

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SENTETİK VE DOĞAL BOYALARIN GÜNEŞ HÜCRELERİNDE
KULLANIMLARININ İNCELENMESİ

DOKTORA TEZİ

Ömer Faruk TUTAR

Kimya Anabilim Dalı

ARALIK 2024

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SENTETİK VE DOĞAL BOYALARIN GÜNEŞ HÜCRELERİNDE
KULLANIMLARININ İNCELENMESİ

DOKTORA TEZİ

Ömer Faruk TUTAR

Kimya Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. İlkey ŞİŞMAN

ARALIK 2024

Ömer Faruk Tutar tarafından hazırlanan “Sentetik ve Doğal Boyaların Güneş Hücrelerinde Kullanımlarının İncelenmesi” adlı tez çalışması 18.12.2024 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği/oy çokluğu ile Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim YÖK 100/2000 Öncelikli Alan Programı Akıllı ve Yenilikçi Malzemeler alanında Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

Jüri Başkanı :	Prof. Dr. İlkay ŞİŞMAN (Danışman) Sakarya Üniversitesi	
Jüri Üyesi :	Prof. Dr. Mehmet NEBİOĞLU Sakarya Üniversitesi	
Jüri Üyesi :	Prof. Dr. Davut AVCI Sakarya Üniversitesi	
Jüri Üyesi :	Prof. Dr. Fatih SÖNMEZ Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi	
Jüri Üyesi :	Prof. Dr. Mustafa CAN Sakarya Uygulamalı Bilimler 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 “Sentetik ve Doğal Boyaların Güneş Hücrelerinde Kullanımlarının İncelenmesi” 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.

(18/12/2024)

Ömer Faruk TUTAR





Sevgili Eşim Bahar ve Kızım Duru Hüma'ya...



TEŞEKKÜR

Ciddi emek ve özveri ile hazırladığım doktora tezimi tamamlamanın heyecanı ve mutluluğunu yaşıyorum. Bu bölümü doktora çalışmalarım sürecinde bana destek veren ve yardımlarını esirgemeyen insanlara teşekkürlerimi sunmak için kullanacağım.

Öncelikle, tez çalışmam sırasında kıymetli bilgi, birikim ve tecrübeleri ile bana yol gösteren ve destek olan, her koşulda ilgisini ve önerilerini esirgemeyen değerli danışman hocam Sayın Prof. Dr. İlkey ŞİŞMAN'a sonsuz teşekkür ve saygılarımı sunarım. Onun rehberliği, bilgi ve deneyimlerini benimle cömertçe paylaşması, akademik ve kişisel gelişimimde büyük rol oynamıştır.

Ayrıca, tez komite üyelerim Prof. Dr. Mehmet NEBİOĞLU'na, Prof. Dr. Davut AVCI'ya, Prof. Dr. Fatih SÖNMEZ'e ve Prof. Dr. Mustafa CAN'a değerli görüş ve eleştirileri ile çalışmamın kalitesini arttırmada bana yol gösterdikleri için teşekkür ederim.

Çalışmalarımın çeşitli aşamalarında yardımlarını esirgemeyen değerli hocalarım ve arkadaşlarım Doç. Dr. Barış Seçkin ARSLAN'a, Arş. Gör. Dr. Yavuz DERİN'e, Nagihan ÖZTÜRK'e ve Arş. Gör. Meliha Gizem BEKMEZ'e teşekkürlerimi sunarım.

Özellikle, bana her zaman inanan ve moral veren, bu günlere gelmemde büyük pay sahibi olan, annem Nurşen TUTAR'a, babam Prof. Dr. Ahmet TUTAR'a ve eşim Bahar TUTAR'a şükran borçluyum. Verdikleri maddi ve manevi destek ile, motivasyonumu artırarak bu süreci başarıyla tamamlamamda önemli bir rol oynamıştır.

YÖK 100/2000 Öncelikli Alanlar-Akıllı ve Yenilikçi Malzemeler alanında Doktora Bursiyeri olarak destek aldığım Yükseköğretim Kurulu Başkanlığı'na teşekkür eder, saygılarımı sunarım.

Son olarak, bu tez çalışmasında emeği geçen herkese sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ömer Faruk TUTAR



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ	v
TEŞEKKÜR	ix
İÇİNDEKİLER	xi
KISALTMALAR	xiii
SİMGELER	xv
TABLO LİSTESİ	xvii
ŞEKİL LİSTESİ	xix
ÖZET	xxi
SUMMARY	xxv
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	11
2.1. Güneş Enerjisi ve Önemi	11
2.2. Fotovoltaik Hücre Nesilleri	15
2.2.1. Birinci nesil güneş hücreleri	20
2.2.1.1. Monokristal fotovoltaik hücreler	20
2.2.1.2. Polikristal fotovoltaik hücreler	20
2.2.1.3. Galyum arsenit güneş hücreleri	21
2.2.2. İkinci nesil güneş hücreleri	21
2.2.2.1. Amorf silikon güneş hücreleri	22
2.2.2.2. Kadmiyum tellür ve kadmiyum sülfür güneş hücreleri	23
2.2.2.3. Bakır indiyum galyum selenid güneş hücreleri	24
2.2.3. Üçüncü nesil güneş hücreleri	25
2.2.3.1. Boya duyarlı güneş hücreleri	26
2.2.3.2. Organik güneş hücreleri	27
2.2.3.3. Perovskit güneş hücreleri	28
2.2.3.4. Nano kristal tabanlı güneş hücreleri	28
2.2.3.5. Konsantre güneş hücreleri	29
2.3. Boya Duyarlı Güneş Hücrelerine Genel Bakış	30
2.4. Boya Duyarlı Güneş Hücrelerinin Genel Tasarımı ve Bileşenleri	31
2.4.1. Şeffaf iletken oksit (Anot)	32
2.4.2. Yarı iletken oksit	33
2.4.3. Duyarlastırıcı boya	36
2.4.3.1. Metal kompleks boyalar	37
2.4.3.2. Metal içermeyen boyalar	40
2.4.3.3. Doğal boyalar	46
2.4.4. Elektrolit	52
2.4.5. Karşı elektrot (Katot)	55
2.5. Ortak Adsorban Çalışmaları	57
2.6. Ortak Duyarlastırma Çalışmaları	60
2.6.1. Kokteyl ortak duyarlastırma yöntemi	64
2.6.2. Sıralı ortak duyarlastırma yöntemi	65

2.7. Boya Duyarlı Güneş Hücrelerinin Çalışma Prensibi.....	66
2.8. Boya Duyarlı Güneş Hücrelerinin Karakterizasyon Parametleri	70
2.8.1. Kısa devre akım yoğunluğu (J_{SC})	71
2.8.2. Açık devre voltajı (V_{OC})	72
2.8.3. Doluluk faktörü (FF)	72
2.8.4. Enerji dönüşüm verimliliği (η).....	73
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	75
3.1. Materyaller	75
3.2. Yöntemler	75
3.2.1. Absorpsiyona dayalı yöntemler.....	75
3.2.1.1. UV-Visible spektroskopisi yöntemi	75
3.2.1.2. Floresans spektroskopisi yöntemi	77
3.2.2. Elektrokimyasal yöntemler	78
3.2.2.1. Dönüşümlü voltametri yöntemi (CV)	79
3.2.2.2. Doğrusal taramalı voltametri (LSV)	81
3.2.2.3. Yük foton-akım dönüşüm verimliliği (IPCE)	81
3.2.2.4. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS).....	83
3.3. Boya Duyarlı Güneş Hücrelerinde Kullanılan Boyaların Ekstraksiyonu	85
3.4. Boya Duyarlı Güneş Hücrelerinin Hazırlanışı	88
3.4.1. Cam alt tabakanın temizlenmesi	88
3.4.2. TiO_2 yarı iletken tabakasının hazırlanması	88
3.4.3. Boyaların adsorpsiyonu.....	89
3.4.4. Karşıt elektrot üretimi	91
4. DENEYSEL BULGULAR.....	93
4.1. Doğal Boyaların Optik ve Elektrokimyasal Karakterizasyonu	93
4.2. Doğal Boyaların Fotovoltaik Özellikleri	98
4.3. Sentetik Metal İçermeyen Organik Boyaların Optik Özellikleri.....	105
4.4. Sentetik Metal İçermeyen Organik Boyaların Fotovoltaik Özellikleri	108
4.5. Boya Duyarlı Güneş Hücrelerinin IPCE ve EIS Özellikleri	112
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	117
KAYNAKLAR.....	119
ÖZGEÇMİŞ.....	149

KISALTMALAR

A	: Akseptör
AM	: Hava Kütlesi
ANT	: Antosiyanin
ASTM	: Amerika Test Malzemeleri Derneği
B	: Boya
BDGH	: Boya Duyarlı Güneş Hücreleri
CDCA	: Kenodeoksikolik asit
CHL	: Klorofil
CV	: Dönüşümlü Voltametri
CIGS	: Bakır-İndiyum-Galyum-Selenid
D	: Donör
DETA	: Dietilentriamin
DPA	: Desilfosfonik asit
DI	: Deiyonize
EDOT	: Etilendioksitiyofen
EDV	: Enerji Dönüşüm Verimi
EIA	: Amerika Birleşik Devletleri Enerji Bilgi Yönetim İdaresi
EIS	: Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi
FF	: Doluluk Faktörü
FV	: Fotovoltaik
FTO	: Flor Katkılı Kalay Oksit
HOMO	: En Yüksek Dolu Moleküler Orbital
İB	: İletim Bandı
İP	: İletken Polimer
IEA	: Uluslararası Enerji Ajansı
IPCE	: Foto-Akım Dönüşüm Verimliliği
ITO	: İndiyum Kalay Oksit
KGH	: Konsantre Güneş Hücreleri
KE	: Karşıt Elektrot
LED	: Işık Yayan Diyot

LUMO	: En Düşük Boş Moleküler Orbital
NASA	: Ulusal Havacılık ve Uzay Dairesi
NCS	: Tiyosiyanat
NHE	: Normal Hidrojen Elektronu
NIR	: Yakın Kızılötesi
NREL	: Ulusal Yenilenebilir Enerji Laboratuvarı
OGH	: Organik Güneş Hücreleri
PANI	: Polianilin
PEDOT	: Poli(3,4-etilendioksitiyofen
PET	: Polietilen Tereftalat
PGE	: Polimet Jel Elektrolit
RoHS	: Tehlikeli Maddelerin Kısıtlanması Direktifi
SMARTS	: Güneş Işığının Atmosferik Radyoaktif Transferinin Basit Modeli Boya
TBP	: 4-tert-bütilpiridin
TBAPF₆	: Tetrabütilamonyum Hekzaflorofosfat
TCO	: Şeffat İletken Oksit
TEA	: Trietilamin
TEMPO	: 2,2,6,6-tetrametil-piperidin-1-oksil
UAE	: Ultrasonik Destekli Ekstraksiyon
UV-Vis	: Ultraviyole-Görünür

SİMGELER

<i>J</i>	: Akım yoğunluk
<i>V</i>	: Voltaj
<i>°C</i>	: Santigrat derece
<i>K</i>	: Kelvin
<i>θ_z</i>	: Zenit Açısı
<i>W</i>	: watt
<i>eV</i>	: Enerji Bandı
<i>a-Si</i>	: Amorf Silikon
<i>~</i>	: Yaklaşık
<i>η</i>	: Enerji Dönüşüm Verimliliği
<i>M</i>	: Geçiş metali
<i>nm</i>	: Nanometre
<i>lm</i>	: Lümen
<i>lx</i>	: Lüks
<i>ppm</i>	: Milyonda bir kısım
<i>kg</i>	: Kilogram
<i>μm</i>	: Mikrometre
<i>m</i>	: metre
<i>km</i>	: Kilometre
<i>Ω</i>	: Ohm
<i>P_{in}</i>	: Kilogram
<i>Hz</i>	: Hertz
<i>mL</i>	: Mililitre
<i>pKa</i>	: Asitlik sabiti
<i>TWh</i>	: Terewatt-saat
<i>V_{oc}</i>	: Açık devre voltajı
<i>Sa</i>	: Saat
<i>λ</i>	: Işın dalga boyu
<i>mA</i>	: Miliamper



TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 4.1. ANT ve CHL boyalarının optik ve elektrokimyasal özellikleri.....	96
Tablo 4.2. Farklı çözücülerde 0,5 saat daldırma süresiyle üretilen BDGH'lerin fotovoltaiik parametreleri.....	98
Tablo 4.3. Farklı daldırma süreleri için BDGH'lerin fotovoltaiik parametreleri.....	99
Tablo 4.4. BDGH'lerin doğal boyalar üzerindeki fotovoltaiik parametreleri.....	101
Tablo 4.5. Farklı ortak adsorbanlar ile ANT bazlı BDGH'lerin fotovoltaiik parametreleri.	102
Tablo 4.6. Farklı daldırma süreleri için CHL bazlı BDGH'lerin fotovoltaiik parametreleri.	103
Tablo 4.7. Farklı ortak adsorbanlar ile CHL bazlı BDGH'lerin fotovoltaiik parametreleri.	105
Tablo 4.8. Farklı ortak adsorbanlar ile BIM33 bazlı BDGH'lerin fotovoltaiik parametreleri.	110
Tablo 4.9. Farklı ortak adsorbanlar ile C1 bazlı BDGH'lerin fotovoltaiik parametreleri.	111
Tablo 4.10. Sentetik metal içermeyen organik boyalar üzerindeki BDGH'lerin fotovoltaiik parametreleri.....	112
Tablo 4.11. BDGH'lerin fotovoltaiik performansının artırılması için uygulanan yöntemlerin karşılaştırılması.....	115



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1. Yenilenebilir enerji kaynakları.	3
Şekil 1.2. Küresel elektrik üretimi teknolojileri, 2000-2030.....	7
Şekil 2.1. Farklı güneş spektrumlarında hava kütleleri.....	12
Şekil 2.2. Deniz seviyesi (kırmızı) ve atmosfer dışı (sarı) güneş ışıyım spektrumu .	14
Şekil 2.3. AM 0, AM 1.5G, AM 1.5D referans spektrumları.	15
Şekil 2.4. Yaygın olarak bilinen fotovoltaik hücre üretim teknolojilerinin şeması...	16
Şekil 2.5. Ulusal Yenilenebilir Enerji Laboratuvarı (NREL) fotovoltaik hücre verimleri çizelgesi.	19
Şekil 2.6. BDGH genel tasarımı ve bileşenleri.	32
Şekil 2.7. Rutenyum bazlı N3, N719 ve N749 boyalarının molekül yapıları.....	39
Şekil 2.8. D- π -A (donör-pi-akseptör) boyasına ait işleyiş şeması.	40
Şekil 2.9. Çinko porfirin YD2-o-C8, GY50 ve SM315 boyalarının molekül yapıları.	42
Şekil 2.10. C275 ve C288 perilen boyalarının molekül yapıları.	43
Şekil 2.11. Silyl-ankor boyalar ADEKA-1, ADEKA-3, SFD-5 ve karboksi-ankor boya LEG4'ün molekül yapıları.	45
Şekil 2.12. Yaygın olarak bilinen antosiyanidinlerin moleküler yapıları.	48
Şekil 2.13. Flavonların temel molekül yapıları.....	50
Şekil 2.14. Karotenoidlerin molekül yapıları.....	51
Şekil 2.15. Klorofillerin molekül yapıları.....	52
Şekil 2.16. Z-907 boyası ve DPA ortak adsorbanın molekül yapıları.	59
Şekil 2.17. Yüksek asimetrik çinko ftalosiyanın türevi boyanın (Zn-tri-PcNc) ve kenodeoksikolik asidin (CDCA) moleküler yapıları.....	59
Şekil 2.18. “Black dye” ve D131 kodlu boyaların molekül yapıları.	60
Şekil 2.19. BIM33, D205 ve C1 boyalarının molekül yapıları.....	61
Şekil 2.20. CD1, CD2, CD3 ve CD4 boyalarının molekül yapıları.....	62
Şekil 2.21. (a) Çoklu ortak duyarlaşma çalışmasının UV grafiği; (b) A ve B boyaları kullanarak yapılan kokteyl (i) ve sıralı (ii) ortak duyarlaşma çalışmaları temsili gösterimi.....	64
Şekil 2.22. Boya duyarlı güneş hücreleri elektron akış yönü ile enerji diyagramı. ...	69
Şekil 2.23. Boya duyarlı güneş hücrelerinin akım-voltaj (J - V) grafiği.	71
Şekil 3.1. UV-Vis spektrofotometre cihazı.....	76
Şekil 3.2. Duyarlastıcı boyaların başlangıç absorpsiyon dalga boyu bulma grafiği..	76
Şekil 3.3. Floresans spektrofotometre cihazı.	78
Şekil 3.4. Potansiyostat Galvanostat cihazı.	79
Şekil 3.5. <i>Clitoria ternatea</i> L. bitkisi çiçeği.	86
Şekil 3.6. Antosiyaninin farklı pH'lardaki formu.....	87
Şekil 3.7. <i>Spinacia oleracea</i> L. (Ispanak) bitkisi yaprakları.....	88
Şekil 3.8. BDGH'nin üretim aşamaları.....	90
Şekil 3.9. Bu çalışmada kullanılan ortak duyarlastırıcıların (ANT, CHL, BIM33, C1) ve ortak adsorbanların (CDCA, DETA, TEA) moleküler yapısı.....	91

Şekil 4.1. ANT'nin H ₂ O ve H ₂ O: EtOH içinde absorpsiyon spektrumları.	93
Şekil 4.2. ANT'nin H ₂ O içinde ve CDCA ile absorpsiyon spektrumları.	94
Şekil 4.3. Çözeltideki ANT ve ANT+NaOH, ANT+TEA, ANT+DETA ortak adsorbanlar ile absorpsiyon spektrumları.	95
Şekil 4.4. TiO ₂ yüzeyine adsorbe edilen ANT, ANT+TEA, ANT+DETA boyalarının absorpsiyon spektrumları.	95
Şekil 4.5. Çözeltideki ANT, CHL ve ANT+CHL boyalarının ortak duyarlaştırma absorpsiyon spektrumları	96
Şekil 4.6. TiO ₂ yüzeyine adsorbe edilen ANT, CHL, ANT+CHL boyalarının absorpsiyon spektrumları.	97
Şekil 4.7. ANT ve CHL boyalarının 0,1 M TBABF ₄ içeren DMSO içinde 100 mV s ⁻¹ tarama hızında dönüşümlü voltammogramları.	98
Şekil 4.8. Farklı çözücülerde ANT bazlı BDGH'lerin J-V grafikleri.	99
Şekil 4.9. Farklı daldırma süreleri için ANT bazlı BDGH'lerin J-V grafikleri.	100
Şekil 4.10. ANT, ANT+CDCA, ANT+NaOH, ANT+TEA, ANT+DETA bazlı BDGH'lerin J-V grafikleri.	100
Şekil 4.11. Farklı ortak adsorbanlar ile ANT bazlı BDGH'lerin J-V grafikleri.	101
Şekil 4.12. Farklı daldırma süreleri için CHL bazlı BDGH'lerin J-V grafikleri.	103
Şekil 4.13. CHL, CHL+CDCA, CHL+TEA, CHL+DETA, ANT+CHL bazlı BDGH'lerin J-V grafikleri.	104
Şekil 4.14. Farklı ortak adsorbanlar ile CHL bazlı BDGH'lerin J-V grafikleri.	104
Şekil 4.15. Çözeltideki ANT, BIM33 ve ANT+BIM33 boyalarının ortak duyarlaştırma absorpsiyon spektrumları.	106
Şekil 4.16. Çözeltideki ANT, C1 ve ANT+C1 boyalarının ortak duyarlaştırma absorpsiyon spektrumları.	106
Şekil 4.17. Boyaların normalize edilmiş emisyon spektrumları (maksimum absorpsiyon dalga boyunda uyarılmış).	107
Şekil 4.18. TiO ₂ yüzeyine adsorbe edilen ANT, BIM33 ve ANT+BIM33 boyalarının absorpsiyon spektrumları.	107
Şekil 4.19. TiO ₂ yüzeyine adsorbe edilen ANT, C1 ve ANT+C1 boyalarının absorpsiyon spektrumları.	108
Şekil 4.20. Sentetik metal içermeyen organik BIM33+TEA, BIM33+DETA, ANT(0.25 sa)/BIM33(3 sa) boyalarına ait BDGH'lerin J-V grafikleri. ..	109
Şekil 4.21. Sentetik metal içermeyen organik C1+CDCA, C1+TEA, C1+DETA, ANT(0.25 sa)/C1(2 sa) boyalarına ait BDGH'lerin J-V grafikleri.	109
Şekil 4.22. Farklı ortak adsorbanlar ile BIM33 bazlı BDGH'lerin J-V grafikleri.	110
Şekil 4.23. Farklı ortak adsorbanlar ile C1 bazlı BDGH'lerin J-V grafikleri.	111
Şekil 4.24. ANT + DETA, ANT + CHL, BIM33+TEA ve C1+TEA bazlı BDGH'lerin IPCE grafikleri.	113
Şekil 4.25. ANT + DETA, ANT + CHL, BIM33+TEA ve C1+TEA bazlı BDGH'lerin Nyquist (a) ve Bode (b) grafikleri.	114

SENTETİK VE DOĞAL BOYALARIN GÜNEŞ HÜCRELERİNDE KULLANIMLARININ İNCELENMESİ

ÖZET

İnsanın sürekli artan enerji ihtiyacı, onu sürdürülebilir ve çevre dostu enerji kaynaklarına yöneltmiştir. Gelişen teknolojinin getirdiği yeni ihtiyaçlar doğrultusunda, temiz enerji üretimine yönelik bilimsel çalışmalar artmıştır. Yenilenebilir enerji kaynakları, doğada sürekli bulunan ve düzenli olarak elde edilebilen kaynaklardan sağlanmaktadır. Rüzgâr, güneş, biyokütle, jeotermal, dalga enerjisi ve hidroelektrik gibi yenilenebilir enerjiler, fosil yakıtlara göre tükenmez yapıları ve düşük karbon salınımları ile sürdürülebilir alternatifler sunmaktadır.

Güneş enerjisinden elektrik üretimi, üniversiteler ve bilim insanları tarafından araştırılan önemli bir alan haline gelmiştir. Son yıllarda çevresel duyarlılığın artması ve kamuoyunun fosil yakıtlardan uzaklaşması yönündeki baskılarıyla, uluslararası şirketler de yenilenebilir enerjiye yönelmiştir. Büyük şirketlerin güneş enerjisine yaptığı yatırımlar sayesinde teknolojik gelişmeler hızlanmış, üretim kapasitesi artmış ve seri üretimle maliyetler düşmüştür. Böylece, daha önce pahalı olarak görülen güneş enerjisi teknolojileri günümüzde daha erişilebilir ve elektrik üretiminde katkı sağlayan sistemler haline gelmiştir.

Boya duyarlı güneş hücreleri (BDGH), düşük maliyetleri, kolay üretim süreçleri ve büyük ölçekli uygulamalar için potansiyelleri nedeniyle yenilenebilir enerji üretimi için umut vadeden bir teknoloji olarak ortaya çıkmıştır. Ancak, daha yüksek enerji dönüşüm verimliliğine (EDV) ulaşmak hala bir zorluktur. Bu tez çalışmasında, doğal boyalar olan antosiyanin (*Clitoria ternatea* L. çiçeklerinden) ve klorofilin (*Spinacia oleracea* yapraklarından elde edilen) yanı sıra sentetik metal içermeyen boyalar (BIM33 ve C1) kullanarak BDGH'lerin verimlerinin artırılması amaçlanmıştır. Ayrıca çalışmada, boya agregasyonunu önlemeye yönelik yeni amin bazlı ortak adsorbanlar olan trietilamin (TEA) ve dietilentriamin (DETA) kullanılmıştır. Boya agregasyonu BDGH'lerde yaygın bir sorundur ve verimliliği sınırlayabilir.

Bu çalışmada kullanılan doğal boyalar, modern bir yöntem olan ultrasonik destekli ekstraksiyon (UAE) ile çıkarılmıştır. Bu yöntem, boya ekstraksiyon verimliliğini artırmak için kanıtlanmıştır. Antosiyanin (ANT) *Clitoria ternatea* L. çiçeklerinden ve klorofil (CHL) ise *Spinacia oleracea* yapraklarından çıkarılmıştır.

İki farklı ortak duyarlaştırma tekniği kullanılmıştır. Birincisi, kokteyl ortak duyarlaştırma: Boya karışımları aynı anda TiO_2 yüzeyine uygulanmıştır. İkincisi, sıralı ortak duyarlaştırma: Boyalar sırayla uygulanmış ve böylece yüzeyde daha kontrollü bir katmanlama sağlanmıştır. Boya agregasyonunu önlemek için TEA ve DETA, yaygın olarak kullanılan CDCA'ya alternatif ortak adsorbanları olarak kullanılmıştır. Bu ortak adsorbanlar, boya agregasyonu ve elektron enjeksiyonu üzerindeki etkilerini belirlemek amacıyla çeşitli konsantrasyonlarda test edilmiştir.

Boyaların optik özellikleri, UV-Vis spektroskopisi kullanılarak hem çözelti içinde hem de TiO_2 üzerine adsorbe edildiğinde ışık absorpsiyon aralıklarını belirlemek için değerlendirilmiştir. Boyaların elektrokimyasal özellikleri, en yüksek dolu moleküler orbital (HOMO) ve en düşük boş moleküler orbital (LUMO) enerji seviyeleri de dahil olmak üzere, dönüşümlü voltametri (CV) kullanılarak ölçülmüştür. BDGH'lerin fotovoltaiik özellikleri akım yoğunluğu-voltaj (J - V) karakteristikleri ile ölçülmüş ve elektron taşıma özellikleri elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) kullanılarak incelenmiştir.

Antosiyanin ve klorofilin UV-Vis absorpsiyon spektrumları geniş bir absorpsiyon aralığını göstermiştir. Ortak duyarlaştırma yöntemi uygulandığında, bu absorpsiyon aralığı özellikle görünür spektrumda genişlemiş ve bu da BDGH'lerin fotovoltaiik verimliliğini artırmada kritik bir rol oynamıştır. Antosiyanin üzerine TEA ve DETA gibi ortak adsorbanlar eklendiğinde, absorpsiyon tepe noktası kırmızı bölgeye kaymış ve genişlemiştir. Buda ışık hasadı kapasitesi arttırmıştır. Sadece antosiyanin bazlı BDGH'lerin EDV'si %1,95'tir, ancak bu verim, ortak adsorban olarak 0,01 mM CDCA eklendiğinde %2,42'ye yükselmiştir. Ayrıca, alternatif ortak adsorbanlar olarak TEA ve DETA kullanıldığında, EDV sırasıyla %3,11 ve %4,33'e yükselmiştir. En iyi sonuçlar, DETA ile elde edilmiştir, bu da yalnızca boya agregasyonunu önlemekle kalmamış, aynı zamanda daha sıkı bir boya tabakası oluşturarak elektron enjeksiyon verimliliğini artırmıştır. Tek başına klorofilin EDV'si %1,19'dur, bu da antosiyanine göre daha düşüktür. Ancak, antosiyanin ile birlikte kokteyl ortak duyarlaştırma yöntemiyle kullanıldığında, EDV %2,39'a yükselmiş ve bu ortak duyarlaştırmanın ışık hasadının artmasında etkili olduğunu göstermiştir.

Metal içermeyen sentetik boyalar (BIM33 ve C1) ile hazırlanan BDGH'ler için de ortak adsorbanlar önemli bir rol oynamıştır. TEA kullanıldığında, BIM33'ün EDV'si %3,19'dan %4,60'a, C1'in ise %5,01'den %6,31'e yükselmiştir. Bu durum, boyanın moleküler yapısına uygun ortak adsorban seçiminin önemini vurgulamaktadır. Antosiyaninin BIM33 ve C1 ile sıralı ortak duyarlaştırılması da verim artışlarına yol açmış ve sırasıyla %4,28 ve %6,25 EDV değerlerine ulaşılmıştır. Bu sonuçlar, sıralı ortak duyarlaştırma yaklaşımı ile doğal ve sentetik boyaları birleştirerek güneş hücresi performansını optimize etmek için potansiyel sunduğunu göstermiştir.

Boyaların optik ve elektrokimyasal karakterizasyonları, HOMO ve LUMO enerji seviyelerinin, TiO_2 'nin iletkenlik bandına elektron enjeksiyonu ve redoks elektroliti tarafından yeniden üretilmesi için uygun olduğunu göstermiştir. Bu da BDGH'lerde verimli yük transferini sağlamıştır. IPCE analizleri, TEA ve DETA'nın kullanımıyla birlikte hücredeki foton-emilimden elektron taşınmasına kadar olan tüm süreçlerin etkinliğini değerlendirilmiş ve J_{SC} grafiği birleştirilerek hücrenin genel performansı üzerinde detaylı analiz yapılmıştır. Güneş hücrelerinde hücre performansını etkileyen elektro-kimyasal ve ara yüzey süreçlerini anlamak için EIS analizleri yapılmıştır. Nyquist diyagramlarında elde edilen yük rekombinasyon direnci ve bode diyagramlarından tahmin edilen elektron ömrü, deneysel V_{OC} değerlerindeki değişimlerle uyum göstermektedir.

Sonuç olarak bu tez çalışmasında, BDGH'lerin verimliliğini ortak duyarlaştırma ve ortak absorpsiyon stratejileriyle artırmaya yönelik önemli bulgular sunulmuştur. Antosiyanin ve klorofil gibi doğal boyaların, BIM33 ve C1 gibi sentetik boyalarla birleştirilmesi ve alternatif ortak adsorbanların (TEA ve DETA) kullanılması sayesinde, güneş hücrelerinin ışık toplama kapasiteleri ve elektron enjeksiyonu verimliliği artırılmıştır. En yüksek EDV, sentetik boya C1 ve TEA ortak adsorbanı ile

%6,31 olarak elde edilirken, doğal boyalar için en iyi performans, antosiyanin ve DETA ile %4,33 olmuştur. Bu bulgular, sürdürülebilir ve çevre dostu BDGH'lerin, doğru boya ve ortak adsorban seçimiyle optimize edilerek daha yüksek verimliliklere ulaşabileceğini göstermektedir. Bu strateji, daha uygun maliyetli ve verimli güneş enerjisi teknolojilerine yönelik umut verici bir yol sunmaktadır.





INVESTIGATION OF THE USE OF SYNTHETIC AND NATURAL DYES IN SOLAR CELLS

SUMMARY

Humanity's constant and growing need for energy has led to a search for sustainable and environmentally friendly energy sources. With the emergence of new needs due to advancing technology, scientific research on clean energy production has increased. Renewable energy sources are obtained from naturally available resources that can be harnessed continuously and consistently. Renewable energies such as wind, solar, biomass, geothermal, wave energy, and hydroelectric power offer sustainable alternatives compared to fossil fuels like oil, coal, and natural gas, as they are inexhaustible and produce low levels of CO₂ emissions.

The production of electricity from solar energy has become a significant area of research led by universities and scientists. In recent years, with the rising environmental awareness and public pressure to reduce reliance on fossil fuels, international companies have also shifted their investments toward renewable energy sources. Thanks to large corporations' investments in solar energy, technological advancements have accelerated, production capacity has increased, and mass production has led to a rapid decrease in costs. Consequently, solar energy technologies, which were previously considered expensive compared to traditional electricity generation methods, have now become more accessible and capable of contributing to power generation.

Dye-sensitized solar cells (DSSCs) have emerged as a promising technology for renewable energy generation due to their low cost, ease of manufacturing, and potential for large-scale applications. However, achieving higher power conversion efficiency (PCE) remains a challenge. In this study, the researchers aim to enhance the performance of DSSCs by using both natural dyes, anthocyanin (extracted from butterfly pea flowers) and chlorophyll (extracted from spinach leaves), alongside synthetic metal-free dyes (BIM33 and C1). The study also introduces novel amine-based co-adsorbents, triethylamine (TEA) and diethylenetriamine (DETA), to suppress dye aggregation, which is a common issue in DSSCs and can limit their efficiency.

The natural dyes used in this study were extracted through ultrasound-assisted extraction (UAE), a method proven to enhance dye extraction efficiency. Anthocyanin (ANT) was extracted from blue butterfly pea flowers and chlorophyll (CHL) from spinach leaves. Additionally, two synthetic metal-free dyes, BIM33 and C1, were utilized.

Two co-sensitization techniques were employed. Cocktail co-sensitization: A mixture of dyes is applied to the TiO₂ substrate simultaneously. Stepwise co-sensitization: The dyes are applied sequentially, allowing for more controlled layering of the sensitizers on the surface.

To prevent dye aggregation, TEA and DETA were used as alternative co-adsorbents to CDCA (commonly used). These co-adsorbents were tested in various concentrations to determine their optimal effect on dye aggregation and electron injection.

The optical properties of the dyes were evaluated using UV-Vis spectroscopy to determine their light absorption range, both in solution and when adsorbed on TiO₂. Cyclic voltammetry (CV) was employed to measure the electrochemical properties of the dyes, including the energy levels of their highest occupied molecular orbital (HOMO) and lowest unoccupied molecular orbital (LUMO). The photovoltaic properties of the DSSCs were measured using current density-voltage (*J-V*) characteristics, and electron transport properties were studied using electrochemical impedance spectroscopy (EIS).

The UV-Vis absorption spectra of anthocyanin and chlorophyll demonstrated a broad absorption range, particularly when the dyes were co-sensitized. This co-sensitization allowed for better coverage of the solar spectrum, particularly in the visible range, which is critical for improving the photovoltaic efficiency of DSSCs. The absorption properties of anthocyanin were further improved with the addition of co-adsorbents like TEA and DETA, which shifted the absorption peak and enhanced light harvesting.

The PCE of DSSCs based on anthocyanin alone was 1.95%, but this efficiency increased to 2.42% when 0.01 mM CDCA was added as a co-adsorbent. Further, by using TEA and DETA as alternative co-adsorbents, the PCE improved to 3.11% and 4.33%, respectively. The best results were achieved with DETA, which not only prevented dye aggregation but also improved the electron injection efficiency by forming a more compact dye layer on the TiO₂ surface. Chlorophyll alone exhibited a lower PCE of 1.19%, which was less efficient compared to anthocyanin. However, when combined with anthocyanin in a cocktail co-sensitization approach, the PCE increased to 2.39%, demonstrating the effectiveness of co-sensitization in improving light harvesting.

For DSSCs based on the synthetic dyes BIM33 and C1, co-adsorbents also played a significant role in improving efficiency. When TEA was used as a co-adsorbent, the PCE of BIM33 increased from 3.19% to 4.60%, and C1 increased from 5.01% to 6.31%. This highlights the importance of selecting the appropriate co-adsorbent based on the molecular structure of the dye. The stepwise co-sensitization of anthocyanin with BIM33 and C1 also led to efficiency improvements, with PCEs of 4.28% and 6.25%, respectively. Although the performance was slightly lower than using TEA as a co-adsorbent, the stepwise approach demonstrated the potential of combining natural and synthetic dyes to optimize solar cell performance.

Optical and electrochemical characterisations of the dyes showed that the HOMO and LUMO energy levels are suitable for electron injection into the conduction band of TiO₂ and regeneration by the redox electrolyte. This enabled efficient charge transfer in BDGHs. With the use of IPCE analyses, TEA and DETA, the efficiency of all processes in the cell from photon absorption to electron transport was evaluated and the *J_{SC}* graph was combined and the overall performance of the cell was analysed in detail. EIS analyses were performed to understand the electro-chemical and interfacial processes affecting cell performance in solar cells. The charge recombination resistance obtained from Nyquist diagrams and the electron lifetime estimated from bode diagrams are in agreement with the variations in experimental *V_{OC}* values.

This study provides valuable insights into improving the efficiency of DSSCs through the use of co-sensitization and co-adsorption strategies. By combining natural dyes (anthocyanin and chlorophyll) with synthetic dyes (BIM33 and C1), and introducing alternative co-adsorbents (TEA and DETA), the researchers successfully enhanced the light-harvesting capabilities and electron injection efficiency of the solar cells. The highest PCE achieved was 6.31% with the synthetic dye C1 and TEA as a co-adsorbent, while the best performance for natural dyes was 4.33% with anthocyanin and DETA. These findings demonstrate that sustainable, environment-friendly DSSCs can be optimized for higher efficiency through careful selection of dyes and co-adsorbents, offering a promising pathway toward more affordable and efficient solar energy technologies.





1. GİRİŞ

İnsanoğlunun yeryüzünde yaşamını devam ettirebilmesi için gerekli ihtiyaçları vardır. Enerji, insanoğlunun en temel ihtiyaçlarından biridir. Bu ihtiyaçları karşılamak içinde kendi düzeneklerini ve sistemlerini geliştirmişlerdir. İlk başlarda ürettikleri bu sistemlerde kendi güçlerini kullanmışlardır. Fakat, artan ihtiyaçlarını karşılayabilmek için daha fazla enerjiye ihtiyaç duymuşlardır. Enerji, modern yaşamın temel taşlarından biridir ve sanayi, ulaşım, tarım, sağlık gibi birçok sektörde önemli bir role sahiptir. Günümüzde enerjiye olan talep, nüfus artışı, teknolojik gelişmeler ve ekonomik büyüme ile birlikte artmaktadır. Özellikle sanayileşmiş ülkeler, yüksek enerji tüketimiyle dikkat çekerken, gelişmekte olan ülkelerde de enerjiye olan ihtiyaç hızla artmaktadır. Bu durum, dünya genelinde enerji kaynaklarının daha verimli kullanılmasını ve çevre dostu enerji çözümlerine geçişi gerektirmektedir.

Yenilenemez enerji kaynakları, doğada sınırlı miktarda bulunan ve bir kez kullanıldığında tükenen kaynaklardan oluşur. Bu kaynakların oluşumu milyonlarca yıl sürdüğü için yenilenmeleri mümkün değildir. Kömür, petrol ve doğalgaz gibi fosil yakıtlar, yeraltında milyonlarca yıl boyunca bitki ve hayvan kalıntılarının çürümesiyle oluşmuştur. Fosil yakıtlar, dünya enerji ihtiyacının büyük bir kısmını karşılar ancak yakıldıklarında CO₂ gibi sera gazları salarak çevresel sorunlara ve küresel ısınmaya yol açarlar. Nükleer enerji, Uranyum veya plütonyum gibi radyoaktif elementlerin çekirdeklerinin parçalanmasıyla (filyon) elde edilen enerji türüdür. Yüksek enerji verimliliğine sahip olmasına karşın radyoaktif atık problemi ve kaza riskleri nedeniyle tartışmalı bir enerji kaynağıdır.

Fosil yakıtlar insanların bu süreçte ihtiyaç duydukları enerji için en büyük kaynaklar olmuştur. Fosil yakıtların her geçen gün artan kullanımı sonucunda dünyasın dengesi bozulmuş ve küresel ısınmaya sebep olmuştur. Özellikle 1973 yılında meydana gelen petrol krizi, birçok gelişmiş ülkede durgunluk ve enflasyonun aynı anda yaşanmasına yol açmıştır. Özellikle ABD ve Avrupa ülkelerinde işsizlik oranları yükselmiş, sanayi üretimi azalmış ve ekonomik büyüme hızla yavaşlamıştır. Büyük ekonomiye sahip ülkeler az da olsa devam eden çeşitli alternatif enerji kaynakları araştırmalarını daha

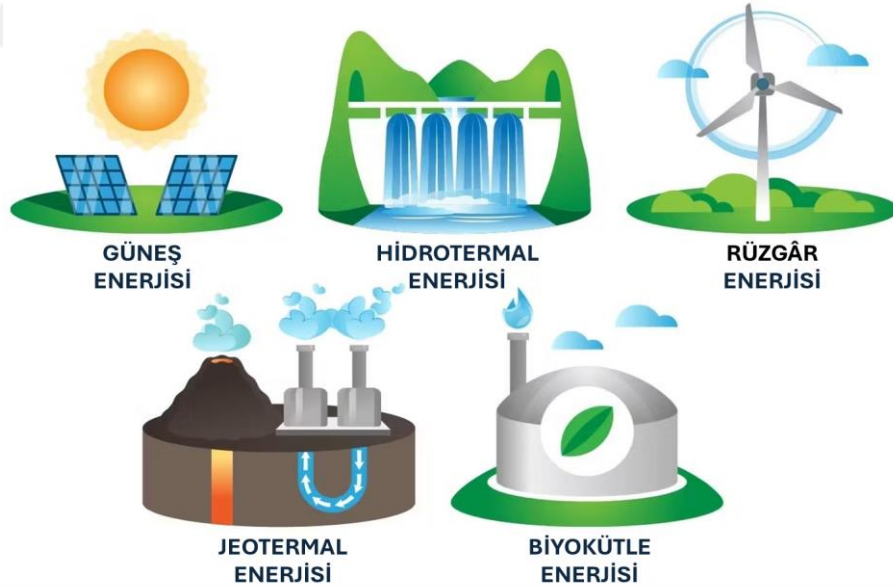
da hızlandırmıştır. Petrol krizi, enerji kaynaklarının kontrolünün küresel ekonomi ve siyaset üzerindeki derin etkilerini ortaya koymuş ve bu krizden sonra enerji politikalarının yeniden şekillenmesine yol açmış ve yenilenebilir enerji konusunda bir dönüm noktası olarak kabul edilmektedir. Başta ABD ve Batı Avrupa olmak üzere birçok ülke, yenilenebilir enerji kaynaklarına (rüzgar, güneş enerjisi gibi) ve nükleer enerjiye daha fazla yatırım yapmaya başlamışlardır.

Küresel nüfustaki hızlı artış, dünya ülkeleri arasında ekonomik rekabet, sanayileşme, kentleşme, çevre kirliliği gibi birçok soruna sebep olmuştur. Bu sorunlar beraberinde enerjiye olan ihtiyacı da her geçen gün artırmıştır. Enerji evrenin ve insanlığın vazgeçilmez temel ihtiyaçların başında gelmektedir ve gelişen teknolojiyle büyük ülkelerde yaşanan hızlı endüstriyelleşme enerjiye olan talebi de artırmıştır. Günümüz koşullarında enerji en temel ihtiyaçlarımız arasında ilk sıralarda gelmektedir. Dünyanın enerji gereksinimi her geçen zaman içinde artmaktadır. Buna karşılık bu ihtiyacı karşılayan fosil yakıt rezervleri ise yıllar içinde tükenecektir. Kömür, petrol ve doğal gaz gibi fosil yakıtların hem elde edilmesi hem de kullanılması sırasında insan sağlığı ve çevre düzenini olumsuz etkileyen birçok zarara sebep olmaktadır.

Uluslararası Enerji Ajansı'na (IEA) göre mevcut elektrik üretim kapasitesiyle devam edilmesi halinde, petrol ve doğal gaz gibi fosil yakıt rezervlerinin 50-60 yıl içerisinde tükeneceği tahmin edilmektedir [1]. Ayrıca fosil yakıtlar, küresel ısınmaya sebep olan birincil faktörlerden biridir. Yeryüzünde sera gazı emisyonu hızla artmaktadır. Fosil yakıt kullanımından ve endüstriyel üretimden kaynaklı karbondioksit (CO₂) gazı emisyonu, 1970'den 2010'a kadar toplam sera gazı emisyonu artışının tek başına yaklaşık %78'ini oluşturmaktadır. 2010 yılı verilerine göre, toplam sera gazı emisyonu 49 gigaton CO₂ eşdeğeri/yıl (GtCO₂eq/yıl) oranına ulaşılıyor ve mevcut faaliyetler herhangi bir önlem olmadan devam ederse, atmosferik sera gazı konsantrasyonları potansiyel olarak 2011'deki 430 ppm CO₂ eşdeğerinden 2100'e kadar 1300 ppm'e yükselebilir ve bu da yeryüzü ortalama yüzey sıcaklığının 4,8°C'ye kadar artmasına neden olabilir [2]. Bu vahim durum, bilim insanlarını, güneş, biyokütle, jeotermal, rüzgâr ve hidroelektrik gibi yenilenebilir enerji teknolojilerinin araştırılması, geliştirilmesi ve ticarileştirilmesine yöneltmiştir. Yenilenebilir enerji kaynakları arasından güneş, insanlığın giderek artan enerji ihtiyacını karşılamak için diğer enerji kaynaklarından daha büyük bir potansiyele sahiptir [3].

Günümüzde üretilen elektrik miktarının %70' inden fazlası kömür, petrol ve doğal gaz gibi fosil yakıtlardan elde edilmektedir. Bu oranın 2050 yılı bu oranın %50 civarlarına düşeceği ve rüzgar, jeotermal, güneş gibi yenilenebilir enerji kaynaklarından elektrik üretiminin daha artacağı düşünülmektedir. Amerika Birleşik Devletleri Enerji Bilgi Yönetim İdaresi'nin (EIA) 2023 yılı istatistiksel verilerine göre, dünyada kullanılan enerji tüketiminin 2022 yılında 28.239 TWh'den 2050 yılında 42.298 TWh'ye artması beklenmektedir [4].

Enerjiye olan ihtiyaç insanlığı enerji kaynakları arayışına sebep olmuştur. Bilhassa, gelişen teknoloji ile ortaya çıkan ihtiyaçlarımızdan dolayı, insanoğlu temiz enerji üretimi ile ilgili bilimsel araştırmalarını, alternatif ve yenilenebilir enerji kaynaklarına yöneltmiştir. Yenilenebilir enerji, dünya üzerinde mevcut olan doğal kaynaklardan devamlı ve düzenli olarak elde edilebilen sürdürülebilirliği olan temiz enerjidir. Yenilenebilir enerjiler; rüzgâr, güneş, biyokütle, jeotermal ve hidroelektrik enerjisi gibi doğada mevcut olan alan kaynaklardan elde edilmektedir (Şekil 1.1.). Bu kaynaklar, fosil enerji kaynaklarına kıyasla zamanla tükenmez, düşük seviyede CO₂ üretirler ve sürdürülebilir alternatif enerji kaynaklarıdır.



Şekil 1.1. Yenilenebilir enerji kaynakları [5].

Gelecekte enerji sektörü, yenilenebilir enerji kaynaklarının daha yaygın kullanımı, enerji depolama çözümleri ve akıllı enerji sistemleriyle dönüşüm geçirmeye devam edecektir. Teknolojik yenilikler sayesinde enerji üretim maliyetleri düşmekte ve güneş, rüzgar gibi kaynaklar daha erişilebilir hale gelmektedir. Özellikle enerji

depolama sistemlerinin gelişmesi, yenilenebilir enerjinin daha istikrarlı ve sürekli bir şekilde kullanılmasını sağlayacaktır. Sonuç olarak, enerji insan yaşamının sürdürülebilirliği ve ekonomik kalkınma için vazgeçilmezdir. Yenilenebilir enerji kaynaklarının yaygınlaştırılması ve enerji verimliliğinin artırılması, enerji sektörünün gelecekteki sürdürülebilirliğini sağlamak açısından büyük önem taşımaktadır.

Enerji verimliliği, kullanılan enerjiden maksimum faydayı elde etmek anlamına gelir. Enerji verimliliği, hem enerji maliyetlerini düşürür hem de çevreye verilen zararı azaltır. Binalarda ısı yalıtımı, enerji tasarruflu cihazlar kullanma ve yenilenebilir enerji sistemlerinin entegrasyonu, enerji verimliliğini artırmanın bazı yollarıdır. Sürdürülebilir enerji kullanımı, gelecek nesillere temiz ve güvenilir enerji kaynakları bırakmayı amaçlar. Yenilenebilir enerjiye geçiş ve enerji verimliliğini artırma çabaları, sürdürülebilir enerji politikalarının temelini oluşturur. Fosil yakıtların sınırlı olması ve çevresel etkileri, ülkeleri yenilenebilir enerji kaynaklarına yönlendirmektedir.

Söz konusu yenilenebilir enerji kaynaklarından biri olan rüzgâr enerjisi, coğrafi olarak rüzgârlı bölgelere kurulan, havanın kinetik enerjisini elektrik enerjisine dönüştüren türbinler ile elde edilmektedir. Rüzgârın türbin pervanelerini döndürmesiyle kinetik enerji mekanik enerji dönüşür, sonrasında jeneratörler yardımıyla elektrik enerjine çevrilir. EIA verilerine göre 2022 yılında dünya genelinde elde edilen yenilenebilir elektrik enerjisinin %23,3'ü (1967 TWh) rüzgâr enerjisinden elde edilmiştir. Rüzgar enerjisi üretimi, rüzgarın yoğunluğuna bağlıdır ve rüzgarın olmadığı zamanlarda enerji üretimi yapılamaz. Ayrıca, rüzgar türbinlerinin görsel kirlilik yaratması ve kuşlar için risk oluşturması gibi çevresel sorunları da vardır [4].

Jeotermal enerji, yer kabuğu altında farklı derinliklerde birikmiş ısı ve buhar basıncının enerji dönüştürülmesidir. Jeotermal enerjisinin başlıca kullanım alanları, elektrik enerjisi üretme, konut ve sera alanlarının ısıtılması ve sağlık turizmi için önemli olan termal tesislerde kullanılmaktadır. Jeotermal enerji tamamen doğal bir enerji kaynağıdır ve diğer yenilenebilir enerji kaynaklarına göre hava şartlarına bağlı olmaması kesintisiz elektrik üretimi için avantaj sağlamaktadır. Ancak, sınırlı bölgelerde bulunur ve yüksek maliyetle çıkarılması gereken özel sistemler gerektirir. Ayrıca, yeraltındaki gazların açığa çıkmasıyla çevreye zarar verme riski

vardır. Diğer enerji kaynaklarına göre kıyaslandığında dünya üzerinde daha az elektrik enerjisi üretilmektedir. Ülkemiz jeotermal enerji bakımından zengin bir ülkedir. Avrupa'nın 1. ve kurulu güç olarak bakıldığında ise dünyanın 4. ülkesi konumundadır. Jeotermal yeraltı zenginliğini elektrik enerjisi üretimi bakımından dünyanın ilk beş ülkesi sırasıyla; Amerika Birleşik Devletleri, Endonezya, Filipinler, Türkiye ve Yeni Zelanda şeklindedir [6].

Diğer enerji kaynaklarından biri olan hidrotermal enerji, yenilenebilir enerji kaynakları arasında en çok enerji üretilen kaynaktır. EIA verilerine göre 2022 yılında dünya genelinde elde edilen yenilenebilir elektrik enerjisinin %51,2'si (4320 TWh) hidrotermal enerjisinden elde edilmiştir [4]. Hidrotermal enerji, yeryüzünde bulunan akarsuların üzerlerine inşa edilen barajlarda biriktirilen sular sayesinde elde edilir. Biriken suyun potansiyel enerjisinden yararlanılarak inşa edilen barajlardaki türbinler döndürülür. Suyun akış gücü sayesinde elde edilen kinetik enerji elektrik enerjisine dönüştürülür. Hidrotermal enerji tesisleri yani barajlar, suyun akış gücünün fazla olduğu akar suların üzerlerine kurulması tercih edilir. Fakat bu yenilenir enerji için yapılması planlan tesislerin inşaat sürecinin uzunluğu, yatırım maliyetlerinin fazla olması ve doğayı bozması gibi bazı dezavantajları vardır.

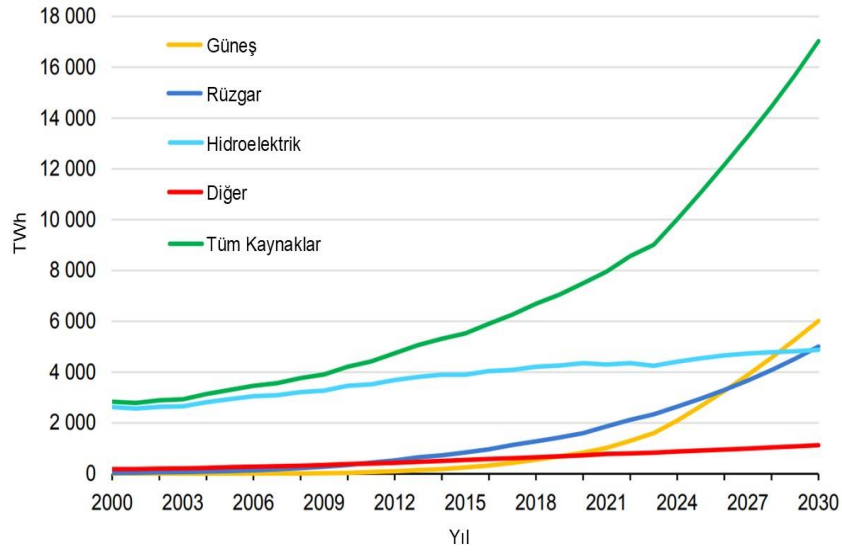
Biyokütle enerjisi, organik atıklar (bitkisel ve hayvansal atıklar) veya enerji bitkileri gibi biyolojik maddelerin yakılması veya işlenmesiyle elde edilir. Biyokütle, ısı, elektrik veya biyoyakıt olarak kullanılabilir. Biyokütle, organik atıkların değerlendirilmesiyle enerji sağlar, bu da atık yönetimini kolaylaştırır. Aynı zamanda, karbondioksit nötr bir enerji kaynağıdır, çünkü yakma sırasında saldıgı CO₂, bitkilerin büyürken soğurduğu miktara eşittir. Biyokütle yakma sırasında bazı hava kirliliğine yol açan gazlar açığa çıkarabilir. Ayrıca, biyokütle üretimi tarım arazisi ve su kaynakları üzerinde baskı oluşturabilir.

Yenilenebilir enerji kaynakları arasında şüphesiz en mutlu verici ve dikkat çekici enerji kaynağı güneştir. Güneş enerjisinden elektrik enerjisi elde etmek, diğer enerji kaynakları arasından en çevreci ve sürdürülebilir yöntemdir. Çünkü, güneşin dünya yüzeyine gelen toplam $1,7 \times 10^5$ TW enerjisinden, yalnızca 600 TW enerji hasat edilebilir ve güneş hücreleri sadece %10 verime sahip olabilirse, 60 TW güneş enerjisi elde edilebilir; bu da insanlığın ihtiyacı olan enerji miktarını fazlasıyla karşılayabilir [7]. Yine, EIA verilerine göre 2022 yılında dünya genelinde güneş enerjisi ile 1421 TWh (%16,8) elektrik enerjisi elde edilmiş ve 2050 yılında bu

miktarın 8521 TWh (%40,4) elektrik enerjisi ile yenilenebilir enerjisi kaynakları arasında en çok elektrik üretilen kaynak olacağı düşünülmektedir. EIA'nın Nisan 2024 yılı itibari ile yayınladığı Uluslararası Enerji İstatistiklerine göre, 2022 yılında yenilenebilir enerji üretim yüzde payları şu şekildedir: Dünyada üretilen toplam elektrik enerjisi miktarı 28.644 TWh, yenilenebilir kaynaklardan elde edilen 8599 TWh (%30), Türkiye'de üretilen elektrik enerjisi miktarı 308 TWh (%1.08), yenilenebilir kaynaklardan elde edilen 129 TWh (%42) olarak rapor edilmiştir [8].

IEA'nın 2024 yılında yayınladığı rapora göre (Şekil 1.2.), 2030 yılında, yenilenebilir enerji kaynakları küresel elektrik üretiminin %46'sı için kullanılırken, rüzgar ve güneş enerjisi birlikte %30'unu oluşturmaktadır. Ayrıca, 2030 yılına gelindiğinde, güneş enerjisi en önde gelen yenilenebilir elektrik kaynağı haline gelirken, onu rüzgâr takip edecek ve her ikisi de hidroelektriği geçecektir [9].

Her ne kadar çok çeşitli güneş enerji teknolojileri ortaya konmuş olsa da, henüz tam anlamıyla fosil yakıtlara olan bağımlılığımızı ortadan kaldıracabilecek somut bir çözüm henüz mevcut değildir. Özellikle gelişmekte olan ve hızlı büyüyen pazarlara cazip derecede ucuz, kolayca kurulabilen ve çok yönlü olarak uyarlanabilen bir güneş enerjisi teknolojisi bulunmalıdır. Genellikle gelişmekte olan ülkeler, büyük ölçekli merkezi enerji sistemli altyapıya sahip olmadıkları için, daha verimli, kolay konuşlandırılabilen, yüksek kapasiteli ve dayanıklı enerji sistemleri kullanılarak güneş enerjisini daha lokalize, bireyselleştirilmiş bir yaklaşımla dağıtabilecek yolların bulunmasına ihtiyaç vardır [10]. Bu ekonomik olarak yüksek verimle daha ucuza güneş enerjisi ve güç depolama sistemlerine sahip olmak için gereklidir.



Şekil 1.2. Küresel elektrik üretimi teknolojileri, 2000-2030 [9] .

Biri anot biri katot olmak üzere iki zıt kutuptan oluşan ve güneşten gelen ışınları elektrik enerjisine çeviren cihazlara, güneş hücresi veya fotovoltaiik (FV) cihaz denir. Fotovoltaiik etki ilk olarak 1839 yılında genç bir Fransız fizikçi olan Alexandre Edmond Becquerel tarafından gözlemlenmiştir Elektrokimyasal deneyler yaparken, bir sıvıya daldırılmış ve güneş ışığına maruz kalan gümüş ve platin elektrotlar üzerinde bu etkinin meydana geldiğini (voltaj üretimi) fark etmiş ve fotovoltaiik oluşumu somut bir şekilde ortaya koymuştur [11]. 1873 yılında Willoughby Smith, arkadaşı ve meslektaşı Latimer Clark'a yazdığı bir mektupta selenyum çubukları ile yaptığı deneylerde inanılmaz etkinin bir tezahürünü anlatmış ve direncin maruz kaldıkları ışık yoğunluğuna göre önemli ölçüde değiştiğini ifade etmiştir. Sadece 4 yıl sonra, 1877'de Adams ve öğrencisi Richard Day ilk güneş hücresini tasarladı ve geliştirdi. Selenyum kullandılar ve bu cihaz yaklaşık %0,5'lik bir verime sahipti. Birkaç yıl sonra, C. E. Fritts adlı bir Amerikalı, metal bir destek üzerine bir amorf selenyum tabakası yerleştirdi ve selenyum şeffaf bir altın yaprak filmle kapladı. Bu selenyum dizisinin "güneş ışığına maruz kaldığında sürekli, sabit ve kayda değer bir güçte akım ürettiğini" rapor etti. O zamanlar kuantum teorisi yoktu ve güneş ışığını elektriğe dönüştürme iddiası hakkında ciddi kuşkular vardı. Bunun üzerine bir numuneyi Almanya'da o dönemde elektrik alanında en saygın uzmanlardan biri olan Werner Siemens'e gönderdi. Siemens'in gözlemleri Fritts'in iddialarını doğruladı. Ancak, hem ince film bakır oksit hem de amorf selenyum

güneş hücrelerinin dönüştürme verimlilikleri %1'den azdı. Selenyumun yerini silikon aldığında yüksek verimlilikler rapor edilmiştir [11,12]. Fotoelektrik teorisi 1905 yılında Albert Einstein tarafından ortaya atılmıştır. Albert Einstein fotoelektrik etki ile ilgili yaptığı kapsamlı teorik çalışmalar ile 1921 yılında Nobel Fizik Ödülü'ne layık görülmüştür. Nobel Ödülü akademisine göre, bu ödül "Teorik Fiziğe yaptığı hizmetler ve özellikle fotoelektrik etki yasasını keşfettiği için" verilmiştir [13].

1939'da Russell Ohl, silisyumdaki n ve p tipi bölgelerin ve p-n bağlantılarındaki fotoelektrik etkinin keşfinden sorumluydu. Bu yenilik, transistör ve fotovoltaiik hücre gibi günümüz toplumuna ve bilgisine sahip olamayacağımız diğer teknolojilerin ortaya çıkması için kapıları açmıştır. Ardından, 1940 yılında Ohl, Bell Laboratuvarlarında, o zamanlar ışığa duyarlı elektrikli cihaz olarak adlandırılan ilk silikon güneş hücresini geliştirdi [14]. 1954 yılına gelindiğinde, güneş ışınlarının doğrudan kullanımıyla endüstriyel anlamda ilk güneş hücre, Chapin ve arkadaşları Bell Laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir. %6 verimliliğe sahip bu silikon tek kristalli güneş hücresi o dönemde büyük ilgi görmüştür [15].

17 Mart 1958 tarihinde NASA, güneş sistemine sahip ilk uydu olan Vanguard-I adlı uyduyu fırlattı. Vanguard-I, altı silikon güneş hücresinden oluşan bir güneş sistemi ile donatılmıştı. Böylece, silisyum kullanılarak üretilen fotovoltaiik hücrelerden elektrik üretiminin ilk teknik uygulaması gerçekleştirilmiş oldu. Sadece iki ay sonra Rus uzay programı, yine fotovoltaiik bir güneş kaynağına sahip olan Sputnik-3 uydusunu fırlattı. Bundan sonra fotovoltaiik güç kaynakları uzay projelerinde önemli bir sistem haline geldi [16]. Uzay keşif çalışmalarında fotovoltaiik hücre teknolojisinin kullanılması, fotovoltaiik teknolojisinin ilerlemesindeki en büyük itici güçlerden biri olmuştur. Takip eden birkaç yıl içinde araştırmacılar silikon güneş hücresi verimliliğini %15'e kadar çıkardılar. 1985 yıllarında gelindiğinde verimler %20'leri geçen yüksek verimli silikon güneş hücreleri üretilmiştir. Fakat, silikon içeren güneş hücrelerinin yüksek maliyetli olması, yapımında kullanılan gümüş, bakır, alüminyum gibi malzemelerin kaynak sıkıntısı olması, düşük verimlere sahip olması, üretiminin sera gazı emisyonu ve çevresel bozulmaya sebep olması gibi dezavantajlarından dolayı bilim insanları daha düşük maliyetli ve çevresel güneş hücrelerini araştırmaya yönelmiştir.

Boya duyarlı güneş hücreleri ilk olarak 1991 yılında Grätzel grubu tarafından tanıtıldı [17]. O zamandan bu yana birçok grubun araştırma çabaları bu alanda önemli ilerlemelerine yol açtı. Farklı güneş enerjisi teknolojileri arasında, BDGH, bizi fosil yakıtlardan ve bunların olumsuz etkilerinden arınmış bir enerji ekonomisine yönlendirebilecek düşük maliyetli, yüksek üretilebilirlik çözümü sunma konusunda büyük umut vermektedir. BDGH'lerinin düşük maliyetle üretilebilir olması, sarf ve ham maddelerinin kolay tedarik edilmesi, önemli bir yatırım maliyeti olmaması ve laboratuvar ortamından seri üretime ölçeklendirilebilen işleme esnekliği sayesinde 1 yıldan daha kısa bir süre içerisinde maliyetini karşılayabilecek şekilde üretilebilir [7,18,19]. Bu da BDGH'lerini, düşük güçlü teknolojik ürünlerden büyük ölçekli mimarı yapılara kadar geniş uygulama alanları için cazip kılmaktadır. Bu durum BDGH'lerini, silikon (Si), kadmiyum-tellürid (Cd-Te) ve bakır-indiyum-galyum-selenid (CIGS) gibi yüksek saflıkta malzemeler gerektiren, maliyetli, yüksek enerjili ve karmaşık üretim gerektiren ve nereye kurulabilecekleri konusunda daha fazla kısıtlama getiren inorganik fotovoltaiiklerle göre daha avantajlı kılmaktadır. Bu güneş teknolojilerinin aksine, BDGH tasarımı birçok benzersiz avantaj sunmaktadır.

Güneş enerjisinden elektrik enerjisi üretilmesin araştırma çalışmaları üniversiteler ve bilim insanların üstlendiği bir vazife halini almıştır. Ancak son yıllarda, özellikle dünya genelinde çevre konularında artan duyarlılık sayesinde kamuoyundan gelen baskılar sayesinde, uluslararası şirketler fosile dayalı enerji üretimlerini azaltarak, yatırımlarını ve çalışmalarını yenilenebilir enerji kaynaklarına yöneltmiştir. Büyük şirketlerin güneş enerjisine yaptıkları yatırımlar sayesinde teknolojik gelişmeler hızlanmış ve güç sistemleri olan talep artmıştır. Artan talep doğrultusunda büyüün üretim kapasitesi ile seri üretime geçilmiş, buda beraberinde maliyetlerin hızla düşmesine sebep olmuştur. Yakın zamana kadar alışla gelmiş elektrik enerjisi üretim yöntemlerine ile kıyaslandığında çok pahalı olarak gözüken güneş enerjisi teknolojileri, artık günümüzde daha ulaşılabilir ve güç üretimine katlı sağlayabilen sistemler haline gelmiştir.

Bu tez çalışması kapsamında, kokteyl ortak duyarlaştırma yöntemi kullanılarak *Clitoria ternatia* L. (ANT) ve *Spinacia oleracea* (CHL) bitkilerinden elde edilen doğal boyalarla ortak duyarlaştırma gerçekleştirilmiştir. ANT ayrıca, sentetik metal içermeyen C1 [20] ve BIM33 [21] boyaarı ile sıralı ortak duyarlaştırılmıştır. İki

ortak duyarlaştırma prosedürü ayrıntılı olarak ele alınmıştır: Doğal boyalarla kokteyl yaklaşımı (boya çözeltilerinin karışımının kullanılması) ve sentetik boyalarla sıralı yaklaşım (iki boyanın ardışık yüklenmesi). Ayrıca, yaygın olarak kullanılan CDCA [22,23] yerine alternatif ortak adsorbanlar olarak trietilamin (TEA) ve dietilentriamin (DETA) [24] boyalarla birlikte yük rekombinasyonunu ve boya agregasyonunu önlemek için kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre, ortak duyarlaştırma ve ortak adsorpsiyon yöntemleri ile üretilen BDGH'lerin fotovoltaiik performansları, tek başına kullanılan boyalara kıyasla iyileşme göstermiştir.



2. GENEL BİLGİLER

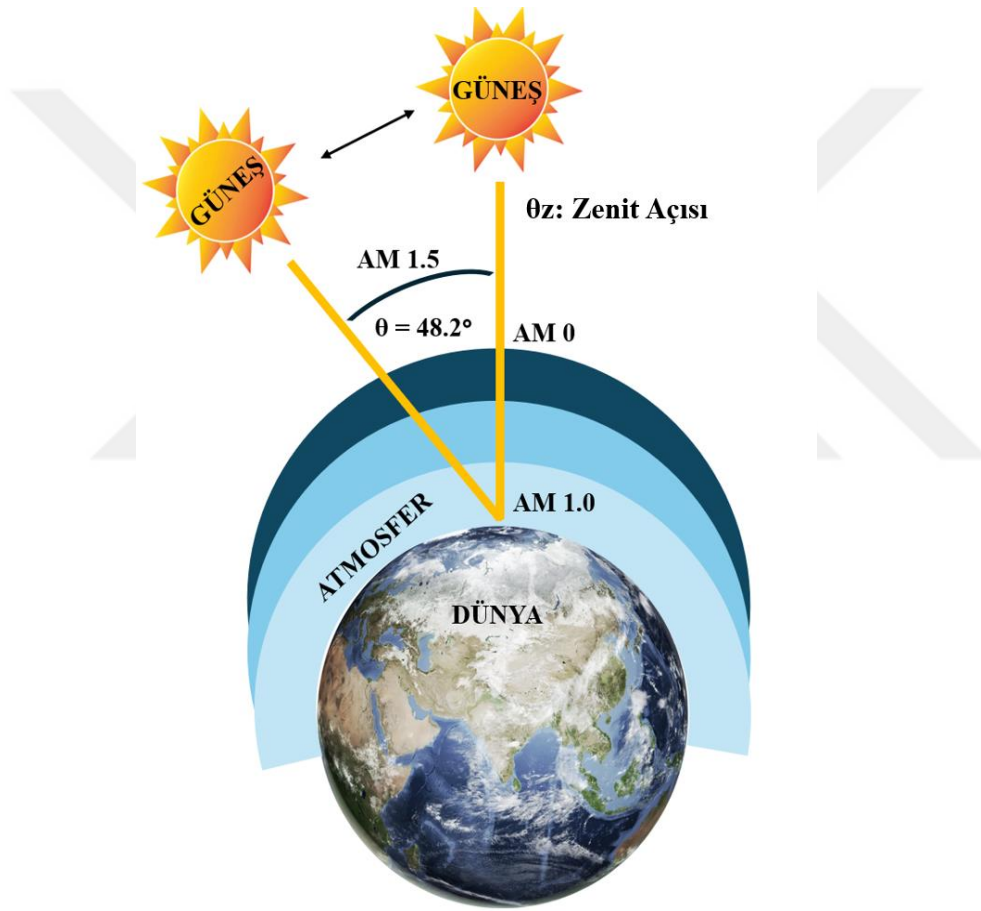
2.1. Güneş Enerjisi ve Önemi

Canlıların yaşam ve enerji kaynağı olan güneş, çapı 1.39×10^9 m olan ve yeryüzünden 150 milyon km uzaklıkta bulunan bir gezegendir. Güneş yüzeyindeki ışıınım şiddeti (birim alana düşen ışıınım enerjisi) $63,2 \text{ MW/m}^2$ 'dir. Güneş ışıınımı, Güneş tarafından yayılan elektromanyetik radyasyonun bir bölümüdür. Güneş'in yaydığı ışıınım, siyah cisim radyasyonuna yakın bir spektrum izler ve güneş yüzeyinin sıcaklığı yaklaşık 5.800 K 'dir. Bu sıcaklık, güneş ışıınımının büyük oranda kızılötesi, görünür ve ultraviyole dalga boylarında yoğunlaşmasına neden olur; enerjisinin %99,9'u bu üç bölgede toplanmaktadır. Bu spektral özellikler, güneşin yaydığı enerjiyle yeryüzündeki sıcaklık, fotosentez, iklim ve birçok biyolojik sürecin temelini oluşturur.

Güneş ışıınımının zayıflamasını ölçmek için insanlar genellikle “Hava Kütlesi” (AM) terimini bir belirteç olarak kullanırlar [25]. Hava kütlesi, atmosferin Dünya yüzeyi tarafından alınan güneş ışığı miktarını ne ölçüde etkilediği olarak tanımlanır. Farklı hava kütleleri aynı zamanda farklı güneş spektrumlarını temsil eder. Güneş ışıınımının yükseklik açısı zaman içinde değişir. Güneş farklı yükseklik açılarında olduğunda, ışık atmosferin farklı kalınlıklarından geçecektir. Güneş spektrumu dağılımı gün içinde ve farklı konumlarda değişiklik gösterdiğinden, çeşitli üreticilerin ve araştırma laboratuvarlarının fotovoltaiik cihazlarının performansını karşılaştırmak için standart bir referans spektrumu oluşturulmuştur.

Güneş enerjisi alanında AM 0, AM 1 ve AM 1.5 terimlerini ve aralarındaki farklar iyi anlaşılması gerekmektedir. Atmosferin dışında kalan ve yaklaşık 5.800 K siyah cisim ile ifade edilen spektrum, “sıfır atmosfer” anlamına gelen “AM 0” olarak adlandırılır. Sıfır hava kütlesi (AM 0) durumu, güneş ışığının uzaydan alınmasını ifade eder. Güneş ışığı, atmosferin dışında herhangi bir etkileşime girmediği için maksimum enerji düzeyindedir. İletişim uydularında olduğu gibi uzay güç uygulamaları için kullanılan güneş hücreleri genellikle AM 0 terimi kullanılarak karakterize edilir. Güneş ışığı uzayda yaklaşık 150 milyon kilometre yol kat ederek dünya atmosferinin üst sınırına ulaştığında, Şekil 2.1'de gösterildiği gibi, ışıınımı 1353 W/m^2 'ye düşer. Bu değer bir

sabit olarak kabul edilir ve güneş sabiti olarak bilinir, sıfır hava kütlesindeki standart ışıınımı temsil eder, AM 0 olarak gösterilir. Güneş doğrudan tepedeyken atmosferden geçerek deniz seviyesine ulaşan spektrum, tanımı gereği “AM 1” olarak adlandırılır. Bu “bir atmosfer” anlamına gelir. Güneş doğrudan tepedeyken (zenit açısı, $\theta_z = 0$) deniz seviyesinde AM = 1.0'dır. Bu ışıınım yaklaşık olarak 1000 W/m^2 enerji yoğunluğuna sahiptir ve genellikle dünya ışıınımının ideal bir referansı olarak alınır. Zenit açısı (θ_z) arttıkça, güneş spektrumunun atmosferden geçtiği yol uzar ve AM artar. AM, zenit açısının trigonometrik bir fonksiyonu kullanılarak basitçe tahmin edilebilir. Burada θ_z geliş açısı veya güneş zenit açısıdır (Şekil 2.1.).



Şekil 2.1. Farklı güneş spektrumlarında hava kütleleri.

Güneş ışığı dünya atmosferine girdiğinde, ışıma enerjisi %30'un üzerinde bir oranda zayıflar. Güneşten dünyamıza gelen ışınlarının %10'u uzaya yansıtılırken, %20'i ise atmosfer tarafından soğurulmaktadır. Bu yansıma ve soğurmalar dolayısı ile dünyamıza ulaşan güneş ışığı spektrumu değişime uğramaktadır. Güneş ışığının girdiği açı ve içinden geçtiği atmosferin kalınlığındaki farklılıklar nedeniyle, güneş radyasyonunun zayıflama derecesi değişir. Güneş ışığının dünyaya girdiği zenit açısını (gelen güneş

ışığı ile yüzey normali arasındaki açı) θ olarak belirlersek, hava kütlesi ile θ arasındaki ilişki denklem 2.1'de gibi ifade edilebilir.

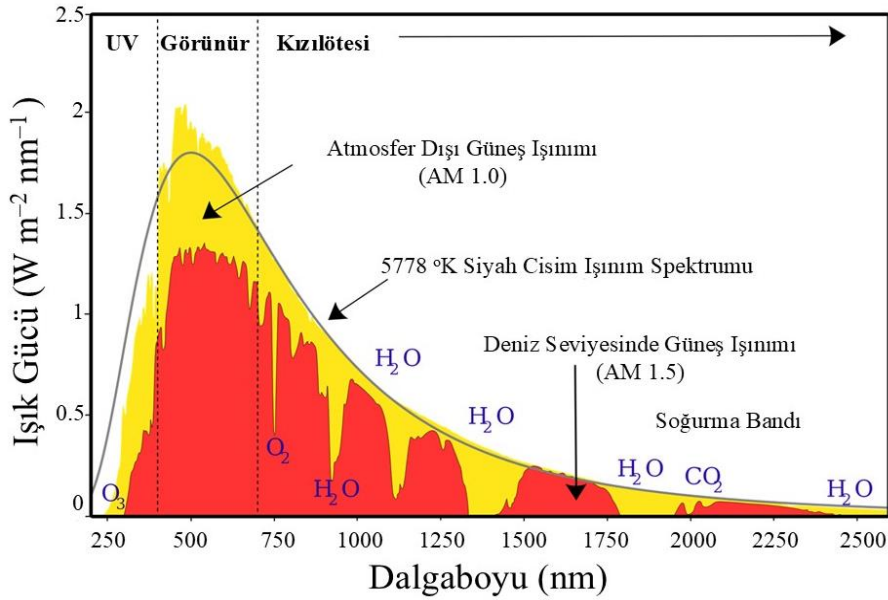
$$AM = \frac{1}{\cos\theta} \quad (2.1)$$

Özellikle, $\theta = 48,2^\circ$ olduğunda, hava kütlesi AM 1.5'tir. Şekil 2.1'de gösterildiği gibi, bu, güneş ışığının dünyanın genel yüzeyine ulaştığı, gerçek yaşam koşullarına daha yakın, 1000 W/m^2 'lik bir ışınlımla tipik güneşli koşulları temsil eder. AM 1.5, güneş dönüşüm cihazları ve bileşenleri üzerindeki gelen enerjiyi değerlendirmek için standart olarak kullanılır. Avrupa ve Amerika'da yaygın olarak kullanılan bu standart, güneş enerjisi cihazlarının performansını değerlendirmek için referans olarak alınır.

Uzayda, güneş spektrumu 5778 K sıcaklığındaki siyah bir cismin spektrumuna benzer ve görünür aralıktaki ana tepe noktası ile X-ışınlarından radyo dalgalarına kadar çok çeşitli dalga boylarını içerir. Dünya yüzeyine gelen güneş ışınlım spektral içeriğini ve yoğunluğunu etkileyen atmosferik emilimin etkisi grafiği Şekil 2.2'de gösterilmektedir. Dünya atmosferinden geçmeden önce, güneş radyasyon enerjisinin %99'undan fazlası 150 ila 4000 nm aralığında dağılır. Güneş radyasyonu enerjisinin yaklaşık %50'si görünür spektruma, yani 400 ila 780 nm arasındaki dalga boylarına düşer. %7'si ultraviyole spektrumunda (<400 nm dalga boyları) ve %43'ü kızılötesi spektrumundadır (>780 nm dalga boyları). Maksimum enerji yaklaşık 500 nm'de, mavi-yeşil ışık bandında meydana gelir. Şekil 2.2'de ayrıntısı şekilde gösterildiği gibi, atmosferdeki oksijen, ozon ve azot 300 nm dalga boyundaki ışığı soğurur. buharı 900 nm, 1100 nm, 1400 nm ve 1900 nm dalga boylarındaki ışığı emer. CO₂ ışığı 1800 nm ve 2600 nm dalga boylarında soğurur.

Karasal kullanım için ASTM G-173 ve ASTM E-490 olmaz üzere iki standart tanımlanmıştır. ASTM G-173 standardında, AM 1.5 Global, dünya yüzeyindeki standart spektrumu ifade eder ve 'G' Küresel anlamına gelir. AM 1.5G, güneş enerjisi ile ilgili bir ASTM (Amerika Test Malzemeleri Derneği) standardından türetilmiştir. Farklı zamanlarda ve konumlarda alınan güneş enerjisi dönüşüm verimliliği ölçümlerinin karşılaştırılmasını kolaylaştırmak için AM 1.5G, 1000 W/m^2 'lik belirli bir standart ışınlım ile güneş enerjisi dönüşüm sistemlerinin standart testi için referans spektrum olarak tanımlanmıştır (Şekil 2.3.) ve güneş hücrelerinin verimlilik ölçümü için standart olarak kullanılır [26,27]. AM 1.5 Direct (+circumsolar) spektrumu güneş

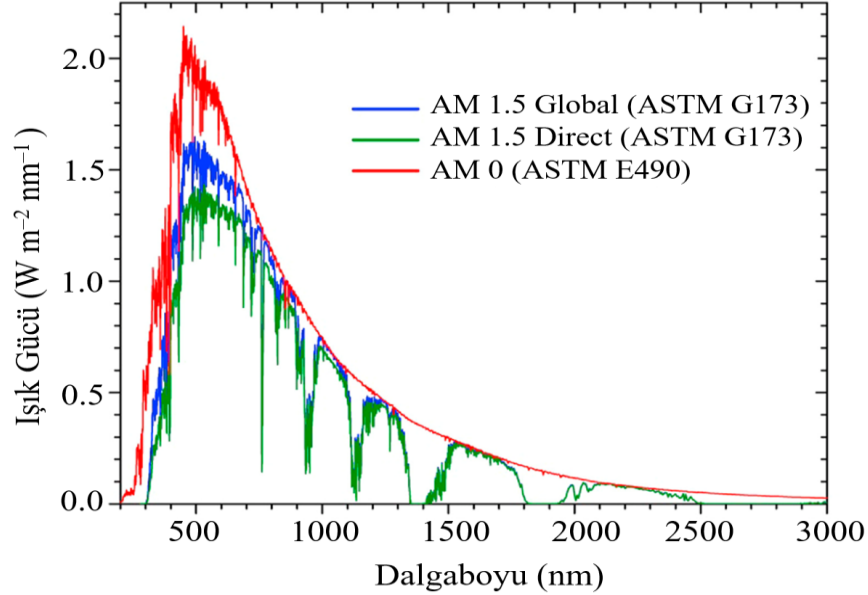
yoğunlaştırıcı çalışmaları için tanımlanmıştır. Güneşten gelen doğrudan ışın artı güneş etrafında 2,5 derecelik bir disk içindeki çevresel güneş bileşenini içerir. Doğrudan artı çevresel güneş spektrumu 900 W/m^2 'lik bir entegre güç yoğunluğuna sahiptir (Şekil 2.3.).



Şekil 2.2. Deniz seviyesi (kırmızı) ve atmosfer dışı (sarı) güneş ışıınım spektrumu.

SMARTS (Güneş Işığının Atmosferik Radyatif Transferinin Basit Modeli) programı standart spektrumları oluşturmak için kullanılır ve gerektiğinde diğer spektrumları oluşturmak için de kullanılabilir. Ayrıca, ASTM E-490 standardı için AM 0 kullanılmaktadır ve genellikle uzay çalışmalarında kullanılır. Entegre gücü 1366.1 W/m^2 'dir (Şekil 2.3.). Fotokimyasal deneylerde, AM 1.5G'nin standart güneş spektrumunu elde etmek için, güneş ışığı için simüle edilmiş bir ışık kaynağı olarak genellikle bir AM 1.5G filtresi ile birlikte bir xenon, halojen, led lamba kaynakları kullanılır. BDGH'ler güneş ışığı altında iyi performans gösterirken, boya ışığı emme profilleri genellikle güneş spektrumunun görünür kısmıyla sınırlı olduğundan, emisyon spektrumu güneşin görünür aralığına benzer olan yapay ışık kaynakları tarafından aydınlatıldıklarında daha da iyi performans gösterirler [28–30]. Herhangi bir iç mekân ışık yoğunluğu güneş ışığından çok daha küçük olduğundan ve farklı ışık kaynakları arasındaki spektrumlar önemli ölçüde değiştiğinden, deneysel bir bakış açısından iç mekân aydınlatma koşulları dış mekandaki güneş ışıınımından oldukça farklıdır. Tipik iç mekân aydınlatmasının yoğunluğu 200 ila 1000 lx (lüks, birim alan başına lümene karşılık gelir, lm/m^2) arasında değişen aydınlık değerlerine sahiptir.

Karşılaştırma için, AM 1.5G ışık yaklaşık 100.000 lx aydınlık değerine sahiptir. Aydınlık, ışınım benzer (W/m^2 cinsinden ölçülür), ancak ışık yoğunluğunu enerjiden ziyade insan gözünün algısı açısından tanımlar.



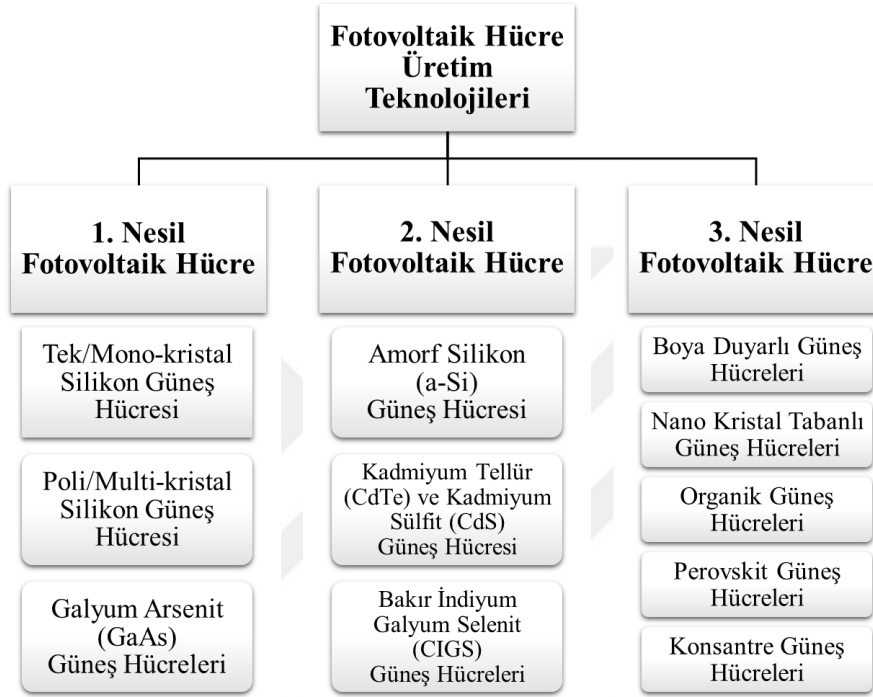
Şekil 2.3. AM 0, AM 1.5G ve AM 1.5D referans spektrumları.

2.2. Fotovoltaik Hücre Nesilleri

Güneş hücreleri genellikle Şekil 2.4'teki gibi nesillere ayrılır. Bu sınıflandırma üretilen hücre teknolojisinde kullanılan malzemelere ve tekniklere dayanmaktadır. Birinci nesil hücreler üretim tekniği olarak silikon levha tabanlıdır. O zamanlar entegre devre üretimi için hali hazırda kullanılan teknikler, silikon levha hücrelerin üretimi alanında büyük yararlanmalara olanak sağlamıştır. Birinci nesil hücreler hala en yaygın olarak üretilen ve kullanılan fotovoltaik hücre üretimi teknolojisidir [31].

İkinci nesil hücreler, önceki neslin maliyetlerini düşürmek ve özelliklerini iyileştirmek amacıyla geliştirilmiştir. Fotovoltaik hücre üretiminde düşünülmesi gereken ölçüt, modülün toplam maliyetin kurulum maliyetinin yarısı olması ve hücrelerin maliyeti de aynı şekilde modülün yarısından daha az olmasıdır [32]. Buradan hareketle, daha ucuz bir hücre elde etmenin uygun bir yolu, hücrelerin yüksek malzeme talebini ve buna bağlı olarak doğan maliyeti azaltmaktır. İkinci nesil hücreler, ince soğurucu katmanlarıyla dikkat çeken ince film teknolojisine dayanmaktadır. 100-200 μm civarındaki önceki nesil hücreler yerine 10 μm mertebesinde ince film hücreler üretilmiştir. Ancak bunun karşılığında verimlilikte bir düşüş yaşanmıştır ve ilk

başlarda önceki neslin verimine ulaşamamıştır. Verimlilik düşüşüne karşılık, ince bir cam alt tabakaya spreyle kaplama ve vakum ortamında düşük sıcaklıkta üretim gibi teknikler kullanılmıştır. İkinci nesil hücrelerin esnek olması, giyilebilir elektronikler gibi fotovoltaik hücreler için birçok yeni olası uygulamaya yol açmıştır. Buna ek olarak, azaltılmış enerji geri kazanım süreleri ve sera gazı emisyonları onları çevre dostu bir çözüm haline getirmektedir [33].



Şekil 2.4. Yaygın olarak bilinen fotovoltaik hücre üretim teknolojilerinin şeması.

Üçüncü nesil güneş hücreleri, geleneksel p-n bağlantısı yerine, yenilikçi malzemeler ve farklı yapısal düzenlemeler kullanarak daha verimli, esnek ve potansiyel olarak daha düşük maliyetli enerji çözümleri sunmaktadır. Bu hücrelerin en dikkat çekici özelliği, verimlilik sınırlarını zorlayarak daha fazla ışık enerjisini elektrik enerjisine dönüştürme kapasitesine sahip olmalarıdır. Üçüncü nesil teknolojiler, güneş hücrelerinde kullanılan malzemelerin çeşitliliği ve yapısal yeniliklerle geniş bir spektrumu kapsar. Üçüncü nesil güneş hücrelerinde organik bileşikler kullanılmaktadır. Organik güneş hücreleri, karbon bazlı malzemelerden yapılır ve üretim maliyeti nispeten daha düşüktür. Bu hücreler, ince film yapısında oldukları için esnek yüzeylere kolayca uygulanabilir. Perovskit güneş hücreleri, organik-inorganik hibrit bir yapıya sahiptir ve verimlilik açısından büyük bir potansiyel taşır. Perovskit malzemeler, güneş ışığını oldukça etkili bir şekilde absorbe edebilir ve elektron

transferini hızlandırarak daha yüksek verim sağlar. Bu hücreler, son yıllarda laboratuvar testlerinde hızlı gelişmeler göstererek geleneksel silikon tabanlı hücrelere kıyasla daha yüksek verimlilik seviyelerine ulaşmıştır. Kuantum noktalar, nano boyutta yarı iletken parçacıklardır ve ışığı çok geniş bir dalga boyu aralığında absorbe edebilirler. Kuantum noktalarla üretilen güneş hücreleri, geleneksel hücrelerin sınırlı olduğu verimlilik sınırlarını aşma potansiyeline sahiptir ve teorik olarak %50'nin üzerinde verim sağlayabilir.

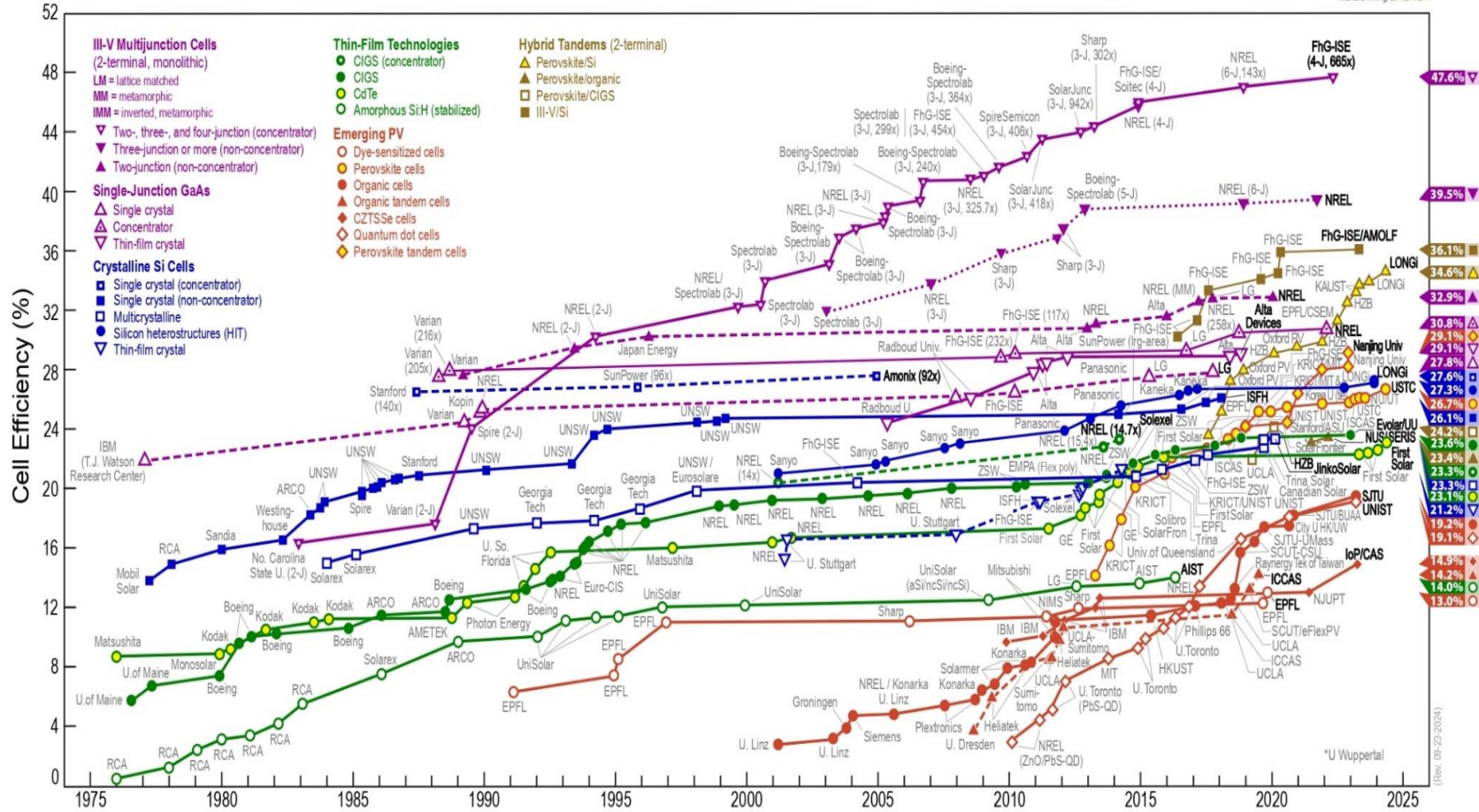
Üçüncü nesil güneş hücreleri, geleneksel silikon tabanlı hücrelerde karşılaşılan verimlilik limitlerini aşmak için tasarlanmıştır. Organik malzemeler, kuantum noktalar ve perovskitler, daha geniş bir ışık spektrumunu absorbe edebilmekte ve düşük ışık koşullarında dahi yüksek verim sağlayabilmektedir. Üçüncü nesil güneş hücreleri, ince film teknolojisi sayesinde esnek yüzeylere uygulanabilir ve bu nedenle çatı yüzeylerinden bina cephelerine, araçlardan elektronik cihazlara kadar birçok alanda kullanılabilir. Bu özellik, güneş enerjisi kullanımını daha yaygın hale getirme potansiyeli taşır. Üçüncü nesil güneş hücrelerinin transparan (şeffaf) olarak üretilbilme özelliği de bu hücreleri bina camları, seralar ve giyilebilir teknolojiler gibi geniş bir uygulama yelpazesinde kullanmaya olanak tanır. Üçüncü nesil güneş hücreleri, düşük maliyetli malzemeler ve üretim teknikleri kullanarak yüksek verim sağlama amacı taşır. Organik bileşiklerin ve perovskit malzemelerin üretim maliyetleri geleneksel silikon tabanlı hücrelere göre daha düşüktür ve büyük ölçekli üretim için uygunluk gösterir. Ayrıca, daha az enerji yoğun üretim süreçleri ile çevre üzerindeki olumsuz etkileri azaltmaya yönelik olarak geliştirilmiştir. Özellikle perovskit hücreler, düşük sıcaklıkta üretilibilmeleri nedeniyle daha az enerji harcar ve karbon ayak izini azaltır.

Üçüncü nesil güneş hücreleri, halen geliştirilme aşamasında olsa da laboratuvar testlerinde oldukça umut verici sonuçlar elde edilmiştir. Perovskit hücrelerinin verimliliği son 10 yılda hızla artmış, ancak çevresel dayanıklılık ve uzun ömürlülük gibi konularda çalışmalar devam etmektedir. Gelecekte, bu hücrelerin geniş ölçekte üretime geçmesiyle birlikte enerji piyasasında önemli bir rol oynaması beklenmektedir. Özellikle karbon ayak izini azaltma hedefleri doğrultusunda üçüncü nesil güneş hücrelerinin yaygınlaşması, çevre dostu enerji çözümlerine büyük katkı sağlayacaktır.

Sonuç olarak, Üçüncü nesil güneş hücreleri, yenilikçi malzemeler ve ileri teknolojilerle, enerji verimliliğini artırarak ve maliyetleri düşürerek geleneksel fosil yakıt bağımlılığını azaltma potansiyeline sahiptir. Organik bileşikler, perovskitler ve kuantum noktalar gibi malzemelerle desteklenen bu hücreler, gelecekte daha sürdürülebilir ve geniş çapta uygulanabilir enerji çözümlerine öncülük etmektedir.

Güneş hücreleri nesilleriyle ilgili belirtilmesi gereken önemli bir noktada, aynı nesil hücrelerin teknolojileri benzer olsada elde edilen verimliliğin ve hücre tipine olan ilginin farklılık göstermesidir. Ulusal Yenilenebilir Enerji Laboratuvarı (NREL), 1976'dan günümüze kadar derlenen farklı fotovoltaik teknolojiler için doğrulanmış en yüksek araştırma hücresi dönüşüm verimliliklerinin gösterildiği çalışma bir grafik ile paylaşılmıştır (Şekil 2.5.). Güneş hücrelerinin üzere araştırma ilgisini ve yatırımını karşılaştırmak için tüm nesillere ait hücre verimliliği sonuçları her yarı iletken ailesi için metrik olarak verilmiştir. Ayrıca tek bir teknoloji için en son dünya rekoru, verimlilik ve teknoloji sembolünü içeren sağ kenar boyunca bir bayrakla gösterilmiştir [34].

Best Research-Cell Efficiencies



Şekil 2.5. Ulusal Yenilenebilir Enerji Laboratuvarı (NREL) fotovoltaik hücre verimlilikleri çizelgesi [34].

2.2.1. Birinci nesil güneş hücreleri

Birinci nesil güneş hücrelerinin üretimi 1954-1960 yıllarına dayanmaktadır. Silikon, kristal güneş hücresi üretimi için en uygun malzemedir. Silikon bazlı güneş hücreleri dünya fotovoltaik teknolojisi pazarına hakimdir ve şu anda pazar paylarının yaklaşık %90'ına sahiptirler [31]. En bilinen ve güvenilen fotovoltaik teknolojisidir. Ancak, büyük miktarda malzeme tüketimi, karmaşık üretim süreci ve silikonun bulunabilirliği nedeniyle üretim maliyetleri çok yüksektir [35,36].

Birinci nesil güneş hücreleri, öncelikle mono ve polikristal silikon kullanan geleneksel güneş hücresi teknolojilerini ifade eder. Kristal silikon bazlı güneş hücrelerine verilen isim, bunları üretmek için kullanılan yöntemden türetilmiştir. Monokristal ve polikristal silikon ile birlikte galyum arsenit (GaAs) bu kategoride yer alan fotovoltaik hücre teknolojileridir. Dolayısıyla, bu nesil sadece “kristal silikon bazlı teknolojiler” ile sınırlıdır. Birinci nesil güneş hücrelerinin sermaye maliyeti, doğası gereği pahalı olan üretim süreçleri nedeniyle çok yüksektir ve bu nedenle kurulum maliyetlerini karşılamaları birkaç yıl sürebilmektedir.

2.2.1.1. Monokristal fotovoltaik hücreler

Monokristal (mono-Si) fotovoltaik hücreler tek bir silikon kristalinden oluşur. Polikristal ve ince film teknolojilerine kıyasla daha yüksek performansa sahiptirler ancak daha pahalıdırlar. Bu hücre tipi en yaygın kullanılanıdır, pazarın yaklaşık %80'ini oluşturmaktadır ve daha verimli ve uygun maliyetli bir FV teknolojisi geliştirilinceye kadar lider olmaya devam edecektir. Esasen kristal Si p-n bağlantılarını kullanır. Monokristal silikon üretmek için, Czochralski yöntemi kullanılarak tek kristalli bir levha üretilir [37]. Silikon malzeme nedeniyle, şu anda verimliliği artırmaya yönelik girişimler, daha yüksek dalga boylarında azaldığı için fotonlar tarafından üretilen enerji miktarı ile sınırlıdır. Dahası, daha uzun dalga boylarına sahip radyasyon termal dağılıma yol açmakta ve esasen hücrenin ısınmasına neden olarak verimliliğini düşürmektedir. Bu panelin daha uzun ömürlü olması ve fiyatının diğer mevcut kaynaklarla uyumlu olması beklenmektedir. Bu hücrelerin enerji dönüşüm verimliliği %15-20 civarındadır [38]

2.2.1.2. Polikristal fotovoltaik hücreler

Çok kristalli (multi-Si) veya polikristal güneş hücreleri çeşitli ince silikon kristallerinden yapılıdır. Üreticiler monokristal hücrelerin/panellerin maliyetini

düşürmek için bu malzemeleri araştırmaktadır. Mono-Si güneş hücrelerine göre daha ince devre levhalarına yerleştirilebilirler. Hücre, güneş ışığı spektrumunun maksimum emilimini kolaylaştırmak için farklı bant aralıklarına sahip çoklu katmanlardan ve yukarı ve aşağı birkaç alt hücreye sahip aktif bir alt tabakadan oluşur [39]. Bu hücreler, kristali belirli bir yola yönlendirmek için büyük bir erimiş silikon bloğunun birleştirilmesiyle üretilir, bu da panellere bölünmüş multi-Si'nin dökme kare yapılarıyla sonuçlanır [40]. Bu tür hücreler mono-Si'ye kıyasla daha az verimli ancak daha ekonomiktir.

Fotovoltaik endüstrisinin maliyetleri düşürme ve üretim verimini artırma çabaları, yeni kristalizasyon tekniklerinin geliştirilmesine yol açmıştır. Başlangıçta, Si maliyeti 340 \$/kg olduğunda, polikristal hücreler güneş enerjisi endüstrisinde baskın durumdaydı. Ancak, silikon fiyatının 50 \$/kg'a düşmesiyle bile, bu hücreler monokristalinden biraz daha az verimli (%15) olsa da üretim maliyeti daha düşük olduğu için bu teknoloji daha cazip hale gelmektedir.

2.2.1.3. Galyum arsenit güneş hücreleri

Daha ekonomik ve daha verimli güneş hücreleri için bileşik veya hibrit yarı iletkenler geliştirilmektedir. Galyum ve arsenik (GaAs), silisyum ile benzer yapıya sahip bu tür yarıiletken bileşiklerden biridir [41]. Bu hücreler 1.43-1.7 eV bant enerji aralığına sahiptir ve kristal silisyumdan daha yüksek enerji seviyelerine sahip fotonları soğurur [42]. Ancak, bu hücreler galyum ve arsenikten üretilmektedir ve galyum altından daha nadirdir, arsenik ise zehirlidir [43]. Dolayısıyla bu faktörlerin her ikisi de bu teknolojinin ticarileştirilmesine engeldir, ancak GaAs bileşiği kararludur ve toksik değildir [44]

2.2.2. İkinci nesil güneş hücreleri

Bu nesil güneş hücreleri 1970'li yılların ortalarında geliştirilmiştir ve ince film güneş hücresi olarak da adlandırılmaktadır. İnce film güneş hücrelerinde, hücreyi daha hafif ve esnek hale getiren toz şeklinde kimyasallar kullanılır. Üretim maliyeti de birinci nesil güneş hücrelerine kıyasla daha azdır. Ancak, ince film güneş hücrelerinin önündeki en büyük zorluk düşük verimlilikleri ve sınırlı malzeme tedarikidir [45].

İkinci nesil, amorf Silikon (a-Si), Kadmiyum tellür (CdTe) ve Bakır indiyum-galyum selenid (CIGS) cihazlarını içeren ince film güneş hücrelerini kapsamaktadır [46–48]. Bu hücreler düşük kararlılık ve toksik malzemelerin kullanımı gibi bazı dezavantajlar

gösterse de, üretimleri daha kolay, daha ucuz ve daha hafif cihazlardır. Bu da uzay uygulamalarında ve esnek elektroniklerde kullanılmalarını sağlar [49].

İnce filmlere dayalı güneş hücreleri, birinci nesil güneş hücrelerine kıyasla daha ucuz, daha ince boyutlu ve belirli ölçüde esnektir. Birinci nesil güneş hücrelerinde 200-300 μm olan ışık emici kalınlık, ikinci nesil hücrelerde 10 μm 'yi bulmuştur. Yeterli miktarda güneş enerjisi foton şeklinde emilebilir ve ince filmlerden yapılan yarı iletkenler tarafından elektriğe dönüştürülebilir ve bu nedenle, “dolaylı bant aralığı silikon malzemesi” yerine “doğrudan bant aralığı yarı iletkenleri” kullanılarak foto emici malzemelerin maliyeti azaltılabilir. İnce film tabanlı ikinci nesil güneş hücrelerinin maliyeti, fosil yakıtlar yoluyla elektrik üretiminin maliyeti ile karşılaştırıldığında daha uygun olarak kabul edilir. Fakat, seri üretimde ticarileştirme düşünüldüğünde, ikinci nesil güneş hücreleri, rekabetçi bir fiyatta makul verimlilik seviyesi konusunda hala çözülmemiş bazı sorunlara ve zorluklara sahiptir.

2.2.2.1. Amorf silikon güneş hücreleri

Amorf silikon (a-Si), 1970'lerin başlarında yapılan en eski ince film teknolojilerinden biridir [50]. Bu teknoloji, silikon atomlarının birbirlerinden rastgele konumlandırılmış olmasıyla kristal silikondan ayrılır. İki cam levha arasına 1 μm kalınlığında amorf silikondan ince film hücre malzemelerinin sandviçlenmesi ile yapılır. Bant aralığı enerjisi 1,7 eV'dir. Büyük bant aralığı, a-Si hücrelerinin güneş spektrumunun görünür kısmını spektrumun kızılötesi kısmından daha güçlü bir şekilde absorbe etmesini sağlar. İnce film teknolojisinin uygulanması, amorf silikon hücrenin kristal hücreden daha ince ve daha ucuz olmasını sağlar. Amorf silikonun güneş ışığını kristal silikona göre daha etkili bir şekilde emdiği bilinmektedir ve a-Si güneş hücreleri gölgeli koşullarda kristal hücrelerden daha iyi performans göstermektedir [33,51]. Buna ek olarak, hücre iyi bir ısı direncine sahiptir ve bu nedenle yüksek sıcaklık ikliminde kristal silikon hücrelere göre daha verimlidir [52].

Amorf silikon güneş hücreleri, endüstriyel olarak ilk üretilen ilkel güneş hücreleridir. Amorf (a-Si) güneş hücreleri düşük işlem sıcaklığında üretilebilmekte, böylece çeşitli düşük maliyetli, polimer ve diğer esnek alt tabakaların kullanımına izin vermektedir. Bu alt tabakalar işleme için daha az miktarda enerji gerektirir. Bu nedenle, a-Si güneş hücreleri nispeten daha ucuzdur ve yaygın olarak mevcuttur. Güneş hücresi ile ilgili olarak “amorf” kelimesi, hücrenin içerdiği silikon malzemenin kafes içinde belirli bir atom düzeninden yoksun olduğu, kristal olmayan yapıda olduğu veya yüksek düzeyde

yapılandırılmadığı anlamına gelir. Bunlar, katkılı silikon malzemenin alt tabakasının / cam plakanın arka tarafına kaplanmasıyla üretilir. Bu güneş hücreleri genellikle yansıtıcı tarafta koyu kahverengi, iletken tarafta ise gümüşü renktedir. a-Si güneş hücrelerinin ana sorunu zayıf ve neredeyse istikrarsız verimliliğidir. Hücre verimliliği FV modül seviyesinde otomatik olarak düşer. Şu anda, ticari güneş hücresi modüllerinin verimleri %14 - %15 aralığında değişmektedir [34]. Ayrıca, bu tip hücreler yüksek sıcaklıklarda kolayca çalıştırılabilirler ve güneşin birkaç saat parladığı değişen iklim koşulları için uygundur.

2.2.2.2. Kadmiyum tellür ve kadmiyum sülfür güneş hücreleri

Kadmiyum, çinko gibi diğer endüstriyel metallerin bir yan ürünü olduğu için doğada bol miktarda bulunur. Böbrek ve kemikler üzerinde zararlı etkileri olan bir kanserojendir. İnsanoğlunun bildiği en ölümcül altı toksik maddeden biridir. Tehlikeli Maddelerin Kısıtlanması Direktifi (RoHS) de dahil olmak üzere, tehlikeli yapıları nedeniyle kadmiyum ve diğer bazı maddelerin kullanımını kısıtlayan çok sayıda mevzuat vardır. Element bu kadar tehlikeli olmasına rağmen, FV hücrelerinde kullanılan Kadmiyum tellürid (CdTe) bileşiği çok daha çevre dostudur. CdTe, ortalama tek hücreli nikel-kadmiyum bataryaya kıyasla her bir metrekare FV hücresinde ≤ 7 g elemental Cd içerir. CdTe, elementel Cd'den daha kararlı ve daha az çözünürdür, bu nedenle daha az toksiktir.

Kadmiyum ve tellürün her ikisi de çinko madenciliği ve bakır işlemenin yan ürünleridir ve a-Si hücrelerinden daha ekonomik ve daha verimlidir ($>15\%$) [40]. Kadmiyumun toksisitesi çevresel tehlikelere neden olur ve bu teknoloji ile ilgili bir sorundur.

İnce film güneş hücreleri arasında kadmiyum tellürid (CdTe) daha ucuz, ekonomik olarak uygulanabilir fotovoltaik cihazların geliştirilmesi için önde gelen adaylardan biridir ve aynı zamanda düşük maliyetli ilk FV teknolojisidir. CdTe, $\sim 1,5$ eV'lik bir bant aralığının yanı sıra yüksek optik soğurma katsayısına ve kimyasal kararlılığa sahiptir. Bu özellikler CdTe'yi ince film güneş hücrelerinin tasarımı için en cazip malzeme haline getirmektedir. Bu nedenle, sınırlı kadmiyum kaynağı ve kullanımıyla ilişkili çevresel tehlike, bu CdTe teknolojisiyle ilgili ana sorunlardır. Bu tip güneş hücrelerinde fotoelektrik dönüşüm sırasında, güneş ışığından alınan foton enerjisi CdTe yarı iletken malzemenin ince tabakası tarafından emilir [53].

Kadmiyum sülfür (CdS) güneş hücreleri, ikinci nesil ince film teknolojisinin bir parçası olarak bilinir ve kadmiyum sülfür (CdS) yarı iletken malzemesini kullanır. CdS güneş hücreleri, özellikle yüksek ışık emme kapasitesi ve ince katmanlarla verimli enerji üretme özellikleri sayesinde güneş enerjisi sistemlerinde tercih edilen bir materyaldir. Genellikle kadmiyum tellürid (CdTe) veya bakır indiyum galyum selenid (CIGS) gibi diğer ince film materyalleriyle birlikte kullanılır.

CdS, geniş bir enerji band aralığına (~2.42 eV) sahip bir yarı iletken olup, görünür ışığın belirli dalga boylarında etkili bir ışık absorpsiyonu sağlar. CdS güneş hücreleri, p-n heteroeklem yapısı oluşturmak için CdTe veya CIGS gibi yarı iletkenlerle birleştirilir [46,54,55]. CdS, bu yapıda n-tipi bir yarı iletken olarak davranır ve diğer malzemelerle birlikte p-n eklemine oluşturur. Gelen güneş ışığı CdS tabakası tarafından emilir ve elektronlar ile delikler oluşturularak elektrik akımı üretilir. CdS güneş hücreleri, diğer modern teknolojilere kıyasla daha düşük bir verimlilik oranına sahiptir. CdTe veya CIGS ile birlikte kullanılarak performansı artırılabilir de tek başına CdS kullanımı sınırlıdır [56]. Ancak, toksisite ve çevresel endişeler nedeniyle uygulama alanları sınırlı kalmakta ve alternatif malzemeler üzerinde çalışmalar devam etmektedir.

2.2.2.3. Bakır indiyum galyum selenid güneş hücreleri

CIGS, dört elementten oluşan dördü (Bakır, indiyum, galyum ve selenyum) bir bileşik yarı iletkenidir [57]. Hücre, ön ve arka taraftaki elektrotlarla birlikte cam veya plastik destek üzerine 2 µm bakır, indiyum, galyum ve selenitten oluşan ince bir tabaka biriktirmek için vakumlama üretim prosedürü kullanılarak yapılır. Üretilen akım elektrotlar üzerinden akar. Yarı iletken malzemenin galyum içermeyen varyantları CIS olarak kısaltılır. Üretim maliyeti kristal silikon FV hücrelerinden daha düşüktür ancak kadmiyum tellür gibi diğer tek bağlantı ince film hücrelerinden daha pahalıdır.

Yıllar içinde CIGS hücresi gelecek vaat eden bir hücre olarak öne çıkmış ve bu nedenle birçok şirket ve araştırma enstitüsü bu hücreye özel ilgi göstermiştir. Şirketler ve enstitüler, hücreler kullanılarak üretilen modüllerin yaşam döngüsü güvenilirliğini, güç çıkışı verimliliğini ve maliyetini iyileştirmeye yönelik araştırmaları yönlendirmektedir [43,51,58].

CIGS de doğrudan bant aralığı tipi yarı iletkenlerdir. CdTe ince film güneş hücresi ile karşılaştırıldığında, CIGS ~%10 - %12 arasında daha yüksek bir verime sahiptir.

Önemli ölçüde yüksek verimlilikleri ve ekonomik olmaları nedeniyle, CIGS tabanlı güneş hücresi teknolojisi en olası ince film teknolojilerinden birini oluşturmaktadır. CIGS'in işlenmesi püskürtme, buharlaştırma, elektrokimyasal kaplama tekniği, baskı ve elektron ışını biriktirme teknikleri ile yapılır [59]. Buna ek olarak, püskürtme, biriktirme ve daha sonra selenyum ile etkileşimi içeren iki veya çok adımlı bir işlem olabilir veya tek adımlı reaktif bir işlem olabilir. Bununla birlikte, buharlaştırma, tek adımlı, iki adımlı veya çoklu işlem adımlarında kullanılabilmesi açısından püskürtmeye benzer. CIGS malzemesi için substratlar cam plaka, polimer substratlar, çelik, alüminyum vb. arasından seçilebilir. CIGS ince film güneş hücrelerinin avantajları arasında önemli bir bozulma olmaksızın uzun ömürlü olması yer almaktadır.

2.2.3. Üçüncü nesil güneş hücreleri

Üçüncü nesil güneş hücresi gelişimi, ilk verimli BDGH'nin üretildiği 1990 yılında başlamıştır. Bu nesil, gelişmekte olan ince film güneş hücresi olarak da bilinir. Organik güneş hücresi, perovskit güneş hücresi, BDGH ve kuantum nokta güneş hücresi üçüncü neslin çeşitli güneş hücreleridir. Bu neslin ana avantajı düşük üretim maliyeti, basit üretim süreci, çevre dostu malzemeler, büyük ölçekli üretim için uygun, şeffaf, renkli ve esnek cihazlardır. Üçüncü nesil güneş hücrelerinin çoğu, kısa ömrü, çevresel koşullarda kararsız davranış sınırlamalarının üstesinden gelmek için hala araştırma aşamasındadır ve bu nedenle hala tam olarak ticarileştirilmemiştir. Üçüncü nesil teknolojileri, birinci ve ikinci nesil hücrelerin en iyi özelliklerini bir araya getirerek onları ekonomik, verimli ve pratik hale getirmeyi amaçlamaktadır.

Yeni bileşiklere dayanan FV teknolojileri üçüncü nesil hücrelere dahil edilmiştir. Ayrıca, “nanokristal filmler, aktif kuantum noktaları olan GaAs/GaInP, boya duyarlaştırılmış güneş hücreleri, organik polimer bazlı güneş hücreleri” vb. teknolojiler de bu nesle dahil edilmiştir.

Konjuge polimerler ve organik yarı iletkenler düz panel ekranlarda ve LED'lerde başarılı bulunmuştur ve bu nedenle, bu nesil güneş FV hücrelerinde bunlar gelişmiş malzemeler olarak kabul edilmiştir. Boya duyarlı organik güneş hücrelerinin şematik gösterimi Şekil 2.4'te sunulmuştur. Polimer/organik güneş FV hücreleri, çalışma mekanizmalarındaki farklılıklarla birlikte boya duyarlı organik güneş FV hücreleri,

fotoelektrokimyasal güneş hücreleri, plastik (polimer) ve organik fotovoltaiik cihazlar olarak da kategorize edilebilir [48,60,61].

Hibrit güneş hücresi kategorisi birinci, ikinci ve üçüncü nesil güneş hücrelerinin hibritidir. Performansı, güvenilirliği ve maliyet optimizasyonunu artırmak için tüm güneş hücresi nesillerinin faydalarını bir araya getirir. Hibrit güneş hücresi Perovskite/Si tandem (monolitik), Perovskite/CIGS tandem (monolitik) ve Perovskite/BDGH'leri vb. içerir.

2.2.3.1. Boya duyarlı güneş hücreleri

Boya duyarlı güneş hücreleri şafak vakti, alacakaranlık veya bulutlu havalar gibi daha az yoğun ışıktaki çalışır. Bu teknolojiye daha az maliyetli malzemeler ve hatta doğal boyalar kullanılır. Yüksek maliyetli silisyum güneş hücrelerine kıyasla BDGH'nin üretim süreci daha basittir. BDGH'lerin bu avantajları nedeniyle, bu alanda sürekli ve yoğun araştırmalar yapılmaktadır. BDGH, yüksek maliyetli kristal Si teknolojisi için güçlü bir alternatif seçenek sunmaktadır. BDGH cihazları, inkjet baskı, ekran baskı, rulodan ruloya tekniği gibi düşük maliyetli teknikler kullanılarak üretilebilir [19]. Inkjet baskı, boya veya iletken malzemeler, ince katmanlar halinde belirli alanlara hassas bir şekilde uygulanabilir [62,63]. Özellikle desenli yüzeyler ve farklı geometrilere sahip yüzeyler için uygundur. Ekran baskı yöntemi, iletken yüzeyler veya titanya katmanları gibi geniş alanlarda kaplama yapabilen, düşük maliyetli, üretim esnasında malzeme israfını azaltan, hızlı bir yöntemdir [64]. Rulodan ruloya tekniği, sürekli bir üretim süreci sağlayarak yüksek hacimde ve düşük maliyetle üretime olanak tanır. Esnek yüzeyler üzerine yapılabilmesi sayesinde taşınabilir cihazlarda ve bina entegre uygulamalarda kullanım avantajı sağlar [65].

Bu teknikler kullanılarak, esnek alt tabakalar üzerinde geniş alanlı cihazlar yapılabilir. Güneş spektrumundan gelen ışık, bu BDGH'lerde boya molekülleri tarafından verimli bir şekilde emilebilir. Bir BDGH'nin beş farklı bileşeni vardır: iletken şeffaf iletken oksit, uygun bir yarı iletken malzeme filmi, uygun bir duyarlaştırıcı, redoks çifti olarak hareket edecek bir elektrolit ve bir karşı elektrot. Bu bileşenlerden herhangi birinin optoelektronik özellikleri seçici olarak kullanılırsa, bir BDGH'nin verimliliği önemli ölçüde artırılabilir. BDGH'lerin moleküler tasarımı, kullanılan duyarlaştırıcı malzemenin soğurma katsayısını ve duyarlaştırıcının enerji bandı hizalamasını içeren seçici optoelektronik özelliklere ihtiyaç duyar, böylece büyük gelen fotonlar soğurulur

ve ayrıca boyanın toplanması, morfolojinin optimizasyonu ve TiO_2 foto-anot üzerine duyarlaştırıcının emilimi gibi özelliklerin iyi olması hücrelerin verimi için önemlidir.

Bitkilerden elde edilen doğal duyarlaştırıcılar içeren yaprak, tohum, çiçek, meyve vb. doğal boyalar, antosiyanin, karotenoid, flavonoid ve klorofil gibi pigmentler içerir ve duyarlaştırıcı tarafından TiO_2 'nin iletim bandına yük taşıyıcılarının enjeksiyonunu sağlayan ışığın emilimini ve kimyasal reaksiyonları teşvik eder. BDGH'lerde sentetik boyaların kullanılması verimliliği ve dayanıklılığı artırır. Ancak yüksek maliyete ve toksik malzemelerin kullanımına yol açabilir.

BDGH'nin verimliliğini artırmanın bir başka yolu da ortak duyarlaştırma yöntemi kullanmaktır. Geniş güneş spektrumunda farklı absorpsiyon aralığına sahip iki veya daha fazla hassaslaştırıcı boya maddesi karıştırılır, böylece büyük miktarda alan spektrumu kullanılabilir [31]. Daha düşük maliyetli FV hücreleri elde etmek için organik boyalar kullanılır. Düşük maliyet, kolay hazırlama yöntemleri ve çevre dostu olması organik boyaların bazı avantajlarıdır. İndol türevi D149 boyası BDGH'de duyarlaştırıcı boya olarak kullanıldığında %8 verim gözlenmiştir [34]. Çinko porfirin türevi boya LD4, BDGH'de duyarlaştırıcı boya olarak kullanıldığında %10,6 verim gözlenmiştir [35]. Doğal boyalar da BDGH'lerde kullanılmaktadır ve BDGH'nin bu alanında çok fazla araştırma devam etmektedir.

2.2.3.2. Organik güneş hücreleri

Organik güneş hücreleri (OGH), organik yarı iletken elektronikleri kullanan fotovoltaiik teknoloji, iletken karbon bazlı moleküller veya polimerler kullanılarak üretilen ve güneş ışığını elektriğe dönüştüren üçüncü nesil güneş hücreleri arasında yer alır [49]. Çoğu OGH, konjuge polimerlerden veya küçük organik yarı iletken moleküllerden oluşan polimer güneş hücreleridir. Organik güneş hücrelerinin bazı özellikleri şunlardır: plastikler yarı iletkenlerle birleştirilebilirler, yüksek optik soğurma katsayılarına sahiptirler, esnek sentezle ayarlanan özellikleri vardır, düşük maliyetli üretilirler.

OGH hücreleri, p-n eklem yerine, elektron alıcı ve verici katmanlardan oluşan hetero eklem yapısı ile çalışır. Işık bu yapı üzerine düştüğünde, fotonlar organik moleküller tarafından emilir ve enerji seviyelerinde bir uyarılma meydana gelir. Bu uyarılma sonucu eksiton adı verilen bağlı bir elektron-delik çifti oluşur. Eksitonlar, alıcı (n-tipi) ve verici (p-tipi) katmanlar arasında ayrılarak elektrik akımı oluşturur [50]. Organik

güneş hücrelerinin verimliliği, geleneksel silikon hücrelere göre daha düşüktür. Laboratuvar ortamında OGH hücrelerinin verimlilikleri yaklaşık %19 civarına ulaşmış olsa da ticari hücrelerde bu oran genellikle daha düşüktür [34]. Organik malzemeler, çevresel etkilere karşı daha hassastır ve oksijen veya nem ile temas ettiğinde bozulabilir. Bu durum, OGH hücrelerinin ömrünü kısaltabilir. Organik güneş hücreleri, sürdürülebilir enerji teknolojilerinde inovatif bir çözüm olarak değerlendirilmektedir ve yeni malzemelerle daha yüksek verimlilik ve uzun ömür sağlama konusunda araştırmalar devam etmektedir.

2.2.3.3. Perovskit güneş hücreleri

Perovskit güneş hücreleri, yüksek verimlilik ve düşük üretim maliyetleri potansiyeli ile dikkat çeken, hızla gelişmekte olan bir üçüncü nesil güneş hücresi teknolojisidir. Perovskit, Rus mineralog L.A. Perovski'den sonra 1839'da Ural Dağları'nda keşfedilen CaTiO_3 mineraline verilen isimdir ve A ve B'nin katyonlar ve X'in anyon türleri olduğu ABX_3 yapısında kristalleşen tüm bileşiklerin türüdür [66]. Hibrit organo-kurşun perovskitler için A tek değerli bir organik katyon, B; Pb(II) veya Sn(II) ve X; I^- , Br^- , Cl^- gibi bir halojen anyonudur [67]. Perovskit güneş hücrelerinde, genellikle kurşun bazlı organometalik halojenür perovskit bileşenleri kullanılır; metilamonyum kurşun iyodür ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) ve metilamonyum kurşun bromür ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$) en yaygın olarak tercih edilen yarı iletken perovskit malzemedir. Perovskit hücreler, laboratuvar ortamında %25'in üzerinde enerji dönüşüm verimliliği ile silikon güneş hücreleriyle rekabet edebilecek düzeye ulaşmıştır [34]. Çözeltiden işlenebilir olmaları ve ince film teknolojisi ile üretilibilmeleri, perovskit hücrelerin düşük maliyetli olmasını sağlar. Bu sayede, baskı teknikleriyle büyük alanlarda üretilir. Perovskit güneş hücreleri, yüksek verimlilik ve düşük maliyet potansiyelleriyle güneş enerjisi teknolojilerinde devrim yaratabilecek bir teknoloji olarak kabul edilmektedir. Perovskit hücrelerin geri dönüşüm süreçleri, kurşun içeriği nedeniyle ekolojik risk taşır. Atık yönetimi ve güvenli geri dönüşüm stratejileri, bu teknolojinin sürdürülebilirliği için kritik öneme sahiptir. Stabilitate ve çevresel uyum sorunlarının çözümü, bu teknolojinin ticari kullanıma geçişinde en büyük zorlukları oluşturmaktadır.

2.2.3.4. Nano kristal tabanlı güneş hücreleri

Nano kristal tabanlı güneş hücreleri, üçüncü nesil fotovoltaiik teknolojiler arasında yer alan ve nanometre boyutlarındaki kristallerden (kuantum noktaları) yararlanarak güneş ışığını elektriğe dönüştüren hücrelerdir. Bu hücrelerde kullanılan nano kristaller

genellikle kuantum noktaları olarak bilinir ve yüksek yüzey alanları, benzersiz optik ve elektronik özellikleri nedeniyle güneş enerjisi uygulamaları için ilgi çekici hale gelmiştir. Nano kristallerin enerji bandı aralığı ayarlanabilir olduğundan, farklı dalga boylarında ışığı etkili bir şekilde absorbe edebilirler. Sıklıkla kullanılan gözenekli Si veya gözenekli TiO_2 gibi malzemeler gibi tipik olarak birkaç nanometre boyutunda değişen kristal boyutunun sadece bir adıdır [68]

Nanoteknolojinin ilerlemesiyle birlikte, bu yarı iletken malzeme nanokristallerinin Si, CdTe veya CIGS gibi yığın halindeki yarı iletken malzemenin yerini alması hedeflenmektedir. Teorik bir formülasyona sahip kuantum noktalı güneş hücreleri fikri, As/GaAs sisteminde kendi kendine organize olan bir p-i-n güneş hücresi tasarımı için kullanılmıştır [68].

Geleneksel bileşik yarı iletken güneş hücrelerinde, genellikle bir foton bir elektron deliği çifti oluşturarak bir elektronu uyarır [52]. Bu elektronlar ve delikler, taşıyıcı katmanlara taşınarak elektrik akımına dönüştürülür. Kuantum noktasının boyutu, şekli ve malzemesi değiştirilerek, kuantum noktasının yaydığı ışığın frekansı hassas bir şekilde ayarlanabilir. Farklı boyut ve türlerdeki kuantum noktaları farklı frekanslarda ışık yayar ve bu frekans ihtiyaca göre tam olarak değiştirilebilir. Geniş spektral absorpsiyon yeteneği sayesinde, çok katmanlı veya tandem yapılarla daha yüksek verimlilik sağlanabilir. Nano kristal tabanlı hücreler, esnek yüzeylere uygulanabilir, bu da taşınabilir enerji kaynakları ve giyilebilir teknolojiler için uygun olmalarını sağlar.

Nano kristal tabanlı güneş hücreleri, özellikle yüksek verimlilik ve geniş uygulama alanlarıyla yenilikçi bir seçenek sunar. Çevresel uyum ve stabilite zorluklarına rağmen, bu hücrelerin geliştirilmesi sürdürülebilir ve düşük maliyetli güneş enerjisi teknolojilerine katkı sağlayabilecek potansiyele sahiptir.

2.2.3.5. Konsantre güneş hücreleri

Konsantre güneş hücreleri (KGH), güneş ışığını küçük bir yüzeye yoğunlaştırarak enerji üretim verimliliğini artırmak amacıyla tasarlanmış gelişmiş fotovoltaik sistemlerdir. Güneş hücrelerinin aşırı yüksek maliyetinin üstesinden gelmek için, güneş ışığı mercekler veya aynalar gibi optik bileşenler kullanılarak yoğunlaştırılır ve bu yoğunlaştırılmış ışık bir güneş hücresi üzerine yönlendirilir, güneş hücrelerine 500

katından daha fazla ışık konsantrasyonuna sahip yüksek konsantrasyonlu fotovoltailerle optik konsantrasyon teknolojisi ile birlikte kullanılabilir [69].

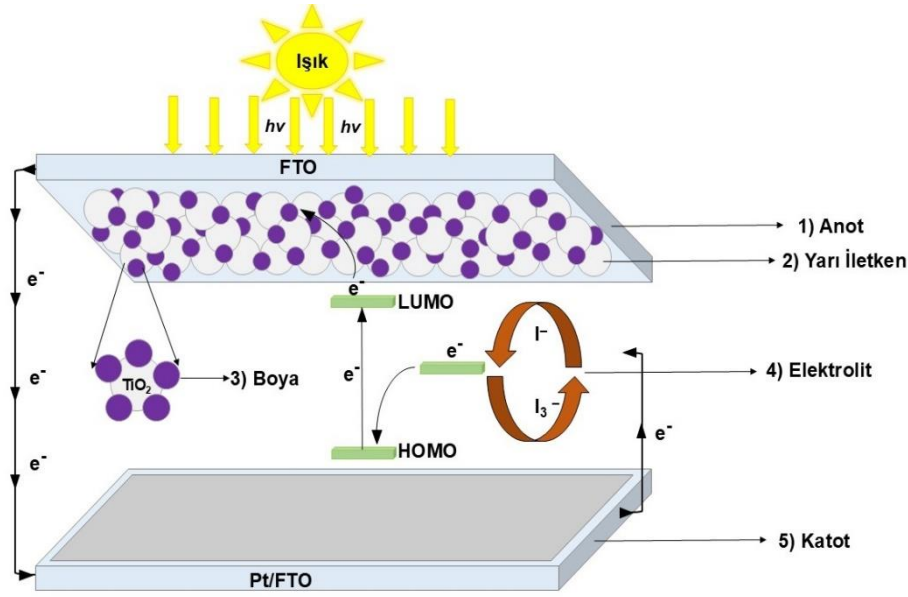
Şu anda, konsantre güneş hücresi (KGH) teknolojisi, uygun ekonomisi ve yaklaşık %40'lık yüksek enerji dönüşüm verimliliği nedeniyle nispeten daha hızlı büyümektedir [70]. Güneş ışığı küçük bir yüzeye odaklandığından, toplam hücre malzemesi ihtiyacı azalır, bu da malzeme maliyetlerinde tasarruf sağlar. Özellikle geniş ve yüksek ısınım yoğunluğuna sahip bölgelerde (örneğin, çöl alanlarında) elektrik santralleri için uygundur. Fakat, KGH'nın yüksek ışık yoğunluğu, hücrelerin ısınmasına neden olur ve bu durum soğutma sistemlerinin kullanımını zorunlu hale getirir ve doğrudan güneş ışığına ihtiyaç duyar ve dolayısıyla bulutlu bölgelerde performans kaybı yaşar. KGH, çok yüksek verimlilikleri ile dikkat çekmektedir; ancak, izleme ve soğutma gereksinimleri nedeniyle özellikle geniş alanlarda ve güneş ışığının yoğun olduğu bölgelerde tercih edilirler. Bu teknolojinin maliyeti, güneş ışığının yoğun olduğu bölgelerde yaygınlaşmasıyla düşebilir ve gelecekte güneş enerjisi alanında daha geniş bir uygulama bulabilir.

2.3. Boya Duyarlı Güneş Hücrelerine Genel Bakış

Boya duyarlı güneş hücreleri, 1900'lerin sonlarında Alman bilim adamı Michael Grätzel tarafından geliştirilen, güneş enerjisini elektrik enerjisine dönüştüren yenilikçi bir teknolojidir [17]. Bu hücreler, silikon tabanlı güneş hücrelerine alternatif olarak geliştirilmiş ve düşük maliyetli, esnek ve şeffaf olmalarıyla nedeniyle günümüzde hala bilim insanları tarafından çalışılan önemli araştırma alanları arasındadır. BDGH'lerde güneş ışığı hücreye girer ve boya tabakası tarafından fotonları emerek uyarılmış duruma geçer, sonra elektronları yarı iletken TiO_2 katmanına aktarır. Elektronlar, TCO tabakasına ulaşarak harici devreye taşınır ve burada elektrik akımı oluşturur. Elektrolit, oksitlenen boya moleküllerine elektron sağlayarak hücre döngüsünü devam ettirir. BDGH'lerinin silikon bazlı güneş hücrelerine göre üretim maliyetinin düşük olması, daha düşük ışık yoğunluklarında çalışabilmesi, ince ve esnek yapıda üretilmeleri gibi birçok avantajı vardır. Fakat, şu ana kadar üretilen BDGH'lerin verimleri silikon tabanlılara göre daha düşüktür. Sonuç olarak, BDGH'ler, sürdürülebilir enerji çözümleri için bilim insanları tarafında daha heyecan verici ve ilgi çekici bir alandır. Düşük maliyetli ve çevre dostu enerji üretimi için yenilikçi bir alternatif olarak dikkat çekmektedir.

2.4. Boya Duyarlı Güneş Hücrelerinin Genel Tasarımı ve Bileşenleri

Boya duyarlı güneş hücrelerinin temel tasarımı, beş ana bileşenden oluşmaktadır. Bu bileşenler, BDGH'nin güneş ışığını elektrik enerjisine dönüştürme işleminin sorunsuz çalışması için kritik öneme sahiptir. Birinci bileşen, şeffaf iletken oksit (TCO) genellikle flor katkılı kalay oksit (FTO) ile kaplanmış cam veya plastik bir alt tabakadır. Bu malzeme, hem ışığın geçmesine izin veren şeffaf bir yapı sağlar hem de elektriksel iletkenlik sağlar. Bu sayede, güneş hücresinin mekanik desteğini oluşturur ve elektronların devrede taşınmasına olanak tanır. TCO'nun düşük tabaka direnci, elektrik akışının verimli bir şekilde gerçekleşmesine yardımcı olur. İkinci bileşen, yarı iletken oksit tabakadır ve en yaygın kullanılan yarı iletken, anataz kristal formundaki titanyum dioksit (TiO_2) malzemesidir. TiO_2 , yaklaşık 10 μm kalınlığında ve %50-60 gözenekliliğe sahip bir nanoparçacık ağı şeklinde, sinterlenmiş (ısı ile birleştirilmiş) bir yapıda kullanılır. Bu yapı, güneş ışığını daha iyi emerek fotonların enerjisini elektrik enerjisine dönüştürmeye olanak tanır. Yarı iletken, mezogözenekli bir yapıdadır, bu da elektronların iletimini kolaylaştırır. Üçüncü bileşen, duyarlaştırıcı boya, yarı iletken nanoparçacıkların yüzeyine moleküler bir tek tabaka olarak adsorbe edilir. Bu boya, güneş ışığını emip elektronları harekete geçiren bir rol oynar. En yaygın olarak kullanılan boya türü, bir rutenyum kompleksi olan metal-organik boya hassaslaştırıcılardır. Bu boya, ışığın enerjisini kullanarak elektronları harekete geçirir ve onları yarı iletkenin iletim bandına aktarır. Dördüncü bileşen, elektrolit, BDGH'nin işleyişinde kritik bir rol oynayan redoks (indirgenme ve yükseltgenme) tepkimelerinin gerçekleştiği ortamdır. Tipik olarak, iyodür-triiodür (I^-/I_3^-) çiftini içeren bir organik çözücü kullanılır. Elektrolit, güneş hücresindeki devreyi tamamlayarak, boya moleküllerinin yeniden okside olmasına ve hücrede sürekli elektron akışı sağlamasına yardımcı olur. Beşinci bileşen, karşı elektrot, genellikle ince bir platin katalizörü içeren şeffaf bir iletken destekten yapılmış bir karşı elektrot kullanılır. Karşı elektrot, devredeki elektronları toplar ve onları geri devreye yönlendirir. Platin katalizörü, elektronların geri dönüşümünü hızlandırarak elektrolit içinde redoks tepkimelerinin hızını artırır ve hücrenin verimliliğini artırır (Şekil 2.6.).



Şekil 2.6. BDGH genel tasarımı ve bileşenleri.

2.4.1. Şeffaf iletken oksit (Anot)

Boya duyarlı güneş hücrelerinin negatif ucunu oluşturan çalışma elektrodu, geçirgen iletken oksit tabaka (TCO) ile kaplı camdan oluşmakta ve çoğunlukla şeffaf bir iletken olan indiyum kalay oksit (ITO) veya flor katkılı kalay oksit (FTO) gibi maddelerden yapılır. Güneş ışığını engellemeden boya katmanına iletmek için yüksek şeffaflığa sahip olmalıdır. Genellikle %85-95 arası şeffaflık sağlanması idealdir [71].

En çok kullanılan TCO, flor katkılı kalay oksit (SnO_2) olup, anotta ise genellikle anataz formunda mezoporlu TiO_2 tercih edilir [72]. Etkili bir adsorpsiyon sağlamak için, duyarlaştırıcı kromoforun bir monokatı TiO_2 oksit tabakası üzerine yerleştirilir. Yüksek verimlilik için BDGH'nin büyük bir yüzey alanına sahip olması ve birim hacim başına birçok boya molekülünü absorbe etmesi gerekir. Bu gereklilik, yüksek iç yüzey alanına sahip, mezoporlu, birbiriyle bağlantılı oksit tabaka ağlarının üretilmesi yönündeki çalışmaları teşvik etmiştir [17,71–78].

Elektronları hızla taşıyabilmesi için yüksek iletkenlik gereklidir. Bu, içsel direnç kayıplarını azaltarak hücre verimliliğini artırır. Elektrolit içindeki kimyasallara karşı dayanıklı olması gerekir. BDGH'lerdeki iyodür/triiodür (I^-/I_3^-) elektrolitleri TCO tabakasına zarar verebilir, bu nedenle FTO yaygın olarak kullanılır çünkü kimyasal olarak daha karardır. TCO tabakasının bant aralığı, yarı iletken katman (genellikle TiO_2) ile uyumlu olmalıdır. Bu sayede elektron geçişi verimli hale gelir. TCO tabakası ince ancak sağlam olmalıdır; böylece ışık geçirgenliği artar, ancak tabakanın

kırılmalı ve direnç kayıpları en aza iner. BDGH'lerde TCO tabakasının doğru seçilmesi ve optimize edilmesi, hücrenin genel verimliliğinde önemli rol oynar.

Güneş ışığı hücreyi aydınlattığında, ışık şeffaf elektrottan geçerek boya tabakasına ulaşır. Bu noktada, boya molekülleri fotonları soğurur ve uyarılmış duruma geçer. Uyarılmış durumdaki moleküller ya TiO_2 yarı iletkeninin iletim bandına elektronları enjekte eder ya da ilk durumlarına geri dönerler. Elektron enjeksiyonu gerçekleştiğinde, boya molekülleri oksitlenir. Elektron yoğunluğu gradyanı tarafından yönlendirilen difüzyon, enjekte edilen elektronları anot TCO tabakasına taşır ve burada elektronlar harici bir yük tarafından toplanır. Enjekte edilen elektronların tümü elektron toplayıcıya başarılı bir şekilde ulaşmaz. Bazıları, elektrot-elektrolit arayüzünde elektrolit içinde bulunan I_3^- iyonları tarafından tutulabilir. Bu yük rekombinasyon kaybı, gelen fotonların akıma dönüştürülme verimliliğini düşürür. Başarıyla harici yükten geçen elektronlar hücrenin katotuna geri döner. Elektronlar katottan elektrolite geçer ve elektrolit onları oksitlenmiş boya moleküllerine taşıyarak boyanın kararlı nötr formunu yeniden sağlar. Elektronların elektrolit içindeki taşınma mekanizması ise sonraki bölümde açıklanmaktadır. Katotta, elektrolitteki her bir triiyodür (I_3^-) iyonu, hücrenin katoduna dönen iki elektronu alarak üç iyodür (I^-) iyonuna dönüşür. Bu üç iyodür iyonu daha sonra elektrolitin anot tarafına doğru yayılır. Anotta, oksitlenmiş boya molekülleri elektrolitteki iyodür iyonlarından elektron kazanır, böylece iyodür iyonları tekrar triiyodür iyonlarına dönüşür. Bu triiyodür iyonları katoda doğru yayılır ve redoks döngüsünü tamamlar. BDGH'lerde boya yenilenme reaksiyonunun hızı, enjekte edilen elektronların oksitlenmiş boya molekülleriyle rekombinasyon reaksiyon hızından çok daha yüksektir. BDGH teknolojisi esas olarak bu iki reaksiyon hızı arasındaki büyük fark nedeniyle çalışır. Ancak, rekombinasyon reaksiyonu yine de gerçekleşir ve hücrenin içten kısa devre yapmasına yol açarak verimliliği düşürür.

2.4.2. Yarı iletken oksit

BDGH'lerinde kullanılan yarı iletken oksit katmanı, güneş ışığının emilmesi ve elektronların taşınması için temel bir işlev görür. BDGH'lerde en yaygın kullanılan yarı iletken oksit titanyum dioksit (TiO_2) olup, özellikle anataz formunda tercih edilir. Bunun yanı sıra çinko oksit (ZnO) ve kalay oksit (SnO_2) gibi alternatif yarı iletken oksitler de kullanılabilir. Yarı iletken oksit katmanının yüzey alanının büyük olması,

daha fazla boya molekülünün yüzeye yapışmasını sağlar. Bu, güneş ışığının emilimini artırarak daha fazla elektron üretimine katkıda bulunur. Bu amaçla, mezoporlu ve nano yapıları TiO_2 kullanılır. Yarı iletken oksit, uyarılmış boya moleküllerinden elektronları alır ve bu elektronları TCO tabakasına iletir. Yüksek iletkenlik, bu elektronların hızla taşınmasını sağlar ve enerji kaybını en aza indirir. TiO_2 gibi yarı iletken oksitlerin bant aralığı (genellikle ~ 3.2 eV) güneş ışığını emen boya ile uyumludur. Bu uyum, elektron enjeksiyonunun verimli bir şekilde gerçekleşmesine yardımcı olur. Yarı iletken oksit katmanları, hücrenin uzun ömürlü ve kararlı çalışmasını sağlar. BDGH'lerde kullanılan oksitler kimyasal olarak kararlı olup, oksidatif stres gibi çevresel etkilere karşı dayanıklıdır. Boya moleküllerinin oksit yüzeyine daha iyi tutunmasını sağlamak için yüzey modifikasyonları yapılabilir. Böylece, elektron transferi ve boya emilimi optimize edilir. Bu özellikler, BDGH'lerin yüksek verimlilikle çalışmasını sağlamak için yarı iletken oksit katmanının doğru şekilde tasarlanmasını ve optimize edilmesini gerekli kılar.

TiO_2 nanoparçacık ağı, duyarlaştırıcı boya ile etkileşime girebilmek için mezoporlu ve yüksek yüzey alanına sahip bir katman olmaya devam etmektedir. Ancak, elektron taşınımını iyileştirmek amacıyla farklı elektrot malzemeleri ve yapıları üzerine birçok çalışma yapılmıştır. Alternatif elektrot malzemeleri arasında ZnO [79–82], SnO_2 [83,84], Nb_2O_5 [85–87], SrTiO_3 [88,89] ve Zn_2SnO_4 [90–93] bulunur. Ayrıca, elektron taşınımını artırmak için farklı elektrot yapıları da araştırılmıştır; bunlar arasında nanotüpler [94–97], nanorodlar [98–100], nanotel [61,101,102], nanosheetler [103–105] ve hiyerarşik yapılar [106–108] bulunmaktadır. Bu yapıların her biri, elektron taşınımını ve genel BDGH performansını iyileştirme potansiyeline sahiptir. Yüksek verimlilik sağlamak amacıyla yük rekombinasyonunu azaltmak veya iletim bandı potansiyelini değiştirmek için çekirdek-kabuk yapıları üzerine yapılan çalışmalar da bulunmaktadır. Bu yapılar, yarı iletken oksitlerin ZnO [109–111], Al_2O_3 [112–115], SnO_2 [116,117], SrTiO_3 [118–120] ve Nb_2O_5 [121–124] gibi malzemelerle kaplanmasıyla elde edilmiştir.

Ayrıca, TiO_2 yüzey enerjisini katkı maddeleriyle modifiye etme stratejileri de başarılı sonuçlar göstermiştir. Örneğin, 4-tert-bütilpiridin (TBP) gibi elektron veren azot heterosiklik bileşikler, fotoanoda bağlanarak iletim bandında negatif bir kaymaya ve elektron rekombinasyonunda azalmaya neden olmuştur. Bu etkiler, hücrede daha yüksek bir açık devre voltajı (V_{OC}) sağlamıştır [125–129]. BDGH'lerde verimliliği

artırmak için TiO_2 yüzeyine bağlanan diğer katkı maddeleri de önemlidir. Örneğin, lityum (Li^+) ve guanidinyum ($\text{C}(\text{NH}_2)_3^+$) katyonları, iletim bandı kenarını pozitif yönde kaydırır. Bu kayma, elektron enjeksiyonunu artırarak kısa devre akımı (J_{SC}) değerinin yükselmesine katkıda bulunur [130–134]. Örneğin, N3 boyası ile duyarlaştırılmış ve guanidinyum katyonlarıyla ortak adsorbe edilmiş bir BDGH hücresinde %11,04 verimlilik rapor edilmiştir [135]. İlginç bir şekilde, TBP ve katyon katkı maddelerinin TiO_2 iletim bandında ters etki yaptığı görülse de, bu maddelerin birlikte kullanımı tek başına kullanımından daha yüksek verimlilik sağlar. Bu sinerjik etki, her iki katkı maddesinin farklı yönlerden katkı sunmasıyla BDGH'lerinin performansını artırır [136,137].

TiO_2 elektrot özelliklerini iyileştirmek için çeşitli ek çalışmalar yapılmıştır. Örneğin, mezoporlu TiO_2 filmi TiCl_4 ile muamele etmek ve ardından ısıtma işlemi uygulamak, yaklaşık 1 nm kalınlığında ultra saf bir TiO_2 kabuğu oluşturur. Bu işlem, yüzey pürüzlülüğünü artırarak daha fazla boya adsorpsiyonu sağlar [78,138,139]. Bu uygulamanın aynı zamanda elektron enjeksiyon verimliliğini [139,140] ve elektron taşınımını iyileştirdiği bulunmuştur [140,141].

Işık hasadını artırmanın başka bir yöntemi olarak, daha büyük TiO_2 parçacıklarından (250–400 nm) oluşan bir ışık saçıcı tabaka, mezoporlu filmin üzerine eklenebilir veya filmle karıştırılabilir [142–145]. Bu yöntem de BDGH'lerde ışık emilimini artırmaya katkı sağlar.

Üç farklı boyuttaki TiO_2 parçacıklarından oluşan hiyerarşik yapıdaki bir TiO_2 mimarisi kullanarak, ışık yansıması ve geçişi hassas şekilde ayarlanmış ve 1 güneş ışığı (1000 W/m^2) altında %11.43 verim elde edilmiştir [146]. Ayrıca, yaklaşık 100 nm kalınlığında kompakt ve yoğun bir TiO_2 tabakası FTO cam üzerine kaplanarak (mezoporlu TiO_2 filmi yerleştirilmeden önce) FTO ile redoks elektrolit arasında elektron rekombinasyonunu engellemek mümkündür [147–149].

Başka malzemeler (Nb_2O_5 , ZnO , CaCO_3 ve BaCO_3 gibi) incelenmiş olsa da, TiO_2 en uygun malzeme olarak kalmıştır. TiO_2 , mezoporlu TiO_2 tabakasının FTO ile daha iyi yapışmasını sağlarken, daha yoğun ve sürekli morfolojisi elektron toplama için daha fazla yol sunar.

2.4.3. Duyarlaştırıcı boya

Fotosensitizasyon işlemi, duyarlaştırıcı boyaların güneş ışığı altındayken fotouyarılması ile alakalıdır. Bu aşama, güneş enerjisi dönüşümü alanlarında araştırmaların öncelikli konusu haline gelmiştir. Fotoelektrokimyasal çalışmalar, kimya ve enerji bilimi çalışmaları üzerindeki etkisinden dolayı önemlidir. Sadece fotokimya ve enerji çalışmaları için değil, aynı zamanda malzeme bilimi alanında yapılan araştırmaların önemli bölümünde ilgilendirmektedir. BDGH'lerin temel işleyiş prensibi foto uyarım konfigürasyonu ile alakalıdır. BDGH'lerinde nanoparçacık metal oksit tabakası, genellikle camdan yapılmış bir alt tabaka üzerine yerleştirilir ve şeffaf bir iletken oksit ile katkılanır. Boya mezogözenekli metal oksit filmin yüzeyine bağlanır ve foto uyarımı, bir elektronun oksitin iletim bandına girmesiyle başlar. Daha sonra boya, redoks sistemindeki bir ara maddeden elektron transferi yoluyla toprak durumuna geri döner [7]. Bir BDGH verimi doğrudan duyarlıtıcı boyaya bağlıdır. Boya güneş hücrelerinde bir kalp gibi davranıp elektronların düzenli transferinde rol alır. Duyarlaştırıcı boyalar, genellikle doğal kaynaklardan veya kimyasal sentezler ile elde edilebilirler. Bu boyaların temelde, gelen ışığın emilmesinde ve elektronların yarı iletken malzemenin iletim bandına yerleştirilmesinde önemli bir rolü vardır. Boya moleküllerinin enerji boşluğuna eşit yada daha yüksek enerji içeren fotonları emmesi, BDGH'lerinin verimliliğinde etkilidir [150].

Şu ana kadar sentetik metal kompleks boyaları ile hazırlanan hücrelerin kullanarak güneş enerjisinden elektrik enerjisine dönüşüm verimliliğini (η) %19-%20 arasında göstermektedir [34]. Bilim insanları metal boyaların dezavantajlarından dolayı araştırmalarını moleküler düzeylerde metal içermeyen organik boyalara yöneltmiştir. Fakat, metal içermeyen boyalarında, karmaşık sentez yolları ve düşük verim gibi sorunları vardır. Bu durum, çiçeklerde, meyvelerde, yapraklarda, tohumlarda, ağaç kabuklarında ve ahşapta yaygın olarak bulunan doğal boyaları (veya pigmentler) bilim insanların tarafından duyarlaştırıcı olarak kullanımı için bir fırsat yaratmıştır. Doğal kaynaklardan elde edilen boyaların farklı çok sayıda renkte pigmente sahip olması ve kolayca elde edilebiliyor olması, kullanımlarının uygun maliyetli olması, güneş hücre üretimi teknolojisiinden bilim insanların araştırmaları için çekici olmuştur. Doğal pigmentler, soğurma spektrumları görünür ışık bölgesinin kapsadığı için güneş hücrelerinde kullanılan pahalı sentetik boyalara daha uygun bir alternatiftir. Moleküler

yapılarında, yarı iletkenlerin yüzeyine güçlü bir şekilde bağlanabilen birçok – COOH veya – OH grubu vardır. Ayrıca, doğadaki çeşitli pigmentler küçük moleküllere sahip oldukları için, yarı iletken yüzeyi kaplamak için kolayca dağılırlar ve yarı iletkenlerin yüzeylerinde adsorpsiyon için birçok katman oluştururlar.

Boyalar moleküler hassaslaştırıcılardır. BDGH'lerde ışık emiliminden ve yük ayrımından ve sonuç olarak yarı iletken elektron enjeksiyonundan sorumludurlar. Bu nedenle BDGH'ler için boyaların geliştirilmesi çeşitli gereklilikleri yerine getirmek zorundadır:

1. Boya molekülü, etkin elektron enjeksiyonu sağlamak için metal oksit yarı iletkenine (örneğin, TiO_2) güçlü bir şekilde bağlanmalı ve bu bağlanmayı sağlamak için karboksilat veya silyl gibi bir bağlanma grubuna sahip olmalıdır.
2. Boyanın etkin yük enjeksiyonu için en düşük boş moleküler orbitalinin (LUMO), TiO_2 'nin iletim bandının (İB) üzerinde olması ve oksitlenmiş boyanın yeterli şekilde yenilenebilmesi için en yüksek dolu moleküler orbitalinin (HOMO) elektron taşıyıcıdan daha düşük bir enerji seviyesinde bulunması gerekmektedir.
3. Boyanın absorpsiyon spektrumu pankromatik olmalıdır (yani, molekül geniş bir dalga boyu aralığında ışığı absorbe edebilmelidir) ve ışık kaynağının spektrumuna yakın bir uyum göstermelidir..
4. BDGH'lerde kullanılan boyaların, belirgin bir bozulma olmadan 20 yıllık bir kullanım süresine karşılık gelen 10^8 döngüye dayanabilmesi gerekmektedir. Bu, boyanın dayanıklılığını ve kararlılığını artırarak uzun süreli kullanımda performansını koruyabilmesi anlamına gelir. Boyanın bu süre boyunca ışık emme ve yük transfer yeteneklerini sürdürebilmesi, BDGH'nin verimli çalışması için kritik önem taşır.

2.4.3.1. Metal kompleks boyalar

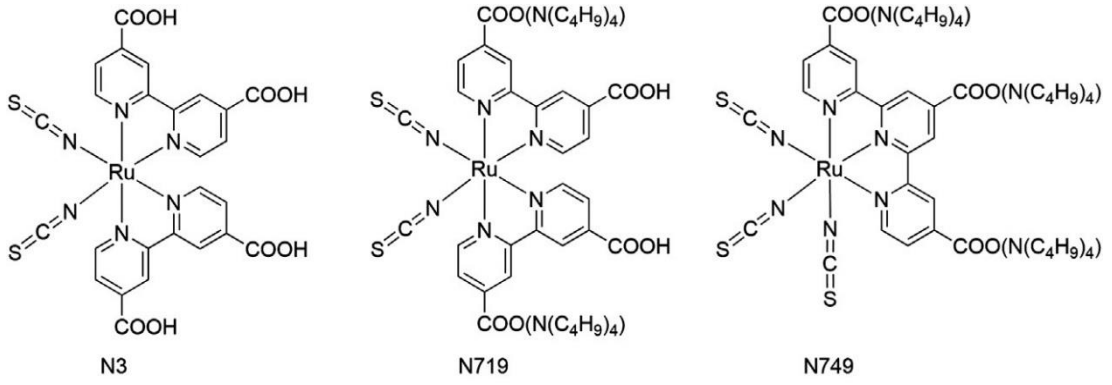
Son yıllarda, yeni duyarlaştırıcılar tasarlamak ve sentezlemek için ligandların, metalin, bağlanma gruplarının yanı sıra boyalardaki verici ve alıcı grupların sistematik moleküler tasarımı yoluyla yeni stratejiler uygulanmıştır. Bu sistematik çalışmalar sonucunda, Ru(II), Os(II), Pt(II), Re(I), Cu(I), Zn(II) ve Fe(II) gibi metaller temel alınarak mononükleer ve polinükleer boyalar geliştirilmiştir [151–157]. Metal-organik boyalar, uzun vadeli stabiliteleriyle öne çıkar. Bu boyaların fotoaktif organik yapısındaki grupların moleküler mühendisliği ile optik tepkileri görünür bölgeden

yakın kızılötesi dalga boylarına kadar genişletilebilir. Böylece, geniş bir absorpsiyon spektrumu aralığı yüksek molar ekstinksiyon katsayıları elde etmek için ayarlanabilir [151]. Ancak, rutenyum polipiridil kompleksleri gibi metal-organik boyalar, büyük ölçüde sentetik ve saflaştırma kaynakları gerektirir.

BDGH'lerde yaygın olarak kullanılan, rutenyum metal merkezi etrafında yapılandırılmış metal-organik duyarlaştırıcılar yoğun bir şekilde incelenmiştir [152]. Bu tür duyarlaştırıcılar, geniş bir optik tepkinin yanı sıra uygun enerji seviyeleri, uzun uyarılmış durum ömrü ve elektrokimyasal stabilite sergiler. BDGH alanında yaygın olarak kullanılan iki rutenyum bazlı boya olan N719 ve “siyah boya,” Grätzel ve çalışma arkadaşları tarafından sırasıyla 1997 ve 2001 yıllarında tanıtılmıştır ve her ikisi de aynı prototip olan N3 boyasından türetilmiştir [158,159]. Bu boyaların moleküler yapıları Şekil 2.7'de gösterilmiştir.

Rutenyum bazlı boyalar arasında N3, N719 ve N749 “siyah boya” öne çıkanlardır. Bu boyalar, BDGH'lerde geniş bir ışık absorpsiyon aralığı, yüksek kararlılık ve etkili enerji seviyeleri sunarak hücre verimliliğini artırır. N3 ve N719, özellikle güçlü ışık absorpsiyonu ve uyarılmış durumda uzun ömürleri ile bilinirken, N749 (“siyah boya”) daha geniş bir spektrumda absorpsiyon sağlar ve daha yüksek verimlilik için tercih edilir. Ru kompleksleri, yüksek stabilite ile kayda değer BDGH verimlilikleri sağlayan ilk boya ailesidir. İyi bilinen N3 ve N719 boyları, diğer Ru duyarlaştırıcılarının geliştirilmesinde standart boyalar haline gelmiştir ve bu boyalar, yardımcı ligandların yeniden tasarlanmasıyla geliştirilmiştir.

Örneğin, siyah boya olarak bilinen N749, N3 ve N719 boylarındaki yapısal farklılık, ligand dizilimindeki bir değişiklikten kaynaklanır (Şekil 2.7.). N749 boyasında, N3 ve N719'daki iki bipyridin ve iki NCS grubu yerine, bir terpiridin ve üç NCS grubu bulunmaktadır. Buradaki NCS terimi, tiyosiyanat iyonunu ($-NCS$) ifade eder. Tiyosiyanat iyonu, bir nitrojen (N), karbon (C) ve kükürt (S) atomundan oluşan bir yapıdır ve boya moleküllerinde ligand olarak kullanılır. NCS grupları, boya molekülüne ışık soğurma özellikleri kazandırarak güneş hücrelerinde daha geniş bir ışık spektrumunun emilmesini sağlar. Bu değişiklik, boyanın ışık emme kapasitesini genişletir ve daha geniş bir spektrumda ışığı emmesine olanak tanır, bu nedenle "siyah boya" olarak adlandırılır. Bu tür moleküler düzenlemeler, boya duyarlı güneş hücreleri gibi uygulamalarda verimliliği artırmayı hedefler ve daha geniş bir dalga boyu aralığında ışık absorplamasına ve verimliliğin artmasına katkıda bulunur [160].



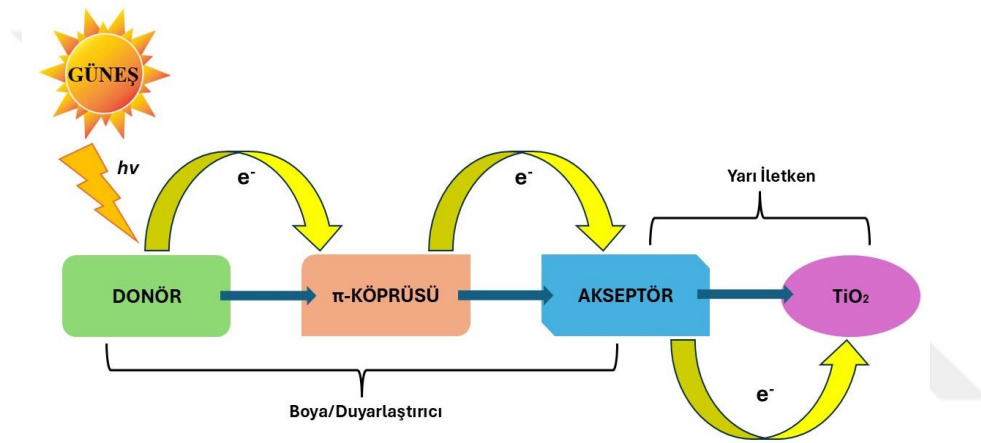
Şekil 2.7. Rutenyum bazlı N3, N719 ve N749 boyalarının molekül yapıları.

BDGH'lerde metal kompleks bazlı boyalar, özellikle rutenyum kompleksleri, geniş bir ışık soğurma spektrumu ve yüksek fotoelektrik dönüşüm verimliliği sunmaları nedeniyle öne çıkar. Bu tür boyalar, ışık dayanıklılığı, uyarılmış durumda uzun ömür ve yüksek elektrokimyasal stabilite gibi avantajlar sunar. Rutenyum bazlı metal kompleks boyalar (örneğin, N3 ve N719), geniş bir ışık absorpsiyon aralığına sahiptir ve %11,5'in üzerinde dönüşüm verimlilikleriyle öne çıkar [161]. Bu boyalar, düşük enerjili ışığı bile etkin bir şekilde absorbe ederek enerjiye dönüştürebilir. Metal kompleks boyalar, yüksek termal ve ışık dayanıklılığına sahiptir ve uzun süreli kullanım için uygundur. Özellikle rutenyum polipiridil kompleksleri, yüksek stabiliteleri sayesinde 1000 saatten fazla süre ışık altında verimliliğini koruyabilmektedir. Bu boyalar, elektron transferini hızlı bir şekilde gerçekleştirir ve yük ayrılmasını kolaylaştırır, bu da daha yüksek verimlilik sağlar [154].

Ancak, bu boyaların dezavantajları da mevcuttur. Rutenyum bazlı metal kompleks boyalar, yüksek maliyetli ve nadir metaller içermektedir. Bu durum, büyük ölçekli üretim için maliyet verimliliğini düşürür [161]. Metal kompleks boyaların sentezlenmesi karmaşık ve uzun süreçler gerektirir. Ayrıca, rutenyum gibi metallerin kullanımı çevre üzerinde olumsuz etkilere yol açabilir ve bu da daha çevre dostu alternatiflerin araştırılmasına yol açmıştır [162]. Bazı metal kompleks boyalar, uzun süreli ışık altında çözünme ve kararlılığını yitirme eğilimindedir. Bu, hücre performansını uzun vadede etkileyebilir ve stabiliteyi azaltabilir [163]. Sonuç olarak, metal kompleks boyalar BDGH'lerde yüksek verimlilik ve dayanıklılık sağlasa da maliyet, üretim zorluğu ve uzun vadeli kararlılık gibi faktörler göz önünde bulundurularak alternatif çözümler geliştirilmesi üzerinde çalışmalar sürmektedir.

2.4.3.2. Metal içermeyen boyalar

Geçiş metali komplekslerinin yanı sıra, son zamanlarda, metal içermeyen organik boyalar üzerine de önemli çalışmalar yapılmaktadır. Bu boyalar arasında indolinler [164–167], kumarinler [168,169], skuarainler [170,171], perilenler [172,173], arilaminler [174–179], karbazoller [180,181] ve porfirinler [182–184] diğer konjüge verici-alıcı organik boyalar bulunmaktadır. Bu boyalar, moleküler tasarımda esneklik sunmanın yanı sıra daha ekonomik ve erişilebilir malzemeler sağlar. Organik boyaların çoğu, bir verici ve alıcı yapı tasarımına dayanır ve bu yapılar, sert bir π -konjüge köprü ile birleştirilmiştir. Şekil 2.8’de D- π -A boya yapısı ve sistematik olarak işleyiş şekli gösterilmiştir.



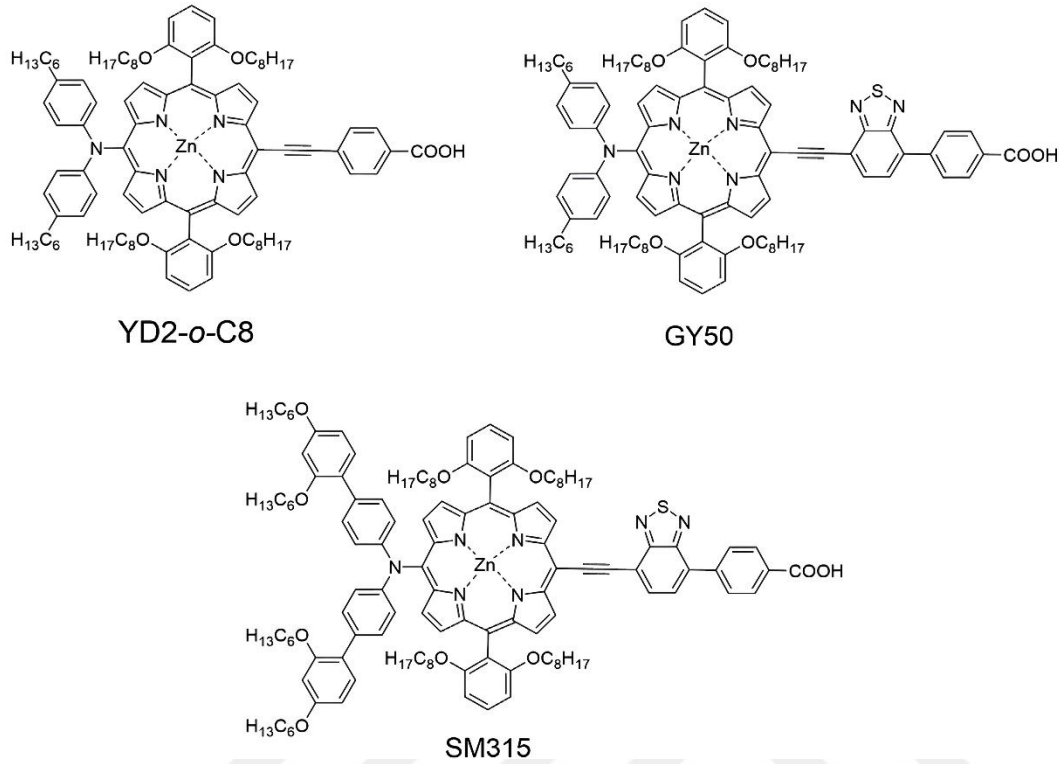
Şekil 2.8. D- π -A (donör-pi-akseptör) boyasına ait işleyiş şeması.

D- π -A (Donör- π -köprü-Alıcı) yapısı, özellikle organik boyalarda yaygın bir tasarımdır ve verimli bir elektron transferi sağlamak için geliştirilmiştir. Bu yapı, verici (D), π -konjüge köprü ve alıcı (A) kısımlarının bir araya getirilmesiyle oluşturulur ve her bir bölüm BDGH'nin performansına katkıda bulunur. D- π -A yapısı, organik boyaların moleküler özelliklerini kontrol etmeyi ve düzenlemeyi sağlar. Elektron verici ve alıcı gruplar arasındaki π -köprü, intramoleküler yük aktarımını kolaylaştırır ve enerji seviyelerini ayarlayarak geniş bir ışık absorpsiyon spektrumunu destekler [185]. D- π -A yapısındaki organik boyalar, geniş bir ışık spektrumunda absorpsiyon sağlayarak daha fazla foton absorbe eder ve elektron üretimini artırır. Bu geniş absorpsiyon bandı, enerji dönüşüm verimliliğini yükseltir ve yakın kızılötesi (NIR) bölgeye kadar ulaşabilir. D-A- π -A yapısında eklenen iç elektron çekici üniteler, boyanın enerji seviyelerini ayarlamak, spektral yanıtı kırmızıya kaydırmak ve fotovoltaiik performans ile stabiliteyi artırmak için kullanılır [186,187]. İki D- π -A dalı içeren çift dallı yapılar,

moleküller arası etkileşimleri azaltarak yük rekombinasyonunu geciktirir ve bu da elektron ömrünü uzatır [188]. Fakat, D- π -A yapısına sahip organik boyaların geliştirilmesi, moleküler tasarımda daha fazla ayrıntı ve karmaşık sentez süreçleri gerektirir. Bu durum, bazı boyaların üretim sürecini zorlaştırabilir [173]. Yüksek verimlilik sağlasa da, bazı organik D- π -A boyaların uzun vadeli stabilitesi yeterince yüksek olmayabilir. Özellikle dış koşullarda stabilite artırıcı önlemler gerektirir. Sonuç olarak, D- π -A yapısı, BDGH'lerde enerji verimliliğini artırma potansiyeline sahip bir tasarım sunar. Bu yapıdaki boyalar, ışık toplama etkinliğini artırarak daha geniş bir spektrumda yüksek verimlilik elde etme olanağı sağlar ve çevre dostu bir enerji kaynağı olarak BDHG'lerin gelişimini destekler.

Porfirin boyalar, doğal olarak klorofil ve hemoglobin gibi biyolojik moleküllerde bulunan porfirin halka yapısına dayalı boyalardır. Bu boyalar, geniş bir ışık absorpsiyon aralığına sahip olmaları nedeniyle özellikle BDHG gibi güneş enerjisi uygulamalarında kullanılır. Porfirin boyalar, çinko (Zn) veya rutenyum (Ru) gibi metal atomları ile kompleks oluşturabilir ve böylece güneş ışığını etkili bir şekilde absorbe edip elektrona dönüştürme kapasitesine sahip olurlar. Çinko porfirin boyalarının fotoyanıtını artırmak için donör ve alıcı gruplar kullanılabilir. Bu strateji, YD2-o-C8 [189] (41) boyasından GY50 [190] (42) ve SM315'e [73] kadar çeşitli boyalarda uygulanmıştır (Şekil 2.9.). Bu yapı, çinko porfirin bazlı BDGH boyalarının ışık absorpsiyon kapasitesini genişleterek verimliliğini artırır. Çinko porfirin boyaları olan YD2-o-C8, GY50 ve SM315, farklı donör ve alıcı grupların eklenmesiyle optimize edilmiş yapısal özelliklere sahip moleküllerdir. Bu boyaların kimyasal yapıları, fotovoltaiik performanslarını artırmak için tasarlanmış olup, BDGH'lerde geniş bir ışık absorpsiyon kapasitesi sunar. YD2-o-C8, uzun alkil zincirleri ile modifiye edilmiş bir çinko porfirin boyasıdır. Donör gruplar olarak fenil ve alkil grupları içerir, bu da boyanın TiO₂ yüzeyiyle güçlü bir etkileşime girmesini ve verimliliği artırmasını sağlar. GY50, π -konjuge köprü ve çeşitli alıcı gruplar içerir. Bu yapı, daha geniş bir spektrumda ışık absorpsiyonu sağlayarak BDGH'nin enerji dönüşüm kapasitesini artırır. SM315, özellikle düşük enerji seviyelerinde ışık absorbe etmesi ve stabilitesi ile bilinir. Yapısında benzotiyadiazol gibi elektron çekici gruplar bulunur, bu da fotovoltaiik performansı artırır. Bu boyaların her biri, BDGH performansını artırmak için benzersiz bir kimyasal yapı sunar. Donör, köprü ve alıcı grupların dikkatli bir şekilde seçilmesi, ışık absorpsiyon spektrumu ve yük taşınım verimliliği üzerinde

olumlu etkiler sağlar. Bu özellikleri, çinko porfirin boyalarını BDGH uygulamaları için ideal hale getirir.

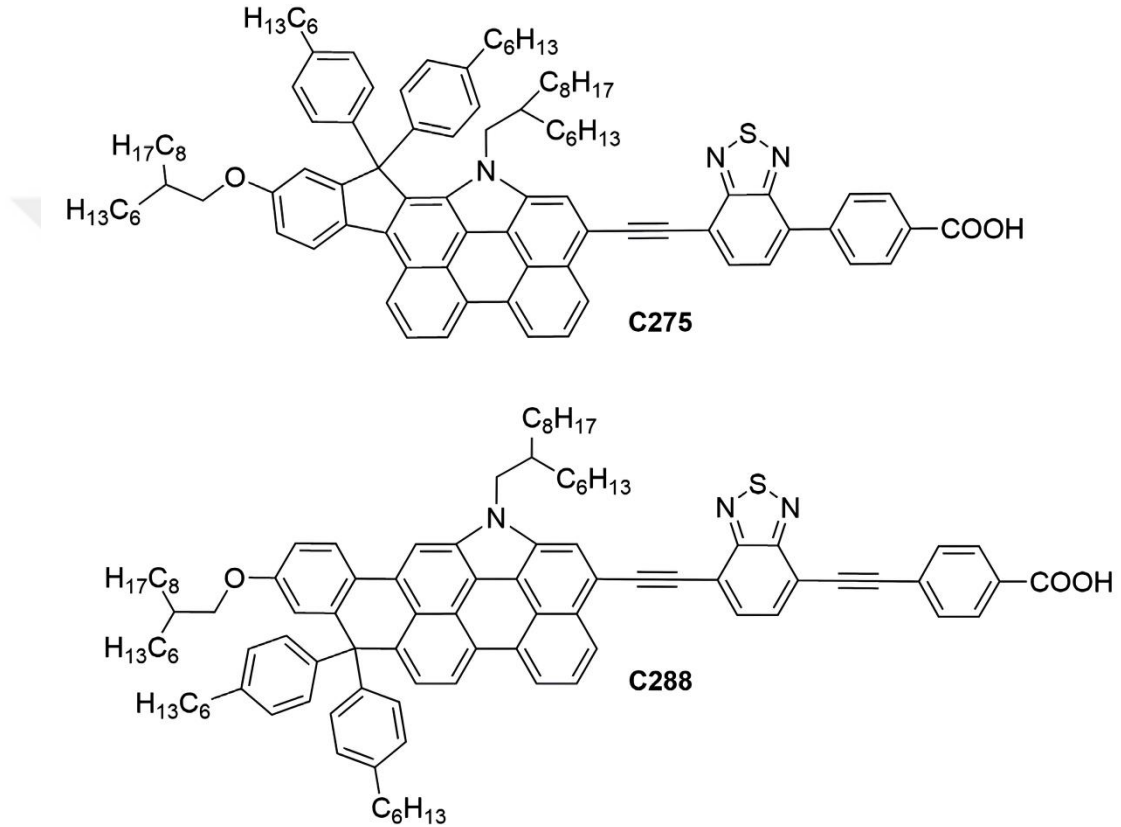


Şekil 2.9. Çinko porfirin YD2-o-C8, GY50 ve SM315 boyalarının molekül yapıları.

Organik boyaların ilk başarılı kullanımı Feldt ve arkadaşları tarafından rapor edilmiştir. Bu çalışmada, alternatif kobalt bazlı redoks çifti ile rekombinasyonu önlemek amacıyla büyük blokaj yan zincirlerine sahip triphenilamin bazlı bir organik boya olan D35 kullanılmıştır [191–193]. Bu keşfin ardından, boya geliştirme çalışmaları büyük ölçüde organik boyalara odaklanmıştır. Sonuç olarak, indolenler, skuarinler, perilenler ve donör- π -alıcı (D- π -A) yapısına sahip triphenilamin boyalar gibi birçok organik boya ortaya çıkmıştır [177,179,194,195]. Organik duyarlaştırıcılar, metal bazlı boyalara göre bazı avantajlara sahiptir. Örneğin, rutenyum gibi değerli metaller içermediklerinden, kaynak bulunabilirliği daha geniştir. Molekül içi π - π^* geçişleri, geniş absorpsiyon katsayıları oluşturarak daha fazla ışık emilmesini sağlar. Ayrıca, yapısal modifikasyonlar yapma olanakları yalnızca araştırmacının yaratıcılığı ile sınırlıdır ve bu da tasarım esnekliği sunar.

Peng Wang ve çalışma arkadaşları, organik boyaların geliştirilmesine önemli katkılarda bulunmuştur. Organik boyalar için D-D- π -A yapısına sahip elektron veren (donör) ve D-D- π -A yapısına sahip elektron çeken (alıcı) yapılar üzerinde çalışarak

yapısal tasarım konseptini daha da ilerletmişlerdir. Son zamanlarda, BDGH’lerde push-pull (itici-çekici) fotosensitizerler için sertleştirilmiş π -konjuge bağlayıcılar rapor etmişlerdir [196–198]. İndenoperylen boyası C275’in π -bağlayıcısındaki 4-Heksilfenil grupları, kırmızıya kaydırılmış bir absorpsiyon ile yüksek molar ekstinksiyon sağlamıştır (Şekil 2.10.). Bu boya, BDGH’lerde başarılı bir şekilde test edilmiş ve 100 mW/cm² AM 1.5 G güneş ışığı altında %12,5 enerji dönüşüm verimliliği elde etmiştir (Şekil 2.10.) [199].



Şekil 2.10. C275 ve C288 perilen boyalarının molekül yapıları.

Trifenilamin-fenantrokarbazol tabanlı, bükümlü elektron verici yapının geliştirilmesi, başka bir organik boya serisinin ortaya çıkmasına yol açmıştır. Bu tasarımda, duyarlaştırıcının LUMO seviyesi, düzlemsel (1,2,5-tiyadiazol)benzil ve etinil gruplarından oluşan alıcı birimlerin kombinasyonu ile stabilize edilmiştir, böylece fotondan elektrona dönüşüm verimliliğinde düşüş olmadan kararlılık sağlanmıştır. Benzer bir elektron alıcı gruba sahip C288 boyası (Şekil 2.10.), neredeyse düzlemsel elektronik yapısı sayesinde mükemmel molekül içi yük ayrışması göstermiş ve %12'lik bir enerji dönüşüm verimliliği elde etmiştir [173].

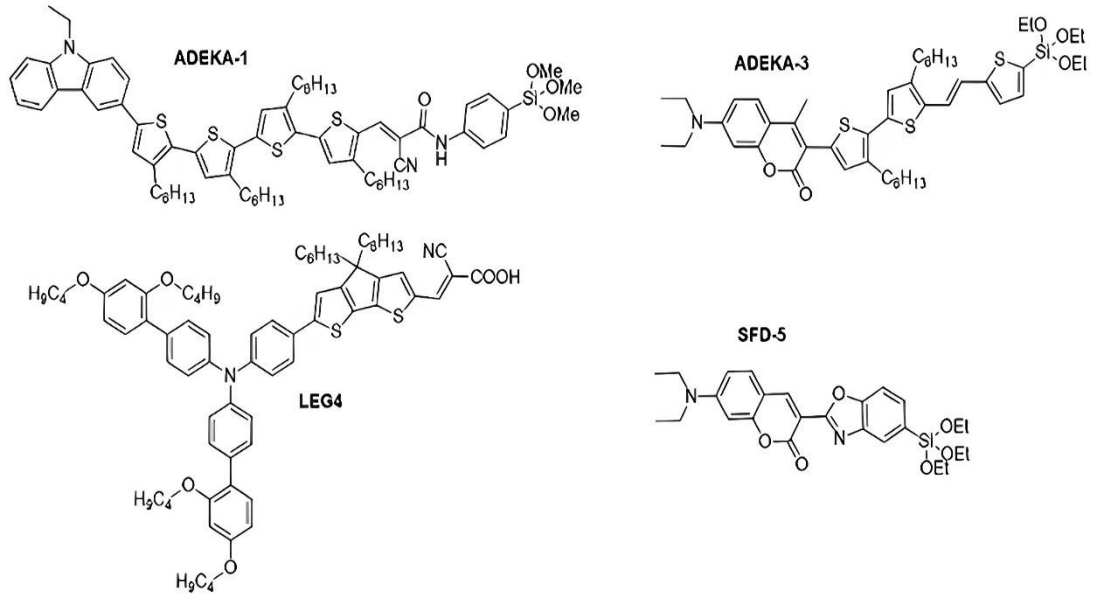
İki veya daha fazla duyarlaştırıcının birleştirilmesiyle daha geniş bir absorpsiyon spektrumu elde edilebilir, bu da BDGH'ler için önemli bir strateji oluşturur. Çoklu organik boyalarla kosensitizasyon, BDGH'lerin daha geniş bir absorpsiyon spektrumuna sahip olmasını sağlayarak fotovoltaiik (FV) performansını artırır. Son dönemlerde kaydedilen tüm yüksek verimli BDGH'ler, bu kosensitizasyon yöntemini kullanmıştır.

Hanya ve çalışma arkadaşları, BDGH'lerde şu anda en yüksek verimliliklere ulaşmıştır. Daha yüksek boya kapsama oranı, boya bağlanma kararlılığı ve verimliliği sağlamak amacıyla, ADEKA boyalarında bağlanma grubu karboksilikten silyl gruba değiştirilmiştir [200,201]. İlk olarak, kumarin boyası SFD-5 ve ADEKA-1 boyasının kosensitize edildiği sistemde %88'e kadar ulaşan yüksek fotondan akıma dönüşüm verimliliği (IPCE) değerleri, 1 V üzerinde açık devre gerilimi (V_{OC}) ve tam güneş ışığı altında %12,8 dönüşüm verimliliği elde edilmiştir [202,203].

Organik boya LEG4 ile yapılan kosensitizasyon, kobalt(III/II) kompleks redoks elektrolit çözeltisi ve karşı elektrot olarak grafen nanoplateletler kullanılarak %14,3 enerji dönüşüm verimliliği ve %91 IPCE değerlerine ulaşarak kayda değer başarılar elde edilmiştir (Şekil 2.11.) [204].

Bu organik boyaların birçoğu, donör ve alıcı yapılar arasına yerleştirilen sert bir π -konjuge köprü tasarımına dayanır. Örneğin, ADEKA-1 boyası, karbazol/alkil işlevselleştirilmiş oligotiyofen/alkoksisilil-ankor yapısından oluşur ve organik bir boya için 1 güneş ışığı altında %12,5'lik rekor bir verimlilik sağlamıştır [200].

2015 yılında, Kakiage ve arkadaşları, iki metal içermeyen organik boyayı kosensitize ederek 1 güneş ışığı altında (1000 W/m^2) %14,3'lük rekor bir dönüşüm verimliliği rapor etmişlerdir [204]. Bu çalışmada, karboksil grubu ile bağlı LEG4 ve silyl grubu ile bağlı ADEKA-1 boyaları, bir $\text{Co}^{\text{II/III}}$ tri(fenantrolin)-bazlı redoks elektrolit ve grafen nanoplatelet karşı elektrot ile birlikte kullanılmıştır. Bu kombinasyon, BDGH'lerde yüksek verimlilik için yenilikçi bir yol açmıştır. Belirtmek gerekir ki, bu araştırma hücre verimlilikleri sertifikalı değildir. Sertifikalı verimlilikler, tekli hücreler için şu anda sert FTO camı üzerinde %11,9 ve esnek PET/ITO (polietilen tereftalat/indiyum kalay oksit) altlıklar üzerinde %7,6 olarak bildirilmektedir [205].



Şekil 2.11. Silyl-ankor boyalar ADEKA-1, ADEKA-3, SFD-5 ve karboksi-ankor boya LEG4'ün molekül yapıları.

Metal içermeyen (metal-free) boyalar, BDGH'lerdeki uygulamalarda özellikle ekonomik ve çevre dostu seçenekler sunması nedeniyle ilgi çekmektedir. Metal komplekslerine kıyasla metal içermeyen organik boyalar, düşük maliyetli ve kolay ulaşılabilir oldukları için BDGH üretim maliyetlerini düşürme potansiyeline sahiptir [161]. Metal içermeyen boyalar, daha düşük çevresel etkiye sahip olup karmaşık üretim süreci gerektirmez. Bu boyalar, toksik metal içermemeleri nedeniyle çevre dostu bir seçenek olarak öne çıkar [162]. Organik boyalar, donör-köprü-alıcı (D- π -A) tasarımına göre optimize edilebilir. Bu yapı, geniş bir ışık absorpsiyon spektrumunu kapsayarak güneş ışığının etkili bir şekilde absorbe edilmesini sağlar [178]. Fakat, metal içermeyen organik boyaların uzun vadeli stabilitesi, özellikle yüksek sıcaklık ve ışık altında bozunma eğiliminde olmaları nedeniyle sınırlıdır. Bu durum, BDGH'nin uzun vadeli uygulamaları için bir dezavantaj oluşturur [162]. Metal içermeyen boyaların birçoğu, ışık spektrumunun belirli bir kısmında absorpsiyon yapabildiğinden, daha dar bir ışık absorpsiyon bandına sahiptir ve bu durum verimliliği kısıtlayabilir. Metal içermeyen boyaların enerji dönüşüm verimliliği, metal komplekslerine göre daha düşüktür. %14'e kadar verim elde edilebilse de, metal kompleksler genellikle daha yüksek verim sağlar [161]. Sonuç olarak, metal içermeyen organik boyalar, düşük maliyet ve çevresel avantajlar sunarken, uzun vadeli stabilite ve verimlilik açısından halen geliştirilmesi gereken bazı zorluklar içermektedir.

En iyi sentetik metal kompleksler, nanokristal titanyum dioksit (TiO₂) kullanarak güneşten elektrige enerji dönüşüm verimliliği (%η) açısından %10 ila %11 arasında verim sağlar [7]. Günümüzde, sentetik organik boyalarla elde edilen en yüksek η yaklaşık %14'tür [204]. Boya duyarlaştırıcıları artık moleküler düzeyde incelenebilmektedir; ancak hem metal kompleksler hem de sentetik organik boyalar bazı sorunlara sahiptir. Bu sorunlar arasında karmaşık sentez yolları ve düşük verimlilik bulunur.

Bu durum, çiçekler, meyveler, yapraklar, tohumlar, ağaç kabuğu, odun gibi doğal kaynaklardan ve mantarlar ile hayvanlardan elde edilen doğal boyalar için bir fırsat yaratmıştır. Bu doğal boyalar çeşitli renklerde olup kolayca elde edilebilen pigmentler içerir. Genel olarak, bir pigmentin belirli bir rengi, maksimum absorpsiyon dalga boyunu güneş ışığıyla ilişkilendiren elektronik yapısına bağlıdır [206,207]. Maliyet açısından avantajlı olan doğal boyalar, bu tür hücrelerde fotosensitizer olarak kullanılmak üzere geliştirilmesi için birçok araştırmacının ilgisini çekmiştir.

2.4.3.3. Doğal boyalar

Doğal boyaların güneş hücrelerinde kullanımı, özellikle boya duyarlı güneş hücrelerinde, çevre dostu ve düşük maliyetli çözümler sunduğu için araştırmacılar arasında ilgi görmektedir. Doğal boyalar, bitkilerden elde edilen pigmentler olup, ıstık hasat materyali olarak kullanılmaktadır. Bu tür güneş hücreleri, ıstık emerek elektrik enerjisine dönüştüren doğal boyaları kullanarak düşük maliyetli ve çevre dostu enerji üretmeyi amaçlar.

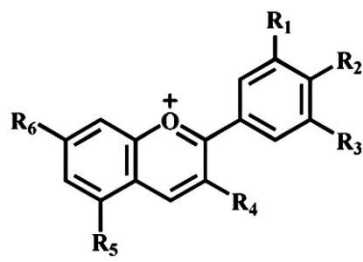
Doğal boyalar, pahalı ve nadir bulunan metal bazlı sentetik boyaların yerine geçebilir. Çiçek yaprakları, bitki yaprakları, meyve kabukları gibi çeşitli doğal kaynaklardan elde edilebilir. Bu boyalar genellikle antosiyaninler, karotenoidler, flavonoidler ve klorofil gibi pigmentler içerir ve bu pigmentler ıstık emme ve elektrik enerjisine dönüştürme kapasitesine sahiptir [208]. Farklı doğal kaynaklardan elde edilen boyaların güneş hücresi performansları da değişiklik gösterebilir. Örneğin, ıspanak yapraklarından elde edilen klorofil, kırmızı lahana ve soğan kabuğundan elde edilen antosiyaninler gibi doğal boyalar, çeşitli karakterizasyon yöntemleriyle analiz edilmiş ve bu boyaların güneş hücrelerindeki enerji dönüşüm verimlilikleri incelenmiştir [209].

Doğal boyaların avantajları arasında düşük maliyet, toksik olmama, kolay elde edilebilirlik ve çevre dostu olma özellikleri bulunur. Ancak, doğal boyaların fotostabilite sorunları vardır ve bu da uzun süreli kullanımda performans kaybına yol açabilir. Çeşitli çalışmalar, doğal boyaların kullanımının BDGH'lerin performansını iyileştirebileceğini göstermiştir. Örneğin, bir çalışmada *Acanthus sennii* çiçeğinden ve *Euphorbia cotinifolia* yaprağından elde edilen doğal boyaların, BDGH'lerde kullanıldığında enerji dönüşüm verimliliği sağladığı gösterilmiştir [210]. Sonuç olarak, doğal boyaların güneş hücrelerinde kullanımı, maliyetleri düşürmek ve çevresel etkileri azaltmak için umut verici bir alternatif sunar, ancak bu boyaların uzun vadeli kararlılık ve verimlilik gibi teknik zorluklarının aşılması gerekmektedir.

Doğal boyalar BDGH'lerinde genellikle kötü çalışsa da, sentetik boyalara kıyasla düşük maliyetlidirler. Üretimleri daha az karmaşıktır ve maliyet farkının ana nedeni budur. Özellikle, doğal boyalar birçok doğal bitki materyalinde bulunur. Farklı polariteye sahip organik çözücülerle kolayca ekstrakte edilirler. Doğal pigmentlerin BDGH'lerde boya hassaslaştırıcı olarak kullanımı araştırılmış ve sonuçlar rapor edilmiştir [211,212]. Çeşitli öncüler tarafından doğal pigmentler kullanılarak yapılan çalışmalarda antosiyaninler, flavonoidler, karotenoidler, klorofil ve ksanton incelenmiştir.

Ayrıca, algler, siyanobakteriler ve mantarlar gibi organizmalardan elde edilen doğal pigmentler de BDGH'lerde umut verici sonuçlar vermektedir. Bu pigmentler, biyoteknolojik süreçlerle optimize edilerek düşük maliyetli enerji dönüşümüne katkıda bulunabilir [213].

Antosiyaninler, flavonoid ailesine ait bitki pigmentleridir ve çiçeklerde, meyvelerde ve yapraklarda yaygın olarak bulunur. Ayrıntılı olarak, en yaygın antosiyaninler çiçeklerde bulunan siyanidin (turuncu-kırmızı), delfinidin (mavi kırmızı), malvidin (mavi kırmızı), pelargonidin (turuncu) ve petunidin (mavi-kırmızı) içerir (Şekil 2.12.). Camgöbeği benzeri tonlardan sorumlu olan bu pigmentler, genellikle hafif pembe, kırmızı, menekşe ve koyu mavi renklere kadar çeşitli renk aralıklarına sahiptir. Bu renkler büyük ölçüde çevresel faktörler, özellikle pH değerine bağlı olarak değişir.



Antosiyanidinler	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆
Siyanidin	OH	OH	H	OH	OH	OH
Siyanidin-3-glukozit	OH	OH	H	O-Glu	OH	OH
Siyanidin-3,5-glukozid	OH	OH	H	O-Glu	O-Glu	OH
Delfinidin	OH	OH	OH	OH	OH	OH
Malvidin	OCH ₃	OH	OCH ₃	OH	OH	OH
Pelargonidin	H	OH	H	OH	OH	OH
Petunidin	OH	OH	OCH ₃	OH	OH	OH

Şekil 2.12. Yaygın olarak bilinen antosiyanidinlerin molekül yapıları.

Antosiyaninler, antosiyanidin adı verilen aglikon formu ile glikozid bağları kurarak, şeker molekülleri içeren glikozitler şeklinde bulunurlar. Renk çeşitliliği, hidroksil ve metoksil gruplarının bulunduğu bölgede moleküle bağlı olan şeker parçacıklarının (glikozitlerin) etkisiyle oluşur. Bu şeker yapısının antosiyanidinlerin renk özellikleri üzerinde büyük bir etkisi vardır. Antosiyanidin molekülleri, flavylium katyonu adı verilen altı üyeli üç halkadan oluşan yapısal bir çekirdeğe sahiptir (Şekil 2.12.). Bu yapı, glikozillenmiş formda, yani bir veya daha fazla şeker birimiyle birleşmiş şekilde bulunur. Bu yapılar, bitkilerin renklenmesi, özellikle pH değişimlerine bağlı olarak farklı tonların oluşumu açısından kritik öneme sahiptir.

Antosiyaninler, doğada yaygın olarak bulunan pigmentlerdir. Özellikle, güneş hücrelerin fotosensitizasyon ajanı olarak kullanıldıklarında dikkat çekerler. En yaygın antosiyaninler arasında siyanidin-3-glukozit, siyanidin-3,5-diglukozit, delfinidin-3-glukozit ve delfinidin-3,5-diglukozit bulunur (Şekil 2.12.). Bu pigmentlerin temel kimyasal yapısı, antosiyanidinlerin karbonil ve hidroksil gruplarının TiO₂ yarı iletken yüzeylerine bağlanmasını sağlar, bu da elektronların boyadan TiO₂'nin iletim bandına geçmesine yardımcı olur [212,214]. Bu süreç, BDGH'lerde ışık enerjisinin elektrik enerjisine dönüştürülmesini sağlar.

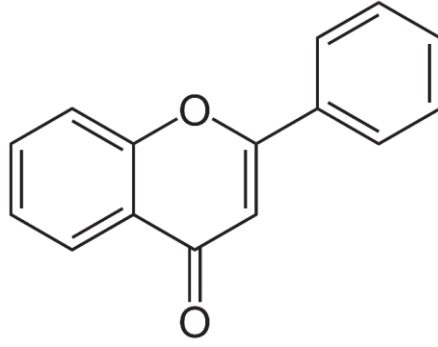
Antosiyanidinlerin farklı BDGH performansları yaratabilmesinin sebebi, moleküler yapılarına bağlıdır. Çeşitli antosiyanin kaynakları farklı fotosensitizasyon etkileri gösterir. Örneğin, Chaiaamornnugool ve arkadaşları, mangosten perikarpı, roselle, kırmızı lahana, Tayland meyvesi, siyah pirinç ve mavi kelebek sarmaşığı gibi antosiyanin bakımından zengin bitkilerden elde edilen ham ve konsantre antosiyaninlerin BDGH'lerde hassaslaştırıcı olarak kullanıldığını rapor etmiştir [215]. Bu bulgular, farklı bitki kaynaklarından elde edilen antosiyaninlerin güneş

hücrelerinde nasıl farklı performanslar sergilediğini ve bu pigmentlerin doğrudan yarı iletkenlerle nasıl etkileşime girdiğini gösterir.

Antosiyaninler, farklı bitkilerden elde edildiğinde boya duyarlı güneş hücrelerinin performansını önemli ölçüde etkileyebilir. Farklı bitki kaynaklarından elde edilen antosiyaninlerin verimlilik değerleri, pH ve pigment konsantrasyonu gibi faktörlere bağlı olarak değişkenlik gösterebilir. Roselle ve kırmızı lahana gibi bitkilerden elde edilen konsantre antosiyaninler kullanılarak yapılan BDGH'lerde verimlilik %0,71 olarak bulunmuştur. Ancak, mangosten perikarpı kullanılarak elde edilen ham antosiyaninlerle yapılan BDGH'ler daha yüksek bir performans göstererek %0,97 verimliliğe ulaşmıştır [215]. Teoli ve arkadaşları, çeşitli meyvelerden (kiraz, böğürtlen, yaban mersini, ahududu ve çilek) elde edilen antosiyaninleri kullanarak %0,14 ile %0,69 arasında değişen BDGH verimlilikleri bulmuşlardır. Bu çalışmada, yaban mersini antosiyanini en iyi performansı göstermiştir [216]. BDGH performansı, kullanılan boyanın pH'ına bağlı olarak değişebilir.

Düşük pH'dan yüksek pH'a geçiş, renk değişimine ve dolayısıyla performans üzerinde etkili olabilecek spektral kaymalara neden olabilir. Bu sonuçlar, farklı bitkisel kaynaklardan elde edilen antosiyaninlerin BDGH'lerin verimliliğini büyük ölçüde etkileyebileceğini ve pH gibi faktörlerin bu süreçte önemli bir rol oynadığını göstermektedir.

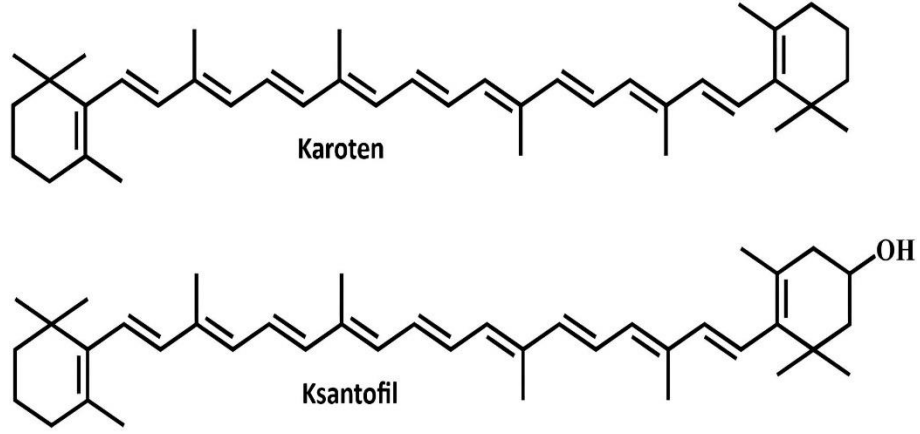
Flavon, bitkilerde yaygın olarak bulunan bir flavonoid türüdür. Flavonoidler, bitkilere renk, tat ve koku gibi özellikler veren ve aynı zamanda bitkilerin çevresel streslere karşı direncini artıran fitokimyasallardır. Flavonoidler, güneş hücreleri için önemli doğal boya kaynakları olarak dikkat çekerler. Bu bileşikler, geniş bir ışık absorpsiyon bandı sunarak boya duyarlı güneş hücrelerinde etkili fotosensitizasyon sağlar. Bu bileşiklerin yapısı, Şekil 2.13'te gösterildiği gibi $C_6-C_3-C_6$ karbon iskeletini temsil eden flavon bazlıdır.



Şekil 2.13. Flavonların temel molekül yapısı.

Flavonoid bileşiklerin çok sayıda bitkiden elde edilen ve kimyasal yapılarına göre sınıflandırılan ürünler olduğu yaygın olarak gösterilmiştir. Bunlar arasında antosiyaninler, kalkonlar, kateşinler ve izoflavonların yanı sıra flavonoller, flavonlar ve flavanonlar da bulunmaktadır [206]. Flavonoidler, karbonil ve hidroksil grupları aracılığıyla TiO_2 yarı iletken yüzeylerine güçlü bir şekilde bağlanabilirler, bu da elektron transferini kolaylaştırır ve güneş hücresi verimliliğini artırır [217]. Narayan ve Raturi tarafından yapılan bir çalışmada, *Cosmos sulphureus* bitkisinden elde edilen flavonoidlerin kullanıldığı BDGH'lerin %0,54 verimliliğe ulaştığı bildirilmiştir [218]. Kuersetin, morin, fisetin ve luteolin gibi doğal flavonoidlerin TiO_2 yüzeyine iyi adsorbe olduğu ve geniş bir görünür ışık absorpsiyon bandı sunduğu gösterilmiştir [217]. Bu araştırmalar, flavonoidlerin BDGH'lerde fotosensitizatör olarak umut verici sonuçlar verdiğini ve güneş hücreleri verimliliğinde önemli bir rol oynadığını göstermektedir.

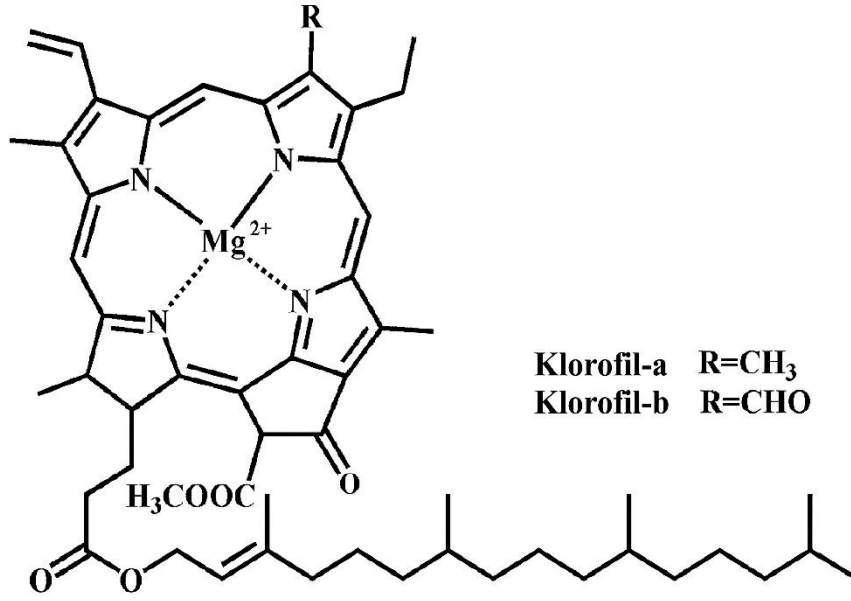
Karotenoid pigmentler genellikle meyve ve çiçeklerde bulunur. Belirgin olarak kırmızı, turuncu ve sarı renklere sahiptirler [219]. Pigmentler, basit polien zincir yapılarında karmaşık değişikliklere uğramış bir izoprenoid koleksiyonunu içerir [207]. Kimyasal yapılarına göre sınıflandırılırlar. Bu grup, Şekil 2.14'te gösterildiği gibi karotenleri ve ksantofilleri [212] içerir. Yapısal olarak, karotenoidler çeşitli konjuge bağlar gösterir ve bu da iyi ışık hasadı potansiyeline yol açar.



Şekil 2.14. Karotenoidlerin molekül yapıları.

Karotenoidler, genellikle 400 nm-510 nm dalga boyu aralığında ışık absorpsiyonu gösterir ve TiO_2 ile etkileşim yoluyla BDGH'lerde fotosensitizatör olarak işlev görür. Örneğin, domateslerden elde edilen karotenoid boya ile %0,03 verimlilik sağlanmıştır [220]. *Musa aromatica* ve *Citrus medica* bitkilerinden meyve kabuklarından elde edilen karotenoidler BDGH'lerde kullanılmış ve sırasıyla %0,21 ve %0,05 verimlilik elde edilmiştir. Bu pigmentlerin ışık absorpsiyonu TiO_2 yüzeyiyle etkileşimi artırmıştır [221]. Safrandan elde edilen karotenoidlerin BDGH'lerde kullanılmasıyla %0,29 verimlilik elde edilmiştir. Karotenoidlerin güçlü fonksiyonel grupları, TiO_2 yüzeyine daha etkili bir şekilde bağlanmasını sağlamıştır [222]. Gómez-Ortiz ve arkadaşları [223] akiyot tohumlarından elde edilen doğal karotenoidleri BDGH hassaslaştırıcısı olarak kullandıklarını bildirmişlerdir. Doğal karotenoid tabanlı bir BDGH için dönüşüm verimliliği %0,37'ye ulaşmıştır. Alternatif bir karotenoid kaynağı olarak mikroorganizmalar da incelenmiş ve bu bakteri türünden elde edilen karotenoidlerin BDGH'lerde stabil olduğu ve verimliliği artırdığı gözlemlenmiştir [224]. Bu çalışmalar, doğal karotenoidlerin BDGH'lerde kullanıldığında ışık hasadı ve enerji dönüşümünde umut verici sonuçlar verdiğini göstermektedir.

Klorofiller çoğunlukla çeşitli bitkilerde, yapraklarda, alglerde ve siyanobakterilerde bulunur. Bitkilere yeşil renklerini sağlayan doğal fotosentetik pigmentlere bağlıdır. Şekil 2.15'te klorofil-a ve klorofil-b'nin kimyasal yapıları gösterilmektedir. Moleküler yapıları, merkezinde atomik Mg içeren bir klor halkası ile klorofil tipine bağlı olarak bir hidrokarbon kuyruğu da dahil olmak üzere çeşitli yan zincirlerden oluşur. Çoğunlukla kırmızı, mavi ve mor dalga boylarındaki ışığı absorbe edebilirler. Bu pigmentler renklerini yeşil ışığın yansımından alırlar [206].



2.15. Klorofillerin moleküler yapıları.

Klorofil, fotosentezde ışık enerjisini absorbe eden en önemli pigmenttir. Klorofiller, doğadaki en yaygın fotosentetik pigmentler olup, boya duyarlı güneş hücrelerinde yaygın olarak kullanılmaktadır [225]. Klorofil bazlı doğal pigmentler, çevre dostu ve düşük maliyetli fotosensitizatörler olarak büyük ilgi görmektedir. İspanaktan elde edilen klorofil kullanılarak yapılan BDGH'ler %0,172 verimliliğe ulaşmıştır. Bu çalışma, klorofilin güneş ışığını absorbe etme ve elektriğe dönüştürme potansiyelini göstermiştir [209]. *Ficus retusa*, *Rhoeo spathacea* ve *Garcinia subelliptica* bitkilerinden elde edilen klorofil bazlı doğal boyalar kullanılarak yapılan BDGH'lerde en yüksek verimlilik %1,49 olarak rapor edilmiştir [226]. Bu çalışmalar, doğal klorofil boyalarının BDGH'lerde etkili bir şekilde kullanılabileceğini ve verimliliklerini artırmak için çeşitli yöntemlerin uygulanabileceğini göstermektedir.

2.4.4. Elektrolit

Elektrolitler, boyanın yarı iletkenin iletim bandına (İB) elektron enjeksiyonundan sonra yeniden yüklenmesini sağlamak ve pozitif yükü karşı elektroda taşımak için bir yük taşıma ortamı olarak görev yapar. Elektrolitlerin cihaza uygulanabilmesi için bahsedeceğimiz özelliklere sahip olmaları istenir. Yük transferini verimli bir şekilde gerçekleştirmek için yüksek iyonik iletkenliğe sahip olmalıdır. Kimyasal ve termal olarak kararlı olmalı, uzun süreli kullanımda bozunma göstermemelidir. Uçucu olmamalı veya düşük buharlaşma özelliklerine sahip olmalıdır; böylece sızıntı ve buharlaşma riskleri minimize edilir. Boyanın ışık Emilimiyle rekabet etmemesi için

düşük ışık emilimine sahip olmalıdır. Cihazın diğer bileşenleriyle uyumlu olmalı ve aşındırıcı olmamalıdır [227]. Oksitlenmiş boyayı etkin bir şekilde yeniden yükleyebilmelidir. Bugüne kadar, BDGH'lerde TiO_2 fotoelektrotu ve karşı elektrot arasında bir aracı olarak I^-/I_3^- sıvı elektrolit çifti kullanılmıştır. Bu elektrolit cihazlarda yaygın olarak kullanılsa da, iyotun bazı istenmeyen özellikleri BDGH'lerin verimliliğini sınırlamaktadır. Özellikle, iyotun korozyif yapısı cihazın kararlılığını olumsuz etkiler, redoks çifti ile boyar madde arasındaki rekabetçi absorpsiyon nedeniyle açık devre voltajını (V_{OC}) sınırlar ve boyar maddenin ışık toplama verimliliğini azaltır. Sonuç olarak, kobalt kompleksleri $[\text{Co(II)}/\text{Co(III)}]$ geliştirilmiş ve günümüzde en umut verici redoks çiftlerinden biri olarak kabul edilmektedir. Bunun nedeni, kobalt komplekslerinin korozyif olmaması, uçucu olmaması ve görünür ışık bölgesinde nispeten şeffaf olmalarıdır [189]. Son dönemde, kobalt bazlı elektrolitler kullanılarak porfirin boya bazlı BDGH'lerde %13 ile en yüksek verimlilik elde edilmiştir.

BDGH'ler için elektrolit, güneş ışığını elektrik enerjisine dönüştürme verimliliği açısından kritik bir bileşendir. Bu hücrelerde kullanılan elektrolitler genellikle sıvı, katı ve yarı-katı halde bulunur. Sıvı elektrolitler, iyon hareketliliği yüksek olduğu için daha iyi bir verimlilik sağlar, ancak sızıntı riski vardır. Bu nedenle, yarı-katı veya katı elektrolitler, dayanıklılığı artırmak amacıyla sıvı elektrolitlerin yerine kullanılmaktadır [211].

Yarı-katı elektrolitlerde polimer jel elektrolitler (PGE) öne çıkar. Bu elektrolitler, yüksek iletkenlik ve stabilite sağlayan polietilen glikol gibi bileşenler ile geliştirilebilir ve çeşitli hibrit kopolimer matrisleri içerebilir. Bu tür bir elektrolit, 3.65% verimlilik, 3.7 mA/cm^2 kısa devre akımı ve 0.56 V açık devre voltajı gibi özellikler göstererek BDGH yapılarında kullanılabilir.

Sonuç olarak, BDGH elektrolitleri arasında sıvı elektrolitlerin daha yüksek verim sağladığı ancak dayanıklılık açısından yarı-katı ve katı elektrolitlerin daha avantajlı olduğu görülmektedir. Bu nedenle, hibrit kopolimerler gibi yenilikçi materyaller ile elektrolit özelliklerini optimize etmek, BDGH performansını artırmada kilit rol oynar.

Literatürde, boyalar gibi, redoks elektrolit özelliklerini geliştirmek için de önemli miktarda çaba harcanmıştır. İdeal olarak, elektrolit, herhangi bir ışık emilimine yol açmadan, verimli bir yük taşıması sağlayan ve korozyif olmayan bir ortam sunmalıdır.

Boyayla olan uyumsuzluğu azaltarak dolayısıyla açık devre voltajını (V_{OC}) iyileştirebilecek, daha pozitif (daha düşük) potansiyelli alternatif redoks araçları aranmaktadır. Alternatifler arayışını motive eden diğer faktörler ise, I^-/I_3^- sisteminin korozyon özellikleri ve boyaya karşı rekabet eden görünür ışık absorpsiyonudur. Alternatif redoks aracı olarak, ferrosen/ferroseniyum ($Fe^{0/I}$) [228,229], $Ni^{III/IV}$ [230], $Cu^{I/II}$ [231], $Co^{II/III}$ [191,193,232–235] gibi metal bazlı sistemler ve TEMPO (2,2,6,6-tetrametil-piperidin-1-oksil) [236,237] gibi organik sistemler incelenmiştir. Ancak, bu araçlar çoğunlukla tek elektronlu redoks reaksiyonlarından kaynaklanan hızlı rekombinasyon kinetikleri nedeniyle düşük performans sergilemektedir [7].

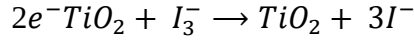
Geleneksel bir redoks elektrolitteki bir diğer önemli konu, sıvı çözücü ortamın kullanılmasıdır. O'Regan ve Grätzel'in öncü çalışmasında, tetrapropilamonyum iyodür ve iyotun redoks bileşenlerini çözündürmek için etilen karbonat ve asetonitril karışımı kullanılmıştır [17]. Genellikle, protik çözücüler yerine aprotik çözücüler tercih edilir, çünkü su varlığı organometalik boyaları hidrolize edip bozabilir. Yaygın olarak kullanılan çözücüler, redoks bileşenlerini çözebilen yüksek dielektrik sabitli polar organik sıvılardır. Bu çözücüler arasında asetonitril, propiyonitril, valeronitril, γ -butirolakton, etilen karbonat ve propilen karbonat ya da bu çözücülerin karışımları bulunmaktadır. Ancak, bu çözücülerin BDGH'lerde kullanılması bazı önemli zorluklar yaratmaktadır. Birincisi, bu çözücüler uçucu sıvılar olduğundan sızıntı ve buharlaşmaya karşı hassastırlar; bu durum cihazın doğru bir şekilde mühürlenmesini gerektirir. İkincisi, yanıcı olmaları nedeniyle yangın veya patlama riski oluşturabilirler. Üçüncüsü, toksik olabilir veya toksik yan ürünler oluşturabilirler; bu da güvenlik ve sağlık açısından sorunlara yol açar.

BDGH'lerde kullanılan elektrolitler, fiziksel özelliklerine göre iki ana sınıfa ayrılabilir: sıvı veya polimer elektrolitler. I^-/I_3^- redoks çifti sistemi, bazı önemli avantajlara sahiptir:

1- BDGH'lerin verimliliği üzerinde olumsuz etkiye sahip olan karanlık akım, denklem 2.2'de gösterildiği gibi oluşabilir. Ancak, TiO_2 ile I_3^- arasındaki elektron transferi denklem 2.3 karmaşık çoklu elektron transfer mekanizmaları nedeniyle çok yavaştır [238,239]. Bu durum, daha uzun elektron difüzyon yolları oluşturur [240]:



(B^+ ile rekombinasyon; karanlık reaksiyon)



(2.3)

(I_3^- ile rekombinasyon; karanlık reaksiyon)

2- I^-/I_3^- , birçok çözücünde iyi çözünür. Boyutundan dolayı yüksek bir difüzyon katsayısına sahiptir. Ayrıca, I^-/I_3^- , boyanın ışık Emilimiyle rekabet etmeyecek kadar düşük bir ışık Emilim değerine sahiptir [241].

3- I^-/I_3^- oldukça kararlıdır ve bir BDGH'nin çalıştığı ortam koşullarında bozulmaya uğramaz [241].

Bu avantajlar, I^-/I_3^- elektrolitin BDGH'lerde yaygın bir şekilde kullanılmasının en önemli nedenidir. Bu durum, elektronların iyot (I_2) ile rekombinasyon hızının, I_3^- ile rekombinasyon hızından iki büyüklük mertebesi daha yüksek olduğu gözlemiyle de kanıtlanmaktadır. Bu nedenle, I_2 , bir redoks elektrolitinde birincil elektron alıcısı olarak kabul edilebilir.

2.4.5. Karşı elektrot (Katot)

BDGH'lerde karşı elektrot (KE), elektrik devresini tamamlayarak redoks elektrolitinde triiyodür (I_3^-) iyonlarının indirgenmesini katalize eder ve böylece hücrenin genel verimliliği ve stabilitesi üzerinde önemli bir etkiye sahiptir [242]. Platin (Pt), yüksek katalitik aktivitesi nedeniyle en yaygın kullanılan KE malzemesidir; ancak yüksek maliyeti nedeniyle alternatif malzemeler araştırılmaktadır [243].

Karbon siyahı, grafit ve karbon nanotüpler gibi karbon bazlı malzemeler, düşük maliyetli alternatifler olarak öne çıkar. Örneğin, karbon siyahı ve grafit karışımı, Pt'ye yakın performans sergileyerek triiyodür indirgemesi için yeterli yüzey alanı sunar [244]. Ayrıca, grafen nanoplateletler kullanılarak altın (Au) ile yapılan bir BDGH %14,3 verim elde etmiştir [245]. İletken polimerler, düşük maliyetli ve esnek karşı elektrot malzemeleri olarak umut vaat eder. Özellikle, PEDOT (poli(3,4-etilendioksitiyofen)) gibi iletken polimerler yüksek yüzey alanı sağlayarak katalitik etkinliği artırır ve Pt tabanlı elektrotlara benzer verimlilik sağlar [246]. Nikel (Ni) dopajlı demir pirit ve titanyum nitrid (TiN) gibi geçiş metali bileşikler, yüksek katalitik aktiviteye sahiptir. Bu malzemeler hem Pt'ye göre daha düşük maliyetlidir hem de yüksek iletkenlik sunar [247]. Karşı elektrot seçimi, BDGH'lerin verimliliği,

maliyeti ve uzun vadeli dayanıklılığı açısından kritik öneme sahiptir. Platin yüksek performans sağlasa da, karbon bazlı malzemeler, iletken polimerler ve geçiş metali bileşikleri, maliyet ve sürdürülebilirlik açısından Pt'ye alternatif olarak potansiyel göstermektedir.

Her ne kadar V_{OC} , yarı iletken oksidin Fermi seviyesi ile redoks çift potansiyeli arasındaki enerji farkı ile tanımlansa da, çalışan bir hücrenin gerçek yük altındaki çıkış voltajı, karşı elektrottaki aşırı potansiyel nedeniyle genellikle daha düşüktür. Bu aşırı potansiyel, karşı elektrottaki yük transfer kinetiği ve redoks elektrolit içerisindeki kütle taşınımı ile yönetilir. İdeal olarak, karşı elektrot, karşı elektrot-elektrolit arayüzündeki yük transferini artırmak ve yüksek değişim akımı sağlamak için iyi elektriksel iletkenlik ve yüksek katalitik aktiviteye sahip olmalıdır. Bu arayüzdeki yük transfer direnci, hücrenin toplam seri direncine önemli ölçüde katkıda bulunarak doluluk faktörünü (FF) ve genel dönüşüm verimliliğini azaltacaktır [248–251]. Bu nedenle, akım toplayıcının içsel direncini en aza indirmeye ve karşı elektrottaki redoks döngüsünün indirgenme reaksiyonunu (örneğin, $I_3^- + 2e^- \rightarrow 3I^-$) bir elektrokatalizör aracılığıyla hızlandırmaya yönelik çalışmalar yapılmaktadır.

Bugüne kadar, platin (Pt) en yaygın kullanılan elektrokatalizör ve karşı elektrot için aktif malzeme olarak kalmıştır [252,253]. Pt olmadan, iletken olmasına rağmen çıplak FTO cam, triiyodürü indirgemede son derece verimsizdir ve çok büyük dirençlere ($>10^6 \Omega/cm^2$) yol açar [254,255]. FTO'yu platinleştirmek için yaygın bir yöntem, az miktarda kloroplatin asidi çözeltisi sürmek ve ardından nanosize Pt granülleri oluşturan bir ısıtma işlemidir [254]. Çok düşük Pt yüklemeleri ($<5 \mu g/cm^2$), karşı elektrot üzerinde düşük yük transfer direncine ($<1 \Omega/cm^2$) yol açarak elde edilebilir. Pt, yaygın olarak kullanılan I^-/I_3^- redoks aracı için uygun olsa da, daha yeni redoks çiftleri olan $Co^{II/III}$ ve $Cu^{I/II}$ ile aynı verimlilikte çalışmamaktadır. Altın (Au) veya PEDOT gibi diğer aktif malzemeler, daha iyi katalitik aktivite, daha hızlı yük transferi ve gelişmiş stabilite göstermiştir [191,256,257]. Pt dışında, potansiyel karşı elektrot olarak diğer metaller ve metal alaşımları da incelenmiştir; örneğin Au[258] , Ag [259], Ru[260,261], Ir [262][303], Pt_xM_y [263–265] ve PtMn (M bir geçiş metali olarak) [266,267]. Ancak pratikte, geçiş metallerinin ve bileşiklerinin maliyeti BDGH'nin toplam maliyetini artırır ve çoğu da göreceli olarak bol miktarda bulunmaz.

Bu durum, daha uygun maliyetli ve erişilebilir olan polimerik ve karbon bazlı malzemelerin araştırılmasına yol açmıştır. Doğal olarak iletken polimerler (IP'ler),

poliyofinler [250,268–272], polianilin (PANI) [273–278] ve polipirol (PPy) [279–281] gibi, BDGH'lerde karşı elektrot olarak geniş kapsamda değerlendirilmiştir. Ancak, birçoğu yüksek stabilite ve şeffaflık açısından tatmin edici sonuçlar göstermemiştir [282]. Etilendioksitiyofen (EDOT) monomerinin iyonik bir sıvı [283,284] veya sulu, yüzey aktif madde bazlı bir ortam [258,285] içinde elektrokimyasal oksidatif polimerizasyonu kullanılarak, yüksek derecede pürüzlü dokulara sahip nanoporlu PEDOT elde edilebilir. Bu yapı, yük transferini katalize etmek için geniş bir yüzey alanı yaratarak, Pt karşı elektrotlu hücrelerle rekabet eden yüksek performanslı sıvı elektrolitli BDGH'ler üretme avantajını sağlar [286]. Bu PEDOT karşı elektrotu, 1 güneş ışığı altında %11 ile kaydedilen en yüksek BDGH verimine de ulaşmıştır [287].

Metallere kıyasla, IP'lerin stabilite düşüklüğü, oksidasyona duyarlılık ve düşük iletkenlik gibi dezavantajları olsa da, bugüne kadar PEDOT en umut verici malzeme olarak öne çıkmıştır; çünkü en iletken IP'lerden biridir.

BDGH karşı elektrotlarında, karbon nanomalzemeler de yoğun bir şekilde incelenmiştir. Karbon siyahı ile karıştırılmış grafit, Pt dışındaki ilk karşı elektrotlardan biri olmuştur [288]. Karbon siyahı nanoparçacıkları, triiyodür indirgemesi için yüzey alanını artırırken, grafit ise yüksek elektronik iletkenlik sağlar. Elektrosinning veya kimyasal buhar biriktirme ile yapılan karbon nanofiberler de düşünülmüştür; ancak daha fazla makro gözenek barındırmaları, spesifik yüzey alanlarını ve kullanılabilirliklerini azaltır [289,290]. Yüksek elektronik iletkenlik ve katalitik aktiviteye sahip olmalarına rağmen, karbon nanotüplerin yüksek maliyeti ve daha sınırlı erişilebilirliği, onları diğer karbon nanomalzemelere kıyasla daha az cazip hale getirmektedir [291–295].

Günümüzde, grafen en yüksek performanslı BDGH'leri sağlamıştır. Örneğin, sıvı elektrolitli bir BDGH'de karşı elektrot olarak Au ile birlikte kullanılan grafen nanoplateletler, 1 güneş altında %14,3 verim sağlamıştır [204].

2.5. Ortak Adsorban Çalışmaları

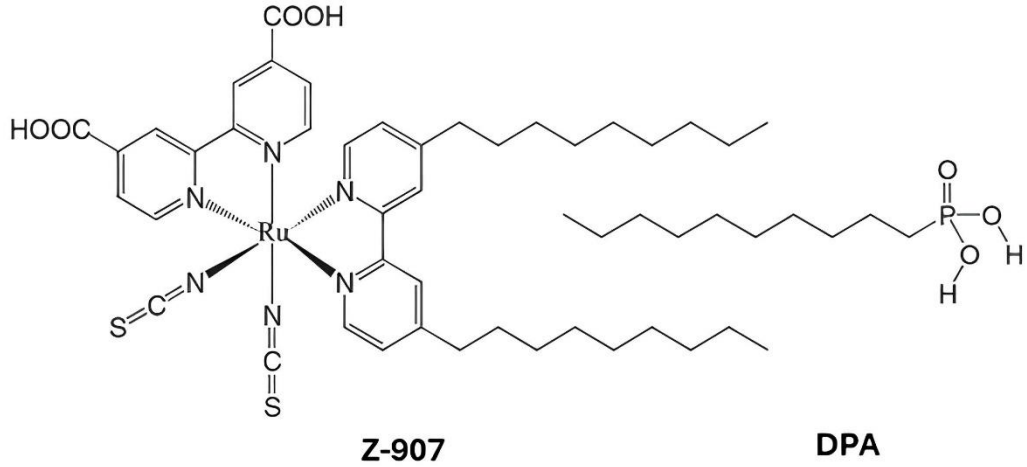
BDGH ortak adsorbentler, özellikle boya moleküllerinin TiO_2 yüzeyine daha etkin bir şekilde bağlanmasını sağlamak, elektron transferini optimize etmek ve boya agregasyonunu azaltmak için kullanılır. Ortak adsorbentler, özellikle boyaların π - π etkileşimlerini engelleyerek agregasyonu önler ve böylece kısa devre akımı (J_{SC}) ile

açık devre gerilimi (V_{OC}) değerlerini artırır. Triarylamine bazlı dual işlevli ortak adsorbentler, genişletilmiş π -konjugasyon aril bağlantıları sayesinde boya moleküllerinin TiO_2 yüzeyinde daha homojen bir şekilde yerleşmesini sağlar ve BDGH performansını artırır [296]. Kenodeoksikolik asit (CDCA) gibi organik asitler, boya moleküllerinin TiO_2 yüzeyinde homojen dağılımını destekleyerek agregasyonu azaltır ve böylece fotovoltaiik performansı yükseltir. Örneğin, CDCA kullanımı çinko ftalosiyanın bazlı BDGH'lerde agregasyonu engelleyerek elektron enjeksiyon verimliliğini artırmış ve kısa devre akım yoğunluğuyla açık devre geriliminde iyileşmeler sağlamıştır [297]. Bazı ortak adsorbentler, boya ile TiO_2 arasındaki enerji seviyelerini ayarlayarak yük taşıma verimliliğini artırır. Örneğin, kenodeoksikolik asit (CDCA) kullanımı, TiO_2 üzerindeki bağlanma alanını arttırarak, elektron transferi hızını optimize eder ve stabiliteyi artırır [298]. Fenotiyazin bazlı organik asit türevleri gibi yenilikçi ortak adsorbentler, hole-transport (delik taşıma) işlevine de sahiptir ve BDGH'lerin verimliliğini artırarak yük taşıma verimliliğini ve fotovoltaiik kararlılığı yükseltir. Bu sınıftaki ortak adsorbentler, yüksek bir fotogerilim (V_{OC}) sağlar ve yavaş yük rekombinasyonu ile hızlı boya yenilenmesini destekler [299]. Çeşitli di-n-alkilfosfinik asitler gibi ortak adsorbentler, BDGH'lerde boya agregasyonunu önler ve bu da kısa devre akım yoğunluğunu ve açık devre gerilimini iyileştirir. Bu ortak adsorbentlerin kullanımı, boya ve ortak adsorbent arasındaki adsorpsiyon rekabetini yöneterek TiO_2 üzerinde optimal bir yüklenme sağlar [300].

CDCA gibi ortak adsorbentler veya boyanın moleküler yapısına büyük hidrofobik grupların dahil edilmesi, elektrolitin oksitlenmiş türlerinin (örneğin, I_3^- iyonları) metal oksit yüzeyine nüfuz etmesini azaltabilir. Bu da, karanlık akımı azaltmak ve açık devre gerilimi (V_{OC}) ile doluluk faktörünü (FF) iyileştirmek için kullanılan yaygın stratejilerdendir. Ayrıca, boya agregasyonunu engelleyerek, boya-boya deaktivasyon yollarını azaltıp kısa devre akım yoğunluğunu (J_{SC}) artırır. Eklentilere benzer şekilde, ortak adsorbentler de TiO_2 'nin enerji bant sınırının hareketini etkileyerek V_{OC} 'de değişikliklere yol açar.

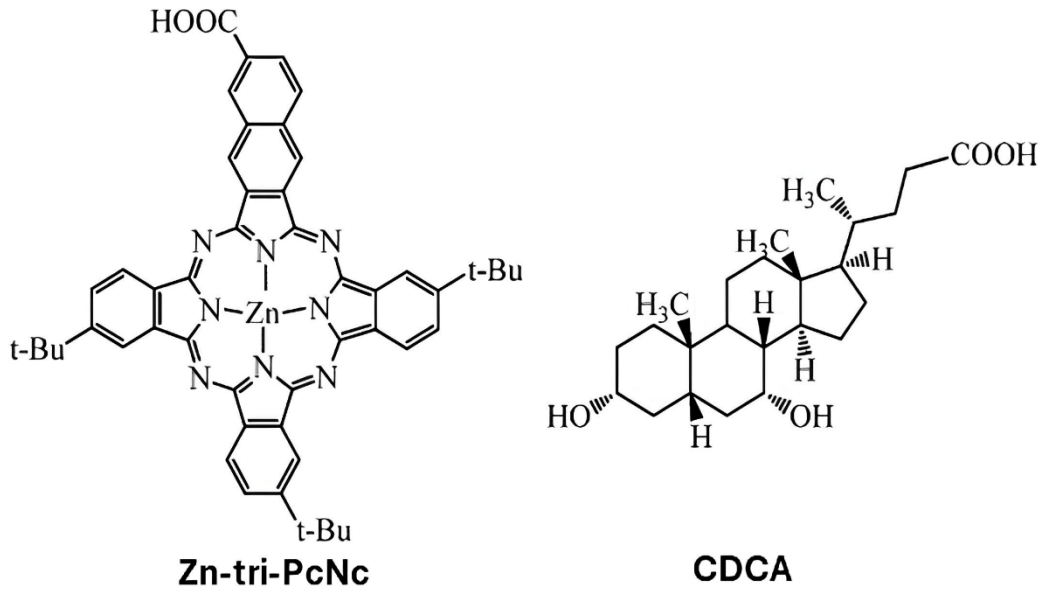
Ortak adsorbanların BDGH performansını iyileştirmedeki bazı avantajları şunlardır: Boyaların agregasyonunu önlerler, elektron enjeksiyonu için daha verimli bir yapı sağlayan küçük bir π -konjugasyon bağlantı dihedral açısına sahip olurlar, düşük HOMO seviyeleri sayesinde, kademeli bir delik transfer süreci aracılığıyla boya yenilenmesini hızlandırırlar.

Michael Grätzel ve çalışma arkadaşları, desilfosfonik asit (DPA) ortak adsorbenti ile birlikte kullanılan rutheniyum duyarlayıcı Z-907 bazlı BDGH'lerin, hücre verimini %6,8'den %7,3'e yükseltmişlerdir[301]. Şekil 2.17'de Z-907 boyası ve DPA ortak adsorbentinin moleküler yapıları gösterilmiştir.



Şekil 2.16. Z-907 boyası ve DPA ortak adsorbanın molekül yapıları.

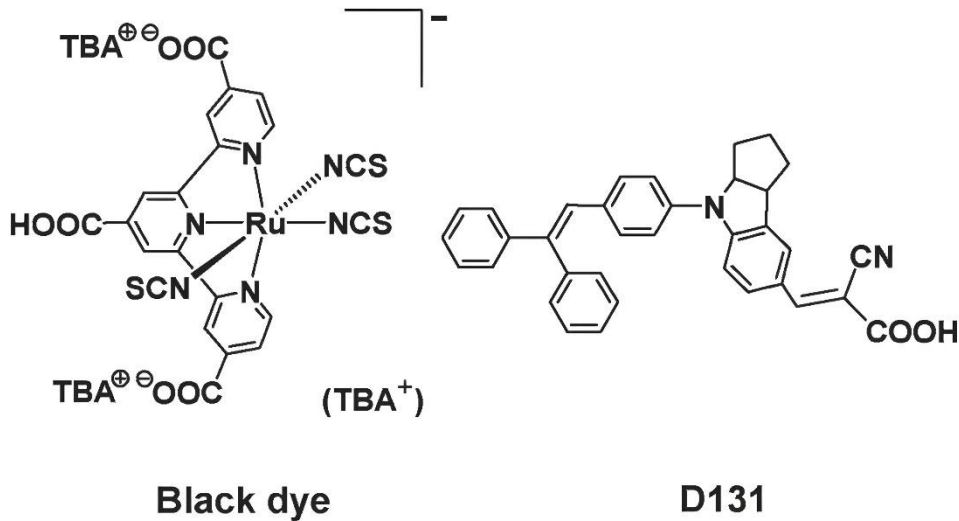
Yu ve arkadaşları yüksek asimetric çinko ftalosiyanın türevi (Zn-tri-PcNc) bir boya ile kenodeoksikolik asidin (CDCA) ortak adsorban çalışmasını yapmış ve verimi %1.96'dan 2,89'a yükseltmiştir[297]. Şekil 2.11'de Zn-tri-PcNc ve CDCA molekül yapıları gösterilmiştir.



Şekil 2.27. Yüksek asimetric çinko ftalosiyanın türevi boyanın (Zn-tri-PcNc) ve kenodeoksikolik asidin (CDCA) moleküler yapıları.

2.6. Ortak Duyarlaştırma Çalışmaları

Boya duyarlı güneş hücrelerinde (BDGH) ortak duyarlaştırma çalışması, yani kosensitizasyon, ışık emilimini ve enerji dönüşüm verimliliğini artırmak amacıyla kullanılan bir tekniktir [302]. Kosensitizasyon, farklı ışık emilim özelliklerine sahip birden fazla boyanın kullanılmasını sağlar, bu da hücrelerin spektral emilim aralığını genişleterek enerji dönüşüm verimliliğini artırır. Her boya, belirli bir dalga boyu aralığında ışığı emer ve ışık spektrumunda bazı "boşluklar" bırakarak güneş enerjisinin tam olarak kullanılmamasına neden olur. Tamamlayıcı emilim özelliklerine sahip ikinci bir sensör eklenerek, kosensitizasyon ışık emilim spektrumunu genişletir ve hücrenin daha geniş bir dalga boyu aralığında güneş enerjisini yakalamasını sağlar. Bu yaklaşım, daha fazla elektron uyarılmasını mümkün kılar ve fotokurgu akımını artırır. Kosensitizasyon, uyarılmış elektronların elektrota doğru hareket etmek yerine oksitlenmiş boya moleküllerine veya elektrolite geri dönmesini önleyerek elektron rekombinasyonunu azaltır. Birden fazla sensör kullanmak, daha kararlı bir ara yüzey oluşturarak rekombinasyon oranlarını azaltır ve elektron transferini daha etkili hale getirir, bu da açık devre gerilimini artırarak genel verimliliği artırır. Bu mekanizmalar sayesinde ortak duyarlaştırma, ışık hasadını optimize eder ve elektron taşınmasını stabilize eder, böylece BDGH'lerde enerji dönüşüm verimliliğini doğrudan artırır.

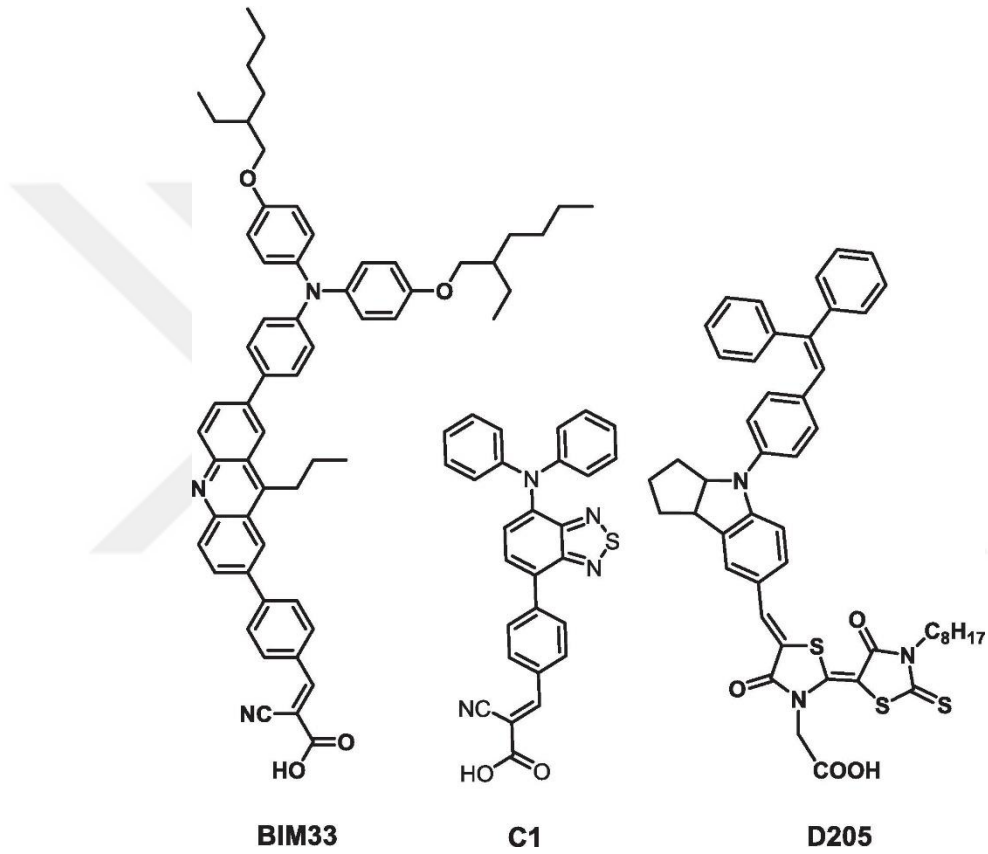


Şekil 2.18. “Black dye” ve D131 kodlu boyaların molekül yapıları.

Ozawa ve arkadaşları, Ru - bazlı “Black dye” ve D131 kodlu boyalar ile ortak duyarlaşma çalışması yapmışlardır [153]. “Black dye” ve D131 boyalarının mevcut verimleri sırasıyla %10,0 ve %4,73 şeklindeyken, bu çalışma sonucunda “Black dye”

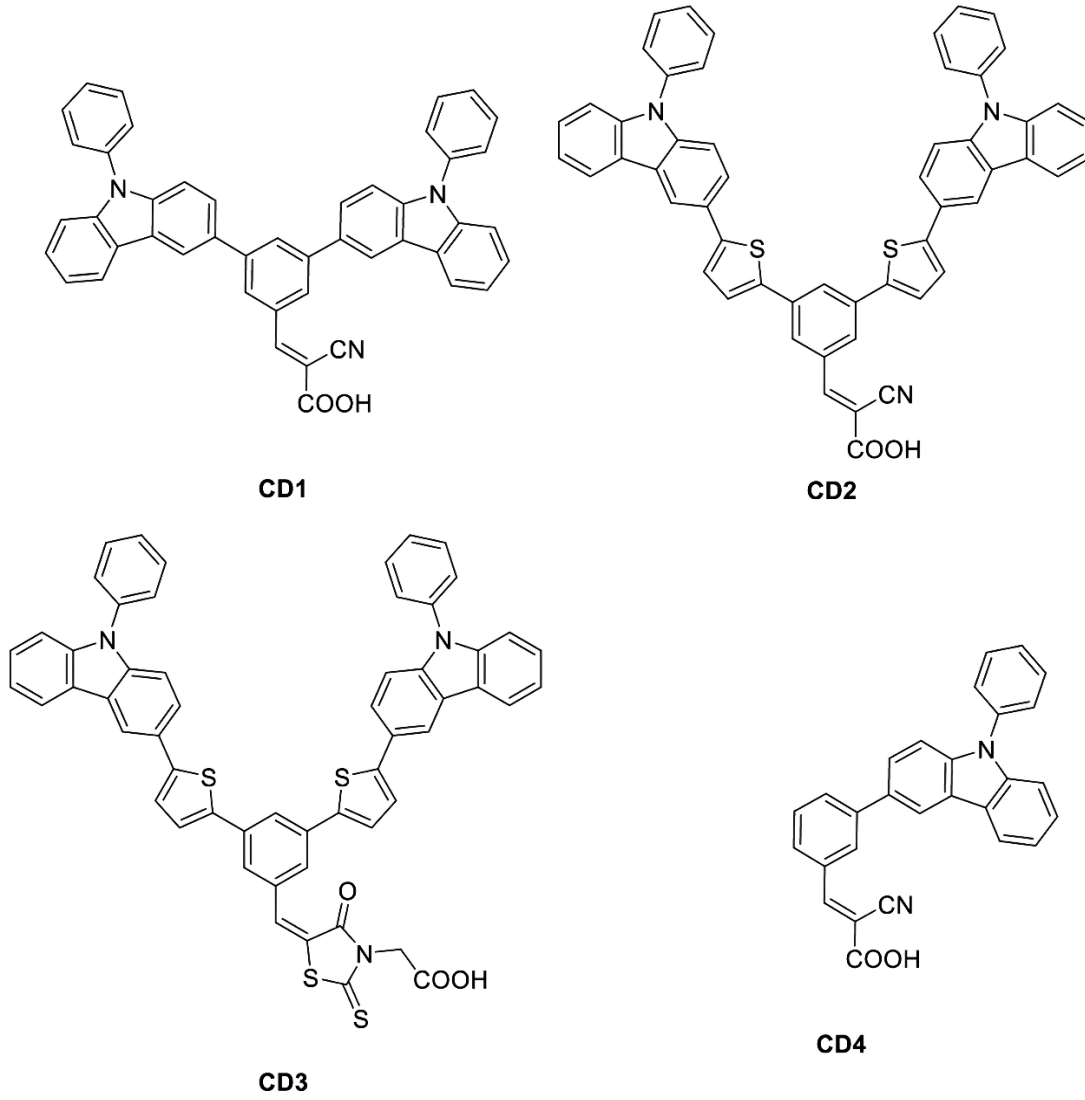
+ D131 verimi %11,1 olarak ölçülmüştür. Şekil 2.21’de ”Black dye” ve D131 kodlu boyaların molekül yapıları gösterilmiştir.

Gezgin ve arkadaşları, D- π -A tipi boya BIM33 ile D205 ve C1 kodlu boyalar ile ortak duyarlaştırma çalışması yapmıştır [21]. BIM33, D205 ve C1 boyalarının verimleri sırasıyla %3,19, %5,15 ve 5,01 şeklindeyken, BIM33+D205 verimi %6,57 ve BIM33+C1 verimi %6,82 olarak bulunmuştur. Şekil 2.19’da BIM33, D205 ve C1 boyalarının molekül yapıları gösterilmiştir.



Şekil 2.19. BIM33, D205 ve C1 boyalarının molekül yapıları.

Bir diğer ortak duyarlaştırma çalışmasında Ru – bazlı ticari N719 boyası ile CD1,CD2,CD3 ve CD3 kodlu organik boyaları kullanılmıştır [303]. N719 boyasının mevcut verimini %6,75 iken, N719+CD1, N719+CD2, N719+CD3 ve N719+CD2 ortak duyarlarıma ile yapılan çalışmaların verimleri sırasıyla %7,78, %7,96, %7,24 ve %6,91 bulunmuştur.



Şekil 2.20. CD1, CD2, CD3 ve CD4 boyalarının molekül yapıları.

Porfirin boyalarla yapılan çalışmalar, ortak duyarlaştırma yoluyla önemli verim artışları sağlandığını göstermektedir. Ek sensörlerle birleştirilen porfirin boyalar, %11.5'e kadar enerji dönüşüm verimliliği (EDV) elde etti. Bu yöntem, ışık Emilimi aralığını genişleterek fotogerilim ve fotokurgu değerlerini (V_{OC} ve J_{SC}) artırdı [304]. Kosensitizasyonlu tandem hücre yapıları kullanarak BDGH'lerde ortam ışığında %36'dan fazla verim elde edilmiştir. Bu sistemler, farklı spektral yanıtları olan boyalarla birleştirilerek ışık Emilimini üst ve alt hücrelerde maksimize ederek kararlılığı artırır. Araştırmacılar, görünür spektrumda Emilim boşluklarını dolduracak şekilde boyalar tasarlamış ve geniş spektrumlu ışık Emilimi ile daha verimli BDGH'ler elde edilmiştir. Pankromatik tasarımlar, 300-850 nm dalga boyu aralığında daha etkili ışık hasadı sağlamakta ve EDV değerlerini artırmaktadır [305].

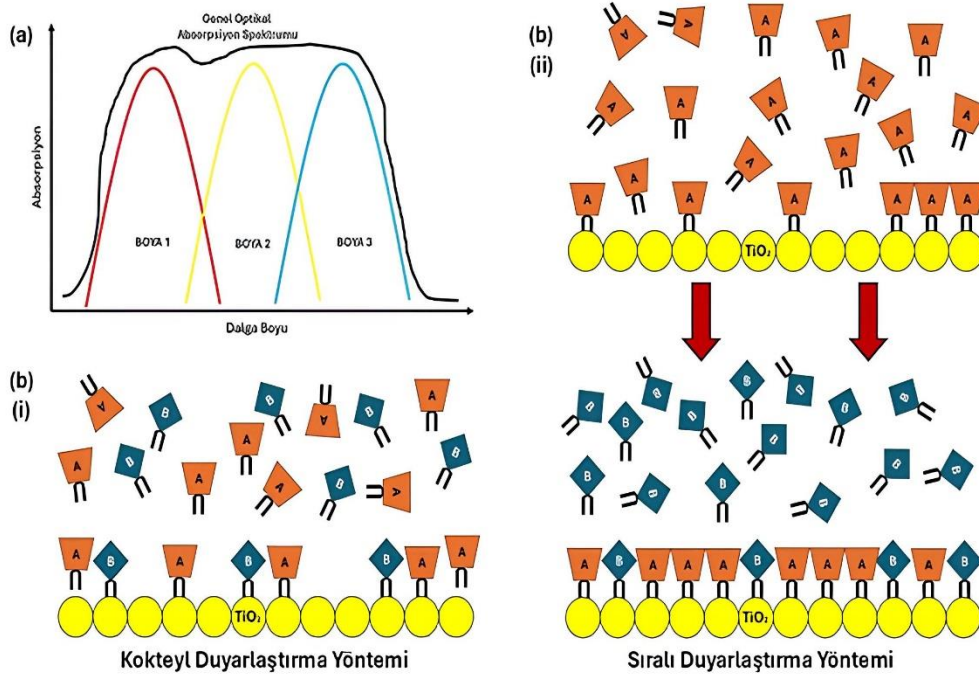
TiO₂ yüzeyinin boyalarla ortak duyarlaştırma, güneş hücrelerinde ışık Emilimini optimize etmek için kullanılan önemli bir tekniktir. TiO₂'nin boyalarla ortak duyarlaştırmada genellikle iki ana yöntem kullanılır. Bu yöntemler, kokteyl ve ardışık (sıralı) olmak üzere iki ana yöntemdir.

Kokteyl yöntemi, farklı özelliklere sahip boyaların bir karışım halinde çözülerek TiO₂ yüzeyine aynı anda uygulanmasını içerir. Bu karışım, hücrede geniş bir spektral ışık Emilimi sağlamak için dikkatlice seçilmiş, tamamlayıcı Emilim spektrumlarına sahip boyaları içerir. Bu yöntemde tüm boyalar aynı anda adsorbe olduğu için uygulama hızlıdır ve üretim maliyeti düşüktür. Ayrıca, farklı dalga boylarında ışık Emilimini artırmak için tasarlanan boyalar bir araya gelerek daha geniş bir spektrumu kapsar. Boyaların birbiriyle rekabet halinde olması nedeniyle her boyanın TiO₂ yüzeyine tutunma miktarı dengelenemeyebilir. Bu durum, bazı boyaların etkinliğini azaltabilir ve enerji dönüşüm verimliliğini olumsuz etkileyebilir. Ayrıca, boya moleküllerinin homojen dağılımını sağlamak zor olabilir [302].

Sıralı yöntem, TiO₂ yüzeyi her bir boya ile sırayla kaplanır. İlk olarak, seçilen bir boya TiO₂'ye adsorbe edilir, ardından bu boyanın üstüne farklı bir boya uygulanır. Bu sırayla uygulama, her bir boyanın TiO₂ yüzeyiyle doğrudan etkileşimini sağlar. Her boya kendi Emilim bölgesini daha verimli şekilde kullanır ve TiO₂ yüzeyine daha güçlü bir şekilde bağlanır, bu da elektron transferini optimize eder. Bu yöntem ayrıca rekombinasyonu azaltarak uzun süreli kararlılık sağlar. Uygulama süreci daha karmaşıktır ve her boyanın TiO₂ yüzeyine yeterince tutunabilmesi için hassas bir işlem gerektirir. Bu, üretim sürecini uzatır ve maliyeti artırabilir [302].

Her iki yaklaşımın da kendi içinde avantajları ve sınırlamaları vardır. Kokteyl yöntemi, hızlı ve maliyet-etkin bir çözüm sunarken, sıralı yöntem daha kararlı bir yapı ve yüksek verimlilik sağlayabilir. Kullanılan boyaların özellikleri, güneş hücresinin amaçlanan kullanım koşulları ve maliyet-etkinlik gereksinimleri, hangi yaklaşımın tercih edileceğini belirler.

Şekil 2.20'de iki farklı yöntem ile uygulanan ortak duyarlaşma çalışması ana prensibi temsili olarak gösterilmiştir [306,307].



Şekil 2.21. (a) Çoklu ortak duyarlaşma çalışmasının UV grafiği; (b) A ve B boya ları kullanılarak yapılan kokteyl (i) ve sıralı (ii) ortak duyarlaşma çalışmaları temsili gösterimi.

2.6.1. Kokteyl ortak duyarlaştırma yöntemi

Kokteyl yöntemi, birden fazla boyanın ortak bir çözücü içinde karıştırılmasını içerir. Ortak duyarlaştırma, TiO_2 yüzeyinin bu kokteyl çözeltisine daldırılmasıyla tek bir adımda gerçekleşir. Bu yaklaşım, boya moleküllerinin termodinamik ve kinetik tercihlerine göre TiO_2 yüzeyinde nispeten bozulmamış bir düzen bulmalarına olanak tanır. Ancak, bu yöntem genellikle daha az kontrol sağladığından ve kimyasal olarak uyumsuz boyaların kombinasyonu, istenmeyen boya rekabeti, elverişsiz boya kosensitizasyon oranları ve boya çözünmesi gibi sorunlara yol açabileceğinden, bazı dezavantajlara sahiptir. Yine de, cihaz üretiminin kolay olması gibi belirli avantajlar sunar. İstenmeyen boya rekabeti, bir boyanın TiO_2 yüzeyine diğerine göre daha kolay adsorbe olduğu durumlarda ortaya çıkar ve böylece yüzeydeki mevcut bağlanma noktalarının çoğunu kaplar. Bu durum, kokteyl ortak duyarlaştırma yönteminin potansiyelini sınırlayan ana sorunlardan biridir. Doğal olarak tercih edilen boyanın konsantrasyonu diğerine göre azaltılsa bile, kokteyl yöntemi kullanıldığında boyaların TiO_2 yüzeyine yüklenme oranı büyük ölçüde değişkenlik gösterebilir [308–311]. İstenmeyen rekabeti en aza indirmeye yönelik stratejiler geliştirmek, birlikte adsorpsiyonu etkileyen çeşitli parametreler arasındaki karmaşık ve dinamik etkileşim

nedeniyle zorlu bir görevdir. Şu ana kadar en başarılı yaklaşım, TiO_2 üzerinde farklı bağlanma tercihleri sergileyen ortak duyarlaştırıcı boyaların kullanılması olmuştur. Bu sayede, her bir boya yüzeyde kendi bölgesini bulabilir ve bu da rekabeti azaltarak daha verimli bir cosensitizasyon sağlar [312,313].

pH [314], pKa ve bağlanma enerjisi [315] gibi parametrelerin etkisini araştırmak, bu sorunu çözmeye yardımcı olabilir. Bu arada, boyama sürecinde değişkenlik gösteren pH ve boya konsantrasyonlarını stabilize etmek için asit-baz tamponları kullanmak ve taze boyama çözeltisini dolaştırmak, bu tür araştırmaları daha basit hale getirebilir.

Yüksek adsorpsiyon hızlarına sahip boyalar, örneğin çok sayıda boya-bağlanma grubuna sahip olmaları nedeniyle, daha hızlı bir şekilde agregat oluşturma eğilimindedir; bu nedenle, boya agregasyonunu en aza indirmek için kokteyl çözeltisindeki ortak duyarlaştırıcıların molar oranını ve yüzeyin daldırılma süresini sinerjik olarak ayarlamak önemlidir. Kimyasal uyumlulukları göz önünde bulundurulduğunda, ortak duyarlaştırma için kullanılan boyaların birbiriyle reaksiyona girmemesi ve kokteyl yöntemi uygulanabilmesi için ortak bir çözücüde çözünebilir olmaları gerekmektedir. Özel durumlarda iki karışabilir çözücü kullanılabilir de, kokteyl yöntemi genellikle ortak bir çözücüye sahip boyalarla sınırlıdır. Bu dezavantajlara rağmen, kokteyl yöntemi yeni boya kombinasyonlarını birlikte test etmek için en basit üretim tekniğidir; çünkü boya molekülleri TiO_2 üzerinde en doğal adsorpsiyon konfigürasyonunda kendiliğinden düzenlenir. Ancak, bu yöntemin sınırlı kontrol sağlaması, boya moleküllerinin TiO_2 üzerine en etkili boya yükleme konfigürasyonunda adsorbe olmasını engelleyebilir ve bu da ideal ışık hasadı özelliklerini sınırlayabilir. Daha fazla kontrol, sıralı yöntemle elde edilebilir.

2.6.2. Sıralı ortak duyarlaştırma yöntemi

Sıralı yöntemde, TiO_2 yüzeyi her seferinde bir boya kullanılarak duyarlı hale getirilir [310]. Bu yöntem, kokteyl yöntemine kıyasla her bir boyanın yüklenmesi üzerinde çok daha yüksek düzeyde kontrol sağlar; kontrol parametreleri arasında duyarlılık sırası ve duyarlılık süresi gibi faktörler bulunur. Bu sayede, her bir boya için TiO_2 yüzeyine etkin bir şekilde yükleme yapılması sağlanabilir [309,316–319]. Bu şekilde, boya rekabeti sorunları en aza indirilebilir; çünkü baskın boyalar, daha az baskın boyaların duyarlılık işleminden sonra uygulanan sonraki üretim adımlarında kullanılabilir. Ortak duyarlaştırıcı boyaların TiO_2 ile bağlanma enerjileri önemli ölçüde farklı olduğunda,

desorpsiyon (geri çözünme) etkileri nedeniyle duyarlılık sırası daha kritik hale gelir. Örneğin, duyarlılık sırasının sonraki aşamasında daha yüksek bağlanma enerjisine sahip bir boya kullanıldığında, bu boya kısmen daha zayıf bağlanan, özellikle de agregat oluşturan önceki boyaları desorbe eder ve yerini alır; bu durumda ortaya çıkan boya/TiO₂ arayüzü, tek katmanlı boya yapısına (monolayer) daha yatkın hale gelir [315].

Sıralı yöntem, özellikle farklı moleküler boyutlara sahip boyaların ortak duyarlaştırma verimliliğini maksimize etmek için oldukça faydalıdır. Örneğin, büyük boya molekülleri başlangıç duyarlılık adımlarında kullanılarak TiO₂ yüzeyini doyurur; ardından, yüzeyde kalan boşlukları doldurmak için daha küçük moleküller sonraki adımlarda eklenir. Bu sayede, etkin bir şekilde heterojen bir boya molekülü katmanı oluşturulur [320]. Moleküler boyutlar arasında önemli bir fark olmadığında, boyaların şekli ve geometrisi daha önemli bir rol oynar [315]. Ayrıca, her boyanın TiO₂ üzerindeki bağlanma enerjisi, ortak duyarlaştırıcıların bağl konsantrasyonunu etkiler. Her iki durumda da duyarlılık sırası, yüzeydeki boyaların düzenini belirler, bu da cihazın performansı açısından büyük önem taşır.

Sıralı yöntemde, duyarlılık süresi boya yüklemesini kontrol etmek için ayarlanabilir bir parametredir. Ancak, TiO₂ üzerindeki yüzey doygunluk süreleri boya türüne özgüdür; bu nedenle duyarlılık süresinin deneysel olarak hassas şekilde ayarlanması gereklidir. Bu ince ayar için ön koşul, boya/boya ve boya/TiO₂ etkileşimlerinin doğası hakkında ayrıntılı bir bilgiye sahip olmaktır. Örneğin, farklı boyalar arasında bağlanma grubu üzerinden gerçekleşen ligand değişim reaksiyonları, daldırma süresini sınırlayabilir [321]. Adsorpsiyon hızının, boya moleküllerindeki bağlanma gruplarının sayısı ve niteliği ile bağlantılı olduğu bilinse de, bu alanda henüz çok fazla ayrıntı keşfedilmemiştir. Bu nedenle, kokteyl yöntemi genellikle yeni boya kombinasyonlarının ortak duyarlaştırılmasında başlangıç testleri için daha uygundur. Bu durum, ardışık yöntemin duyarlılık üzerinde daha fazla kontrol sağlamasına rağmen, kokteyl yönteminin tamamen yerini almamış olmasını en azından kısmen açıklar.

2.7. Boya Duyarlı Güneş Hücrelerinin Çalışma Prensibi

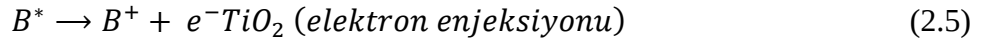
BDGH'in performansı, hücre malzemeleri ve bileşenleri arasındaki karmaşık etkileşimlere dayanmaktadır. Bu etkileşimler, güneş hücresinin verimliliğini ve

kararlılığını doğrudan etkiler. BDGH'nin en kritik noktalarından biri, boyanın güneş ışığı ile uyarılması, elektronların yarı iletken tabakaya enjekte edilmesi ve boyanın yenilenmesi sırasında meydana gelen süreçlerdir. Özellikle duyarlaştırıcı boya ile iyodür-triiyodür redoks elektrolit arasındaki arayüzde gerçekleşen dinamikler, hücrenin işleyişinin merkezindedir.

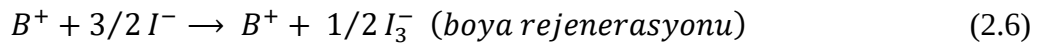
Elektrolit, BDGH'lerde boyanın oksitlenmiş halinden tekrar yük kazanması için hayati öneme sahiptir. Elbette elektrolit sisteminin kimyasal bileşimi, oksitlenmiş boyayı hızla indirgemesi ve gözenekli nanokristalin katmandan hızlı difüzyon sağlayarak karşı elektrottan elektron kazanımıyla ışık enerjisi dönüşüm döngüsünü sürdürmesi yoluyla BDGH'lerin fotovoltaiik performansını etkiler.

Güneş ışığından gelen fotonlar, boya molekülleri tarafından emilir. Boya molekülü, fotonun enerjisi ile uyarılarak yüksek enerji seviyesine geçer (LUMO). Bu uyarım, elektronların yarı iletken (TiO₂) tabakasına geçişini sağlar.

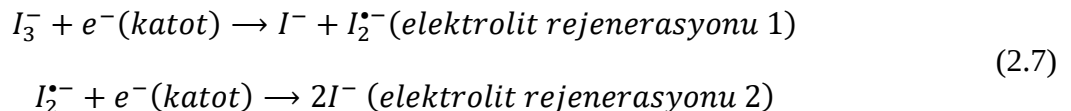
TiO₂ üzerindeki boyanın foto uyarılması ve boyanın uyarılmış halinden TiO₂ iletim bandına elektron enjeksiyonu sırasıyla denklem 2.4 ve 2.5 gösterilmiştir [241].

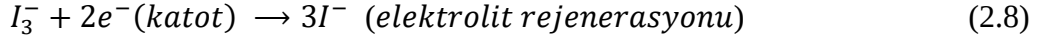


Eğer yaygın olarak kullanılan elektrolit triiyodür/iyodür (I₃⁻/I⁻) sistemi ise, oksitlenmiş boya nötr hale gelmek için yeniden yük kazanır. Oksitlenmiş boya, ardından I⁻ iyonları tarafından denklem 2.6'te gösterildiği gibi yeniden yüklenir [322][39]:



Denklem 2.7'e göre, bir aracı olan I₃⁻ iyonu karşı elektroda doğru difüze olur. Ardından, dış devreden geçen elektronların dahil olduğu birkaç indirgenme reaksiyonu ile yeniden oluşturulur. Bu süreç, denklem 2.7'teki iki adımda veya denklem 2.8'te tek bir adımda gösterildiği gibi gerçekleşir [207] [4]:



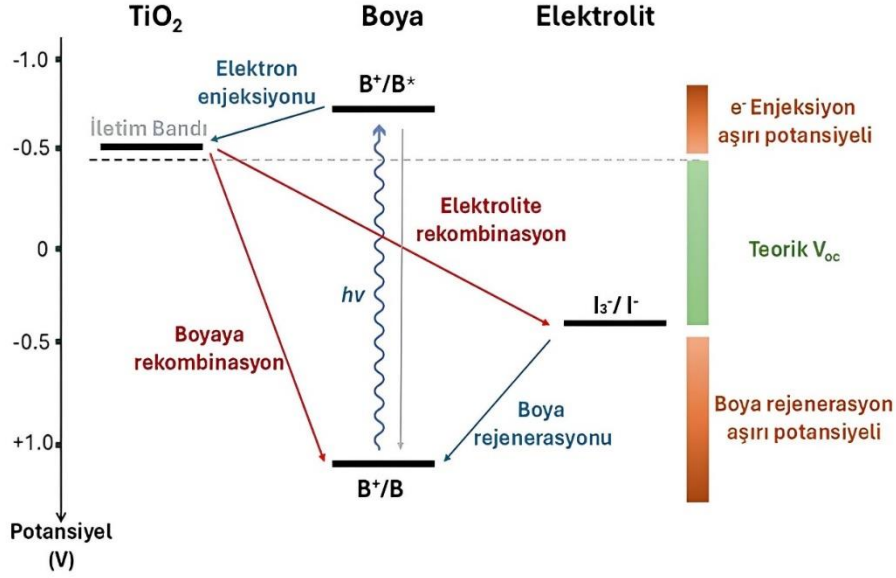


Uyarılan elektronlar, boyadan TiO₂ yarı iletkenine transfer edilir. Bu transfer süreci, fotovoltaiik döngünün başlaması için kritik bir adımdır. TiO₂'nin mezogözenekli yapısı sayesinde, elektronlar geniş yüzey alanına sahip bu yapıda kolayca hareket eder. Elektronların yarı iletkenine başarılı bir şekilde aktarılması, BDGH'nin enerji üretim kapasitesini doğrudan etkiler. Bu aşamada, elektronlar TiO₂ tabakasında serbest hareket eder ve elektrik devresine dahil edilerek enerji üretimi başlatılır.

Elektronlarını kaybeden (oksidlenen) boya molekülleri, elektrolitte bulunan iyodür-triiyodür (I⁻/I₃⁻) redoks çifti tarafından yenilenir. Bu redoks reaksiyonu, boyanın tekrar elektron kazanmasını sağlar ve bu sayede bir sonraki foton emilimi için hazır hale gelir. Elektrolitin bu yenileyici fonksiyonu, hücrenin sürekli çalışabilmesi için gereklidir.

Boya moleküllerinin rejenerasyonu sırasında, iyodür (I⁻) iyonları triiyodüre (I₃⁻) yükseltilir. Karşı elektrot (genellikle platin) üzerinden gelen elektronlar, triiyodürün tekrar iyodüre indirgenmesini sağlar ve bu döngü, sürekli olarak devam eder. Bu süreç, hücrenin verimliliği açısından büyük önem taşır, çünkü elektrolitin redoks tepkimelerinin hız ve verimliliği, hücrenin genel performansını doğrudan etkiler.

Tüm bu süreç boyunca BDGH, güneşten aldığı ışık enerjisini elektrik enerjisine dönüştürmeye devam eder. Elektronlar, dış devrede akarken bir elektrik akımı oluşturur. Bu akım, kullanıcılara elektrik enerjisi olarak sunulur. BDGH'lerin bu çalışma prensibi, düşük maliyetli ve sürdürülebilir bir enerji kaynağı olarak yaygın kullanımını sağlamaktadır.



Şekil 2.22. Boya duyarlı güneş hücreleri elektron akış yönü ile enerji diyagramı.

BDGH'lerin genel performansı, boyanın fotonları verimli bir şekilde absorbe etmesi, elektronların yarı iletken başarıyla enjekte edilmesi ve boya ile elektrolit arasında gerçekleşen dinamik rejenerasyon sürecinin dengeli bir şekilde işlemesine bağlıdır. Bu süreçlerdeki herhangi bir aksama, hücrenin verimliliğini düşürebilir. Özellikle boya ve elektrolit arasındaki arayüzde gerçekleşen kimyasal etkileşimler, BDGH'nin enerji üretim kapasitesi açısından belirleyicidir.

1. Işık Emilimi (Fotovoltaik Etki); BDGH'lerin temel prensibi, güneş ışığının boya molekülleri tarafından emilmesine dayanır. Güneşten gelen fotonlar, hücrenin üzerine düştüğünde, boya hassaslaştırıcı (genellikle bir rutenyum kompleksi veya doğal/sentetik bir organik boya) tarafından emilir. Boya molekülü, fotonların enerjisini soğurduğunda uyarılır ve elektronlarını daha yüksek bir enerji seviyesine taşır. Uyarılma, boya molekülü, fotonları emerek uyarılmış duruma (LUMO) geçer. Bu süreçte boya molekülü, enerjisini yükselterek bir elektron kaybeder (oksidlenir).

2. Elektron Transferi; Güneş ışığından aldığı enerji ile uyarılan elektron, boyadan yarı iletken tabakaya (genellikle titanyum dioksit – TiO_2) transfer olur. Bu, BDGH'nin çalışmasında kilit bir aşamadır, çünkü serbest elektronlar burada elektrik akımını başlatır. Elektron enjeksiyonu, boyadan serbest bırakılan uyarılmış elektronlar, TiO_2 yarı iletkenine transfer edilir. TiO_2 'nin mezogözenekli yapısı sayesinde, elektronlar geniş yüzey alanına sahip bu yapıda kolayca hareket eder. Bu aşamada, TiO_2 yarı iletkeninin iletim bandına geçen elektronlar, devre boyunca iletilir ve elektrik akımı

oluşturur. Elektronlar, güneş hücresinin dış devresinden geçerek yük taşırlar ve bu, enerji toplama işlemini başlatır.

3. Elektronların Dış Devrede Taşınması; Yarı iletken (TiO₂) aktarılan elektronlar, iletim bandında hareket eder ve devreyi tamamlamak için dış devrede dolaşır. Bu devrede elektronlar, BDGH'nin karşı elektrotuna (çoğunlukla platin içeren bir tabaka) doğru yol alır. Elektronlar devrede dolaşır, ve hücre içindeki serbest elektronlar, güneş hücresinin dış devresine taşınarak yük transferini sağlarlar. Bu süreçte elektrik üretimi sağlanır ve bu elektrik hücrenin enerjisinin çıktısıdır.

4. Boyanın Yeniden Jenerasyonu (Redüksiyon); Boyanın uyarılması sırasında bir elektron kaybetmesiyle oksitlenen boya molekülü, elektrolit tarafından yenilenir. Elektrolitte bulunan redoks çifti (genellikle iyodür/triyodür - I⁻/I₃⁻), boya molekülüne bir elektron sağlar ve bu şekilde boyanın yeniden yükseltgenmesi sağlanır. Redüksiyon tepkimesi: İyodür/triyodür çiftinde, iyodür (I⁻) iyonları elektron kaybeder ve triiyodüre (I₃⁻) dönüşür. Boyanın kaybettiği elektron bu işlemle elektrolit tarafından geri kazanılır. Böylece boya yeniden kullanıma hazır hale gelir.

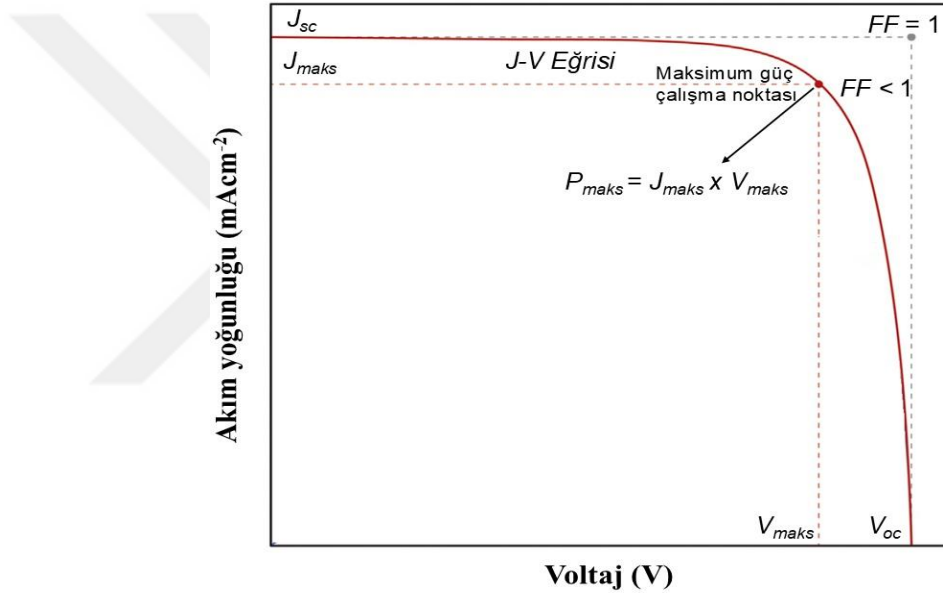
5. Elektrolitin Yeniden Jenerasyonu (Redoks Döngüsü); Triiyodür (I₃⁻) molekülleri, karşı elektrot (çoğunlukla platin kaplı) aracılığıyla elektron kazanarak yeniden iyodüre (I⁻) dönüşür. Bu redoks tepkimesi sürekli olarak gerçekleşir ve elektrolit sürekli olarak yenilenir. Elektronlar karşı elektrot aracılığıyla tekrar devreye döner ve böylece BDGH içindeki döngü tamamlanmış olur. Elektrolitin tamamlanması: Triiyodür, karşı elektrottan gelen elektronları alarak iyodüre geri döner ve bu süreç, BDGH içindeki redoks döngüsünü tamamlar. Bu döngü devam ettikçe, hücre sürekli olarak enerji üretir.

6. Elektrik Üretimi; Tüm bu süreç boyunca BDGH, güneşten aldığı ışık enerjisini elektrik enerjisine dönüştürmeye devam eder. Elektronlar, dış devrede akarken bir elektrik akımı oluşturur. Bu akım, kullanıcılara elektrik enerjisi olarak sunulur. BDGH'lerin bu çalışma prensibi, düşük maliyetli ve sürdürülebilir bir enerji kaynağı olarak yaygın kullanımını sağlamaktadır.

2.8. Boya Duyarlı Güneş Hücrelerinin Karakterizasyon Parametreleri

Boya duyarlı güneş hücrelerinin (BDGH) performans değerlendirmesi, cihazın verimliliğini, akımını, voltajını ve dayanıklılığını ölçen parametreler kullanılarak

açıklanır. BDGH'ler için başlıca performans göstergeleri şunlardır: Enerji Dönüşüm Verimliliği (EDV veya η), Kısa Devre Akım Yoğunluğu (J_{SC}), Açık Devre Voltajı (V_{OC}), Doluluk Faktörü (FF) şeklinde sıralanabilir. Bunlar, BDGH çalışmalarında kullanılan elektriksel karakterizasyon parametreleridir. Şekil 2.23, AM 1.5 G güneş spektrumu (Hava Kütlesi 1.5 Global; 1000 W/m^2 veya 100 mW/cm^2 entegre ışınım) kullanılarak standart aydınlatma koşulları altında ölçülen BDGH'lerin tipik akım yoğunluğu-voltaj (J - V) grafiğini göstermektedir. J - V grafiğinden; J_{SC} , V_{OC} , maksimum akım yoğunluğu (J_{maks}), maksimum güç noktasındaki voltaj (V_{maks}) ve maksimum güç noktası (P_{maks}) belirlenir. Daha sonra bu parametrelerden yararlanılarak güneş hücresi için η ve FF değerleri hesaplanır.



Şekil 2.23. Boya duyarlı güneş hücrelerinin akım-voltaj (J - V) grafiği.

Standart bir J - V grafiğinin bükülme noktası, maksimum elektrik gücünün üretildiği maksimum güç noktası (P_{maks}) karşılık gelir.

2.8.1. Kısa devre akım yoğunluğu (J_{SC})

Hücreye dışarıdan bir gerilim uygulanmadığında ölçülen akım yoğunluğudur ve birim alana düşen akımı temsil eder. J_{SC} , ışık emme verimliliği, boyadan yarı iletkene elektron enjeksiyon hızı ve hücre içindeki yük taşınımına bağlıdır. Genellikle mA/cm^2 cinsinden ölçülür. Hücrede kullanılan boyanın güneş ışığını ne kadar verimli bir şekilde absorbe edebildiği, J_{SC} üzerinde doğrudan bir etkiye sahiptir. Daha fazla ışık soğurma kapasitesine sahip boyalar, daha yüksek kısa devre akım yoğunluğu sağlar.

Boya molekülünün, elektronları yarı iletken (genellikle metal oksit yarı iletken, MOS olarak bilinir) yüzeyine verimli bir şekilde aktarabilmesi J_{sc} 'yi doğrudan etkiler. Arayüzey yük transfer verimliliği arttıkça, daha fazla akım yoğunluğu elde edilir. Boya molekülü içindeki yük transferi de J_{sc} üzerinde önemli bir rol oynar. Boyanın içinde meydana gelen bu yük transferi, elektronların MOS'a geçişini hızlandırarak J_{sc} 'nin artmasına katkıda bulunur [323]. Kısaca, BDGH'nin ışık enerjisini elektrığe dönüştürme verimliliğini artırmaya yönelik optimizasyonlarda dikkate alınır, çünkü J_{sc} değeri doğrudan hücrenin performansını ve enerji dönüşüm verimliliğini etkiler.

2.8.2. Açık devre voltajı (V_{oc})

Açık devre voltajı (V_{oc}), BDGH aydınlatma altında iken devreden akım geçmediğinde (açık devre) elde edilebilecek maksimum voltaj değeridir. Ayrıca, yarı iletken metal oksit filmindeki elektronların Fermi seviyesi ile elektrolitin redoks enerjisi seviyesi arasındaki potansiyel farkı ile belirlenir [324].

$$V_{oc} = E_{IB} - E_{redoks} \quad (2.9)$$

Genellikle titanyum dioksit (TiO_2) gibi bir yarı iletken, elektronları iletim bandına taşıyan katman olarak görev yapar. Bu iletim bandının enerji seviyesi ne kadar yüksekse, elektronların redoks döngüsü ile elektrolite geri dönüşü o kadar zorlaşır, bu da V_{oc} 'yi artırır. BDGH'deki elektrolit, devredeki yük taşıma döngüsünü sağlar ve redoks potansiyeli, yarı iletken ile arayüzdeki enerji farkını etkiler. Elektrolitin daha düşük bir redoks potansiyeline sahip olması, V_{oc} 'nin yükselmesine katkıda bulunur. Bu iki enerji seviyesi arasındaki fark ne kadar büyükse, V_{oc} 'de o kadar yüksek olur. Yüksek V_{oc} değerleri, BDGH'nin enerji dönüşüm verimliliğini artırmak açısından kritik öneme sahiptir, çünkü bu değer hücrenin daha fazla elektrik üretmesini sağlar .

2.8.3. Doluluk faktörü (FF)

Doluluk faktörü, bir BDGH'nin elde edebileceği gerçek maksimum gücün ($V_{oc} \times J_{sc}$) teorik maksimum güce oranını gösteren bir parametredir. Dolum faktörü, hücredeki iç direnç ve bileşenlerin kalitesi hakkında önemli bilgiler sunar. Ayrıca, η seri dirençten, karakterizasyon koşullarından ve farklı üretim yöntemlerinden güçlü bir şekilde etkilenir [325]. FF değeri, güneş hücresinin voltaj-akım eğrisinden hesaplanır (Şekil

2.23.). J - V eğrisinin şeklinin ne kadar dikdörtgen olduğunu grafiksel olarak temsil eder. Denklem 2.9'ye göre hesaplanmaktadır.

$$FF = \frac{P_{maks}}{J_{sc} \times V_{oc}} \quad (2.10)$$

BDGH'de FF değeri genel olarak yük rekombinasyonu ve kayıplarından dolayı 0.6 ve 0.8 değerleri arasında bulunur [326]. Hücredeki seri direnç (elektronların geçişini zorlaştıran engeller) ve paralel direnç (elektron kaçaklarına neden olan faktörler), FF 'yi doğrudan etkiler. Daha düşük iç dirençler, FF değerinin yükselmesine katkıda bulunur. BDGH'nin bileşenlerinin, özellikle yarı iletken, boya ve elektrolitin, yüksek kalite ve kararlılıkta olması, hücrenin performansını artırır. İyi tasarlanmış bir BDGH, daha yüksek bir FF değerine sahip olur ve enerji dönüşüm verimliliğini artırır.

FF 'nin yüksek olması, güneş hücresinin ışık enerjisini daha verimli bir şekilde elektrik enerjisine dönüştürdüğünü gösterir. FF değeri, hücre tasarımını optimize etmede ve BDGH'nin genel verimliliğini artırmada kritik bir parametre olarak kabul edilir.

2.8.4. Enerji dönüşüm verimliliği (η)

Enerji dönüşüm verimliliği (EDV), bir güneş hücresinin güneşten aldığı ışık enerjisini ne kadar verimli bir şekilde elektrik enerjisine dönüştürdüğünü gösteren önemli bir performans ölçütüdür. EDV, hücrenin maksimum çıkış gücünün (P_{maks}) gelen ışığın gücüne (P_{in}) oranı olarak hesaplanır ve genellikle yüzde (%) olarak ifade edilir [327,328]. Denklem 2.10'e göre hesaplanmaktadır.

$$\% \eta = \frac{P_{maks}}{P_{in}} = \frac{J_{sc} \times V_{oc} \times FF}{P_{in}} \times 100 \quad (2.11)$$

Bu formülde:

V_{oc} : Açık devre voltajı (hücreye bağlı en yüksek voltaj),

J_{sc} : Kısa devre akım yoğunluğu (ışık absorpsiyonunun sağladığı akım yoğunluğu),

FF : Doluluk faktörü (güç kayıplarını ifade eder),

P_{in} : Giriş ışık gücü yoğunluğu (standart test koşullarında genellikle 1000 W/m^2 olarak kabul edilir).

EDV, bir BDGH'nin genel verimliliğini belirleyen en kritik faktördür ve hücrenin ışığı emme kapasitesi, yarı iletken üzerinden elektron taşıma verimliliği ve iç kayıplar gibi birçok bileşene bağlıdır. Daha yüksek EDV, hücrenin daha verimli çalıştığını ve daha fazla enerji üretebildiğini gösterir. Bu nedenle, BDGH tasarımında EDV'yi artırmak için boya, yarı iletken ve elektrolit bileşenlerinin optimize edilmesi önemlidir



3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyaller

Tez çalışmasında kapsamında, Flor katkılı SnO₂ iletken cam (FTO, levha direnci 15 Ω /sq), şeffaf titanya macunu (15-20 nm partiküller içeren şeffaf katman, T/SP), platin macunu (Platisol T/SP), sızdırmazlık filmi (Surlyn, Meltonix 1170–25) ve 30 mM iyodür/tri-iyodür içeren, asetonitril ve iyonik sıvı katkı maddeleri ile zenginleştirilmiş redoks elektroliti (Iodolyte HI-30), Solaronix'ten temin edilmiştir. Trietilamin (TEA), dietilentriamin (DETA), sodyum hidroksit (NaOH), kenodeoksikolik asit (CDCA), tetrabütilamonyum hekzaflorofosfat (TBAPF₆), tetrahidrofuran (THF), dimetil sülfoksit (DMSO), etanol (EtOH) ve ferrosen/ferrosenyum (Fc/Fc⁺) Sigma-Aldrich'ten temin edilmiştir. Çözücüler, standart prosedürler kullanılarak saflaştırılmıştır.

3.2. Yöntemler

3.2.1. Absorpsiyona dayalı yöntemler

Absorpsiyon yöntemine dayanan ölçümlerde kullanılan cihazlar ve parametreler ile ilgili bilgiler aşağıda ayrı ayrı açıklanmıştır.

3.2.1.1. UV-Visible spektroskopisi yöntemi

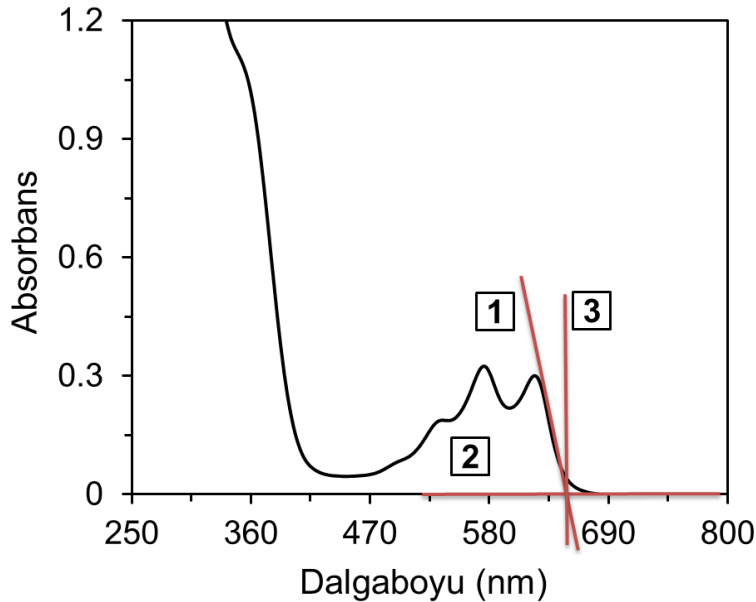
UV-Vis (Ultraviyole-Görünür) spektrofotometre cihazı, maddelerin ışığı absorplama ve geçirme özelliklerini ölçmek için kullanılır. Bu cihaz, genellikle moleküllerin yapısal analizleri, konsantrasyon belirleme ve kimyasal reaksiyonların izlenmesi için yaygın olarak kullanılır. UV-Vis spektroskopisi, molekülün ultraviyole ve görünür alanlarda (sırasıyla 200-400 nm ve 400-700 nm) ışığı emdiği bir emilim spektroskopisi biçimidir. UV-Vis spektrofotometri, analitik kimyada güvenilir, hassas ve hızlı bir yöntem olarak bilinir ve birçok alanda standart bir analiz aracı olarak kabul edilir.

Bu tez çalışmasında, kullanılan boya çözeltilerin moleküler absorpsiyonları ve hazırlanan duyarlaştırılmış filmlerin absorpsiyon spektrumları Shimadzu UV 2600 marka spektrofotometre cihazı kullanılarak ölçüldü (Şekil 3.1.).



Şekil 3.1. UV-Vis spektrofotometre cihazı.

Duyarlaştırıcı boyaların $\lambda_{\text{baş}}$ değeri hesaplamak için, boyalara ait UV spektrumunda absorpsiyon pikinin başladığı ve maksimum pikin elde edildiği noktaya kadar spektrum üzerine (1 numarada gösterildiği gibi) teğet geçecek şekilde çizgi çizilir. Absorpsiyon pikin başladığı noktaya kadar gelen spektrum çizgisi üzerine (2 numarada gösterildiği gibi) teğet geçecek şekilde başka bir çizgi daha çizilir. Bu iki teğet çizginin kesiştiği noktaya dikey olacak şekilde başka bir çizgi eklenir (3 numarada gösterildiği gibi) ve bu çizginin spektrum üzerine denk gelen değer kaydedilir. Kaydedilen bu değer boyaya ait $\lambda_{\text{baş}}$ değeridir (Şekil 3.2.).



Şekil 3.2. Duyarlaştırıcı boyaların başlangıç absorpsiyon dalga boyu bulma grafiği.

Duyarlaştırıcı boyaların bant aralığı (E_{0-0}) değeri hesaplamak için, denklem 3.4 kullanılır. Foton enerjisi ve dalga boyu arasındaki ilişki şu şekilde ifade edilebilir.

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (3.1)$$

Burada:

- E , foton enerjisini ifade eder,
- h , Planck sabiti ($6.62607015 \times 10^{-34}$ J.s)
- c , ışık hızıdır (3.0×10^8 m/s)
- λ , dalga boyudur (nm).

Foton enerjisini elektronvolt (eV) biriminde ve dalga boyunu nanometre (nm) biriminde ifade etmek için şu dönüşümleri kullanılır:

1. $1 \text{ eV} = 1.602176634 \times 10^{-19} \text{ J}$
2. $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$

Bu dönüşümleri yukarıdaki denklemde yerine koyarak şu ifadeyi elde edilir:

$$E(\text{eV}) = \frac{hc}{\lambda} \times \frac{1}{1.602176634 \times 10^{-19}} \quad (3.2)$$

Burada h ve c değerlerini yerine koyarak:

$$E(\text{eV}) = \frac{(6.62607015 \times 10^{-34})(3.0 \times 10^8)}{\lambda(\text{nm}). (10^{-9})} \times \frac{1}{1.602176634 \times 10^{-19}} \quad (3.3)$$

Sabitler sadeleştirildiğinde:

$$E(\text{eV}) = \frac{1240}{\lambda_{\text{baş}}} \quad (3.4)$$

Foton enerjisi elektronvolt (eV) cinsinden bu şekilde ifade edilir. Bu formülasyon sayesinde BDGH çalışmalarında duyarlaştırıcı boyalar için bant aralığı hesaplanır.

3.2.1.2. Floresans spektroskopisi yöntemi

Floresans spektroskopisi, bir numunenin ışık emisyon özelliklerini inceleyen bir analitik tekniktir. Bu yöntem, bir maddeye enerji verilerek uyarılmış duruma geçmesi ve ardından karakteristik bir dalga boyunda ışık yayarak temel duruma geri dönmesi

prensibine dayanır. Floresans spektroskopisi, moleküllerin elektronik yapısı hakkında bilgi verir ve biyokimya, malzeme bilimi, çevre analizleri gibi birçok alanda kullanılır.



Şekil 3.3. Floresans spektrofotometre cihazı.

Duyarlaştırıcı boyaların floresans ölçümleri için Hitachi F-7000 marka floresans spektroskopisi cihazı kullanılmıştır (Şekil 3.3.). Boyalar maksimum absorpsiyon dalgaboylarında ışıkla uyarılarak, moleküllerin valans elektronları daha yüksek bir enerji seviyesine çıkarıldı. Uyarılan moleküller, kararlı olmayan enerji seviyesinden bir süre kaldıktan sonra temel enerji seviyesine geri gider. Temel duruma dönüş sırasında molekül, daha uzun dalga boyunda bir ışık yayar ve bu ışık genellikle uyarılan dalga boyuna göre daha düşük enerjili olur. Yayılan ışığın spektrum sonuçları ölçülerek, molekülün kimyasal yapısı gibi özellikleri hakkında bilgiler elde edilmiştir.

3.2.2. Elektrokimyasal yöntemler

Tüm elektrokimyasal çalışmalar için PARSTAT 2273 model potansiyostat/galvanostat (Princeton Applied Research) kullanılmıştır (Şekil 3.4.). Potansiyostat/galvanostat cihazı, elektrokimya, malzeme bilimi, enerji depolama (bataryalar ve süperkapasitörler), kaplama teknolojileri, korozyon araştırmaları ve biyosensör geliştirme gibi birçok farklı alanda yaygın olarak kullanılır. Bu cihaz, elektrotlar arasındaki potansiyeli (voltajı) sabit tutarak akımı ölçer. Potansiyostat, üç elektrotlu bir sistem kullanır: Çalışma elektrodu, karşıt elektrot (yardımcı elektrot), ve referans elektrot. Potansiyostat, çalışma elektrodunun referans elektrota göre potansiyelini kontrol eder ve bu sırada oluşan akımı kaydeder.



Şekil 3.4. Potansiyostat Galvanostat cihazı.

3.2.2.1. Dönüşümlü voltametri yöntemi (CV)

Dönüşümlü Voltametri (Cyclic Voltammetry, CV), elektrokimyasal reaksiyonların mekanizmalarını incelemek, redoks özelliklerini belirlemek ve güneş hücrelerinde elektrot malzemelerinin performansını değerlendirmek için yaygın olarak kullanılan bir tekniktir. Güneş hücrelerinde, CV özellikle malzeme karakterizasyonu, redoks süreçleri ve elektrokimyasal davranışların anlaşılmasında kritik bir rol oynar.

CV yöntemi, belirli bir potansiyel aralığında elektrota uygulanan potansiyelin sürekli olarak artırılıp azaltılması (tarama) ve bu süreçte elde edilen akımın ölçülmesi üzerine kuruludur. Voltajın döngüsel olarak uygulanması, redoks reaksiyonları sırasında oluşan ürünlerin geri indirgenme veya yükseltgenme davranışlarının analiz edilmesine olanak tanır.

Boyaların Boya Duyarlı Güneş Hücrelerinde (BDGH) etkili bir şekilde çalışabilmesi için, enerji seviyelerinin hem elektrot malzemesi hem de elektrolit ile uyumlu olması gerekir. Bu bağlamda, boyanın HOMO (En Yüksek Enerjili Dolu Orbital) ve LUMO (En Düşük Enerjili Boş Orbital) enerji seviyeleri kritik bir rol oynar. Boyanın HOMO enerji seviyesi, elektrolitin Nernst potansiyelinden (0,4 eV) daha pozitif olmalıdır. Bu gereklilik, boyanın oksidasyon sonrası yeniden yüklenmesini (regenerasyonunu) sağlamak için gereklidir. LUMO enerji seviyesi, TiO_2 'nin iletim bandı seviyesinden (-0,5 eV) daha negatif olmalıdır. Bu gereklilik, boyadan TiO_2 'ye elektron enjeksiyonunun mümkün olmasını ve verimli bir enerji dönüşümünü sağlar.

Boyalar için dönüşümlü voltametri deneyleri çalışma elektrotu camsı karbon, referans elektrotu Gümüş / Gümüş klorür (Ag / AgCl), karşıt elektrotu Platin (Pt) teli olan üç

elektrotlu bir hücre kullanılarak $0,100 \text{ V s}^{-1}$ tarama hızında yapıldı. Elektrolit solüsyonu DMSO içinde 2 mM boya ve $0,1 \text{ M}$ Tetrabütülamonyum hekzaflor fosfat (TBAPF_6) içerir ve Fc/Fc^+ redoks çifti harici standart olarak kullanılmıştır. Fc/Fc^+ 'nin yarım dalga potansiyelinin ($E_{1/2}$) referans elektroda göre $0,39 \text{ V}$ olduğu bulunmuştur. Normal hidrojen elektrotuna (NHE) karşı potansiyeller, Fc/Fc^+ 'ya karşı potansiyellere $0,63 \text{ V}$ eklenerek kalibre edilmiştir.

HOMO enerji seviyesi, çözücü ortamında yapılan elektrokimyasal oksidasyon potansiyeli ölçümlerinden elde edilir. Genellikle voltametri teknikleri ile belirlenir. Enerji seviyesi, oksidasyon potansiyelini referans alarak şu şekilde ifade edilir:

$$E_{HOMO} = (E_{OX} - E_{Ferro \text{ vs } Ag/AgCl} + E_{Ferro \text{ vs } NHE}) \quad (3.5)$$

Burada:

- E_{OX} : Boyanın oksidasyon potansiyeli,
- E_{ref} : Referans elektrot potansiyelidir (örneğin, Ag/AgCl elektrot)

LUMO enerji seviyesi, HOMO enerji seviyesinden boyanın bant aralığı (E_{0-0}) çıkarılarak hesaplanır:

$$E_{LUMO} = E_{HOMO} - E_{0-0} \quad (3.6)$$

Burada:

- E_{0-0} : Boyanın bant aralığıdır ve genellikle optik ölçümlerden (UV-vis absorpsiyon spektrumu) elde edilir.

ANT VE CHL boyalarının LUMO seviyeleri TiO_2 elektrodun iletim bandı enerji seviyesinden (E_{IB}) önemli ölçüde daha negatiftir (NHE'ye karşı $-0,5 \text{ V}$), bu da uyarılmış boyadan TiO_2 'nin iletim bandına elektron enjeksiyonuna enerjik olarak izin verildiği anlamına gelir.

Boyaların HOMO seviyeleri iyot/iyodür redoks potansiyel değerinden (NHE'ye karşı $0,4 \text{ V}$) çok daha pozitifdir, bu da TiO_2 'nin E_{IB} 'sine elektron enjeksiyonundan sonra oluşan oksitlenmiş boyaların termodinamik olarak I^- iyonlarından elektron alabileceğini göstermektedir.

3.2.2.2. Doğrusal taramalı voltametri (LSV)

Doğrusal taramalı voltametri (Linear Sweep Voltammetry, LSV), bir elektrokimyasal sistemin voltaj-potansiyel özelliklerini incelemek için kullanılan temel bir yöntemdir. Bu teknik, potansiyelin elektrotlar arasında belirli bir hızla (tarama hızı) lineer olarak değiştirildiği bir voltametri türüdür. LSV, elektrot yüzeyinde gerçekleşen redoks (indirgenme ve yükseltgenme) reaksiyonlarını anlamak ve reaksiyon kinetiği hakkında bilgi edinmek için kullanılır.

Doğrusal taramalı voltametri (LSV), güneş hücrelerinin elektrokimyasal ve fotovoltaiik performansını analiz etmek için önemli bir tekniktir. Güneş hücrelerindeki çeşitli parametrelerin belirlenmesinde kullanılır ve cihazın enerji dönüşüm mekanizmalarını anlamaya yardımcı olur.

Kısa devre akımı yoğunluğu (J_{SC}), açık devre voltajı (V_{OC}), enerji dönüşüm verimliliği (η) gibi temel parametreler Bölüm 2.8’de detaylı bir şekilde açıklanmıştır. LSV ölçüm sürecinde öncelikle, elektrokimyasal hücre kurulur ve güneş hücresi test cihazına bağlanır. Hücre, sabit bir ışık kaynağı altında test edilir. Potansiyel, genellikle V_{OC} ’den daha negatif değerlere doğru taranır. Hücreden geçen akım kaydedilir ve J - V eğrisi elde edilir. J - V eğrisinden güneş hücresinin performans parametreleri (J_{SC} , V_{OC} ve η) hesaplanır.

BDGH’lerin fotovoltaiik karakterizasyonu (J - V), yukarıda belirtilen potansiyostat/galvanostat kullanılarak, bir güneş simülatörünün (96000, Newport, ABD) AM 1,5G aydınlatması altında ($100 \text{ mWcm}^{-2} = 1$ güneş) yapılmıştır. Doğrusal tarama voltametresi (LSV), güneş hücrelerinin performansını değerlendirmek ve geliştirmek için vazgeçilmez bir araçtır. Bu yöntemle, hücre tasarımı ve malzeme seçimi optimize edilerek daha verimli ve kararlı güneş hücreleri geliştirilebilir.

3.2.2.3. Yük foton-akım dönüşüm verimliliği (IPCE)

Yük foton-akım dönüşüm verimliliği (Incident Photon-to-Current Efficiency, IPCE), bir güneş hücresinin monokromatik ışık altında ürettiği fotoakım ile foton akışı arasındaki verimliliği ifade eder. Güneş hücresinin belirli bir dalga boyundaki performansını değerlendirmek için kullanılır ve şu şekilde tanımlanır:

$$IPCE(\lambda) = \frac{N_{elektron}(\lambda)}{N_{foton}(\lambda)} \quad (3.7)$$

Burada:

- $N_{\text{elektron}}(\lambda)$, hücre tarafından üretilen elektron sayısı
- $N_{\text{foton}}(\lambda)$, gelen fotonların sayısıdır.

IPCE, daha açık bir ifadeyle şu şekilde formüle edilebilir:

$$IPCE(\lambda) = 1240 \cdot \frac{J_{SC}(\lambda) [A \cdot cm^{-2}]}{\lambda [nm] \cdot P_{in}(\lambda) [W \cdot cm^{-2}]} \quad (3.7)$$

Formüldeki parametreler:

- $J_{SC}(\lambda)$: Belirli bir dalga boyundaki kısa devre akım yoğunluğu (A/cm^2),
- λ : Dalga boyu (nm),
- $P_{in}(\lambda)$: Gelen ışığın güç yoğunluğu (W/cm^2).

J_{SC} ve IPCE arasında aşağıdaki formüldeki gibi bir ilişki vardır. IPCE spektrumu ile kısa devre akım yoğunluğu (J_{SC}) şu integralden hesaplanabilir:

$$J_{SC} = \int q \cdot F(\lambda) \cdot IPCE(\lambda) \cdot d\lambda \quad (3.9)$$

Burada:

- $F(\lambda)$, dalga boyuna bağlı gelen foton akısını ifade eder.
- q : Elektron yükü ($1.602 \times 10^{-19} C$),

Bu eşitlik, güneş hücresinin toplam kısa devre akımını hesaplamak için IPCE spektrumunun kullanıldığını gösterir.

IPCE analizi, güneş hücresinin farklı dalga boylarındaki kuantum verimliliğini ölçmek ve hücredeki foton-emilimden elektron taşımaya kadar olan tüm süreçlerin etkinliğini değerlendirmek için temel bir parametredir. Özellikle, IPCE sonuçları ile J_{SC} grafiği birleştirilerek hücrenin genel performansı üzerinde detaylı analiz yapılabilir. Bu parametre sayesinde, güneş hücrelerinin geliştirilmesi ve verimliliklerinin artırılması için etkili çözümler bulunabilir.

Bu çalışmada, foton-akım dönüşüm verimliliği (IPCE) spektrumları monokromatör (74004, Oriel, ABD) kullanılarak 360 ile 800 nm arasındaki dalga boyu aralığında gerçekleştirilmiştir. Fotovoltaik ölçümler sırasında BDGH yüzeyine siyah bir maske ($0,280 \text{ cm}^2$) konularak anot yüzeyi haricinde başka yerlerden ışık girişi engellenmiştir.

3.2.2.4. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS)

Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS), güneş hücrelerinde hücre performansını etkileyen elektro-kimyasal ve ara yüzey süreçlerini anlamak için kullanılan önemli bir analiz yöntemidir. Bu yöntem, sistemin empedansını (alternatif akım (AC) direncini) ölçerek, elektroda yakın reaksiyon mekanizmaları, ara yüzey süreçleri ve materyal özellikleri hakkında ayrıntılı bilgi verir. EIS, özellikle güneş hücrelerinin dinamik davranışını, yük taşıma mekanizmalarını ve enerji kayıplarını değerlendirmek için güçlü bir araçtır.

EIS tekniğiyle güneş hücresindeki fotoanot/elektrolit ya da katot/elektrolit ara yüzlerindeki yük transferleri incelenebilmektedir. Empedans, alternatif akım (AC) sinyallerinin bir sistemden geçerken karşılaştığı toplam dirençtir:

$$Z = \frac{V}{I} \quad (3.10)$$

Burada:

- Z : Empedans (Ω , ohm),
- V : AC sinyal gerilimi (volt),
- I : AC sinyal akımı (amper).

Empedans genellikle karmaşık bir sayı olarak ifade edilir:

$$Z = Z' + jZ'' \quad (3.11)$$

Burada:

- Z' : Gerçek bileşen (rezistans),
- Z'' : Sanal bileşen (reaktans),
- j : Hayali birim ($j^2 = -1$).

Empedans, frekansla değişir ve sistemin kapasitans, indüktans ve direnç gibi elemanlarına bağlıdır. Bir kapasitansta potansiyel hızlı değiştiğinde akım da aynı şekilde (sıklıkla) artar. Ancak bu akıma karşı bir direnç oluşabilir. Başka bir ifadeyle kapasitörün empedansı (Z_C), akım (J), açısal frekans (ω) ve kapasitansla (C) ters orantılıdır.

$$Z_c = \frac{1}{j\omega C} \quad (3.12)$$

Burada:

- C: Kapasitans (F, farad),
- $\omega = 2\pi f =$ Açısal frekans (f : frekans).

EIS tekniklerinden ilki olan Nyquist eğrisinde Z' nin Z'' ye karşı grafiği alınır. Nyquist diyagramında, empedansın reel (Z') ve sanal (Z'') bileşenleri şu şekilde ifade edilir:

$$Z = R_s + \frac{R_{ct}}{1 + j\omega C_{dl} R_{ct}} \quad (3.13)$$

Burada:

- R_s : Seri direnç (elektrotlar ve bağlantılar nedeniyle oluşan direnç),
- R_{ct} : Şarj transfer direnci (yüklerin ara yüzeyden geçerken karşılaştığı direnç),
- C_{dl} : Çift tabaka kapasitansı (ara yüzeyde biriken yüklerin oluşturduğu kapasitans).

Yarım daireler, şarj taşıma direnci ve ara yüzey süreçlerini ifade eder. Düşük frekans eğrileri, difüzyon mekanizmalarını temsil eder. Tam karanlık, Nyquist grafiklerinin alt frekans bölgesindeki büyük yarım daireler, TiO_2 /boya/elektrolit arayüzlerindeki arayüzey yük transfer dirençlerine (R_{ct}) karşılık gelir. Daha büyük yarıçap daha büyük bir R_{ct} 'ye karşılık gelir, bu da fotoanotta elektron rekombinasyonunun daha büyük bir engelini ve daha iyi bir fotovoltaj değerini gösterir.

Bode diyagramı, empedansın büyüklüğü ve faz açısını frekansa karşı logaritmik olarak gösterir. Malzemenin elektriksel özelliklerinin geniş bir frekans aralığında incelenmesini sağlar. Bode eğrisinde ise frekansa karşı faz'ın grafiği alınır.

Bode diyagramında empedansın büyüklüğü ($|Z|$) ve faz açısı (ϕ) frekansa bağlı olarak ifade edilir:

$$|Z| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2} \quad (3.14)$$

$$\phi = \tan^{-1} \left(\frac{Z''}{Z'} \right) \quad (3.15)$$

BDGH'lerin elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ise karanlık koşullar altında, oda sıcaklığında, potansiyostat/galvanostat ile -0.65 V ileri öngerilim altında ve 0,1-10⁵ Hz aralığında gerçekleştirilmiştir.

3.3. Boya Duyarlı Güneş Hücrelerinde Kullanılan Boyaların Ekstraksiyonu

Tez çalışması kapsamında mavi kelebek sarmaşığı bitkisi (*Clitoria ternatea* L.) ve ıspanak bitkisinden (*Spinacia oleracea*) ultrosonik ekstraksiyon yolu ile elde edilen pigmentler fotoduyarlastırıcı olarak TiO₂ üzerine adsorbe edilmiş ve bunlardan boya duyarlı güneş hücreleri (BDGH'ler) üretilmiştir. Tüm ekstraktlar saflaştırma ya da stabilizör eklenmesi gibi herhangi bir modifikasyon yapılmaksızın kullanılmıştır.

Clitoria ternatea L. bitkisi genellikle süs bitkisi olarak yetiştirilen ve tıbbi özelliklere sahip bir bitkidir (Şekil 3.3.). Yaygın olarak mavi kelebek bitkisi veya mavi kelebek sarmaşığı olarak bilinen *Clitoria ternatea* L. Fabaceae familyasına ait çiçekli bir bitkidir [329]. Başta gıda boyası olmak üzere, birçok yararlı tarımsal ve tıbbi uygulamalarda kullanılır [330]. Genellikle süs bitkisi olarak yetiştirilen *Clitoria ternatea* L., başta Tayland, Malezya, Kenya, Avustralya, Amerika Birleşik Devletleri, Sri Lanka, Brezilya, Küba, Sudan vb. gibi dünyanın birçok ülkesinde yayılış gösterir [331].



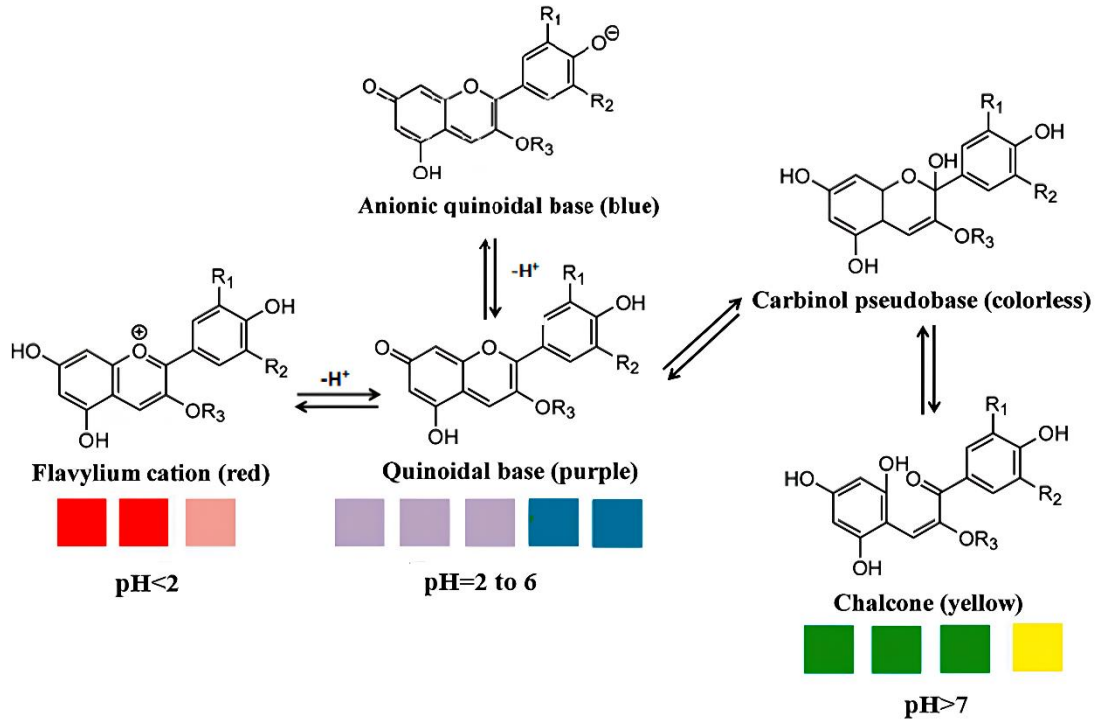
Şekil 3.5. *Clitoria ternatea* L. bitkisi çiçeği.

Çeşitli araştırmalarda, *Clitoria ternatea* L. çiçeğinde bulunan biyoaktif bileşikler araştırılmış, tanımlanmış ve izole edilmiştir. Bu bitkideki başlıca antosiyanin

bileşikleri, "ternatinler" olarak adlandırılan, delphinidin 3,3',5'-triglukozein poliaçil türevleridir ve mavi rengi ile karakterize edilmektedir [332,333]. Tüm ternatin bileşikleri, delphinidin 3,3',5'-triglukozein yapısını temel almakta olup, bugüne kadar 15 farklı ternatin türü (A1-A3, B1-B4, C1-C5 ve D1-D3) keşfedilmiştir [334,335].

Antosiyaninlerin rengi, çözeltinin pH seviyesine bağlı olarak değişkenlik göstermektedir (Şekil 3.4.). Bu durum, antosiyaninlerin yapısının ortam pH'sına göre farklı formlar almasıyla ilişkilidir [336,337]. Mavi kelebek sarmaşığı çiçeği antosiyanin ekstraktı da pH değerine göre renk değiştirmektedir: pH 3,2'nin altında kırmızı, pH 3,2-5,2 aralığında mor veya mavi, pH 5,2-8,2 aralığında açık mavi ve pH 8,2-10,2 aralığında açık maviden koyu yeşile bir renk değişimi gözlemlenir [338]. Bu renk değişimi, flavilyum iyonunun varlığında kırmızı, nötr kinoidal bazın varlığında mavi ve iyonik şalkonun varlığında yeşil renk olarak kendini gösterir [337,339].

Bu renk değişimi, çözeltideki H^+ ve OH^- iyonlarının konsantrasyonundaki değişikliklerle birlikte antosiyanin moleküllerinde meydana gelen yapısal dönüşümlerle açıklanabilir. Ortamın pH'sına bağlı olarak antosiyanin molekülleri, farklı yapısal formlar olarak çözeltideki renk değişimlerine neden olur.



Şekil 3.6. Antosiyaninin farklı pH'lardaki formu [337].

Antosiyaninlerin pH değerinin artmasıyla birlikte stabiliteleri azalmakta ve moleküler yapıdaki değişimlerle tautomerizasyon yoluyla şalkonlara dönüşerek yeşil-sarı renk oluşumunu sağlamaktadırlar. Bu özellik, antosiyaninlerin pH değişimiyle yeni renk tonlarına dönüşmesini ve bu yeni yapılarının spektrumda ışığı absorplama yeteneklerini artırmasını sağlar. Antosiyaninlerin bu absorpsiyon artışı, *Clitoria ternatea* L. bitkisinden elde edilen pigmentin, boya duyarlı güneş hücrelerinde (BDGH) kullanılması için uygun bir duyarlaştırıcı (sensitizer) haline gelmesine katkıda bulunur. Bu sayede, BDGH'lerde geniş bir ışık absorpsiyonu sağlanarak daha verimli enerji dönüşümü mümkün olmaktadır.

Spinacia oleracea L., yaygın olarak ıspanak olarak bilinen Amaranthaceae familyasına ait bir bitkidir [340]. Besin değeri ve sağlık faydaları ile ilgili birçok akademik çalışma konusu olmuştur [341]. Ispanak, çeşitli iklim koşullarında yetişebilme yeteneği ile tarımda önemli bir yer tutmaktadır. Ayrıca, zengin besin içeriği ile bilinen bir yeşil yapraklı sebzedir ve özellikle klorofil açısından oldukça zengindir. Klorofil, bitkilerde fotosentez sürecinde kritik bir rol oynar, güneş ışığını absorbe ederek bitkilerin enerji üretmesine yardımcı olur.



Şekil 3.7. *Spinacia oleracea* L. (Ispanak) bitkisi yaprakları.

Sakarya, Türkiye'deki yerel pazardan temin edilen *Clitoria ternatia* L.(ANT) ve *Spinacia oleracea* L.(CHL), 40°C'de bir fırında kurutulmuş ve küçük parçalara öğütülmüştür. Öğütülmüş mavi kelebek sarmaşığı çiçekleri (1 g/100 mL) ve ıspanak yaprakları (1 g/100 mL) sırasıyla, deiyonize su (30:70) ve yalnızca etanol içerisinde ekstraksiyon amacıyla kullanılmıştır. Literatürde, geleneksel yöntemlerle karşılaştırıldığında modern yöntemlerden biri olan ultrason destekli ekstraksiyon

(UAE) ile yapılan ekstraksiyonlarda daha yüksek verim elde edildiği bildirilmiştir [342]. UAE işlemi, 40°C sıcaklıkta, 60 dakikalık ekstraksiyon süresi ve 40 kHz ultrasonik frekansta ayarlanmış bir ultrasonik su banyosunda gerçekleştirilmiştir [343]. Bitkilerden bileşiklerin ekstraksiyonu için VWR Ultrasonic Cleaner kullanılmıştır. UAE işleminin tamamlanmasının ardından, ekstrakte edilen boyalar saf boya çözeltisini elde etmek için Whatman No. 1 filtre kağıdı ile süzölmüş ve daha sonraki analizlerde kullanılmak üzere 4°C'de saklanmıştır.

Ekstrakte edilen pigmentlerin karakterizasyonları ve onlardan üretilen hücrelerin fotoelektrokimyasal testleri ile ilgili kısımlar üst bölümlerde detaylı bir şekilde açıklanmıştır.

3.4. Boya Duyarlı Güneş Hücrelerinin Hazırlanışı

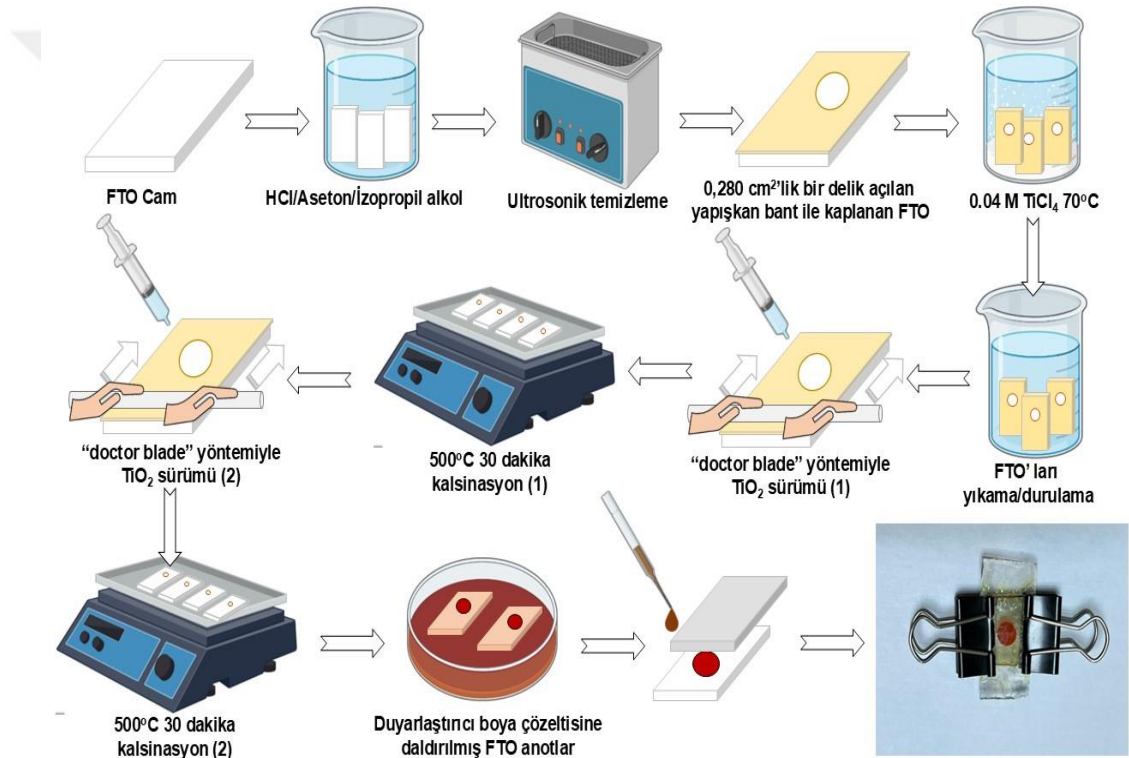
3.4.1. Cam alt tabakanın temizlenmesi

Boya duyarlı güneş hücrelerinin performansını etkileyen önemli faktörlerden biri, alt tabakaları oluşturan flor katkılı kalay oksit (FTO) kaplı camların temizliğidir. Bu bağlamda, kullanılacak tabakaların temizliği, elde edilecek sonuçların güvenilirliği açısından büyük önem taşımaktadır. Bu çalışmada ince film tabakası olarak Solaronix, (TCO22-15, 15 Ω cm⁻²) marka FTO kaplı camlar kullanılmıştır. Camlar, 16 x 25 mm boyutlarında kesilerek, öncelikle 0,1 M HCl çözeltisi içerisinde ultrasonik temizlik işlemine tabi tutulmuştur. Bu işlemin ardından, camlar aseton ve izopropanol ile yıkanmış, son olarak deiyonize su (DI) ve etanol ile durulanmıştır. Bu temizlik prosedürü, cam yüzeyindeki kirleticilerin ve potansiyel kontaminantların etkin bir şekilde giderilmesini sağlamak ve dolayısıyla boya duyarlı güneş hücrelerinin genel performansını olumlu yönde etkilemektedir (Şekil 3.8). Bu titiz temizlik süreci, FTO kaplı camların yüzey özelliklerini optimize ederek, ince film tabakalarının yapı ve fonksiyonel özelliklerinin geliştirilmesine katkıda bulunmaktadır.

3.4.2. TiO₂ yarı iletken tabakasının hazırlanması

Kurutma işleminin ardından, alt tabakanın iletken yüzeyine 0,280 cm²'lik bir alan kaplayacak şekilde yaklaşık 50 μ m derinliğe sahip bir yapışkan bant (Scotch TM, 3M) uygulanmıştır. Bant ile kaplı substratlar, 70°C'de 30 dakika boyunca 0,04 M'lik sulu TiCl₄ çözeltisinde bekletilmiş, ardından deiyonize su (DI) ile durulanarak kurutulmaya bırakılmıştır. Devamında, bu alt tabaka üzerine Solaronix markasına ait TiO₂ macunu

(Ti-Nanoxide T/SP) cam baget kullanılarak homojen bir şekilde doctor blade yöntemi ile tatbik edilmiştir. Uygulama sonrası belirli bir süre bekletilen tabaka, üzerindeki bant çıkarıldıktan sonra TiO_2 kaplı film, düzenli sıcaklık artışları ile 500°C 'ye çıkarılmış ve bu sıcaklıkta 30 dakika boyunca tavlanma işlemine tabi tutulmuştur. TiO_2 kaplı filmler, oda sıcaklığına gelene kadar bekletilmiş ve çift katmanlı TiO_2 film elde etmek için yayma ve ısıtma işlemleri tekrarlanmıştır. Çift katmanlı TiO_2 filmin ortalama kalınlığı, profilometre cihazı (KLA Tencor P6) ile yaklaşık $12\ \mu\text{m}$ olarak ölçülmüştür. Son olarak, TiO_2 filmi oda sıcaklığına soğutulmuş, ardından tekrar 70°C 'de 30 dakika boyunca $0,04\ \text{M}$ 'lik sulu TiCl_4 çözeltisinde bekletilmiş ve 30 dakika süreyle 500°C 'de tavlanmıştır (Şekil 3.8.).



Şekil 3.8. BDGH'nin üretim aşamaları.

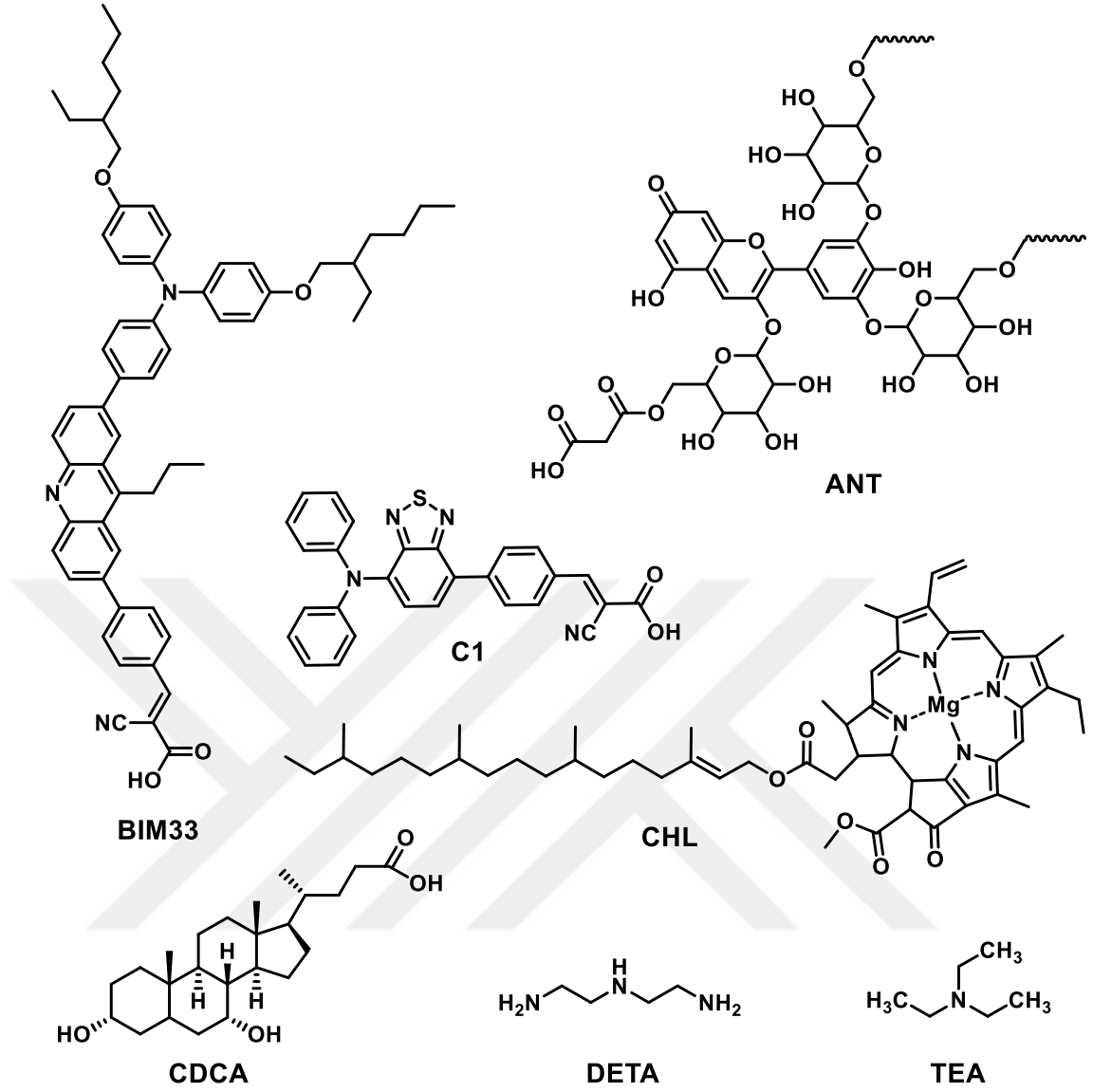
3.4.3. Boyaların adsorpsiyonu

Bu aşamada, bölüm 3.2.2'de açıklanan yöntemle hazırlanan TiO_2 kaplı fotoanotlar, 80°C 'ye kadar ısıtılmış ve ardından boyar maddelere daldırılmıştır. ANT ve CHL doğal boyaları için boya duyarlı TiO_2 filmleri (fotoanotlar) hazırlamak amacıyla, boya çözeltileri $1\ \text{g}/100\ \text{mL}$ konsantrasyonda hazırlanmıştır. ANT boyası için EtOH (70:30 oranında) çözücüsü ile, CHL için ise etanol ile ekstrakte edilen çözeltilerden $10\ \text{mL}$, boyaların TiO_2 yüzeyine absorbe edilmesi için kullanılmıştır. BIM33 ve C1 sentetik

boyaları için ise FTO substratlar kaplanmış ve THF içerisinde hazırlanan 0,3 mM çözeltide 3 saat bekletilmiştir. Hem doğal hem de sentetik boyalar için olası boya agregasyonunu önlemek amacıyla, çeşitli konsantrasyonlarda farklı tipte ortak adsorbanlar (DETA, TEA, CDCA, NaOH) boya çözeltilerine eklenmiştir.

Ortak duyarlaştırma işlemi için, doğal boyalar için "kokteyl" ortak duyarlaştırma stratejisi kullanılırken, sentetik boyalar ile ANT boyası için "sıralı" ortak duyarlaştırma stratejisi uygulanmıştır. Kokteyl duyarlıştırma yaklaşımında, TiO_2 fotoanotu 1:1 oranında bir çözeltiye daldırılmış ve en iyi sonuç 4 saat sonra elde edilmiştir. Sıralı duyarlıştırma yaklaşımında ise, TiO_2 fotoanotları önce 0,25 saat ANT çözeltisinde bekletilmiş, ardından sırasıyla C1 veya BIM33 boya çözeltileri ile 2 saat ve 3 saat süreyle işlem görmüştür.

Her ölçüm öncesinde, boya içerisindeki camlar etanol ile yıkanarak TiO_2 yüzeyine tutunmayan boya molekülleri uzaklaştırılmış ve camlar oda sıcaklığında kurutulmaya bırakılmıştır. Böylece, boya duyarlı güneş hücreleri (BDGH) için elektrot kısmının hazırlanması tamamlanmıştır.



Şekil 3.9. Bu çalışmada kullanılan ortak duyarlaştırıcıların (ANT, CHL, BIM33, C1) ve ortak adsorbanların (CDCA, DETA, TEA) moleküler yapısı.

3.4.4. Karşıt elektrot üretimi

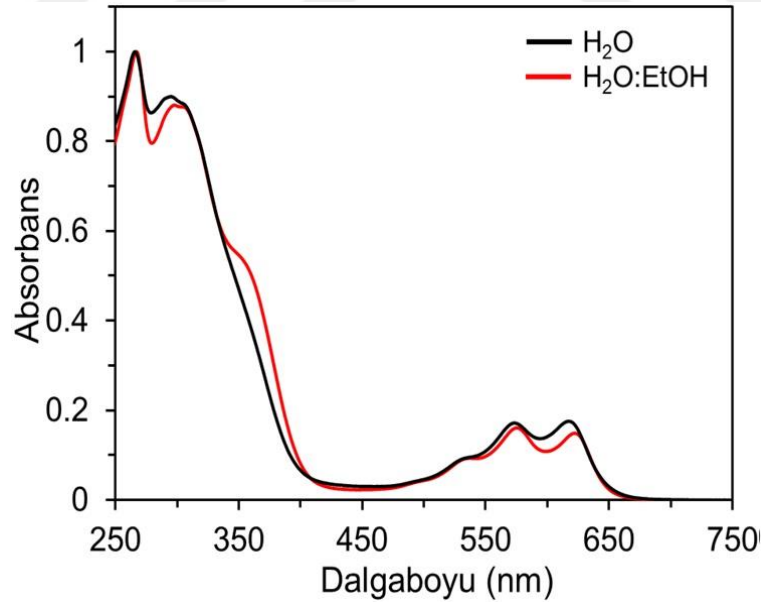
Boya duyarlı güneş hücrelerinde (BDGH) karşıt elektrot olarak, H_2PtCl_6 çözeltisi (Platisol T, Solaronix) ile damlatılmış ve 450°C 'de ısıtılarak platinum (Pt) kaplama işlemi gerçekleştirilmiş FTO kaplı cam substratlar kullanılmıştır. Fotoanot ile karşıt elektrot arasında oluşabilecek kısa devre riskini önlemek amacıyla, polimerden yapılmış bir ayırıcı (Solaronix, Meltonix 1170-25) ve bir elektrolit (Solaronix, Iodolyte HI-30) kullanılmıştır. Bu bileşenler, fotovoltaiik testler preslenerek sandviç yapıda birleştirilmiştir.



4. DENEYSEL BULGULAR

4.1. Doğal Boyaların Optik ve Elektrokimyasal Karakterizasyonu

Doğal boyaların optikal karakterizasyonlarında ekstraksiyon çözücü ve yönteminin seçilmesi önemlidir. Hedef bileşiğin polaritesi, çözücü seçimini etkileyen en önemli faktördür. Su, etanol, metanol, aseton gibi çözücüler sıklıkla kullanılır. Bazen karışım çözücüler de tercih edilir, çünkü farklı bileşikler farklı polaritelere sahiptir. Etanol-su karışımları, birçok bitkisel bileşik için etkin bir ekstraksiyon sağlar. Ultrasonik ekstraksiyonda, ultrasonik dalgalar sayesinde, çözücünün bitki hücre duvarlarına nüfuz etmesini hızlandırarak ekstraksiyon sürecini hızlandırır. Ultrasonik ekstraksiyonun optimizasyonu, dalga frekansı, süre ve sıcaklık ayarları ile yapılır. Bu yöntem, özellikle hızlı ve etkili ekstraksiyon sağlar. Şekil 4.1’de ANT için saf su (H_2O) ve $H_2O:EtOH(30:70)$ (ANT) ile ultrasonik yöntemle ekstrakte edilmiş mavi kelebek sarmaşığı çiçeklerinin UV–Vis absorpsiyon spektrumlarını göstermektedir.

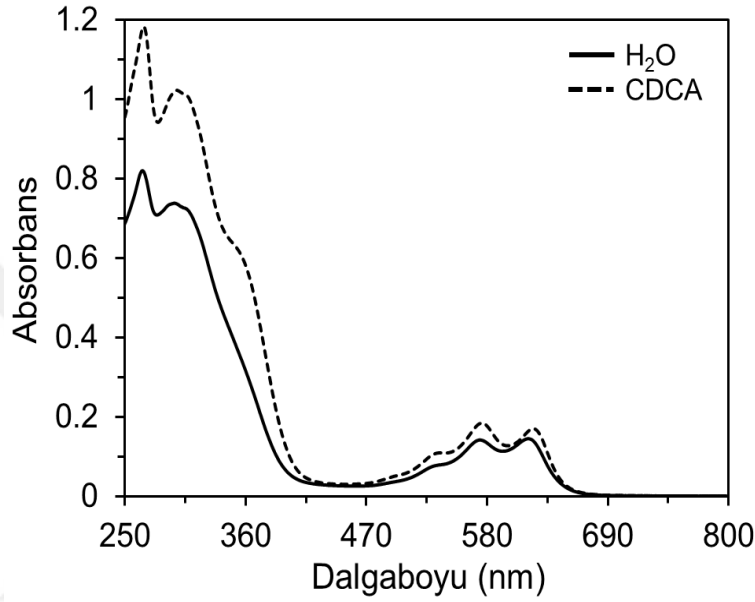


Şekil 4.1. ANT'nin H_2O ve $H_2O:EtOH$ içinde absorpsiyon spektrumları.

pH değeri, özellikle alkaloidler ve polifenoller gibi pH'ye duyarlı bileşiklerin ekstraksiyonunda önemlidir. Çözücünün pH'sı, bazı bileşiklerin çözünübilirliğini ve stabilitesini etkileyebilir, bu nedenle uygun pH seviyesinin seçilmesi gerekir.

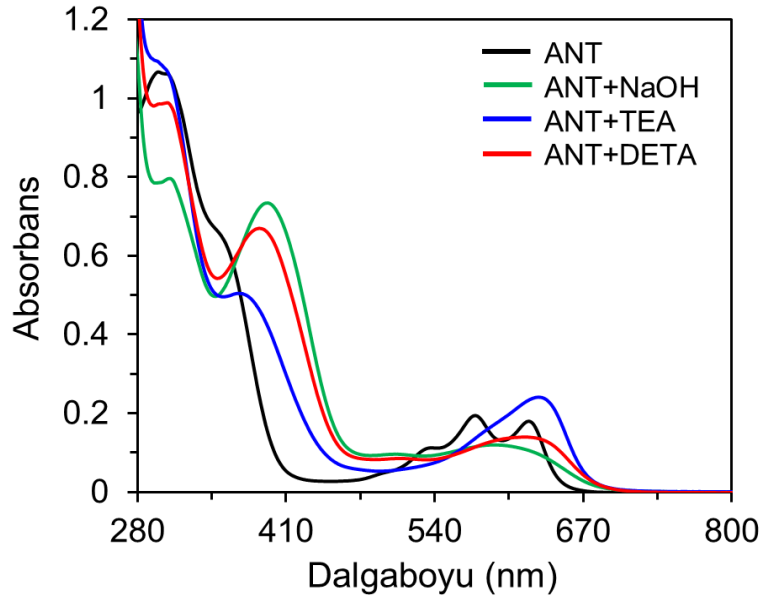
Şekillerde görüldüğü üzere, spektrumlarda belirgin bir fark gözlemlenmemiştir; bu durum, pH 6'ya sahip parlak mavi renkteki antosiyanin ekstraktlarının karakteristik yapısından kaynaklanıyor olabilir.

Şekil 4.2.'de görüldüğü gibi ANT çözeltisi üzerine renksiz kenodeoksikolik asit (CDCA) ilavesi edilip alının ölçümünden sonra da ANT'nin absorpsiyon spektrumunda belirgin bir değişiklik gözlenmemiş, neredeyse benzer şekilde kalmıştır.



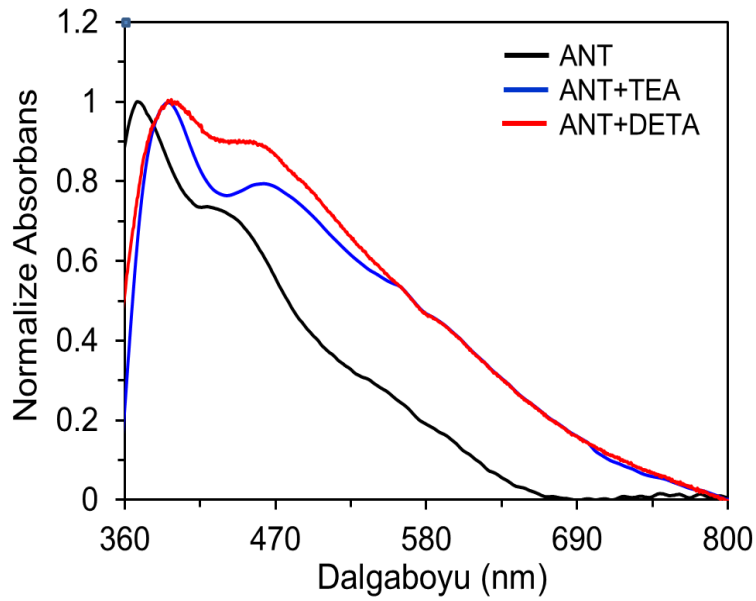
Şekil 4.2. ANT'nin H₂O içinde ve CDCA ile absorpsiyon spektrumları.

Şekil 4.3'te gösterildiği üzere, ANT spektrumunda 576 nm ve 622 nm'deki absorpsiyon spektrumları sırasıyla antosiyaninin nötr ve anyonik kinonoid baz türlerine atfedilmiştir [344]. pH'nın NaOH, trietilamin (TEA) veya dietilentriamin (DETA) bazları ile 6'dan 10'a değiştirilmesi durumunda, yaklaşık 410 nm civarında yeni bir bant ortaya çıkarken, 576 nm'deki bant kaybolmuş ve 622 nm'deki bant kırmızıya kaymıştır. Bu değişimler, ANT çözeltisinin mavi-yeşil bir renk almasına neden olmuş ve bu durum şalkonların oluşumu ile ilişkilendirilmektedir [345]. Bu renk değişimi, çözeltideki H⁺ ve OH⁻ iyonlarının konsantrasyonundaki değişikliklerle birlikte antosiyanin moleküllerinde meydana gelen yapısal dönüşümlerle açıklanabilir. Ortamın pH'sına bağlı olarak antosiyanin molekülleri, farklı yapısal formlar olarak çözeltideki renk değişimlerine neden olur. Absorpsiyon bandındaki bu kırmızı kayma, güneş spektrumundan ışık hasadı potansiyelini olumlu yönde etkilemektedir.



Şekil 4.3. Çözeltideki ANT ve ANT+NaOH, ANT+TEA, ANT+DETA ortak adsorbanlar ile absorpsiyon spektrumları.

Şekil 4.4'te, TiO_2 yüzeyine adsorbe edilmiş antosiyanin boyalarının absorpsiyon spektrumlarını gösterilmiştir. Çözücü ortamındaki absorpsiyon spektrumu ile karşılaştırıldığında, TiO_2 yüzeyindeki ANT'nin absorpsiyon piklerinin genişlediği ve kırmızıya kaydığı gözlemlenmiştir.



Şekil 4.4. TiO_2 yüzeyine adsorbe edilen ANT, ANT+TEA, ANT+DETA boyalarının absorpsiyon spektrumları.

Tablo 4.1'de ANT ve CHL'ye ait tüm çözelti ve TiO_2 yüzeyine adsorbe edilmiş spektrum dataları gösterilmiştir. Bu durum, boyanın karboksilik asit grubu ile titanyum

iyonları arasındaki etkileşimden kaynaklanıyor olabilir [346]. Beklendiği üzere, TiO₂ yüzeyinde ANT+TEA ve ANT+DETA kombinasyonlarının absorpsiyon spektrumları da ANT'ye kıyasla daha genişlemiş ve kırmızıya kaymıştır; bu özellik, ışık toplama kapasitesini artırmak için avantaj sağlamaktadır.

Tablo 4.1. ANT ve CHL boyaalarının optik ve elektrokimyasal özellikleri.

Boya	λ_{maks} (Çöz.) (nm) ^a	λ_{maks} (TiO ₂) (nm) ^b	$\lambda_{\text{baş}}$ (nm) ^a	E_{0-0} (eV) ^c	E_{HOMO} (V) ^d	E_{LUMO} (V) ^e
ANT	298, 359, 576, 622	370, 480	651	1.90	0.98	-0.92
CHL	331, 435, 469, 665	384, 442, 466, 669	685	1.81	1.26	-0.55

^a λ_{maks} : absorpsiyon maksimum dalga boyu; $\lambda_{\text{baş}}$: başlangıç absorpsiyon dalga boyu.

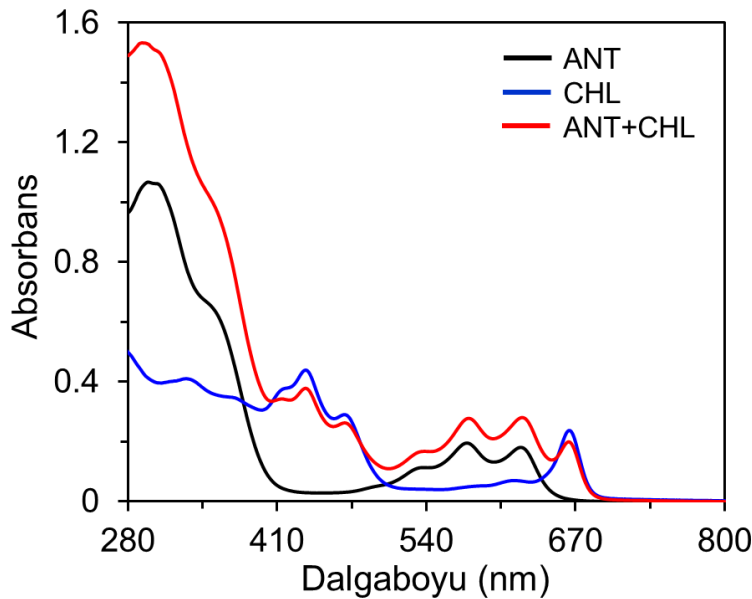
^b $\lambda_{\text{maks}}(\text{TiO}_2)$: H₂O:EtOH içinde TiO₂ film üzerinde absorpsiyon maksimum dalga boyu.

^c E_{0-0} : $E_{0-0} = 1240/\lambda_{\text{baş}}$ denklemi kullanılarak hesaplanan bant aralığı

^d HOMO (vs. Ag/AgCl) boyanın DMSO içinde ilk oksidasyon potansiyeli (O₁) alınmıştır.

^e LUMO (vs. Ag/AgCl) HOMO - E_{0-0} ile elde edilmiştir.

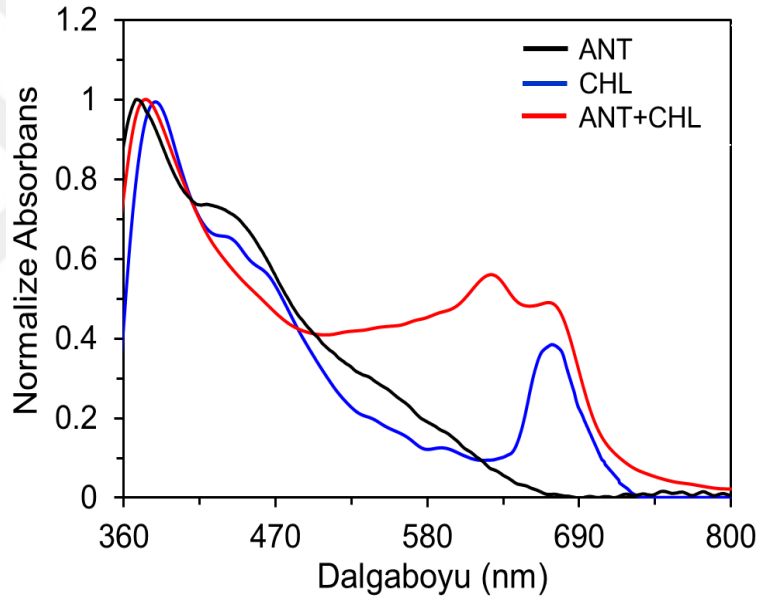
Şekil 4.5, ANT, etanol ile ekstrakte edilen ıspanak yaprakları (CHL) ve bunların karışımı (ANT+CHL) için UV-Vis absorpsiyon spektrumlarını göstermektedir. CHL için, 410–500 nm ve 640–690 nm arasındaki iki geniş absorpsiyon bandı, klorofil-a'nın varlığına atfedilmektedir [347].



Şekil 4.5. Çözeltideki ANT, CHL ve ANT+CHL boyaalarının ortak duyarlaştırma absorpsiyon spektrumları

ANT + CHL karışımının absorpsiyon spektrumu, 410 ile 690 nm arasında geniş bir absorpsiyon aralığı sergileyerek, bireysel boyaların absorpsiyon spektrumlarının toplamını oluşturmaktadır.

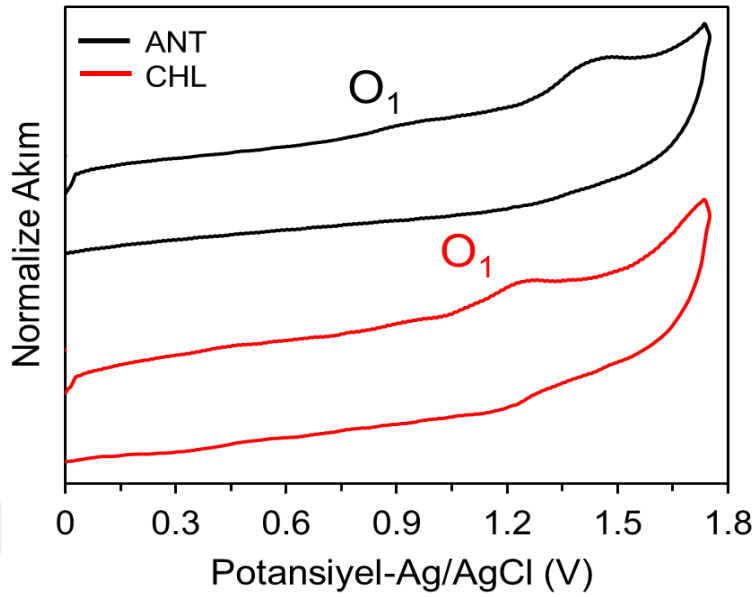
Şekil 4.6, TiO₂ yüzeyindeki boyaların UV-Vis absorpsiyon spektrumlarını göstermektedir. TiO₂ üzerindeki ortak duyarlaştırma yönteminde, çözeltideki spektruma benzer bir spektrum gözlemlenmiş, ancak absorpsiyon bantları genişlemiştir. Bu sonuçlar, ANT ile CHL'nin ortak duyarlaştırılmasının BDGH'lerde pankromatik ışık hasadı özellikleri sergileyebileceğini göstermektedir. Ortak adsorbanların varlığında CHL'nin absorpsiyon özellikleri de incelenmiştir; ancak, ortak adsorbanlar CHL'nin absorpsiyon özelliklerini etkilememiştir ve bu yüzden veriler eklenmemiştir.



Şekil 4.6. TiO₂ yüzeyine adsorbe edilen ANT, CHL, ANT+CHL boyalarının absorpsiyon spektrumları.

Dönüşümlü voltametri, bir elektrot yüzeyinde potansiyelin belirli bir hızla sürekli olarak artırıldığı ve azaltıldığı, yani dönüşümlü olarak değiştirildiği bir tekniktir. Boyaların elektrokimyasal özelliklerini incelemek için dönüşümlü voltametri tekniği kullanılmıştır. Şekil 4.7, ANT ve CHL boyalarının dönüşümlü voltamogramlarını göstermektedir. Boyaların en yüksek dolu moleküler orbital (HOMO) ve en düşük boş moleküler orbital (LUMO) enerji seviyeleri Tablo 4.1'de verilmiştir. Elde edilen verilere göre, LUMO enerji seviyeleri TiO₂ elektrodunun iletim bandı değerinden (NHE'ye karşı -0.5 V) daha yüksektir ve HOMO enerji seviyeleri I⁻/I₃⁻ redoks

elektrolitinin redoks potansiyelinden (NHE'ye karşı 0.4 V) daha düşüktür. Bu nedenle, elektron enjeksiyonu ve boya yenilenme süreçleri enerji açısından uygundur [348].



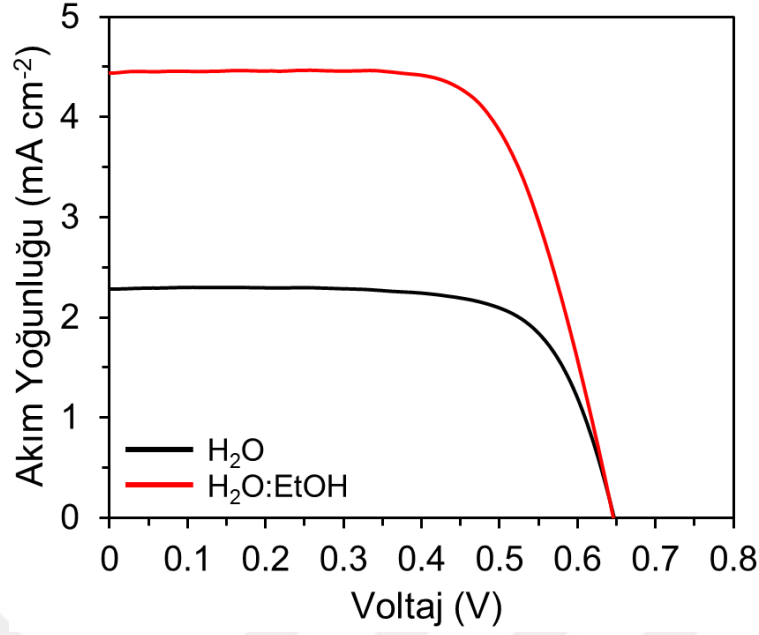
Şekil 4.7. ANT ve CHL boyalarının 0,1 M TBABF₄ içeren DMSO içinde 100 mV s⁻¹ tarama hızında dönüşümlü voltammogramları.

4.2. Doğal Boyaların Fotovoltaik Özellikleri

AM 1.5 ışınımı altında I⁻/I₃⁻ redoks elektrolit ile ANT boyalarına ait BDGH'lerinin fotoyük akım yoğunluğu-gerilim (*J-V*) karakteristikleri incelenmiştir. Deiyonize su (H₂O) ve deiyonize su:etanol (H₂O:EtOH) içerisinde ekstrakte edilen ANT'ye ait BDGH'lerinin *J-V* grafiği Şekil 4.8'de gösterilmiştir ve ilgili datalar Tablo 4.2'de sunulmuştur. Görüldüğü üzere, H₂O:EtOH bazlı BDGH'nin enerji dönüşüm verimliliği (EDV) (%1,95), H₂O bazlı olana göre (%1,05) belirgin olarak daha yüksektir. Bu durum, H₂O:EtOH ortamındaki antosiyanin içeriğinin H₂O ortamına göre daha yüksek olmasından kaynaklanabilir [349].

Tablo 4.2. Farklı çözücülerde 0,5 saat daldırma süresiyle üretilen BDGH'lerin fotovoltaik parametreleri.

Boya	J_{SC} (mA cm ⁻²)	V_{OC} (V)	FF	EDV (%)
ANT(H ₂ O)	2.29	0.647	0.71	1.05
ANT(H ₂ O:EtOH)	4.44	0.646	0.68	1.95

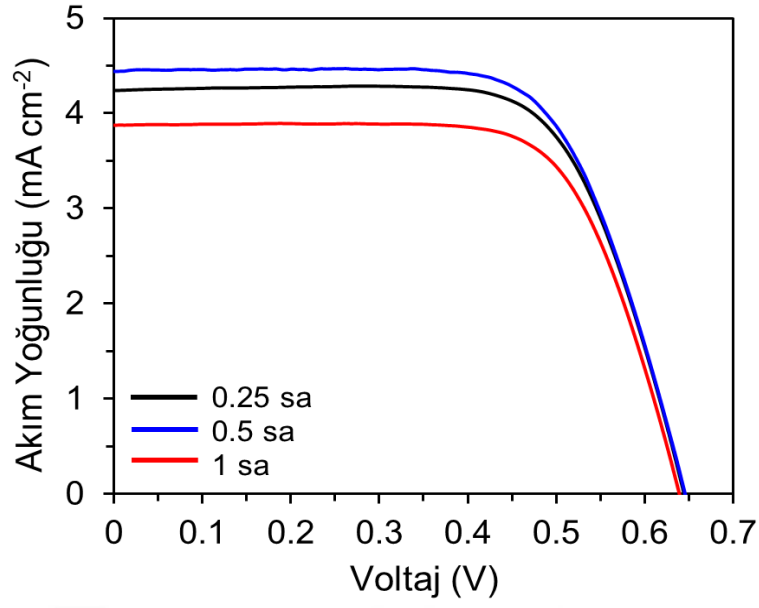


Şekil 4.8. Farklı çözücülerde ANT bazlı BDGH'lerin J - V grafikleri.

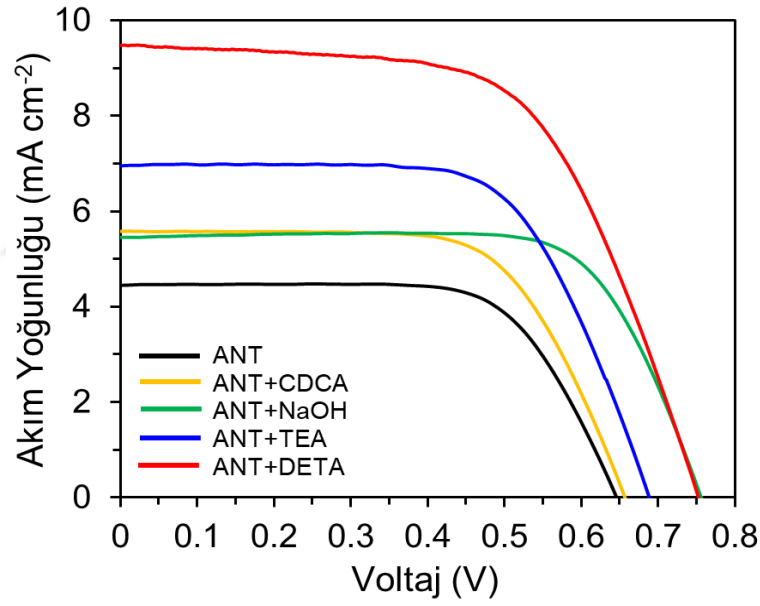
BDGH'lerin J - V grafikleri, 0,25, 0,5 ve 1 saatlik daldırma sürelerinden sonra da kaydedilmiştir. Şekil 4.9 ve Tablo 4.3'de görüldüğü üzere, en iyi fotovoltaiik performans 0,5 saatlik süre sonunda elde edilmiştir. TiO_2 yüzeyindeki boya agregasyonunu incelemek amacıyla, farklı konsantrasyonlarda (0,005, 0,01 ve 0,1 mM) bir ortak adsorban olarak CDCA, boya duyarlılığı sürecine eklenmiştir. Şekil 4.10, Şekil 4.11, Tablo 4.4 ve Tablo 4.5'te görüldüğü gibi, CDCA'sız duruma göre (%1,95) %24 artış sağlayarak %2,42'lik daha yüksek bir EDV, 0,01 mM CDCA konsantrasyonunda elde edilmiştir.

Tablo 4.3. Farklı daldırma süreleri için BDGH'lerin fotovoltaiik parametreleri.

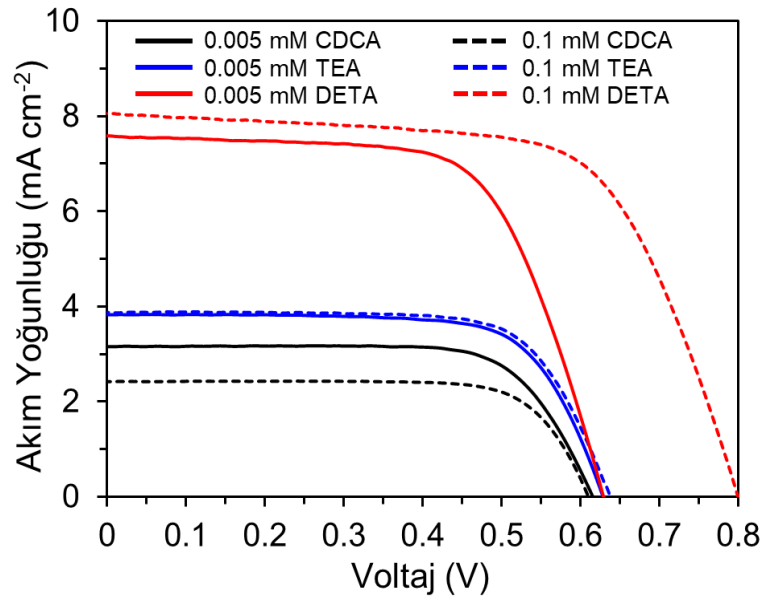
Boya	Zaman (saat)	J_{sc} (mA cm ⁻²)	V_{oc} (V)	FF	EDV (%)
ANT	0.25	4.24	0.644	0.70	1.91
	0.5	4.44	0.646	0.68	1.95
	1	3.87	0.639	0.70	1.73



Şekil 4.9. Farklı daldırma süreleri için ANT bazlı BDGH'lerin J - V grafikleri.



Şekil 4.10. ANT, ANT+CDCA, ANT+NaOH, ANT+TEA, ANT+DETA bazlı BDGH'lerin J - V grafikleri.



Şekil 4.11 Farklı ortak adsorbanlar ile ANT bazlı BDGH'lerin J - V grafikleri.

Tablo 4.4. BDGH'lerin doğal boyalar üzerindeki fotovoltaiik parametreleri.

Boya	J_{SC} (mA cm ⁻²)	V_{OC} (V)	FF	EDV (%)
ANT	4.44	0.646	0.68	1.95
ANT+0.01 mM CDCA	5.59	0.657	0.66	2.42
ANT+0.01 mM NaOH	5.44	0.756	0.72	2.96
ANT+0.01 mM TEA	6.95	0.688	0.65	3.11
ANT+0.01 mM DETA	9.46	0.751	0.61	4.33
CHL	2.46	0.647	0.75	1.19
CHL+0.01 mM CDCA	2.03	0.589	0.64	0.77
CHL+0.01 mM TEA	1.79	0.613	0.76	0.83
CHL+0.01 mM DETA	1.03	0.667	0.73	0.50
ANT+CHL	5.28	0.676	0.67	2.39

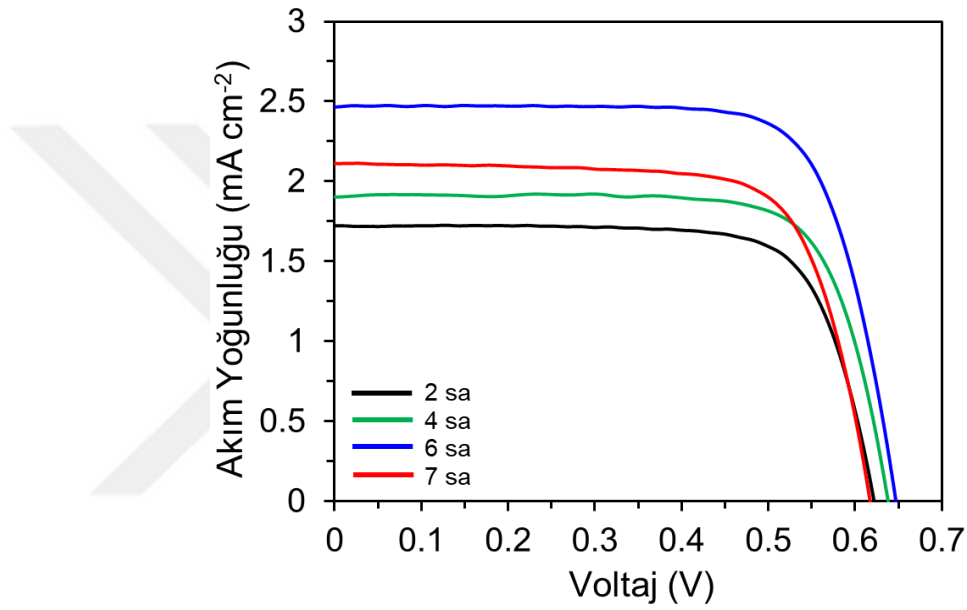
Tablo 4.5. Farklı ortak adsorbanlar ile ANT bazlı BDGH'lerin fotovoltaiik parametreleri.

Boya	J_{SC} (mA cm ⁻²)	V_{OC} (V)	FF	EDV (%)
ANT+0.005 mM CDCA	3.15	0.617	0.72	1.40
ANT+0.1 mM CDCA	2.42	0.610	0.75	1.11
ANT+0.005 mM TEA	3.81	0.629	0.72	1.73
ANT+0.1 mM TEA	3.87	0.638	0.71	1.75
ANT+0.005 mM DETA	7.59	0.629	0.65	3.10
ANT+0.1 mM DETA	8.06	0.800	0.65	4.19

BDGH'lerin fotovoltaiik performansını daha da artırmak amacıyla, TiO₂ yüzeyinde ANT, NaOH, TEA ve DETA ile ortak adsorbe edilmiştir. Üç adsorban için optimize edilen konsantrasyonlar 0,01 mM olarak belirlenmiştir (Tablo 4.4 ve 4.5). ANT+NaOH kombinasyonu ile EDV %2,96'ya yükselmiştir, bu artış muhtemelen kırmızıya kaymış ve genişlemiş absorpsiyon özelliklerinden kaynaklanmaktadır. Ayrıca, TEA ve DETA ayrı ayrı boya çözeltilerine eklendiğinde, ANT bazlı BDGH'lerin EDV değerleri sırasıyla %3,11 ve %4,33'e önemli ölçüde artmıştır. Açıktır ki, zayıf bazlar olan TEA ve DETA'nın eklenmesi, geniş bir absorpsiyon profili sağlamanın yanı sıra boya agregasyonunu da önlemektedir. ANT+DETA kombinasyonunun en yüksek verimliliği, daha yüksek J_{SC} ve V_{OC} değerlerinden kaynaklanmaktadır. Boya duyarlılığı sürecinde, doğrusal yapıya sahip olan DETA, büyük yapıli antosiyanin molekülleri arasına CDCA ve TEA'ya kıyasla daha etkili bir şekilde yerleşebilmektedir. DETA'nın boyutu ANT'den daha küçük olduğundan, küçük moleküller büyük moleküller arasındaki boşlukları doldurarak TiO₂ yüzeyinde daha kompakt bir boya paketlenmesi oluşturmaktadır [350]. Bu morfoloji, TiO₂ yüzeyinde elektrolitin nüfuz etmesi için daha az boşluk bırakmakta ve bu durum V_{OC} değerinde bir artışa yol açmaktadır [24]. J_{SC} değerindeki iyileşme ise, ortak adsorban olarak kullanılan DETA'nın boya agregasyonunu daha iyi baskılamasına bağlanabilir. Sonuç olarak, DETA'nın boya çözeltisine eklenmesiyle ANT'nin EDV değeri %1,95'ten %4,33'e önemli ölçüde artmıştır. Dolayısıyla, DETA gibi doğrusal yapıya

sahip moleküller, büyük hacimli doğal duyarlaştırıcılar için ortak adsorban olarak kullanılabilir.

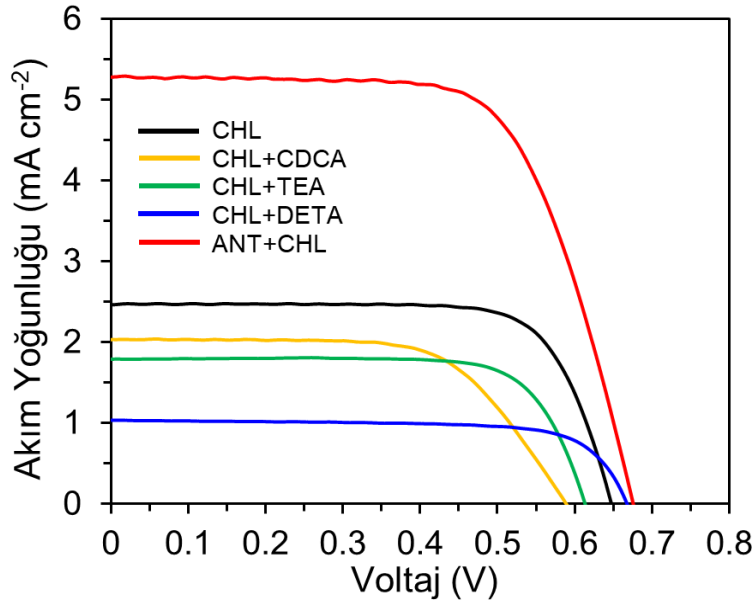
Ayrıca, CHL bazlı BDGH'lerin performansı üzerindeki ortak adsorbanların etkisini değerlendirdik. İlk olarak, TiO₂ fotoanotun farklı sürelerde CHL etanol ekstraktında bekletilmesiyle elde edilen BDGH'lerin *J-V* grafikleri incelendi. Şekil 4.12 ve Tablo 4.6'da gösterildiği gibi, en yüksek EDV (%1,19) 6 saatlik daldırma süresi ile elde edilmiştir. Ardından, ortak adsorbanların konsantrasyonları optimize edilmiştir (Şekil 4.13, Şekil 4.14, Tablo 4.4 ve Tablo 4.7).



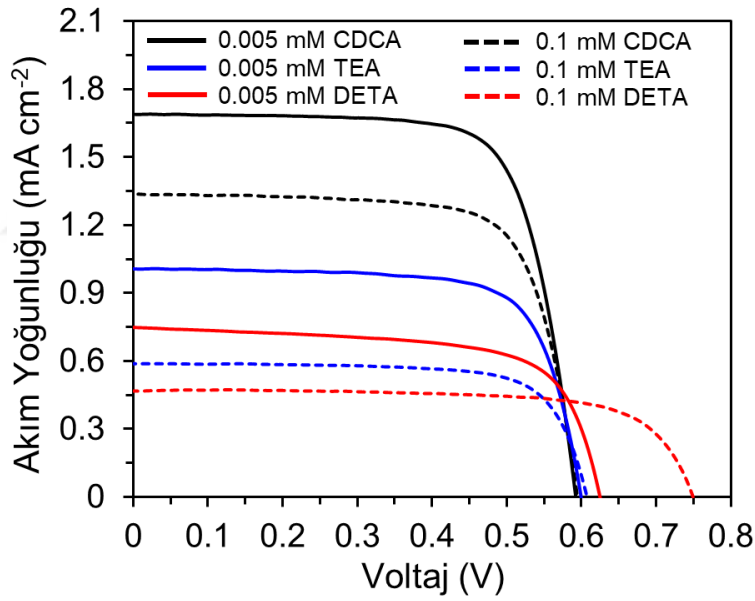
Şekil 4.12 Farklı daldırma süreleri için CHL bazlı BDGH'lerin *J-V* grafikleri.

Tablo 4.6. Farklı daldırma süreleri için CHL bazlı BDGH'lerin fotovoltaik parametreleri.

Boya	Zaman (saat)	J_{SC} (mA cm ⁻²)	V_{OC} (V)	FF	EDV (%)
CHL	2	1.72	0.622	0.75	0.80
	4	1.90	0.638	0.76	0.92
	6	2.46	0.647	0.75	1.19
	7	2.11	0.617	0.73	0.95



Şekil 4.13. CHL, CHL+CDCA, CHL+TEA, CHL+DETA, ANT+CHL bazlı BDGH'lerin *J-V* grafikleri.



Şekil 4.14 Farklı ortak adsorbanlar ile CHL bazlı BDGH'lerin *J-V* grafikleri.

Ancak, ortak adsorbanlar ile hazırlanan BDGH'lerin EDV değerleri, ortak adsorban içermeyen BDGH'lere kıyasla daha düşük olmuştur. Bilindiği üzere, antosiyanin kimyasal olarak TiO_2 yüzeyine adsorbe olurken, klorofil ve TiO_2 arasındaki etkileşim fiziksel adsorpsiyon şeklindedir [348]. Öte yandan, CDCA, TEA ve DETA gibi ortak adsorbanlar TiO_2 yüzeyine kimyasal olarak bağlanabilmektedir. Bu nedenle, görece düşük EDV değerleri, ortak adsorbanların TiO_2 yüzeyine CHL'den daha güçlü

bağlanması ve böylece TiO_2 yüzeyine adsorbe olan boya miktarının azalmasıyla açıklanabilir.

Tablo 4.7. Farklı ortak adsorbanlar ile CHL bazlı BDGH'lerin fotovoltaiik parametreleri.

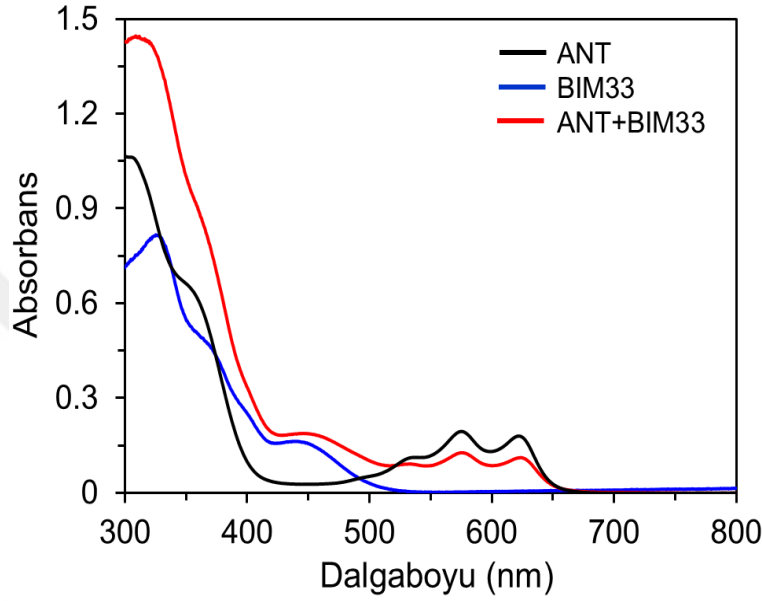
Boya	J_{SC} (mA cm^{-2})	V_{OC} (V)	FF	EDV (%)
CHL+0.005 mM CDCA	1.69	0.592	0.74	0.74
CHL+0.1 mM CDCA	1.34	0.594	0.73	0.58
CHL+0.005 mM TEA	1.00	0.600	0.73	0.44
CHL+0.1 mM TEA	0.59	0.610	0.72	0.26
CHL+0.005 mM DETA	0.75	0.624	0.66	0.31
CHL+0.1 mM DETA	0.47	0.749	0.71	0.25

BDGH'lerin spektral yanıtını artırmak amacıyla, yeşil CHL boyası kırmızı ANT boyası ile ortak duyarlaştırılmıştır. Şekil 4.13, TiO_2 fotoanotun, 1:1 hacim oranında hazırlanmış ANT ve CHL karışım çözeltisine 4 saat boyunca daldırıldığı BDGH gösterilmiştir. Ortak duyarlaştırılmış BDGH (ANT + CHL), bireysel boyalara kıyasla (ANT için %1,95 ve CHL için %1,19) %2,39 oranında artan bir EDV sergilemiştir. Bu sonuç, iki boyanın ortak duyarlaştırılmasının yalnızca absorpsiyon spektrumunu genişletmekle kalmayıp, aynı zamanda TiO_2 üzerinde daha iyi yüzey kaplaması sağlayarak daha yüksek J_{SC} ve V_{OC} değerleri elde edilmesini sağladığını doğrulamaktadır [351]. Sonuç olarak, ortak duyarlaştırma stratejisi, ortak adsorbanlardan farklı olarak CHL'nin fotovoltaiik performansını artırmaktadır.

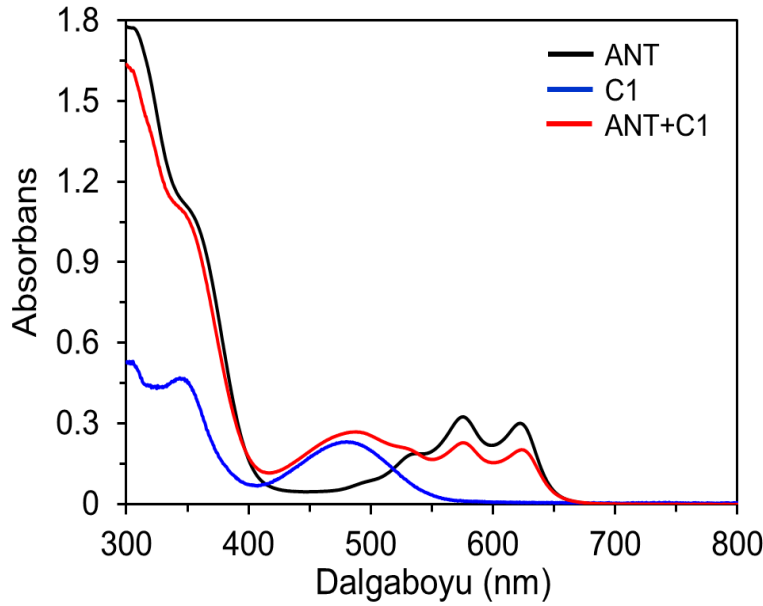
4.3. Sentetik Metal İçermeyen Organik Boyaların Optik Özellikleri

Daha önce bildirdiğimiz sentetik organik boyalar olan BIM33 [21] ve C1 [20] için ortak adsorban ve ortak duyarlaştırıcı olarak ANT uygulanmıştır. İlk olarak, ortak adsorbanların varlığında BIM33 ve C1'in absorpsiyon spektrumları ölçülmüştür. Ancak, ortak adsorbanların eklenmesiyle boyaların absorpsiyon spektrumları neredeyse aynı kalmıştır (veriler gösterilmemiştir). Ardından, BIM33 ve C1

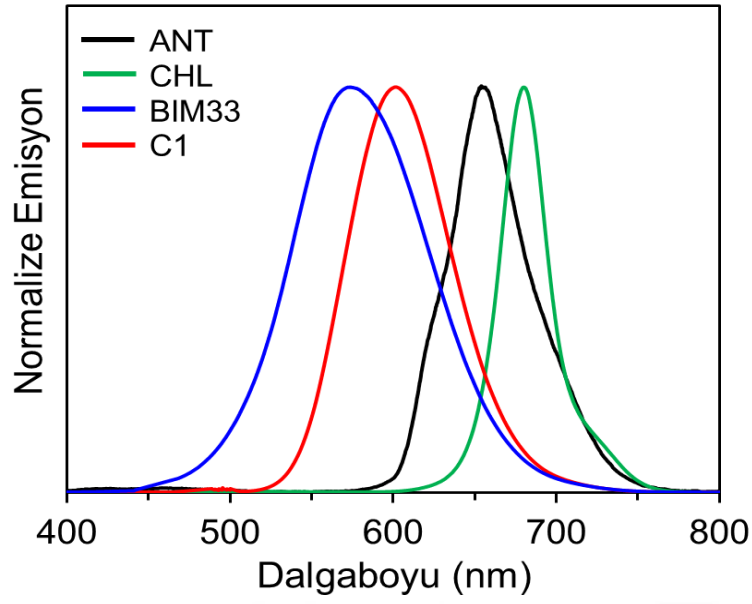
boyalarının ANT ile ve ANT olmadan çözelti içinde ve TiO_2 yüzeyinde absorpsiyon spektrumları kaydedilmiş ve Şekil 4.15 ve 4.16'da sunulmuştur. Şekil 4.15 ve 4.16'da görüldüğü üzere, BIM33 ve C1 yaklaşık 400–500 nm'de geniş absorpsiyon bantları sergileyerek ANT'nin absorpsiyon spektrumundaki çukuru doldurmuştur. Ayrıca, bu boyaların emisyon spektrumları da absorpsiyon özelliklerine benzer bir eğilim göstermektedir (Şekil 4.17).



Şekil 4.15. Çözeltideki ANT, BIM33 ve ANT+BIM33 boyalarının ortak duyarlaştırma absorpsiyon spektrumları

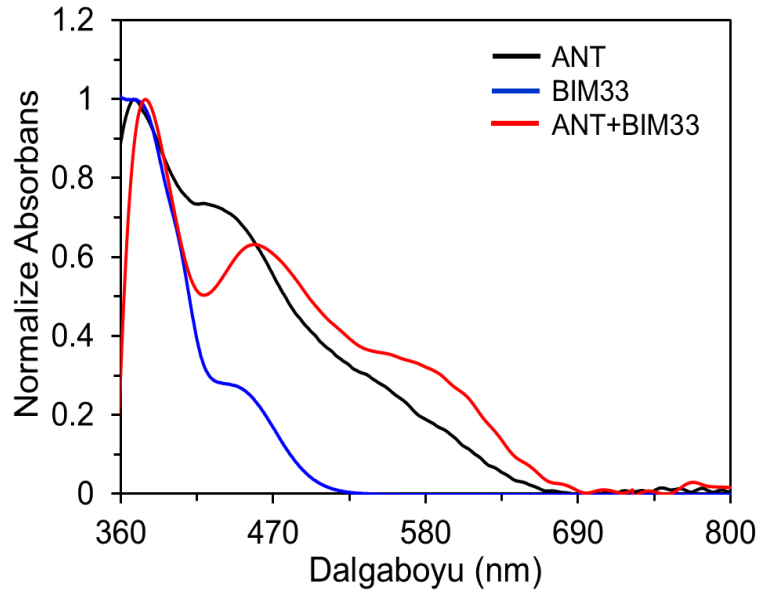


Şekil 4.16. Çözeltideki ANT, C1 ve ANT+C1 boyalarının ortak duyarlaştırma absorpsiyon spektrumları

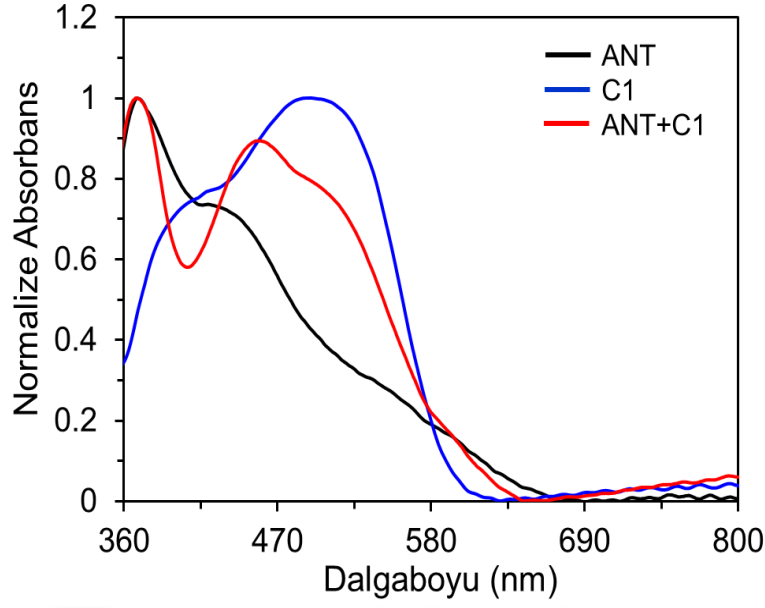


Şekil 4.17. Boyaların normalize edilmiş emisyon spektrumları (maksimum absorpsiyon dalga boyunda uyarılmış).

Bu nedenle, çözelti içinde ve TiO_2 üzerinde adsorbe edilmiş durumda olan ANT+BIM33 ve ANT+C1'in absorpsiyon spektrumları, bireysel boyaların spektrumlarından daha geniştir. Başka bir deyişle, ortak duyarlaştırılmış sistemlerin absorpsiyon spektrumları, her bir boyanın absorpsiyon spektrumlarının birleşimi olarak görülmektedir.



Şekil 4.18. TiO_2 yüzeyine adsorbe edilen ANT, BIM33 ve ANT+BIM33 boyalarının absorpsiyon spektrumları.

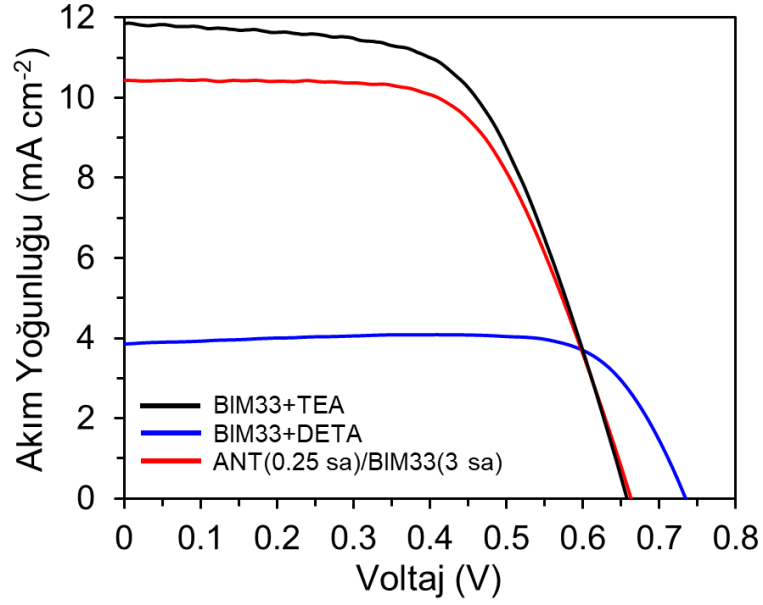


Şekil 4.19. TiO₂ yüzeyine adsorbe edilen ANT, C1 ve ANT+C1 boyaalarının absorpsiyon spektrumları.

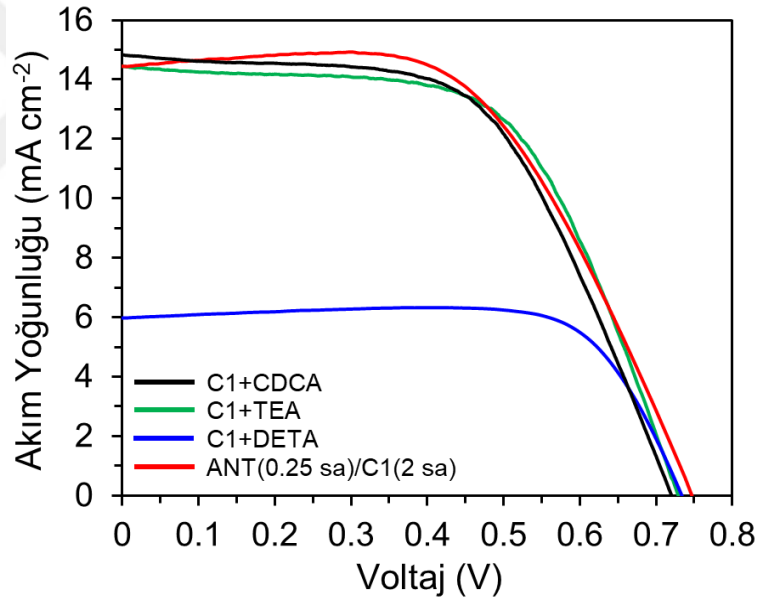
Sonuç olarak, ANT+BIM33 ve ANT+C1'in ortak duyarlaştırılması, pankromatik güneş ışığı hasadına olanak tanıyabilir ve böylece BDGH'lerin fotovoltaiik performansını artırabilir [352].

4.4. Sentetik Metal İçermeyen Organik Boyaların Fotovoltaiik Özellikleri

BIM33 ve C1 bazlı BDGH'lerin farklı ortak adsorbanlarla elde edilen *J-V* grafikleri Şekil 4.20, Şekil 4.21 , Şekil 4.22 ve Şekil 4.23'de gösterilmiş olup, fotovoltaiik parametreler Tablo 4.8, Tablo 4.9 ve Tablo 4.10'da listelenmiştir. Tablo 4.10'da görüldüğü üzere, CDCA ve TEA ilavesi BDGH'lerin fotovoltaiik performansını artırırken, DETA verimlilikleri düşürmektedir.



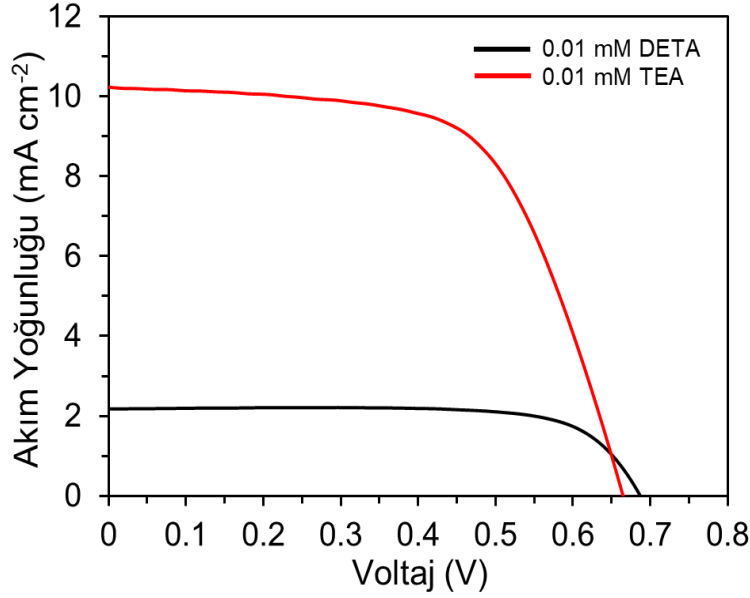
Şekil 4.20. Sentetik metal içermeyen organik BIM33+TEA, BIM33+DETA, ANT(0.25s)/BIM33(3s) boyalarına ait BDGH'lerin *J-V* grafikleri.



Şekil 4.22. Sentetik metal içermeyen organik C1+CDCA, C1+TEA, C1+DETA, ANT(0.25 sa)/C1(2 sa) boyalarına ait BDGH'lerin *J-V* grafikleri.

Bu sonuçlar, doğrusal yapıdaki DETA'ya kıyasla, daha küçük yapıli BIM33 ve C1 için büyük yapıli CDCA ve TEA'nın, büyük yapıli ANT'ye oranla daha uygun olduğunu göstermektedir. Diğer bir deyişle, ortak adsorban boyutu, duyarlaştırıcının boyutu küçüldükçe artmaktadır. Bu sırada, TEA bazlı BDGH'lerin EDV değerleri, CDCA bazlı olanlardan biraz daha yüksek olup, TEA'nın daha küçük yapıli boyalar için daha uygun olabileceğini göstermektedir. Sonuç olarak, BIM33 ve C1 için %3,19 ve %5,01 olan EDV değerlerine kıyasla, BIM33+TEA ve C1+TEA'nin EDV değerleri sırasıyla

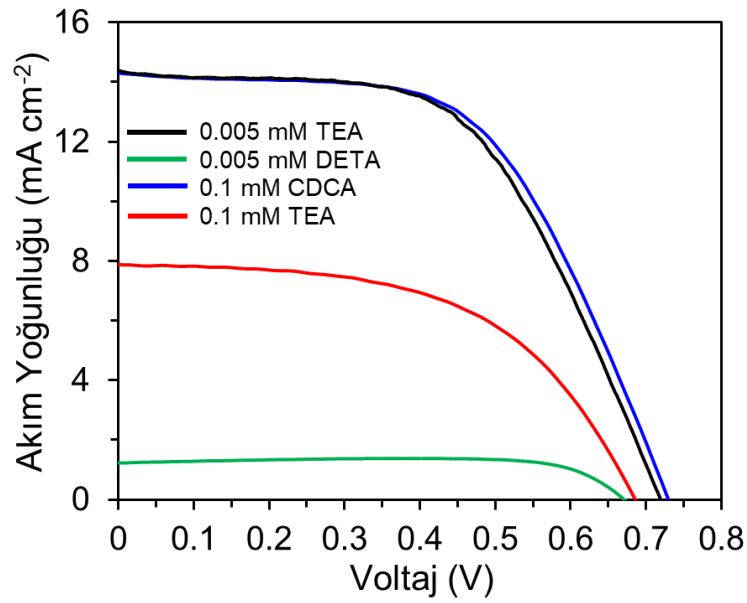
%4,60 ve %6,31 olarak önemli ölçüde artmıştır. Bu sonuçlar, TEA gibi büyük yapıli ortak adsorbanların, BDGH'lerde nispeten küçük duyarlaştırmacılar için kullanılabileceğini göstermektedir.



Şekil 4.22. Farklı ortak adsorbanlar ile BIM33 bazlı BDGH'lerin J-V grafikleri.

Tablo 4.8. Farklı ortak adsorbanlar ile BIM33 bazlı BDGH'lerin fotovoltaiik parametreleri.

Boya	J_{SC} (mA cm ⁻²)	V_{OC} (V)	FF	EDV (%)
BIM33 [21]	8.81	0.603	0.60	3.19
BIM33+0.1 mM CDCA [21]	11.04	0.619	0.60	4.10
BIM33+0.01 mM DETA	2.17	0.687	0.74	1.10
BIM33+0.01 mM TEA	10.23	0.664	0.62	4.21



Şekil 4.23 Farklı ortak adsorbanlar ile C1 bazlı BDGH'lerin J-V grafikleri.

Tablo 4.9. Farklı ortak adsorbanlar ile C1 bazlı BDGH'lerin fotovoltaiik parametreleri.

Boya	J_{SC} (mA cm ⁻²)	V_{OC} (V)	FF	EDV (%)
C1 [20]	11.12	0.751	0.60	5.01
C1+0.01 mM CDCA	14.31	0.729	0.57	5.95
C1+0.005 mM TEA	14.37	0.719	0.56	5.79
C1+0.1 mM TEA	7.89	0.686	0.55	2.98
C1+0.01 mM DETA	1.22	0.671	0.84	0.69

BDGH'lerin performansını daha da artırmak amacıyla, ANT, BIM33 ve C1 ile sıralı ortak duyarlaştırma yöntemi uygulanmıştır. Bu işlemde, TiO₂ fotoanotlar önce 0,25 saat ANT çözeltisine, ardından sırasıyla 3 saat BIM33 veya 2 saat C1 çözeltilerine daldırılarak ortak duyarlaştırılmış BDGH'ler üretilmiştir. Şekil 4.20, Şekil 4.21 ve Tablo 4.10'da gösterildiği üzere, ANT (0,25 saat)/BIM33 (3 saat) ve ANT (0,25 saat)/C1 (2 saat) bazlı BDGH'ler sırasıyla %4,28 ve %6,25'e kadar artan EDV değerleri sergilemiştir. Bu artış, boyaların ortak duyarlaştırılmasıyla elde edilen daha geniş ışık absorpsiyonu ve kompakt boya absorpsiyonu ile ilişkili olabilir [353]. Ancak, ortak duyarlaştırılmış BDGH'lerin EDV değerleri, TEA ile birlikte kullanılan boyaların

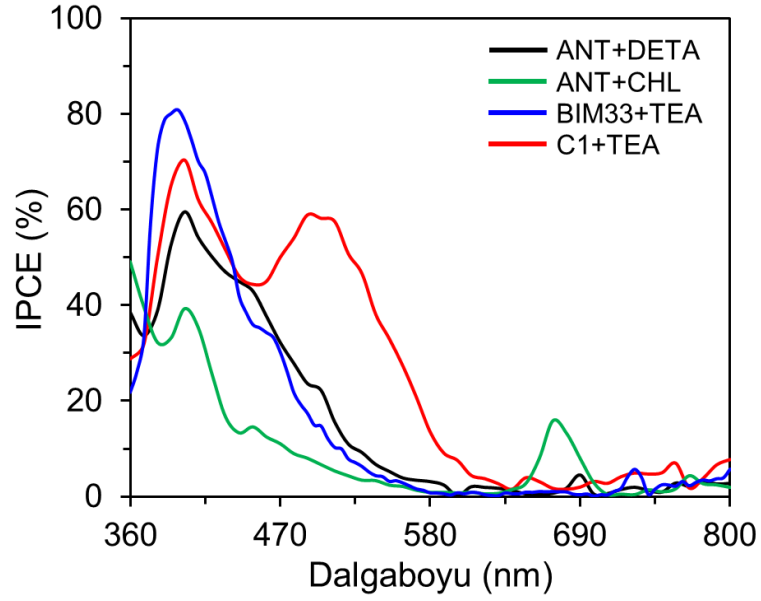
verimliliğinden biraz daha düşüktür. Bu nedenle, BIM33 ve C1 için TEA ortak adsorpsiyonunun, ANT ile BIM33 ve C1'in ortak duyarlaştırılmasına kıyasla BDGH'lerin performansını artırmak için daha uygun bir strateji olabileceği düşünülmektedir.

Tablo 4.10. Sentetik metal içermeyen organik boyalar üzerindeki BDGH'lerin fotovoltaiik parametreleri.

Boya	J_{SC} (mA cm ⁻²)	V_{OC} (V)	FF	EDV (%)
BIM33+0.005 mM TEA	11.86	0.657	0.59	4.60
BIM33+0.005 mM DETA	3.86	0.734	0.79	2.24
ANT(0.25 sa)/BIM33 (3 sa)	10.43	0.662	0.62	4.28
C1+0.005 mM CDCA	14.82	0.720	0.58	6.19
C1+0.01 mM TEA	14.45	0.728	0.60	6.31
C1+0.005 mM DETA	5.97	0.733	0.77	3.37
ANT(0.25 sa)/C1 (2 sa)	14.44	0.746	0.58	6.25

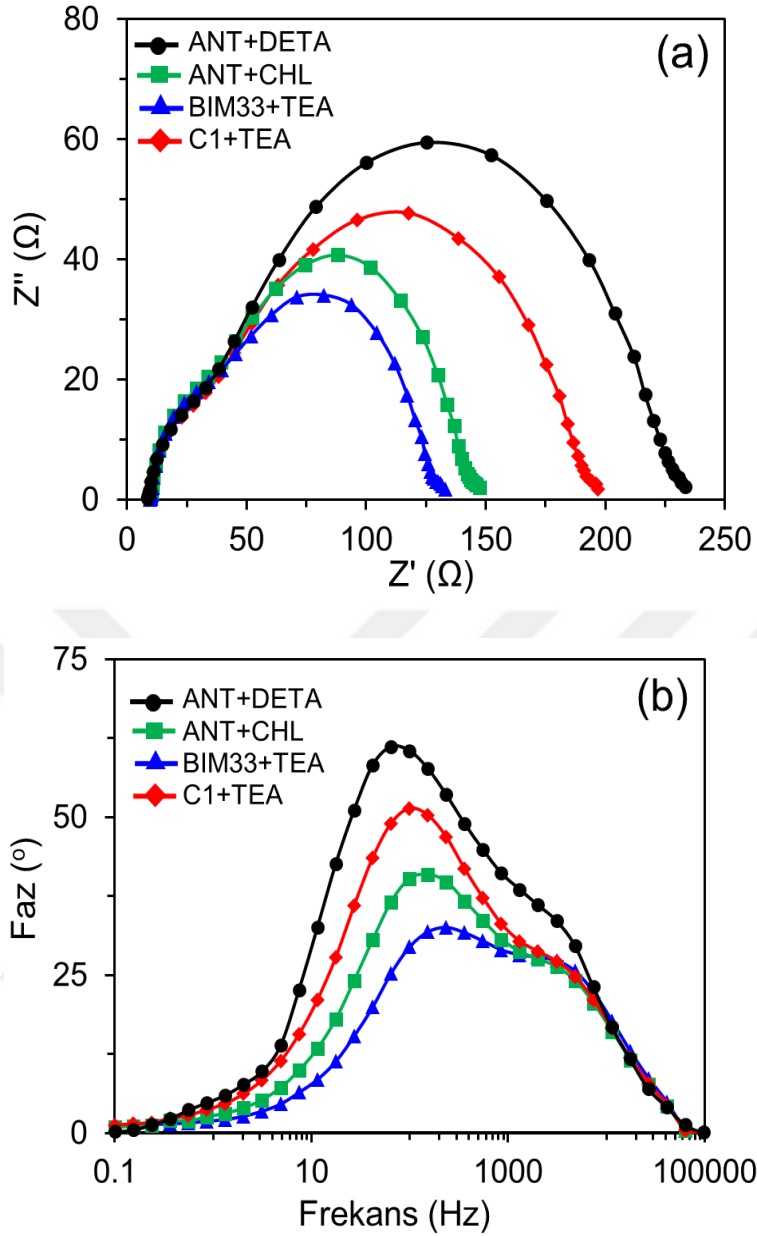
4.5. Boya Duyarlı Güneş Hücrelerinin IPCE ve EIS Özellikleri

Farklı BDGH'lerin J_{SC} değerlerini değerlendirmek için, fotondan akıma dönüşüm verimliliği (IPCE) ölçümleri kaydedilmiş ve Şekil 4.24'de gösterilmiştir. ANT+DETA, ANT+CHL, BIM33+TEA ve C1+TEA sistemlerinin maksimum IPCE değerleri sırasıyla %60, %39, %81 ve %70 olarak belirlenmiştir. Açıkça, C1 + TEA, BIM33 + TEA'ya kıyasla daha geniş bir IPCE profili sergilemekte, ancak IPCE değeri biraz daha düşük kalmaktadır. Bu geniş IPCE profili, TiO₂ üzerinde C1'in absorpsiyon spektrumu ile de uyum göstermektedir. Bu nedenle, C1+TEA bazlı BDGH, dört BDGH arasında en iyi IPCE performansını sergileyerek diğer hücrelere göre daha yüksek bir fotoyük akımı sağlamaktadır [354].



Şekil 4.24. ANT + DETA, ANT + CHL, BIM33+TEA ve C1+TEA bazlı BDGH'lerin IPCE grafikleri.

BDGH'lerdeki yük transfer süreçlerini araştırmak amacıyla, karanlık koşullarda elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) analizi yapılmıştır. Nyquist diyagramlarında (Şekil 4.25a), ana yarı dairenin çapı (yük rekombinasyon direnci) BIM33 + TEA (84Ω) < ANT + CHL (98Ω) < C1 + TEA (148Ω) < ANT + DETA (184Ω) sırasına göre artmakta olup, bu sıra deneysel V_{OC} değerlerindeki değişimlerle uyum göstermektedir. Bode diyagramlarından tahmin edilen elektron ömrü ise BIM33 + TEA (0.68 ms) < ANT + CHL (1.05 ms) < C1 + TEA (1.61 ms) < ANT + DETA (2.48 ms) sırasına göre artış göstermekte olup, bu eğilim de V_{OC} ile uyumludur (Şekil 4.25b). ANT+DETA için en uzun elektron ömrü, TiO_2 ile elektrolit arasındaki elektron rekombinasyonunun etkin bir şekilde baskılandığını doğrulamaktadır [355].



Şekil 4.25. ANT + DETA, ANT + CHL, BIM33+TEA ve C1+TEA bazlı BDGH'lerin Nyquist (a) ve Bode (b) grafikleri.

Tablo 4.11, BDGH verimlilikleri açısından bazı yöntemleri karşılaştırmaktadır. Kovalent bağlı boya ve ortak adsorban yöntemlerinin amacı, BDGH verimliliğini bir boya veya ortak adsorbanın ana boya yapısına kovalent bağlanması yoluyla artırmaktır [356,357]. Ardışık seri çok bağlantılı ve tandem yöntemlerinde ise, BDGH'ler yüksek EDV elde etmek için üst ve alt cihaz arasında seri veya paralel konfigürasyonda bağlanmaktadır [358,359]. Bu çalışmada kullanılan ortak duyarlaştırma ve ortak adsorpsiyon yöntemleriyle karşılaştırıldığında, bahsedilen yöntemler nispeten daha zaman alıcı ve maliyetlidir. Tablo 4.4'ten çıkarılabileceği üzere, bu çalışmada kullanılan yöntemler, EDV artış yüzdesi açısından çoğu diğer yönteme göre daha üstün

görülmektedir. Ayrıca, bu çalışmadaki boyaların fotovoltaiik performansları, ortak duyarlaştırma ve ortak adsorpsiyon yöntemlerine dayalı olarak sentetik ve doğal boyalarla yapılan önceki çalışmalarla benzer şekilde iyileştirilmiştir [21,24,345,350,360]. Gelecekteki çalışmalarda, BDGH'lerin boya bazlı fotovoltaiik performansını artırmak için hesaplamalı yöntemlere odaklanılacaktır.

Tablo 4.11. BDGH'lerin fotovoltaiik performansının artırılması için uygulanan yöntemlerin karşılaştırılması.

Boya	Yöntem	EDV (%)	EDV'deki artış (%)
XW61 [356]	Kovalent bağlı boyalar	12.4	12
C₆-CDCA [357]	Kovalent bağlı ortak adsorbanlar	6.11	12
D35/(AP25+D35) [358]	Sıralı seri çoklu bağlantı	10.3	24
SGT-137/SGT-021 [359]	Tandem yapılı	14.64	41
ANT+DETA	Ortak adsorpsiyon	4.33	122
ANT+CHL	Ortak duyarlaştırma	2.39	23
BIM33+TEA	Ortak adsorpsiyon	4.60	44
C1+TEA	Ortak adsorpsiyon	6.31	26



5. SONUÇ VE ÖNERİLER

İki doğal (antosiyenin (ANT) ve klorofil (CHL)) ve iki sentetik metal içermeyen organik (BIM33 ve C1) boya, boya duyarlı güneş hücreleri (BDGH'ler) için duyarlaştırıcı/ortak duyarlaştırıcı olarak kullanılmıştır. BDGH'lerin spektral yanıtlarını iyileştirmek amacıyla, CHL, BIM33 ve C1 boya ANT boyası ile ortak duyarlaştırılmıştır. Ayrıca, yük rekombinasyonunu ve boya agregasyonunu önlemek için trietilamin (TEA) ve dietilentriamin (DETA) boyalarla birlikte ortak adsorban olarak kullanılmıştır. Tek başına kullanılan boyalarla karşılaştırıldığında, ANT+CHL, ANT+DETA, BIM33+TEA ve C1+TEA bazlı BDGH'lerin enerji dönüşüm verimlilikleri sırasıyla %2,39, %4,33, %4,60 ve %6,31 olarak artırılmıştır. Özetle, bu sonuçlar, doğal ve sentetik metal içermeyen organik boyalar kullanarak cihaz performansını artırmak için etkili stratejiler sunmaktadır.

Çalışmada doğal boyalar (ANT ve CHL) ve sentetik metal içermeyen organik boyalar (BIM33 ve C1) kullanılmıştır. Bu boyaların birlikte kullanımı ve triethylamine (TEA) ile diethylenetriamine (DETA) gibi yardımcı adsorbanların eklenmesiyle DSSC performansı önemli ölçüde iyileştirilmiştir. Yardımcı adsorbanlar, boya birikimini önlemiş ve yük taşıma verimliliğini artırmıştır. ANT+DETA kombinasyonu, %4.33'lük en yüksek enerji dönüşüm verimliliği (EDV) sağlamıştır. C1+TEA kombinasyonu ise %6.31 ile en iyi performansı göstermiştir.

Ortak duyarlılaştırıcı olarak kullanılan CHL ve ANT boyaalarının kombinasyonu, spektral absorpsiyon aralığını genişletmiş ve TiO_2 yüzeyinde daha iyi bir kaplama sağlayarak kısa devre akımını (J_{SC}) ve açık devre voltajını (V_{OC}) artırmıştır.

Elektron transferine ilişkin yapılan elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) analizlerinde, DETA'nın rekombinasyonu baskıladığı ve elektron yaşam süresini uzattığı görülmüştür. Bu durum, yüksek açık devre voltajını (V_{OC}) ve kısa devre akımını (J_{SC}) değerlerine katkı sağlamıştır.

Triethylamine (TEA) ve Diethylenetriamine (DETA) gibi yardımcı adsorbanların DSSC performansı üzerindeki olumlu etkileri göz önünde bulundurularak, bu tür kimyasal modifikasyonların yaygınlaştırılması önerilmektedir.

Farklı dalga boylarında ışık absorpsiyonunu artırmak için, doğal ve sentetik boyaların kombinasyonu stratejisinin daha fazla araştırılması önerilmektedir. Sentetik boyaların çevresel etkilerinin azaltılması için, doğal boyalarla ortak duyarlılaştırma yöntemlerinin geliştirilmesi önem taşımaktadır.

DETA gibi küçük moleküler boyutlu adsorbanların, büyük moleküllü boyaların yüzey kaplama özelliklerini iyileştirdiği ve elektron taşıma verimliliğini artırdığı gözlemlenmiştir. Bu yaklaşımlar, yeni tasarımlarda dikkate alınmalıdır.



KAYNAKLAR

- [1] Maria van der Hoeven. Energy and Climate Change. World Energy Outlook Spec Rep 2015. <https://www.iea.org/reports/energy-and-climate-change>.
- [2] Patrick Eickemeier. The Intergovernmental Panel on Climate Change. Intergov Panel Clim Chang IPCC, 2015. <https://www.ipcc.ch/report/ar5/wg3/>.
- [3] Barber J. Photosynthetic energy conversion: natural and artificial. Chem Soc Rev 2009;38:185–96. <https://doi.org/10.1039/B802262N>.
- [4] U.S. Energy Information Administration. Int Energy Outlook 2023 n.d. <https://www.eia.gov/outlooks/ieo/data.php> (accessed October 11, 2023).
- [5] Inspire Clean Energy n.d. <https://www.inspirecleanenergy.com/blog/clean-energy-101/types-of-renewable-energy-sources>.
- [6] T.C. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı 2022. <https://enerji.gov.tr/eigm-yenilenebilir-enerji-kaynaklar-jeotermal>.
- [7] Hagfeldt A, Boschloo G, Sun L, Kloo L, Pettersson H. Dye-Sensitized Solar Cells. Chem Rev 2010;110:6595–663. <https://doi.org/10.1021/cr900356p>.
- [8] How much of world energy production and consumption is from renewable energy? EIA's Int Energy Stat 2024. <https://www.eia.gov/tools/faqs/faq.php?id=527&t=4>.
- [9] International Energy Agency. Renewables 2024 Analysis and forecast to 2030. 2024.
- [10] Nocera DG. Personalized Energy: The Home as a Solar Power Station and Solar Gas Station. ChemSusChem 2009;2:387–90. <https://doi.org/10.1002/cssc.200900040>.
- [11] Marques Lameirinhas RA, Torres JPN, de Melo Cunha JP. A Photovoltaic Technology Review: History, Fundamentals and Applications. Energies 2022;15:1823. <https://doi.org/10.3390/en15051823>.
- [12] Engana Carmo J, Neto Torres JP, Cruz G, Marques Lameirinhas RA. Effect of the Inclusion of Photovoltaic Solar Panels in the Autonomy of UAV Time of Flight. Energies 2021;14:876. <https://doi.org/10.3390/en14040876>.
- [13] The Nobel Prize in Physics 1921. Nobel Prize Outreach AB 2024. <https://www.nobelprize.org/prizes/physics/1921/summary/>.
- [14] Ohl R. Light-Sensitive Electric Device. U.S. Patent US2402662A, 1946.
- [15] Chapin DM, Fuller CS, Pearson GL. A New Silicon p-n Junction Photocell for Converting Solar Radiation into Electrical Power. J Appl Phys 1954;25:676–7. <https://doi.org/10.1063/1.1721711>.

- [16] Bernardes S, Lameirinhas RAM, Torres JPN, Fernandes CAF. Characterization and Design of Photovoltaic Solar Cells That Absorb Ultraviolet, Visible and Infrared Light. *Nanomaterials* 2021;11:78. <https://doi.org/10.3390/nano11010078>.
- [17] O'Regan B, Grätzel M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. *Nature* 1991;353:737–40. <https://doi.org/10.1038/353737a0>.
- [18] Kokkonen M, Talebi P, Zhou J, Asgari S, Soomro SA, Elsehrawy F, et al. Advanced research trends in dye-sensitized solar cells. *J Mater Chem A* 2021;9:10527–45. <https://doi.org/10.1039/D1TA00690H>.
- [19] Hashmi G, Miettunen K, Peltola T, Halme J, Asghar I, Aitola K, et al. Review of materials and manufacturing options for large area flexible dye solar cells. *Renew Sustain Energy Rev* 2011;15:3717–32. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.06.004>.
- [20] Arslan BS. Effect of electron donor groups on the performance of benzothiadiazole dyes with simple structures for dye-sensitized solar cells. *J Photochem Photobiol A Chem* 2024;449:115392. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2023.115392>.
- [21] Gezgin M, Arslan BS, Avcı D, Nebioğlu M, Şişman İ. Novel D– π –A dye as a co-sensitizer of indoline and benzothiadiazole dyes to enhance photovoltaic performance of dye-sensitized solar cells. *J Photochem Photobiol A Chem* 2025;458:115977. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2024.115977>.
- [22] Pan J, Song H, Lian C, Liu H, Xie Y. Cocktail co-sensitization of porphyrin dyes with additional donors and acceptors for developing efficient dye-sensitized solar cells. *Dye Pigment* 2017;140:36–46. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2017.01.027>.
- [23] Zhang J, Zhong A, Huang G, Yang M, Li D, Teng M, et al. Enhanced efficiency with CDCA co-adsorption for dye-sensitized solar cells based on metallosalophen complexes. *Sol Energy* 2020;209:316–24. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2020.08.096>.
- [24] Sevindik S, Gezgin M, Öztürk N, Arslan BS, Avcı D, Nebioğlu M, et al. Novel quinoline-based sensitizers coupled with diethylenetriamine as a new co-adsorbent to improve photovoltaic performance of dye-sensitized solar cells. *Dye Pigment* 2023;218:111476. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2023.111476>.
- [25] Nofuentes G, García-Domingo B, Muñoz JV, Chenlo F. Analysis of the dependence of the spectral factor of some PV technologies on the solar spectrum distribution. *Appl Energy* 2014;113:302–9. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2013.07.044>.
- [26] Gueymard CA, Myers D, Emery K. Proposed reference irradiance spectra for solar energy systems testing. *Sol Energy* 2002;73:443–67. [https://doi.org/10.1016/S0038-092X\(03\)00005-7](https://doi.org/10.1016/S0038-092X(03)00005-7).
- [27] Gueymard CA. The sun's total and spectral irradiance for solar energy applications and solar radiation models. *Sol Energy* 2004;76:423–53. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2003.08.039>.

- [28] Michaels H, Rinderle M, Freitag R, Benesperi I, Edvinsson T, Socher R, et al. Dye-sensitized solar cells under ambient light powering machine learning: towards autonomous smart sensors for the internet of things. *Chem Sci* 2020;11:2895–906. <https://doi.org/10.1039/C9SC06145B>.
- [29] Mathews I, King PJ, Stafford F, Frizzell R. Performance of III–V Solar Cells as Indoor Light Energy Harvesters. *IEEE J Photovoltaics* 2016;6:230–5. <https://doi.org/10.1109/JPHOTOV.2015.2487825>.
- [30] De Rossi F, Pontecorvo T, Brown TM. Characterization of photovoltaic devices for indoor light harvesting and customization of flexible dye solar cells to deliver superior efficiency under artificial lighting. *Appl Energy* 2015;156:413–22. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.07.031>.
- [31] Solar Power Europe. Global Market Outlook for Solar Power 2022. <https://www.solarpowereurope.org/insights/market-outlooks/global-market-outlook-for-solar-power-2022>.
- [32] Eperon GE, Hörantner MT, Snaith HJ. Metal halide perovskite tandem and multiple-junction photovoltaics. *Nat Rev Chem* 2017;1:0095. <https://doi.org/10.1038/s41570-017-0095>.
- [33] Peng J, Lu L, Yang H. Review on life cycle assessment of energy payback and greenhouse gas emission of solar photovoltaic systems. *Renew Sustain Energy Rev* 2013;19:255–74. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.11.035>.
- [34] Best Research-Cell Efficiency Chart. Natl Renew Energy Lab 2024. <https://www.nrel.gov/pv/interactive-cell-efficiency.html>.
- [35] Belfar A, Mostefaoui R. Simulation of n1-p2 Microcrystalline Silicon Tunnel Junction with AMPS-1D in a-Si :H/ μ c-Si :H Tandem Solar Cells. *J Appl Sci* 2011;11:2932–9. <https://doi.org/10.3923/jas.2011.2932.2939>.
- [36] Sharma S, Jain KK, Sharma A. Solar Cells: In Research and Applications—A Review. *Mater Sci Appl* 2015;06:1145–55. <https://doi.org/10.4236/msa.2015.612113>.
- [37] Czochralski method n.d. https://en.wikipedia.org/wiki/Czochralski_method.
- [38] Park SR, Pandey AK, Tyagi VV, Tyagi SK. Energy and exergy analysis of typical renewable energy systems. *Renew Sustain Energy Rev* 2014;30:105–23. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.09.011>.
- [39] Shubbak MH. Advances in solar photovoltaics: Technology review and patent trends. *Renew Sustain Energy Rev* 2019;115:109383. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109383>.
- [40] El Chaar L, Lamont LA, El Zein N. Review of photovoltaic technologies. *Renew Sustain Energy Rev* 2011;15:2165–75. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.01.004>.
- [41] Deb SK. Recent developments in high efficiency photovoltaic cells. *Renew Energy* 1998;15:467–72. [https://doi.org/10.1016/S0960-1481\(98\)00206-7](https://doi.org/10.1016/S0960-1481(98)00206-7).
- [42] Algora C, Ortiz E, Rey-Stolle I, Diaz V, Pena R, Andreev VM, et al. A GaAs solar cell with an efficiency of 26.2% at 1000 suns and 25.0% at 2000 suns. *IEEE Trans Electron Devices* 2001;48:840–4. <https://doi.org/10.1109/16.918225>.

- [43] Ogbomo OO, Amalu EH, Ekere NN, Olagbegi PO. A review of photovoltaic module technologies for increased performance in tropical climate. *Renew Sustain Energy Rev* 2017;75:1225–38. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.11.109>.
- [44] Webb DR, Wilson SE, Carter DE. Comparative pulmonary toxicity of gallium arsenide, gallium(III) oxide, or arsenic(III) oxide intratracheally instilled into rats. *Toxicol Appl Pharmacol* 1986;82:405–16. [https://doi.org/10.1016/0041-008X\(86\)90276-0](https://doi.org/10.1016/0041-008X(86)90276-0).
- [45] Green MA. Thin-film solar cells: review of materials, technologies and commercial status. *J Mater Sci Mater Electron* 2007;18:15–9. <https://doi.org/10.1007/s10854-007-9177-9>.
- [46] Britt J, Ferekides C. Thin-film CdS/CdTe solar cell with 15.8% efficiency. *Appl Phys Lett* 1993;62:2851–2. <https://doi.org/10.1063/1.109629>.
- [47] SITES J, LIU X. Recent efficiency gains for CdTe and CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ solar cells: What has changed? *Sol Energy Mater Sol Cells* 1996;41–42:373–9. [https://doi.org/10.1016/0927-0248\(95\)00108-5](https://doi.org/10.1016/0927-0248(95)00108-5).
- [48] Peumans P, Yakimov A, Forrest SR. Small molecular weight organic thin-film photodetectors and solar cells. *J Appl Phys* 2003;93:3693–723. <https://doi.org/10.1063/1.1534621>.
- [49] Ranabhat K, Patrikeev L, Antal'evna-Revina A, Andrianov K, Lapshinsky V, Sofronova E. An introduction to solar cell technology. *Istraz i Proj Za Privredu* 2016;14:481–91. <https://doi.org/10.5937/jaes14-10879>.
- [50] Carlson DE, Wronski CR. Amorphous silicon solar cell. *Appl Phys Lett* 1976;28:671–3. <https://doi.org/10.1063/1.88617>.
- [51] (Mariska) de Wild-Scholten MJ. Energy payback time and carbon footprint of commercial photovoltaic systems. *Sol Energy Mater Sol Cells* 2013;119:296–305. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2013.08.037>.
- [52] Dubey S, Sarvaiya JN, Seshadri B. Temperature Dependent Photovoltaic (PV) Efficiency and Its Effect on PV Production in the World – A Review. *Energy Procedia* 2013;33:311–21. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2013.05.072>.
- [53] Olson DC, Pirijs J, Collins RT, Shaheen SE, Ginley DS. Hybrid photovoltaic devices of polymer and ZnO nanofiber composites. *Thin Solid Films* 2006;496:26–9. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.08.179>.
- [54] Romeo N, Bosio A, Tedeschi R, Romeo A, Canevari V. A highly efficient and stable CdTe/CdS thin film solar cell. *Sol Energy Mater Sol Cells* 1999;58:209–18. [https://doi.org/10.1016/S0927-0248\(98\)00204-9](https://doi.org/10.1016/S0927-0248(98)00204-9).
- [55] Nykyrui LI, Yavorskyi RS, Zapukhlyak ZR, Wisz G, Potera P. Evaluation of CdS/CdTe thin film solar cells: SCAPS thickness simulation and analysis of optical properties. *Opt Mater (Amst)* 2019;92:319–29. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.04.029>.
- [56] Lee S, Lee ES, Kim TY, Cho JS, Eo YJ, Yun JH, et al. Effect of annealing treatment on CdS/CIGS thin film solar cells depending on different CdS deposition temperatures. *Sol Energy Mater Sol Cells* 2015;141:299–308. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2015.05.052>.

- [57] Mohammad Bagher A. Types of Solar Cells and Application. *Am J Opt Photonics* 2015;3:94. <https://doi.org/10.11648/j.ajop.20150305.17>.
- [58] Bunea G, Wilson K, Meydbray Y, Campbell M, De Ceuster D. Low Light Performance of Mono-Crystalline Silicon Solar Cells. 2006 IEEE 4th World Conf. Photovolt. Energy Conf., IEEE; 2006, p. 1312–4. <https://doi.org/10.1109/WCPEC.2006.279655>.
- [59] Razykov TM, Ferekides CS, Morel D, Stefanakos E, Ullal HS, Upadhyaya HM. Solar photovoltaic electricity: Current status and future prospects. *Sol Energy* 2011;85:1580–608. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2010.12.002>.
- [60] Keis K, Magnusson E, Lindström H, Lindquist S-E, Hagfeldt A. A 5% efficient photoelectrochemical solar cell based on nanostructured ZnO electrodes. *Sol Energy Mater Sol Cells* 2002;73:51–8. [https://doi.org/10.1016/S0927-0248\(01\)00110-6](https://doi.org/10.1016/S0927-0248(01)00110-6).
- [61] Law M, Greene LE, Johnson JC, Saykally R, Yang P. Nanowire dye-sensitized solar cells. *Nat Mater* 2005;4:455–9. <https://doi.org/10.1038/nmat1387>.
- [62] Dodoo-Arhin D, Howe RCT, Hu G, Zhang Y, Hiralal P, Bello A, et al. Inkjet-printed graphene electrodes for dye-sensitized solar cells. *Carbon N Y* 2016;105:33–41. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.04.012>.
- [63] Hashmi SG, Ozkan M, Halme J, Misic KD, Zakeeruddin SM, Paltakari J, et al. High performance dye-sensitized solar cells with inkjet printed ionic liquid electrolyte. *Nano Energy* 2015;17:206–15. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2015.08.019>.
- [64] Agrawal A, Siddiqui SA, Soni A, Khandelwal K, Sharma GD. Performance analysis of TiO₂ based dye sensitized solar cell prepared by screen printing and doctor blade deposition techniques. *Sol Energy* 2021;226:9–19. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2021.08.001>.
- [65] Tinguely J-C, Solarska R, Braun A, Graule T. Low-temperature roll-to-roll coating procedure of dye-sensitized solar cell photoelectrodes on flexible polymer-based substrates. *Semicond Sci Technol* 2011;26:045007. <https://doi.org/10.1088/0268-1242/26/4/045007>.
- [66] Antonietta Loi M, Hummelen JC. Perovskites under the Sun. *Nat Mater* 2013;12:1087–9. <https://doi.org/10.1038/nmat3815>.
- [67] Kim H-S, Im SH, Park N-G. Organolead Halide Perovskite: New Horizons in Solar Cell Research. *J Phys Chem C* 2014;118:5615–25. <https://doi.org/10.1021/jp409025w>.
- [68] Hoppe H, Sariciftci NS. Polymer Solar Cells. *Photoresponsive Polym. II*, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg; 2007, p. 1–86. https://doi.org/10.1007/12_2007_121.
- [69] Philipps SP, Bett AW. III-V Multi-junction solar cells and concentrating photovoltaic (CPV) systems. *Adv Opt Technol* 2014;3:469–78. <https://doi.org/10.1515/aot-2014-0051>.
- [70] Jakhar S, Soni MS, Gakkhar N. Historical and recent development of concentrating photovoltaic cooling technologies. *Renew Sustain Energy Rev* 2016;60:41–59. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.01.083>.

- [71] Liu H, Avrutin V, Izyumskaya N, Özgür Ü, Morkoç H. Transparent conducting oxides for electrode applications in light emitting and absorbing devices. *Superlattices Microstruct* 2010;48:458–84. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2010.08.011>.
- [72] Grätzel M. Photoelectrochemical cells. *Nature* 2001;414:338–44. <https://doi.org/10.1038/35104607>.
- [73] Mathew S, Yella A, Gao P, Humphry-Baker R, Curchod BFE, Ashari-Astani N, et al. Dye-sensitized solar cells with 13% efficiency achieved through the molecular engineering of porphyrin sensitizers. *Nat Chem* 2014;6:242–7. <https://doi.org/10.1038/nchem.1861>.
- [74] Baxter JB. Commercialization of dye sensitized solar cells: Present status and future research needs to improve efficiency, stability, and manufacturing. *J Vac Sci Technol A Vacuum, Surfaces, Film* 2012;30. <https://doi.org/10.1116/1.3676433>.
- [75] Hardin BE, Snaith HJ, McGehee MD. The renaissance of dye-sensitized solar cells. *Nat Photonics* 2012;6:162–9. <https://doi.org/10.1038/nphoton.2012.22>.
- [76] Snaith HJ. Estimating the Maximum Attainable Efficiency in Dye-Sensitized Solar Cells. *Adv Funct Mater* 2010;20:13–9. <https://doi.org/10.1002/adfm.200901476>.
- [77] Han L, Koide N, Chiba Y, Mitate T. Modeling of an equivalent circuit for dye-sensitized solar cells. *Appl Phys Lett* 2004;84:2433–5. <https://doi.org/10.1063/1.1690495>.
- [78] Barbé CJ, Arendse F, Comte P, Jirousek M, Lenzmann F, Shklover V, et al. Nanocrystalline Titanium Oxide Electrodes for Photovoltaic Applications. *J Am Ceram Soc* 1997;80:3157–71. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1997.tb03245.x>.
- [79] Saito M, Fujihara S. Large photocurrent generation in dye-sensitized ZnO solar cells. *Energy Environ Sci* 2008;1:280. <https://doi.org/10.1039/b806096g>.
- [80] Memarian N, Concina I, Braga A, Rozati SM, Vomiero A, Sberveglieri G. Hierarchically Assembled ZnO Nanocrystallites for High-Efficiency Dye-Sensitized Solar Cells. *Angew Chemie Int Ed* 2011;50:12321–5. <https://doi.org/10.1002/anie.201104605>.
- [81] He Y, Hu J, Xie Y. High-efficiency dye-sensitized solar cells of up to 8.03% by air plasma treatment of ZnO nanostructures. *Chem Commun* 2015;51:16229–32. <https://doi.org/10.1039/C5CC04567C>.
- [82] Zhang Q, Dandeneau CS, Zhou X, Cao G. ZnO Nanostructures for Dye-Sensitized Solar Cells. *Adv Mater* 2009;21:4087–108. <https://doi.org/10.1002/adma.200803827>.
- [83] Onwona-Agyeman B, Kaneko S, Kumara A, Okuya M, Murakami K, Konno A, et al. Sensitization of Nanocrystalline SnO₂ Films with Indoline Dyes. *Jpn J Appl Phys* 2005;44:L731. <https://doi.org/10.1143/JJAP.44.L731>.
- [84] Birkel A, Lee Y-G, Koll D, Meerbeek X Van, Frank S, Choi MJ, et al. Highly efficient and stable dye-sensitized solar cells based on SnO₂ nanocrystals prepared by microwave-assisted synthesis. *Energy Environ Sci* 2012;5:5392–400. <https://doi.org/10.1039/C1EE02115J>.

- [85] Sayama K, Sugihara H, Arakawa H. Photoelectrochemical Properties of a Porous Nb₂O₅ Electrode Sensitized by a Ruthenium Dye. *Chem Mater* 1998;10:3825–32. <https://doi.org/10.1021/cm980111l>.
- [86] Guo P, Aegerter MA. Ru(II) sensitized Nb₂O₅ solar cell made by the sol-gel process. *Thin Solid Films* 1999;351:290–4. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(99\)00215-1](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(99)00215-1).
- [87] Abdul Rani R, Zoolfakar AS, Subbiah J, Ou JZ, Kalantar-zadeh K. Highly ordered anodized Nb₂O₅ nanochannels for dye-sensitized solar cells. *Electrochem Commun* 2014;40:20–3. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2013.12.011>.
- [88] Burnside S, Moser J-E, Brooks K, Grätzel M, Cahen D. Nanocrystalline Mesoporous Strontium Titanate as Photoelectrode Material for Photosensitized Solar Devices: Increasing Photovoltage through Flatband Potential Engineering. *J Phys Chem B* 1999;103:9328–32. <https://doi.org/10.1021/jp9913867>.
- [89] Yang S, Kou H, Wang J, Xue H, Han H. Tunability of the Band Energetics of Nanostructured SrTiO₃ Electrodes for Dye-Sensitized Solar Cells. *J Phys Chem C* 2010;114:4245–9. <https://doi.org/10.1021/jp9117979>.
- [90] Tan B, Toman E, Li Y, Wu Y. Zinc Stannate (Zn₂SnO₄) Dye-Sensitized Solar Cells. *J Am Chem Soc* 2007;129:4162–3. <https://doi.org/10.1021/ja070804f>.
- [91] Lana-Villarreal T, Boschloo G, Hagfeldt A. Nanostructured Zinc Stannate as Semiconductor Working Electrodes for Dye-Sensitized Solar Cells. *J Phys Chem C* 2007;111:5549–56. <https://doi.org/10.1021/jp0678756>.
- [92] Chen J, Lu L, Wang W. Zn₂SnO₄ Nanowires as Photoanode for Dye-Sensitized Solar Cells and the Improvement on Open-Circuit Voltage. *J Phys Chem C* 2012;116:10841–7. <https://doi.org/10.1021/jp301770n>.
- [93] Chen J, Wang W. Carrier transport processes in dye sensitized solar cells based on Zn₂SnO₄ nanostructures studied by intensity modulated photocurrent/photovoltage spectroscopy. *Appl Phys Lett* 2013;102. <https://doi.org/10.1063/1.4808344>.
- [94] Ohsaki Y, Masaki N, Kitamura T, Wada Y, Okamoto T, Sekino T, et al. Dye-sensitized TiO₂ nanotube solar cells: fabrication and electronic characterization. *Phys Chem Chem Phys* 2005;7:4157. <https://doi.org/10.1039/b511016e>.
- [95] Zhu K, Neale NR, Miedaner A, Frank AJ. Enhanced Charge-Collection Efficiencies and Light Scattering in Dye-Sensitized Solar Cells Using Oriented TiO₂ Nanotubes Arrays. *Nano Lett* 2007;7:69–74. <https://doi.org/10.1021/nl062000o>.
- [96] Shankar K, Bandara J, Paulose M, Wietasch H, Varghese OK, Mor GK, et al. Highly Efficient Solar Cells using TiO₂ Nanotube Arrays Sensitized with a Donor-Antenna Dye. *Nano Lett* 2008;8:1654–9. <https://doi.org/10.1021/nl080421v>.

- [97] Roy P, Kim D, Lee K, Spiecker E, Schmuki P. TiO₂ nanotubes and their application in dye-sensitized solar cells. *Nanoscale* 2010;2:45–59. <https://doi.org/10.1039/B9NR00131J>.
- [98] Jiu J, Isoda S, Wang F, Adachi M. Dye-Sensitized Solar Cells Based on a Single-Crystalline TiO₂ Nanorod Film. *J Phys Chem B* 2006;110:2087–92. <https://doi.org/10.1021/jp055824n>.
- [99] Bwana NN. Effects of the morphology of the electrode nanostructures on the performance of dye-sensitized solar cells. *Nano Res* 2008;1:483–9. <https://doi.org/10.1007/s12274-008-8051-2>.
- [100] Liu B, Aydil ES. Growth of Oriented Single-Crystalline Rutile TiO₂ Nanorods on Transparent Conducting Substrates for Dye-Sensitized Solar Cells. *J Am Chem Soc* 2009;131:3985–90. <https://doi.org/10.1021/ja8078972>.
- [101] Feng X, Shankar K, Varghese OK, Paulose M, Latempa TJ, Grimes CA. Vertically Aligned Single Crystal TiO₂ Nanowire Arrays Grown Directly on Transparent Conducting Oxide Coated Glass: Synthesis Details and Applications. *Nano Lett* 2008;8:3781–6. <https://doi.org/10.1021/nl802096a>.
- [102] Wang X, Liu Y, Zhou X, Li B, Wang H, Zhao W, et al. Synthesis of long TiO₂ nanowire arrays with high surface areas via synergistic assembly route for highly efficient dye-sensitized solar cells. *J Mater Chem* 2012;22:17531. <https://doi.org/10.1039/c2jm32883f>.
- [103] Lin C-Y, Lai Y-H, Chen H-W, Chen J-G, Kung C-W, Vittal R, et al. Highly efficient dye-sensitized solar cell with a ZnO nanosheet-based photoanode. *Energy Environ Sci* 2011;4:3448. <https://doi.org/10.1039/c0ee00587h>.
- [104] Mahmood K, Park S Bin. Highly efficient dye-sensitized solar cell with an electrostatic spray deposited upright-standing boron-doped ZnO (BZO) nanoporous nanosheet-based photoanode. *J Mater Chem A* 2013;1:4826. <https://doi.org/10.1039/c3ta10587c>.
- [105] Jiang L, Sun L, Yang D, Zhang J, Li Y-J, Zou K, et al. Niobium-Doped (001)-Dominated Anatase TiO₂ Nanosheets as Photoelectrode for Efficient Dye-Sensitized Solar Cells. *ACS Appl Mater Interfaces* 2017;9:9576–83. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b14147>.
- [106] Liao J-Y, Lei B-X, Kuang D-B, Su C-Y. Tri-functional hierarchical TiO₂ spheres consisting of anatase nanorods and nanoparticles for high efficiency dye-sensitized solar cells. *Energy Environ Sci* 2011;4:4079. <https://doi.org/10.1039/c1ee01574e>.
- [107] Liao J-Y, Lei B-X, Chen H-Y, Kuang D-B, Su C-Y. Oriented hierarchical single crystalline anatase TiO₂ nanowire arrays on Ti-foil substrate for efficient flexible dye-sensitized solar cells. *Energy Environ Sci* 2012;5:5750–7. <https://doi.org/10.1039/C1EE02766B>.
- [108] Wu W-Q, Lei B-X, Rao H-S, Xu Y-F, Wang Y-F, Su C-Y, et al. Hydrothermal Fabrication of Hierarchically Anatase TiO₂ Nanowire arrays on FTO Glass for Dye-sensitized Solar Cells. *Sci Rep* 2013;3:1352. <https://doi.org/10.1038/srep01352>.

- [109] Kay A, Grätzel M. Dye-Sensitized Core–Shell Nanocrystals: Improved Efficiency of Mesoporous Tin Oxide Electrodes Coated with a Thin Layer of an Insulating Oxide. *Chem Mater* 2002;14:2930–5. <https://doi.org/10.1021/cm0115968>.
- [110] Niinobe D, Makari Y, Kitamura T, Wada Y, Yanagida S. Origin of Enhancement in Open-Circuit Voltage by Adding ZnO to Nanocrystalline SnO₂ in Dye-Sensitized Solar Cells. *J Phys Chem B* 2005;109:17892–900. <https://doi.org/10.1021/jp051753g>.
- [111] Wu S, Han H, Tai Q, Zhang J, Chen BL, Xu S, et al. Improvement in dye-sensitized solar cells with a ZnO-coated TiO₂ electrode by rf magnetron sputtering. *Appl Phys Lett* 2008;92. <https://doi.org/10.1063/1.2903105>.
- [112] Palomares E, Clifford JN, Haque SA, Lutz T, Durrant JR. Control of Charge Recombination Dynamics in Dye Sensitized Solar Cells by the Use of Conformally Deposited Metal Oxide Blocking Layers. *J Am Chem Soc* 2003;125:475–82. <https://doi.org/10.1021/ja027945w>.
- [113] Alarcón H, Boschloo G, Mendoza P, Solis JL, Hagfeldt A. Dye-Sensitized Solar Cells Based on Nanocrystalline TiO₂ Films Surface Treated with Al³⁺ Ions: Photovoltage and Electron Transport Studies. *J Phys Chem B* 2005;109:18483–90. <https://doi.org/10.1021/jp0513521>.
- [114] Law M, Greene LE, Radenovic A, Kuykendall T, Liphardt J, Yang P. ZnO–Al₂O₃ and ZnO–TiO₂ Core–Shell Nanowire Dye-Sensitized Solar Cells. *J Phys Chem B* 2006;110:22652–63. <https://doi.org/10.1021/jp0648644>.
- [115] Ganapathy V, Karunagaran B, Rhee S-W. Improved performance of dye-sensitized solar cells with TiO₂/alumina core–shell formation using atomic layer deposition. *J Power Sources* 2010;195:5138–43. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.01.085>.
- [116] Pang A, Sun X, Ruan H, Li Y, Dai S, Wei M. Highly efficient dye-sensitized solar cells composed of TiO₂@SnO₂ core–shell microspheres. *Nano Energy* 2014;5:82–90. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2014.02.007>.
- [117] Milan R, Selopal GS, Epifani M, Natile MM, Sberveglieri G, Vomiero A, et al. ZnO@SnO₂ engineered composite photoanodes for dye sensitized solar cells. *Sci Rep* 2015;5:14523. <https://doi.org/10.1038/srep14523>.
- [118] Yang S, Huang Y, Huang C, Zhao X. Enhanced Energy Conversion Efficiency of the Sr²⁺-Modified Nanoporous TiO₂ Electrode Sensitized with a Ruthenium Complex. *Chem Mater* 2002;14:1500–4. <https://doi.org/10.1021/cm010609e>.
- [119] Diamant Y, Chen SG, Melamed O, Zaban A. Core–Shell Nanoporous Electrode for Dye Sensitized Solar Cells: the Effect of the SrTiO₃ Shell on the Electronic Properties of the TiO₂ Core. *J Phys Chem B* 2003;107:1977–81. <https://doi.org/10.1021/jp027827v>.
- [120] Wu S, Gao X, Qin M, Liu J-M, Hu S. SrTiO₃ modified TiO₂ electrodes and improved dye-sensitized TiO₂ solar cells. *Appl Phys Lett* 2011;99. <https://doi.org/10.1063/1.3617460>.

- [121] Zaban A, Chen SG, Chappel S, Gregg BA. Bilayer nanoporous electrodes for dye sensitized solar cells. *Chem Commun* 2000;2231–2. <https://doi.org/10.1039/b005921h>.
- [122] Chen SG, Chappel S, Diamant Y, Zaban A. Preparation of Nb₂O₅ Coated TiO₂ Nanoporous Electrodes and Their Application in Dye-Sensitized Solar Cells. *Chem Mater* 2001;13:4629–34. <https://doi.org/10.1021/cm010343b>.
- [123] Barea E, Xu X, González-Pedro V, Ripollés-Sanchis T, Fabregat-Santiago F, Bisquert J. Origin of efficiency enhancement in Nb₂O₅ coated titanium dioxide nanorod based dye sensitized solar cells. *Energy Environ Sci* 2011;4:3414. <https://doi.org/10.1039/c1ee01193f>.
- [124] Kim H-N, Moon JH. Enhanced Photovoltaic Properties of Nb₂O₅-Coated TiO₂ 3D Ordered Porous Electrodes in Dye-Sensitized Solar Cells. *ACS Appl Mater Interfaces* 2012;4:5821–5. <https://doi.org/10.1021/am3014554>.
- [125] Huang SY, Schlichthörl G, Nozik AJ, Grätzel M, Frank AJ. Charge Recombination in Dye-Sensitized Nanocrystalline TiO₂ Solar Cells. *J Phys Chem B* 1997;101:2576–82. <https://doi.org/10.1021/jp962377q>.
- [126] Schlichthörl G, Huang SY, Sprague J, Frank AJ. Band Edge Movement and Recombination Kinetics in Dye-Sensitized Nanocrystalline TiO₂ Solar Cells: A Study by Intensity Modulated Photovoltage Spectroscopy. *J Phys Chem B* 1997;101:8141–55. <https://doi.org/10.1021/jp9714126>.
- [127] Shi C, Dai S, Wang K, Pan X, Kong F, Hu L. The adsorption of 4-tert-butylpyridine on the nanocrystalline TiO₂ and Raman spectra of dye-sensitized solar cells in situ. *Vib Spectrosc* 2005;39:99–105. <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2005.01.002>.
- [128] Kusama H, Orita H, Sugihara H. DFT investigation of the TiO₂ band shift by nitrogen-containing heterocycle adsorption and implications on dye-sensitized solar cell performance. *Sol Energy Mater Sol Cells* 2008;92:84–7. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2007.09.004>.
- [129] Kusama H, Orita H, Sugihara H. TiO₂ Band Shift by Nitrogen-Containing Heterocycles in Dye-Sensitized Solar Cells: a Periodic Density Functional Theory Study. *Langmuir* 2008;24:4411–9. <https://doi.org/10.1021/la703696f>.
- [130] Liu Y, Hagfeldt A, Xiao X-R, Lindquist S-E. Investigation of influence of redox species on the interfacial energetics of a dye-sensitized nanoporous TiO₂ solar cell. *Sol Energy Mater Sol Cells* 1998;55:267–81. [https://doi.org/10.1016/S0927-0248\(98\)00111-1](https://doi.org/10.1016/S0927-0248(98)00111-1).
- [131] Kelly CA, Farzad F, Thompson DW, Stipkala JM, Meyer GJ. Cation-Controlled Interfacial Charge Injection in Sensitized Nanocrystalline TiO₂. *Langmuir* 1999;15:7047–54. <https://doi.org/10.1021/la990617y>.
- [132] Koops SE, O'Regan BC, Barnes PRF, Durrant JR. Parameters Influencing the Efficiency of Electron Injection in Dye-Sensitized Solar Cells. *J Am Chem Soc* 2009;131:4808–18. <https://doi.org/10.1021/ja8091278>.
- [133] Zhang C, Huang Y, Huo Z, Chen S, Dai S. Photoelectrochemical Effects of Guanidinium Thiocyanate on Dye-Sensitized Solar Cell Performance and Stability. *J Phys Chem C* 2009;113:21779–83. <https://doi.org/10.1021/jp909732f>.

- [134] Jennings JR, Wang Q. Influence of Lithium Ion Concentration on Electron Injection, Transport, and Recombination in Dye-Sensitized Solar Cells. *J Phys Chem C* 2010;114:1715–24. <https://doi.org/10.1021/jp9104129>.
- [135] Grätzel M. Conversion of sunlight to electric power by nanocrystalline dye-sensitized solar cells. *J Photochem Photobiol A Chem* 2004;164:3–14. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2004.02.023>.
- [136] Watson DF, Meyer GJ. Cation effects in nanocrystalline solar cells. *Coord Chem Rev* 2004;248:1391–406. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2004.02.015>.
- [137] Haque SA, Palomares E, Cho BM, Green ANM, Hirata N, Klug DR, et al. Charge Separation versus Recombination in Dye-Sensitized Nanocrystalline Solar Cells: the Minimization of Kinetic Redundancy. *J Am Chem Soc* 2005;127:3456–62. <https://doi.org/10.1021/ja0460357>.
- [138] Ito S, Liska P, Comte P, Charvet R, Péchy P, Bach U, et al. Control of dark current in photoelectrochemical (TiO₂/I⁻/I₃⁻) and dye-sensitized solar cells. *Chem Commun* 2005;4351. <https://doi.org/10.1039/b505718c>.
- [139] Sommeling PM, O'Regan BC, Haswell RR, Smit HJP, Bakker NJ, Smits JJT, et al. Influence of a TiCl₄ Post-Treatment on Nanocrystalline TiO₂ Films in Dye-Sensitized Solar Cells. *J Phys Chem B* 2006;110:19191–7. <https://doi.org/10.1021/jp061346k>.
- [140] O'Regan BC, Durrant JR, Sommeling PM, Bakker NJ. Influence of the TiCl₄ Treatment on Nanocrystalline TiO₂ Films in Dye-Sensitized Solar Cells. 2. Charge Density, Band Edge Shifts, and Quantification of Recombination Losses at Short Circuit. *J Phys Chem C* 2007;111:14001–10. <https://doi.org/10.1021/jp073056p>.
- [141] Barnes PRF, Anderson AY, Koops SE, Durrant JR, O'Regan BC. Electron Injection Efficiency and Diffusion Length in Dye-Sensitized Solar Cells Derived from Incident Photon Conversion Efficiency Measurements. *J Phys Chem C* 2009;113:1126–36. <https://doi.org/10.1021/jp809046j>.
- [142] Rothenberger G, Comte P, Grätzel M. A contribution to the optical design of dye-sensitized nanocrystalline solar cells. *Sol Energy Mater Sol Cells* 1999;58:321–36. [https://doi.org/10.1016/S0927-0248\(99\)00015-X](https://doi.org/10.1016/S0927-0248(99)00015-X).
- [143] Nishimura S, Abrams N, Lewis BA, Halaoui LI, Mallouk TE, Benkstein KD, et al. Standing Wave Enhancement of Red Absorbance and Photocurrent in Dye-Sensitized Titanium Dioxide Photoelectrodes Coupled to Photonic Crystals. *J Am Chem Soc* 2003;125:6306–10. <https://doi.org/10.1021/ja034650p>.
- [144] Hore S, Vetter C, Kern R, Smit H, Hinsch A. Influence of scattering layers on efficiency of dye-sensitized solar cells. *Sol Energy Mater Sol Cells* 2006;90:1176–88. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2005.07.002>.
- [145] Zhang Z, Ito S, O'Regan B, Kuang D, Zakeeruddin SM, Liska P, et al. The Electronic Role of the TiO₂ Light-Scattering Layer in Dye-Sensitized Solar Cells. *Zeitschrift Für Phys Chemie* 2007;221:319–27. <https://doi.org/10.1524/zpch.2007.221.3.319>.

- [146] Chang Y-J, Kong E-H, Park Y-C, Jang HM. Broadband light confinement using a hierarchically structured TiO₂ multi-layer for dye-sensitized solar cells. *J Mater Chem A* 2013;1:9707. <https://doi.org/10.1039/c3ta11527e>.
- [147] Cameron PJ, Peter LM, Hore S. How Important is the Back Reaction of Electrons via the Substrate in Dye-Sensitized Nanocrystalline Solar Cells? *J Phys Chem B* 2005;109:930–6. <https://doi.org/10.1021/jp0405759>.
- [148] Peng B, Jungmann G, Jäger C, Haarer D, Schmidt H-W, Thelakkat M. Systematic investigation of the role of compact TiO₂ layer in solid state dye-sensitized TiO₂ solar cells. *Coord Chem Rev* 2004;248:1479–89. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2004.02.008>.
- [149] Burke A, Ito S, Snaith H, Bach U, Kwiattkowski J, Grätzel M. The Function of a TiO₂ Compact Layer in Dye-Sensitized Solar Cells Incorporating “Planar” Organic Dyes. *Nano Lett* 2008;8:977–81. <https://doi.org/10.1021/nl071588b>.
- [150] Sang-aroon W, Tontapha S, Amornkitbamrung V. Photovoltaic Performance of Natural Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells. *Dye. Sol. Cells, Elsevier*; 2019, p. 203–29. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814541-8.00006-9>.
- [151] Higashino T, Imahori H. Porphyrins as excellent dyes for dye-sensitized solar cells: recent developments and insights. *Dalt Trans* 2015;44:448–63. <https://doi.org/10.1039/C4DT02756F>.
- [152] Grätzel M. Mesoscopic Solar Cells for Electricity and Hydrogen Production from Sunlight. *Chem Lett* 2005;34:8–13. <https://doi.org/10.1246/cl.2005.8>.
- [153] Gauthier S, Caro B, Robin-Le Guen F, Bhuvanesh N, Gladysz JA, Wojcik L, et al. Synthesis, photovoltaic performances and TD-DFT modeling of push–pull diacetylide platinum complexes in TiO₂ based dye-sensitized solar cells. *Dalt Trans* 2014;43:11233–42. <https://doi.org/10.1039/C4DT00301B>.
- [154] Altobello S, Argazzi R, Caramori S, Contado C, Da Fré S, Rubino P, et al. Sensitization of Nanocrystalline TiO₂ with Black Absorbers Based on Os and Ru Polypyridine Complexes. *J Am Chem Soc* 2005;127:15342–3. <https://doi.org/10.1021/ja053438d>.
- [155] Wong HL, Mak CSK, Chan WK, Djurišić AB. Efficient photovoltaic cells with wide photosensitization range fabricated from rhenium benzothiazole complexes. *Appl Phys Lett* 2007;90. <https://doi.org/10.1063/1.2696843>.
- [156] Harlang TCB, Liu Y, Gordivska O, Fredin LA, Ponseca CS, Huang P, et al. Iron sensitizer converts light to electrons with 92% yield. *Nat Chem* 2015;7:883–9. <https://doi.org/10.1038/nchem.2365>.
- [157] Alonso-Vante N, Nierengarten J-F, Sauvage J-P. Spectral sensitization of large-band-gap semiconductors (thin films and ceramics) by a carboxylated bis(1,10-phenanthroline)copper(I) complex. *J Chem Soc Dalt Trans* 1994:1649. <https://doi.org/10.1039/dt9940001649>.
- [158] Nazeeruddin MK, Péchy P, Renouard T, Zakeeruddin SM, Humphry-Baker R, Comte P, et al. Engineering of Efficient Panchromatic Sensitizers for Nanocrystalline TiO₂-Based Solar Cells. *J Am Chem Soc* 2001;123:1613–24. <https://doi.org/10.1021/ja003299u>.

- [159] Nazeeruddin MK, Péchy P, Grätzel M. Efficient panchromatic sensitization of nanocrystalline TiO₂ films by a black dye based on a trithiocyanato–ruthenium complex. *Chem Commun* 1997;1705–6. <https://doi.org/10.1039/a703277c>.
- [160] GRÄTZEL M, DURRANT JR. DYE-SENSITISED MESOSCOPIC SOLAR CELLS, 2008, p. 503–36. https://doi.org/10.1142/9781848161542_0008.
- [161] Nam S-H, Lee KH, Yu J-H, Boo J-H. Review of the Development of Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells. *Appl Sci Converg Technol* 2019;28:194–206. <https://doi.org/10.5757/ASCT.2019.28.6.194>.
- [162] Shalini S, Balasundaraprabhu R, Kumar TS, Prabavathy N, Senthilarasu S, Prasanna S. Status and outlook of sensitizers/dyes used in dye sensitized solar cells (DSSC): a review. *Int J Energy Res* 2016;40:1303–20. <https://doi.org/10.1002/er.3538>.
- [163] Pashaei B, Shahroosvand H, Abbasi P. Transition metal complex redox shuttles for dye-sensitized solar cells. *RSC Adv* 2015;5:94814–48. <https://doi.org/10.1039/C5RA13088C>.
- [164] Horiuchi T, Miura H, Sumioka K, Uchida S. High Efficiency of Dye-Sensitized Solar Cells Based on Metal-Free Indoline Dyes. *J Am Chem Soc* 2004;126:12218–9. <https://doi.org/10.1021/ja0488277>.
- [165] Ito S, Miura H, Uchida S, Takata M, Sumioka K, Liska P, et al. High-conversion-efficiency organic dye-sensitized solar cells with a novel indoline dye. *Chem Commun* 2008;5194. <https://doi.org/10.1039/b809093a>.
- [166] Zhu W, Wu Y, Wang S, Li W, Li X, Chen J, et al. Organic D-A- π -A Solar Cell Sensitizers with Improved Stability and Spectral Response. *Adv Funct Mater* 2011;21:756–63. <https://doi.org/10.1002/adfm.201001801>.
- [167] Wu Y, Marszalek M, Zakeeruddin SM, Zhang Q, Tian H, Grätzel M, et al. High-conversion-efficiency organic dye-sensitized solar cells: molecular engineering on D–A– π -A featured organic indoline dyes. *Energy Environ Sci* 2012;5:8261. <https://doi.org/10.1039/c2ee22108j>.
- [168] Hara K, Wang Z-S, Sato T, Furube A, Katoh R, Sugihara H, et al. Oligothiophene-Containing Coumarin Dyes for Efficient Dye-Sensitized Solar Cells. *J Phys Chem B* 2005;109:15476–82. <https://doi.org/10.1021/jp0518557>.
- [169] Wang Z-S, Cui Y, Dan-oh Y, Kasada C, Shinpo A, Hara K. Thiophene-Functionalized Coumarin Dye for Efficient Dye-Sensitized Solar Cells: Electron Lifetime Improved by Coadsorption of Deoxycholic Acid. *J Phys Chem C* 2007;111:7224–30. <https://doi.org/10.1021/jp067872t>.
- [170] Paek S, Choi H, Kim C, Cho N, So S, Song K, et al. Efficient and stable panchromatic squaraine dyes for dye-sensitized solar cells. *Chem Commun* 2011;47:2874. <https://doi.org/10.1039/c0cc05378c>.
- [171] Jradi FM, Kang X, O’Neil D, Pajares G, Getmanenko YA, Szymanski P, et al. Near-Infrared Asymmetrical Squaraine Sensitizers for Highly Efficient Dye Sensitized Solar Cells: The Effect of π -Bridges and Anchoring Groups on Solar Cell Performance. *Chem Mater* 2015;27:2480–7. <https://doi.org/10.1021/cm5045946>.

- [172] Yao Z, Zhang M, Li R, Yang L, Qiao Y, Wang P. A Metal-Free N-Annulated Thienocyclopentaperylene Dye: Power Conversion Efficiency of 12 % for Dye-Sensitized Solar Cells. *Angew Chemie* 2015;127:6092–6. <https://doi.org/10.1002/ange.201501195>.
- [173] Yao Z, Zhang M, Wu H, Yang L, Li R, Wang P. Donor/Acceptor Indenoperylene Dye for Highly Efficient Organic Dye-Sensitized Solar Cells. *J Am Chem Soc* 2015;137:3799–802. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b01537>.
- [174] Choi H, Baik C, Kang SO, Ko J, Kang M, Nazeeruddin MK, et al. Highly Efficient and Thermally Stable Organic Sensitizers for Solvent-Free Dye-Sensitized Solar Cells. *Angew Chemie Int Ed* 2008;47:327–30. <https://doi.org/10.1002/anie.200703852>.
- [175] Zhang G, Bala H, Cheng Y, Shi D, Lv X, Yu Q, et al. High efficiency and stable dye-sensitized solar cells with an organic chromophore featuring a binary π -conjugated spacer. *Chem Commun* 2009:2198. <https://doi.org/10.1039/b822325d>.
- [176] Zeng W, Cao Y, Bai Y, Wang Y, Shi Y, Zhang M, et al. Efficient Dye-Sensitized Solar Cells with an Organic Photosensitizer Featuring Orderly Conjugated Ethylenedioxythiophene and Dithienosilole Blocks. *Chem Mater* 2010;22:1915–25. <https://doi.org/10.1021/cm9036988>.
- [177] Gabrielsson E, Ellis H, Feldt S, Tian H, Boschloo G, Hagfeldt A, et al. Convergent/Divergent Synthesis of a Linker-Variied Series of Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells Based on the D35 Donor. *Adv Energy Mater* 2013;3:1647–56. <https://doi.org/10.1002/aenm.201300367>.
- [178] Zhou N, Prabakaran K, Lee B, Chang SH, Harutyunyan B, Guo P, et al. Metal-Free Tetrathienoacene Sensitizers for High-Performance Dye-Sensitized Solar Cells. *J Am Chem Soc* 2015;137:4414–23. <https://doi.org/10.1021/ja513254z>.
- [179] Zhang X, Xu Y, Giordano F, Schreier M, Pellet N, Hu Y, et al. Molecular Engineering of Potent Sensitizers for Very Efficient Light Harvesting in Thin-Film Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells. *J Am Chem Soc* 2016;138:10742–5. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b05281>.
- [180] Koumura N, Wang Z-S, Mori S, Miyashita M, Suzuki E, Hara K. Alkyl-Functionalized Organic Dyes for Efficient Molecular Photovoltaics. *J Am Chem Soc* 2006;128:14256–7. <https://doi.org/10.1021/ja0645640>.
- [181] Lai H, Hong J, Liu P, Yuan C, Li Y, Fang Q. Multi-carbazole derivatives: new dyes for highly efficient dye-sensitized solar cells. *RSC Adv* 2012;2:2427. <https://doi.org/10.1039/c2ra01002j>.
- [182] Hart AS, KC CB, Gobeze HB, Sequeira LR, D'Souza F. Porphyrin-Sensitized Solar Cells: Effect of Carboxyl Anchor Group Orientation on the Cell Performance. *ACS Appl Mater Interfaces* 2013;5:5314–23. <https://doi.org/10.1021/am401201q>.
- [183] Zhang N, Zhang B, Yan J, Xue X, Peng X, Li Y, et al. Synthesis of π -A-porphyrins and their photoelectric performance for dye-sensitized solar cells. *Renew Energy* 2015;77:579–85. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2014.12.066>.

- [184] Panda MK, Sharma GD, Justin Thomas KR, Coutsolelos AG. A new family of A2B2 type porphyrin derivatives: synthesis, physicochemical characterization and their application in dye-sensitized solar cells. *J Mater Chem* 2012;22:8092. <https://doi.org/10.1039/c2jm15420j>.
- [185] Wu Y, Zhu W-H, Zakeeruddin SM, Grätzel M. Insight into D–A– π –A Structured Sensitizers: A Promising Route to Highly Efficient and Stable Dye-Sensitized Solar Cells. *ACS Appl Mater Interfaces* 2015;7:9307–18. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b02475>.
- [186] Li H, Wu Y, Geng Z, Liu J, Xu D, Zhu W. Co-sensitization of benzoxadiazole based D–A– π –A featured sensitizers: compensating light-harvesting and retarding charge recombination. *J Mater Chem A* 2014;2:14649–57. <https://doi.org/10.1039/C4TA02777A>.
- [187] Zhang W, Wu Y, Bahng HW, Cao Y, Yi C, Saygili Y, et al. Comprehensive control of voltage loss enables 11.7% efficient solid-state dye-sensitized solar cells. *Energy Environ Sci* 2018;11:1779–87. <https://doi.org/10.1039/C8EE00661J>.
- [188] Ren X, Jiang S, Cha M, Zhou G, Wang Z-S. Thiophene-Bridged Double D– π –A Dye for Efficient Dye-Sensitized Solar Cell. *Chem Mater* 2012;24:3493–9. <https://doi.org/10.1021/cm302250y>.
- [189] Yella A, Lee H-W, Tsao HN, Yi C, Chandiran AK, Nazeeruddin MK, et al. Porphyrin-Sensitized Solar Cells with Cobalt (II/III)–Based Redox Electrolyte Exceed 12 Percent Efficiency. *Science* (80-) 2011;334:629–34. <https://doi.org/10.1126/science.1209688>.
- [190] Yella A, Humphry-Baker R, Curchod BFE, Ashari Astani N, Teuscher J, Polander LE, et al. Molecular Engineering of a Fluorene Donor for Dye-Sensitized Solar Cells. *Chem Mater* 2013;25:2733–9. <https://doi.org/10.1021/cm401593b>.
- [191] Feldt SM, Gibson EA, Gabrielsson E, Sun L, Boschloo G, Hagfeldt A. Design of Organic Dyes and Cobalt Polypyridine Redox Mediators for High-Efficiency Dye-Sensitized Solar Cells. *J Am Chem Soc* 2010;132:16714–24. <https://doi.org/10.1021/ja1088869>.
- [192] Feldt SM, Wang G, Boschloo G, Hagfeldt A. Effects of Driving Forces for Recombination and Regeneration on the Photovoltaic Performance of Dye-Sensitized Solar Cells using Cobalt Polypyridine Redox Couples. *J Phys Chem C* 2011;115:21500–7. <https://doi.org/10.1021/jp2061392>.
- [193] Tsao HN, Yi C, Moehl T, Yum J, Zakeeruddin SM, Nazeeruddin MK, et al. Cyclopentadithiophene Bridged Donor–Acceptor Dyes Achieve High Power Conversion Efficiencies in Dye-Sensitized Solar Cells Based on the tris -Cobalt Bipyridine Redox Couple. *ChemSusChem* 2011;4:591–4. <https://doi.org/10.1002/cssc.201100120>.
- [194] Ellis H, Eriksson SK, Feldt SM, Gabrielsson E, Lohse PW, Lindblad R, et al. Linker Unit Modification of Triphenylamine-Based Organic Dyes for Efficient Cobalt Mediated Dye-Sensitized Solar Cells. *J Phys Chem C* 2013;117:21029–36. <https://doi.org/10.1021/jp403619c>.

- [195] Liang M, Chen J. Arylamine organic dyes for dye-sensitized solar cells. *Chem Soc Rev* 2013;42:3453. <https://doi.org/10.1039/c3cs35372a>.
- [196] Zhou D, Yu Q, Cai N, Bai Y, Wang Y, Wang P. Efficient organic dye-sensitized thin-film solar cells based on the tris(1,10-phenanthroline)cobalt(II/III) redox shuttle. *Energy Environ Sci* 2011;4:2030. <https://doi.org/10.1039/c0ee00735h>.
- [197] Dai P, Yang L, Liang M, Dong H, Wang P, Zhang C, et al. Influence of the Terminal Electron Donor in D–D– π –A Organic Dye-Sensitized Solar Cells: Dithieno[3,2-b:2',3'-d]pyrrole versus Bis(amine). *ACS Appl Mater Interfaces* 2015;7:22436–47. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b06481>.
- [198] Cai N, Li R, Wang Y, Zhang M, Wang P. Organic dye-sensitized solar cells with a cobalt redox couple: influences of π -linker rigidification and dye–bath solvent selection. *Energy Environ Sci* 2013;6:139–47. <https://doi.org/10.1039/C2EE23592G>.
- [199] Ahmad S, Guillén E, Kavan L, Grätzel M, Nazeeruddin MK. Metal free sensitizer and catalyst for dye sensitized solar cells. *Energy Environ Sci* 2013;6:3439. <https://doi.org/10.1039/c3ee41888j>.
- [200] Kakiage K, Aoyama Y, Yano T, Otsuka T, Kyomen T, Unno M, et al. An achievement of over 12 percent efficiency in an organic dye-sensitized solar cell. *Chem Commun* 2014;50:6379. <https://doi.org/10.1039/c4cc02192d>.
- [201] Kakiage K, Tokutome T, Iwamoto S, Kyomen T, Hanaya M. Fabrication of a dye-sensitized solar cell containing a Mg-doped TiO₂ electrode and a Br³⁻/Br⁻ redox mediator with a high open-circuit photovoltage of 1.21 V. *Chem Commun* 2013;49:179–80. <https://doi.org/10.1039/C2CC36873K>.
- [202] Kakiage K, Osada H, Aoyama Y, Yano T, Oya K, Iwamoto S, et al. Achievement of over 1.4 V photovoltage in a dye-sensitized solar cell by the application of a silyl-anchor coumarin dye. *Sci Rep* 2016;6:35888. <https://doi.org/10.1038/srep35888>.
- [203] Kakiage K, Aoyama Y, Yano T, Oya K, Kyomen T, Hanaya M. Fabrication of a high-performance dye-sensitized solar cell with 12.8% conversion efficiency using organic silyl-anchor dyes. *Chem Commun* 2015;51:6315–7. <https://doi.org/10.1039/C5CC00464K>.
- [204] Kakiage K, Aoyama Y, Yano T, Oya K, Fujisawa J, Hanaya M. Highly-efficient dye-sensitized solar cells with collaborative sensitization by silyl-anchor and carboxy-anchor dyes. *Chem Commun* 2015;51:15894–7. <https://doi.org/10.1039/C5CC06759F>.
- [205] Yamaguchi T, Tobe N, Matsumoto D, Nagai T, Arakawa H. Highly efficient plastic-substrate dye-sensitized solar cells with validated conversion efficiency of 7.6%. *Sol Energy Mater Sol Cells* 2010;94:812–6. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2009.12.029>.
- [206] Ludin NA, Al-Alwani Mahmoud AM, Bakar Mohamad A, Kadhum AAH, Sopian K, Abdul Karim NS. Review on the development of natural dye photosensitizer for dye-sensitized solar cells. *Renew Sustain Energy Rev* 2014;31:386–96. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.12.001>.

- [207] Narayan MR. Review: Dye sensitized solar cells based on natural photosensitizers. *Renew Sustain Energy Rev* 2011. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.07.148>.
- [208] Richhariya G, Kumar A, Tekasakul P, Gupta B. Natural dyes for dye sensitized solar cell: A review. *Renew Sustain Energy Rev* 2017;69:705–18. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.11.198>.
- [209] Ammar AM, Mohamed HSH, Yousef MMK, Abdel-Hafez GM, Hassanien AS, Khalil ASG. Dye-Sensitized Solar Cells (DSSCs) Based on Extracted Natural Dyes. *J Nanomater* 2019;2019:1–10. <https://doi.org/10.1155/2019/1867271>.
- [210] Ayalew WA, Ayele DW. Dye-sensitized solar cells using natural dye as light-harvesting materials extracted from *Acanthus sennii* chiovenda flower and *Euphorbia cotinifolia* leaf. *J Sci Adv Mater Devices* 2016;1:488–94. <https://doi.org/10.1016/j.jsamd.2016.10.003>.
- [211] Shahid M, Shahid-ul-Islam, Mohammad F. Recent advancements in natural dye applications: a review. *J Clean Prod* 2013;53:310–31. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2013.03.031>.
- [212] Shalini S, Balasundara prabhu R, Prasanna S, Mallick TK, Senthilarasu S. Review on natural dye sensitized solar cells: Operation, materials and methods. *Renew Sustain Energy Rev* 2015;51:1306–25. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.07.052>.
- [213] Orona-Navar A, Aguilar-Hernández I, Nigam KDP, Cerdán-Pasarán A, Ornelas-Soto N. Alternative sources of natural pigments for dye-sensitized solar cells: Algae, cyanobacteria, bacteria, archaea and fungi. *J Biotechnol* 2021;332:29–53. <https://doi.org/10.1016/j.jbiotec.2021.03.013>.
- [214] Hao S, Wu J, Huang Y, Lin J. Natural dyes as photosensitizers for dye-sensitized solar cell. *Sol Energy* 2006;80:209–14. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2005.05.009>.
- [215] Chaiamornnugool P, Tontapha S, Phatchana R, Ratchapolthavisin N, Kanokmedhakul S, Sang-aroon W, et al. Performance and stability of low-cost dye-sensitized solar cell based crude and pre-concentrated anthocyanins: Combined experimental and DFT/TDDFT study. *J Mol Struct* 2017;1127:145–55. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2016.07.086>.
- [216] Teoli F, Lucioli S, Nota P, Frattarelli A, Matteocci F, Carlo AD, et al. Role of pH and pigment concentration for natural dye-sensitized solar cells treated with anthocyanin extracts of common fruits. *J Photochem Photobiol A Chem* 2016;316:24–30. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2015.10.009>.
- [217] Zdyb A, Krawczyk S. Natural Flavonoids as Potential Photosensitizers for Dye-Sensitized Solar Cells. *Ecol Chem Eng S* 2019;26:29–36. <https://doi.org/10.1515/eces-2019-0016>.
- [218] Narayan M, Raturi A. Investigation of some common Fijian flower dyes as photosensitizers for dye sensitized solar cellsabstract. *Appl Sol Energy* 2011;47:112–7. <https://doi.org/10.3103/S0003701X11020149>.

- [219] KISHIMOTO S, MAOKA T, SUMITOMO K, OHMIYA A. Analysis of Carotenoid Composition in Petals of *Calendula* (*Calendula officinalis* L.). *Biosci Biotechnol Biochem* 2005;69:2122–8. <https://doi.org/10.1271/bbb.69.2122>.
- [220] Supriyanto A, Nurosyid F, Ahliha AH. Carotenoid pigment as sensitizers for applications of dye-sensitized solar cell (DSSC). *IOP Conf Ser Mater Sci Eng* 2018;432:012060. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/432/1/012060>.
- [221] Eka CP, Yulianto B, Suyatman S. Performance of Natural Carotenoids from *Musa aromatica* and *Citrus medica* var Lemon as Photosensitizers for Dye-Sensitized Solar Cells with TiO₂ Nanoparticle. *Adv Mater Res* 2013;789:167–70. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.789.167>.
- [222] Khalili M, Abedi M, Amoli HS. Influence of saffron carotenoids and mulberry anthocyanins as natural sensitizers on performance of dye-sensitized solar cells. *Ionics (Kiel)* 2017;23:779–87. <https://doi.org/10.1007/s11581-016-1862-3>.
- [223] Gómez-Ortíz NM, Vázquez-Maldonado IA, Pérez-Espadas AR, Mena-Rejón GJ, Azamar-Barrios JA, Oskam G. Dye-sensitized solar cells with natural dyes extracted from achiote seeds. *Sol Energy Mater Sol Cells* 2010;94:40–4. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2009.05.013>.
- [224] Lilwani SR, Khan MAS, R. PJ, Vernekar MR. Exploring Carotenoid from *Rhodococcus Kroppenstedtii* as a Photosensitizer in a Dye Sensitised Solar Cell. *Def Life Sci J* 2023;8:111–5. <https://doi.org/10.14429/dlsj.8.17920>.
- [225] Kay A, Humphry-Baker R, Graetzel M. Artificial Photosynthesis. 2. Investigations on the Mechanism of Photosensitization of Nanocrystalline TiO₂ Solar Cells by Chlorophyll Derivatives. *J Phys Chem* 1994;98:952–9. <https://doi.org/10.1021/j100054a035>.
- [226] M R. Chlorophylls and xanthophylls of crop plants as dyes for Dye-Sensitized Solar Cells (DSSC). *J Plant Sci Phytopathol* 2017;1:087–94. <https://doi.org/10.29328/journal.jpssp.1001011>.
- [227] Wu J, Lan Z, Lin J, Huang M, Huang Y, Fan L, et al. Electrolytes in Dye-Sensitized Solar Cells. *Chem Rev* 2015;115:2136–73. <https://doi.org/10.1021/cr400675m>.
- [228] Gregg BA, Pichot F, Ferrere S, Fields CL. Interfacial Recombination Processes in Dye-Sensitized Solar Cells and Methods To Passivate the Interfaces. *J Phys Chem B* 2001;105:1422–9. <https://doi.org/10.1021/jp003000u>.
- [229] Daenke T, Kwon T-H, Holmes AB, Duffy NW, Bach U, Spiccia L. High-efficiency dye-sensitized solar cells with ferrocene-based electrolytes. *Nat Chem* 2011;3:211–5. <https://doi.org/10.1038/nchem.966>.
- [230] Li TC, Spokoyny AM, She C, Farha OK, Mirkin CA, Marks TJ, et al. Ni(III)/(IV) Bis(dicarbollide) as a Fast, Noncorrosive Redox Shuttle for Dye-Sensitized Solar Cells. *J Am Chem Soc* 2010;132:4580–2. <https://doi.org/10.1021/ja100396n>.

- [231] Hattori S, Wada Y, Yanagida S, Fukuzumi S. Blue Copper Model Complexes with Distorted Tetragonal Geometry Acting as Effective Electron-Transfer Mediators in Dye-Sensitized Solar Cells. *J Am Chem Soc* 2005;127:9648–54. <https://doi.org/10.1021/ja0506814>.
- [232] Nusbaumer H, Moser J-E, Zakeeruddin SM, Nazeeruddin MK, Grätzel M. Co II (dbbip) 2^{2+} Complex Rivals Tri-iodide/Iodide Redox Mediator in Dye-Sensitized Photovoltaic Cells. *J Phys Chem B* 2001;105:10461–4. <https://doi.org/10.1021/jp012075a>.
- [233] Nelson JJ, Amick TJ, Elliott CM. Mass Transport of Polypyridyl Cobalt Complexes in Dye-Sensitized Solar Cells with Mesoporous TiO₂ Photoanodes. *J Phys Chem C* 2008;112:18255–63. <https://doi.org/10.1021/jp806479k>.
- [234] Klahr BM, Hamann TW. Performance Enhancement and Limitations of Cobalt Bipyridyl Redox Shuttles in Dye-Sensitized Solar Cells. *J Phys Chem C* 2009;113:14040–5. <https://doi.org/10.1021/jp903431s>.
- [235] Kashif MK, Axelson JC, Duffy NW, Forsyth CM, Chang CJ, Long JR, et al. A New Direction in Dye-Sensitized Solar Cells Redox Mediator Development: In Situ Fine-Tuning of the Cobalt(II)/(III) Redox Potential through Lewis Base Interactions. *J Am Chem Soc* 2012;134:16646–53. <https://doi.org/10.1021/ja305897k>.
- [236] Zhang Z, Chen P, Murakami TN, Zakeeruddin SM, Grätzel M. The 2,2,6,6-Tetramethyl-1-piperidinyloxy Radical: An Efficient, Iodine- Free Redox Mediator for Dye-Sensitized Solar Cells. *Adv Funct Mater* 2008;18:341–6. <https://doi.org/10.1002/adfm.200701041>.
- [237] Yang W, Vlachopoulos N, Hao Y, Hagfeldt A, Boschloo G. Efficient dye regeneration at low driving force achieved in triphenylamine dye LEG4 and TEMPO redox mediator based dye-sensitized solar cells. *Phys Chem Chem Phys* 2015;17:15868–75. <https://doi.org/10.1039/C5CP01880C>.
- [238] Rowley J, Meyer GJ. Reduction of I₂/I⁻ by Titanium Dioxide. *J Phys Chem C* 2009;113:18444–7. <https://doi.org/10.1021/jp907265x>.
- [239] Boschloo G, Hagfeldt A. Characteristics of the Iodide/Triiodide Redox Mediator in Dye-Sensitized Solar Cells. *Acc Chem Res* 2009;42:1819–26. <https://doi.org/10.1021/ar900138m>.
- [240] Peter LM. Characterization and Modeling of Dye-Sensitized Solar Cells. *J Phys Chem C* 2007;111:6601–12. <https://doi.org/10.1021/jp069058b>.
- [241] Su'ait MS, Rahman MYA, Ahmad A. Review on polymer electrolyte in dye-sensitized solar cells (DSSCs). *Sol Energy* 2015;115:452–70. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2015.02.043>.
- [242] Wu J, Lan Z, Lin J, Huang M, Huang Y, Fan L, et al. Counter electrodes in dye-sensitized solar cells. *Chem Soc Rev* 2017;46:5975–6023. <https://doi.org/10.1039/C6CS00752J>.
- [243] Ding S, Yang C, Yuan J, Li H, Yuan X, Li M. An overview of the preparation and application of counter electrodes for DSSCs. *RSC Adv* 2023;13:12309–19. <https://doi.org/10.1039/D3RA00926B>.

- [244] Narudin N, Ekanayake P, Soon YW, Nakajima H, Lim CM. Enhanced properties of low-cost carbon black-graphite counter electrode in DSSC by incorporating binders. *Sol Energy* 2021;225:237–44. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2021.06.070>.
- [245] Wang H, Hu YH. Graphene as a counter electrode material for dye-sensitized solar cells. *Energy Environ Sci* 2012;5:8182. <https://doi.org/10.1039/c2ee21905k>.
- [246] Saranya K, Rameez M, Subramania A. Developments in conducting polymer based counter electrodes for dye-sensitized solar cells – An overview. *Eur Polym J* 2015;66:207–27. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2015.01.049>.
- [247] Li G, Wang F, Jiang Q, Gao X, Shen P. Carbon Nanotubes with Titanium Nitride as a Low-Cost Counter-Electrode Material for Dye-Sensitized Solar Cells. *Angew Chemie Int Ed* 2010;49:3653–6. <https://doi.org/10.1002/anie.201000659>.
- [248] Chen C-M, Chen C-H, Wei T-C. Chemical deposition of platinum on metallic sheets as counterelectrodes for dye-sensitized solar cells. *Electrochim Acta* 2010;55:1687–95. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.10.050>.
- [249] Yin X, Xue Z, Liu B. Electrophoretic deposition of Pt nanoparticles on plastic substrates as counter electrode for flexible dye-sensitized solar cells. *J Power Sources* 2011;196:2422–6. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.09.047>.
- [250] Tsao HN, Burschka J, Yi C, Kessler F, Nazeeruddin MK, Grätzel M. Influence of the interfacial charge-transfer resistance at the counter electrode in dye-sensitized solar cells employing cobalt redox shuttles. *Energy Environ Sci* 2011;4:4921. <https://doi.org/10.1039/c1ee02389f>.
- [251] Jeong H, Pak Y, Hwang Y, Song H, Lee KH, Ko HC, et al. Enhancing the Charge Transfer of the Counter Electrode in Dye-Sensitized Solar Cells Using Periodically Aligned Platinum Nanocups. *Small* 2012;8:3757–61. <https://doi.org/10.1002/smll.201201214>.
- [252] Murakami TN, Grätzel M. Counter electrodes for DSC: Application of functional materials as catalysts. *Inorganica Chim Acta* 2008;361:572–80. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2007.09.025>.
- [253] Wu M, Ma T. Recent Progress of Counter Electrode Catalysts in Dye-Sensitized Solar Cells. *J Phys Chem C* 2014;118:16727–42. <https://doi.org/10.1021/jp412713h>.
- [254] Papageorgiou N, Maier WF, Grätzel M. An Iodine/Triiodide Reduction Electrocatalyst for Aqueous and Organic Media. *J Electrochem Soc* 1997;144:876–84. <https://doi.org/10.1149/1.1837502>.
- [255] Hauch A, Georg A. Diffusion in the electrolyte and charge-transfer reaction at the platinum electrode in dye-sensitized solar cells. *Electrochim Acta* 2001;46:3457–66. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(01\)00540-0](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(01)00540-0).
- [256] Sapp SA, Elliott CM, Contado C, Caramori S, Bignozzi CA. Substituted Polypyridine Complexes of Cobalt(II/III) as Efficient Electron-Transfer Mediators in Dye-Sensitized Solar Cells. *J Am Chem Soc* 2002;124:11215–22. <https://doi.org/10.1021/ja027355y>.

- [257] Ellis H, Vlachopoulos N, Häggman L, Perruchot C, Jouini M, Boschloo G, et al. PEDOT counter electrodes for dye-sensitized solar cells prepared by aqueous micellar electrodeposition. *Electrochim Acta* 2013;107:45–51. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.06.005>.
- [258] Noh Y, Song O. Properties of an Au/Pt bilayered counter electrode in dye sensitized solar cells. *Electron Mater Lett* 2014;10:981–4. <https://doi.org/10.1007/s13391-014-4019-4>.
- [259] Snaith HJ, Moule AJ, Klein C, Meerholz K, Friend RH, Grätzel M. Efficiency Enhancements in Solid-State Hybrid Solar Cells via Reduced Charge Recombination and Increased Light Capture. *Nano Lett* 2007;7:3372–6. <https://doi.org/10.1021/nl071656u>.
- [260] Noh Y, Song O. Properties of a Ru/Ti bilayered counter electrode in dye sensitized solar cells. *Electron Mater Lett* 2014;10:271–3. <https://doi.org/10.1007/s13391-013-3047-9>.
- [261] An G-H, An H, Ahn H-J. Ruthenium nanofibers as efficient counter electrodes for dye-sensitized solar cells. *J Electroanal Chem* 2016;775:280–5. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2016.06.014>.
- [262] Noh Y, Yoo K, Kim J-Y, Song O, Ko MJ. Iridium catalyst based counter electrodes for dye-sensitized solar cells. *Curr Appl Phys* 2013;13:1620–4. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2013.06.007>.
- [263] Peng S, Shi J, Pei J, Liang Y, Cheng F, Liang J, et al. Ni_{1-x}Pt_x (x=0–0.08) films as the photocathode of dye-sensitized solar cells with high efficiency. *Nano Res* 2009;2:484–92. <https://doi.org/10.1007/s12274-009-9044-5>.
- [264] He B, Meng X, Tang Q. Low-Cost Counter Electrodes From CoPt Alloys For Efficient Dye-Sensitized Solar Cells. *ACS Appl Mater Interfaces* 2014;6:4812–8. <https://doi.org/10.1021/am405706q>.
- [265] Wan J, Fang G, Yin H, Liu X, Liu D, Zhao M, et al. Pt–Ni Alloy Nanoparticles as Superior Counter Electrodes for Dye-Sensitized Solar Cells: Experimental and Theoretical Understanding. *Adv Mater* 2014;26:8101–6. <https://doi.org/10.1002/adma.201403951>.
- [266] Yang Q, Yang P, Duan J, Wang X, Wang L, Wang Z, et al. Ternary platinum alloy counter electrodes for high-efficiency dye-sensitized solar cells. *Electrochim Acta* 2016;190:85–91. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.01.044>.
- [267] Yang P, Tang Q. A branching NiCuPt alloy counter electrode for high-efficiency dye-sensitized solar cell. *Appl Surf Sci* 2016;362:28–34. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.11.216>.
- [268] Lee K-M, Chen P-Y, Hsu C-Y, Huang J-H, Ho W-H, Chen H-C, et al. A high-performance counter electrode based on poly(3,4-alkylenedioxythiophene) for dye-sensitized solar cells. *J Power Sources* 2009;188:313–8. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.11.075>.
- [269] Pringle JM, Armel V, MacFarlane DR. Electrodeposited PEDOT-on-plastic cathodes for dye-sensitized solar cells. *Chem Commun* 2010;46:5367. <https://doi.org/10.1039/c0cc01400a>.

- [270] Trevisan R, Döbbelin M, Boix PP, Barea EM, Tena-Zaera R, Mora-Seró I, et al. PEDOT Nanotube Arrays as High Performing Counter Electrodes for Dye Sensitized Solar Cells. Study of the Interactions Among Electrolytes and Counter Electrodes. *Adv Energy Mater* 2011;1:781–4. <https://doi.org/10.1002/aenm.201100324>.
- [271] Yum J-H, Baranoff E, Kessler F, Moehl T, Ahmad S, Bessho T, et al. A cobalt complex redox shuttle for dye-sensitized solar cells with high open-circuit potentials. *Nat Commun* 2012;3:631. <https://doi.org/10.1038/ncomms1655>.
- [272] Burschka J, Brault V, Ahmad S, Breau L, Nazeeruddin MK, Marsan B, et al. Influence of the counter electrode on the photovoltaic performance of dye-sensitized solar cells using a disulfide/thiolate redox electrolyte. *Energy Environ Sci* 2012;5:6089. <https://doi.org/10.1039/c2ee03005e>.
- [273] Li Q, Wu J, Tang Q, Lan Z, Li P, Lin J, et al. Application of microporous polyaniline counter electrode for dye-sensitized solar cells. *Electrochem Commun* 2008;10:1299–302. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2008.06.029>.
- [274] Tai Q, Chen B, Guo F, Xu S, Hu H, Sebo B, et al. In Situ Prepared Transparent Polyaniline Electrode and Its Application in Bifacial Dye-Sensitized Solar Cells. *ACS Nano* 2011;5:3795–9. <https://doi.org/10.1021/nn200133g>.
- [275] Wang H, Feng Q, Gong F, Li Y, Zhou G, Wang Z-S. In situ growth of oriented polyaniline nanowires array for efficient cathode of Co(III)/Co(II) mediated dye-sensitized solar cell. *J Mater Chem A* 2013;1:97–104. <https://doi.org/10.1039/C2TA00705C>.
- [276] Wang S, Lu S, Li X, Zhang X, He S, He T. Study of H₂SO₄ concentration on properties of H₂SO₄ doped polyaniline counter electrodes for dye-sensitized solar cells. *J Power Sources* 2013;242:438–46. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.05.060>.
- [277] Chiang C-H, Chen S-C, Wu C-G. Preparation of highly concentrated and stable conducting polymer solutions and their application in high-efficiency dye-sensitized solar cell. *Org Electron* 2013;14:2369–78. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2013.05.039>.
- [278] Hou W, Xiao Y, Han G, Fu D, Wu R. Serrated, flexible and ultrathin polyaniline nanoribbons: An efficient counter electrode for the dye-sensitized solar cell. *J Power Sources* 2016;322:155–62. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.05.023>.
- [279] Wu J, Li Q, Fan L, Lan Z, Li P, Lin J, et al. High-performance polypyrrole nanoparticles counter electrode for dye-sensitized solar cells. *J Power Sources* 2008;181:172–6. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.03.029>.
- [280] Jeon SS, Kim C, Ko J, Im SS. Spherical polypyrrole nanoparticles as a highly efficient counter electrode for dye-sensitized solar cells. *J Mater Chem* 2011;21:8146. <https://doi.org/10.1039/c1jm10112a>.
- [281] Xia J, Chen L, Yanagida S. Application of polypyrrole as a counter electrode for a dye-sensitized solar cell. *J Mater Chem* 2011;21:4644. <https://doi.org/10.1039/c0jm04116e>.

- [282] Saito Y, Kitamura T, Wada Y, Yanagida S. Application of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) to Counter Electrode in Dye-Sensitized Solar Cells. *Chem Lett* 2002;31:1060–1. <https://doi.org/10.1246/cl.2002.1060>.
- [283] Ahmad S, Deepa M, Singh S. Electrochemical Synthesis and Surface Characterization of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) Films Grown in an Ionic Liquid. *Langmuir* 2007;23:11430–3. <https://doi.org/10.1021/la702442c>.
- [284] Ahmad S, Yum J-H, Xianxi Z, Grätzel M, Butt H-J, Nazeeruddin MK. Dye-sensitized solar cells based on poly (3,4-ethylenedioxythiophene) counter electrode derived from ionic liquids. *J Mater Chem* 2010;20:1654. <https://doi.org/10.1039/b920210b>.
- [285] Sakmeche N, Aaron JJ, Fall M, Aeiyaeh S, Jouini M, Lacroix JC, et al. Anionic micelles; a new aqueous medium for electropolymerization of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) films on Pt electrodes. *Chem Commun* 1996:2723. <https://doi.org/10.1039/cc9960002723>.
- [286] Ahmad S, Bessho T, Kessler F, Baranoff E, Frey J, Yi C, et al. A new generation of platinum and iodine free efficient dye-sensitized solar cells. *Phys Chem Chem Phys* 2012;14:10631. <https://doi.org/10.1039/c2cp41611e>.
- [287] Cao Y, Saygili Y, Ummadisingu A, Teuscher J, Luo J, Pellet N, et al. 11% efficiency solid-state dye-sensitized solar cells with copper(II/I) hole transport materials. *Nat Commun* 2017;8:15390. <https://doi.org/10.1038/ncomms15390>.
- [288] Kay A, Grätzel M. Low cost photovoltaic modules based on dye sensitized nanocrystalline titanium dioxide and carbon powder. *Sol Energy Mater Sol Cells* 1996;44:99–117. [https://doi.org/10.1016/0927-0248\(96\)00063-3](https://doi.org/10.1016/0927-0248(96)00063-3).
- [289] Joshi P, Zhang L, Chen Q, Galipeau D, Fong H, Qiao Q. Electrospun Carbon Nanofibers as Low-Cost Counter Electrode for Dye-Sensitized Solar Cells. *ACS Appl Mater Interfaces* 2010;2:3572–7. <https://doi.org/10.1021/am100742s>.
- [290] Veerappan G, Kwon W, Rhee S-W. Carbon-nanofiber counter electrodes for quasi-solid state dye-sensitized solar cells. *J Power Sources* 2011;196:10798–805. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.09.004>.
- [291] Ramasamy E, Lee WJ, Lee DY, Song JS. Spray coated multi-wall carbon nanotube counter electrode for tri-iodide (I₃⁻) reduction in dye-sensitized solar cells. *Electrochem Commun* 2008;10:1087–9. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2008.05.013>.
- [292] Lee WJ, Ramasamy E, Lee DY, Song JS. Efficient Dye-Sensitized Solar Cells with Catalytic Multiwall Carbon Nanotube Counter Electrodes. *ACS Appl Mater Interfaces* 2009;1:1145–9. <https://doi.org/10.1021/am800249k>.
- [293] Mei X, Cho SJ, Fan B, Ouyang J. High-performance dye-sensitized solar cells with gel-coated binder-free carbon nanotube films as counter electrode. *Nanotechnology* 2010;21:395202. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/21/39/395202>.
- [294] Nam JG, Park YJ, Kim BS, Lee JS. Enhancement of the efficiency of dye-sensitized solar cell by utilizing carbon nanotube counter electrode. *Scr Mater* 2010;62:148–50. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2009.10.008>.

- [295] Siriroj S, Pimanpang S, Towannang M, Maiaugree W, Phumying S, Jarernboon W, et al. High performance dye-sensitized solar cell based on hydrothermally deposited multiwall carbon nanotube counter electrode. *Appl Phys Lett* 2012;100. <https://doi.org/10.1063/1.4726177>.
- [296] Choi IT, You BS, Eom YK, Ju MJ, Choi WS, Kang SH, et al. Triarylamine-based dual-function coadsorbents with extended π -conjugation aryl linkers for organic dye-sensitized solar cells. *Org Electron* 2014;15:3316–26. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2014.09.008>.
- [297] Yu L, Lin L, Zhang X, Li R, Peng T, Li X. Highly asymmetric phthalocyanine-sensitized solar cells: The effect of coadsorbent and adsorption temperature of phthalocyanine. *Electrochim Acta* 2013;111:344–50. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.08.031>.
- [298] Zhou H, Lee HJ, Masud, Aftabuzzaman M, Kang SH, Kim CH, et al. Synergistic Effect of Size-Tailored Structural Engineering and Postinterface Modification for Highly Efficient and Stable Dye-Sensitized Solar Cells. *ACS Appl Mater Interfaces* 2023;15:43835–44. <https://doi.org/10.1021/acsami.3c09228>.
- [299] Choi IT, Ju MJ, Song SH, Kim SG, Cho DW, Im C, et al. Tailor-Made Hole-Conducting Coadsorbents for Highly Efficient Organic Dye-Sensitized Solar Cells. *Chem – A Eur J* 2013;19:15545–55. <https://doi.org/10.1002/chem.201301658>.
- [300] Li J, Kong F, Wu G, Chen W, Guo F, Zhang B, et al. Di-n-alkylphosphinic acids as coadsorbents for metal-free organic dye-sensitized solar cells. *Synth Met* 2014;197:188–93. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2014.09.023>.
- [301] Wang P, Zakeeruddin SM, Humphry-Baker R, Moser JE, Grätzel M. Molecular-Scale Interface Engineering of TiO₂ Nanocrystals: Improve the Efficiency and Stability of Dye-Sensitized Solar Cells. *Adv Mater* 2003;15:2101–4. <https://doi.org/10.1002/adma.200306084>.
- [302] Cole JM, Pepe G, Al Bahri OK, Cooper CB. Cosensitization in Dye-Sensitized Solar Cells. *Chem Rev* 2019;119:7279–327. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00632>.
- [303] Jin L, Shi S, Zhao C, Yu X, Lu J, Wang Q, et al. Y-shaped organic dyes with D2– π –A configuration as efficient co-sensitizers for ruthenium-based dye sensitized solar cells. *J Power Sources* 2021;481:228952. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228952>.
- [304] Xie Y, Tang Y, Wu W, Wang Y, Liu J, Li X, et al. Porphyrin Cosensitization for a Photovoltaic Efficiency of 11.5%: A Record for Non-Ruthenium Solar Cells Based on Iodine Electrolyte. *J Am Chem Soc* 2015;137:14055–8. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b09665>.
- [305] Sun X, Wang Y, Li X, Ågren H, Zhu W, Tian H, et al. Cosensitizers for simultaneous filling up of both absorption valleys of porphyrins: a novel approach for developing efficient panchromatic dye-sensitized solar cells. *Chem Commun* 2014;50:15609–12. <https://doi.org/10.1039/C4CC07963A>.

- [306] Krishna NV, Krishna JVS, Mrinalini M, Prasanthkumar S, Giribabu L. Role of Co-Sensitizers in Dye-Sensitized Solar Cells. *ChemSusChem* 2017;10:4668–89. <https://doi.org/10.1002/cssc.201701224>.
- [307] Pepe G, Cole JM, Waddell PG, Perry JJ. Rationalizing the suitability of rhodamines as chromophores in dye-sensitized solar cells: a systematic molecular design study. *Mol Syst Des Eng* 2016;1:416–35. <https://doi.org/10.1039/C6ME00076B>.
- [308] Guo M, Diao P, Ren Y-J, Meng F, Tian H, Cai S-M. Photoelectrochemical studies of nanocrystalline TiO₂ co-sensitized by novel cyanine dyes. *Sol Energy Mater Sol Cells* 2005;88:23–35. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2004.10.003>.
- [309] Kuang D, Walter P, Nüesch F, Kim S, Ko J, Comte P, et al. Co-sensitization of Organic Dyes for Efficient Ionic Liquid Electrolyte-Based Dye-Sensitized Solar Cells. *Langmuir* 2007;23:10906–9. <https://doi.org/10.1021/la702411n>.
- [310] Chang H, Kao M-J, Chen T-L, Chen C-H, Cho K-C, Lai X-R. Characterization of Natural Dye Extracted from Wormwood and Purple Cabbage for Dye-Sensitized Solar Cells. *Int J Photoenergy* 2013;2013:1–8. <https://doi.org/10.1155/2013/159502>.
- [311] Chang J, Lee C-P, Kumar D, Chen P-W, Lin L-Y, Thomas KRJ, et al. Co-sensitization promoted light harvesting for organic dye-sensitized solar cells using unsymmetrical squaraine dye and novel pyrenoimidazole-based dye. *J Power Sources* 2013;240:779–85. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.04.075>.
- [312] Magne C, Urien M, Pauporté T. Enhancement of photovoltaic performances in dye-sensitized solar cells by co-sensitization with metal-free organic dyes. *RSC Adv* 2013;3:6315. <https://doi.org/10.1039/c3ra41170b>.
- [313] Saxena V, Veerender P, Chauhan AK, Jha P, Aswal DK, Gupta SK. Efficiency enhancement in dye sensitized solar cells through co-sensitization of TiO₂ nanocrystalline electrodes. *Appl Phys Lett* 2012;100. <https://doi.org/10.1063/1.3697987>.
- [314] Nazeeruddin M., Grätzel M. Separation of linkage isomers of trithiocyanato (4,4',4''-tricarboxy-2,2',6,2''-terpyridine)ruthenium(II) by pH-titration method and their application in nanocrystalline TiO₂-based solar cells. *J Photochem Photobiol A Chem* 2001;145:79–86. [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(01\)00572-X](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(01)00572-X).
- [315] Zhao Y, Lu F, Zhang J, Dong Y, Zhang B, Feng Y. Stepwise co-sensitization of two metal-based sensitizers: probing their competitive adsorption for improving the photovoltaic performance of dye-sensitized solar cells. *RSC Adv* 2017;7:10494–502. <https://doi.org/10.1039/C6RA28473F>.
- [316] Cheng M, Yang X, Li J, Zhang F, Sun L. Co-sensitization of Organic Dyes for Efficient Dye-Sensitized Solar Cells. *ChemSusChem* 2013;6:70–7. <https://doi.org/10.1002/cssc.201200655>.

- [317] Park KH, Kim TY, Park JY, Jin EM, Yim S-H, Fisher JG, et al. Photochemical properties of dye-sensitized solar cell using mixed natural dyes extracted from *Gardenia Jasminoide* Ellis. *J Electroanal Chem* 2013;689:21–5. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2012.11.026>.
- [318] Colonna D, Capogna V, Lembo A, Brown TM, Reale A, Carlo A Di. Efficient Cosensitization Strategy for Dye-Sensitized Solar Cells. *Appl Phys Express* 2012;5:022303. <https://doi.org/10.1143/APEX.5.022303>.
- [319] Holliman PJ, Davies ML, Connell A, Velasco BV, Watson TM. Ultra-fast dye sensitisation and co-sensitisation for dye sensitized solar cells. *Chem Commun* 2010;46:7256. <https://doi.org/10.1039/c0cc02619k>.
- [320] Sharma GD, Singh SP, Kurchania R, Ball RJ. Cosensitization of dye sensitized solar cells with a thiocyanate free Ru dye and a metal free dye containing thienylfluorene conjugation. *RSC Adv* 2013;3:6036. <https://doi.org/10.1039/c3ra23155k>.
- [321] Shibayama N, Ozawa H, Abe M, Ooyama Y, Arakawa H. A new cosensitization method using the Lewis acid sites of a TiO₂ photoelectrode for dye-sensitized solar cells. *Chem Commun* 2014;50:6398–401. <https://doi.org/10.1039/C3CC49461F>.
- [322] Longo C, De Paoli M-A. Dye-sensitized solar cells: a successful combination of materials. *J Braz Chem Soc* 2003;14. <https://doi.org/10.1590/S0103-50532003000600005>.
- [323] Omar A, Abdullah H. Electron transport analysis in zinc oxide-based dye-sensitized solar cells: A review. *Renew Sustain Energy Rev* 2014;31:149–57. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.11.031>.
- [324] Gong J, Sumathy K, Qiao Q, Zhou Z. Review on dye-sensitized solar cells (DSSCs): Advanced techniques and research trends. *Renew Sustain Energy Rev* 2017;68:234–46. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.09.097>.
- [325] Hamann TW, Jensen RA, Martinson ABF, Van Ryswyk H, Hupp JT. Advancing beyond current generation dye-sensitized solar cells. *Energy Environ Sci* 2008;1:66. <https://doi.org/10.1039/b809672d>.
- [326] Ooyama Y, Harima Y. Photophysical and Electrochemical Properties, and Molecular Structures of Organic Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells. *ChemPhysChem* 2012;13:4032–80. <https://doi.org/10.1002/cphc.201200218>.
- [327] Onno A, Chen C, Koswatta P, Boccard M, Holman ZC. Passivation, conductivity, and selectivity in solar cell contacts: Concepts and simulations based on a unified partial-resistances framework. *J Appl Phys* 2019;126. <https://doi.org/10.1063/1.5117201>.
- [328] Shi J, Wang L, Liang Y, Peng S, Cheng F, Chen J. All-Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells with Alkyloxy-Imidazolium Iodide Ionic Polymer/SiO₂ Nanocomposite Electrolyte and Triphenylamine-Based Organic Dyes. *J Phys Chem C* 2010;114:6814–21. <https://doi.org/10.1021/jp100029r>.
- [329] Oguis GK, Gilding EK, Jackson MA, Craik DJ. Butterfly Pea (*Clitoria ternatea*), a Cyclotide-Bearing Plant With Applications in Agriculture and Medicine. *Front Plant Sci* 2019;10. <https://doi.org/10.3389/fpls.2019.00645>.

- [330] Lakshan SAT, Jayanath NY, Mendis Abeysekera WPK, Abeysekera WKSM. A Commercial Potential Blue Pea (*Clitoria ternatea* L.) Flower Extract Incorporated Beverage Having Functional Properties. Evidence-Based Complement Altern Med 2019;2019:1–13. <https://doi.org/10.1155/2019/2916914>.
- [331] Havananda T, Luengwilai K. Variation in floral antioxidant activities and phytochemical properties among butterfly pea (*Clitoria ternatea* L.) germplasm. Genet Resour Crop Evol 2019;66:645–58. <https://doi.org/10.1007/s10722-018-00738-6>.
- [332] Terahara N, Saito N, Honda T, Toki K, Osajima Y. Acylated anthocyanins of *Clitoria ternatea* flowers and their acyl moieties. Phytochemistry 1990;29:949–53. [https://doi.org/10.1016/0031-9422\(90\)80053-J](https://doi.org/10.1016/0031-9422(90)80053-J).
- [333] Vidana Gamage GC, Lim YY, Choo WS. Sources and relative stabilities of acylated and nonacylated anthocyanins in beverage systems. J Food Sci Technol 2022;59:831–45. <https://doi.org/10.1007/s13197-021-05054-z>.
- [334] Nair V, Bang WY, Schreckinger E, Andarwulan N, Cisneros-Zevallos L. Protective Role of Ternatin Anthocyanins and Quercetin Glycosides from Butterfly Pea (*Clitoria ternatea* Leguminosae) Blue Flower Petals against Lipopolysaccharide (LPS)-Induced Inflammation in Macrophage Cells. J Agric Food Chem 2015;63:6355–65. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.5b00928>.
- [335] Jeyaraj EJ, Lim YY, Choo WS. Extraction methods of butterfly pea (*Clitoria ternatea*) flower and biological activities of its phytochemicals. J Food Sci Technol 2021;58:2054–67. <https://doi.org/10.1007/s13197-020-04745-3>.
- [336] Khoo HE, Azlan A, Tang ST, Lim SM. Anthocyanidins and anthocyanins: colored pigments as food, pharmaceutical ingredients, and the potential health benefits. Food Nutr Res 2017;61:1361779. <https://doi.org/10.1080/16546628.2017.1361779>.
- [337] Hasanah NN, Mohamad Azman EM, Rozzamri A, Zainal Abedin NHZ, Ismail-Fitry MR. A Systematic Review of Butterfly Pea Flower (*Clitoria ternatea* L.): Extraction and Application as a Food Freshness pH-Indicator for Polymer-Based Intelligent Packaging. Polymers (Basel) 2023;15:2541. <https://doi.org/10.3390/polym15112541>.
- [338] Escher GB, Wen M, Zhang L, Rosso ND, Granato D. Phenolic composition by UHPLC-Q-TOF-MS/MS and stability of anthocyanins from *Clitoria ternatea* L. (butterfly pea) blue petals. Food Chem 2020;331:127341. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.127341>.
- [339] Liu S, Fu Y, Nian S. Buffering colour fluctuation of purple sweet potato anthocyanins to acidity variation by surfactants. Food Chem 2014;162:16–21. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.04.029>.
- [340] Cai X, Jiao C, Sun H, Wang X, Xu C, Fei Z, et al. The complete mitochondrial genome sequence of spinach, *Spinacia oleracea* L. Mitochondrial DNA Part B 2017;2:339–40. <https://doi.org/10.1080/23802359.2017.1334518>.

- [341] Ribera A, Bai Y, Wolters A-MA, van Treuren R, Kik C. A review on the genetic resources, domestication and breeding history of spinach (*Spinacia oleracea* L.). *Euphytica* 2020;216:48. <https://doi.org/10.1007/s10681-020-02585-y>.
- [342] Mehmood A, Ishaq M, Zhao L, Yaqoob S, Safdar B, Nadeem M, et al. Impact of ultrasound and conventional extraction techniques on bioactive compounds and biological activities of blue butterfly pea flower (*Clitoria ternatea* L.). *Ultrason Sonochem* 2019;51:12–9. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2018.10.013>.
- [343] Salacheep S, Kasemsiri P, Pongsa U, Okhawilai M, Chindaprasirt P, Hiziroglu S. Optimization of ultrasound-assisted extraction of anthocyanins and bioactive compounds from butterfly pea petals using Taguchi method and Grey relational analysis. *J Food Sci Technol* 2020;57:3720–30. <https://doi.org/10.1007/s13197-020-04404-7>.
- [344] Fu X, Wu Q, Wang J, Chen Y, Zhu G, Zhu Z. Spectral Characteristic, Storage Stability and Antioxidant Properties of Anthocyanin Extracts from Flowers of Butterfly Pea (*Clitoria ternatea* L.). *Molecules* 2021;26:7000. <https://doi.org/10.3390/molecules26227000>.
- [345] Chien C-Y, Hsu B-D. Optimization of the dye-sensitized solar cell with anthocyanin as photosensitizer. *Sol Energy* 2013;98:203–11. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2013.09.035>.
- [346] Kesavan R, Abdellah IM, Singh SP, El-Shafei A, Adhikari AV. Simple diphenylamine based D– π –A type sensitizers/co-sensitizers for DSSCs: a comprehensive study on the impact of anchoring groups. *Phys Chem Chem Phys* 2019;21:10603–13. <https://doi.org/10.1039/C9CP01032G>.
- [347] Teja AS, Srivastava A, Akash Kumar Satrughna J, Kumar Tiwari M, Kanwade A, Lee H, et al. Synergistic co-sensitization of environment-friendly chlorophyll and anthocyanin-based natural dye-sensitized solar cells: An effective approach towards enhanced efficiency and stability. *Sol Energy* 2023;261:112–24. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2023.06.004>.
- [348] Nan H, Shen H-P, Wang G, Xie S-D, Yang G-J, Lin H. Studies on the optical and photoelectric properties of anthocyanin and chlorophyll as natural co-sensitizers in dye sensitized solar cell. *Opt Mater (Amst)* 2017;73:172–8. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2017.07.036>.
- [349] Oancea S, Stoia M, Coman D. Effects of Extraction Conditions on Bioactive Anthocyanin Content of *Vaccinium Corymbosum* in the Perspective of Food Applications. *Procedia Eng* 2012;42:489–95. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2012.07.440>.
- [350] Harmandar K, Granados-Tavera K, Gezgin M, Nebioğlu M, Şişman İ, Cárdenas-Jirón G, et al. A new sterically hindered asymmetric zinc phthalocyanine as an efficient sensitizer for dye-sensitized solar cells. *New J Chem* 2022;46:714–25. <https://doi.org/10.1039/D1NJ04441A>.
- [351] Lin Y, Li H, Wang LH, Lin YH, Chiu HH, Chow TJ, et al. Spiro-sulfone-based Auxiliary Acceptor in D-A- π -A Dye-sensitized Solar Cells Application under Indoor/Outdoor Light. *Asian J Org Chem* 2021;10:3396–405. <https://doi.org/10.1002/ajoc.202100612>.

- [352] Islam A, Swetha T, Karim MR, Akhtaruzzaman M, Han L, Singh SP. Tuning of spectral response by co-sensitization in black-dye based dye-sensitized solar cell. *Phys Status Solidi* 2015;212:651–6. <https://doi.org/10.1002/pssa.201431654>.
- [353] Huang R-Y, Tsai W-H, Wen J-J, Chang YJ, Chow TJ. Spiro[fluorene-9,9'-phenanthren]-10'-one as auxiliary acceptor of D-A- π -A dyes for dye-sensitized solar cells under one sun and indoor light. *J Power Sources* 2020;458:228063. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228063>.
- [354] Wu H, Liao C, Tang H, Wang L, Meier H, Cao D. Metal-free organic dyes with di(1-benzothieno)[3,2-b:2',3'-d]pyrrole as an auxiliary donor for efficient dye-sensitized solar cells: Effect of the molecular engineering on the photovoltaic performance. *Dye Pigment* 2019;171:107676. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2019.107676>.
- [355] Zhang W, Dai X, Liao X, Zang X, Zhang H, Yin X, et al. Phenothiazine (or phenoxazine) based (D- π -A)-L2-(A- π -D- π -A)₂-type organic dyes with five anchors for efficient dye-sensitized solar cells. *Sol Energy* 2020;212:220–30. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2020.11.008>.
- [356] Zeng K, Chen Y, Zhu W-H, Tian H, Xie Y. Efficient Solar Cells Based on Concerted Companion Dyes Containing Two Complementary Components: An Alternative Approach for Cosensitization. *J Am Chem Soc* 2020;142:5154–61. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b12675>.
- [357] Buene AF, Almenningen DM, Hagfeldt A, Gautun OR, Hoff BH. First Report of Chenodeoxycholic Acid-Substituted Dyes Improving the Dye Monolayer Quality in Dye-Sensitized Solar Cells. *Sol RRL* 2020;4. <https://doi.org/10.1002/solr.201900569>.
- [358] Cheema H, Watson J, Peddapuram A, Delcamp JH. A 25 mA cm⁻² dye-sensitized solar cell based on a near-infrared-absorbing organic dye and application of the device in SSM-DSCs. *Chem Commun* 2020;56:1741–4. <https://doi.org/10.1039/C9CC09372A>.
- [359] Eom YK, Kang SH, Choi IT, Yoo Y, Kim J, Kim HK. Significant light absorption enhancement by a single heterocyclic unit change in the π -bridge moiety from thieno[3,2-b]benzothiophene to thieno[3,2-b]indole for high performance dye-sensitized and tandem solar cells. *J Mater Chem A* 2017;5:2297–308. <https://doi.org/10.1039/C6TA09836C>.
- [360] Lim A, Ekanayake P, Lim LBL, Bandara JMRS. Co-dominant effect of selected natural dye sensitizers in DSSC performance. *Spectrochim Acta Part A Mol Biomol Spectrosc* 2016;167:26–31. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2016.05.024>.



ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Ömer Faruk TUTAR

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2016, İstanbul Üniversite, Mühendislik Fakültesi, Kimya Bölümü
- **Yüksek lisans** : 2019, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Analitik Kimya Dalı
- **Doktora** : 2024, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, YÖK 100/2000 Akıllı ve Yenilikçi Malzemeler Alanı

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

- 2018-2019 yılları arasında özel sektörde Analitik Kimyager olarak çalıştı.
- 2019-2021 yılları arasında İstinye Üniversitesi Eğitim Laboratuvarları Sorumlusu olarak çalıştı.
- 2021 yılından beri İstinye Üniversitesi Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksekokulu'nda Öğretim Görevlisi olarak çalışmaktadır

TEZDEN TÜRETİLEN ESERLER:

- Tutar, Ö. F., Öztürk, N., Bekmez, M. G., Arslan, B. S., Nebioğlu, M., & Şişman, İ. 2024. Enhanced performance of dye-sensitized solar cells via anthocyanin, chlorophyll, benzothiadiazole and diphenylacridine co-sensitizers and amine-based co-adsorbents. *Optical Materials*, 157, 116207.

DİĞER ESERLER:

- Güzel, E., Arslan, B. S., Durmaz, V., Cesur, M., Tutar, Ö. F., Sarı, T., ... & Şişman, İ. 2018. Photovoltaic performance and photostability of anthocyanins, isoquinoline alkaloids and betalains as natural sensitizers for DSSCs. *Solar Energy*, 173, 34-41.
- Bodur, S., Erarpat, S., Tutar, Ö. F., & Bakırdere, S. 2023. A simple spray assisted extraction/preconcentration of cadmium from sunflower oil, olive oil and hazelnut oil samples prior to flame atomic absorption spectrometry determination. *Journal of Food Composition and Analysis*, 117, 105144.
- Bodur, S., Erarpat, S., Tutar, Ö. F., & Bakırdere, S. 2023. Spray assisted preconcentration method combined with HPLC–Continuous flow hydride

generation–FAAS for inorganic arsenic speciation in olive oil samples. *Journal of Food Composition and Analysis*, 123, 105531.

- Yilmaz, R. F., Derin, Y., Misir, B. A., Atalay, V. E., Tutar, Ö. F., Ökten, S., & Tutar, A. 2023. Synthesis and spectral properties of symmetrically arylated BODIPY dyes: Experimental and computational approach. *Journal of Molecular Structure*, 1291, 135962.
- Bodur, S., Tutar, B. K., Tutar, Ö. F., & Bakırdere, S. 2024. An accurate and sensitive determination of selected pesticides in mixed fruit juice samples using the combination of a simple and efficient microextraction method and GC-MS with a matrix matching calibration strategy. *Analytical Methods*, 16(9), 1363-1370.

