

**T.C.
YOZGAT BOZOK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI**

Yüksek Lisans Tezi

**YENİ TiO₂ PASTA HAZIRLANARAK ESNEK BOYA
DUYARLI GÜNEŞ HÜCRELERİNİN ÜRETİMİ VE
KARAKTERİZASYONU**

Caner İLDEŞ

Tez Danışmanı

Doç. Dr. Hatice KANBUR ÇAVUŞ

Yozgat 2019

**T.C.
YOZGAT BOZOK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI**

Yüksek Lisans Tezi

**YENİ TiO₂ PASTA HAZIRLANARAK ESNEK BOYA
DUYARLI GÜNEŞ HÜCRELERİNİN ÜRETİMİ VE
KARAKTERİZASYONU**

Caner İLDEŞ

Tez Danışmanı

Doç. Dr. Hatice KANBUR ÇAVUŞ

**Bu çalışma, Yozgat Bozok Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi
Tarafından 6601-FBE/18-236 kodu ile desteklenmiştir.**

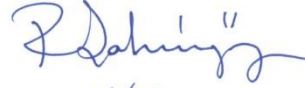
Yozgat 2019

T.C.
YOZGAT BOZOK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TEZ ONAYI

Enstitümüzün Fizik Anabilim Dalı 70110517001 numaralı öğrencisi Caner İLDEŞ'in hazırladığı "Yeni TiO₂ Pasta Hazırlanarak Esnek Boya Duyarlı Güneş Hücrelerinin Üretimi ve Karakterizasyonu" başlıklı Yüksek Lisans tezi ile ilgili Tez Savunma Sınavı, Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği uyarınca 17/05 /2019 Cuma günü saat 11:00'de yapılmış, tezin onayına oy birliği ile karar verilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Recep ŞAHİNGÖZ



Üye : Doç. Dr. Hatice KANBUR ÇAVUŞ



Üye : Doç. Dr. Saime Şebnem ÇETİN



ONAY:

Bu tezin kabulü, Enstitü Yönetim Kurulu'nun ..23../..05../20.19. tarih ve ..25 sayılı kararı ile onaylanmıştır.

23../..05../20.19.


Prof. Dr. Mustafa SAÇMACI
Müdür

YENİ TiO₂ PASTA HAZIRLANARAK ESNEK BOYA DUYARLI GÜNEŞ HÜCRELERİNİN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

Caner İLDEŞ

Yozgat Bozok Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi

2019; Sayfa: 43

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Hatice KANBUR ÇAVUŞ

ÖZET

Bu çalışmada, düşük sıcaklıkta kullanılacak TiO₂ pasta, TiO₂ tozu, saf su, tersiyer butil alkol, pH=4.6 HCl ve etanol kullanarak hazırlandı. TiO₂ pasta esnek ITO/PET alttaşlar üzerine “Doctor Blade” tekniği ile kaplandı. Bu esnek filmlerin yapısal ve morfolojik özellikleri x-ışını kırınımı (XRD) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) ölçümleri ile incelendi. Sonra esnek filmler 48 saat N719 Rutenyum boya içinde duyarlılaştırıldı. Pt arka elektrot, Pt tuzu ve NaBH₄ kullanılarak kimyasal indirgeme yöntemiyle hazırlandı. Sonra esnek fotoanot ve Pt arka elektrot birleştirildi ve elektrolit AN-50 iki elektrot arasına uygulandı. PET/ITO/TiO₂/N-719/AN-50/Pt/ITO/PET oluşan yeni esnek boya duyarlı güneş hücresinin (DSSC) karakteristik J_{sc}, V_{oc}, FF ve dönüşüm verimi (η) değerleri sırasıyla 4.5 mA/cm², 527 mV, 0.46, ve % 1.1 olarak elde edildi.

Anahtar Kelimeler– Boya Duyarlı Güneş Hücresi (DSSC), Esnek Fotoanot, Düşük Sıcaklık TiO₂ Pasta, Dolum Faktörü, Dönüşüm Verimi.

**PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF FLEXIBLE DYE
SENSITIZED SOLAR CELLS BY PREPARED NEW TiO₂ PASTE**

Caner İLDEŞ

**Yozgat Bozok University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Physics
Master of Science Thesis**

2019; Page: 43

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Hatice KANBUR ÇAVUŞ

ABSTRACT

In this study, the low temperature TiO₂ paste has been prepared using TiO₂ powder, DI water, t-butanol, pH = 4.6 HCl and ethanol. The low temperature TiO₂ paste has been coated using “doctor blade” technique on flexible PET/ITO substrates. The structural and morphological properties of these flexible films have been characterized by XRD and SEM measurements. These flexible films have been sensitized with Ruthenizer N719 dye at 48 hours. Pt counter electrode has been prepared using Pt salt and NaBH₄ with chemical reduction technique. Then, this flexible photo anode and Pt counter electrode have been combined and electrolyte has been applied between two electrodes. The characteristic values of J_{sc}, V_{oc}, FF and conversion efficiency (η) have been obtained 4.5 mA/cm², 527 mV, 0.46, and 1.1 % respectively for the new flexible DSSC composed of PET/ITO/TiO₂/N-719/AN-50/Pt/ITO/PET.

Keywords –DSSC, Flexible Photoanode, Low Temperature TiO₂ paste, Fill Factor, Conversion Efficiency.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam sırasında kıymetli bilgi, birikim ve tecrübeleri ile bana yol gösteren, çalışmalarımın her aşamasında yenilikçi fikirleri ile bana destek veren, sabrı ve hoşgörüsü ile akademik çalışmalarımın haricinde de bana örnek olan değerli danışman hocam Sayın Doç. Dr. Hatice KANBUR ÇAVUŞ'a içtenlikle sonsuz şükranlarımı sunarım.

Tez çalışmamda bana destek olan ve halen çalışmakta olduğum Yozgat Bozok Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma merkezi (BİLTEM) eski Müdürü Sayın Doç. Dr. Ümüt TEMİZER'e ve mevcut Müdür V. Sayın Dr. Öğr. Üyesi Vugar Ali TÜRKSÖY'a teşekkürlerimi sunuyorum.

Tez çalışmamın her aşamasında yanımda olan, yardımları ve destekleri ile tezimin oluşumunda bana katkı sağlayan değerli dostlarım Öğr. Gör. (Dr.) Serhat KOÇOĞLU, Öğr. Gör. (Dr.) Ahmad ALSALEH ve Kemal SERTESER'e sonsuz teşekkür ederim.

Tez çalışmamın analiz kısmında yardımlarını esirgemeyen Araş. Gör. Mehmet YAKAN'a teşekkür ederim.

Yüksek lisans tez çalışmam boyunca 6601-FBE/18-236 kodlu projeye destekleyen Yozgat Bozok Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne teşekkürlerimi sunarım.

Eğitim hayatım ve çalışmalarım boyunca ilgilerini ve desteklerini benden esirgemeyen sevgili ailem ve eşime içtenlikle sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum.

Caner İLDEŞ

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	iii
ABSTRACT	iv
TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER	vi
TABLolar LİSTESİ	vii
ŞEKİLLER LİSTESİ	viii
KISALTMALAR LİSTESİ	x
1. GİRİŞ	1
2. TEORİK BİLGİLER	5
2.1. Organik Boya Duyarlı Güneş Hücreleri (DSSC)	5
2.1.1. Yarıiletken	5
2.1.2. Duyarlılaştırıcı boya	6
2.1.3. Elektrolit çözeltisi.....	7
2.1.4. Karşıt Elektrot	8
2.2. DSSC'nin Çalışma Prensibi	8
2.3. Esnek Boya Duyarlı Güneş Hücreleri	10
2.3.1. Düşük Sıcaklık Esnek Fotoelektrot Üretimi	10
2.3.2. Düşük Sıcaklık Karşıt Elektrot Üretimi	11
2.4. Esnek Boyaya Duyarlı Güneş Hücrelerinin Kararlılığını Etkileyen Faktörler	12
3. DENEYSEL YÖNTEM	13
3.1. Esnek DSSC Üretimi için Kullanılan Malzemeler ve Özellikleri.....	13
3.2. Esnek DSSC Üretim Aşamaları	14
3.3. Deneysel Ölçümlerde Kullanılan Cihazlar ve Özellikleri.....	17
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	20
5. SONUÇ	35
6. KAYNAKLAR	38
ÖZGEÇMİŞ	43

TABLULAR LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Tablo 3.1: Kullanılan Esnek Alttaşın Bazı Özellikleri.....	13
Tablo 3.2: P25 Titanyum Tozunun Bazı Özellikleri.....	14
Tablo 4.1: Üretilen Esnek DSSC için Fotovoltaik Parametreler.....	33



ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1: DSSC'nin Bileşenleri.....	5
Şekil 2.2: Esnek DSSC Çalışma Prensibi.....	9
Şekil 3.1: Sıyırma Yöntemi (Doctor Blade) ile TiO ₂ Kaplanması.....	15
Şekil 3.2: Esnek DSSC Üretim Aşamaları.....	16
Şekil 3.3: Esnek DSSC Şematik Gösterimi	16
Şekil 3.4: Üretilen Esnek DSSC'ler.....	17
Şekil 3.5: FE-ESEM-EDS, FEI Quanta 450 FEG Ölçüm Sistemi.....	18
Şekil 3.6: MP-XRD, Panalytical – Empyrean Cihazı.....	18
Şekil 3.7: Hach Lange UV DR 5000 Cihazı.....	19
Şekil 3.8: SCIENCETECH SLB-300A Kompakt Güneş Simülatörü.....	19
Şekil 4.1: Esnek Fotoanot TiO ₂ /ITO/PET için Farklı Büyüklükte SEM Ölçümleri....	22
Şekil 4.2: ITO/PET X-ışını Kırınım Deseni.....	23
Şekil 4.3: TiO ₂ Tozu (P25) ITO/PET X-ışını Kırınım Deseni.....	23
Şekil 4.4: Fotoanot TiO ₂ /ITO/PET için X-ışını Kırınım Deseni.....	24
Şekil 4.5: Fotoanot TiO ₂ /ITO/PET için Enerji Dağılım Spektroskopisi EDS.....	25
Şekil 4.6: Ruthenium (II) Boyanın Molekül Yapısı.....	26
Şekil 4.7: Ruthenium (II) Boya için UV-Vis Soğurma Eğrisi.....	26
Şekil 4.8: TiO ₂ film için UV-Vis Soğurma Eğrisi.....	27
Şekil 4.9: N719 ruthenium (II) Boya için $d(\ln\alpha h\nu)/d(h\nu) - h\nu$ Eğrisi	28
Şekil 4.10: N719 ruthenium (II) Boya $\ln\alpha h\nu/\ln(h\nu - E_g) - h\nu$ Eğrisi	28
Şekil 4.11: N719 ruthenium (II) Boya için Tauc Eğrisi.....	29
Şekil 4.12: TiO ₂ Film için $d(\ln\alpha h\nu)/d(h\nu) - h\nu$ Eğrisi.....	29
Şekil 4.13: TiO ₂ Film için $\ln\alpha h\nu/\ln(h\nu - E_g) - h\nu$ Eğrisi.....	30
Şekil 4.14: TiO ₂ Film için Tauc Eğrisi.....	30
Şekil 4.15: Kimyasal indirgeme yöntemiyle oluşturulan Pt/ITO/PET Elektrot için SEM görüntüsü	31
Şekil 4.16: FTO/Pt/AN50/N-719/TiO ₂ /ITO/PET Esnek DSSC' nin J-V Eğrisi.....	32
Şekil 4.17: FTO/Pt/AN50/N-719/TiO ₂ /ITO/PET Esnek DSSC' nin P-V Eğrisi.....	33

Şekil 4.18: PET/ITO/Pt/AN50/N-719/TiO₂/ITO/PET Esnek DSSC' nin J-V Eğrisi.....34

Şekil 4.19: PET/ITO/Pt/AN50/N-719/TiO₂/ITO/PET Esnek DSSC' nin P-V Eğrisi.....34



KISALTMALAR LİSTESİ

Au	: Altın
CdS	: Kadmiyum Selenür
CdTe	: Kadmiyum Tellür
CE	: Karşı Elektrot
CIGS	: Bakır İndiyum Galyum Selenür
DSSC	: Boya Duyarlı Güneş Hücresi
E_g	: Yasak Enerji Aralığı
FF	: Dolum Faktörü
FTO	: Florin Katkılı Kalay Oksit
GaAs	: Galyum Arsenik
H₂PtCl₆	: Hekzakloroplatinik Asit (Pt tuzu)
HCl	: Hidroklorik Asit
Homo	: Elektronun Hapsedildiği En Yüksek Moleküler yörünge
I₃	: İyot
I⁻	: İyodid
I_{max}	: Maksimum Akım
I_{sc}	: Kısa Devre Akımı
IR	: Kızılötesi
ITO	: İndiyum Kalay Oksit
J_{sc}	: Kısa Devre Akım Yoğunluğu
Lumo	: Elektronun Hapsedildiği En Düşük Serbest Moleküler Yörünge
NaBH₄	: Sodyum Borhidrür
nm	: Nanometre
PET	: Polyethylene Terephthalate
Pt	: Platin
Ru	: Rutenyum
Se	: Selenyum
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
Si	: Silisyum
SnO₂	: Kalay Oksit
TCO	: Saydam İletken Oksit

TiO₂	: Titanyum Dioksit
Uv	: Morötesi
V_{max}	: Maksimum Gerilim
V_{oc}	: Açık Devre Gerilimi
XRD	: X-ışını Kırınımı
µm	: Mikrometre
η	: Verim



1. GİRİŞ

Dünya nüfusundaki artış ile birlikte enerji kaynaklarına duyulan ihtiyaç talebi de artış göstermektedir. Ortaya çıkan enerji ihtiyacını karşılamak amacıyla fosil yakıtların yanı sıra; hidroelektrik, rüzgâr gücü, termal ve güneş enerjisi gibi enerji kaynakları da kullanılmaktadır. Dünyadaki artan enerji gereksiniminin yaklaşık %81,6'sı fosil yakıtlar olarak adlandırılan tehlikeli, pahalı, sürdürülebilir olmayan yakıtlar tarafından karşılanmaktadır [1-5]. Ayrıca, yüksek oranda kullanılan fosil yakıt rezervleri hızlı bir şekilde tükenmektedir. Dünya genelinde yapılan araştırmalara göre fosil yakıt rezervlerinden petrolün 40-50, kömürün 170-200 ve doğalgazın 70-90 yıl içerisinde tükeneceği öngörülmektedir. Bununla birlikte önümüzdeki 30 yıl içerisinde dünyada enerji tüketiminin %75 artacağı tahmin edilmektedir. Enerji ihtiyacının artmasına ek olarak, küresel ısınma, iklim değişikliği ve fosil kaynaklarının hızla tükenmesi ile birlikte çevre dostu yenilenebilir enerji kaynaklarına ihtiyaç artmaktadır.

Yenilenebilir enerji kaynakları, elektrik üretirken fosil yakıtlara göre daha az CO₂ salınımı yapan, doğada herhangi bir üretim yöntemine ihtiyaç duyulmayan ve düzenli bir şekilde temin edilen rüzgâr, güneş, hidrolik, jeotermal, biokütle, biyogaz ve dalga gibi enerji kaynaklarıdır [1-5].

Yenilenebilir enerji kaynaklarından hidroelektrik santralleri ve rüzgâr enerjisi elde etmek için yapılan kurulumların doğaya zararlı olması güneş enerjisini daha uygun bir çözüm haline getirmektedir. Türkiye'de, 2018 yılı verilerine göre elektrik ihtiyacını karşılamak için yenilenebilir enerji kaynaklarından hidrolik enerji, elektrik üretimimizin %19,8'ni oluşturmaktadır. Bir diğer yenilenebilir enerji kaynağı rüzgâr enerjisinden elde edilen elektrik üretimi ise %6,6 iken güneş enerjisinden elde edilen elektrik üretimi %2,6'dır [1-5]. Güneş enerjisinden elde edilen elektrik üretimi diğer yenilenebilir enerji kaynaklarına göre az olmasına rağmen güneş enerjisi; yenilenebilir, sonsuz ve çevreci bir enerji kaynağı olup kullanım alanı oldukça geniştir. Ayrıca, elektrikle çalıştırılan tüm cihazlar ve sistemler bu enerjiyi kullanabilirler. Bu avantajlarıyla yenilenebilir enerji kaynaklarından güneş enerjisi, aşılımaya çalışılan enerji problemi için önemli bir çözüm potansiyeli olarak görülmektedir. Ülkemiz ve birçok gelişmekte olan ülke yenilenebilir ve çevreci enerji kaynağı olan güneş enerjisi teknolojisine yönelmektedir.

Ayrıca, güneş enerjisinin elektrik üretiminde kullanılması ve verimliliğinin artırılması için birçok ülke bilimsel ve ticari olarak büyük yatırımlar yapmaktadır [1-5].

Güneş hücreleri, üzerine düşen güneş ışığını direkt olarak elektrik enerjisine dönüştüren fotovoltaik aygıtlardır. Fotovoltaik (PV) hücreler yeni bir teknoloji olarak görülse de tarihi 19. yüzyılın başlarına kadar uzanmaktadır. 1839 yılında Fransız fizikçi Alexandre Edmond Becquerel'in elektrolit içerisine daldırılmış elektrotlar arasındaki gerilimin, elektrolit üzerine düşen ışığa bağımlı olduğunu gözlemlemesiyle fotovoltaik etki keşfedilmiştir [6]. İlk ciddi fotovoltaik hücre 1883 yılında Charles Fritts tarafından üretilmiştir. Charles Fritts, selenyumu (Se) çok ince bir altın tabakasıyla kaplayarak %1,1 verimliliğe sahip fotovoltaik hücreyi elde etmiştir [7]. İlk silikon fotovoltaik hücre ise 1954 yılında Chapin, Fuller ve Pearson tarafından yapılmış olup daha önce yapılan fotovoltaik hücrelerden verimi 6 kat kadar yüksek olan ve %6 verime sahip fotovoltaik hücreler elde edilmiştir [8].

Birinci nesil güneş hücreleri, uzun yıllardır üzerinde çalışma yapılan ve günümüzde sıklıkla kullanılan yapımında silisyum (Si) ve galyum arsenik (GaAs) kullanılan hücrelerdir. Bu güneş hücrelerinin yapımında en çok kullanılan malzeme silisyumdur. Doğada çok miktarda bulunan bir ham madde olan silisyumun veriminin ilk üretiminden bu yana artış göstermesinin yanı sıra zehirli olmaması ve dayanıklı kristal yapıya sahip olması gibi özellikleri silisyumun güneş hücresi kullanımında en popüler malzemelerden biri olmasını sağlamıştır. Ancak, silisyum düşük band aralığına sahiptir ve yüksek enerjili fotonların soğurulmasından kaynaklı ısı oluşması bu aygıtların dönüşüm verimliliğini belirli bir düzeyde tutmaktadır. Birinci nesil güneş hücrelerinde kullanılan bir diğer yapı malzemesi GaAs, polikristal bir yapıya sahiptir ve yasak bant aralığı oda koşullarında yaklaşık 1.4 eV'tur. GaAs güneş hücreleri, silisyuma göre daha ince yapılıdır ve daha az materyalle oluşturulabilir çünkü fotonun soğurulması için gereken mesafe silisyuma göre daha kısadır. Galyum elementinin rezervi yeryüzünde silisyum elementinden çok daha az olduğundan, silisyuma oranla daha az tercih edilir. Birinci nesil güneş hücrelerinin verimi günümüzde %35 civarındadır [9,10].

İkinci nesil güneş hücreleri aynı zamanda ince film güneş hücreleri olarak da bilinir. İkinci nesil güneş hücreleri arasında öne çıkan 3 farklı hücre bulunmaktadır. Bunlar;

amorf (belirli bir kristal yapısına sahip olmayan) silisyum (a-Si), tellür ve kadmiyum elementlerinden oluşan birleşik yarıiletken kadmiyum tellür (CdTe) ve CuInSe₂ (CIS) bileşik yarıiletkenlerdir. Doğada nadir bulunan Te ve In, toksin olan Cd ve S elementlerini içerdiğinden CIGS ve CdS/CdTe gibi ince filmlerin güneş hücresi pazarında geniş bir yer tutmayacağı ön görülmektedir. Günümüzde verimleri %30 civarındadır [5,11].

Birinci ve ikinci nesil güneş hücrelerinin esnek olmaması, uygulama alanlarının geniş olmaması, yüksek maliyetli olması ve doğada nadir bulunan elementlerden oluşması gibi nedenler güneş hücreleri üzerinden çalışan araştırmacıları farklı malzeme arayışına sürüklemiştir. Diğer güneş hücresi konseptlerine göre kısa geri ödeme süresi, düşük maliyet-performans oranı, basit ve kolay üretim aşamaları, çevreye zararlı malzemeler içermemesi gibi avantajlarından dolayı, araştırmacıları organik moleküllere yöneltmiştir. Böylece Si temelli güneş hücrelerine alternatif olacak en güçlü aday olduğu ön görülmektedir. Organik güneş hücreleri üretiminde kullanılan yarıiletken polimerlerin yerine zamanla iletken polimerlerin keşfedilmesi ve kullanılması organik güneş hücrelerini önemli bir araştırma konusu haline getirmiştir. Güneş hücrelerinde organik malzemelerin kullanımının anorganik malzemelerin yerini almasının getirdiği büyük ölçüdeki avantajlardan kaynaklı gelecekte araştırmaların bu yöne kayacağı düşünülmektedir [1,2,4]. İlk organik güneş hücresi 1986 yılında Tang ve arkadaşları tarafından Kodak firmasında üretilmiştir [12].

Son teknoloji güneş hücreleri arasında gösterilen boya duyarlı güneş hücreleri (DSSC) 1991 yılında Gratzel ve O'Regan tarafından %7 dönüşüm verimliliği ile bulunmuştur [13]. Boya duyarlı güneş hücreleri, az miktarda ışık koşullarındaki verimliliği, uygun maliyeti ve görünür ışık spektrumu üzerindeki soğurma aralığının geniş olması gibi nedenlerden dolayı, gelecekte umut verici bir enerji kaynağı olacağı düşünülmekte ve son yıllarda üzerinde yoğun çalışmalar yapılmaktadır [1,4,14-18]. Güneş hücresi üretiminde maliyetleri düşürmek ve DSSC uygulamalarını daha pratik hale getirmek için, polyethyleneterephthalate (PET) ve polyethylenenaphthalate (PEN) gibi esnek alttaşlar üzerine DSSC'lerin geliştirilmesi günümüzde gerekli hale gelmiştir. Esnek DSSC'ler, hafiflik, iyi esneklik, darbe geçirmezlik, daha düşük maliyet, daha düşük sıcaklıkta ve büyük ölçekli üretimleri gibi çok önemli avantajlarıyla güneş hücreleri için

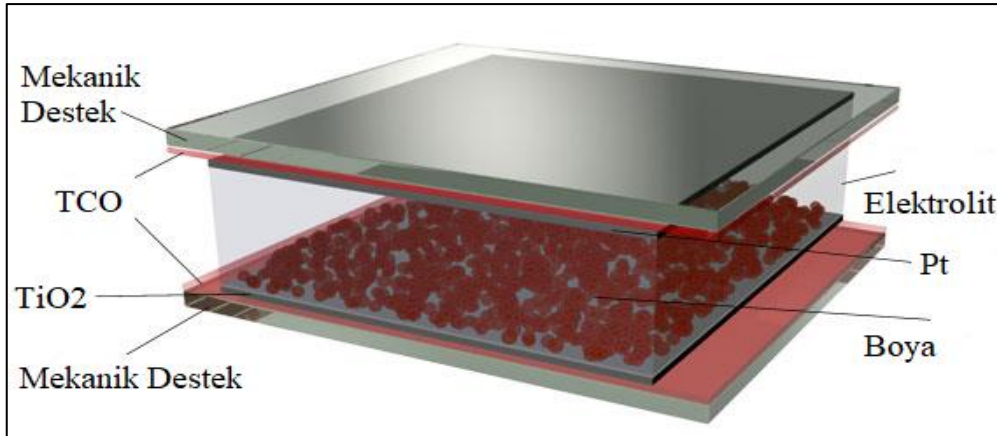
yeni bir alternatif oluşturmuştur [20-34] ve verimleri günümüzde en fazla %12 civarındadır [20-35]. Geleneksel DSSC teknolojisi, 400-500 ° C'ye kadar sıcaklıkların gerekli olduğu bir tavlama aşaması içerir. Bununla birlikte, DSSC, ITO/PET gibi plastik alttaş kullanan esnek forma uygulandığında, yalnızca 100-150 °C civarında düşük sıcaklıkta işlenir. Sonuç olarak, DSSC, TiO₂ partiküllerinin zayıf bir şekilde birbirine bağlanması nedeniyle yetersiz performans gösterir. Ayrıca esnek alttaş, cam alttaşlardan daha yüksek yüzey direncine (ITOPET ~ 60 Ω/sq) sahiptir ve bu esnek DSSC' de daha az akım yoğunluğuna neden olur. Düşük sıcaklıkta esnek DSSC için optimum performans elde etmek için çeşitli araştırmalara odaklanılmıştır [20-36]. Bu çalışmada düşük sıcaklıkta tavlama uygun TiO₂ pastalar hazırlanarak ITO/PET üzerinde esnek foto anotlar hazırlandı. Arka elektrot olarak hazır satın alınan Pt/FTO ve kimyasal indirgeme yöntemiyle kaplanan Pt/ITO/PET kullanıldı. Bu esnek DSSC'lerin güneş hücresi elektriksel parametreleri incelendi.

Bu tez çalışmasının birinci bölümünde güneş hücrelerinin tarihsel gelişimi anlatıldı. İkinci bölümde DSSC ve esnek DSSC'ler ile ilgili temel bilgiler verildi. Üçüncü bölümde esnek DSSC'lerin üretilmesi ve kullanılan deneysel yöntemler anlatıldı. Dördüncü bölümde düşük sıcaklıkta bağlanmaya uygun olarak üretilen TiO₂ pasta, kullanılan boya ve üretilen esnek DSSC'lerin yapısal ve elektriksel özellikleri tartışıldı. Son olarak esnek DSSC üretilirken dikkat edilmesi gerekenler ve elde edilen sonuçlar yorumlandı.

2. TEORİK BİLGİLER

2.1. Organik Boya Duyarlı Güneş Hücreleri (DSSC)

Boya duyarlı güneş hücrelerinde ışık Emilimi, elektron transferi ve deşik transferi hücrenin farklı elemanları tarafından sağlanır. Yaygın bir şekilde kullanılan boya duyarlı güneş hücreleri genel olarak beş bileşenden oluşur: Yarıiletken, duyarlılaştırıcı (boya), elektrolit çözeltisi, karşıt elektrot ve mekanik destek kısmıdır. Genellikle orta büyüklükte (2 nm-50 nm) gözeneklere sahip metal-oksit nanoparçacıklar üzerine boya molekülleri tutunmuş haldedir. Bu nano parçacıklar toplu halde topaklandırılıp ince film şekline getirilirler ve elektriği iletmeleri sağlanır. İnce film kalınlıkları ortalama 10 µm, nano topakların boyutları ise 10 nm-30 nm arasındadır. Ortalama boyutlu (18 nm) bir nano parçacık yüzeyinde yaklaşık 600 tane boya molekülü bulunur [13-16]. Metal-oksit nano parçacıklar ile karşıt elektrot arasında genellikle organik çözelti olan iodide/triiodide (I/I^3) bulunur. Boya duyarlı güneş hücrelerinin bileşenleri Şekil 2.1’de gösterilmiştir.



Şekil 2.1. DSSC'nin Bileşenleri.

2.1.1. Yarıiletken

Organik boya duyarlı güneş hücrelerinde, görünür bölgede saydamlık sağlamak için geniş bant aralıklı ($E_g > 3$ eV) oksit yarıiletkenlerin kullanımı gereklidir [15, 37]. Organik boya duyarlı nano kristal güneş hücrelerinde kullanılan bazı yarıiletkenler, TiO_2 , ZnO , SnO_2 , CdS , $CdSe$, vb.dir [15]. TiO_2 iyot içeren sıvı elektrolit karşısında

zamana bağlı daha iyi dayanım göstermesi, diğer yarıiletken oksitlerden daha yüksek performans sergilemesi ayrıca düşük maliyeti, piyasadaki bolluğu, toksin olmayan yapısı ve biyo uyumluluğundan dolayı boya duyarlı güneş hücreleri için son zamanlardaki en popüler ve uygun seçenek olmuştur [13, 21, 25-27].

TiO₂' in boya duyarlı güneş hücrelerinde üç temel görevi bulunmaktadır. Birincisi, boyanın absorbe edilmesi için yüzey alanı oluşturmak; ikincisi, uyarılan boyadan gelen elektronu kabul etmek ve üçüncü olarak da bu gelen elektronun iletken cam veya esnek yüzeye iletilmesini sağlamaktır [25-27].

2.1.2. Duyarlılaştırıcı boya

Boya duyarlı güneş hücrelerindeki duyarlılaştırıcı boyanın görevi, kimyasal bağlar ile bağlandığı yarıiletken tabakaya elektron sağlamaktır. Boya öncelikle görünür ışığı soğurur, elektronu yarıiletkene pompalar ve çözültideki redoks çiftinden elektron kabul eder ve bu döngü sürekli tekrar eder. DSCC'lerde çok farklı türde boyalar kullanılmaktadır. Porfirinler, polipiridiller, kumarinler, indolinler, trifenilaminler, konjüge polimerler, perilenler vb. bu sınıflar içinde yer almaktadır. Rutenyum polipiridil boyaları bugüne kadar en yüksek verim elde edilen boyalar olmalarına rağmen sistemler için çok uygun değildirler. Bu boyaları sınırlayan faktörler arasında sentezlerinin zor olması, çıkış maddelerinin pahalı olması, molar soğurma katsayılarının düşük olması sayılabilir. Organik boyalar rutenyum tabanlı kromoforlara göre daha yüksek molar absorpsiyon katsayısına sahiptirler ve çok modifikasyon alternatifine sahiptirler. Böylece istenilen aralıkta soğurma yapan boyar maddelerin sentezi mümkündür [1, 3, 5, 13, 17]. Ancak günümüzde en yüksek verim hala rutenyum polipiridil türevleri yapılarıdır [1, 3, 5, 17].

Rutenyum komplekslerinin maliyetlerinin yüksek olması ve bu soy metallerin nadir bulunması nedeniyle, boya duyarlı güneş hücreleri için daha düşük maliyete sahip ve verimli duyarlılaştırıcılar olarak kullanılabilen doğada hazır bulunan boyalar ile ilgili araştırmalar hız kazanmıştır. Ancak dönüşüm verimi, kararlılık süresi veya dayanımı gibi değişkenlerin düşük olması bilimsel bir sorun olmaya devam etmektedir [1].

Bu duyarlılaştırıcıların yüksek bir performans sergileyebilmesi için gerekli olan özellikler ise aşağıda belirtilmiştir:

- i) Yarıiletken malzemeye sıkı bir şekilde tutunabilmesi için kimyasal fonksiyonel gruplar (hidroksil, karbonil ve ester gibi) içermesi gerekmektedir.
- ii) Yarıiletkenin iletkenlik bandına elektron enjeksiyonunun gerçekleşebilmesi ve elektrolit tarafından re-jenerasyon olabilmesi için uygun HOMO (elektronun hapsedildiği en yüksek moleküler yörünge) ve LUMO (elektronun hapsedildiği en düşük serbest moleküler yörüngeye) seviyelerine sahip olması gerekmektedir.
- iii) Işığın verimli bir şekilde toplamak için görünür bölge ve yakın kızılötesi bölgesinde yüksek bir soğurma katsayısına sahip olması gerekmektedir.
- iv) İyi bir foto-kararlılığa ve çözünebilirliğe sahip olması gerekmektedir.

2.1.3. Elektrolit çözeltisi

Elektrolit, içerisinde farklı iyonlar barındıran, indirgenme ve yükseltgenmenin gerçekleştiği iletken bir sıvıdır. Redoks elektrolitler, yükseltgenmiş durumdaki duyarlılaştırıcıyı indirgemek amacıyla karşıt elektrottan gelen elektronları alarak duyarlılaştırıcının HOMO seviyesine aktarmak gibi bir ara görev üstlenmektedir.

Kullanılan elektrolit, kısa devre akım yoğunluğu (J_{sc}) ve açık devre voltajı (V_{oc}) değerlerinde önemli ölçüde etkiye sahiptir. Boya duyarlı güneş hücrelerinde en sık kullanılan elektrolit, karşıt elektrot ile fotoelektrot arasındaki elektronlara aracılık eden (I_3^-/I^-) redoks iyonlarını içermektedir. Boya duyarlı güneş hücrelerinde önemli bir sınırlama bulunmaktadır. Bu sınırlama; (I_3^-/I^-) redoks çiftlerine sahip elektrolitin uçuculuğu ve sıvı elektrolitin kaplaması sırasında ve sonrasında sızıntı olması, homojen dağılmaması gibi problemlerdir. Bu sorunun çözümüne yönelik sıvı elektrolit yerine yarı katı ve katı halde elde edilen elektrolitler düşünülmüş ve üretilmiştir. Ancak sıvı elektrolite göre katı elektrolitlerin kullanıldığı hücrelerin verimlerinin daha düşük olduğu gözlemlenmiştir [1,5].

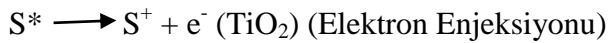
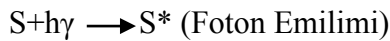
2.1.4. Karşıt Elektrot

Elektrik devresinin pozitif ucunu oluşturmaktadır. Ayrıca dış devreden akan yüklerin toplanmasını ve redoks elektrolitinin indirgenmesini sağlar. Pt, karbon, konjüge polimerler vb. materyaller karşıt elektrot üretmek için kullanılmaktadır [39]. Günümüze kadar yapılan çalışmalarda en yaygın olarak kullanılan karşıt elektrotlar, beklenen seviyede elektro katalitik aktiviteye sahip ve yüksek iletkenlik özelliği gösteren bir Pt filmin alttaş yüzeylere kaplanmasıyla oluşturulmaktadır. Bu özelliklere sahip bir Pt kullanıldığında dış devreden akan elektronlar ve elektrolit arasındaki direnç azalır ve iç enerji kaybı azaltılarak daha yüksek J_{sc} ve FF değerleri elde edilir [1, 3, 5, 22, 28]. Ayrıca, platin üzerine gelen ışığı yüksek oranda yansıtma özelliğine sahiptir. Ancak Pt'nin düşük kararlılıkta olması, rezervinin az olması ve maliyetinin yüksek olması gibi nedenlerden dolayı DSSC'lerin çevresel kararlılığını düşürmekte ve üretim maliyetini artırarak güneş hücrelerinde kullanımını sınırlamaktadır. Bu problemin çözümüne yönelik, Pt'ne alternatif malzeme arayışları sürmektedir [1, 39].

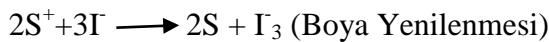
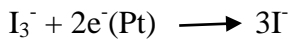
2.2. DSSC'nin Çalışma Prensibi

DSSC'den elektrik enerjisi üretiminden aşağıdaki reaksiyonlar sorumludur: [1, 16, 28, 39]

Anodik Reaksiyon:



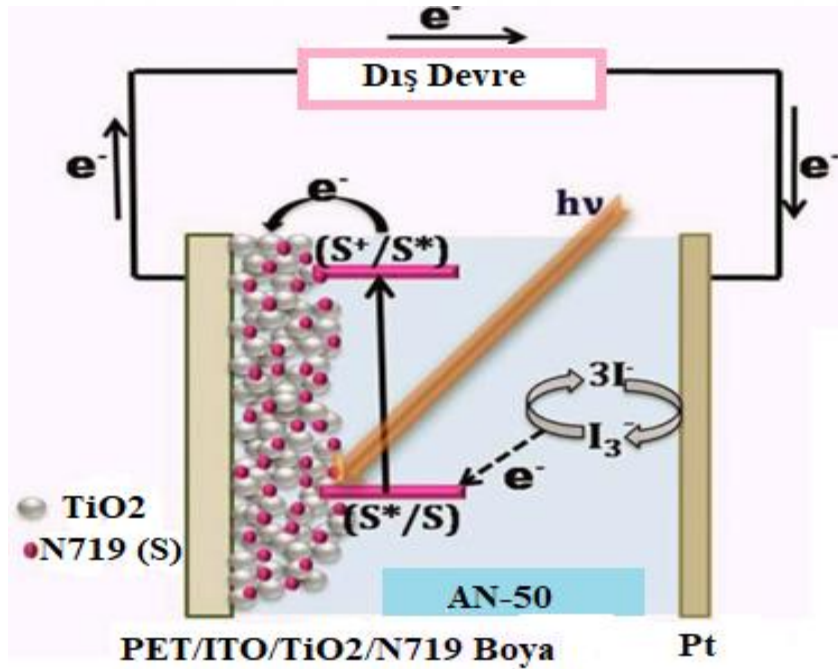
Katodik Reaksiyon:



Işık tarafından uyarılan boya (S) uyarılmış hale geçer. Uyarılmış hale geçen boya, yükseltgenerek elektronunu yarıiletken TiO_2 tabakasına iletir. Verimli bir yük alışverişinin gerçekleşmesi için, boyanın enerji seviyesinin, TiO_2 ' in iletim bandındaki

enerji seviyesinden 0.2-0.3 V daha yüksek olması gerekmektedir [1, 16-18, 39]. Boyadan kopan elektron, tri-iyodürün indirgenmesini sağlamak için karşıt elektroda gider. İndirgenen tri-iyodür aldığı elektronu duyarlılaştırıcı boyaya vererek daha önce yükseltgenmiş boyanın tekrar indirgenmesini sağlar ve döngü bu şekilde tamamlanarak kendini tekrar eder. Yapılan ölçümlere göre boya molekülünden metal-oksit nano parçacıklara elektron enjeksiyonu zamanı femtosaniye büyüklüğündedir. Güneş hücresi uygulamalarında elektron transfer zamanı için üst sınır ise 20-100 femtosaniyedir. Elektron enjeksiyon süresini kısaltmak DSSC uygulamalarında kritik öneme sahiptir. Aksi takdirde uyarılmış elektronun deşik ile yeniden birleşmesi olasılığı artacaktır. Uyarılmış elektronun ortalama yaşam süresi (elektronun yeniden birleşmeden uyarılmış halde kaldığı süre) Ru–temelli boya moleküllerinde 20-60 ns olarak ölçülmüştür. Yükseltgenmiş boya molekülünün kaybettiği elektronu I⁻ iyonundan sağlama süresi ise mikrosaniye mertebesindedir.

Karşıt elektrotta gerçekleşen reaksiyonun, yarıiletken tabakada gerçekleşen reaksiyona göre çok daha hızlı olması gerekmektedir.



Şekil 2.2. Esnek DSSC Çalışma Prensibi [39].

2.3. Esnek Boya Duyarlı Güneş Hücreleri

İletken cam tabanlı DSSC'lerin performansları cesaret verici olsa da, ağırlığın ve rijit özelliklerinin dezavantajları kullanım alanını sınırlandırmaktadır. Karşılaştırma olarak, esnek yüzeylerde üretilen güneş hücreleri, cep telefonları gibi daha kapsamlı uygulamalar için hafif, esnek ve düşük maliyetli cihazlar sağlayabilirler. Cam tabanlı DSSC'lerin üretimi sırasında, iletken cama yayılan pastadaki organik katkı maddelerinin çıkarılması için yüksek sıcaklıkta (450-550 °C) tavlama gerekmektedir. Tavlama işlemi ayrıca, elektriksel olarak bağlı bir ağ oluşturmak için filmdeki parçacık ara bağlantılarını da iyileştirir. Bununla birlikte, plastik alttaşların çoğu, sıcaklık > 150 °C olduğunda deforme olur [20-23, 39]. Ayrıca, en iletken plastiklerin yüzey elektrik direnci yalnızca 150 °C'nin altındaki sıcaklıklarda sürdürülebilir. Bu nedenle, esnek DSSC'ler için plastik tabanlı fotoanotlar, düşük sıcaklıklı (<150 °C) hazırlama teknolojisi ile üretilmelidir [20-34,39]. Genellikle, parçacık ara bağlantıları bu kadar düşük bir sıcaklıkta yeterli değildir ve organik artıkların varlığı daha çok rekombinasyona ve daha kısa elektron ömrüne neden olacaktır [39]. Bu sorunu çözmek için düşük sıcaklıkta tavlama yöntemleri geliştirilmelidir [20-39].

2.3.1. Düşük Sıcaklık Esnek Fotoelektrot Üretimi

Daha önce de belirtildiği gibi, plastik fotoelektrot teknolojisi için kritik zorluk, bu plastiklerin dayanabileceği maksimum sıcaklık 150 °C olduğundan, düşük sıcaklıktaki TiO₂ tabakasının hazırlanmasında yatmaktadır. Şimdiye kadar, sol-jel, mikrodalga ışınımı, elektroforetik biriktirme, kimyasal buhar biriktirme, vb. esnek foto anodu düşük sıcaklıkta üretmek için birçok alternatif yöntem denenmiştir [39-43]. Bunlardan bir tanesi düşük sıcaklıkta daha iyi kontak sağlayan TiO₂ pastalar geliştirmektir. Pichot ve arkadaşları bağlayıcı içermeyen titanya pastayı geliştirmişler 1.9'luk enerji dönüşüm verimliliği elde etmişlerdir [44]. Daha sonra, Miyasaka ve arkadaşları ITO-PEN alttaş üzerine kaplanmış yüksek viskoziteye sahip ve bağlayıcı içermeyen pasta ile %5,8 verime ulaşmışlardır [45, 46]. Bu sonucun anahtarlarından biri TiO₂ pastasında yüzey gerilimi azaltıcı ajan t-bütanol kullanmalarıdır [45]. Tabaka kalınlığının optimizasyonunda, 12.5 µm'nin en iyi olduğu bulunmuştur [46]. Bir başka ilginç yöntem, nanoparçacık filmleri plastik alttaşlar üzerine mekanik sıkıştırma yöntemiyle oluşturmaktır. Yöntem, alttaş üzerinde biriken TiO₂ süspansiyonlarının statik veya

sürekli preslenmesini [39, 43, 47, 48] içerir. Preslemede amaç komşu partiküller arasında sıkı temaslar oluşturmaktır.

Bu çalışmada düşük sıcaklıkta iyi bir bağlantı sağlayan TiO₂ pasta ticari bir TiO₂ tozu (P25), t-bütanol, DI su, ethanol ve pH= 4.6 HCl kullanılarak hazırlanmıştır. Burada tersiyer bütül alkol yüzey gerilimini azaltıcı ajan, HCl ise daha iyi bir yapışma sağlamak amacıyla kullanılmaktadır.

2.3.2. Düşük Sıcaklık Karşıt Elektrot Üretimi

Verimli bir karşıt elektrot (CE) için anahtar parametreler, tri-iodid iyonunun indirgenmesi, elektrolit çözeltisindeki kimyasal kararlılık ve mekanik kararlılık için düşük şarj transfer direncidir [39]. Optik özelliklerin CE'den etkilenme gibi bir etkisi de vardır. Ayrıca CE'yi oluşturan katalizörün yüzey alanı olabildiğince geniş olmalıdır. Daha geniş yüzey alanı elektrolit – karşıt elektrot etkileşimini kolaylaştırır ve daha yüksek J_{sc} değeri sağlar. Bu da elde edilen güneş hücresinin verimini artırır.

Pt katalizör katmanı esnek attaşlar üzerinde farklı düşük sıcaklık yöntemleriyle örneğin püskürtme [39, 49], kimyasal [39, 50] ve elektrokimyasal [39, 51] biriktirme ile biriktirilebilir. Bununla birlikte, Pt'nin alttaşa yapışması, farklı biriktirme yöntemleriyle değişir [39].

Püskürtme yöntemi tekrarlanabilir ve yüksek kalitede Pt filmler üretmek için en iyi yöntemlerden biridir [39]. Kimyasal ve elektrokimyasal yöntemler, Pt tuzu çözeltisinden Pt indirgemesi önerir [5, 51]. Bu yöntemler, kimyasal olarak biriktirilen Pt'nin, elektrokimyasal olarak biriktirilmiş Pt'ye kıyasla, redoks çifti için daha yüksek bir değişim akımı sergilediğini göstermiştir. Daha önceki çalışmalarda elektrokimyasal metodu kullanırken Pt katalizör katmanının ITO-PET'e zayıf olarak yapıştığını gösterilmiştir [39, 50, 51]. Sonuç olarak CE'lerin üretilmesi için hem kimyasal hem de elektrokimyasal biriktirme yöntemi kullanılabilir [39].

Bu çalışmada kimyasal indirgeme yöntemiyle Pt tuzundan NaBH₄ kullanılarak ITO/PET üzerine Pt kaplandı. Bu elektrotla üretilen DSSC'ler ile ideal bir yöntem olan püskürtme yöntemiyle kaplanmış Pt/FTO arka elektrotla üretilen DSSC'ler kıyaslandı.

2.4. Esnek Boyaya Duyarlı Güneş Hücrelerinin Kararlılığını Etkileyen Faktörler

Cam alttaşlar üzerine üretilen DSSC'ler, 60 °C ve 80 °C hızlandırılmış yaşlanma testinde ve ayrıca dış ortam doğal ortam koşullarında mükemmel kararlılığının yanı sıra yüksek verimlilik sergilemiştir. Bu durum esas olarak, camın, sıcaklık ve nem oranının girmesine karşı mükemmel dayanıklılığından kaynaklanmaktadır. Plastik ve metalik levha gibi esnek yüzeyler için durum tamamen farklıdır. Plastikler, örneğin, indiyum katkılı kalay oksit polietileneterftalat (ITO/PET) ve indiyum katkılı kalay oksit polietilendiaftalat (ITO/PEN) ile DSSC üretiminin getirdiği temel avantajlar esneklik ve hafif olmalarıdır. Bununla birlikte; plastiklerin geçirgenliği, su ve diğer kirletici maddelerin DSSC'ye karışabileceği için kararlılık sorunlarına yol açmaktadır [1, 39].

ITO kaplı plastiklerin kullanımını etkileyen bir diğer önemli faktör, üretimi çok büyük ölçüde sınırlandıracak olan ITO'nun azlığıdır ve bu noktada bile ITO'yu pahalı kılar. Bu nedenle plastik üzerine alternatif TCO kaplamaları aranmaktadır. Plastik tabakalar, hücrelerin içine su veya nem girişi için geçirgendir. Bu durumda, neme direnç gösterebilecek malzemenin seçimi ve uygunluğu çok önemlidir, çünkü N719 boyası gibi plastik alttaşlar UV ışığına ve bazı sert uçucu çözücülere karşı duyarlıdır. Ayrıca kullanılan sıvı elektrolitlerde zamanla sızıntı problemi oluşturabildiğinden jel ya da katı elektrolitlerin geliştirilmesi gereklidir. Bu konuda çalışmalar artarak devam etmektedir [1,39].

3. DENEYSEL YÖNTEM

3.1. Esnek DSSC Üretimi için Kullanılan Malzemeler ve Özellikleri

Bu çalışmada esnek iletken alttaş olarak ITO kaplı Poli (etilen terephthalat) (ITO/PET) (Solaronix Tablo 3.1.) kullanıldı ve özellikleri Tablo 3.1’de verildi. Öncelikle fotoanot üretmek için düşük sıcaklıkta tavlama için izin veren TiO_2 pasta üretildi. TiO_2 pasta; TiO_2 tozu (P25 Tablo 3.2.), t-bütanol, DI su, pH=4.6 HCl asit ve ethanol kullanarak hazırlandı. TiO_2 nano partiküller içeren toz (P25), HCl ve literatürde N719 (Di-tetrabutylammonium *cis*-bis (isothiocyanato) bis (2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato) ruthenium (II) Boya (95% NMR) olarak da bilinen rutenyum boya Sigma-Aldrich'ten satın alındı. 18.2 MΩ de iyonize su, temizleme ve pasta hazırlama işlemlerinde kullanıldı. Çalışmada Merk marka t-bütanol kullanıldı. Burada pH=4.6 HCl asit düşük sıcaklıkta ITO/PET alttaş üzerine TiO_2 pastanın daha iyi kontak olmasını sağlamak ve yüksek sıcaklık tavlama etkisi oluşturmak için kullanıldı.

Toplayıcı elektrot olarak FTO üzerine kaplanmış Pt ve ITO/PET üzerine kimyasal indirgeme yöntemiyle platin kaplanmış elektrotlar kullanıldı. Pt/FTO elektrotlar Solaronix'ten hazır alındı ve ITO/PET üzerine Pt kaplamak için Sigma Alderich marka Chloroplatinic Acid Solution ve Merk marka ethanol kullanıldı. İndirgeme işlemi için Sigma Alderich marka $NaBH_4$ kullanıldı. Elektrolit olarak kullanılan Iodolyte AN-50 Solaronix'den satın alındı.

Tablo 3.1. Kullanılan Esnek Alttaşın Bazı Özellikleri

ITO/PET	
Film Tipi	PET (polyethylene terephthalate)
Film Kalınlığı	175µm
İletken Tabaka	ITO (indium tin oxide, $In_2O_3:SnO_2$)
Yüzey Direnci	18 Ω/sq

Tablo 3.2. P25 Titanyum Tozunun Bazı Özellikleri.

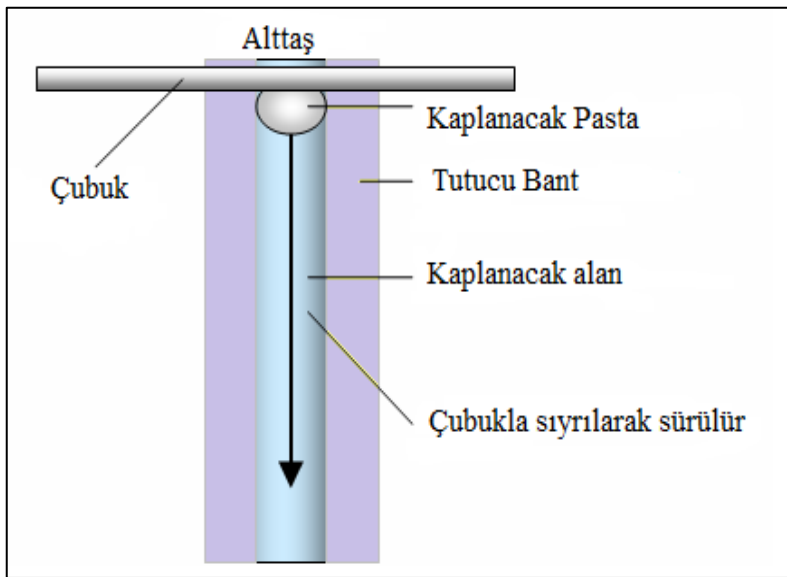
P25, Titanya (99.5% geçiş metalleri bazında)	
Formu	Nano toz
Tanecik Boyutu	21 nm
Yüzey Alanı	35-65 m ² /g
Molekül Ağırlığı	79,87

3.2. Esnek DSSC Üretim Aşamaları

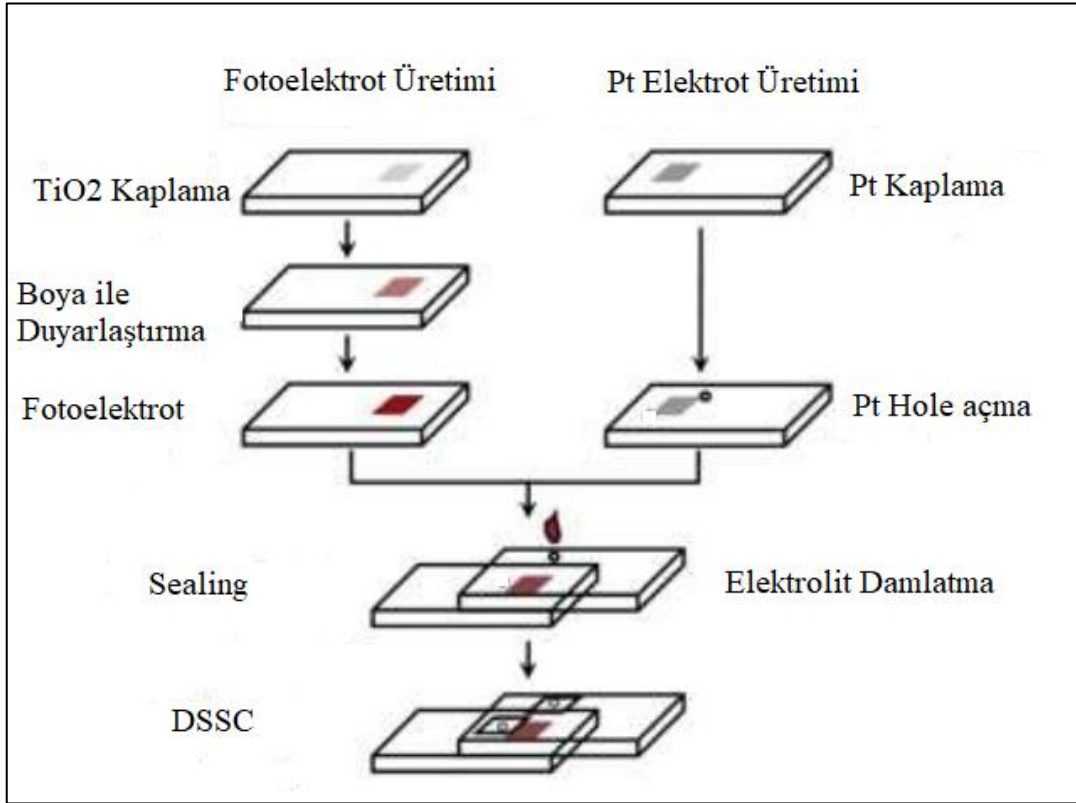
İlk olarak, düşük sıcaklıkta tavlamaya uygun TiO₂ pastaları hazırlamak için kullanılacak 1,1 g P25 nano parçacıklı TiO₂ tozu 450 °C'de 1 saat ısıtıldı. Burada ısıtmanın amacı pastayı organik kirlerden temizlemektir. Çünkü pasta üretimi esnasında düşük sıcaklık kullanılacaktır. Ardından bu toza 2,5 ml t-butanol ve 1,25 ml DI su karışımı eklendi ve karıştırıldı. Daha sonra, P25 pastaya 0,5 ml pH=4.6 HCl asit ve 1,5 ml etanol karışımı eklendi ve 2 saat boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. ITO/PET alttaşların temizliği çok önemlidir ve yeterince iyi temizlenmeyen alttaşlar güneş hücrelerinde istenmeyen kusurlar ve verimin düşük olmasına sebep olmaktadır. Esnek alttaşa zarar vermeyen uygun temizlik adımları kullanılmalıdır. Bu çalışmada PET/ITO alttaşlar sırasıyla ultrasonik banyo ile aseton ve metanol kullanılarak 10 dakika temizlendi. Bol saf su ile durulandı ve azot gazıyla kurutuldu.

Nano-kristal TiO₂ film kaplanması işlemi için farklı yöntemler vardır. En çok bilinen ve uygulanan yöntem, literatürde “Doctor Blade” olarak bilinen sıyırma yöntemidir. TiO₂ pasta hazırlanan PET/ITO alttaşlar üzerine doktor blade metodu ile kaplandı (Şekil 3.1) ve oda sıcaklığında 30 dakika kurutuldu. Daha sonra film, sıcak plaka üzerinde (15 dakika) 120 °C'de iyice kurutuldu ve 2 saat boyunca 145 °C'de tavlandı. Boya çözeltisi olarak 0.5 mM N719, acetonitril ve t-bütanol çözeltisi hazırlandı. Boya çözeltisi 30 dakika manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Ardından daha önce 145 °C'de 2 saat boyunca tavlanan esnek TiO₂ filmi 80 °C'ye indirildi ve boya çözeltisi içine konuldu. Sıcak olarak boyaya atılma işlemi TiO₂ filmin hava ile teması sırasında nemlenmesini

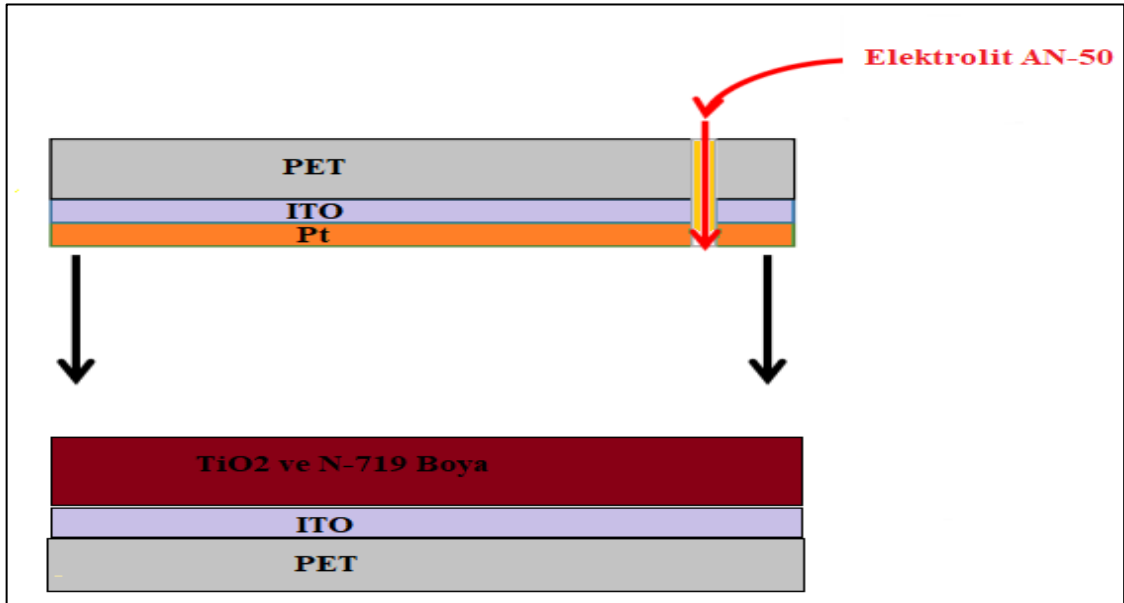
önlemek içindir. 145 °C'de hemen boyaya bırakılan TiO₂ filmlerde çatlamlar olmaktadır. Bu nedenle 80 °C – 40 °C sıcaklık aralığında TiO₂ filmler boyaya atılmaktadır. TiO₂ film N719 boya çözeltisinde oda sıcaklığında 48 saat bekletildi. Boyadan çıkarılan elektrot önce alkolle yıkandı sonra yarım saat 60 °C'de kurutuldu. Arka elektrot olarak sputtering (püskürtme) yöntemiyle FTO üzerine kaplanmış Pt elektrotlar ve PET/ITO üzerine kimyasal indirgenme yoluyla hazırlanmış elektrotlar kullanıldı. Arka elektrotlara elektrolit damlatmada kullanılmak için birer adet delik açıldı. Pt/FTO elektrotlar kıyaslama amacıyla satın alındı önce bu elektrotlarla foto elektrot kullanarak DSSC üretildi. Ardından kimyasal indirgeme yöntemiyle Pt elektrot ITO/PET üzerine kaplandı. Kimyasal indirgenme yoluyla elektrot hazırlanırken öncelikle ITO/PET alttaşlar etanol ve methanol ile ultrasonik banyoda temizlenip, bol saf su ile durulandı ve azot gazıyla kurutuldu. Ardından 10 mM H₂PtC₆ (Pt tuzu) çözeltisi ve yine 10 mM NaBH₄ çözeltileri etanol ile hazırlandı. Sonra temizlenen alttaş üzerine H₂PtC₆ çözeltisi damlatıldı ve 80 °C'de 15 dk ısıtıldı. Isıtma işleminden sonra NaBH₄ çözeltisinde 40 °C'de 2 saat bekletilerek indirgenme işlemi tamamlandı. Pt kaplanan elektrot, saf suda yıkanarak oda sıcaklığında kurutuldu. Fotoanotlar ve karşı elektrotlar, 110 derecede 50 µm kalınlığında sealing ile birleştirildi (Şekil 3.2). Son olarak, Pt elektrotlarda açılan ince delikten sıvı elektrolit AN-50 enjekte edildi ve esnek DSSC üretimi tamamlandı (Şekil 3.3).



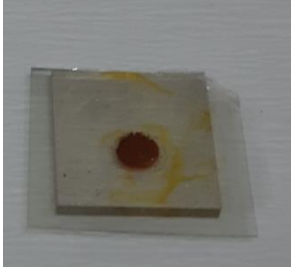
Şekil 3.1. Sıyırma Yöntemi (Doctor Blade) ile TiO₂ Kaplanması.



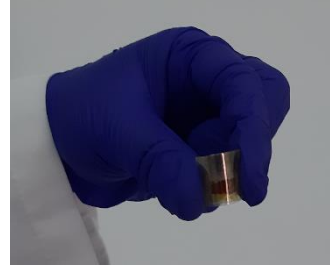
Şekil 3.2. Esnek DSSC Üretim Aşamaları



Şekil 3.3. Esnek DSSC Şematik Gösterimi



(a)



(b)

Şekil 3.4. Üretilen Esnek DSSC'ler a) FTO/Pt/AN50/N-719/TiO₂/ITO/PET

b) PET/ITO/Pt/AN50/N-719/TiO₂/ITO/PET

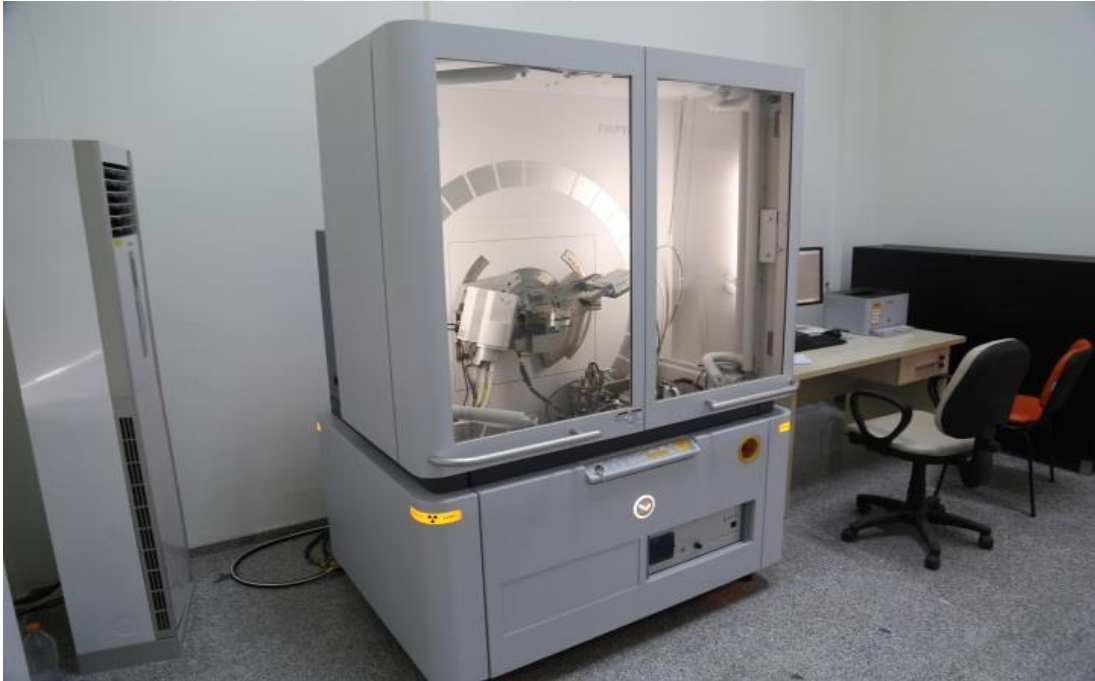
3.3. Deneysel Ölçümlerde Kullanılan Cihazlar ve Özellikleri

Tüm analizler Yozgat Bozok Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi bünyesinde bulunan ölçüm cihazlarıyla yapıldı. TiO₂ filminin morfolojisi ve kalınlığı elektron mikroskobu (FEESEM-EDS, FEI Quanta 450 FEG) ile incelendi (Şekil 3.5). Yine EDS ölçümleri için de aynı sistem kullanıldı. TiO₂ filmlerinin kristal yapısı, X-ışını kırınımı (XRD) cihazı ile incelendi ve ölçümler, MP-XRD, Panalytical-Empyrean sistemi ile alındı (Şekil 3.6). N719 boya ve TiO₂ filmin UV-Vis ölçümleri Hach Lange DR 5000 UV-Vis Spektrometresi ile (dalga boyu 200-800 nm) oda sıcaklığında yapıldı (Şekil 3.7).

Esnek DSSC'lerin akım-gerilim (I-V) ölçümleri, AM1.5G (100 mW/cm²) güneş ışığında AAA Sınıf Güneş Simülatörü (SCIENCETECH SLB-300A Kompakt Güneş Simülatörü) ile alındı (Şekil 3.8).



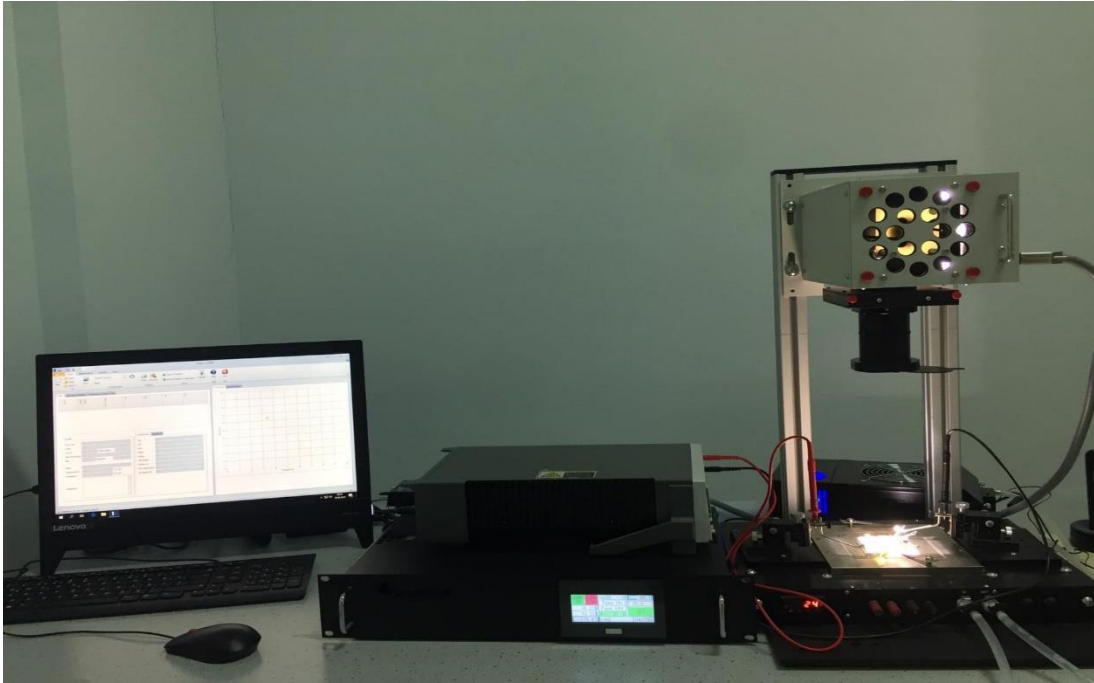
Şekil 3.5.FEI Quanta 450 FEG marka FESEM-EDS sistemi.



Şekil 3.6. MP-XRD, Panalytical – Empryan cihazı.



Şekil 3.7. Hach Lange UV DR 5000 spektrofotometresi.



Şekil 3.8. SCIENCETECH SLB-300A Kompakt Güneş Simülatörü.

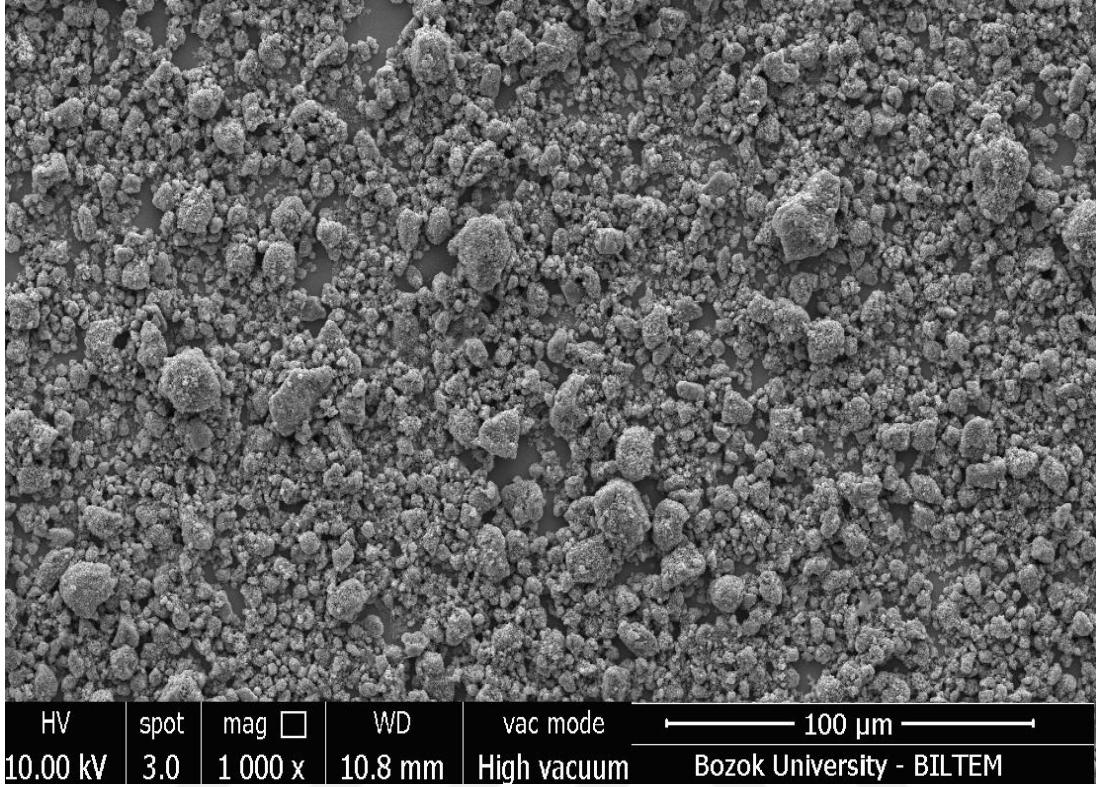
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

DSSC'nin performansı, morfolojisi ve fotovoltaiik parametreleri ile değerlendirilir. Esnek DSSC üretiminde ilk adım fotoelektrot üretimi için düşük sıcaklıkta iyi bir bağlanma sağlayabilecek homojen ve yüksek viskoziteli TiO_2 pasta hazırlamaktır [20-40]. Bu tez çalışmasında TiO_2 pasta, P25 nano parçacıklı TiO_2 tozu, tersiyer bütül alkol ve saf su kullanarak hazırlandı. Bu pasta yüksek viskoziteye sahiptir. Bu yüksek viskozitenin nedeni büyük topaklarla sonuçlanan nanopartiküller arasında baskın olan çekici kuvvetlerdir [29, 30, 34]. Ardından bu pastaya pH=4.6 HCl ve ethanol karışımı asidik bir çözelti eklendi. Asidik karışımın P25 pastasına eklenmesiyle viskozite çarpıcı biçimde azaldı ve pasta akışkan hale geldi. Burada tersiyer bütül alkol yüzey gerilimini düşürerek alttaşı düşük sıcaklıkta tavlama daha kolay bir bağlanma sağlamaktadır [45]. TiO_2 pastasına asit eklenmesinin sebebi ise plastik alttaş üzerine kaplandığında parçacıklar arası bağlantının gerçekleşmesine yardımcı olmaktır [52]. Normalde asitler plastik alttaş zarar vereceğinden seyreltik bir asit çözeltisi hazırlanır. TiO_2 fotoelektrot filmlerinin hazırlanması için, doktor blade tekniği yaygın olarak kullanılmaktadır [52-54]. Hazırlanan pasta doktor blade tekniği ile kaplanarak fotoelektrot düşük sıcaklıkta oluşturuldu. TiO_2 fotoelektrot yüzey morfolojisi alan etkili taramalı elektron mikroskobu (FESEM) ile incelendi. Şekil 4.1. TiO_2 fotoelektrotların 1000x ve 10000x büyütme SEM görüntülerini göstermektedir. Şekil 4.1 de TiO_2 partikülleri arasında görülen boşluklar düşük sıcaklıkta tavlama ve özel bağlayıcı kullanılmamasından kaynaklanmaktadır [52]. Ayrıca esnek ITO/PET gibi alttaşlar cam vb. diğer katı alttaşlar kadar düz değildir, öyle ki, oldukça yumuşak ve esnek özellikleri, yüzey kaplaması üzerinde zaman zaman sorunlara neden olabilmektedir [1-5].

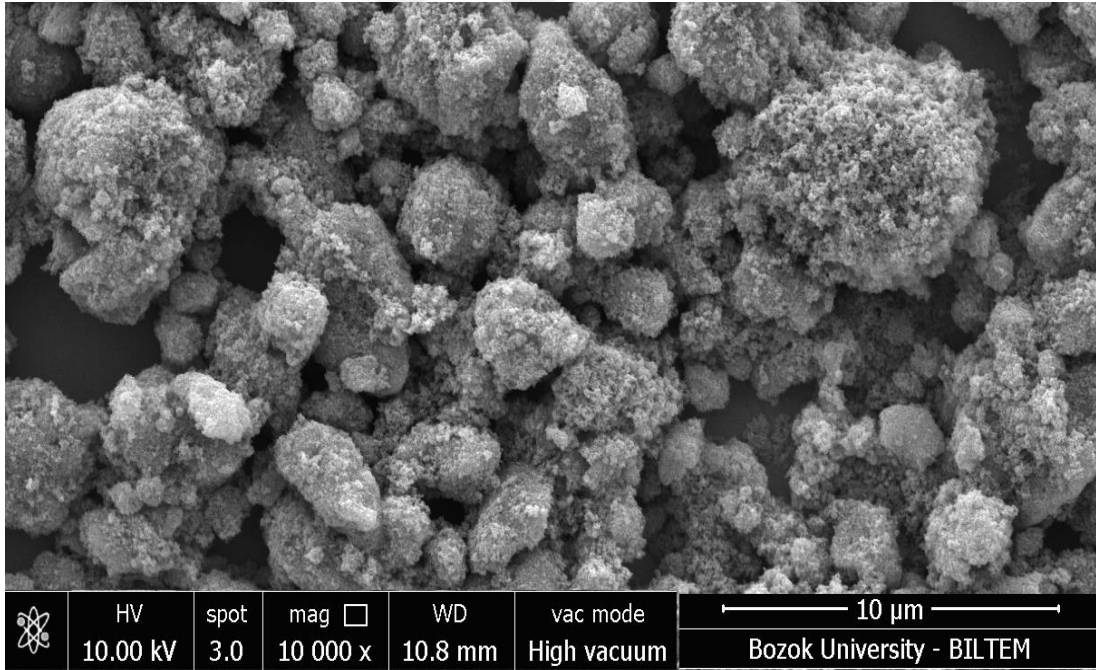
TiO_2 filmlerinin kristal yapısı, X-ışını kırınım deseni (XRD) ile incelendi. Şekil 4.2'de ITO/PET için X-ışını kırınım deseni verildi. Burada 25, 45, 53 derecede pikler, ITO/PET' in kristal düzlemlerine ait piklerdir. Hazırlanan TiO_2 pasta yapında kullanılan P25 TiO_2 tozun X-ışını kırınım deseni Şekil 4.3'te verildi. Normalde P25 tozu 4: 1 oranında anataz ve rutile fazlarından oluşur. Bu nedenle, P25 tozu ile hazırlanan ilk pasta anataz ve rutile fazlarda kristalize olmuştur. Burada en belirgin pik 25 derecede görülmektedir ve anataz faz, diğer piklerde ise anataz ve rutile fazların etkisi

görülmektedir. $\text{TiO}_2/\text{ITO}/\text{PET}$ fotoelektrotun X-ışını kırınım deseni Şekil 4.4'te verildi. Burada da hazırlanan TiO_2 pasta ve ITO/PET den gelen ortak pikler mevcuttur. Bu ortak piklerden en yüksek şiddete sahip 25, 46, 53 derecedeki piklerdir. Burada ITO/PET üzerine kaplanmış TiO_2 pastanın 25, 46, 53 derecelerde anataz fazda bulunduğu ve TiO_2 pastanın genel anlamda iyi bir kristal fazı sergilediği görülmektedir. Bu da üretilen TiO_2 macunun düşük sıcaklıkta ITO/PET alttaşıla bağlantı sağladığının göstergesidir [21, 22].



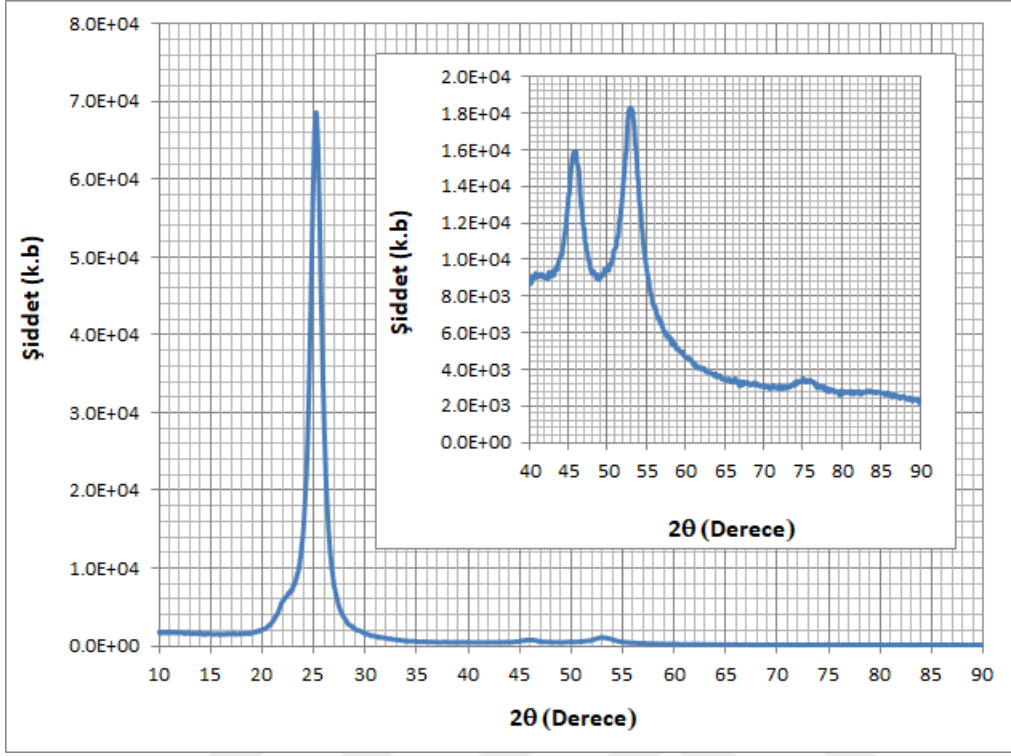


(a)

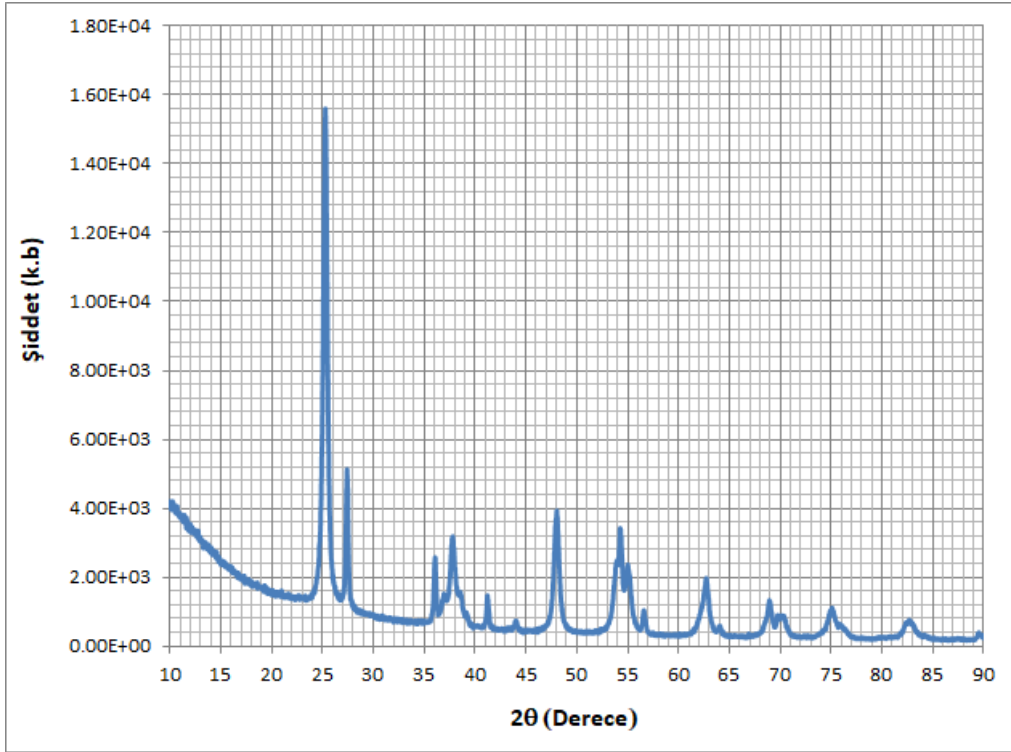


(b)

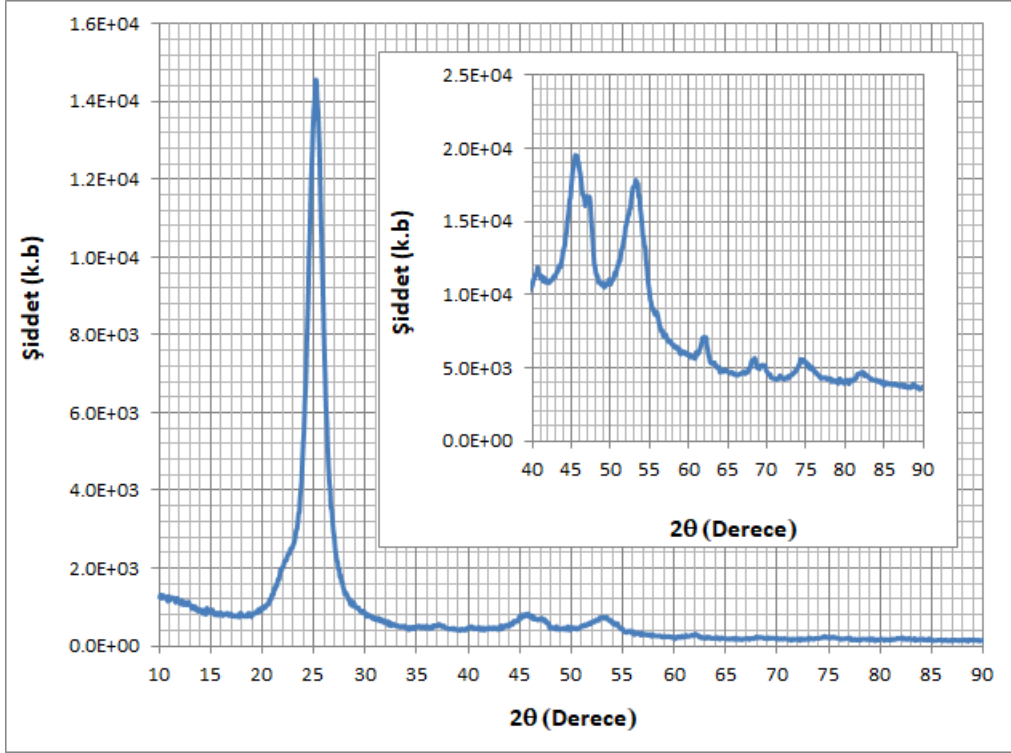
Şekil 4.1. Esnek Fotoanot $\text{TiO}_2/\text{ITO}/\text{PET}$ için a) 1000x ve b) 10000x büyüklükte SEM Görüntüleri.



Şekil 4.2. ITO/PET X-ışını Kırınım Deseni. İç grafikte 40 ile 90 derece arası verildi.



Şekil 4.3. TiO₂ Tozu (P25) ITO/PET X-ışını Kırınım Deseni.

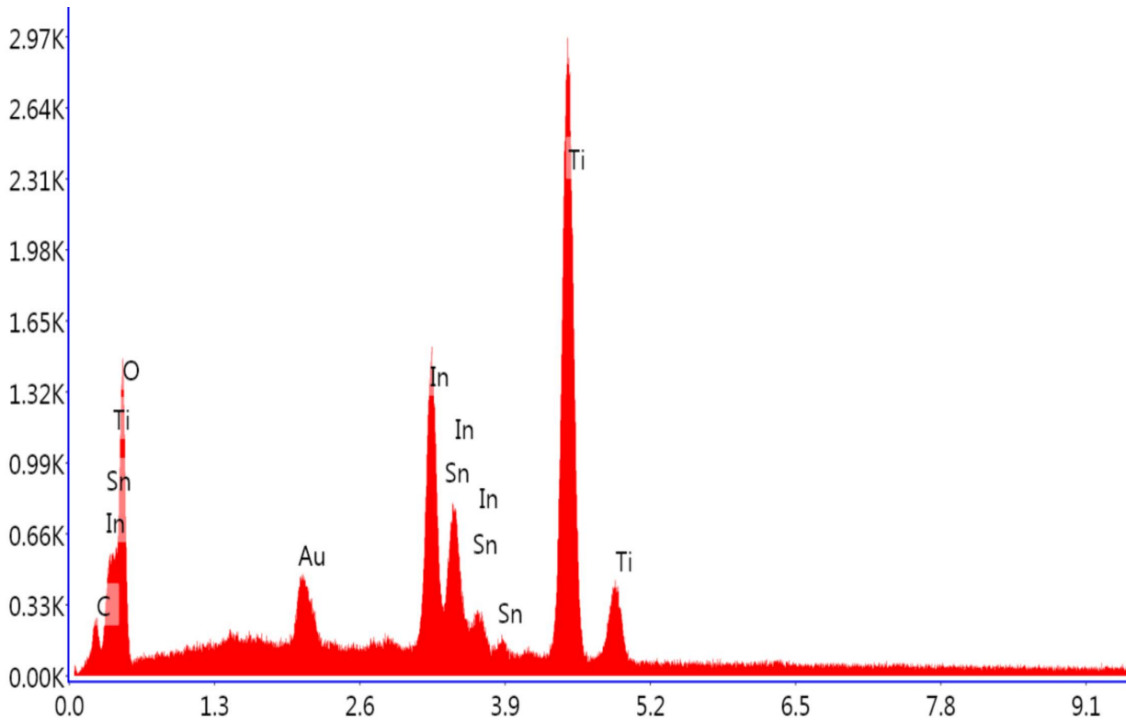


Şekil 4.4. Fotoanot TiO₂/ITO/PET için X-ışını Kırınım Deseni. İç grafikte 40 ile 90 derece arası verildi.

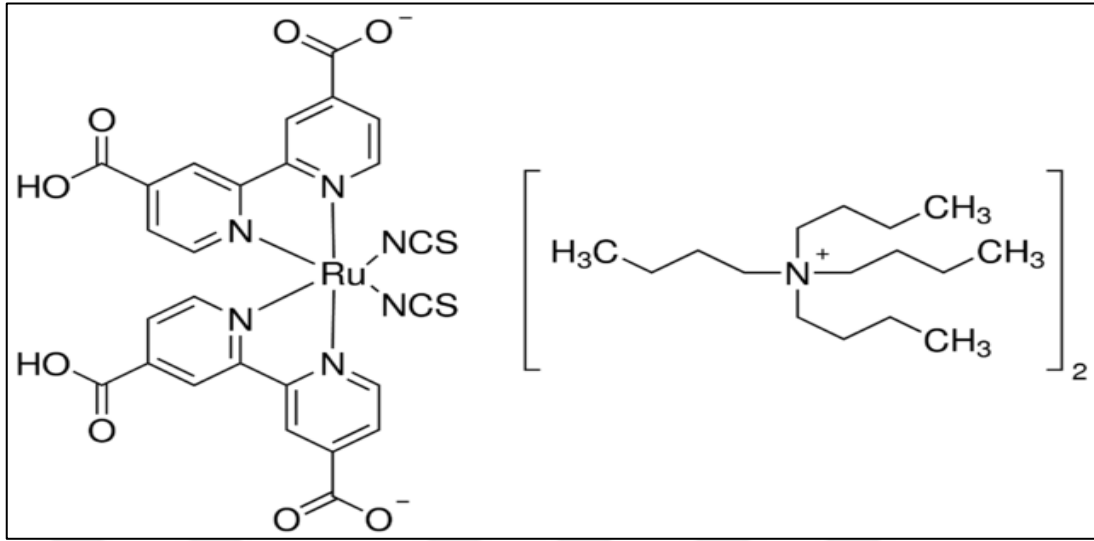
Şekil 4.5'te TiO₂'nin ITO/PET yüzeyine iyi bir kontak sağladığını onaylamak için EDS spektrumu verildi. Şekil 4.5'te Ti ve O pikleri TiO₂'nin ITO/PET üzerine kaplandığını onaylamaktadır. In ve Sn pikleri SEM görüntülerinde de görülen boşluklardan ITO' dan gelen piklerdir. EDS ölçümü alınırken çok ince bir altın tabaka TiO₂ film üzerine kaplandı. Görülen Au pikleri de bu kaplamadan kaynaklanan piklerdir.

Hazırlanan farklı boya çözeltileri için farklı duyarlılaştırma aşamaları literatürde mevcuttur. Genelde 12-72 saat aralığında boyada bırakılma işlemi uygulanmaktadır. Bu çalışmada boya çözeltisi içinde TiO₂/ITO/PET filmi 48 saat bekletilmiştir. Şekil 4.6'da kullanılan N719 boyanın molekül yapısı verildi. DSSC'deki boya hassaslaştırıcı, genellikle görünür ışıktaki (400-700 nm) spektral bölgeyi izler; bu, DSSC'nin iç mekân ışığı altında verimli bir şekilde güç üretmesini sağlar. Şekil 4.7'de hazırlanan boya çözeltisinin soğurma eğrisi verildi. Hazırlanan çözeltide kullanılan alkollere göre ve kullanılan boya miktarına göre soğurma spektrumu ufak farklılıklar göstermekle birlikte genelde benzer soğurma spektrumları gözlenmektedir [22, 55, 56]. Şekil 4.8'de TiO₂ filmin soğurma eğrisi verildi. Burada TiO₂ filmin 318-400 nm dalga boyunda daha

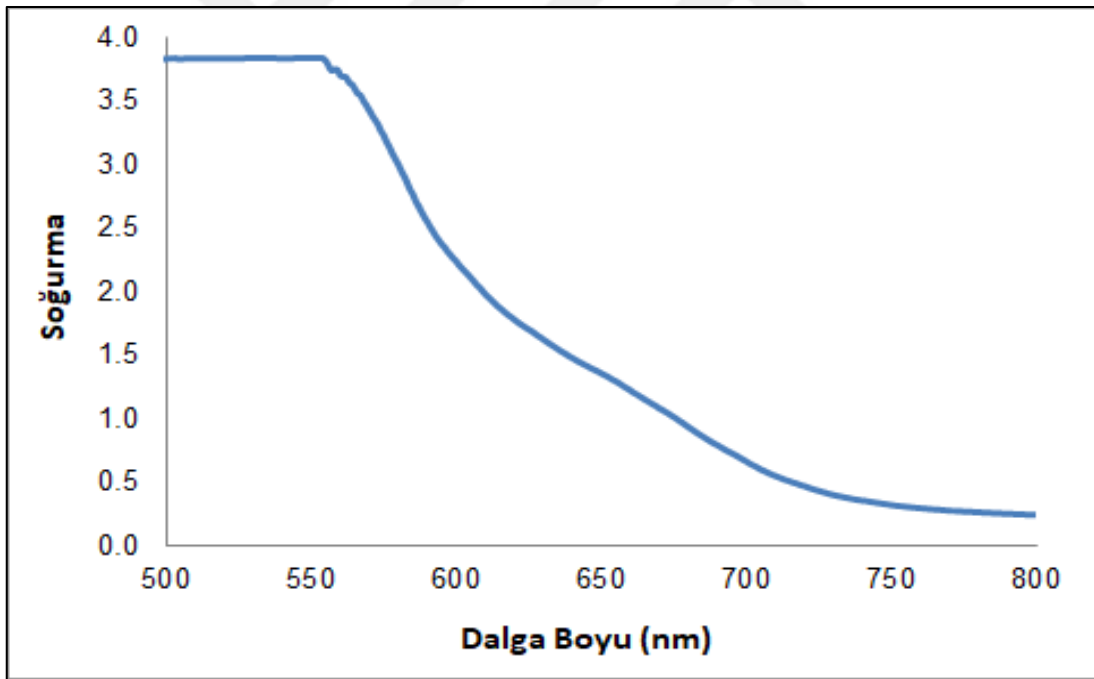
yüksek soğurma yaptığı görüldü. Ayrıca TiO₂ filmin 318-350 nm dalga boyu aralığında inişli – çıkışlı bir eğri göstermesi az miktarda da olsa amorf yapıya ait oluşumlardan kaynaklanmaktadır. N719 boya ve TiO₂ filmin soğurma eğrilerine bakıldığında birbirlerini tamamladıkları ve yüksek miktardaki soğurma aralığını 318 nm – 800 nm seviyelerine taşıdığı gözlemlenmektedir. Bu yüzden fotoelektrot boya ile duyarlılaştırılarak geniş bir dalga boyunda soğurulan ışığın DSSC’lerde kullanılması sağlanmaktadır [22, 55, 56].



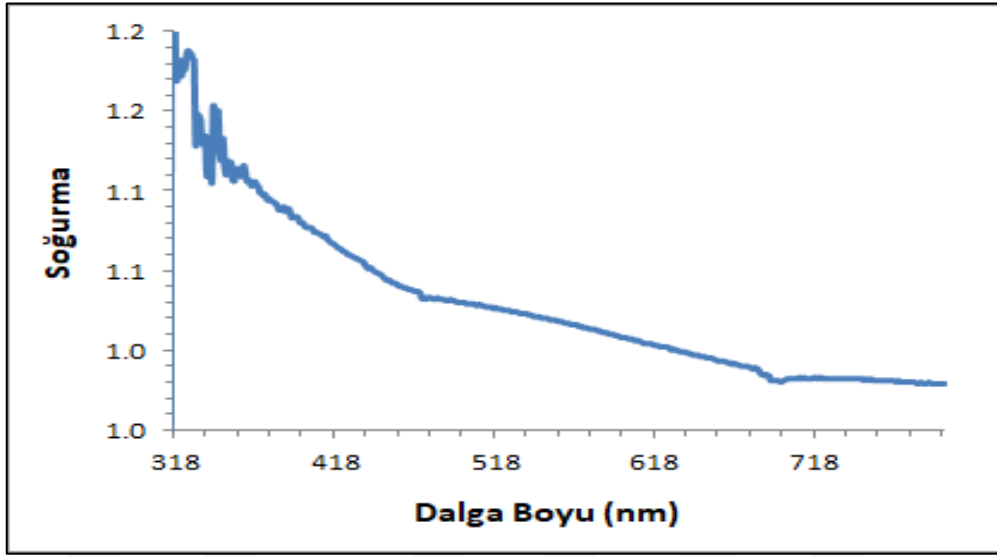
Şekil 4.5. Fotoanot TiO₂/ITO/PET için Enerji Dağılım Spektroskopisi (EDS)



Şekil 4.6. N719 (Di-tetrabutylammonium *cis*-bis(isothiocyanato)bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato) ruthenium (II) Boyanın molekül yapısı



Şekil 4.7. N719 (Di-tetrabutylammonium *cis*-bis(isothiocyanato)bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato) ruthenium (II) Boya için UV-Vis soğurma eğrisi



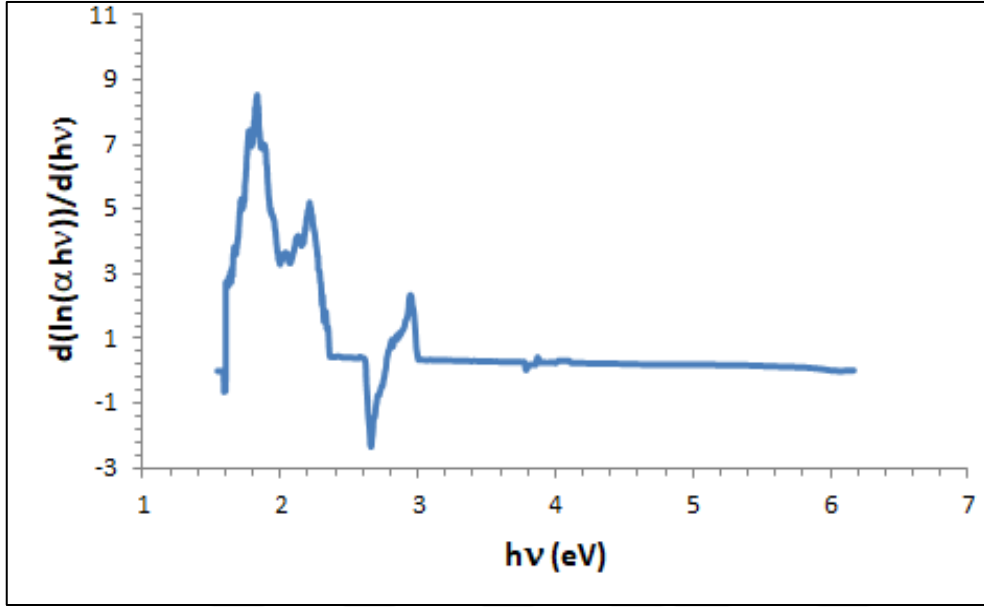
Şekil 4.8. TiO₂ film için UV-Vis soğurma eğrisi

Kullanılan boya ve TiO₂ filmin optik bant aralığı Tauc metodu ile bulundu. Tauc metoduna göre optik bant aralığı aşağıdaki denklem ile elde edilir.

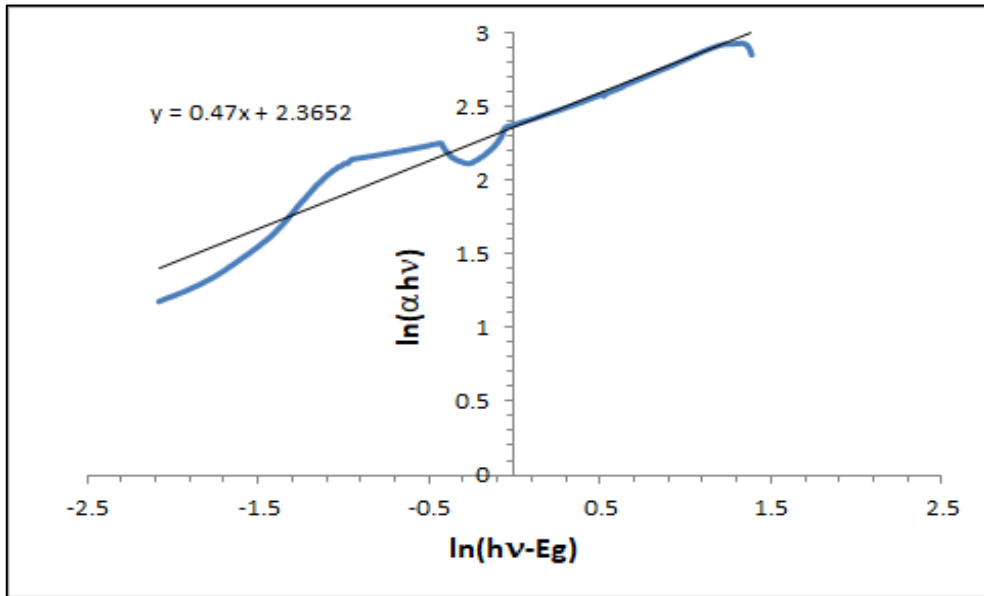
$$(\alpha h\nu) = B(h\nu - E_g)^m \quad (4.1)$$

Bu denklemde α soğurma katsayısı, $h\nu$ ışığın soğurduğu enerji, E_g valans ve iletim bandı arasındaki enerji bant aralığı, B orantı katsayısıdır. m değeri bilindiği takdirde optik geçişin türü belirlenebilmektedir. Burada m:1/2 olduğunda direkt geçiş, m: 2 olduğunda indirekt geçiş gerçekleşmektedir. Denklem 4.1'den yararlanarak öncelikle $\ln(\alpha h\nu)/d(h\nu)-h\nu$ grafiği çizildi (Şekil 4.9). Bu grafikteki maksimum pikin değeri yaklaşık optik bant aralığını vermektedir. Bu yaklaşık değer kullanılarak çizilen $\ln(\alpha h\nu)-\ln(h\nu-E_g)$ grafiğinin (Şekil 4.10) eğimi m değerini vermektedir. Buradan m=0.5 bulundu. Bu boyaya ait temel geçişin direkt geçiş olduğunu gösterir. Bu değer kullanılarak çizilen $(\alpha h\nu)^2-h\nu$ grafiğinden (Şekil 4.11) E_g değeri N719 için 2,01 eV olarak bulundu. Aynı şekilde TiO₂ film için önce $\ln(\alpha h\nu)/d(h\nu)-h\nu$ grafiği çizildi (Şekil 4.12). Ardından $\ln(\alpha h\nu)-\ln(h\nu-E_g)$ grafiğinin (Şekil 4.13) eğiminden m değeri 0.5 elde edildi. Bu m değeri TiO₂ filme ait temel geçişin de direkt geçiş olduğunu gösterdi. Şekil 4.14' te TiO₂ filmin Tauc eğrisinden band aralığı 3,1 eV olarak elde edildi. Literatürde

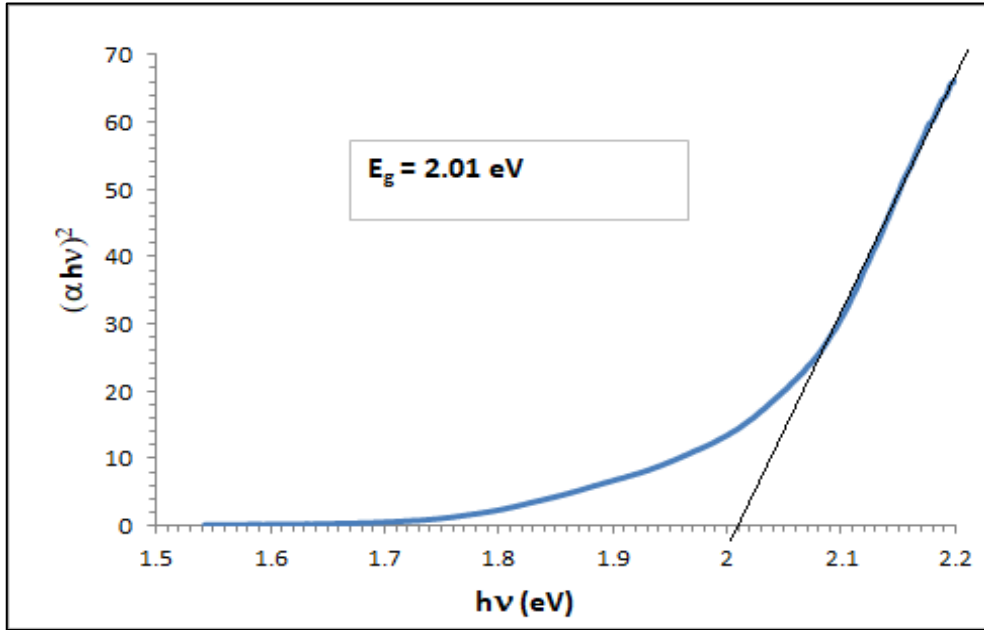
düşük sıcaklıkta üretilen TiO₂ filmlerde de benzer band aralığı değerleri elde edilmiştir [22,55,56].



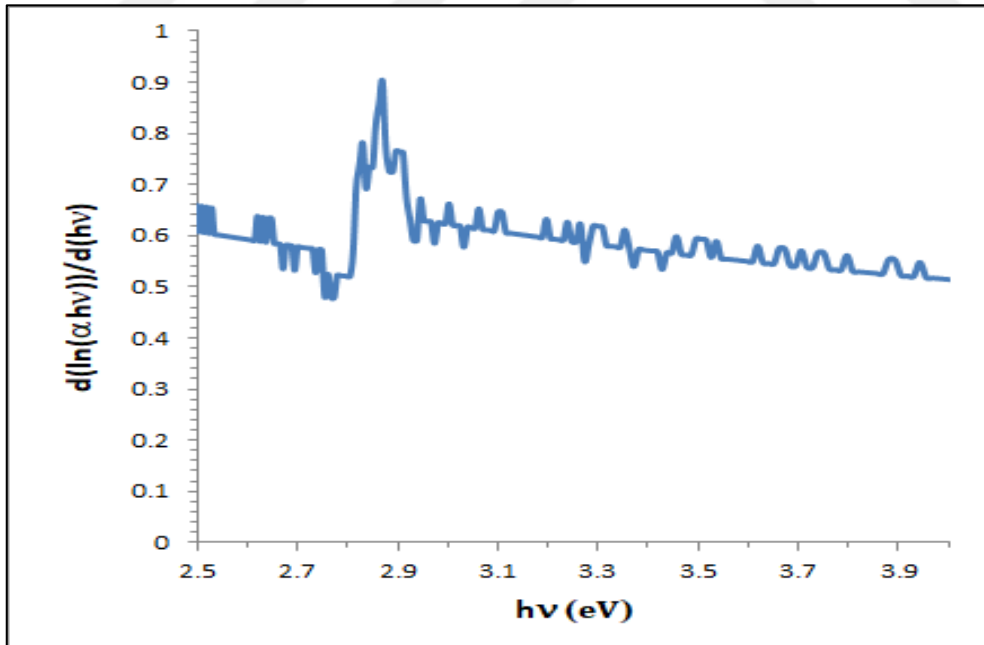
Şekil 4.9. N719 (Di-tetrabutylammonium *cis*-bis(isothiocyanato)bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato) ruthenium (II) Boya için $d(\ln\alpha hv)/d(hv) - hv$ eğrisi



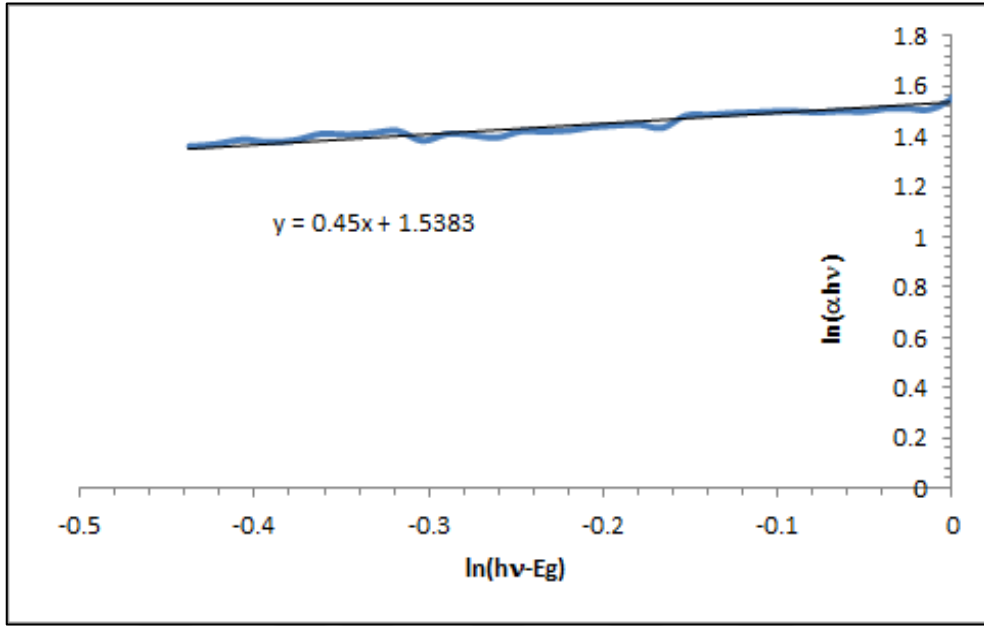
Şekil 4.10. N719 (Di-tetrabutylammonium *cis*-bis(isothiocyanato)bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato) ruthenium (II) Boya için $\ln\alpha hv/\ln(hv-Eg) - hv$ eğrisi



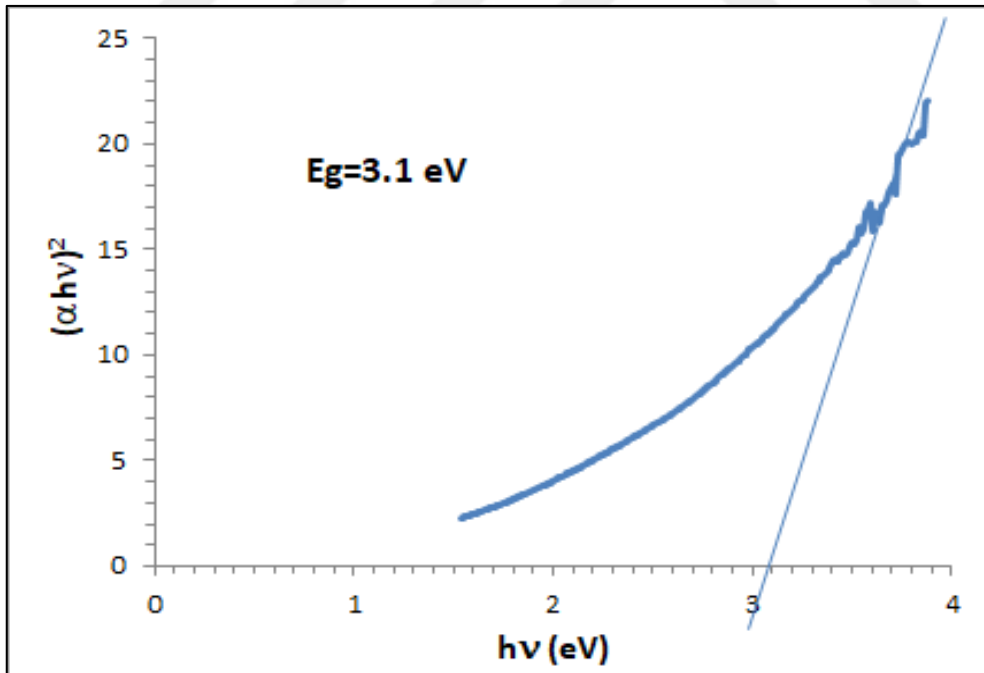
Şekil 4.11. N719 (Di-tetrabutylammonium *cis*-bis(isothiocyanato)bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato) ruthenium (II) Boya için Tauc eğrisi



Şekil 4.12. TiO₂ film için $d(\ln\alpha hv)/d(hv) - hv$ eğrisi

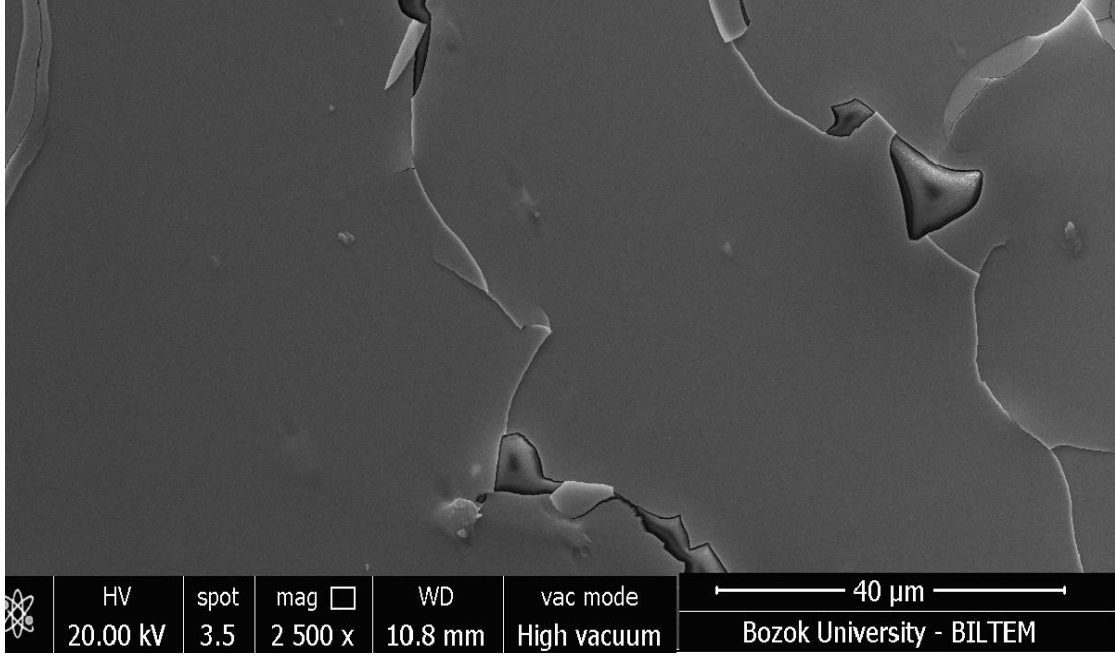


Şekil 4.13. TiO₂ film için için $\ln\alpha h\nu/\ln(h\nu - E_g) - h\nu$ eğrisi



Şekil 4.14. TiO₂ film için Tauc eğrisi

Şekil 4.15'te kimyasal indirgeme yöntemiyle ITO/PET üzerine düşük sıcaklıkta hazırlanan Pt kaplamanın SEM görüntüsü verildi. Şekilde görüldüğü gibi ufak çatlaklar vardır ancak genel anlamda homojen bir kaplama görülmektedir.



Şekil 4.15. Kimyasal indirgeme yöntemiyle oluşturulan Pt/ITO/PET elektrot için SEM görüntüsü.

Son olarak oluşturulan fotoelektrot ve Pt elektrot birleştirilip esnek DSSC'nin fotovoltajik parametreleri incelendi. Önce esnek DSSC'lerin J-V ve P-V ölçümleri 100 mW/cm² giriş gücüne sahip Solar simülatörle gerçekleştirildi. Buradan I_{max} , V_{max} , V_{oc} , I_{sc} değerleri kullanılarak esnek DSSC'nin dolum faktörü ve verimi aşağıdaki denklemler kullanılarak hesaplandı.

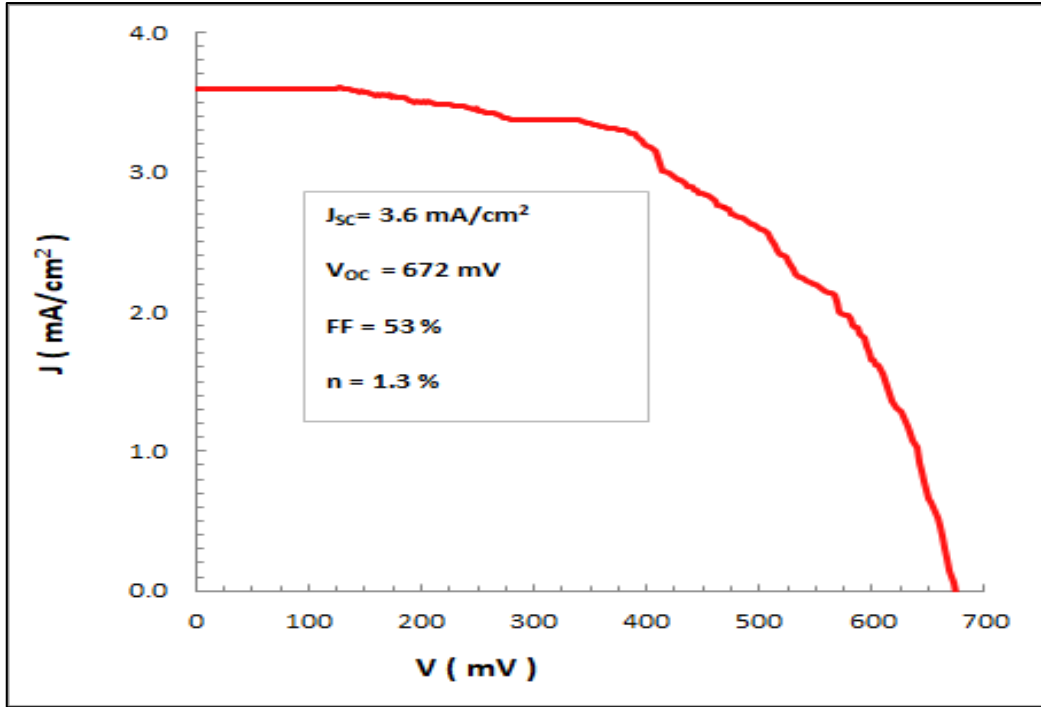
$$\text{Dolum Faktörü} \quad FF = \frac{V_{max} \times I_{max}}{V_{oc} \times I_{sc}}$$

$$\text{Verim} \quad \eta = \frac{V_{oc} \times I_{sc} \times FF}{P_{\text{giriş gücü}}}$$

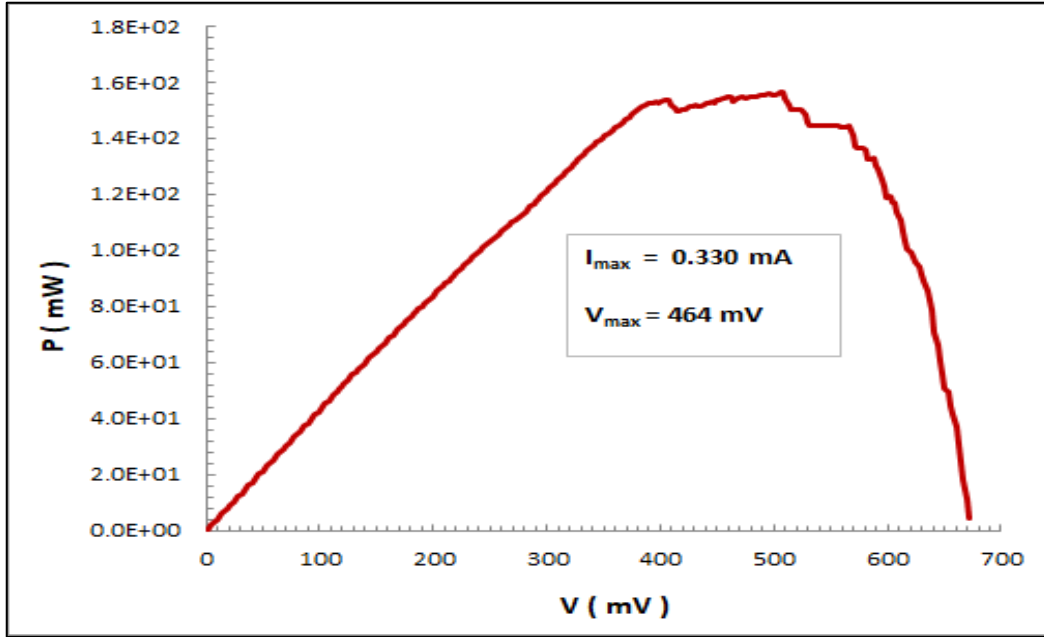
Burada açık devre gerilimi (V_{oc}) bir PV hücreden geçen akımın sıfır olması durumunda hücre uçlarından ölçülen gerilimdir. Kısa devre akımı (I_{sc}) ise PV hücrenin sıfır

gerilimde ve aydınlatma altında hücreden geçen akımdır. Paralel direnç etkilerinin ihmal edildiği ideal durumda ışıqla oluşan akıma eşit olup, ışınım şiddetine bağlıdır. Dolgu Faktörü (FF) bir PV hücrenin maksimum çıkış gücünü, açık devre gerilimi ve kısa devre akımına bağlı olarak tanımlamak için kullanılan bir değişkendir. Seri direnç arttıkça, FF değeri azalır. Verim ise güneş enerjisinin PV etkiyle elektriğe dönüştürülebilir bölümünü belirtir [1-5,57].

Düşük sıcaklık yöntemine dayanan TiO₂ fotoelektrotlarla hazırlanan esnek DSSC'ler daha yavaş elektron taşıma hızı ve daha büyük iç direnci nedeniyle, geleneksel yüksek sıcaklık tavlama yöntemiyle üretilen DSSC'lere göre daha düşük dönüşüm verimliliği gösterirler ve günümüzde bu sorunu çözmek için yeni alternatifler üzerine çalışmalar artarak devam etmektedir [20-50]. Şekil 4.16 'da J-V eğrisi görülen esnek DSSC düşük sıcaklıkta hazırlanan fotoelektrot, püskürtme yöntemiyle FTO üzerine kaplanmış Pt elektrotla birleştirilerek elde edildi. Burada 0,12 cm² aktif alana sahip esnek DSSC için verim %1,3 olarak elde edildi. Diğer fotovoltajik parametreler Tablo 4.1'de verilmiştir. DSSC için Şekil 4.17'de güç-voltaj eğrisi verildi.



Şekil 4.16. FTO/Pt/AN50/N-719/TiO₂/ITO/PET Esnek DSSC'nin J-V eğrisi

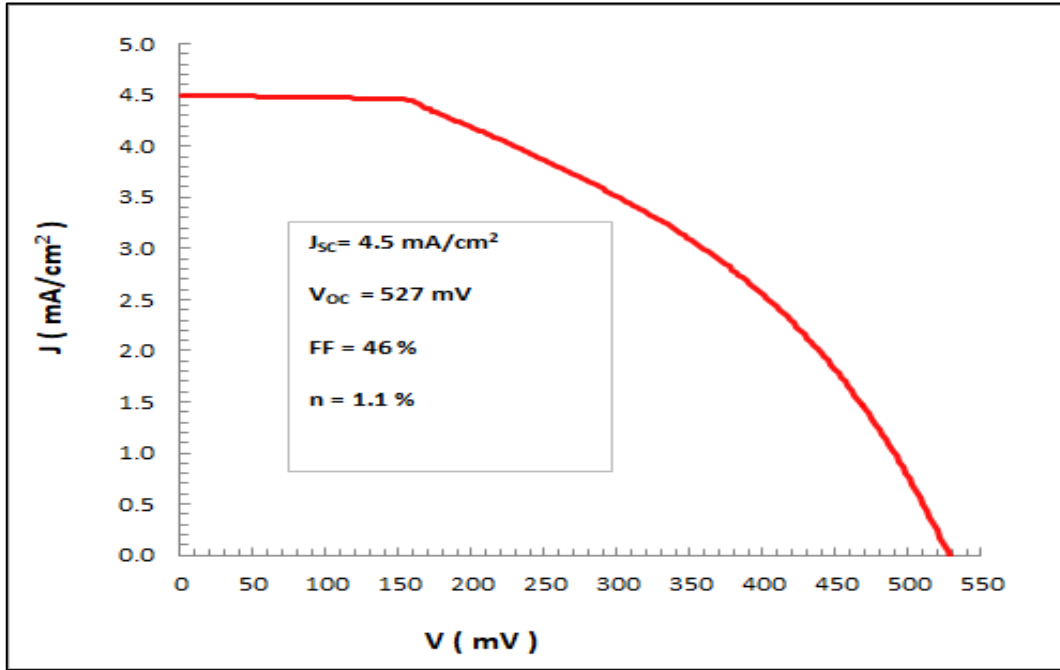


Şekil 4.17. FTO/Pt/AN50/N-719/TiO₂/ITO/PET Esnek DSSC'nin P-V eğrisi

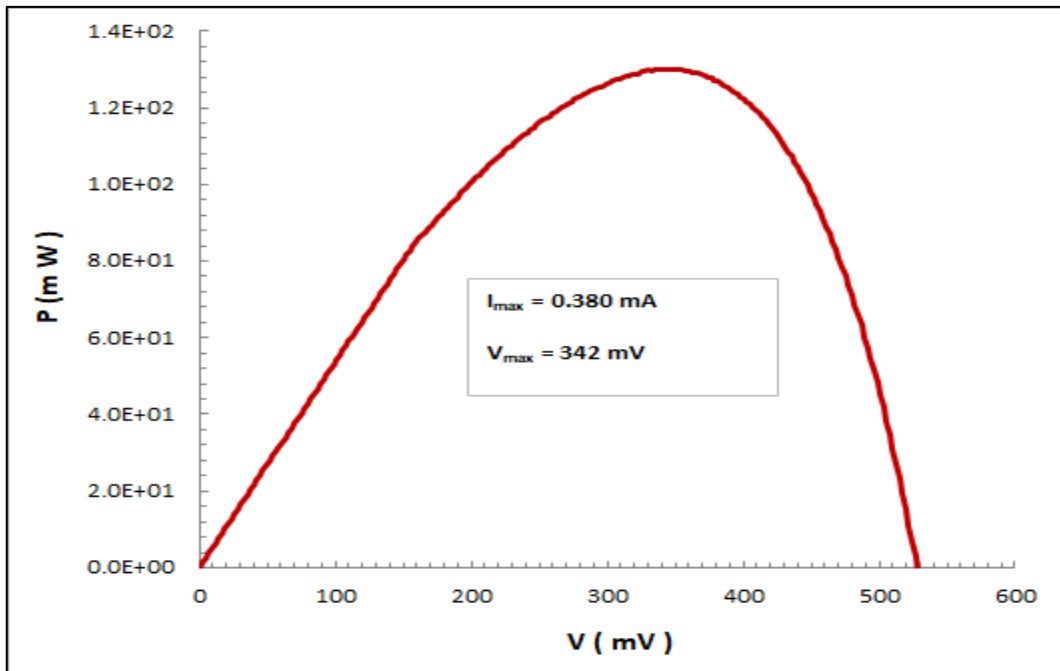
İkinci bir esnek DSSC kimyasal indirgenme yöntemiyle ITO/PET üzerine Pt kaplanarak elde edildi ve verimi %1,1 olarak hesaplandı. Bu esnek DSSC için J-V ve P-V eğrileri sırasıyla Şekil 4.18 ve Şekil 4.19'da verildi. Burada aynı TiO₂ pastayla hazırlanan ve sadece arka elektrotu farklı olan iki hücrenin verimleri birbirine oldukça yakındır. Bu da kimyasal indirgeme yöntemiyle kaplanan platinin arka elektrot üretmek için oldukça iyi bir sonuç verdiğini göstermektedir.

Tablo 4.1. Üretilen Esnek DSSC için Fotovoltaik Parametreler

Fotovoltaik Parametreler	Pt/FTO arka elektrotlu DSSC	Pt/ITO/PET arka elektrotlu DSSC
J_{sc} (mA/cm²)	3,6	4,5
V_{oc} (mV)	672	527
I_{max} (mA)	0,330	0,380
V_{max} (mV)	464	342
FF (%)	52	46
η (%)	1,3	1,1



Şekil 4.18. PET/ITO/Pt/AN50/N-719/TiO₂/ITO/PET Esnek DSSC'nin J-V eğrisi



Şekil 4.19. PET/ITO/Pt/AN50/N-719/TiO₂/ITO/PET Esnek DSSC'nin P-V eğrisi

5. SONUÇ

Bu çalışmada, esnek DSSC'ler ITO/PET plastik alttaşlar kullanılarak üretildi. Plastik esnek alttaşlar yüksek sıcaklıklarda bozulduğu için öncelikle düşük sıcaklıkta fotoelektrot ve arka elektrot oluşturulma şartları ele alındı. Fotoelektrot günümüzde en yüksek verim sağlayan TiO_2 kullanılarak üretildi. Bu üretim için önce düşük sıcaklıkta tavlama uygun TiO_2 pasta hazırlandı. TiO_2 pastayı hazırlarken göz önünde bulundurulması gereken birkaç önemli faktör vardır. İlk olarak, bir kaplama pastası olarak yeterince yüksek bir viskozite, kurutulmuş TiO_2 filminde bir dolgu çekirdeği olarak kalan polimer bağlama malzemelerinin kullanımı olmadan elde edilmeli ve parçalar arasında taşıyıcı taşınmasından kaçınılmalıdır. İkincisi, ıslak pasta plastik alttaşın hidrofobik yüzeyi üzerinde yüksek yapışma geliştirmelidir; çünkü PET'in ITO yüzeyi, belirli işlemlere tabi tutulmadan hidrofob hızı gösterir. Üçüncüsü, pastanın herhangi bir sıvı bileşeni sonunda düşük sıcaklıkta buharlaşmalıdır. Son olarak, ITO korozyonunu önlemek için pastanın tüm bileşenleri buna uygun olmalıdır; burada $TiCl_4$ gibi asit öncüleri, ara bağlantı için faydalıdır, ancak ITO'yu bozar ve uygulanabilir değildir. Yukarıdaki gereklilikleri karşılamak için, TiO_2 elektrot, ticari bir TiO_2 tozu (P25), t-bütanol, DI su karışımından hazırlandı. Burada t-butanol, ITO-PET yüzeyine yapışma özelliğini artırmak için sıvı pastanın yüzey gerilimini azaltıcı ajan olarak kullanıldı. Daha sonra, daha iyi bir ara bağlantı için P25 pastasına biraz asidik çözelti ilave edildi. Asitlerde plastik alttaşa zarar vereceğinden pH=4,6 çok seyreltik bir asidik çözelti kullanıldı. Pasta hazırlanırken literatürde nitrik asit gibi farklı asitlerde kullanılmıştır. Ancak bu asitler oksitlenmeye sebep olduğundan ve HCl daha gözenekli bir yapı oluşturduğundan daha çok kullanılmaktadır. Gözenekli yapı boyanın daha iyi yapışmasını sağladığı için önemlidir. Bu pastanın XRD ölçümleri, bu pasta tarafından üretilen TiO_2 filminin iyi bir kristal fazı sergilediğini gösterdi. Ayrıca, bu pastanın SEM ölçümleri, TiO_2 filminin iyi bir gözenekliliğe ve iyi bir kesitsel bağlantıya sahip olduğunu gösterdi. EDS ölçümleri alınarak TiO_2 esnek plastik alttaşa tam olarak kaplanıp kaplanmadığı kontrol edildi ve iyi bir kaplanma sağlandığı görüldü.

Ayrıca elde edilen esnek TiO₂ filmin UV-Vis soğurma ölçümleri alınarak band aralığı hesaplandı ve hazırlanan N719 boya çözeltisinin soğurma eğrileri ile birbirini tamamladığı görüldü. UV-Vis spektroskopilerinden faydalanarak düşük sıcaklıkta hazırlanan pastayla oluşturulan TiO₂ filmin band aralığı 3,1 eV, N719 boyanın bant aralığı ise 2,01 eV olarak elde edildi. Ayrıca düşük sıcaklıkta hazırlanan pastayla oluşturulan TiO₂ filmin band aralığının geniş olması TiO₂ pastada anataz fazın rutile fazdan daha baskın olduğunu göstermektedir.

Karşıt elektrotta en yüksek verim halen püskürtme yöntemiyle kaplanan Pt ile elde edilmektedir. Bu nedenle önce hazır alınmış püskürtme yöntemiyle Pt kaplanmış FTO alttaşlarla hazırlanan karşıt elektrot esnek fotoelektrotla birleştirildi. Üretilen DSSC'nin verimi %1,3 olarak elde edildi. Ardından Pt kimyasal indirgeme yöntemiyle ITO/PET plastik alttaşa kaplanarak karşıt elektrot elde edildi ve Pt filmin homojenliği SEM ölçümleri ile görüldü. Bu arka elektrotların esnek fotoelektrotla birleşiminden elde edilen esnek DSSC'nin verimi %1,1 olarak elde edildi. Bu sonuç bize kimyasal indirgeme yöntemiyle de kaliteli Pt arka elektrotlar üretilebileceğini gösterdi.

Buna ek olarak iki farklı yöntemle elde edilen sonuçlar Tablo 4.1'de incelendiğinde, indirgenme yöntemiyle hazırlanan Pt karşı elektrotun J_{sc} değerinin arttığı ve yüksek bir elektro katalitik aktifliğe sahip olduğu görüldü. Ayrıca Tablo 4.1 'e bakıldığında, püskürtme yöntemiyle kaplanan Pt/FTO'ya ait V_{oc} değeri Pt/ITO/PET'in V_{oc} değerinden fazladır. Pt/ITO/PET' arka elektrotlu DSSC'nin V_{oc} değerinin daha düşük olması, esnek alttaşın yüzeyinde meydana gelen bükülmelerden kaynaklı olarak TiO₂ film ile bağlantı kurmadığı bölgelerin olmasına atfedildi.

Esnek DSSC'lerin verimini ve kararlılığını etkileyen pek çok parametre vardır. Uygun alttaş seçimi ve bunlara uygun temizleme aşamaları, TiO₂ pasta hazırlama yöntemleri, farklı arka elektrot oluşturma teknikleri, kullanılan farklı boyalar, kullanılan elektrolit çözeltisi, çalışılan ortam koşulları gibi pek çok parametre verim ve kararlılığı etkilemektedir. Bu nedenle daha ucuz, daha uzun ömürlü ve daha verimli esnek DSSC'ler üretmek için çalışmalar tüm dünyada artarak devam etmektedir. Ayrıca sıvı elektrolitle ilgili sızma problemlerini önlemek için katı ya da jel elektrolit uygulamaları

kullanılarak daha verimli ve uzun ömürlü güneş hücresi üretimi çalışmaları da hız kazanmıştır.

Bundan sonraki çalışmalarımızdaki ilk hedefimiz düşük sıcaklıkta farklı yöntemlerle TiO_2 pastalar hazırlayarak daha iyi verim sağlayan foto elektrotlar üretmektir. Bunun yanında verim ve kararlılığı artırmak amacıyla farklı elektrot çözeltileri hazırlamak için yeni teknikler geliştirilmesi hedeflenmektedir. Ayrıca fotoelektrot ve karşıt elektrotun üretilmesi için farklı kaplama teknikleri kullanılarak verim ve kararlılığın artırılması için çalışmalar yürütülecektir.



6. KAYNAKLAR

1. Ghassemi, A., Majid Ghassemi, Alma Cota, Energy and the Environment: Solar Energy, Taylor & Francis Group, London, New York, 2010.
2. Luque, S., Hegedus., Handbook of photovoltaic science and engineering (2nd edition), Wiley, UK, 2011.
3. Ceylan, Z., Organik Boya Esasli Nanokristal Yapili İnce Film Güneş Pili Üretimi, Ege Üniversitesi, Doktora Tezi, İzmir, 2006.
4. Karamanav, M., Güneş Enerjisi ve Güneş Pilleri, Sakarya Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya, 2007.
5. Kocaoğlu, C.B., Production And Development Of Flexible Dye Sensitized Solar Cells, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Ankara, 1-7, 2014.
6. Prevenslik, T.A., Cavitation induced Becquerel effect. Ultrasonics, 41, 323-327, 2003.
7. Fritts, C. E., On a new form of selenium cell and some electrical discoveries made by its use. American Journal of Science, 3 (26), 465-472, 1883.
8. Würfel, P., Physics of solar cells: from principles to new concepts, Wiley, Weinheim, 2005.
9. Wang, H.P., Periyangounder, D., Li, A.C., He, J.H., Fabrication of Silicon Hierarchical Structures for Solar Cell Applications, 7, 19395-19400, 2019.
10. Conway, E.J., Walker, G.H., Hembockel, J.H., A thermochemical model of radiation damage and annealing applied to GaAs Solar Cells. Fifteenth IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 1, 38-44, 1981.
11. Kreith, F., Goswami, Y., Handbook of Energy Efficiency and Renewable Energy, Taylor and Francis Group, USA, 2007.
12. Tang, C.W., Layer organic photovoltaic cell, Applied Physics Letters, 48, 183-185, 1986.
13. Oregan, B., Grätzel, M., A Low-Cost, High-Efficiency Solar-Cell Based on Dye-Sensitized Colloidal Tio₂ Films, Nature, 353 (6346), 737-740, 1991.
14. Grätzel, M., Photoelectrochemical cells, Nature, 414 (6861), 338-344, 2001.
15. Hagfeldt, A., Gratzel, M., Light-induced redox reactions in nanocrystalline systems. Chemistry Review., 95, 49-68. Grätzel, M. (2000). Perspectives for

- dyesensitized nanocrystalline solar cells. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 8, 171-185, 1995.
16. Nazeeruddin, M.K., Baranoff, E., Grätzel, M., Dye-sensitized solar cells: A brief overview, *Solar Energy*, 85, 1172–1178, 2011.
 17. Kuang, D., Ito, S., Wenger, B., Klein, C., Moser, J.E., Humphry-Baker, R., Zakeeruddin, S. M., Gratzel, M., High Molar Extinction Coefficient Heteroleptic Ruthenium Complexes for Thin Film Dye-Sensitized Solar Cells, *Journal of American Chemical Society*, 128, 4146-4154, 2006.
 18. Wang, P., Wenger, B., Humphry-Baker, R., Moser, J.E., Teuscher, J., Kantlehner, W., Mezger, J., Stoyanov, E. V., Zakeeruddin, S. M., Gratzel, M., Charge separation and efficient light energy conversion in sensitized mesoscopic photoelectrochemical cells based on binary ionic liquids, *Journal of American Chemical Society*, 127, 6850-6856, 2005.
 19. Wei, W., Wang, H., Hu, Y. H., A review on PEDOT-based counter electrodes for dye-sensitized solar cells, *International Journal of Energy Research*, 38 (9), 1099-1111, 2014.
 20. Lungenschmied, C., Dennler, G., Neugebauer, H., Sarıçiftçi, S.N., Glathear, M., Meyer, T., Meyer, A., Flexible, long-lived, large-area, organic solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 91, 379-382, 2007.
 21. Wu, C., Chen, B., Zheng, X., Priya, S., Scaling of the flexible dye sensitized solar cell module, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 157, 438-446, 2016.
 22. Sabet, M., Jahangiri, H., Using a low temperature method to fabrication of flexible dye sensitized solar cells with three different counter electrodes, *J. Mater. Sci: Mater. Electron*, 29, 778-783, 2018.
 23. Zhang, P., Wu, C., Han, Y., Jin, T., Chi, B., Pu, J., Jian, L., Low temperature preparation of Hierarchical Structure TiO₂ for flexible dye-sensitized solar cell, *J. Am. Ceram. Soc.*, 95, 1372-1377, 2012.
 24. Zhang, Y., Zhang, B., Peng, X., Liu, L., et al., Preparation of dye-sensitized solar cells with high photocurrent and photovoltage by using mesoporous titanium dioxide particles as photoanode material, *Nano Research*, 8, 3830, 2015.
 25. Fan, K., Gong, C., Peng, T., Chen, J., Xia, J., et al., A novel preparation of small TiO₂ nanoparticle and its application to dye-sensitized solar cells with binder-free paste at low temperature, *Nanoscale*, 3, 3900, 2011.

26. Jang, Y.W., Kim, Y.K., Won, H.W., Cho, D.H., et al., Preparations and Characterizations of TiO₂ Pastes for Flexible Dye-Sensitized Solar Cells, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 538, 240, 2011.
27. Zeng, Q., Yu, Y., Wu, L., Qi, B., Zhi, J., Low-temperature fabrication of flexible TiO₂ electrode for dye-sensitized solar cells, *Phys. Status Solidi A*, 207, 2201, 2010.
28. Lin, L.Y., Nien, P.C., Lee, et al., Low-Temperature Flexible Photoanode and Net-Like Pt Counter Electrode for Improving the Performance of Dye-Sensitized Solar Cells, *J. Phys. Chem. C*, 114, 21808, 2010.
29. Zhao, X., Yang, P., Lai, X., Lin, H., Li, J., The effects of the solvent ratio on the electron transport for non-sintering flexible TiO₂ photoanodes, *Electrochim. Acta*, 146, 164, 2014.
30. Kijitori, Y., Ikegami, M., Miyasaka, T., Highl efficient plastic dye-sensitized photoelectrodes prepared by low temperature binder free coating of mesoscopic titania pastes, *Chem. Lett.*, 36, 190, 2017.
31. Shao, J., Liu, F., Dong, W., et al., Low temperature preparation of TiO₂ films by cold isostatic pressing for flexible dye-sensitized solar cells, *Materials Letters*, 68, 493, 2012.
32. Chiu, W. H., Lee, K.M., Hsieh, W.F., High efficiency flexible dye-sensitized solar cells by multiple electrophoretic depositions, *Journal of Power Sources*, 196, 3683, 2011.
33. Chang, H., Chen, T.L., Huang, K.D., et al., Fabrication of highly efficient flexible dye-sensitized solar cells, *Journal of Alloys and Compounds*, 504, 435, 2010.
34. Syrokostas, G., Leftheriotis, G., Yianoulis, P., Effect of acidic additives on the structure and performance of TiO₂ films prepared by a commercial nanopowder for dye sensitized solar cells, *Renew. Energy*, 72, 164, 2014.
35. Liang, J., Zhang, G., Sun, W., Dong, P., Highefficiency flexible fiber-typecdye-sensitized solar cells with multi-workingelectrodes, *NanoEnergy*, 12, 501–509, 2015.
36. Guti´Errez-Tauste, D., Zumeta, I., Vigil, E., Hern´Andez-Fenollosa, M.A., Dom`Enech, X., Ayll, J., New Low-Temperature Preparation Method of the TiO₂ Porous Photoelectrode for Dye-Sensitized Solar Cells Using UV Irradiation, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 175, 165–171, 2005.

37. Kalyanasundaram, K., Grätzel, M., Applications of functionalized transition metal complexes in photonic and optoelectronic devices, *Coordination Chemistry Reviews*, 177, 347-414, 1998.
38. Li, Y., Carretero-Palacios, S., Yoo, K., Hak Kim, J., Jimenez-Solano, A., Lee, C.H., Míguez, H., Jae Ko, M., Maximized performance of dye solar cells on plastic: a combined theoretical and experimental optimization approach, *Energy Environ. Sci.*, 9, 2061-2071, 2016.
39. Hashmi, G., Miettunen, K., Peltola, T., Halme, J., Asghar, I., Aitola, K., Toivola, M., Lund, P., Review of materials and manufacturing options for large area flexible dye solar cells, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15, 3717–3732, 2011.
40. Pichot, F., Ferrere, S., Pitts, R.J., Gregg, B.A., Flexible solid-state photo electrochromic windows. *J Electrochem Soc*, 146 (11), 4324–6, 1999.
41. Brabec, C.J., Padinger, F., Hummelen, J.C., Janssen, R.A.J., Sariciftci, N.S., Realization of large area flexible fullerene-conjugated polymer photocells: a route to plastic solar cells. *Synth Met*, 102 (1–3), 861–4, 1999.
42. Zhang, D., Yoshida, T., Minoura, H., Low temperature synthesis of porous nano crystalline TiO₂ thick film for dye-sensitized solar cells by hydrothermal crystallization. *Chem Lett*, 9, 874–5, 2002.
43. Duerr, M., Schmid, A., Obermaier, M., Rosselli, S., Yasuda, A., Nelles, G., Low temperature fabrication of dye-sensitized solar cells by transfer of composite porous layers, *Nat Mater*, 4 (8), 607–11, 2005.
44. Pichot, F., Pitts, J.R., Gregg, B.A., Low-temperature sintering of TiO₂ colloids: application to flexible dye-sensitized solar cells. *Langmuir*, 16 (13), 5626–30, 2000.
45. Kijitori, Y., Ikegami, M., T., Highly efficient plastic dye-sensitized photoelectrodes prepared by low-temperature binder-free coating of mesoscopic titania pastes. *Chem Lett*, 36 (1), 190–1. 2007.
46. Miyasaka, T., Ikegami, M., Kijitori, Y., Photovoltaic performance of plastic dye sensitized electrodes prepared by low-temperature binder-free coating of mesoscopic titania. *J Electrochem Soc*, 154 (5), A455–61, 2007.
47. Lindstrom, H., Holmberg, A., Magnusson E, Malmqvist L., Hagfeldt, A., A new method to make dye-sensitized nanocrystalline solar cells at room temperature. *J Photochem Photobiol A*, 145 (1–2), 107–12, 2001.

48. Santa-Nokki, H., Kallioinen, J., Kololuoma, T., Tuboltsev, V., Korppi-Tommola, J., Dynamic preparation of TiO₂ films for fabrication of dye-sensitized solar cells. *J Photochem Photobiol A*, 182 (2), 187–91, 2006.
49. Fang, X., Ma, T., Guan, G., Akiyama, M., Kida, T., Abe E. Effect of the thickness of the Pt film coated on a counter electrode on the performance of a dye-sensitized solar cell. *J Electroanal Chem*, 570 (2), 257–63, 2004.
50. Jun, Y., Kim, J., Kang, M.G., A study of stainless steel-based dye-sensitized solar cells and modules. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 91 (9), 779–84. 2007.
51. Kim, S., Nah, Y., Noh, Y., Jo, J., Kim, D., Electrodeposited Pt for cost-efficient and flexible dye-sensitized solar cells. *Electrochim Acta*, 51 (18), 3814–9, 2006.
52. Weerasinghe, H. C., Huang, F., Cheng, Y.B., Fabrication of flexible dye-sensitized solar cells on plastic substrates, *Nano Energy*, 2, 174–189, 2013.
53. Weerasinghe, H.C., Franks, G.V., Plessis, J.D., Simon, G.P., Cheng, Y.B., *Journal of Materials Chemistry*, 20, 9954–9961, 2010.
54. Weerasinghe, H.C., Sirimanne, P.M., Franks, G.V., Simon, G.P., Cheng, Y.B., *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 213, 30–36, 2010.
55. Abdulrahman, K., A., Bakr, N.A., Jassim, S.M., Fabrication of Dye Sensitized Solar Cell and Efficiency Enhancement by Using N719 and Z907 dyes Mixture, *Journal of Photonic Materials and Technology*, 2 (3), 20-24, 2016.
56. Sun, Y., Onicha, A.C., Myahkostupov, M., Castellano, F.N., Viable Alternative to N719 for Dye-Sensitized Solar Cells, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2 (7), 2039–2045, 2010.
57. Sharma, S.K., Im, H., Kim, D.Y., Mehra, R.M., Review on Se- and S-doped hydrogenated amorphous silicon films. *Indian J. Pure Appl. Phys.*, 52, 293–313, 2014.

ÖZGEÇMİŞ

1990 yılında İsviçre’de doğan Caner İLDEŞ, orta öğrenimini Osmaniye Mithat Paşa İlkokulu ve Ortaokulunda, lise öğrenimini Osmaniye Mehmet Akif Ersoy Lisesinde tamamlamıştır. 2007 yılında kazandığı İnönü Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünü ve Pedagojik Formasyon eğitimini 2013 yılında başarıyla bitirmiştir.2017 yılında Yozgat Bozok Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Ana Bilim Dalında Yüksek Lisans programına başlamıştır ve halen devam etmektedir.

2017 yılından beri Yozgat Bozok Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezinde Fizikçi olarak çalışmaktadır.

İletişim Bilgileri

Adres : Yozgat Bozok Üniversitesi Erdoğan Akdağ Kampüsü.

66200 YOZGAT

Telefon: (354) 242 11 19

Faks: (354) 242 11 24

E-posta: caner.ildes@bozok.edu.tr