

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

**BOYA DUYARLI GÜNEŞ PİLLERİ İÇİN DİTİZON
METAL KOMPLEKS BOYALAR GELİŞTİRİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Burak ÜNLÜ

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA
Enstitü Bilim Dalı : FİZİKOKİMYA
Tez Danışmanı : Prof.Dr. Mahmut ÖZACAR

Haziran 2017

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

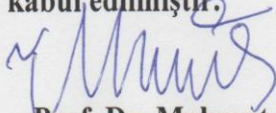
**BOYA DUYARLI GÜNEŞ PİLLERİ İÇİN DİTİZON
METAL KOMPLEKS BOYALAR GELİŞTİRİLMESİ**

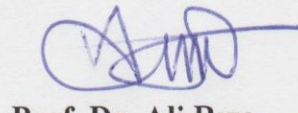
YÜKSEK LİSANS TEZİ

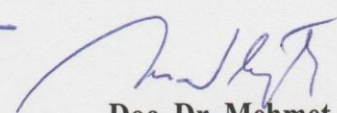
BURAK ÜNLÜ

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA
Enstitü Bilim Dalı : FİZİKOKİMYA

Bu tez 30.06.2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği/oyçokluğu ile kabul edilmiştir.


Prof. Dr. Mahmut
ÖZACAR
Jüri Başkanı


Prof. Dr. Ali Rıza
ÖZKAYA
Üye


Doç. Dr. Mehmet
NEBİOĞLU
Üye

BEYAN

Tez içindeki tüm verilerin akademik kurallar çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, görsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uygun şekilde sunulduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezde yer alan verilerin bu üniversite veya başka bir üniversitede herhangi bir tez çalışmasında kullanılmadığını beyan ederim.

Burak ÜNLÜ

05.07.2017

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam süresince bilgisi, tecrübesi ve önerileri ile her zaman yanımda bulunan, bakış açımın yetersiz kaldığı yerlerde bana farklı pencerelerden bakmamı sağlayan, sürekli çalışmaya teşvik eden ve desteğini esirgemeyen danışmanım Sayın Hocam Prof. Dr. Mahmut ÖZACAR'a teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım. Ayrıca laboratuvarında nasıl çalışacağıma dair beni yetiştiren, sentez gerçekleştirmenin inceliklerini öğrenmemi sağlayan, önüme çıkan engellerle nasıl baş edebileceğimi bana öğreten Sayın Hocam Prof. Dr. Tahir DAŞKAPAN'a minnetlerimi sunarım.

Bugünlere gelmemi sağlayan, sevgisiyle ve şefkatiyle beni büyüten ve her zaman arkamda duran annem Zehra ERDEMİR'e, her zaman yanımda olduklarını hissettiğim kardeşlerim Ali Buğra ÜNLÜ ve Gizem Nur ÜNLÜ'ye teşekkürlerimi ve sevgilerimi sunarım. Ayrıca yıllardır kahrımı çeken, varlığını her zaman yanımda hissettiğim, bana destek olan eşim Müge ÜNLÜ'ye sevgilerimi sunarım.

Uçuk kaçık fikirler üzerine birlikte kafa yorduğumuz, dostum Ali Emre TUT'a, iş arkadaşlarımdan daha öteye geçerek yanımda olan ve desteklerini esirgemeyen arkadaşlarım Serbülen TÜRÜK'e, Bekir ÇAKIROĞLU'na, Olcay SEVERGÜN'e, kan bağı olmasa da ablalığını eksik etmeyen Keziban ATACAN'a ve çalışmamda bana yardımcı olan ve çalışmama öncülük eden Soner ÇAKAR'a teşekkürü bir borç bilirim. Ayrıca tanımadığım bir şehri tanımamı sağlayan, hayatın görmediğim yönlerini bana gösteren Elif İPSARA'ya teşekkürlerimi ve sevgilerimi sunarım.

Ayrıca bu çalışmanın maddi açıdan desteklenmesine olanak sağlayan Sakarya Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Komisyon Başkanlığı'na (Proje No: FBDTEZ 2017-50-01-031) teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR	i
İÇİNDEKİLER.....	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	v
ŞEKİLLER LİSTESİ	vi
TABLOLAR LİSTESİ	viii
ÖZET	ix
SUMMARY	x
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ	1
BÖLÜM 2.	
BOYA DUYARLI GÜNEŞ PİLLERİ	4
2.1. Güneş Pilleri	4
2.2. Güneş Pili Türleri	5
2.2.1. Birinci nesil güneş pilleri	6
2.2.2. İkinci nesil güneş pilleri	6
2.2.3. Üçüncü nesil güneş pilleri	7
2.3. Boya Duyarlı Güneş Pilleri	9
2.3.1. Fotoanot	13
2.3.1.1. TiO_2	15
2.3.1.2. ZnO	18
2.3.2. Boyalar	19
2.3.2.1. Metal kompleks boyalar	20
2.3.2.2. Metal içermeyen organik boyalar	23
2.3.2.3. Doğal boyalar	23

2.3.3. Elektrolit	24
2.3.4. Karşıt elektrot	25

BÖLÜM 3.

DENEYSEL ÇALIŞMA	26
3.1. Kullanılan Kimyasal Malzemer	26
3.2. Yarıiletkenlerin Mikrodalga Destekli Hidrotermal Yöntemle Sentezi.....	26
3.2.1. TiO ₂ sentezi	26
3.2.2. Fe, Ni, Co ve Zn katkılı TiO ₂ nanopartiküllerinin sentezlenmesi	27
3.2.3. Ditizon ve metal komplekslerinin hazırlanması	27
3.3. Güneş Pillerinin Oluşturulması	28
3.3.1. Elektrolitin hazırlanması	28
3.3.2. Katodun hazırlanması	28
3.3.3. Fotoanodun hazırlanması ve boyalarla duyarlanması	28
3.3.4. Güneş pilinin hazırlanması	29

BÖLÜM 4.

ARAŞTIRMA BULGULARI	31
4.1. TiO ₂ ve Metal Katkılı TiO ₂ Nanopartiküllerinin Karakterizasyonu...	31
4.1.1. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	31
4.1.2. X-ışınları toz diffraksiyonu (XRD)	34
4.1.3. Difüz reflektans spektroskopisi	35
4.2. Ditizon ve Metal Komplekslerinin Karakterizasyonu	38
4.2.1. UV-Vis spektrometre	38
4.2.2. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR)	40
4.3. Güneş Pillerinin Karakterizasyonu	43
4.3.1. Pillerin J-V eğrileri ve verimleri	43
4.3.2. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi	47

BÖLÜM 5.

TARTIŞMA VE SONUÇ 52

KAYNAKLAR 55

ÖZGEÇMİŞ 61



SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

Å	: angström
ark.	: arkadaşları
AM 1,5	: air mass 1.5 filtre
CIGS	: bakır indiyum galyum diselenit
DSSC	: boya duyarlı güneş pili
DRS	: difüz reflektans spektroskopisi
Dthz	: ditizon
EDS	: enerji dispersif x-ışınları spektroskopisi
eV	: elektron volt
FTO cam	: flor katkılı kalay oksit kaplı cam
FTIR	: fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
FF	: dolgu faktörü
GA	: gallik asit
HOMO	: en yüksek enerjili dolu moleküler orbital
J _{sc}	: kısa devre akım yoğunluğu
LUMO	: en düşük enerjili boş moleküler orbital
nm	: nanometre
UV-Vis	: morötesi-görünür bölge absorpsiyon spektroskopisi
XRD	: x-ışınları difraktometresi
V _{oc}	: açık devre voltajı

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Polimer tabanlı organik güneş pili	9
Şekil 2.2. Boya duyarlı güneş pillerinin çalışma mekanizması	11
Şekil 2.3. DSSC’lerde kullanılan bazı yarıiletkenlerin bant aralıkları	16
Şekil 2.4. Rutil ve anataz fazların birim hücre yapıları	16
Şekil 2.5. Ditizonun molekül yapısı ve toz hali	20
Şekil 2.6. En yaygın kullanılan Ru komplekslerinin molekül yapıları	21
Şekil 3.1. FTO cam üzerine kaplanmış ve N719 boyası ile duyarlılaştırılmış TiO ₂ fotoanot	29
Şekil 3.2. Ölçüme hazır hale getirilmiş boya duyarlı güneş pili.....	30
Şekil 4.1. Sentezlenen malzemelerin SEM görüntüleri (A) TiO ₂ , (B) Fe katkılı TiO ₂ , (C) Ni katkılı TiO ₂ , (D) Co katkılı TiO ₂ , (E) Zn Katkılı TiO ₂ ...	32
Şekil 4.2. Hazırlanan numunelerin enerji dağılımı spektrumları (EDS)	33
Şekil 4.3. Elde edilen TiO ₂ ve katkılı TiO ₂ yapılarının XRD desenleri	34
Şekil 4.4. Sentezlenen yarıiletkenlerin difüz reflektans spektrumları	36
Şekil 4.5. Hazırlanan tozların görselleri soldan sağa sırasıyla TiO ₂ , Fe katkılı TiO ₂ , Ni katkılı TiO ₂ , Co katkılı TiO ₂ , Zn katkılı TiO ₂	37
Şekil 4.6. Sentezlenen TiO ₂ numunelerinin Kubelka Munk fonksiyonları ve bant aralıkları	37
Şekil 4.7. Gallik asit ve ditizonun UV-Vis spektrumları	38
Şekil 4.8. Fe, Ni, Co ve Zn metallerinin ditizon-gallik asit komplekslerinin UV- Vis spektrumları	39
Şekil 4.9. Boyaların ve hazırlanan komplekslerin FTIR spektrumları	41
Şekil 4.10. Hazırlanan komplekslerin oluşma mekanizması	42
Şekil 4.11. Katkılanmamış TiO ₂ ve N719, ditizon, Co-Dthz-GA, Zn-Dthz-GA kompleksleriyle oluşturulan güneş pillerinin J-V eğrileri	44
Şekil 4.12. Katkılanmış TiO ₂ numuneleri ve N719 kullanılarak oluşturulan güneş pillerinin J-V eğrileri	45

Şekil 4.13. Katkılanmış TiO_2 ve ditizon kullanılarak oluşturulan güneş pillerinin J-V eğrileri	46
Şekil 4.14. Katkılanmamış TiO_2 ve boyalar ile hazırlanmış güneş pillerinin A) Nyquist ve B) Bode diyagramları.....	48
Şekil 4.15. Katkılanmış TiO_2 örneklerinin ditizon ile duyarlaştırılarak elde edilmiş güneş pillerinin A) Nyquist ve B) Bode diyagramları.....	50
Şekil 4.16. Katkılanmış TiO_2 örneklerinin N719 ile duyarlaştırılarak elde edilmiş güneş pillerinin A) Nyquist ve B) Bode diyagramları.....	51



TABLolar LİSTESİ

Tablo 4.1. Sentezlenen TiO_2 ve katkılı TiO_2 nanopartiküllerinin atomik yüzdeleri.....	33
Tablo 4.2. Katkılanmamış TiO_2 ile oluşturulan güneş pillerinin elektrokimyasal verileri	44
Tablo 4.3. Katkılanmış TiO_2 ve N719 ile oluşturulan güneş pillerinin elektrokimyasal verileri	45
Tablo 4.4. Katkılanmış TiO_2 ve ditizonla oluşturulmuş güneş pillerinin elektrokimyasal verileri	47
Tablo 4.5. Katkılanmamış TiO_2 ve boyaların EIS eğrileri ile hesaplanan değerleri.....	49
Tablo 4.6. Katkılanmış TiO_2 ve ditizon kullanılarak hazırlanan güneş pillerinin empedans verileri	50
Tablo 4.7. Katkılanmış TiO_2 ve N719 kullanılarak hazırlanan güneş pillerinin empedans verileri	51

ÖZET

Anahtar kelimeler: Katkılanmış TiO_2 , Ditizon, Ditizon-metal kompleks, boya duyarlı güneş pili

Yenilenebilir enerji kaynakları arasında güneş enerjisi temiz, ücretsiz ve sınırsız bir kaynaktır. Özellikle ülkemizin coğrafik konumu ve gün ışığı alma süresi (~2623 saat) göz önüne alındığında, güneş enerjisi özel bir öneme sahiptir. Bu sebeple, güneşten gelen ışığı kullanarak elektrik enerjisi üreten güneş pilleri üzerinde çalışmak ve geliştirmek değer kazanmaktadır.

1. nesil güneş pilleri olarak adlandırılan silisyum güneş pilleri yüksek verime sahiptir fakat üretim maliyetleri yüksektir. Amorf silisyum, kadmiyum tellür (CdTe) vb. gibi güneş pillerini içeren 2. nesil güneş pilleri ince film teknolojisini kullanmaktadır fakat üretimlerinde maliyeti yüksek ekipmanlar gerektirmektedir ve kullanım alanları sınırlıdır. Son olarak organik, perovskit ve boya duyarlı güneş pilleri 3. nesil güneş pilleri olarak sınıflandırılmaktadır.

Bu tezde TiO_2 ve farklı metal (Fe, Ni, Co ve Zn) katkılı TiO_2 nanopartikülleri mikrodalga destekli hidrotermal yöntemle sentezlenmiştir. Ayrıca ditizon ve ditizonun Co ve Zn ile oluşturduğu kompleksler boya olarak kullanılmıştır. Sentezlenen TiO_2 ve metal katkılı TiO_2 nanopartikülleri XRD, SEM, EDS, DRS ile karakterize edilmiştir. Ditizon ve ditizon-metal-gallik asit kompleksleri UV-VIS spektrofotometre ve FTIR ile karakterize edilmişlerdir. Hazırlanan güneş pillerinin performansı elektrokimyasal çalışma istasyonu kullanarak belirlenmiştir.

DEVELOPMENT OF DITHIZONE METAL COMPLEX DYES FOR DYE SENSITIZED SOLAR CELLS

SUMMARY

Keywords: Doped TiO₂ nanoparticle, Dithizone and Dithizone-Metal Complex, dye sensitized solar cell

Among the renewable energy resources, solar energy is a clean, free and unlimited source. Especially when considering geographic location of our country and annual sunshine duration (~2623 hour), solar energy has a special importance. Therefore, it's worth working and developing on solar cells that using light coming from the sun to produce electric energy.

Silicon-based solar cells classified as 1st generation solar cells has high efficiency but their production cost is high too. 2nd generation solar cells which contain amorphous silicon, cadmium telluride (CdTe) etc. use thin film technology yet their production needs costly equipments and they have limited area of use. Finally, organic, perovskite and dye sensitized solar cells etc. is classified as 3rd generation solar cells.

In this thesis, TiO₂ and different metal (Fe, Ni, Co and Zn) doped TiO₂ nanoparticles was synthesised with microwave assisted hydrothermal process. Also, dithizone and dithizone-metal complexes which is formed with Co, Zn was used as sensitizer for solar cells. Synthesised TiO₂ and doped TiO₂ nanoparticles was characterized with XRD, SEM, UV-VIS spectrophotometer, Particle Sizer. Dithizone and dithizone-metal-gallic acid complexes was characterized with UV-Vis spectrophotometer and FTIR. Prepared solar cells performance was analyzed with electrochemical workstation.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Kömür ve doğalgaz gibi fosil yakıtlar bütün dünyada kullanılan ana enerji kaynaklarını oluşturmaktadır. Fakat bu yakıtların yenilenebilir olmamalarından dolayı gelecekte kaynakları tükenecektir. Bununla birlikte fosil yakıtların çevre kirliliğine ve iklim değişikliklerine neden olduğu bilinen bir gerçektir. Bu açıdan, güneş, rüzgar, su, biyokütle ve jeotermal gibi yenilenebilir enerji kaynakları oldukça ön plana çıkmaktadırlar. Ancak bu enerji kaynaklarının da birbirleri üzerinde üstünlük ve eksik kaldıkları noktalar bulunmaktadır [1]. Güneş enerjisi ücretsiz, temiz ve sınırsız bir enerji kaynağıdır ve herhangi bir kalıntı bırakmaz. Dünyanın her bölgesinin eşit olmasa da güneş ışığı aldığı göz önünde bulundurulduğunda rüzgar veya hidroenerjiye göre üstünlük sağlamaktadır. Nükleer enerjiye kıyasla güneş enerjisi insanlardaki çevre kirliliği endişesini de gidermektedir. Kapasite olarak bakıldığında, dünya yüzeyine yaklaşık 100.000 TW'lık güneş gücü gelmektedir. Teorik olarak Sahra çölünün %10'undan daha az bir bölgede güneş enerjisinden yararlanılsa dünyanın bütün enerji ihtiyacı karşılanacaktır. Güneş enerjisinin en büyük dezavantajı karanlıktır. Güneş pilleri gece enerji üretemez ve enerji üretimi sık sık bulutlu havalarda sekteye uğramaktadır [2]. Bu dezavantajına rağmen, avantajları güneş enerjisini en umut ve gelecek vaat eden yenilenebilir enerji kaynağı yapmaktadır [3]. Güneş enerjisi iki şekilde kullanılabilir; güneşten gelen ısıyı kullanan sistemler ve güneş ışığını kullanan sistemler.

Fotovoltaik olay güneş enerjisinin doğrudan elektrik enerjisine çevrilmesi olayıdır. Fotovoltaik olay, ilk olarak Fransız fizikçi Alexandre-Edmond Becquerel tarafından 1839 yılında keşfedilmiştir. 1883 yılında Charles Fritts, çok saf bir selenyum yarıiletken tabakayı ince bir altın tabakasıyla kaplayarak fotovoltaik bir hücre oluşturmuş ve %1 verim elde etmiştir. Chapin, Fuller ve Pearson 1954 yılında ilk defa tek katmanlı silikon tabanlı fotovoltaik hücreyi oluşturmuşlardır [4].

Güneş, morötesi ve görünür bölgeden kızılötesi bölgeye kadar geniş bir dalgaboyu aralığında ışık yaymaktadır. 5.760 K sıcaklıkta bir kara cismin spektrumunu andırarak şekilde görünmektedir. Fakat bu durum güneşin konumuna ve atmosferde gerçekleşen absorpsiyona göre değişmektedir. Ozon tabakası morötesi ışınları filtrelerken su 900, 1100, 1400 ve 1900 nm'deki ve CO₂ 1800 ve 2600 nm'deki kızılötesi ışımaları filtrelemektedir [5]. Bu sebeple güneş pillerinin, bu spektrumda gelen ışınları absorplayabilmesi beklenmemektedir.

Güneş pilleri tarihsel olarak bakıldığında 3 nesile ayrılmaktadır: kristal halde bulunan yarıiletkenlerin p-n eklemi oluşturarak üretilen 1. nesil güneş pilleri, ince film teknolojisine dayanan 2. nesil güneş pilleri ve yenilikçi materyallere ve sistemlere dayanan 3. nesil güneş pilleri [6]. Ticari olarak ele alırsak, güneş pilleri marketinin büyük bir kısmını silikon tabanlı 1. nesil güneş pilleri oluşturmaktadır. Verimleri %31 ile %41 arasında termodinamik olarak sınırlanan bu pillerin verimleri güneş ışığının miktarından etkilenmektedir. Pazarın daha küçük bir payını kapsayan fakat hızla artan 2. nesil güneş pilleri, amorf silikon (a-Si), kadmiyum tellür (CdTe) ve bakır indiyum (galyum) diselenür (CIS, CIGS) olarak ayrılmaktadırlar. Ticari Si pillerle aynı performans sınırlamalarına sahip bu piller her hücre için daha düşük maliyet fırsatı sunmaktadır. Geleneksel Si pillere göre daha ucuz olmalarına rağmen düşük film kalitesinden dolayı rekombinasyon kayıpları daha fazladır. Üçüncü nesil güneş pilleri hem birinci hem de ikinci nesil pillerin avantajlarını birleştirmek amacıyla ortaya çıkmıştır [7]. Organik güneş pilleri, boya duyarlı güneş pilleri ve kuantum nokta güneş pilleri üçüncü nesil güneş pilleri için en önemli örneklerdir. Bu piller güneş ışığını daha etkili kullanmaya yönelik tasarlanmaktadır. Üçüncü nesil güneş pillerinin en ilgi çekici özelliklerinden birisi geleneksel silikon dışında birçok yeni malzemeyle oluşturulabilmeleridir [8].

Boya duyarlı güneş pili (DSSC), geleneksel p-n yapılı pillerden farklı olan fotoelektrokimyasal bir hücredir. DSSC'lerde, ince bir boya molekülleri tabakası gözenekli oksit yarıiletken filmin yüzeyine kaplanarak ışığa duyarlaştırmacı bir yapı elde edilmektedir. Boya molekülleri gelen fotonları absorblayarak elektron-boşluk

çiftlerini oluştururlar. Bu elektronlar yarıiletkenin iletkenlik bandına aktarılır ve bir redoks çifti uyarılmış boya molekülünü normal haline döndürür [9].

Bu tez çalışmasında amaç, farklı metallerin (Ni, Co ve Zn) ditizon ve gallik asit komplekslerini hazırlayarak boya duyarlı güneş pillerinin performansları üzerinde etkisini incelemektir. Ayrıca –OH veya –COOH içermeyen ditizonun TiO₂ yüzeyine bağlanabilmesi için farklı metal katkıları (Fe, Ni, Co ve Zn) TiO₂ sentezlenerek hem katkılama işleminin hücre performansına etkisi hem de ditizonun TiO₂ yüzeyine bağlanabilip bağlanamayacağı incelenmiştir. TiO₂ sentez yöntemi olarak mikrodalga destekli hidrotermal yöntem seçilmiştir. Bu yöntemin seçilmesinin nedeni, yapılan ön çalışmalarda yaygın olarak kullanılan sol-gel yöntemiyle elde edilen TiO₂ partiküllerinin boyutlarının büyük olmasıdır. Mikrodalga destekli hidrotermal yöntemle hem sentez süresi kısaltılmakta, hem daha düşük sıcaklıklarda (100-150 °C) çalışılabilmekte hem de nano boyutlara sahip partiküller elde edilebilmektedir.

BÖLÜM 2. BOYA DUYARLI GÜNEŞ PİLLERİ

2.1. Güneş Pilleri

Artan küresel çevresel problemler ve enerji kaynaklarındaki azalma göz önünde bulundurulduğunda yeni enerji kaynakları için arayışlar büyük bir önem kazanmaktadır. Fosil yakıtlara göre bol ve güvenli kaynaklar arasında güneş enerjisi oldukça idealdir. Çünkü temiz, tükenmez ve dünyanın her yerinden ulaşılabilir. Güneş enerjisini kullanmayı amaçlayan farklı yöntemler arasında güneş ışığı enerjisini elektriğe dönüştürmek için yarıiletkenlerin fotovoltaiik etkisini kullanan güneş pilleri en öne çıkan yöntemdir. Bir p-n eklemine sahip yarıiletken ışıık geldiğinde pozitif yüke sahip bir boşluk (elektron boşluğu) ve negatif bir yüke sahip elektron oluşur. Bu elektron ve boşluk p-n kesişmesi boyunca ayrılır ve sonucunda pozitif ve negatif yükler elektrotlarda toplanır. Bu iki elektrot bağlandığında, elektriksel akım meydana gelir ve iş tamamlanır. Enerji kaynağı olarak güneş ışığı kullanıldığında hareketli parçaları olmayan, gaz açığa çıkarmayan ve fosil yakıt gerektirmeyen bir sistemle enerji üretimi gerçekleştirilir [10]. Kullanılan materyaller farketmeksizin güneş pillerinin çalışması açık devre potansiyeli V_{OC} , kısa devre akım yoğunluğu J_{SC} , dolgu faktörü FF ve verimlilik (η) ile karakterize edilir [11]. V_{max} ve J_{max} 'ın maksimum güç çıkışı için voltaj ve akım yoğunluğunu, I_s 'nin gelen ışığın yoğunluğunu (mW/cm^2) ifade etmek üzere FF ve pilin verimi sırasıyla Denklem (2.1) ve Denklem (2.2) ile verilmektedir [12]:

$$FF = \frac{V_{max} \times J_{max}}{V_{oc} \times J_{sc}} \quad (2.1)$$

$$\eta = \frac{V_{oc} \times J_{sc} \times FF}{I_s} \quad (2.2)$$

Güneş enerjisinin birçok avantajının yanında güneş pillerinin özellikleri aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- Elektrik enerjisini doğrudan sağlarlar.
- 1 W veya 1MW da olsa dönüşüm etkinliği güç oluşumu ölçeğinden bağımsızdır.
- Bulutlu günler gibi zamanlarda bile güç oluşturulabilir.
- Hareketli parçaları olmadığı için hizmet ömürleri basit olarak yarı sonsuzdur.
- Verimi yüksek olan ve ticari güneş hücrelerinin büyük bir kısmını oluşturan silisyum güneş pillerinde kullanılan silisyum dünya yüzeyindeki en çok bulunan elementlerden biridir ve bu sebeple kaynak kısıtlamasından bağımsızdır [10].

Güneş pillerinin tarihi, Pearson ve diğerlerinin çalışmalarıyla 1954 yılında başlamıştır [13]. 1958 yılında güneş pilleri uydularla birlikte uzaya gönderilmiştir. O zamandan beri radyo istasyonlarında, deniz fenerlerinde ve diğer farklı alanlarda güneş pilleri kullanılmaya başlanmıştır, fakat yüksek fiyatlarından dolayı güneş pilleri çok yaygın hale gelmemiştir. 1973 yılındaki “petrol krizi”nden sonra güneş pilleri insanların dikkatini oldukça çok çekmiştir.

2.2. Güneş Pili Türleri

1954 yılında ilk güneş pilinin oluşturulmasından sonra güneş pillerinin etkinliklerini arttırmak ve dezavantajlarının üzerinden gelmek için farklı yöntemler ve sistemler kullanılmaya başlanmıştır. Bu sebepten dolayı farklı jenerasyon güneş pilleri ortaya çıkmıştır. İlk jenerasyondan sonraki nesiller önceki nesilin avantajlarını bünyelerinde barındırıp dezavantajlarını ortadan kaldırmaya yönelik geliştirmelere sahiptir.

2.2.1. Birinci nesil güneş pilleri

Birinci nesil güneş pilleri tek Si kristalleri ile başlayan ve hacimli çok kristalli Si levhaların kullanımıyla devam eden silisyum levhalara dayanmaktadır. Bu piller ticari olarak kullanılmakta ve güneş ışığı dönüşüm etkinlikleri %12 ila %16 arasındadır. Bu etkinlikler üretim yöntemleri ve levha kalitelerine göre değişmektedir. Bu güneş pillerinde enerji depolama kurşun-asit piller kullanılarak yapılmaktadır. Yüksek üretim maliyetleri ve karmaşık teknolojik gelişmeler sonucunda tek kristal levhalar yerine çok kristalli Si levhalar kullanılması yaygınlaşmıştır [14]. Bunların yanında bu pillerin çok ciddi dezavantajları bulunmaktadır: yüksek üretim maliyetleri, üretim sırasında zehirli malzemeler kullanımı ve çok yüksek miktarda zehirli atıkların oluşumu vb. [11].

Teknoloji ilerledikçe daha ince levhalar ve şerit silisyum teknolojisiyle birlikte 1. nesil güneş pilleri üzerinde hala çalışmalar devam etmektedir. Schlemm ve ark. manyetik alanla güçlendirilmiş mikrodalga plazma kaynağını ve bu kaynağın kullanılarak yansıma önleyici ve pasifleştirici tabaka olarak fotovoltaiik piller üzerine kaplanması üzerinde çalışmışlardır [15]. McCann ve ark. düşük basınç altında kimyasal buhar depolama (LPCVD) kullanarak silisyum nitrür tabakasını silisyum levha üzerine kaplamışlardır. Nitrürün altında bulunan ince bir silisyum oksit tabakası sayesinde yüksek sıcaklıklarla muamele edilmesine rağmen mükemmel hacim ömrü göstermiştir [16].

2.2.2. İkinci nesil güneş pilleri

İkinci nesil güneş pili olarak geçen, ince film teknolojiden yararlanılarak oluşturulmuş güneş pillerinde amorf silisyum (a-Si), kadmiyum indiyum selenür (CIS) ve indiyum kalay oksit üzerine ince silisyum filmleri gibi farklı maddeler kullanılmaktadır. Silisyum levha pillere göre ince film güneş pilleri, üretim sırasında maliyetin azalmasına yardımcı olmaktadır. Bunun sebebi harcanan materyal miktarının az olması, düşük sıcaklık işlemleri ve seri üretimde yüksek otomasyon seviyesidir. İnce film güneş pillerinin esnek yüzeylerde de kullanılabilir olmasından

dolayı birinci nesil güneş hücrelerine göre daha yaygın kullanım alanı vardır. Cu/In/Ga/Se (CIGS) maddelerinin birleşimiyle veya III/V grup yarıiletkenlerin (GaAs gibi) kullanımıyla oluşturulmuş güneş pilleri %20'ye varan verimler vermektedir. Bu avantajların yanında, ince film güneş pilleri zor modül teknolojileri, kararlılıklarının az olması gibi dezavantajlara sahiptir [14].

Barnett ve ark. ince film çok kristalli silisyum kullanarak güneş pili oluşturmuşlar ve optimum silisyum kalınlığını ayarlayarak geri yüzey pasifleşmesi ve ışığın tuzaklanması sayesinde %19'dan fazla verim elde etmişlerdir [17]. Amorf (kristallenmemiş) silisyum en popüler ince film teknolojilerinden birisidir ve %5-%7 arasında verimlere sahiptir. En büyük dezavantajı degradasyon eğilimidir. Amorf silisyumla oluşturulan pillerin ikili veya üçlü örtüşmeleri sonucunda verimleri artmaktadır. Yang ve ark. amorf Si kullanarak %13 verim elde etmişler ve üçlü birleşmeyi devamlı kaplama yöntemiyle gerçekleştirerek spektrumu bölmüşlerdir [18].

Powalla ve ark. özellikle Cu(In,Ga)Se₂ (CIGS) hücreler üzerine bir çalışma gerçekleştirmiş ve potansiyel olarak üretim maliyetini oldukça düşürerek yüksek üretim hacimlerine ulaşacak şekilde tasarım gerçekleştirmiştir. Verim olarak %11 civarında bir kazanım sağlamış ve maksimum %12.7 etkinlik elde etmişlerdir [19]. Hollingsworth ve ark. kimyasal buhar depolama kullanarak CuInSn₂, CuGaS₂ ve CuGaInS₂ materyallerini düşük sıcaklıklarda (400-450 °C) kaplamışlar ve fotovoltaik cihazlar için uygun iyi elektriksel ve optik özellikler elde etmişlerdir [20].

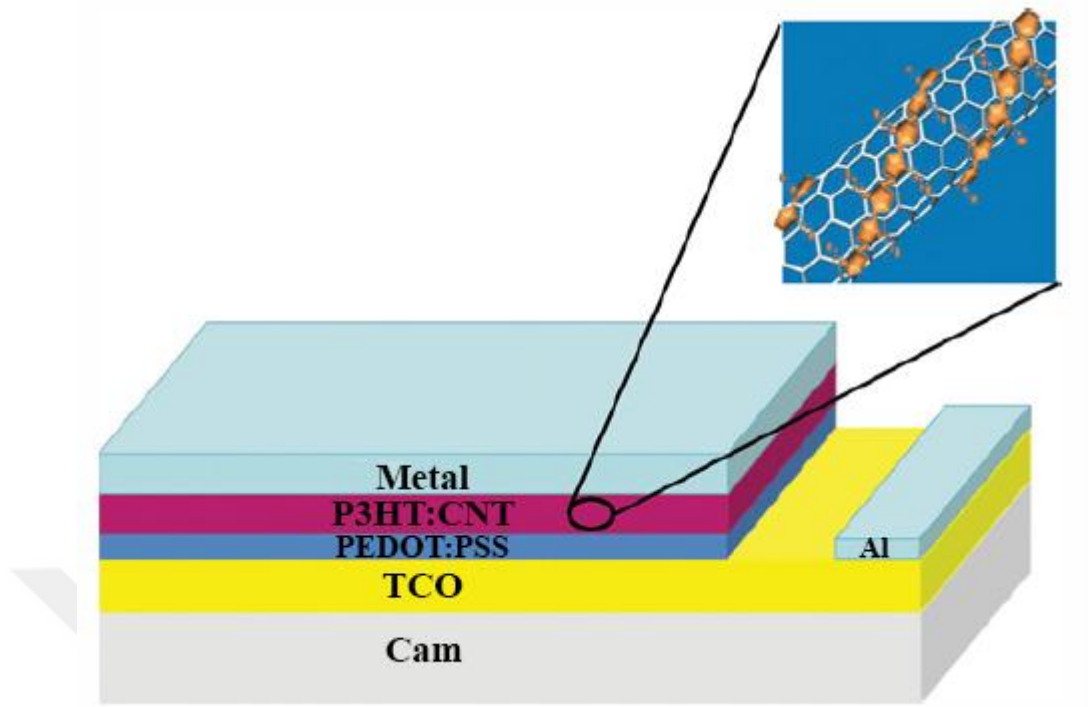
2.2.3. Üçüncü nesil güneş pilleri

Yüzey bilimi ile birlikte nanobilim ve nanoteknolojinin gelişmesiyle birlikte, yenilenebilir enerji sistemlerine katkıları da artmaya başlamıştır. Bu durum nano yapıları materyallerin güneş pillerinde de kullanımına yol açmış ve günümüzde hala üzerinde çalışılmakta ve geliştirilmektedir. Kuantom nokta, TiO₂ gibi nano-gözenekli materyaller ve nano-kompozitler güneş enerjisi dönüşümünde oldukça önemli rol oynamaktadır. Birçok araştırmacı, nanoteknolojinin uygulanmasıyla güneş pillerinin

daha etkili olacağı konusunda hemfikirdir [14]. Üçüncü nesil güneş pilleri arasında en önemlileri: boya duyarlı güneş pilleri, organik fotovoltaiik piller ve kuantum dot güneş pilleridir. Sentez yöntemlerinin basit olması, ışık emilimlerinin ayarlanabilir olması, dağınık ışıklara duyarlılıkları ve esnek güneş panellerinde kullanılabilir olmalarından dolayı yarıiletken nanoyapılar, ışığı absorplayıcı olarak oldukça güçlü adaylardır [21].

Kuantum noktalar, çok üstün optoelektronik özelliklere sahip nano yapıları yarıiletkenlerdir. Boyutları değiştirilerek kuantum fizik etkileri ayarlanabilmektedir. Kuantum nokta güneş pilleri ayarlanabilir bant aralıkları, çoklu elektron/boşluk oluşumu ve basit üretim yöntemlerinden dolayı gelecek vaat etmektedirler [22]. Kuantum nokta güneş pilleri, boya duyarlı güneş pilleriyle aynı yapıya sahiptirler ve kuantum noktalar duyarlayıcı olarak görev almaktadır. Aynı konfigürasyonlara sahip olmalarına rağmen, kuantum nokta güneş hücrelerinin verimleri CdSe için %8 [23], CdS/CdSe için %7.1 [24] ve PbS/CdS için %5.7 [25] olarak bulunmuştur.

Organik güneş pilleri araştırmaları son 30 yıldır gerçekleştirilmektedir fakat özellikle son yıllarda güç dönüşüm etkinliklerinin hızlı bir şekilde artmasından dolayı birçok araştırmacının ilgisini çekmiştir. Yarıiletken polimerlerin gelişimiyle birlikte organik güneş pillerinin verimleri de zaman içerisinde artmaya başlamıştır. Yarıiletken organik materyallerin potansiyelleri karbon atomlarının sp^2 hibritleşmelerinden kaynaklanmaktadır ve bu sayede hem elektrik akımı iletilebilmekte hem de güneş spektrumunun UV ve görünür bölgesinde ışığın absorblanabilmesi gerçekleşmektedir [26]. Organik güneş pillerinde en çok kullanılan yöntem, bir p-tipi polimer ve n-tipi özelliğe sahip fullerenleri kullanarak yığın heteroeklem hücreler oluşturmaktır (Şekil 2.1.). Drechsel ve ark. ftalosyanin ve fulleren kullanarak güneş pili oluşturmuşlardır. Yaptıkları sistemde iki katlı bir yapı kullanarak verimi %2.1'den %3.8'e çıkarmışlardır [27]. Diğer bir çalışmada Ma ve ark. sıcaklık altında kararlı, elektron verici olarak poli(3-hekziltiyofen) ve elektron alıcı olarak [6,6]-fenil-C61-bütirik asit metil esteri kullanmışlar ve %5 güç dönüşüm etkinliği elde etmişlerdir [28].



Şekil 2.1. Polimer tabanlı organik güneş pili [29]

Miyasaka ve ark. [30] 2009 yılında perovskitle duyarlaştırılmış sıvı elektrolitli güneş pillerini geliştirmeye çalışırken hem verimi hem de kararlılığı aynı anda geliştirmeyi başarmışlardır ve bu sayede perovskit güneş pilleri ortaya çıkmıştır. Perovskit güneş pillerinin verimi son yıllarda %3.8'den %21'e kadar artmış ve böylece organik güneş pilleri ve boya duyarlı güneş pillerini geçmiştir. Perovskit güneş pillerinde verimi arttırmak için, üretim yöntemine, önemli malzemelere ve pili oluşturma mimarisine önem vermek gerekmektedir [31].

2.3. Boya Duyarlı Güneş Pilleri

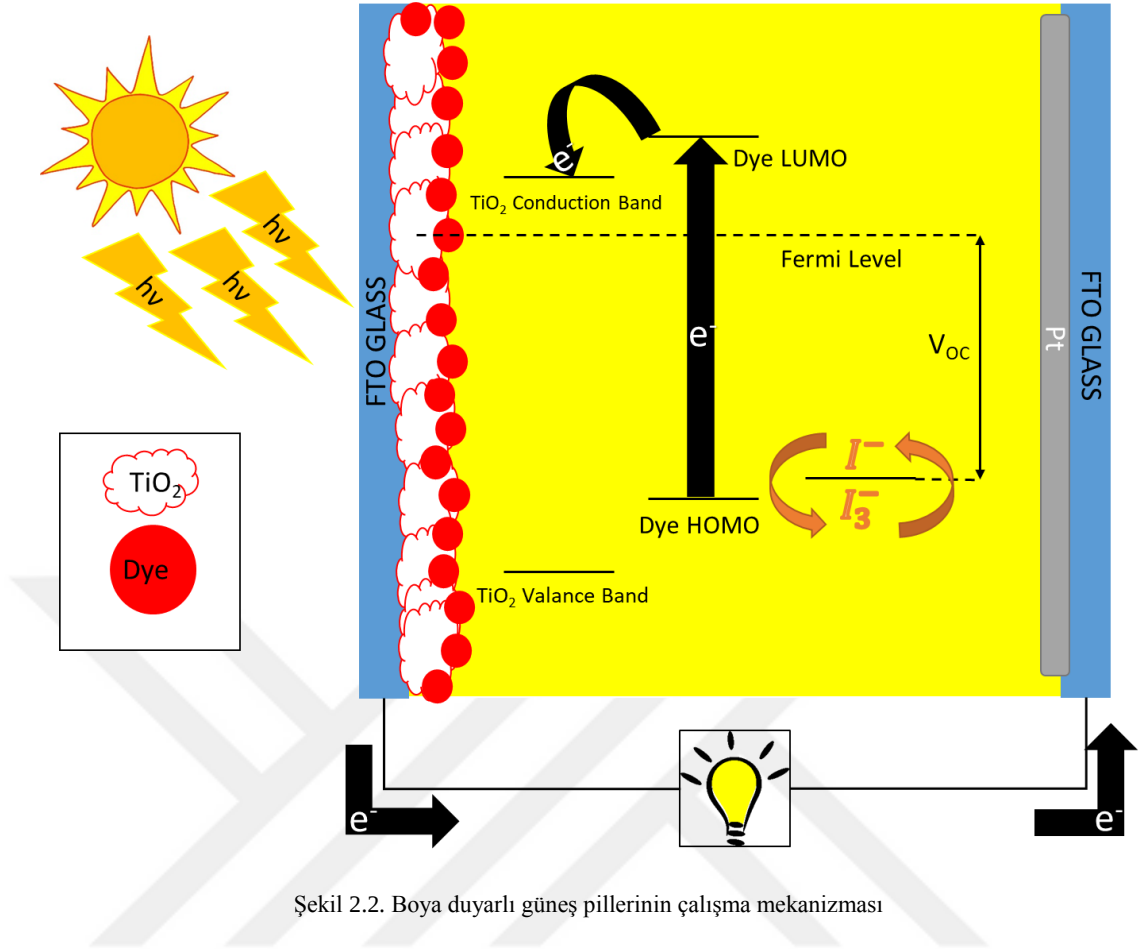
Boya duyarlı güneş pili (DSSC) geleneksel p-n eklem tipi güneş pillerinden farklı olan bir elektrokimyasal pildir. DSSC'ler standart güneş pillerine göre ekonomik ve çevresel olarak daha üstündür çünkü göreceli olarak ucuza mal edilebilirler ve çevre dostu bir yapıya sahiptirler. Farklı elektrokimya ve fiziklerinden dolayı diğer tip güneş pillerinde olmayan özelliklere sahiptirler. Si güneş pilleriyle kıyaslandığında, DSSC'lerde maksimum güç ortam sıcaklığından daha az etkilenir. Bu özellik sayesinde DSSC'ler dış ortam uygulamalarına göre daha yatkındır. DSSC'lerin başka

bir özelliği, güneş ışığının şiddeti daha düşük ışık yoğunluğunda ($<100\text{mW/cm}^2$) iken pilin performansı artmaktadır. Yani gerçek dünya şartlarına göre düşünüldüğü zaman daha düşük ışık yoğunluklarında ($\sim 50\text{mW/cm}^2$), pil %7.48 verimlilik gösterebilmektedir [9]. İdeal bir boya duyarlı güneş pili için, verim olarak %30 öngörülmüştür fakat DSSC'ler ideal çalışmamakta ve elektriksel ve optik kayıplar gerçekleşmektedir [32].

Boya duyarlı güneş pilleri, ilk olarak 1991 yılında Brian O'regan ve Michael Gratzel tarafından, koloidal TiO_2 filmleri üzerine boya duyarlayarak ortaya çıkarılmıştır. DSSC'ler adına yapılmış ilk çalışma olmasına rağmen, günümüzde zor ulaşılabilecek bir verime ulaşılmış ve %7.1-7.9 arasında enerji dönüşüm verimi elde edilmiştir [33].

DSSC'lerde, geniş bant aralığına sahip yarıiletken (TiO_2 , SnO_2 , ZnO vs.) üzerinde adsorblanmış bir boya molekül tabakası içeren fotoanot, bir elektrolit ve bir katalizörle kaplı iletken bir substrat katot bulunmaktadır. UV ışığını absorplayan bir yarıiletken, görünür bölgede absorpsiyon yapabilen bir boya ile duyarlaştırılarak güneş ışığından daha verimli yararlanılması sağlanmaktadır [34].

Işıma altında boya molekülleri, en yüksek enerjili dolu molekül orbital (HOMO) ve en düşük enerjili boş molekül orbital (LUMO) arasındaki enerji farkına karşılık gelen dalga boyundaki fotonları absorplar. Bunun sonrasında boyanın temel elektronik düzeyindeki elektronlar uyarılmış duruma geçerler ve bu olay boyanın fotoeksitasyonu olarak bilinmektedir. Uyarılmış durumdaki elektronlar, yarıiletkenin iletkenlik bandına geçerler. Yarıiletkenin iletkenlik bandına gelen elektronlar, iletken tabakaya difüzyonla hareket ederler. Elektrolit, yükseltgenmiş durumdaki boyaya elektron vererek boyayı rejenere eder ve temel haline döndürür. Yükseltgenen elektrolit içerisindeki türler katotta indirgenirler. Bu olaylar hücreye ışık geldiği sürece devam etmektedir ve akım harici devre içerisinde akar (Şekil 2.2.) [34].



Boya duyarlı güneş pillerinde elektrik üretimi, uyarılmış boyanın B^* , elektronu, e_{YI} , yarıiletkenine vermesiyle başlar:



Bu reaksiyon gayet hızlı gerçekleşmektedir. Bu reaksiyonu, boyanın redoks türleri, R , sayesinde normal haline gelmesi izlemektedir:



e_{YI} 'nin yarıiletken filminden kaplama yapılmış iletken substrata difüzyonu ve yükseltgenmiş redoks türlerinin, R^+ , çözelti veya katı elektrolitten karşıt elektroda difüzyonu sayesinde yük taşıyıcıların ikisi de harici devreye transfer edilirler ve yararlı bir iş gerçekleşmiş olur [35].

Elektron rekombinasyonu, elektron ve boşluk ayrımından sonra, arayüzde potansiyel bir bariyer olmamasından dolayı bu zıt yüklerin tekrar bir araya gelmesidir ve boya duyarlı güneş pillerinde çok büyük bir enerji kaybına sebep açmaktadır. Silisyum güneş pillerinde yüksek saflıkta yarıiletken malzemeler ve yüksek kalitede kesişmeler oluşturarak rekombinasyon olayı engellenebilmektedir. p-n tipi eklemleri olan sistemlerde elektron ve boşluk bu kesişmeyi aştıktan sonra rekombinasyon olayının önüne geçilmektedir. Rekombinasyonu engellemek için, DSSC'lerde daha saf malzemeler kullanılmasından çok arayüz mühendisliği yapmak gerekmektedir. Boya duyarlı güneş pillerinde rekombinasyon reaksiyonları, yarıiletkendeki elektronların yükseltgenmiş redoks türleriyle:



ve substrat üzerindeki bir elektronun e_s yükseltgenmiş redoks türleriyle:



olan reaksiyonlardır. Substrat ve redoks türleri arasındaki reaksiyonun olma sebebi, yarıiletkenin substratın yüzeyini tamamen kaplamaması ve çok sayıda kolloidal partikül arasında olan boşluklardan dolayı redoks çözeltisinin substrata doğrudan temas etmesidir. Oluşan bu reaksiyonlar ayrıca R^+ 'nın kimyasal doğasına da bağlıdır [35].

Fotoanotlar hazırlamak için doctor blading, screen printing, elektroforetik kaplama, spreycaplama, spin coating gibi ucuz yöntemlerle yarıiletkenler flor katkılı kalay oksit cam (FTO) üzerine kaplanabilmektedirler. Bunun için toz halindeki yarıiletkenler sulu veya susuz ortamda, bağlayıcı organik moleküller de katılarak karıştırılırlar. Elde edilen macunumsu yapı, temizlenmiş yüzey üzerine yukarıda bahsedilen yöntemlerden biriyle kaplanır. Kaplanmış yarıiletken film yaklaşık 450 °C'de sinterlenir ve bu film boya çözeltisine daldırılır. Yine FTO üzerine platinik asit kaplanarak katot elde edilir ve bu iki elektrot birbirleri üzerine aktif yüzeyleri denk gelecek şekilde konulur.

Elektrolit bu iki elektrotun arasına gelecek şekilde enjekte edilir ve boya duyarlı güneş pili hazırlanmış olur [34].

Boya duyarlı güneş pilleri basit olarak fotoanot, duyarlayıcı olarak boya, katot ve elektrolitten meydana gelmektedir.

2.3.1. Fotoanot

Foto-elektrokimyasal sistemlerde birçok yarıiletken malzeme fotoelektrot olarak kullanılmıştır. Tek kristal ve çok kristalli Si, InP, GaAs, CdS vs. örnek olarak verilebilir. Güneş ışığı altında bu materyallerin uygun bir redoks elektrolitle verimleri genelde %10'un altında kalmaktadır. ZnO, TiO₂ ve SnO₂ gibi geniş bant aralığına sahip yarıiletkenler boya duyarlı güneş pillerinde sıkça kullanılmaktadır. Fotoduyarlılaştırıcıların kullanılmasıyla çeşitli inorganik/organik boyalar fotoanodun yüzeyine adsorblanabilir ve bu sayede görünür bölgede absorpsiyon gerçekleşebilir [36].

DSSC'lerde kullanılan fotoanodun görevi boya moleküllerinin tutunmasını sağlamak ve uyarılmış boya moleküllerinden elektronları toplamaktır. Etkili bir elektron taşıyıcı tabakanın bazı özellikler taşıması gerekmektedir. Bunlar:

- Etkili şekilde ışığı absorplayan boya moleküllerinin daha fazla tutunmasını sağlamak için yüksek yüzey alanına sahip olması gerekmektedir.
- Gelen fotonlarda kaybın minimum olması için görünür ışığa karşı şeffaf olmalıdır.
- Işığın gelmesi sonucunda oluşan elektronların uygun bir şekilde iletilmesi adına, iletkenlik bandı boya molekülünün LUMO enerji seviyesinden daha aşağıda bulunmalıdır.
- Elektron taşımalarının daha etkili olması için elektron hareketliliğinin yüksek olması gerekmektedir.
- Rekombinasyon daha az gerçekleşmesi için redoks elektrolitine karşı aktif olmamalıdır.

- Boyaları yüzeyinde tutabilmesi için yapısında bozukluklar veya hidroksil grupları taşınmalıdır.

Fotoanotta yarıiletkenin mikro yapısı, partikül boyutu, gözenekliliği ve gözenek boyut dağılımı, foto-voltaik özellikler üzerinde etkili rol oynamaktadır. Screen printing ve doctor blading, metal oksitleri iletken cam üzerine kalın bir film olarak kaplamak üzere kullanılan yöntemlerdir. Kaplamanın doğası, kullanılan yarıiletkenin bulamacının viskozite, bağlayıcı, çözücü tipi gibi fiziksel özelliklerine bağlıdır. DSSC'lerin performansı, hazırlanan bulamaç veya macun hazırlama tekniklerine oldukça bağlıdır [37]. Metal oksit partiküllerinin boyutu, yapısı ve gözenekliliği ve bulamaç/macun hazırlama sırasında eklenen farklı malzemeler üzerinde birçok literatür çalışması bulunmasına rağmen, fotoanot hazırlanması için optimum şartlar henüz herhangi bir çalışmada belirtilmemiştir. Bunların yanında pilin performansını arttıran bulamaç hazırlanma mekanizması hala tam açıklanamamıştır [8].

Metal oksitler için uygun bir katyon/anyonla katkılama, elektriksel özelliklerini değiştiren bant aralıklarını değiştirmektedir. Yarıiletken malzemelerde bant aralıklarının değiştirilmesi ilk defa Federico tarafından 1980'li yılların sonunda çalışılmıştır [8]. Yaptığı çalışmada yarıiletkenlerin bant aralıklarının, materyallerin büyüme methodlarını değiştirerek özel uygulamalar için değiştirilebileceğini önermiştir. Nanokristallerin bant aralıkları, boyutlarını ve alaşım oluşturarak materyallerin şeklini değiştirerek, katkılayarak ayarlanabilmektedir.

Işınla uyarılmış elektronların iletimi ve taşınması, DSSC'lerin verimini etkileyen en önemli faktörlerden birisidir. Fotoanot malzemelerinin katyonlarla katkılanması, daha büyük dipol momente yol açmakta ve bu durum elektron taşınması için arayüz enerjistiklerini değiştirmektedir. İletkenlik bandının negatif yöne kayması, arayüzde elektron-boşluk ayrılmasının etkinliğini arttırmakta ve bu sayede elektron/elektrolit rekombinasyon oranı azalarak foto-akım artmaktadır [38].

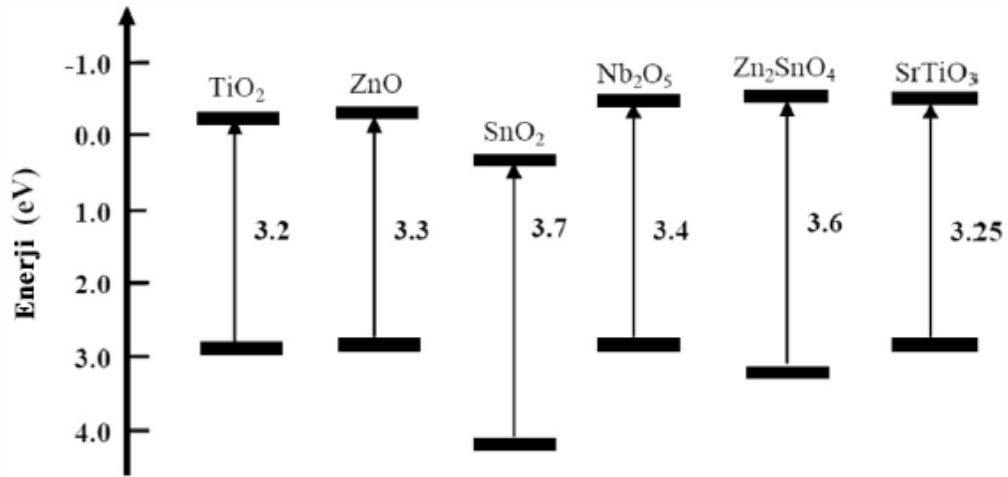
Sıkça kullanılan TiO_2 ve ZnO gibi fotoanot materyalleri bant aralıkları 3.2-3.3 eV olduğu için sadece UV ışığını absorplayabilmektedir. Bu yarıiletkenlerin, optik

absorpsiyonlarını görünür bölgeye kaydırabilmek için birçok araştırma gerçekleştirilmiştir. Katyon ve anyonlarla katkılanmak da bu amaçla gerçekleştirilmektedir.

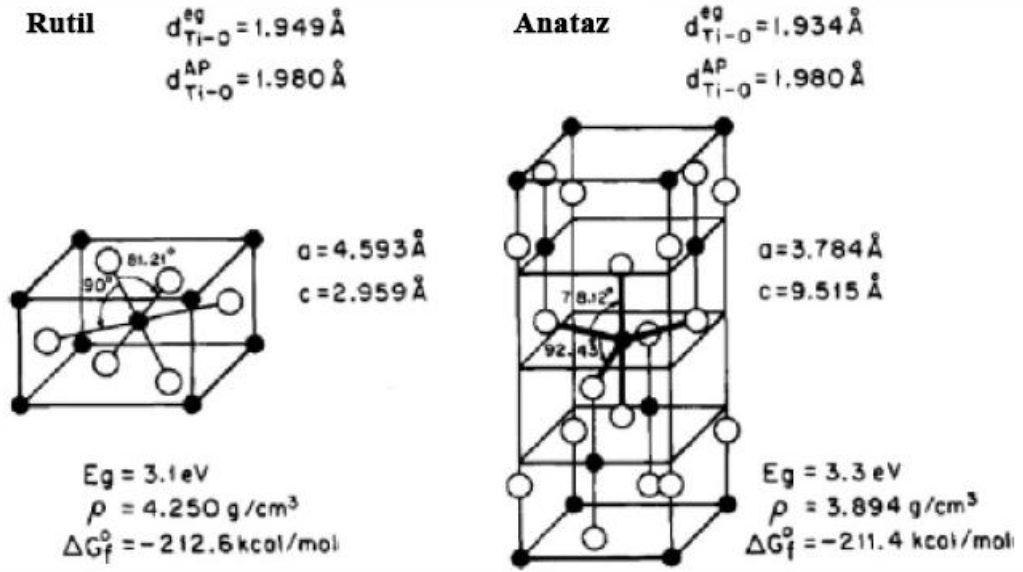
Boya duyarlı güneş pillerinin bu kadar ön plana gelme sebebi, 1991 yılında yüksek yüzey alanına sahip gözenekli TiO_2 kullanılmasıdır. TiO_2 en yüksek verimi vermesine rağmen ZnO , SnO_2 ve Nb_2O_5 gibi farklı metal oksit sistemleri de denenmiştir. Kullanılan yarıiletkenlerin bant aralıkları Şekil 2.3.'de görünmektedir. Bu basit metal oksitlerin yanında SrTiO_3 ve Zn_2SnO_4 gibi tersiyer oksit yapılar ve çekirdek-kabuk yapılara sahip ZnO kaplı SnO_2 bileşikler de test edilmiştir [39].

2.3.1.1. TiO_2

Titanyum oksit (TiO_2), optik ve elektronik özelliklerinden dolayı oldukça geniş kullanım alanı olan bir malzemedir. Güneşten koruma losyonları ve yiyecek ürünlerinde bileşen olarak kullanılmasının yanı sıra boyalarda pigment olarak ve organik bileşiklerin fotokatalitik bozunmalarında yarıiletken olarak da kullanılmaktadır. Işıkla oluşturulmuş boşlukların güçlü yükseltgen özellikleri, kimyasal olarak inert olması ve zehirli olmaması önemli özelliklerindendir [40]. TiO_2 'in özellikleri bulunduğu faza göre değişmektedir ve üç kristal formu bulunmaktadır: anataz, rutil ve brokit. Brokit faz sadece düşük sıcaklıklarda kararlıdır ve bu yüzden pratik olarak çok kullanışlı değildir. Rutil faz, yüksek kalsinasyon sıcaklıklarıyla elde edilmektedir ve kimyasal kararlılığı çok yüksektir [40]. Literatürde anataz faz için 2,86-3,34 eV aralığında bant aralığı değerleri görülmektedir ve bunun sebebi olarak sentezin stokiyometrisi, içerdiği safsızlık, kristal boyutu öngörülmüştür [41]. Şekil 2.4.'de rutil ve anataz TiO_2 'in birim hücre yapıları görülmektedir. Rutil yapıda, her oktahedron 10 komşu oktahedron ile temas halindeyken anataz yapıda her oktahedron 8 komşu ile temas içerisindedir. Latis yapılarındaki bu farklılıktan dolayı, kütle yoğunlukları ve elektronik bant yapıları anataz ve rutil faz için değişiklik göstermektedir [42].



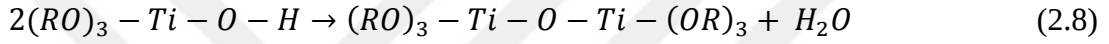
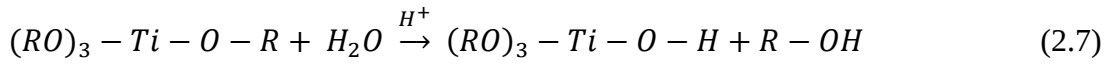
Şekil 2.3. DSSC'lerde kullanılan bazı yarıiletkenlerin bant aralıkları



Şekil 2.4. Rutil ve anataz fazların birim hücre yapıları

TiO₂'in birçok farklı sentez yöntemi bulunmaktadır ve sentez yöntemleri farklılık gösterdikçe elde edilen TiO₂'in optik ve elektriksel özellikleri de farklılık göstermektedir.

Sol-jel yöntemi çeşitli seramik materyallerin yapılmasında kullanılan çok yönlü bir yöntemdir. Sol-jel yönteminde genel olarak, bir koloidal süspansiyon, sol, genellikle inorganik metal tuzları veya metal organik bileşiklerin (metal alkoksitler gibi) hidroliziyle oluşturulur. Polimerleştirme ve çözücünün uzaklaştırılması sonucunda sıvı sol, katı jel faza dönüşür. TiO_2 nanomalzemeleri, bir titanyum öncülünün hidrolizi sonucu sol-jel yöntemiyle sentezlenebilir. Genel olarak bu yöntemde titanyum(IV) alkoksidin asit kataliziyle hidrolizi gerçekleşmektedir ve devamında kondenzasyon olmaktadır [43]:



Ti-O-Ti zincirinin oluşması, düşük su miktarına, düşük hidroliz oranına ve reaksiyon karışımındaki titanyum alkoksit miktarının aşırısına bağlıdır.

Miseller, yüzey aktif moleküllerin kümelerinin, bir sıvı kolloid içerisinde dağılmış haline denir ve yüzey aktif madde derişiminin kritik misel derişimini geçmesi gerekmektedir. Misel ve ters miseller genellikle TiO_2 nanomateryallerini sentezlemek için kullanılmaktadırlar. Kim ve ark. bu yöntemle TiO_2 nanopartikülleri hazırlanması için deneysel koşulları optimize etmişlerdir [44]. H_2O /süfaktant, H_2O /titanyum öncülü, amonyak derişimi, ilerleme hızı ve reaksiyon sıcaklığı gibi parametrelerin, TiO_2 'in boyut dağılımı ve nanopartiküllerini etkilediği görülmüştür. Çapları 10-20 nm arasında değişen amorf TiO_2 'ler sentezlenmiş ve 600 °C'de anataz faza ve 900 °C'de rutil faza dönüştürülmüştür.

Hidrotermal sentez genellikle, otoklav adı verilen çelik basınçlı kaplarda, Teflon astarlı veya Teflon astarsız, basınç ve/veya sıcaklık kontrollü sulu çözücülerde gerçekleştirilir. Sıcaklık suyun kaynama noktasının üzerine çıkabilir ve buhar doyumluğu basıncına ulaşabilir. Sıcaklık ve otoklava eklenen çözelti miktarı oluşturulan iç basınca etki eden etkenlerdir. Gerçekleştirilen bir çalışmada [45] TiO_2 nanopartikülleri, titanyum öncülünün su ile peptitleşmiş çökeleklerinin, hidrotermal

muamelesiyle sentezlenmiştir. Çökelek, 0.5 M titanyum bütoksitin isopropanol çözeltisinin, deiyonize suya eklenmesiyle hazırlanmıştır ($[H_2O]/[Ti] = 150$). Sonrasında peptitleştirici olan tetraalkilamonyum hidroksit varlığında, 70 °C’de 1 saat peptitleştirilmişlerdir. Çalışmaların sonucunda, aynı peptitleştirici derişimi varlığında, alkil zincir uzunluğunun artmasıyla partikül boyutunun düştüğünü gözlemişlerdir. Ayrıca peptitleştirici ve peptitleştirici derişiminin, partiküllerin morfolojisini değıştirdiğı açığa çıkmıştır.

Mikrodalga ışımaları çeşitli TiO_2 malzemelerini hazırlamak için uygulanmaktadır. Carradi ve ark. [46] normalde 1-32 saat arası süren reaksiyonu, mikrodalga ışıması altında 5 dakika ile 1 saat arasında hazırlamışlardır ve geleneksel yöntemle kıyaslama yapmışlardır. Kullanılan yöntemden bağımsız olarak ana kristalografik faz olarak rutil faz elde edilmiştir. Ayrıca mikrodalga kullanımının, tozun kristalliğini arttırarak toz kalitesini arttırdığı gözlenmiştir.

2.3.1.2. ZnO

Çinko oksit, geniş bant aralığına sahip bir yarıiletkenidir. Şeffaf elektronikler, fotokataliz, gaz sensörleri ve güneş pilleri gibi birçok teknolojik uygulamada kullanılmaktadır. ZnO, kübik çinko blend, kübik kaya tuzu, hekzagonal wurtzit, hacim merkezli tetragonal vb. gibi adlandırılan birçok farklı forma sahiptir. En ideal ve düzgün biçimlenme çinko blend ve wurtzit yapılarında görölmekteyken, diğer formlarda açılarının değışiminden kaynaklanan küçük bozulmalar görölmektedir. Normal şartlar altında wurtzit yapısında kristallenmektedir [47].

Wurtzit hekzagonal ZnO, 3.37 eV olan geniş bant aralığı, geniş eksiton bağlama enerjisi (60 meV), yüksek elektron taşıma özelliğı, piezoelektrik ve piroelektrik biyolojik olarak uyumluluk, zehirli olmaması, çok yüksek yüzey alanı, kimyasal ve termal kararlılığı ve kolay üretilebilirliğinden dolayı özel bir yere sahiptir. DSSC’lerde wurtzite yapısı dışında diğer formları kullanılmamıştır. Bunun sebebi yüksek basınçta kararlı olmaları veya sert büyüme şartlarıdır.

Fang ve ark. hiyerarşik çözelti metoduyla $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ kullanarak, FTO camlar üzerine ZnO nanorodlar sentezlemişlerdir [48]. $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ /hekzametilentetraamin oranının, ZnO nanoyapılarının, morfoloji ve popülasyon yoğunluğunu etkilediğini görmüşlerdir. Elde edilen ZnO nanorodlar kullanılarak hazırlanan boya duyarlı güneş pilinin verimi %1.66 olarak ölçülmüştür.

Suresh ve ark. [49] hidrotermal yöntemle ZnO nanolevhalar hazırlanmış ve DSSC'lerdeki performansını incelemişlerdir. ~25 nm kalınlığında ve ~130 nm genişliğinde ZnO nanolevhalar sentezlenmiştir. Sentezlenen ZnO nanolevhalar, ZnO nanopartikülleriyle kıyaslandığında pilin veriminin arttığı görülmüştür.

2.3.2. Boyalar

Boya duyarlı güneş pillerinde fotoduyarlastırıcı olabilmesi için boya moleküllerinin bazı kriterleri karşılaması gerekmektedir. İdeal olarak, boya molekülünün güneş spektrumunun bütün görünür bölgesini ve yakın IR bölgesinde absorpsiyon yapabilmesi gerekmektedir. Boyanın, yarıiletken üzerine sağlam bir şekilde adsorplanabilmesi gerekmektedir. Bunun için boya üzerinde karboksilat, sülfonat ve fosfat gruplarının varlığı önemlidir. Etkili bir şekilde elektron transferi gerçekleşmesi için, boya molekülünün LUMO enerji seviyesinin yarıiletkenin iletkenlik bandından daha yüksek olması gerekmektedir. Boyanın yükseltgenmiş durumunun kolaylıkla normal hale dönüşebilmesi için, yükseltgenmiş durumun potansiyelinin, redoks elektrolitin potansiyelinden daha pozitif olması gerekmektedir. Ayrıca kullanılan boya molekülü agregatlar oluşturmamalı, kimyasal ve termal olarak kararlı olmalı ve kesin olarak ışığa karşı kararlılık göstermelidir [34].

DSSC'ler için farklı tipte boya molekülleri geliştirilmiş ve kullanılmıştır. Kullanılan boyaları genel olarak üç sınıfa ayırmak mümkündür: metal kompleks boyalar, metal içermeyen organik boyalar ve doğal boyalar.

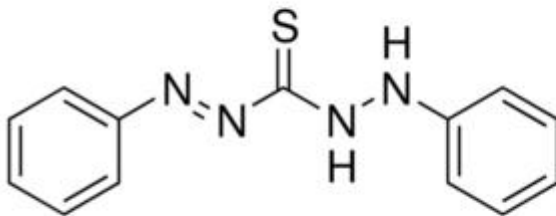
Ditizon, azot ve kükürt içeren organik bir bileşiktir. Oldukça iyi bir ligandır ve Zn, Co, Pb, Hg gibi bir çok metalle kompleks oluşturmaktadır. Analitik kimyada oldukça

sık şekilde kullanılmaktadır. Ditizonun oldukça yoğun, yeşil-mavi bir rengi vardır (Şekil 2.5.).

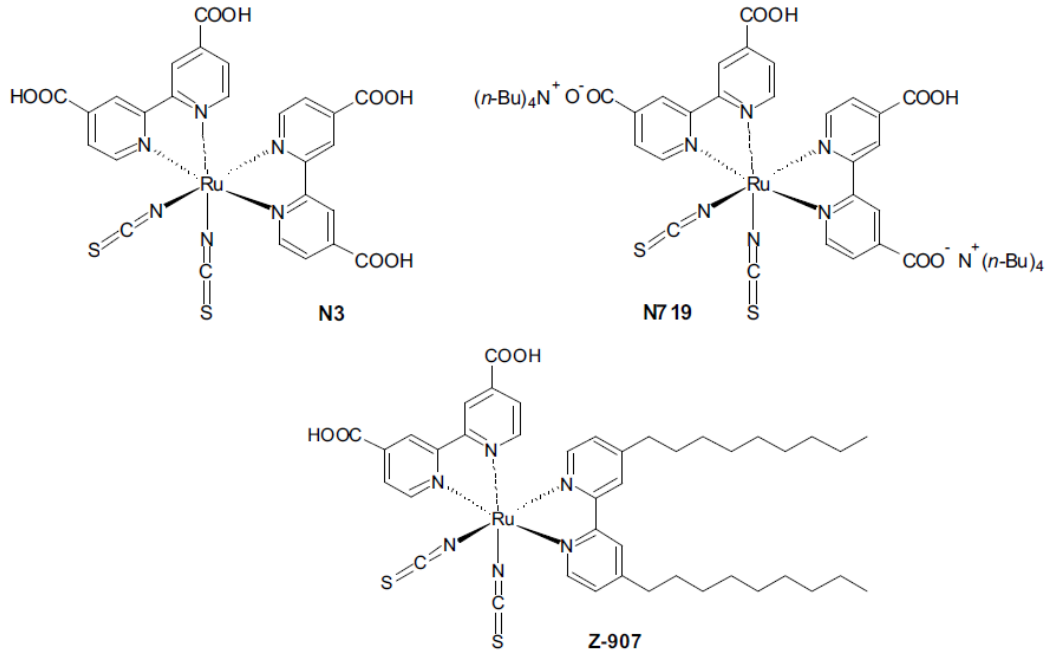
2.3.2.1. Metal kompleks boyalar

Genel olarak metal kompleks boyalar, merkez metal iyonuna bağlı, en az bir tane bağlayıcı grup içeren ligandları içermektedir. Bu tip boyaların ışık absorpsiyon özellikleri metalden liganda yük transferi sonucu gerçekleşmektedir. Merkezde bulunan metal iyonu, komplekslerin bütün özellikleri üzerinde çok önemli rol oynamaktadır. Ligandların fotofiziksel ve elektrokimyasal özellikleri farklı fonksiyonel gruplarla (alkil, aril, heterohalkalı bileşikler vs.) değiştirilebilmektedir ve bu sayede fotovoltaiik performans artırılabilir. Metal içermeyen organik boyalar ve doğal boyalarla kıyaslandığında, metal kompleks boyalar yüksek termal ve kimyasal kararlılığa sahiptir. En çok Ru kompleksleri olmak üzere, Os, Re, Fe, Pt ve Cu metallerinin kompleksleri DSSC’lerde denenmiştir [39].

Farklı metal kompleksleri arasında, rutenyum polipiridil kompleksleri, yüksek kararlılıkları, redoks özellikleri ve görünür bölgede absorpsiyon yapabilmelerinden dolayı oldukça sık kullanılmış ve araştırılmışlardır. Rutenyum polipiridil kompleksleri, polipiridil ligandlarının rutenyum triklorürle reaksiyonu sonucu elde edilmektedir. DSSC’ler için en bilinen Ru kompleksleri N3, N719, N749 ve Z907’dir (Şekil 2.6.).



Şekil 2.5. Ditizonun molekül yapısı ve toz hali



Şekil 2.6. En yaygın kullanılan Ru komplekslerinin molekül yapıları [50]

N3, iki bipyridin ve iki tiyosiyanat (NCS) ligandları içermektedir. Üzerindeki NCS grupları sayesinde 800 nm'ye kadar absorpsiyon yapabilmektedir. Boya ile oluşturulan DSSC'lerde yüksek J_{SC} değeri elde edilebilmesine rağmen V_{OC} değeri düşüktür. N719, N3 ile aynı yapıya sahiptir fakat iki karboksil grubundaki H^+ yerine tetrabutülamonyum grupları bulundurmaktadır. N3 ile N719 arasındaki V_{OC} değerleri farkı, yüzeydeki proton derişimi farkından kaynaklanmaktadır. N3 boyasında her molekül için 4 proton bulunmaktadır ve TiO_2 üzerindeki bazik bölgelere adsorblanmaktadır. Bu sebeple TiO_2 'in iletkenlik bandını pozitifte kaydırmaktadır.

Siyah boya olarak da bilinen N749 boyası, 860 nm'ye kadar maksimum absorpsiyona ulaşmış ve N3 ve N719 ile benzer performansları göstermiştir. Fakat N749'un absorpsiyon katsayısı, N3 ve N719 boyalarından düşüktür. Düşük absorpsiyon katsayısı, daha fazla boya molekülünün TiO_2 yüzeyine adsorplanması için daha kalın TiO_2 filmleri gerektirmektedir. Fakat filmin kalınlığının artması elektron taşınmasını azaltmakta ve bunun sonucunda J_{SC} ve V_{OC} değerleri azalmaktadır. Aynı şartlar altında N749'un V_{OC} değeri, N719'dan daha düşük ve bunun sebebi proton etkisiyle açıklanamamaktadır. Bütün bu nedenlerden dolayı N719, N749'tan daha yüksek verim vermektedir.

Z907, diğer Ru komplekslerinden farklı özellikler göstermektedir. N3 ve N719 boya ları uzun süreli çalışmalar altında bozunmaya uğramaktadır. Bunun sebebi su moleküllerinin elektrolit içerisine girmesi ve boyanın TiO_2 yüzeyinden desorplanmasıdır. Z907, bipiridin ligandlarının birine bağlı hidrofobik alkil zincirlerine sahiptir ve bu sayede su moleküllerini, boya ve TiO_2 arasındaki bağdan uzak tutmaktadır. Dayanıklılık testlerinde Z907 boyası ile hazırlanan DSSC, performans kaybına uğramadan ışıma altında 1000 saat boyunca çalışmıştır [50].

Osmiyum, periyodik tabloda rutenyumun altında bulunan bir elementtir. Ru kompleks boya larının, açık havada kararlılıklarının yeterli olmaması ve kısıtlı ışık emilimlerinden dolayı Os kompleksleri üzerinde çalışmalar yapılmıştır. Altobello ve ark. [51] farklı Os bipiridin kompleksleri sentezlemişler ve performanslarını incelemişlerdir. Boyaların, tersinir metal oksidasyonu gösterdiği ve yakın IR bölgesinde absorpsiyon özelliklerine sahip olduğu görülmüştür. DSSC'lerdeki performanslarında, karşılık gelen Ru komplekslerine göre, daha düşük J_{sc} ve V_{oc} değerleri göstermişlerdir. Buna rağmen kararlılıklarından dolayı, açık alanlarda uzun süreli kararlılık için uygun aday olduğu ortadadır.

Kare düzleme sahip platin diimin ditiyolat kompleksleri yüksek solvakromik yük transfer absorpsiyonu göstermektedirler. Diimin ve ditiyolat grupları üzerindeki fonksiyonel gruplar sayesinde elektronik ve fotofiziksel özellikler farklılık göstermektedir. Sugihara ve ark. [52] farklı platin kompleks boya ları sentezlemişler ve DSSC'lerde incelemişlerdir. Ru kompleksleriyle kıyaslandığında verimleri çok düşük olan bu kompleksler, yakın IR bölgesinde absorpsiyon yapabilmelerine rağmen hızlı rekombinasyon olayından dolayı performans anlamında geride kalmışlardır.

2.3.2.2. Metal içermeyen organik boyalar

Metal içermeyen organik boyaların, metal komplekslerine göre bazı avantajları vardır:

- Organik boyaların moleküler yapıları çeşitlilik göstermektedir ve kolaylıkla dizayn edilerek sentezlenebilirler.
- Maliyet ve çevresel problemler olarak bakıldığında, soy metal komplekslerine göre daha avantajlıdır.
- Molar sönmeme katsayıları, metal komplekslerinden daha yüksektir ve bu sayede ince film ve katı yapıdaki DSSC'ler için daha avantajlıdır.

DSSC'lerde kullanılan organik boyalar genel olarak donör-köprü-akseptör (D- π -A) yapılarında bulunmaktadır. Bu yapı sayesinde, molekülün absorpsiyon spektrumunu genişletmek, HOMO ve LUMO enerji seviyelerini ayarlamak ve molekül içi yük ayrımını tamamlamak mümkün hale gelmektedir. Molekül ışığı absorpladığı zaman, molekül içi yük transferi, π köprüleri aracılığıyla akseptörden donora doğru gerçekleşir. Şu ana kadar DSSC'lerde kullanılan metal içermeyen organik boyalar: kumarin boyaları, indolin boyaları, tetrahidrokinolin boyaları, triarilamin boyaları, heteroantrasen boyaları, karbazol boyaları, N,N-dialkilanilin boyaları, hemisiyanin boyaları, merosiyanin boyaları, perilen boyaları, antrakinin boyaları, boradiazaindolen boyaları, oligotiyofen boyaları, polimerik boyalardır [39].

2.3.2.3. Doğal boyalar

Metal kompleks boyalar ve metal içermeyen organik boyaları sentetik boyalar olarak sınıflarsak, doğal boyalar ve sentetik boyalar arasında hücre maliyeti, çevresel sorunlar, kararlılık problemleri, maksimum absorpsiyon, DSSC'nin verimi, kaynakların uygunluğu ve üretim yöntemleri gibi alanlarda farklılıklar olduğu görülmektedir. Genel olarak sentetik boyalar, karmaşık üretim yöntemleri içermekteyken, doğal boyalar çiçeklerden, yapraklardan ve kökler gibi kaynaklardan, etanol, metanol veya su gibi çözücülerle yapılan ekstraksiyon işlemiyle elde edilmektedirler. Doğal boyalar, hali hazırda doğadaki kaynaklardan elde edildikleri için çevresel sorunlar

oluşturmamaktadırlar. Maliyetleri sentetik boyalara göre daha düşüktür. Fakat güneş ışığı altında çabuk bozunabilmelerinden dolayı verimleri oldukça düşüktür [1].

Ekibimizin yaptığı bir çalışmada tanninler ve Fe tannin kompleksleri hazırlanmıştır. Farklı tanninlerle yapılan Fe kompleksleri kullanılarak oluşturulan DSSC'lerde, %0.1-%1.5 arası verimler elde edilmiştir. Ayrıca TiO_2 ve ZnO fotoanot olarak denenmiş ve TiO_2 'nin daha yüksek verim verdiği gözlenmiştir [53].

2.3.3. Elektrolit

Boya duyarlı güneş pillerinin diğer bir bileşeni de elektrolittir. Elektrolit, DSSC'lerde elektrotlar arasındaki yük taşınmasını sağlamaktadır. DSSC'lerde elektrolit genellikle sıvıdır. Bunun yanında sıvı elektrolitlerin jelleştirilmesi/katılaştırılmasıyla elde edilen elektrolitler ve katı olan elektrolitler üzerine de araştırmalar yapılmaktadır. Elektrolitler için aday olan bir başka malzeme de iyonik sıvı tabanlı elektrolitlerdir. Bunun sebebi iyonik sıvıların ihmal edilebilir bir buhar basıncı olmasından kaynaklanmaktadır [54].

DSSC'lerde en çok kullanılan elektrolit, asetonitril içerisinde iyodür-triiyodür (I_3^-/I^-) elektrolitidir. Bu elektrolitin avantajları: I^- 'ün fotoanot/elektrolit arayüzünde hızlı yükseltgenmesi ve elektrolit/karşıt elektrot arayüzünde I_3^- 'ün yavaş indirgenmesi gibi kinetik özellikleri, çok iyi bir şekilde hücreye sızması, düşük maliyeti ve kolay hazırlanabilir olmasıdır [55]. Sıvı elektrolitler kullanarak oluşturulan güneş pillerinde %11 verim alınmış olmasına rağmen, DSSC'lerde kullanılan elektrolitler üzerine araştırmalar devam etmektedir. Bunun en büyük sebebi kullanılan çözücünün uçuculuğudur. Ayrıca hücrenin dışına sızması, bağlanmış boyaların bozunması ve TiO_2 yüzeyinden desorpsiyonuna sebep olması ve Pt karşıt elektrot üzerine korozyon etkisi yapması bu elektrolitin dezavantajlarıdır [56].

İki tip katı DSSC vardır, bunlardan birisi ortam olarak boşluk taşıma materyalleri kullanırken diğeri iyodür/triiyodür redoks çifti içeren katı elektrolit kullanmaktadır. Bu iki pilin de çalışma mekanizması, sıvı elektrolit içeren pillerle aynıdır. Fakat

organik veya inorganik boşluk taşıma materyalleri düşük verimliliğe sebep olmaktadır. Bunun yanında katı elektrolitler kullanıldığı zaman %4.2 verim elde edilmiştir. Bunun sebebi katı elektrolitlerin boşluk taşıma materyallerine göre daha üstün arayüzey temas özellikleridir. Katı elektrolitlerde sızma, bozunma vb. sorunlar olmadığından dolayı özellikle açık alanlarda kullanılma açısından fayda sağlamaktadırlar [56].

2.3.4. Karşıt elektrot

Fotoanotlarda olduğu gibi, DSSC'lerin bir diğer elemanı karşıt elektrotta nano mertebesinde materyallerin oldukça büyük bir önemi vardır. Boya duyarlı güneş pillerinde karşıt elektrodun iki ana görevi vardır: redoks türünün rejenerasyonunu katalizlemek ve elektrotların harici yükten, elektrolite akışı. Karşıt elektrotta kullanılan materyal genel olarak, seri direnciyle (R_s) bağlantılı olan FF'ü etkilemektedir. DSSC'lerde karşıt elektrot olarak sıklıkla platin kullanılmaktadır fakat platinin gerek pahalı bir soy metal olmasından gerekse rezervlerinde azalma olmasından dolayı, farklı malzemeler üzerinde araştırmalar yapılmaktadır. Çeşitli araştırmalara göre platine alternatif olabilecek materyaller içerisinde karbon siyahı, karbon nanotüpler (CNT), grafen, polimerler ve geçiş metallerinin karbürleri, sülfürleri, oksitleri ve nitritleri bulunmaktadır [5].

BÖLÜM 3. DENEYSEL ÇALIŞMA

3.1. Kullanılan Kimyasal Malzemeler

Demir (III) klorür heksahidrat ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Sigma Aldrich), nikel klorür heksahidrat ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Sigma Aldrich), kobalt klorür heksahidrat ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Sigma Aldrich), çinko klorür (ZnCl_2 , Sigma Aldrich), titanyum izopropoksit ($\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$, Sigma Aldrich), sodyum hidroksit (NaOH , Sigma Aldrich), ditizon (Merck), gallik asit (Sigma Aldrich), etanol (Sigma Aldrich), aseton (Sigma Aldrich), metanol (Sigma Aldrich), kloroform (CHCl_3 , Sigma Aldrich), flor katkılı kalay oksit cam substrat (FTO glass, Sigma Aldrich), dihidrojen heksakloro platinat (IV) heksahidrat ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Alfa Aesar), lityum iyodur (LiI , Merck), iyot (I_2 , Riedel de Haen), 4-tersiyer bütül piridin (Sigma Aldrich), asetonitril (Merck), N719 boya (di-tetrabütülamonyum cis-bis(izotiyosiyanat) bis(2,2'-bipiridil-4,4'-dikarboksilato) rutenyum (II), Sigma Aldrich) temin edilmiştir.

3.2. Yarıiletkenlerin Mikrodalga Destekli Hidrotermal Yöntemle Sentezi

3.2.1. TiO_2 sentezi

60 mL saf su ve 5 mL 1 M NaOH çözeltisi bir behere konularak karıştırılmıştır. Karıştırma devam ederken üzerine 5 mL titanyum izopropoksit (TTIP) çözeltisi damla damla eklenmiştir. Damlatma işlemi tamamlandıktan sonra 30 dakika daha karıştırmaya devam edilmiştir. 30 dakika sonrasında reaksiyon karışımı, teflon kaplara alınarak mikrodalga fırına konulmuş ve $100\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 45 dakika 380 W 'da mikrodalga fırın içerisinde hidrotermal sentez gerçekleştirilmiştir. Sonrasında elde edilen TiO_2 nanopartikülleri, santrifüjle ayrılarak 3 kez destile su ve 3 kez etil alkol ile yıkanmış

ve 70 °C’de bir gece etüvde kurutulmuştur. Sonrasında TiO₂ nanopartikülleri fırına alınarak 450 °C’de 3 saat kalsine edilmiştir.

3.2.2. Fe, Ni, Co ve Zn katkılı TiO₂ nanopartiküllerinin sentezlenmesi

60 mL su ve 5 mL 1 M NaOH eklenmiş behere, titanyuma göre molce %1 olacak şekilde metal tuzlarının belirlenmiş miktarları eklenmiş ve metal tuzları çözünene kadar karıştırılmıştır. Sonrasında üzerine damla damla 5 mL TTIP eklenmiştir ve damlatma işlemi bittikten sonra 30 dakika karıştırılmıştır. Sonrasında hazırlanan reaksiyon karışımı, teflon kaplara alınarak mikrodalga fırına konulmuş ve 100 °C’de 45 dakika 380 W’da mikrodalga fırın içerisinde hidrotermal sentez gerçekleştirilmiştir. Sonrasında elde edilen metal katkılı TiO₂ nanopartikülleri, santrifüjle ayrılarak 3 kez destile su ve 3 kez etil alkol ile yıkanmış ve 70 °C’de bir gece etüvde kurutulmuştur. Sonrasında metal katkılı TiO₂ nanopartikülleri fırına alınarak 450 °C’de 3 saat kalsine edilmiştir.

3.2.3. Ditizon ve metal komplekslerinin hazırlanması

0,01 M Ditizon çözeltisi hazırlamak için, 0,128 g katı ditizon (256,33 g/mol) 50 mL kloroform içerisine eklenmiş ve tamamı çözünene kadar karıştırılmıştır.

0,01M gallik asit (GA) çözeltisi, 0,0851 g gallik asit katısı 50 mL etil alkol içerisinde çözünerek hazırlanmıştır. 0,1 M Fe, Ni, Co ve Zn çözeltileri, sırasıyla 0,540 g FeCl₃.6H₂O, 0,476 g CoCl₂.6H₂O, 0,272 g ZnCl₂, 0,475 g NiCl₂.6H₂O tuzlarının 20 mL etil alkol içerisinde çözünmesiyle hazırlanmıştır.

Ditizon-gallik asit-metal kompleksleri hacimsel olarak 2:1:1 olacak şekilde, 0,1 M metal çözeltileri üzerine 5 dakika karıştırarak, önce 0,01 M gallik asit sonrasında ise 0,01 M ditizon çözeltisi ekleyerek hazırlanmıştır. Hazırlanan boyalar karanlık bir ortamda muhafaza edilmiştir.

Ayrıca standart boya olarak N719, 5 mM olacak şekilde asetonitril içerisinde hazırlanmış ve ışık etkisiyle bozulmasını engellemek amacıyla karanlık bir ortamda saklanmıştır.

3.3. Güneş Pillerinin Oluşturulması

3.3.1. Elektrolitin hazırlanması

Çalışmada elektrolit olarak I^-/I_3^- redoks çifti kullanılmıştır. Elektrolit çözeltisi 0,1 M LiI, 0,05 M I_2 ve 0,5 M 4-terciyer bütıl piridin in asetonitrilde çözünmesiyle hazırlanmıştır. Hazırlanan elektrolit, uçucu olmasından dolayı ağzı sıkı bir kapta saklanmış ve gün ışığında bozulabileceği düşünüldüğü için alüminyum folyoya sarılı olarak saklanmıştır. Ayrıca elektrolitlerin bozunabileceği düşünüldüğü için belirli periyotlarla yeni elektrolit çözeltileri hazırlanmıştır.

3.3.2. Katodun hazırlanması

Gerçekleştirilen çalışmada katot elektrot olarak, Pt kaplı FTO cam kullanılmıştır. Katotun hazırlanması için, 5 mM heksakloro platinat(IV), 2-propanol içerisinde çözülmüş ve FTO cam üzerine bu çözeltiden damlatılarak kaplanmıştır. Hazırlanan katotlar, 450 °C’de 1 saat sinterlenmiştir.

3.3.3. Fotoanotun hazırlanması ve boylarla duyarlanması

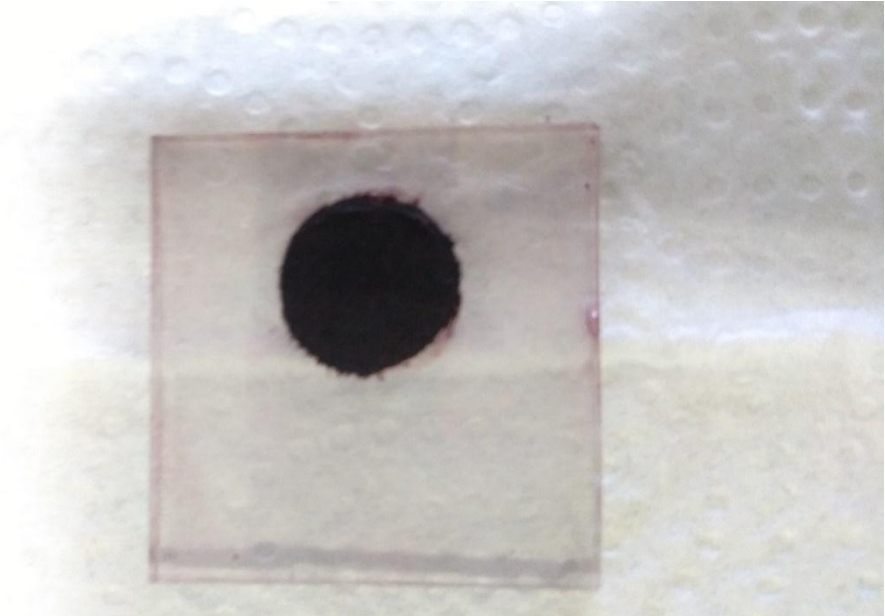
Fotoanodu hazırlamak için, sentezlenen TiO_2 ve metal katkılı TiO_2 nanopartikülleri, 0,5 g tartılmış ve üzerine bağlayıcı olarak TiO_2 için ağırlıkça %10 etil selüloz, metal katkılı TiO_2 ’ler için ağırlıkça %5 etil selüloz eklenmiştir. Bu katı karışım, bir behere alınarak üzerine etil alkol eklenmiş ve partiküllerin dağıtılması ve homojen bir karışım elde edilmesi için 30 dakika ultrasonikatör altında işlem görmüştür. Sonrasında kıvamlı bir karışım elde edebilmek için yeterince etil alkol buharlaştırılmıştır. Fotoanot hazırlanması için kullanılacak olan FTO camlar, 30 dakika su, aseton ve metanol çözeltilerinde ultrasonik banyo içerisinde yıkanmıştır. Elde edilen TiO_2 ve

metal katkılı TiO_2 çamurları, spin coater ve maske yardımıyla, çapları 1 cm olacak şekilde temizlenmiş FTO camların üzerine kaplanmıştır. Bu fotoanotlar sonrasında $450\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 30 dakika kalsine edilmiştir.

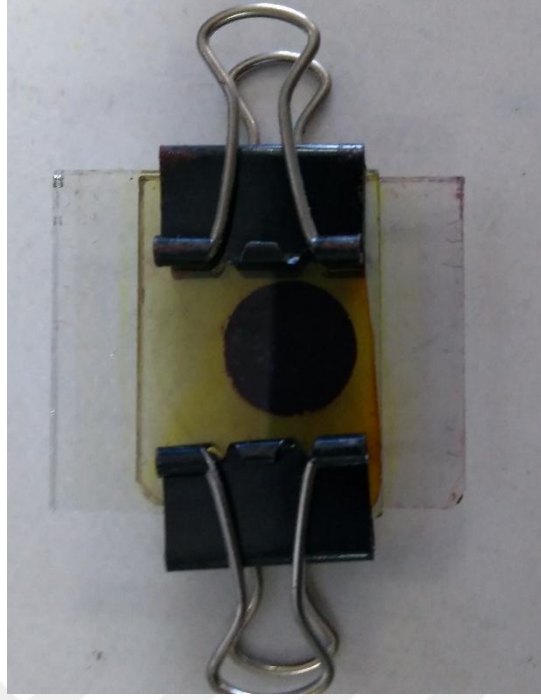
Duyarlaştırmak için hazırlanan TiO_2 ve metal katkılı TiO_2 fotoanotları, ditizon, ditizon-gallik asit-metal kompleksleri ve N719 çözeltisi içerisinde 24 saat bekletilmiştir. TiO_2 ve N719 boyası ile duyarlılaştırılmış fotoanotların fotoğrafı Şekil 3.1.'de gösterilmiştir.

3.3.4. Güneş pilinin hazırlanması

Hazırlanan boya adsorplanmış fotoanotlar ve platin kaplanmış elektrot, yüzeyleri birbirine gelecek şekilde sandviç şeklinde yerleştirilmiş ve bu elektrotlar klipsler yardımıyla birbirlerine sabitlenmiştir. Hazırlanan elektrolit çözeltisi, bu iki elektrot arasına şırınga yardımıyla enjekte edilmiştir. Hazırlanan güneş pilleri Şekil 3.2.'de görülmektedir. Oluşturulan bu hücreler güneş simülatörü altında elektrokimyasal çalışma istasyonu ile karakterize edilmiştir.



Şekil 3.1. FTO cam üzerine kaplanmış ve N719 boyası ile duyarlılaştırılmış TiO_2 fotoanot



Şekil 3.2. Ölçüme hazır hale getirilmiş boya duyarlı güneş pili

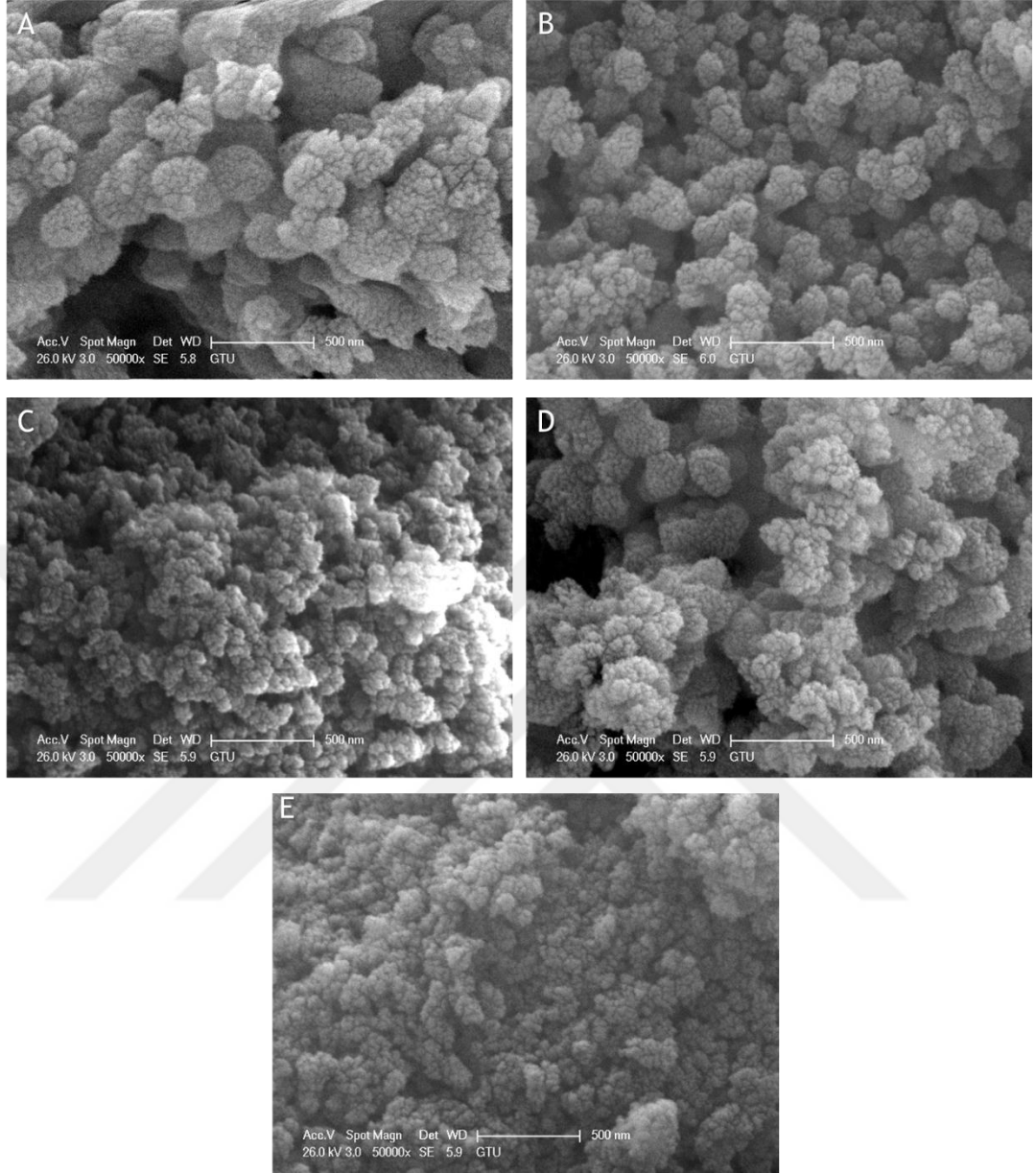
BÖLÜM 4. ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1. TiO₂ ve Metal Katkılı TiO₂ Nanopartiküllerinin Karakterizasyonu

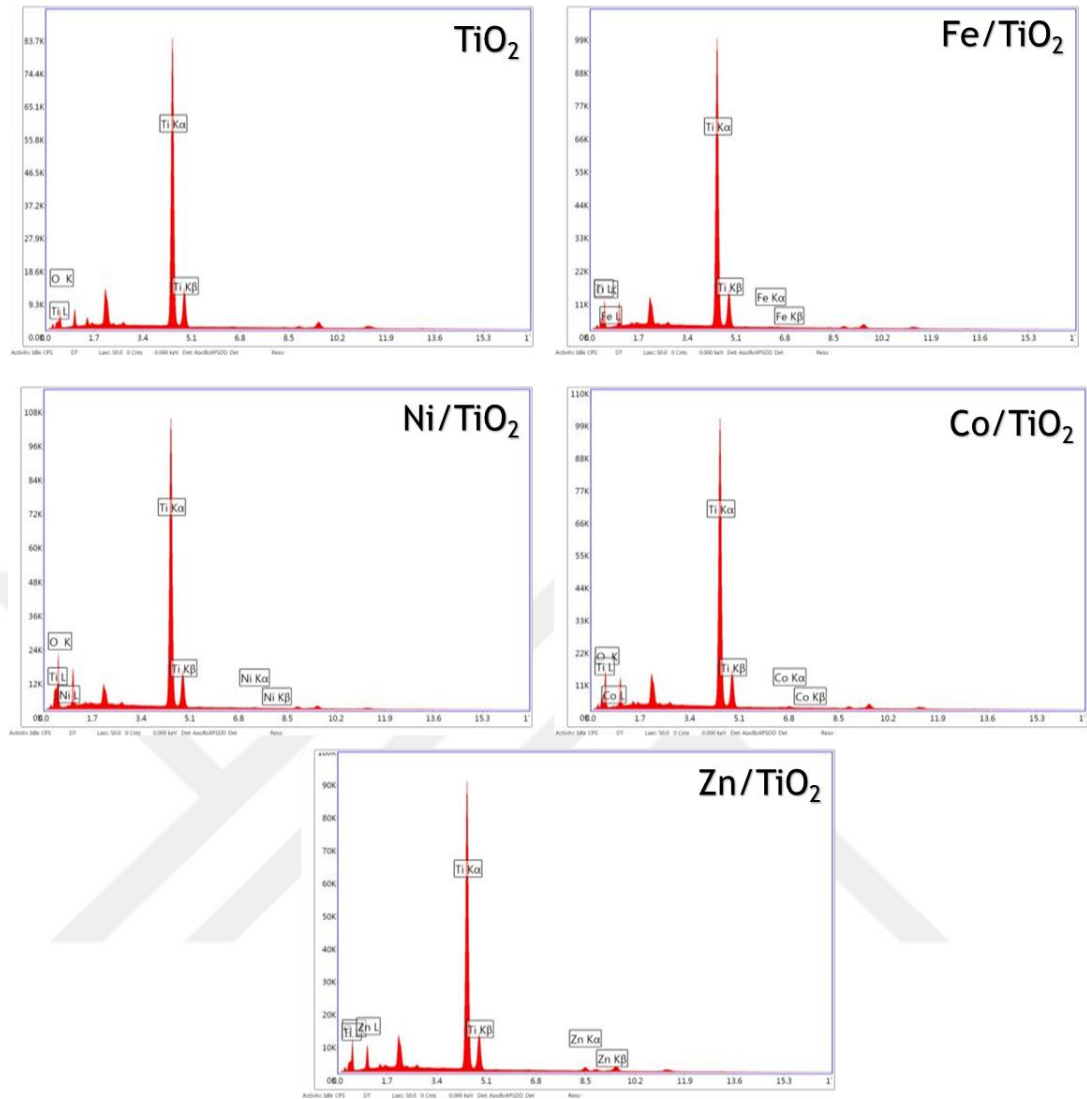
4.1.1. Taramalı elektron mikroskobu

Mikrodalga destekli hidrotermal yöntem ile sentezlenen TiO₂ ve metal katkılı TiO₂ yapılarının taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri Şekil 4.1.'de verilmiştir. TiO₂'e ait SEM görüntüleri incelendiğinde, yapıların bir araya toplanmış yani agrega oldukları görülmektedir. TiO₂ nanopartikülleri karnabahar tipi görüntüler vermiştir. TiO₂ nanopartiküllerinin neredeyse homojen olarak dağılım göstermektedir. Ayrıca SEM görüntülerine bakarak partiküllerin boyutları yaklaşık 20 ila 50 nm arasında değiştiği belirlenmiştir. Metal katkılı TiO₂ nanopartiküllerinin SEM görüntüleri incelenecek olursa, Fe, Ni, Co ve Zn katkılamanın TiO₂ nanopartiküllerinin morfolojisini değiştirmedeği karnabahar tipi yapılardan anlaşılmaktadır. Ayrıca katkılama işleminin taneciklerin boyutunu azalttığı gözlenmiştir ve bu durum literatür ile uyum içerisindedir [57].

SEM kullanılarak alınan enerji dağılımı spektrumu (EDS) sonuçları grafik olarak Şekil 4.2.'de gösterilmiş ve atomik yüzde değerleri Tablo 4.1.'de verilmiştir. Sentezin başında bütün katkılanacak metal tuzları molce titanyumun %1'i olarak alınmasına rağmen, katkılanan metallerin atomik yüzdeleri farklılık göstermektedir. Bunun sebebi katkılanan metallerin iyonlarının yarıçapının, Ti⁴⁺ iyonunun yarıçapından farklı olmasıdır. Sonuçlara bakıldığında katkılama miktarının büyükten küçüğe doğru sıralanışı Zn>Co>Fe>Ni olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.1. Sentezlenen malzemelerin SEM görüntüleri (A) TiO_2 , (B) Fe katkılı TiO_2 , (C) Ni katkılı TiO_2 , (D) Co katkılı TiO_2 , (E) Zn katkılı TiO_2



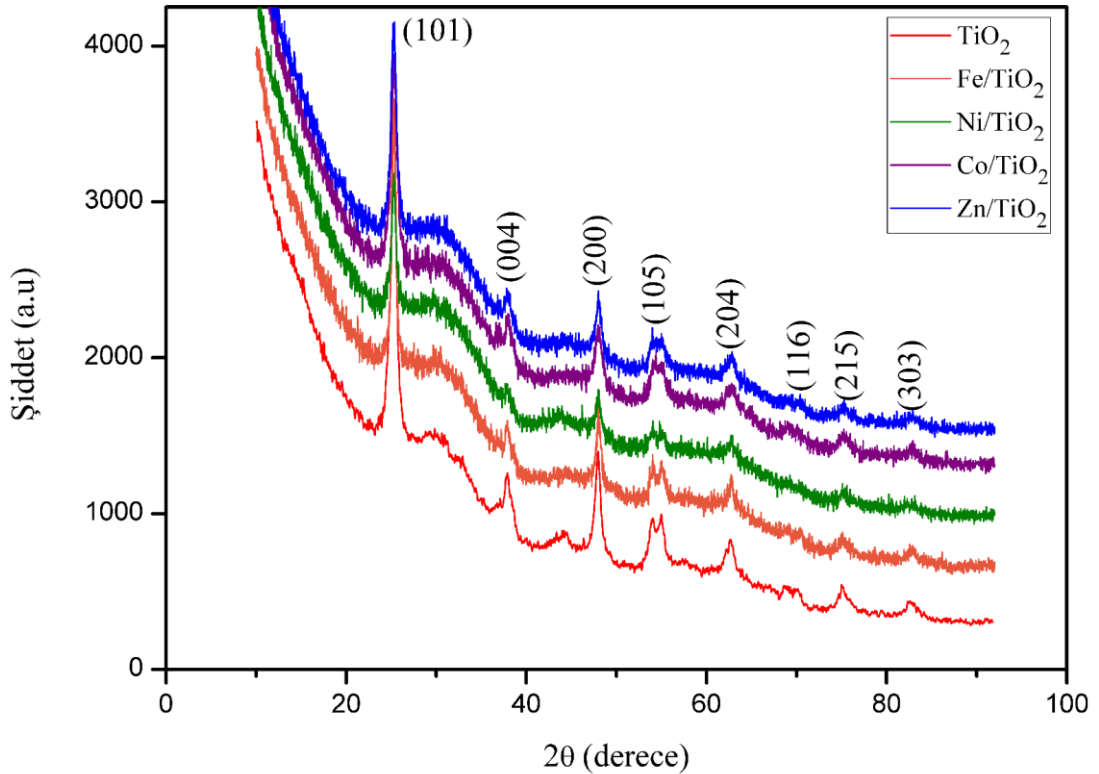
Şekil 4.2. Hazırlanan numunelerin enerji dağılımı spektrumları (EDS)

Tablo 4.1. Sentezlenen TiO_2 ve katkılı TiO_2 nanopartiküllerinin atomik yüzdeleri

Numune	Titanyum(%)	Oksijen(%)	Katkılanan Metal(%)
Katkısız TiO_2	34,52	65,48	-
Fe Katkılı	28,05	71,58	0,37
Ni Katkılı	23,73	76,15	0,12
Co Katkılı	34,78	64,55	0,57
Zn Katkılı	29,61	69,56	0,89

4.1.2. X-ışınları toz diffraksiyonu

Sentezlenen TiO_2 ve katkılanmış TiO_2 nanopartiküllerinin X-ışınları toz diffraksiyonu (XRD) desenleri Şekil 4.3.'te gösterilmiştir. Hem katkılanmamış TiO_2 nanopartikülü hem de katkılanmış TiO_2 nanopartiküllerinin anataz TiO_2 formunda olduğu ve ICDS: 98-015-4601 deseni ile uyumlu olduğu görülmektedir [58]. Katkılanan Fe, Ni, Co ve Zn metallerinin oksitlerine ait herhangi bir pike rastlanmamıştır. Bu durum katkılanan bu metallerin TiO_2 'in kristal yapısının içerisine atomik olarak katıldığını göstermektedir. Numunelerde herhangi bir safsızlık da görülmemiştir. Piklerin şiddetleri incelendiğinde, katkılama işleminin anataz yapıdaki TiO_2 'in pik şiddetlerini azalttığı görülmektedir. Ekstra olarak, nikel katkılanmış numunede, anataz TiO_2 'e ait bazı piklerin kaybolduğu gözlenmiştir. Bu durum, mikrodalga destekli hidrotermal yöntemde, Ni katkılanmanın TiO_2 'in kristal yapısını bozarak amorf bir yapıya dönüşmesini ortaya koymaktadır. Gerçekleştirilen bir çalışmada [59], katkılanan metalin kristal fazı değiştirdiği ortaya konmuştur.



Şekil 4.3. Elde edilen TiO_2 ve katkılı TiO_2 yapılarının XRD desenleri

4.1.3. Difüz reflektans spektroskopisi

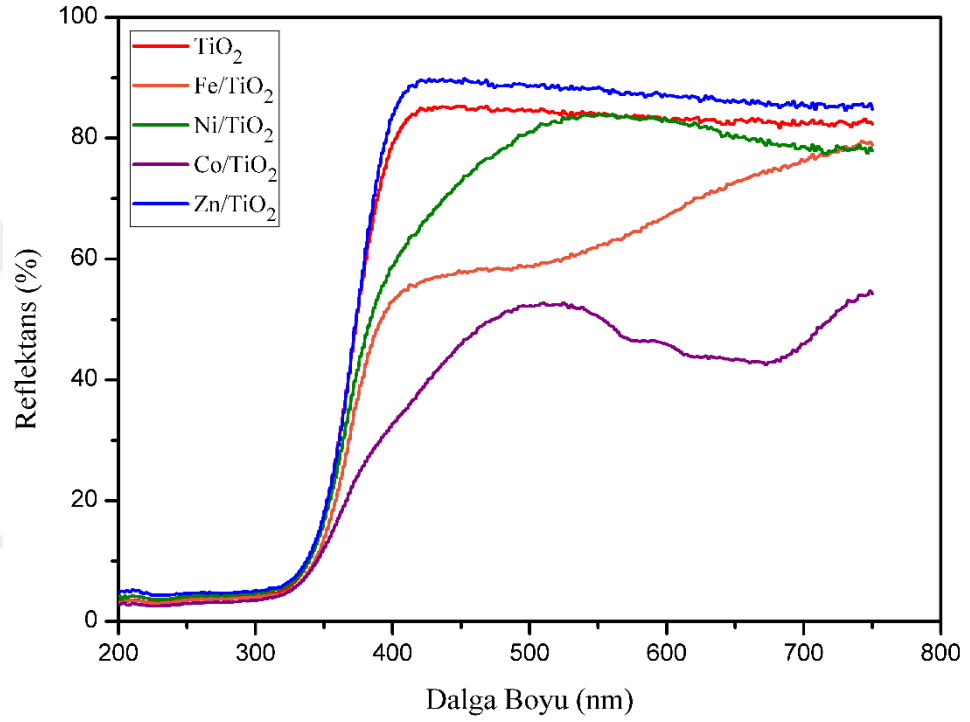
Difüz reflektans spektroskopisi (DRS), malzemelerin hangi dalga boyunda ışığı ne kadar yansıttığını gösteren bir yöntemdir. Ayrıca yarıiletken malzemelerin optik olarak bant aralıklarını ölçmek için DRS kullanılmaktadır. Hazırlanan TiO₂ nanopartiküllerinin DRS'leri Şekil 4.4.'te gösterilmiştir. Spektruma bakıldığında, katkılanmamış TiO₂ ve Zn katkılı TiO₂'in benzer pikler verdiği görülürken, Fe, Ni ve Co katkılı TiO₂'lerin farklı reflektans spektrumları verdiği görülmektedir. Bu durum katkılanmamış TiO₂ ve Zn katkılı TiO₂'in 400-750 nm arasında ışığı çok az miktarda absorpladığını göstermektedir. Co katkılı TiO₂ durumunda ise aynı aralıkta, ışığın büyük bir kısmının absorpladığı görülmektedir. Piklerdeki bu farklılık ve benzerlikler, sentezlenen numunelerin farklı renklerde olmasından da anlaşılmaktadır (Şekil 4.5.). Zn katkılı TiO₂ ve katkılanmamış TiO₂ tozlarının renkleri beyaz iken, Fe katkılı TiO₂'in rengi kırmızı/pembe, Ni katkılı TiO₂'in rengi sarı ve Co katkılı TiO₂'in rengi maviye yakındır.

Kubelka Munk eşitliği, DRS ölçümlerini kullanarak yarıiletkenlerin optik bant aralıklarını veren bir denklemdir:

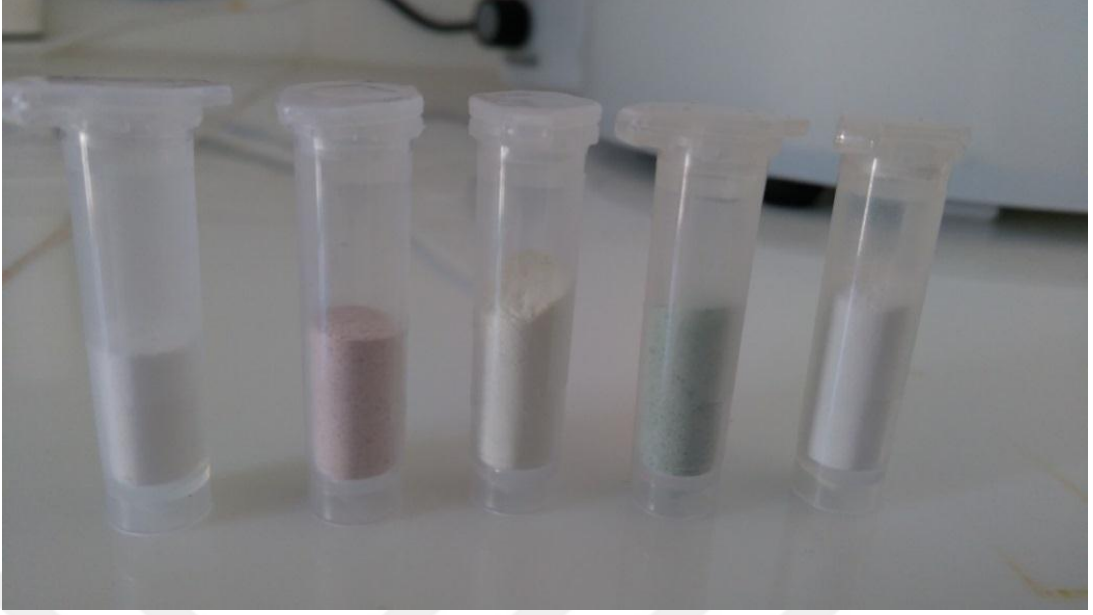
$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} = \frac{K}{s} \quad (4.1)$$

Denklemde F(R) Kubelka-Munk fonksiyonunu, R difüz reflektans spektrumundan elde edilen R değerini, K absorpsiyon katsayısını ve s saçılma katsayısını ifade etmektedir. Sentezlenen yarıiletkenlerin Kubelka Munk grafikleri, Şekil 4.6.'da gösterilmiştir. Grafik incelendiğinde, katkılanmamış TiO₂'in bant aralığı 3.36 eV bulunmuştur. Katkılanmış TiO₂ örneklerine bakıldığında, bütün numunelerde bant aralık enerjilerinin azaldığı görülmüştür. Bu durum katkılama işleminin başarıyla gerçekleştirildiğini göstermektedir. Ayrıca Zn katkılı TiO₂'in bant aralık enerjisinin, diğer katkılanmış TiO₂ numunelerine göre, katkılanmamış TiO₂'in bant aralık enerjisine en yakın olduğu grafikten görülmektedir. EDS sonuçlarında Zn katkılamanın en çok gerçekleştiği de göz önüne alındığında, çinkonun TiO₂ kristal yapısına en uyumlu şekilde girmiş olduğu göz önünde bulundurulmalıdır. Ni katkılı

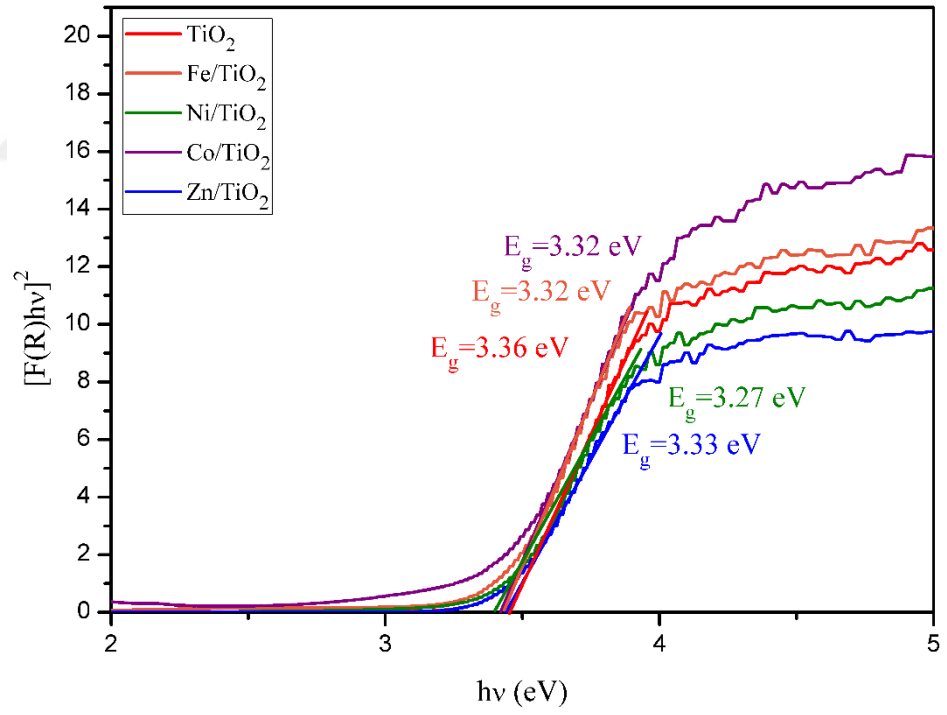
TiO₂'in bant aralığının ise katkılanmamış TiO₂'nin bant aralığından en uzak olması, XRD ve EDS sonuçları bir arada düşünüldüğünde, nikelin TiO₂'in kristal yapısına çok uyumlu bir şekilde girmediği anlaşılmaktadır. Bant aralıklarının, doğrudan kristal yapıyla ilişkili olduğu literatürde verilmiştir [60]. Metal katkılanması, TiO₂'in valans bandı ve iletkenlik bandı arasında ek bir enerji seviyesi oluşmasına sebep olmaktadır ve bu durum bant aralık enerjisini değiştirmektedir.



Şekil 4.4. Sentezlenen yarıiletkenlerin difüz reflektans spektrumları



Şekil 4.5. Hazırlanan tozların görselleri soldan sağa sırasıyla TiO_2 , Fe katkılı TiO_2 , Ni katkılı TiO_2 , Co katkılı TiO_2 , Zn katkılı TiO_2

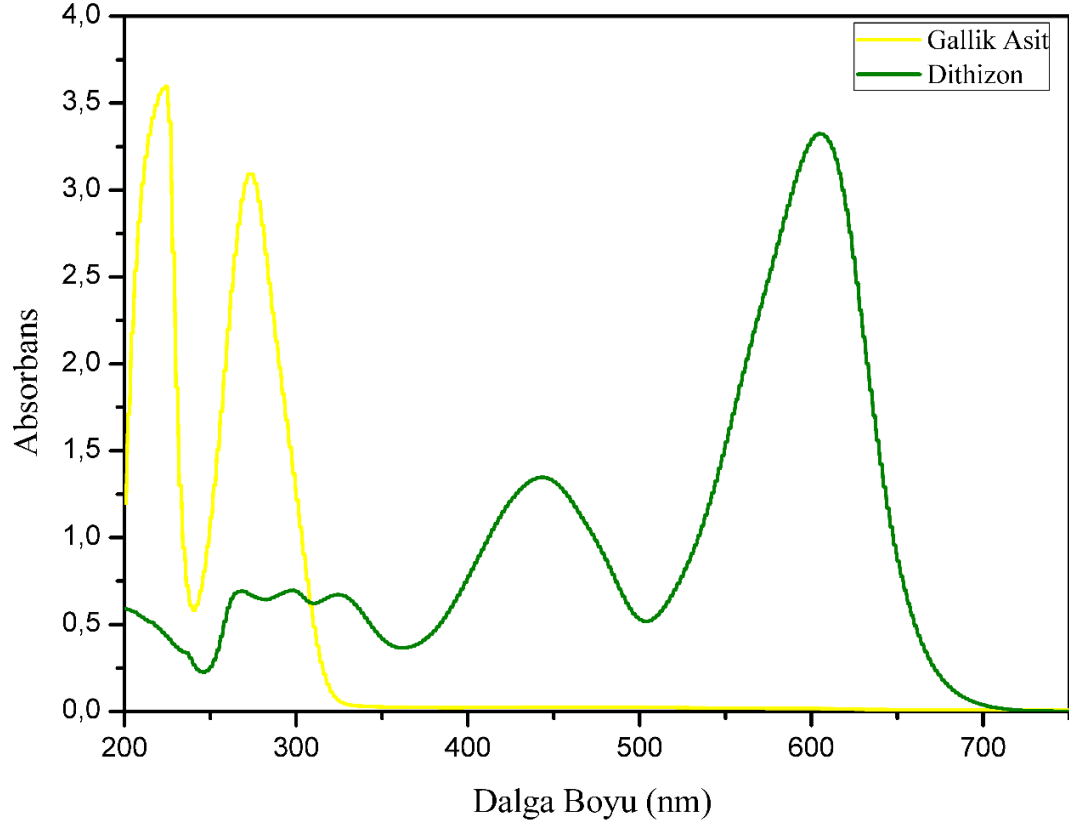


Şekil 4.6. Sentezlenen TiO_2 numunelerinin Kubelka Munk fonksiyonları ve bant aralıkları

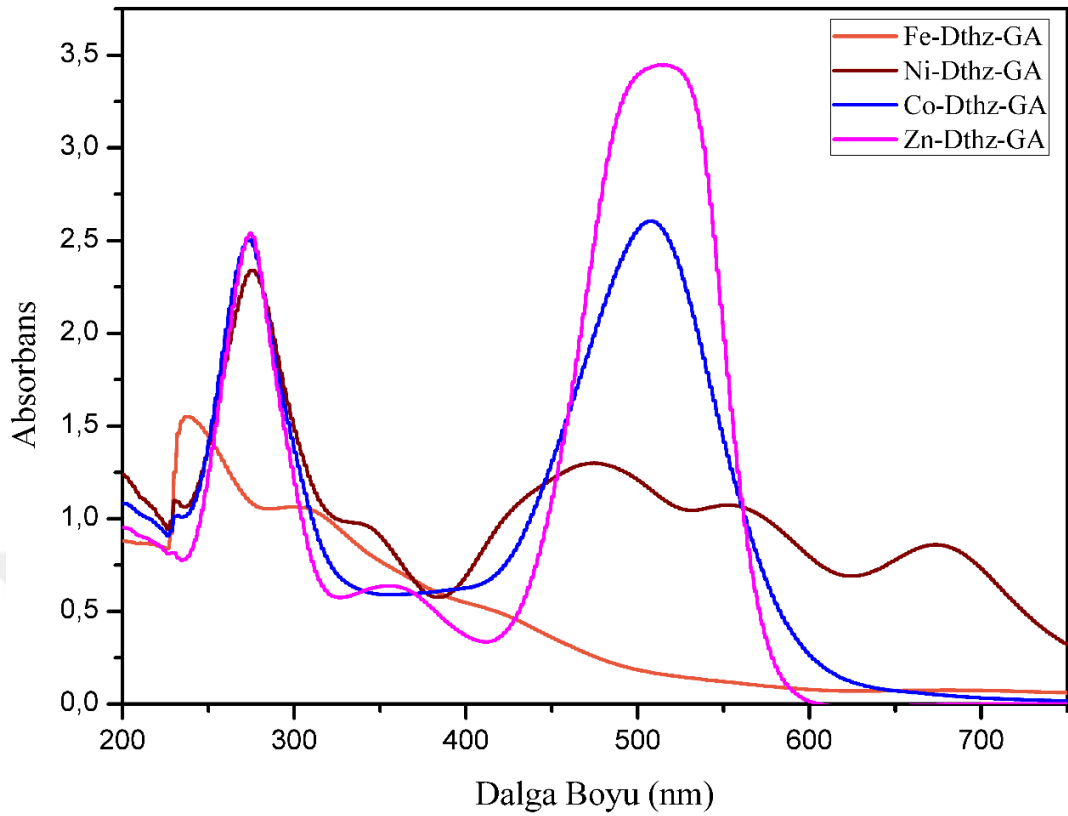
4.2. Ditizon ve Metal Komplekslerinin Karakterizasyonları

4.2.1. UV-Vis Spektrometre

Ditizon ve gallik asidin UV-Vis spektrumları Şekil 4.7.'de, Fe, Ni, Co ve Zn metallerinin ditizon ve gallik asit kompleksleri Şekil 4.8.'de görülmektedir. Ditizonun molekül yapısında bulunan, C=O, N=N, C=C ve N-N bağlarından dolayı, görünür bölge içerisinde oldukça geniş bir alanda absorpsiyon yapmaktadır. 600 nm'de görülen bant, ditizon molekülündeki S ve N atomları üzerindeki ortaklanmamış elektronlardan, π^* molekül orbitallerine olan geçişleri göstermektedir. Yaklaşık 440 nm'de görülen bant, ditizon molekülündeki çift bağlarda gerçekleşen $\pi-\pi^*$ geçişlerine aittir. Gallik asidin UV-Vis spektrumuna bakıldığında, görünür bölgede hiç absorpsiyon yapmadığı ve 280 nm'de ve 220 nm'de iki bant verdiği görülmektedir. Bunlardan 280 nm'de gözlenen bant $n-\pi^*$ geçişine aitken, 220 nm'de gözlenen bant karboksil grubundan kaynaklanan $\pi-\pi^*$ geçişine aittir.



Şekil 4.7. Gallik asit ve ditizonun UV-Vis spektrumları



Şekil 4.8. Fe, Ni, Co ve Zn metallerinin ditizon-gallik asit komplekslerinin UV-Vis spektrumları

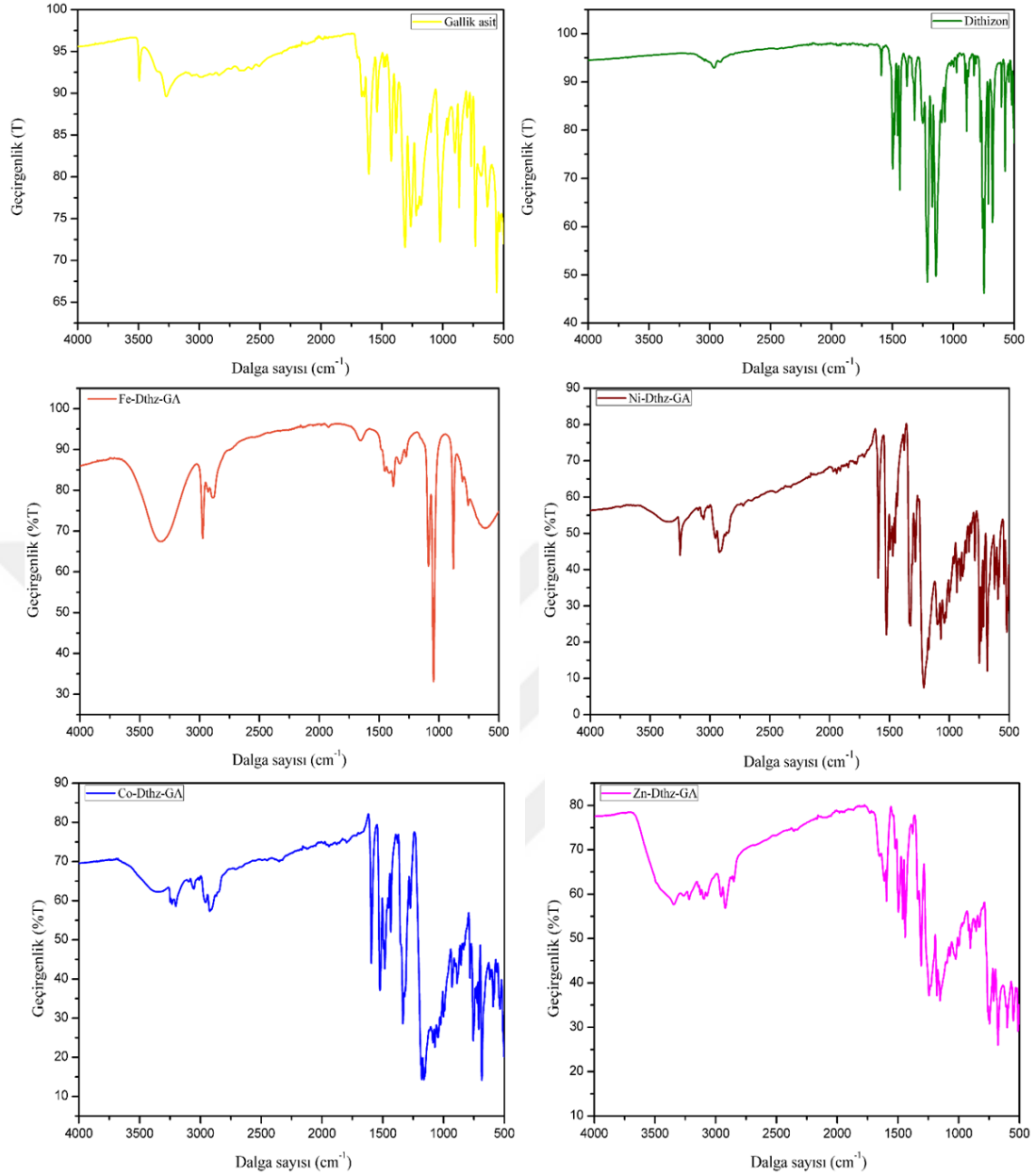
Ditizon bu denli geniş bir spektruma sahipken, gallik asidin spektrumunun dar ve UV bölgede olması, gallik asit üzerinde çok az kromofor grup ve fenil halkasına ait konjugasyon gerçekleştirmesindendir. Oysa ki ditizon molekülünde, çok fazla sayıda kromofor grup bulunmakta ve gallik aside göre daha uzun bir konjugasyon gözlenmektedir.

Oluşturulan Fe, Ni, Co ve Zn metallerinin ditizon ve gallik asit komplekslerinin spektrumları incelendiğinde, Fe kompleksinin yaklaşık 500 nm'den önce absorbans yaptığı fakat bu absorbans değerinin çok düşük olduğu ve $\lambda_{\max}$ değerinin 240 nm civarında geldiği görülmektedir. Literatürde Fe^{3+} iyonlarının ditizonu yükseltgediği açıklanmıştır [61]. Bu durum Fe-Dthz-GA spektrumunun neden diğerlerinden farklı olduğunu açıklamaktadır. Ni kompleksi ise, 750 nm-400 nm arasında absorbans yapmakta ve 280 nm civarında $\lambda_{\max}$ değeri vermektedir. Ni kompleksinin spektrumu Co ve Zn komplekslerinin spektrumlarından farklılık göstermektedir. Bunun nedeni Ni ditizon kompleksinin seyreltik durumlarda bile çökmesinden kaynaklanmaktadır.

Co ve Zn komplekslerinin spektrumları birbirine çok benzemektedir. Yaklaşık 550 nm’de çok şiddetli bant verirlerken Zn kompleksinin absorpsiyonu daha fazladır. Ni kompleksine benzer şekilde 280 nm’de bant verdikleri görülmektedir. Elde edilen bu spektrumlardan, demirin ditizonla kompleks vermediği veya çok zayıf kompleks verdiği görülmekteyken, Ni, Co ve Zn ile iyi bir şekilde kompleks verdiği açıktır. Ayrıca gallik asidin 220 nm’deki bandının, komplekslerin spektrumunda görülmemesi, Ni, Co ve Zn metallerinin hem ditizonla hem gallik asitle kompleks oluşturduğunu göstermektedir.

4.2.2. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi

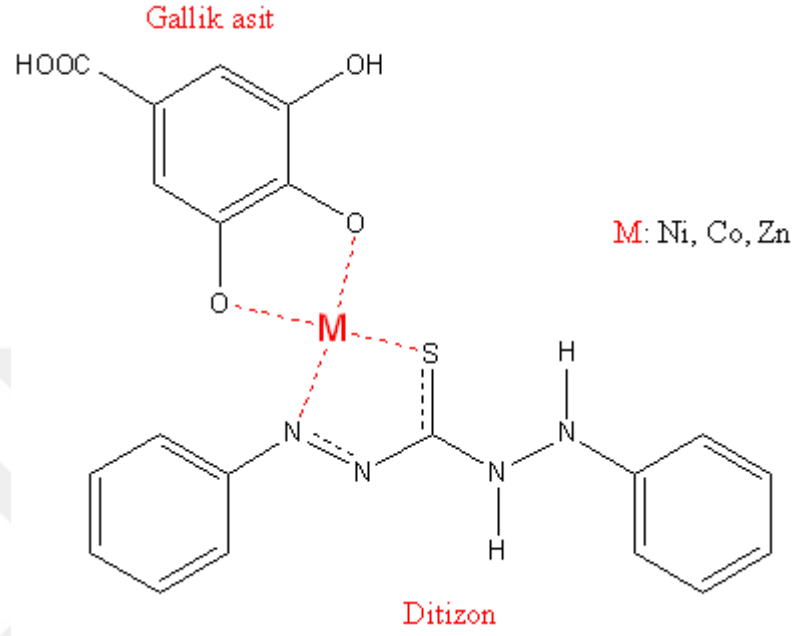
Gallik asit, ditizon ve oluşturulan metal-ditizon-gallik asit komplekslerinin Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) sonuçları Şekil 4.9.’da verilmiştir. Gallik asidin spektrumunda 3000 cm^{-1} ’de —OH gruplarına ait pik, 1600 cm^{-1} ’de ise karbonil grubuna ait pik görülmektedir. Ditizonun FTIR spektrumunda ise 1600 cm^{-1} civarında N=N grubuna ait ve $1250\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ arasında C=S grubuna ait pik gözlenmiştir. Fe-Dthz-GA kompleksinin FTIR sonucuna bakıldığında, çok basit bir spektrum görülmektedir. 3250 cm^{-1} ’de N-H veya O-H bağına ait bir pik görülmektedir. Yaklaşık 1000 cm^{-1} ’de C-O bağının piki görülmekteyken, spektrumda bunun dışında farklı farklı irili ufaklı pikler bulunmaktadır. Ni, Co ve Zn metallerinin Dthz-GA komplekslerinde, özellikle parmak izi bölgesinde çok fazla pik yoğunluğu görülmektedir. Bu durum UV-Vis verilerini destekler şekilde, demirin kompleks oluşturmadığını, Ni, Co ve Zn’un güçlü kompleksler oluşturduğunu göstermektedir.



Şekil 4.9. Boyaların ve hazırlanan komplekslerin FTIR spektrumları

Ni, Co ve Zn spektrumlarında, $3500-3000\text{ cm}^{-1}$ aralığında ditionun N-H bağlarının pikleri görülmektedir. 1500 cm^{-1} civarında fenil gruplarının pikleri görülmektedir. Metallerin genellikle bağları parmak izi bölgesinde, yani 1000 cm^{-1} 'in altında görülmektedir. Ni, Co ve Zn komplekslerinin, parmak izi bölgesindeki pik yoğunluğu bu metallerin dition ve gallik asitle kompleks yaptığını göstermektedir. Dition spektrumunda gözlenen N=N ve C=S pikinin metal komplekslerin spektrumlarında

görülmemesi kompleksleşme mekanizmasının Şekil 4.10.'da görüldüğü gibi olduğunu düşündürmektedir.



Şekil 4.10. Hazırlanan komplekslerin oluşma mekanizması

4.3. Güneş Pillerinin Karakterizasyonu

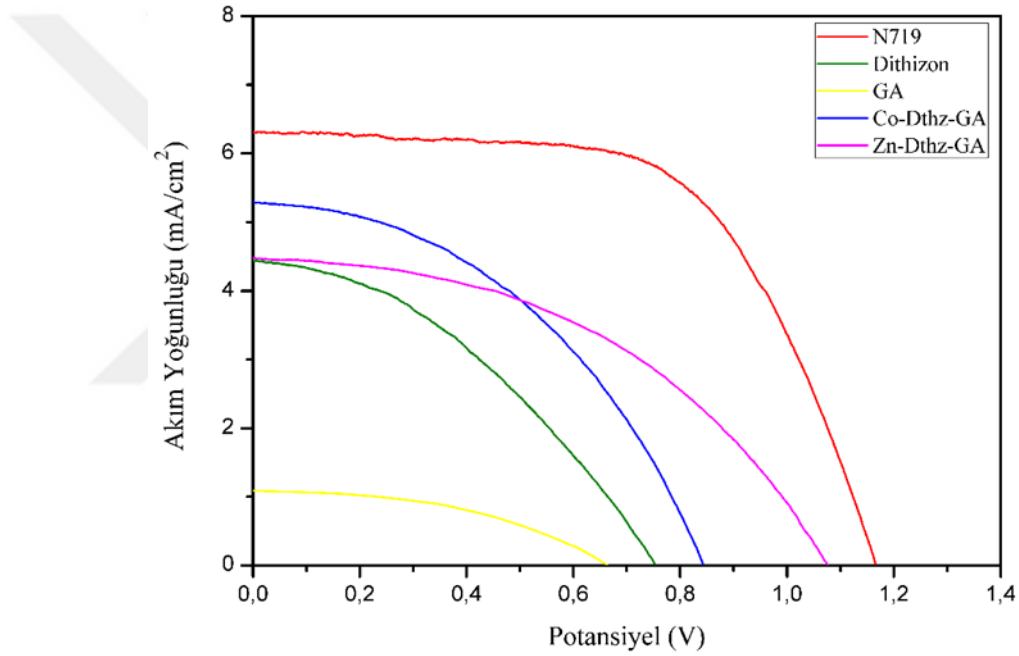
4.3.1. Güneş Pillerinin J-V eğrileri ve verimleri

Hazırlanan TiO_2 ve farklı metal katkı TiO_2 ile ditizon ve metal-ditizon-gallik asit kompleksleri kullanılarak hazırlanan güneş pillerinin karakterizasyonları, AM1.5 filtre içeren solar simülatör yardımıyla (100 mW/cm^2), elektrokimyasal çalışma istasyonu kullanarak doğrusal taramalı voltametri yöntemiyle akım yoğunluğunun (J) potansiyele karşı değerleri ölçülerek gerçekleştirilmiştir. Güneş pillerinin verimleri, Bölüm 2’ de verilen Denklem (2.1) ve Denklem (2.2) ile grafiklerden belirlenen J_{max} ve V_{max} değerinin çarpımının maksimum olduğu değer baz alınarak hesaplanmıştır. Katkılanmamış TiO_2 nanopartikülleri ile ditizon, metal-ditizon-gallik asit ve N719 boyası kullanılmış, katkılanan TiO_2 numuneleri ile ditizon ve N719 boyaları kullanılarak güneş pilleri oluşturulmuştur. Ayrıca Fe ve Ni metallerinin hazırlanan kompleksleri çöktüğünden dolayı bu metal kompleksleri güneş pillerinde kullanılmamıştır.

Katkılanmamış TiO_2 numunelerinin, ditizon, metal-ditizon-gallik asit ve N719 boyaları kullanılarak yapılan J-V ölçümleri Şekil 4.11.’de ve ölçülen ve hesaplanan veriler Tablo 4.2.’de verilmiştir. Alınan ölçümlere bakılacak olunursa, N719 en yüksek J_{SC} ve V_{OC} değerini vermiş ve en yüksek verimi göstermiştir. N719 boyasının üzerinde, yarıiletken tutunmasını sağlayan $-\text{COOH}$ grupları olması ve absorbansının yüksek olması göz önüne alındığında bu durum hiç şaşırtıcı değildir. Ditizon ve ditizonun metal komplekslerine bakıldığında; ditizon, çinko kompleksiyle neredeyse aynı J_{SC} değerini vermesine rağmen V_{OC} değeri oldukça düşüktür. Bu durumun kaynağı, Zn-Dthz-GA kompleksinde gallik asitlerin üzerinde bağlanmasını sağlayabilecek $-\text{COOH}$ grubunun bulunması ve bu sayede TiO_2 yüzeyine bağlanabilmesi, ditizonda ise bağlanacak grup olmadığından dolayı TiO_2 yüzeyine bağlanma sorunları yaşamasıdır. Zn ve Co kompleksine bakılacak olursa, Co kompleksinin J_{SC} değeri, Zn kompleksinin J_{SC} değerinden daha fazlayken, V_{OC} değeri daha düşüktür. Bu durum Zn kompleksinin Co kompleksine göre daha yüksek abosorbans vermesinden veya Zn-ditizon kompleksinin Co-ditizon kompleksine göre

daha kararlı olmasından kaynaklanıyor olabilir. Gallik asit ise en düşük verimi göstermiştir, bu durum gallik asidin sadece UV bölgesinde absorpsiyon yapmasından kaynaklanmaktadır.

Katkılama işleminin güneş pili verimine nasıl etki edeceğini incelemek amacıyla, katkılanmış TiO_2 ve N719 kullanılarak yapılan güneş pillerinin, J-V eğrileri Şekil 4.12.'de gösterilmiştir, güneş pillerinin elektrokimyasal verileri ve verimlerini içeren veriler Tablo 4.3.'te verilmiştir. Sonuçlara bakıldığında, Fe ve Ni katkılamanın verimleri düşürdüğü ortaya çıkmaktadır. Fe katkılı TiO_2 durumunda, J_{SC} değeri, katkılanmamış TiO_2 'ye göre oldukça artmasına rağmen, V_{OC} değeri azalmıştır.



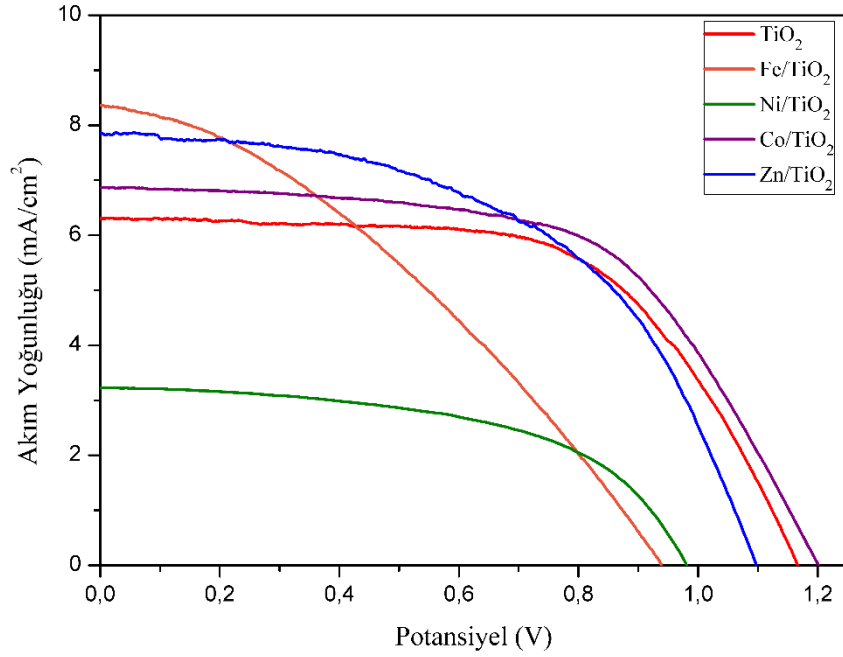
Şekil 4.11. Katkılanmamış TiO_2 ve N719, ditizon, Co-Dthz-GA, Zn-Dthz-GA kompleksleriyle oluşturulan güneş pillerinin J-V eğrileri

Tablo 4.2. Katkılanmamış TiO_2 ile oluşturulan güneş pillerinin elektrokimyasal verileri

Örnek	$J_{sc}(\text{mA}/\text{cm}^2)$	$V_{oc}(\text{V})$	FF(%)	$\eta(\%)$
Ditizon	4,44	0,753	0,38	1,27
Gallik asit	1,09	0,664	0,45	0,325
Co-Dthz-GA	5,30	0,843	0,43	1,92
Zn-Dthz-GA	4,47	1,076	0,46	2,20
N719	6,31	1,166	0,61	4,46

Aynı şekilde diğer numunelerin aksine, Fe katkılı TiO_2 ile oluşturulan güneş pilinin J-V eğrisinde ani bir akım düşüşü görülmektedir. Bu nedenlerden dolayı verim azalmıştır.

Ni katkılı TiO_2 durumunda ise, hem J_{SC} değerleri hem de V_{OC} değerleri azalmış ve bu yüzden numuneler arasında en düşük verim elde edilmiştir. Bu durum Ni katkılamanın, kristal yapısını anataz fazdan amorf faza dönüştürmesiyle açıklanabilir. Ayrıca Fe ve Ni katkılama durumunda verimin azalmasının bir diğer sebebi elektron hareketliliğini çok arttırdıklarından dolayı rekombinasyon reaksiyonlarını arttırmış olma ihtimalleridir. Literatürde de benzer şekilde Fe ve Ni katkılamanın verimi azalttığı görülmüştür [62].



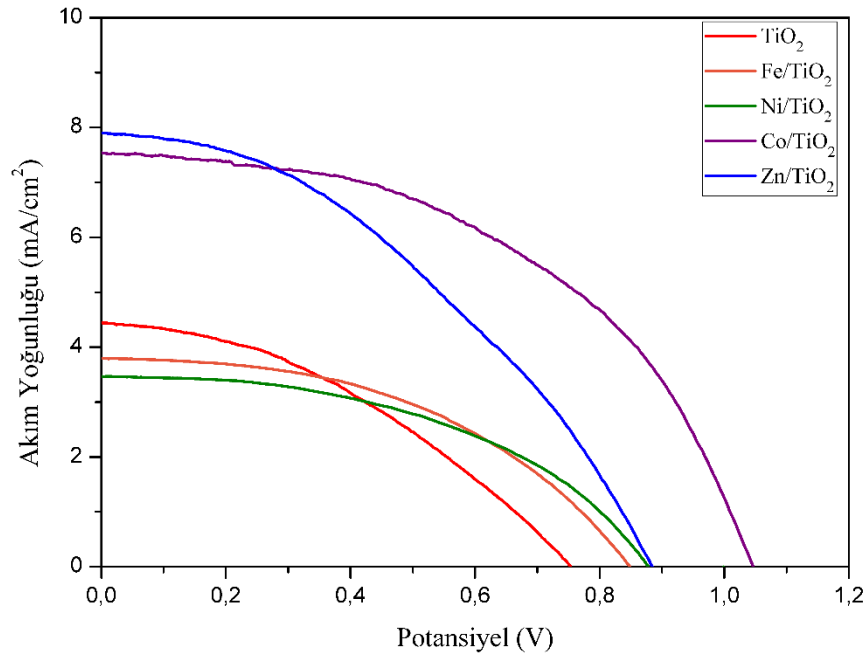
Şekil 4.12. Katkılanmış TiO_2 numuneleri ve N719 kullanılarak oluşturulan güneş pillerinin J-V eğrileri

Tablo 4.3. Katkılanmış TiO_2 ve N719 ile oluşturulan güneş pillerinin elektrokimyasal verileri

Örnek	$J_{SC}(\text{mA}/\text{cm}^2)$	$V_{OC}(\text{V})$	FF(%)	$\eta(\%)$
TiO_2	6,31	1,166	0,61	4,46
Fe katkılı	8,37	0,939	0,35	2,74
Ni katkılı	3,23	0,981	0,54	1,72
Co katkılı	6,87	1,201	0,59	4,85
Zn katkılı	7,85	1,097	0,52	4,49

Katkılanma miktarları daha yüksek olan Co ve Zn katkılı TiO_2 numunelerinde ise, Fe ve Ni katkılı numunelerin aksine verimlerde az da olsa bir artış görülmektedir. Co katkılı TiO_2 numunesi görünür bölgede katkılanmamış TiO_2 'e göre daha fazla absorpsiyon yapmasına rağmen verim artmıştır. Yani Zn ve Co katkılamanın, güneş pillerinin performansını arttırıcı yönde etkileri olmuştur.

Katkılı TiO_2 numuneleri ve boya olarak ditizon kullanılmış güneş pillerinin J-V grafikleri Şekil 4.13.'de gösterilmiştir, elektrokimyasal veriler ve güneş pillerinin verimleri Tablo 4.4.'te verilmektedir. N719'la oluşturulan güneş pillerinin aksine, Fe ve Ni katkılı TiO_2 numuneleri verimi arttırıcı bir etki göstermişlerdir. Ni verimi en az arttıran katkılayıcı olurken, Co ve Zn durumunda verim oldukça fazla bir şekilde artmıştır. Co ve Zn'nun ditizonla iyi bir şekilde kompleks oluşturduğu göz önünde bulundurulursa, TiO_2 'nin Co ve Zn ile katkılanması boyanın tutunabilirliğini arttırmıştır. Fe ve Ni katkılama ise, TiO_2 yapısında bozukluklara sebep olduğu için daha fazla boyanın absorplanmasına neden olarak verimi arttırmış olabilirler.



Şekil 4.13. Katkılanmış TiO_2 ve ditizon kullanılarak oluşturulan güneş pillerinin J-V eğrileri

Tablo 4.4. Katkılanmış TiO₂ ve ditizonla oluşturulmuş güneş pillerinin elektrokimyasal verileri

Örnek	J _{sc} (mA/cm ²)	V _{oc} (V)	FF(%)	η (%)
TiO ₂	4,44	0,753	0,38	1,27
Fe katkılı	3,80	0,848	0,47	1,50
Ni katkılı	3,47	0,878	0,47	1,43
Co katkılı	7,54	1,046	0,49	3,85
Zn katkılı	7,90	0,884	0,40	2,59

4.3.2. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS), oluşturulan güneş pillerindeki dirençleri ve elektronların hücredeki ömrünü açığa çıkaran bir yöntemdir. Güneş pillerinin verimlerini ve elektriksel karakteristiğini incelemek için önemli bir analiz yöntemidir. Nyquist ve Bode eğrileri kullanılarak elde edilen verilerde R_s, FTO'nun direncini, R_{CT1} karşıt elektrot ve elektrolit arayüzünde (FTO-Pt/elektrolit) oluşan direnci, R_{CT2} elektrolit-boya-fotoanot arayüzlerinde oluşan direnci göstermektedir. Bode eğrisinden elde edilen f_{max} değeri kullanılarak, elektronun devrede geçirdiği süre τ_e değeri:

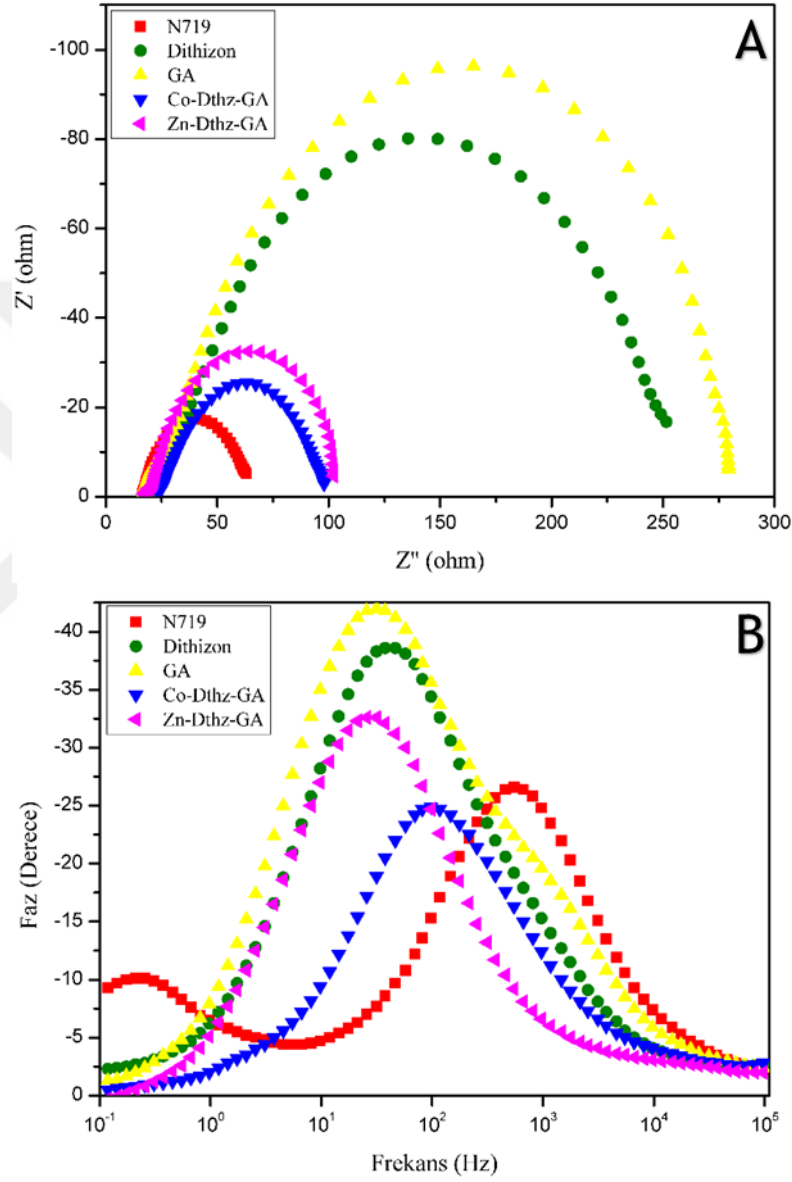
$$\tau_e = \frac{1}{2\pi f_{max}} \quad (4.2)$$

eşitliğinden hesaplanmaktadır. R_s ve R_{CT1} değerleri, elektrolit ve karşıt elektrot değişmediği için çok bir fark göstermezken, asıl incelenmesi gereken değerler R_{CT2} ve τ_e değerleridir. Empedans ölçümleri, J-V eğrilerinin alındığı aynı şartlar altında gerçekleştirilmiştir.

Katkılanmamış TiO₂ ve N719, ditizon, Co-Dthz-GA ve Zn-Dthz-GA boya-ları kullanılarak oluşturulmuş pillerin Nyquist ve Bode eğrileri Şekil 4.14.'de gösterilmiştir. Grafik kullanılarak elde edilen veriler Tablo 4.5.'te verilmiştir.

Nyquist eğrisinde N719 daha az direnç göstermişken, en yüksek direnci gallik asitle oluşturulan pil göstermiştir. Bu durum en yüksek verimi N719'un ve en düşük verimi gallik asidin göstermesini açıklamaktadır. Ditizonun direncinin bu kadar yüksek

çıkması beklenen bir durumdur çünkü boya TiO_2 yüzeyine çok iyi tutunamamıştır. Co-Dthz-GA kompleksinin ve Zn-Dthz-GA kompleksinin direnci ditizon ile hazırlanmış hücrenin direncinden daha azdır, çünkü bu komplekslerde gallik asit bulunmaktadır ve gallik asit grupları TiO_2 yüzeyine tutunmayı arttırmıştır.



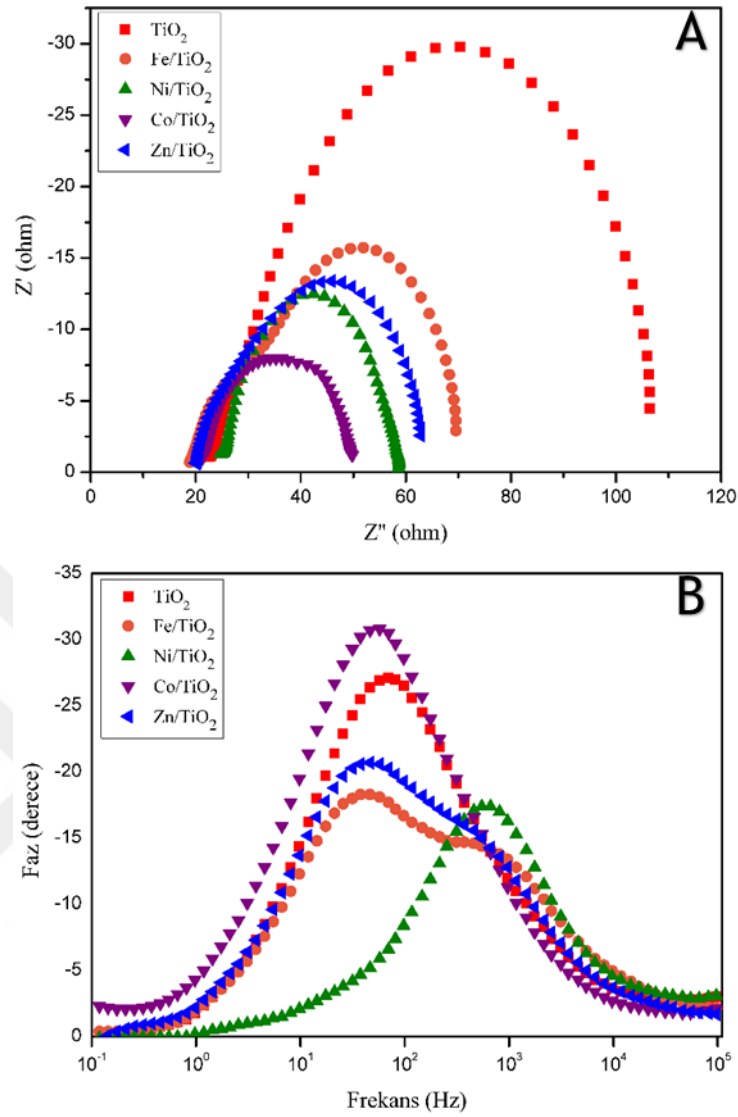
Şekil 4.14. Katkılanmamış TiO_2 ve boyalar ile hazırlanmış güneş pillerinin A) Nyquist ve B) Bode diyagramları

Tablo 4.5. Katkılanmamış TiO₂ ve boyaların EIS eğrileri ile hesaplanan değerleri

Örnek	R _s (Ω)	R _{CT1} (Ω)	R _{CT2} (Ω)	f _{max} (Hz)	τ _e (ms)
N719	17,03	2,26	45,06	609,49	0,261
Gallik asit	15,87	13,11	250,17	31,67	5,028
Ditizon	22,71	12,6	215,89	41,22	3,860
Co-Dthz-GA	23,88	4,58	70,03	109,69	1,450
Zn-Dthz-GA	18,20	4,00	79,19	29,22	5,449

Katkılanmış TiO₂ örneklerinin ve ditizon boyası kullanılarak hazırlanan güneş pillerinin empedans eğrileri Şekil 4.15.'de gösterilmiş ve hesaplanan değerler Tablo 4.6.'da sunulmuştur. Fe katkılı TiO₂, örnekler arasında en yüksek direnç değerini göstermiştir. Bu durum Fe katkılamanın az da olsa direnci arttırdığını göstermektedir. Verimi daha düşük olmasına rağmen, Ni katkılı TiO₂ örneği Zn katkılı ve katkısız TiO₂ örneklerine göre daha düşük direnç özelliği göstermiştir. Bu durum ditizonun Ni ile çok iyi kompleks yapabilmesinden kaynaklanmaktadır fakat Ni katkılama anataz yapıyı bozduğu için, Ni katkılama yapılmış hücrenin verimi Zn katkılı hücreden daha düşüktür. Co katkılı TiO₂ ile oluşturulmuş güneş pilinin direnç değeri en düşük çıkmıştır ve bu durum iletkenliğin artmasından dolayı bu güneş pilinin neden en yüksek verimi verdiğini açıklamaktadır.

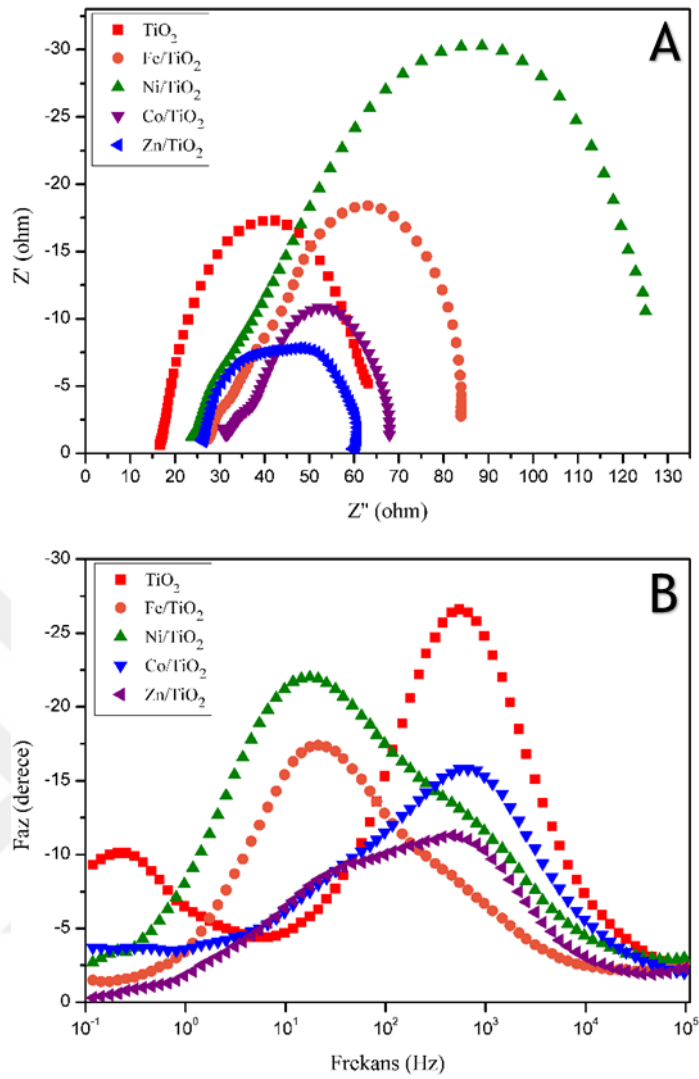
Katkılı TiO₂ numuneleri ve N719 boyasıyla oluşturulmuş güneş pillerinin empedans eğrileri Şekil 4.16.'da, empedans verileri ise Tablo 4.7.'de verilmiştir. Değerlere bakıldığında, Zn ve Co katkılamanın direnci düşürdüğü görülmektedir. Ayrıca katkılama işlemi sonucunda, katkılanmamış TiO₂'ye göre elektronların devrede kalma süreleri artmıştır. Buna rağmen bu iki metal ile katkılanmış pillerin verimleri düşük çıkmıştır. Fe katkılama durumunda, Fe iyonlarının elektronlar için rekombinasyon merkezleri ortaya çıkardığı düşünülmektedir [62]. Bu sebeple Fe ve Ni katkılı numuneler, ditizon durumunda verim artmasına rağmen, N719 durumunda verim azalmıştır. Ayrıca Co katkılanmış durumda elektronların devrede kalma süresi azalmış olmasına rağmen, direncin en az olduğu örnek olmasından dolayı verimi en yüksek hücre olması anlaşılmaktadır.



Şekil 4.15. Katkılanmış TiO₂ örneklerinin ditizonla duyarlaştırılarak elde edilmiş güneş pillerinin A) Nyquist ve B) Bode diyagramları

Tablo 4.6. Katkılanmış TiO₂ ve ditizon kullanılarak hazırlanan güneş pillerinin empedans verileri

Örnek	R _s (Ω)	R _{CT1} (Ω)	R _{CT2} (Ω)	f _{max} (Hz)	τ _e (ms)
TiO ₂	22,71	12,60	215,89	41,22	3,860
Fe katkılı TiO ₂	19,13	5,00	45,37	44,56	3,570
Ni katkılı TiO ₂	25,04	2,30	31,67	595,07	0,267
Co katkılı TiO ₂	20,73	2,30	26,84	55,11	2,88
Zn katkılı TiO ₂	20,03	2,50	40,59	47,03	3,38



Şekil 4.16. Katkılanmış TiO_2 örneklerinin N719 ile duyarlaştırılarak elde edilmiş güneş pillerinin A) Nyquist ve B) Bode diyagramları

Tablo 4.7. Katkılanmış TiO_2 ve N719 kullanılarak hazırlanan güneş pillerinin empedans verileri

Örnek	$R_s(\Omega)$	$R_{CT1}(\Omega)$	$R_{CT2}(\Omega)$	$f_{\max}(\text{Hz})$	$\tau_e(\text{ms})$
TiO_2	17,03	2,26	45,06	609,49	0,261
Fe katkılı TiO_2	26,63	4,62	52,57	21,85	7,29
Ni katkılı TiO_2	24,33	4,62	96,14	17,67	9,01
Co katkılı TiO_2	31,51	5,37	31,05	626,13	0,254
Zn katkılı TiO_2	26,37	1,54	32,59	481,15	0,330

BÖLÜM 5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Boya duyarlı güneş pilleri, gelecek vaat eden sistemlerdir ve bu sebeple üzerinde çalışılmaya değer bir konudur. Çok sayıda bileşene sahip olduğu için, güneş pillerinin verimlerini ve performansını arttırmak için üzerlerinde çalışılabilecek oldukça fazla konu bulunmaktadır. Güneş ışığını kullanarak, çevre dostu bir enerji üretimine imkan verdiği için, daha yeşil ve kolay yöntemler kullanarak, pillerin performanslarını arttırmak önemli bir husustur. Bu nedenlerle bu çalışmada ditizon ve metal-ditizon-gallik asit kompleksleri hazırlanmış ve mikrodalga destekli hidrotermal yöntem kullanılarak farklı metal katkılı TiO_2 'ler sentezlenmiştir.

SEM sonuçları incelendiğinde, mikrodalga destekli hidrotermal yöntem ile farklı metallerin katkılanmasının, TiO_2 'in morfolojisini etkilemediği gözlenmiştir. Ayrıca molce %1 oranında katkılama işlemi gerçekleştirilmesine rağmen, farklı metallerin katkılanmasının farklı olduğu EDS sonuçlarıyla açığa çıkmıştır. Bu durum, TiO_2 'in kristal yapısına Fe, Co ve Zn metallerinin uyum sağladığını ve Ni metalinin uyum sağlayamadığını göstermektedir.

XRD sonuçlarına bakıldığında, mikrodalga destekli hidrotermal yöntem ile katkılama işleminde, bütün katkılanan metallerin kristal yapısına girdiği herhangi bir farklı pik çıkmamasından anlaşılmaktadır. Ayrıca EDS sonuçlarıyla uyum içerisinde olacak şekilde, Ni katkılamanın TiO_2 'in kristal yapısını bozarak amorf faza doğru hafif bir geçiş olduğu gözlenmiştir.

DRS ile yapılan ölçümler ve Kubelka-Munk fonksiyonuyla hesaplanan bant aralıklarına göre, katkılama işlemi başarıyla gerçekleştirilmiş ve katkılanan numunelerin, amaca hizmet edecek şekilde daha düşük bant aralığı enerjisine sahip

olduğu görülmüştür. Ayrıca Ni katkılı TiO_2 'in optik bant aralığının, diğer numunelere göre daha fazla düşmesi, kristal fazın bozulmasıyla alakalı olabilir.

Hazırlanan boyaların UV-Vis spektrumları incelendiğinde, demirin çok iyi kompleks oluşturmadığı, Ni, Co ve Zn metallerinin ise iyi şekilde kompleks oluşturduğu görülmektedir. Ayrıca TiO_2 yüzeyine boyaların daha iyi bağlanması amacıyla komplekse katılan gallik asidin pikleri, komplekslerin spektrumunda görülmemiştir yani gallik asit de komplekslerin yapısına katılmıştır.

FTIR sonuçları da UV-Vis sonuçları ile uyum içerisindedir. Fe ile hazırlanan kompleksin, metaller ile organik grupların oluşturduğu bağların pik verdiği parmak izi bölgesinde çok fazla pike rastlanmamıştır. Fakat Ni, Co ve Zn kompleksleri durumunda parmak izi bölgesinde oldukça çok pik yoğunluğunun bulunması bu metallerle komplekslerin başarıyla hazırlandığını göstermektedir. Ayrıca Ni kompleksinin spektrumunda sadece bir N-H grubunun varlığı görülmekteyken, Co ve Zn durumunda NH_2 grubunun varlığı görülmektedir. Bu durum ditizonun, farklı metallerle farklı konumlardan kompleks verdiğini ortaya koymaktadır.

Oluşturulan güneş pillerinin J-V eğrileri, verimleri ve empedans sonuçları incelendiğinde, ditizonun tek başına TiO_2 yüzeyine bağlanmakta sıkıntı çektiği, fakat metallerin ditizon ve gallik asit komplekslerinin TiO_2 yüzeyine bağlanmasının arttığı gözlenmiştir. Farklı metallerle yapılan katkılama işlemi sonucunda N719 boyası kullanıldığında, Fe ve Ni katkılamanın verimi düşürdüğü, Co ve Zn katkılamanın verimi arttırdığı ortaya çıkmıştır. Ni katkılama kristal yapıyı bozmaya başladığından dolayı bu durum beklenen bir durumdur. Fe katkılamanın ise agglomerasyonu artırması, oluşturulan TiO_2 filmin kalitesini azaltmış ve bu yüzden verimde azalma gözlenmiştir. Katkılanmış metallerin ditizonla duyarlaştırarak oluşturulan güneş pillerinde ise bütün katkılamalar verimi arttırmıştır. Bu durum, metal katkılamanın boya ile kompleks oluşturarak tutunabilirliğinin arttığını göstermektedir. Empedans sonuçlarına göre N719, diğer boyalardan daha yüksek direnç gösterse de daha kararlı bir boya olduğu ve TiO_2 yapısına daha iyi tutunabildiği için en yüksek verimi vermiştir. Ayrıca farklı metallerle katkılamanın, direnç ve elektronun devrede kalma

süreleri üzerinde farklı etkileri bulunduğu gözlenmiştir. Unutulmamalıdır ki, güneş pillerinde verime etki eden tek özellik direnç ve elektronların devrede kalma süreleri değildir.

İleride yapılacak çalışmalarda ditizon molekülü üzerine kimyasal modifikasyonlar gerçekleştirilerek $-OH$ veya $-COOH$ grupları takılabilir ve bu sayede oluşturulan güneş pillerinin kararlılık sorunu ortadan kaldırılabilir. Ayrıca gallik asit yerine ditizon ve metallerle flavonoidlerin kompleksleştirilmesiyle absorplanan ışık miktarı arttırılabilir ve bu sayede güneş pilinin verimi arttırılabilir. Son olarak ditizon asetonitril içerisinde az da olsa çözünbildiği için, çözücüsü farklı olan sıvı elektrolitlerle veya katı elektrolitlerle denendiğinde, oluşturulan pillerin performanslarında artış gözlenebilir.

KAYNAKLAR

- [1] G. Richhariya, A. Kumar, P. Tekasakul, and B. Gupta, "Natural dyes for dye sensitized solar cell: A review," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 69, 705–718, 2017.
- [2] Q. Schiermeier, J. Tollefson, T. Scully, A. Witze, and O. Morton, "Electricity without carbon," *Nature*, 5, 10–15, 2008.
- [3] R. F. Service, "Solar energy. Is it time to shoot for the sun?," *Science*, 309, no. 5734, 548–551, 2005.
- [4] R. Kumar, A. Umar, G. Kumar, H. S. Nalwa, A. Kumar, and M. S. Akhtar, "Zinc oxide nanostructure-based dye-sensitized solar cells," *J. Mater. Sci.*, 52, 9, 4743–4795, 2017.
- [5] S. Thomas, T. G. Deepak, G. S. Anjusree, T. a Arun, S. V Nair, and a S. Nair, "A review on counter electrode materials in dye-sensitized solar cells.," *J. Mater. Chem. A Mater. Energy Sustain.*, 2, 13, 4474–4490, 2014.
- [6] S. Gardelis, A. G. Nassiopoulou, P. Manousiadis, N. Vouroutzis, and N. Frangis, "A silicon-wafer based p-n junction solar cell by aluminum-induced recrystallization and doping," *Appl. Phys. Lett.*, 103, 24, 2013.
- [7] G. F. Brown and J. Wu, "Third generation photovoltaics," *Laser Photonics Rev.*, 3, 4, 394–405, 2009.
- [8] D. Sengupta, P. Das, B. Mondal, and K. Mukherjee, "Effects of doping, morphology and film-thickness of photo-anode materials for dye sensitized solar cell application - A review," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 60, 356–376, 2016.
- [9] H. S. Jung and J. Lee, "Dye Sensitized Solar Cells for Economically Viable Photovoltaic Systems," 4, 1682-1693, 2013.
- [10] M. Ohnishi, A. Takeoka, S. Nakano, and Y. Kuwano, "Advanced photovoltaic technologies and residential applications," *Renew. Energy*, 6, 3, 275–282, 1995.

- [11] V. A. Milichko, A.S. Shalin, I.S. Mukhin, A.E. Kovrov, "Solar photovoltaics: current state and trends," *Physics-Uspekhi*, 59, 8, 727–772, 2016.
- [12] S. A. Mahmoud and O. A. Fouad, "Synthesis and application of zinc/tin oxide nanostructures in photocatalysis and dye sensitized solar cells," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 136, 38–43, 2015.
- [13] D. M. Chapin, C. S. Fuller, and G. L. Pearson, "A new silicon p-n junction photovoltaic cell for converting solar radiation into electrical power," *J. Appl. Phys.*, 25, 5, 676–677, 1954.
- [14] W. A. Badawy, "A review on solar cells from Si-single crystals to porous materials and Quantum dots," *J. Adv. Res.*, 6, 2, 123–132, 2015.
- [15] H. M. H. Schlemm, A. Mai, S. Roth, K.-M. Baumgartner, "Industrial large silicon nitride deposition on photovoltaic cells with linear microwave plasma sources," *Surf. Coatings Technol.*, 174–175, 208–211, 2003.
- [16] M. McCann, K. Weber, and A. Blakers, "Surface passivation by rehydrogenation of silicon-nitride-coated silicon wafers," *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, 13, 3, 195–200, 2005.
- [17] A. M. Barnett, J.A. Rand, R.B. Hall, J.C. Bisailon, E.J. DelleDonne, "High current, thin silicon-on-ceramic solar cell," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 66, 1–4, 45–50, 2001.
- [18] J. Yang, A. Banerjee, and S. Guha, "Amorphous silicon based photovoltaics - From earth to the 'final frontier,'" *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 78, 1–4, 597–612, 2003.
- [19] M. Powalla and B. Dimmler, "CIGS solar cells on the way to mass production: Process statistics of a 30 cm×30 cm module line," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 67, 1–4, 337–344, 2001.
- [20] J. A. Hollingsworth, K.K. Banger, M.H.-C. Jin, J.D. Harris, J.E. Cowen, "Single source precursors for fabrication of I-III-VI₂ thin-film solar cells via spray CVD," *Thin Solid Films*, 431–432, 3, 63–67, 2003.
- [21] P. V Kamat, "Quantum Dot Solar Cells . The Next Big Thing in Photovoltaics," *J. Phys. Chem. Lett.*, 4, 908–918, 2013.
- [22] Z. Yang, C.-Y. Chen, C.-W. Liu, and H.-T. Chang, "Electrocatalytic sulfur electrodes for CdS/CdSe quantum dot-sensitized solar cells," *Chem. Commun.*, 46, 30, 5485, 2010.

- [23] K. Zhao, Z. Pan, I. Mora-Sero, E. Canovas, H. Wang, Y. Song, "Boosting power conversion efficiencies of quantum-dot-sensitized solar cells beyond 8% by recombination control," *J. Am. Chem. Soc.*, 137, 16, 5602–5609, 2015.
- [24] Y. Bai, C. Han, X. Chen, H. Yu, X. Zong, Z. Li, L. Wang, "Boosting the efficiency of quantum dot sensitized solar cells up to 7.11% through simultaneous engineering of photocathode and photoanode," *Nano Energy*, 13, 609–619, 2015.
- [25] A. Manjceevan and J. Bandara, "Robust surface passivation of trap sites in PbS q-dots by controlling the thickness of CdS layers in PbS/CdS quantum dot solar cells," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 147, 157–163, 2016.
- [26] H. Hoppe and N. Sariciftci, "Organic solar cells: An overview," *J. Mater. Res.*, 19, 7, 1924–1945, 2004.
- [27] J. Drechsel, B. Mannig, F. Kozlowski, M. Pfeiffer, K. Leo, and H. Hoppe, "Efficient organic solar cells based on a double p-i-n architecture using doped wide-gap transport layers," *Appl. Phys. Lett.*, 86, 24, 1–3, 2005.
- [28] W. Ma, C. Yang, X. Gong, K. Lee, and A. J. Heeger, "Thermally stable, efficient polymer solar cells with nanoscale control of the interpenetrating network morphology," *Adv. Funct. Mater.*, 15, 10, 1617–1622, 2005.
- [29] G. Keru, P. G. Ndungu, and V. O. Nyamori, "A review on carbon nanotube / polymer composites for organic solar cells," *Int. J. Energy Res.* 2014.
- [30] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, and T. Miyasaka, "Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic," *J. Am. Chem. Soc.*, 131, 6050–6051, 2009.
- [31] J. Seo, J. H. Noh, and S. Il Seok, "Rational Strategies for Efficient Perovskite Solar Cells," *Acc. Chem. Res.*, 49, 3, 562–572, 2016.
- [32] H. J. Snaith, "Estimating the maximum attainable efficiency in Dye-sensitized solar cells," *Adv. Funct. Mater.*, 20, 1, 13–19, 2010.
- [33] B. Oregan and M. Gratzel, "a Low-Cost, High-Efficiency Solar-Cell Based on Dye-Sensitized Colloidal Tio₂ Films," *Nature*, 353, 6346, 737–740, 1991.
- [34] A. Jena, S. P. Mohanty, P. Kumar, J. Naduvath, V. Gondane, "Dye Sensitized Solar Cells : A Review," *Trans. Indian Ceram. Soc.*, 71, 1–16, 2012.

- [35] B. a. Gregg, F. Pichot, S. Ferrere, and C. L. Fields, "Interfacial Recombination Processes in Dye-Sensitized Solar Cells and Methods To Passivate the Interfaces," *J. Phys. Chem. B*, 105, 7, 1422–1429, 2001.
- [36] N. Ali, A. Hussain, R. Ahmed, M.K. Wang, C. Zhao, B. Ul Haq, Y.Q. Fu "Advances in nanostructured thin film materials for solar cell applications," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 59, 726–737, 2016.
- [37] S. Ahmadi, N. Asim, M.A. Alghoul, F.Y. Hammadi, K. Saeedfar "The role of physical techniques on the preparation of photoanodes for dye sensitized solar cells," *Int. J. Photoenergy*, 2014, 2014.
- [38] D. F. Watson and G. J. Meyer, "Cation effects in nanocrystalline solar cells," *Coord. Chem. Rev.*, 248, 13–14, 1391–1406, 2004.
- [39] S. Thomas, T. G. Deepak, G. S. Anjusree, T. a Arun, S. V Nair, and a S. Nair, "A review on counter electrode materials in dye-sensitized solar cells.," *J. Mater. Chem. A Mater. Energy Sustain.*, 2, 13, 4474–4490, 2014.
- [40] K. M. Reddy, S. V. Manorama, and A. R. Reddy, "Bandgap studies on anatase titanium dioxide nanoparticles," *Mater. Chem. Phys.*, 78, 1, 239–245, 2003.
- [41] F. M. Hossain, L. Sheppard, J. Nowotny, and G. E. Murch, "Optical properties of anatase and rutile titanium dioxide: Ab initio calculations for pure and anion-doped material," *J. Phys. Chem. Solids*, 69, 7, 1820–1828, 2008.
- [42] X. Chen and S. S. Mao, "Titanium dioxide nanomaterials: Synthesis, properties, modifications and applications," *Chem. Rev.*, 107, 7, 2891–2959, 2007.
- [43] G. Oskam, A. Nellore, R. L. Penn, and P. C. Searson, "The Growth Kinetics of TiO₂ Nanoparticles from Titanium(IV) Alkoxide at High Water/ Titanium Ratio," *J. Phys. Chem. b*, 107, 1734–1738, 2003.
- [44] V. Van Hoang, "Glass transition and thermodynamics of liquid and amorphous TiO₂ nanoparticles " 1–20.
- [45] J. Yang, S. Mei, and J. M. F. Ferreira, "Hydrothermal synthesis of TiO₂ nanopowers from tetraalkylammonium hydroxide peptized sols," *Mater. Sci. Eng. C*, 15, 1–2, 183–185, 2001.
- [46] A. B. Corradi, F. Bondioli, B. Focher "Conventional and microwave-hydrothermal synthesis of TiO₂ nanopowders," *J. Am. Ceram. Soc.*, 88, 9, 2639–2641, 2005.

- [47] L. Sponza, J. Goniakowski, and C. Noguera, "Structural, electronic, and spectral properties of six ZnO bulk polymorphs," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, 91, 7, 1–11, 2015.
- [48] X. Fang, L. Peng, X. Shang, and Z. Zhang, "Controlled synthesis of ZnO branched nanorod arrays by hierarchical solution growth and application in dye-sensitized solar cells," *Thin Solid Films*, 519, 19, 6307–6312, 2011.
- [49] S. Suresh, A. Pandikumar, S. Murugesan, R. Ramaraj, and S. P. Raj, "Photovoltaic performance of solid-state solar cells based on ZnO nanosheets sensitized with low-cost metal-free organic dye," *Sol. Energy*, 85, 9, 1787–1793, 2011.
- [50] N. Sekar and V. Gehlot, "Metal complex dyes for dye-sensitized solar cells: Recent developments," *Resonance*, 819–831, 2010.
- [51] S. Altobello, R. Argazzi, S. Caramori, C. Contado, S.D. Fre, P. Rubino "Sensitization of nanocrystalline TiO₂ with black absorbers based on Os and Ru polypyridine complexes," *J. Am. Chem. Soc.*, 127, 44, 15342–15343, 2005.
- [52] A. Islam, H. Sugihara, K. Hara, L.P. Singh, R. Katoh, M. Yanagida "Dye Sensitization of Nanocrystalline Titanium Dioxide with Square Planar Platinum (II) Diimine Dithiolate Complexes" *Inorg. Chem.*, 40, 5371–5380, 2001.
- [53] S. Çakar, N. Güy, M. Özacar, and F. Fındık, "Investigation of Vegetable Tannins and Their Iron Complex Dyes for Dye Sensitized Solar Cell Applications," *Electrochim. Acta*, 209, 407–422, 2016.
- [54] L. K. Ze Yu, Nick Vlachopoulos, Mikhail Gorlov, "Liquid electrolytes for dye-sensitized solar cells," *Dalt. Trans.*, 40, 40, 10289, 2011.
- [55] M. Ye, X. Wen, M. Wang, J. Iocozzia, N. Zhang, C. Lin, Z. Lin "Recent advances in dye-sensitized solar cells: From photoanodes, sensitizers and electrolytes to counter electrodes," *Mater. Today*, 18, 3, 155–162, 2015.
- [56] J. Wu, Z. Lan, S. Hao, P. Li, J. Lin, M. Huang, L. Fang, Y. Huang "Progress on the electrolytes for dye-sensitized solar cells," *Pure Appl. Chem.*, 80, 11, 2241–2258, 2008.
- [57] A. E. Shalan and M. M. Rashad, "Applied Surface Science Incorporation of Mn 2 + and Co 2 + to TiO 2 nanoparticles and the performance of dye-sensitized solar cells," *Appl. Surf. Sci.*, 283, 975–981, 2013.

- [58] I. Djerdj and A. M. Tonejc, "Structural investigations of nanocrystalline TiO₂ samples," *J. Alloys Compd.*, 413, 1, 159–174, 2006.
- [59] S. Rahimnejad, "Transition metal ions effect on the properties and photocatalytic activity of nanocrystalline TiO₂ prepared in an ionic liquid," *J. Hazard. Mater.*, 172, September, 1573–, 2009.
- [60] S. Akir, A. Barras, Y. Coffinier, M. Bououdina, R. Boukherroub, and A. D. Omrani, "Eco-friendly synthesis of ZnO nanoparticles with different morphologies and their visible light photocatalytic performance for the degradation of Rhodamine B," *Ceram. Int.*, 42, 8, 10259–10265, 2016.
- [61] A. . Covington and R. G. Bates, "C R C Critical Reviews in Analytical Chemistry The Analytical Applications of Dithizone," *CRC Crit. Rev. Anal. Chem.*, 3, 4, 355–406, 1973.
- [62] S. Nur, A. Zaine, N. M. Mohamed, A. E. Samsudin, and A. Z. Sahmer, "Effect of Metal Doped-TiO₂ on the Performance of Dye Solar Cells (DSCs)," 925, 548–552, 2014.

ÖZGEÇMİŞ

Burak Ünlü, 15.01.1989 yılında Ankara’da doğdu. İlk ve ortaöğrenimini Ankara/Yenimahalle’de tamamladı. 2007 yılında Ankara’da bulunan Etimesgut Anadolu Lisesi’nden mezun oldu. 2009 yılında başladığı Ankara Üniversitesi Kimya Bölümünü 2014 yılında bitirdi ve aynı sene Ankara Üniversitesi Kimya Bölümü Organik Kimya Anabilim Dalı’nda yüksek lisansa başladı. 2016 yılında Sakarya Üniversitesi’nde araştırma görevlisi olarak çalışmaya başladı ve yatay geçişle Sakarya Üniversitesi Kimya Bölümü Fizikokimya Anabilim Dalına geçti. Halen Sakarya Üniversitesi bünyesinde araştırma görevlisi olarak çalışmaya devam etmektedir.