

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

**BOYA(N719)- ZnO FİLMLERİNİN SENTEZİ
VE FOTOELEKTROKİMYASAL
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Melike CAN

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA
Enstitü Bilim Dalı : ANALİTİK KİMYA
Tez Danışmanı : Doç. Dr. İlkay ŞİŞMAN

Aralık 2017

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BOYA(N719)- ZnO FİLMLERİNİN SENTEZİ
VE FOTOELEKTROKİMYASAL
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Melike CAN

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Enstitü Bilim Dalı : ANALİTİK KİMYA

Bu tez 25 12 2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği ile kabul edilmiştir.

Jüri Başkanı

Üye

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.

Melike CAN

08 12 2017

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca değerli bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım, araştırmanın planlanmasından yazılmasına kadar tüm aşamalarında yardımlarını esirgemeyen, teşvik eden ve aynı titizlikte beni yönlendiren değerli danışman hocam Doç. Dr. İlkey ŞİŞMAN'a teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar olanakları konusunda anlayış ve yardımlarını esirgemeyen Sakarya Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölüm Başkanı Prof. Dr. Mustafa Şahin DÜNDAR 'a teşekkür ederim.

Son olarak, hayatım boyunca her türlü maddi ve manevi desteğini bir an olsun eksik etmeyen, sevgiyle beni yetiştiren annem Melek Can'a ve babam Emsal Can'a, arkadaşlığı ve dostluğu ile çalışmalarına destek veren Bahar Ergezen'e ve yüksek lisans çalışmalarım süresince bana engin bir sabır gösteren her zaman arkamda var olduğunu bildiğim ve varlığından güç aldığım eşim Onur Doğancık'a tüm kalbimle teşekkür ederim.

Ayrıca bu çalışmanın maddi açıdan desteklenmesine olanak sağlayan Sakarya Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Komisyon Başkanlığına (Proje No: 2014-50-01-011) teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	i
İÇİNDEKİLER	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	iv
ŞEKİLLER LİSTESİ	vi
TABLolar LİSTESİ	vii
ÖZET	viii
SUMMARY	ix
 BÖLÜM 1. GİRİŞ	 1
BÖLÜM 2. BOYA DUYARLI GÜNEŞ PİLLERİ	3
2.1. Boya Duyarlı Güneş Pilinin Çalışma Prensibi.....	4
2.2. Fotosentez ile BDGP arasındaki benzerlikler	6
2.3. ZnO'nun fotoanotta kullanımı	7
2.4. ZnO'nun kristal yapısı ve sentezi	8
BÖLÜM 3. MATERYAL VE YÖNTEM	11
3.1. Materyal.....	11
3.2. Yöntem.....	11
3.2.1. Kullanılan kimyasallar.....	11
3.2.2. ZnO filmlerinin elektrokimyasal sentezi	12
3.2.3. ZnO filmlerinin karakterizasyonları	13
3.2.4. BDGP yapımı ve fotoelektrokimyasal testler	15
BÖLÜM 4. ARAŞTIRMA BULGULARI	19
4.1. Dönüşümlü Voltametri ve Elektrodpozisyon.....	19
4.2. Morfolojik ve Yapısal Karakterizasyon.....	21
4.3. BDGP'lerin Fotoelektrokimyasal Testleri	27
BÖLÜM 5. TARTIŞMA VE SONUÇ.....	31
KAYNAKLAR	32
ÖZGEÇMİŞ	39



SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

BDGP	: Boya duyarlı güneş pili
CV	: Dönüşümlü voltametri
EDS	: Enerji dağılımlı x-ışını spektroskopisi
FTO	: Flor katkılanmış kalay oksit
IPCE	: Foton-akım verimi oranı
ITO	: İndiyum kalay oksit
MP	: Mikro plaka
NA	: Nano ağ
NÇ	: Nano çubuk
NF	: Nano fiber
N719	: Di-tetrabütülamonyum cis-bis(izotiyosiyanato)bis(2,2'-bipiridil-4,4'-dikarboksilato)rutenyum(II)
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
UV	: Ultra viyole
XRD	: X-ışını kırınımı
A	: Absorbans
C	: Konsantrasyon
$\square$	: Molar absorpsiyon katsayısı
FF	: Doluluk faktörü
f_{max}	: Maksimum frekans
$\square\square$	: Enerji dönüşüm verimi
J_{max}	: Maksimum akım
J_{sc}	: Kısa devre akımı
$\square\square$	: Işın dalga boyu
l	: Işın yolu uzunluğu
P_{in}	: Gelen ışın şiddeti
V_{max}	: Maksimum voltaj
V_{oc}	: Açık devre voltajı



ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Bir BDGP'deki elektron aktarım mekanizması	5
Şekil 2.2. ZnO'nun kristal yapısı	9
Şekil 2.3. Hekzagonal ZnO'nun polar ve apolar düzlemler boyunca büyümeleri.....	10
Şekil 3.1. CV'de zamana bağlı potansiyel değişimi	13
Şekil 3.2. BDGP hazırlama akım şeması	15
Şekil 3.3. AM 1,5 güneş ışınının Zenith'e göre yeryüzüne gelişinin şematik gösterimi	16
Şekil 3.4. Tipik bir güneş pilinin güneş ışığı altında alınan akım-voltaj (J-V) eğrisi	17
Şekil 4.1. 15 mM Zn(NO ₃) ₂ (a), 15 mM Zn(NO ₃) ₂ + 0.1 M KCl (b), 15 mM Zn(NO ₃) ₂ + 1 mM Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ (c) ve 15 mM Zn(NO ₃) ₂ + 1 mM NaCH ₃ COO (d) içeren çözeltilerin ITO substratlar üzerinde 100 mV/s tarama hızında alınmış dönüşümlü voltamogramları	19
Şekil 4.2. ZnO NÇ'lerin (a ve b), MP'lerin (c), NA'ların (d) ve NF'lerin (e ve f) SEM fotoğrafları	21
Şekil 4.3. ZnO NF'lerin EDS spektrumu	24
Şekil 4.4. ZnO NÇ, MP, NA ve NF'lerin XRD spektrumları	24
Şekil 4.5. ZnO NÇ, MP, NA ve NF'lerden yapılan BDGP'lerin J-V eğrileri	25
Şekil 4.6. ZnO NÇ, MP, NA ve NF'lerden yapılan BDGP'lerin % IPCE eğrileri.....	26
Şekil 4.6. ZnO NÇ, MP, NA ve NF'lerden sıyrılan N719 çözeltilerinin absorpsiyon spektrumları.....	27
Şekil 4.8. ZnO NÇ, MP, NA ve NF'lerin difüze reflektans spektrumları.....	28

TABLÖLAR LİSTESİ

Tablo 4.1. Deneysel şartlar ve filmlerin kalınlıkları	22
Tablo 4.2. Numunelerdeki boya miktarları ve BDGP'lerin fotoelektrokimyasal parametreleri.....	27



ÖZET

Anahtar kelimeler: ZnO, nanofiber, elektrodpozisyon, boya duyarlı güneş pilleri

Boya duyarlı güneş pilleri (BDGP) için yüksek verimli 3 boyutlu ZnO nanofiber (NF) fotoanot, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, KCl, NaCH_3COO ve $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ içeren 75°C sıcaklıktaki çözeltiden indiyum kalay oksit substrat üzerinde tek basamaklı ve çekirdek tabakası içermeyen elektrodpozisyon yöntemiyle sentezlenmiştir. Söz konusu çözeltide destekleyici elektrolit olarak kullanılan KCl'nin, NO_3^- 'nin indirgenmesine ve Zn^{2+} 'nın difüzyonuna katkı sağlarken CH_3COO^- and $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$ anyonlarının ise

ZnO'nun seçici olarak c-ekseni dışında büyümesini sağladıkları tespit edilmiştir. Fotoelektrokimyasal sonuçlara göre ZnO NF tabanlı BDGP'nin (% 3,78) nano ağ (NA) (% 1,36), nano çubuk (NÇ) (% 2,18) ve mikro plaka (MP) (% 2,55) yapısındaki ZnO'lardan yapılmış BDGP'lere göre en yüksek enerji dönüşüm verimini verdiği belirlenmiştir. Söz konusu ZnO NF'nin gösterdiği yüksek verimin yüksek miktarda boya adsorplayabilmesinden, etkin ışın saçabilme kapasitesinden ve doğrudan elektron transferi sağlayan yapısından kaynaklandığı düşünülmektedir. Sonuç itibariyle ZnO NF yapısının BDGP'ler için etkin bir fotoanot olabileceği tespit edilmiştir.

SYNTHESIS and INVESTIGATION of PHOTOELECTROCHEMICAL PROPERTIES of DYE (N719)- ZnO THIN FILMS

SUMMARY

Keywords: ZnO, nanofiber, electrodeposition, photoanode, dye-sensitized solar cell

A highly efficient ZnO photoanode consisting of three-dimensional (3D) nanofiber (NFs) for dye-sensitized solar cells (DSSCs) was synthesized by a onestep and seedlayer-free electrodeposition on a indium-tin-oxide (ITO) substrate at 75°C in a solution containing $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, KCl, NaCH_3COO , and $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$. In this solution, KCl as the supporting electrolyte promotes reduction of NO_3^- and diffusion of Zn^{2+} and CH_3COO^- and $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$ anions as the capping agents selectively inhibit the ZnO growth along the c-axis. The photoelectrochemical results revealed that the DSSC based on ZnO NFs has the highest power conversion efficiency (3.78%) in comparison with those of the DSSCs based on nanosheets (1.36%), nanorods (2.18%), and microplates (2.55%). It can be attributed to the large dye adsorption amount, efficient light scattering and direct electron transfer networks, hence leading to a significant improvement of solar cell performance. Therefore, the ZnO NFs structure can be considered as a promising and efficient photanode for DSSCs.



BÖLÜM 1. GİRİŞ

İnsanoğlunun tarihsel gelişimi boyunca ihtiyaç duyduğu temel gereksinimlerinden biri de enerji olmuştur. Teknolojik gelişmeler, sanayileşme ve dünya nüfusundaki artış enerjiye olan talebi hızla arttırmaktadır. Örneğin, 2000 yılına göre 2030 yılında dünyanın enerji ihtiyacı % 70 oranında artacağı öngörülmüştür (Li vd. 2006).

Bilindiği üzere dünyamızda tüketilen enerjinin büyük bir kısmı petrol, doğal gaz ve kömür gibi fosil yakıtlardan sağlanmaktadır. Ancak bu yakıtların tüketiminin sebep olduğu küresel ısınma neticesinde iklim değişiklikleri ve doğal felaketler giderek artmaktadır. Üstelik ekosistemin kirlenmesiyle de insan, hayvan ve bitkiler olumsuz etkilenmektedirler. Ayrıca fosil yakıt rezervleri de hızla tükenmektedir. Söz konusu sebeplerden dolayı hem çevreci hem de sürdürülebilir enerji teknolojilerinin geliştirilmesi zorunlu hale gelmektedir.

Ülkemizdeki enerji tüketiminin büyük bir kısmını dışa bağımlı olduğumuz petrol ve doğal gaz oluşturmaktadır. Örneğin, 2011 yılındaki cari açığın yaklaşık % 70'ini enerji ithalatı oluşturmuştur. Kullandığımız elektrik enerjisinin büyük bir kısmı ise kömür, doğal gaz ve su (hidrolik) kaynaklarından elde edilmektedir. Oysa jeotermal, rüzgâr, su, güneş ve biyokütle gibi yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımı ülkemiz geleceği için büyük önem arz etmektedir. Ancak, söz konusu yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanım oranı ülkemizde oldukça düşük seviyelerdedir.

Söz konusu enerji kaynaklarından biri olan hidrolik enerjinin en yaygın kullanım şekli nehirler üzerinde barajlar inşa ederek suyu büyük rezervuarlarda biriktirmek ve suyun potansiyel enerjisinden yararlanarak elektrik enerjisi üretmektir. Bunun için hidroelektrik santrallerden faydalanılır. Ancak dışa bağımlı olmayan bu enerji 2

çeşidinin inşaat süresinin uzunluğu, yatırım maliyetinin yüksek oluşu ve yapıldığı yerdeki doğal yapıyı bozması gibi dezavantajları vardır. Jeotermal enerji ise yer kabuğunun çeşitli derinliklerinde birikmiş olan ve sıcaklığı yeryüzü sıcaklığının üzerinde olan sıcak suyun kullanılmasıyla elde edilen yenilebilir enerji türüdür. Ancak kullanım öncesi jeotermal suların yapılarında bulunan H_2S ve CO_2 gibi gazların açığa çıkması nedeniyle reenjeksiyon (tekrar basma) gerektirmesi gibi ilave işlemlere ihtiyaç duyulmaktadır. Diğer bir yenilenebilir enerji kaynağı ise biyokütle enerjisidir. Biyokütle enerji kaynakları, içerisinde karbonhidrat bileşikleri olan bitkisel kökenli tüm maddelerdir. Biyokütle enerji kaynakları kullanılarak, biyoetanol, biyodizel ve biyogaz olmak üzere üç temel yakıt elde edilebilmektedir. Biyoyakıtların içerisindeki karbon, bitkilerin havadaki karbondioksiti parçalaması sonucu elde edildiği için, biyoyakıtların yakılması, dünya atmosferinde net karbondioksit artışına neden olmaz. Ancak biyokütle enerjisinde verim oldukça düşüktür. Ayrıca tarım arazileri için rakip olduğu için tarım arazilerinin azalmasına neden olabilir. En önemli yenilenebilir enerji kaynaklarından biri de rüzgârdır. Öte yandan rüzgâr enerjisi için oldukça geniş alanlar gerekmektedir. Ayrıca kurulan rüzgâr türbinleri hem çok gürültülüdürler hem de kuş ölümlerine yol açarlar.

Söz konusu yenilenebilir enerji kaynaklarından bir diğeri de güneştir. Güneş enerjisi, güneşin çekirdeğinde yer alan füzyon süreciyle açığa çıkan ışıma enerjisidir. Bilindiği üzere güneşin enerji kaynağını 4 hidrojen atomunun 1 helyum atomuna dönüşmesi sırasında gerçekleşen reaksiyon karşılar. Yani güneşte her saniyede 564 milyon ton hidrojen, 560 milyon ton helyuma dönüşmekte ve kaybolan 4 milyon ton kütle enerjiye dönüşerek ışıınım şeklinde uzaya yayılmaktadır. Güneşten yayılan enerjinin yaklaşık 2 milyonda 1'i yeryüzüne ulaşır. Örneğin, bir yıl boyunca gelen güneş ışığı $1,5 \times 10^{18}$ kW h kadardır. Buna karşın dünyadaki petrol, kömür ve doğal gaz rezervleri sırasıyla $1,75 \times 10^{15}$ kW h, $1,4 \times 10^{15}$ kW h ve $5,5 \times 10^{15}$ kW h kadardır (Sum ve Mathews 2014). Görüldüğü gibi güneşin dünyaya gelen oldukça küçük bir kısmı dahi, diğer enerji kaynaklarından kat kat fazladır. Başka bir deyişle Uluslararası Enerji Ajansı'na (IEA) göre, yeryüzüne 90 dakikada vuran güneş ışığı, tüm dünyanın bir yıllık enerji ihtiyacını karşılayacak miktardadır. Yani güneş enerjisini elektrik enerjisine çeviren güneş pilleri ya da panelleri sayesinde yeryüzüne ulaşan güneş ışığının sadece %

0,1'inin kullanılması halinde bile dünyamızın ihtiyacı olan enerji karşılanabilmektedir (Gratzel 2001).

Nitekim IEA'ya göre 2050 yılında küresel elektrik enerjisi üretiminin % 11 gibi bir oranının güneş enerjisinden sağlanacağı öngörülmektedir. Bunun açık bir göstergesi olarak, başta Çin, ABD ve Japonya olmak üzere 2013 yılına göre 2014 yılında güneş enerjisi için yapılan yatırımlar dünya genelinde % 25 oranında artmıştır. Güneş enerjisinde oldukça ileri seviyede olan Almanya, 2014 yılı sonunda güneş enerjisi kurulu gücünü 38200 MW'a çıkarmış durumdayken güneş kuşağı içinde yer alan ülkemizde yaklaşık 50 MW gücünde güneş santrali bulunmaktadır. Bilindiği üzere güneş enerjisi kollektörler sayesinde ülkemizde çoğunlukla kullanım sularının ısıtılmasında kullanılmaktadır. Oysa petrol ve doğal gaz bakımından büyük oranda dışa bağımlı olan ülkemizde söz konusu enerji kaynaklarına alternatif olarak güneş enerjisinden elektrik üretimi üzerine dönüşüm sağlandığı takdirde hem ekonomik hem de çevre bakımından olumlu kazanımlar elde edilecektir.

Söz konusu tez kapsamında ticari silikon güneş pillerine alternatif olarak geliştirilen boya duyarlı güneş pilleri (BDGP) için fotoanot bileşeni olarak ZnO nanofiberleri (NF) tek basamakta elektrokimyasal olarak sentezlenmiştir. Bildiğimiz kadarıyla tek basamaklı elektrokimyasal sentezle ZnO NF üretimine dair herhangi bir çalışma literatürde mevcut değildir. Çalışma bu yönüyle özgün olup, elde edilen NF'lerin enerji dönüşüm verimi diğer nano ya da mikro ZnO'lu fotoanotlardan yapılmış BDGP'lerin verimlerinden yüksek bulunmuştur. Elde edilen sonucun ZnO NF'nin nano yapısıyla ilgili olduğu yapılan karakterizasyon ve testlerle doğrulanmıştır.

BÖLÜM 2. BOYA DUYARLI GÜNEŞ PİLLERİ

2.1. Boya Duyarlı Güneş Pilinin Çalışma Prensibi

Güneş ışınından elektrik üretimi ilk kez 1954 yılında Bell Laboratuvarlarında silikon kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Chapin vd. 1954). Ancak hem silikon hücre ya da panel üretimlerinin maliyetli olmasından hem de üretimde toksik kimyasalların kullanılmasından dolayı büyük ölçekli kullanım kısıtlı kalmaktadır (Li vd. 2006). 1991’de ilk kez Gratzel ve O’Regan tarafından silikon güneş pillerine alternatif olarak nano yapıdaki TiO_2 tabanlı boya duyarlı güneş pili (BDGP) geliştirilmiştir (O’Regan ve Gratzel 1991). Söz konusu pilin hem verimi silikon güneş pillerinden elde edilene oldukça yakın olması hem de üretiminin toksik materyaller içermemesi ve düşük maliyetli olması güneş pili alanında önemli bir kilometre taşı olarak kabul edilmesini sağlamıştır. Şu ana kadar rutenyum(II)–polipridil kompleksi (Ditetrabütülamonyum cis-bis (izotiyosiyano)bis (2,2’-bipiridil-4,4’-dikarboksilato) rutenyum(II), N719) ve çinko içeren porfirin boyalarının kullanıldığı BDGP’lerde sırasıyla % 10 ve % 13’ün üzerinde enerji dönüşüm verimleri elde edilmiştir (Ito vd. 2008 ve Mathew vd. 2014).

Bir BDGP, iletken ve şeffaf cam/ TiO_2 /boya şeklindeki fotoanot, karbon ya da Pt ile kaplı iletken ve şeffaf cam kompozisyonundaki katot ve I^-/I_3^- içeren elektrolitten oluşur (Şekil 2.1). BDGP güneş ışınına maruz kaldığında anottaki (veya fotoanottaki) uyarılan boya (B) elektronunu metal okside (TiO_2 gibi) aktarır (Mishra vd. 2009 ve Thomas vd. 2014) (Şekil 2.1):



Metal oksitteki elektron karşıt elektroda (veya katot) giderek elektrolitin indirgenmesini sağlar:



Bu esnada yükseltgenmiş boya ile elektrolit arasında aşağıdaki reaksiyonlar gerçekleşir:

ise kimyanın konusudur. Pillerin yenilenebilir olması ise çevre mühendisliğini ilgilendiren bir alandır. Üretimi ise elektrik mühendisliğini ilgilendirmektedir.

Özetlemek gerekirse BDGP birçok disiplini ilgilendiren bir konudur.

2.2. Fotosentez ile BDGP Arasındaki Benzerlikler

BDGP'lerdeki ışın absorpsiyonu ve elektron transferi bitkilerde de görülmektedir. Bilindiği üzere BDGP'ler elektromanyetik spektrumun görünür bölgesindeki yani 380 ile 750 nm dalga boyu aralıklarındaki ışınları absorplarlar (Tran vd. 2017).

Benzer şekilde bitkiler de görünür bölge ışınlarını absorplayarak fotosentez yaparlar.

Atomdaki bir elektron normalde en düşük enerji seviyesinde (temel hal) bulunur. Elektronun enerjisinin değişmesi için elektronun başka bir enerji seviyesine geçmesi gerekir. Örneğin elektron ışın absorpladığında yüksek enerjili bir konuma (uyarılmış hale) geçebilir. Günümüzde BDGP'lerin çalışma prensibi tam anlamıyla bilinmese de fotosentezle paralellik gösterdiği tespit edilmiştir. Pigment tarafından ışının bir fotonu absorplandığında fotonun enerjisi pigmente aktarılır. Fotonun enerjisi pigmentin temel haldeki elektronunu uyarılmış hale çıkarır. Uyarılmış elektron da genellikle 10^{-10} saniye gibi kısa bir sürede aldığı enerjiyi ışın ya da ısı şeklinde geri bırakır.

Kloroplastlardaki klorofil pigmenti ışını (enerjiyi) absorpladığında ise alınan enerji ısı ya da ışın şeklinde geri verilmez. Bunun yerine alınan enerji başka moleküllere aktarılır ve nikotinamid adenin dinükleotid fosfat (NADPH) ve adenosin tri fosfat (ATP) yapımında kullanılır (Campbell 1996). Başka bir deyişle, enerji kimyasal reaksiyonlarda kullanılır. Benzer şekilde BDGP'lerdeki boya molekülleri ışığı absorpladığında uyarılmış elektron metal okside geçer. Eş zamanlı olarak yarıiletken karakterdeki metal oksit de ışın absorplayarak enerji üreterek boyadan gelen enerjiye katkı sağlar. Görüldüğü gibi aslında BDGP'ler fotosentezi taklit etmektedir. Metal oksit bitkilerdeki NADP^+ ve CO_2 gibi elektron alıcısı görevini üstlenirken, I^- ise su gibi elektron verici ve onun oksidasyon ürünü olan I_3^- ise oksijen gibi davranır.

Şüphesiz, BDGP'lerin verimi bitkilerle kıyaslanamayacak kadar düşüktür. Örneğin, bir yılda fotosentezle üretilen karbohidratlar diğer tüm kimyasal işlemlerle üretilenlerden çok daha fazladır. Ancak günümüzde kullanılan enerjinin çoğunlukla güneş ya da bitki kaynaklı olmadığı göz önüne alındığında yenilenebilir ve temiz enerji kaynağı olarak güneşin kullanılmasının ne denli önemli olduğu ortaya çıkmaktadır.

2.3. ZnO'nun Fotoanotta Kullanımı

Bilindiği üzere güneş ışınlarının yaklaşık olarak % 5'i ultraviyole (UV), % 45'i görünür bölge (GB) ve % 50'si ise yakın infrared (NIR) ışınlarından oluşur (Sang vd. 2015). BDGP'lerde kullanılan boyalar ise önceki kısımda değinildiği üzere GB ışınlarını absorplarlar. BDGP'lerde metal oksit olarak genellikle TiO_2 kullanılmaktadır. Yarıiletken bileşik olan TiO_2 'nin sahip olduğu bant aralığı enerjisi (3,2 eV) onun GB'den ziyade UV ışınları absorplamasını sağlamaktadır. Bu durum aslında ona eşsiz bir özellik katar. Bu özelliği sayesinde güneş ışınlarının UV kısımlarını absorplayarak üzerindeki boyanın da GB ışınlarını absorplaması neticesinde elde edilen BDGP'nin hem UV hem de GB absorpsiyonu yapması gerçekleşmiş olur (Diebold 2003 ve Gratzel 2005). Bilindiği üzere bir BDGP'ye güneş ışını cam/ TiO_2 /boya sıralamasına göre üretilmiş fotoanotun cam kısmından girer. Bu da TiO_2 'nin GB ışınlarına karşı saydam olması yani boyaya gelen GB ışınlarını engellenmemesini gerektiğini ortaya koymaktadır. Nitekim TiO_2 , saydam yapısı sayesinde GB ışınlarının boyaya ulaşmasını sağlar.

ZnO'nun bant aralığı enerjisi (3,37 eV) TiO_2 ile hemen hemen aynı olmakla birlikte TiO_2 'nin yaklaşık üç katı elektron mobilitesine sahiptir (Baxter ve Aydil 2006 ve Zhao vd. 2014). Buna rağmen BDGP'lerde metal oksit olarak kullanımı henüz TiO_2 'ye göre yaygın değildir. Çünkü ZnO amfoter olduğu (hem asidik hem de bazik ortamlarda çözündüğü) için kimyasal kararlılığı düşüktür. Örneğin ZnO üzerine adsorbe edilen N719 karboksilik asit içeren asidik bir boya olduğu için ZnO boyada uzun süre bekletildiğinde ZnO yüzeyinin çözünme ihtimali ve böylece boyanın yüzeye

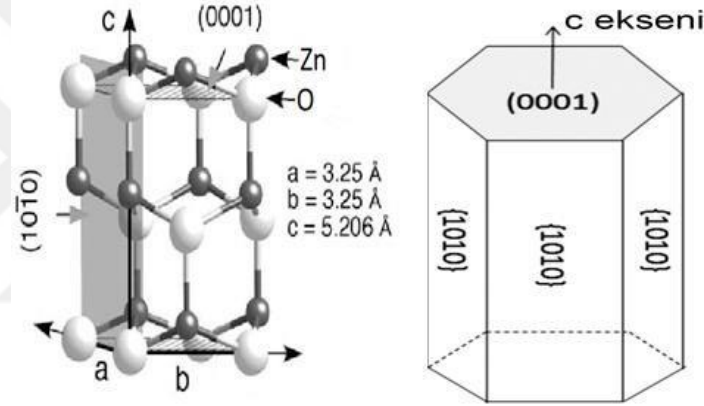
bağlanamama durumu ortaya çıkabilir (Nazeeruddin vd. 1999). Buna rağmen ZnO'nun kristalizasyonu TiO_2 'ye göre kolay olduğu için yeterli boya adsorpsiyonu yapabilecek farklı nano yapılarda üretimi daha kolay olmaktadır (Wong vd. 2012).

Yapılan çalışmalar BDGP'ler için fotoanot yapımında ZnO nanopartiküllerinin kullanılması halinde yüzey alanı arttığı için daha çok boyanın ZnO yüzeyine adsorbe olabileceğini göstermektedir (Keis vd. 2002). Böyle bir yapıda uyarılmış elektronların partiküller arası sekmelerle devreye iletildiği tespit edilmiştir (Baxter vd. 2012). Ancak söz konusu sekmeler esnasında elektronların devreye iletilme işlemi ile yarışmalı bir şekilde temel hallerine durulmaları ve elektrolite geçme olayları yani rekombine olmaları kaçınılmaz olmaktadır (Xu vd. 2010). Buna karşın, nanoçubuk ya da nanotüp halindeki ZnO'ların fotoanotta kullanılmaları halinde elektron ya da elektrik akımının iletiminde kesintilerin çok büyük oranda azaldığı tespit edilmiştir (Zhang vd. 2009). Ancak nanoçubuk gibi yapıların yüzey alanları nanopartiküllerden daha az olduğu için boya adsorpsiyon kapasiteleri düşüktür ve bu yüzden enerji dönüşüm verimleri ya da fotovoltaiik verimleri beklenildiği kadar yüksek çıkamamaktadır (Law vd. 2005). Bu noktada hem nanopartiküller gibi yüzey alanı büyük hem de nanoçubuklar gibi elektrik akımını kesintisiz iletebilen nanofiber yapılarının daha verimli olduğu tespit edilmiştir (Tetreault vd. 2010).

2.4. ZnO'nun Kristal Yapısı ve Sentezi

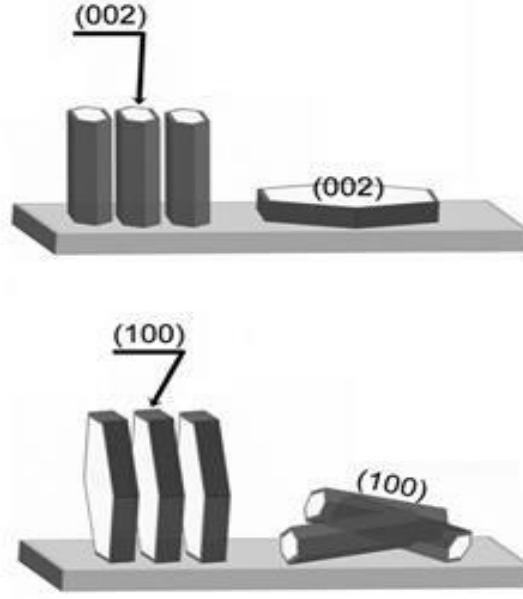
ZnO kristallenirken genellikle en kararlı olduğu wurtzite yapıda kristallenir. Wurtzite yapı hekzagonal sıkı istif halidir. Söz konusu kristal yapıda Zn^{2+} iyonlarının O^{2-} iyonlarından daha dışta olduğu düzlem polar (0001) düzlemidir. Bu düzlem c eksenini ile dik açı gösterir. Zn^{2+} ve O^{2-} iyonlarının aynı hizada olduğu düzlem ise apolar (1010) düzlemidir. Bu düzlem ise c eksenine paralellik gösterir (Şekil 2.2) (Akhter vd. 1985 ve Cheng ve Poduska 2014). Kısaca c eksenini boyunca büyüyen kristal polar olarak, bu eksene paralel bir şekilde büyüyen kristal ise apolar olarak adlandırılır. Buna göre hekzagonal ZnO kristalleri herhangi bir yüzey üzerinde c eksenini boyunca yüzeye dik bir şekilde büyüdüklerinde yüzeyin üst kısımları tamamen polar düzlemlerle kaplanır.

Bu yönelme x ışını kırınımı (XRD) yöntemiyle tespit edilen hekzagonal ZnO kristaline ait Miller indisine göre kırınım pikleri içinden (002) kırınım pikinin diğerlerinden daha baskın olarak görülmesiyle anlaşılabılır. Çünkü söz konusu kırınım polar düzlemden kaynaklanmaktadır. Bunun tersi durumda yani hekzagonal ZnO kristalleri daha çok apolar düzlem boyunca büyüdüklerinde ise yüzeyin üst kısımları apolar düzlemlerle kaplanmış olur. XRD ile böyle bir kristalin yönlenmesi diğerlerinden daha baskın (100) kırınım pikinin görülmesiyle belirlenmiş olur (Şekil 2.3) (Fernandez-Perez vd. 2017). Literatürde ZnO'nun nanoçubuk, nanodisk ya da nanofiber formlarının tercihli olarak polar ya da apolar düzlemler boyunca büyütüldüğüne dair birçok çalışma mevcuttur (Pradhan ve Leung 2008, Li vd. 2010 ve Fernandez-Perez vd. 2017).



Şekil 2.2 ZnO'nun kristal yapısı (Akhter vd. 1985 ve Cheng ve Poduska 2014)

Literatür incelendiğinde elektro döndürme, termal buharlaştırma ve magnetron püskürtme teknikleriyle BDGP'lerde fotoanotta kullanılmak üzere ZnO nanofiberlerinin elde edildiği görülmektedir (Kim vd. 2007, Li vd. 2011 ve Lupan vd. 2012). Ancak elektrokimyasal ya da elektrodpozisyon yöntemiyle nanofiber sentezi henüz gerçekleştirilmemiştir. Oysa elektrodpozisyon diğer yöntemlere göre basit, ekonomik, seçici, düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilebilen ve çevre dostu bir tekniktir (Therese ve Kamath 2000, Biçer vd. 2010, Şişman ve Öz 2011 ve Biçer ve Şişman 2012).



Şekil 3.3 Hekzagonal ZnO'nun polar ve apolar düzlemler boyunca büyümeleri (Fernandez-Perez vd. 2017)

Bu bilgiler ışığı altında sunulan tez çalışması kapsamında ilk kez tek basamaklı elektrodpozisyonla BDGP fotoanotu için ZnO nanofiberleri (NF) KCl, NaCH₃COO ve Na₃C₆H₅O₇ tuzları varlığında Zn(NO₃)₂ içeren çözeltiden 75 °C sıcaklıkta indiyum kalay oksit (ITO) kaplı cam substratlar üzerinde -0,950 V'ta yaklaşık 3 saatlik sürelerde sentezlendi. Sentezlenen nanofiberler XRD, taramalı elektron mikroskobu (SEM), enerji dağılımlı x ışınları spektroskopisi (EDS) ve UV-Görünür Bölge spektroskopisiyle karakterize edildi. Daha sonra N719 adsorbe edilerek BDGP haline getirildi. Elde edilen BDGP'lerin fotoelektrokimyasal ya da fotovoltatik testleri gerçekleştirildi. Elde edilen sonuçlar ZnO NF'lerin diğer ZnO nano ya da mikro yapılardan elde edilen BDGP'lere göre daha yüksek enerji dönüşüm verimi (% 3,78) verdiğini göstermiştir. Söz konusu yüksek verimin NF'lerin elektrik akımını iyi ileten, yüksek boya adsorpsiyonu yapan ve ışın saçılımı yüksek olan yapan yapısından kaynaklandığı düşünülmektedir.

BÖLÜM 3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

Çalışma kapsamında tek basamaklı elektrodpozisyonla ITO substratlar üzerinde dört farklı morfolojide ya da kristal yapısında elde edilen ZnO nano ya da mikro yapıları üzerine N719 boyası adsorbe edilerek her birinden ayrı ayrı BDGP'ler üretilmiştir. ZnO yapılarının yapısal karakterizasyonları ve onlardan üretilen pillerin fotoelektrokimyasal testleri ile ilgili kısımlar sonraki kısımlarda ayrıntılı bir şekilde açıklanmıştır.

3.2. Yöntem

3.2.1. Kullanılan kimyasallar

Zn(NO₃)₂·4H₂O (Merck), KCl (Merck), NaCH₃COO (Merck) ve Na₃C₆H₅O₇·2H₂O, ZnO'ların dönüşümlü voltametri (CV) ve elektrodpozisyon çalışmalarında kullanılmıştır. Söz konusu elektrokimyasal çalışmalarda ITO, çinko (Zn) plaka ve Ag/AgCl ise sırasıyla çalışma, karşıt ve referans elektrot olarak kullanılmıştır. Çalışmalar yüksek saflıkta N₂ gazı atmosferi altında gerçekleştirilmiştir. Çözeltilerin pH'ı yaklaşık 6,00 civarında ayarlanmıştır.

Fotoanotun boya adsorpsiyonu için hacimce 1/1 oranındaki asetonitril/tert-bütanol içerisindeki N719 (Ruthenizer 535-bisTBA, Solaronix) çözeltisi kullanılmıştır. BDGP karşıt elektrotu olarak H₂PtCl₆ çözeltisi (Platisol T, Solaronix) üzerine damlatılmış ve 450 °C'ye kızdırılarak platinle (Pt) kaplanmış flor katkılanmış kalay oksit (FTO) kaplı cam substratlar kullanılmıştır. Fotoanot ve karşıt elektrot arasında kısa devreyi

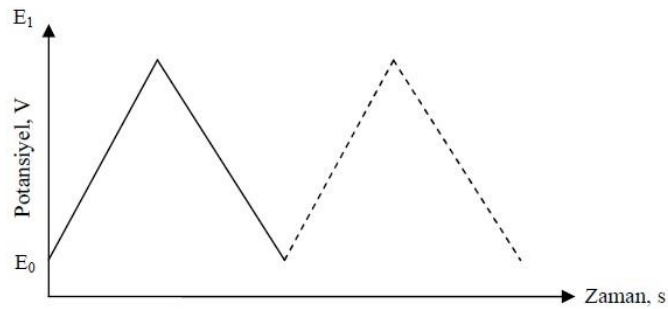
önleyici seperatör olarak 25 μ m kalınlığındaki bir polimer film (Meltonix 1170-25, Solaronix) kullanılmıştır. Elektrolit olarak ise I^-/I_3^- çözeltisi (Iodolyte AN-50, Solaronix) kullanılmıştır.

3.2.2. ZnO filmlerinin elektrokimyasal sentezi

Önceki kısımlarda da değinildiği üzere dört farklı yapıdaki ZnO, elektrokimyasal olarak tez kapsamında sentezlenmiştir. Elektrokimyasal sentezler öncesi elektrodpozisyon potansiyelinin belirlenmesi için dört farklı çözeltinin CV'si alınmıştır. Gerek CV gerekse elektrodpozisyon işlemleri PARSTAT 2273 model potansiyostat/galvanostat (Princeton Applied Research) ile alınmıştır. Potansiyostat olarak adlandırılan elektrokimyasal analizör cihazı, referans elektrota karşı çalışma elektrotunun potansiyelini ayarlayan elektronik bir alettir. Potansiyostatta hücrenin çalışma elektrotuna bir akım ölçme devresi, referans elektrota ise bir potansiyel izleyicisi bağlanmıştır. Potansiyel izleyicisi, hücreden hiç akım çekmeden referans elektrotun potansiyelini sürekli olarak gösterir. Ayrıca, kontrol devresi, çalışma elektrotu ve referans elektrot arasındaki potansiyelin doğrusal gerilim üreticinin çıkış potansiyeline eşit olmasını sağlamak için bu akımı ayarlar. Oluşan akım potansiyele dönüştürülür. Ölçülen potansiyel, çalışma elektrotu ile karşıt elektrot arasındaki potansiyel değil, çalışma ile referans elektrot arasındaki potansiyeldir. Çalışma elektrotu işlem süresince bilinen gerçek potansiyelindedir. Sonuç olarak bu potansiyel zamanın bir fonksiyonu olarak kaydedilir (Wang 2001).

Voltametri tekniği elektrokimyasal analizör cihazında yaygın olarak kullanılan bir tekniktir. Voltametri kısaca çalışma elektrodu ile karşıt elektrot arasına uygulanan farklı potansiyellerin bir fonksiyonu olarak oluşan akımın ölçümüne dayanır (Skoog vd. 1998). Voltametri tekniğinin alt dallarından biri olan CV'de ise belirlenen iki farklı potansiyel arasında çalışma elektrodunun potansiyeli katodik (ya da) ve anodik (ya da katodik) yönlerde taranır (Şekil 3.1). Böylece analitin katodik (ya da anodik) davranış ya da davranışlarının karşılığı olan anodik (ya da katodik) proses ya da prosesler tespit

edilebilir (Inamdar vd. 2007 ve Arpacık vd. 2013). Tez çalışması kapsamında $Zn(NO_3)_2$ içeren dört ayrı çözeltinin CV'leri alınarak elektrodpozisyon için uygun bir potansiyel belirlendi. Elektrodpozisyon ise yine aynı cihazla potansiyel kontrollü elektroliz tekniği ile gerçekleştirildi. Söz konusu teknikle çalışma elektroduna sabit bir potansiyel belli süre ya da sürelerde uygulanabilir. Böylece çalışma elektrodu üzerinde istenilen bileşik ya da kompozitin oluşması ya da büyümesi sağlanabilir (Pradhan ve Leung 2008 ve Şişman ve Öz 2011).



Şekil 3.1. CV'de zamana bağlı potansiyel değişimi

CV ve elektrodpozisyon çalışmaları ayrıntılı bir şekilde sonraki bölümde anlatılacaktır.

3.2.3. ZnO filmlerinin karakterizasyonları

Elde edilen ZnO filmlerinin fiziksel ya da morfolojik analizi JEOL JSM-6060LV marka/model SEM ile gerçekleştirildi. Numunelerin elementel analizi ise SEM'e bağlı EDS aparatıyla belirlendi. SEM, elektron tabancasından çıkan elektronların incelenecek katı numune yüzeyine gönderilmesi sonucu oluşan etkileşimlerden yararlanılması esasına göre çalışan bir mikroskoptur. Kısaca görüntü oluşumu elektronların yüzey ile yaptığı elastik ve elastik olmayan etkileşimler neticesinde saçılan elektronların toplanması ve incelenmesine dayanır (Goldstein ve Roming 1992). Dedektöre tümsek yüzeylerden gelen elastik olmayan ya da ikincil elektronların enerjisi çukur yüzeylerden gelenlere göre daha yüksek enerjili olacağı için yüzeyin üç

boyutlu görüntüsü çukurların daha karanlık, tümseklerin ise daha aydınlık olması şeklinde ortaya çıkar. Elastik ya da geri saçılan elektronlar ise numunedeki atomların çekirdekleri ile gelen elektronlar arasındaki enerji transferi olamayan çarpışmalardan dolayı oluşur. Numunedeki atomların atom numarası ne kadar büyük olursa o kadar çok sayıda geri saçılan elektron elde edilir. Başka bir deyişle elastik elektronların EDS detektörüne ulaşmasıyla yüzeydeki elementlerin atomik ya da ağırlıkça yüzdeleri belirlenir.

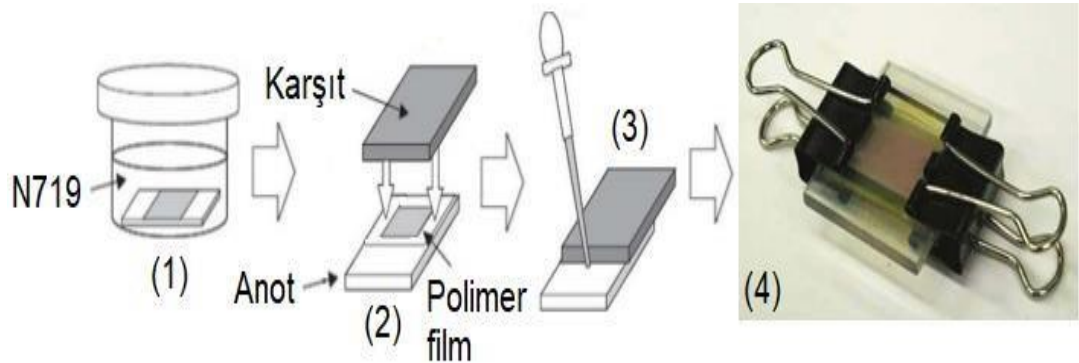
Numunelerin XRD analizi ise $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$ dalga boyuna sahip Cu-K α kaynaklı Rigaku Advance Powder X ışınları difraktometresiyle 20° - 70° açıları arasında alınan difraktogramlarla yapıldı. Bilindiği üzere kristal haldeki katı bileşiklerin kristal yapıları ve bu yapılardaki tercihli yönelmeleri XRD yöntemiyle yapılabilmektedir (Zanchet vd. 2000). Belli bir açıdaki x ışınları kristaldeki belli bir düzlem tarafından saçıldığında saçılmayı yapan atom ya da tanecikler (veya düzlemler) arasındaki mesafe x ışınının dalga boyu ile aynı mertebeden olacağı için kırınıma uğrayan ışınlar dedektörde sinyal olarak işlenir. Düzlemler arası mesafelerin farklılık gösterdiği durumlarda ise kırınım yapan ışınlar arasında faz farkı olacağı için olumsuz girişimden dolayı sönümlenme olur ve ilgili açıdan detektöre tespit edilebilecek bir kırınım (difraksiyon) sinyali gelmemiş olur. Buna göre XRD ile düzenli düzlemlerin arasındaki mesafe hassas bir şekilde tespit edildiğinden katıların kristal fazları ya da yönelmeleri hassas bir şekilde belirlenmiş olur. Belli açılarda düzlemlerden elde edilen kırınımlar (hkl) şeklinde gösterilen Miller indisleriyle belirtilir. Söz konusu indisler kristaldeki düzlemlerin her birinin x, y ve z eksenlerini kesen noktalarının eksenlerin kesişim yani orjin noktasına göre mesafelerini belirtir (Baz 2008).

Filmlerin kalınlıkları KLA Tencor P6 marka/model profilometre ile tespit edildi. Bilindiği üzere kalın metal oksit daha çok boya adsorbe ederken kalınlıktan dolayı elektron aktarımını yavaş yapar. İnce metal oksit tabaka ise elektron aktarımını kolay yaparken daha az boya kapasitesine sahiptir. Buna göre filmlerin kalınlıkları farklı elektrodepozisyon süreleriyle hemen hemen eşit hale getirilerek birbirine göre avantaj ya da dezavantaja sahip olabilecek farklı kalınlıklarda numune sentezinden kaçınılmıştır.

ZnO numuneleri yüzeyinde ($1 \times 2 \text{ cm}^2$) adsorbe olmuş N719 boyalar 0,1 M NaOH çözeltisi içerisinde alınarak boyaların çözeltiye geçmesi sağlandı. Daha sonra konsantrasyonu bilinen N719'un maksimum absorpsiyon yaptığı dalga boyundaki absorbansa göre numunelerden elde edilen boyaların absorpsiyonlarından konsantrasyonları belirlendi. Absorpsiyon işlemleri UV-2401, Shimadzu marka/model UV-GB spektrofotometresiyle gerçekleştirildi. Boya kaplanmamış numunelerin difüze reflektans ölçümleri ise UV-2600, Shimadzu marka/model UV-GB spektrofotometresiyle gerçekleştirildi.

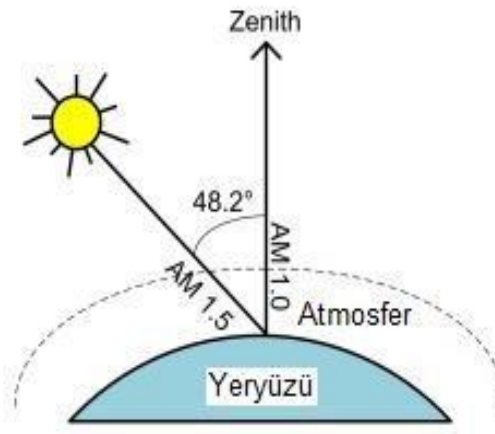
3.2.4. BDGP yapımı ve fotoelektrokimyasal testler

Elektrodepozisyonla ITO substratlar üzerinde elde edilen ZnO numuneleri asetonitril/tert-bütanol içerisindeki 0,3 mM N719 çözeltisine boyanın numune yüzeylerine adsorbe olması için oda sıcaklığında daldırıldı ve karanlık bir ortamda 30 dakika bekletildi (Şekil 3.2'deki 1 no'lu aşama). Daha sonra etanol ile yıkandı ve havada kurumaya bırakıldı. Pil yapımından önce elektriksel bağlantı olabilmesi için ITO üzerindeki yaklaşık 2,5 cm uzunluğundaki ZnO/N719 tabakasının yaklaşık 0,5 cm'lik kısmı kazındı. Karşıt elektrot ile anot arasına polimer filminden yapılmış çerçeve konuldu ve elektrotlar birleştirildi (Şekil 3.2'deki 2 no'lu aşama). Daha sonra iki elektrot arasına birkaç damla elektrolit damlatıldı (Şekil 3.2'deki 3 no'lu aşama). Hızlı bir şekilde sandviç şeklindeki yapının karşılıklı kenarları klipslerle sıkıştırıldı (Şekil 3.2'deki 4 no'lu aşama) (Şişman vd. 2017 ve Günsel vd. 2017).



Şekil 3.2. BDGP hazırlama akım şeması (Şişman vd. 2017 ve Günsel vd. 2017)

BDGP'lerin enerji dönüşüm verimi (η), elektrokimyasal analizör ve AM 1,5G (Air mass 1,5 Global) filtreli güneş simülatörü (96000, Newport) ile belirlendi. Simülatörün gücü 100 mW/cm^2 olarak standart silikon dedektörle (918D-SL-OD3, Newport) kalibre edildi. AM, atmosferden geçen güneş ışığının yeryüzündeki bir insanın başının tam üstüne geldiği farzedilen güneş ışınına göre açısını ya da uzunluğunu tarif eder (Şekil 3.3). AM, $1/\cos\theta$ formülüne göre hesaplanır. Örneğin θ açısı sıfır olduğunda, güneş ışını en tepedeki ışın (Zenith) olur. Buna göre güneş ışını Zenith konumundayken AM 1,0 olur (Şekil 3.3). Öte yandan dünya dışındaki güneş ışınları herhangi bir hava kütesinden geçmediği için AM 0,0 kabul edilir. Gelen güneş ışını Zenith ile $48,2^\circ$ 'lik bir açı yaptığında ise AM 1,5 olur. Başka bir deyişle güneş ışını AM 1,5 olduğunda Zenith'e göre ışın yolu uzar. Işın yolu uzadığında hava molekülleri, aerosoller ve su buharı gibi atmosfer bileşenleri ışığı daha çok absorplar ya da saçar. Yapılan incelemeler dünya üzerinde güneşten doğrudan gelen ışınlar ile atmosferik şartlardan etkilenen güneş ışınlarının toplam özelliklerinin en iyi olduğu ışının AM 1,5 olduğunu göstermiştir (Riordan ve Hulstrom 1990).



Şekil 3.3. AM 1,5 güneş ışınının Zenith'e göre yeryüzüne gelişinin şematik gösterimi (Esen vd. 2017)

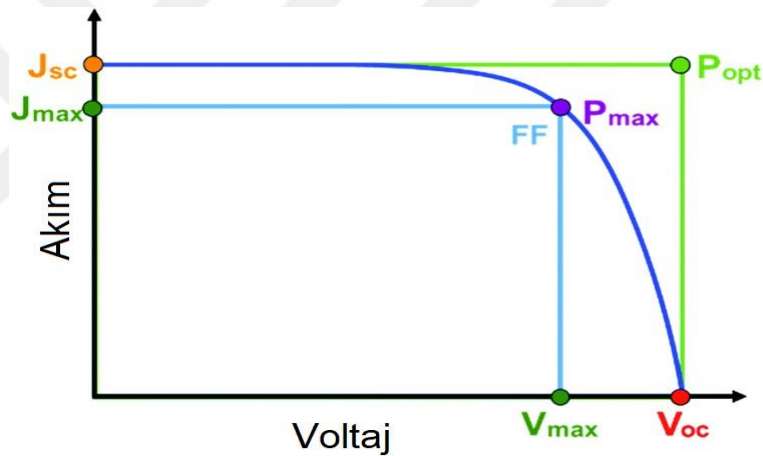
Enerji dönüşüm verimi testi simülatörden gelen ışın altında alınan doğrusal taramalı voltamogramlar ile gerçekleştirildi. Buna göre verim ($\square$) voltamogramdan alınan sonuçların aşağıda verilen eşitliklerde kullanılmasıyla bulunmaktadır (Şekil 3.4)

(Şişman vd. 2015 ve Wang vd. 2017):

$$\% \square = [(V_{OC} \times J_{SC} \times FF) / P_{in}] \times 100 \quad (3.1)$$

$$FF = (V_{max} \times J_{max}) / (V_{OC} \times J_{SC}) \quad (3.2)$$

Eşitliklerdeki V_{OC} açık devre voltajını, V_{max} maksimum voltajı, J_{SC} kısa devre akımını, J_{max} maksimum akımı, FF (Full Fill) tam doluluk oranını ve P_{in} ise gelen ışının gücünü (100 mW/cm^2) göstermektedir. Akımların birimi mA/cm^2 iken voltajların birimi ise V'tur.



Şekil 3.4. Tipik bir güneş pilinin güneş ışığı altında alınan akım-voltaj (J-V) eğrisi (Wang vd. 2017)

% foton-akım veriminin oranı yani % IPCE'nin (incident photon-to-current efficiency) dalga boyuna olan grafiği ise 400-800 nm aralığında simülatöre takılan bir monokromatörden (74004, Oriel) gelen ışın altında alınan doğrusal taramalı voltamogramlar ile elde edildi. % IPCE aşağıdaki eşitlikle hesaplanmaktadır (Lin vd. 2012 ve Şişman vd. 2015):

$$\% IPCE = 1240 \times [J_{SC} / P_{in} \times \square] \times 100 \quad (3.3)$$

Verim ile ilgili olan eşitliklerde yer alan terimlerin haricinde 3 no'lu eşitlikte yer alan

λ , ışının dalga boyunu nm cinsinden gösteren terimdir.



BÖLÜM 4. ARAŞTIRMA BULGULARI

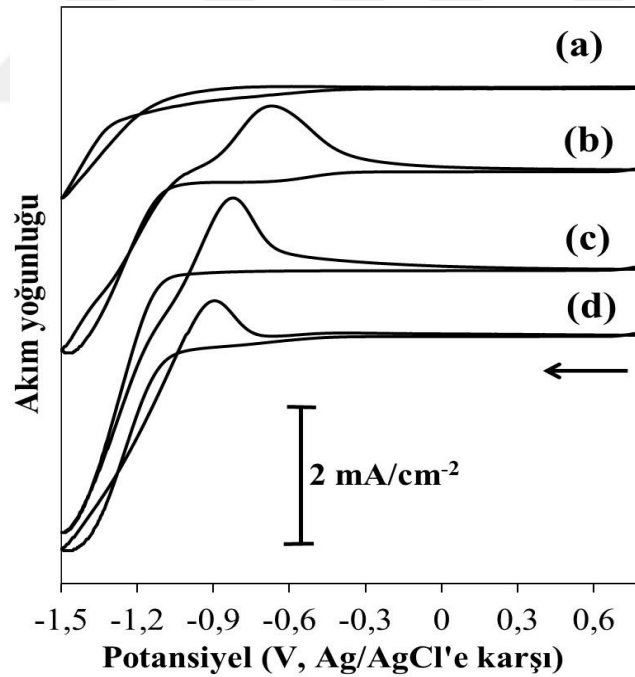
4.1. Dönüşümlü Voltametri ve Elektrodpozisyon

ZnO'nun elektrokimyasal olarak ITO üzerinde büyütülebilmesi için elektrodpozisyon potansiyelinin belirlenmesi gerekmektedir. Söz konusu potansiyeli belirleyebilmek için elektrodpozisyon çözeltilerinin her birinin dönüşümlü voltamogramları (CV) alındı (Şekil 4.1). Sadece 15 mM Zn(NO₃)₂ içeren çözeltinin voltamogramı incelendiğinde -0,500 V ile -1,250 V arasında oldukça yayvan bir katodik pik görülmektedir (Şekil 4.1.a). Söz konusu pikte literatüre göre aşağıdaki reaksiyonlar gerçekleşmektedir (Wellings vd. 2008):



-1,250 V ile -1,500 V aralığında görülen keskin pik ise suyun H₂'ye indirgenmesi ve Zn²⁺'nin metalik çinkoya (Zn) dönüşümünü göstermektedir (Mahalingam vd. 2005). 15 mM Zn(NO₃)₂ ve 0,1 M KCl içeren çözeltinin voltamogramı incelendiğinde metalik Zn depozisyon pik başlangıcının sadece Zn(NO₃)₂ içeren çözeltiliye göre hafifçe daha pozitif potansiyele kaydığı görülmektedir (Şekil 4.1.b). Bu durum çözeltiliye eklenen KCl'nin çözeltinin iletkenliğini, Zn²⁺'nin difüzyonunu ve NO₃⁻'nin

indirgenmesini artırmasından kaynaklanıyor olabilir (Jiao vd. 2013). Ayrıca diğerinden farklı olarak -0,700 V civarında bir anodik pik görülmektedir. Benzer anodik pikler 15 mM $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ + 1 mM $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ (Şekil 4.1.c) ve 15 mM $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ + 1 mM NaCH_3COO (Şekil 4.1.d) içeren çözeltilerin voltamogramlarında da görülmektedir. Söz konusu anodik proseslerde literatüre göre anyonik türlerin yükseltgemesi gerçekleşmektedir (Elias vd. 2008, Fukuda ve Aramata 1999 ve Gonzalez-Pena vd. 2008):



Şekil 4.1. 15 mM $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ (a), 15 mM $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ + 0.1 M KCl (b), 15 mM $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ + 1 mM $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ (c) ve 15 mM $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ + 1 mM NaCH_3COO (d) içeren çözeltilerin ITO substratlar üzerinde 100 mV/s tarama hızında alınmış dönüşümlü voltamogramları

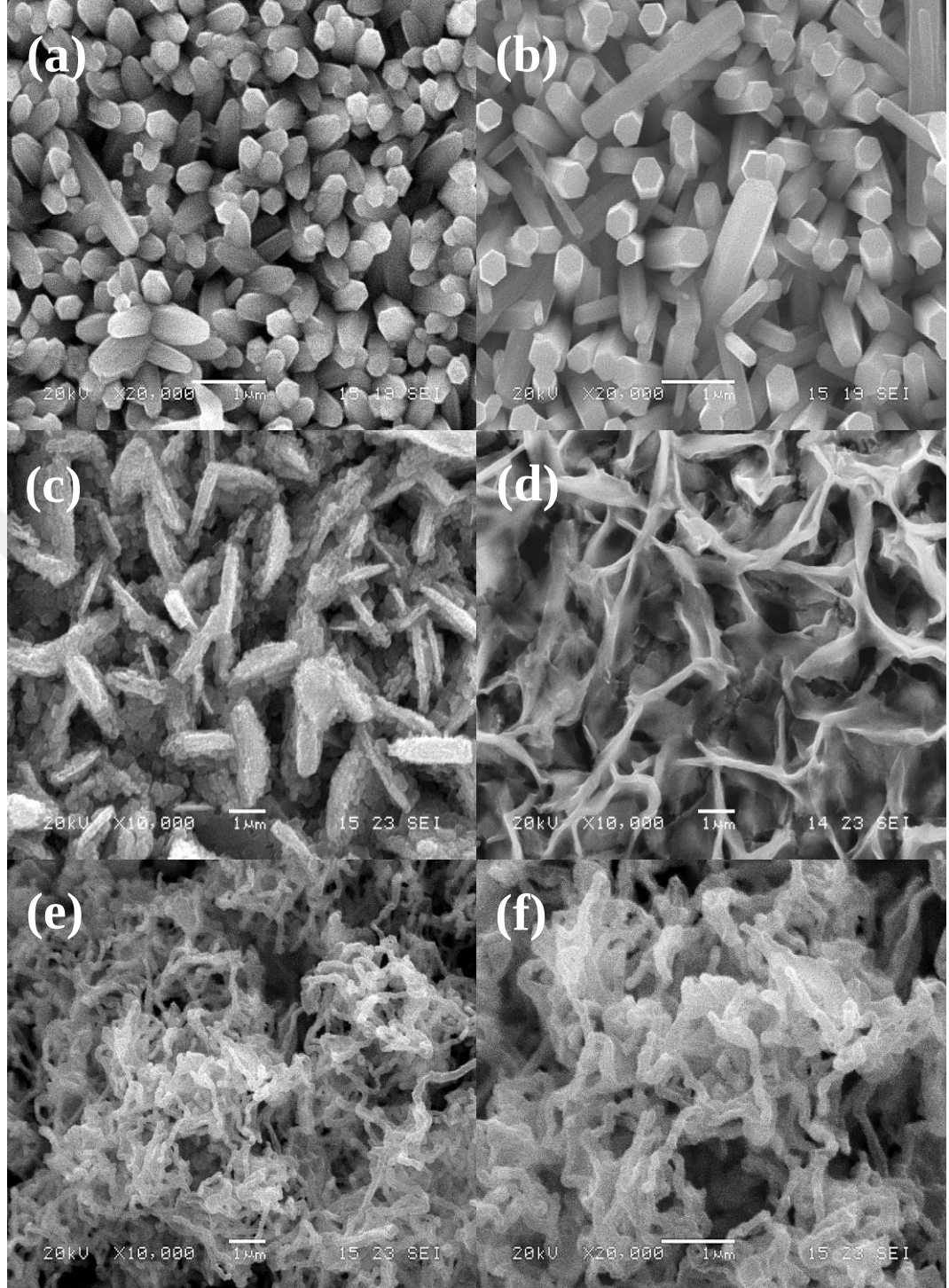
(4.7) no'lu prosesin devamında $C_6H_5O_7^{3-}$ 'nin yükseltgenmesi gerçekleşmektedir. Elde edilen voltamogramlar, 15 mM $Zn(NO_3)_2$ + 0.1 M KCl + 1 mM $NaCH_3COO$ + 1 mM $Na_3C_6H_5O_7$ içeren çözeltiden -0,400 V ile -1,05 V gibi oldukça geniş bir potansiyel aralığında elektrodpozisyon yapılması durumunda ITO üzerinde ZnO'nun oluşacağını göstermektedir. 0,1 M KCl yerine daha düşük derişimlerde KCl ile voltamogram alındığında anodik pikin yok denecek kadar az olduğu görülmüştür. Bu durum Cl^- anyonunun ZnO üzerine son derece zayıf adsorbe olduğunu göstermektedir. Nitekim, Pradhan ve Leung yaptıkları çalışmada düşük derişimlerde KCl içeren çözeltilerde 3 no'lu reaksiyonun son derece yavaş olduğu ve bundan dolayı iyon değişimine yeterince zaman kaldığı için ZnO'nun polar kısımlarına adsorbe olan Cl^- anyonlarının büyük oranda yüzeyden ayrıldığını tespit etmişlerdir (Pradhan ve Leung 2008). Ancak KCl derişiminin 0,1 M'in üzerinde olması halinde adsorpsiyonun büyük oranda gerçekleştiğini gözlemlemişlerdir.

4.2. Morfolojik ve Yapısal Karakterizasyon

Elektrokimyasal sonuçlara göre ITO substratlar üzerinde ZnO filmleri -0,950 V'ta depozit edilmiştir. 15 mM $Zn(NO_3)_2$ ve 15 mM $Zn(NO_3)_2$ + 0.1 M KCl (çözelti 1) içeren çözeltilerden 3 saat süresince yapılan depozisyonlar sonunda elde edilen ZnO nano çubuklarının SEM fotoğrafları Şekil 4.2.a ve b'de verilmektedir. Görüldüğü gibi KCl olmayan çözeltiden elde edilen nano çubukların uçları sivri iken KCl varlığında elde edilen nano çubukların (NÇ) uç kısımları hekzagon düzlem şeklindedir. Bu durum açıkça KCl'nin sivri uç şeklinde büyümesini bitirmesi gereken nano çubukların polar uç kısımlarının KCl'nin adsorpsiyonu neticesinde düzleştiğinin bir kanıtıdır. Öte yandan morfolojik bakımdan KCl'nin çözeltiye eklenmesi çok büyük bir değişim oluşturmamıştır. Bu durumun Cl^- 'nin ZnO'nun polar (0001) düzlemine zayıf adsorpsiyonundan kaynaklandığı ileri sürülebilir (Pradhan ve Leung 2008). Nitekim CV çalışmaları da bu durumu desteklemektedir. Öte yandan elde edilen filmlerin kalınlıkları göz önüne alındığında KCl içermeyen çözeltiden elde edilen filmin

kalınlığının (2,6 μm) KCl içeren çözeltiden elde edilen filmde biraz daha ince olduğu görülmüştür (Tablo 4.1). Bu da önceki kısımda değinildiği üzere KCl'nin çözeltinin iletkenliğini, Zn^{2+} 'nin difüzyonunu ve NO_3^- 'nin indirgenmesini artırmasından kaynaklanıyor olabilir (Jiao vd. 2013). Sonuç itibariyle çözelti 1'in NÇ sentezi için daha uygun olduğu görülmüştür.





Şekil 4.2. ZnO NÇ'lerin (a ve b), MP'lerin (c), NA'ların (d) ve NF'lerin (e ve f) SEM fotoğrafları

CH_3COO^- and $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$ anyonlarının morfolojiye etkisinin incelenmesi için çözelti 2 ve çözelti 3'ten yapılan elektrodpozisyonlar neticesinde elde edilen filmlerin SEM görüntüleri alındı (Şekil 4.2.c ve d). Görüldüğü gibi CH_3COO^- içeren ortamdan

yapılan depozisyon sonrası substrat yüzeyine dikey yönlenmiş mikropalakalar (MP) şeklinde film oluşurken CH_3COO^- ve $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$ içeren ortamdan elde edilen film ise nano ağlar (NA) şeklindedir. Bu durum açıkça bu iki anyonun ZnO'nun polar düzlemine kuvvetli bir şekilde adsorbe olduklarını göstermektedir (Kung vd. 2014 ve Ding vd. 2013).

Tablo 4.1. Deneyisel şartlar ve filmlerin kalınlıkları

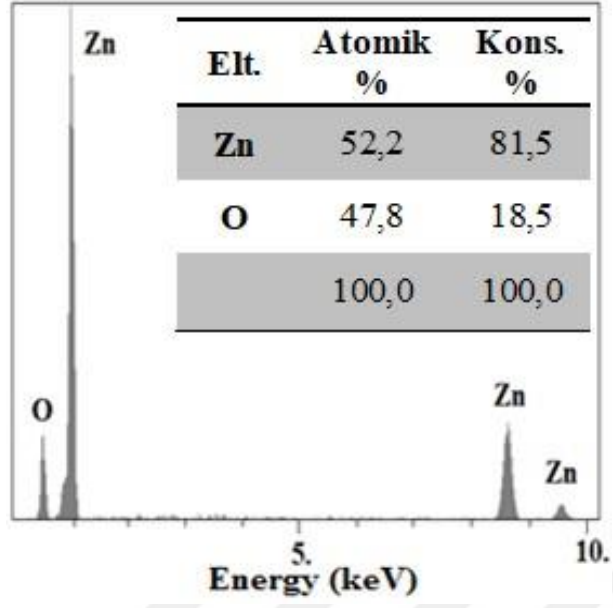
Çözelti	kompozisyon (mM)				Depozisyon süresi (h)	Kalınlık (μm)
	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	KCl	CH_3COO^-	$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$		
1	15	100	-	-	3,0	3,2
2	15	-	1	-	3,5	3,0
3	15	-	-	1	3,5	2,9
4	15	100	1	1	3,0	3,1

Bunun sonucu olarak NÇ'ler yerine MP ya da NA'lar oluşmuştur. Görülen güçlü adsorpsiyon CV ölçümleriyle de uyum halindedir. Öte yandan iki anyon içeren ortamdan elde edilen yapı tek anyonlu yapıya göre büyük oranda değişmiştir. Bilindiği üzere $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$ anyonu diğer anyonlardan farklı olarak ZnO üzerine adsorbe olduğunda Zn^{2+} ile $[\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_4]^{10-}$ kompleksini yapar (Ding vd. 2013). Bu da polar düzlemde büyümeyi diğer anyonlara göre daha fazla azaltan bir durumdur. Söz konusu düzlemde büyümenin durdurulmasına CH_3COO^- anyonunun katkısı da olunca yapı MP'den NA'ya dönüşmüştür.

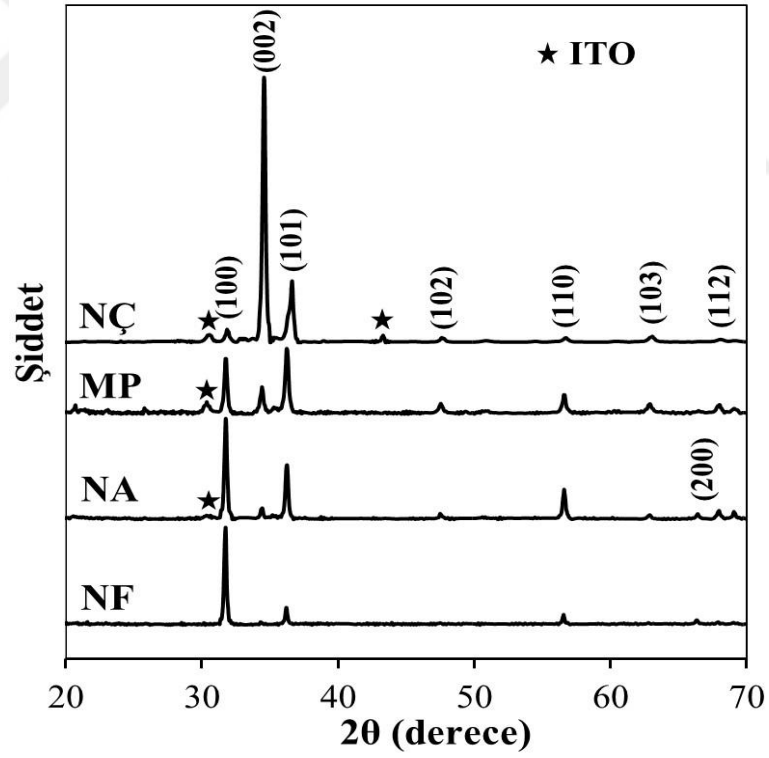
KCl, CH_3COO^- ve $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$ içeren ortamdan (çözelti 4) yapılan ZnO elektrodepzasyonu sonucunda morfolojinin NA'ya oldukça benzeyen nano fiberlere

(NF) dönüştüğü görülmüştür (Şekil 4.2.e ve f). Çözelti 4, KCl'nin çözelti 3'e eklenmiş hali olduğuna göre bu durum KCl'nin daha çok indirgenme, difüzyon ve iletkenlik sağlama özellikleri göz önüne alındığında şaşırtıcı değildir. Bu şartlar altında NA'ların daha yoğun bir şekilde yani NF'ler şeklinde olması beklenen bir durumdur. ZnO NF'lerin EDS spektrumuna göre yaklaşık olarak % 52 Zn ve % 48 O atomlarından oluştuğu yani stokiometrik olduğu tespit edilmiştir (Şekil 4.3). Bu da homojen NF'lerin elde edildiğini göstermektedir. Elektrolitin ZnO'nun fiziksel yapısına etkisinin literatürle de uyumlu olduğu tespit edilmiştir (Jao vd. 2013 ve Abd-Ellah vd. 2013).

Elde edilen dört farklı filmin XRD spektrumları Şekil 4.4'de gösterilmektedir. Bütün difraksiyon ya da kırınım piklerinin (ITO'nun pikleri hariç) wurtzite hekzagonal ZnO (JCPDS 01-089-0511) yapısına ait olduğu görülmüştür. Öte yandan NÇ numunesinin apolar düzlemlere ait olan (100) ve (101) piklerinin polar düzleme ait olan (002) pikine göre daha zayıf olduğu açıkça görülmektedir. Buna karşın diğer üç numunede tam tersi bir durum görülmektedir. Baskın (002) piki açıkça uç kısımları hekzagon şeklinde olan yani uç kısımları (0001) polar düzlemiyle biten NÇ'lerden kaynaklanmaktadır (Fernandez-Perez vd. 2017). Özellikle NA ve NF'lerdeki baskın (100) pikleri ise filmlerin apolar (1010) düzlemi doğrultusunda büyüdüklerini göstermektedir (Pradhan ve Leung 2008, Li vd. 2010 ve Fernandez-Perez vd. 2017). Bu durum neticesinde farklı morfolojilerin görülmesi ise kaçınılmaz olduğundan XRD ve SEM sonuçları birbirini doğrulamaktadır. Literatürde benzer sonuçların alındığı çalışmalar da bu durumu desteklemektedir (Pradhan ve Leung 2008 ve Bai vd. 2011).



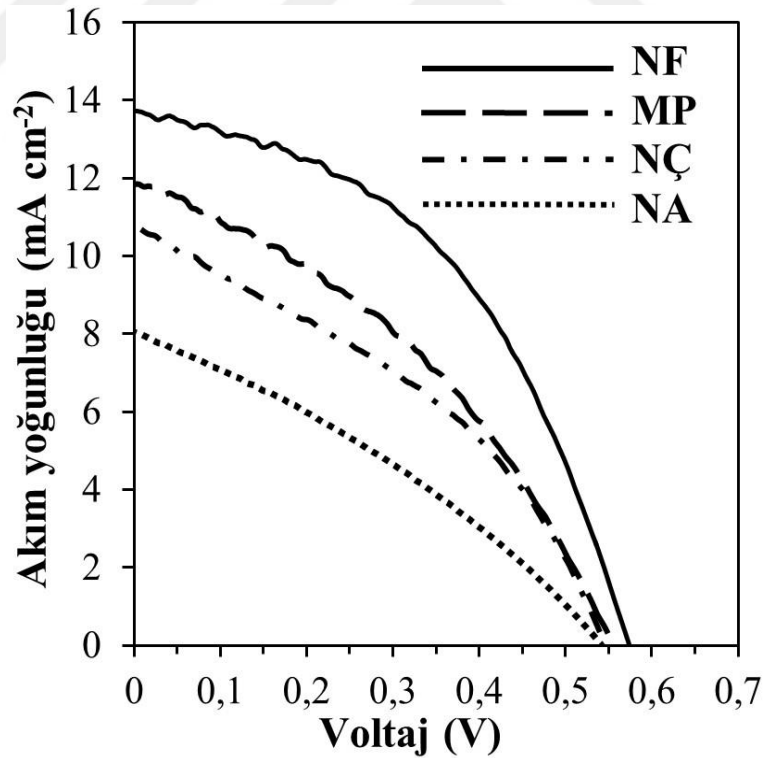
Şekil 4.3. ZnO NF'lerin EDS spektrumu



Şekil 4.4. ZnO NÇ, MP, NA ve NF'lerin XRD spektrumları

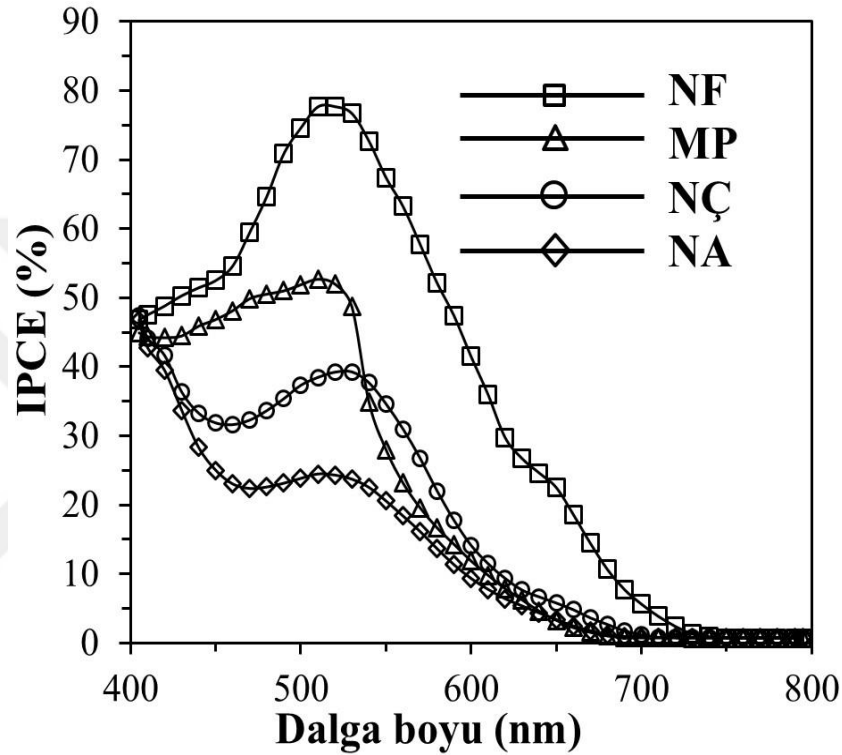
4.3. BDGP'lerin Fotoelektrokimyasal Testleri

Fiziksel yapı ya da morfolojinin güneş pili performansına etkisini görebilmek için her biri N719 ile kaplı ZnO filmlerinden yapılan BDGP'lerin fotoelektrokimyasal testleri yani akım-voltaj (J-V) eğrileri alındı (Şekil 4.5) ve sonuçlar Tablo 4.2'de verildi. Öncelikle bütün BDGP'lerin V_{oc} değerlerinin yaklaşık olarak 0,55 V olduğu görülmektedir. Bilindiği üzere V_{oc} , yarıiletken metal oksitin iletkenlik bandı ile elektrolitin redoks potansiyeli arasındaki farktan kaynaklanmaktadır (Feng vd. 2009). Buna göre bütün numunelerde metal oksit (ZnO) aynı olduğu için V_{oc} neredeyse hiç değişmemiştir. Buna karşın J_{sc} değeri NA'lardan NF'lere gidildikçe 8,1 mA cm⁻²'den 14,4 mA cm⁻²'ye yükselmiştir. Bunun neticesinde de enerji dönüşüm verimi (η) % 1,36'dan % 3,78'e çıkmıştır.



Şekil 4.5. ZnO NÇ, MP, NA ve NF'lerden yapılan BDGP'lerin J-V eğrileri

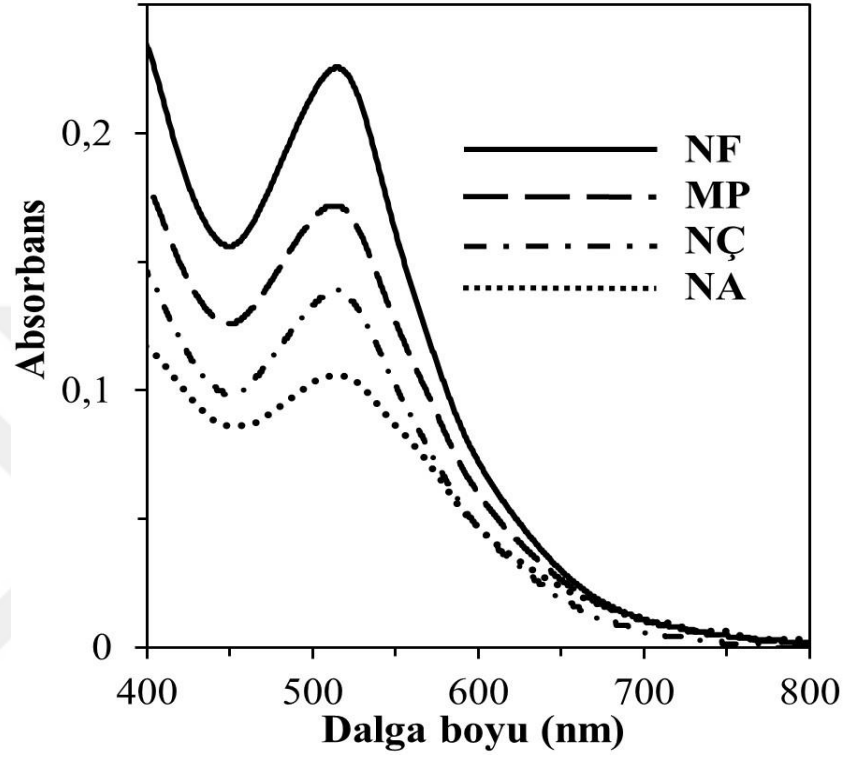
Fotoelektrokimyasal testlerden bir diğeri olan % (Foton-akım verimi oranı) IPCE – dalga boyu eğrileri Şekil 4.6’da gösterilmektedir. Bütün BDGP’ler 400 ile 700 nm aralığında fotona karşı akım gösterse de özellikle NF’lerin gösterdiği % IPCE değerleri diğerlerinden belirgin şekilde yüksektir. Bu durum NF’lerin diğerlerinden daha etkin bir şekilde fotonları elektrik enerjisine çevirdiğinin açık bir kanıtıdır (Liao vd. 2012).



Şekil 4.6. ZnO NÇ, MP, NA ve NF’lerden yapılan BDGP’lerin % IPCE eğrileri

Özellikle NF esaslı BDGP’nin yüksek verim vermesinin sebebini araştırmak için önce N719 kaplı bütün filmlerin boya NaOH çözeltisinde çözüldü. Daha sonra söz konusu çözeltilerin UV-GB spektrumları alındı (Şekil 4.6). Bütün çözeltilerin absorpsiyon pik maksimumlarının 515 nm civarında olduğu görülmektedir. N719’un söz konusu dalga boyunda molar uyarma katsayısı (ϵ) $14100 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ’dir (Zhi vd. 2015). Işın yolu ($l = 1 \text{ cm}$) ve her bir çözeltinin absorbansı (A) Lambert–Beer yasasında ($A = \epsilon lc$) yerine konularak çözeltilerin konsantrasyonları (c) hesaplanmıştır (Tablo 4.2). Görüldüğü gibi NF’lerden sıyrılan boyanın konsantrasyonu diğerlerinden belirgin şekilde yüksektir. Bu durum ilgili numunenin enerji dönüşüm verimi ve

%IPCE değerlerinin de yüksek çıkmasını doğrulamaktadır. Çünkü yüksek boya kapasitesi daha fazla foton absorpsiyonuna sebep olmaktadır. Bu da daha fazla akıma ve verime yol açmaktadır (Chen vd. 2009).

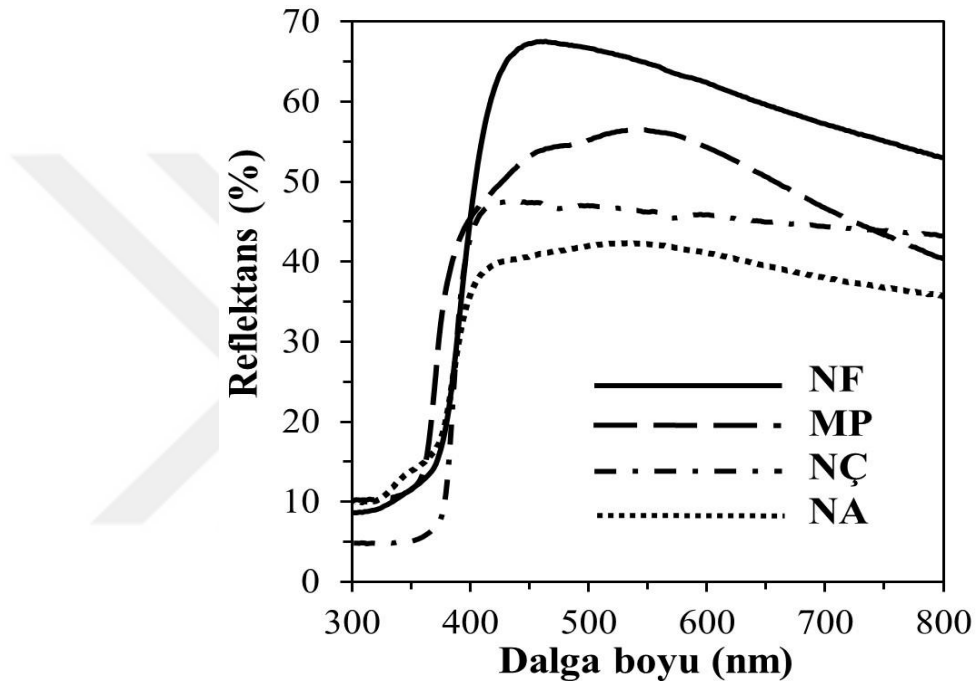


Şekil 4.7. ZnO NÇ, MP, NA ve NF'lerden sıyrılan N719 çözeltilerinin absorpsiyon spektrumları

Tablo 4.2. Numunelerdeki boya miktarları ve BDGP'lerin fotoelektrokimyasal parametreleri

Numune	Adsorbe boya (nmol cm ⁻²)	J_{sc} (mA cm ⁻²)	V_{oc} (V)	FF	η (%)
NRs	48,9	10,7	0,55	0,37	2,18
MPs	61,0	11,9	0,55	0,39	2,55
NSs	37,5	8,1	0,54	0,31	1,36
NFs	80,2	14,4	0,57	0,46	3,78

Numunelerin 300-800 nm aralığında difüze reflektans spektrumları Şekil 4.7’de verilmektedir. Görüldüğü gibi en yüksek reflektansı (% 68) NF’ler vermiştir. Bu durum NF’lerin üzerine gelen fotonları diğerlerin daha fazla saçtığına açık kanıttır. Bilindiği üzere foton saçılması daha çok yapan metal oksitten elde edilen BDGP’lerden daha yüksek akım elde edilmektedir (Chen vd. 2009). Sonuç itibariyle reflektans sonuçları da NF esaslı BDGP’nin diğerlerinden daha yüksek verim vermesini doğrulamaktadır.



Şekil 4.8. ZnO NÇ, MP, NA ve NF’lerin difüze reflektans spektrumları

Elde edilen sonuçlar açıkça ZnO NF yapısının yüzey alanının diğer nano ya da mikro yapılardan daha büyük olduğunu ve bu yüzden daha çok boya adsorbe ettiğini ve daha çok foton saçılması yapabildiğini göstermektedir. Öte yandan NÇ’lerin aksine birbirine bağlı adeta yumak şeklindeki NF yapısının da kesintisiz elektron aktarımını artırarak verime katkı yapabileceği de göz önüne alındığında elde edilen ZnO yapısının BDGP’ler için TiO₂’ye alternatif olabileceği düşünülebilir.

BÖLÜM 5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Tez çalışması kapsamında BDGP'ler için TiO_2 'ye alternatif olarak dört farklı yapıya sahip (NÇ, MP, NA ve NF) ZnO filmleri elektrokimyasal olarak tek basamakta sentezlenmiştir. Elde edilen yapılardan NF'nin yüzey alanının ve elektriksel iletkenliğinin diğer yapılardan daha iyi olması sebebiyle daha yüksek enerji dönüşüm verdiği tespit edilmiştir.

BDGP'ler aslında fotosentezden ilham alınarak yapılmıştır. Bilindiği üzere BDGP'ler ticari güneş pillerine ya da panellerine göre ekonomik ve çevre dostu olmaları bakımından öne çıkmaktadırlar. BDGP'lerde metal oksit olarak genellikle TiO_2 kullanılmaktadır. Oysa iletkenlik ve sentez yönlerinden ondan daha iyi olan ZnO, TiO_2 'ye alternatif olabilir.

ZnO nanopartikülleri yüzey alanı fazla olması sebebiyle daha çok boya tuttuğu için daha çok güneş ışını absorplarlar. Ancak partiküller arası temas büyük oranda az olduğu için elektronların iletiminde problemler yaşanmaktadır. Buna alternatif olarak sentezlenen ZnO nano çubuklar (NÇ) ise elektron iletimini artırdığı halde daha az boya adsorplarlar. Bu problemleri aşmak için yüzey alanı olabildiğince büyük olan kesintisiz nano yapılara ihtiyaç bulunmaktadır. Bu amaca uygun yapılardan biri ZnO nano fiberlerdir (NF). Ancak BDGP'ler için diğer sentez yöntemlerine göre ekonomik, kolay ve çevre dostu olan elektrokimyasal yöntemle herhangi bir NF sentezi literatürde mevcut değildir.

Bu çalışmada BDGP'ler için ilk kez tek basamaklı elektrokimyasal yöntemle ZnO NF yapısı sentezlenmiştir. Dönüşümlü voltametri ile uygun ZnO elektrodepozisyon potansiyeli belirlenmiştir. Ayrıca Cl^- anyonunun $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$ ve CH_3COO^- anyonlarına göre ZnO'nun polar düzlemine daha az adsorbe olduğu tespit edilmiştir. XRD

sonuçlarına göre ZnO'nun hekzagonal kristal yapısının polar düzlemine Cl^- 'nin zayıf adsorpsiyonu neticesinde NÇ yapılarının polar düzlem boyunca büyüdükleri belirlenmiştir. Oysa NF'lerin apolar düzlem boyunca büyüdüğü bulunmuştur. $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$ ve CH_3COO^- anyonlarının ZnO'nun polar düzlemine daha çok adsorbe olması ve böylece onu apolar düzlemde büyümeye zorlamasının böyle bir yapının büyümesini sağladığı düşünülmektedir. Boya desorpsiyon ve reflektans analizleri NF'lerin yüzey alanlarının NÇ, mikro plakalar (MP) ve nano ağlar (NA) gibi yapılardan daha büyük olduğunu ortaya koymuştur. SEM analizine göre ise yapıların olabildiğince kesintisiz ve porlu olduğu bulunmuştur. Fotoelektrokimyasal testlere göre NF esaslı BDGP diğer yapılardan üretilen pillere göre daha yüksek enerji dönüşüm verimi göstermiştir. Bu sonuç ayrıca IPCE ölçümleriyle de doğrulanmıştır. Elde edilen yüksek verimin NF'lerin yüksek boya tutma kapasitesi, kesintisiz elektron iletimi ve yüksek ışın saçma özelliklerinden kaynaklandığı açıkça ortaya konmuştur.

Tez kapsamında gerçekleştirilen bu çalışma ayrıca uluslararası bilimsel bir dergide yayımlanmıştır (Şişman vd. 2015).

KAYNAKLAR

- Abd-Ellah, M., Moghimi, N., Zhang, L., Heinig, N.F., Zhao, L.Y., Thomas, J.P., Leung, K.T. 2013. Effect of Electrolyte Conductivity on Controlled Electrochemical Synthesis of Zinc Oxide Nanotubes and Nanorods. *J. Phys. Chem. C*, 117, 6794–6799.
- Akhter, S., Lui, K., Kung, H.H. 1985. Comparison of the Chemical Properties of the Zinc-Polar, the Oxygen-Polar, and the Nonpolar Surfaces of ZnO. *J. Phys. Chem.* 89, 1958-1964.
- Arpacık, M., Biçer, M., Şişman, İ. 2013. Influence of Microstructure on the Electrochemical Performance of Sn-Sb-Cu Nanostructures as Anode Materials for Lithium-Ion Battery. *J. Electrochem. Soc.* 160, A2251-A2257.
- Bai, X., Yi, L., Liu, D.L., Nie, E.Y., Sun, C.L., Feng, H.H., Xu, J.J., Jin, Y., Jiao, Z.F., Sun, X.S. 2011. Electrodeposition from ZnO nano-rods to nano-sheets with only

zinc nitrate electrolyte and its photoluminescence. *Appl. Surf. Sci.*, 257, 10317-10321.

Baxter, J.B., Walker, A.M., van Ommering, K., Aydil, E.S. 2006. Synthesis and characterization of ZnO nanowires and their integration into dye-sensitized solar cells. *Nanotechnology*, 17, S304–S312.

Baxter, J.B. Aydil, E.S. 2006. Dye-sensitized solar cells based on semiconductor morphologies with ZnO nanowires. *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, 90, 607-622.

Baz, Z. 2008. Atmalı filtreli katodik vakum ark depolama yöntemiyle çinko nitrür (Zn_3N_2) üretimi ve optiksel özellikleri, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Ana Bilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.

Biçer, M., Köse H., Şişman, İ. 2010. Selective Electrodeposition and Growth Mechanism of Thermoelectric Bismuth-Based Binary and Ternary Thin Films. *J. Phys. Chem. C*, 114, 8256–8263.

Biçer, M., Şişman, İ. 2012. Evolution of $Pb_{1-x}Sn_xTe$ Thin Films from Dendrites to Nanoparticles on Gold Substrates by Electrodeposition. *Langmuir*, 28, 15736–15742.

Boschloo, G., Hagfeldt, A. 2009. Characteristics of the Iodide/Triiodide Redox Mediator in Dye-Sensitized Solar Cells. *Acc. Chem. Res.*, 42, 1819–1826.

Campbell, N.A. 1996. *Biology*, Fourth Edition, The Benjamin/Cummings Publishing Company, INC, 1-1206.

Chapin, D. M., Fuller, C. S., Pearson, G. L. 1954. A New Silicon p-n Junction Photocell for Converting Solar Radiation into Electrical Power. *J. Appl. Phys.*, 25, 676.

Chen, D.H., Huang, F.Z., Cheng, Y.B., Caruso, R.A. 2009. Mesoporous Anatase TiO_2 Beads with High Surface Areas and Controllable Pore Sizes: A Superior Candidate for High-Performance Dye-Sensitized Solar Cells. *Adv. Mater.*, 21, 2206–2210.

Cheng, J., Poduska, K.M. 2014. Ambient Degradation of ZnO Powders: Does Surface Polarity Matter? *ECS J. Solid State Sc.* 3, P133-P137.

Diebold, U. 2003. The surface science of titanium dioxide. *Surf. Sci. Rep.* 48, 53229.

Ding, L., Zhang, R.X., Fan, L.Z. 2013. Electrochemical route to the synthesis of ZnO microstructures: its nestlike structure and holding of Ag particles. *Nanoscale Res. Lett.*, 8, 78.

Elias, J., Tena-Zaera, R., Levy-Clement, C., 2008. Effect of the Chemical Nature of the Anions on the Electrodeposition of ZnO Nanowire Arrays. *J. Phys. Chem. C*, 112, 5736–5741.

Esen, V., Saglam, S., Oral, B. 2017. Light sources of solar simulators for photovoltaic devices: A review. *Renew. Sust. Energ. Rev.* 77, 1240-1250.

Feng, X.J., Shankar, K., Paulose, M., Grimes, C.A. 2009. Tantalum-Doped Titanium Dioxide Nanowire Arrays for Dye-Sensitized Solar Cells with High OpenCircuit Voltage. *Angew. Chem. Int. Edit.*, 48, 8095-8098.

- Fernandez-Perez, A., Rodriguez-Casado, V., Valdes-Solis, T., Marban, G. 2017. Room temperature sintering of polar ZnO nanosheets: I-evidence. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 19, 16406-16412.
- Fukuda, T., Aramata, A. 1999. The study of the adsorption/desorption of acetate anions on a Pt(111) electrode and the effect of counter cations in acidic media. *J. Electroanal. Chem.*, 467, 112–120.
- Goldstein, J.I., Roming, A.D. 1992. *Scanning Elektron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, Plenum Press, New York.
- Gonzalez-Pena, O.I., Chapman, T.W., Vong, Y.M., Antano-Lopez, R. 2008. Study of adsorption of citrate on Pt by CV and EQCM. *Electrochim. Acta*, 53, 5549– 5554.
- Gratzel, M. 2001. Photoelectrochemical cells. *Nature*, 414, 338-344.
- Gratzel, M. 2005. Solar energy conversion by dye-sensitized photovoltaic cells. *Inorg. Chem.*, 44, 6841-6851.
- Günsel, A., Güzel, E., Bilgiçli, A.T., Şişman, İ., Yarasir, M.N. 2017. Synthesis of non-peripheral thioanisole-substituted phthalocyanines: Photophysical, electrochemical, photovoltaic, and sensing properties. *J. Photoch. Photobio. A*, 348, 57-67.

- Inamdar, A.I., Mujawar, S.H. Sadale, S.B. Sonavane, A.C. Shelar, M.B. Shinde, P.S. Patil, P.S. 2007. Electrodeposited zinc oxide thin films: Nucleation and growth mechanism. *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, 91, 864-870.
- Ito, S., Murakami, T. N., Comte, P., Liska, P., Grätzel, C., Nazeeruddin, M. K., Grätzel, M. 2008. Fabrication of thin film dye sensitized solar cells with solar to electric power conversion efficiency over 10%. *Thin Solid Films*, 516, 4613–4619.
- Jiao, S.J., Zhang, K.J., Bai, S.S., Li, H.L., Gao, S.Y., Li, H.T., Wang, J.Z., Yu, Q.J., Guo, F.Y., Zhao, L.C. 2013. Controlled morphology evolution of ZnO nanostructures in the electrochemical deposition: From the point of view of chloride ions. *Electrochim. Acta*, 111, 64–70.
- Keis, K., Magnusson, E., Lindstrom, H., Lindquist, S.E., Hagfeldt, A. 2002. A 5% efficient photoelectrochemical solar cell based on nanostructured ZnO electrodes. *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, 73, 51–58.
- Kim, I.D., Hong, J.M., Lee, B.H., Kim, D.Y., Jeon, E.K., Choi, D.K., Yang, D. J. 2007. Dye-sensitized solar cells using network structure of electrospun ZnO nanofiber mats. *Appl. Phys. Lett.*, 91, 163109.
- Kung, C.W., Chen, H.W., Lin, C.Y., Lai, Y.H., Vittal, R., Ho, K.C. 2014. Electrochemical synthesis of a double - layer film of ZnO nanosheets/nanoparticles and its application for dye- sensitized solar cells. *Prog. Photovoltaics*, 22, 440–451.
- Law, M., Greene, L.E., Johnson, J.C., Saykally, R., Yang, P.D. Nat. 2005. Nanowire dye-sensitized solar cells. *Mater.*, 4, 455–459.
- Li, B., Wang, L., Kang, B., Wang, P., Qiu, Y. 2006. Review of recent progress in solid-state dye-sensitized solar cells. *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, 90, 549–573.
- Li, S., Zhang, X.Z., Jiao, X.J., Lin, H. 2011. One-step large-scale synthesis of porous ZnO nanofibers and their application in dye-sensitized solar cells. *Mater. Lett.*, 65, 2975–2978.
- Li, Y.H., Gong, J., Deng, Y.L. 2010. Hierarchical structured ZnO nanorods on ZnO nanofibers and their photoresponse to UV and visible lights. *Sensor Actuat. APhys.* 158, 176–182.
- Lin, Y.G., Hsu, Y.K., Chen, Y.C., Wang, S.B. Miller, J.T., Chen, L.C., Chen, K.H. Plasmonic Ag@Ag₃(PO₄)_{1-x} nanoparticle photosensitized ZnO nanorod-array photoanodes for water oxidation. 2012. *Energy Environ. Sci.*, 5, 8917–8922.
- Liao, J.Y., He, J.W., Xu, H.Y., Kuang, D.B., Su, C.Y. 2012. Effect of TiO₂ morphology on photovoltaic performance of dye-sensitized solar cells: nanoparticles, nanofibers, hierarchical spheres and ellipsoid spheres. *J. Mater. Chem.*, 22, 7910-7918.

- Lupan, O., Guerin, V.M., Ghimpu, L., Tiginyanu, I.M., Pauporte, T. 2012. Nanofibrous-like ZnO layers deposited by magnetron sputtering and their integration in dye-sensitized solar cells. *Chem. Phys. Lett.*, 550, 125–129.
- Mahalingam, T.V., John, S., Raja, M., Su, Y.K., Sebastian, P.J. 2005. Electrodeposition and characterization of transparent ZnO thin films. *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, 88, 227–235.
- Mathew, S., Yella, A., Gao, P., Humphry-Baker, R., Curchod, B. F. E., AshariAstani, N., Tavernelli, I., Rothlisberger, U., Nazeeruddin, Md. K., Gratzel, M. 2014. Dye-sensitized solar cells with 13% efficiency achieved through the molecular engineering of porphyrin sensitizers. *Nat. Chem.*, 6, 242–247.
- Mishra, A., Fischer, M.K.R. Bauerle, P. 2009. Metal-Free Organic Dyes for DyeSensitized Solar Cells: From Structure: Property Relationships to Design Rules. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 48, 2474 – 2499.
- Nazeeruddin, M.K., Zakeeruddin, S.M., Humphry-Baker, R., Jirousek, M., Liska, P., Vlachopoulos, N., Shklover, V., Fischer, C.H., Gratzel, M. 1999. Acid-base equilibria of (2,2'-bipyridyl-4,4 '-dicarboxylic acid)ruthenium(II) complexes and the effect of protonation on charge-transfer sensitization of nanocrystalline titania. *Inorg. Chem.*, 38, 6298-6305.
- O'Regan, B., Gratzel, M. 1991. A low-cost, high efficiency solar cell based on the dye-sensitized colloidal TiO₂ films *Nature*, 353, 737.
- Pelet, S., Moser, J.E., Gratzel, M. 2000. Cooperative effect of adsorbed cations and iodide on the interception of back electron transfer in the dye sensitization of nanocrystalline TiO₂. *J. Phys. Chem. B*, 104, 1791–1795.
- Pradhan, D., Leung, K.T. 2008. Controlled Growth of Two-Dimensional and OneDimensional ZnO Nanostructures on Indium Tin Oxide Coated Glass by Direct Electrodeposition. *Langmuir*, 24, 9707-9716.
- Riordan, C. Hulstrom, R. 1990. What is an air mass-1.5 spectrum. *Conference Record of The Twenty First IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, Kissiminiee, FL, 1085-1088.
- Sang, Y.H., Liu, H., Umar, A. 2015. Photocatalysis from UV/Vis to Near-Infrared Light: Towards Full Solar-Light Spectrum Activity. *Chemcatchem*, 7, 559-573.
- Skoog, D.A., Holler, F.J., Nieman, T.A. 1998. *Enstrümantal Analiz İlkeleri. İçinde: Elektroanalitik Kimya. Çeviri: Kılıç, E., Köseoğlu, F., Yılmaz, H. Bilim Yayıncılık, Ankara*, 563-673.
- Sum, T.C., Mathews, N. 2014. Advancements in perovskite solar cells: photophysics behind the photovoltaics. *Energy Environ. Sci.*, 7, 2518–2534.
- Şişman, İ., Öz, H. 2011. Preparation of SnTe thin films on Au(111) by electrodeposition route. *Electrochim. Acta*, 56, 4889–4894.

- Şişman, İ., Can, M., Ergezen, B., Biçer, M. 2015. One-step anion-assisted electrodeposition of ZnO nanofibrous networks as photoanodes for dye sensitized solar cells. *RSC Adv.*, 5, 73692–73698.
- Şişman, İ., Tekir, O., Karaca, H. 2017. Role of ZnO photoanode nanostructures and sensitizer deposition approaches on the photovoltaic properties of CdS/CdSe and CdS_{1-x}Se_x quantum dot-sensitized solar cells. *J. Power Sources*, 340, 192–200.
- Tetreault, N., Horvath, E., Moehl, T., Brillet, J., Smajda, R., Bungener, S., Cai, N., Wang, P., Zakeeruddin, S.M., Forro, L. Magrez, A., Gratzel, M. 2010. HighEfficiency Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells: Fast Charge Extraction through Self-Assembled 3D Fibrous Network of Crystalline TiO₂ Nanowires. *ACS Nano*, 4, 7644–7650.
- Therese, G.H.A., Kamath, P.V. 2000. Electrochemical Synthesis of Metal Oxides and Hydroxides. *Chem. Mater.*, 12, 1195–1204.
- Thomas, S., Deepak, T.G., Anjusree, G.S., Arun, T.A., Nair, S.V., Nair, A.S. 2014. A review on counter electrode materials in dye-sensitized solar cells. *J. Mater. Chem. A*, 2, 4474–4490.
- Tran, V.H., Ambade, R.B., Ambade, S.B., Lee, S.H., Lee, I.H. 2017. LowTemperature Solution-Processed SnO₂ Nanoparticles as a Cathode Buffer Layer for Inverted Organic Solar Cells. *ACS Appl. Mater. Inter.*, 9, 1645–1653.
- Wang, J.C., Hill, S.P., Dilbeck, T., Ogunsolu, O.O., Banerjee, T., Hanson, K. 2017. Multimolecular assemblies on high surface area metal oxides and their role in interfacial energy and electron transfer. *Chem. Soc. Rev.*, DOI: 10.1039/c7cs00565b.
- Wang, J. 2001. *Analytical Electrochemistry*, 2nd edition, Wiley-VCH, New York, 1209.
- Wellings, J.S., Chaure, N.B., Heavens, S.N., Dhannadasa, I.M. 2008. Growth and characterisation of electrodeposited ZnO thin films. *Thin Solid Films*, 516, 3893–3898.
- Wong, K.K., Ng, A., Chen, X.Y., Ng, Y.H., Leung, Y.H., Ho, K.H., Djurišić, A.B., Ng, A.M.C., Chan, W.K., Yu, L., Phillips, D.L. 2012. Effect of ZnO Nanoparticle Properties on Dye-Sensitized Solar Cell Performance. *ACS Appl. Mater. Inter.*, 4, 1254–1261.
- Xu, F., Dai, M., Lu, Y.N., Sun, L.T. 2010. Hierarchical ZnO Nanowire–Nanosheet Architectures for High Power Conversion Efficiency in Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Phys. Chem. C*, 114, 2776–2782.
- Zanchet, D., Hall, B.D., Ugarte, D. 2000. X-ray Characterzation of Nanoparticles, Characterization of Nanophase Materials, in: Wang, Z.L. Wiley, USA, 13–35.
- Zhang, Q.F., Dandeneau, C.S., Zhou, X.Y., Cao, G.Z. 2009. ZnO Nanostructures for Dye-Sensitized Solar Cells. *Adv. Mater.*, 21, 4087–4108.

- Zhao, C., D. Child, Y. Hu, N. Robertson, D. Gibson, S.C. Wang, Y.Q. Fu. 2014. Low temperature growth of hybrid ZnO/TiO₂ nano-sculptured foxtail-structures for dyesensitized solar cells. *RSC Advances*, 4, 61153-61159.
- Zhi, J., Chen, A., Cui, H.L., Xie, Y., Huang, F.Q. 2015. NiO-decorated mesoporous TiO₂ flowers for an improved photovoltaic dye sensitized solar cell. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 17, 5103-5108.



ÖZGEÇMİŞ

Melike CAN, İlk, orta ve lise eğitimini İstanbul'da tamamladı. 2006 yılında Bahçelievler Lisesi'nden mezun oldu. 2007 yılında başladığı Uludağ Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nü 2011 yılında bitirdi. 2012 yılında Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya EABD Analitik Kimya bilim dalında yüksek lisans eğitimine başladı. Eğitimi esnasında 111T136 no'lu TÜBİTAK 1001 projesinde bursiyer olarak çalıştı. Bir uluslararası bilimsel yayını ve uluslararası kongrede sunulmuş bir bildirisi bulunmaktadır. Halen özel bir şirkette çalışmaktadır.