

EGE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

(YÜKSEK LİSANS TEZİ)

**KATKILANDIRILMIŞ TiO_2 İNCE FİLMLERİN
ÜRETİLMESİ, KARAKTERİZASYONU VE BOYA
KATKILI GÜNEŞ PİLİ AYGITLARININ
GELİŞTİRİLMESİ**

Mevlüt BOZ

Tez Danışmanı: Yrd.Doç.Dr. Ömer MERMER

Elektrik Elektronik Mühendisliği Anabilim Dalı

Sunuş Tarihi:11.09.2015

Bornova-İZMİR

2015

Mevlüt BOZ tarafından Yüksek Lisans tezi olarak sunulan “Katkılandırılmış TiO_2 ince filmlerin üretilmesi, karakterizasyonu ve boya katkılı güneş pili aygıtlarının geliştirilmesi” başlıklı bu çalışma E.Ü. Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği ile E.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Eğitim ve Öğretim Yönergesinin ilgili hükümleri uyarınca tarafımızdan değerlendirilerek savunmaya değer bulunmuş ve 11.09.2015 tarihinde yapılan tez savunma sınavında aday oybirliği/oyçokluğu ile başarılı bulunmuştur.

Jüri Üyeleri:

İmza

Jüri Başkanı	:	
Raportör Üye	:	
Üye	:	

EGE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ETİK KURALLARA UYGUNLUK BEYANI

E.Ü. Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin ilgili hükümleri uyarınca Yüksek Lisans Tezi / Doktora Tezi olarak sunduğum “KATKILANDIRILMIŞ TiO_2 İNCE FİLMLEİN ÜRETİLMESİ, KARAKTERİZASYONU VE BOYA KATKILI GÜNEŞ PİLİ AYGITLARININ GELİŞTİRİLMESİ” başlıklı bu tezin kendi çalışmam olduğunu, sunduğum tüm sonuç, doküman, bilgi ve belgeleri bizzat ve bu tez çalışması kapsamında elde ettiğimi, bu tez çalışmasıyla elde edilmeyen bütün bilgi ve yorumlara atıf yaptığımı ve bunları kaynaklar listesinde usulüne uygun olarak verdiğimi, tez çalışması ve yazımı sırasında patent ve telif haklarını ihlal edici bir davranışımın olmadığını, bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya diğer bir üniversitede başka bir tez çalışması içinde sunmadığımı, bu tezin planlanmasından yazımına kadar bütün safhalarda bilimsel etik kurallarına uygun olarak davrandığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul edeceğimi beyan ederim.

11 /09 / 2015

İmzası

Adı-Soyadı

ÖZET**KATKILANDIRILMIŞ TiO_2 İNCE FİLMLEİN ÜRETİLMESİ,
KARAKTERİZASYONU VE BOYA KATKILI GÜNEŞ PİLİ
AYGITLARININ GELİŞTİRİLMESİ**

BOZ, Mevlüt

Yüksek Lisans Tezi, Elektrik Elektronik Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Yrd.Doç.Dr. Ömer Mermer

Eylül 2015, 56 sayfa

Bu tez çalışmasında, Boya katkı güneş pillerinde (Dye Sensitized Solar Cell, DSSC) TiO_2 kaplı elektrotun boyaya daldırılması esnasında boyanın topaklanmasını (aggregasyon) önlemek amacıyla kullanılmakta olan yardımcı-adsorber (co-adsorber) molekülleri kullanılarak, güneş hücrelerinin verimlerinin üzerindeki etkileri incelenmiştir. Bu amaçla; co-adsorber kullanılmadan DSSC aygıtları yapılmıştır. Daha sonra literatürde kullanılmakta olan co-adsorber ve literatüre kazandırılmak üzere iki yeni co-adsorber molekülü kullanılıp DSSC aygıtları yapılmıştır ve etkileri karşılaştırılmıştır.

Üretilen DSSC aygıtlarının standart ölçüm koşullarında ışığı emme (absorbance) spektrumları, I-V karakterizasyonları ve elektrokimyasal empedans spektrumları (EIS) incelenerek fotovoltaiik performans bileşenleri incelenmiştir. Sonuç olarak co-adsorber kullanımının DSSC aygıtlarının verimlerini arttırdığı görülmüştür.

Anahtar sözcükler: Co-adsorber, TiO_2 elektrot, Boya katkı güneş pili, verim.

ABSTRACT**GENERATION OF DOPED TiO₂ THINFILMS,
CHARACTERIZATION AND DEVELOPMENT OF DYE
SENSITIZED SOLAR CELL DEVICES**

BOZ, Mevlüt

MSc in Electric Electronic Eng.

Supervisor: Assist.Prof.Dr. Ömer MERMER

September 2015, 56 pages

In this thesis, the effect of co-absorber molecules used in Dye Sensitized Solar Cell (DSSC) on the performance parameters have been investigated. The aim of using these molecules is to prevent aggregation during the soaking process of TiO₂ covered electrodes. In order to understand the effect of the co-absorber molecules, typical DSSC devices with and without co-absorbers were fabricated.

Absorption spectrum, current-voltage (I-V) and electro-chemical impedance spectrum measurements have been done to characterize the DSSC devices. DSSC devices used co-absorber molecules showed that better efficiency compared to with no co-absorbant.

Keywords: Co-adsorber, TiO₂ electrode, Dye sensitized solar cell, efficiency.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmayı gerçekleştirmemizde bizden bilgi, deneyim ve ilgilerini eksik etmeyen hocalarımız Yrd. Doç. Dr. Ömer MERMER, Yrd. Doç. Dr. Mustafa CAN ve Yrd. Doç. Dr. Ahmet Nuri Özcivan ‘a , mesai arkadaşlarım İsmail Yarıcı, Eyüp Yalçın ve Yavuz Aşçı’ ya ayrıca bu yolda ilerlememe sebep olan babama, sonsuz emekleri ile hep yanımda hissettiğim anneme, kardeşlerime ve ailemin geri kalan tüm fertlerine teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLERSayfa

ÖZET	vii
ABSTRACT	ix
TEŞEKKÜR	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ	xv
ÇİZELGELERDİZİNİ	xx
1.GİRİŞ	1
2.KURAMSAL BİLGİLER.....	4
2.1. Fotovoltaik Olay	4
2.2. Boya Katkılı Güneş Hücreleri (DSSC).....	6
2.2.1. DSSC hücrelerin yapısı	7
2.2.2. Çalışma elektrodu	8
2.2.3. TiO ₂ Elektrot.....	9
2.2.4. ZnO Elektrot	10
2.2.5. Karşıt Elektrot.....	10
2.2.6. Boyalar.....	11
2.2.7 Rutenyum türevi boyalar	14
3.TEZİN AMACI VE KAPSAMI	15

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
4. YÖNTEM VE GEREÇ	16
4.1 Katkılandırılmış TiO ₂ İnce Filmlerin yapılışı;	16
4.2. Boyanın Hazırlanması;.....	19
4.3. Co adsorberların hazırlanması:	19
4.4. Hacimsel oranların belirlenmesi	21
4.5. DSSC Hücrelerinin Yapım aşaması:.....	21
5. DENEYSEL SONUÇLAR	28
5.1. Katkılandırılmış TiO ₂ Karakterizasyonları	28
5.1.1 XRD Ölçümleri	28
5.1.2 Yüzeysel Analiz (SEM Görüntüleri).....	29
5.2 Akım Gerilim Ölçümleri.....	30
5.3 Absorpsiyon Ölçümleri.....	39
5.4 Elektrokimyasal Empedans Spektrumları	45
6.SONUÇLAR	51
KAYNAKLAR DİZİNİ	53

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 Rutenyum temelli boyaların kimyasal yapıları	7
2.2 YD-2 ve C219 organik boyalarının moleküler yapıları	7
2.3 DSSC hücresinin şematik gösterimi ve çalışma prensibi	8
2.4 TiO ₂ beyaz toz hali.....	9
2.5 Chenodeoksikolik asit (CDCA) bileşiğinin moleküler yapısı	13
2.6 Decyl dimethyl chlorosilane molekülünün kimyasal yapı.....	13
2.7 Dodecyldimethyl chlorosilane molekülünün kimyasal yapısı	13
4.1 Sol-jel yöntemiyle üretim şeması	18
4.2 Hacimce oranlandırılmış boya co adsorber çözeltileri	21
4.3a Kullanılan fırın.....	22
4.3b TiO ₂ in fırına yerleştirilmesi	22
4.4 Karşıt elektrotun çözgenine daldırılması	23
4.5 Elektrotların yapıştırılması için ısıtılması.	24
4.6a Ultrasonic lehimleme cihazı	24
4.6b Lehimleme yapılma aşaması.....	24
4.7a DSSC yapımında kullanılan cam altlık.....	25

ŞEKİLLER DİZİNİ(devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.7b DSSC elektrolit ilavesi.....	25
4.7c Vakum pompası.....	25
4.8 DSSC mühürleme aşaması.....	27
4.9 DSSC son hali	27
5.1 XRD spektrumları	28
5.2 SEM görüntüleri.....	29
5.3 Keithly cihazı	30
5.4 Solar simülatör	30
5.5 N719 Boya ile yapılan DSSC I-V grafiği	31
5.6 %30 Chenodeoxycholic acid %70 N719 boya ile hazırlanmış DSSC I-V grafiği	31
5.7 %20 Chenodeoxycholic acid %80 N719 boya ile hazırlanmış DSSC I-V grafiği	32
5.8 %10 Chenodeoxycholic acid %90 N719 boya ile hazırlanmış DSSC I-V grafiği	32
5.9 Chenodeoxycholic acid kullanılarak hazırlanan tüm DSSC lerin I-V Grafiği..	33
5.10 %30 Decyldimethyl chlorosilane I-V grafiği.....	34
5.11 %20 Decyldimethyl chlorosilane I-V grafiği.....	34

ŞEKİLLER DİZİNİ(devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
5.12 %10 Decyldimethyl chlorosilane I-V grafiği	35
5.13 Decyldimethyl chlorosilane tüm oranların karşılaştırmalı I-V grafiği	35
5.14 %30 chlorodimethylsilyl methyl kullanılarak hazırlanan DSSC I-V grafiği.....	36
5.15 %20 chlorodimethylsilyl methyl kullanılarak hazırlanan DSSC I-V grafiği.....	37
5.16 %10 chlorodimethylsilyl methyl kullanılarak hazırlanan DSSC I-V grafiği	37
5.17 Chlorodimethylsilyl methyl kullanılarak hazırlanan tüm oranların karşılaştırmalı I-V grafiği	38
5.18 %30 chenodeoxycholic acid %70 N719 absorpsiyon grafiği	39
5.19 %20 chenodeoxycholic acid %80 N719 absorpsiyon grafiği	40
5.20 %10 chenodeoxycholic acid %90 N719 absorpsiyon grafiği	40
5.21 Co adsorber olarak Chenodeohxcholic acid kullanılıp yapılan DSSC absorpsiyon grafiği	41
5.22 %30 Declydimethyl chlorosilane %70 N719 absorpsiyon grafiği	41
5.23 %20 Declydimethyl chlorosilane %80 N719 absorpsiyon grafiğ.	42
5.24 %10 Declydimethyl chlorosilane %90 N719 absorpsiyon grafiği....	42
5.25 Co adsorber olarak Declydimethyl chlorosilane kullanılıp yapılan DSSC lerin karşılaştırmalı absorpsiyon grafiği.....	43

ŞEKİLLER DİZİNİ(devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
5.26 %30 Chlorodimethylsilyl methyl %70 N719 absorpsiyon grafiği.....	43
5.27 %20 Chlorodimethylsilyl methyl %80 N719 absorpsiyon grafiği.....	44
5.28 %10 Chlorodimethylsilyl methyl %90 N719 absorpsiyon grafiği.....	44
5.29 Co adsorber olarak Chlorodimethylsilyl methyl kullanılıp yapılan DSSC lerin karşılaştırmalı absorpsiyon grafiği	45
5.30 N719 elektrokimyasal empedans spektrumu (EIS)	46
5.31 %30 chenodeoxycholic acid elektrokimyasal empedans spektrumu (EIS)	46
5.32 %20 chenodeoxycholic acid elektrokimyasal empedans spektrumu (EIS)	47
5.33 %10 chenodeoxycholic acid elektrokimyasal empedans spektrumu (EIS)	47
5.34 %30 Declydimethyl chlorosilane elektrokimyasal empedans spektrumu (EIS)....	48
5.35 %20 Declydimethyl chlorosilane elektrokimyasal empedans spektrumu (EIS)	48
5.36 %10 Declydimethyl chlorosilane elektrokimyasal empedans spektrumu (EIS)....	49
5.37 %30 Chlorodimethylsilyl methyl elektrokimyasal empedans spektrumu (EIS)....	49
5.38 %20 Chlorodimethylsilyl methyl elektrokimyasal empedans spektrumu (EIS).....	50

ŞEKİLLER DİZİNİ(devam)ŞekilSayfa

5.39 %10 Chlorodimethylsilyl methyl elektrokimyasal empedans spektrumu (EIS).....	50
---	----

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge

Sayfa

5.1 Yapılan DSSC lerin fotovoltaiik performans parametreleri..... 39

6.1 DSSC katmanları arasında gerçekleşen elektrokimyasal olaylar ve bunlara karşılık gelen empedans parametreleri..... 52

1.GİRİŞ

İnsanoğlu hayatını idame edebilmek adına enerjiye ihtiyaç duymaktadır. Yiyeceklerden alınan enerji sadece insan vücudunun ihtiyacı olan enerjiyi karşılamaktadır. İnsanoğlunun tek derdi beslenebilmek olmadığından hayatın idamesi açısından daha fazla enerjiye ihtiyaç duyulmaktadır. Elektrik enerjisi insanların yoğun olarak kullandığı enerji türüdür. Elektrik enerjisine en yaygın olarak fosil yakıtların Elektrik enerjisine dönüştürülmesi yöntemiyle ulaşılmaktadır. Ekonomi ve teknolojinin hızlı gelişimleriyle doğru orantılı olarak dünyada ki enerji ihtiyacı da çığ gibi artmaktadır. Dünyadaki enerji tüketiminin 2005 ten 2030 a kadar %50 oranında artması beklenmektedir (Energy Information Administration , 2008). Dünyanın enerji kaynakları yaklaşık olarak petrol bazlı fosil yakıtlardan %34, doğalgazdan %21, kömürden %27, nükleerden %6 hidro elektrik enerjisinden %2 ve yenilenebilir enerji kaynaklarından %10 oranlarında karşılanmaktadır (International Energy Agency). Günlük ortalama petrol tüketimi 82.5 milyon varildir. Bu hızlarda kullanılan dünyamızdaki Fosil yakıt rezervlerinin yakın bir gelecekte tükenmeyle karşı karşıya kalacak olması insanları yenilenebilir enerji kaynağı arayışına itmiştir. Yenilenebilir kaynak arayışı ve bu kaynakların geliştirilmesi ülkeler arasında bir yarış haline dönüşmüştür. Bu kaynaklar Güneş, Rüzgar, Hidrolik, Jeotermal ve gel-git olarak sınıflandırılabilir. Bu yenilenebilir enerji kaynakları arasında en fazla enerji oranı güneşten alınmaktadır. Güneşten dünya atmosferinin yüzeyine gelen enerji 1.7×10^5 TW kadardır. Yapılan hesaplara göre dünyamızın enerji ihtiyacı ise 600 TW civarındadır. Bu miktarlar incelendiğinde güneş enerjisinin önemi ortaya çıkmaktadır (Can, 2012).

Fotovoltaik etki ilk olarak 1839 yılında bulunmuştur (Bequerel, 1839). Katı veya sıvı sistemler ile birleştirilmiş iki elektrot tabaka arasında elektriksel potansiyel gözlemledikten sonra ışık enerjisini elektrik enerjisine dönüştürmek için temel sistemler oluşturulmuştur. Bu sistemler hem alternatif enerji için hem de bilim dünyası için ciddi bir ilgi alanı haline gelmiştir. Güneşten dünyamıza yıllık 3×10^{24} J gibi devasa bir enerji ulaşmaktadır. Dünya yüzeyinin sadece %0.13 lük kısmının %10 verimli güneşten elektrik enerjisi üreten fotovoltaik sistemlerle

kaplanılması durumunda şu anda ihtiyaç duyulan enerji karşılanabilinecektir (Grätzel, 2001).

Fotovoltaik alışmalar günümüzde tek kristal ve çoklu kristal silisyum kullanımının etkisindedir ve silisyum araştırmaları ince film kristal silisyum üzerinde yoğun bir şekilde devam etmektedir (5-30 μm aktif tabaka kalınlığında). Bu sayede maliyetli kristal büyütme ve dilimleme süreçlerine ihtiyaç duyulmamaktadır. Bu malzemeler için ortaya çıkan zorluklar; i) yeterli miktarda ışık absorbsiyonunun yapılamaması, ii) filmlerin istenilen derecede kaliteli hazırlanamaması, iii) istenen özelliğe sahip kristalin hazırlanmasındaki zorluk ve yüksek enerji tüketimi, iv) tüm ihtiyaçları karşılayan altlık bulunmaması şeklinde sıralanabilir. Uygun zellikli ince-film malzemeler yüksek ışık absorbsiyonu sağlar ve bunlar direk bant yapısı ile karakterize edilir.

Silisyum katı hal fiziği açısından iki sebepten dolayı fotovoltaik malzeme olarak tercih edilmemelidir; i) yarıiletkenin absorbsiyonu ile güneş spektrumu arasında spektral uyumsuzluğun söz konusu olmasıdır. Bu uyumsuzluk yaklaşık olarak 5900 K'lık bir kara cisim spektrumu kadardır. ii) silisyumun dolaylı bant yapısına sahip bir malzeme olması, yani değerlik bandı maksimumu ile iletim bandı minimumu momentum uzayında (k-uzayında) tam karşı karşıya gelmemesidir. Dolaylı bant yapılı malzemelerde ışık absorpsiyonu direk bant yapılı malzemelere göre daha azdır. Bu durumu daha iyi anlayabilmek için şu örnek bize yardımcı olacaktır; direk bant yapılı bir malzeme olan GaAs'n 1 μm kalınlıkta hazırlanmış olan filmi üzerine düşen ışığın %90 'ını soğurabilmektedir. Aynı oranda ışığı soğurabilmek için dolaylı bant yapısına sahip olan silisyum kullanılacak olursa bu silisyum filmin kalınlığının 100 μm olması gerekmektedir. ışık sayesinde meydana gelmiş olan taşıyıcıların n yüzeye yakın olan p-n eklemine ulaşması gerekmektedir. Difüzyon uzunluğu azınlık taşıyıcıları için 200 μm veya silisyum kalınlığının en az 2 katı kadar olması gerekmektedir. Bundan dolayı malzeme yüksek saflıkta ve çok iyi derecede kristal özelliğe sahip olmalıdır.

Tüm bu fiziksel kısıtlamalar nedeniyle bu çalışmalarda yeni malzemelerin bulunup kullanılabilmesi amacıyla çok fazla araştırma yapılmıştır. Tüm bu araştırmaların sonucunda ideal bir güneş hcreti için direk bant aralıklı ve 1.1-1.7

eV bant aralıklı malzemelerin kullanılması gerektiği ortaya çıkmıştır. Ayrıca malzemelerin kolay temin edilebilirliği, toksik olmaması ve tekrar tekrar kaplanabilme niteliklerine sahip olması gibi özelliklere de sahip olması gerekmektedir. Işık-elektron dönüşümü sağlamak amacıyla alternatif olarak farklı anorganik malzemelerin kullanıldığı farklı geometrilerde aygıtlar da geliştirilmiştir. Bu aygıtlar için periyodik tablodaki III-V grubu elementlerinin kullanılmakta olduğu tandem hücreleri de bünyesinde barındıran çeşitli konsantre edici sistemler yapılmıştır.

Yeni dizayna sahip güneş hücreleri tasarlanması ve uygulamalarının yapılmasına son yıllarda ağırlık verilmiştir. Üçüncü nesil diye adlandırılan bu tasarımlar, boyayla duyarlaştırılmış fotovoltaik hücreler, polimer güneş hücreleri ve nanokristal yapılı güneş hücreleridir. Işık tarafından uyarılmış yüklerin taşınımı, yeni nesil güneş hücrelerinde bir önceki klasik yarı iletken güneş hücrelerden farklı özellik sergilemektedir. Üçüncü nesil güneş hücrelerinde yüklerin ayrımı karışım halindeki tabakada (bulk) gerçekleşirken klasik güneş hücrelerinde p-n heteroekleminde meydana gelir. Üçüncü nesil güneş hücreleri hızlı büyüme göstermiştir. Bunun nedenleri; yapım aşamalarının kolay olması, malzeme fiyatlarının uygunluğu ve küçük geliştirmelerin bile gelecek için önemli katkı sağlamasıdır.

Geleneksel güneş hücreleri ticari boyutunda organik güneş hücrelerinin verim bakımından daha ilerisindedir, ancak uzun vadede sınırsız kaynak olanağının olması ve bu alanda doğa için daha güvenli maddeler kullanarak geliştirilme kapasitesine sahip oldukları için Ar-Ge çalışmaları hızlı bir biçimde ilerlemektedir (Chérubin, 2009).

2.KURAMSAL BİLGİLER

2.1. Fotovoltaik Olay

19. yüzyılda Edmund Becquerel elektrolit içinde yer alan platin elektrot yüzeyine gümüşün kaplanması sırasında akım oluştuğunu keşfetmiştir (Bequerel, 1839; Andrews, 1879). Bu önemli keşiften sonra bu alanla ilgili yoğun denemeler yapılmıştır. İlk olarak geniş alanlarda selenyum tabakları kullanılarak güneş hücrelerinin yapımı 1883 yılında Amerikalı bir bilim adamı tarafından gerçekleştirilmiştir (Siemens, 1885). Selenyum malzemesi kullanılarak hazırlanan güneş hücreleri, şiddetli ışık altında ani bir şekilde bozundukları için verimi yaklaşık %1 miktarında olmuştur. O zamanlarda yapılan bu denemeler günümüzde oldukça popüler olan güneş hücreleri ile ilgili çalışmaların ön ayağı olmuştur.

Güneş spektrumunun spektral dağılımı, 1901 yılında Max Planck tarafından kendi ismiyle adlandırıldığı Planck yasası ile açıklamıştır (Planck, 1901). Tarihler 1905'i gösterdiğinde, Albert Einstein "ışığın kuantlar" dan (1926 yılında Gilbert Lewis tarafından "foton" olarak adlandırılmış) oluştuğunu basit bir şekilde açıklamış ve bununla birlikte fotoelektrik olayının nasıl oluştuğunu gösteren bir makale yazmıştır (Einstein, 1905). Bu yayından sonra 1921 yılında Nobel ödülüne layık görülmüştür. Fotoelektrik olayı, bütün fotovoltaik aygıtların teorik temelini sağlamaktadır.

Wilhelm Hallwachs 1904 yılında bakır ve bakır oksit kullanarak ince film "*Schottky Bariyer*" aygıt olarak yarıiletken-eklem tarzında bir güneş hücresi yapmıştır. Goldmann ve Brodsky Yarıiletken-metal arayüzeyindeki bu bariyer tabakasını 1914 yılında yayınladıkları makale ile teyit etmişlerdir. (Goldmann et al., 1914). Walter Schottky, Neville Mott ve diğer bilim adamları 1930'lu yıllarda bu bariyer üzerine çalışmışlar ve çok fazla bilgi birikim sahibi olmuşlardır (Schottky, 1930; Copeland, 1942).

Audubert ve Stora kadmiyum sülfürdeki (CdS) fotovoltaik etkiyi 1932 yılında keşfetmişler. Bu keşif sayesinde, II-VI sistemlerin kullanılarak güneş hücresi yapımının önü açılmıştır (Audubert et al., 1932). Silisyum elektroniğinin

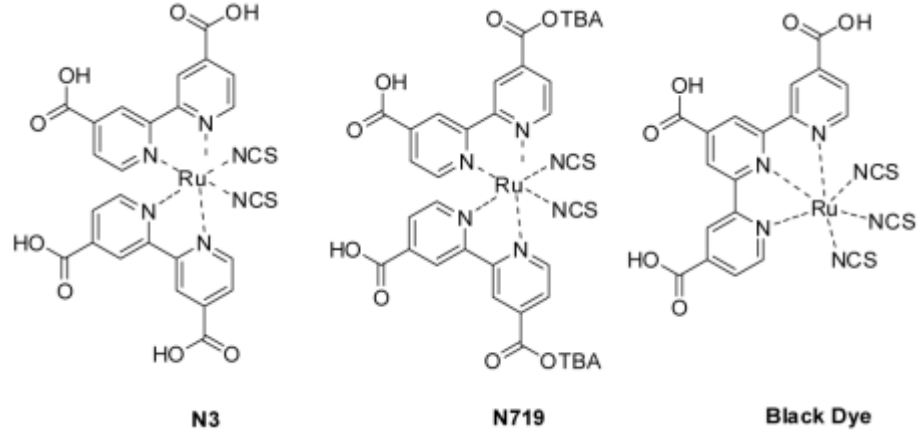
gelişmesi sayesinde, 1950’lerde Fuller, n-tipi silisyum tabakayı (*wafer*) bor triklorür ile işleme tabi tutarak *p-n* eklemine yakın bölgede yük dağılımının ciddi oranda arttığını ortaya çıkarmıştır (Fuller, 1953). Daha sonra Chapin ,geliştirilmiş bu silisyum yüzeylerini kullanarak güneş hücreleri yapmıştır. Bu güneş hücrelerinin verimi yaklaşık %6 civarında olmuştur. 1930’lu yıllarda selenyum ile yapılan güneş hücrelerinden 50 kat daha verimli olduğu belirlenmiştir (Chapin, 1954). Tüm bu çalışmalardan sonra Bu, CdS, GaAs, InP ve CdTe gibi maddeler kullanılarak çok sayıda *p-n* eklemli güneş hücreleri yapılmıştır. Bu maddelerden yapılan güneş hücrelerinden elde edilen elektriğin çok yüksek maliyette olmasından dolayı (watt başına birkaç yüz dolar) çoğunlukla uzay çalışmalarında kullanılmıştır. Dr. Berman’ın 1970’li yıllarda silisyum üzerine araştırmalarından sonra, tek kristal modülün fiyatı watt başına 10-20 dolara kadar düşürülmüştür (Berman, 1973). Tarihler 1970’li yılları gösterdiğinde, Ortadoğu’da ortaya çıkan politik krizden sonra fosil yakıt kaynaklarına sınırlama getirilmesi ve ambargo uygulanması gibi etmenlerden dolayı alternatif enerji kaynağı olarak güneş hücrelerine ilgi ciddi oranda çoğalmıştır. Bu süre zarfında ikinci nesil güneş hücrelerine yoğunlaşıp bu hücreler geliştirmiştir. Çalışmalarda; Polikristal, amorf silisyum, CdTe, CuInSe₂, (CIS), CuGaSe₂, CuInSe₂, (CIGS) ve bunlara ek olarak çok tabakalı güneş hücreleri üzerine yoğunlaşmış,bu malzemelerle yapılan hücreler geliştirilmiş ve uygulamaları ortaya çıkarılmıştır. 1990’lı yıllarda ise yeni bir mimariye geçilmenin adımları atılmıştır. Bu tür “üçüncü nesil güneş hücreleri” olarak adlandırılmıştır. Üçüncü nesil güneş hücreleri arasında; boya ile duyarlaştırılmış fotovoltaiik hücreler, polimer tabanlı güneş hücreleri ve nanokristal tabanlı güneş hücreleri bulunmaktadır. Üçüncü nesil güneş hücreleri, ışık tarafından uyarılan yüklerin taşınımı sebebiyle, bir önceki geleneksel yarıiletken güneş hücrelerinden farklı özellik sergilemektedir. Geleneksel güneş hücrelerinde yük ayrımları *p-n* heteroekleminde gerçekleşiyorken, üçüncü nesilde ise bu ayrımın *bulk* katmanında gerçekleştiği bilinmektedir(Can, 2012). Bu yaklaşım daha düşük maliyetli güneş hücreleri oluşturmak için yeni ve etkili bir alternatif ortaya çıkarmıştır.

2.2. Boya Katkılı Güneş Hücreleri (DSSC)

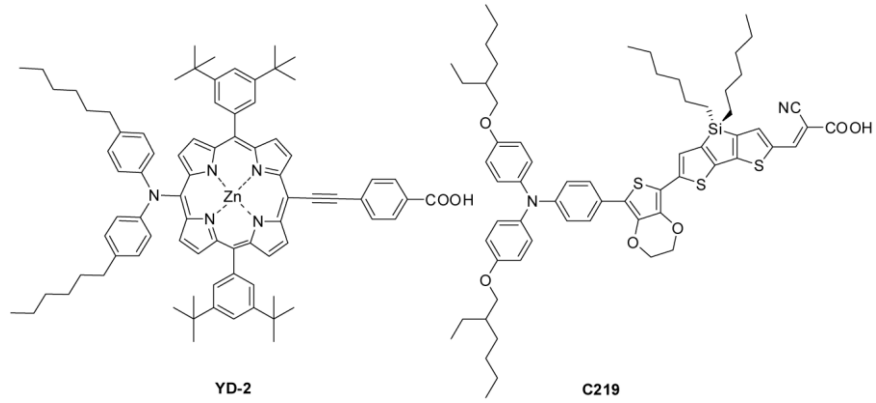
Geniş bant aralığına sahip yarıiletkenlerin organik boya katkılı güneş hücreleri (DSSC) Gerischer (Gerischer et al., 1968) ve Tsubomura'nın (Tsubomura, 1976) çalışmaları ışığında 1960'lı yıllardan sonra araştırılmaya başlanılmıştır. Yapılan çalışmalarda, yarıiletken olarak ZnO, boya olarak rose bengal kullanılmaktadır. Fakat bu şekilde yapılmış olan güneş hücrelerin verimleri uzun bir süre düşük kalmıştır (Gratzel, 1985). 1991 yılında Michael Grätzel ve Brian O'Regan'ın çalışmaları sonra bu alanda ciddi bir ilerleme kaydedilmiştir. Bu çalışmalarda, yarı iletken malzeme olarak gözenekli yapıdaki (poroz) TiO_2 , fotosensör olarak ise rutenyum temelli bir boya kullanılarak %7 den fazla bir verime ulaşılmıştır (Gratzel, 1991).

Boya katkılı Güneş hücrelerindeki (DSSC) en önemli özellik oldukça büyük yüzey alanına sahip mezoporoz yarıiletken (TiO_2) tabakanın kullanılıyor olmasıdır. Yüzey artışı güneş hücresinin verimini önemli oranda arttırmaktadır. Çok fazla absorpsiyon yapan her hangi bir molekül mono tabaka şeklinde TiO_2 yüzeyine bağlandığında üzerine düşen ışığı yaklaşık %1 oranında absorplayabilir (Ardo et al., 2009).

Devam eden çalışmalar boyunca, yeni boyalar geliştirilmiştir. Bu çalışmaların önemli bir kısmı rutenyum boyaları üzerinde olmuştur. N3, N719 ve "Black Dyes" gibi çok farklı sayılarda rutenyum boyaları sentezlenilmiştir. Bu boyalarla yapılan DSSC hücrelerinin verimi %11'e kadar yükselmiştir (Gratzel et al., 2001; Gratzel et al., 1999; Gratzel et al., 1993; Gratzel et al., 1997; Han et al., 2006). Sentezlenilmiş olan metal içermeyen ve yeşil renkteki porfirin yapısındaki boyanın (YD-2) verimi %11 olarak kaydedilmiştir (Diau et al., 2009; Gratzel et al., 2010). Yine metal içermeyen, C219'un verimi de %10 olarak bulunmuştur (Wang et al., 2010).



Şekil 2.1 Rutenyum temelli boyaların kimyasal yapıları



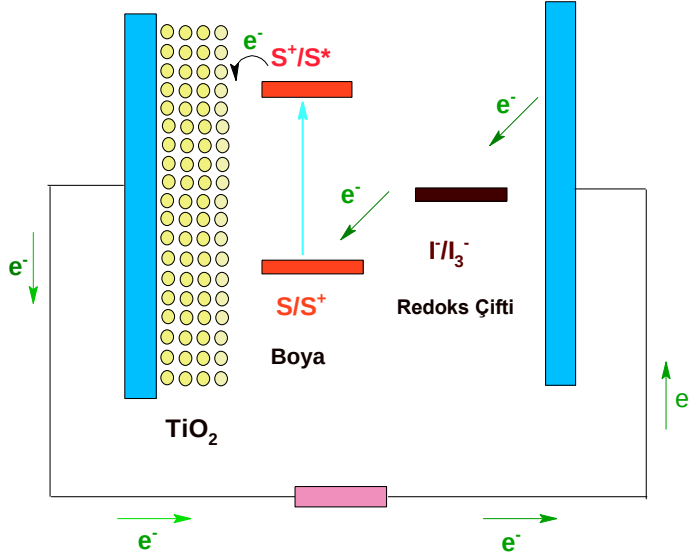
Şekil 2.2 YD-2 ve C219 organik boyalarının moleküler yapıları.

2.2.1. DSSC hücrelerin yapısı

Boya katkılı güneş hücreleri (DSSC), farklı bileşenlerin bir araya gelmesi ile oluşmaktadır. Bu bileşenler, iletken cam yüzey, mezoporoz yarıiletken film, boya (organik ya da metal içeren), içinde redoks çifti bulunan bir elektrolit ve karşıt elektrottur. Bu bileşenlerden her birinin optimizasyonu, DSSC hücresinin verimini optimal hale getirmek için çok fazla önem arz eder. Tüm bileşenlerin araştırılması son zamanlarda eksiksiz bir şekilde yapılmaktadır. Fakat, halen daha bütün bileşenlerin üzerinde ciddi manada çalışmalar yapılması gerekmektedir. Şekil 2.1’de DSSC hücresinin kısımları şematik olarak gösterilmiştir.

Güneşten gelen ışık boya moleküllerine çarpar, ışığı soğuran boya uyarılmış hale gelir ve bir elektronunu TiO_2 ’in iletkenlik bandına enjekte eder. Enjekte olan

elektronlar nano kristal yapıyı yüzeyden ilerleyerek TiO_2 kaplı olan elektrota ulaşır. Elektronunu TiO_2 'in iletkenlik bandına veren boya katyonları redoks çifti içeren (I^-/I_3^-) tarafından nötral hale indirgenir. Tüklenmekte olan boya redoks çifti tarafından yeniden üretilir.



Şekil 2.3 DSSC hücresinin şematik gösterimi ve çalışma prensibi(Can, 2012).

2.2.2. Çalışma elektrodu

DSSC hücrelerinin yapımı için mesoporoz TiO_2 elektrodunun kullanılmasında 1991 yılı dönüm noktası olmuştur (Gratzel, 1991). Bu şekilde mesoporoz bir yarıiletken kullanılarak hazırlanan DSSC hücrelerinde yüzey alanının neredeyse 1000 katına kadar artış gösterdiği ortaya çıkmıştır. DSSC hücrelerinde TiO_2 , bugün dahi en yüksek verimi sağlamaktadır. Ancak ZnO , SnO_2 ve Nb_2O_5 gibi farklı metal oksitler de DSSC hücrelerinin yapımında denenip üzerlerinde çalışılmıştır. Ayrıca bunlara ek olarak basit oksitler (SrTiO_3) ve ternary (üçlü) oksitlerin (Zn_2SnO_4) kullanıldığı hücreler oluşturulmuştur. Metal oksit çekirdeğinin yüzeyine farklı bir metal oksit kaplanarak (ZnO çekirdeğinin yüzeyine SnO_2) değişik yapılarda (core-shell) yarıiletkenler sentezlenilip uygulamaları üzerinde çalışılmıştır (Hagfeldt et al., 2010; Hupp et al., 2008; Pagliaro et al., 2009; Jose et al., 2009; Zhang et al., 2009).

Günümüzde en son araştırma konularından biri de nano yapıli eletrotların yüzeyini geliştirmeye yönelik yapılan çalışmalardır. Bu yapılar ratsgele oluşmuş nano parçacıklardan uzun nano boyutta tek-kristal (*single-crystalline nanorods*), nano boyutta düzenli silindirlere (*organized arrays of nanotubes*) kadar başarılı bir şekilde sentezlenilip uygulamaları yapılmaktadır.

2.2.3. TiO₂ Elektrot

Çevremizde görmüş olduğumuz neredeyse her beyaz renkli objede TiO₂, farklı yapılarda ve oranlarda kullanılabilmektedir. TiO₂ kimyasal olarak ya da biyolojik olarak, aktif olmayan bir madde halindedir. Kimyadan gıdaya kadar birçok sektörde endüstriyel amaçlarla kullanılmasının yanı sıra 1972 deki bir laboratuvar çalışmasının tetiklemesi ile birbirinden çok farklı bilim dallarında bir eksen malzeme olarak popüleriğini artırmıştır. 1972’de Fujishima ve arkadaşlarının fotokatalitik özelliğini keşfetmesinden sonra TiO₂, bilimsel araştırmalarda popüler bir konu haline gelmiştir ve hala gündemde kalmaya devam etmektedir. Honda-Fujishima adı verilen etkiye göre, TiO₂ elektrotlar ışıık etkisi ile suyu dekompoze edebiliyordu. Zamanla yapılan çalışmalar güçlü oksidasyon aktivitesini ve çok yüksek hidrofilili özelliklerini de ortaya koydu. Kristal yapısı üç farklı fazda olabilen TiO₂’in en yaygın kullanılan fazı anataz, en yüksek fotoaktiviteye sahiptir, diğer fazlar Rutil ve Brutil’in yoğunluğu; sırasıyla 4.2 ve 4.5g/cm³ ile 3.9g/cm³’lük Anataz’dan daha yüksektir. Fotoaktivite açısından Anataz faz yüksek aktiviteye sahip iken Brutil faz fotoaktif değildir(Sayın, 2014)



şekil 2.4 TiO₂ beyaz toz hali

Titanyum dioksit(TiO_2) görünür ışıktaki saydam olan geniş bant aralıklı, kararlı, toksik olmayan ve yüksek bir refraktif indekse sahip olan (n : 2,4-2,5) bir yarıiletkenidir. TiO_2 aynı zamanda boyalarda beyaz pigment, diş macunlarında, güneş kremlerinde, kendi yüzeyini temizleyen sistemlerde ve gıda sektöründe (E171) geniş bir kullanım alanına sahiptir. TiO_2 üç farklı kristal yapıda bulunabilmektedir. Bu yapılar rutil, anataz ve brokittir. Rutil, termodinamik açıdan en kararlı olan yapıdır. Ancak boya duyarlı güneş hücrelerinde en çok tercih edilen kristal yapı anataz yapısıdır. Anataz, hem geniş bir bant genişliğine (E_g), hem de yüksek iletkenlik bant değerine sahip olan yapıdır. DSSC hücreleri için hem daha yüksek fermi seviyesine hem de daha büyük V_{oc} (açık devre gerilimi) elde edebilmek için aynı iletkenlik bandındaki elektron miktarlarının artması gerekmektedir.

2.2.4. ZnO Elektrot

DSSC hücrelerinde kullanılan ilk yarıiletken malzeme ZnO olmuştur. ZnO'nun iletkenlik bandı ve E_g değeri TiO_2 'nin anataz formunu ile çok benzerlik göstermektedir. ZnO, TiO_2 'den daha yüksek elektron hareketliliğine sahip bir yarıiletken olmasına rağmen kimyasal kararlılık açısından TiO_2 'ye göre çok zayıf bir özellik sergilemektedir. Hem asidik hem de bazik koşullarda çözünmektedir. DSSC hücrelerinde ZnO kullanımı son yıllarda araştırma konularında sıkça yer alıp uygulama sayıları hızla artmaktadır.

2.2.5. Karşıt Elektrot

Cam ya da plastik yüzey üzerine kaplanan iletken bir tabakadan oluşan yapıya karşıt elektrot denir. Redoks çiftinin etkili bir şekilde rejenarasyonunun sağlanabilmesi için, bir yüzey üzerine sıklıkla platin bileşiği kaplanarak oluşturulmaktadır. Polimerler ve Karbon siyahı (black carbon) gibi maddelerde karşıt elektrot olarak DSSC hücrelerinde denenmiştir (Karlsson, 2011; Hagfeldt et al., 2007; Gratzel et al., 1996; Saito et al., 2002; West et al., 2006).

2.2.6. Boyalar

Kullanılan boyaların tek bir tabakası kimyasal bağ ile yarıiletken malzemenin yüzeyine adsorplanmaktadır. Daha sonra boya gelen ışığı absorplayarak uyarılır. Uyarıldıktan sonra elektronlarını yarıiletkene enjekte ederek yükseltgenmiş hale gelir, diğer taraftan ise elektrolit içindeki redoks çiftinden elektron alıp indirgenir.

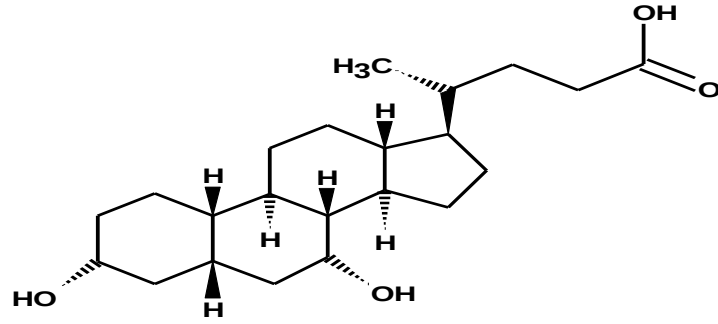
DSSC hücrelerinde kullanılacak boyalarda verimin iyi olabilmesi için, dikkat edilmesi gereken birçok husus vardır:

- Kullanılacak boya geniş bir absorpsiyon spektrumu içermeli ve mümkünse IR bölgesinde absorpsiyon yapmalıdır.
- Kullanılacak boya yüksek molar soğurma katsayısına sahip olmalı (ince yarıiletken bir film kullanımında bile yüksek foton absorpsiyonu sağlar).
- Kullanılacak boya yarıiletken tabakanın yüzeyine kuvvetlice bağlanmalıdır. Genellikle boyanın içeriğinde —COOH , $\text{—H}_2\text{PO}_3$, $\text{—SO}_3\text{H}$ gibi grupların bulunması tercih edilir.
- Boyanın enerji düzeylerinin hem yarıiletkenin iletkenlik bandı ile hem de boşluk iletim malzemesi olan redoks çifti ile uyumlu olması gerekmektedir.
- Gelecekte yapılacak olan büyük ölçeklerde üretim için kolay sentezlenebilir ve anlaşılabilir senteze sahip olması gerekmektedir.
- Geri dönüşüm olasılığına sahip olması ve düşük toksik özelliğe sahip olması büyük avantajlar sağlayacaktır.
- Uzun süre kullanılabilmesi için ışık altında yüksek bir kararlılığa sahip olması önemlidir
- Kullanılacak boyanın yarıiletken yüzeyinde agregasyona uğramaması önemlidir.
- Kullanılacak boyanın elektrokimyasal olarak kararlı olması gerekir.
- Kullanılacak boya ışığa ve ısıya karşı dayanıklı yapıda olması gerekir.

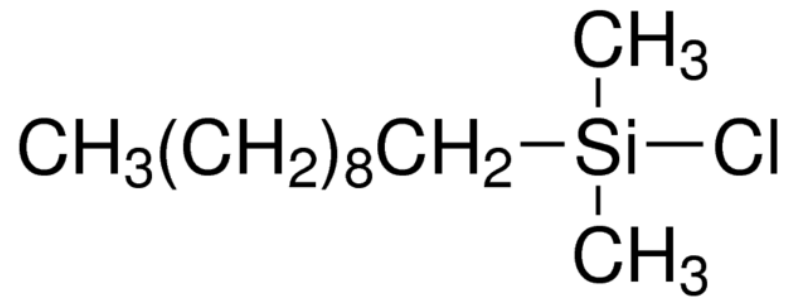
Boyaların enerji seviyeleri çok büyük öneme sahiptir. Hücredeki farklı elektron transferi işlemlerinin devam edebilmesi için itici bir güce ihtiyaç duyulur. En düşük enerjili boş moleküler orbital (LUMO), boyanın uyarılmış oksidasyon potansiyeli, etkili bir elektron transferi yapabilmek için yarıiletkenin iletim bandından negatif olarak daha büyük olması gerekir. Ayrıca en yüksek enerjili dolu moleküler orbitalin (HOMO), temel haldeki oksidasyon potansiyelinin, yükseltgenmiş boyanın etkili bir biçimde indirgenebilmesi için elektrolit içindeki redoks çiftinin potansiyelinden pozitif olarak daha düşük olması gerekir. Hem organik hem de inorganik boyaları içeren DSSC hücreler hakkında çalışmalar yapıp birkaç tane özet makale yapılmıştır (Hagfeldt et al., 2010, Ooyama et al., 2009; Bäuerle et al., 2009; Robertson, 2006).

Organik boyaların birçok avantajları vardır; geçiş metalleriyle kıyaslandığında yüksek sönmüleme yapabilmeleri, daha kolay modifiye edilebilmeleri ve çevreye daha az zarar vermeleri gibi. Ancak, organik boyaların dar band aralığında absorpsiyon yapmaları, agregasyon yapma eğiliminde olmaları ve kararlılık gibi sıkıntıları da mevcuttur.

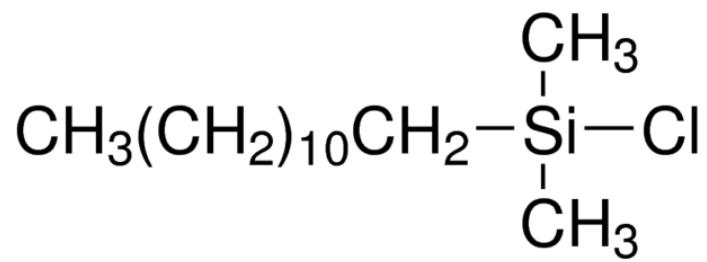
DSSC hücrelerinin verimini arttırmak amacıyla son zamanlarda yapılan önemli çalışmalardan biri de yardımcı-adsorber (*co-adsorber*) kullanımındır. Işık absorplaması yapmaması bu molekülün en önemli özelliğidir. Ayrıca yarıiletken yüzeyine kimyasal adsorpsiyon yapması için akseptör gibi bir yapının varlığı gerekir. Bu yardımcı-adsorberlar (chenodeoksikolik asit, CDCA) kullanılarak yapılan güneş hücrelerinde boyanın agregasyonu engellenmektedir. Böylece elektron aktarımı artırılır ve bunun sonucu olarak daha yüksek bir akımın oluşmasına olanak sağlanır (Hara et al., 2004). Bu tez kapsamında yapılan çalışmalar literatürde sonuçları belli olan CDCA(Chenodeoxycholic acid) co-adsorberi (yardımcı-adsorber) ve yeni sentezlenmiş olan 2 farklı yardımcı-adsorberın karşılaştırılarak DSSC hücrelerinin verimlerine etkilerinin belirlenmesi olmuştur.



Şekil 2.5 Chenodeoksikolik asit (CDCA) bileşiğinin moleküler yapısı.



Şekil 2.6 Decyl dimethyl chlorosilane molekülünün kimyasal yapısı



Şekil 2.7 Dodecyldimethyl chlorosilane molekülünün kimyasal yapısı

2.2.7 Rutenyum türevi boyalar

Bu tezde Rutenyum türevi olan N719 boyası kullanılmıştır, Ru boyalarının en iyi fotovoltaiik sonuçları gösterdiği bilinmektedir. Uygun enerji düzeylerine (HOMO ve LUMO), kararlı elektrokimyasal davranışa, geniş bir absorpsiyona ve uygun kimyasal özelliklere sahip olmaları nedeniyle Ru boyaları DSSC hücrelerinde öncü boya olarak yerini almıştır (Hagfeldt et al., 2010; Gratzel et al., 2007; Gratzel et al., 2006; Durrant et al., 2005; Nazeeruddin et al., 2005; Gratzel et al., 2005; Schmidt-Mende et al., 2005; Gratzel et al., 2005; Wu et al., 2007; Thelakkat et al., 2007). DSSC hücrelerinde kullanılan birçok rutenyum boyalarının verimleri %10 düzeyini aşmaktadır.

3.TEZİN AMACI VE KAPSAMI

DSSC hücrelerinin teknolojiadaki yeri tartışılmaz öneme sahiptir. Gratzel'in öncülüğünde 1991 yılından günümüze kadar farklı boyalarla sentezlenilip kullanılarak önemli gelişmeler kaydedilmiştir. DSSC hücreleri henüz ticari olarak kullanılmakta olan silikon tabanlı güneş hücreleriyle rekabet edememektedir. Fakat yeni boyaların sentezlenmesi çalışmaları hızla ilerlemekte olup, DSSC hücrelerinde yüksek verimlere ulaşıldıkça kullanım oranları da hızla artmaktadır. DSSC hücrelerinde istenilen verimlere ulaşabilmek için mevcut olan problemlerin çözüme ulaşması gerekmektedir.

Bu tez kapsamında DSSC hücrelerinde verimi arttırabilmek amacıyla ilk önce katkılandırılmış TiO_2 ince film üretimleri ve karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir. Cam altlık üzerine katkılandırılmış TiO_2 ince filmlerin çalışma elektrodu olarak kullanıldığı DSSC üretimi yapılmıştır. Ayrıca bu güneş pillerinin performanslarını arttırabilmek amacıyla co-adsorber diye adlandırılan bileşikler kullanılarak DSSC'lerin verimi üzerindeki etkileri incelenmiştir. Bu bileşikler hazırlanan boya çözeltisine daldırılan TiO_2 yüzeyinde agregasyonu (topaklanmayı) engelleyecek dolayısıyla elektron aktarımı artacak ve bunun sonucu olarak daha yüksek bir akımın oluşmasına olanak sağlanacaktır. Bu tezde yeni iki adet co-adsorber kullanılıp etkileri incelenerek, literatüre kazandırılması amaçlanmıştır.

Bu bağlamda üç adet co-adsorber ın DSSC üzerindeki etkileri incelenmesi yapılmıştır. Bu co-adsorberlardan biri literatürde etkisi hakkında yayınlar olan cheno deoxi colic acid (CDCA) olup diğer ikisi yeni sentezlenmiş olan; chloro dimethyl silyl methyl ve dodecyl dimethyl chlorosilane molekülleridir. Karşılaştırmalı olarak her üç molekülün DSSC üzerindeki etkisi incelenecektir. Bu tezde hazırlanan DSSC hücrelerinin verimleri, empedans eğrileri, akım-gerilim eğrileri ve absorbance ölçümleri incelenecektir.

4. YÖNTEM VE GEREÇ

Bu tezin ilk aşamasında cam tabaka üzerine bakır ve alüminyum ile katkılandırılmış TiO_2 ince filmler üretilmiştir. Üretim sol jel metoduyla yapılmıştır.

Tezin ikinci aşamasında, yaptığımız çalışmalarda amacımız co-adsorber malzemelerin güneş hücrelerinin verimine etkilerini incelemek olduğundan, sadece boya ile hazırlanmış güneş hücresi, iki farklı co adsorber ile hazırlanmış güneş hücreleri ve etkisi tespit edilmiş olan co adsorber ile hazırlanmış güneş hücreleri yapılmıştır. Bu hücrelerin verimleri karşılaştırılmıştır. Bu verilerin elde edilebilmesi için şu aşamalar yapılmalıdır ; boya çözeltisinin hazırlanması, co adsorber malzemelerin çözeltisinin hazırlanması, boya çözeltisi ile co adsorber malzemelerin uygun hacimsel oranlarda karıştırılarak TiO_2 lerin daldırılacağı yeni çözeltiler hazırlanması ve cihaz yapım aşamasıdır.

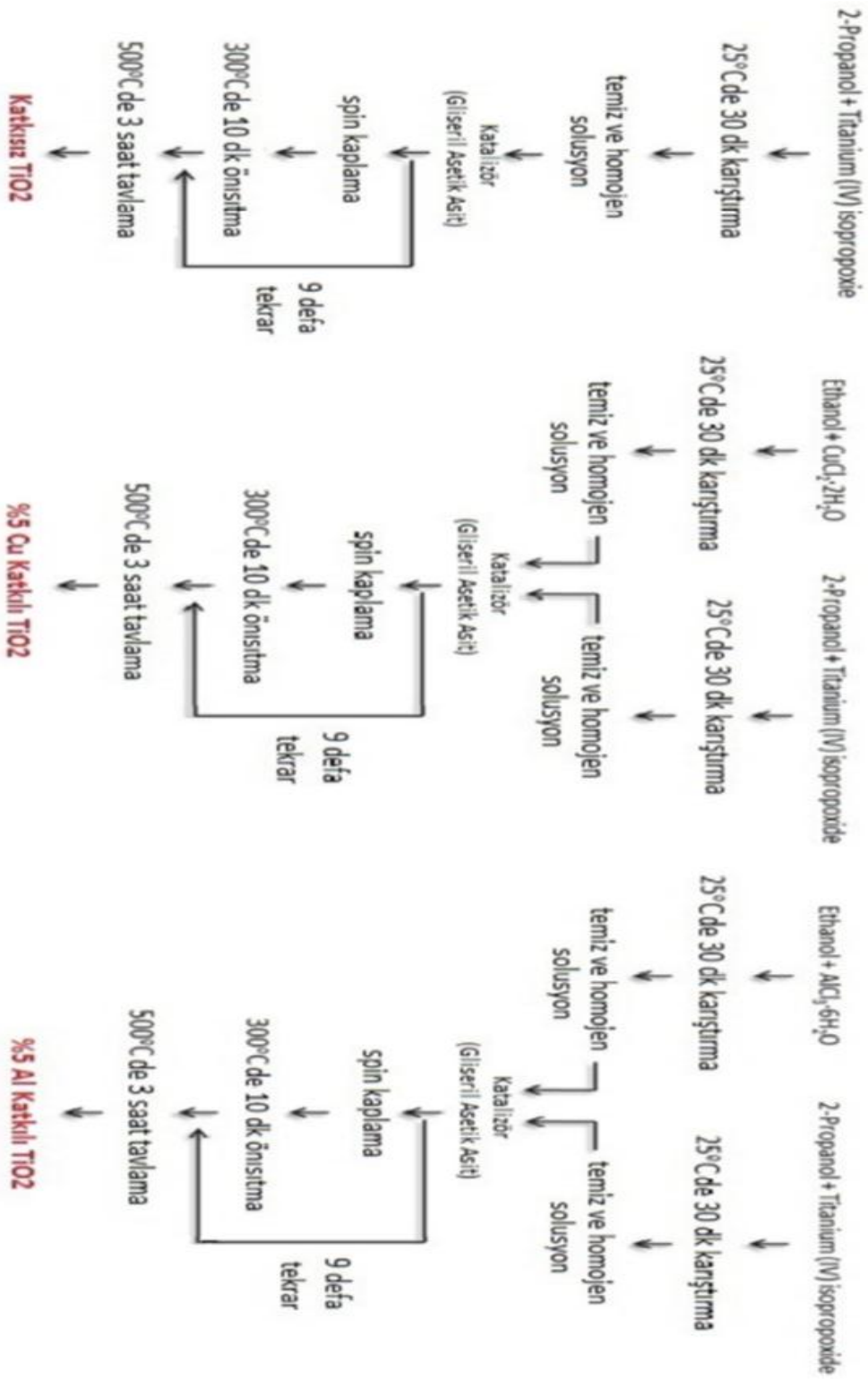
4.1 Katkılandırılmış TiO_2 İnce Filmlerin Yapılışı;

Katkı yoğunluğu %5 olacak şekilde Al, Cu katkılı ve katkılandırılmamış TiO_2 elde etmek için bir sol-jel üretim yöntemi uygulanmıştır. (Şekil 2.2) TiO_2 sol'ünün hazırlanmasında prekürsör olarak Titanyum izopropoksit (%99.99) hidrolize edildi. Aynı şekilde Cu katkılandırma için, CuCl_2 , Al katkılandırma için AlCl_3 kullanıldı. Üç farklı özellikte (katkisiz, Cu ve Al katkılı) TiO_2 için uygun miktarlarda prekürsörler (Propanol ve Titanyum(IV) isopropoksi) gerekli hassasiyette tartıldı.

Elde edilen prekürsörler etanol ve metanol içinde çözelti haline getirilerek solvent oluşturuldu, bu solventler, asetik asit damlatılırken kuvvetlice karıştırıldı, böylece metaller ile bağların kuvvetlenmesi sağlandı. Solüsyonlar hava sızdırmaz beherler içinde homojen ve berrak bir hal alarak hidrolizin tamamlanması amacıyla 30 dakika bekletildi. Elde edilen berrak solüsyon spin kaplama için gerekli malzemedir. 1x1.5cm alana sahip cam yüzeyine elde edilen solüsyon, sol-jel spin kaplama tekniği ile başarılı bir şekilde çökeltildi.

Cam tabanlıklara kaplama yapılmadan önce, herhangi bir yüzey kirinin sürece dâhil olmaması için, izopropil alkol ve aseton içinde 30’ar dakika ayrı ayrı banyo uygulandı, her banyo sonrasında damıtılmış su ile durulama yapılarak hava ile kurutuldu.

Spin kaplama prosesinde hazırlanan TiO_2 çözeltileri enjeksiyon şırıngaları ile temizlenmiş cam taban yüzeyine çok küçük miktarlarda damla şeklinde bırakıldı ve 3000rpm hızda döndürülerek solüsyonun cam yüzeyine tamamen yayılarak kaplanması sağlandı. Cam taban yüzeyinde ince film tabakası oluşması için $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ ’da 10 dakika kurutuldu. Böylece elde edilmiş numuneler atmosferik şartlarda ısıtma oranı $100^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ olacak şekilde $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ de 2 saat ısıtma işlemine tabi tutuldu.



Şekil 4.1 Sol-jel üretim şeması

4.2. Boyanın Hazırlanması;

Ticari olarak satın alınan Rutenyum tabanlı N719 boyası 100 ml Acetonitrile tertbutanol çözgeninde (hacimsel olarak 1:1) 0,5 mM çözünürlükte hazırlanmıştır. Yapılan hesaplamalar aşağıdaki gibidir.

$$\text{Molarite}(M) = \frac{n(\text{mol})}{v(L)}$$

$$0,5 \times 10^{-3} = n/100\text{mL}$$

$$n = 5 \times 10^{-5}$$

$$n = m/MA$$

$$MA = 1188.6$$

$$m = 59.93 \text{ g}$$

59.93 g toz haldeki boya Acetonitrile tertbutanol çözgenine ilave edilmiştir. Tamamen çözünebilmesi için 1 saat süreyle ultrasonik temizleme cihazına bırakılmıştır. Boyanın çözgeninde tamamen çözündüğü görüldükten sonra boya çözeltisi hazır hale gelmiştir. Karanlık bir ortamda muhafaza edilmiştir.

4.3. Co adsorberların hazırlanması:

İlk co adsorber olarak chlorodimethylsilyl methyl (CDSM) için 0.5 mM, 100 ml aceton nitrile tertbutanol içerisinde çözelti hazırlanmıştır. Kullanılması gereken miktar aşağıdaki hesaplamalara göre yapılmıştır.

$$\text{Molarite}(M) = \frac{n(\text{mol})}{v(L)}$$

$$0,5 \times 10^{-3} = n/100\text{mL}$$

$$n = 5 \times 10^{-5}$$

$$n = m/MA$$

$$N719 = 234.88$$

$$m = 11.74 \text{ g}$$

İkinci co adsorber olarak dodecyldimethyl chlorosilane molekülü 0.5 mM 100 mL aceton nitrile tertbutanol içerisinde hazırlanmıştır. Hesaplamalar aşağıdaki gibidir.

$$\text{Molarite(M)} = \frac{n(\text{mol})}{v(\text{L})}$$

$$0,5 \times 10^{-3} = n/100\text{mL}$$

$$n = 5 \times 10^{-5}$$

$$n = m/MA$$

$$MA = 262.93$$

$$m = 13.24 \text{ g}$$

Son olarak literatürde kullanılmış olan chenodeoxicolic acid (CDCA) molekülü için yine 0.5 mM, 100 mL aceton nitrile tertbutanol içerisinde çözünmüştür. Yapılan hesaplamalar aşağıdaki gibidir.

$$\text{Molarite(M)} = \frac{n(\text{mol})}{v(\text{L})}$$

$$0,5 \times 10^{-3} = n/100\text{mL}$$

$$n = 5 \times 10^{-5}$$

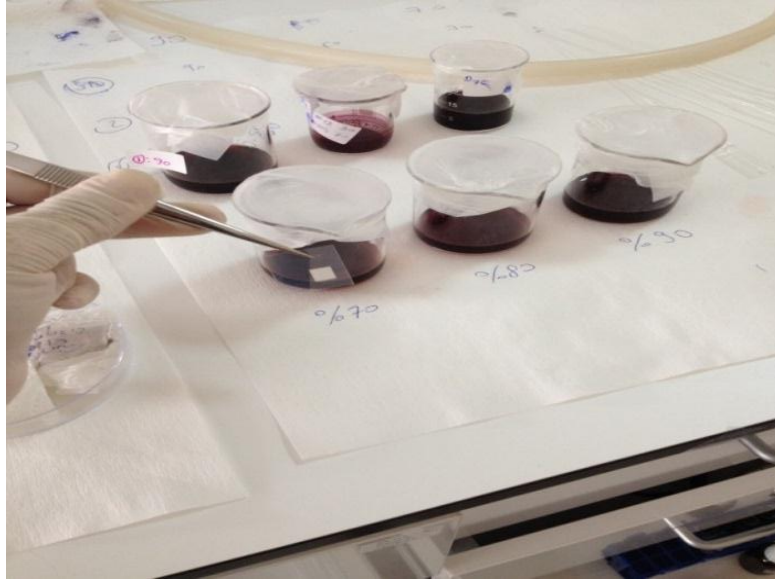
$$n = m/MA$$

$$MA = 392.57$$

$$m = 19.62 \text{ g}$$

4.4. Hacimsel Oranların Belirlenmesi

Bu aşamada N719 boyası ile co adsorberların belirli oranlarda karıştırılarak, TiO_2 lerin daldırılacağı kablara doldurulması işlemleri anlatılacaktır. Co adsorberların etkilerinin ortaya çıkarılması için N719 boyası ile üç adet co adsorber moleküllerimiz %70 N719 %30 co adsorber, %80 N719 %20 co adsorber ve %90 N719 %10 co adsorber hacimsel oranlarında kaplara doldurulmuştur. Bu kaplara TiO_2 kaplı elektrotlar daldırılacaktır. Her üç co adsorber için aynı işlem tekrar tekrar yapılmıştır.



Şekil 4.2 Hacimce oranlandırılmış boya co adsorber çözeltileri

4.5. DSSC Hücrelerinin Yapım Aşaması:

Ticari olarak Solaronix şirketinden satın alınan TiO_2 elektrotlar organikleri uçurmak ve kirlere arındırılmak amacıyla fırında kademe kademe $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ye kadar ısıtılmıştır. Oda sıcaklığındaki Fırına elektrolitler TiO_2 yüzeyi fırının yüzeyine temas etmeyecek şekilde yerleştirilir. İlk önce $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ye çıkarılır sıcaklık 5 dakika beklenerek 100 er derece artırılır. Her sıcaklık kademesinde 5 dakika beklenir. Ani sıcaklık artışları kaplamaları çatlatabilir. En son $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ da 15 dakika beklenerek, kendi halinde soğumaya bırakılır. $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ ye ulaştığında elektrotlar fırından çıkarılır. Nemin TiO_2 yüzeylerine yapışmaması için sıcak haldeyken boyaya daldırılır. Daha önce hazırlanmış olan boya çözeltilerine TiO_2

kaplı yüzey kabın tabanına temas etmeyecek şekilde yerleştirilir. Ağız kapatılarak Karanlık ortamda gece boyunca bekletilir. Ortalama 12 saatlik bir bekleme söz konusudur.



a



b

Şekil 4.3 a) kullanılan fırın, b) TiO₂ in fırına yerleştirilmesi

Gece boyunca boyaya daldırılmış olan elektrotlara boya kimyasal olarak nüfus etmiş hale gelecektir. Boyadan çıkarılan elektrotlar boyanın çözündüğü çözücü olan aceton nitrile tertbutanol çözücüne daldırılır ve en az 15 dakika olmak koşuluyla içinde bekletilir. Bu bekletmenin amacı TiO₂ tabakası üzerinde birikmiş halde bulunan ve kimyasal olarak tepkimeye girmemiş artık boyaların çözülüp, elektrottan uzaklaştırılmasını sağlamaktır. Aceton nitrile tertbutanol çözücünden çıkarılan elektrotlar daha sonra sadece acetonnitrile olan bir kabın içine konur ve 15 dakika beklenir. Burdan da çıkarılan elektrotlar oda koşullarında kurumaları için bekletilir. İyice kuruduktan sonra hücre yapımı için hazır hale gelmiş olur.



Şekil 4.4 karşıt elektrotun çözgenine daldırılması

TiO₂ kaplı elektrotlar çalışma (working) elektrot olarak da adlandırılır. çalışma elektrotlar hazır hale geldikten sonra Platin kaplı karşıt elektrotlar da organiklerden arındırılmak ve kirlerden uzaklaştırılmak amacıyla fırında 500 °C ye kadar ısıtılır. Bu ısıtma işlemi working elektrot da olduğu gibi kademe kademe yapılır. Oda sıcaklığındaki Fırına elektrotlar Platin yüzeyi fırının yüzeyine temas etmeyecek şekilde yerleştirilir. İlk önce 100 °C ye çıkarılır sıcaklık 5 dakika beklenerek 100 er derece arttırılır. Her sıcaklık kademesinde 5 dakika beklenir. Ani sıcaklık artışları kaplamaları çatlatabilir. En son 500 °C da 15 dakika beklenerek, kendi halinde soğumaya bırakılır. 50 °C ye ulaştığında elektrotlar fırından çıkarılır. Fırından çıkarılan platin kaplı elektrotlar DSSC yapımı için TiO₂ kaplı elektrotla birleştirilmek için hazır hale gelmiş olur.

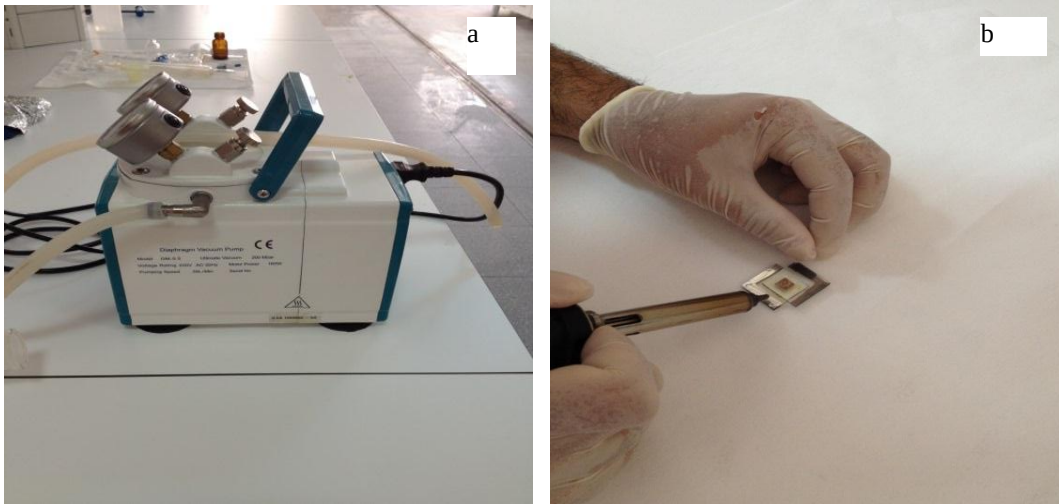
DSSC yapımı için üzerinde çalışılacak kısım iyice temizlenir ve temiz kağıt kaplamayla serilerek üzerinde çalışılır. working elektrot TiO₂ kaplı yüzeyi üstte olacak şekilde çevrilir, üzerine cerlin (yapıştırıcı görevi gören ısındıkça yapışan malzeme) yerleştirilir. Karşıt elektrot delikli kısmı TiO₂ kaplı elektrotun üstüne gelecek şekilde yerleştirilir. Daha sonra döner ocak 95°C dereceye kadar ısıtılır. Birleştirilmiş olan elektrotlar hareket edip kaydırılmadan 95 °C deki ocağın üzerine karşıt elektrot altta kalacak şekilde yerleştirilir. Ortadaki cerlin eriyip iyice yapışınca kadar tahta bir malzemeyle bastırılır. Cerlin eriyince hemen

kaldırılması gerekmektedir. Aşırı ısınması cerlinin tamamen erimesine sebep olur ve bu istenilen bir olay değildir. Eğer böyle bir durum olursa kaplı tabakalar bir biriyle temas edip direk kısa devre yapmalarına sebep olur. Bu aşama da bitirildikten sonra hücremiz ultrasonik lehimleme cihazıyla düzgün kontak alınabilmesi amacıyla gümüş pasta atılması için hazır hale gelir.



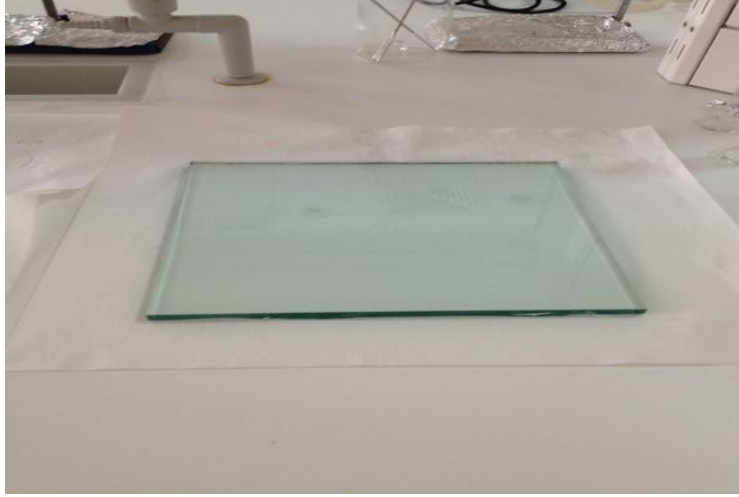
Şekil 4.5 elektrotların yapıştırılması için ısıtılması

Hücremizin TiO_2 kaplı olan yüzeyi ile Platin kaplı olan yüzeylerine gümüş pasta kullanılarak Ultrasonik lehimleme cihazı ile kontak alınabilmesi amacıyla lehimleme yapılır.



Şekil 4.6 a) Ultrasonik lehimleme cihazı b) ultrasonik lehimleme yapım aşaması

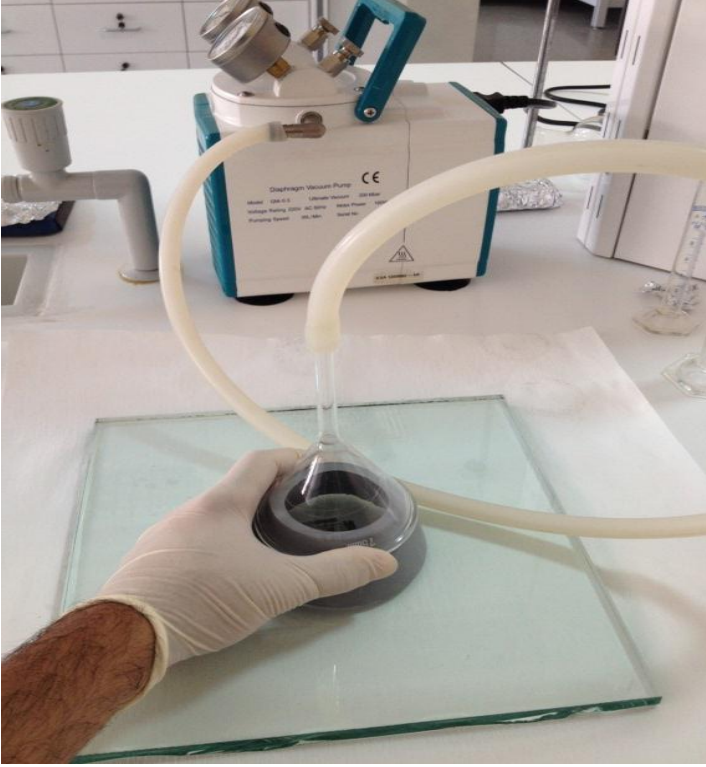
Elektrolit ilavesi için vakum pompası, hücrenin üzerine bırakılacağı kalın bir cam ve vakum yaparken hücrenin içindeki havanın alınmasını sağlayan ara elemanlara ihtiyaç vardır. Düzenek ve elemanlar aşağıdaki resimlerde gösterilmiştir.



a



b



c

Şekil 4.7 a) DSSC yapımında kullanılan cam altlık, b) DSSC elektrolit ilavesi c) vakum pompası

Solaronix şirketinden ticari olarak satın alınan iyodür/triiyodür kimyasal elektrolit olarak kullanılmıştır. Hücrenin delikli kısmının üzeri cam pastör pipetle elektrolitle kaplanır, daha sonra vakum yapılarak elektrotlar arasındaki hava çıkarılır. Vakum pompası kapatılır kapatılmaz dış ortamın açık hava basıncı sayesinde havası alınan elektrotların arasına elektrolit girmektedir. Elektrolit tam olarak içeriye girmezse bu işlem tekrar tekrar yapılır. Elektrolit alınırken kirlenmenin önlenmesi için her defasında farklı pipet kullanılır. Her kullanımdan sonra elektrolitin kapağının iyice kapatılması gerekir. Elektrolit ilavesi bitirdikten sonra hücre yapımının son aşaması olan deliğin kapatılması, mühürlenmesinin yapılması için hazır hale gelir.

Hücre yapım aşamamızın son aşamasında deliğin üzerine cerlin yapıştırıcı konur ve üzerine deliği kapatacak büyüklükte cam konur. Bu camın üzerine ısıtılmış havya ucuyla baskı yapılır ve cerlinin erimesi sağlanır. Eriyen havya delikli cam ile üstüne koyduğumuz ince camın yapışmasını ve kapatılması işlemini sağlar. Artık DSSC hücremiz kullanıma hazır hale gelmiştir.



Şekil 4.8 DSSC mühürleme aşaması



Şekil 4.9 DSSC Son hali

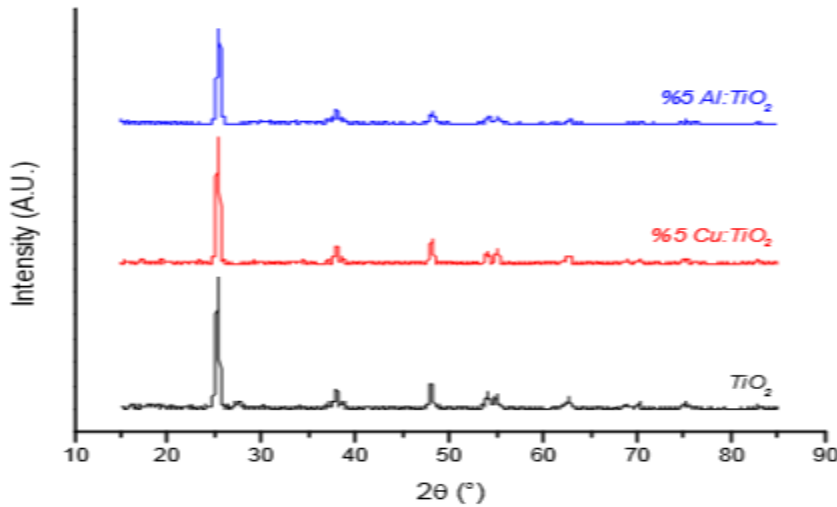
5. DENEYSEL SONUÇLAR

5.1. Katkılandırılmış TiO₂ Karakterizasyonları

5.1.1 XRD Ölçümleri

XRD ölçüm yöntemi ile genellikle polikristal yapıya sahip olan malzemelerin saf içerikleri incelenmektedir. Yöntem, yeni materyallerin yüksek/düşük sıcaklık fazlarının araştırılmasında, birim hücre parametrelerinin belirlenmesinde ‘ara-eşleştir’ yöntemi olarak anılan faz analizini içerir. Bu yöntem ile malzemenin adeta yapısal parmak izi haritası çıkartılabilir. Bütün katı materyallerin % 95’lik kısmı kristal olarak tanımlanmaktadır. Bu kristal yapılar incelenirken, pik altında kalan bölgeler malzemenin sahip olduğu her fazın miktarı ile ilişkilidir.

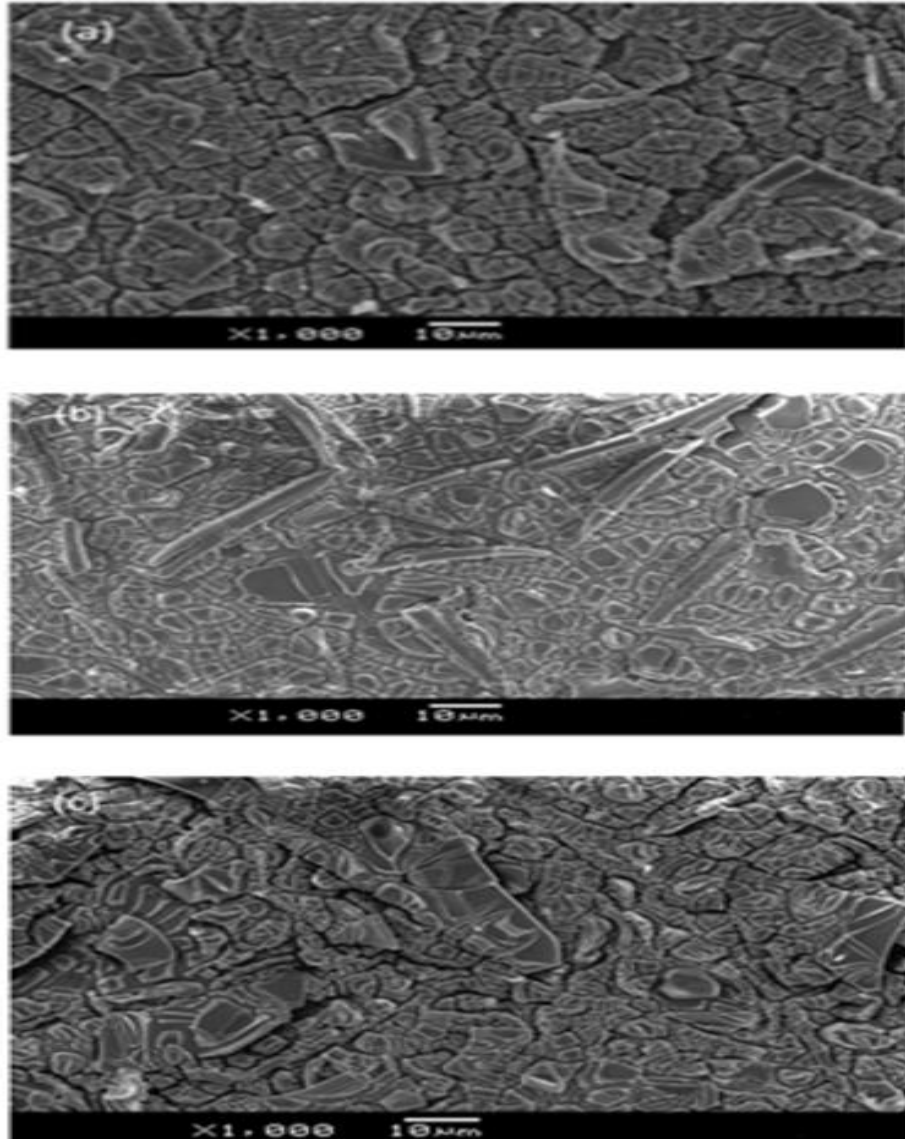
Şekil 5.1’de katkısız, %5 Cu ve Al katkılı TiO₂ malzemelerin XRD spektrumu görülmektedir. Şekildeki spektrumda görülen pikler kristal yapının oluştuğunu göstermektedir. Bu pikler, kart numarası 21-1272 olan JCPDS standardındaki TiO₂’in anataz fazına ait pikler ile uyumludur. Son zamanlardaki çalışmalarla TiO₂’in anataz fazının rutil fazına göre çok daha yüksek ve hızlı fotokatalitik etkiye sahip olduğu gösterilmiştir (Tanaka, 1993). Bu yüzden fotoindirgeme reaksiyonlarında anataz faz oldukça anlamlı rol oynamaktadır.



Şekil 5.1 XRD spektrumları

5.1.2 Yüzeysel Analiz (SEM Görüntüleri)

Üç farklı (saf, Cu ve Al katkılı TiO_2) malzemeye ait SEM görüntüleri Şekil 5.2’de görülmektedir. Her üç malzemenin de kırıklı çoklu katman özelliğinde benzer morfolojiye sahip oldukları gözlenmektedir. Bu morfolojik görüntülerde üretilen filmlerin yüzey alanının arttığı sonucu çıkarılabilir. Yüzey alanının büyük olması fotokatalitik ve sensör uygulamalarında önemli bir parametre olarak değerlendirilebilir. Bu özelliği ile fotokatalitik uygulamalarda ışık etkileşimi daha fazla olabilirken, sensör olarak kullanımlarda daha fazla molekül ile reaksiyona girebilecektir.



Şekil 5.2 SEM görüntüleri a) katkısız b) %5 Al katkılı c) %5 Cu katkılı TiO_2

5.2 Akım Gerilim Ölçümleri

Boya katkılı Güneş hücrelerinin performans analizleri Keithley 2400 Source-Meter cihazı ile Unitand Labview data acquisition yazılımı kullanılarak yapıldı. Ölçüm AM1.5 standardında (750 W gücünde Xe lamba ile 1,5 hava kütlesi ve 100 mW/cm^2) gerçekleştirildi (Zafer, 2006).

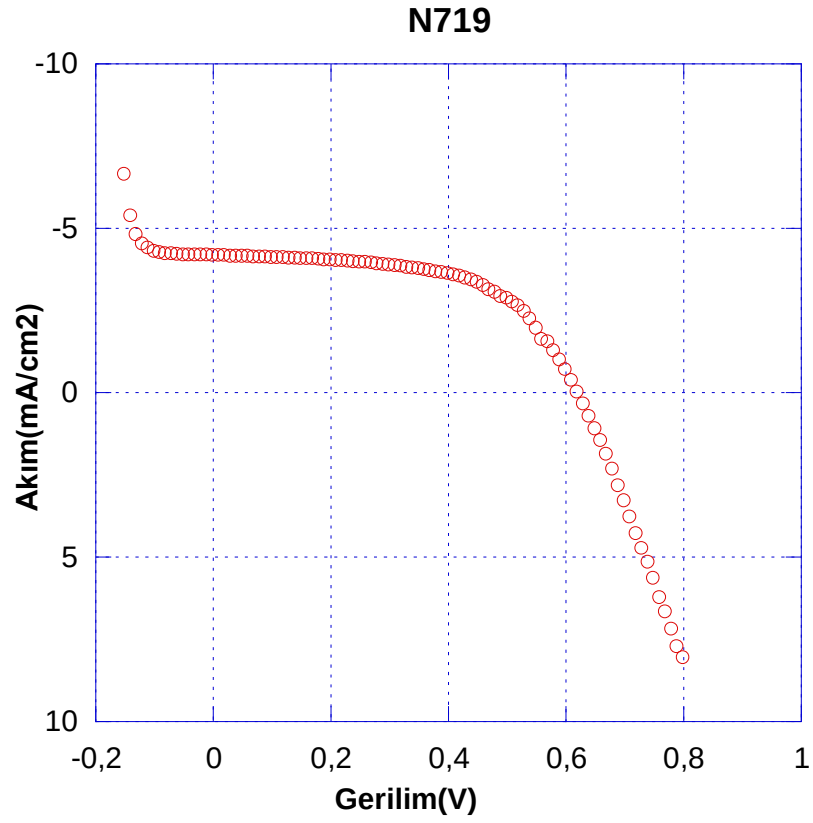
Kullanılan co-adsorbance molekülleri ile üretilen DSSC hücrelerinin I-V eğrilerinin elde edilmesinde Keithley 2400 aygıtı kullanıldı. Yapılan DSSC hücrelerinin J_{sc} , V_{oc} , FF, Max. Power Point, J_{mpp} , V_{mpp} , ve %Verim gibi parametreleri Labview'da yazılan bir program yardımıyla Solar elde edildi.



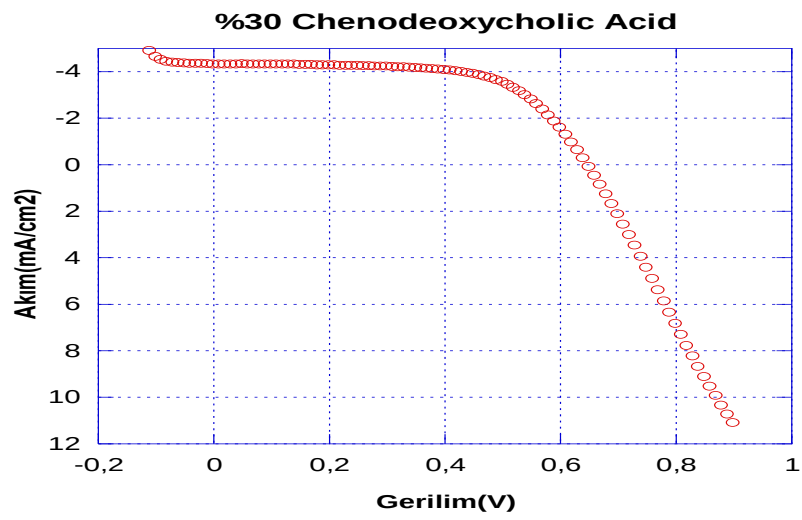
Şekil 5.3 Keithly cihazı



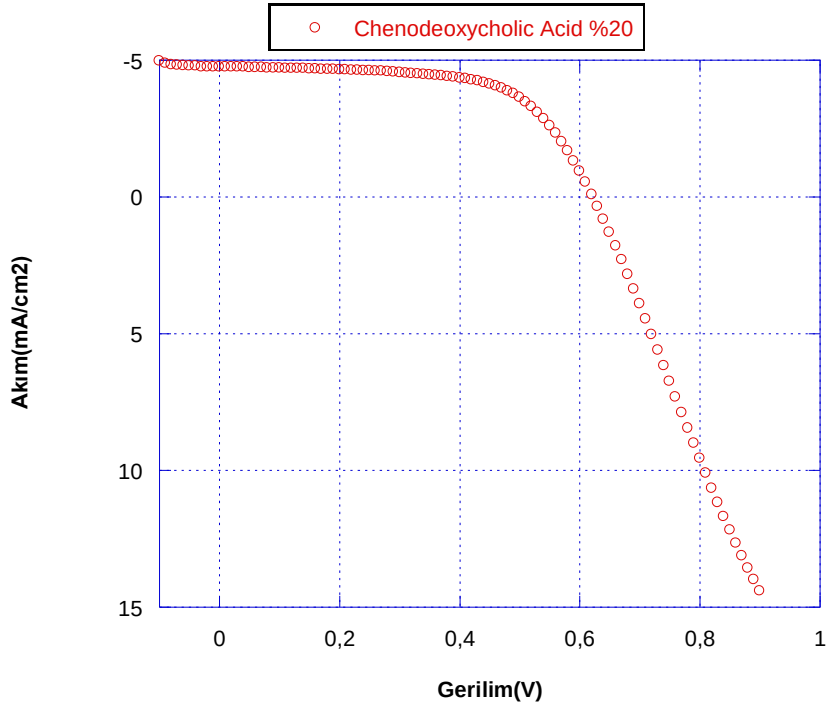
Şekil.5.4 Solar simülatör



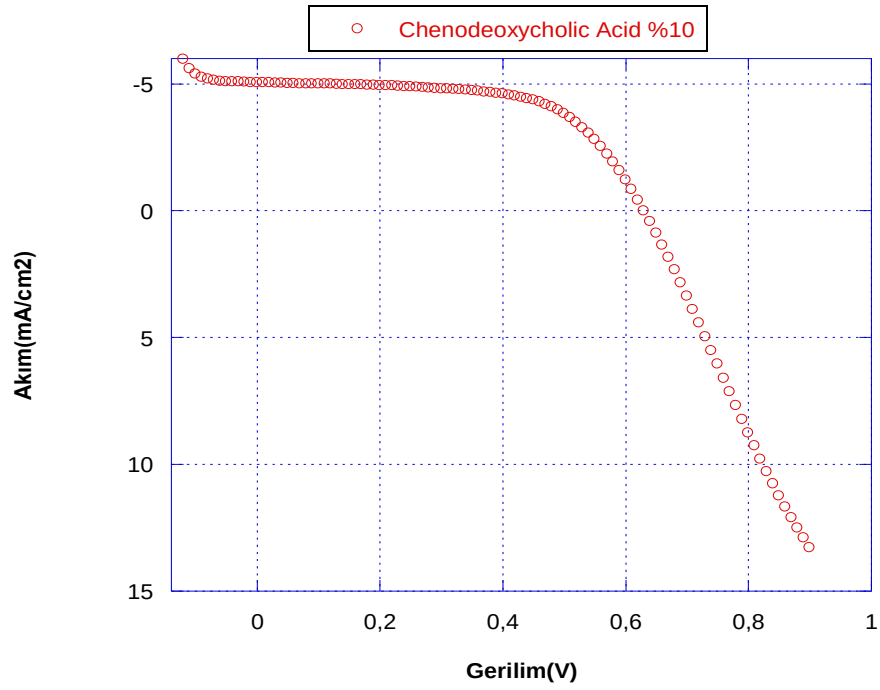
Şekil 5.5 N719 Boya ile yapılan DSSC I-V grafiği



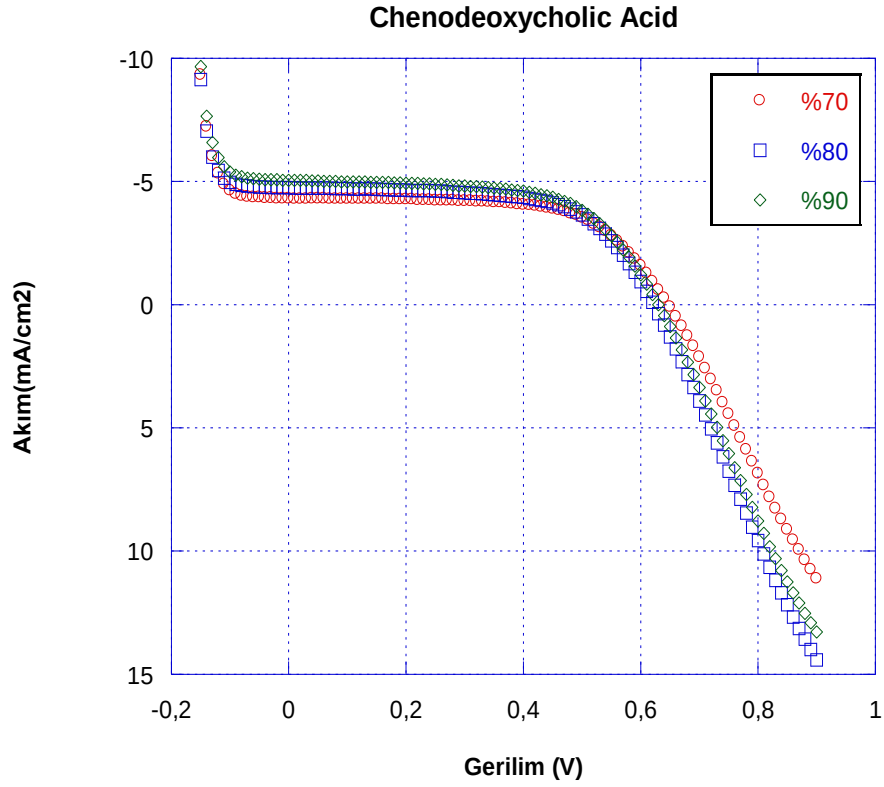
Şekil 5.6 %30 Chenodeoxycholic acid %70 N719 boya ile hazırlanmış DSSC I-V grafiği



Şekil 5.7 %20 Chenodeoxycholic acid %80 N719 boya ile hazırlanmış DSSC I-V grafiği

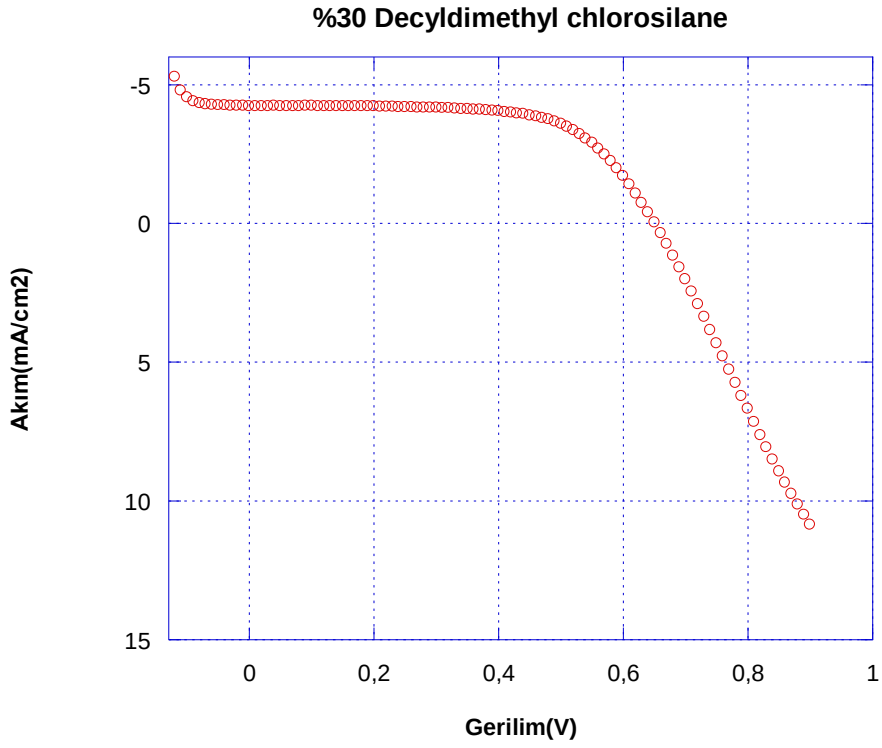


Şekil 5.8 %10 Chenodeoxycholic acid %90 N719 boya ile hazırlanmış DSSC I-V grafiği

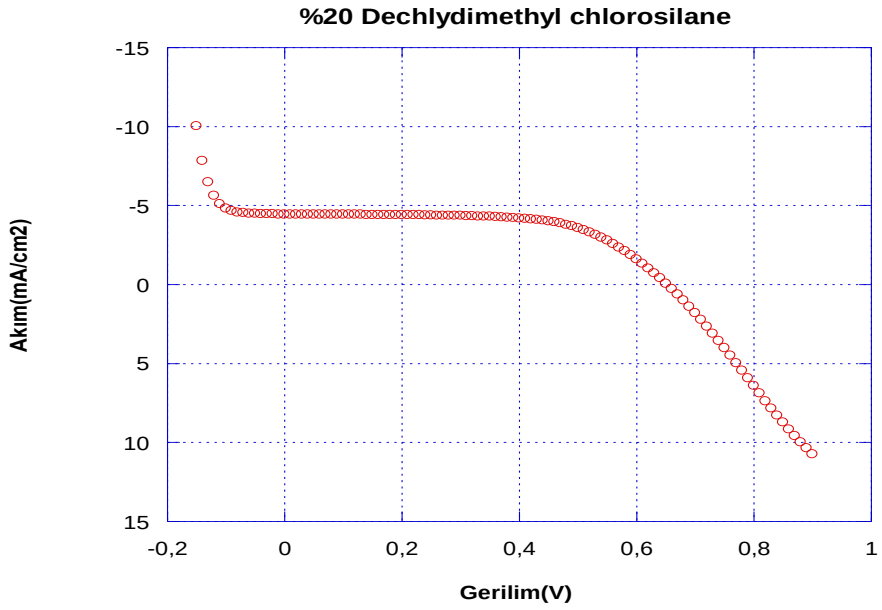


Şekil 5.9 Chenodeoxycholic acid kullanılarak hazırlanan tüm DSSC lerin I-V Grafiği

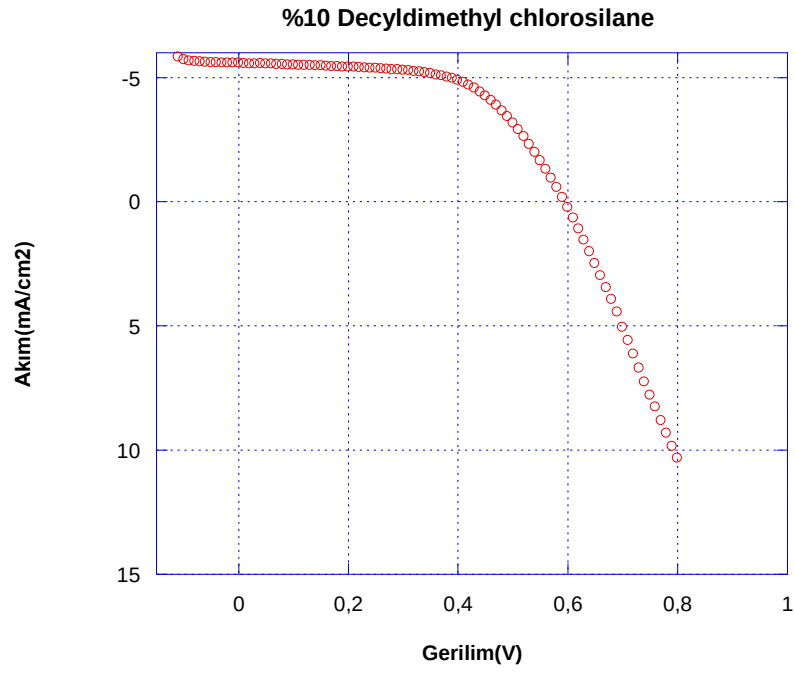
Şekil 5.5 de co-adsorber kullanılmadan hazırlanmış olan DSSC ye ait I-V grafiğimiz görülmektedir. Bu aygıtımızın verimi %1.50 olarak hesaplanmıştır. Daha sonraki grafiklerde bilimsel çalışmalarda co adsorber olarak kullanılmakta olan chenodeoxycholic acid kullanılarak hazırlanan aygıtlara ait I-V grafikleri görülmektedir. Sırasıyla %30,%20 ve %10 co adsorber kullanılarak hazırlanan aygıtların verimleri 1.78 , 1.86 ve 1.97 olarak hesaplandı.



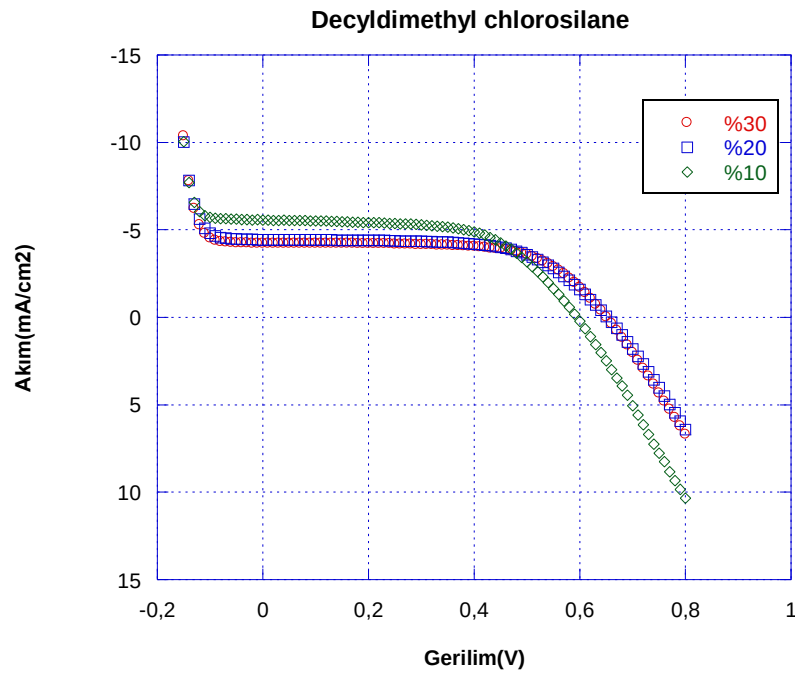
Şekil 5.10 %30 Decyldimethyl chlorosilane I-V grafiği



Şekil 5.11 %20 Decyldimethyl chlorosilane I-V grafiği



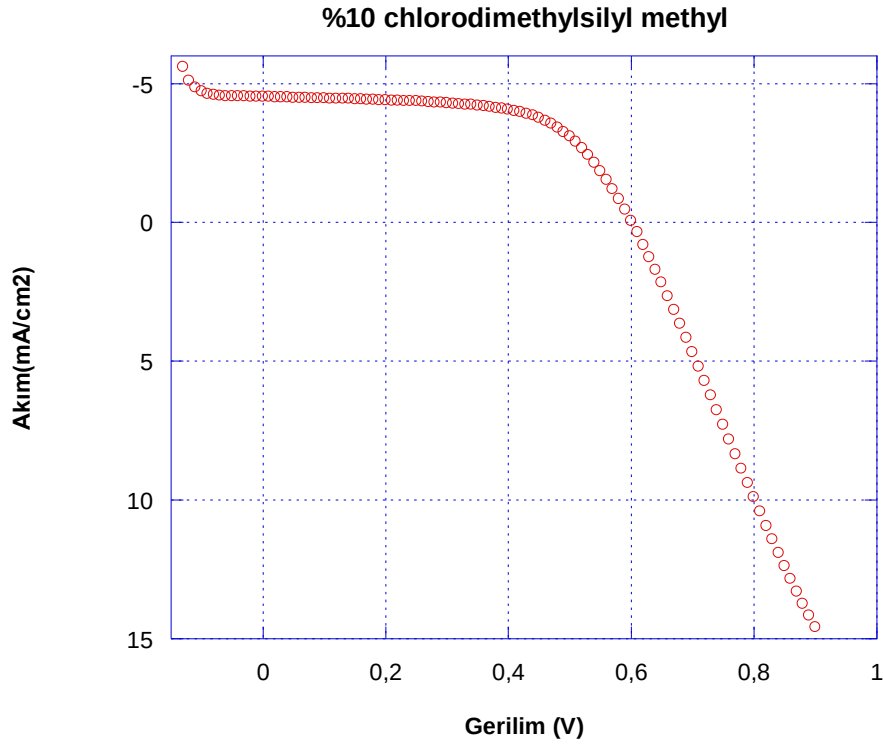
Şekil 5.12 %10 Decyldimethyl chlorosilane I-V grafiği



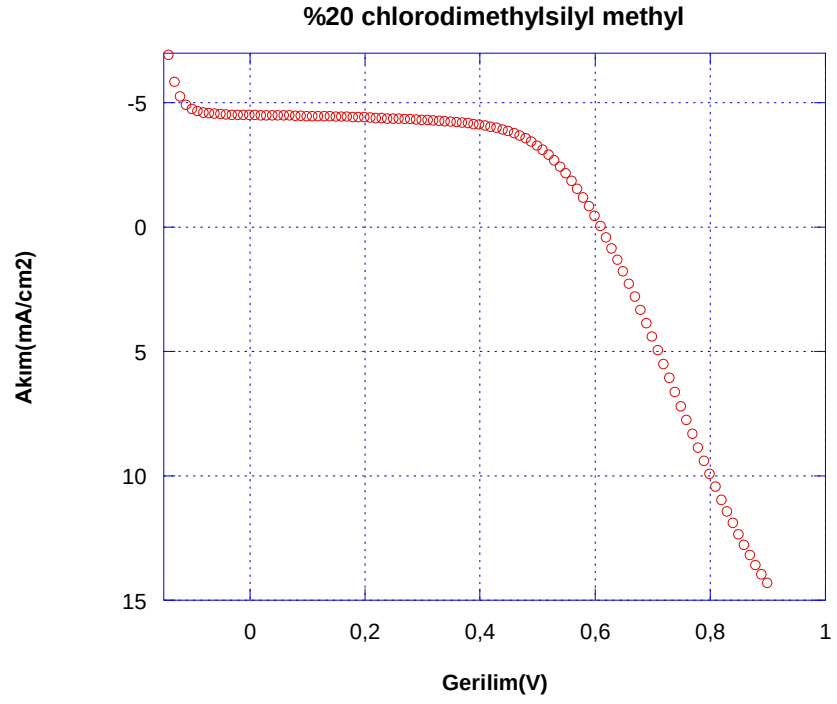
Şekil 5.13 Decyldimethyl chlorosilane tüm oranların karşılaştırmalı I-V grafiği

Co adsorber olarak kullandığımız declydimethyl chlorosilane molekülünün I-V grafikleri yukarıda elde edildiği şekildedir. Bu grafiklerden çıkan sonuçlara

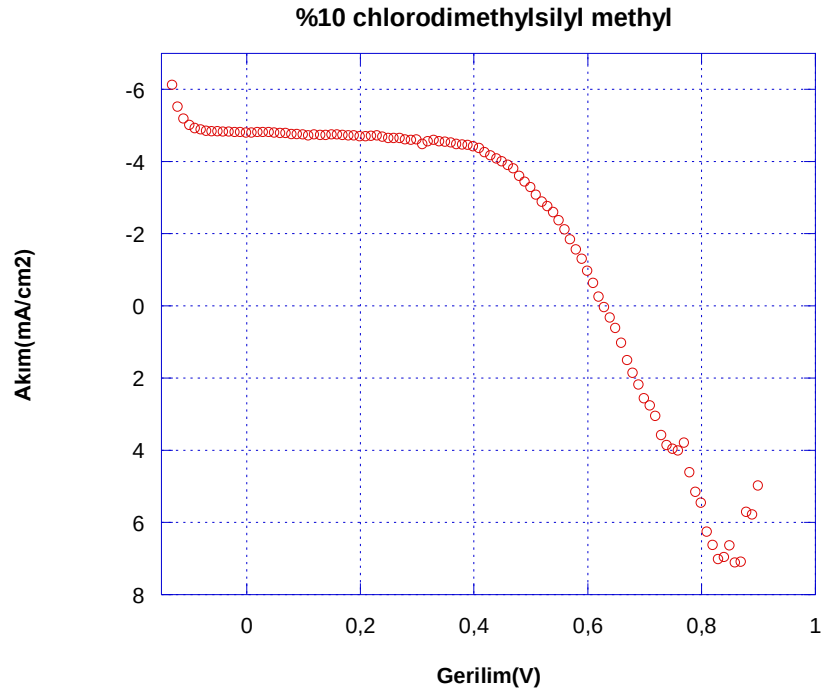
göre %30 declydimethyl chlorosilane %70 N719 boyası kullanılarak hazırlanan DSSC' in verimi %1.79, %20 declydimethyl chlorosilane %80 N719 boyası kullanılarak hazırlanan DSSC' in verimi % 1.82 ve %10 declydimethyl chlorosilane %90 N719 boyası kullanılarak hazırlanan DSSC' in verimi % 1.96 olarak hesaplanmıştır.



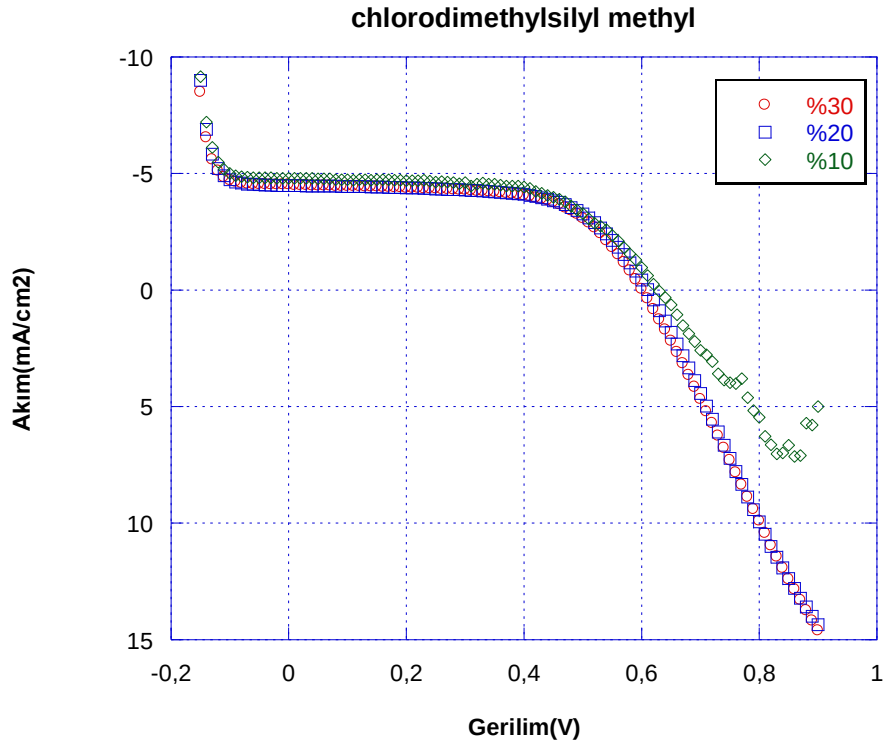
Şekil 5.14 %10 chlorodimethylsilyl methyl kullanılarak hazırlanan DSSC I-V grafiği



Şekil 5.15 %20 chlorodimethylsilyl methyl kullanılarak hazırlanan DSSC I-V grafiği



Şekil 5.16 %10 chlorodimethylsilyl methyl kullanılarak hazırlanan DSSC I-V grafiği



Şekil 5.17 chlorodimethylsilyl methyl kullanılarak hazırlanan tüm oranların karşılaştırmalı I-V grafiği

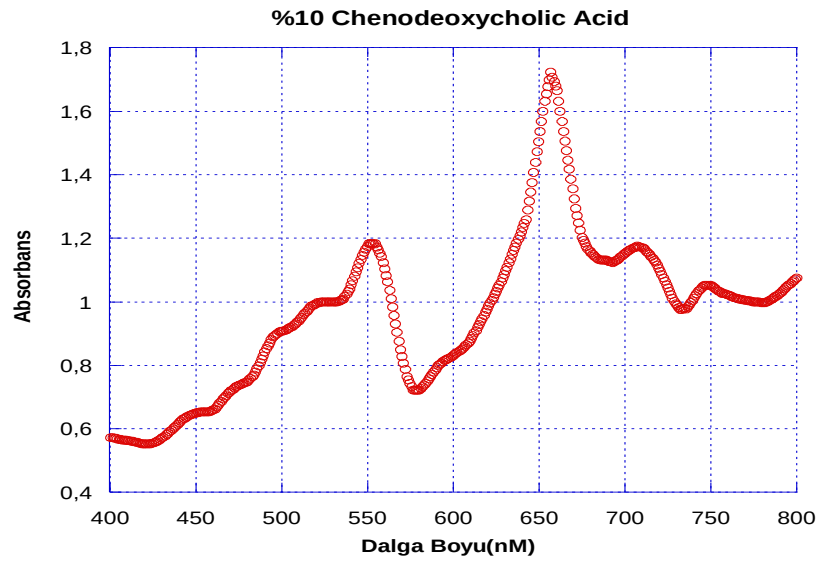
Co adsorber olarak kullandığımız chlorodimethylsilyl methyl molekülünün I-V grafikleri yukarıda elde edildiği şekildedir. Bu grafiklerden çıkan sonuçlara göre %30 chlorodimethylsilyl methyl %70 N719 boyası kullanılarak hazırlanan DSSC' in verimi %1.69, %20 chlorodimethylsilyl methyl %80 N719 boyası kullanılarak hazırlanan DSSC' in verimi % 1.73 ve %10 chlorodimethylsilyl methyl %90 N719 boyası kullanılarak hazırlanan DSSC' in verimi % 1.80 olarak hesaplanmıştır.

Tablo 5.1 yapılan DSSC lerin fotovoltaiik performans parametreleri

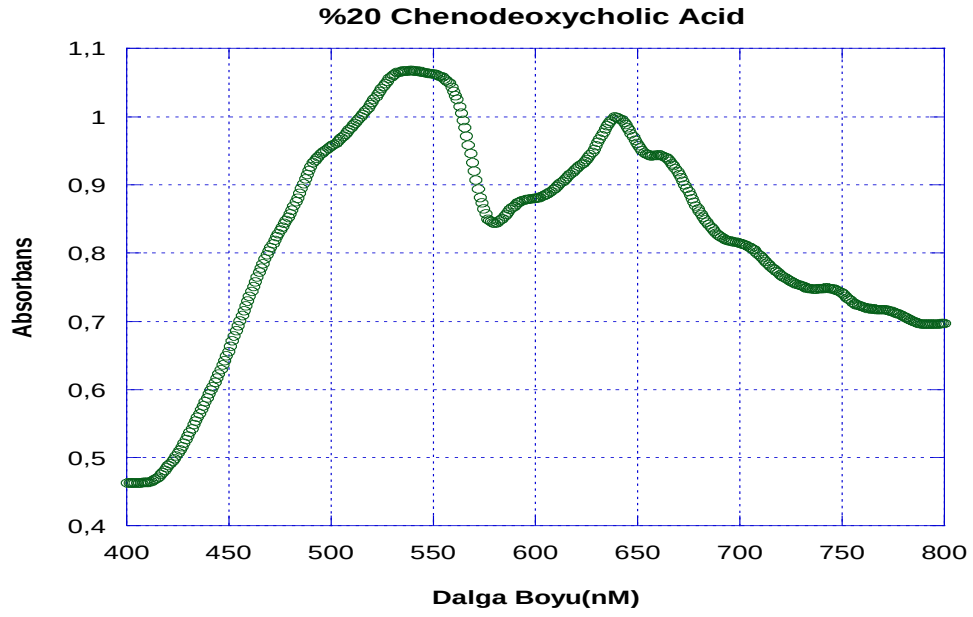
Madde	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (mV)	FF	M. Power (mW/cm ²)	J_{mpp} (mA/cm ²)	V_{mpp} (mV)	Verim (%)
N719	4,15	620	0,58	1,50	3,41	440	1,50
%30 1.Co	4,22	650	0.65	1,79	3,66	490	1,79
%20 1.Co	4,42	650	0.63	1.81	3,86	470	1.81
%10 1.Co	5,57	590	0.59	1,96	4,68	420	1,96
%30 2.Co	4,51	600	0,62	1,69	450	3,76	1,69
%20 2.Co	4,47	610	0,63	1,73	460	3,75	1,73
%10 2.Co	4,78	630	0,59	1,80	450	3,98	1,80
%30 S.Co	4,30	650	0,63	1,78	480	3,71	1,78
%20 S.Co	4,74	620	0,63	1,87	470	3,97	1,87
%10 S.Co	5,05	630	0,61	1,97	470	4,19	1,97

5.3 Absorpsiyon Ölçümleri

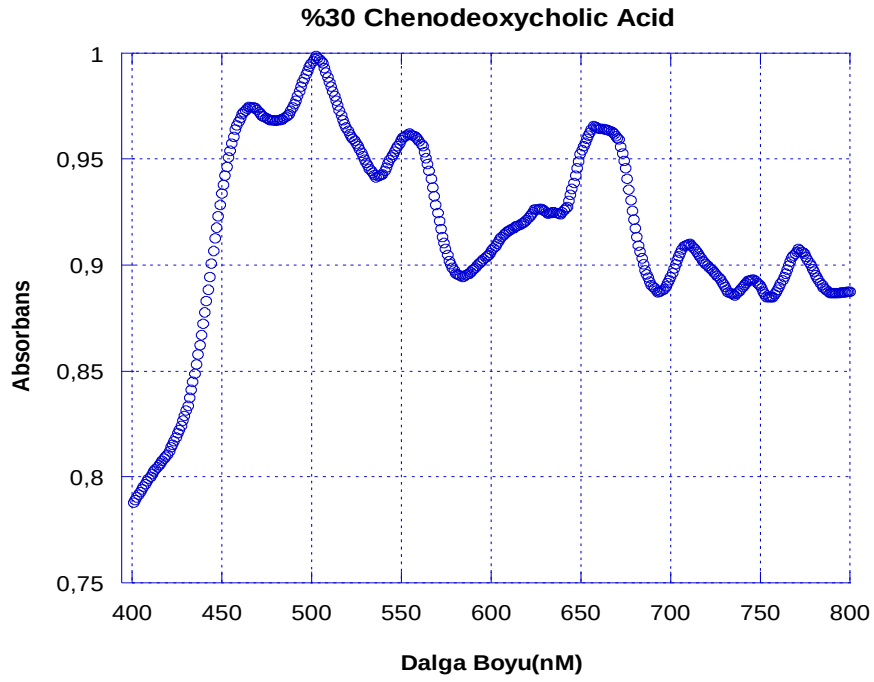
Absorbsiyon ölçümleri Evoluton Array firmasına ait UV-Visible spectrometer cihazıyla yapılmıştır. Boyaya daldırılmış TiO₂ kaplı elektrotlar çıkartılıp kurutulduktan sonra cihaza konularak ölçümleri alınmıştır. Ölçümler görünür bölge için alınmıştır.



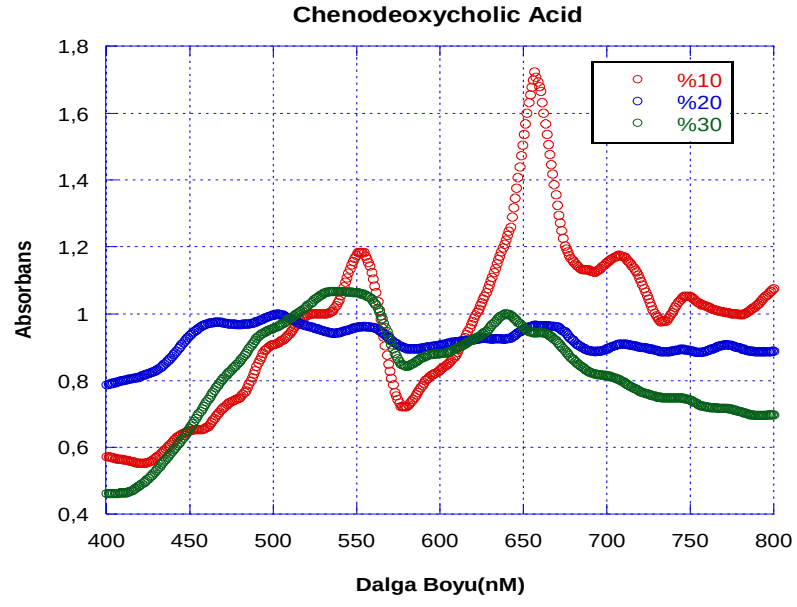
Şekil 5.18 %10 chenodeoxycholic acid %70 N719 absorpsiyon grafiği



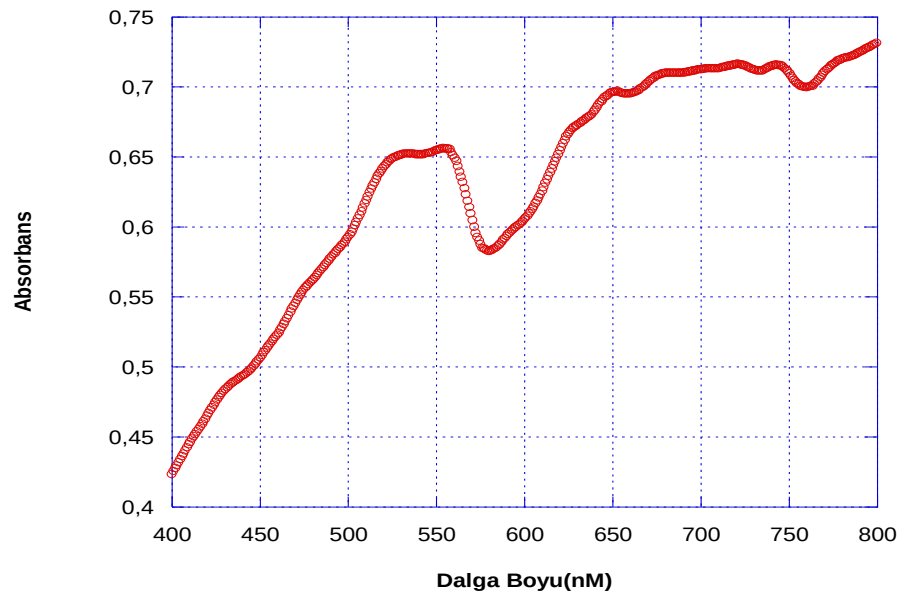
Şekil 5.19 %20 chenodeoxycholic acid %80 N719 absorpsiyon grafiği



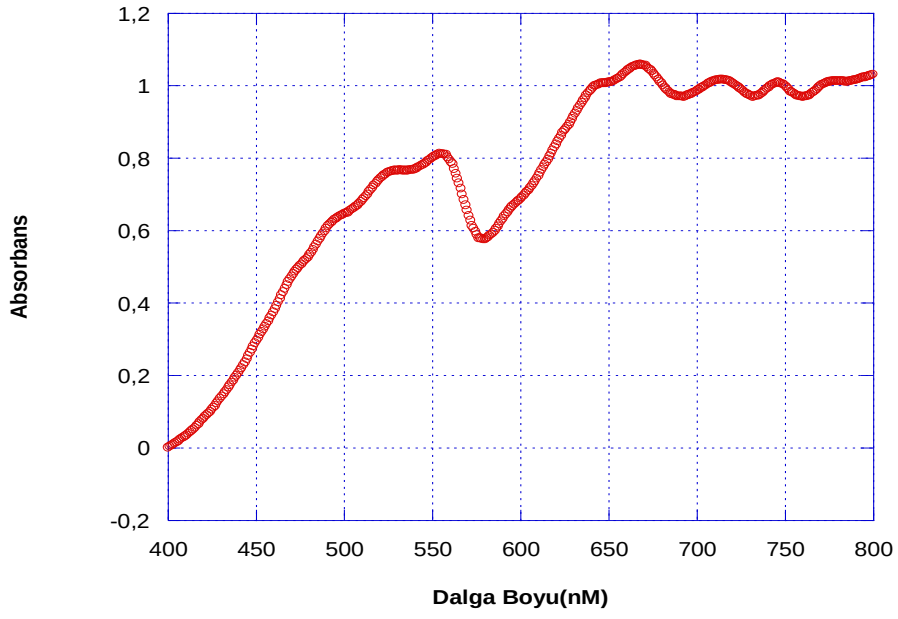
Şekil 5.20 %30 chenodeoxycholic acid %90 N719 absorpsiyon grafiği



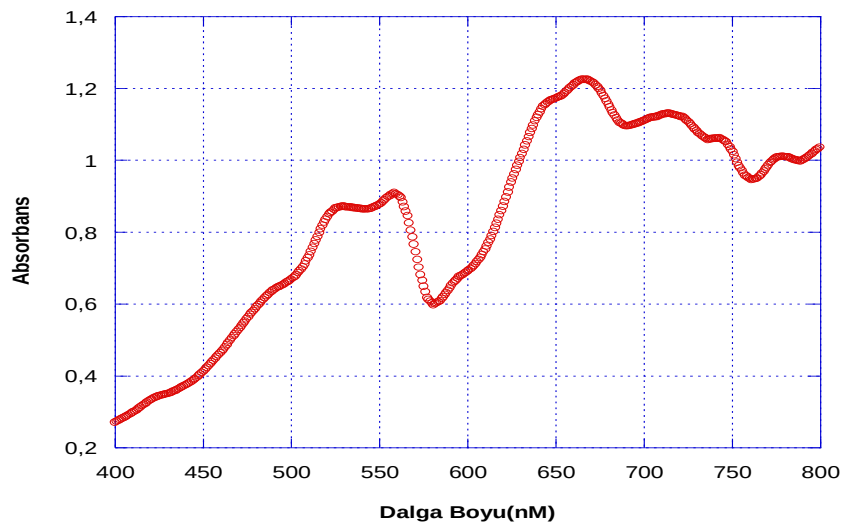
Şekil 5.21 Co adsorber olarak Chenodeoxycholic acid kullanılıp yapılan DSSC absorpsiyon grafiği



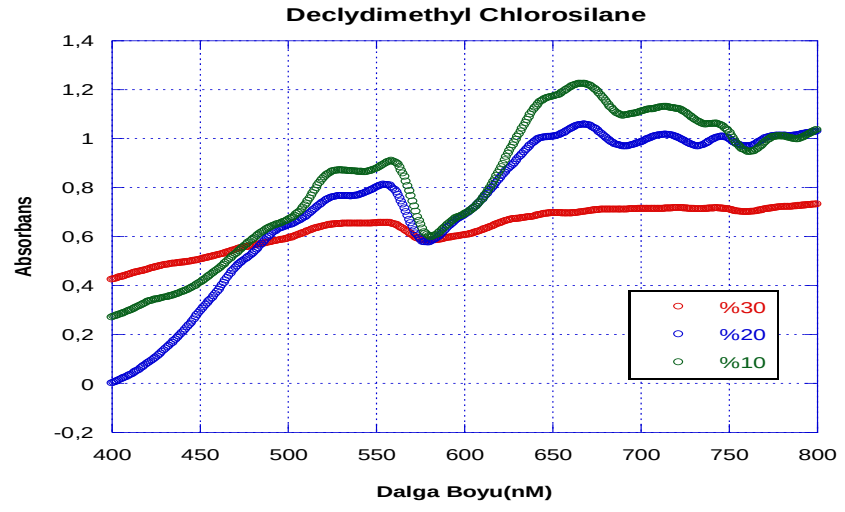
Şekil 5.22 %30 Declydimethyl chlorosilane %70 N719 absorpsiyon grafiği



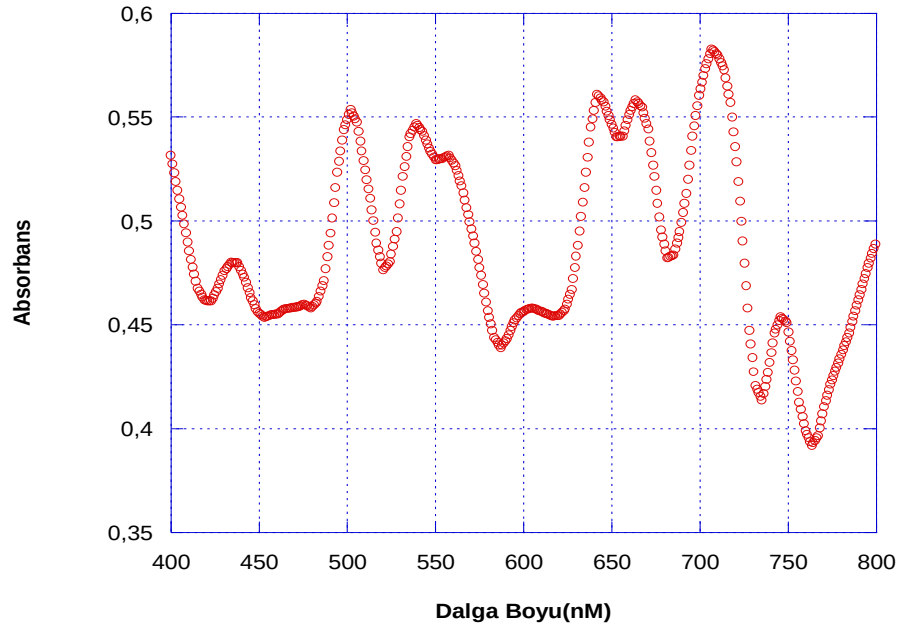
Şekil 5.23 %20 Declydimethyl chlorosilane %80 N719 absorpsiyon grafiği



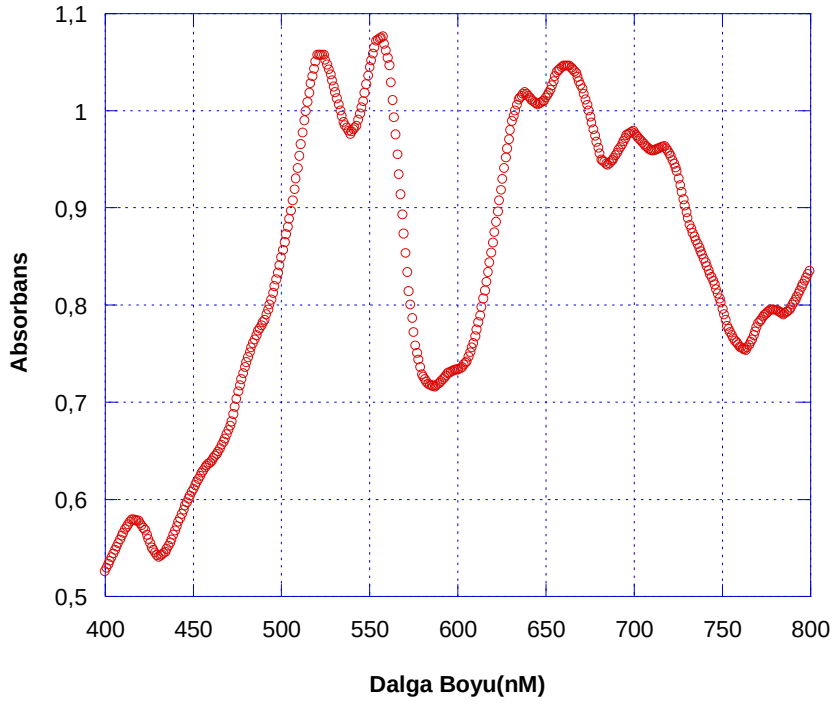
Şekil 5.24 %10 Declydimethyl chlorosilane %90 N719 absorpsiyon grafiği



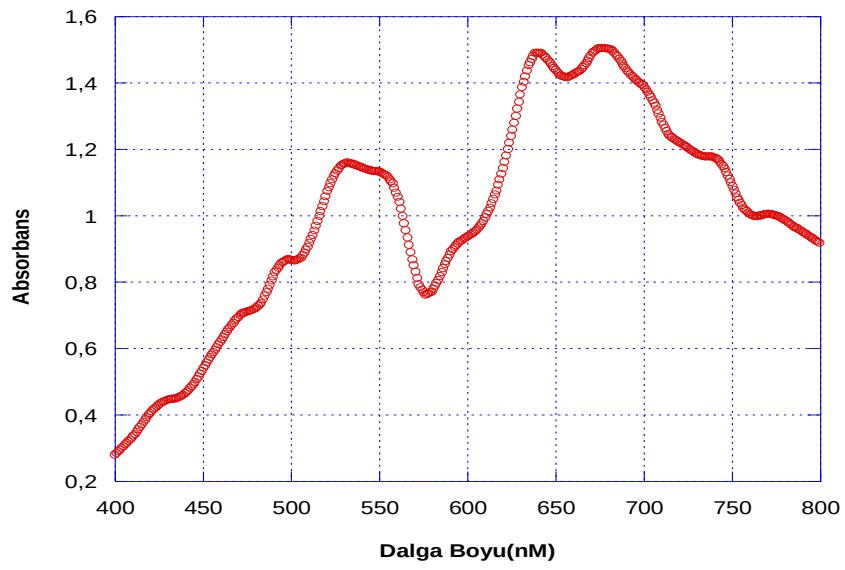
Şekil 5.25 Co adsorber olarak Declydimethyl chlorosilane kullanılıp yapılan DSSC lerin karşılaştırmalı absorpsiyon grafiği



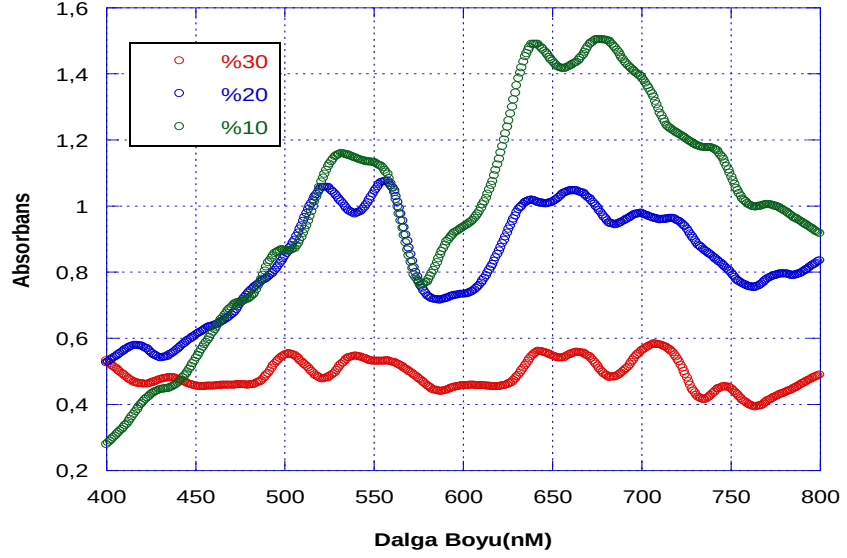
Şekil 5.26 %30 Chlorodimethylsilyl methyl %70 N719 absorpsiyon grafiği



Şekil 5.27 %20 Chlorodimethylsilyl methyl %80 N719 absorpsiyon grafiği



Şekil 5.28 %10 Chlorodimethylsilyl methyl %90 N719 absorpsiyon grafiği

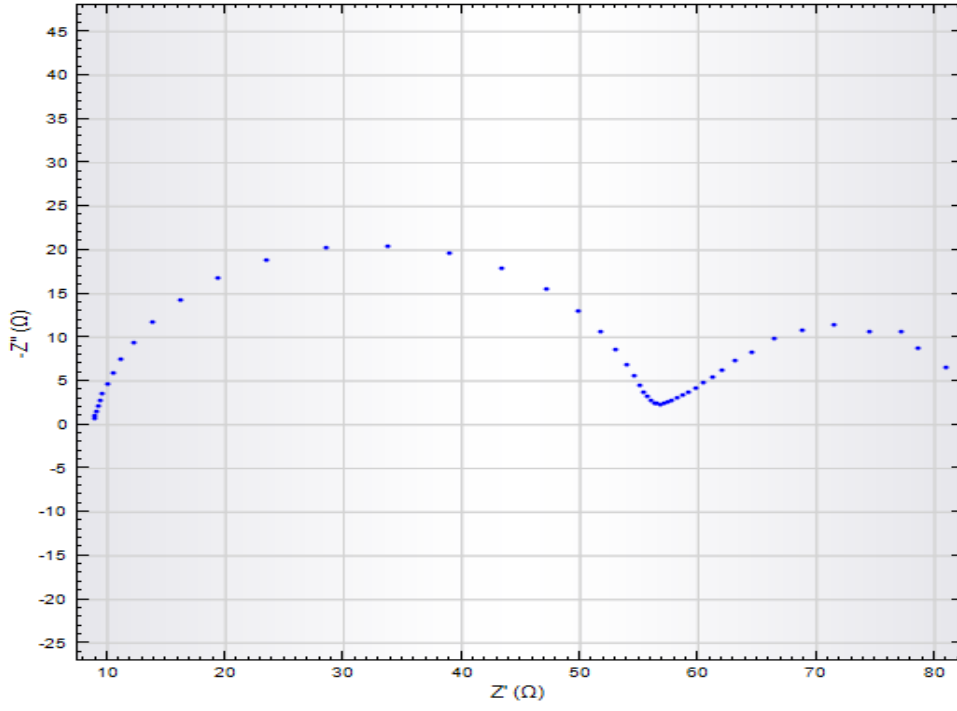


Şekil 5.29 Co adsorber olarak Chlorodimethylsilyl methyl kullanılıp yapılan DSSC lerin karşılaştırmalı absorpsiyon grafiği

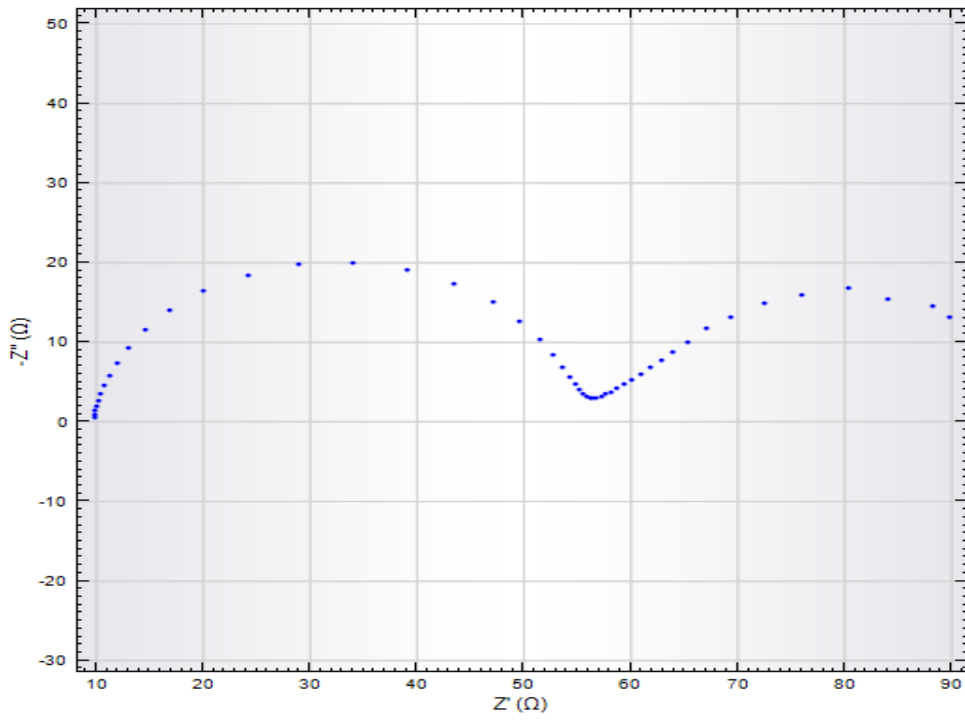
5.4 Elektrokimyasal Empedans Spektrumları

Güneş hücresi verimlerindeki artışların nedenlerini, üretilen cihazların elektrik sinyallerine verdiği elektrokimyasal cevap ile açıklayabiliriz. Bu amaçla kullanılan yöntem Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) adı verilir. EIS ölçümleri sonucunda güneş hücresine ait iç empedanslar bulunur ve sonuçlar cihazın geliştirilmesi için ipuçları verir.

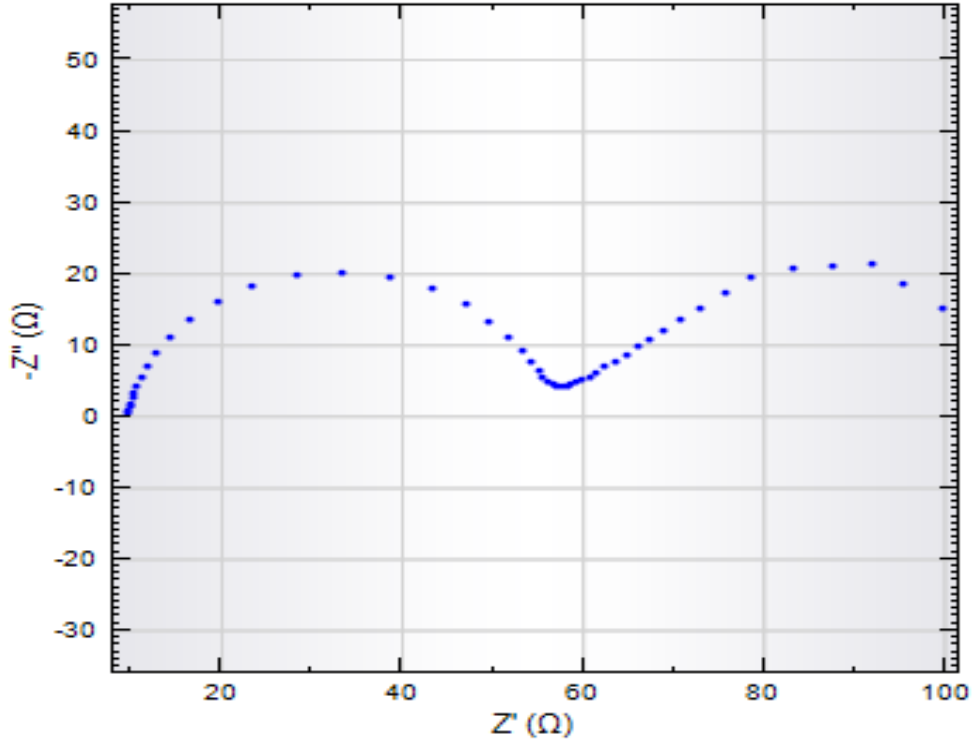
EIS ölçümleri için üç elektrotlu PESTAT-30 Analyzer (Autolab) marka/model Potensiyostat Galvaniostat cihazı kullanıldı. Boya kaplı TiO_2 yüzeyi, Pt ve Ag/Ag^+ elektrotları sırası ile Working, Karşıt ve Referans elektrotları olarak kullanıldı. Bütün ölçümler topraklanmış kasaya sahip metal bir kutu içerisinde, karanlık ortamda ve 23°C oda sıcaklığında $1\text{m} - 1\text{M Hz}$ frekans aralığındaki elektrik sinyalleri ile numuneler kararlı halde iken yapıldı. Elde edilen sonuçlar aynı cihazın kendi yazılımı (Autolab analyzer) ile simüle edilerek fit sonuçları kaydedildi.



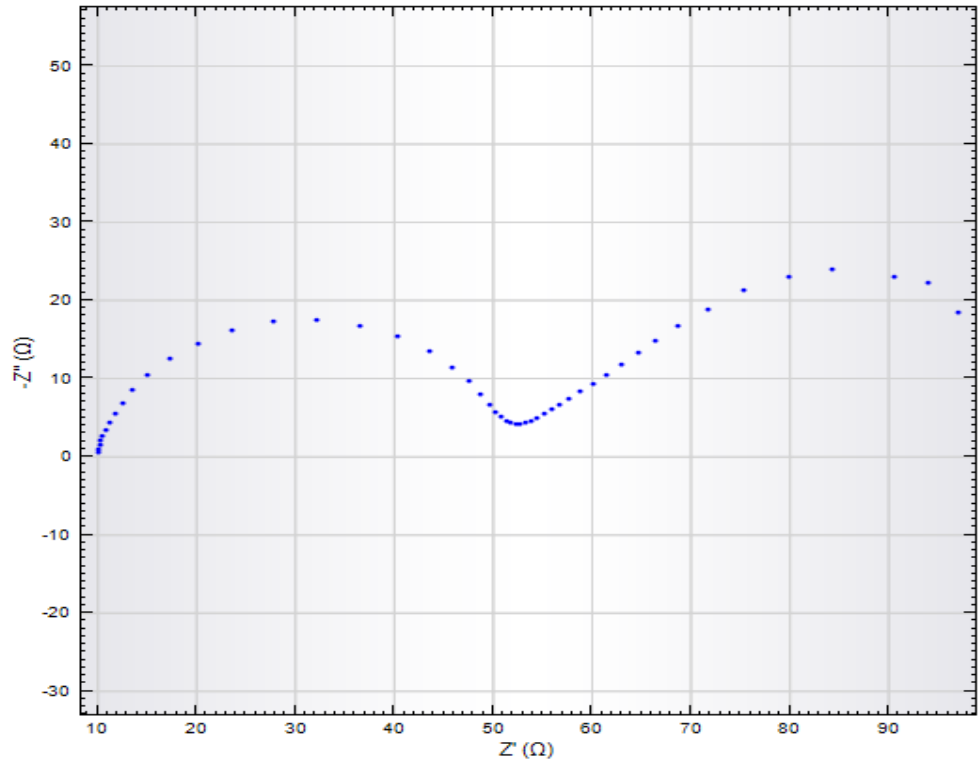
Şekil 5.30 N719 elektrokimyasal empedans spektrumu (EIS)



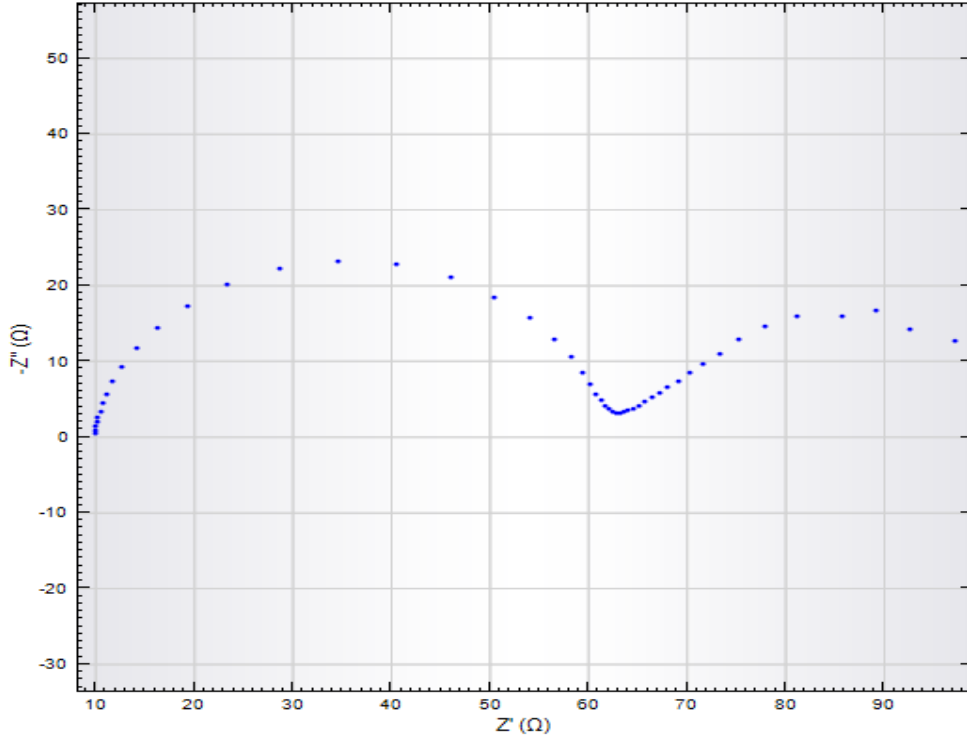
Şekil 5.31 %30 chenodeoxycholic acid elektrokimyasal empedans spektrumu (EIS)



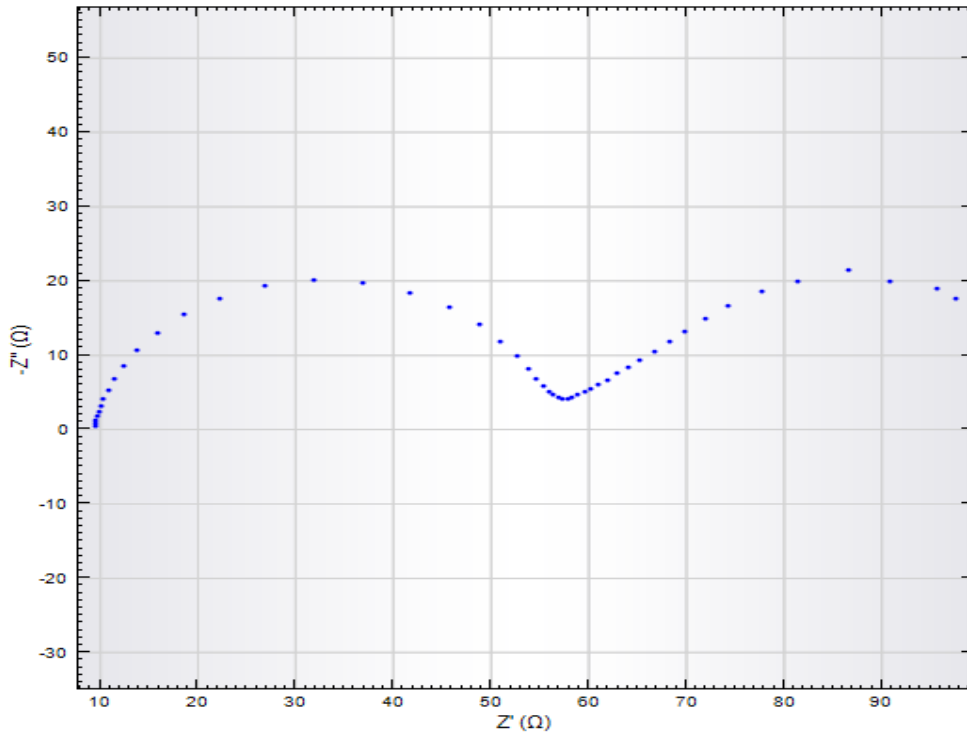
Şekil 5.32 %20 chenodeoxycholic acid elektrokimyasal empedans spektrumu (EIS)



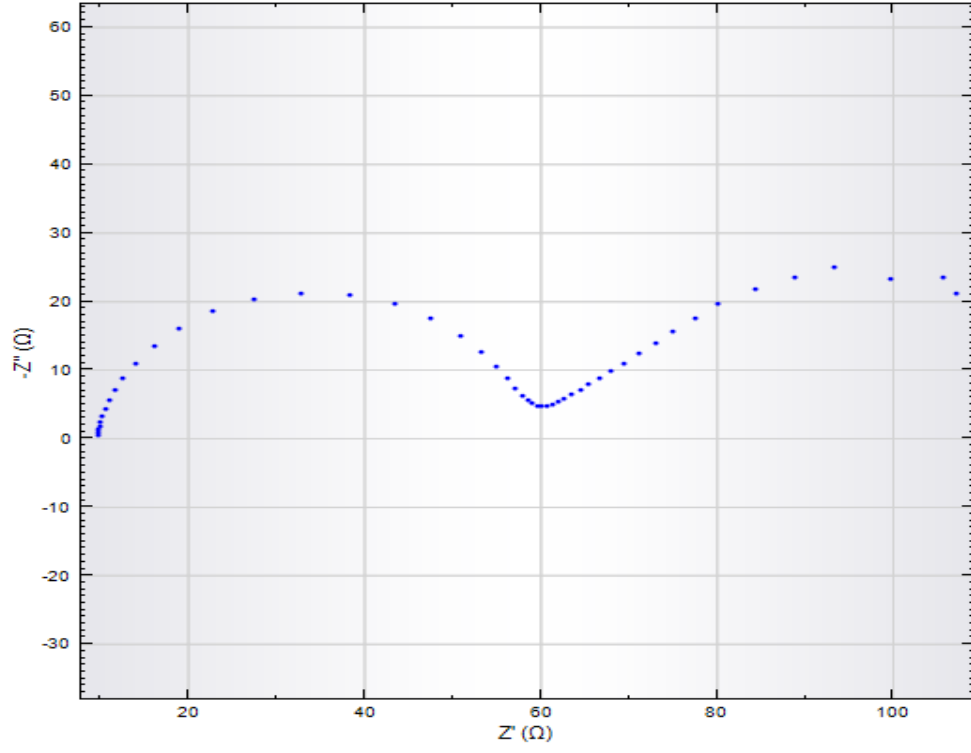
Şekil 5.33 %10 chenodeoxycholic acid elektrokimyasal empedans spektrumu (EIS)



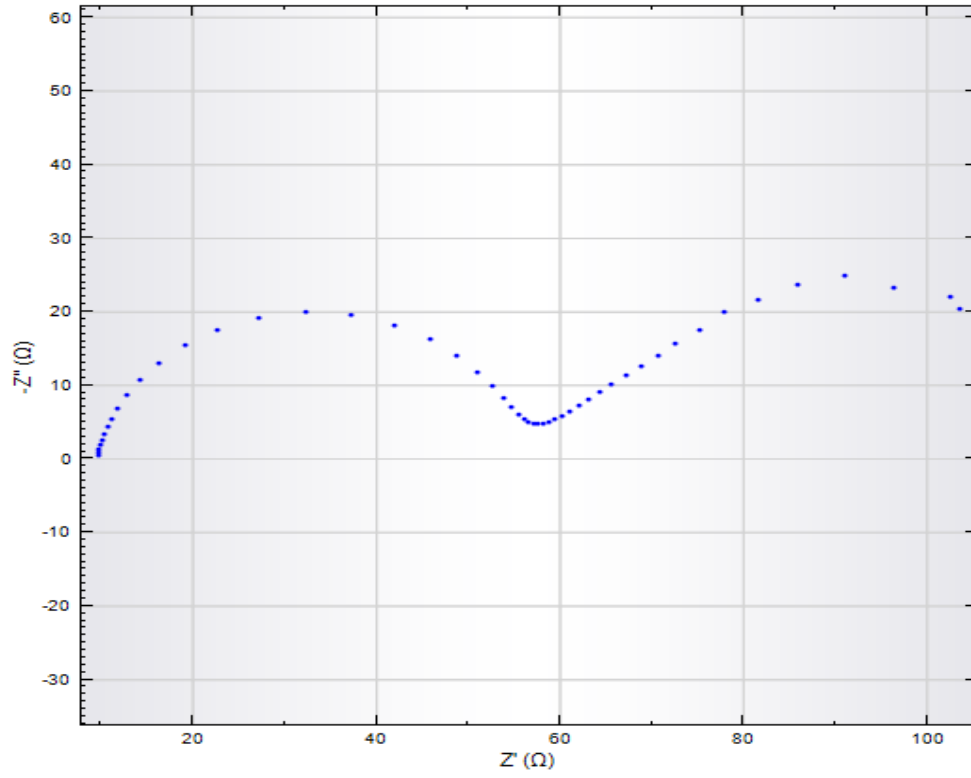
Şekil 5.34 %30 Declydimethyl chlorosilane elektrokimyasal empedans spektrumu (EIS)



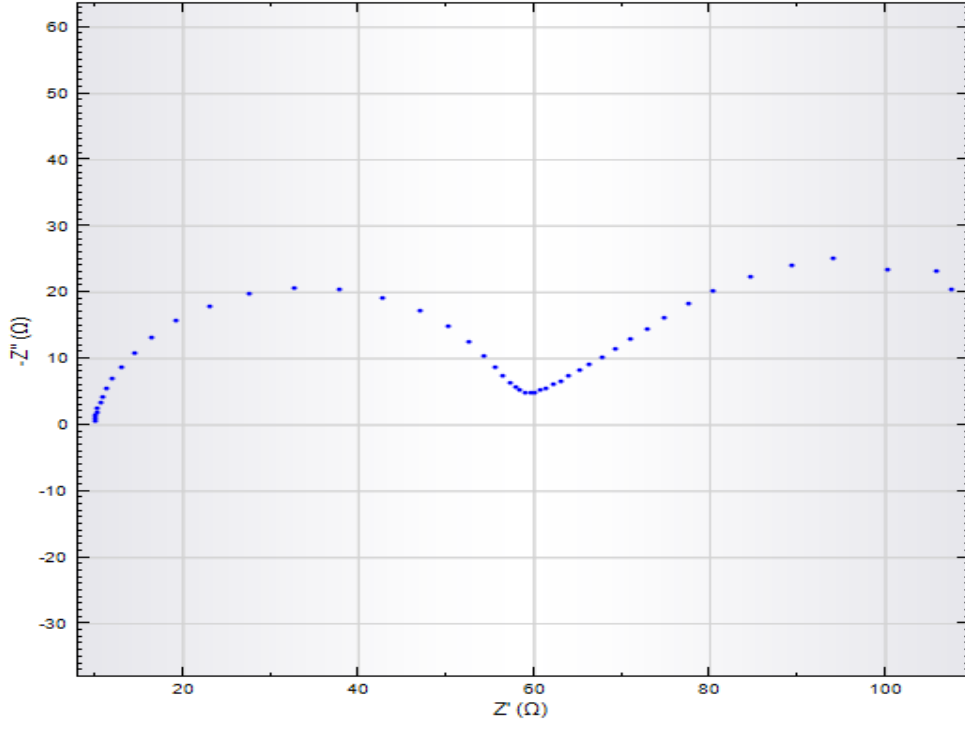
Şekil 5.35 %20 Declydimethyl chlorosilane elektrokimyasal empedans spektrumu (EIS)



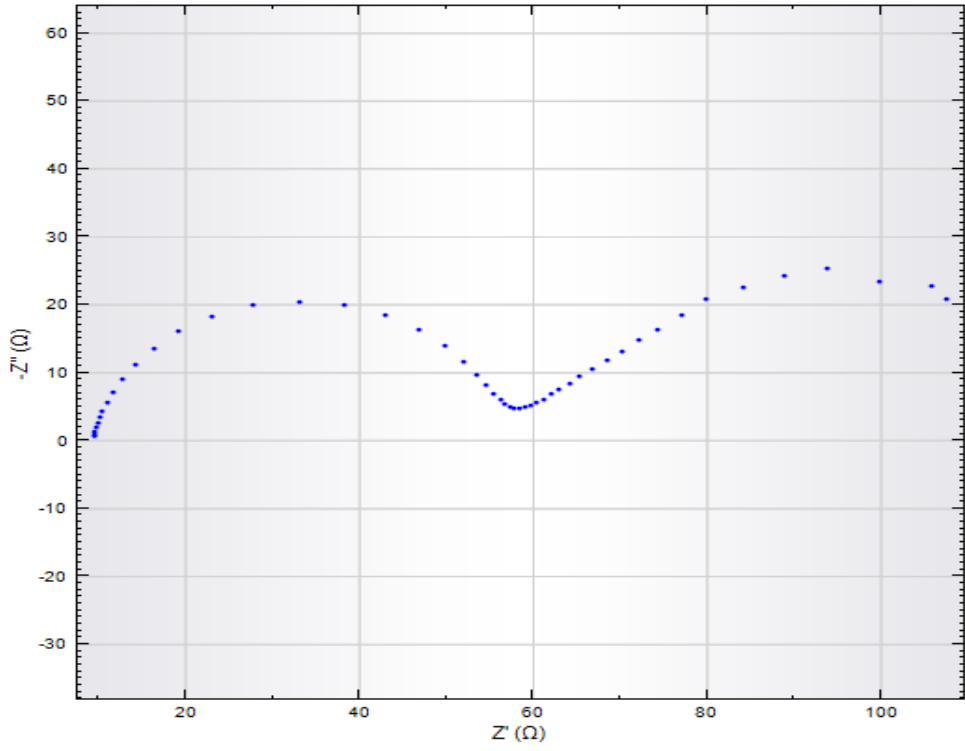
Şekil 5.36 %10 Declydimethyl chlorosilane elektrokimyasal empedans spektrumu (EIS)



Şekil 5.37 %30 Chlorodimethylsilyl methyl elektrokimyasal empedans spektrumu (EIS)



Şekil 5.38 %20 Chlorodimethylsilyl methyl elektrokimyasal empedans spektrumu (EIS)



Şekil 5.39 %10 Chlorodimethylsilyl methyl elektrokimyasal empedans spektrumu (EIS)

6.SONUÇLAR

Bu tez çalışmasının sonuçları üç ayrı kısımda değerlendirilecektir. İlk olarak I-V grafikleri baz alınarak hazırlanmış olan güneş hücrelerinin performansları değerlendirilecektir. Daha sonra absorpsiyon ölçümleri, son olarak da empedans ölçümleri hakkında değerlendirmeler yapılacaktır.

I-V karakteristiklerine bakılarak elde edilen sonuçlara göre en düşük verimi katkısız olarak sadece N719 boya kullanılarak yapılan güneş hücresi vermiştir. Co adsorber ilave edilerek hazırlanan güneş hücrelerin veriminin arttığı görülmüştür. Verimdeki bu artış beklenen bir artıştır. Bu artışa sebep olarak co adsorberların boya içinde 12 saat kadar bekletilen TiO_2 kaplı elektrotlar üzerinde boyanın topaklanmasını (agregasyonunu) engellemesi gösterilebilir. Co adsorberlar agregasyonu engelleyerek elektron aktarımının artmasını sağlamıştır, bunun sonucu olarak daha yüksek bir akımın oluşmasına olanak sağlanarak verimlerin artmasına sebep olmuştur. 1. Co adsorber'ın verimi standart olarak bilimsel çalışmalarda kullanılan co adsorber'ın verimiyle neredeyse aynı sonuçları vermiştir. Tüm şartların optimum hale getirilmesi durumunda 1. Co adsorber olarak kullandığımız malzemenin DSSC verimi üzerindeki etkisinin giderek artacağı düşünülmektedir. 2. Co adsorber malzememizin verim üzerindeki etkisi biraz daha düşük kalmıştır, fakat yine de verimi açık bir şekilde arttırdığı görülmektedir.

Absorpsiyon verilerine bakıldığında verimlerle absorplanma arasında doğru orantı olduğu apaçık ortadadır. Görünür bölgedeki ışığın TiO_2 yüzeyine tutunan boya tarafından soğrulması ne kadar artarsa elde edilecek verimlerin de artması beklenen bir sonuçtur. Absorpsiyon verilerini incelediğimizde en düşük absorpsiyon oranı, verimi en düşük olan sadece N719 boya ile yapılan hücrede görülmüştür. En yükek absorpsiyon oranları yine verimleri en yüksek olan standart co adsorber malzemesi ve 1. Co adsorber malzemelerinde görülmüştür.

Hücrelerin EIS cevapları incelendiğinde, alınan bütün spektrumların iki yarım daireden oluştuğu görülmektedir. Yüksek frekansa ait empedans yarım dairesinin yarıçapı düşük frekanstaki yarım dairelerin yarıçapına göre daha büyüktür. Her iki yarım daire de asimetric olduğundan Warburg benzeri bir devreye sahip olduğunu söyleyebiliriz. Ancak, fiziksel devreye ait parametrelerin bulunması, empedans parametrelerinin doğrudan fit edilmesi ile elde edilecek $Z(R,C)$ transfer fonksiyonunun eldesi ile mümkündür. Dolayısı ile, gerçek devrenin modelini çıkarmak için sonuç eğrileri ile benzeşen bir fonksiyon bulmamız şarttır. Bu metotla DSSC katmanlarını karakterize eden gerçeğe yakın devre şeklini ve ilgili devre parametrelerini çıkartabiliriz. Buna göre eşdeğer

devrenin R1 direnci, R2 direnci ve R3 dirençleri ile C1 ve C2 kapasitelerinden oluştuğu anlaşıldı.

DSSC davranışının anlaşılması için ticari programdan alınan fit sonuçlarının yorumlanması gerekmektedir. Bunun için literatürde verilen daha önce üretilmiş DSSC'lere ait EIS analizlerine bakarak ortaya çıkan empedansların EIS yarım dairelerini nasıl şekillendirdiğini anlayabiliriz. Tablo 5.2'de DSSC'de yaygın olarak görülen empedans çeşitleri ve bunlara karşılık gelen olgular özetlenmiştir.

Tablo 6.1 DSSC katmanları arasında gerçekleşen elektrokimyasal olaylar ve bunlara karşılık gelen empedans parametreleri

Olgu	Gerçekleştiği yer	Olgunun yolaçtığı empedans elemanlarına ait semboller	Eşdeğer empedans
Seri omik direnç etkisi	-TiO ₂ elektrot yüzeyi direnci -Elektrolit sıvısı direnci	R_{os}	$Z_{os} = R_{os}$
Yük iletiminde karşılaşılan direnç	Karşıt elektrot/elektrolit arayüzü	R_{pt}, C_{pt}	$Z_{pt} = f(R_{pt}, C_{pt})$
Elektron taşınımının TiO ₂ 'ye difüzyonunda karşılaşılan rekombinasyon	TiO ₂ /elektrolit arayüzü	R_d, R_k, C_m	$Z_{PE} = f(R_d, R_k, C_m)$
I ⁻ 'nin elektrolit çözeltisine difüzyonu	Elektrolit	R_D	$Z_D = R_D$
Toplam empedans	İki elektrot arası		$Z_{DSSC} = Z_{os} + Z_{pt} + Z_{PE} + Z_D$

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Andrews E. A.**, 1879, A Latin Dictionary, Clarendon Press Oxford, 845p
- Ardo S. and Meyer G. J.**, 2009, Photodriven heterogeneous charge transfer with transition-metal compounds anchored to TiO₂ semiconductor surfaces, Chem. Soc. Rev., 38, 115p
- Audubert R. and Stora C.**, 1932, Propriétés photovoltaïques du sulfure de cadmium, Compt. Rend., 194, 1124p
- Bay L., West K., Winther-Jensen B. And Jacobsen T.**, 2006, Electrochemical reaction rates in a dye-sensitized solar cell the iodide/tri-iodide redox system, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 90, 34p
- Bequerel E.**, 1839, C. R. Acad. Sci., 9, 145p
- Berman E.**, 1973 “Sunlight Converted to Electricity”, Sunday Globe, Boston
- Bessho T., Zakeeruddin S. M., Yeh C. Y., Diau E. W. G. And Grätzel M.**, 2010, Highly Efficient Mesoscopic Dye-Sensitized Solar Cells Based on Donor–Acceptor-Substituted Porphyrins, Angew. Chem., Int. Ed., 49, 6646p
- Can Mustafa**, 2012, Organik Işık Yayan Diyotlar ve Boyar Maddeli Fotovoltaik Hücreler İçin Organik Malzeme Sentezi ve Uygulamaları, İZMİR, Doktora Tezi, Ege Üniversitesi.
- Chapin D.**, 1954, Construction of Power Photocells, 1-26-54 & 2-23-54, Book 29349, Loc. 124-11-02, AT&T Archives, Warren, NJ.
- Chérubin Noumissing Sao**, 2009, Dye-sensitized Solar Cells Based on Perylene Derivatives, Doktora Tezi
- Chen C. Y. Lu H. C., Wu, C. G., Chen J. G. And Ho K. C.**, 2007, New Ruthenium Complexes Containing Oligoalkylthiophene-Substituted 1,10-Phenanthroline for Nanocrystalline Dye-Sensitized Solar Cells, Adv. Funct. Mater., 17, 29p
- Chiba Y., Islam A., Watanabe Y., Komiya R., Koide N. and Han L.**, 2006, Dye-Sensitized Solar Cells with Conversion Efficiency of 11.1%, Jpn. J. Appl. Phys. Part 2 - Lett. Express Lett., 45, 638p

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Copeland A. W., Black O. D. and Garrett A. B.**, 1942, The Photovoltaic Effect, Chem. Rev., 31, 177p
- Edvinsson T., Li C., Pschirer N., Schoneboom J., Eickemeyer F., Sens, R. Boschloo G., Herrmann A., Mullen K. and Hagfeldt A.**, 2007, Intramolecular Charge-Transfer Tuning of Perylenes: Spectroscopic Features and Performance in Dye-Sensitized Solar Cells, J. Phys. Chem. C, 111, 15137p
- Einstein A.**, 1905, Concerning an Heuristic Point of View Toward the Emission and Transformation of Light, Ann. Phys., 17, 132p
- Energy Information Administration** , (2008). International Energy Outlook.
- Fuller C.**, 1953, boron for p-type silicon for photovoltaic cells, 10-7-53, Book 24863, Loc. 123-09-01, AT&T Archives, Warren, NJ
- Gerischer H., Michel-Beyerle M. E., Rebentrost F. and Tributsch H.**, 1968, Sensitization of charge injection into semiconductors with large band gap Electrochim. Acta, 13, 1509p
- Giribabu L., Kumar C. V., Reddy V. G., Reddy P. Y., Rao C. S., Jang S. R., Yum J. H., Nazeeruddin M. K. and Gratzel M.**, 2007, Unsymmetrical alkoxy zinc phthalocyanine for sensitization of nanocrystalline TiO₂ films Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 91, 1611p
- Goldmann A. and Brodsky J.**, 1914, Zur Theorie des Becquereleffektes, Ann. Phys., 44, 849p
- Grätzel M.**, 2001, Photoelectrochemical cells, Nature, 414, 338p
- Hagfeldt A., Boschloo G., Sun L., Kloo L. and Pettersson H.**, 2010, Dye-Sensitized Solar Cells, Chem. Rev., 110, 6595p
- Hamann T. W., Jensen R. A., Martinson A. B. F., Van Ryswyk H. and Hupp J. T.**, 2008, Advancing beyond current generation dye-sensitized solar cells, Energy Environ. Sci., 1, 66p

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Hara K., Dan-Oh Y., Kasada C., Ohga Y., Shinpo A., Suga S., Sayama K. and Arakawa H.**, 2004, Effect of Additives on the Photovoltaic Performance of Coumarin-Dye-Sensitized Nanocrystalline TiO₂ Solar Cells, *Langmuir*, 20, 4205p
- Jose R., Thavasi V. and Ramakrishna S.**, 2009, Metal Oxides for Dye-Sensitized Solar Cells, *J. Am. Ceram. Soc.*, 92, 289p
- Karlsson K. M.**, 2011, Design, Synthesis and Properties of Organic Sensitizers for Dye Sensitized Solar Cells, *Doktora Tezi*
- Karthikeyan C. S., Wietasch H. and Thelakkat M.**, 2007, Highly Efficient Solid-State Dye-Sensitized TiO₂ Solar Cells Using Donor-Antenna Dyes Capable of Multistep Charge-Transfer Cascades, *Adv. Mater.*, 19, 1091p
- K. Tanaka, T. Hi sanaga, P. Ri vera, D. F. Olli s, and H. Al-Ekabi** ,1993, Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands.
- Mishra A., Fischer M. K. R. and Bäuerle P.**, 2009, Metal-Free Organic Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells: From Structure: Property Relationships to Design Rules, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 48, 2474p
- Nazeeruddin M. K., De Angelis, F., Fantacci S., Selloni A., Viscardi G., Liska P., Ito S., Takeru B. and Gratzel M.**, 2005, Combined Experimental and DFT-TDDFT Computational Study of Photoelectrochemical Cell Ruthenium Sensitizers, *J. Am.Chem. Soc.*, 127, 16835
- Ooyama Y. and Harima Y.**, 2009, Molecular Designs and Syntheses of Organic Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells, *Eur. J. Org. Chem.*, 18, 2903p
- O'Regan B. and Gratzel M.**, 1991, A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films, *Nature*, 353, 737p
- Pagliaro M.**, Palmisano G., Ciriminna R. and Loddo V., 2009, Nanochemistry aspects of titania in dye-sensitized solar cells, *Energy EnViron. Sci.*, 2, 838p
- Planck M.**, 1901, On the Law of the Energy Distribution in the Normal Spectrum, *Ann. Phys.*, 4, 553p
- Rehm J. M., McLendon G. L., Nagasawa Y., Yoshihara K., Moser J. and Gratzel M.**, 1996, Femtosecond Electron-Transfer Dynamics at a Sensitizing Dye-Semiconductor (TiO₂) Interface, *J. Phys. Chem.*, 100, 9577

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Robertson N.**, 2006, Optimizing Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 45, 2338p
- Saito Y., Kitamura T., Wada Y. and Yanagida S.**, 2002, Application of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) to Counter Electrode in Dye-Sensitized Solar Cells *Chem. Lett.*, 10, 1060p
- Sayın Alirıza**, 2014, Katkılandırılmış TiO₂ İnce Filmlerin Üretilmesi, Karakterizasyonu Ve Sensör Olarak Uygulamalarının Araştırılması, Doktora Tezi, Kahramanmaraş.
- Schmidt-Mende L., Bach U., Humphry-Baker R., Horiuchi T., Miura H., Ito S., Uchida S. and Gratzel M.**, 2005, Organic Dye for Highly Efficient Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells, *Adv. Mater.*, 17, 813p
- Schmidt-Mende L., Kroeze J. E., Durrant J. R., Nazeeruddin M. K. and Gratzel M.**, 2005, Effect of Hydrocarbon Chain Length of Amphiphilic Ruthenium Dyes on Solid-State Dye-Sensitized Photovoltaics, *Nano Lett.*, 5, 1315p
- Schottky W.**, 1930, *Physik. Z.*, 31, 913p
- Siemens W.**, 1885, On the Electromotive Action of Illuminated Selenium Discovered by Mr. Fritts, of New York. *Van Nostrand's Eng. Mag.*, 32, 392p
- Tsubomura H., Matsumura M., Nomura Y. and Amamiya T.**, 1976, Dye sensitised zinc oxide: aqueous electrolyte: platinum photocell, *Nature*, 261, 402p
- Zeng W., Cao Y., Bai Y., Wang Y., Shi Y., Zhang M., Wang F., Pan C and Wang P.**, 2010, Efficient Dye-Sensitized Solar Cells with an Organic Photosensitizer Featuring Orderly Conjugated Ethylenedioxythiophene and Dithienosilole Blocks, *Chem. Mater.*, 22, 1915p
- Zhang Q., Dandeneau C. S., Zhou X. and Cao G.**, 2009, ZnO Nanostructures for Dye-Sensitized Solar Cells, *Adv. Mater.*, 21, 4087p

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Ad, Soyad : Mevlüt Boz
Doğum Tarihi : 10.01.1986
Doğum Yeri : Selim
Medeni Durum : Bekar
Uyruk : T.C.

İLETİŞİM BİLGİLERİ

E-posta : mevlut_boz@hotmail.com
Tel : 05422375736

EĞİTİM BİLGİLERİ

Atatürk Üniversitesi Elektrik ve Elektronik Müh. (2004-2009)
Sarıkamış Ş.B.B.K Anadolu Lisesi Fen Bilimleri (1999-2003)

İŞ DENEYİMİ

06/2009 – 10/2010 Türkcell BÇO Erzurum Enerji Departmanı Sorumlusu

10/2010 – Halen Iğdır Üniversitesi adına Ege Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Elektrik-Elektronik Müh. Bölümü Araştırma Görevlisi

