarını hesaplamak için, numunelerin yansımaya spektrumları Kubelka Much fonksiyonu ile absorbansa dönüştürüldü. Elde edilen absorbans grafikleri Şekil. 5.20 (a-d) de verilmiştir.



-a-

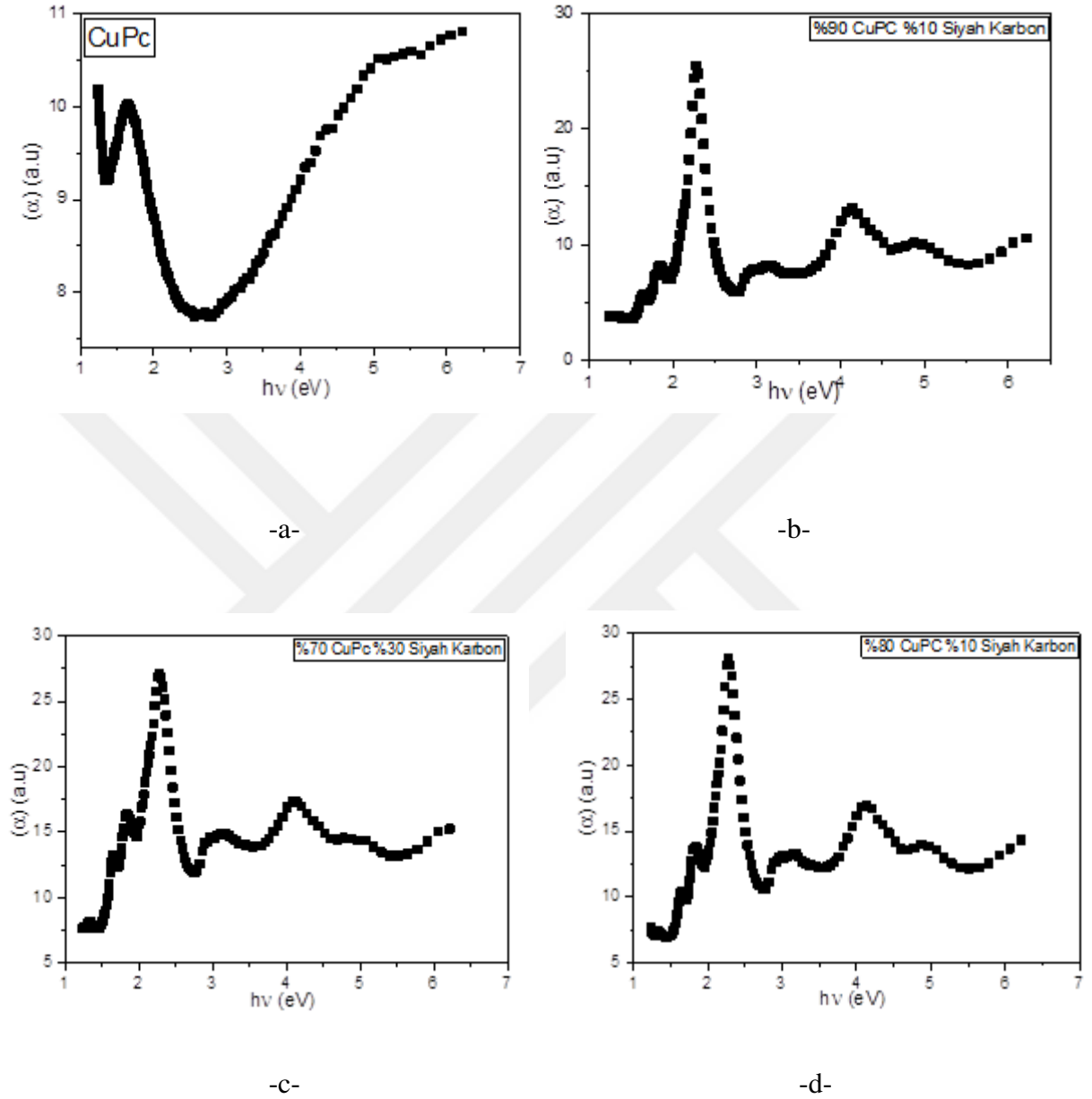
-b-

Şekil 5.19. CuPC ve kompozitlerinin yansımaya spektrumları

a) CuPC b) CuPC kompozitleri

Şekil 5. 20 de görüldüğü gibi, absorbans spektrumları BC katkılanması ile değişmektedir. CuPC nin absorbansı 1.5 eV civarında bir pik göstermektedir. Bu pikin oluşumu, CuPC nin valans bandından iletim bandına elektron transferinden dolayıdır. BC katkılanması ile, CuPC:BC kompozitlerin yapısında 2.30 eV civarında yeni pikler oluşmaktadır. Oluşan bu pikler BC ile CuPC atomlarının moleküler etkileşmesi yüzündendir. CuPC:BC kompozitlerin absorbansları artan foton enerjisi ile artmaktadır. Kompozitler yaklaşık olarak 1.80 civarında bir pik göstermektedir. Bu pikin varlığının

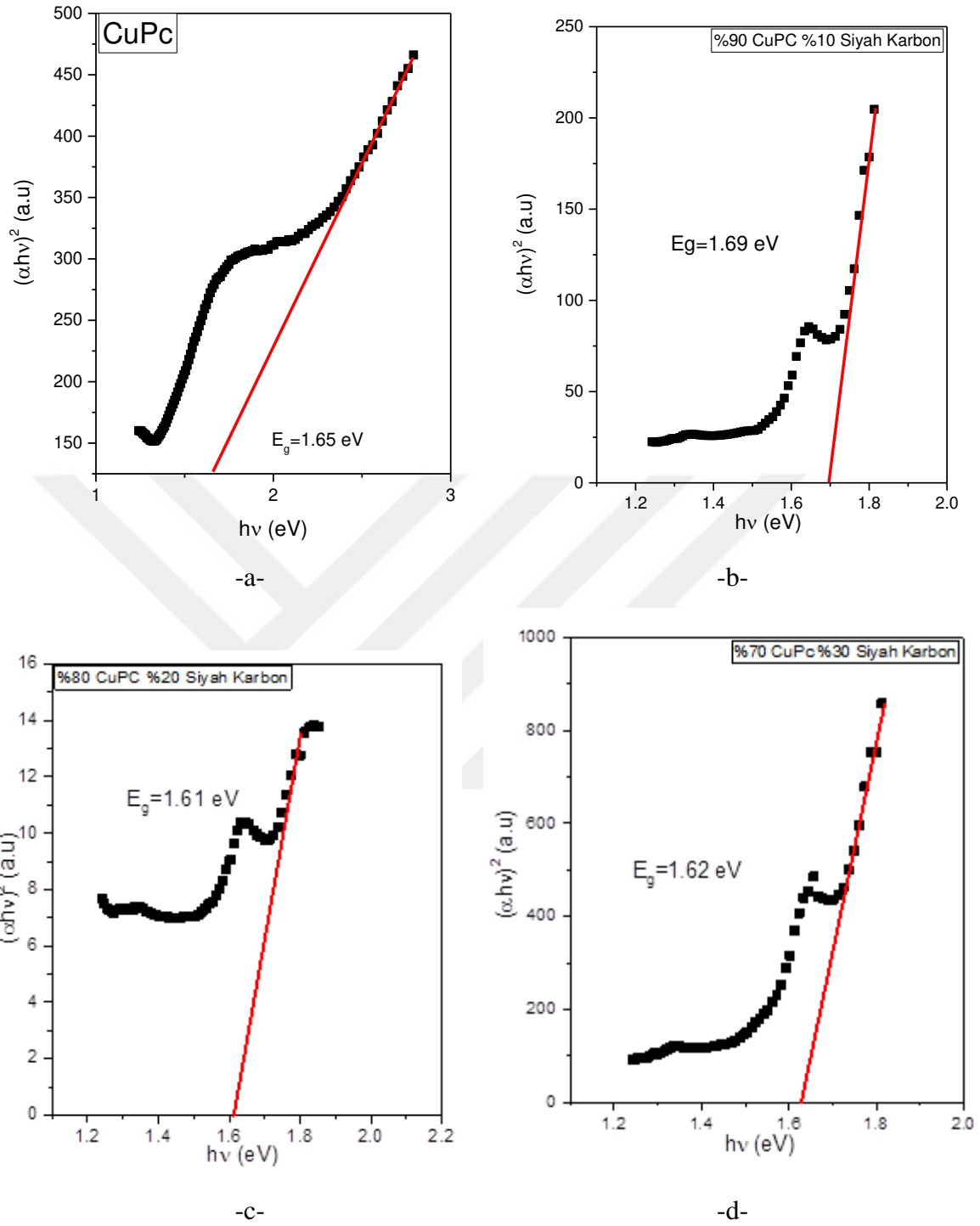
CuPC:BC kompozitlerinde valans bandından iletim bandına geçen elektronların geçişlerinden dolayıdır.



Şekil 5.20. CuPC organik yarıiletkenin absorbans spektrumları

a)CuPC b) %90 CuPC %10 BC c) %80 CuPC %20 BC d) %70 CuPC %30 BC

CuPC:BC kompozitlerin yasak enerji aralıklarını hesaplamak için, numunelerin kompozitlerinin $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ grafikleri çizildi ve Şekil. 5. 21 (a-d) de verildi.



Şekil 5.21. CuPC ve kompozitlerinin $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ spektrumları

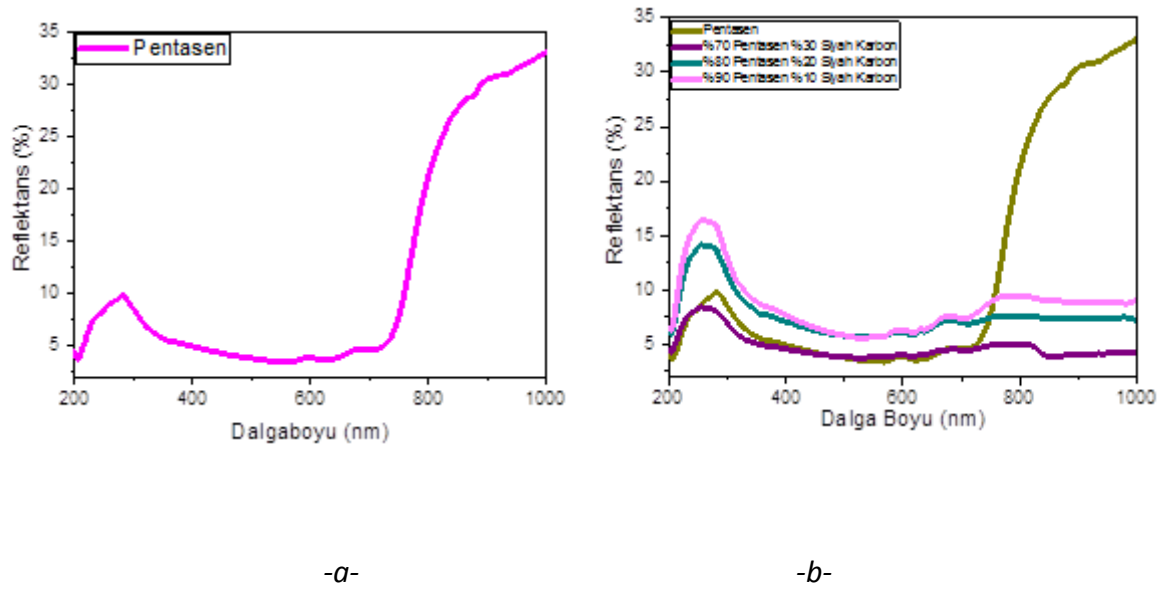
a) CuPC b) %90 CuPC %10 BC c) %80 CuPC %20 BC d) %70 CuPC %30 BC

%90 CuPC %10 BC, %80 CuPC %20 BC ve %70 CuPC %30 BC numunelerinin sırasıyla E_g değerleri 1.65 eV, 1.69 eV, 1.61 eV ve 1.62 eV olarak hesaplanmıştır. CuPC nin E_g değeri literatürde yapılan çalışmalar ile uyuşmaktadır. BC katkılması ile E_g nin ilk

önce artması ve daha sonra azalması ile CuPC örgüne giren BC atomlarının moleküler potansiel enerjisinin ilkin atması ve daha sonra ise, BC atomlarının CuPC yapısına tam yerleşmesiyle meydana gelen yapısal relaksasyondan kaynaklanmaktadır [122].

5.4.4 Pentasen Organik Yarıiletkenin Optik Spektroskopi Sonuçları

Pentasen ve kompozitlerinin optik band aralıklarını ölçmek için numunelerin reflektans (yansıma) ölçümleri yapıldı. Şekil 5.22 a ve b de pentasen ve kompozitlerinin reflektans, grafikleri verildi.

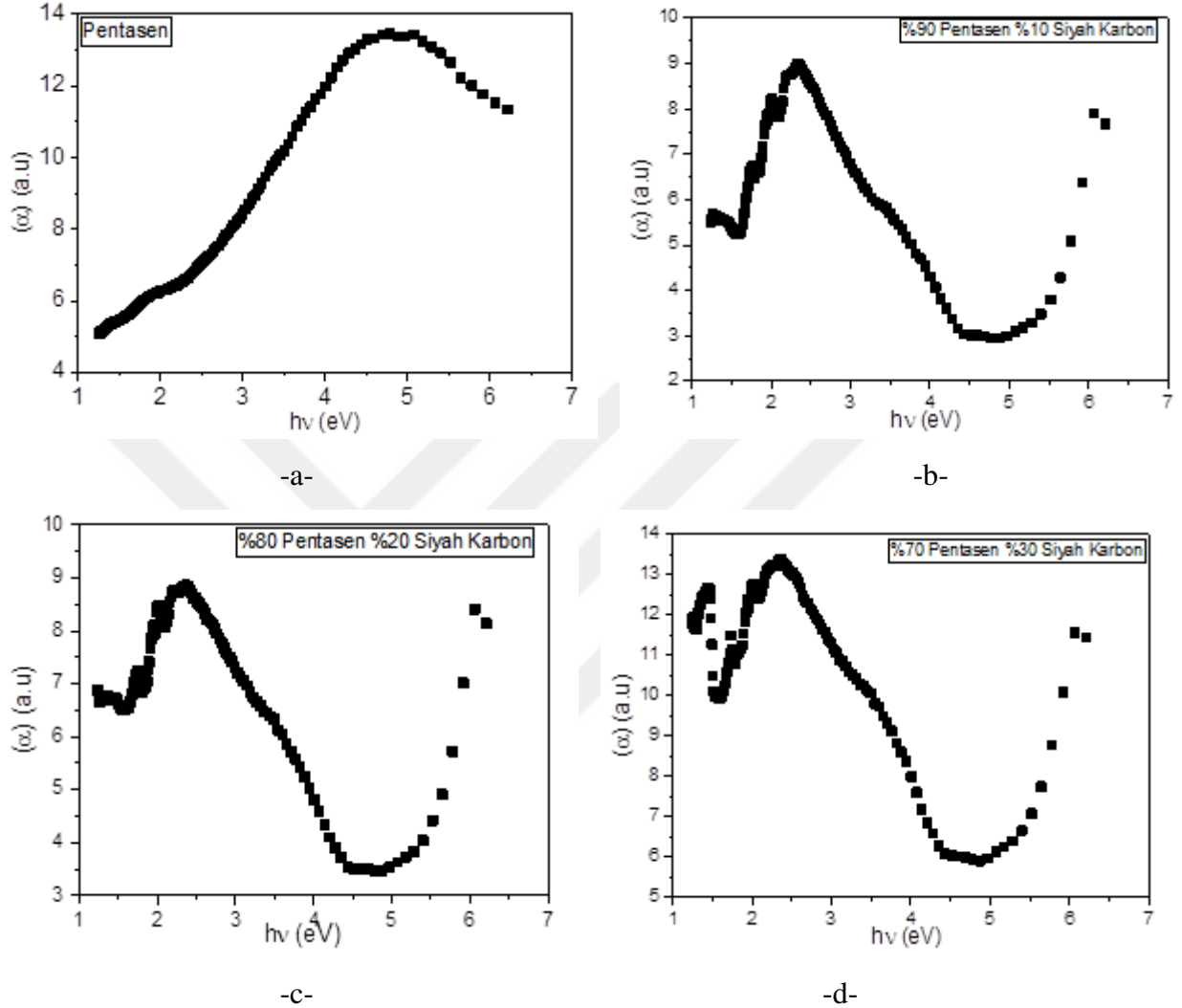


Şekil 5.22. Pentasen ve kompozitlerinin yansıma spektrumları

a) Pentasen b) %90 Pentasen %10 BC, %80 Pentasen %20 BC, %70 Pentasen %30 BC

Şekilde görüldüğü gibi, pentasenin reflektansı, 900-1000 nm bölgesinde, %30 civarında ve daha sonra azalan dalgaboyu ile azalmaktadır. Reflektans spektrumu 740 nm civarında bir soğurma sınırına sahiptir. Reflektans daki bu değişim, elektronların valans bandından iletim bandına geçmesinden dolayıdır. BC katkılı pentasen numunelerinin reflektans spektrumları Şekil. 5.22 b' de verildi. Şekilde görüldüğü, gibi BC katkılanması, pentasenin reflektansı azalmaktadır. Reflektans daki azalma siyah karbonun ışığı absorbe etmesinden dolayıdır. Pentasen kompozitleri absorpsiyon sınır kesin bir şekilde değişmemektedir. Optik band aralığının tam değerini bulmak için, pentasen ve kompozitlerinin reflektansı absorbansa dönüştürüldü ve absorbans eğrileri Şekil 5.23 a-d

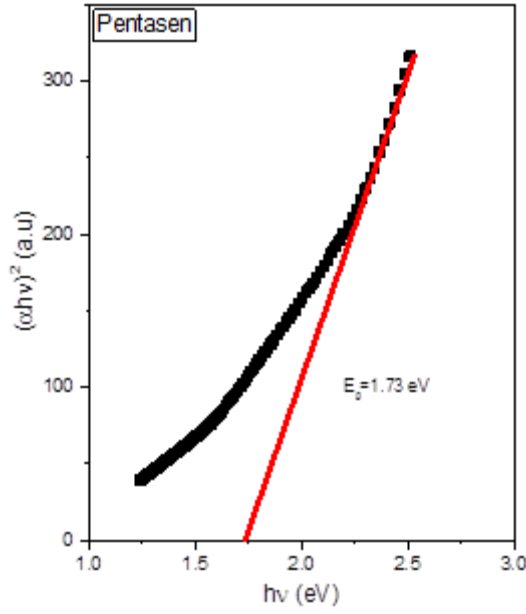
de verildi. Şekilden görüldüğü gibi optik soğurma foton enerjisi ile artmaya başlar. Bu artış, elektronların valans bandında iletim bandına geçtiğini göstermektedir [123].



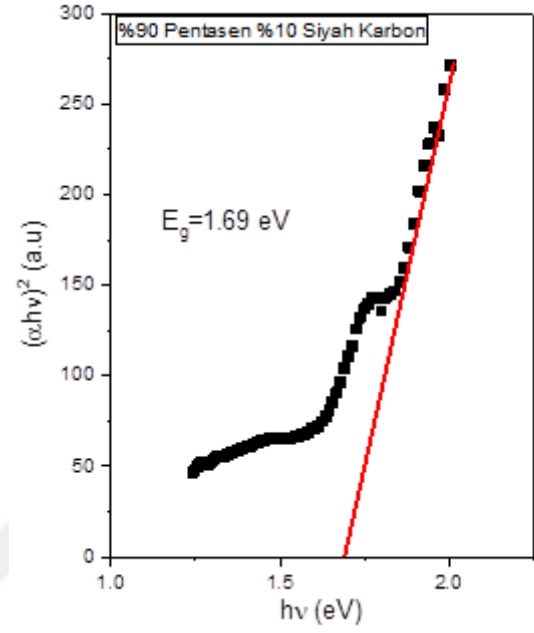
Şekil 5.23. Pentasene ve kompozitlerinin absorpsiyon spektrumları

a) Pentasene b) %90 Pentasene %10 BC c) %80 Pentasene %20 BC d) %70 Pentasene %30 BC

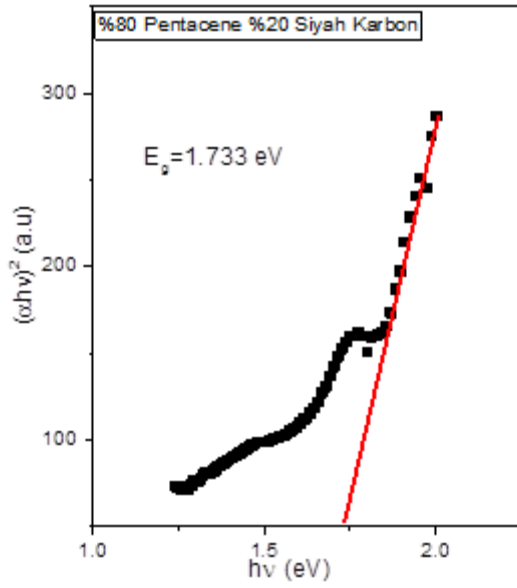
Absorpsiyon spektrumundan optik band aralığını hesaplamak için, pentasene numunesi için, $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ grafikleri çizildi ve Şekil 5.24 a-d de verildi. Pentasene, %90 Pentasene %10 BC, %80 Pentasene %20 BC ve %70 Pentasene %30 BC numunelerinin E_g değerleri sırasıyla 1.73 eV, 1.72 eV, 1.733 eV ve 1.69 eV olarak hesaplandı. Pentasene'nin E_g değeri yapılarına çalışmalar ile uyumaktadır [123]. BC katkılanması ile E_g değerleri değişmiştir. E_g değerleri düzenli bir şekilde değişmemiştir. Bu da pentasene'nin ve BC örgü yerleştiğinde meydana gelen yapısal relaksasyon yüzündendir.



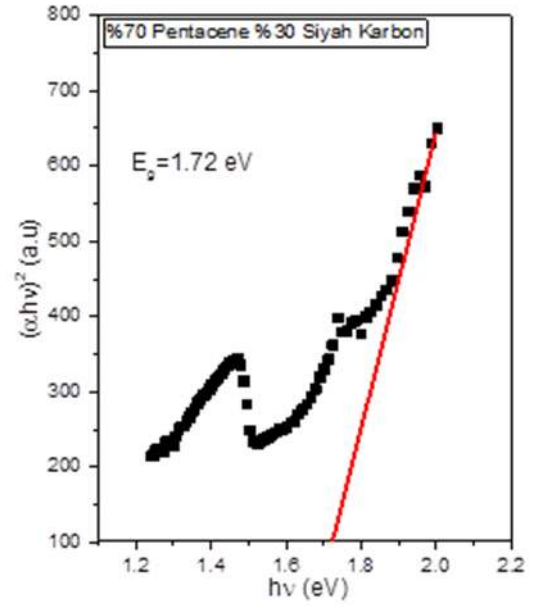
-a-



-b-



-c-



-d-

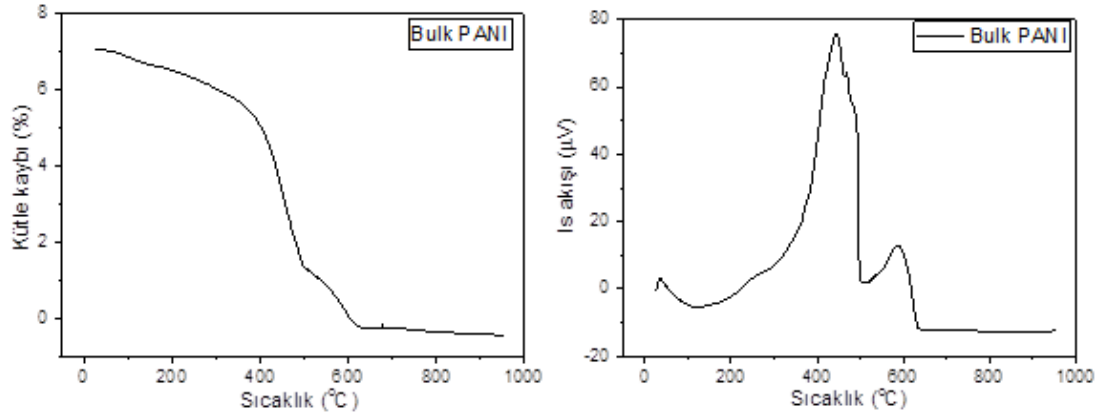
Şekil 5.24. Pentasen ve kompozitlerinin $(\alpha hv)^2 - hv$ spektrumları

Pentasen b) %90 Pentasen %10 BC c) %80 Pentasen %20 BC d) %70 Pentasen %30 BC

5.5. Numunelerin Termal özellikleri

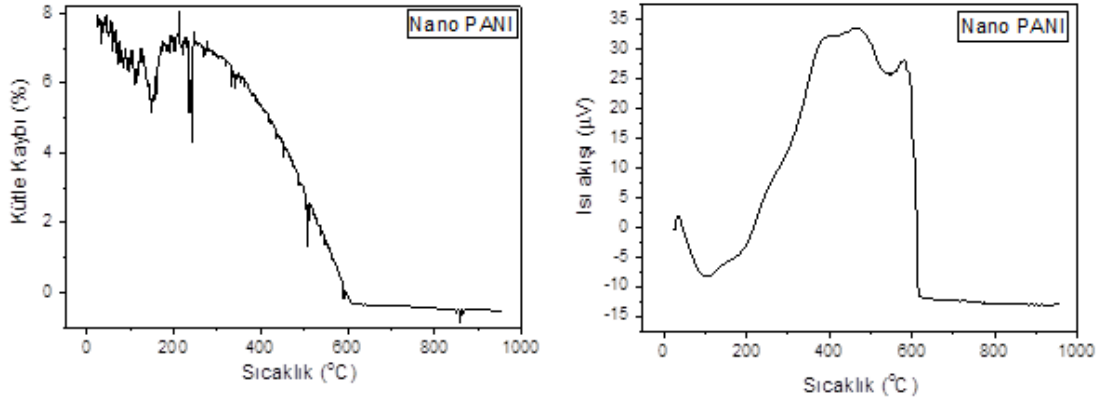
5.5.1. Bulk ve Nanoyapılı Polianilinin DTA/TGA Sonuçları

Üretilen numunelerinin termal kararlılıklarını belirlemek için numunelerin TGA ve DTA ölçümleri yapıldı. Şekil 5.25 (a-d) de bulk ve nano polianilinin TG/DTA grafikleri verilmiştir. Şekil 5.25 a' dan görüldüğü, bulk PANI numunesi 200 °C kadar kararlı ve daha sonra iki bozunma basamağında bozunmaktadır. Şekil 5.25 b de ise bulk PANI nın DTA eğrisinde iki pik görülmektedir. Birinci pik, 400-500 °C de bozunma basamağına karşılık gelirken, ikinci 500- 600 °C de bozunmaya karşılık gelmektedir. Şekil 5.25 c, den görüldüğü gibi, nano PANI numunesi 200 °C kadar termal olarak kararlıdır ve daha sonra tek bozunma adımıyla bozunmakta ve bozunma 600 °C kadar devam etmektedir. Nano PANI nın DTA eğrisindeki tek pik ise malzemenin tek adımda termal olarak bozunduğunu göstermektedir. Nano PANI nın tek adımda bozunması, Nano PANI nın yapısından kaynaklanmaktadır.



-a-

-b-



-c-

-d-

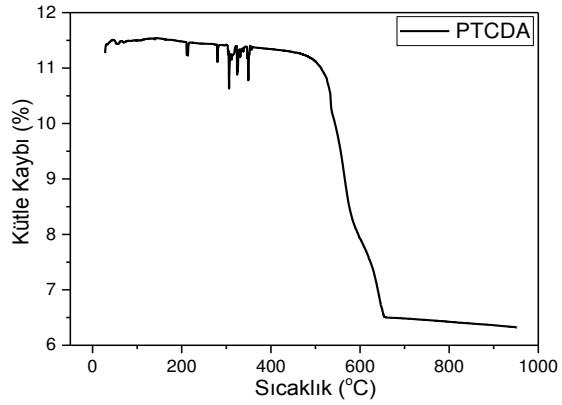
Şekil 5.25. Bulk ve nanopolianilin DTA/TGA grafikleri

a) bulk PANI TGA b) bulk PANI DTA c) nano PANI TGA d) nano PANI DTA

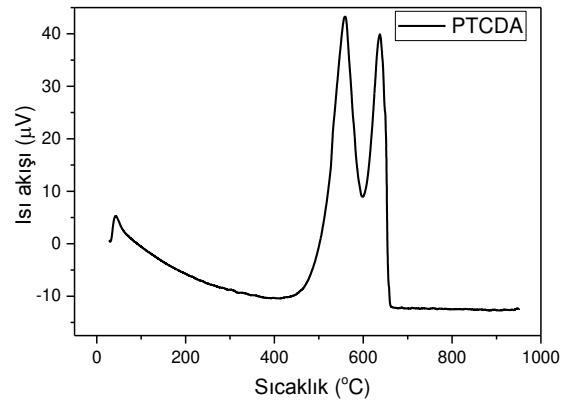
5.5.2.Perylene-3,4,9,10-Tetracarboxylic Dianhydride (PTCDA) Organik Yarıiletkenin

DTA/TGA Sonuçları

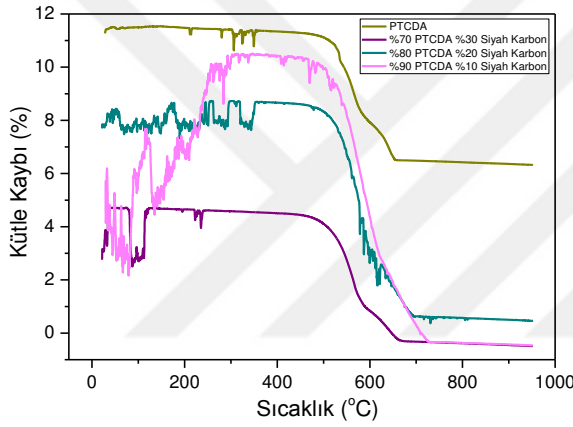
Şekil 5.26 (a-d) da PTCDA ve kompozitlerinin TG/ DTA sonuçları verilmektedir. PTCDA numunesinin TGA ve DTA eğrisinden görüldüğü gibi, PTCDA malzemesinin termal kararlılık sıcaklığı yaklaşık 500 °C dir. 500 °C den sonra numune iki adımda termal olarak bozunmaktadır. Termal bozunmaya karşılık gelen DTA pikleri Şekil 5.26 b de görülmektedir. DTA eğrisindeki iki pik malzemenin iki termal adımda bozunduğunu göstermektedir.



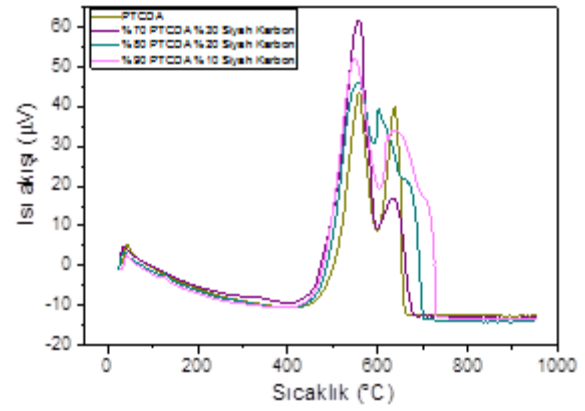
-a-



-b-



-c-



-d-

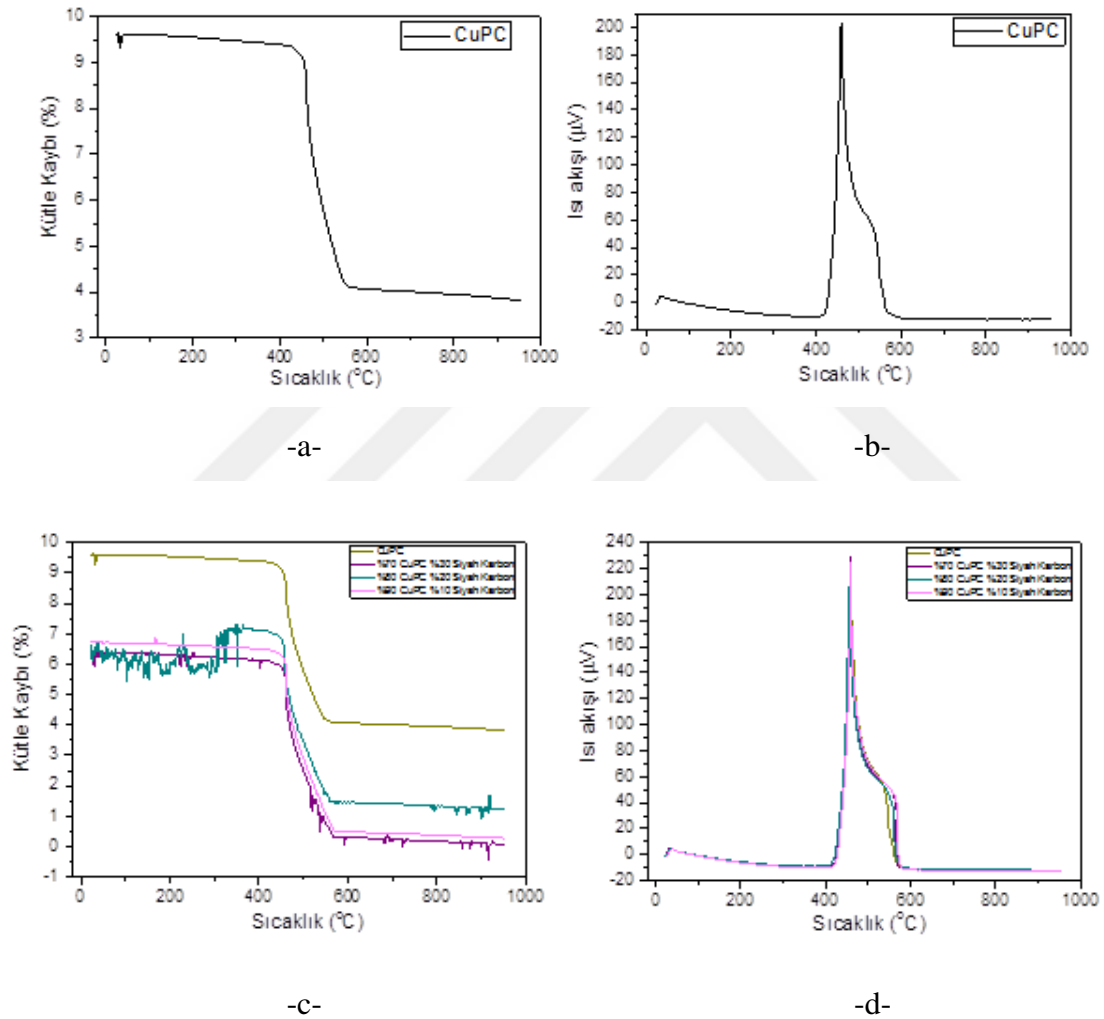
Şekil 5.26. PTCDA ve kompozitlerinin DTA/TGA grafikleri

a) PTCDA TGA eğrisi b) PTCDA DTA eğrisi c) Kompozitlerin TGA eğrileri d) Kompozitler DTA eğrileri

Şekilde 5.26 (c-d) de, BC katkılı PTCDA kompozit mazlemelerin DTA ve TGA eğrileri verilmektedir. BC katkısı PTCDA'nın termal kararlılık sıcaklığını değiştirmemiştir. BC sadece PTCDA'nın yüzdece bozunma miktarını değiştirmiştir. Bu değişim DTA eğrilerinden daha net görülmektedir. Pik şiddetindeki bu artış, malzemenin bozunma yüzdesinin artışı göstermektedir. Kompozit malzemeler de PTCDA gibi iki adımda termal olarak bozunmuşlardır.

5.5.3. CuPC Organik Yarıiletkenin DTA/TGA Sonuçları

CuPC ve kompozitlerinin TG/DTA sonuçları Şekil 5.27 (a-d) verilmiştir. CuPC yaklaşık 500 °C ye kadar termal kararlıdır. Bu sıcaklıktan sonra malzeme tek adıma bozunmuştur ve bozunma 580 °C ye kadar devam etmektedir. Malzemenin DTA eğrisinde tek pik görülmektedir. Tek pik varlığı, malzemenin tek adımda bozunduğunun göstergesidir.



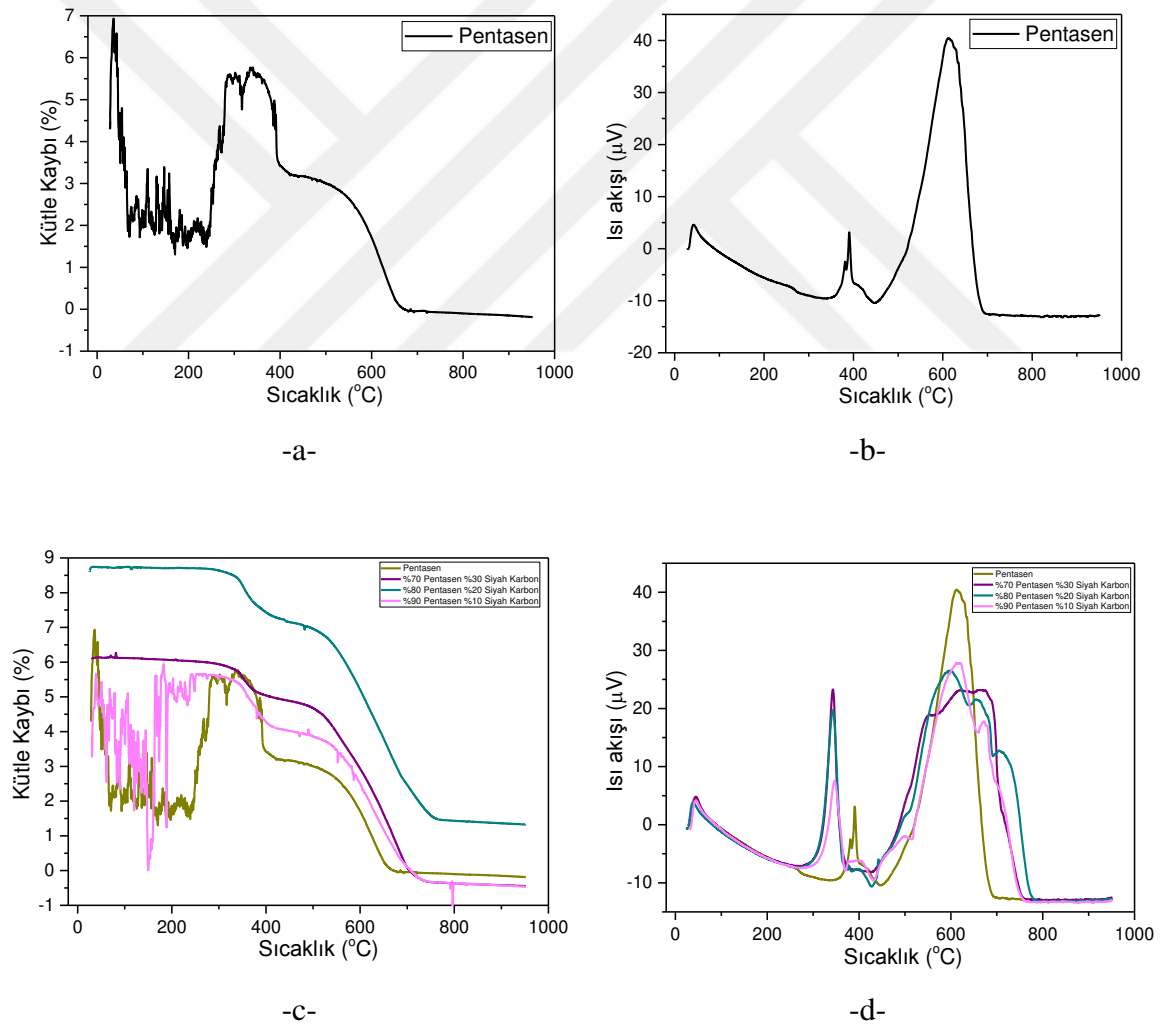
Şekil 5.27. CuPC ve kompozitlerinin DTA/TGA grafikleri

a) CuPC TGA eğrisi b) CuPC DTA eğrisi c) Kompozitlerin TGA eğrileri d) Kompozitlerin DTA eğrileri

CuPC ve kompozitlerinin TG/DTA grafiklerinden görüldüğü gibi, BC katkısı ile bozunma miktarı hemen hemen aynı kalmaktadır. Termal bozunmalar aynı termal kararlılık sıcaklığından başlamıştır. DTA eğrisi tek pik göstermiş olup, pik şiddetinde bir değişme olmamıştır. Bu da malzemelerdeki bozunma miktarını aynı olduğunu göstermektedir.

5.5.4 Pentasen Organik Yarıiletkenin ve Kompozitlerinin DTA/TGA Sonuçları

Pentasen organik yarıiletkenin ve kompozitlerinin termal kararlılıları TGA ve DTA ölçümleri ile analiz edilmiştir. Elde edilen DTA ve TGA sonuçları Şekil 5.28 (a-d) verilmiştir. Pentasen oda sıcaklığı-200 °C aralığında ani kütle kaybı göstermektedir. Bu kütle kaybı malzemedeki nem miktarında kaynaklanmaktadır. Nem numuneden uzaklaştırıldığında, kütle artışı olmuş ve malzeme ilk değerine kavuşmuş olup, 350 °C den sonra kütle kaybı iki termal bozunma basamağında gerçekleşmiştir. Bozunma 670 °C ye kadar devam etmektedir. Pentasenin DTA eğrisinde iki farklı sıcaklıkla iki pik görülmektedir. Bu da pentasenin iki terma adıma bozunduğunu göstermektedir.



Şekil 5.28. Pentasen ve kompozitlerinin DTA/TGA grafikleri a) Pentasen in TGA eğrisi b) Pentasen in DTA eğrisi c) Kompozitlerin TGA eğrileri d) Kompozitlerin DTA eğrileri

Pentasen kompozitleri 340 °C ye kadar termal kararlıdırlar. BC katkısı ile kompozit malzemelerin bozunma miktarları değişmiştir. BC katkısı ile pentasen kompozitleri daha termal

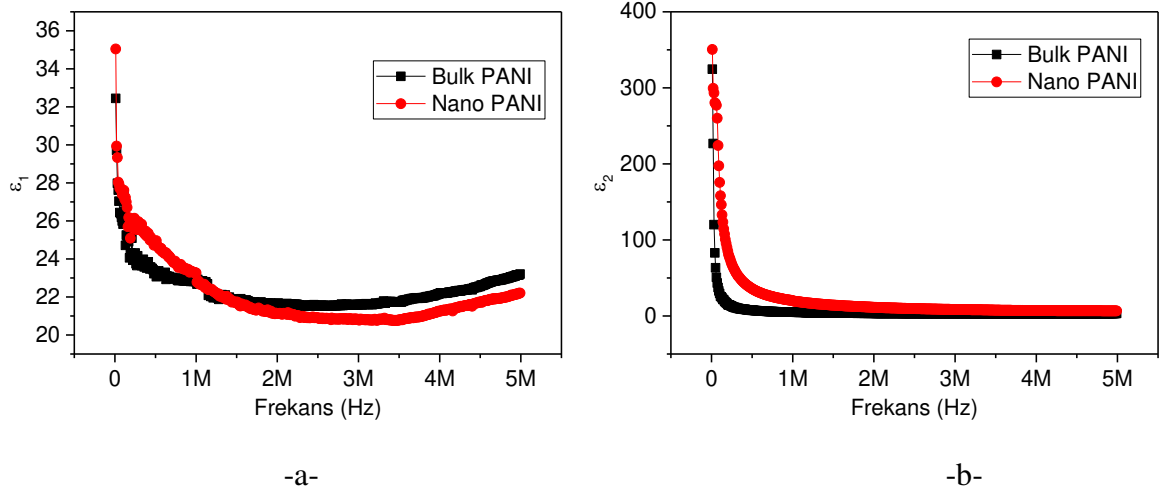
kararlı hale gelmektedirler. Kompozitlerin termal bozunması, iki adımda gerçekleşmiştir. BC katkısı ile DTA piklerinde bir azalış gözlenmiştir. Bu azalış, pentasenin termal bozunmanın meydana geldiğini gösterir.

5.6. Numunelerin Elektriksel İletkenlik ve Dielektrik Sonuçları

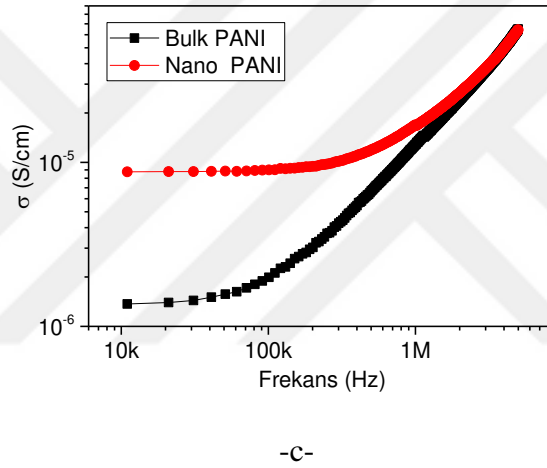
5.6.1. Bulk ve Nanoyapılı Polianilin Dielektrik ve Alternatif Akım İletkenliği Sonuçları

Üretilen malzemelerin dielektrik ve ac iletkenlik özellikleri dielektrik spektroskopisi tekniği ile incelendi. Bulk ve nano PANI numunelerinin ϵ_1 -f ve ϵ_2 -f grafikleri Şekil 5. 29 a ve b de verildi. Şekil 5.29 a dan görüldüğü gibi, bulk PANI nın dielektrik sabiti, artan frekansla azalmaktadır. Düşük frekanslarda, nano PANI nın dielektrik sabiti bulk PANI nınkinden büyük, fakat yüksek frekanslarda ($f > 1$ MHz) küçüktür. Bulk ve nano PANI nın dielektrik sabitleri literatürle uyum içerisindedir [109]. Bulk ve nano PANI nın dielektrik sabitleri arasındaki fark, malzemelerin elektriksel iletkenliğinden kaynaklanmaktadır. Çünkü malzemenin ac elektriksel iletkenliği, elektrik sabitinin reel ve sanal kısımlarına bağlıdır.

Dielektrik sabitinin reel kısmı, ϵ_2 artan frekansla azalmaktadır. Nano PANI nın imajiner dielektrik sabiti bulk nano PANI nınkinden büyüktür. Çünkü nano PANI nın elektrik iletkenliği bulk PANI nınkinden büyüktür. Yüksek iletkenlikli nano PANI da, dielektrik kayıplar daha fazla olduğundan dolayı, nano PANI daha yüksek kayıp dielektrik faktörüne sahiptir.



Şekil 5.29. Bulk ve nano PANI numunelerinin ϵ_1 -f ve ϵ_2 -f dielektrik sabiti grafikleri



Şekil 5.30. Bulk ve nanopoliyanilin σ_{ac} -f, ac iletkenlik eğrileri

a) ϵ_1 -frekans eğrileri b) ϵ_2 -frekans eğrileri c) σ_{ac} -frekans eğrileri

Bulk ve nano PANI ninkinin ac iletkenliği Şekil. 5.30 c de verilmiştir. Şekil 5.30 c de görüldüğü gibi, iletkenlik düşük frekanslarda frekansla değişmemektedir. Fakat yüksek frekanslarda iletkenlik frekansla hemen hemen lineer olarak artmaktadır. Düşük frekanslar daki iletkenlik dc iletkenliğe karşılık gelirken, yüksek frekanslardaki iletkenlik ac iletkenliğe karşılık gelmektedir. Malzemelerin ac iletkenliği teorik kısımda verilen Denklem 2 ile analiz edildi ve s parametresi yaklaşık 0.95 olarak bulunmuştur. s parametresi bulk ve nano PANI malzemelerinden iletkenliğin sıçrayış mekanizması ile meydana geldiğini gösterir. Nano PANI nın dc iletkenliği bulk PANI ninkinden büyüktür. Bu fark nanoyapıdan kaynaklanmaktadır. Çünkü nano yapıda elektronların serbest yolu

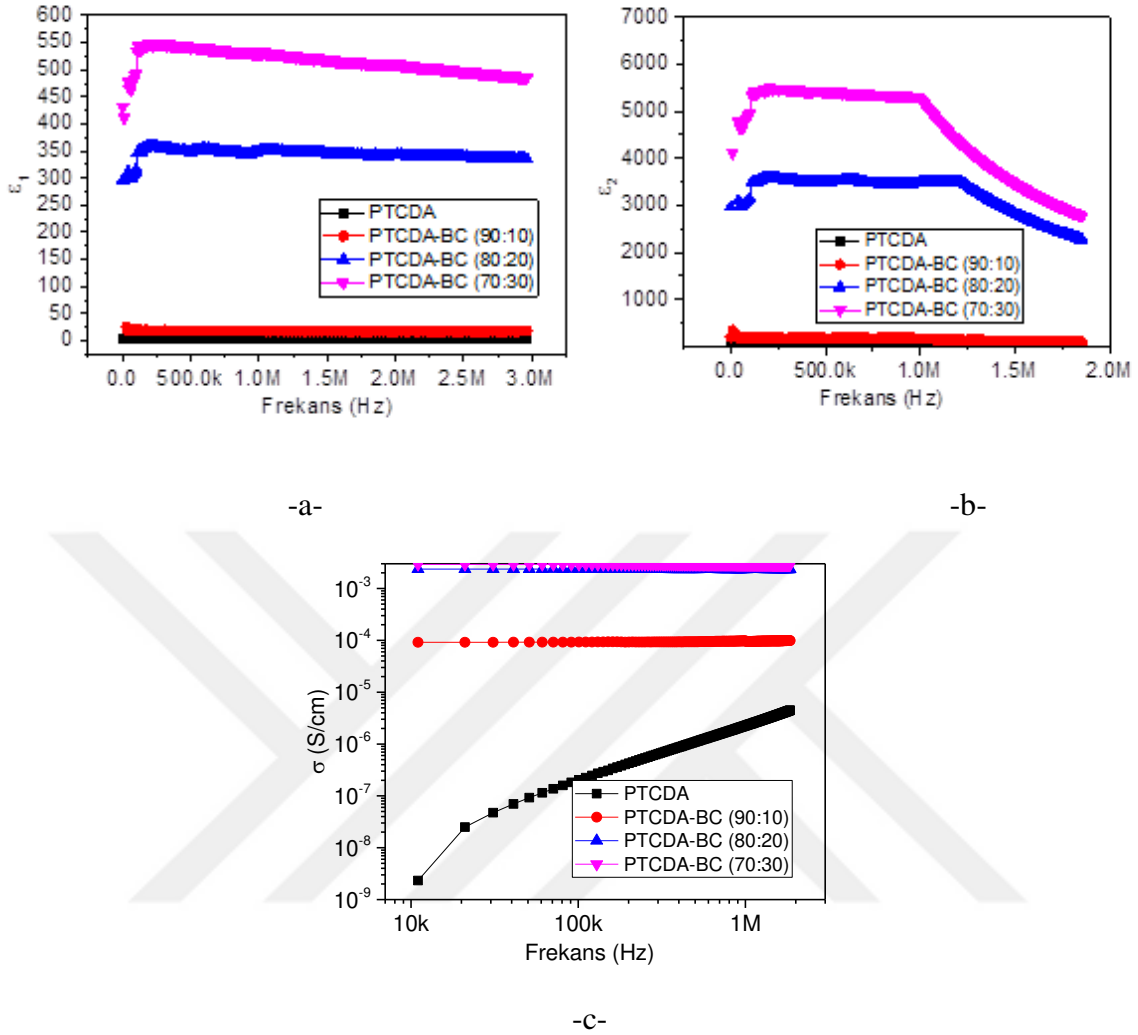
bulk malzemelerinden büyüktür. Bundan dolayı, nano PANI daha yüksek elektrik iletkenliğe sahip olmaktadır.

5.6.2.Perylene-3,4,9,10-Tetracarboxylic Dianhydride (PTCDA) Organik Yarıiletkenin Dielektrik ve Alternatif Akım İletkenliği Sonuçları

PTCDA ve kompozitlerinin dielektrik ve elektriksel iletkenlik sonuçları Şekil. 5.31 (a-c) de verilmiştir. PTCDA nın dielektrik sabiti artan frekansla dispersif bir davranış göstermektedir. BC katkısı ile PTCDA nın dielektrik sabiti yüksek değerlere ulaşmaktadır. Dielektrikteki bu artış, PTCDA nın elektriksel iletkenliğindeki artıştan dolayıdır. Çünkü BC nin PTCDA ya katkısı, iyon değişimini kabiliyetini artırmıştır. Elektriksel yerdeğiştirme daha kolaylıkla meydana gelir, bundan dolayı dielektrik sabiti artar. PTCDA nın dielektrik sabiti artan BC katkısı ile artmaktadır. Şekil 5.31 de dielektrik sabitinin imajiner kısmı BC katkılama ile artmaktadır.

PTCDA nın imajiner dielektrik sabiti, dielektrik sabitinin reel kısmından büyüktür. Bu fark malzemedeki kayıplardan dolayıdır. PTCDA ve kompozitlerinin elektriksel iletkenlik grafipleri Şekil. 5.31 c de verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi PTCDA nın elektriksel iletkenliği frekansla hemen hemen lineer olarak artmaktadır. Fakat BC katkısı ile düşük frekanslarda sabit ve yüksek frekanslarda ise frekansla lineer olarak artmaktadır. Düşük frekanslardaki sabit değişim, BC katkısı ile PTCDA nın dc elektriksel iletkenliğinin arttığını göstermektedir.

,



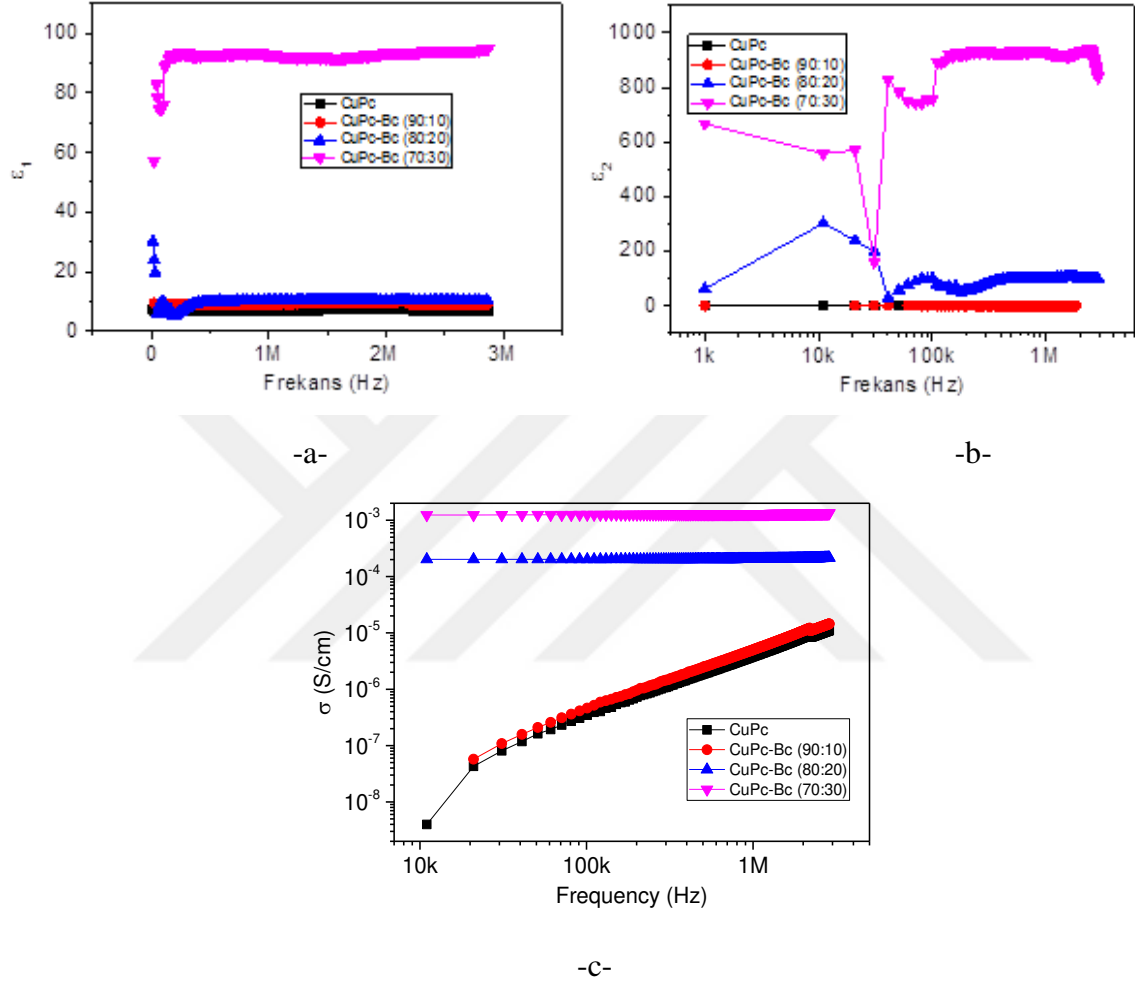
Şekil 5.31. PTCDA ve kompozitlerinin dielektrik ve ac iletkenlik grafikleri

a) ϵ_1 -frekans eğrileri b) ϵ_2 -frekans eğrileri c) σ_{ac} -frekans eğrileri

5.6.3.CuPC Organik Yarıiletkenin Dielektrik ve Alternatif Akım İletkenliği Sonuçları

CuPC ve kompozitlerinin dielektrik sonuçları Şekil. 5.32 (a-c) de verilmiştir. CuPC dielektrik sabiti BC katkılama ile artmıştır. Dielektrik sabitindeki artış, BC katkılama ile malzemede değişen elektrik akı yoğunluğu ve dipol momentlerinin hareketinden dolayıdır. BC katkısı dipol momentlerinin hareket kabiliyetini artırdığından dolayı, CuPC nin dielektrik sabiti artmıştır. CuPC nin dielektrik sabiti literatürdeki verilerle uyum içerisinde [124]. CuPC nin dc ve ac elektriksel iletkenliğini analiz etmek için, malzemenin frekansa bağlı elektriksel iletkenlik ölçümleri yapıldı ve Şekil 5.32 c de verildi. Şekilden görüldüğü gibi, CuPC nin toplam iletkenliği frekansla lineer olarak

artmaktadır. BC katkısı ile bu davranış değişmektedir, yani düşük frekanslarda iletkenlik sabit kalmakta ve yüksek frekanslarda ise artmaktadır. Düşük frekans bölgesinde iletkenlikteki artış, malzemenin dc iletkenliğinin BC katkısı ile arttığını gösterir.



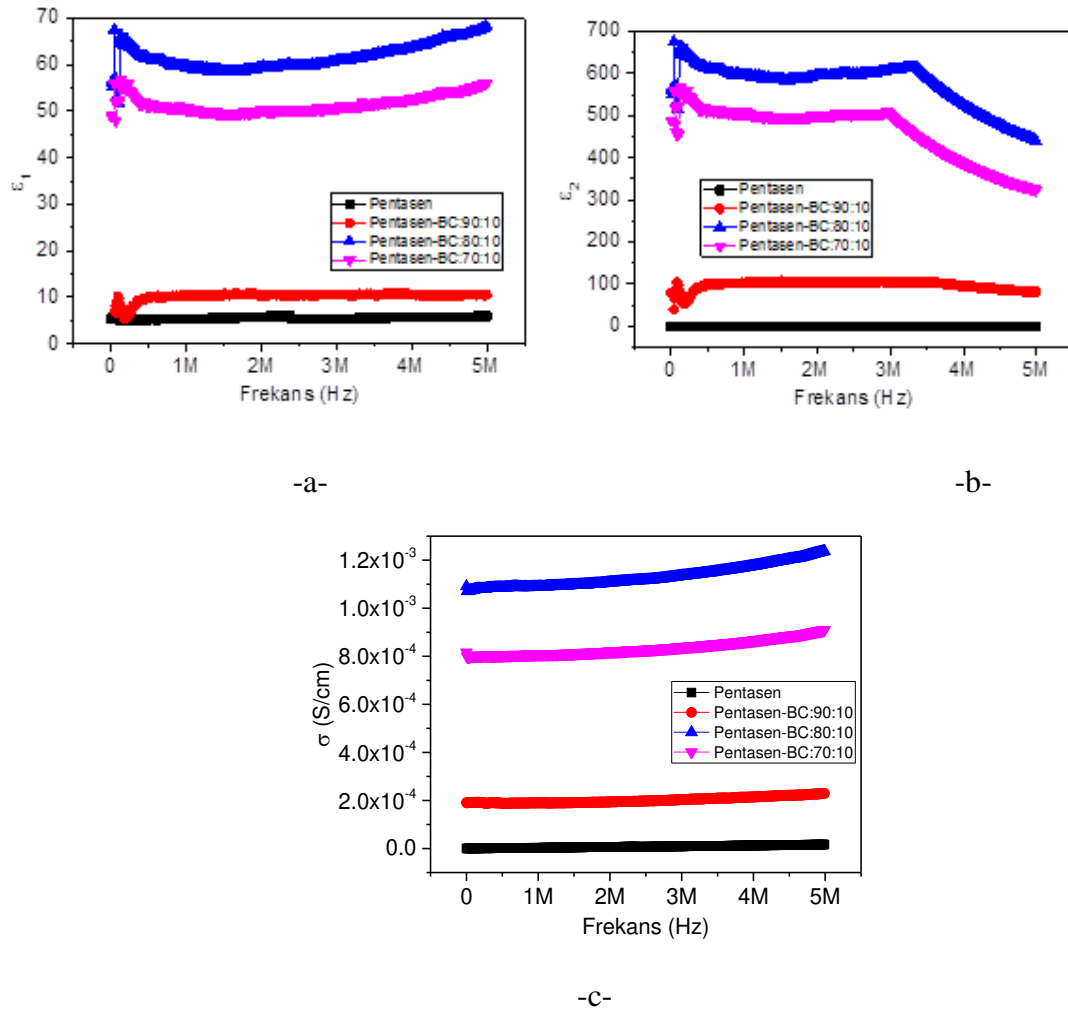
Şekil 5.32. CuPC ve kompozitlerinin dielektrik ve ac iletkenlik grafikleri

a) ϵ_1 -frekans eğrileri b) ϵ_2 -frekans eğrileri c) σ_{ac} -frekans eğrileri

Yüksek frekanslardaki iletkenlik değişimi ise, iletkenlik sıçrayış mekanizması ile meydana geldiğini göstermektedir. Yani elektronlar bir molekülden diğerine sıçrayış ile geçmektedirler.

5.6.4 Pentasen Organik Yarıiletkenin Dielektrik ve Alternatif Akım İletkenliği Sonuçları

Şekil 5.33 (a-c) de Pentasen ve kompozitlerinin dielektrik ve ac iletkenlik grafikleri verilmiştir. Şekil 5.33 a dan görüldüğü gibi, pentasenin dielektrik sabiti frekansla azalmaktadır. BC katkısı ile dielektrik sabiti yaklaşık 70 e ulaşmaktadır. Dielektrik sabitindeki bu artış BC katkılamasından dolayı, Pentasendeki elektronik polarizasyonu artırmıştır. Polarizasyondaki artış malzemenin dielektrik sabitinde artışa neden olmuştur. Dielektrik sabitinin reel kısmı, imajiner kısmı ile karşılaştırıldığında, imajiner kısmın daha büyük olduğu görülmektedir. Bu da pentasende iletim yollarının artışı , yani uygulanan elektrik alanı ile dielektrik kayıpların arttığını göstermektedir.



Şekil 5.33. Pentasen ve kompozitlerinin dielektrik and ac iletkenlik grafikleri

a) ϵ_1 -frekans eğrileri b) ϵ_2 -frekans eğrileri c) σ_{ac} -frekans eğrileri

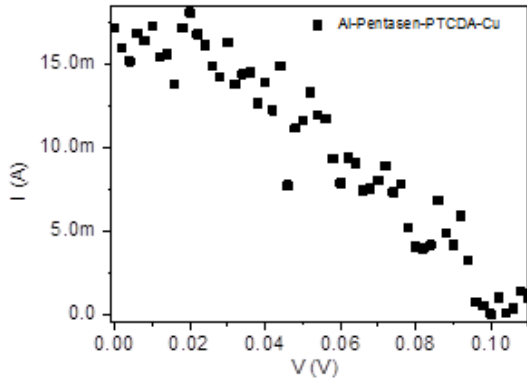
Şekil 5.33 c de pentasenin ve kompozitlerinin elektriksel iletkenliğinin frekansa bağlılığı verilmiştir. İletkenlik düşük ve yüksek frekans bölgeleri olarak iki farklı bölge göstermektedir. Düşük frekans bölgesindeki değişim pentasenin dc iletkenliğine karşılık gelirken, yüksek frekans bölgesindeki ac iletkenliği karşılık gelmektedir. Şekilden görüldüğü gibi ac iletkenlik dc iletkenlikten büyüktür. Çünkü dc iletkenlik elektron geçişi en düşük bariyeri geçerek oluşurken, ac iletkenlikte ise elektron geçişi düşük veya yüksek bariyerden olmaktadır.

5.7. Organik Pillerin Elektriksel Karakterizasyon Sonuçları

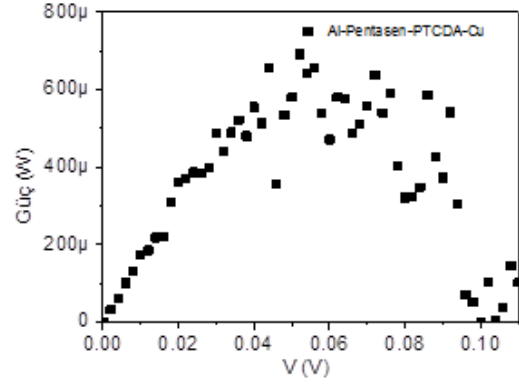
Tez çalışmasında elde edilen organik malzemelerle p-n şeklinde yeni bir pil tasarımı yapıldı. Pillerin elektriksel performansları artırmak amacıyla, üretilen polimerlerin mikro yapı özelliği nano yapıya dönüştürüldü. Ayrıca pil performanslarını artırmak için BC organik yarıiletken malzemelere katkılanarak bunların kompozitleri hazırlandı. Malzemelerin nanoyapıya dönüştürmenin ve BC katkılmasının nedeni organik malzemelerin elektriksel iletkenlik özelliklerini artırmaktır. Farklı mikro yapı ve BC katkılı organik malzeme esaslı pillerin elektriksel özellikleri aşağıda verilmiştir.

5.7.1. Al/ Pentasen/ PTCDA /Cu Pillerlerinin I-V Karakteristikleri

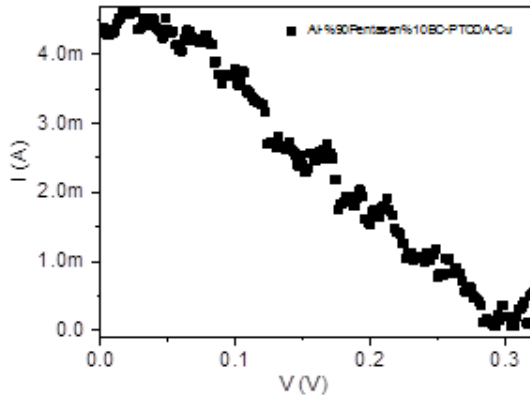
Al/ pentasen/ PTCDA /Cu pillerinin elektriksel karakteristikleri I-V karakteristikleri ile ölçüldü. Elde edilen sonuçlar Şekil 5.34 (a-h) te verildi. Şekilden 5.34 a dan görüldüğü gibi, Al/ pentasen/ PTCDA /Cu pilinin açık devre gerilimi 0.10 V, kısa devre akımı 17.1 mA ve maksimum gücü 0.065 mW tır. Benzer olarak BC katkılı pentasen ile hazırlanan pillerin elektriksel parametreleri hesaplandı ve Tablo 1 de verildi. Tablo 1 den görüldüğü gibi, 70:30 kompoziti en yüksek güç değerine sahiptir. BC katkısı, pillerin V_{max} değerini artırmış olmasına rağmen, kısa devre akım I_{sc} değerleri düzenli bir artış göstermemiştir. Bu da arayüzey elektrotların seri dirençlerinden kaynaklanmaktadır. BC katkısı ile seri direnç R_s değerleri artmaktadır. Seri dirençteki artış pilin akımını düşürmüştür ve pilde ısı enerjisine dönüşmüştür.



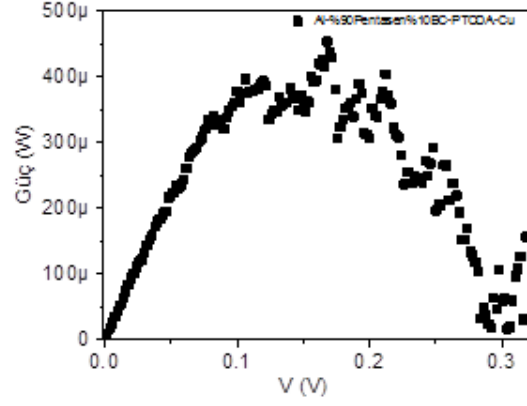
-a-



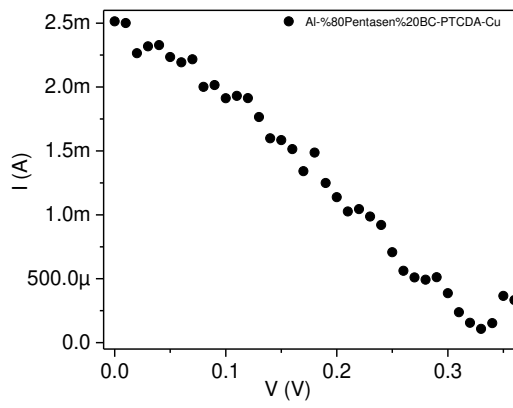
-b-



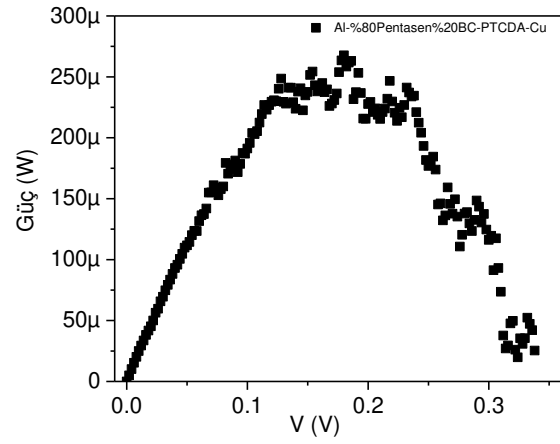
-c-



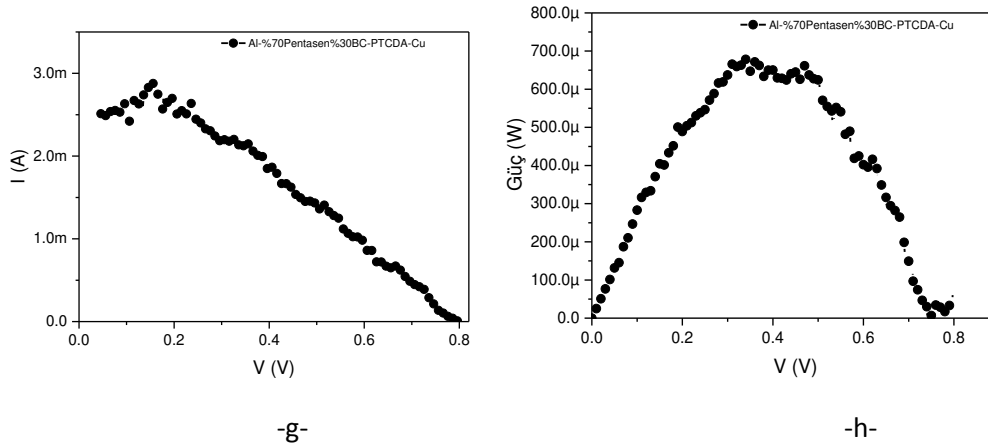
d-



-e-



f-

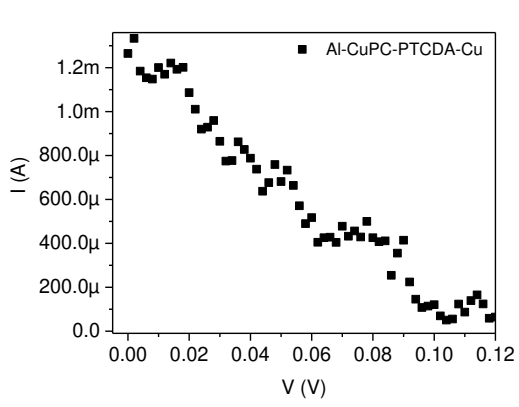


Şekil 5.34. Al/ Pentasen/ PTCDA /Cu pillerinin I-V ve P-V Eğrileri

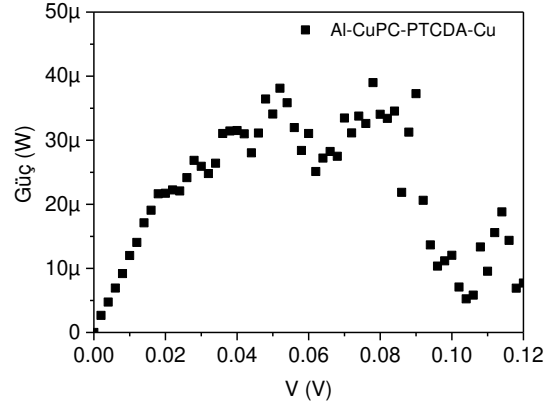
Pilin P_{max} değerleri BC katkısı ile azalmıştır ve en yüksek BC katkısında en yüksek değeri göstermiştir. Çünkü BC katkısı, pilin kısa devre akımını düşürürken, açık devre gerilimini artırmıştır.

5.7.2. Al/ Cupc/ PTCDA /Cu Pillerinin I-V Karakteristikleri

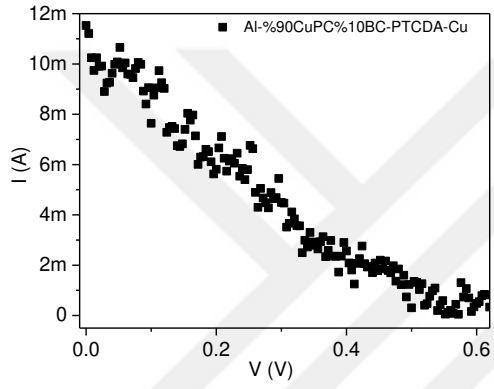
Şekil 5.35 (a-f) de Al/ CuPc/ PTCDA /Cu pillerinin I-V ve P-V eğrileri verilmiştir. Al/ CuPc/ PTCDA /Cu pilinin I_{sc} , V_{oc} , P_{max} değerleri sırasıyla 1.28 mA, 0.12 V ve 0.038 mW olarak bulunmuştur. Daha sonra CuPC yapılan BC katkılama ile yeni piller hazırlandı. Üretilen piller arasında en yüksek gücü CuPC:BC=90:10 pili verdi. Pilin maksimum gücü 1.58 mW olarak bulunmuştur. Benzer şekilde piller katkısız CuPC ile karşılaştırıldığında, BC katkısı pilleri elektriksel performansını önemli ölçüde artırmıştır.



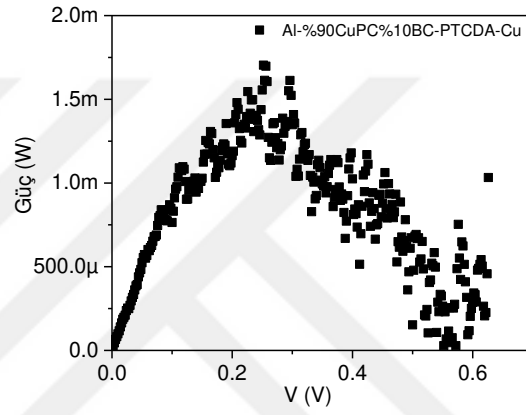
-a-



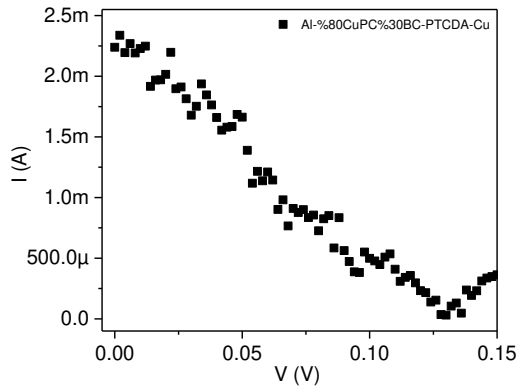
-b-



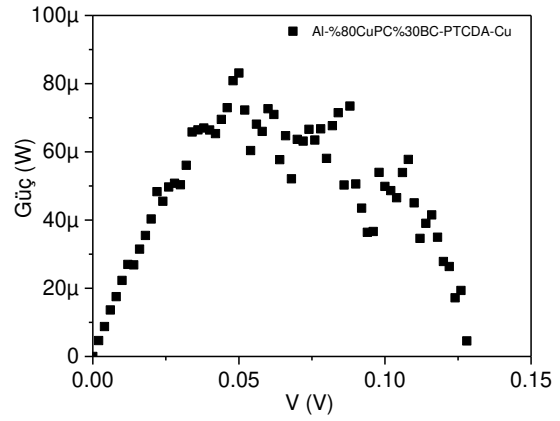
-c-



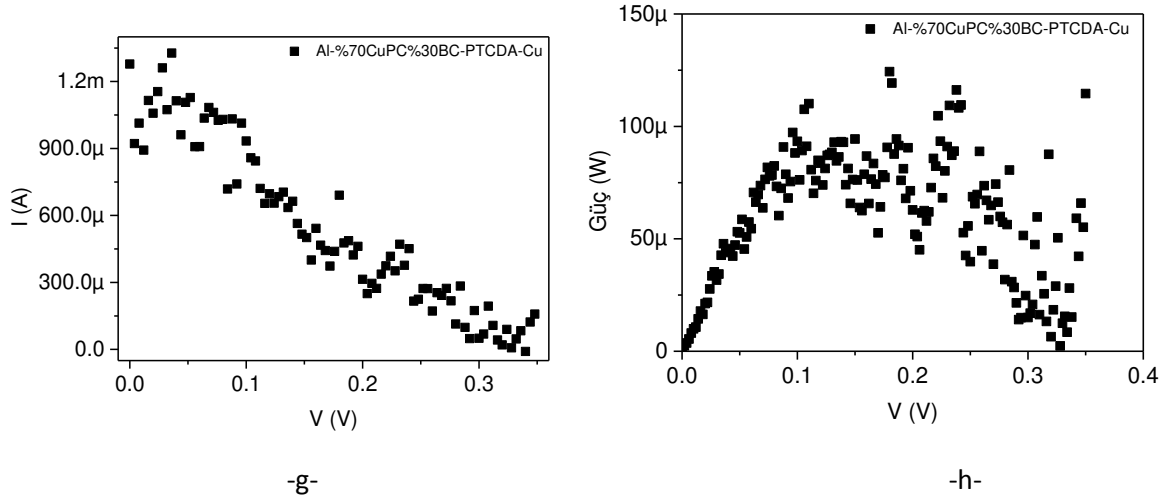
-d-



-e-



-f-

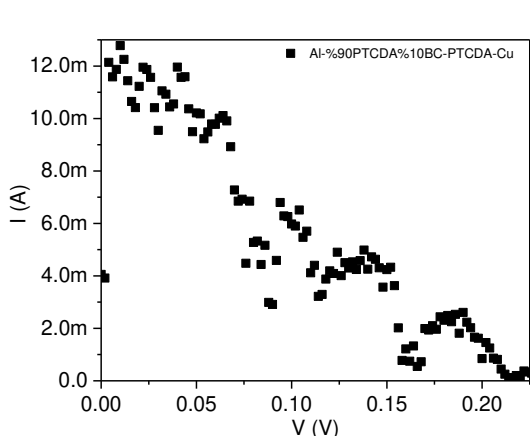


Şekil 5.35. Al/ CuPc/ PTCDA /Cu pillerinin I-V ve P-V eğrileri

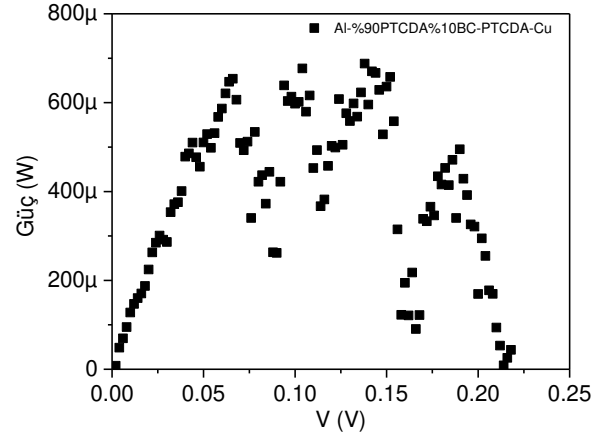
Pillerin maksimum güçleri BC katkısı ile artmıştır. Pilin gücündeki artış düzenli bir artış göstermemesine rağmen, BC katkılı CuPC pilleri CuPC piline göre daha yüksek güç değerine sahiptirler.

5.7.3. Al/ PTCDA:BC/ PTCDA /Cu Pillerinin I-V Karakteristikleri

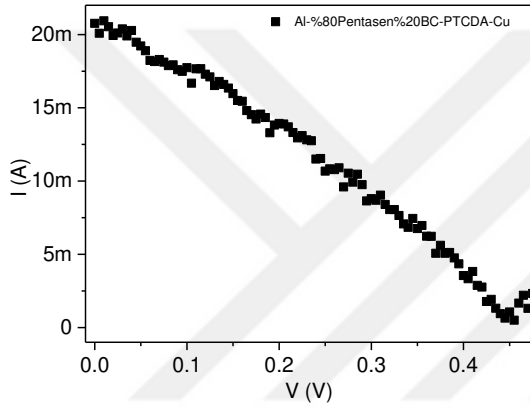
Tez çalışmasında pil tasarımı p-n aktif elektrotlu organik pilleridir. Tez çalışmasında ayrıca n-n tasarımının sonuçlarını araştırmak amacıyla, tez çalışmasında Al/ PTCDA:BC/ PTCDA /Cu pilleri de üretilerek, I-V karakteristikleri araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 5.36 (a-f) da verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi, pil akımları yüksek olmalarına rağmen, pil gerilimlerinde önemli ölçüde artış olmamıştır. Pil akımının yüksek olması, üretilen pillerde aktif elektrotların iletkenlikleri aynı olmalarına rağmen, pildeki elektron akışı, aktif elektrotların elektronik konsantrasyonlarının farklı olmasından kaynaklanmaktadır. Al/ PTCDA:BC/ PTCDA /Cu pilleri arasında en yüksek güce sahip olan pil Al/ PTCDA:80:BC:20/ PTCDA /Cu pildir. Elde edilen pil sonuçları literatür verileri ile karşılaştırıldığında tez çalışmasında üretilen pillerin elektrik performanslarının iyi olduğu [125]. Literatürde tez çalışmasında üretilen pillere benzer piller olmadığından dolayı pil performansları bire bir karşılaştırılamamıştır.



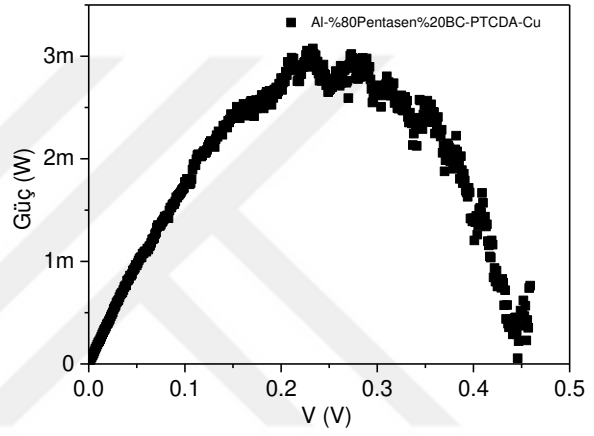
-a-



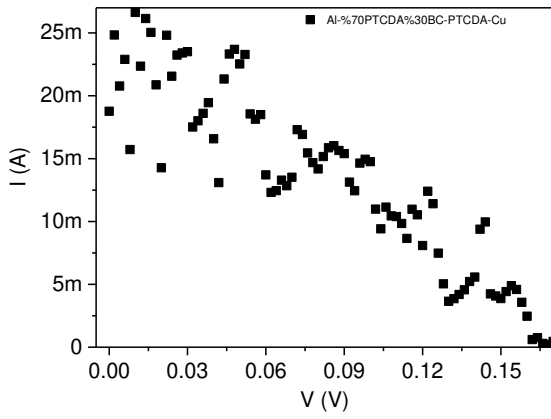
-b-



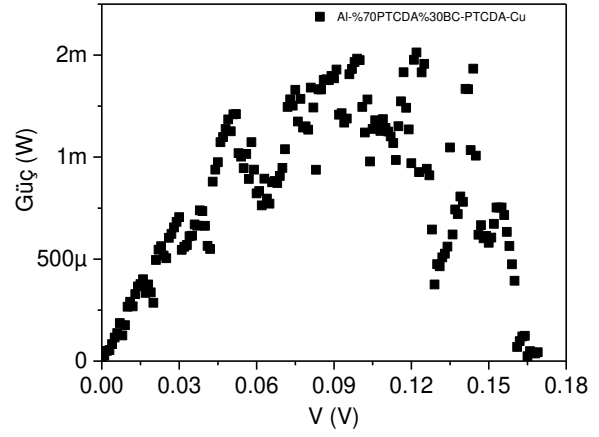
-c-



-d-



e-



-f-

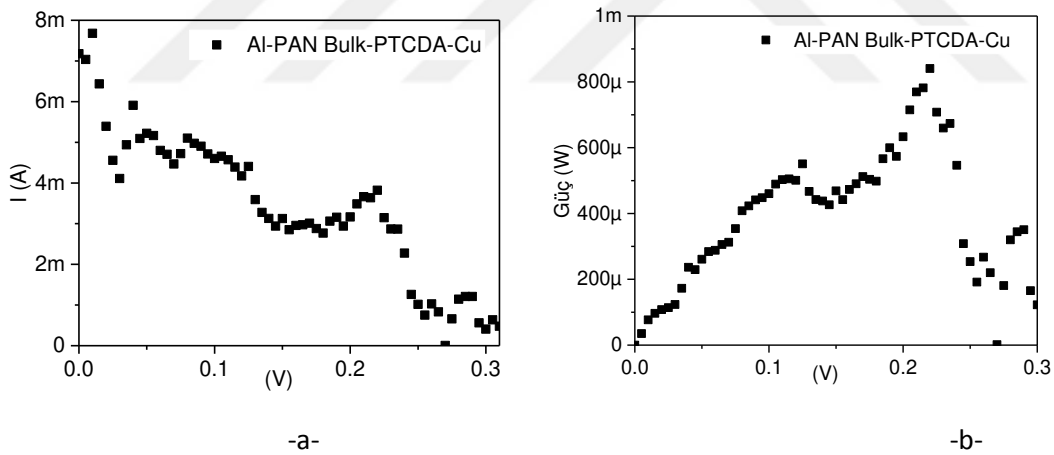
Şekil 5.36. Al/PTCDA:BC/ PTCDA /Cu pillerinin I-V ve P-V eğrileri

5.7.4 Al/ PANI/ PTCDA /Cu Pillerinin I-V Karakteristikleri

Tez çalışmasında üretilen PTCDA esaslı organik pilin akım ve gerilim değerlerini artırmak amacıyla farklı bir p-tipi yarıiletken kullanıldı. Bunun için oda sıcaklığında kararlı organik yarıiletken olarak bilinen polianilin hem bulk yapıda hem de nano yapıda üretildi. Bulk ve nanoyapının pil performansı üzerindeki etkisini göstermek amacıyla hem bulk yapıda hemde nano yapıda pil üretilmiştir.

5.7.4.1 Al/ Bulk PANI/ PTCDA /Cu Pillerinin I-V Karakteristikleri

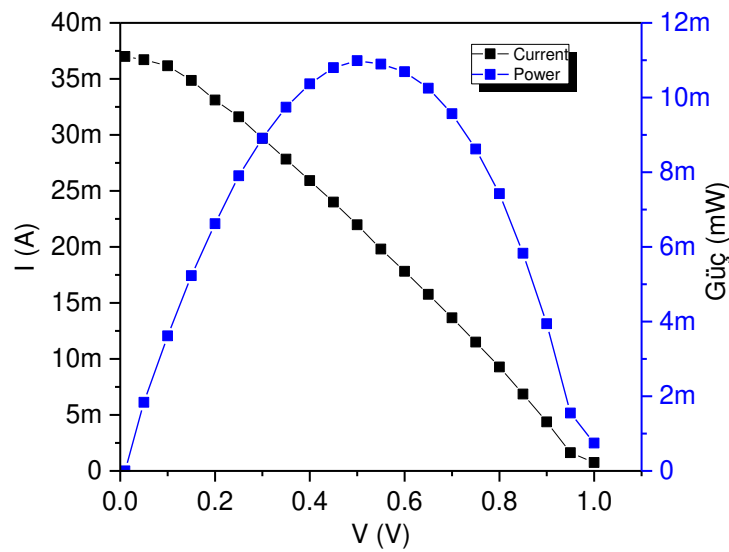
Üretilen bulk PANI ile hazırlanan pilin I-V ve P-V karakteristikleri Şekil. 5.37 a ve b de verilmiştir. Al/ bulk PANI/ PTCDA /Cu pili I_{sc} , V_{oc} ve P_{max} değerleri sırasıyla 7.06 mA, 0.3 V ve 0.80 mW olarak bulunmuştur. Üretilen pil p-tipi pentasen ve CuPC ile üretilen pillerin gücünden daha yüksektir. Bu da tez çalışmasında önerilen p-n yapılı organik pillerin daha iyi elektriksel sonuçlar göstereceğini doğrulamıştır.



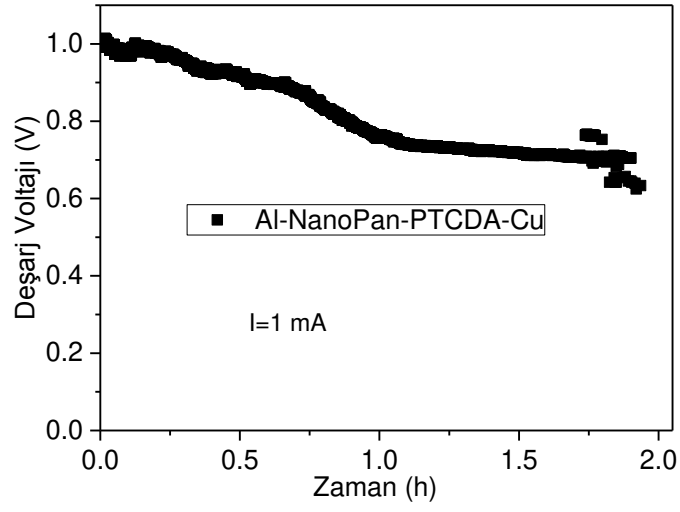
Şekil 5.37. Al/ bulk PANI/ PTCDA /Cu pillerinin I-V ve P-V eğrileri

5.7.4.2 Al/ Nanopani/ PTCDA /Cu Pillerinin I-V Karakteristikleri

Al/PANI/PTCDA/Cu yapılı pilin tez çalışmasında kullanılan Pentasen ve CuPC esaslı pillerden daha yüksek verimlilik göstermesinden dolayı PANI esaslı pil üretimi üzerine detaylı çalışmalar yapılmış ve elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde PANI nın nanoyapıda üretilmesine karar verilmiştir. Bundan dolayı tez çalışmasında nanoyapını organik pillerin elektriksel performansları üzerindeki etkisini göstermek amacıyla, nano yapılı PANI üretilmiştir. Daha sonra nano yapılı PANI ile Al/nano PaN/PTCDA/Cu pili hazırlanmıştır ve üretilen pilin akım voltaj ve güç-voltaj eğrileri şekil 5.38 de verilmiştir. Pilin kısa devre akımı, açık devre voltajı, maksimum akım değeri, maksimum voltaj değeri ve maksimum gücü değerleri şekil 5.38 den belirlendi ve elde edilen sonuçlar Tablo 1 de verildi. Üretilen pilin verdiği akım I_{sc} , V_{oc} ve P_{max} değerleri sırasıyla 32.4 mA, 1.0 V ve 10.9 mW olarak bulunmuştur. Bu pil tez çalışmasında çalışılan tüm piller arasında en yüksek akım ve gerilim değerini vermiştir. Bu pil en yüksek performansa sahip olduğundan dolayı sadece bu pilin deşarj ölçümü yapılmıştır. Pil 1 mA akım ile desarj edildi ve elde edilen desarj eğrisi şekil 5.39 da verilmiştir. Tez çalışmasında üretilen piller arasında en iyi performans gösteren nanoyapılı polianilin esaslı pildir. Şekilde görüldüğü pilin voltajı yaklaşık 2 saat sonra 1 V den 0.7 V a düşmüştür. Bu da p-n yapılı organik pillerin pil uygulamaları için yeni bir aday olacağını göstermektedir.



Şekil 5.38. Al/ nanoPANI/ PTCDA /Cu pillerinin I-V ve P-V eğrileri.



Şekil 5.39. Al-NanoPan-PTCDA-Cu pilinin deşarj eğrisi.

Tablo 5.1. Pillerin Elektriksel Parametreleri

Pil Adı	Isc(mA)	Voc (V)	I _{max} (mA)	V _{max} (V)	P _{max} (mW)
NanoPaN	32.4	1.0	2.38	5.0	10.9
Bulk PANI	7.06	0.3	3.636	0.22	0.80
Pentasen:BC					
90:0	17.1	0.10	11.4	0.057	0.65
90:10	4.40	0.30	2.34	0.179	0.42
80:20	2.50	0.33	1.46	0.178	0.26
70:30	2.48	0.80	1.97	0.340	0.67
CuPC:BC					
90:0	1.28	0.12	0.67	0.056	0.038
90:10	11.5	0.60	6.07	0.260	1.58
80:20	2.33	0.13	1.56	0.051	0.080
70:30	1.03	0.34	0.65	0.184	0.12
PTCDA:BC					
90:10	12.0	0.22	6.32	0.106	0.67
80:20	20.6	0.45	13.3	0.23	3.06
70:30	25.0	0.17	10.54	0.106	0.98

SONUÇLAR ve TARTIŞMA

Tez çalışmasında, p-tipi organik yarıiletken-elektrolit-n-tipi yarıiletken yapısına sahip yeni bir organik pil tasarımı yapılmış ve üretilmiştir. Literatürde bulunmayan bu yapı ilk defa tasarlanmış olup, bu konuda ilk piller üretilmiştir. Pil üretiminde oda sıcaklığında kararlı yapıya sahip p-tipi ve n-tipi organik yarıiletken malzemeler kullanılmıştır. Üretilen pillerin elektriksel performansını artırmak için, organik malzemeler katkılama yapılarak bunların elektriksel iletkenlikleri araştırılmıştır. Tez çalışmasının ilk kısmında p-tipi yarıiletken malzeme olarak, polianilin, CuPC ve pentasen ve n-tipi malzeme olarak PTCDA kullanılmıştır. Bu malzemeler ile BC katkılamaının pil performansı üzerindeki etkisi, Nanoyapının pil performansı üzerinde etkisi, Elektriksel iletkenliğin pil performansı üzerindeki etkisi, P-tipi organik yarıiletkenin pil performansı üzerindeki etkisi araştırılmıştır.

Üretilen malzemelerin yapısal özellikleri SEM, XRD, FTIR, DTA/TGA gibi tekniklerle analiz edilmiştir. Bulk polianilinin ve nano polianilinin kristal yapısı, XRD spektrumları ile analiz edildi. Bulk ve nano PANI nın XRD spektrumları karşılaştırıldığında, nano PANI nin XRD spektrumunda daha kesin ve fazla pikler gözlenmektedir. Piklerin şiddetli ve dar olması, nano PANI nın daha iyi kristalleştiğini göstermiştir. Polianilinin daha iyi kristalleşme göstermesinin sebebi, yapıda nanoyapıların olmasıdır. Nanoyapıda elektronların hareketi bulk numunelerden daha iyidir. Bu da polianilinin elektriksel iletkenliğinin bulk yapıdan daha iyi olduğunun göstergesidir.

Bulk ve nano polianilinin FTIR spektrumları ile malzemelerin kimyasal yapıları analiz edildi. FTIR spektrumların da gözlenen titreşim bandlar polianilinin kimyasal yapısını doğrulamaktadır. [126] Polimerlerin yapısında ekstradan bandlar gözlenmemiştir. Bu da polimerlerin saf bir şekilde sentezlendiğini göstermiştir. Bulk ve nano PANI nın FTIR spektrumlarındaki değişiklikler, bu malzemelerin kristallenme, moleküler yöneliminde ki farkı yansıtmaktadırlar. Yapılan çalışmalarda, polianilinin FTIR spektrumlarında farklılıklar, polimerlerin paketlenmesi, moleküler düzeni, uzaysal adaptasyondaki değişiklikler yüzündendir [112,113].

Bulk ve polianilinin optik özellikleri reflektans spektrumları ile incelenmiştir. Bulk ve nano polianilin numuneleri düşük reflektansa sahip olduğu bulunmuştur. Polimerlerin reflektanslarının düşük olmasının sebebi, soğurma özelliklerinin yüksek olmasındandır. Bulk ve nano PANI nın reflektansı (yansıma), 600-1000 nm aralığında bir azalma

göstermiştir. Reflektans spektrumlarındaki bu azalış, polimerin valans bandından iletim bandına elektron transferinden dolayıdır. Polianilin'in bulk ve nano yapıları karşılaştırıldığında, nano yapılı PANI'nin kristallenme özelliği, elektriksel iletkenliği optik band aralığı, bulk PANI'dan daha iyi olduğu görülmüştür. Nano yapı ile elektriksel iletkenlik artarken, optik band gap aralığı azalmıştır. Bulk ve nano PANI'nın optik band aralığı literatürde ki çalışmalar ile uyum içerisindedir. Üretilen PANI'nın elektriksel iletkenliği 22 s/cm olarak bulunmuş bu değer bilinen polianilin malzemelerinden daha yüksektir [127-129]. Bu fark polianilin'in nano yapısından kaynaklanmaktadır. Polianilin'in optik band yapısındaki değişim, kuantum sınırlaması etkisi yüzündendir, yani parçacığın boyutu ile polianilin'in optik band aralığı azalmaktadır.

Bulk ve nano PANI'nın termal kararlılık sıcaklığı yaklaşık 200 °C'dir. Bulk ve nano polianilin'in tek adımda termal olarak bozunmaktadır ve bozunma 600 °C kadar devam etmektedir. Nano PANI'nın DTA eğrisindeki tek pik ise malzemenin tek adımda termal olarak bozunduğunu göstermiştir. Termal kararlılık, bu pillerin oda sıcaklığındaki uygulamalar için uygun olduğunu göstermiştir.

PTCDA, CuPC, ve Pentasen malzemelerinin elektriksel ve optik özellikleri ise, BC katkılanması geliştirilmiştir. İlk olarak PTCDA'nın BC ile, %90PTCDA %10 BC, %80 PTCDA %20 BC, %70 PTCDA %30 BC kompozitleri üretilmiştir. Kompozit malzemelerin yapısal karakterizasyonu XRD ve FTIR ve UV-Vis analizleri ile yapılmıştır. Kompozitlerin XRD spektrumları ile malzemelerin kristal yapıları ve faz yapıları analiz edilmiştir. PTCDA:BC kompozit malzemelerinin XRD spektrumlarındaki piklerin tamamının PTCDA'ya ait olduğu görülmüştür. Kompozitlerin XRD spektrumlarında yeni herhangi bir pik gözlenmemiştir. Bu PTCDA numunesinde yeni bir fazın oluşmadığını göstermektedir. PTCDA'nın XRD spektrumlarının pik şiddetleri BC katkısı ile değiştiği gözlenmiştir. Bu da PTCDA'nın BC ile katkılanması doğrulamaktadır [125], yani pik şiddetlerindeki değişim, BC atomlarının PTCDA'nın atomik mevkilerini yerleştirdiğini gösterir. PTCDA'nın kompozitlerinin yapısal özellikleri FTIR spektrumları ile analiz edildi. Malzemelerin FTIR spektrumlarında PTCDA'ya ait bandlar gözlemlendi. FTIR spektrumlarında gözlenen titreşim bandları PTCDA'ya ait tipik bandlardır [130,131]. BC katkılanması ile kompozit malzemelerin FTIR spektrumlarının bandlarının konumlarında küçük değişiklikler gözlenmiştir. Bu değişimler BC atomlarının PTCDA atomları ile etkileşmeye girdiğini göstermektedir. Yeni titreşim bandlarının oluşmamasını PTCDA'da yeni fazların oluşmadığını gösterir.

PTCDA'nın optik özellikleri UV-Vis spektrumları ile incelenmiştir. Bunun PTCDA kompozitlerinin reflektans spektrumları alınarak absorptans spektrumları elde edilmiştir. Elde absorpsiyon spektrumları ile mazlemelerin optik band aralıkları yani yasak enerji aralıkları ölçülmüştür. Optik band analizi için optik soğurma metodu kullanılmıştır[132]. Optik band soğurma spektrumları çizilerek, PTCDA , %90 PTCDA %10 BC, %80 PTCDA %20 BC ve %70 PTCDA %30 BC organik malzemelerin optik band aralıkları sırasıyla, 2.11, 2.06, 2.04 ve 2.02 eV olarak bulunmuştur. BC katkılanması ile PTCDA'nın optik band aralığı azalmıştır. Literatürde PTCDA'nın optik band aralığı $E_g=2.11$ eV dur [132]. PTCDA'nın optik band aralığının BC katkılanması ile azalması, PTCDA'nın yasak enerji aralığında lokalize enerji seviyelerinin ve band kuyruklarının oluşmasından kaynaklanmaktadır [133,134]. Band kuyruklanması organik yarıiletkenin valans bandı ile iletim bandının genişlemesine sebep olmaktadır. Valans ve iletim bandlarındaki bu genişleme organik yarıiletkenlerin optik band aralıklarının azalmasına sebep olmaktadır. PTCDA'nın elektiksel iletkenliği BC katkılanması ile artmıştır. BC katkılanması kompozit matrisinde yeni elektriksel iletim yollarının oluşmasına neden olur ve bundan dolayı organik malzemelerin elektriksel iletkenliği artar.

PTCDA:BC kompozitlerinin termal kararlılıkları DTA/TGA analiz ölçümleri ile yapılmıştır. PTCDA malzemesinin termal kararlılık sıcaklığı yaklaşık 500 °C olarak bulunmuştur. 500 °C den sonra numune iki adımda termal olarak bozunmaktadır. Bozunma basamakları DTA eğrilerinde gözlenen DTA pikleri ile doğrulanmıştır.

Tez çalışmasında ayrıca p-tipi organik yarıiletken malzeme olarak, CuPC:BC kompozitleri üretilmiştir. Üretilen kompozitler, %90 CuPC %10 BC, %80 CuPC %20 BC , %70 CuPC %30 BC malzemeleridir. CuPC ve kompozitlerinin kristal yapı analizi XRD ile yapılmıştır. CuPC için elde edilen XRD spektrumu CuPC'nin kristal yapısını doğrular [135,136]. Yapıda ekstra bir pik gözlenmemiştir. Bu da CuPC'nin saf olduğunu göstermektedir. CuPC:BC kompozitleride herhangi bir yeni fazın oluşmadığı XRD sonuçlarından görülmüştür. XRD sonuçlarında BC'nin CuPC'ye atomik bazda yerleştiğini doğrulamıştır.

CuPC ve kompozitlerinin yapısal özellikleri ayrıca FTIR ile analiz edilmiştir. CuPC'nin FTIR spektrumunda oluşan bandlar CuPC'ye ait karakteristik titreşim bandlarının olduğu görülmüştür ve bu da CuPC'nin kimyasal yapısını doğrulamaktadır [137,138]. CuPC: BC kompozitlerin FTIR spektrumları CuPC'ninki ile karşılaştırıldığında, kompozitlerin FTIR spektrumlarında herhangi yeni bir band gözlenmemiştir. Bu da yapıda yeni bir fazın

oluşmadığını gösterir. Kompozitlerin FTIR spektrumlarındaki değişiklikler titreşim bandlarının şiddetlerinin artması veya azalması şeklindedir. Bu BC nin CuPC ile moleküler olarak etkileştiğini, yani BC atomlarının, CuPC nin mevkisel atomik bölgelerine yerleştiğini göstermektedir.

CuPC:BC kompozitlerin optik band aralıkları soğurma spektrumları ile analiz edilmiştir. CuPC ve BC katkılı CuPC numunelerinin yasak enerji aralıklarını hesaplamak için, numunelerin yansıma spektrumları Kubelka Munk fonksiyonu ile absorbansa dönüştürülmüştür. Optik band soğurma spektrumlarından, %10 BC, %80 CuPC %20 BC ve %70 CuPC %30 BC numunelerinin sırasıyla Eg değerleri 1.65 eV, 1.69 eV, 1.61 eV ve 1.62 eV olarak bulunmuştur. CuPC nin Eg değeri literatürde yapılan çalışmalar ile uyusmaktadır [139]. BC katkılanması ile Eg nin ilk önce artması ve daha sonra azalması ile CuPC örgüsüne giren BC atomlarının moleküler potansiyel enerjisinin ilk olarak artması ve daha sonra ise, BC atomlarının CuPC yapısına tam yerleşmesiyle meydana gelen yapısal relaksasyondan kaynaklanmaktadır. BC katkılanması ile CuPC nin yansıma değeri düzenli bir şekilde azalmaktadır. Bu da BC katkısının CuPC yapısına yerleştiğini göstermektedir.

Pentasen ve kompozitlerin XRD ve FTIR spektrumlarından elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde, pentasenin saf bir yapıda olduğu ve kompozitlerinde ise yeni fazın oluşmadığı bulunmuştur. BC atomlarının, pentasenin yapısına yerleştiği XRD spektrumlarındaki pik şiddetlerindeki değişimlerden görülmüştür. Pentasenin FTIR spektrumları, pentasenin tipik karakteristik bandlarına sahiptir. BC katkılanması, kompozit yapıda yeni fazların oluşmadığı görülmüştür. Pentasenin optik band aralığı, pentasenin absorbans spektrumundan hesaplanmıştır. Pentasen, %90 Pentasen %10 BC, %80 Pentasen %20 BC ve %70 Pentasen %30 BC numunelerinin Eg değerleri sırasıyla 1.73 eV, 1.72 eV, 1.733 eV ve 1.69 eV olarak bulunmuştur. Pentasenin Eg değeri yapılan çalışmalar ile uyusmaktadır [140]. BC katkılanması ile Eg değerleri değişmiştir. Eg değerleri düzenli bir şekilde değişmemiştir. Bu da pentasenin ve BC örgü yerleştiğinde meydana gelen yapısal relaksasyon yüzündendir. Pentasen organik yarıiletkenin ve kompozitlerinin termal kararlılıları TGA ve DTA ölçümleri ile analiz edilmiştir. Pentasen oda sıcaklığı 200 °C aralığında ani kütle kaybı göstermektedir. Bu kütle kaybı malzemedeki nem miktarında kaynaklanmaktadır [141]. Nem numuneden uzaklaştırıldığında, kütle artışı olmuş ve malzeme ilk değerine kavuşmuş olup, 350 °C den sonra kütle kaybı iki termal bozunma

basamağında gerçekleşmiştir. Pentasenin DTA eğrisinde pentasenin iki terma adımı bozulduğu görülmüştür.

Üretilen malzemenin dielektrik özellikleri frekansa bağlı olarak analiz edildi. Bulk ve nano polyanilin dielektrik sabitleri nano yapı ile önemli ölçüde değişmiştir fakat dielektrik kayıp faktörleri ise yaklaşık aynı değerde olduğu görülmüştür. Nanoyapılı PANI'nın ac ve dc elektriksel iletkenliği bulk PANI numunesinden daha büyüktür. Benzer şekilde PTCDA, pentasen, CuPC ve kompozitlerinin dielektrik sabitleri ölçülmüştür. Elde edilen sonuçlar BC katkılanması ile PTCDA, pentasen ve CuPC malzemelerinin dielektrik sabiti, dielektrik kayıp ve elektriksel iletkenlik özellikleri önemli ölçüde artmıştır. Malzemelerin elektriksel iletkenliğindeki artış pil performansında önemli bir etken olduğu görülmüştür.

Tez çalışmasında üretilen bulk polianilin, nanopolianilin, PTCDA:BC kompozit, CuPC:BC kompozit ve Pentasen:BC kompozit malzemeleri ile p-n yapısında organik piller üretilmiştir. Üretilen organik pillerin elektriksel özellikleri sarj ve deşarj ölçümleri ile analiz edilmiştir. Nanoyapılı polianilin ile elde edilen pillerin, üretilen tüm piller arasında en yüksek akım ve voltaj değerlerine sahip olduğu bulunmuştur. Nanoyapılı polianilin-PTCDA organik yarıiletken yapılu pilin açık devre gerilimi ve kısa devre akımı, sırasıyla 1.0 V ve 32.4 mA. Pilin maksimum gücü 10.9 mW olarak bulunmuştur. Üretilen pillerden en iyi performansı gösteren nanoyapılı polianilin esaslı pildir. Bu pilin voltajı yaklaşık 2 saat sonra 1 V den 0.7 V ye düşmüştür. Tez çalışmasında üretilen PTCDA:BC kompozit, CuPC:BC kompozit ve Pentasen:PC kompozit malzeme esaslı pillerde mA mertebesinde ve 1.0 V dan küçük voltaj değerlerine sahiptirler. Bu pillerde organik pil olarak düşük güçlü harcayan elektronik devrelerde kullanılabilir. Tez çalışmamızın temel amacı literatürde olmayan yeni bir yapısını tasarlamak ve bunun elektrik performansını geliştirmektir. Tez çalışmamızda literatürde olmayan yeni organik piller üretilmiş ve bunların elektriksel performanslarının nasıl geliştirileceği hakkında detaylı bilgiler verilmiştir. Elde edilen tüm sonuçlar özgün ve literatürde olmayan sonuçlar olduğundan dolayı, tez çalışmasında üretilen piller ile ilgili bir patent yazılmıştır. Amerika (US) patent enstitüsüne başvurulmuştur. Patentin patenlendirilebilir sonucu beklenmektedir.

KAYNAKLAR

- [1]. Building better batteries, M. Armand, J.M. Tarascon, *Nature* 457 (2008) 652–657.
- [2]. K. Xu, *Chem. Rev.* 104 (2004) 4303–4418.
- [3]. X. Fan, Y. Zhu, C. Luo, T. Gao, L. Suo, S.-C. Liou, K. Xu, C. Wang, *J. Power Sources* 307 (2016) 435–442.
- [4]. L. Suo, O. Borodin, W. Sun, X. Fan, C. Yang, F. Wang, T. Gao, Z. Ma, M. Schroeder, A. Cresce, S.M. Russell, M. Armand, A. Angell, K. Xu, C. Wang, *Angew. Chem.* 128 (2016) 7252–7257.
- [5]. Z.Wu,S.Ji,T.Liu,Y.Duan,S.Xiao,Y.Lin,K.Xu,F.Pan,*NanoLett.*16(2016)6357–6363.
- [6]. M.Yasushi, *Organik Battery, Better Battery, The Japan Journal FEBRUARY* (2012)
- [7].Tanja Bancica, Jan Bitenca, Alen Vizintina, Klemen Pirnata, Robert Dominko, *Analytical Tool For Organic Batteries: In-Operando Atr-Ir Spectroscopya National Institute of Chemistry, Hajdrihova 19, 1000 Ljubljana, Slovenia* (2017)
- [8]. Adriana Iordache, Dominic Bresser, Sébastien Solan, Vincent Maurel, Michel Bardet, Lionel Picard, Lionel Dubois and Thibaut Gutela, *Towards Commercially Viable Organic Electrodes The Case Of Ptcl₄*, (2017)
- [9]. Fannie Alloin, Jean-claude.Leprêtre, Thibault Godet, Romain Guilmin, Clemence Iver, *Organic Materials For Lithium Battery*, (2017)
- [10]. D. G. Wu, J. Ghabboun, J. M. L. Martin and David Cahen. *J. Phys. Chem. B.* 105, 12011 (2001).
- [11]. Khasan S. Karimov, Muhammad H. Sayyad, Mukhtar Ali, Muhammad N. Khan, Syed A.Moiz, Khurram B. Khan, Humera Farah, Zioda M. Kariyeva, *J. Power Sources* 155, 475 (2006).
- [12]. J. Kanicki, *Handbook of Semiconducting Polymers*, Skotheim, N.Y., Vol. 1 (1985).
- [13]. G. Horowitz, *Adv. Mater.*, 2, 287 (1990).
- [14]. Y. Zou, A. Scholl, Th. Schmidt, B. Richter, R. Fink and E. Umbach. *BESSY Anual Report*, 200 (2000).
- [15]. J. Wang, C. O. Too, D. Zhou, and G. G. Wallace, *J. Power Sources*, 140, 162–167 (2005).
- [16]. K. S. Ryu, K. M. Kim, Y. S. Hong, Y. J. Park, and S. H. Chang, *Bull. Korean Chem. Soc.*, 23, 1144–1148 (2002).
- [17]. H. Nishide et al., *Electrochim. Acta*, 50, 827–831 (2004).

- [18]. S. Renault, J. Geng, F. Dolhem, and P. Poizot, *Chem. Commun.*, 47, 2414–2416 (2011)
- [19]. M. Lécuyer, J. Gaubicher, A.-L. Barrès, F. Dolhem, M. Deschamps, D. Guyomard, P. Poizot, *Electrochemistry Communications* 55 (2015) 22–25
- [20]. Fabian Otteny, Martin Kolek, Pia Schmidt, Martin Winter, Peter M. Bieker, and Birgit Esser, *Heteroaromatic Redox Polymers As Electrode Materials For Batteries Organic Battery Days*, 8-9 June (2017), Uppsala Sweden.
- [21]. Birgit Essera, Martin E. Speer, Martin Kolek, Fabian Otteny, Pia Schmidt, Peter M. Bieker, Martin Winter, *Redox Polymers As Electrode-Active Materials For Organic Batteries, Organic Battery Days*, 8-9 June (2017), Uppsala Sweden.
- [22]. J. R. Stetter, W. R. Penrose, Sh. Yao, *J. Electrochim. Soc.* 150, S11 (2003).
- [23]. B. Oh, D. R. Vissers, Z. Zhang, R. West, H. Tsukamoto, K. Amine, *J. Power Sources*, 119-121, 442 (2003)
- [24]. Marco Stella, *Study Of Organic Semiconductors For Device Applications*, Memòria presentada per optar al grau de Doctor Barcelona, desembre (2009).
- [25]. P. Peumans and S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.* 79 (2001) 126-128.
- [26]. Jiangeng Xue, Soichi Uchida, Barry P. Rand Stephen R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.* 84 (2004) 3013-3015.
- [27]. Wei-Bing Chen, Hai-Feng Xiang, Zong-Xiang Xu, Bei-Ping Yan, V. A. L. Roy, Chi-Ming Che and Pui-To Lai, *Appl. Phys. Lett.* 91 (2007) 191109.
- [28]. Yen-Yi Lin, David J. Gundlach, Shelby F. Nelsón and Thomas N. Jacksón, *Ieee Transactions On Electron Devices* 44 (1997) 1325-1331
- [29]. Max Shtein, Jonathan Mapel, Jay B. Benziger and Stephen R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.* 81(2002) 268-270
- [30]. B. Gunduz, I.S. Yahia, F. Yakuphanoglu, *Microelectronic Engineering* 98 (2012) 41–57.
- [31]. G.D. Sharma, J.A. Mikroyannidis, *Invertis J. Renew. Energy* 1 (2011) 30.
- [32]. C.J. Brabec, G. Zerza, G. Cerullo, S.D. Silvestri, S. Luzzati, J.C. Hummelen, S. Sariciftci, *Chem. Phys. Lett.* 340 (2001) 232.
- [33]. Meng-Sheng Liao and Steve Scheiner, *J. Chem. Phys.* 114 (2001) 9780-9791.
- [34]. L. Lozzi, S. Santucci, S. La Rosa, B. Delley and S. Picozzi, *J. Chem. Phys.* 121 (2004) 1883-1889.
- [35]. Carlo Di Bello, *Principles of Organic Chemistry*, Decibel-Zanichelli (1993) p. 93.

- [36]. T. Schwieger, H. Peisert, M. S. Golden, M. Knupfer and J. Fink, Phys. Rev. B 66, (2002) 155207.
- [37]. M. Debe, R. Poirier and K. Kam, Thin Solid Films 197 (1991) 335.
- [38]. Max Shtein, Jonathan Mapel, Jay B. Benziger and Stephen R. Forrest, Appl. Phys. Lett. 81 (2002) 268-270.
- [39]. Raffaele Guido Della Valle, Aldo Brillante, Elisabetta Venuti, Luca Farina, Alberto Girlando and Matteo Masino, Organic Electronics 5 (2004) 1-6.
- [40]. V. Bulovic, S.R. Forrest, Chem. Phys. 210 (1996) 13-25.
- [41]. T. Ogawa, K. Kuwamoto, S. Isoda, T. Kobayashi, N.Karl, Acta Cryst. B55 (1999) 123-130
- [42]. B.E. Conway, Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications, Kluwer-Academic, Springer USA 1999.
- [43]. Elena Tomsik, Iryna Ivanko, Olena Kohut, Natalia Gospodinova, Effect Of Mass Loading On Pseudocapacitive Behavior Of Polyaniline, Organic Battery Days, 8-9 June (2017), Uppsala Sweden.
- [44]. Nedal Y. Abu-Thabit, J. Chem. Educ., 2016, 93 (9), pp 1606–1611.
- [45]. Kareem. M. Ziad, Wjood T.Saadon, Energy Procedia 19 (2012) 71 – 79
- [46]. Sasha Wagner, Yan Ding and Rudolf Jaffé A New Perspective on the Apparent Solubility of Dissolved Black Carbon Front. Earth Sci., 26 September 2017.
- [47]. Voll & Kleinschmit, 2002; Wang et al., 2003; ASTM International, 2005a Iarc Monographs Volume 93
- [48]. Christopher M.LongMarc A.NascarellaPeter A.Valberg,Physical and chemical distinctions 181 (2013) 271-286
- [49]. Watson, JG; Chow, JC; Chen, LWAAerosol and Air Quality Research ISSN: 1680-8584,EISSN: 2071-1409,2005
- [50]. P. Bernier, S.Lefrant and G. Bidan, Advances in Syntetic Metals: Twenty Years of Progress in Science and Technology, Elsevier (1999) p. 99.
- [51]. Merve KIRAN HERGÜN, Organik Yarı İletkenlerin Katkılanması ve Fotovoltaik Uygulamaları, Yüksek Lisans Tezi, 21 Ocak 2016.
- [52]. Fahrettin YAKUPHANOĞLU, Geçiş Metal Komplekslerinin Elektrik ve Elektronik Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, 2002.
- [53]. Hiroyuki Nishide, Takeo Suga, Organic Radical Battery, The Electrochemical Society Interface • Winter 2005.

- [54]. D. MacInnes, Jr., M. A. Drury, P. J. Nigrey, D. P. Nairns, A. G. MacDiarmid, and A. J. Heeger, *Chem. Commun.*, 317 (1981).
- [55]. Muhammad Saleem, Muhammad H. Sayyad , Khasan S. Karimov, Zubair Ahmad, *Journal of Ovonic Research* Vol. 4, No. 4, August 2008, p. 77 – 82
- [56]. Khasan S. Karimov, Muhammad H. Sayyad, Mukhtar Ali, Muhammad N. Khan, Syed A.Moiz, Khurram B. Khan, Humera Farah, Zioda M. Karieva, *J. Power Sources* 155, 475 (2006).
- [57]. J. Kanicki, *Handbook of Semiconducting Polymers*, Skotheim, N.Y., Vol. 1 (1985).
- [58]. *Organic Semiconductors for new electronic devices*, G. Horowitz, *Adv. Mater.* 2, 287 (1990)
- [59]. Y. Zou, A. Scholl, Th. Schmidt, B. Richter, R. Fink and E. Umbach. *BESSY Anual Report*, 200 (2000).
- [60]. S. Welter, K. Brunner, J. W. Hofstraat, L. De Cola, *Nature* 421 (2003) 54
- [61]. F. Gutman, L.E. Lyon, *Organic Semiconductors, Part A*, Krieger Robert E. Publishing Company, Malabar, Florida, USA, p. 125 (1981).
- [62]. T. Makyama, H. Mutsuoka, K. Uehara, A. Sugimoto, K. Mizuno, N. Inoue, *Trans. IEEE Jpn.* 118, 1435 (1998).
- [63]. *Dielectric Phenomena In Solids* Kwan Chi Kao, Elsevier Academic Press, 525 B Street, Suite 1900, 2004.
- [64]. A. J. Moulson, J. M. Herbert, *Electroceramics: Materials, Properties, Applications*. 2nd edition, John Wiley & Sons, London, 2003.
- [65]. J. Planes, E. Banka, R. Senis, A. Pron, *Synth. Met.* 8,84797 (1997)32
- [66]. H. Bottger, U.V. Bryskin, *Hopping Conduction in Solids* (Akademie, Berlin, 1985), pp. 169–213.
- [67]. Mehmet Cultu, *Batteries and Their Chemistry, Energy Storage Systems – Vol. II*
- [68]. Handan BAKALCI, *Investigation Of Anode Properties And Battery Performances Of Metal Mixed Graphites For Lithium Ion Batteries*, M.Sc. Thesis, January 2015.
- [69]. Mc Graw-Hill, *Handbook of Batteries, Revised. of: Handbook of batteries / David Linden, editor in chief. 2nd ,1995.*
- [70]. Linden, D. and Reddy, T. B. *Handbook of batteries*, McGraw-Hill. (2002).
- [71]. Dell, R. M. and Rand, D. A. J. *Understanding batteries*, Royal Society of Chemistry (Great Britain) (2001).

- [72]. Gullbrekken, Thermal characterisation of anode materials for Li-ion batteries, Institutt for materialteknologi of Norwegian University of Science and Technology (dissertation) (2012)..
- [73]. Daniel, C. Handbook of battery materials, 2., vollst. überarb. u. erw. Auflage ed., J. O. Besenhard, Ed., Weinheim: Wiley-VCH (2011).
- [74]. Harish Banda, Dijo Damien, Kalaivanan Nagarajan, Mahesh Hariharan and Manikoth M. Shaijumon, A polyimide based all-organic sodium ion battery, 7th April 2015.
- [75]. Rutooj D. Deshpande, Understanding And Improving Lithium Ion Batteries Through Mathematical Modeling And Experiments, Theses and Dissertations--Chemical and Materials Engineering (2011).
- [76]. Anderson, D. M., McFadden, G. B. & Wheeler, A. A. Physica D: Nonlinear Phenomena 151 (2001) 305-331
- [77]. Andersson, A. & Thomas, J. Journal of Power Sources 97 (2001) 498.
- [78]. Arico, A. S., Bruce, P., Scrosati, B., Tarascon, J. M. & Van Schalkwijk, W., Nature Materials 4, 366-377, doi:10.1038/nmat1368 (2005).
- [79]. Armand, M. & Tarascon, J. M. Building Better Batteries. Nature 451, 652-657, doi:10.1038/451652a (2008).
- [80]. Armstrong, G., Armstrong, A. R., Bruce, P. G., Reale, P. & Scrosati, B. Adv. Mater. 18, 2597-2600, doi:10.1002/adma.200601232 (2006).
- [81]. Aurbach, D. ,Journal of Power Sources 89, 206-218 (2000).
- [82]. Aydinol, M. K., Kohan, A. F., Ceder, G., Cho, K. & Joannopoulos, J. ,Physical Review B 56, 1354-1365, doi:10.1103/PhysRevB.56.1354 (1997).
- [83]. Baker, D. R. & Verbrugge, M. W. , Journal of The Electrochemical Society 146, 2413-2424 (1999).
- [84]. Bao, S. J., Bao, Q. L., Li, C. M. & Dong, Z. L. , Electrochem. Commun. 9, 1233-1238, doi:10.1016/j.elecom.2007.01.028 (2007).
- [85]. Beaulieu, L. Y., Hatchard, T. D., Bonakdarpour, A., Fleischauer, M. D. & Dahn, J. R. Journal of the Electrochemical Society 150, A1457-A1464 (2003).
- [86]. I. Bloom, B. Cole, J. Sohn, S. Jones, E. Polzin et al., Journal of Power Sources, 101 (2001) 238-247
- [87]. Boukamp, B. A., Lesh, G. C. & Huggins, R. A. , Journal of The Electrochemical Society 128, (1981) 725-729

- [88]. Broussely M., Biensan P.H., Bonhomme F., Balnchard P.H., Herreyre S., Nechev K., Staniewicz R.J J. Power Sources. 2005;146:90–96. doi: 10.1016/j.jpowsour.2005.03.172.
- [89].Cai, Q., Paulose, M., Varghese, O. K. & Grimes, C. A. J. Mater. Res. 20, (2005) 230-236.
- [90]. Carslaw, H. S. & Jaeger, J. C. Conduction of heat in solids. second edn, (Clarendon Press, 1959).
- [91]. G. Ceder, Y.-M. Chiang, D. R. Sadoway, M. K. Aydinol, Y.-I. Jang & B. Huang, Nature 392, 694-696, (1998).
- [92]. Chan CK, Peng H, Liu G, McIlwrath K, Zhang XF, Huggins RA, Cui Y. Nat Nano 3, (2008) 31-35.
- [93].Chan CK, Peng H, Liu G, McIlwrath K, Zhang XF, Huggins RA, Cui Y.,Nat. Nanotechnol. 3, 31-35, doi:10.1038/nnano.2007.411 (2008).
- [94].Chan, C. K., Ruffo, R., Hong, S. S., Huggins, R. A. & Cui, Y. Journal of Power Sources 189, 34-39 (2009).
- [95].Chan, C. K., Zhang, X. F. & Cui, Y., Nano Letters 8, 307-309, doi:10.1021/nl0727157 (2007).
- [96].Chen, G., Song, X. & Richardson, T. , Electrochemical and Solid-State Letters 9, A295 (2006).
- [97].Chen, L. B., Lu, N., Xu, C. M., Yu, H. C. & Wang, T. H. , Electrochimica Acta 54, 4198-(2009) 4201
- [98]. Cheng, Y. & Verbrugge, M. , Journal Of Applied Physics 104, 83521 (2008).
- [99].Cheng, Y. T. & Verbrugge, M. W. Journal of Power Sources 190, 453-460, doi:10.1016/j.jpowsour.2009.01.021 (2009).
- [100]. Cheng, Y. T. & Verbrugge, M. W. , Journal of the Electrochemical Society 157, A508-A516, doi:10.1149/1.3298892 (2010).
- [101]. Cheng, Y.-T. & Verbrugge, M. W. , Journal of Applied Physics 104, 083521-083526 (2008).
- [102]. Cheng, Y.-T. & Verbrugge, M. W. , Electrochemical Society Transactions 16 (2008)
- [103]. Cheng, Y.-T. & Verbrugge, M. W. , Journal of Power Sources 190, 453-460 (2009).
- [104]. Cheng, Y.-T. & Verbrugge, M. W. J. Electrochem. Soc. 157, A508-A516 (2010).
- [105]. Cheng, Y.-T. & Verbrugge, M. W. , Electrochemical and Solid-State Letters 13, A128- A131 (2010).

- [106]. Morita Yasushi, Organic Batteries, Better Batteries, The Japan Journal February (2012).
- [107]. HAO HUANG Quinone-Pyrrole Dyad Based Polymers for Organic Batteries Digital Comprehensive Summaries of Uppsala Dissertations from the Faculty of Science and Technology 1483.
- [108]. Enis YAZICI, Organik Pil Elektrodu Tasarımı İçin Elektronik Yapı Teorisi, Yüksek Lisans Tezi, Fizik Anabilimdalı, Gebze, (2011).
- [109]. Priyanka D1, K.S.Venkatesh, Priyanka D Int. Journal of Engineering Research and Applications www.ijera.com ISSN: 2248-9622, Vol. 5, Issue 12, (Part - 3) December 2015, pp.53-61
- [110]. V. Bulovic, S.R. Forrest, Chem. Phys. 210 (1996) 13-25.
- [111]. T. Ogawa, K. Kuwamoto, S. Isoda, T. Kobayashi, N.Karl, Acta Cryst. B55 (1999) 123-130.
- [112]. J. Stejskal, M. Trchova, I.A. Ananleva, J. Janca, J. Prokes, S. Fedorova, I. Sapurina, Synth. Met. 146 (2004) 29.
- [113]. D.R. Beckett, Eur. Polym. J. 21 (1985) 8.
- [114]. Imene Bekri-Abbes and Ezzeddine Srasra, Journal of Nanomaterials, 516902 (2015) 1-8
- [115]. RekhaNarayan,JoonwonLim, TaewooJeon, Dong JunLi, Sang OukKim, 119, Pages 555-(2017) 568
- [116]. M.M. El-Nahass, F.S.Bahabri, A.A. AL Ghamdi and S.R.Al-Harbi , Egypt. J. Sol., Vol. (25), No. (2), (2002).
- [117]. Meyoung Ju Joung, Jin Hee Ahn,† Seung Youl Kang, Kyu Ha Baek, Seong Deok Ahn, Lee Mi Do, Chul Am Kim, Gi Heon Kim, In Kyu You, Sung Min Yoon, and Kyung Soo Suh, Bull. Korean Chem. Soc. 2003, Vol. 24, No. 12
- [118]. Run Wu, Jun Wu, Changsheng Xie , Jie Zhang , Aihua Wang, Mat. Sci. and Eng. A328 (2002) 196–200.
- [119]. Yakuphanoglu F., Mehrotra R., Gupta A., Munoz M. (2009). ,Journal of Applied Polymer Science, Vol.114, pp.794-799.
- [120]. SomikBanerje, A.Kumar, 269 (2011) 2798-2806.
- [121]. A.A.M.Farag, M.Fadel, 45 (2013) 356-363.
- [122]. I.S.Yahia, V.Ganesh, M.Shkir, S.AlFaify, H.Y.Zahran, H.Algarni, M.M.Abutalib, Attieh A.Al-Ghamdi, A.M.El-Naggar, A.M.AlBassam, 496 (2016) 2016.

- [123]. A. G. Gayathri, B.G. Sangeetha, C.M. Josepha, *Materials Today: Proceedings* 4 (2017) 589 .
- [124]. Shuwei ZhouJ ingwenWang, Gaoqiang Wang, Zhi Jiang, Hua Ren, *European Polymer Journal*, 90 (2017) 312-322.
- [125]. Murat Soylu, FahrettinYakuphanoglu, I.S.Yahia, *Microelectronics Reliability*, 52, (2012) 1355-1361.
- [126]. T.A.Afify, O.A.Ghazy, H.H.Saleh, Z.I.Ali, *Journal of Molecular Structure*, 1153 (2018) 128-134.
- [127]. Mujdat Caglar, Saliha Ilcan, Yasemin Caglar, Yücel Şahin, FahrettinYakuphanoglu, DenizHür, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 71, (2008) 621-627.
- [128]. MuhammadAjmal, M.U.Islam, *Physica B: Condensed Matter*, 521 (2017) 355-360.
- [129]. SomikBanerjee, A.Kuma, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 269 (2011) 2798-2806.
- [130]. İsmet Kaya, Sermet Koyuncu, Süleyman Çulhaoğlu, *Polymer* 49 (2008) 703-714.
- [131]. Haluk Dinçalp, Şevki Kızılok, Sıddık İçli, , *Dyes and Pigments*86, Issue , (2010) 32-41.
- [132]. A.A.M.Farag, M.Fadel, *Optics & Laser Technology*, 45 (2013) 356-363.
- [133]. I.S.Yahiaa, Y.S.Rammah, S.AlFaify, *Superlattices and Microstructures* 64 (2013) 58-69
- [134]. Yakuphanoglu, F. et al. 06/01786 *Solar Energy*, 79 (2005) 96–100
- [135]. H.M.Ragab, F.Ahmad, Sh.N.Radwan, *Physica B: Condensed Matter* 502(2016) 97-102.
- [136]. Berna BurcuTopuz, Güngör Gündüz, Bora Mavis, Üner Çolak, ,*Dyes and Pigments* 96, (2013) 31-37.
- [137]. Beyza Cabir, Mehmet Yurderi, Nurdan Caner, Mehmet Salih Agirtas Mehmet Zahmakiran, Murat Kaya, *Materials Science and Engineering: B* 224 (2017) 9-17.
- [138]. Moumita Mukherjee, Uttam Kumar Ghorai, Madhupriya Samanta, Angshuman Santra, Gour P.Das, Kalyan K.Chattopadhyay, *Applied Surface Science* 418(2017) 156-162.
- [139]. H.M.Ragab, F.Ahmad, Sh.N.Radwan, *Physica B: Condensed Matter*, 502 (2016) 97-102.

- [140]. Chih-Chiang Shen, Wei-Yang Chou, Hsiang-LinLiu, Solid State Communications 188, (2014) 1-4.
- [141]. María L.Motaa, Bibiana Rodriguez, Amanda Carrillo, Roberto C.Ambrosio, Priscy A.Luque, Marcela Mireles, Israel Vivaldo, Manuel A.Quevedo, Journal of Molecular Structure 1154 (2018) 511-515.

