

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

İNDOLİN VE BENZOTİYADİAZOL ESASLI BOYALARIN GÜNEŞ
HÜCRELERİNDE KULLANIMLARININ İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Dilzar YILAN

KimyaAnabilim Dalı

Fizikokimya Bilim Dalı

EYLÜL 2023

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

İNDOLİN VE BENZOTİYADİAZOL ESASLI BOYALARIN GÜNEŞ
HÜCRELERİNDE KULLANIMLARININ İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Dilzar YILAN

Kimya Anabilim Dalı

Fizikokimya Bilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof.Dr. Recep Ali KUMBASAR

EYLÜL 2023

Dilzar YILAN tarafından hazırlanan “İndolin Ve Benzotiyadiazol Esaslı Boyaların Güneş Hücrelerinde Kullanımlarının İncelenmesi” adlı tez çalışması 20.09.2023 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği/oy çokluğu ile Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Fizikokimya Bilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

Jüri Başkanı : **Prof. Dr. Recep Ali KUMBASAR**
Sakarya Üniversitesi

Jüri Üyesi : **Prof. Dr. Mustafa CAN**
Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi

Jüri Üyesi : **Dr. Öğr. Barış Seçkin ARSLAN**
Sakarya Üniversitesi



ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Eğitim-Öğretim Yönetmeliğine ve Yükseköğretim Kurumları Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiği Yönergesine uygun olarak hazırlamış olduğum “İNDOLİN VE BENZOTİYADİAZOL ESASLI BOYALARIN GÜNEŞ HÜCRELERİNDE KULLANIMLARININ İNCELENMESİ” başlıklı tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın tüm aşamalarında yukarıda belirtilen yönetmelik ve yönergeye uygun davrandığımı, tezin içerdiği yenilik ve sonuçları başka bir yerden almadığımı, tezde kullandığım eserleri usulüne göre kaynak olarak gösterdiğimi, bu tezi başka bir bilim kuruluna akademik amaç ve unvan almak amacıyla vermediğimi ve 20.04.2016 tarihli Resmi Gazete’de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince Sakarya Üniversitesi’nin abonesi olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Enstitü tarafından belirlenmiş ölçütlere uygun rapor alındığını, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun ortaya çıkması halinde doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi beyan ederim.

20/09/2023

(imza)

Dilzar YILAN



TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca yardımları için Prof. Dr. Recep Ali Kumbasar, Prof. Dr. İlkay Şişman ve Prof. Dr. Mehmet Nebioğlu hocalarıma teşekkür ederim.

Yüksek lisans çalışmalarında yardımcılarını esirgemeyen Dr. Öğr. Üyesi Barış Seçkin Arslan' a teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar çalışmalarım süresince yardımlarıyla yanımda olan Nagihan Öztük ve laboratuvar arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Her insanın hayatı boyunca kendisine örnek aldığı bazı kişiler vardır. Hayatımın bir döneminde onlarla çalışmaktan gurur duyduğum Hamide Aydın ve Dr. Öğr. Üyesi Ümran Kurtan hocalarıma teşekkür ederim.

Yanlarında bulunmaktan huzur bulduğum, beni her zaman cesaretlendiren ve sıkıntılara ortak olan dostlarıma çok teşekkür ederim.

Hayatım boyunca aile kavramını bana hissettiren, bana sevgilerini asla esirgemeyen anneme, babama ve bütün kardeşlerime teşekkür ederim.

Son olarak tüm tez çalışmalarım boyunca beni destekleyen, zorluklarda cesaretlenmemi sağlayan, bana benden daha çok güvenen eşim İlyas Yılan' a ve Mustafa Harun Yılan' a sonsuz teşekkür ederim.

Dilzar YILAN



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ	v
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
SİMGELER	xiii
TABLO LİSTESİ	xv
ŞEKİL LİSTESİ	xvii
ÖZET	xix
SUMMARY	xxi
1. GİRİŞ	1
2. YENİLENEBİLİR ENERJİ	3
2.1. Güneş Pilleri/Fotovoltaikler	5
2.2. Üçüncü Nesil Güneş Pilleri	6
2.2.1. Boya duyarlı güneş hücreleri (BDGH)	7
2.2.2. Fotoanot (çalışma elektrodu)	9
2.2.3. Duyarlastırıcı (boyar madde)	10
2.2.4. Elektrolit.....	12
2.2.5. Foto katot (karşıt elektrolit)	13
2.2.6. Boya duyarlı güneş gözelerinin çalışma prensibi	13
2.2.7. Boya duyarlı güneş hücrelerinde verimi etkileyen faktörler.....	15
3. KAYNAK ÖZETİ	17
3.1. TiO_2 ' nin Morfolojik Yapısı.....	17
3.2. Ortak Duyarlastırma İşlemi (Co-Sensitization).....	24
4. MATERYAL VE YÖNTEM.....	29
4.1. Materyal	29
4.1.1. Kullanılan cihazlar	29
4.1.1.1. UV/Vis spektroskopisi	30
4.1.1.2. Döngüsel voltametri (CV).....	31
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	35
5.1. BDGH' nin Yapımı	35
5.1.1. Boya duyarlı güneş hücrelerinin hazırlanması	35
5.1.1.1. Flor katkılı SnO_2 (FTO) kaplanmış şeffaf iletken oksitin temizlenmesi	35
5.1.1.2. TiO_2 filminin hazırlanması	35
5.1.1.3. Boya adsorpsiyon süresi.....	36
5.1.1.4. TiO_2 yüzeyine boya adsorpsiyonu	36
5.1.1.5. Yardımcı adsorban içeren fotoanot hazırlama	37
5.1.1.6. Ortak duyarlastırma için elektrot hazırlama.....	37
5.1.1.7. Karşıt elektrot hazırlama	38

5.1.1.8. BDGH montajı	38
5.2. BDGH Parametreleri	39
5.2.1. Akım-gerilim özellikleri (J-V)	39
5.2.2. Fotondan akıma dönüşüm verimliliği (IPCE)	41
5.2.3. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS)	42
6. ARAŞTIRMA BULGULARI	43
6.1. Optik ve Elektrokimyasal Özellikler	43
6.2. Solvent Tipinin ve Daldırma Süresinin BDGH' ler Üzerindeki Etkisi	46
6.3. TiO ₂ Pasta Tipinin BDGH' ler Üzerindeki Etkisi	51
6.4. Ko-adsorban ve Ortak Duyarlılaştırmanın BDGH' ler Üzerindeki Etkisi	55
KAYNAKLAR	61
ÖZGEÇMİŞ	67



KISALTMALAR

BDGG	: Boya duyarlı güneş hücresi
CV	: Dönüşümlü Voltametri
DMSO	: Dimetil sülfoksit
EIS	: Elektrokimyasal empedans spektroskopisi
eV	: Elektron volt
FTO	: Flor katkılanmış kalay oksit
H₂PtCl₆	: Hekzakloroplatinik asit
HOMO	: En yüksek enerjili dolu moleküler orbital
LUMO	: En düşük enerjili boş moleküler orbital
Hz	: Hertz
I⁻/I³⁻	: İyodür/triiyodür redoks çifti
IPCE	: Gelen foton-akım verim oranı
NHE	: Normal hidrojen elektrot
nm	: Nanometre
Pt	: Platin
TBABF₆	: Tetrabütilamonyum hekzaflorofosfat
TiCl₄	: Titanyum Tetraklorür
TiO₂	: Titanyum dioksit
UV-vis	: Ultraviyole-görünür
RK1	: 2-siyano-3-(4-(7-(5-) (4- (difenilamino)fenil)-4-oktiltiyofen-2-il)benzo[c][1,2,5] tiadiazol-4-il)fenil) akrilik asit
D205	: 5-[[4-[4-(2,2-Difeniletetil)fenil]-1,2,3,3a ,4,8b-hekzahidrosiklopent[b]indol-7-il]metilen]-2-(3-oktil-4-okso-2-tiokso-5-tiazolidiniliden)-4-okso-3-tiyazolidinasetik asit
T/SP	: Şeffaf tabaka
R/SP	: Yansıtıcı tabaka
D/SP	: Difüzyon tabakas
18NR-AO	: Aktif opak tabaka
PCE	: Güç dönüşüm verimliliği

PV	: Fotovoltaik hücre
ZnO	: Çinko Oksit
SnO₂	: Kalay Oksit
CDCA	: Kenodeoksikolik asit
TCO	: Şeffaf iletken oksit
THF	: Tetrahidrofuran
AM	: Hava kütlesi ölçęęi
ACN	: Asetonitril
DMSO	: Dimetil sülfoksit
DCM	: Diklorometan
MeOH	: Metanol
EtOH	: Etanol
t-BuOH	: Tert-butanol

SİMGELER

ϵ	: Molar absorpsiyon katsayısı
C	: Konsantrasyon
FF	: Doluluk faktörü
μm	: Mikrometre
η	: Enerji dönüşüm verimi
J_{sc}	: Kısa devre akımı
J_{max}	: Maksimum akım
λ	: Işın dalga boyu
P_{in}	: Gelen ışın şiddeti
V_{max}	: Maksimum voltaj
V_{oc}	: Açık devre voltajı
τ_e	: Elektron ömrü
Ω/sq	: Tabaka direnci
cm	: Santimetre
I	: Akım
M	: Molar
mA	: Miliamper
mL	: Mililitre
mM	: Milimolar
mV	: Milivolt
P	: Güç
s	: Saniye
sa	: Saat
V	: Volt



TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 2.1. Çeşitli yenilenebilir enerji kaynaklarının miktarları.	4
Tablo 6.1. Boyaların optik ve elektrokimyasal parametreleri.	46
Tablo 6.2. Farklı çözücülerde 3 saat boyunca üretilen BDGH' lerin fotovoltaiik parametreleri.	49
Tablo 6.3. Farklı daldırma süreleri için üretilen BDGH' lerin fotovoltaiik parametreleri.	51
Tablo 6.4. Farklı TiO ₂ macunları üzerinde üretilen BDGH' lerin fotovoltaiik parametreleri.	54
Tablo 6.5. CDCA ile ve CDCA olmadan hassaslaştırılmış BDGH' lerin fotovoltaiik parametreleri.	57
Tablo 6.6. İki boyanın ortak duyarlılaşmasına dayalı BDGH' lerin fotovoltaiik parametreleri.	58



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1. Dünya yüzeyindeki yıllık ortalama güneş ışınımı dağılımı.	5
Şekil 2.2. RK1 boyasının moleküler yapısı.	11
Şekil 2.3. D205 boya molekülünün moleküler yapısı.	12
Şekil 2.4. Bir güneş hücresinin çalışma prensibi.	14
Şekil 3.1. (a) bir nanokristal film ile fotoelektrotların geçirgenlik ve yansıtma spektrumları, (b) %15 Fluka partikülleri ile birleştirilmiş bir nanokristal film	19
Şekil 3.2. Çift katmanlı yapı DSC fotoelektrot. (a) Bir nanokristalin film ve bir ışık saçan katmandan oluşan çift katmanlı yapı bir fotoelektrodun şematik çizimi ve (b) fotoelektrodun enine kesit SEM görüntüsü.	21
Şekil 3.3. (a) Büyük parçacıklı saçılma katmanının enine SEM görüntüsü. (b) Çoklu saçılma katmanlarının kesitsel SEM'i. (c) hiyerarşik TiO ₂ mikroküreleri, (d) makro gözenekli içi boş TiO ₂ küreleri, ve (e) hiyerarşik TiO ₂ nanotelleri. (f) Nanokristalin TiO ₂ alt katmanını gösteren iki katmanlı bir yapının enine kesit SEM görüntüsü ve TiO ₂ içi boş küre saçılma katmanı, (g, h) Her katmanın yüzey SEM görüntüleri (f).....	22
Şekil 3.4. BDGH' lerde ışık saçıcı amacıyla kullanılan nanotüp olarak TiO ₂ . (a) Elektroforetik biriktirme (EPD) yöntemiyle TiO ₂ nanotüp ışık saçan katmanının hazırlanması ve (b) ticari TiO ₂ parçacıkları (NP/SP olarak anılır) veya TiO ₂ nanotüpler (NP/a-TNT) saçıcı olarak kullanılan nanokristal filmlerin IPCE' sinin karşılaştırılması.	24
Şekil 3.5. a) IPCE spektrumları ve b) AP hücresinin (mavi çizgi), ZnPc hücresinin (zeytin çizgisi) ve AP/ZnPc'ye (kırmızı çizgi) dayalı çok katmanlı hücrenin I-V eğrileri.....	27
Şekil 3.6. a) I-V eğrileri ve b) N719 hücresinin (mor çizgi), BD hücresinin (zeytin çizgisi) ve çok katmanlı N719/BD hücresinin (kırmızı çizgi) IPCE spektrumları.....	28
Şekil 4.1. UV/vis spektroskopisi' nin çalışma prensibi.	30
Şekil 4.2. Üç elektrotlu sistem.	32
Şekil 4.3. Kimyasal olarak tersine çevrilebilir bir döngüsel voltamogram.....	33
Şekil 5.1. D205, RK1 ve D205/RK1 ile hassaslaştırılan TiO ₂ fotoanotların fotoğrafları.....	38
Şekil 5.2. Klipslerle tutturulmuş güneş hücresi.	39
Şekil 5.3. BDGH' in şematik gösterimi.	39
Şekil 5.4. J-V eğrisi örneği.	40
Şekil 6.1. RK1, D205 ve RK1+D205' in THF (a) ve TiO ₂ filmi üzerindeki (b) absorpsiyon spektrumları.	44
Şekil 6.2. Çeşitli konsantrasyonlarda THF içinde RK1 (a) ve D205 (b) absorpsiyon spektrumları. Konsantrasyona karşı absorban grafiklerini gösterir.	45

Şekil 6.3. 50 mV s ⁻¹ tarama hızında 0.1 M TBAPF ₆ içeren boya çözeltilerinin döngüsel voltamogramları.....	46
Şekil 6.4. Farklı çözücülerde 3 saat boyunca RK1 (a) ve D205 (b) ile duyarlı hale getirilen BDGH' lerin J – V eğrileri.	48
Şekil 6.5. Farklı daldırma süreleri için T/M (a) ve M (b) TiO ₂ macunları üzerinde üretilen BDGH' lerin J–V eğrileri.	50
Şekil 6.6. Farklı TiO ₂ macunları üzerinde RK1 (a) ve D205 (b) içeren BDGH' lerin J–V eğrileri.....	52
Şekil 6.7. T/R üzerinde RK1' in ve T/D fotoanodları üzerinde D205' in şematik gösterimi.....	54
Şekil 6.8. CDCA'lı ve CDCA'sız RK1 (a) ve D205 (b)' ye dayalı BDGH' lerin J – V eğrileri.	56
Şekil 6.9. İki boyanın ortak duyarlılaşmasına dayalı BDGH' lerin J – V eğrileri.....	57
Şekil 6.10. BDGH' lerin RK1, D205 ve iki boyanın ortak duyarlılaşmasına dayalı IPCE eğrileri.....	59
Şekil 6.11. RK1, D205 ve iki boyanın ortak duyarlılaşmasına dayalı BDGH' lerin Nyquist (a) ve Bode (b) grafikleri.	60

İNDOLİN VE BENZOTİYADİAZOL ESASLI BOYALARIN GÜNEŞ HÜCRELERİNDE KULLANIMLARININ İNCELENMESİ

ÖZET

Gratzel ve grubu tarafından 1991 yılında keşfedilen, çevre dostu, ucuz, üstün molar absorptivitesi olan, yüksek dönüşüm verimliliğine sahip boya duyarlı güneş pilleri (BDGH' ler), fotovoltaiik alan için umut verici bir alternatiftir. BDGH' ler beş ana bileşenden oluşur: (i) iletken bir cam substrat, (ii) TiO_2 gibi bir yarı iletken, (iii) hassaslaştırıcı boya, (iv) platinleştirilmiş bir karşı elektrot ve (v) redoks çifti içeren bir elektrolit. Bahsedilen bileşenlerin kombinasyonu, bu güneş pillerinin performansını önemli ölçüde etkiler. Hassaslaştırıcı boyanın adsorbe edildiği yarı iletken TiO_2 filmi, güneş ışığı altında uyarılan elektronların taşınması için bir yol görevi görür. Ayrıca boya adsorpsiyonu, ışık saçılımı ve elektron taşıma özelliklerinde etkili olan TiO_2 filminin morfolojisi ve yapısı, güneş ışığının elektrik enerjisine dönüşüm verimi için oldukça önemlidir. Fotoanot için solvent ve daldırma süresi de BDGH' lerin fotovoltaiik performansını etkileyen önemli faktörlerdir. Ortak duyarlılaştırma (co-sensitization) yaklaşımı, BDGH' lerde hasat elde etmek için oldukça tercih edilen başka bir yöntemdir. Bu yaklaşım, her bir hassaslaştırıcının dar spektral aralığının sınırlandırılmasının üstesinden gelerek BDGH' nin spektral absorpsiyon aralığını geliştirir, böylece güneş pillerinin ışık toplama etkinliğini artırır.

Benzotiadiazol (RK1) ve indolin (D205) dahil olmak üzere metal içermeyen boyalara dayalı boya duyarlı güneş pillerinin (BDGH' ler) üretimi, TiO_2 bileşimi, çözücü tipi, duyarlılaştırma süresi, yardımcı adsorban kullanımı ve ortak duyarlılaştırma açısından optimize edildi. Metanol ve tetrahidrofuranın, sırasıyla RK1 ve D205' e dayalı BDGH' leri imal etmek için en uygun çözücüler olduğu bulundu. Optimize edilmiş koşullar altında, saydam/şeffaf ve saçılan TiO_2 fotoanot karışımından yapılan D205 tabanlı BDGH, %5,76 'lık bir güç dönüşüm verimliliği (PCE) sergilerken, şeffaf/saçılan TiO_2 ' ye sahip RK1 tabanlı BDGH, %8,43' lük bir PCE elde edildi. Her boya için farklı fotoanot bileşimlerinin kullanılması, bu boyaların boyut veya geometrisindeki farklılık ile açıklanabilir. BDGH' lerin performansını iyileştirmek için kademeli bir ortak duyarlılaştırma stratejisi uygulandı. İki boyaya dayalı ortak duyarlılaştırılmış güneş pili, 360-670 nm aralığında pankromatik bir spektral tepki gösterir ve RK1 ile duyarlılaştırılmış güneş pillerinden daha üstün olan %9,30' luk bir genel PCE gösterdi.



INVESTIGATION OF THE USES OF INDOLINE AND BENZOTHIADIAZOLE BASED DYES IN SUN CELLS

SUMMARY

The energy crisis is one of the most important challenges humanity has faced in recent times. Renewable energy, which mainly includes solar energy, tidal energy and wind energy, has become an indispensable solution for the energy demands of the future. Among the different types of renewable energy, solar energy is the most important because of its zero pollution, no resource requirement and economic features. Renewable energy offers significant advantages over conventional energy sources and is plentiful. The sun reaches the earth's surface 1000 times more energy than all fossil fuels consumed today. The average amount of solar energy taken into the Earth's atmosphere is about 342 W m^{-2} and 30% of this is scattered or reflected back to space, leaving 70% (239 W m^{-2}) of harvest so that it can be used for energy purposes. A photovoltaic cell (PV) converts solar radiation directly into electrical energy.

First generation photovoltaic batteries are plate based. It built on techniques already used for integrated circuit fabrication at the time, allowing them to leverage their expertise in much silicon wafer fabrication. The first generation of photovoltaic modules is still the most common, accounting for 95% of the power produced in 2020. Second generation cells have been developed with the aim of reducing the costs and improving the properties of the previous generation. A good criterion to maintain in the manufacture of photovoltaic modules is that the total cost of the module is half the cost of installation and the cost of the cells is likewise less than half of the module. The way to get a cheaper module is to reduce the cells' high material demand and the associated inherent cost. Second generation cells are based on thin absorbent film technology. It is a few μm thick instead of 100–200 μm of the previous generation. However, there has been a decrease in productivity. Third-generation solar cells are defined as devices that convert photons into electricity with a cheaper production cost and high efficiency. Solar cells based on pure Si forms were first generation devices with ~27% efficiency. Because of the high cost of manufacture, researchers sought new processes and materials that led to second-generation solar cells, which included copper indium diselenide, amorphous silicon, and polycrystalline solar cells. Production was expensive, as the manufacturing process required a large amount of energy. The third generation solar cell is cheaper to manufacture and the cells are highly efficient.

As third-generation solar cells, dye-sensitized solar cells are currently of scientific and technological interest because they are a highly efficient, simple to manufacture, and low-cost alternative to conventional photovoltaic devices. A typical BDGH usually consists of photo-anode, counter electrode, electrolyte and photosensitizer.

BDGHs are excited by the sensitizing (dyed) light on the device and inject electrons into the conduction band of the metal oxide. Electrons reach the conductive substrate from the metal oxide film and flow through an external circuit to the counter. At the counter electrode, the oxidized component of the redox couple (electrolyte) is reduced and the oxidized form of the dye is finally regenerated by the reduced component of the redox. All components of BDGH play an important role in achieving the promising photo-conversion efficiencies of solar cells. Among these components, the photoanode contributes significantly to the transport of the photo-excited electron from the dye to the external electrical circuit. Generally, wide bandgap semiconductor metal oxides (eg ZnO, TiO₂, etc.) are deposited on a transparent conductive substrate to prepare the photoanodes. The performance of photoanodes depends on the band gap, morphology, composition of the metal oxides and the thickness of the metal oxide layers.

The working electrode is defined in the BDGH system as a porous TiO₂ film that provides a large surface area for chemical absorption of the dye on the electrode surface. As defined from various literatures, an efficient electron transport layer (i.e. metal oxide layer) should (1) have a high surface area to increase effective light harvesting and dye loading, (2) be transparent to visible light to minimize photon loss, (3) the conduction band must be sufficiently below the lowest unoccupied molecular orbitals (LUMOs) of the dye to allow adequate injection of photo-generated electrons, (4) must have high electron mobility for efficient electron transport, (5) redox to reduce the electron recombination rate and (6) contain hydroxyl groups to bind the dye molecules to its surface. In BDGH, the dye acts as a photosensitizer, usually fixed on the metal oxide surface. In the presence of sunlight, the dye absorbs the photon and creates light-excited electrons. Photo-excited electrons are injected into the conduction band of semiconductor metal oxides. The electrolyte is an essential component of all dye-sensitized solar cells. They act as charge carriers that collect electrons at the cathode and transport the electrons back to the dye molecule. In terms of cell efficiency, the most commonly used electrolyte is the iodide/triiodide (I⁻/I³⁻) redox couple in an organic matrix, usually acetonitrile.

Within the scope of the thesis, it is aimed to investigate the use of two metal-free synthetic organic compounds based on indoline (D205) and benzothiadiazole (RK1) as sensitizers in dye-sensitized solar cells. Both D205 and RK1 are compounds that have been the subject of many scientific studies separately. However, there is no study in the literature examining both together. Compound D205 was chosen because of its properties such as not being aggregate and showing absorption at long wavelengths. RK1 dye has been included in the thesis because it is known that it has photovoltaic performance superior to most organic compounds. The optical and electrochemical properties of these two dyes and the photovoltaic properties of the solar cells to be manufactured from these dyes were investigated. In addition to examining the properties of these two dyes separately, devices in which both are used as sensitizers were obtained. In this way, it is aimed to increase the existing conversion efficiency by performing the common sensitization process. In addition, some properties of the semiconductor (TiO₂) such as particle size and thickness on the conductive glass are also extremely important. For this reason, it has been ensured to increase the efficiency by using semiconductor pastes with different structures.

The production of dye-sensitized solar cells (BDGHs) based on metal-free dyes, including benzothiadiazole (RK1) and indoline (D205), was optimized in terms of TiO₂ composition, solvent type, sensitization time, co-adsorbent usage, and co-sensitization. Methanol and tetrahydrofuran were found to be the most suitable solvents for fabricating RK1-based and D205-based BDGHs, respectively. Under optimized conditions, the D205-based BDGH, employing a combination of clear/transparent and scattering TiO₂ photoanodes, achieved a power conversion efficiency (PCE) of 5.76%, while the RK1-based BDGH with transparent/scattered TiO₂ demonstrated a PCE of 8.43%. The use of different photoanode compositions for each dye can be attributed to the disparity in size or geometry of these dyes.



1. GİRİŞ

Enerji krizi, insanlığın son zamanlarda karşı karşıya kaldığı en önemli zorluklardan birisidir. Ağırlıklı olarak güneş enerjisi, gelgit enerjisi ve rüzgar enerjisini içeren yenilenebilir enerji, geleceğin enerji talepleri için vazgeçilmez bir çözüm haline gelmiştir. Farklı yenilenebilir enerji türleri arasında sıfır kirlilik, kaynak gerektirmemesi ve ekonomik özellikleri nedeniyle güneş enerjisi en önemlisidir. Güneş pili, güneş enerjisini pratik olarak kullanılabilir elektrığe aktarabilen en kolay bulunabilen enerji dönüştürme cihazlarından biridir. Bununla birlikte, şu anda güneş pilleri, yüksek maliyetleri, düşük verimlilikleri ve sınırlı ölçekleri nedeniyle henüz tatmin edici değildir [Chen et al., 2022].

Bir fotovoltaik hücre (PV) güneş ışınımını doğrudan elektrik enerjisine dönüştürür. Birinci nesil güneş pili, monokristal silikon güneş pilinden oluşur. Silikon, kristal güneş pillerinin yapımı için kullanılan en iyi malzemedir. Bu güneş pillerinin verimliliği diğer güneş pillerinden daha yüksektir. Bununla birlikte, yapım maliyetleri çok yüksektir, bu da ticari olarak temin edilebilen kristal güneş pillerinin toplam maliyetini yükseltir. Kristal güneş pilinin performansı sıcaklıktan etkilenir ve dolayısıyla hücrenin verimini etkiler. İnce film güneş pilleri, ikinci nesil güneş pili olarak adlandırılır. Bunlar temelde amorf silikon güneş pilleridir. Boya duyarlı güneş pilleri (BDGH) üçüncü nesil güneş pili olarak kabul edilir [Richhariya et al., 2016].

Boya duyarlı güneş pilinin, maliyet olarak, optimum verimlilik ve kolay imalat açısından silikon güneş pillerine nazaran en umut verici alternatiflerden biri olduğu kanıtlanmıştır. BDGH, alt tabaka (iletken alt tabaka veya iletken film kaplı alt tabaka), yarı iletken nano yapı (fotoanot), hassaslaştırıcı (boya), elektrolit ve katalizör kaplı karşı elektrot gibi farklı bileşenlerden oluşur. BDGH' deki her bileşen güneş pilinin foto akım verimliliğine katkıda bulunur. BDGH' nin en önemli ve ana bileşeni, fotoanot malzemesinin seçimi ve akım-gerilim özellikleridir. Yani açık devre voltajı (Voc), kısa devre akımı (Jsc), ışık saçılımı/soğurma özellikleri, boya alma ve hücrenin doluluk oranıdır (FF). Bugün BDGH alanındaki ana odak, ışığı

verimli bir şekilde toplayabilen böyle bir fotoanotun geliştirilmesidir [Ahmad S.M. et al., 2017].

Fotovoltaik bir cihaz olan BDGH' nin en önemli bileşenlerinden birisi de duyarlaştırıcı olarak kullanılan boya molekülleridir. Boya duyarlı güneş hücrelerinde duyarlaştırıcı olarak kullanılan metal içermeyen organik boyalar, metal içerenlere göre hem ekonomik hem de çevre dostudur. Bu noktadan hareketle tez kapsamında indolin (D205) ve benzotiyadiazol (RK1) esaslı iki adet metal içermeyen sentetik organik bileşiğin duyarlaştırıcı olarak boya duyarlı güneş hücrelerinde kullanımlarının incelenmesi amaçlanmıştır. Gerek D205, gerekse RK1 ayrı ayrı birçok bilimsel çalışmaya konu olmuş bileşiklerdir. Ancak literatürde her ikisinin birlikte incelendiği herhangi bir çalışma bulunmamaktadır. D205 bileşiği hem agrega olmaması hem de uzun dalga boylarında absorpsiyon göstermesi gibi özelliklerinden dolayı seçilmiştir. RK1 boyası ise çoğu organik bileşikten daha üstün fotovoltaik performans gösterdiği bilindiği için tez kapsamına alınmıştır.

Söz konusu iki boyanın optik ve elektrokimyasal özellikleri ve bu boyalardan imal edilecek güneş hücrelerinin fotovoltaik özellikleri incelenmiştir. Bu iki boyanın ayrı ayrı özelliklerinin incelenmesinin yanı sıra, ikisinin birden duyarlaştırıcı olarak kullanıldığı cihazlar elde edilmiştir. Bu şekilde ortak duyarlaştırma işlemi yapılarak mevcut dönüşüm verimliliklerinin artırılması amaçlanmıştır. Ayrıca kullanılan yarıiletkenin (TiO_2) tanecik boyutu, iletken cam üzerindeki kalınlığı gibi bazı özellikleri de son derece önemlidir. Bu nedenden dolayı farklı yapıya sahip yarıiletken pastalar kullanılarak verimlerinin yükseltilmesi sağlanmıştır.

2. YENİLENEBİLİR ENERJİ

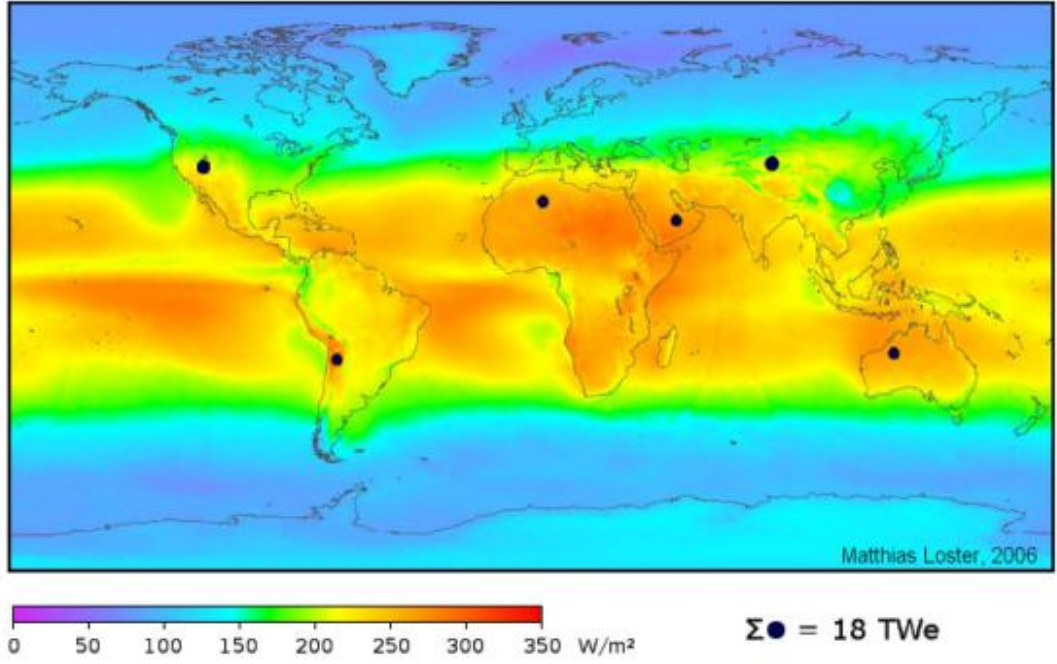
Sürdürülebilir kalkınma, toplumun bugünün ihtiyaçları için kullandığı kaynakların miktarının gelecek nesilleri de ihtiyaçlarından mahrum bırakmayacak düzeyde tutulması olarak tanımlanabilir. Sürdürülebilir kalkınmanın sağlanabilmesi için sürekli artan enerji ihtiyacının karşılanması zorunlu hale gelmiş; diğer bir deyişle bireylerin yaşam standartlarını yükseltmek, toplum için gerekli üretimi gerçekleştirmek ve bu süreçlerde kullanılan kaynakların kirlenmesini en aza indirmektir. Günümüzde hemen hemen tüm ülkeler enerji ihtiyaçlarını kömür ve doğal gaz gibi fosil yakıtlardan karşılamakta böylece ülkelerin enerji tüketimi arttıkça karbon salınımı da artmaktadır. Fosil yakıtlar kullanıldıklarında katı maddeler ve gazlar halinde belli bir miktar kalıntı bırakırlar. Fosil yakıtların neden olduğu bu kalıntı hiçbir şekilde tekrar kullanılamaz; dolayısıyla çevre kirliliğine neden olur. Bu bağlamda artan enerji ihtiyacının jeotermal, güneş, rüzgar, biyokütle ve biyoyakıt gibi yenilenebilir kaynaklardan karşılanması, sürdürülebilir kalkınma için kaynakların kirliliğinin en düşük seviyede tutulmasına yardımcı olacaktır. Başka bir deyişle, sürdürülebilir kalkınma uzun vadeli potansiyel eylem gerektirir ve yenilenebilir enerji kaynakları bu yönde en yaygın ve etkili çözümlerden biri gibi görünmektedir. Neyse ki teknolojik gelişmeler, çevre kirliliğinin artması ve hızlı fosil yakıt tüketimi gibi nedenlerle yenilenebilir enerji kaynaklarına olan talebin ve ilginin arttığı anlamına gelmektedir [Güney T., 2019].

Yenilenebilir enerji teknolojileri güneş, rüzgar, toprak ve bitki gibi kendi kendini yenileyen kaynaklardan elde edilen temiz, bol enerji vaadini sunmaktadır. Yenilenebilir enerji, konvansiyonel enerji kaynaklarına kıyasla önemli avantajlar sunmaktadır ve bol miktarda bulunmaktadır. Güneş dünya yüzeyine bugün tüketilen tüm fosil yakıtların saldıgından 1000 kat daha fazla enerji ulaşmaktadır. Tablo 2.1., yenilenebilir kaynaklarından dört tanesinin metrekaare başına elde edilen enerji miktarını vermektedir [Bull S.R., 2001].

Tablo 2.1. Çeşitli yenilenebilir enerji kaynaklarının miktarları.

Kaynak	Yıllık Elde Edilen Enerji (kWh/ m ²)
Rüzgar Enerjisi	11 (ortalama rüzgar hızı) 18 (yüksek rüzgar hızı)
Biyokütle	15 (düşük etki) 45 (yüksek etki)
Fotovoltaik	50-100
Jeotermal	160-200

Enerji üretimi için yeterli ısı enerjisi elde etmek amacıyla yalnızca üç yenilenebilir enerji kaynağı (biyokütle, jeotermal ve güneş) kullanılabilir. Jeotermal kaynaklar birkaç konumla sınırlı olduğundan ve biyokütle arzı doğada her yerde bulunmadığından, bu üçü arasında güneş enerjisi en yüksek küresel potansiyeli sergilemektedir. Dünya atmosferinden geçen güneş akışının yoğunluğunun belirlenmesinden büyük ölçüde bir dizi faktör (örneğin, enlem, günlük varyasyon, iklim ve coğrafi varyasyon) sorumludur. Dünya atmosferine alınan ortalama güneş enerjisi miktarı yaklaşık 342 W m^{-2} ' dir ve bunun %30' u saçılır veya uzaya geri yansıtılır, geriye %70' lik (239 W m^{-2}) hasat kalır böylece enerji amaçlı kullanılabilir. Yıllık etkin güneş ışınımı dünya çapında 60 ila 250 W m^{-2} arasında değişmektedir. Şekil 2.1., dünya yüzeyi üzerindeki güneş radyasyonunun yıllık ortalama yoğunluğunu göstermektedir. Araştırmalar, "siyah nokta" alanlarının, %8 gibi düşük bir dönüşüm verimliliği elde edildiği varsayıldığında, tüm dünyanın toplam birincil enerji talebinden daha fazlasını sağlayabileceğini göstermiştir [Kabir E. et al., 2017].



Şekil 2.1. Dünya yüzeyindeki yıllık ortalama güneş ışınlamı dağılımı.

2.1. Güneş Pilleri/Fotovoltaikler

Fotovoltaik etki ilk olarak 1839'da genç bir Fransız fizikçi olan Alexandre Edmond Becquerel tarafından gözlemlendi. Güneş ışığına maruz kalan gümüş ve platin elektrotlarda bir etkinin oluştuğunu fark ettiğinde elektrokimyasal deneyler yapıyordu.

1877'de Adams ve öğrencisi Richard Day ilk güneş pilini tasarlayıp geliştirdiler. Selenyum kullandıkları bu cihazın verimi yaklaşık %0,5'ti. Bir yıl sonra Charles Fritts iki metal ince tabaka arasında bir selenyum levha kullanarak farklı bir yaklaşımla verimliliği iki katına çıkardı. Selenyum silikon ile değiştirildiğinde yüksek verimlilikler rapor edildi. 1939'da Russell Ohl, silikondaki n- ve p-tipi bölgelerin keşfini ve p-n eklemlerindeki fotoelektrik etkiyi bulan kişi oldu. Bu yenilik, transistör ve fotovoltaik hücre gibi günümüz toplumuna ve bilgisine sahip olamayacağımız diğer teknolojilerin ortaya çıkması için kapılar açtı. Daha sonra, 1940 yılında Ohl Bell Laboratuvarlarında o zamanlar ışığa duyarlı elektrikli cihaz olarak adlandırılan ilk silikon güneş pil geliştirildi. 17 Mart 1958'de NASA, biri cıva hücre kaynağı olan ve altı silikon yedek güneş pilinden oluşan iki verici ile donatılarak güneş sistemine sahip ilk uydu olan Vanguard-I adlı bir uydu fırlattı. Bu

yeni güç üretme yöntemi sayesinde birkaç görev başarılı olduğundan, fotovoltaik teknoloji fırsat elde etti. Sadece iki ay sonra, Rus uzay programı yine bir fotovoltaik güneş kaynağına sahip olan Sputnik-3 uydusunu fırlattı. Bundan böyle, fotovoltaik güç kaynakları, mekansal projelerde önemli bir sistem haline geldi. Üretim maliyetlerini düşürmeyi amaçlayan farklı ve yeni malzemeler kullanan yeni teknolojiler ortaya çıktı . 1973 yılına kadar mono-Si (tek kristalli silikon) kullanılıyordu, ancak daha sonra yapımı çok daha ucuz ve daha az zahmetli olduğu için poli-Si (çok kristalli silikon) ve a-Si (amorfsilikon) piyasayı yönlendirdi. Bu gelişmelerden sonra hücreleri ikiye ve daha sonra üç farklı nesile ayırma zorunluluğu olan yeni güneş pilleri ortaya çıktı.

Birinci nesil fotovoltaik piller levha tabanlıdır. O zamanlar entegre devre üretimi için halihazırda kullanılan teknikler üzerine inşa edilmiştir ve bu da fazlaca silikon levha üretimi alanındaki uzmanlıklardan yararlanmalarına olanak tanıdı. Fotovoltaik modüllerde ilk nesil hala en yaygın olanıdır ve 2020' de üretilen gücün %95' ini oluşturmaktadır.

İkinci nesil hücreler, önceki neslin maliyetlerini azaltmak ve özelliklerini iyileştirmek amacıyla geliştirilmiştir. Fotovoltaik modül üretiminde sürdürülmesi gereken iyi ölçüt, modülün toplam maliyetinin kurulum maliyetinin yarısı kadar olması ve hücrelerin maliyetinin de aynı şekilde modülün yarısından az olmasıdır. Daha ucuz bir modül elde etmenin yolu, hücrelerin yüksek malzeme talebini ve bununla ilişkili doğal maliyeti azaltmaktır. İkinci nesil hücreler ince emici film teknolojisine dayalıdır. Önceki neslin 100–200 μm ' si yerine birkaç μm kalınlığındadır. Bununla birlikte verimlilikte bir düşüş meydana gelmiştir. Ancak verimliliğinin düşmesi bazı üretim tekniklerinin kullanılmasına olanak sağlamıştır; örneğin kaplamaların ince tabakaya püskürtülmesi, diğer vakum tabanlı uygulamalar, üretimlerinde düşük sıcaklıklar gerektiren uygulamalar gibi. Ayrıca birinci nesile kıyasla enerjiyi daha kısa sürede dönüştürmesi ve sera gazını azaltıcı etkisinden dolayı ikinci nesil daha çevre dostu piller olarak kabul edilir. Şu anda, %23.4' lük mevcut bir rekorla %20' nin üzerindeki değerler elde edildiğinden, başlangıçtaki verimlilik dezavantajı artık yaygın değildir [Lameirinhas R.A.M. et al., 2022].

2.2. Üçüncü Nesil Güneş Pilleri

Üçüncü nesil güneş pilleri, daha ucuz bir üretim maliyeti ve yüksek verimle fotonları

elektriğe dönüştürme cihazları olarak tanımlanır. Saf Si formlarına dayalı güneş pilleri, ~%27 verimlilikle birinci nesil cihazlardı. Yüksek üretim maliyeti nedeniyle araştırmacılar, bakır indiyum diselenide, amorf silikon ve polikristalin güneş pilleri içeren ikinci nesil güneş pillerine yol açan yeni süreçler ve malzemeler aradılar. Üretim süreci büyük miktarda enerji gerektirdiğinden üretim pahalıydı. Üçüncü nesil güneş pilinin üretimi daha ucuzdur ve hücreler oldukça verimlidir. Üçüncü nesil güneş pili teknolojileri olarak sınıflandırılan birkaç teknoloji vardır. Bunlar, bir boya maddesi ile hassaslaştırılan güneş pillerini, kuantum noktaları (QD' ler) ile duyarlılaştırılan güneş pillerini ve perovskite duyarlı hale getirilmiş güneş pillerini içerir. Bu güneş pilleri bir fotoanot, karşı elektrot ve yük taşıma için bir ortamdan oluşan benzer bir yapıya sahiptir. Çalışma prensibi de benzerdir. Hassaslaştırılmış fotovoltaiıklar üzerine çalışmalar, 1970' lerde hassaslaştırıcı olarak organik boyaların kullanılmasıyla başlamıştır. Organik boyalar doğal veya sentetik olabilir. Doğal organik boyalar bitki kaynaklarından elde edilebilir ancak performansları ve verimleri düşüktür. Doğal organik boyalar dışında sentetik organik boyalar da %13 gibi yüksek verim verebilmektedir. Boya duyarlı güneş pillerinde (BDGH' ler) gelişme devam ederken, organik boyaları inorganik duyarlılaştırıcılarla değiştirme fikri, kuantum noktalarını veya kısa bir bant ile nano boyutlu yarı iletken kristalleri kullanan kuantum nokta duyarlı güneş pillerinin (QDSSC' ler) ortaya çıkmasına neden oldu. Daha sonra, 2009' dan beri araştırmacılar perovskite malzemeleri hassaslaştırıcı olarak kullanmaya başladılar.

2.2.1. Boya duyarlı güneş hücreleri (BDGH)

Üçüncü nesil güneş pilleri olarak, boyaya duyarlı güneş pilleri, geleneksel fotovoltaiik cihazlara göre yüksek verimli, imalatlarının basit olması ve düşük maliyetli bir alternatif oldukları için şu anda bilimsel ve teknolojik olarak ilgi çekmektedir. Tipik bir BDGH genellikle foto-anot, karşı elektrot, elektrolit ve foto-hassaslaştırıcıdan oluşur. BDGH' ler cihaz üzerindeki hassaslaştırıcı (boya) ışıkla uyarılır ve elektronları metal oksidin iletim bandına enjekte eder. Elektronlar metal oksit filminden, iletken alt tabakaya ulaşır ve harici bir devreden sayaca doğru akar. Karşı elektrotta, redoks çiftinin oksitlenmiş bileşeni (elektrolit) indirgenir ve boyanın oksitlenmiş formu nihayet redoksun indirgenmiş bileşeni tarafından yeniden üretilir.

BDGH' nin tüm bileşenleri, güneş pillerinin umut verici foto-dönüşüm verimliliklerine ulaşmada önemli bir rol oynamaktadır. Bu bileşenler arasında

fotoanot, foto-uyarılmış elektronun boyadan harici elektrik devresine taşınmasında önemli ölçüde katkıda bulunur. Genellikle geniş bant aralıklı yarı iletken metal oksitler (örn. ZnO, TiO₂, vb.), fotoanotları hazırlamak için şeffaf iletken alt tabaka üzerine biriktirilir. Foto anotların performansları bant aralığına, morfolojiye, metal oksitlerin bileşimine ve metal oksit katmanlarının kalınlığına bağlıdır. Bant boşluğunu, morfolojiyi, metal oksitlerin bileşimini ve metal oksit tabakasının kalınlığını değiştirerek BDGH' lerin foto-voltaik özelliklerini incelemek için muazzam araştırma çalışmaları gerçekleştirilmiştir [Sengupta D. et al., 2016].

Kromoforların (örn. boya) hassaslaşması ve ışıkla uyarılması BDGH' lerin çalışması için anahtar faktördür. Boya duyarlılığı tekniği ilk olarak 1873' te Vogel ve Berlin tarafından keşfedildi. Ancak, 1960' larda ve 1970' lerde boya duyarlılaştırılmış tek kristal elektrotların fotoelektrokimyasal çalışmaları yapıldı kadar mekanizma iyi anlaşılmamıştı [West W., 1974]. İlk dönem BDGH' lerin performansları, tek kristal yarı iletken yüzey üzerine sürülen boya tabakası, düşük ışık hasadından dolayı verimliliğin azalmasına neden olmuştur (verimlilik < %1). Düzlemsel yarı iletken yüzey üzerine kalın bir boya tabakası kaplandığında verimlilikte çok az gelişme sağlanmıştır; bununla birlikte, uzaktaki boya moleküllerinden düşük yük toplama verimliliği nedeniyle enerji dönüştürme verimliliği yine de %2' den daha azıyla sınırlıydı. 1990' ların başında Grätzel, O'Regan ve araştırma grubu (Grätzel ve O'Regan in Nature, 1991) tarafından BDGH performansında bir gelişim elde edilmiştir [O'Regan B., Grätzel M. et al., 1991].

Grätzel, bir rutenyum hassaslaştırıcı boyanın tek tabakasının adsorpsiyonu için yüksek yüzey alanlı bir destek olarak ince (10 µm) mezogözenekli bir titanyum dioksit tabakası (iletken cam üzerinde biriken) kullanarak yüksek ışık toplama verimliliğine sahip bir foto-elektrokimyasal cihaz elde etmiştir [Grätzel M. et al., 2014]. O zamandan beri BDGH verimliliğinde önemli gelişmeler sağlanmıştır ve BDGH için rekor dönüşüm verimliliği şu anda % 15,2 ' lik değerle Grätzel ve Hagfeldt bilim adamları ve ekibi tarafından elde edilmiştir [Grätzel M., Hagfeldt et al., 2022].

BDGH' ler düzensiz veya loş güneş ışığı koşullarında da iyi işlev görebilirler. Kapalı ortamda diğer güneş pili teknolojilerine kıyasla yapay bir ışık kaynağı ile mükemmel performans gösterirler. Bu performans, iç mekan BDGH' lerinin farklı uygulamalarının geliştirilmesi ve üretilmesi için gereklidir. Örneğin, Nesnelerin

İnterneti (IoT), kablosuz sensör ağları, tüketici elektroniği cihazları, giyilebilir cihazlar ve akıllı sayaçlar arasındaki bağlantıların enerjisi için günümüzde küresel, bilimsel ve teknolojik ilgiyi çekmektedir. Birçok küçük cihaz iletişim ağlarına bağlı olsa da, bu tür cihazların şarj edilmesinde büyük sorunlar yaşanmaktadır. IoT cihazları için piller güç kaynağı olarak kullanılabilir. Bu tür pillerin ikincil kullanımı için sık sık şarj edilmesi gerekir. Hücreler, harici güç kaynağı olmadan oda ışığını doğrudan elektrığe çevirdiğinden, bu sorunlar BDGH' lerde meydana gelmez. Ek olarak, IoT cihazları için gereken güç genellikle düşüktür ve BDGH' ler çalıştırılarak oda ışığı koşullarında güç eldesi sağlanabilir. Bu nedenle, iç mekan BDGH' leri gelecek vaat eden güç kaynağı hücreleri olarak kabul edilir [Devadiga D., 2021].

2.2.2. Fotoanot (çalışma elektrodu)

Çalışma elektrodu BDGH sisteminde, elektrot yüzeyindeki boyanın kimyasal soğurulması için geniş bir yüzey alanı sağlayan gözenekli bir TiO_2 filmi olarak tanımlanır. Tipik olarak 20 nm çapında parçacıklara ve %50 gözenekliliğe sahip 10–12 μm mezogözenekli filmler, gelen ışığın tamamını emebilir ve güç dönüştürme verimliliği %11,2' ye kadar ulaşabilir [Grätzel M. 2004]. BDGH' de daha fazla ışık emme ihtiyacı, mezoskopik yarı iletken malzemenin geliştirilmesinin arkasındaki itici güç olmuştur [Narayan J., 2012; Bakhshayesh A.M. et al., 2013].

Çeşitli literatürlerden tanımlandığı gibi, verimli bir elektron taşıma tabakası (yani metal oksit tabaka) (1) etkili ışık hasadı ve boya yüklemesini arttırmak için yüksek yüzey alanına sahip olmalıdır, (2) foton kaybını en aza indirmek için görünür ışığa şeffaf karşı olmalıdır, (3) iletim bandını, foto-üretilmiş elektronların yeterli enjeksiyonuna izin vermek için boyanın en düşük boş moleküler orbitallerinin (LUMO ' lar) yeterince altında olmalıdır, (4) verimli elektron taşınması için yüksek elektron hareketliliğine sahip olmalıdır, (5) elektron rekombinasyon oranını azaltmak için redoks elektrolitine karşı inaktif olmalıdır ve (6) boya moleküllerini yüzeyine bağlamak için hidroksil grupları içermelidir [Grätzel M., 2005].

TiO_2 , ZnO , SnO_2 ve kalkojenitler gibi oksitler, enerji depolama ve iyileştirme gibi geniş uygulamaları nedeniyle fotoelektrot olarak kapsamlı bir şekilde incelenmiştir. Tüm oksit malzemeler arasında TiO_2 ucuzdur, toksik değildir ve ayrıca iyi bir stabiliteye sahiptir [Narayan M.R., 2012]. TiO_2 yarı iletken elektrot olarak kullanıldığında yüksek açık devre voltajı (V_{oc}), kısa devre akımı (I_{sc}), gelen foton-

akım dönüşüm verimliliği (IPCE) ve verimlilik (η) değerlerinin elde edilmesine yardımcı olmuştur [Bandaranayake K.M.P et al., 2004].

Birçok metal oksit yarı iletken, BDGH' nin üretimi için fotoelektrot olarak da kullanılır. İletken bir cam substrat üzerinde sol-jel tekniği ile hazırlanan ZnO filmler, %0.4' lük bir verimlilikle sonuçlanmıştır [Wu K. et al., 2013].

ZnO' nun verimliliğini artırmak için Saito ve ark. squeegee yöntemi ile ZnO foto anotları imal etmişler ve %6.58 verim elde etmişlerdir. Böylece ZnO, daha yüksek elektronik hareketlilik göstererek BDGH' de kullanım için daha cazip hale gelmiştir. Ancak, ZnO bazlı BDGH' nin, organik materyallerin, özellikle ışık ışıması veya artan sıcaklık altında, oksijen absorpsiyonunun, elektrotların kimyasal değişiminin ve arayüz kararsızlığı gibi boya bozunmasına atfedilen etkileri sebebiyle onların daha kısa ömürlü olduğunu ispatlamıştır [Ke L. et al., 2012].

2.2.3. Duyarlaştırıcı (boyar madde)

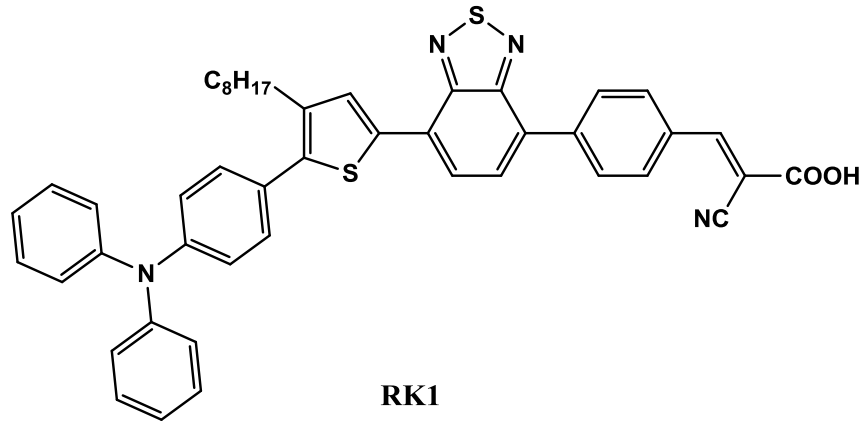
BDGH' de boya, genellikle metal oksit yüzeyinde sabitlenen foto-hassaslaştırıcı olarak işlev görür. Güneş ışığı varlığında, boya fotonu emer ve ışıkla uyarılmış elektronlar oluşturur. Işıklı uyarılmış elektronlar, yarı iletken metal oksitlerin iletim bandına enjekte edilir [Deb Nath N.C. et al., 2013].

İdeal hassaslaştırıcılar, bazı çeşitli gereksinimleri karşılamalıdır: (i) hassaslaştırıcı, yaklaşık 920 nm' lik yakın IR dalga boyunun altında gelen tüm ışığı emebilmelidir; (ii) yarı iletken oksit yüzeyine tutunmak için bir karboksilat veya fosfonat grubu taşınmalıdır; (iii) elektron transfer reaksiyonu sırasında enerji potansiyel kayıplarını en aza indirmek için hassaslaştırıcının en düşük boş moleküler yörüngesi (LUMO), oksidin iletim bandından yüksek olmalıdır; (iv) hassaslaştırıcının işgal edilen en yüksek yörüngesi (HOMO), bir elektrolit veya delikli iletken bir malzemeden elektron alımını kabul etmeye yetecek kadar düşük olmalıdır; (v) belirgin bir bozulma olmadan 20 yıl güneş ışığına maruz kalmaya karşılık gelen 108 devire dayanacak kadar kararlı olmalıdır [Gong J. et al., 2012].

BDGH' lerin performansı, boya moleküllerinin doğasından büyük ölçüde etkilenir. Bu nedenle, son yıllarda yeni boyaların geliştirilmesine yönelik önemli araştırmalar gerçekleştirilmiştir. Çağdaş BDGH' lerin ortaya çıkışı, mezogözenekli TiO₂ üzerine adsorbe edilen Ru bazlı boyalara ayrılmaz bir şekilde bağlıdır. Bu nedenle, BDGH rönesansının ilk dönemlerinde Ru bazlı boyalar geliştirilmiştir [O'Regan B. et al.,

1991]. Ru bazlı boyalar içeren BDGH' ler, güneş spektrumunun görünür bölgeden yakın kızılötesine (NIR) kadar değişen nispeten geniş absorpsiyonları nedeniyle yüksek verimlilik (PCE = %10-11) gösterir. Bununla birlikte, rutenyumun yüksek toksisitesi ve yetersizliği, ticari kullanımlarını sınırlar. Rutenyum bazlı boyalara olası alternatifler, arzu edilen şekilde düşük üretim maliyetleri, basit sentezleri ve genellikle yüksek molar sönme katsayıları nedeniyle metal içermeyen organik boyalardır. Bu tür metal içermeyen organik boyaların moleküler tasarımı genellikle, alıcıdan (A) vericiye (D) yük transferinin gerçekleştiği bir verici (D) - π -köprüsü – alıcı (A) , (D- π -A) çerçevesine dayanır. Burada yük aktarımı, ışığı soğurduktan sonra alıcıdan (A) vericiye (D) bir π -köprüsü (π) aracılığıyla gerçekleşir. Bu moleküler motif temelinde, organik boyaların yapısal ve optik özellikleri (örn. absorpsiyon aralığı, HOMO ve LUMO seviyeleri, ankraj modu gibi) kolayca değiştirilebilir.

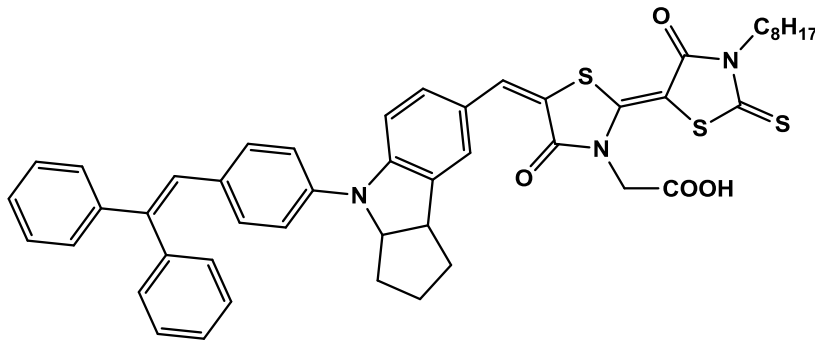
Yakın zamanda bildirilen benzotiadiazol bazlı organik boya 2-siyano-3-(4-(7-(5-(4-(difenilamino)fenil)-4-oktiltiyofen-2-il)benzo[c][1,2,5]]tiadiazol-4-il)fenil) akrilik asit (RK-1; Şekil 2.2.), %10.20' lik bir PCE sergiler. Ayrıca, RK11 tabanlı cihazlar, standart ışınlatma koşulları altında 65 °C' de 2200 saatten sonra mükemmel bir stabilite gösterir [Joly D. et al., 2014].



Şekil 2.2. RK1 boyasının moleküler yapısı.

Metal içermeyen bir boya olarak kullanılan RK1' in HOMO enerji seviyesi -5.23 eV, LUMO enerji değeri ise -3.22 eV' dir. Turuncu renkli olan RK1' in iki absorpsiyon bandı bulunmaktadır. Birinci absorpsiyon bandı 360 nm iken ikinci absorpsiyon bandı 471 nm ($27\,600\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$) olarak gözlemlenmiştir. RK1 standart koşullarda I^-/I^{3-} elektrolit ve TiO_2 çalışma elektrodu ile % 10,20'lik verim göstermiştir [Joly D. et al., 2010].

İndolin içeren hassaslaştırıcılardan biri de D-205'dir (Şekil 2.3.). Boya molekülleri arasındaki agregasyonu kontrol etmek için Grätzel ve ekibi tarafından sentezlenmiştir. D205, bir iyonik-sıvı elektrolit kullanarak %7,2 dönüştürme verimliliği vermiştir. Özellikle, kenodeoksikolik asit (CDCA) kullanımıyla, nanokristalin TiO_2 elektrotları üzerindeki D205' li BDGH' ler, 710 mV' de yüksek bir açık devre fotovoltajı sergilemiştir. Elde edilen en iyi foto güç dönüştürme verimliliği, 1 güneş ışınımı altında %9,52 göstermiştir [Grätzel M. et al., 2008]. D205' in standart koşullarda THF solvent içerisinde $\lambda = 526\text{ nm}$ ($\epsilon = 68\,700\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$) ve $\lambda = 532\text{ nm}$ ($\epsilon = 53\,000\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$) olmak üzere görünür bölgede iki absorpsiyon bandı gözlemlenmiştir [Kuang D. et al., 2008].



D205

Şekil 2.3. D205 boya molekülünün moleküler yapısı.

2.2.4. Elektrolit

Elektrolit, tüm boya duyarlı güneş pillerinin temel bir bileşenidir. Katotta elektronları toplayan ve elektronları boya molekülüne geri taşıyan yük taşıyıcıları olarak işlev görürler. Hücre verimliliği açısından, en yaygın kullanılan elektrolit, genellikle

asetonitril olmak üzere organik bir matris içindeki iyodür/triiyodür (I^- / I^{3-}) redoks çiftidir.

En yaygın kullanılan sıvı elektrolit, iyodür/triiyodür (I^- / I^{3-}), kinetiğinden dolayı tercih edilir. TiO_2 iletim bandına elektron enjeksiyonu, I^{3-} ile elektron rekombinasyonundan çok daha hızlı olan femtosaniye zaman aralığında gerçekleşir ve oksitlenmiş boya, enjekte edilen elektronlarla birleşmektense tercihen I^- ile reaksiyona girer. Elektrolitte I^{3-} , elektronları toplamak için katoda yayılır ve ardından rejenere boya moleküllerine TiO_2 elektroduna doğru ters yönde yayılan I^- üretir [Huang S.Y. et al, 1997]. I^- / I^{3-} redoks çifti kullanılırken dikkate alınması gereken önemli bir konu da konsantrasyonudur. Düşük iyot konsantrasyonunda, yeterli elektrolit iletkenliğini ve hızlı redoks reaksiyonunu sürdürmek zordur. Öte yandan, iyot konsantrasyonu yüksek olduğunda, TiO_2 arayüzündeki elektron rekombinasyonu BDGH'lerin performansını bozar ve bu arada redoks çifti tarafından ışık absorpsiyon hızı artar [Zanni M.T. et al., 1999].

2.2.5. Foto katot (karşı elektrolit)

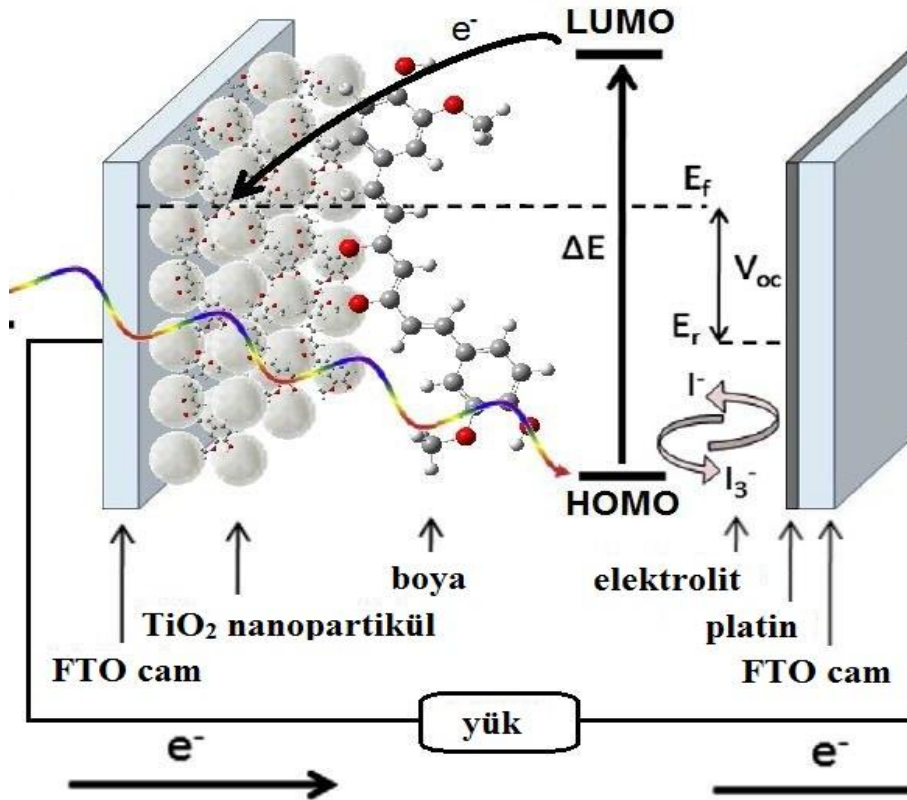
BDGH' deki açık devre voltajı, şeffaf iletken oksit (TCO)' in Fermi seviyeleri ile nanokristalin TiO_2 filmi ve karşı elektrotlar arasındaki enerji farkı tarafından belirlenir. İdeal bir karşı elektrot (CE), iyodür/triiyodür redoks reaksiyonuna karşı düşük elektrik direncine ve yüksek elektro katalitik aktiviteye sahip olmalı, kararlı ve şeffaf olmalıdır [Cruz R. et al., 2012]. İyodür iyonlarının indirgenmesiyle elektrolitte oluşan triiyodür iyonlarını katalize etmek için, platin (Pt) tipik olarak karşı elektrot olarak kullanılır [Kim S.S. et al., 2006]. Bir karşı elektrot olarak Pt, yüksek enerji dönüşüm verimliliği sağlasa da, artan maliyetinden, redoks elektrolitindeki kararsızlığından, yüksek sıcaklıkta sinterlenmesinden ve kaynak yetersizliğinden dolayı gibi birkaç sınırlama ile muzdariptir [Veerappan G. et al., 2012].

2.2.6. Boya duyarlı güneş gözelerinin çalışma prensibi

Bir BDGH' nin çalışma prensibi, Şekil 2.4.' de şematik olarak izah edilmiştir. Işık, bir elektrolit ile temas halinde olan geniş bant aralıklı bir yarı iletkenin (TiO_2 veya ZnO gibi) yüzeyine aşılarmış geniş bir boya tarafından toplanır. İlgili temel adımlar aşağıdaki gibi açıklanabilir:



Görünür bölgede ki yakın IR aralığında ışığın emilmesi üzerine, elektronik olarak uyarılmış bir durumda (denklem 2.1) bulunan boya molekülleri, yarı iletkenin iletim bandına (denklem 2.2) elektronları enjekte eder. Oksitlenmiş boyalar, elektrolitin (genellikle I^-) indirgeyici maddesi tarafından yeniden üretilir, böylece elektrolitte karşılık gelen oksitlenmiş türlere (I_3^- , denklem 2.3) dönüştürülür. Bu sonuncusu daha sonra karşı elektrotta indirgenir (denklem 2.4). Genel yük taşıma hareketi, makroskopik ışık akımına yol açar. Boyadan yarı iletkene ışıkla indüklenen elektron transferinin bir sonucu olarak, oksitteki elektronik yoğunluk artar ve yarı iletken ile elektrolit arasında bir elektrokimyasal potansiyel farkına (yani bir voltaja) yol açar [Labat F. et al., 2011].



Şekil 2.4. Bir güneş hücresinin çalışma prensibi.

2.2.7. Boya duyarlı güneş hücrelerinde verimi etkileyen faktörler

Ticari pazara girebilmek için güneş pillerinin daha yüksek verimlilik ve kararlılık yeteneğine sahip olması gerekir. BDGH için ideal bir hassaslaştırıcı, 920 nm' nin altındaki tüm güneş ışığını emmeli ve standart AM 1.5 güneş ışığını elektriğe çevirebilmelidir [Grätzel M., 2003]. Boyanın yapısı ayrıca BDGH' nin kararlılığını, performansını ve verimliliğini etkiler. Özellikle pigmentin yapısı daha uzun R grubuna sahip olduğunda, pigment moleküllerinin TiO_2 yüzeyi ile bağlanması için sterik bir engelin ortaya çıkmasına neden olur. Doğal boya ekstraksiyonunda kullanılan solvent tipi de BDGH' nin stabilitesi ve performansları üzerinde etkilidir [Tan B. et al., 2007]. Ayrıca boya ekstraktında bulunan pigment moleküllerinin, boya iskeleti ile TiO_2 yüzeyinin bağlı olduğu nokta arasında daha kısa bir mesafe olması gerekir. Bu, ekstraktan TiO_2 yüzeyine daha iyi elektron transferini kolaylaştırarak BDGH' nin dönüşüm verimliliğinin artmasına neden olabilir [Muthuraamana et al., 2013].

Boya ekstraksiyon sıcaklığı, doğal boyanın yük transfer etkinliğinin belirlenmesinde önemli bir rol oynar. Sıcaklık, hassaslaştırma verimliliğini etkiler. Böylece BDGH' nin dönüşüm verimliliği üzerinde doğrudan bir etkiye sahip olur. Bu nedenle, fotoelektrik dönüşüm verimliliğini artırmanın yollarından biri, boya ekstraksiyonunun sıcaklığını kontrol etmektir [Shibl H.M. et al., 2013]. BDGH' nin etkinliği, boya moleküllerinin TiO_2 yüzeyi ile etkileşimi ve ayrıca boyanın maksimum absorpsiyon katsayısı ile de ilişkilendirilebilir. Daha yüksek verimliliğe yol açan iyileştirilmiş yük transferi, TiO_2 ve boya molekülleri arasındaki gelişmiş etkileşimle gerçekleştirilebilir [Narayan M. et al., 2011]. Ayrıca TiO_2 filminin hazırlanmasında ki asitli ön işlem, TiO_2 'nin iletim bandında, elektronların rekombinasyonunu azaltmaya yardımcı olan daha pozitif bir potansiyele kaymasına neden olabilir. Bu işlem, yarı iletken yüzey boyunca daha yüksek boya yüklemesine izin verir [Zhang D. et al., 2008].

Işığa hassaslaştırıcının soğurma katsayısı ve yarı iletken filmin ışık saçılımı etkisi, uzun dalga boyu bölgesindeki IPCE performansını iyileştirir. Açık devre voltajının iyileştirilmesi, daha yüksek verimlerin gerçekleştirilmesi için de önemlidir [Abdou E.M. et al., 2013].

Elektrolitteki çözücünün fotoelektrokimyasal ve kimyasal kararlılığı da BDGH' nin kararlılığını etkileyen ana faktördür. Elektrolit olarak iyot ve iyodür kullanıldığı

zaman sistemdeki metal malzemelerin kullanımı kısıtlanır. Bu nedenle gümüş gibi standart iletkenler kullanılamaz [Grünwald R. et al., 1997].

Karşı elektrot olarak kullanılan bir TCO substratı üzerinde buharla biriken Pt elektro-katalizörünün stabilitesinin araştırılması gerekiyor. Pt tabakasının, metoksipropionitril içinde çözülmüş lityum iyodür ve iyottan oluşan bir elektrolit içinde kimyasal olarak kararsız olduğu bulunmuştur. TCO substratının artan levha direnci, verimliliği ve özellikle BDGH' lerin doldurma faktörünü azaltmada önemli bir parametre olarak işlev görmektedir [Pettersson H. et al., 2001].



3. KAYNAK ÖZETİ

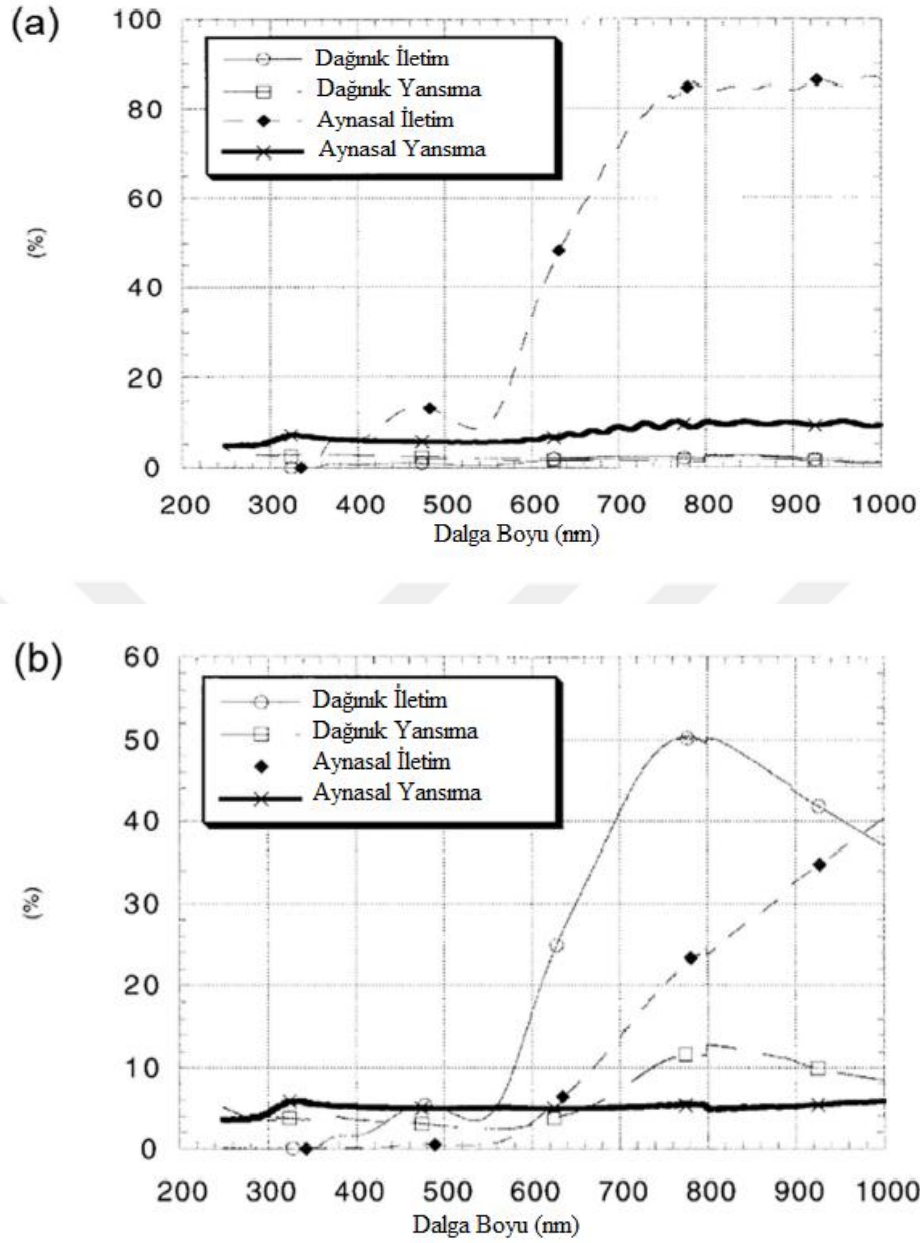
3.1. TiO₂' nin Morfolojik Yapısı

BDGH performansını iyileştirmenin yollarından birisi de ışık saçılmasıdır (Light Scattering). Işık saçılımı yönteminin temel dayanağı, ışık yayılmasını sınırlamak ve ışığın fotoelektrot filmi içindeki hareket mesafesini uzatarak, yayılma olasılığını artırmaktır. Fotonların boya molekülleri tarafından absorbe edilmesi ve bu şekilde, fotoelektrodun ışık hasadı veriminin yanı sıra güneş pillerinin dönüşüm veriminin artırılmasıdır.

Işık saçılımı için BDGH' lerde büyük parçacıkların kullanılması düşüncesi, Grätzel'in 250°C' de hidrotermal bir yöntemle hazırlanan nanoparçacıklardan oluşan yarı saydam olan TiO₂ filmlerin, nispeten düşük sıcaklıklarda (örneğin, 230°C' nin altında) sentezlenen nanoparçacıklardan oluşan filmlerden daha iyi olduğu ve daha yüksek bir BDGH dönüşüm verimliliği belirlenen çalışmalarından birinden kaynaklanmaktadır. İkinci seri filmlerin yani düşük sıcaklıklarda sentezlenen nanoparçacıklı filmlerin tamamı şeffaf haldeydi. 250°C' de otoklavlanan filmlerde nanopartiküllerin topaklaşması olduğu öne sürüldü. Topaklanan nanopartiküller ışık saçılımına neden oldu ve böylece fotoelektrotta 700 nm civarında, yakın kızılötesi bölgesinde optik absorpsiyon arttı. Elde edilen sonuçlardan önce Rutenyum bazlı metal organik boyaların (N3, N719 ve siyah boya) pek verimli olmadığı düşünülüyordu. Ayrıca nanopartiküllerin aglomerasyonunu içeren fotoelektrot film, güneş pili verimliliğinde bir gelişmeye yol açabilse de, 250°C' de otoklavlanan nanopartiküller, bir kısım (ağırlıkça %30' a kadar) rutil TiO₂ içeriyordu. Rutil nanopartiküller, 400 nm' nin altındaki dalga boylarında fotoaktiftir, yani güneş pillerinin uzun vadeli stabilite sorununa neden olmaktadır. Işık saçılımı etkisini korurken fotoelektrot filme rutilin dâhil edilmesini önlemek için, nispeten düşük bir sıcaklıkta, örneğin 230°C' de otoklavlanmış ve içine ışık saçılımı üretimi için büyük TiO₂ parçacıkları içeren saf anatazlı nanoparçacıkların kullanılması gibi alternatif bir yol önerildi. Bu amaçla ticari olarak temin edilebilen ortalama 300 nm boyut

dağılımına sahip Fluka TiO_2 partikülleri, ilk kez BDGH' lerde ışık saçılımı oluşturmak için Barbe ve arkadaşları tarafından kullanıldı. Işık saçılımının neden olduğu optik absorpsiyonda maksimum artışı elde etmek için fotoelektrot filmi için en uygun değerlerde nanopartikül bileşiminin, %15 Fluka parçacıklarıyla karıştırılmış %85 nanokristal parçacıklar olduğu gösterildi. Şekil 3.1., bir nanokristal filmin aynasal/dağınıksal iletim ve yansıma spektrumlarının kıyaslanmasını ile %15 Fluka partikülleri ile karıştırılmış bir nanokristal filmin spektrumları arasındaki karşılaştırmayı göstermektedir. Büyük ölçüde dağınık iletimin arttığı gözlenmiştir. Ancak Fluka parçacıkları tarafından üretilen yansıtıcı ışık saçılımının 600 nm'nin üzerindeki dalga boyu bölgesinde belirgin bir şekilde azalmış olduğu gözlenmiştir.





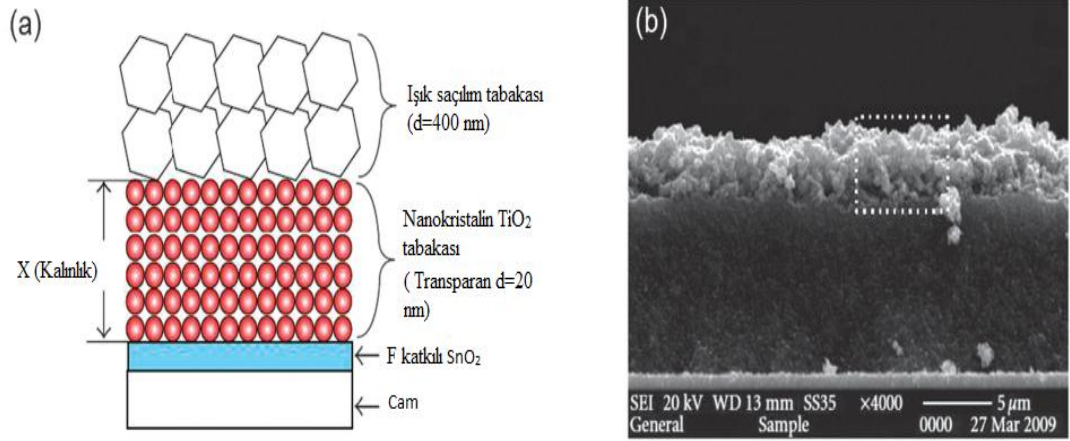
Şekil 3.1. (a) bir nanokristal film ile fotoelektrotların geçirgenlik ve yansıtma spektrumları, (b) %15 Fluka partikülleri ile birleştirilmiş bir nanokristal film

Karışık yapılı (mix structure) bir fotoelektrotta ışık saçıcı olarak büyük TiO_2 partiküllerinin kullanımına ilişkin bir başka etkileyici çalışma da Wang ve arkadaşları tarafından rapor edilmiştir. Hidroliz yöntemiyle sentezlenen 100 nm çaplı TiO_2 partikülleri kullanılmıştır. Bu çalışmada ışık saçılımının artırılmasının verimi olumlu yönde etkileyeceği düşünülmektedir. Ancak 6 : 4 oranında büyük parçacıkların olduğu karışık yapılı nanokristal fotoanot filmin boya adsorpsiyonu $1.59 \times 10^{-7} \text{ mol cm}^{-2}$ olmasına rağmen sadece nanokristal parçacık içeren fotoanot filmin boya

adsorpsiyonu ise $2.59 \times 10^{-7} \text{ mol cm}^{-2}$ olduğu gözlemlendi. Böylece büyük boyutlu parçacıkların dahil edilmesi fotoelektrot filmin iç yüzey alanının kaybına neden olduğu anlaşıldı. Büyük parçacık içeren nanokristal filmin kısa devre akım yoğunluğu 15.65 mA cm^{-2} ve güç dönüşüm verimliliği ise $\sim 8.37 \%$ olarak kaydedildi. Sadece nanokristal parçacık içeren filmin kısa devre akım yoğunluğu 14.86 mA cm^{-2} ve güç dönüşüm verimliliği ise $\sim 7.62 \%$ dir. Büyük TiO_2 partiküllerinin bir nanokristalin filme karıştırılmasının, ışık saçılımı oluşturmak için etkili bir yol olduğunu ve böylece bir BDGH' nin fotoakımının yanı sıra optik absorpsiyonun artırılmasına katkıda bulunduğunu açıkça gösterdi. Wang ve arkadaşları tarafından yürütülen gelen-foton-akım verimliliği (IPCE) spektrumları araştırması ayrıca, ışık saçılımının, esas olarak 600 nm' den büyük dalga boyu bölgesinde fotoelektrodun optik absorpsiyonunu artırarak güneş pillerine fayda sağladığını ortaya çıkardı.

Genel olarak, nanokristalin filme karıştırılan büyük parçacıkların kullanılması, BDGH' lerin optik absorpsiyonunu iyileştirmek için ışık saçılımı oluşturarak kullanılan basit bir tekniktir. Çift katmanlı yapı ile karşılaştırıldığında, karışık yapının bariz avantajlarından biri fabrikasyon kolaylığıdır. Bununla birlikte, nanokristal film içine yerleştirilen büyük parçacıkların fotoelektrot filmin iç yüzey alanında bir azalmaya yol açması gerçeği de unutulmamalıdır.

Temel bir nanokristalin filmin, başka bir nanokristalin filmin üstüne yerleştirilmiş mikron altı boyutlu TiO_2 parçacıklarından ve bir saçılma tabakasından oluşan çift katmanlı fotoelektrot kapsamlı bir şekilde incelenmiştir. Tipik bir çift katmanlı yapı, Şekil 3.2. a' da gösterilmektedir; burada 12–14 mm kalınlığındaki nanokristal film, $\sim 20 \text{ nm}$ TiO_2 nanokristalitlerinden yapılmıştır ve saçılma tabakası (4–5 mm kalınlığında) 400 nm dalga boyundan oluşmaktadır. Böyle bir çift katmanlı yapıya sahip fotoelektrodun, BDGH' lerin foto akım yoğunluğunu $\%80$ ' e kadar artırdığı bildirilmiştir.

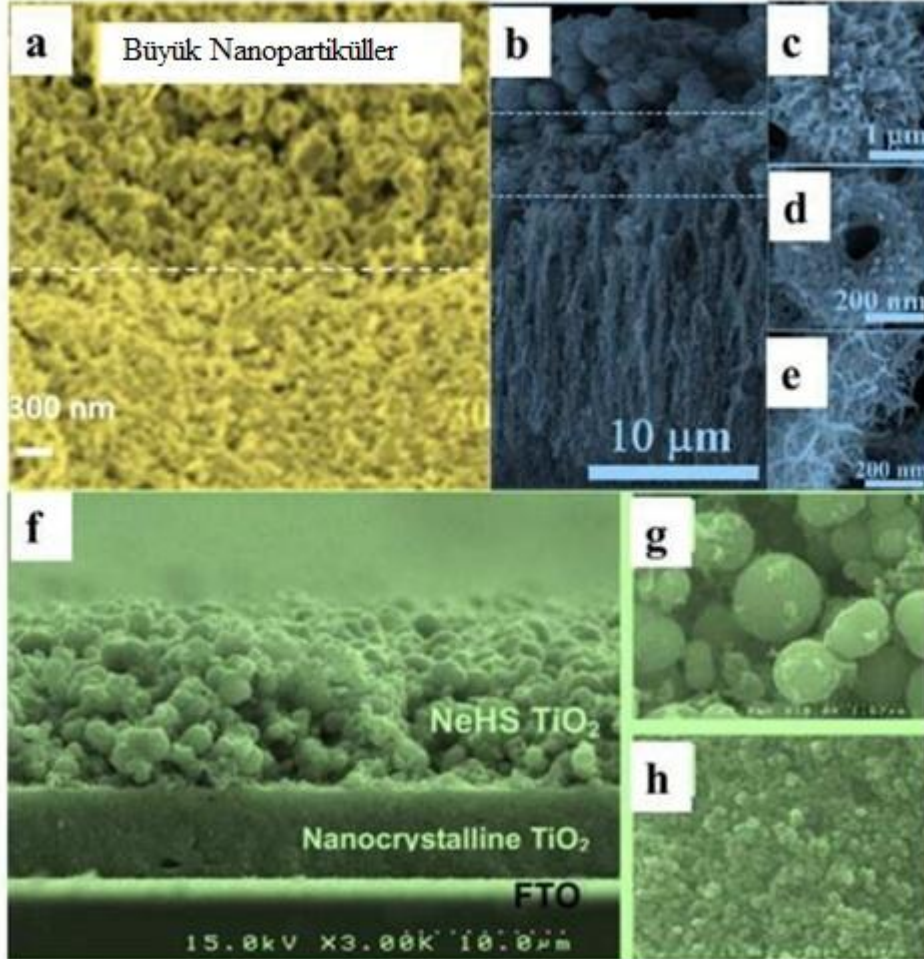


Şekil 3.2. Çift katmanlı yapı DSC fotoelektrot. (a) Bir nanokristalin film ve bir ışık saçan katmandan oluşan çift katmanlı yapı bir fotoelektrodun şematik çizimi ve (b) fotoelektrodun enine kesit SEM görüntüsü.

Saçılma katmanı (light scattering) çeşitli malzemelerden oluşabilir. Saçılma katmanında yaygın olarak büyük TiO_2 nanoparçacıkları (çap yaklaşık 100 nm ila 500 nm) kullanılır (Şekil 3.3.a). Bu şekilde elde edilen BDGH' lerin dönüşüm verimliliği %10' u aşmaktadır. Son yıllarda, TiO_2 küre ve küre benzeri saçılma malzemeleri yoğun bir şekilde incelenmiş ve saçılma katmanlarında kullanılmıştır (Şekil 3.3. b-h). Bu tarz saçılmada kullanılan malzemeler BDGH' lerin çok işlevli olmalarına yol açmaktadır. Örneğin, Yu ve arkadaşları çoklu hiyerarşik TiO_2 kürelerini sentezledi ve bunları farklı nanoyapılara sahip BDGH' ler için saçılma katmanı olarak uyguladı; BDGH' lerin verimliliği, saçılma katmanları olmayan hücrelere kıyasla önemli ölçüde artmıştır. İyileştirme sadece saçılma etkisinden değil, aynı zamanda sırasıyla boya moleküllerinin daha fazla adsorpsiyonu, elektrolitin daha iyi transferi ile sonuçlanan TiO_2 kürelerinin geniş yüzey alanları ve gözenek hacminden de kaynaklanmaktadır. Bu avantajlar, TiO_2 kürelerini BDGH' ler için umut verici malzemeler haline getirmektedir. Nanokristalin parçacıkların bir alt tabakası olmasa bile, BDGH' ler bazı durumlarda yüksek verimlilik (%10' un üzerinde olabilir) elde edebilirler. Çünkü TiO_2 küreleri, nanokristalin katmanların yerini alacak yeterli boyaları yüklemek için ışık saçma özelliği ve yüksek içsel yüzey alanı sergileyebilmektedir.

Çeşitli morfolojilere sahip başka malzemeler geliştirilmiş ve BDGH' lerin saçılma katmanları için uygulanmıştır; bu malzemeler arasında nanolevhalar, nanoçubuklar,

nanolifler, alt mikrop prizmalar, nanokemerler, nanoiğler, mikroyıldızlar ve sıralı mezogözenekli parçacıklar bulunur. BDGH' lerin performansı, bu nanoyapılı saçılma katmanları kullanılarak farklı boyutlara yükseltilebilir.

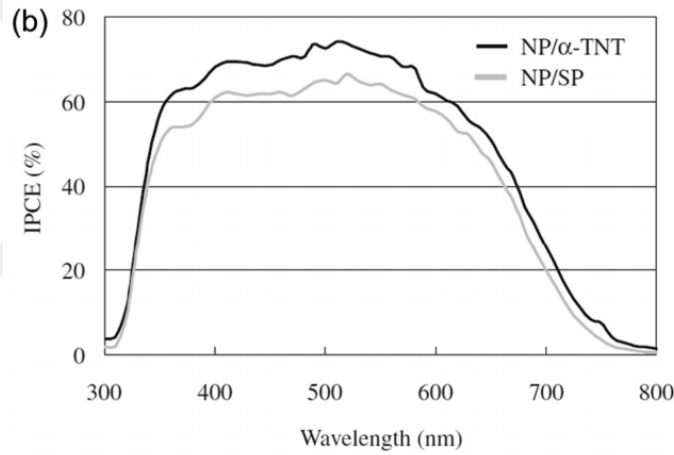
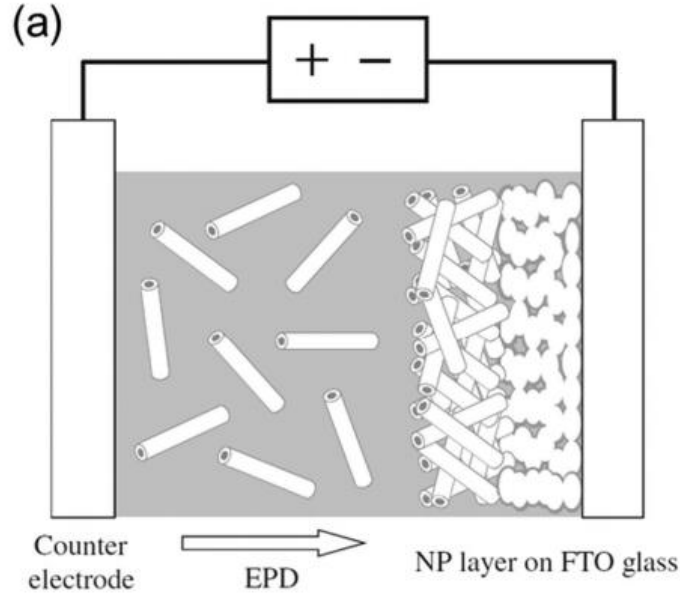


Şekil 3.3. (a) Büyük parçacıklı saçılma katmanının enine SEM görüntüsü. (b) Çoklu saçılma katmanlarının kesitsel SEM'i. (c) hiyerarşik TiO_2 mikroküreleri, (d) makro gözenekli içi boş TiO_2 küreleri, ve (e) hiyerarşik TiO_2 nanotelleri. (f) Nanokristalin TiO_2 alt katmanını gösteren iki katmanlı bir yapının enine kesit SEM görüntüsü ve TiO_2 içi boş küre saçılma katmanı, (g, h) Her katmanın yüzey SEM görüntüleri (f).

Pürüzlü bir yüzeye sahip büyük TiO_2 partiküllerinin, pürüzsüz bir yüzeye sahip olanlardan daha etkili ışık saçılımı oluşturabileceği literatürde bildirilmiştir. Örneğin, yapısal ajan olarak bir tri-blok kopolimer varlığında $\text{Ti}(\text{O}i\text{Bu})_4$ ' ün hidrolizi ile sentezlenen karnabahar benzeri TiO_2 küreleri oldukça pürüzlü bir yüzeye sahiptir. Bu tür saçıcılar, BDGH' lerde saçılma tabakası oluşturmak için kullanıldığında,

karnabahar benzeri TiO_2 kürelerine sahip hücre tarafından elde edilen %7,36'lık dönüşüm veriminin, normal hücre için elde edilen %6,25'lik verimden yaklaşık yüzde bir daha fazla olduğu görüldü. Bu olay pürüzlü bir yüzeye sahip saçıcılarda iyileştirme, pürüslüzlere oranla daha verimli saçıcı olmasına bağlandı. Bununla birlikte iyileştirmenin muhtemelen, pürüzlü bir yüzeye sahip saçıcıların pürüslü olanlardan daha geniş bir yüzey alanına yol açması ve bu nedenle optik absorpsiyona pürüslüslü bir yüzeye sahip saçıcılardan daha fazla ek katkı sağlayabilmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Bir tür tek boyutlu nano yapı olan TiO_2 nanotüpleri, BDGH'lerde ışık yansıması için bir saçılma katmanı olarak incelenmiştir. Nakayama ve arkadaşlarının bildirdiği çalışmada TiO_2 nanotüpler titanyum folyo üzerinde anodizasyon yöntemi ile üretilmiştir. Elde edilen nanotüpler toplanıp ve bir TiO_2 nanotüp süspansiyonu elde etmek için tert-butanol içinde çözülmüştür. Daha sonra süspansiyona elektroforetik biriktirme (EPD) uygulanmıştır ve TiO_2 nanotüplerin, bir ışık saçıcı katman oluşturmak üzere nanokristal filmin üzerine yayılması sağlanmıştır (Şekil 3.4. a). Nanokristalin film üzerinde üretilen birkaç mikron uzunluğunda ve ~20 nm çapındaki TiO_2 nanotüplerin rastgele yönelimde olduğu gözlemlendi. TiO_2 nanotüplerin saçılma katmanı amacıyla bir çift katmanlı yapıya sahip fotoelektrodun BDGH performansını inceleyerek ve ışık saçılımı için ticari büyük TiO_2 partikülleri (SP, Ti Nanoxide-300, Solaronix) kullanan bir fotoelektrot ile karşılaştırılarak, TiO_2 nanotüpler kullanılan fotoanot hücresinin, büyük TiO_2 partikülleri kullanılan ikincisinden daha yüksek bir gelen foton-akım dönüşüm verimliliği (IPCE) elde edildiği gözlemlendi (Şekil 3.4.b). Buna göre birinci fotoanot hücresi için %7,53'lük genel dönüşüm verimliliği ikinci hücrenin %6,91'lik veriminden daha yüksek olduğu gözlemlendi. Nakayama ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen bu çalışma, TiO_2 nanotüplerinin BDGH'lerde büyük parçacıklı TiO_2 'den daha iyi ışık saçıcı olma ihtimalinin yüksek olduğunu göstermektedir. Bununla birlikte yüksek verimliliğin, büyük parçacıklardan daha verimli ışık saçma kabiliyetine sahip TiO_2 nanotüp tabakasından mı, yoksa nanotüplerin büyük parçacıklardan daha geniş bir yüzey alanı sağlamasından mı kaynaklandığını belirlemek için daha fazla deney yapılması gerekmektedir.



Şekil 3.4. BDGH' lerde ışık saçıcı amacıyla kullanılan nanotüp olarak TiO_2 . (a) Elektroforetik biriktirme (EPD) yöntemiyle TiO_2 nanotüp ışık saçan katmanın hazırlanması ve (b) ticari TiO_2 parçacıkları (NP/SP olarak anılır) veya TiO_2 nanotüpler (NP/ α -TNT) saçıcı olarak kullanılan nanokristal filmlerin IPCE' sinin karşılaştırılması.

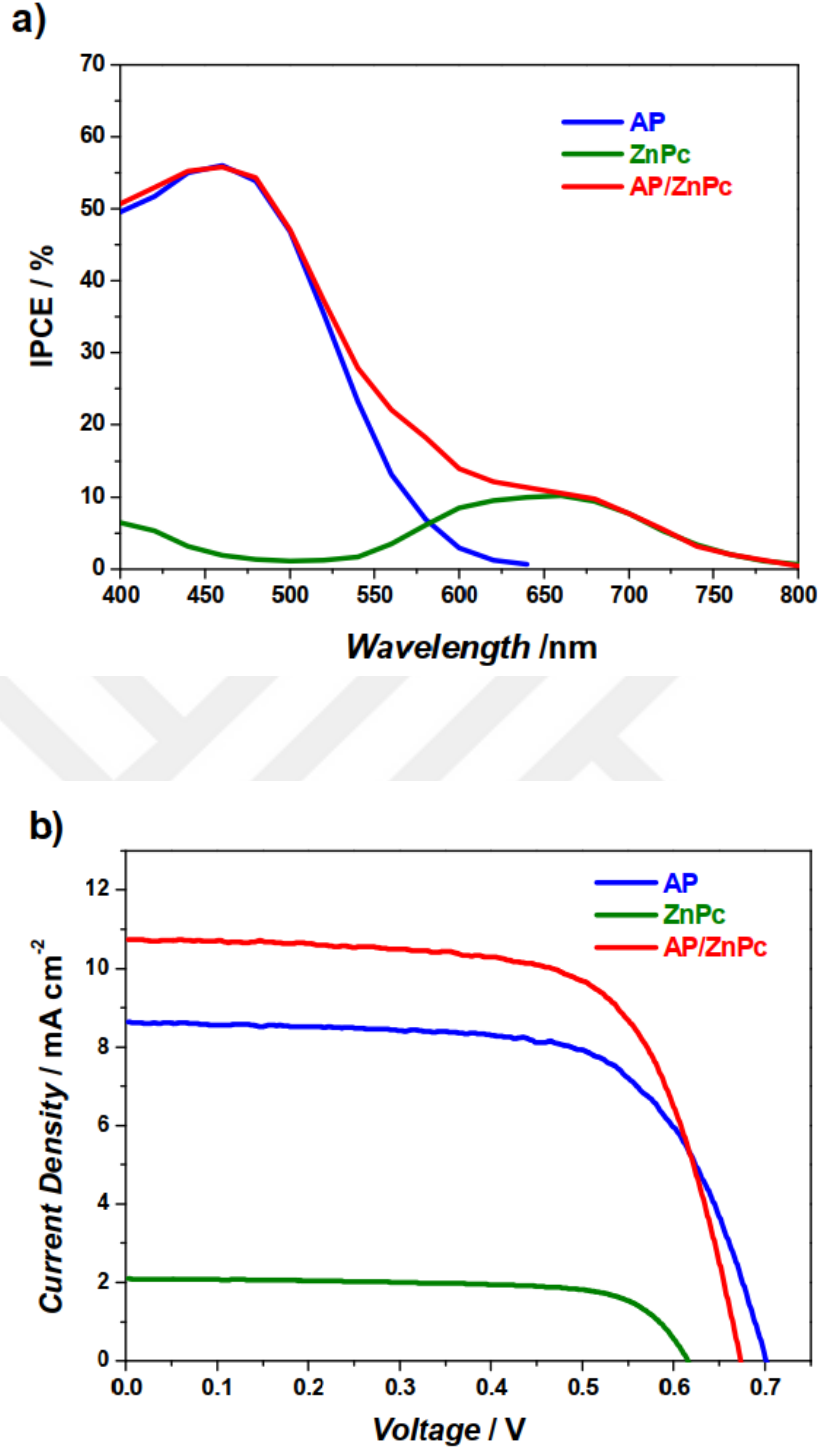
3.2. Ortak Duyarlaştırma İşlemi (Co-Sensitization)

Boya duyarlılaştırıcılar, BDGH' lerde etkili ışık hasadı sağlamak için kilit bir rol oynar; güneş spektrumunun yaklaşık 920 nm dalga boyunun görünür bölgesinden yakın kızılötesi bölgesine kadar gelen tüm ışığı emen bir duyarlılaştırıcıya sahip olmak istenilen bir durumdur. BDGH' lerin keşfinden bu yana N3, N719, N749 ve siyah boyalar gibi çeşitli rutenyum (II)-polipiridil kompleksleri sentezlendi ve verimli yük aktarımı hassaslaştırıcıları olarak kullanıldı. Bununla birlikte, bunların

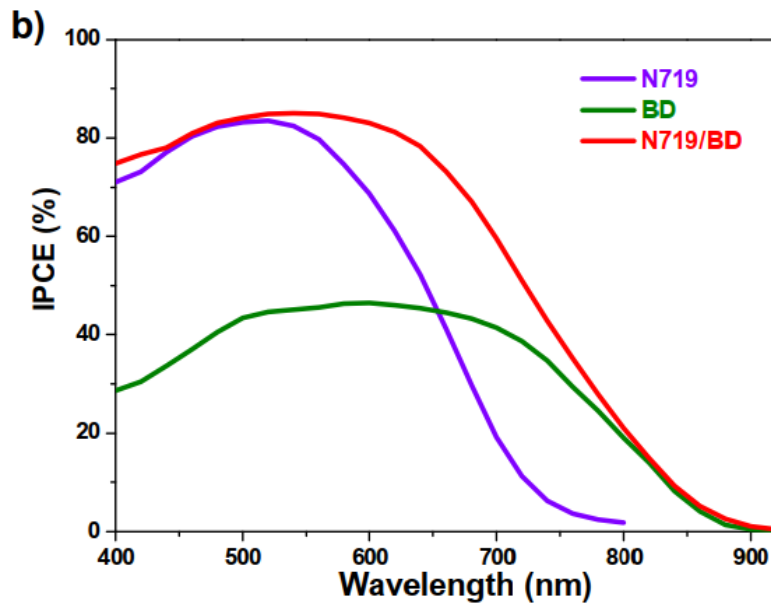
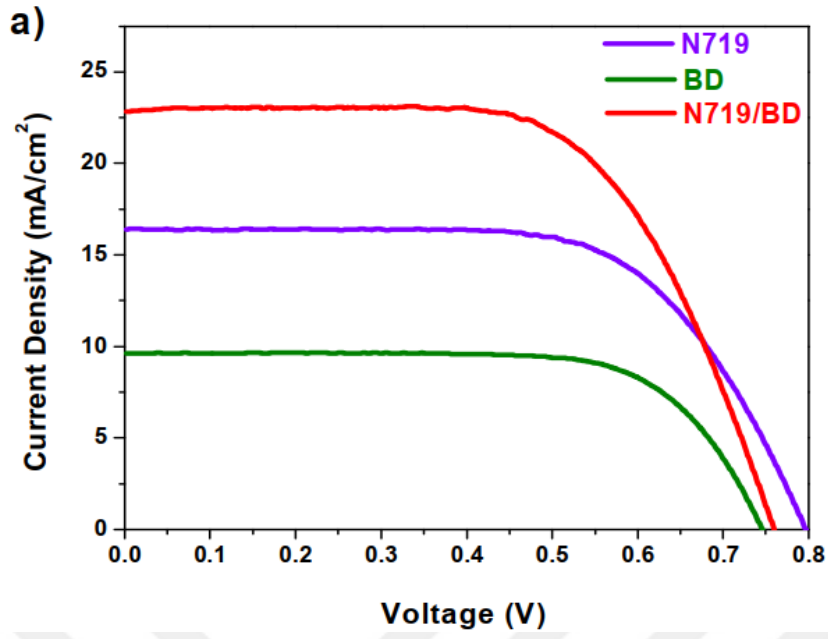
birkaç dezavantajı vardır; yüksek maliyet, sınırlı miktarda soy metal içermeleri, ayrıca karmaşık sentez ve saflaştırma adımları gibi. Genel olarak metal içermeyen organik boyaların, yapısal yüksek molar absorptivite ve ortak duyarlılaştırma yaklaşımı sonucu elde edilen geniş absorpsiyonları nedeniyle Ru (II) bazlı boyaların yerini alan, umut vaat eden adaylar olduğu kanıtlanmıştır. İki boyanın spektrumlarını tamamlayıcı özelliğine sahip ortak duyarlılaştırma (co-sensitization) işlemi (yani, mavi ve kırmızı emici hassaslaştırıcılar) bir BDGH' ye, pankromatik hassaslaştırma için uygun maliyetli seçenek sunmaktadır. Cid ve ark. 690 nm' de yüksek IPCE (%80) değeri elde edilen TT1 hassaslaştırıcıyı, 400-550 nm arasında absorpsiyon spektrumlarını tamamlayan ftalosiyanın JK2 hassaslaştırıcı ile birlikte kullandı. Ortak duyarlılaştırılmış cihazın verimliliği, tek boya kullanılan güneş pillerinin verimini %7,74 aşmıştır (TT1 için %3,52 ve JK2 için %7,08). İki boya duyarlılaştırma yaklaşımından ayrı olarak, ortak duyarlılaştırma, her birinin farklı absorpsiyon dalga boylarına sahip olması koşuluyla çok sayıda organik boyayı içerebilir. Chen ve ark. organik boyalar kullanarak üçlü boya duyarlılığını denediler: sırasıyla renklerine göre adlandırılan bir merosiyanin boyası (Y), bir hemisiyanin boyası (R) ve bir squarylium siyanin boyası (B) kullanıldı. Üç boyanın da üçlü boya duyarlılığında tek boya duyarlılığına göre daha iyi davrandığı bulundu. Tamamlayıcı spektrumlara ek olarak, boya ortak duyarlılaştırıcı seçimi kriterleri boya ortak duyarlılaştırıcılar arasındaki kimyasal uyumluluğu ve yüksek moleküler sönme katsayısını da içerir. Bu karşılıklı etkileşimlerini en aza indirirken birden fazla boyanın bağlanmasına izin vermede ortak duyarlılaştırma için anahtar bir durumdur. Boya uyumluluğunu artırmaya ve boya etkileşimlerini en aza indirmeye yönelik bir strateji ise yapısal olarak ayrılmış bir çift katmanlı tabaka kullanmaktır. Örneğin, bir Al_2O_3 tabakası kullanılarak başka bir boyanın ikincil bir tek tabakasından uzamsal olarak ayrılan bir birincil tek boya tabakası, TiO_2 /Boya-1/ Al_2O_3 /Boya-2 konfigürasyonu oluşturulmuştur. Bu konfigürasyon, boya/ TiO_2 arayüzünde kademeli moleküler elektron transferi oluşturmuş olup ve ayrıca oksitlenmiş boya türlerinin TiO_2 yüzeyinden uzakta vektörel bir hareket oluşumu sağlamıştır. Benzer tasarım ilkesine dayanarak, Yella ve ark. bir donör- π köprüsü-alıcı çinko porfirin boyası (YD2-o-C8) sentezledi ve cihazın performansını artırmak için Y123 boyası ile daha fazla duyarlı hale getirdi. YD2-o-C8/Y123 ortak duyarlılığı, simüle edilmiş hava kütlesi 1,5 küresel güneş ışığı altında %12,3' lük çarpıcı derecede yüksek bir güç dönüşüm verimliliğine yol açtı. Ortak duyarlılaştırılmış nanokristalin TiO_2 filmi, tüm

görünür bölge de kayda değer bir pankromatik fotoakım etkisi sergileyerek, gelen foton-elektron dönüşüm verimlerini (IPCE) > %90' a ulaştırdı.

Al_2O_3 ayırıcı katmanı yerine başka bir ortak duyarlılaştırma yöntemi Lee ve arkadaşları tarafından önerildi. Yöntemlerinde, organik boyaların ilk kez kolon kromatografisinin çalışma prensibini taklit ederek mezogözenekli bir TiO_2 filmde seçici olarak konumlandırılmasıyla gerçekleştirilmiştir. Bu entegre filmde üç farklı boyayı konumlandırmak için sıralı bir boya adsorpsiyonu gerçekleştirildi. Prosedür nispeten karmaşık olmasına rağmen, avantajları belirgindir; mezogözenekli TiO_2 filmde organik boyaların istenilen yere konumlanmasını kolaylaştırırken birbirleri ile etkileşimini engellemesidir. Daha sonra, Miao ve ark. çok katmanlı fotoanodu (TiO_2 /boya-1/transfer edilmiş TiO_2 /boya-2) imal etmenin uygun bir yolu olan bir film transfer tekniği geliştirdi. Üretilen fotoanot, %11,5' lik mükemmel bir cihaz verimliliği elde etti (şekil 3.5. ve şekil 3.6.)



Şekil 3.5. a) IPCE spektrumları ve b) AP hücresinin (mavi çizgi), ZnPc hücresinin (zeytin çizgisi) ve AP/ZnPc'ye (kırmızı çizgi) dayalı çok katmanlı hücrenin I-V eğrileri.



Şekil 3.6. a) I-V eğrileri ve b) N719 hücresinin (mor çizgi), BD hücresinin (zeytin çizgisi) ve çok katmanlı N719/BD hücresinin (kırmızı çizgi) IPCE spektrumları.

4. MATERİYAL VE YÖNTEM

4.1. Materyal

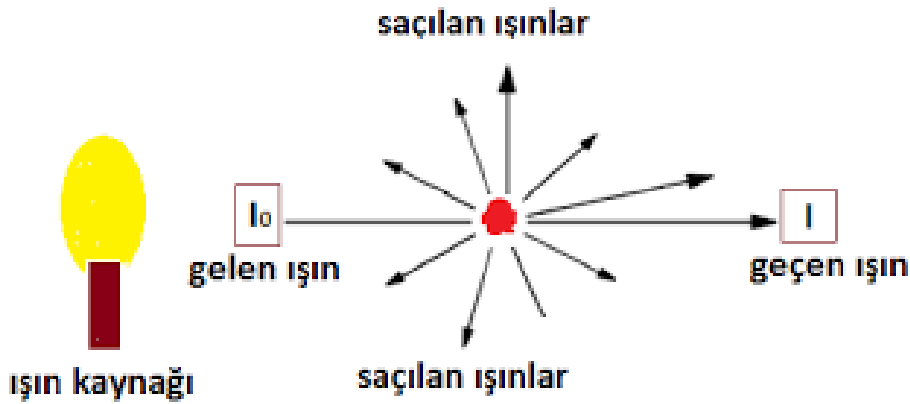
Tez çalışması kapsamında güneş hücrelerinin üretiminde flor katkılı SnO₂ iletken cam (FTO, levha direnci 15 Ω /sq), şeffaf TiO₂ pasta (15–20 nm partiküller içeren şeffaf tabaka, T/SP), yansıtıcı TiO₂ pasta (> 100 nm partiküller içeren yansıtıcı tabaka, R/SP), difüzyon TiO₂ pasta (optik olarak daha büyük parçacıklar ile karıştırılmış 15–20 nm partiküller içeren difüzyon tabakası, D/SP), platin pasta (Platisol T/SP), 2-siyano-3-(4-(7-(5-(4-(difenilamino)fenil)-4-oktiltiyofen-2-il)benzo[c][1,2,5] tiadiazol-4-il)fenil) akrilik asit (RK1), sızdırmaz film (Surllyn, Meltonix 1170– 25) ve asetonitril içinde 30 mM iyodür/tri-iyodür içeren redoks elektroliti (Iodolyte HI-30) ve iyonik sıvı katkı maddeleri Solaronix' ten satın alınmıştır. Aktif opak titanyum pasta (450 nm $\geq$ olanlar ile karıştırılmış 20 nm partiküller içeren aktif opak tabaka, 18NR-AO), 5-[[4-[4-(2,2-Difeniletenil)fenil]-1,2,3,3a ,4,8b-hekzahidrosiklopent[b]indol-7-il]metilen]-2-(3-oktil-4-okso-2-tiokso-5-tiazolidiniliden)-4-okso-3-tiyazolidinasetik asit (D205), kenodeoksikolik asit (CDCA), tetrabütilamonyum hekzaflorofosfat (TBAPF₆), etanol (EtOH), metanol (MeOH), asetonitril (ACN), tetrahidrofuran (THF), tert-butanol (t-BuOH), 1-propanol, diklorometan (DCM), dimetil sülfoksit (DMSO),ferrosen/ferroseniyum (Fc/Fc⁺) de Sigma-Aldrich' ten satın alınmıştır.

4.1.1. Kullanılan cihazlar

Shimadzu UV 2600 spektrofotometresi kullanılarak boya çözeltisinin ve hassaslaştırılmış filmlerin absorpsiyon spektrumları ölçülmüştür. Boya yükleme miktarları, Beer-Lambert yasası kullanılarak tahmin edilmiştir. Boyanın THF/H₂O (1/1, v/v) olarak hazırlandığı TiO₂ elektrodundaki boya yükleme miktarını ölçmek için 0.1 M NaOH çözeltisine desorplanmıştır ve absorpsiyon spektrumları desorpsiyonlu boya çözeltisi ile aynı spektrofotometre kullanılarak ölçülmüştür. Boyalar için döngüsel voltametri deneyleri, çalışma elektrotu olarak camsı karbon, Ag/AgCl₂ referans elektrot olarak, Pt teli karşı elektrot olarak 0,050 V s⁻¹ tarama

hızında üç elektrotlu bir hücre ile potansiyostat/galvanostat (PARSTAT 2273, Princeton Applied Research) kullanılarak yapılmıştır. Elektrolit solüsyonu DCM ile DMSO' da 2 mM boya ve 0.1 M TBAPF₆ içerir. Fc/Fc⁺ redoks çifti ise harici standart olarak kullanılmıştır. Fc/Fc⁺ nın yarım dalga potansiyelinin (E_{1/2}) referans elektroda göre 0,39 V olduğu bulunmuştur. Normal hidrojen elektrotuna (NHE) karşı potansiyeller, Fc/Fc⁺ ya karşı potansiyellere 0.63 V eklenerek kalibre edilmiştir.

4.1.1.1. UV/Vis spektroskopisi



Şekil 4.1. UV/vis spektroskopisi' nin çalışma prensibi.

UV/vis spektroskopisi, bir molekül içindeki elektronik uyarımların enerjisinin ölçülmesidir. Çözeltideki bir boyanın UV/vis spektrumunun belirlenmesi, bir numune içinden bir ışık huzmesi geçirilerek gerçekleştirilir (Şekil 4.1.). Numuneden (I) geçen ışık spektrometre tarafından tespit edilir ve numunenin geçirgenliği (T) hesaplanır (Denklem 4.1). Böylece numunenin her dalga boyundaki soğurulması (A) hesaplanabilir (Denklem 4.2). Emilen ışığın dalga boyuna karşı absorbansı çizerek, bir UV/vis spektrumu üretilir.

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (4.1)$$

$$A = -\log_{10} T \quad (4.2)$$

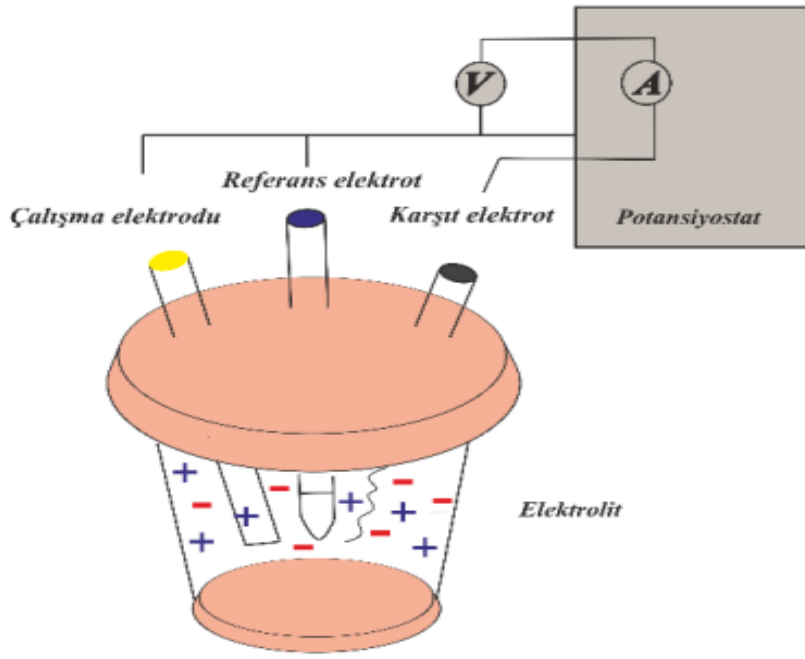
Güneş pilleri düşünüldüğünde boyalarda elektronik geçişin meydana gelme olasılığının belirlenmesi (belirli bir dalga boyunda ışığı ne kadar emdiğini ölçtüğü

için) son derece önemlidir. Bu parametre molar sönme katsayısı ($\epsilon / \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$) ile temsil edilir ve numunenin absorbansı ile doğru orantılıdır. Absorbans ayrıca Beer-Lambert yasasında (Denklem 4.3) açıklandığı gibi numune konsantrasyonuna ($c / \text{mol dm}^{-3}$) ve yol uzunluğuna (L / cm) bağlıdır. Tez çalışmasında bilinen konsantrasyonlardaki solüsyonların UV/vis spektrumu ölçüldü, daha sonra absorbansa karşı konsantrasyonun grafiği çizildi ve elde edilen eğrinin eğimi belirlenerek molar sönme katsayısı hesaplandı.

$$A = \epsilon Lc \quad (4.3)$$

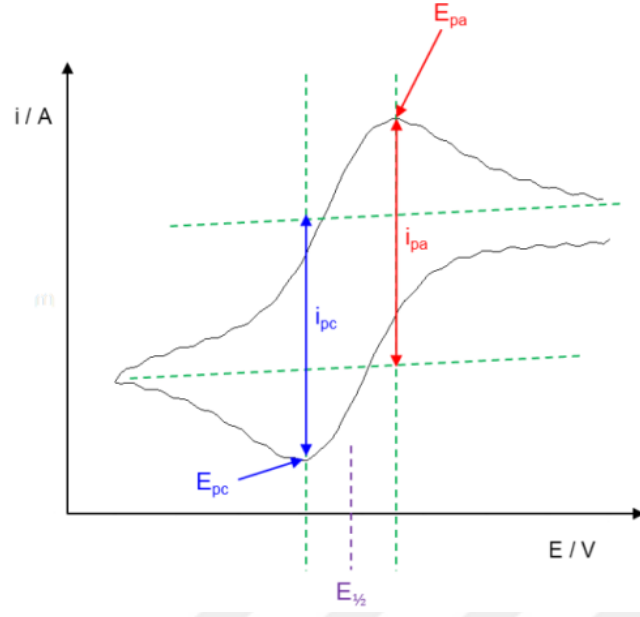
4.1.1.2. Döngüsel voltametri (CV)

Elektrokimyasal ölçümler, üç elektrotlu sistem kullanılarak yapıldı (Şekil 4.2.). Bu sistem içinde, referans elektrot (RE) bilinen bir potansiyele sahiptir; bu nedenle potansiyel, çalışma elektrotundaki (WE) potansiyelin hesaplanmasına izin vermek için referans ve çalışma elektrotları boyunca uygulanır. İncelenen molekülün redoks reaksiyonları, çalışma elektrotun yüzeyinde gerçekleşir. Bu süreçlerin doğru bir şekilde analiz edilebilmesi için, çalışma elektrotunun küçük bir yüzey alanı olmalıdır ve sabit bir yük uygulayabilmelidir. Bu nedenle redoks işlemleri gerçekleşirken çalışma elektrotundaki yükü dengeleyebilecek bir elektrot bağlanmalıdır. Bu sebeple çalışma elektrotundaki yükü modüle etmek için üçüncü bir yüksek yüzey alanlı karşı elektrot (CE) kullanılır.



Şekil 4.2. Üç elektrotlu sistem.

Döngüsel voltametri, oksidasyon ya da redüksiyon gerçekleştirmek için bir elektrik potansiyeli uygulanır. Redoks işlemi gerçekleştiğinde elektronların hareketi meydana gelir, böylece bir akım üretilir. Böylece uygulanan gerilime karşı akımın grafiği, bir redoks reaksiyonunun gözlenmesini sağlar (Şekil 4.3). Bu taramadan, standart elektrokimyasal potansiyel ($E_{1/2}$) hesaplanabilir. Deneysel varyasyonları hesaba katmak için tüm taramalar, Ferrosen ($\text{Fc}^+ / \text{Fc}^0$) için bildirilen $E_{1/2}$ değerlerine kalibre edildi [Noviandri I. et al., 1999].



Şekil 4.3. Kimyasal olarak tersine çevrilebilir bir döngüsel voltamogram.



5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1. BDGH' nin Yapımı

5.1.1. Boya duyarlı güneş hücrelerinin hazırlanması

5.1.1.1. Flor katkılı SnO₂ (FTO) kaplanmış şeffaf iletken oksitin temizlenmesi

BDGH' nin çalışma verimi bakımından flor katkılı SnO₂ kaplanmış iletken oksidin temizliği önemlidir. Kesici yardımıyla iletken oksitler 16*25 mm boyutlarında kesildi. Bu iletken oksitler önce 0.1 M HCl, sonra aseton ve son olarak izopropanol içerisinde sonikatör yardımıyla temizlendi. Daha sonra deiyonize su ve etanol ile yıkandı.

5.1.1.2. TiO₂ filminin hazırlanması

İletken oksitler kuruduktan sonra camın aktif kısmı ampermetre yardımıyla belirlendi. Şeffaf oksitlerin aktif alanı 0.280 cm² olacak şekilde ve yaklaşık 50 µm kalınlığında yapışkan bant (Scotch TM, 3M) ile kaplandı ve sonra 70°C' de 30 dakika boyunca 0,04 M' lik TiCl₄ sulu çözeltisi içinde bekletildi ve deiyonize su ile yıkandı. TiO₂ fotoanotlarını hazırlamak için, T/SP, R/SP, D/SP ve 18NR-AO dâhil olmak üzere piyasada bulunan dört farklı titanya pasta kullanıldı ve sırasıyla T, R, D ve M olarak etiketlendi. İletken oksitlerin aktif alanına (0.280 cm²) TiO₂ pastalar cam baget yardımıyla doktor blade yöntemi kullanılarak homojen bir şekilde elektrot üzerine sürüldü. İletken oksitlere pasta sürüldükten sonra bantlar dikkatli bir şekilde çıkarıldı. TiO₂ kaplı iletken oksitler ısıtıcı yardımıyla belirli aralıklar ve sıcaklıklarda bekletildikten sonra ile en son 500°C' de 30 dk boyunca bekletildi. TiO₂ kaplı filmlerin oda sıcaklığına gelmesi sağlandı ve ikinci kat TiO₂ (T/R, T/T, T/D, T/M ve M/M olarak etiketlenen farklı bileşimlere sahip dört çeşit fotoanot) pasta sürümü için tekrar bant ile kaplandı. TiO₂ pasta sürümü ve sıcaklık işlemi tekrarlandı. Bu işlemler aşamasında ilk TiO₂ pastanın zarar görmemesine dikkat edildi. Böylece çift katlı TiO₂ kaplı filmler elde edildi. Çift katlı TiO₂ filmlerin sıcaklığı oda sıcaklığına getirildi ve 70°C' de 30 dakika boyunca 0,04 M' lik TiCl₄ sulu çözeltisinde tekrar bekletildi. Kurutulan çift katlı TiO₂ filmler ilk işlemlerde olduğu gibi belirli sıcaklık ve aralıklar ile ısıtıldı. Son olarak 500°C' de 30 dakika boyunca ısıtma işlemi uygulandı. Hazırlanan çift katlı fotoanotlara karşılaştırma yapmak amacıyla , M

(18NR-AO, aktif opak pasta) olarak etiketlenmiş tek katmanlı bir fotoanot da imal edildi . Oda sıcaklığına getirilen TiO₂ filmler çalışmalar için hazır hale getirilmiş oldu. Fotoanotların aktif alanı ve kalınlığı sırasıyla 0.280 cm² ve 10–12 µm kalınlığındaydı.

5.1.1.3. Boya adsorpsiyon süresi

Güneş hücresi üretim faktörlerinden biri, adsorbe edilen boya moleküllerinin miktarı ve adsorpsiyon süresidir. Boya moleküllerinin miktarının fazla olması için adsorpsiyon süresi yeterli düzeyde olmalıdır. Böylece oksit filmin ara yüzeyinin tamamen boya molekülü tabakası ile kaplanması için boya adsorpsiyon süresinin yeterliliği önemli hale gelir. Ek olarak TiO₂ bazlı fotoanotların kimyasal stabilitesi yüksek olduğu için hassaslaştırma süresinin uzaması güneş hücreleri adına avantajlı bir durumdur [Chang W.C. et al., 2012].

Tez çalışması kapsamında fotoanotlar, 0.3 mM RK1 içeren solüsyon içerisinde 1, 3, 6 ve 8 saat bekletildi. D205 boyası için ise fotoanotlar 1, 2, 3 ve 4 saat boyunca bekletildi.

5.1.1.4. TiO₂ yüzeyine boya adsorpsiyonu

BDGH' lerin verimini etkileyen faktörlerden birisi de boya adsorpsiyonu için kullanılacak çözeltinin çözücüsüdür. Bu tez çalışmasında kullanılan RK1 ve D205 boya ile elde edilen güneş hücrelerinin veriminin iyileştirilmesi amacıyla farklı adsorpsiyon çözücüleri ile deneysel çalışmalar yapıldı.

TiO₂ filmler boya adsorpsiyonu için 80°C' de ısıtma işlemine tabi tutuldu. RK1 boyası THF, EtOH veya MeOH çözücüleri içinde çözülürken, D205 boyası THF, 1-propanol veya ACN:t-BuOH çözücüsü/ çözücü karışımları içinde çözüldü. Isıtılan fotoanotlar hazırlanan boya çözeltilerinde belirli sürelerde bekletildi. Bekletilme işleminden sonra etanol ile yıkandı fotoanotlar. Böylece cam filme tutunmayan boyaların giderilmesi sağlandı. Kuruma işlemine tabi tutulan cam filmler artık fotoanot olarak kullanılmaya hazır hale getirildi.

5.1.1.5. Yardımcı adsorban içeren fotoanot hazırlama

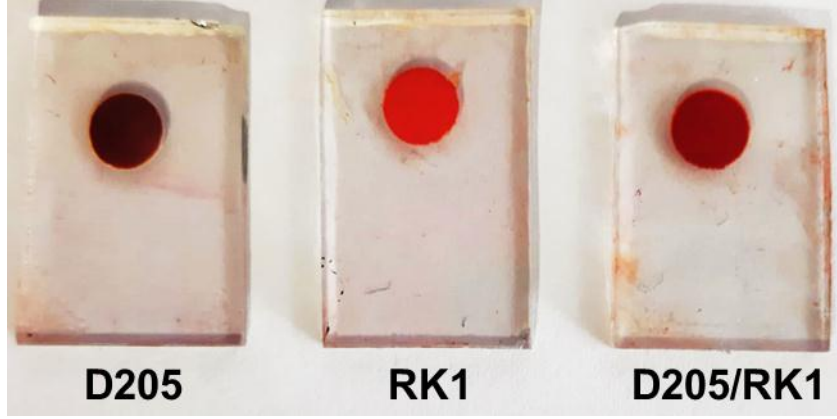
TiO₂/boya/elektrolit arayüzünde meydana gelen yük rekombinasyonunu azaltmak için katkı maddeleri kullanılabılır. Yardımcı adsorban da onlardan bir tanesidir. Boyaların agregasyonunu azaltan ve daha iyi bir yüzey kaplaması sağlayan, TiO₂ iletim bandından iyodür/triiodid elektrolite geri elektron transferini etkili bir şekilde geciktiren yardımcı adsorbanlardan bir tanesi de CDCA 'dır [Krishna N.V. et al., 2017].

Tez çalışmasında da yardımcı adsorban olarak kullanılan CDCA, 3 mM olacak şekilde çözeltisi hazırlanarak fotoanotların belirli sürelerde solüsyon içinde bekletilmesi sağlandı.

5.1.1.6. Ortak duyarlaştırma için elektrot hazırlama

Ru (II) polipiridil komplekslerine dayalı boya duyarlı nanokristalin yarı iletken güneş pilleri (BDGH' ler), O'Regan ve Grätzel' in 1991' deki raporundan bu yana son 15 yıldır aktif olarak araştırılmıştır. Organik hassaslaştırıcılar, Ru (II) polipiridil kompleksleri ile karşılaştırıldığında genellikle daha büyük molar sönme katsayılarına sahiptir, daha kolay ve ekonomik bir şekilde hazırlanıp saflaştırılabilir. Bu nedenle BDGH uygulamalarında umut verici bir potansiyel sergiler. Bununla birlikte, organik boyaların keskin ve dar absorpsiyon bantları, ışığı hasat yeteneklerini ciddi şekilde bozar. Sonuç olarak, farklı absorpsiyon dalga boylarına sahip birçok boyanın TiO₂ elektrotları üzerinde eşzamanlı absorpsiyonu, yani ortak duyarlılaştırma, absorpsiyon spektrumunu genişletmek için kullanılabılır.

Deneyisel çalışmalar kapsamında ortak duyarlılaştırılmış elektrotlar, aşamalı bir absorpsiyon yöntemiyle hazırlandı. Önce 30 dakika D205 boya çözeltisine ve ardından farklı daldırma süreleri için RK1 boya çözeltisine daldırıldı.



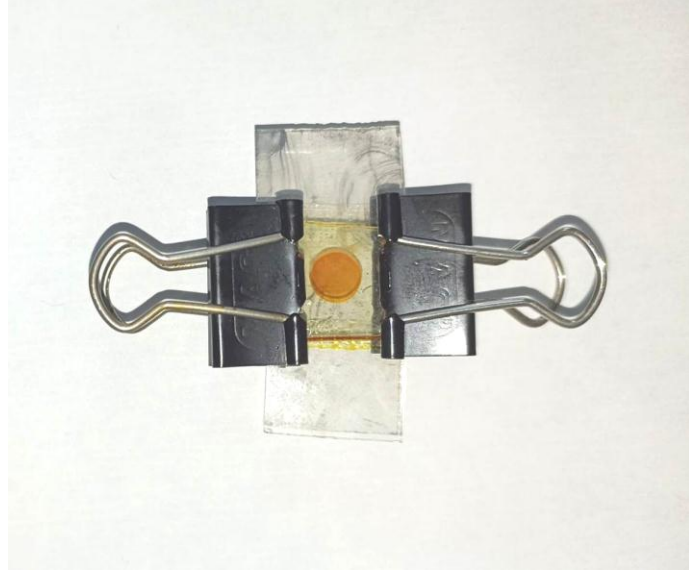
Şekil 5.1. D205, RK1 ve D205/RK1 ile hassaslaştırılan TiO_2 fotoanotların fotoğrafları.

5.1.1.7. Karşıt elektrot hazırlama

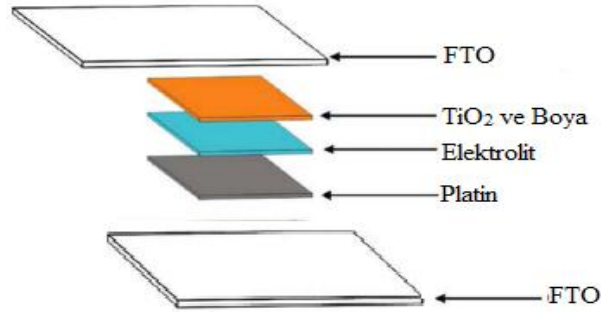
H_2PtCl_6 çözeltisi (Platisol T, Solaronix) flor katkılı SnO_2 (FTO) üzerine damlatıldı. FTO 500°C ' ye ısıtılarak üzeri platin ile kaplandı. Böylece karşıt elektrot olarak kullanıma hazır hale getirildi.

5.1.1.8. BDGH montajı

BDGH' lerde kısa devre oluşumunu önlemek için fotoanot ve karşıt elektrot arasına polimer film (Meltonix 1170-25, Solaronix) konuldu. Elde edilen fotoanot ve karşıt elektrot iki tarafından kliplerle tutturularak Şekil 5.2. ve Şekil 5.3. 'de olduğu gibi sandviç model oluşturularak güneş hücresi hazır hale getirildi. Fotoanot ve karşıt elektrot arasına elektrolit olarak ise I^-/I_3^- içeren redoks çözeltisi (Iyodolit HI-30, Solaronix) enjekte edildi.



Şekil 5.2. Klipslerle tutturulmuş güneş hücresi.



Şekil 5.3. BDGH' ın şematik gösterimi.

5.2. BDGH Parametreleri

5.2.1. Akım-gerilim özellikleri (J-V)

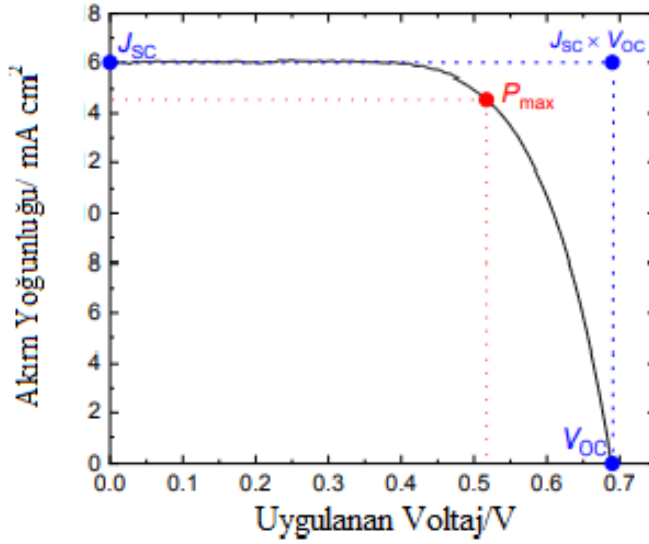
Bir güneş pilinin performansı öncelikle ışıktan elektrığe güç dönüştürme verimliliği (PCE) ile değerlendirilir.

$$\text{PCE (\%)} = \frac{P_{\max} [mW \cdot cm^{-2}]}{P_{in} [mW \cdot cm^{-2}]} \times 100 \quad (4.4)$$

Denklem 4.4' de P_{in} , gelen optik giriş gücü yoğunluğudur. $P_{\max}$, hücrenin elektriksel çıkış gücü yoğunluğunun maksimumudur. Aydınlatma altında belirli bir voltajdaki (V_1) çıkış gücü yoğunluğu (P_1), uygulanan voltaj ve üretilen fotoakım yoğunluğu (fotoakım bölü aktif alan, J_1) ile ifade edilebilir. Böylece:

$$P_1 = J_1 \times V_1 \quad (4.5)$$

Daha büyük bir fotoakım veya daha büyük voltaj, daha büyük bir güç çıkışıyla sonuçlanacaktır. Tipik bir J-V eğrisi örneği (1 güneş aydınlatması altında) Şekil 5.3' te gösterilmektedir.



Şekil 5.4. J-V eğrisi örneği.

Kısa devre akım yoğunluğu (J_{sc}), voltajın sıfır olduğu (kısa devre) fotoakım yoğunluk değeri olarak tanımlanır. Açık devre gerilimi (V_{oc}), akım yoğunluğunun sıfır olduğu (açık devre) gerilim değeri olarak tanımlanır. J_{sc} ve V_{oc} ' nin ($J_{sc} \times V_{oc}$) ederi, teorik maksimum güç yoğunluğudur, yani itici güç, direnç vb. hariç elde

edilebilir güç çıkışıdır. Bu nedenle, $P_{\max}'$ ın $J_{SC} \times V_{OC}'$ ye oranı her zaman aralık olarak 0 ila 1, burada 0,7 ila 0,8 civarında tipik bir değerdir. Bu orana, J-V eğrisinin dolgu faktörü (FF) denir.

$$ff \triangleq \frac{P_{\max}[mW.cm^{-2}]}{J_{SC}[mA.cm^{-2}] \times V_{OC}[V]} \quad (4.6)$$

Denklem 4.4 ve 4.6' yı birleştirerek, PCE, J_{SC} , V_{OC} , FF ve P_{in} parametreleri kullanılarak ifade edilebilir:

$$PCE (\%) = \frac{J_{SC}[mA.cm^{-2}] \times V_{OC}[V] \times ff}{P_{in}[mW.cm^{-2}]} \quad (4.7)$$

Üretilen BDGH' lerin akım yoğunluk-voltaj (J-V) özellikleri, bir güneş simülatöründen (96000, Newport) AM 1.5 küresel tek güneş aydınlatması ($100 mW cm^{-2}$) altında potansiyostat/galvanostat kullanılarak araştırıldı. Ölçümler sırasında hücrelerin üzerine $0.280 cm^2$ lik delik alanı siyah bir maske kapatıldı. Elde edilen verilerin tekrarlanabilirliğini sağlamak için üç ayrı BDGH üretildi ve ortalama değerler verildi.

5.2.2. Fotondan akıma dönüşüm verimliliği (IPCE)

IPCE, gelen fotonların elektronlara dönüşüm verimliliğidir. J_{SC} ile ilişkilidir. IPCE, potansiyostat tarafından ölçülen J_{SC}' yi doğrulamak ve hücre içindeki dalga boyuna bağlı foton-akım dönüşüm özelliklerini daha iyi anlamak için yararlı bir araç olabilir. Pratik olarak, J-V eğrisinden saptanan J_{SC} , IPCE' den türetilen J_{SC}' den genellikle biraz (birkaç $mA.cm^{-2}$) daha düşüktür. Bunun nedeni, ışığın alt tabaka tarafından yansması veya emilmesinden kaynaklanan içsel kayıplar veya IPCE cihazının gelen monokromatik ışığı ile simüle edilmiş güneş spektrumu arasındaki yoğunluk uyumsuzluğudur. Bu tür kayıpları dikkate alarak değerlendirme yapılmalıdır.

BDGH' lerin gelen foton-akım dönüşüm verimliliği (IPCE) ölçümleri, bir monokromatör yardımıyla 400 ile 800 nm aralığında gerçekleştirildi.

5.2.3. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS)

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi, çeşitli güneş pili türleri için yaygın olarak kullanılan bir tekniktir. Çalışma halindeki hücrenin kinetiği ve enerjisi hakkında bilgi verir. Yaygın olarak türetilmiş parametreler, elektron ömrünü ve elektron taşıma süresini içerir [Bisquert J. et al., 2014].

Analiz için yaygın olarak iki tür grafik kullanılır:

- 1) Karmaşık düzlem grafiği (genellikle "Nyquist grafiği" olarak bilinir).
- 2) Bode grafiği [Lasia A., 2005].

Genel olarak karmaşık düzlem grafiği, üç yarım dairenin üst üste binmesi olarak ele alınabilir. Bunlar arasında, Bode grafiklerinde 100 kHz– 1000 Hz bölgesine karşılık gelen ilk bölge (Nyquist grafiğinde $17 \Omega < Z' < 20 \Omega$ bölgesine denk gelen), FTO/TiO₂ arabirimindeki veya katottaki (Pt)/elektrolit arabirimindeki direnç ve kapasitans ile ilgilidir. İkinci bölge ($20 \Omega < Z' < 29 \Omega$, 1000 Hz–1,5 Hz), TiO₂/elektrolit arayüzündeki direnç ve kapasitans ile ilgilidir. Üçüncü bölge ($29 \Omega < Z' < 30 \Omega$, 1,5 Hz–0,1 Hz) elektrolitteki difüzyon empedansı ile ilgilidir. Elektron ömrü ve elektron taşıma süresi gibi bilgiler, grafiklerin uygun matematiksel ifadeleriyle elde edilebilir. Burada “elektron”, TiO₂ iletim bandındaki elektronları ifade eder. Elektron ömrü, elektronların elektrolit içindeki oksitlenmiş türlerle yeniden birleşene kadar hayatta kalma sürelerini ifade eder. V_{oc} , şarj rekombinasyonu ile azalacağından, daha uzun elektron ömrü V_{oc} 'nin artmasına katkıda bulunabilir [Fabregat-Santiago F. et al., 2005].

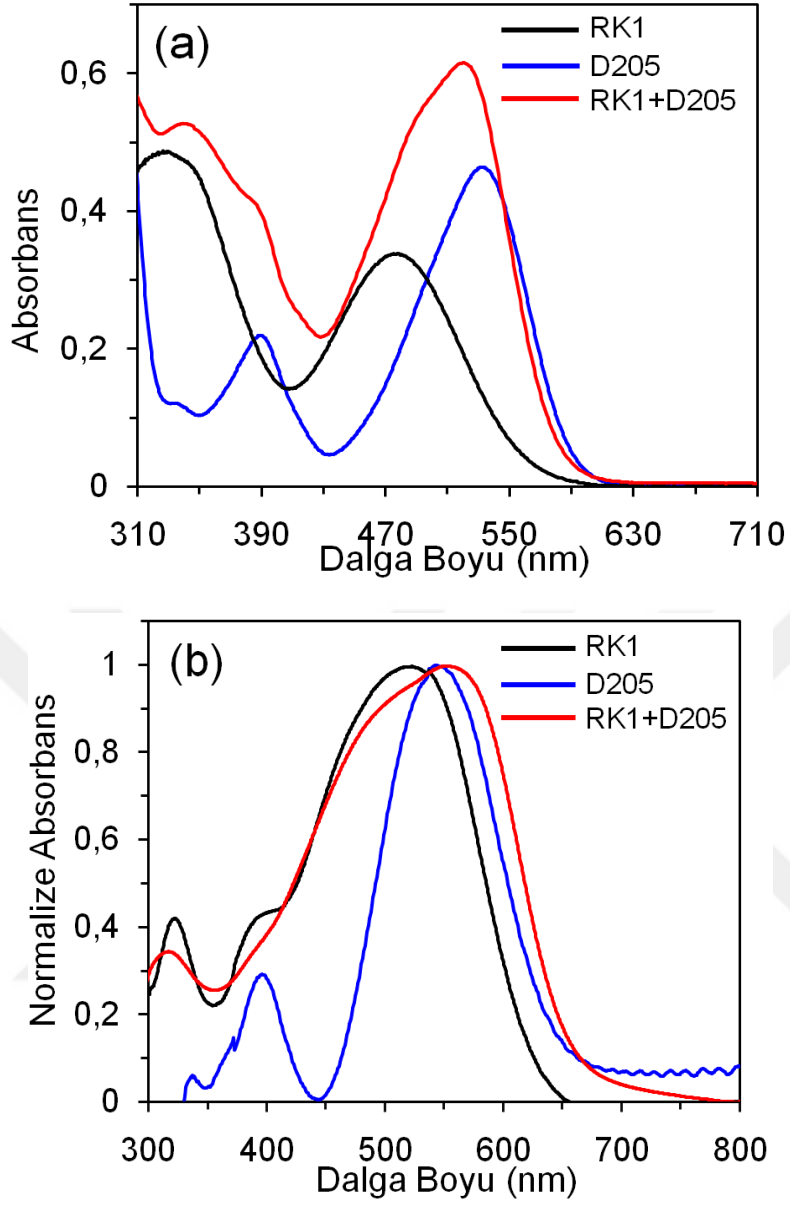
Elektron taşıma süresi, elektronların hücrenin karşıt elektroduna ulaşmak için TiO₂ içinden yayılması için geçen süreyi ifade eder. Daha hızlı taşıma, daha yüksek FF veya J_{sc} 'ye katkıda bulunabilir.

Güneş pillerinin elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) potansiyostat/galvanostat ile karanlık koşullarda, -0,60 V olarak 0,1 Hz-105 Hz frekans aralığında kaydedildi.

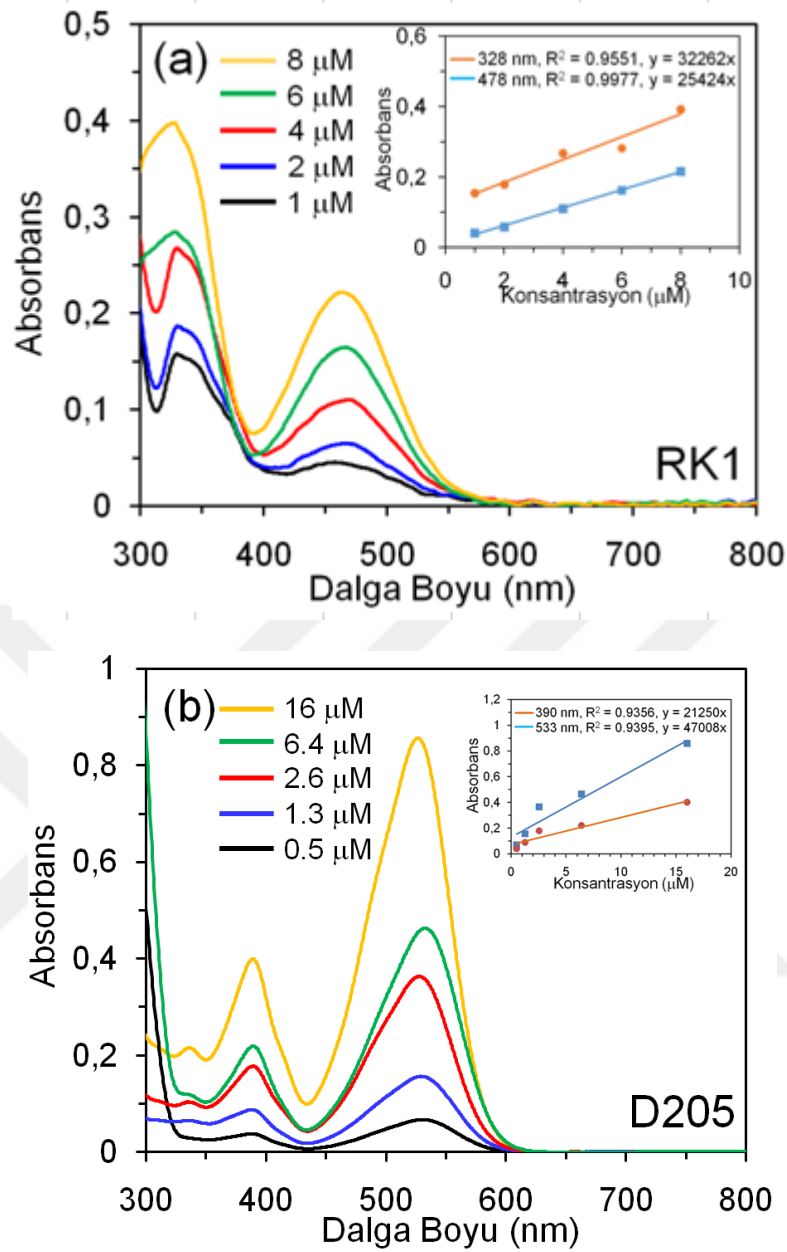
6. ARAŞTIRMA BULGULARI

6.1. Optik ve Elektrokimyasal Özellikler

Boyaların, bunların THF içindeki karışımlarının ve TiO_2 filmleri üzerine adsorbe edilmiş UV-vis absorpsiyon spektrumları, Şekil 6.1.' de gösterilmektedir. Karşılık gelen parametreler Tablo 6.1.' de listelenmiştir. Şekil 6.1 a' da gösterildiği gibi, RK1' in iki absorpsiyon piki 328 ve 478 nm' de bulunurken, D205' in pikleri 390 ve 533 nm' de gözlenir ayrıca bu boyalar için bildirilen optik özelliklerle iyi bir uyum içindedir [Joly D. et al., 2014; Shibayama N. et al., 2015]. 533 nm' de D205' in molar sönme katsayısı, 478 nm' de RK1' inkinden daha yüksektir (Şekil 6.2.). RK1 + D205' in absorpsiyon bantları, tek tek boya solüsyonlarına kıyasla genişlemiştir. Bu sonuçlar, ışık absorpsiyonunun, iki boyanın tamamlayıcı absorpsiyon özellikleriyle birlikte duyarlı hale getirilmesiyle iyileştirilebileceğini göstermektedir [Chen Y.J. et al., 2015]. Şekil 6.1b' de gösterildiği gibi, TiO_2 filmi üzerindeki boya moleküllerinin ayrı ayrı absorpsiyon spektrumları, THF' dekilere kıyasla kırmızıya kayar ve genişler; bu TiO_2 üzerindeki boya moleküllerinin J-agregasyonuna ve/veya boyalar ve TiO_2 arasındaki etkileşime atfedilebilir [Jo M. et al., 2019]. RK1 + D205 ile hassaslaştırılan TiO_2 filmi, tek başına hassaslaştırılan filmlere kıyasla daha geniş bir absorpsiyon bölgesi (360–670 nm) sergiledi. Bu birlikte duyarlı hale getirilmiş sistemin BDGH' lerde fotoakım oluşumunu artırabileceği anlamına gelir [Lwin T.H. et al., 2022].



Şekil 6.1. RK1, D205 ve RK1+D205' in THF (a) ve TiO₂ filmi üzerindeki (b) absorpsiyon spektrumları.



Şekil 6.2. Çeşitli konsantrasyonlarda THF içinde RK1 (a) ve D205 (b) absorpsiyon spektrumları. Konsantrasyona karşı absorbans grafiklerini gösterir.

Boyaların HOMO ve LUMO enerji seviyelerini araştırmak için DCM ve DMSO çözeltilerinde döngüsel voltamogramlar yapıldı (Şekil 6.3. ve Tablo 6.1). Sonuç olarak, RK1' in HOMO enerji seviyesi (NHE' ye karşı 1.03 V), boyalardaki farklı elektron veren gruplara atfedilebilen D205' inkinden (NHE' ye karşı 0.96 V) daha pozitifdir [Tsai M.C. et al., 2018]. Öte yandan, RK1 ve D205' in LUMO enerji seviyelerinin NHE' ye karşı sırasıyla -1.17 ve -1.13 V olduğu tahmin edilmiştir. Bu elektron kabul etme yeteneğinin ko-rodanın birimlerinden siyanoasetik asit grubuna doğru azaldığını göstermektedir [Li J. et al., 2022].

Tablo 6.1. Boyaların optik ve elektrokimyasal parametreleri.

Dye	$\lambda_{\max}$ [nm] ^a (ϵ [$\times 10^4$ M ⁻¹ cm ⁻¹] ^a)	λ_{onset} [nm] ^a	$\lambda_{\max}(\text{TiO}_2)$ [nm] ^b	E_{0-0} [eV] ^c	HOMO [V] ^d	LUMO [V] ^e
RK1	328 (3.23), 478 (2.54)	564	482	2.20	1.03	-1.17
D205	390 (2.13), 533 (4.70)	594	543	2.09	0.96	-1.13

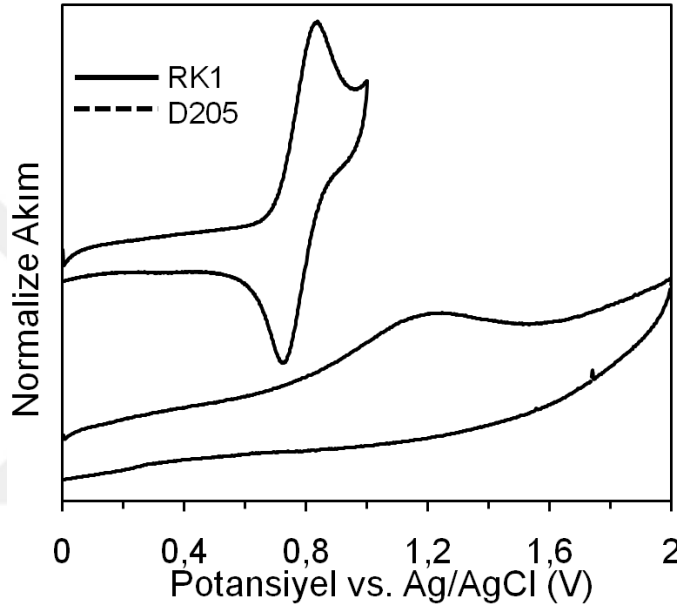
^a $\lambda_{\max}$: absorpsiyon maksimum dalga boyu; ϵ : molar sönme katsayısı; λ_{onset} : absorpsiyon başlangıç dalga boyu.

^b $\lambda_{\max}(\text{TiO}_2)$: TiO₂ filmi üzerinde absorpsiyon maksimum dalga boyu.

^c E_{0-0} : bant aralığı, denklem kullanılarak hesaplandı $E_{0-0} = 1240/\lambda_{\text{onset}}$.

^d HOMO (vs. NHE) DCM' de RK1' in ve DMSO' da D205' in oksidasyon potansiyelinden alınmıştır.

^e LUMO (vs. NHE) tarafından elde edildi HOMO - E_{0-0} .



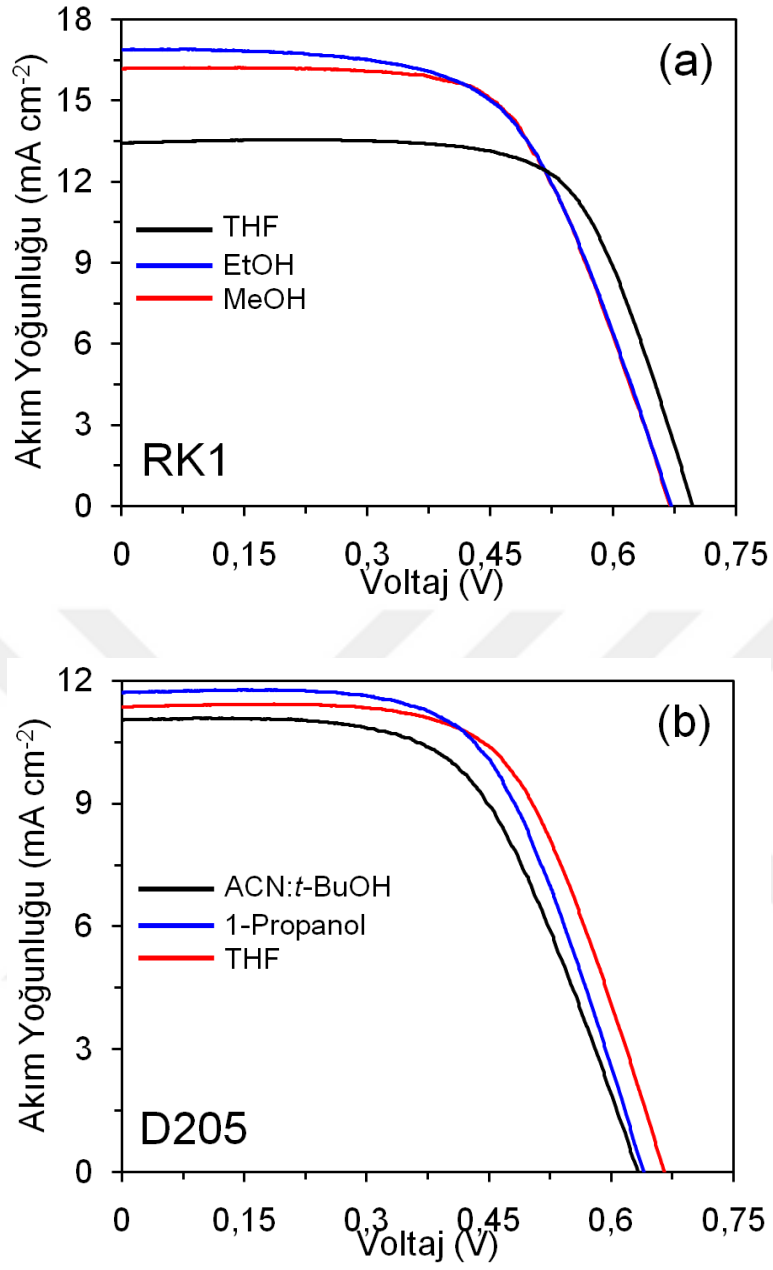
Şekil 6.3. 50 mV s⁻¹ tarama hızında 0.1 M TBAPF₆ içeren boya çözeltilerinin döngüsel voltamogramları.

6.2. Solvent Tipinin ve Daldırma Süresinin BDGH' ler Üzerindeki Etkisi

İlk olarak RK1 ve D205 boya larına dayalı BDGH' lerin 100 mW cm⁻² (AM 1.5) ışınlama altındaki fotovoltaiik performanslarına solvent tipinin etkisi incelenmiştir. Farklı çözücülerdeki iki boyaya dayanan BDGH ' lerin fotoakım yoğunluk-voltaj (J-V) eğrileri, Şekil 6.4.' de gösterilmektedir ayrıca kısa devre akımı (J_{SC}), açık devre voltajı (V_{OC}) gibi fotovoltaiik veriler , dolum faktörü (FF) ve güç dönüşüm verimliliği (PCE), Tablo 6.2' de sunulmuştur. PCE' nin RK1 boyası için THF (%6,45) < EtOH (%6,79) < MeOH (%6,82) sırasıyla arttığı bulunmuştur. D205 boyası için ise THF (%4,70) > 1-Propanol > (%4,55) ACN:t-BuOH (%4,10) sırasıyla azalmıştır. RK1 boyasının THF' deki boya yükleme miktarı, EtOH ve MeOH' dekinden biraz daha düşüktür. Görünüşe göre daha az polar THF, boya moleküllerini daha iyi çözer, bu

da TiO₂ yüzeyinde düşük boya adsorpsiyonuna yol açar [Wu Y. et al.,2012; Li C.T. et al., 2019]. RK1' in aksine, THF' den adsorbe edilen D205 molekülleri, diğer tüm çözücülere göre daha fazladır. EtOH ve MeOH gibi protik çözücüler, boya molekülleri ile TiO₂ yüzeyine doğrudan boya adsorpsiyonunu önleyen hidrojen bağı yoluyla etkileşime girebilir [Fang H. et al., 2021]. Daha fazla oksijen atomunun varlığı nedeniyle, D205 boyası, RK1 boyasından daha güçlü bir hidrojen bağı etkileşimi gösterir. Genel olarak, bu sonuçlar, protik solventlerin RK1' e dayalı daha verimli BDGH' ler için tercih edildiğini, aprotik solventlerin ise D205 ile hassaslaştırılmış güneş pillerinde yüksek fotovoltaiik performans elde etmek için çok daha iyi olduğunu ortaya koymaktadır.





Şekil 6.4. Farklı çözücülerde 3 saat boyunca RK1 (a) ve D205 (b) ile duyarlı hale getirilen BDGH'lerin J – V eğrileri.

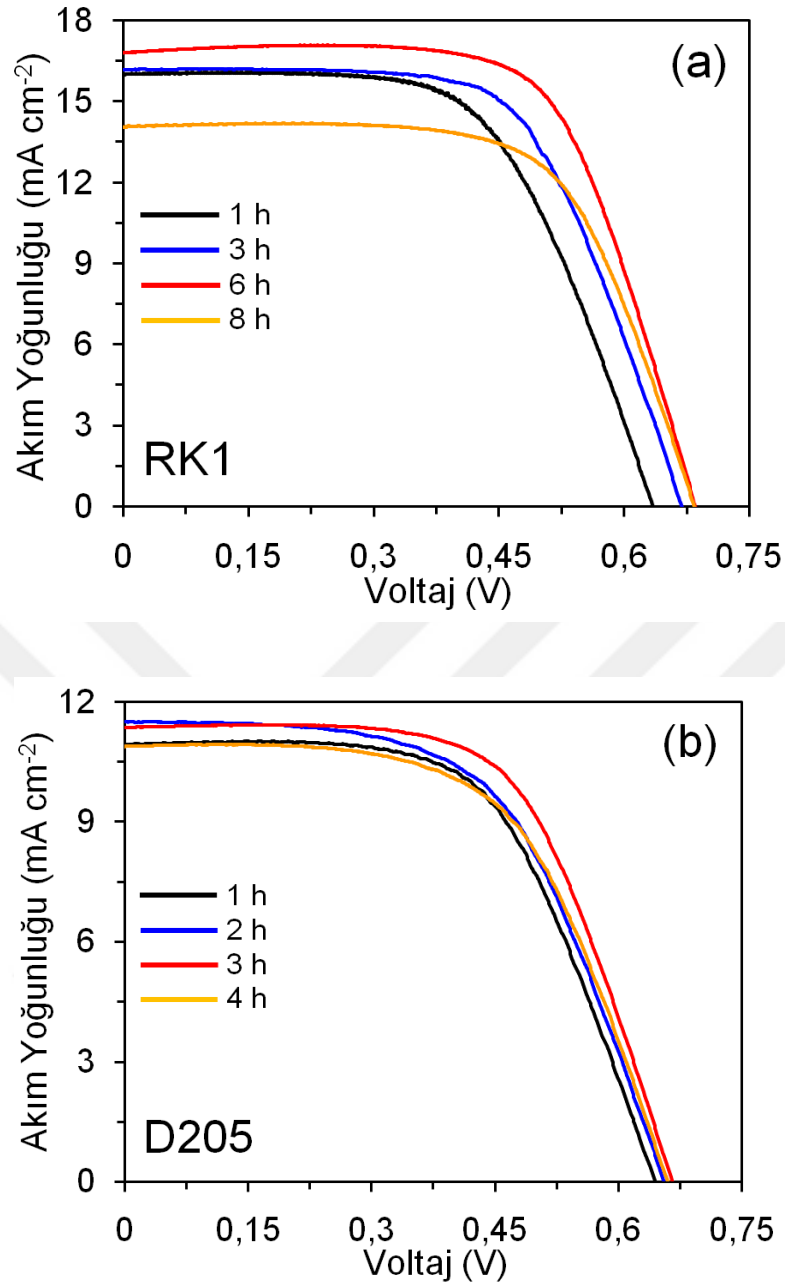
Tablo 6.2. Farklı çözücülerde 3 saat boyunca üretilen BDGH' lerin fotovoltaiik parametreleri.

Dye	TiO ₂ paste	Solvent	J_{SC} (mA cm ⁻²)	V_{OC} (V)	FF	PCE (%)	Dye loading (x 10 ⁻⁷ mol cm ⁻²)
RK1	T/M ^a	THF	13.43	0.696	0.69	6.45	1.91
		EtOH	16.88	0.670	0.60	6.79	1.96
		MeOH	16.18	0.669	0.63	6.82	1.98
D205	M ^b	ACN:t-BuOH	11.05	0.633	0.59	4.10	0.58
		1-Propanol	11.71	0.640	0.61	4.55	0.71
		THF	11.36	0.665	0.62	4.70	0.92

^a T/M: Şeffaf katman/Karma katman

^b M: Karma katman

Güneş pillerinin fotovoltaiik performansını optimize etmek için TiO₂ elektrodunun boya çözeltisine daldırma süresini de araştırıldı. Şekil 6.5. ve Tablo 6.3' de gösterildiği gibi, RK1' e (%7,71) dayalı BDGH' lerde daha yüksek PCE elde edildi. D205' li güneş pilleri için en yüksek verim (%4,70) 3 saat daldırma süresi ile elde edilirken, her iki boyanın PCE değerleri daldırma süresinin uzatılması ile azalmaktadır. Verimin azalması TiO₂ yüzeyinde boya agregasyonunun artmasına bağlanabilir [Imahori H. et al., 2009]. Sonuç olarak, RK1 tabanlı BDGH' nin (J_{SC} = 16,81 mA cm⁻², V_{OC} = 0,685 V, FF = 0,67 ve PCE = %7,71) verimi, D205' inkinden (J_{SC} = 11,36 mA cm⁻², V_{OC} = 0,665 V, FF = 0,62 ve PCE = %4,70) daha yüksek bir fotovoltaiik performans sergiledi. Ancak D205, RK1' e kıyasla daha yüksek molar sönme katsayısına ve daha geniş absorpsiyon spektrumuna sahiptir. Açıkçası, iki boya arasındaki önemli fark, RK1'in bir siyanoasetik aside sahip olması, D205' in ise bir karboksilik asit ile ko-rodanın birimlerine sahip olmasıdır. D205' in düşük fotovoltaiik performansı, rodanın halkası ile karboksilik asit arasındaki konjugasyon eksikliğine bağlanabilir, bu da düşük elektron enjeksiyon verimliliği ve hızlı şarj rekombinasyonu ile sonuçlanır [Wanz Z. et al., 2017].



Şekil 6.5. Farklı daldırma süreleri için T/M (a) ve M (b) TiO₂ macunları üzerinde üretilen BDGH'lerin J–V eğrileri.

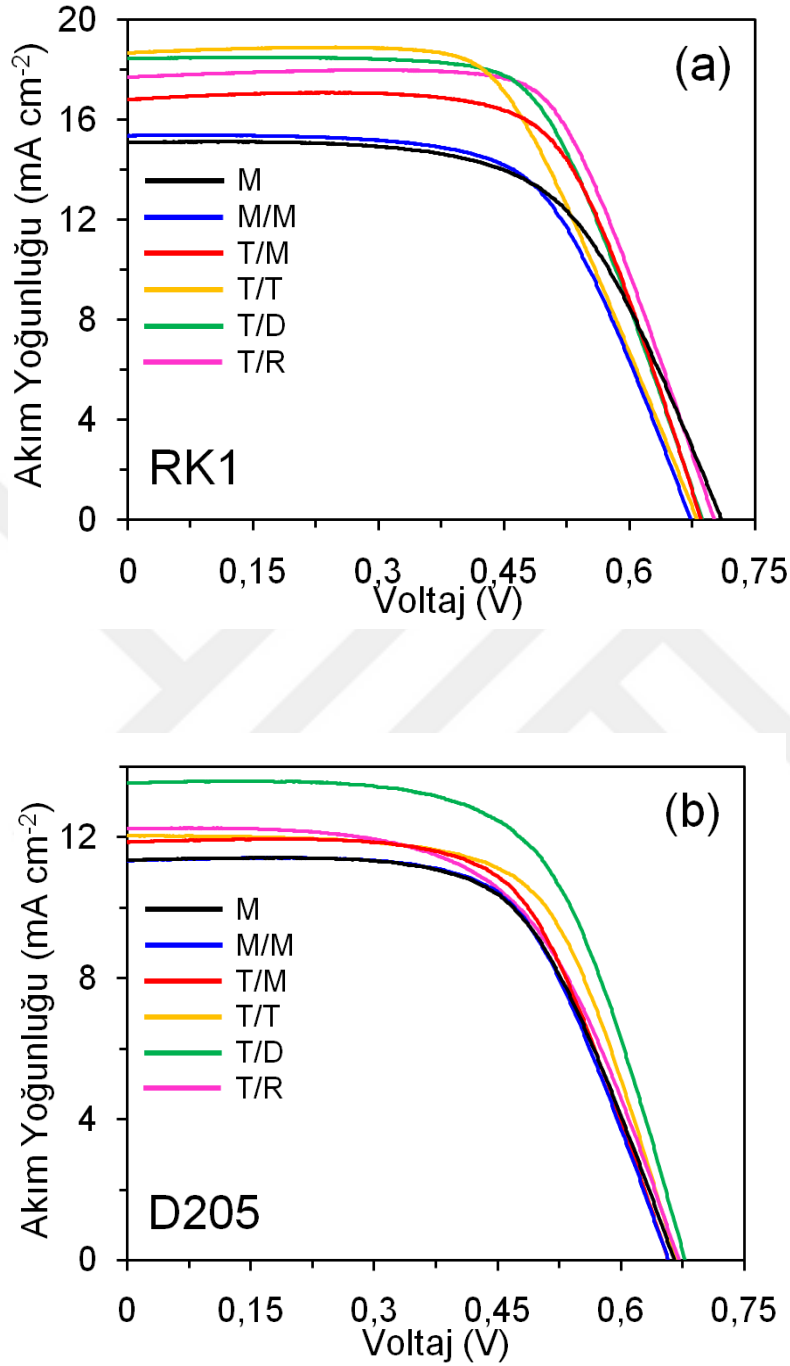
Tablo 6.3. Farklı daldırma süreleri için üretilen BDGH' lerin fotovoltaiik parametreleri.

Dye	TiO ₂ paste	Solvent	Immersion Time (h)	J_{SC} (mA cm ⁻²)	V_{OC} (V)	FF	PCE (%)
RK1	T/M	MeOH	1	16.00	0.634	0.61	6.19
			3	16.18	0.669	0.63	6.82
			6	16.81	0.685	0.67	7.71
			8	14.07	0.684	0.66	6.35
D205	M	THF	1	10.93	0.644	0.60	4.25
			2	11.51	0.646	0.59	4.35
			3	11.36	0.665	0.62	4.70
			4	10.88	0.659	0.60	4.27

6.3. TiO₂ Pasta Tipinin BDGH' ler Üzerindeki Etkisi

Optimizasyonun bir sonraki adımında, TiO₂ fotoanodunun bileşimine odaklanıldı. Şekil 6.6, 100 mW cm⁻² (AM 1.5) ışınlamada farklı TiO₂ pastalarına dayalı BDGH' lerin fotovoltaiik performanslarını göstermektedir. Tablo 6.4' te gösterildiği gibi, RK1' in PCE' si M/M (%6.52) < M (%6,54 < T/M (%7,71) < T/T (%7,76) < T/D (%8,11) < T/R (%8,43) ve D205 'inki yaklaşık olarak aynı sırada artar (M(%4,70)) < M/M (%4,72) < T/M (%4,95) < T/R (%5,13) < T/T (%5,13) < T/D (%5,76). Her iki boya için de PCE, fotoanot yapısını M' den M/M' ye değiştirildiğinde iyileşme gözlenmemiştir. Bu, M/M' deki dış TiO₂ tabakasının elektronların fotojenerasyonuna katkıda bulunmaması ile açıklanabilir. Bunun nedeni, ışığın fotoanottaki büyük boyutlu parçacıklar tarafından filtrelenmesi ve bu katmandan hiçbir net soğurma olmaması olabilir. Öte yandan, RK1 söz konusu olduğunda, T/T fotoanoda dayalı BDGH' nin PCE' si, M ve M/M' ye kıyasla en yüksek verimi elde etti ve bunun hazırlanan fotoanotlar arasında yüksek boya yüklemesi ile ilgili olduğu belirtilmelidir (Tablo 6.4). Benzer bir sonuç T/T fotoanot bazında D205 için de elde edilmiştir. Bu 15–20 nm büyüklüğündeki TiO₂ parçacıklarından oluşan şeffaf fotoanotun boya

yüklemesi için daha geniş bir yüzey alanı oluşturması ve bunun sonucunda optik absorbans artışı sağlamasından kolayca anlaşılabilir [Zhang Q. et al., 2012].



Şekil 6.6. Farklı TiO₂ macunları üzerinde RK1 (a) ve D205 (b) içeren BDGH' lerin J–V eğrileri.

Saydam tabaka (T) üzerine ışık saçan tabakalar olarak M, D ve R tabakaları kullanılmıştır. Böylece bu katmanlar gelen ışığı şeffaf katmana geri yansıtarak daha fazla absorpsiyon sağlar [Zhang Q. et al., 2012]. RK1 için PCE' nin T/M < T/D < T/R sırasıyla arttığı, boya yüklemesinin ise T/M > T/D > T/R sırasıyla azaldığı tespit

edilmiştir. Saydam katman/saçılma katmanı kombinasyonu, T/M hariç, çift saydam katman (T/T) yerine elektronların verimli fotojenerasyonuna yol açar. Yani ışık saçılması, ışık absorpsiyonu açısından boya yüklemesinden daha etkilidir. Bu sonuçlar ayrıca R' nin saçılma kabiliyetinin M ve D' den daha iyi olduğunu göstermektedir. Bilindiği gibi M ve D katmanları mikron altı ve 15–20 nm boyutunda TiO₂ parçacıklarının bileşimlerinden oluşurken, R katmanı sadece mikron altı boyutlu TiO₂ partiküllerini içerir. Bu nedenle, fotoanotlarda bu katmanlar kullanıldığında, M ve D gelen ışığı kısmen yansıtırken, R gelen ışığı tamamen yansıtır. Sonuç olarak, T/R fotoanoduna dayalı RK1 'in üstün fotovoltaiik performansı, hazırlanan çift katmanlı fotoanotlar arasında en düşük boya yüklemesine rağmen verimli ışık saçma kabiliyetinden kaynaklanıyor olabilir (Şekil 6.7.).

D205 durumunda, T/M fotoanot T/D fotoanot ile değiştirildiğinde, PCE %4,95' ten %5,76' ya yükseldi ve bu da RK1' de gözlemlenen eğilimle tutarlıdır. Bununla birlikte, T/D fotoanotun T/R fotoanot ile değiştirilmesi üzerine, karşılık gelen BDGH, %5,13' lük önemli ölçüde azalmış bir PCE sergiler. Çift katmanlı fotoanotlarda, ışık saçan katmanın aksine, saydam katmanın boya adsorpsiyonu için birincil soğurucu işlevi gördüğüne dikkat edilmelidir [Zhang Q. et al.,2012]. Bu gerçeğe göre RK1 veya D205, T/R fotoanotunun şeffaf tabakası üzerinde büyük ölçüde adsorbe olur. D205' in geometrisi, ilkinde oktil sübstitüe rhodanın halkasının varlığı nedeniyle RK1'den daha hantaldır, bu da daha düşük boya yüklemesine neden olur [Zhang H. et al., 2013]. Sonuçlardan, T/R fotoanotunun yüzey alanının, hacimli D205 boya moleküllerinin adsorpsiyonu için yeterli olmadığı, dolayısıyla düşük PCE' yi açıkladığı aşıkardır. Sonuç olarak, maksimum ışık absorpsiyonu elde etmek için yani yüksek verimli BDGH için D205' in boya yükleme miktarı T/D fotoanottakinden (1.09×10^{-7} mol cm⁻²) daha az olmamalıdır (Şekil 6.7.).

Tablo 6.4. Farklı TiO₂ macunları üzerinde üretilen BDGH' lerin fotovoltaiik parametreleri.

Dye	TiO ₂ paste	J_{SC} (mA cm ⁻²)	V_{OC} (V)	FF	PCE (%)	Dye loading (x 10 ⁻⁷ mol cm ⁻²)
RK1^a	M	15.09	0.710	0.61	6.54	1.69
	M/M ^c	15.37	0.673	0.63	6.52	2.31
	T/M	16.81	0.685	0.67	7.71	2.56
	T/T ^d	18.68	0.681	0.61	7.76	3.15
	T/D ^e	18.45	0.687	0.64	8.11	2.29
	T/R ^f	17.71	0.700	0.68	8.43	1.72
D205^b	M	11.36	0.665	0.62	4.70	0.86
	M/M ^c	11.34	0.658	0.63	4.72	1.51
	T/M	11.87	0.657	0.63	4.95	1.76
	T/T ^d	12.06	0.667	0.64	5.15	1.93
	T/D ^e	13.54	0.678	0.63	5.76	1.09
	T/R ^f	12.64	0.671	0.60	5.13	0.93

^a RK1: TiO₂ pastaları, 6 saat boyunca RK1 boyası içeren MeOH içine daldırıldı.

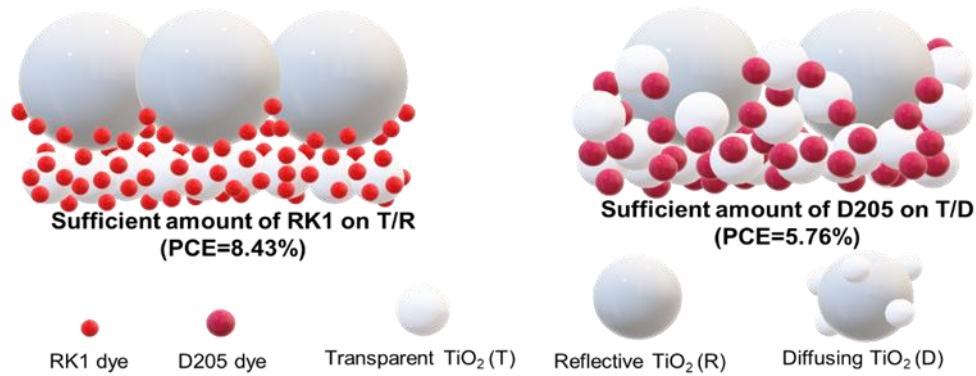
^b D205: TiO₂ macunları, 3 saat boyunca D205 boyası içeren THF' ye daldırıldı.

^cM/M: Çift karma katman.

^dT/T: Çift şeffaf katman.

^eT/D: Şeffaf katman/Dağıtıcı katman.

^fT/R: Şeffaf katman/Yansıtıcı katman.

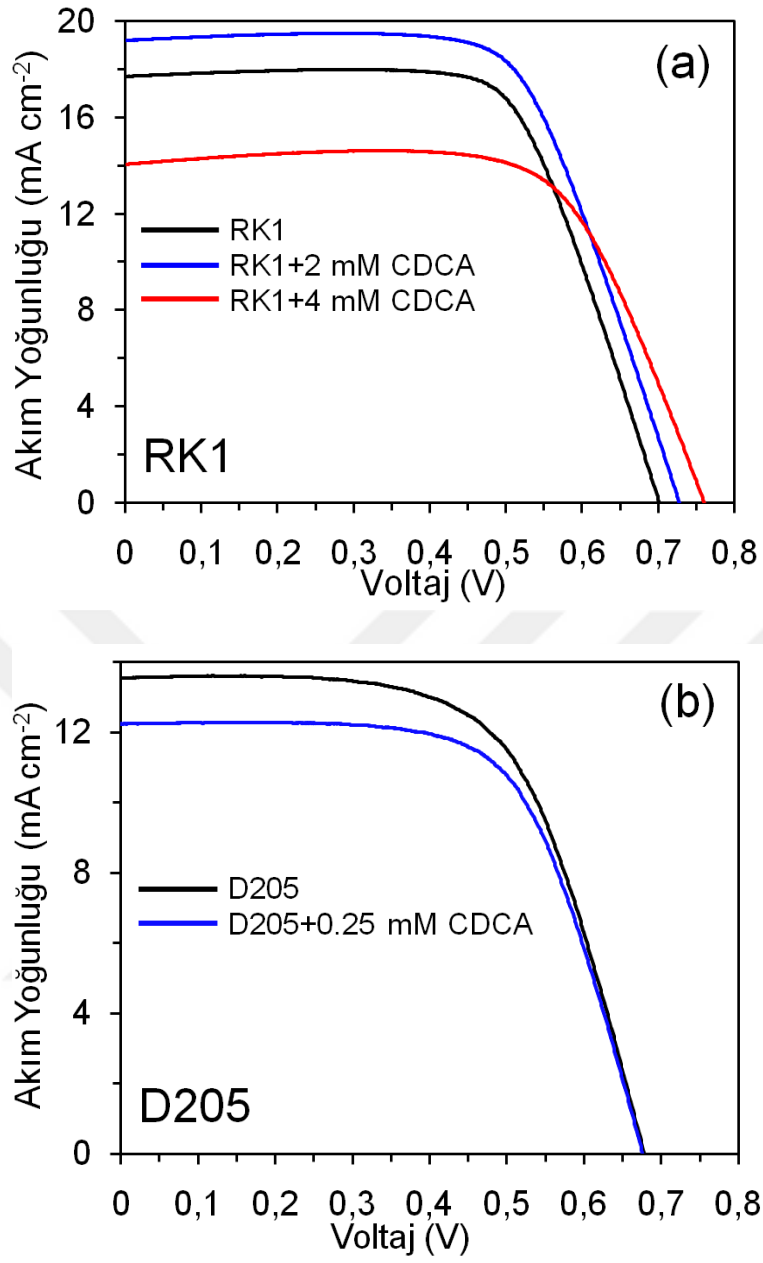


Şekil 6.7. T/R üzerinde RK1' in ve T/D fotoanodları üzerinde D205' in şematik gösterimi.

6.4. Ko-adsorban ve Ortak Duyarlılaştırmanın BDGH' ler Üzerindeki Etkisi

BDGH' lerin performansını daha da geliştirmek için boyalar, CDCA boya agregasyonunu azaltmak için ve yardımcı adsorban olarak kullanıldığı optimize edilmiş koşullarımız altında TiO₂ fotoanotlar üzerine hassaslaştırıldı. J – V eğrileri ve karşılık gelen veriler, şekil 6.8. ve Tablo 6.5' de gösterilmektedir. 2 mM CDCA' lı RK1' e dayalı BDGH, J_{SC} = 19,21 mA cm⁻², V_{OC} = 0,728 V ve FF ile %9,23' lük en iyi PCE' yi sergiledi. 4 mM CDCA eklenmesiyle PCE %7,36 'ya düştü. Tersine 0,25 mM CDCA varlığında (%5,39), D205 'e dayalı BDGH, CDCA'sız BDGH' den daha düşük performans gösterdi (%5,76), bu da boya agregasyonunun oktil süstitüe rodanin halkası tarafından verimli bir şekilde engellendiğini gösterir [Wu G. et al., 2014].

Boyaların fotovoltaiik performansları, yardımcı adsorbanın yokluğunda D205 ile kademeli olarak ortak duyarlı hale getirilen RK1 için de araştırıldı. Bu yöntemde, boya yüklemesini en üst düzeye çıkarmak için küçük boya molekülleri, hacimli boya moleküllerinin bıraktığı boşlukları kolayca doldurur [Sharma G.D. et al., 2015]. Ortak duyarlı elektrot hazırlamak için T/D fotoanot, önce 0,5 saat boyunca D205 çözeltisine daldırıldı ve ardından 2, 4 ve 5 saat için RK1 çözeltisi içerisinde bekletildi. şekil 6.9. ve Tablo 6.6' te gösterildiği gibi, D205 (0,5 saat)/RK1 (4 saat) bazında ortak duyarlılaştırılmış BDGH, %9,30' luk en yüksek PCE' yi verir, RK1' den %10 ve D205' ten %62 daha yüksektir. PCE' deki iyileşme esas olarak J_{SC} (21.04 mA cm⁻²) ve V_{OC}' deki (0.706 V) artıştan kaynaklanmaktadır. J_{sc}' deki artış, ışık hasadı etkinliğini iyileştiren, ortak duyarlılaştırılmış sistemin absorpsiyon spektrumundaki genişleme ile açıklanabilir [Kharkwal D. et al.,2021]. Ortak duyarlılaştırma işleminde, RK1 ve D205, TiO₂ yüzeyinde kompakt bir katmana sahip olabilir, bu da sonunda TiO₂ iletim bandı ile elektrolit arasındaki yük rekombinasyonunu azaltarak V_{oc}' de artışa yol açar [Kharkwal D. et al.,2021].



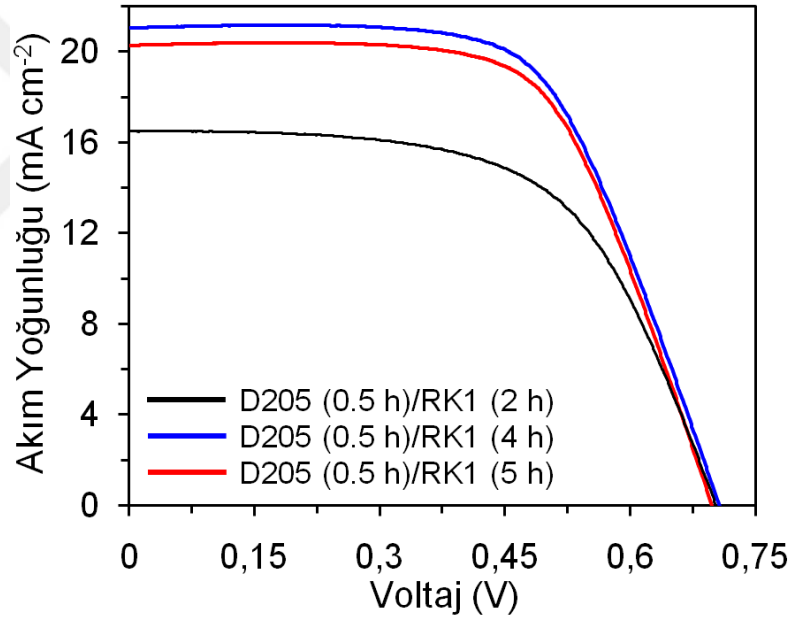
Şekil 6.8. CDCA'lı ve CDCA'sız RK1 (a) ve D205 (b)' ye dayalı BDGH' lerin J – V eğrileri.

Tablo 6.5. CDCA ile ve CDCA olmadan hassaslaştırılmış BDGH' lerin fotovoltaiik parametreleri.

Dye	CDCA (mM)	J_{SC} (mA cm ⁻²)	V_{OC} (V)	FF	PCE (%)
RK1^a	0	17.71	0.700	0.68	8.43
	2	19.21	0.728	0.66	9.23
	4	14.06	0.759	0.69	7.36
D205^b	0	13.54	0.678	0.63	5.76
	0.25	12.23	0.676	0.65	5.39

^a RK1: T/R elektrotları, 6 saat boyunca CDCA' lı ve CDCA' sız RK1 içeren MeOH' ye daldırıldı.

^b D205: T/D elektrotları, 3 saat boyunca CDCA' lı ve CDCA' sız D205 içeren THF' ye daldırıldı.



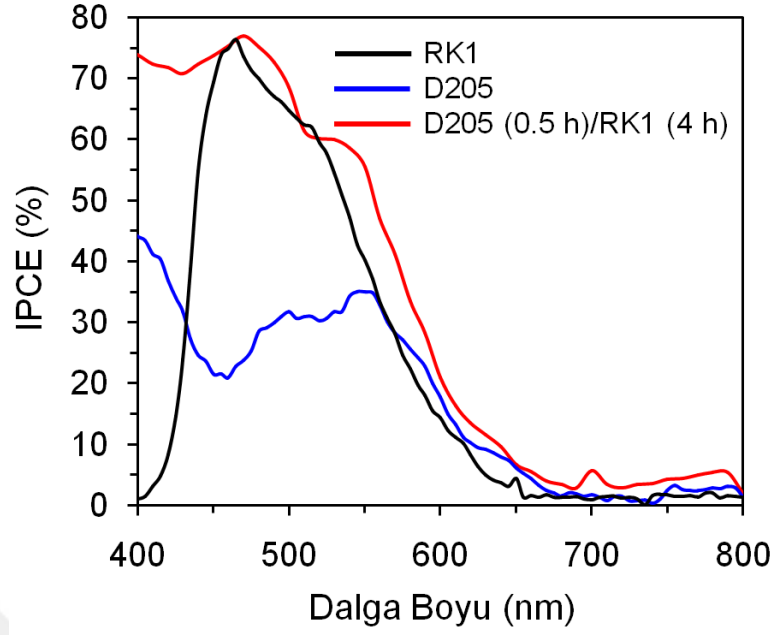
Şekil 6.9. İki boyanın ortak duyarlılaşmasına dayalı BDGH' lerin J – V eğrileri.

Tablo 6.6. İki boyanın ortak duyarlılaşmasına dayalı BDGH' lerin fotovoltaiik parametreleri.

Dye	TiO ₂ paste	Solvent	J_{sc} (mA cm ⁻²)	V_{oc} (V)	FF	PCE (%)
D205 (0.5 h)/RK1 (2 h)^a	T/D	THF	16.49	0.702	0.60	6.95
D205 (0.5 h)/RK1 (4 h)^a	T/D	THF	21.04	0.706	0.63	9.30
D205 (0.5 h)/RK1 (5 h)^a	T/D	THF	20.27	0.697	0.64	9.04

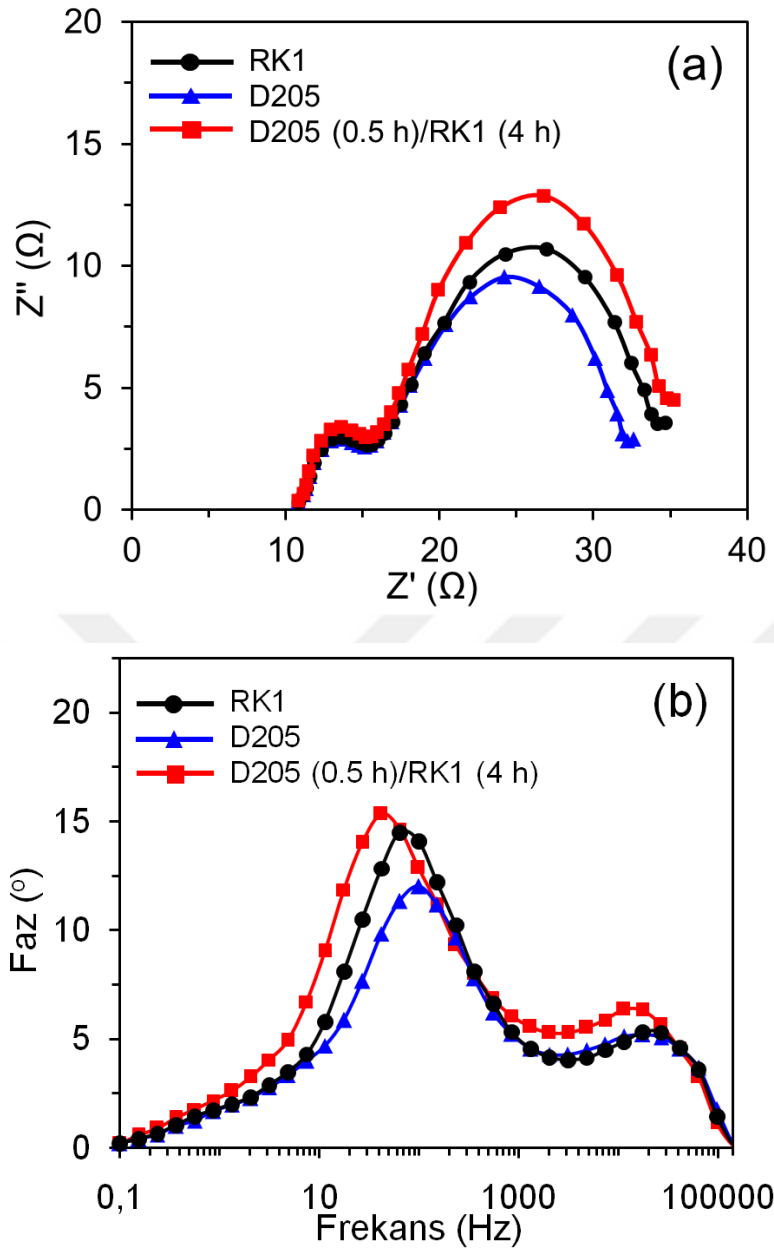
^a: TiO₂ elektrodu önce D205 çözeltisine 0,5 saat sonra RK1 çözeltisine 2, 4 ve 5 saat daldırıldı.

RK1, D205 ve D205 (0,5 saat)/RK1 (4 saat) temelinde BDGH' lerin gelen foton-akım verimliliği (IPCE) spektrumları, Şekil 6.10. 'te gösterilmektedir. RK1'in IPCE spektrumu, 465 nm'de maksimum %76 değerle 430–590 nm dalga boyu bölgesinde bir karşılık gösterirken, D205' in IPCE karşılığı, 545 nm' de maksimum %35 değerle 400 ila 610 nm aralığındadır. [Yıldız B. et al., 2022] . Kosensitizasyon sonrasında RK1 için yaklaşık 420 ve 540 nm' lik karşılık boşlukları D205' in katkısıyla D205 (0,5 s)/RK1 (4s)' de dolmuştur, en yüksek IPCE değeri 470 nm' de %77' dir. Ortak duyarlılaştırılmış BDGH' nin IPCE karşılığının boşluklarının doldurulması, daha yüksek J_{sc} ' ye katkıda bulunan RK1 + D205' in absorpsiyon spektrumları ile iyi bir uyum içindedir.



Şekil 6.10. BDGH' lerin RK1, D205 ve iki boyanın ortak duyarlılaşmasına dayalı IPCE eğrileri.

V_{oc} değerlerinin üç BDGH ile korelasyonunu aydınlatmak için karanlıkta elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) yapıldı. Görünüşe göre Nyquist grafiklerinde daha büyük yarım dairelerin yarıçapı (yük rekombinasyon direnci, R_{rec}), D205 < RK1 < D205 (0.5 h)/RK1 (4h) (Şekil 6.11a) sırasına göre artmıştır (Şekil 6.11a). J–V deneylerinde gözlemlenen V_{oc} değerinin eğilimi ile iyi bir uyum içinde olduğu görülmektedir. Ayrıca, Bode grafiklerinde ara frekans bölgesindeki (soldaki) tepe frekansı D205 (0,5 saat)/RK1 (4 saat) > RK1 > D205 sırasıyla azaldı ve karşılık gelen elektron ömrü (τ_e) ters sıra olacak şekilde D205 (1,61 ms) < RK1 (2,48 ms) < D205 (0,5 s)/RK1 (4s) (3,81 ms) hesaplandı (Şekil 6.11b). τ_e 'nin eğilimi de deneysel V_{oc} değerleriyle iyi bir şekilde çakışmaktadır. Sonuç olarak RK1 ve D205' in ortak duyarlılaştırılması, TiO_2 /boya/elektrolit arayüzündeki şarj rekombinasyonunu verimli bir şekilde azaltarak daha yüksek bir V_{oc} üretebilir.



Şekil 6.11. RK1, D205 ve iki boyanın ortak duyarlılaşmasına dayalı BDGH' lerin Nyquist (a) ve Bode (b) grafikleri.

KAYNAKLAR

- Abdou E.M., Hafez H.S., Bakir E., Abdel-Mottaleb M.S.A. (2013). *Spectrochim Acta Part A Mol Biomol Spectrosc. Photostability of low cost dye-sensitized solar cells based on natural and synthetic dyes*, 115, 202–7. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2013.05.090>.
- Ahmad S.M., Pandey A.K., Rahim N.A. (2017). Renewable and Sustainable Energy Reviews. *Advancements in the development of TiO₂ photoanodes and its fabrication methods for dye sensitized solar cell (DSSC) applications. A review*, 77, 89-108. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2017.03.129>.
- Bakhshayesh A.M., Mohammadi M.R. (2013). *Electrochim Acta. Development of nanostructured porous TiO₂ thick film with uniform spherical particles by a new polymeric gel process for dye-sensitized solar cell applications*, 89(14), 90-7. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.11.060>.
- Bandaranayake K.M.P., Senevirathna M.K., Weligamuwa P., Tennakone K. (2004). *Coord Chem. Dye sensitized solar cells made from nanocrystalline TiO₂ films coated with outer layers of different oxide materials*, 248(13-14), 1277–81. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2004.03.024>.
- Bisquert J., Bertoluzzi L., Mora-Sero I., Garcia-Belmonte G. (2014). *J. Phys. Chem. C. Theory of Impedance and Capacitance Spectroscopy of Solar Cells with Dielectric Relaxation, Drift-Diffusion Transport, and Recombination*, 118(33), 18983–18991. <https://doi.org/10.1021/jp5062144>.
- Bull S.R., (2001). *Renewable Energy Today and Tomorrow. Proceedings Of The Ieee*, 89(8), 1216-1226. <https://doi.org/10.1109/5.940290>.
- Chang W.C., Lee C.H., Yu W.C., Lin C.M. (2012). *Nanoscale Research Letters. Optimization of dye adsorption time and film thickness for efficient ZnO dye-sensitized solar cells with high at-rest stability*, 7 (1), 688. <http://dx.doi.org/10.1186/1556-276X-7-688>.
- Chen B., Yang Z., Jia Q., Ball R., Zhu Y., Xia Y. (2022). *Emerging applications of metal-organic frameworks and derivatives in solar cells: Recent advances and challenges. Materials Science & Engineering R*, 152, 1-24. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2022.100714>.
- Chen Y.J., Chang Y.C., Lin L.Y., Chang W.C, Chang S.M. (2015). *Electrochim. Acta. Enhancing the spectral response of mesoporous ZnO films of dye-sensitized solar cells by incorporating metal-free organic sensitizer and N719 dye*, 178, 414-419. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.08.034>.
- Cruz R., Alfredo D., Tanaka P., Mendes A. (2012). *Sol Energy. Reduced graphene oxide films as transparent counter-electrodes for dye-sensitized solar cells*, 86(2), 716–24. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2011.11.010>.

- Deb Nath N.C., Kim J.C., Kim K.P., Yim S., Lee J.J. (2013). *J Mater Chem A. Deprotonation of N3 adsorbed on TiO2 for high-performance dye-sensitized solar cells (DSSCs)*, 1(43), 13439-42. <https://doi.org/10.1039/C3TA12298K>.
- Devadiga D., Selvakuma M., Shetty P., Santosh M.S. (2021). *Journal OF Electronic Materials. Dye-Sensitized Solar Cell for Indoor Applications: A Mini-Review*, 50, 187-3206. <https://doi.org/10.1007/s11664-021-08854-3>.
- Fabregat-Santiago F., Bisquert J., Garcia-Belmonte G., Boschloo G., Hagfeldt A. (2005). *Sol. Energy Mater. Sol. Cells. Influence of electrolyte in transport and recombination in dye-sensitized solar cells studied by impedance spectroscopy*, 87(1-4), 117–131. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2004.07.017>.
- Fang H., Ma J., Wilhelm M.J., DeLacy B.G., Dai H.L. (2021). *Part. Part. Syst. Charact. Influence of Solvent on Dye-Sensitized Solar Cell Efficiency: What is so Special About Acetonitrile?*, 38 (5), 20002-20. <https://doi.org/10.1002/ppsc.202000220>.
- Gong J., Liang J., Sumathy K. (2012). *Renewable and Sustainable Energy Reviews. Review on dye-sensitized solar cells (DSSCs): Fundamental concepts and novel materials*, 16(8), 5848–5860. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2012.04.044>.
- Grätzel M. (2003). *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews. Review: dye-sensitized solar cells*, 4(2), 145–53. [https://doi.org/10.1016/S1389-5567\(03\)00026-1](https://doi.org/10.1016/S1389-5567(03)00026-1).
- Grätzel M. (2004). *J Photochem Photobiol A. Conversion of sunlight to electric power by nanocrystalline dye sensitized solar cells*, 164(1-3), 3-14. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2004.02.023>.
- Grätzel M. (2005). *Inorg Chem. Solar energy conversion by dye-sensitized photovoltaic cells*, 44(20), 6841-51. <https://doi.org/10.1021/ic0508371>.
- Grünwald R., Tributsch H. (1997). *J Phys Chem. Mechanisms of instability in Ru-based dy sensitized solar cells*, 101(14), 2564–75. <https://doi.org/10.1021/jp9624919>.
- Güney T. (2019). *International Journal of Sustainable Development & World Ecology. Renewable energy, non-renewable energy and sustainable development*, 26(5), 389-397. <https://doi.org/10.1080/13504509.2019.1595214>.
- Huang S.Y., Schlichthorl G., Nozik A.J., Grätzel M., Frank A.J. (1997). *Journal of Physical Chemistry B. Charge recombination in dye-sensitized nanocrystalline TiO2 solar cells*, 101(14), 2576–82. <https://doi.org/10.1021/jp962377q>.
- Imahori H., Hayashi S., Hayashi H., Oguro A., Eu S., Umeyama T., Matano Y. (2009). *J. Phys. Chem. C. Effects of porphyrin substituents and adsorption conditions on photovoltaic properties of porphyrin-sensitized TiO2 cells*, 113 (42) 18406-18413. <https://doi.org/10.1021/jp907288h>.

- Ito S., Miura H., Uchida S., Takata M., Sumioka K., Liska P., Comte P., Péchy P., Grätzel M. (2008). *ChemComm. High-conversion-efficiency organic dye-sensitized solar cells with a novel indoline dye*, 2008(41), 5194–5196. <http://doi.org/10.1039/b809093a>.
- Jo M., Choi S., Jo J.H., Kim S.Y., Kim P.S., Kim C.H, Son H.J., Pac C., Kang S.O. (2019). *ACS Omega. Utility of Squaraine Dyes for Dye-Sensitized Photocatalysis on Water or Carbon Dioxide Reduction*, 4 (10), 14272-14283. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b01914>.
- Joly D., Pelleja L., Narbey S., Oswald F., Meyer T., Kervella Y., Maldivi P. Clifford J.N., Palomres E., Demadrille R. (2010). *Energy & Environmental Science. Metal-free organic sensitizers with narrow absorption in the visible for solar cells exceeding 10% efficiency*, 8 (1), 2010-2018. <http://doi.org/10.1039/c5ee00444f>.
- Joly D., Pellejà L., Narbey S., Oswald F., Chiron J., Clifford J. N., Palomares E., Demadrille R. (2014). *Nature. A Robust Organic Dye for Dye Sensitized Solar Cells based on Iodine/Iodide Electrolytes Combining high Efficiency and Outstanding Stability*, 4 (1), 4033. <http://doi.org/10.1038/srep04033>.
- Kabira E., Kumar P., Kumar S., Adelodun A.A., Kim K.H. (2017). *Renewable and Sustainable Energy Reviews. Solar energy: Potential and future prospects*, 82(2018), 894-900. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2017.09.094>.
- Kharkwal D., Sharma N., Gupta S.K., Negi C.M.S. (2021). , *Sol. Energy. Enhanced performance of dye-sensitized solar cells by co-sensitization of metal-complex and organic dye*, 230, 1133-1140. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2021.11.037>.
- Ke L., Dolmanan S.B., Shen L., Pallathadk P.K., Zhang Z., Lai D.M.Y., et al. (2012). *Sol Energy Mater Sol Cells. Degradation mechanism of ZnO-based dye-sensitized solar cells*, 94(2),323–6. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2009.10.007>.
- Kim S.S., Nah Y.C., Noh Y.Y., Jo J., Kim D.Y. (2006). *Electrochim Acta. Electrodeposited Pt for cost-efficient and flexible dye-sensitized solar cells*, 51(18), 3814–9. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.10.047>.
- Krishna N.V., Krishna J.V.S., Mrinalini M., Prasanthkumar S., Giribabu L. (2017). *ChemSusChem. Stupendous Role of Co-sensitizers in Dye Sensitized Solar Cells*, 10(23), 4668-4689. <https://doi.org/10.1002/cssc.201701224>.
- Kuang D., Uchida S., Baker R.H., Zakeeruddin S.M., Grätzel M. (2008). *Dye-Sensitized Solar Cells. Organic Dye-Sensitized Ionic Liquid Based Solar Cells: Remarkable Enhancement in Performance through Molecular Design of Indoline Sensitizers*, 120 (10), 1949 –1953. <https://doi.org/10.1002/ange.200705225>.
- Labat F., Bahers T., Ciofini I., Adamo C. (2011). *Accounts Of Chemical Research. First-Principles Modeling of Dye-Sensitized Solar Cells: Challenges and Perspectives*, 45(8), 1268–1277. <https://doi.org/10.1021/ar200327w>.
- Lameirinhas R.A.M., Torres J.P.N., Cunha J.P.M. (2022). *Energies. A Photovoltaic Technology Review: History, Fundamentals and Applications*, 15(5), 2-44. <https://doi.org/10.3390/en15051823>.

- Lasia, A. (2005). *Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications* (1). Springer Science+Business Media.
- Li C.T., Kuo Y.L., Kumar C.P., Huang P.T., Lin J.T. (2019). *J. Mater. Chem. A. Tetraphenylethylene tethered phenothiazine-based double-anchored sensitizers for high performance dye-sensitized solar cells*, 7 (40), 23225-23233. <https://doi.org/10.1039/C9TA09025H>.
- Li J., Ding Y., Liu S., Ding W., Fang D., Chen H., Jiao Y., Mi B., Hu W., Gao Z. (2022). *Synth. Met. Effects of different anchoring groups in phenothiazinyl-benzothiadiazolyl dyes for dye-sensitized solar cells*, 287, 117067. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2022.117067>.
- Lwin T.H., Than S.S., Aung S.H., N.W. Lwin, Oo T.Z., Chen F. (2022). *Ionics. The improved photocurrent density of D35-cpdt and DN-F10 via co-sensitization process in dye-sensitized solar cells*, 28 (3), 1461-1471. <https://doi.org/10.1007/s11581-021-04383-5>.
- Mathew S., Yella A., Gao P., Baker R.H., Curchod B.F.E., Astani N.A., et al. (2014). *Nature Chemistry. Dye sensitized solar cells with 13% efficiency achieved through the molecular engineering of porphyrin sensitizers*, 6 (3), 242–247.
- Muthuraamana B., Willb G., Wang H., Mooniea P., Bell J. (2013). *Electrochim Acta. Increased charge transfer of poly(ethylene oxide) based electrolyte by addition of small molecule and its application in dye-sensitized solar cells*, 87, 526–31. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.09.030>.
- Narayan M.R. (2012). *Renewable Sustainable Energy. Review: dye sensitized solar cells based on natural photosensitizers*, 16 (1), 208-215. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.07.148>.
- Narayan M, Raturi A. (2011). *Apply Solar Energy. Investigation of some common Fijian flower dyes as photosensitizers for dye sensitized solar cells abstract*, 47 (2), 112–7. <http://dx.doi.org/10.3103/S0003701X11020149>.
- Noviandri I., Brown K. N., Fleming, D. S., Gulyas P.T., Lay P.A., Masters A. F., Phillips L. (1999). *The Journal of Physical Chemistry B. The Decamethylferrocenium/Decamethylferrocene Redox Couple: A Superior Redox Standard to the Ferrocenium/Ferrocene Redox Couple for Studying Solvent Effects on the Thermodynamics of Electron Transfer*, 103 (32), 6713. <https://doi.org/10.1021/jp991381+>.
- O'Regan B., Grätzel M. (1991). *Nature. A Low-Cost, High-Efficiency Solar Cell Based on Dye-Sensitized Colloidal TiO₂ Films*, 353 (6346), 737-740. <https://doi.org/10.1038/353737a0>.
- Pettersson H., Gruszecki T. (2001). *Sol Energy Mater Sol Cells. Long-term stability of low-power dye-sensitized solar cells prepared by industrial methods*, 70 (2), 203–12. [https://doi.org/10.1016/S0927-0248\(01\)00025-3](https://doi.org/10.1016/S0927-0248(01)00025-3).
- Ren Y., Zhang D., Suo J., Cao Y., Eickemeyer F.T., Vlachopoulos N., Zakeeruddin Z.M., Hagfeldt A., Grätzel M. (2022). *Nature. Hydroxamic acid preadsorption raises efficiency of cosensitized solar cells*, 613 (7942), 60-63. <https://doi.org/10.1038/s41586-022-05460-z>.

- Richhariya G., Kumar A., Tekasakul P., Gupta B. (2016). Natural dyes for dye sensitized solar cell: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 69, 705-718. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2016.11.198>.
- Sengupta D., Das P., Mondal B., Mukherjee K. (2016). Renewable and Sustainable Energy Reviews. *Effects of doping, morphology and film-thickness of photo-anode materials for dye sensitized solar cell application – A review*, 60, 356-376. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2016.01.104>.
- Sharma G.D., Angaridis P.A., Pipou S., Zervaki G.E., Nikolaou V., Misra R., Coutsolelos A.G. (2015). Org. Electron. *Efficient co-sensitization of dye-sensitized solar cells by novel porphyrin/triazine dye and tertiary aryl-amine organic dye*, 25, 295-307. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2015.06.048>.
- Shibayama N., Inoue Y., Abe M., Kajiyama S., Ozawa H., Miura H., Arakawa H. (2015). Chem. Commun. *Novel near-infrared carboxylated 1, 3-indandione sensitizers for highly efficient flexible dye-sensitized solar cells*, 51 (64), 12795-12798. <https://doi.org/10.1039/C5CC03049H>.
- Shibl H.M., Hafez H.S., Rifai R.I., Mottaleb M.S.A. (2013). J Inorg Organomet Polym. *Environmental friendly, low cost quasi solid state dye sensitized solar cell: polymer electrolyte introduction*, 23 (4), 944-9. <https://doi.org/10.1007/s10904-013-9874-1>.
- Tan B., Toman E., Li Y., Wu Y. (2007). J Am Chem Soc. *Zinc stannate (Zn_2SnO_4) dye-sensitized solar cells*, 129 (14), 4162-3. <https://doi.org/10.1021/ja070804f>.
- Tsai M.C., Wang C.L., Chang C.W., Hsu C.W., Hsiao Y.H., Liu C.L., Wang C.C., Lin S.Y., Lin C.Y. (2018). J. Mater. Chem. *A large, ultra-black, efficient and cost-effective dye-sensitized solar module approaching 12% overall efficiency under 1000 lux indoor light*, 6 (5), 1995-2003. <https://doi.org/10.1039/C7TA09322E>.
- Veerappan G., Bojan K., Rhee S.W. (2012). Renewable Energy. *Amorphous carbon as a flexible counter electrode for low cost and efficient dye sensitized solar cell*, 41, 383-8. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2011.10.020>.
- Wan Z., Jia C., Wang Y., Yao X. (2017). ACS Appl. Mater. Interfaces. *A strategy to boost the efficiency of rhodanine electron acceptor for organic dye: from nonconjugation to conjugation*, 9 (30), 25225-25231. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b04233>.
- West W. (1974). Proc Vogel Cent Symp; Photogr Sci Eng. *First hundred years of spectral sensitization*, 18, 35-48.
- Wu G., Kong F., Zhang Y., Zhang X., Li J., Chen W., Zhang C., Dai S. (2014). Dyes Pigm. *Effect of different acceptors in di-anchoring triphenylamine dyes on the performance of dye-sensitized solar cells*, 105, 1-6. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2014.01.012>.
- Wu K., Yu Y., Shen K., Xia C., Wang D. (2013). Sol Energy. *Effect of ultra-thin ZnO coating layer on the device performance of TiO₂ dye sensitized solar cell*, 94, 195-201. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2013.05.008>.

- Wu Y., Marszalek M., Zakeeruddin S.M., Zhang Q., Tian H., Grätzel M., Zhu W. (2012). *Energy Environ. Sci. High-conversion-efficiency organic dye-sensitized solar cells: molecular engineering on D–A– π -A featured organic indoline dyes*, 5 (8), 8261-8272. <https://doi.org/10.1039/C2EE22108J>.
- Yıldız B., Ahmetali E., Arslan B.S., Menges N., Nebioğlu M., Şişman İ., Şener M.K. (2022). *Dyes Pigm. Effect of direct linkage of pyrazole carboxylic acid acceptor/anchoring group on the photovoltaic performance for phthalocyanine-sensitized solar cells*, 206, 110644. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2022.110644>.
- Zanni M.T., Greenblatt B.J., Davis A.V., Neumark D.M. (1999). *Journal of Chemical Physics. Photodissociation of gas phase I using femtosecond photoelectron spectroscopy*, 111 (7), 2991. <https://doi.org/10.1063/1.479660>.
- Zhang D., Lanier S.M., Downing J.A., Avent J.L., Lum J., McHale J.L. (2008). *J Photochem Photobiol A Chem. Betalain pigments for dye-sensitized solar cells*, 195 (1), 72–80. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2007.07.038>.
- Zhang H., Fan J., Iqbal Z., Kuang D.B., Wang L., Meier H., Cao D. (2013). *Org. Electron. Novel dithieno [3, 2-b: 2', 3'-d] pyrrole-based organic dyes with high molar extinction coefficient for dye-sensitized solar cells*, 14 (8), 2071-2081. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2013.04.046>.
- Zhang Q., Myers D., Lan J., Jenekhe S.A, Cao G.(2012). , *Phys. Chem. Chem. Phys. Applications of light scattering in dye-sensitized solar cells*, 14 (43), 14982-14998. <https://doi.org/10.1039/C2CP43089D>.

ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Dilzar YILAN

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2017, İstanbul Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya
- **Yükseklisans** : Devam eden 2023 yılı, Sakarya Üniversitesi, Kimya, Fizikokimya

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

- 2017-2019 seneleri arasında ‘Yüksek Performanslı İnce Film Süperkapasitörlerin Üretilmesi’ adlı AB projesinde personel olarak çalıştı.
- 2019-2021 seneleri arasında Özel eğitim kurumlarında öğretmenlik yaptı.
- 2022 yılında Sakarya Üniversitesi Kimya bölümünde Arş.Gör. olarak çalıştı.

TEZDEN TÜRETİLEN ESERLER:

- Arslan B.S., Öztürk N., Gezin M., Sevindik S., **Yılan D.**, Kumbasar R.A., Nebioğlu M., Şişman İ. (2023). *Electrochimica Acta. Optimization of fabrication parameters for efficient dye-sensitized solar cells based on dyes containing benzothiadiazole, indoline, and their co-sensitization*, 458, 142523.

DİĞER ESERLER:

- Kurtan U., Erdemi H., **Dursun D.**, Baykal A. (2016). *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism. Conductivity and Dielectric Properties of Nearly Monodisperse NiFe₂O₄ Nanoparticles*, 29, 1923-1930.
- Kurtan U., **Dursun D.**, Aydın H., Toprak M.S., Baykal A., Bozkurt A. (2016). *Ceramics International. Influence of Calcination Rate on Morphologies and Magnetic Properties of MnFe₂O₄nanofiber*, 42, 18189-18195.

- Şahintürk U., Kurtan U., Aydın H., **Dursun D.** (2020). Journal Of Inorganic And Organometallic Polymers And Materials. *CoFe Nanoparticles in Carbon Nanofibers as an Electrode for Ultra-Stable Supercapacitor*, 30 (9), 3608-3616.
- Kurtan Ü. ,**Dursun D.** , Şahintürk U. , Aydın H. , "Effect of BoronOxide on the Carbon Nanofibers as Electrode for Supercapacitor Applications", Electrochemistry Conference 2019, İSTANBUL, TÜRKİYE, 30 Eylül - 2 Ekim 2019, pp.76-76.
- **Yılan D.** , Aydın H. , Keskin B. , “İndirgenmiş Grafen Oksit (rGO) Ve Hekzagonal Bor Nitrür (hBN) Nanoliflerinin Hazırlanması Ve Süperkapasitör Uygulaması “ , VIII. Anorganik Kimya Kongresi 2021 , İSTANBUL, TÜRKİYE , 2-5 Eylül 2021.
- Aydın H. , Kurtan Ü. , **Dursun D.**, Süper Kapasitörler İçin Karbon Nanofiber Malzeme Ve Üretim Yöntemi, Patent, Buluşun Tescil No: 2020 04419, Standart Tescil, 2022.

