

**GÜNEŞ'TEN YAKIT ÜRETİMİ İÇİN NANOYAPILI
BİYOHİBRİT FOTO-ELEKTROTLARIN HAZIRLANMASI
VE UYGULAMA ÇALIŞMALARI**

DOKTORA TEZİ

SAADET YILDIRIMCAN

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**NANOTEKNOLOJİ VE İLERİ MALZEMELER
ANA BİLİM DALI**

**MERSİN
ARALIK - 2016**

**GÜNEŞ'TEN YAKIT ÜRETİMİ İÇİN NANOYAPILI
BİYOHİBRİT FOTO-ELEKTRODLARIN HAZIRLANMASI
VE UYGULAMA ÇALIŞMALARI**

DOKTORA TEZİ

SAADET YILDIRIMCAN






**MERSİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**NANOTEKNOLOJİ VE İLERİ MALZEMELER
ANABİLİM DALI**


**Danışman
Doç. Dr. Kasım OCAKOĞLU**

**MERSİN
ARALIK - 2016**

Saadet YILDIRIMCAN tarafından Doç. Dr. Kasım OCAKOĞLU danışmanlığında hazırlanan "Güneş'ten Yakıt Üretimi İçin Nanoyapılı Biyohibrit Foto-Elektrotların Hazırlanması ve Uygulama Çalışmaları" başlıklı bu çalışma aşağıda imzaları bulunan jüri üyeleri tarafından oy birliği ile Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.

Görevi	Ünvanı, Adı ve Soyadı	İmza
Başkan	Doç. Dr. Emre GÜR	
Üye	Doç. Dr. Kasım OCAKOĞLU	
Üye	Doç. Dr. Selma ERAT	
Üye	Doç. Dr. Berdan ÖZKURT	
Üye	Doç. Dr. Osman Murat ÖZKENDİR	

Yukarıdaki Jüri kararı Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 06/01/2017 tarih ve 2017/04 sayılı kararıyla onaylanmıştır.


Prof. Dr. Ayla ÇELİK
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Bu tezde kullanılan özgün bilgiler, şekil, çizelge ve fotoğraflardan kaynak göstermeden alıntı yapmak 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunu hükümlerine tabidir.

ETİK BEYAN

Mersin Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim Yönetmeliğinde belirtilen kurallara uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmamada,

- Tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Görsel, işitsel, ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- Atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak kullandığımı,
- Kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- Bu tezin herhangi bir bölümünü Mersin Üniversitesi veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı,
- Tezin tüm telif haklarını Mersin Üniversitesi'ne devrettiğimi

beyan ederim.

ETHICAL DECLARATION

This thesis is prepared in accordance with the rules specified in Mersin University Graduate Education Regulation and I declare to comply with the following conditions:

- I have obtained all the information and the documents of the thesis in accordance with academic rules.
- I presented all the visual, auditory and written informations and results in accordance with specified ethics.
- I refer in accordance with the norms of scientific Works about the case of exploitation of the others' work.
- I used all of the referred works as the references.
- I did not do any tampering in the used data.
- I did not present any part of this thesis as an another thesis at Mersin University or another university.
- I transfer all copyrights of this thesis to the Mersin University.

12 Aralık 2016 / 12 December 2016


İmza / Signature

Saadet YILDIRIMCAN

ÖZET

Doğada oluşan bir takım olayların taklit edilmesiyle yapay sistemler geliştirilip teknolojiye uygun yeni ve farklı malzemeler üretilebilir. Bu düşünceden yola çıkarak, bu tez çalışmasının temel amacı; ışığın doğal fotosenteze benzer şekilde transfer edildiği “Yapay Fotosentez” denilen yapay bir sistem geliştirmektir. Bugüne kadar yapay fotosentezi gerçekleştirmek için literatürde birçok çalışma yapılmıştır. Yeşil bir yaprakta güneş ışığı, yapraklardaki anten sistemleriyle soğurulur ve enerji transferi amacıyla supramoleküler organize klorofil molekülleri tarafından taşınır. Çalışmalarımızda enerji transferini gerçekleştiren fotosistem I (photosystem I-PSI) protein yapılarının nano-metal oksit tabakalara elektrostatik olarak entegre edilmesiyle bir yapay fotosentez sistemi oluşturulmuştur. Hazırlanan güneş pillerinde PSI/metal oksit/FTO tabakalar fotoelektrot olarak çalışmaktadır. Bu çalışmada, yapay fotosentez sisteminin verimliliği açısından yüksek kalitede fotovoltajik özellik gösteren biyohibrit pil yapımı gerçekleştirmek amaçlanmıştır. Bu şekilde özellikle yapay fotosentezin gerçekleştirilmesi için önemli bir adım atılacağı düşünülmektedir.

Anahtar Kelimeler: Güneş Pili, Yapay Fotosentez, PSI, Nano-Malzemeler.

Danışman: Doç. Dr. Kasım OCAKOĞLU, Mersin Üniversitesi, Nanoteknoloji ve İleri Malzemeler Anabilim Dalı, Mersin.

ABSTRACT

Artificial systems can be improved with an imitation of a number of events that occur in nature and new and different materials can be manufactured according to the technology. Based on this idea, the main objective of this thesis is to develop an artificial system called the Artificial Photosynthesis in which light is transferred in a manner similar to natural photosynthesis. To date, many studies have been made to perform artificial photosynthesis in the literature. Sunlight is absorbed in the antenna system of a green leaf where it is transported by supramolecularly organized chlorophyll molecules for the purpose of energy transformation. In this study, an artificial photosynthesis system is formed by integrating electrostatically nano-metaloxide layer of the Photosystem I (PSI) protein that energy transfer is. PSI/metal oxide/FTO layers have been working as photoelectrode in the prepared solar cells. In this thesis, it is intended to perform biohybrid cells exhibiting high-quality photovoltaic feature in terms of efficiency of artificial photosynthesis systems. This may be an important step for realization of artificial photosynthesis.

Keywords: Solar Cell, Artificial Photosynthesis, PSI, Nano-Materials.

Advisor: Assoc. Prof. Kasım OCAKOĞLU, Department of Nanotechnology and Advanced Materials, Mersin University

TEŞEKKÜR

Doktora çalışmalarım süresince bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım maddi, manevi her türlü desteğini benden esirgemeyen, tez danışmanım çok değerli hocam Doç. Dr. Kasım OCAKOĞLU'na, bu hayatta iyi ki tanıdım dediğim ve her zaman her durumda yanımda olan bilgi ve tecrübeleriyle her türlü desteğini gördüğüm çok değerli hocam Doç. Dr. Selma ERAT'a, tez izleme komitemde yardımlarını benden esirgemeyen sayın hocam Prof. Dr. Hakan ARSLAN'a saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Güneş pili ölçümleri için laboratuvarından faydalandığım ve yardımlarını gördüğüm değerli hocam Doç. Dr. Cem TOZLU'ya ve öğrencilerine, I-V karakterizasyonunda yardımlarını benden esirgemeyen değerli hocam Doç. Dr. Mine İNCE OCAKOĞLU'na, EPR analizi konusunda bana yardımcı olan değerli hocam Doç. Dr. Emre ERDEM'e, MEİTAM'da yapılan analizler için bana yardımcı olan desteklerini esirgemeyen MEİTAM'da çalışan bütün uzmanlara, hocalarıma ve arkadaşlarıma sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım boyunca manevi desteklerini benden esirgemeyen değerli arkadaşlarım A. Celil YÜZER'e, Arş. Gör. Ersan HARPUTLU'ya, Arş. Gör. Ashhan ŞENZEYBEK SARI'ya, Süleyman Gökhan ÇOLAK'a, İsmail TEKİN'e ve Çiğdem ÇELEN'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Yaşamım boyunca her zaman ve her durumda yanımda olan maddi, manevi her türlü desteği sağlayan aileme; dualarını benden hiç eksik etmeyen canım anneme ve canım babama, benim için her türlü özveride bulunan canım ablama ve canım abime sonsuz sevgi, saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışma ESF-EUROCORES-EuroSolarFuels (Europeans Science Foundation-EUROpean Collaborative RESearch - Molecular Science for a Conceptual Transition from Fossil to Solar Fuels) işbirliği projesi çerçevesinde Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından desteklenmiştir (Proje No: 110M803 ESF). Çalışmanın yürütülmesinde destek sağlayan TÜBİTAK Mühendislik Araştırma Destek Grubu Başkanlığı'na ve Mersin Üniversitesi'ne teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
İÇ KAPAK	i
ONAY	ii
ETİK BEYAN	iii
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER	vii
TABLOLAR DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
KISALTMALAR ve SİMGELER	xiii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. METAL OKSİT YAPILAR	3
2.1.1. Demir Oksit (Fe_2O_3)	3
2.1.2. Titanyum Dioksit (TiO_2)	3
2.1.3. Nikel Oksit (NiO)	4
2.1.4. Çinko Oksit ve Mangan (ZnO, Mn)	4
2.2. NEDEN SÜRDÜRÜLEBİLİR ENERJİYE İHTİYAÇ DUYULUR?	5
2.3. DOĞAL FOTOSENTEZ	6
2.3.1. Fotosentezdeki Pigment Sistemleri (Fotosistemler)	9
2.3.1.1. Fotosistem II (PSII)	9
2.3.1.2. Fotosistem I (PSI)	10
2.3.2. Fotosentez Mekanizması	11
2.3.2.1. Aydınlık ve Karanlık Devre Reaksiyonları	12
2.3.2.2. Devirli Fotofosforilasyon	12
2.3.2.3. Devirsiz fotofosforilasyon	13
2.4. YAPAY FOTOSENTEZ	14
2.4.1. Yapay fotosentezde karşılaşılan zorluklar	17
2.4.2. Suyun Fotoelektrolizinin Temel Prensibi	18
2.4.3. Fotoelektrokimyasal Su Ayrıştırma İşlemi için Entegre Edilmiş Hibrit Sistemler	18
3. KAYNAK ARAŞTIRMALARI	20
4. MATERYAL VE YÖNTEM	36
4.1. MATERYAL	36
4.1.1. Kullanılan Cihazlar	36
4.1.1.1. Alan Yayınlı-Taramalı Elektron Mikroskobu (FE-SEM)	36
4.1.1.2. Hidrotermal Sistem (Otoklav)	38
4.1.1.3. X-Işını Toz Difraktometresi (XRD)	38
4.1.1.4. EPR (Elektron Paramanyetik Rezonans) Spektroskopisi	41
4.1.1.5. Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM)	44
4.1.1.6. Zetasizer Cihazı (DLS - Dynamic Light Scattering)	45
4.1.1.7. Solar Simülatör Cihazı	46
4.1.2. Kullanılan Kimyasallar	49
4.2. YÖNTEMLER	49
4.2.1. Nano Yapılı ZnO ve Mn katkılı ZnO Hazırlanması	49
4.2.2. Nano Yapılı $\alpha-Fe_2O_3$ Hazırlanması	52
4.2.3. Nano Yapılı NiO Hazırlanması	53
4.2.4. Nano Yapılı TiO_2 Hazırlanması	54
4.2.5. Protein Yapılarının Metal Oksit Tabakalara Entegrasyonu	55
5. BULGULAR VE TARTIŞMA	61

5.1. Metal Oksit İnce Filmlerin Karakterizasyonu	61
5.1.1. Morfolojik Analiz	61
5.1.1.1. α -Fe ₂ O ₃ Nano Partiküllerin Yüzey Morfolojisi	61
5.1.1.2. NiO Nano Partiküllerin Yüzey Morfolojisi	63
5.1.1.3. TiO ₂ Nano Partiküllerin Yüzey Morfolojisi	65
5.1.1.4. ZnO ve Mn:ZnO Nano Çubukların Yüzey Morfolojisi	66
5.1.1.5. Mn:ZnO Nano Çubukların TEM Analizi	70
5.1.2. Metal oksit İnce Filmlerin XRD Analizi	72
5.1.2.1. α -Fe ₂ O ₃ İnce Filmin XRD analizi	72
5.1.2.2. TiO ₂ Nano Partiküllerin XRD Analizi	73
5.1.2.3. NiO Nano Yapıların XRD Analizi	74
5.1.2.4. ZnO ve Mn Katkılı ZnO Nano Çubukların XRD Analizi	75
5.1.3. ZnO ve Mn:ZnO Nano Tozların EPR Spektroskopisi Analizi	78
5.1.4. Metal Oksitlerin Zeta Potansiyeli Ölçümleri	80
5.1.5. Hazırlanan Biyohibrit Güneş Pillerinin I-V Karakterizasyonu	85
5.1.5.1. α -Fe ₂ O ₃ Güneş Pili'nin I-V Karakterizasyonu	85
5.1.5.2. ZnO ve Mn:ZnO Güneş Pillerinin I-V Karakterizasyonu	90
5.1.5.3. TiO ₂ Güneş Pillerinin I-V Karakterizasyonu	93
5.1.6. PSI/ α -Fe ₂ O ₃ /FTO Filmlerden Fotoelektrokimyasal Yöntemlerle Sürekli Hidrojen Üretimi	97
5.1.7. 77 K Kararlı Durum Floresans Ölçümleri	99
6. SONUÇLAR ve ÖNERİLER	101
KAYNAKLAR	103
ÖZGEÇMİŞ	110

TABLolar DİZİNİ

	Sayfa
Tablo 4.1. Bantlar ve frekans aralıkları	42
Tablo 4.2. Metal oksitler, uygun tampon çözelti ve pH değerleri	57
Tablo 5.1. Kullanılan Mn konsantrasyonu, EDX ve ICP-MS ile belirlenen Mn konsantrasyonları	72
Tablo 5.2. ZnO nano çubukların tanecik büyüklüğü, kusur yoğunluğu ve stres değerleri	77
Tablo 5.3. Mn katkılı ZnO nano çubukların tanecik büyüklüğü, kusur yoğunluğu ve stres değerleri	77
Tablo 5.4. ZnO nano çubukların örgü parametreleri	77
Tablo 5.5. Mn katkılı ZnO nano çubukların örgü parametreleri	78
Tablo 5.6. Hazırlanan güneş pillerinin fotovoltaiik özellikleri	87
Tablo 5.7. I ⁻ /I ₃ ⁻ elektrolit kullanılarak ölçülen ZnO ve Mn:ZnO güneş pillerinin fotovoltaiik özellikleri	91
Tablo 5.8. PSI/TiO ₂ /FTO-Pt/FTO güneş pillerinin farklı elektrolitlerle ölçülen fotovoltaiik özellikleri	94
Tablo 5.9. PSI/TiO ₂ /FTO-PSI/NiO/FTO güneş pilinin fotovoltaiik özellikleri	97

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1. Kloroplastın şematik gösterimi	6
Şekil 2.2. Kloroplast'daki ana protein komplekslerine ait şematik gösterim. Fotosistem I (PSI), Fotosistem II (PSII), Sitokrom-b6 f-kompleksi (Cyt b ₆ f) ve ATPase veya ATP (Adenozin trifosfat) sentaz (synthase)	7
Şekil 2.3. Doğal Fotosentez sürecini gösteren şematik diyagram	8
Şekil 2.4. Tilakoid membran içerisindeki PSII'nin şematik gösterimi. Ok işaretleri su oksidasyonu ile sonuçlanan ışıkla uyarılan elektron transfer reaksiyonlarını göstermektedir	10
Şekil 2.5. Devirli Fotofosforilasyon	13
Şekil 2.6. Devirsiz Fotofosforilasyon	14
Şekil 2.7. Çok katmanlı yapay fotosentez sisteminin şematik diyagramı(a), ışığı soğurma özellikleri(b)	15
Şekil 2.8. Yapay Fotosentez sistemi için 1(a) ve 2(b) aşamalı sistemlerin şematik gösterimi. a,b, APS (artificial photosynthesis) yük ayırma işlemleri: Tek adımlı reaksiyonları 1(a) ve iki aşama (Z-düzeni) reaksiyonları 2(b). P: tek aşamalı reaksiyon sisteminin kromoforu; P*: P'nin uyarılmış durumu; P1: iki adımlı bir reaksiyon sisteminin birinci kromoforu; P1*: P1'in uyarılmış durumu; P2: iki adımlı bir reaksiyon sisteminin ikinci kromoforudur; P2*: P2'nin uyarılmış durumu	17
Şekil 2.9. Fotoelektrokimyasal Su Ayırıştırma işlemi Çalışma Prensibi	18
Şekil 3.1. Uyarılmış düzeydeki Fikosiyanın'den α -Fe ₂ O ₃ 'ün iletkenlik bandına yük transferini gösteren enerji-band diyagramı	20
Şekil 3.2. Hematit-Fikosiyanın üretiminde izlenmesi gereken yolun şematik gösterimi	21
Şekil 3.3. Fotosistem I (PSI)'in şematik gösterimi	22
Şekil 3.4. PSI ile katalize edilmiş fotoelektrokimyasal hücrenin şematik gösterimi. PSI Hücreden alınmış çoklu tabaka yüzeyinin AFM görüntüsü	23
Şekil 3.5. Klorosom ve nano yapıları TiO ₂ kolonları içeren yeni bir biyo-taklit ışık soğuran hibrit cihazın şematik gösterimi	24
Şekil 3.6. Nocera ve ekibi tarafından hazırlanan kablolu ve kablosuz fotoelektrokimyasal Hücre tipleri	25
Şekil 3.7. Üzerine LHCI immobilize edilmiş TiO ₂ güneş pilinin şematik gösterimi	26
Şekil 3.8. Hidrojen yakıt düzeneği	26
Şekil 3.9. P-tipi boya temelli güneş pillerinde fotokatodun çalışma prensibi	27
Şekil 3.10. Boya temelli nano-yapılı güneş pilinin çalışma prensibi ve enerji seviyesinin şematik gösterimi	28
Şekil 3.11. Suyun ayrışması süresince gerçekleşen biyoelektrokimyasal, elektrokimyasal ve katı-hal işlemlerinin gösterildiği bir elektrik devresiyle birlikte protein molekülleri bağlanmış demir oksit fotoelektrotun şematik gösterimi	29
Şekil 3.12. Fotosentezin gerçekleşme aşamaları	29
Şekil 3.13. PSI'nin sulu süspansiyonunun alttaban depolanması	31
Şekil 3.14. Fotoelektrokimyasal (PEC) pilin çalışma prensibi	32
Şekil 3.15. 3.4 Å çözünürlükte PSI'nin yapısal modeli	32
Şekil 3.16. Hücresel membranlarda (a) ve iki tip biyo-fotovoltaj pillerde PSI'nin şematik gösterimi	33
Şekil 3.17. Biyohibrit elektrot sistemi için elektron transfer işleminin şematik gösterimi. Işık RGO elektrottan geçirilerek PSI çok katmanlı filme (yeşil) ulaşabilmektedir. Elektrokimyasal aracı (M) PSI filme elektron sağlamak için kullanılır	34
Şekil 4.1. FE-SEM cihazına ait şematik gösterim	37

Şekil 4.2. Metal oksit nano yapıların morfolojik görüntüsü için kullanılan FE-SEM cihazı	37
Şekil 4.3. Nano tozların sentezinde kullanılan hidrotermal sistem (Otoklav)	38
Şekil 4.4. Bir kristalde X-ışını kırınımına ait şematik gösterim	39
Şekil 4.5. Ölçümlerde kullanılan a) ve b) XRD Cihazı ve c) şematik gösterimi	40
Şekil 4.6. Tipik bir XRD pikinde yarı maksimum genişliğinin (β) gösterimi	40
Şekil 4.7. a) ve b) EPR spektrometresi ve c) şematik gösterimi	43
Şekil 4.8. EPR spektrumunun birinci türevi. Genlik (A), Çizgi genişliği (ΔB_{pp}) rezonansta manyetik indüksiyon (B_r)	43
Şekil 4.9. a) Ölçümlerin yapıldığı TEM cihazı ve b) şematik gösterimi	45
Şekil 4.10. Sıvı içerisinde negatif yüklü bir parçacığın etrafındaki tabakaların şematik gösterimi	46
Şekil 4.11. Metal oksit nano partiküllerin zeta potansiyel ölçümlerinde kullanılan zetasizer cihazı	46
Şekil 4.12. Tipik bir güneş pili için akım-voltaj (I-V) karakteristiği	47
Şekil 4.13. Hava kütlesi (A.M.) biriminde yol uzunluğunun zirve açısıyla değiştiğini gösteren şematik gösterim	48
Şekil 4.14. Hazırlanan biyo-fotovoltaik güneş pillerinin ölçümünde kullanılan solar simülatör cihazı	48
Şekil 4.15. Sırasıyla süreye bağlı olarak sentelenen ZnO nano tozlar ve Mn katkılı ZnO nano tozlar	51
Şekil 4.16. ZnO ince film hazırlama aşamaları	52
Şekil 4.17. Sıyırma yöntemi ile kaplanan ZnO ve Mn:ZnO ince filmler	52
Şekil 4.18. Hematit solüsyonu ve ince film hazırlama aşamaları	53
Şekil 4.19. A) Daldırma yöntemi B) Sıyırma Yöntemi C) Döndürerek (spin) kaplama Yönteminin şematik gösterimi	53
Şekil 4.20. NiO ince film hazırlama aşamaları	54
Şekil 4.21. TiO ₂ ince film hazırlama aşamaları	55
Şekil 4.22. Metal oksitlerin yüzey yükleri ve PSI'nın metal oksit yüzeylere bağlanma şekli	56
Şekil 4.23. Metal oksit tabakalara immobilize edilen PSI protein	57
Şekil 4.24. PSI immobilize edilmiş hematit kaplı filmlerin üretimi için şematik diyagram	58
Şekil 4.25. Uyarılmış düzeydeki fikosiyaninden hematitin iletkenlik bandına yük transferini gösteren enerji-bant diyagramı	59
Şekil 5.1. FTO üzerine kaplanan α -Fe ₂ O ₃ nano partiküllerin FE-SEM görüntüsü	62
Şekil 5.2. PSI immobilize edilmiş α -Fe ₂ O ₃ nanopartiküllerden oluşan biyo-fotoelektrotlara ait FE-SEM görüntüleri. a) Üstten alınmış bir görüntü b) Yan kesit görüntüsü	62
Şekil 5.3. FTO üzerine kaplanan NiO nano-partiküllerin sırasıyla yan ve üst kesitten FE-SEM görüntüsü	63
Şekil 5.4. Çift katman NiO tabakasıyla kaplanmış FTO yüzeylere ait farklı büyütme oranlarında alınmış FE-SEM görüntüleri	64
Şekil 5.5. PSI immobilize edilmiş NiO nano partiküllerden oluşan biyo-fotoelektrotlara ait FE-SEM görüntüleri. a) Üstten alınmış bir görüntü. b, c) Yan kesit görüntüleri	64
Şekil 5.6. TiO ₂ nano partiküllerle kaplanmış FTO yüzeylere ait farklı büyütme oranlarında alınmış FE-SEM görüntüleri	65
Şekil 5.7. PSI immobilize edilmiş TiO ₂ nano partiküllerin sırasıyla üstten ve yan kesitten alınan SEM görüntüleri	66
Şekil 5.8. Farklı sürelerde sentezlenen ZnO nano tozların FE-SEM görüntüleri	67
Şekil 5.9. PSI immobilize edilmiş ZnO nano-çubukların sırasıyla üstten (a, b) ve yan kesitten alınmış (c, d) FE-SEM görüntüleri	68
Şekil 5.10. Artan konsantrasyonlarda Mn katkılı ZnO nano tozlara ait FE-SEM görüntüleri	69
Şekil 5.11. PSI immobilize edilmiş Mn katkılı ZnO nano-çubukların sırasıyla üstten ve yan kesitten alınmış FE-SEM görüntüleri	70
Şekil 5.12. Mn katkılı ZnO nano-çubuklara ait TEM görüntüleri	70
Şekil 5.13. Mn katkılı ZnO nano tozlara ait EDX spektrumları	71

Şekil 5.14. α -Fe ₂ O ₃ ince filme ait XRD spektrumu	72
Şekil 5.15. TiO ₂ nano tozlara ait XRD spektrumu	73
Şekil 5.16. Cam alttaban üzerine kaplanan NiO ince filme ait XRD spektrumu	74
Şekil 5.17. NiO nano tozlara ait XRD spektrumu	74
Şekil 5.18. Farklı sürelerde sentezlenen ZnO nano çubuklara ait XRD grafiği (a), büyütülmüş hali (b)	76
Şekil 5.19. Mn katkılı ZnO nano-çubukların XRD grafiği (a), büyütülmüş hali (b)	76
Şekil 5.20. Süreye bağlı sentezlenen katkısız ZnO nano tozların EPR spektrumları (a) X bandı; (b) Q bandı; (c) X bandı spektrumundan tanecik boyutu ve EPR çizgi genişliğinin süreye bağlı değişiminin kıyaslanması	79
Şekil 5.21. a) Farklı Mn konsantrasyonunda Mn:ZnO örneklerinin Q band EPR spektrumları, b) Piklerin genişletilmiş hali	80
Şekil 5.22. Sentezlenen nano partiküllerin ölçümlerinin alındığı Zeta Potansiyeli Ölçüm Cihazı	80
Şekil 5.23. ZnO nano çubukların farklı pH'larda ölçülmüş zeta potansiyel değerleri	81
Şekil 5.24. Hematit nano partiküllerin farklı pH'larda ölçülmüş zeta potansiyel değerleri	82
Şekil 5.25. NiO nano partiküllerin farklı pH'larda ölçülmüş zeta potansiyel değerleri	83
Şekil 5.26. TiO ₂ nano partiküllerin farklı pH'larda ölçülmüş zeta potansiyel değerleri	84
Şekil 5.27. Mn katkılı ZnO nano partiküllerin farklı pH'larda ölçülmüş zeta potansiyel değerleri	84
Şekil 5.28. Hazırlanan biyohibrit pil yapılarının şematik gösterimi; PSI/Yarı iletken/FTO ve ölçüm için hazırlanan güneş pilinin fotoğrafı.	85
Şekil 5.29. PSI/ α -Fe ₂ O ₃ /FTO-Pt/FTO biyohibrit güneş pilinin şematik gösterimi	86
Şekil 5.30. PSI tabanlı güneş pillerinin I-V karakterizasyonu	87
Şekil 5.31. α -Fe ₂ O ₃ /FTO ve PSI çözeltisine ait UV-Vis soğurma spektrumları	88
Şekil 5.32. PSI'ya ait teorik olarak hesaplanan farklı pH'lardaki yüzey yük dağılımı haritaları	89
Şekil 5.33. Hazırlanan biyohibrit pil yapılarına ait enerji-bant diyagramlarının şematik gösterimi	90
Şekil 5.34. ZnO biyohibrit güneş piline ait şematik gösterim	90
Şekil 5.35. Mn:ZnO biyohibrit güneş piline ait şematik gösterim	91
Şekil 5.36. PSI/ ZnO/FTO-Pt/FTO güneş pilinin I-V karakteristiği	92
Şekil 5.37. PSI/ Mn:ZnO/FTO-Pt/FTO güneş pilinin I-V karakteristiği	92
Şekil 5.38. TiO ₂ biyohibrit güneş piline ait şematik gösterim	93
Şekil 5.39. TiO ₂ 'nin a) I-/I ₃ ⁻ varlığında b) TBP varlığında valans ve iletim bandı enerji Seviyesi	93
Şekil 5.40. I-/I ₃ ⁻ elektrolit kullanılarak ölçülen PSI/ TiO ₂ /FTO-Pt/FTO güneş pilinin I-V karakteristiği	94
Şekil 5.41. TBP elektrolit kullanılarak ölçülen PSI/TiO ₂ /FTO-Pt/FTO güneş pilinin I-V karakteristiği	95
Şekil 5.42. P-tipi NiO yarı iletken ile PSI ve elektrolitin enerji seviyesine ait şematik gösterim	96
Şekil 5.43. Çok katmanlı TiO ₂ güneş piline ait şematik gösterim	96
Şekil 5.44. PSI/ TiO ₂ /FTO- PSI/ NiO/FTO güneş piline ait I-V karakteristiği	97
Şekil 5.45. Fotoelektrokimyasal çalışmaların yapıldığı deneysel sistem (a) ve fotoelektrokimyasal hücreye ait görüntüler (b)	98
Şekil 5.46. Referans α -Fe ₂ O ₃ /FTO (gri renkli) ile PSI/ α -Fe ₂ O ₃ /FTO (siyah renkli) filmlerden elde edilen akım ve hidrojen oluşum eğrileri	99
Şekil 5.47. Biyohibrit PSI-hematit temelli photoanot filmlerin 77 K floresans özellikleri	100

SİMGE VE KISALTMALAR DİZİNİ

Kısaltma/Simge	Tanım
PEC	Fotoelektrokimyasal
DMS	Seyreltilmiş manyetik yarıiletken (Diluted magnetic semiconductor)
DNA	Deoksiribonükleik Asit
ATP	Adenozin Trifosfat
NADP	Nikotinamid Adenin Dinükleotit Fosfat
Fd	Ferrodoksin
Stk	Sitokrom kompleksi
Pc	Plastosiyenin
Pq	Plastokinon
QB	İkincil plastokinon moleküllerin
QA	Birincil plastokinon elektron alıcısı
ETS	Elektron Taşıma sistemi
PSI	Fotosistem I (Photosystem I)
PSII	Fotosistem II (Photosystem II)
LHC	Işık toplayıcı klorofil
ITO	İndiyum kalay oksit (Indium doped tin oxide)
APS	3-Aminopropiltrioksolan
DSSC	Boya temelli güneş pili (Dye sensitized solar cell)
FTO	Flor katkılı kalay oksit (Fluorine doped tin oxide)
RGO	İndirgenmiş grafen oksit (Reduced graphene oxide)
UV-Vis	Ultraviyole-Görünür Bölge
AFM	Atomik Kuvvet Mikroskopi (Atomic Force Microscopy)
FE-SEM	Alan Yayınımlı-Taramalı Elektron Mikroskopi (Field emission-scanning electron microscopy)
XRD	X-Işını Toz Difraktometresi (X-ray powder diffractometer)
TEM	Geçirimli Elektron Mikroskopi (Transmission Electron Microscope)
EPR	Elektron Paramanyetik Rezonans
EDX	Enerji dağılımlı X-ışını (Energy Dispersive X-Ray)
DLS	Dinamik ışık saçılımı (Dynamic Light Scattering)
THF	Tetrahidrofüran
PBS	Fosfat tampon çözeltisi (Phosphate buffer solution)
CDI	1,1'-Karbonildiimidazol
ICP-MS	İndüktif çiftlenmiş plazma- kütle spektrometresi (Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometer)
LUMO	En düşük boş moleküler orbital (lowest unoccupied molecular orbital)
HOMO	En yüksek dolu moleküler orbital (highest occupied molecular orbital)
TBP	4-Tertbutil piridin içeren elektrolit

1. GİRİŞ

Günümüzde fosil yakıtlarının tükenmekte olması, enerji talebini tam olarak karşılayamaması ve sera gazı emisyonu bizi yenilenebilir ve sürdürülebilir enerji kaynaklarına yönlendirmektedir. İhtiyaç olan enerjinin temiz ve ekonomik olması da önemli bir gereksinimdir. Bu bağlamda, enerji üretimine yönelik doğa dostu yeni teknolojilerin ve aynı zamanda güneş ışığı kullanılarak hidrojen üretimi gibi sürdürülebilir yöntemlerin geliştirilmesi zorunluluk haline gelmiştir. Güneş bunun için iyi bir potansiyel olup yapay fotosentez çalışması bu anlamda iyi bir çözüm yolu sunmaktadır. Yenilenebilir enerjide verimi artırıcı yönde son zamanlarda birçok çalışma yapılmaktadır. Güneş enerjisinin elektrik enerjisine dönüşüm verimini arttırmak bilim insanlarının enerji alanında en önemli hedeflerinden biridir. Çünkü güneş enerjisinin kimyasal enerjiye dönüşüm süreci sera gazı yaymaz, elde edilen enerji depolanabilir ve gerektiğinde daha sonra kullanılabilir [1]. Güneş enerjisinden elektrik enerjisine dönüşüm iki şekilde gerçekleşmektedir. Bunlardan en yaygın olanı fotovoltaiik pillerdir. Diğerisi ise; fotoelektrokimyasal pillerdir. Bu tez çalışmasında fotoelektrokimyasal pil yapımı gerçekleştirilmiştir. Elektrokimyasal piller, indirgenme-yükseltgenme reaksiyonu yardımıyla kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştüren pillerdir.

Doğada su ayrıştırma reaksiyonu fotosentez sayesinde gerçekleşmektedir. Fotosentez olayı pigment sistemi olan fotosistem-I (PSI) ve fotosistem-II (PSII) olarak adlandırılan iki sistem içermektedir. PSII canlının yaşamını sürdürebilmesi için gerekli oksijeni üretirken, PSI'nın ana görevi de karbonhidrat ve hidrojen üretmektir. Yakın gelecekte temiz enerjiye olan yüksek talep nedeniyle, yapay fotosentez kavramı hidrojen halinde temiz enerji sağlamak için geliştirilmiştir [2].

Günümüzde güneş enerjisinden yakıt üretimi için en çok ilgi çeken çalışmalar yapay fotosentez üzerinedir. Yapay fotosentez, günümüz bilim ve teknoloji dünyasının önemli hedeflerinden biri olup malzeme biliminden fizik ve inorganik kimyaya kadar birçok alanda çalışılmaktadır. Geçtiğimiz on yıl içerisinde, su ayrıştırma reaksiyonları için yeni yapılarda malzemeler geliştirilmiştir. Özellikle yapay fotosentez cihazlarında kullanılmak üzere etkin bir oksijen için katalizör yapımı hedef alınmıştır [1]. Güneş pilleri ve sensörler, ışık yayan malzemeler, diğer yapay güç kaynaklarını içeren birçok uygulama bu çalışmalar arasında yer almaktadır. Doğada yaygın şekilde bulunan yüksek verimli pigment-protein kompleksleri kullanılarak biyolojik sistemler taklit edilmeye çalışılmıştır, bununla ilgili son on yılda birçok teknolojik çalışma gerçekleştirilmiştir.

Doğada, bitkiler ve siyanobakteriler fotosentetik süreçleri hızlandırmak için su ayrıştırma düzeneklerinde kullanılarak hidrojen gazı üretir. Doğal fotosentezi taklit için benzersiz bir yöntem, yarıiletken fotoelektrokimya prensibi ile çalışan fotoelektrokimyasal pil geliştirilmesiyle

gerçekleştirilebilir. İlk fotoelektrokimyasal pil Fujishima ve Honda tarafından 1972 yılında geliştirilmiştir [3]. Güneş ışığıyla suyun elektrolizi için n-tipi TiO_2 kullanılmıştır. Bununla birlikte, pil verimi % 0.1 olarak tahmin edilmiştir. Calvin ve arkadaşları boya molekülü yüzeye sahip elektrot sentezleyerek başka bir fotoelektrokimyasal pil dizayn etmişlerdir [4]. Işığın soğurulmasıyla elektron-deşik çifti oluşur. Bu işlemde, elektrik alanının varlığı zıt işaretli yük taşıyıcı üretildiğinde, fotoakım ya da fotovoltaj elde etmeye yardımcı olur. Bu aşama yarı iletken ile elektrolit arasında ortaya çıkar. İki faz (yarı iletken-elektrolit) arasındaki potansiyel fark, elektriksel çift tabakanın bir parçası olarak düşünülen uzay-yük tabakasıyla kontrol edilir. Bu uzay-yük tabakasında fotoakım, elektrik alan tarafından yönlendirilir.

Bu tez çalışmasında, bir yapay fotosentez sistemi geliştirebilmek için ışığı soğurabilen düşük maliyetli ve çevre dostu biyolojik malzemelerin (PSI) yine düşük maliyetli ve yeterli bollukta bulunan elementlerin nano yapıları yarı iletken metal oksit türevlerine entegre edilmesi ve daha sonra uygulama çalışmalarının yapılması amacıyla; öncelikle metal oksitlerin hazırlanma işlemi gerçekleştirilmiştir. $\alpha-Fe_2O_3$, NiO, TiO_2 , ZnO ve Mn:ZnO gibi metal oksit tabakalar üretilmiştir. Özellikle metal oksit olarak hematit düşük maliyetle elde edilebilir olmasından dolayı bu çalışma için metal oksit tabakalar arasında öncelikli olarak tercih edilmiştir. Hematit elektrotu ilk olarak Bard ve Hardee [5] tarafından araştırılmıştır ve fotoelektrokimyasal işlem altında nötr ve alkalin çözelti içinde çok stabil olduğu bulunmuştur. Bu malzemelerin sentezi için kolay ve ucuz bir üretim metodu olan sol-jel tekniğinden yararlanılmıştır. Bu yöntemdeki en büyük sorun, elde edilen nano boyutlu metal oksit yapılarının homojen tanecik dağılımına sahip olmamasıdır. Bu nedenle bazı durumlarda sol-jel işleminde hidrotermal yönteminden yararlanılmıştır [6]. Fotoelektrokimyasal uygulama için hazırlanan metal oksit tabakaların yapısal ve yüzey elektriksel karakterizasyonu yapıldıktan sonra bu yapılara PSI'nin elektrostatik olarak entegre edilmesiyle biyohibrit pil yapımı tamamlanmıştır ve bu biyohibrit pillerin Akım-Voltaj (I-V) ölçümleri Solar Simülatör cihazı ile yapılmıştır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. METALOKSİT YAPILAR

2.1.1. Demir Oksit (Fe_2O_3)

Nano boyutta demir oksit parçacıklar manyetik, elektronik, fotonik ve optik özelliklerinden dolayı farklı uygulamalar için kullanışlı malzemelerdir. Bu nano parçacıkların yapı-fonksiyon ilişkisi, manyetik depolama, gaz algılama, biyomedikal ve kataliz uygulamalarından dolayı yoğun bir şekilde çalışılmıştır [7]. Demir oksit nano parçacıklar mekanokimyasal (mechanochemical) sentez [8], hidroliz, katalitik ve hidrotermal sentez gibi birçok metodla sentezlenebilir [9]. Bu teknikler çok yönlü ve düşük maliyetli tekniklerdir. Özellikle hidrotermal metod, hazırlanan çözeltinin homojen dağılım göstermesi, sonuçta eş- dağılımlı (monodispers) parçacıklar elde edilmesi nedeniyle nano-hibrit malzeme sentezi için en çok ilgi çeken yöntemdir. Demir oksitin α (hematit), β , γ (maghemit) ve ϵ - Fe_2O_3 ($\alpha - \gamma$ arası faz) şeklinde dört farklı fazı vardır ancak hidrojen üretimi için fotoelektrokimyasal su ayrıştırma reaksiyonlarında en çok kullanılan α (hematit) fazıdır. Hematit su oksidasyon potansiyeli ile valans band kenarı pozisyonuyla iyi bir şekilde eşleştiğinden yarıiletken davranış göstermesinden, bol miktarda bulunmasından ve düşük maliyetli üretilebilir olmasından dolayı fotoelektrokimyasal uygulamalar için tercih edilen bir malzemedir.

Hematit, uygun yasak enerji aralığından ve kararlılığından dolayı fotokimyasal su oksidasyon işlemi için uygun bir malzemedir. Fotoakım yoğunluğunu optimize etmek için morfolojik modifikasyonlar ya da katılama yapılmaktadır. Üretilen elektron-deşiklerin yarıiletken-sıvı arayüzeyi geçmesi için bu mesafenin minimum olması gerekir, böylece fotoakım artmış olur. Hatta hiyerarşik (düzenli sıralanmış) nano yapılar verimi artırabilir. Fotoelektrot materyallerinin foto-korozyon kararlılığı ve verimi, kristal kesitlerin yüzey kimyası ile bağlantılıdır. Örneğin; hematit için, (1 0 0) düzleminin yüzey yapısı ve kimyası katalitik aktivitede ve elektronik iletkenlikte önemli rol oynamaktadır. Farklı malzemelerle katılama katılan maddenin yapısına bağlı olarak elde edilen malzemenin elektronik yapısına ve işlevselliğine etki etmektedir. Oluşan malzemenin morfolojisi de bu anlamda önem kazanmaktadır [2].

2.1.2. Titanyum Dioksit (TiO_2)

TiO_2 biyolojik ve kimyasal kararlılık, güçlü oksidatif, düşük maliyet ve uzun termal dayanıklılık gibi özelliklerinden dolayı gelecek vaad eden önemli bir metal oksittir [14].

TiO₂, üstün foto-stabilitesi, çevreye zarar vermemesi, doğada bol miktarda bulunması, düşük maliyeti ve yüksek kimyasal durgunluğu sayesinde, H₂ oluşumu için en yaygın olarak kullanılan fotokatalizörlerden biri olarak öne çıkmaktadır [10].

TiO₂ nano yapılar, katalizör, gaz sensörü, boyalarda beyaz pigment, kozmetik, optoelektronik, güneş pili [11,12] ve lityum pilleri gibi birçok teknolojik uygulamalarda kullanılır. Bu uygulamalar titanyumun kristal yapısına, morfolojisine ve partikül boyutuna güçlü bir şekilde bağlıdır. TiO₂ üç fazda oluşur, bunlar; anataz, rutil ve brookit fazlarıdır. Bu tez çalışmasında kullanılan faz ise anataz fazıdır. Bu faz yapıları kırılma indisi, dielektrik sabiti, kimyasal ve fotokimyasal reaktivitesi gibi fiziksel özellikleriyle birbirinden ayrılırlar. Çalışmalarımızda anataz yapısını tercih etmemizin sebebi; diğer fazlara göre yasak enerji aralığının (E_g=3.2 eV) daha büyük olmasından dolayı güneş pillerinde daha çok tercih ediliyor olmasıdır. Ayrıca, TiO₂ fotonik kristal üretimi için etkili bir materyal olarak test edilmiştir. İnorganik yarıiletkenler arasında, titanyum görünür ve kızılötesine yakın bölgede düşük soğurmaya ve yüksek kırılma indisine (anataz fazı için n = 2.4) sahip olmasından dolayı fotonik kristallerin üretimi için ideal bir materyaldir [13-15].

2.1.3. Nikel Oksit (NiO)

NiO tabanlı nano partiküller elektrokimyasal enerji depolama ve dönüşümü uygulamalarında elektrokatalizör olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Geçiş metal oksitlerinin elektrokimyasal aktivitesi katalizörün mikro yapısına güçlü bir şekilde bağlıdır. Nano-ölçek boyutu; fiziksel ve kimyasal özellikleri desteklemesi, transfer işlemlerini kolaylaştırmasından dolayı nano-yapılı katalizörlerin elektro katalitik özellikleri, önemli ölçüde geliştirilebilir [16, 17]. Nikel, nikel oksit, nikel hidroksitler gibi nikel tabanlı materyaller yakıt pili, süper-kapasitör ve suyun elektrolizi gibi uygulamalarda iyi bir elektrokimyasal özellik sergilerler. Farklı çözücüler, yüzey aktif maddeler, alttabanlar kullanılarak ve sıcaklık değiştirilerek nikel tabanlı materyaller, nano-çubuk, nano-tel, nano-şerit ya da nano-tüp gibi farklı morfolojik yapılarda üretilebilmektedir [18, 19]. NiO'nin yasak enerji aralığı Kermar ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada 3.55 eV olarak hesaplanmıştır [20].

2.1.4. Çinko Oksit ve Mangan (ZnO, Mn)

Çinko oksit, özellikle elektronik, fotonik, sensör ve akustik gibi alanlarda ilgi çekici bir malzemedir. Doğrudan ve geniş band aralığına (E_g = 3.37 eV) sahiptir, oda sıcaklığında etkili eksiton yayımına izin veren büyük bağlanma enerjisine (60 meV) sahiptir [21]. Bu özelliklerinden dolayı ZnO, oda sıcaklığında parlak eksitonik ultraviyole (UV) ışık emisyonu

üretir. Hatta yüksek fotoiletkenlik ve kayda değer bir şekilde piezoelektrik ve piroelektrik davranış sergiler [22].

ZnO nano-yapılı malzemeler kalıcı performansından dolayı akustik dalga filtreleri [23], fotonik kristaller [24], fotodedektörler [25], ışık yayan diyotlar [26], fotodiyotlar [27], gaz sensörleri [28] ve güneş pilleri [29, 30] gibi birçok teknolojik uygulamalarda kullanılmaktadır. Sol-jel metodu, mikrodalga destekli sentez, ıslak(wet) kimyasal metod, hidroliz/yoğunlaşma, radyo frekansı magnetron söktürme (Sputtering) metodu, moleküler demet epitaksi (Molecular Beam Epitaxy), atmalı lazer depolama metodu, kimyasal buhar depolama, hidrotermal metod gibi çeşitli sentez yöntemleriyle ZnO üretilebilmektedir. Bunlar arasında hidrotermal sentez metodu ucuz ve kolay bir yöntem olmasından dolayı en çok kullanılan metottur. ZnO'da serbest eksitonların yeniden birleşmesinden dolayı UV bölgesinde emisyon piki ve görünür bölgede kusurlardan kaynaklı emisyon piki görülmektedir [31]. Örneğin, sarı emisyon piki oksijen boşluğu kusurlarından kaynaklanır. Yüzeyde Zn(OH)₂'in varlığıyla zayıf UV piki ve güçlü görünür ışık (geniş sarı ve yeşil) emisyon piki oluşur. Ek olarak turuncu-kırmızı emisyon (640-650 nm) oksijenin varlığını (oxygen interstitial defects) ya da yüzey kusurlarını ya da çinko boşluğunu gösterir. Diğer yandan, ZnO; Fe, Co, Mn gibi geçiş metalleriyle katkılандığında manyetik ve optik uyarılma özelliklerinde tamamen farklı davranış gösterir. Bu tür malzemeler seyreltilmiş manyetik yarıiletkenler (diluted magnetic semiconductors (DMS)) olarak adlandırılırlar [32, 33]. Özellikle Mn katkılı ZnO, oda sıcaklığında ortaya çıkan ferromanyetik özelliğinden dolayı yeni spintronik aygıtlar ve magneto-optik bileşenler için önemlidir [34]. Toloman ve arkadaşları, ıslak kimyasal yolla sentezlenen Mn:ZnO düşük sıcaklıkta tavlandığında ferromanyetik özellik gösterirken, yüksek sıcaklıkta tavlandığında bu özelliğinin kaybolduğunu göstermiştir [35]. Bu çalışmada Mn katkılı ZnO'nun sadece yapısal olarak değişimi değil aynı zamanda Mn iyonu katkılı ZnO kısa mesafeli komşuluğunun da değişimi araştırılmıştır [6].

2.2. NEDEN SÜRDÜRÜLEBİLİR ENERJİYE İHTİYAÇ DUYULUR?

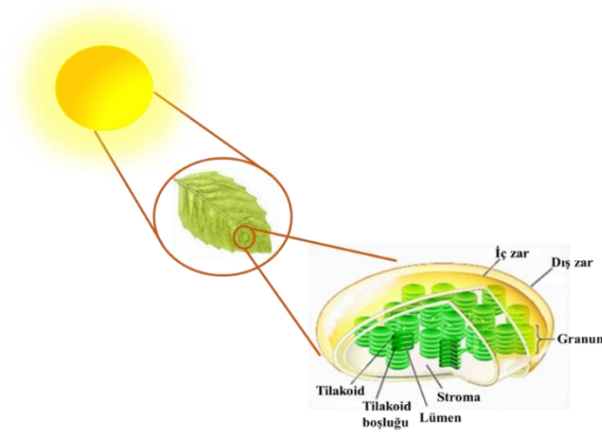
Bugün, fosil yakıtları dünyanın enerji talebinin yaklaşık %80'ini karşılamaktadır. Ancak bu kaynaklar yakın gelecekte azalacaktır. Fosil yakıtların yakılmasıyla küresel ısınmaya neden olan başlıca sera gazlarından biri olan karbondioksit (CO₂) emisyonu gerçekleşir, hatta ülkelerin talebine bağlı olarak eşit dağıtılmaması gibi nedenlerden dolayı ülkeler arası problemlere de sebep olabilir. Ayrıca, insanların giderek artan talepleri ve buna benzer sorunlar bizi sürdürülebilir enerji kaynaklarına yöneltmektedir. Bu kaynakların en önemlisi yenilenebilirlik ve sürdürülebilirlik açısından güneş enerjisidir. Güneş enerjisini elektrik enerjisine dönüştüren teknolojilerden en yaygın olanı fotovoltaik pillerdir. Buradaki en büyük problem ise, enerjiyi depolamadaki yaşanan sorunlardır. Elde edilen elektrik enerjisini depolamak için akü sistemleri

kullanılmaktadır. Bu anlamda fotosentez bizim için büyük ilham kaynağı olmuştur ve doğal fotosentezi taklit etmeye yönelik çalışmalar yapılmaktadır. Yapay fotosentezin verimi yüzeyle ilişkilidir; daha küçük yüzey alanı, daha yüksek verim elde edilmesini sağlar [36]. Çünkü yüzey alanı küçük olursa birim alana düşen akım yoğunluğu daha fazla olur.

2.3. DOĞAL FOTOSENTEZ

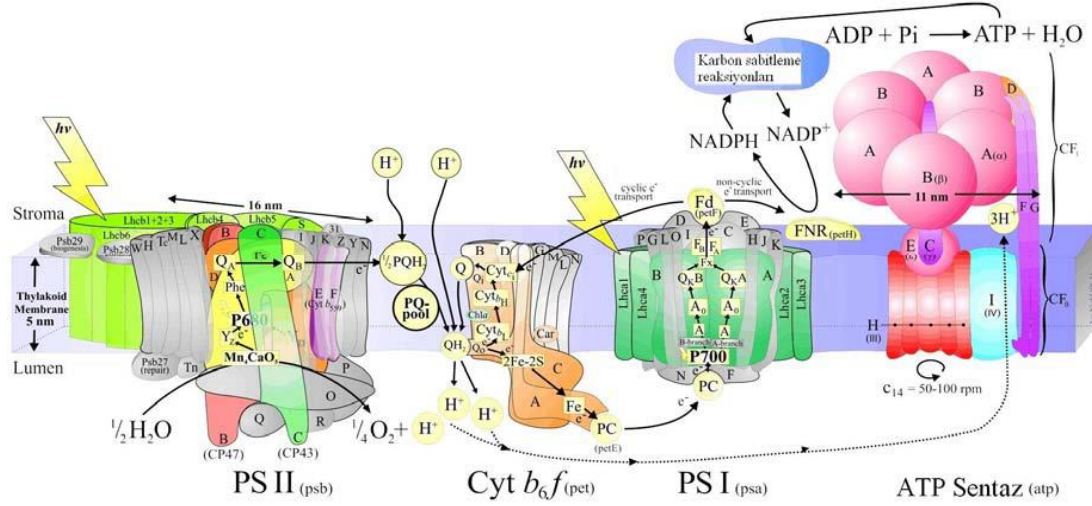
Fotosentez, güneş enerjisini kimyasal enerjiye dönüştüren yeşil yapraklı bitkiler, su yosunları ve çeşitli bakteriler tarafından kullanılan karmaşık bir süreçtir. Bu biyolojik süreçte güneş ışığı kullanılarak karbondioksit ve sudan bütün canlı organizmaların yaşamlarını sürdürebilmesi için gereksinim duyduğu organik bileşikler elde edilir. Bu aşamada güneş enerjisiyle karbondioksit karbohidratlara indirgenir ve su ise yaşam için gerekli olan moleküler oksijene yükseltgenir. Suyun oksidasyonu aynı zamanda tüm süreç için gerekli olan elektron ve protonu sisteme sağlar.

Bu reaksiyonlar yeşil bitki hücrelerinde kloroplast olarak adlandırılan özel bir organelde gerçekleşir. Kloroplast, çift katmanlı zarla çevrili yassı bir yapıdadır ve fotosentezi gerçekleştirmek üzere tilakoitler, stromalar, enzimler, ribozom, DNA (Deoksiribonükleik asit) gibi hem yapısal hem de işlevsel olarak birbirlerine bağlı oluşumları içerir. Stroma kloroplastın sitoplazmasına benzemektedir ve çok sayıda çözünür enzimler, özellikle karbon tesbitinde (fiksasyonu) yer alan enzimler içerir. Dış zar, kloroplasta madde giriş-çıkışını kontrol ederken iç zar "tilakoid" olarak adlandırılan yapıları içermektedir. Tilakoid membranlar, ilk ışık enerjisi yakalama ve depolama işlemini gerçekleştiren klorofil, fotosistem-I, fotosistem-II ve elektron taşıma sistemini içerir [37]. Diske benzeyen tilakoidler biraraya gelerek granum adı verilen üst üste dizilmiş kümeleri meydana getirir. Bu sayede güneş ışığının birim yüzeyde daha fazla miktarda emilimi sağlanır. Bu da bitkinin daha fazla ışık almasına ve daha fazla fotosentez yapabilmesine imkân sağlar (Şekil 2.1) [38].



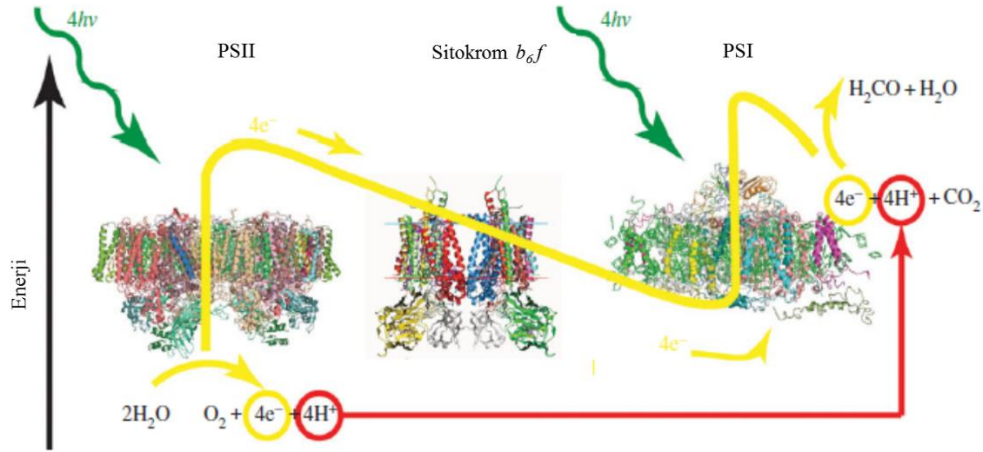
Şekil 2.1. Kloroplastın şematik gösterimi [39].

Fotosistemlerde klorofil ve karotenoid pigment içeren anten kompleksleri ve ayrıca reaksiyon merkezi bulunmaktadır. Pigmentler ışığı toplayarak yapısında klorofil-a ve ilk elektron alıcı moleküller bulunan reaksiyon merkezine iletir. Lümen, tilakoidin iç kısmıdır. Aydınlik devre reaksiyonları granumda gerçekleşirken karanlık devre reaksiyonları kloroplastın stromasında gerçekleşmektedir. Ayrıca kloroplastın ana protein komplekslerine ait şematik gösterimi Şekil 2.2’de verilmiştir.



Şekil 2.2. Kloroplast'daki ana protein komplekslerine ait şematik gösterim. Fotosistem I (PSI), Fotosistem II (PSII), Sitokrom- b_6f -kompleksi (Cyt b_6f) ve ATPase veya ATP sentaz (synthase) [39].

Fotosentezde ışık toplama, yük ayırma, su oksidasyonu ve yakıt üretimi olmak üzere dört temel adım vardır. Işık toplama sürecinde, anten molekülleri, çoğunlukla klorofil ve karotenler, güneş ışığını soğurur ve kendi aralarında enerji transferi sağlanarak, reaksiyon merkezi aracılığıyla yük ayrımı gerçekleşir. Bu sayede, güneş ışığından elde edilen enerji pozitif ve negatif yükleri ayırmak için kullanılır. Pozitif yükler su okside etmek için kullanılırlar. Elektronlar, sitokrom b_6f ve mobil elektron taşıyıcıları aracılığıyla fotosistem I'e aktarılır ve burada tekrar uyarılarak karbonhidrat üretmek için kullanılırlar. Fotosentez sürecini gösteren şematik diyagram Şekil 2.3'de verilmiştir.



Şekil 2.3. Doğal Fotosentez sürecini gösteren şematik diyagram [36].

Su ayrıştırma reaksiyonu denklem 1'deki gibidir.



Karbonhidrat yakıt üretmek için karbondioksit indirgeme reaksiyonu denklem 2'de verilmiştir.



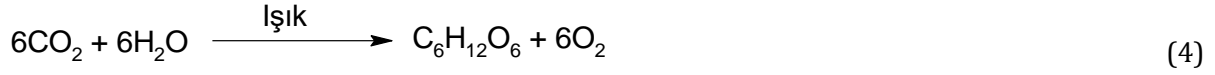
Denklem 1 ve 2'de verilen bu iki yarı reaksiyonun birleşimi fotosentez reaksiyonunu vermektedir (denklem 3).



Her iki yarı reaksiyonun gerçekleşmesi için dört foton gereklidir. Böylece, fotosentez reaksiyonu için toplam 8 foton gereklidir. Doğada, tandem (çok katmanlı) sistemlerde su ayrıştırma ve yakıt üretimi reaksiyonları için iki fotosistem (PSI, PSII) kullanılır. Soğurulan foton sayısı ile orantılı olarak reaksiyon gerçekleşir. Yaygın inanışın aksine, doğal fotosentez, birim zaman başına biriken solar radyasyon enerjisinin toplam miktarı (güneşlenme) ile belirlenmez ancak toplam ışık miktarı, görünür bölge (400-700 nm) spektrumunda birim zaman başına biriken fotonların sayısı ile belirlenir. Doğal fotosentez işlemi oldukça verimli olmasına rağmen, güneş-karbonhidrat

verimliliği düşüktür. Bu nedenle doğal fotosentez tek başına yakıt üretimi için ihtiyaca karşılık veremez ancak verimli bir yapay fotosentez için altyapı oluşturur [36].

En genel haliyle fotosentez olayında denklem 4'teki gibi bir reaksiyon gerçekleşir:



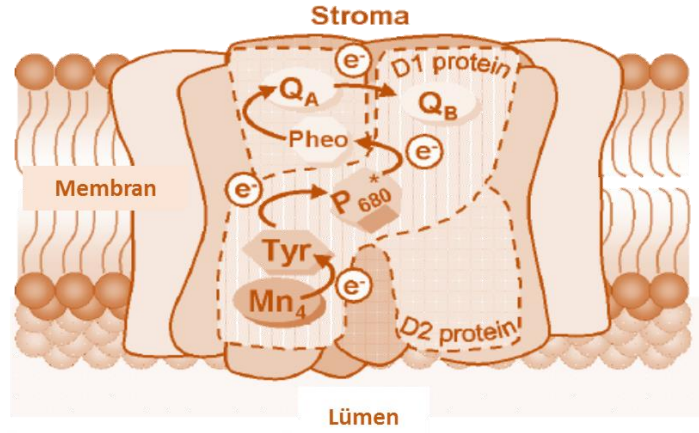
2.3.1. Fotosentezdeki Pigment Sistemleri (Fotosistemler)

Kloroplast organelinin tilakoid zarındaki fotosistem birimlerinde bulunan anten kompleksi klorofil ve karotenoid pigmentleri içerir. Pigmentler ışığı soğurup yine fotosistemde bulunan tepkime merkezine iletir. Tepkime merkezinde klorofil a ve ilk elektron alıcı molekül vardır. Pigment molekülü tarafından soğurulan fotonlar, klorofil molekülündeki elektronları uyararak ilk elektron alıcısı tarafından yakalanmasına sebep olur. Böylece enerji dönüşümü başlamış olur. Yeşil bitkilerde fotosistem I (PSI) ve fotosistem II (PSII) olmak üzere iki pigment sistemi vardır. Fotosentez, PSI ve PSII olmak üzere iki aşamadan oluşmaktadır ve güneş ışığının soğurulmasıyla bu iki sistem bir seri halinde hareket ederler. PSI, 700 nm dalga boyundaki ışığı soğurduğu için P700 ve PSII, 680 nm dalga boyundaki ışığı soğurduğu için P680 olarak adlandırılır. P680* ve P700* uyarılmış durumu ifade eder. Buradaki sayılar (PSI ve PSII) elektron transfer sırasını değil fotosistemlerin keşfedilme sırasını göstermektedir. Klorofil-a, hem PSI'da hem de PSII'de bulunur ancak, farklı proteinlerle birleştiği için farklı özellik gösterir. Normal şartlar altında elektronlar PSII'den sitokrom *b₆f* (tilakoid zarında bulunan bir enzim) aracılığıyla PSI'e aktarılır. PSII, iki su molekülünü bir tek moleküler oksijene yükseltgemek için ışık enerjisini kullanır. Su moleküllerinden ayrılan 4 elektron ise elektron transfer zinciri vasıtasıyla 2NADP+'yı 2NADPH'ye indirgemek üzere transfer edilir. Elektron taşıma işlemi sırasında, tilakoid zar boyunca bir proton bölgesi oluşturulur. Bu proton daha sonra adenozin trifosfat (ATP) sentezini harekete geçirmek için bir itici güç olarak kullanılır [40].

2.3.1.1. Fotosistem II (PSII)

PSII protein kompleksi, 25-30 arasında protein (ışığı soğuran birçok kompleks içerir) alt birimlerinden meydana gelmektedir [41]. Işığı soğuran bu kompleksler, klorofiller ve karotenoidler gibi yüzlerce pigmentin biraraya gelmesiyle oluşan geniş bir anten yapısındadır. Klorofiller ve karotenoidler güneş ışığını soğurarak fotosentezin başladığı reaksiyon merkezine

enerjiyi transfer ederler. PSII ile elektron transfer reaksiyonları dahil redoks kofaktörleri ve reaksiyon merkezini içeren şematik gösterim Şekil 2.4'te verilmektedir.



Şekil 2.4. Tilakoid membran içerisindeki PSII'nin şematik gösterimi. Ok işaretleri su oksidasyonu ile sonuçlanan ışıkla uyarılan elektron transfer reaksiyonlarını göstermektedir [39].

Enerji, reaksiyon merkezine ulaştığında P680 olarak adlandırılan fotoaktif klorofil moleküllerine aktararak uyarılır [39]. Uyarılmış haldeki P680* elektronunu pheophytine (Pheo:PSII'nin ilk elektron alıcısı)'e ileterek oksitlenir ve P680⁺Pheo⁻ yük ayrım konumlarının oluşmasını sağlar. Bu durumun yaşam ömrü (lifetime) fotosentezin başarısı için çok önemlidir ve bu sayede rekombinasyon önlenmiş olur. Bununla birlikte, daha fazla güneş ışığının soğurulması ve fotosentezin devam etmesi için oksitlenmiş olan P680⁺'nın indirgenmesi gerekir. P680⁺ hemen yanı başındaki tirozin (Tyr)'den elektron alarak indirgenir ve böylece P680 ile nötral tirozin radikali oluşur. Pheo-'deki elektron adım adım P680⁺'dan daha da uzak olan ikinci kinon moleküllerine (QB) transfer edilir ve bu sayede yükler arasındaki mesafe daha da arttırılmış olur. Tirozin radikali PSII'nin elektron verici tarafında önemli bir role sahip olan mangan kümesini (Mn₄) oksitler [42-46]. Tirozin mangan kümesinden oksitlenmiş P680⁺'ya elektron transferinde bir ara reaktant görevi görür. Işıklı tetiklenen yük ayrımı döngüsünde mangan kümesi P680'in indirgenmesi için gerekli elektronu sağlar ve ayrıca dört eşdeğeri kadar oksitleyebilecek elektronu da depolar. Bunun sonucunda iki su molekülü okside olarak dört elektron, dört proton ve bir molekül oksijenin oluşmasına neden olur ve mangan kümesi indirgenmiş hale döner.

2.3.1.2. Fotosistem I (PSI)

PSI en az 13 polipeptid zincirinden oluşan bir transmembran kompleksidir. PSII'de olduğu gibi antenler ışık enerjisini soğurur ve enerjiyi P700 olarak adlandırılan bir klorofil

dimerinin uyarılması için PSI'nın tepkime merkezine transfer eder. PSII'de olduğu gibi reaksiyon merkezindeki birincil olay, ışıkla tetiklenmiş yük ayrımıyla NADPH ve P700⁺'nin üretimini sağlayacak olan çok kuvvetli bir indirgenin üretilmesidir. P700⁺ daha sonra PSII'den elektron alır ve P700'e dönüşerek yeniden uyarılabilecek hale dönüşür [47]. PSII'deki sonuncu kinon (QB: İkincil plastokinon elektron alıcısı) ikinci elektronu QA (QA: Birincil plastokinon elektron alıcısı)'dan aldığı zaman, PSII tarafından ayrılan ve QBH₂ üreten stromadan iki proton alır ve daha sonra zar havuzundaki bir oksitlenmiş QB ile değiştirilir. Bu noktada, iki fotonun enerjisi güvenli ve verimli bir şekilde PQH₂'nin (PQ: plastokinon) indirgenme potansiyelinde depolanmış olur. Sitokrom *b6f* (Cyt *b6f*) ile katalizlenen bir reaksiyonla PQH₂ elektronunu plastosianin ve PSI'e transfer eder ve eş zamanlı olarak tilakoit membrandan protonlar pompalanarak ATP oluşumunu sağlayan bir proton bölgesi oluşur. Yük ayırma basamağında oluşan kuvvetli bir indirgen suda çözünen bir protein olan ferrodoksin'in (Fd) indirgenmesini sağlar. Bu reaksiyon, tilakoid membranın stromal kısmında gerçekleşir ve iki Fd molekülünün yüksek potansiyeldeki elektronları NADPH oluşturmak üzere NADP⁺'ya (NADP: Nikotinamid Adenin Dinükleotid Fosfat) transfer edilir. Aydınlik reaksiyonların ürünü olan ATP ve NADPH daha sonra karanlık reaksiyonlarda CO₂'nin karbondioksit hidrata dönüştürülmesinde kullanılır.

Çevre dostu olan PSI, biyo-enerji açısından yeni bir yenilenebilir ve sürdürülebilir enerji kaynağı sistemlerinde kullanılmaktadır [48]. PSI doğada bol miktarda bulunmasından dolayı ulaşılabilirliği kolay ve uygun maliyetli bir komplekstir. Ayrıca, etkili yük transferi ve yük ayrımı özelliklerinden dolayı biyotaklit güneş pili uygulamalarında fotoaktif elektrot olarak büyük ilgi görmektedir [49].

PSI (P700) uyarıldığında daha güçlü elektron donörü üretir. P700*'ın uyarılmış redoks potansiyeli -1.3 V'tur. Güçlü donör üretme sebebi, sadece özel bir kimyasal yapısının olması değil aynı zamanda pigmentlerin ve akseptörlerin proteinle koordine olmasının bir sonucudur. P700* tarafından üretilen güçlü indirgeyici, bu reaksiyon merkezinin, hidrojenaz veya nanokatalizör aracılığıyla, protonların H₂'e kadar indirgenme işlemini gerçekleştirmesini sağlar. Bu özelliklerinden dolayı PSI, biyolojik elektron transferinde güçlü bir indirgeyici kaynağıdır [48].

PSI protein yapısıyla birçok çalışma yapılmıştır. Saf haldeki PSI yapısı, bir kırmızı yosun grubuna ait olan *Cyanidioschyzon merolae*'dan izole edilmiş ve birçok saflandırma basamağından geçirilerek elde edilmiştir [50].

2.3.2. Fotosentez Mekanizması

Fotosentez, daha önce doğal fotosentez kısmında da bahsedildiği gibi foton soğurması ile başlayıp kloroplasttan kararlı karbon bileşiklerinin taşınımıyla biten, birlikte bu işlemleri tamamlayan 4 ayrı aşamadan oluşur. Dört aşama şunlardır: (1) anten sistemlerinden ışık soğurma ve enerji dağıtımı, (2) reaksiyon merkezlerinde primer elektron transferi, (3) ikincil

süreçlerle enerji stabilizasyonu ve (4) sentez ve kararlı ürünlerin taşınımı. Işık ve karanlık tepkime terimleri, fotosentetik enerji depolamanın farklı fazlarını tanımlamak için kullanılmıştır. İlk üç faz ışık reaksiyonlarını oluşturur, dördüncü faz ise karanlık reaksiyonları kapsamaktadır. Buna ek olarak, karbon metabolizmasında rol oynayan birçok enzim ışık kaynaklı işlem sonucu üretilen bileşiklerle düzenlenir [37].

2.3.2.1. Aydınlık ve Karanlık Devre Reaksiyonları

Işık reaksiyonları, kloroplastlarda tilakoit membranda gerçekleşir. Elektron transferinde bazı enzimler görev alır. Uyarılan klorofilin yapısındaki elektronlar elektron taşıma sisteminden (ETS) geçerek ATP sentezini gerçekleştirirler. Böylece ışık etkisiyle ATP sentezlenmiş olur. Bu olay fotofosforilasyon olarak adlandırılır. Klorofilden ayrılan elektronlar devirli ve devirsiz olmak üzere iki yol izler.

Karanlık devre reaksiyonları kloroplastın yapısını oluşturan kısımlardan biri olan stromada gerçekleşir. Işık kullanılmamasına rağmen, bu reaksiyonun gerçekleşebilmesi için öncesinde aydınlık devre reaksiyonlarının gerçekleşmesi gerekir. Reaksiyonda enzimler görev alır. CO₂, H₂'ler yardımıyla indirgenerek glikoz üretimi sağlanır. Bu devrede glikoz molekülün sentezlenebilmesi için aydınlık devre reaksiyonlarından toplam 18 ATP ve 12 NADPH₂'nin gelmesi gerekir. Bu durum aydınlık devre reaksiyonunun 6 kez tekrarlanması demektir [37, 51].

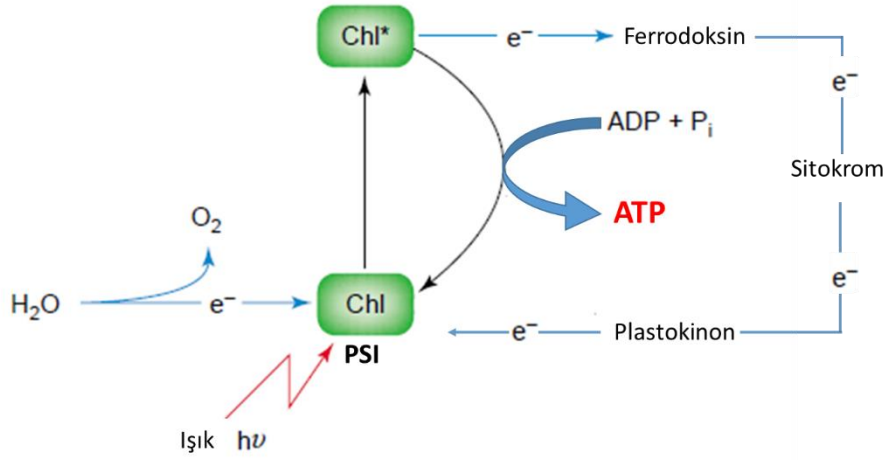
ETS, klorofil tarafından soğurulan enerji sonucu açığa çıkan elektronun reaksiyon merkezine iletilmesini sağlayan bir sistemdir ve ferrodoksin(fd), sitokrom b ve sitokrom c'den oluşan sitokrom kompleksi (stk), plastokinon, (pq) ve plastosiyanın (pc) olmak üzere belli başlı elemanlardan oluşur.

2.3.2.2. Devirli Fotofosforilasyon

Devirli fotofosforilasyon sadece PSI içerirken devirsiz fotofosforilasyon ise birbiriyle bağlantılı olan hem PSI hem de PSII içermektedir. Devirsiz fotofosforilasyonda oksijen, NADPH ve ATP üretilir, devirli fotofosforilasyonda ise sadece ATP üretilir. Devirsiz fotofosforilasyonda güneş ışınları tarafından uyarılan PSII'deki elektron PSII'ye geri gelmez, bu elektronun boşluğu suyun fotolizi sonucu açığa çıkan elektronla doldurulur [52].

Klorofilin güneş ışığını soğurmasıyla uyarılan elektronlar klorofilden ayrılarak ETS'den sırasıyla geçer ve tekrar klorofile gelir. Bu olay devirli fotofosforilasyon olarak adlandırılır. ETS ise, sırasıyla ferrodoksin, plastokinon, sitokromlardan oluşmaktadır. Devirli fotofosforilasyonda elektron aktarımında ferrodoksin ile plastokinon arasında elektron aktarılırken adenzin difosfat adenzin trifosfata (ADP+P= ATP) dönüşür. Böylelikle devirli fotofosforilasyonda 1 ATP

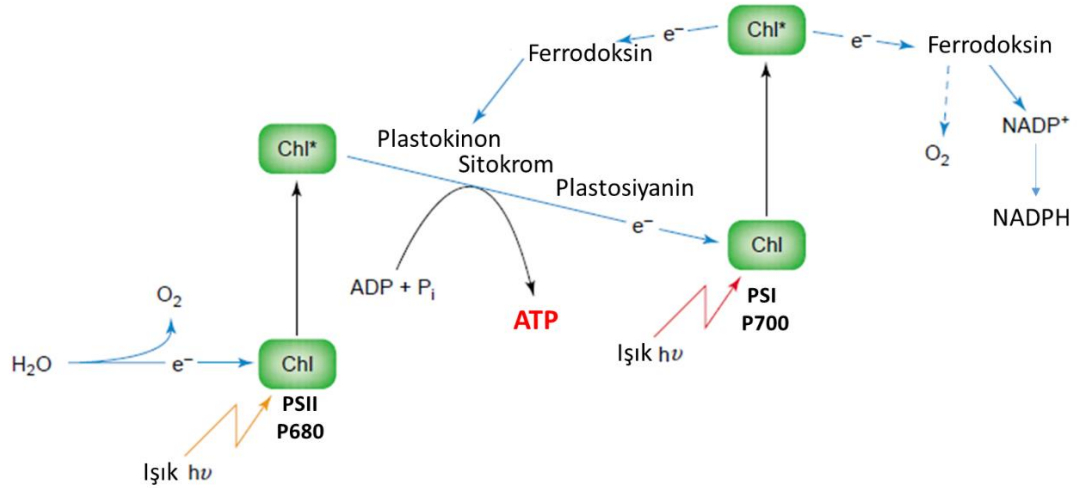
sentezlenmiş olur. Bu evreler, devirli fotofosforilasyonun şematik şeklinde (Şekil 2.5) açıkça görülebilmektedir.



Şekil 2.5. Devirli Fotofosforilasyon [52].

2.3.2.3. Devirsiz fotofosforilasyon:

Devirsiz fotofosforilasyonda PSI ve PSII birlikte görev alır. Reaksiyon, güneş ışınlarının PSII tarafından soğurulmasıyla başlar ve böylece PSII'den elektron koparılır. Koparılan elektron, ilk elektron alıcısı tarafından tutulur. Yüksek enerjiye sahip elektronlar ETS aracılığıyla PSI'ya transfer edilir. Bu sırada açığa çıkan elektron enerjisi ATP sentezinde kullanılır. PSII, PSI'ya elektron verdiği için yükseltgenmiştir. PSI'dan kopan elektron ilk elektron alıcısı ile ferrodoksin'e aktarılır ve oradan da NADPH sentezinde kullanılır. PSII'den PSI'ya elektron transferi sürekli olarak devam eder. PSII'deki elektron eksikliği suyun fotolizi sonucunda elde edilen elektronla karşılanır. Suyun elektronları PSII'ye ve ETS'ye aktarılırken, protonlar NADP⁺ tarafında muhafaza edilip NADPH₂'nin sentezlenmesi sağlanır (Şekil 2.6). Suyun parçalanması bu evrenin en önemli özelliğidir. Su, fotosentez olayında NADP⁺ için hidrojen, atmosfer için oksijen ve PSII için elektron kaynağı olması sebebiyle önemli göreve sahiptir [51-53].

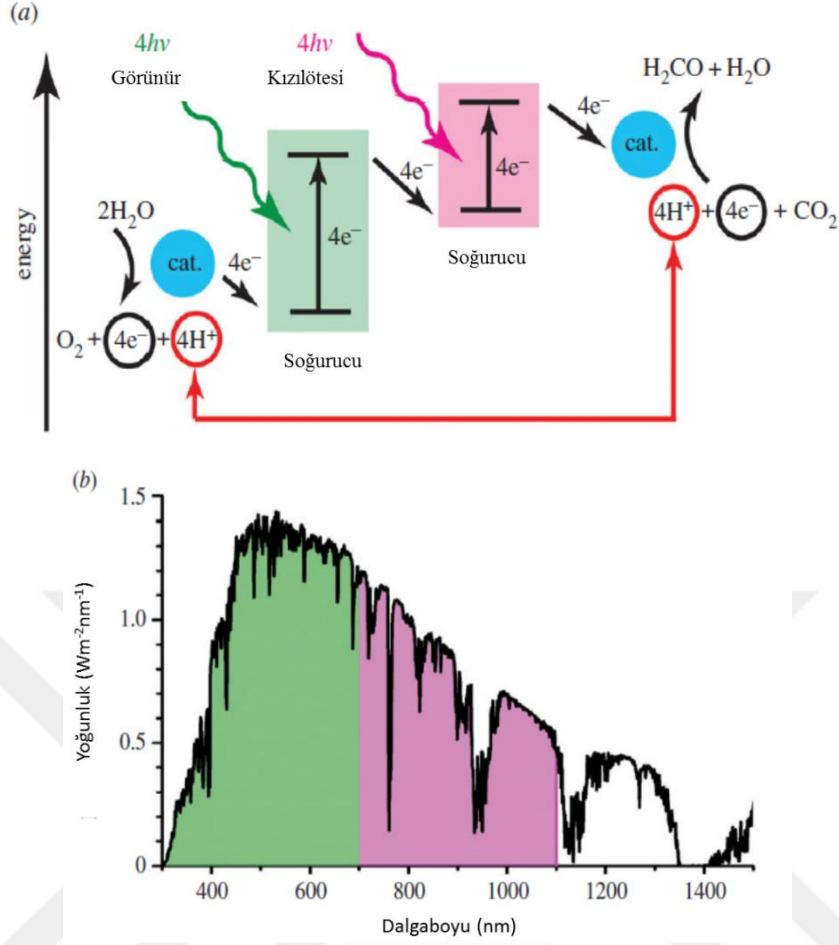


Şekil 2.6. Devirsiz Fotofosforilasyon [52].

2.4. YAPAY FOTOSENTEZ

Yapay fotosentez, elektrik veya hidrojen/metan gibi depolanabilir bir enerji üretmek amacıyla, fotosentetik doğal enerji dönüşüm yöntemlerini taklit eden bir molekül veya supramoleküler sistemin tasarımı ve yapılan çalışmaların tamamı için kullanılan bir ifadedir [40]. Doğa, su oksidasyonu ve CO₂ indirgeme gibi iki kimyasal reaksiyonun gerçekleşmesi için iki fotosistem kullanmaktadır, aynı işlem yapay fotosentez ile yapılabilir.

Doğal sistemdeki eksiklik; her iki fotosistem (PSI, PSII) de hemen hemen aynı enerjide ışığı soğurur, bu yüzden kızılötesi (infrared) fotonları kullanılmazken iki sistem aynı fotonlar için birbirleriyle yarışır. Yapay sistem için kızılötesi bölgede ve spektrumun görünür bölgelerinde başka bir soğurucu malzeme yapılabilir. Bu şekilde, sistem tarafından soğurulan foton sayısı artırılabilir. Böylece, günümüzde birçok araştırmacı, elektron başına iki foton olacak şekilde su ayrıştırma ve yakıt üretimi için güneş ışınlarını en iyi şekilde soğuran çok katmanlı aygıtlar üretmeyi hedeflemektedir. Yapay fotosentez de doğal fotosentez gibi dört adımda gerçekleşmektedir: Işık toplama, yük ayrımı, su oksidasyonu ve yakıt üretimi. Çok katmanlı yapay fotosentez sistemi ışık soğurucu özellikleri ile birlikte şematik olarak, Şekil 2.7'de verilmiştir [36].



Şekil 2.7. Çok katmanlı yapay fotosentez sisteminin şematik diyagramı (a), ışığı soğurma özellikleri (b) [36].

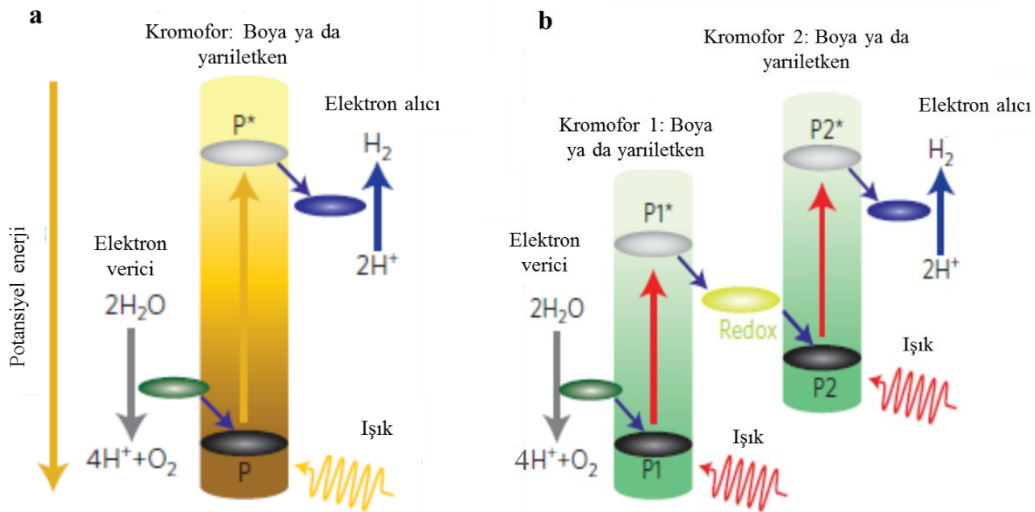
Soğurulan fotonun akışı, enerji ve elektron transferi, farklı zamanlarda ve farklı enerjide gerçekleşebilir. Bu en verimli güneş-yakıt dönüşümü tasarımı için gözönüne alınması gereken bir durumdur [54]. Yapay fotosentez sürekli enerji üretimi için kullanılan bir yöntemdir. Fotosentezde kullanılan proteinler ve pigmentler inorganik yapılarla birleştirilir ve fotoelektrokimyasal olarak suyun ayrışmasını ve hidrojen üretimini destekler.

Yakın bir tarihte tamamıyla tükenmesine kesin gözüyle bakılan, çok ciddi çevre kirliliklerine ve hatta uzun vadede iklim değişiklerine sebep olan fosil yakıtlara olan bağımlılığı azaltma ihtiyacı yapay fotosenteze yönelik araştırmaların artmasındaki en önemli itici güç olarak karşımıza çıkmaktadır. Alternatif olarak hidrojen gibi çevreye duyarlı, temiz ve bir o kadar da ucuz yakıtların üretilmesi için yeni teknolojilerin geliştirilmesi bu bağlamda büyük önem arz etmektedir [40].

Tachibana ve arkadaşlarının yapmış olduğu bir çalışmaya göre; yapay fotosentez sistemleri için, iki farklı tipte (tek aşamalı ve iki aşamalı) malzeme yapısı kabul edilmektedir. Şekil 2.8 a'da görüldüğü gibi, bu yapı, bir tarafta bir elektron verici diğer tarafta bir elektron alıcısı olan

tek bir ışık uyarım sistemi içermektedir. Bir boya molekülü veya görünür ışığı soğuran yarı iletken, genellikle uyarma sistemi (kromofor) olarak kullanılır. Soğurma dalga boyları, boya yapısı (HOMO-highest occupied molecular orbital ve LUMO-lowest unoccupied molecular orbital seviyeleri arasındaki boşluk) ya da yarı iletkenlerin elektronik yapısı tasarlanarak ayarlanmıştır. Elektron verici malzeme iki ana gereksinimi karşılaması gerekir. Birincisi; enerji seviyesi, kromoforun uyarılmış durum indirgenme potansiyelinden daha negatif, su oksidasyon potansiyelinden daha pozitif olmalıdır. İkincisi; donör, uyarılmış durumdaki kromofor bozulmadan önce hızlı bir elektron transfer reaksiyonu başlatmak için kromofora bağlanmalıdır. Benzer gereksinimlerin elektron alıcısı için de yerine getirilmesi gerekir. Yani, akseptörün enerji seviyesi kromoforun uyarılmış durum oksidasyon potansiyeli ile su indirgenme potansiyeli arasında olmalıdır.

İki aşamalı süreç (Şekil 2.8b) doğal fotosenteze benzer alternatif bir tekniktir. Tek aşamalı işlem gibi iki aşamalı işlemde de uyarılmış durum yükseltgenme ve indirgenme potansiyelleri önemlidir. Elektron transferi, kromoforlar arasındaki elektron transferini sağlayan materyaller ile uyumlu olmalıdır. İki aşamalı işlemin bir avantajı, daha az enerjili güneş ışığı (yakın kızıl ötesi dalga boylarına kadar) kullanmaktadır ve bu nedenle malzeme kombinasyonları için uygun seçenekler artmaktadır. Oksijen çıkan yerde (Şekil 2.8b'deki P1*) uyarılmış durum oksidasyon potansiyeli, hidrojen çıkan yerde (P2) uyarılmış durum indirgenme potansiyelinden daha negatif olduğu sürece bu durumlar için başka potansiyele gerek yoktur. Bu sistemin yapısı tek aşamalı sisteme göre daha karmaşıktır. Örneğin, iki-aşamalı bir sistemde, yük yeniden birleşme reaksiyonları boyunca enerji kaybı olmadan, tüm elektron transfer süreci için kinetik dengeyi kontrol etmek daha zordur [1].



Şekil 2.8. Yapay Fotosentez sistemi için **a** ve **b** aşamalı sistemlerin şematik gösterimi. **a,b**, yapay fotosentez yük ayırma işlemleri: **a** Tek aşamalı reaksiyonları ve **b** iki aşamalı (Z-düzeni) reaksiyonlar. P: tek aşamalı reaksiyon sisteminin kromoforu; P*: P'nin uyarılmış durumu; P1: iki aşamalı reaksiyon sisteminin birinci kromoforu; P1*: P1'in uyarılmış durumu; P2: iki aşamalı reaksiyon sisteminin ikinci kromoforudur; P2*: P2'nin uyarılmış durumu [1].

Tachibana ve arkadaşları tarafından yapılan bu çalışmada özellikle, doğal ve yapay fotosentez arasındaki benzerlik ve farklılıklara odaklanılmıştır. Her iki süreç için de hibrit-nano malzeme üretilmesi, mekanizması ve optimizasyonu için bu malzemelerin yapısı ve dizaynı üzerine araştırmalar yapılmıştır. Su ayrıştırma verimliliğini iyileştirme yönünde ZnO nano-teller üzerine ZnS kuantum noktalar bağlanarak ZnOS gibi yeni nano-malzemeler hazırlanmıştır. Ayrıca TiO₂ de çalışılmıştır. Bu tür çalışmalarda çinko, titanyum, kükürt gibi elementler ucuz ve doğada bol miktarda bulunduğu için tercih edilebilir. Ayrıca ZnO ve TiO₂ geniş band aralığına sahip ve güneş odaklı su ayrıştırma işleminde yüksek performans gösteren yarı iletkenlerdir [1].

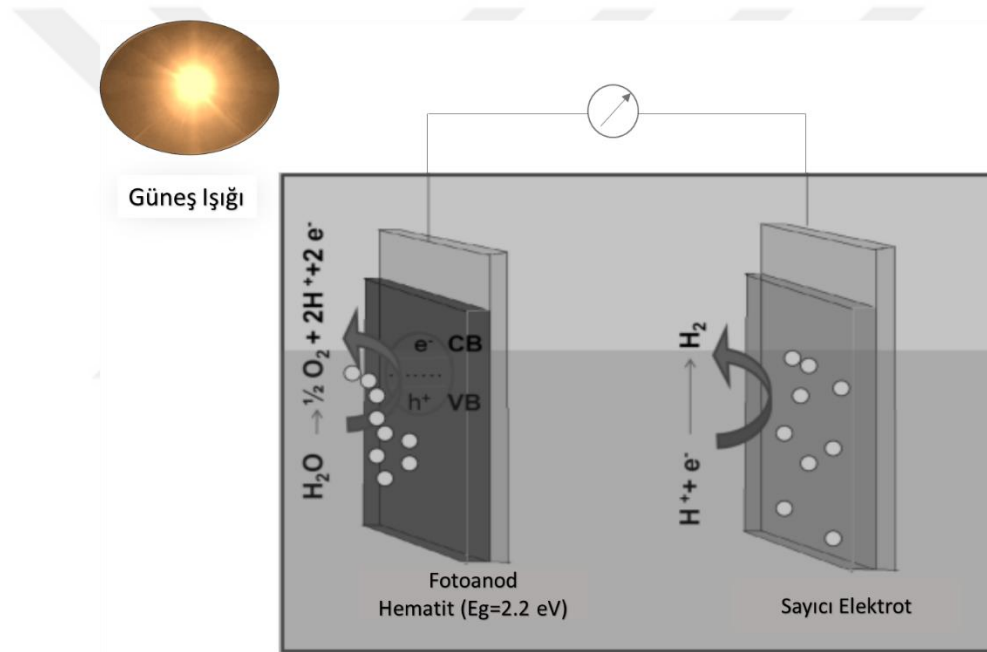
2.4.1. Yapay fotosentezde karşılaşılan zorluklar

Yenilenebilir ve sürdürülebilir enerji kaynağı olan güneşten yakıt üretimi için doğal fotosentezden esinlenerek çalışılan ve günümüzde büyük ilgi gören yapay fotosentez sistemleri, sürdürülebilir enerji kaynaklarının bir parçası olacaksa, verimli, dayanıklı ve uygun maliyetli olmalıdır. Bu üç kriteri gerçekleştirme konusunda zorluk çekilmektedir. Yalnız iki kriteri sağlayacak sistemlerin yapımında başarılı olunmuştur. Örneğin; yapılan bir sistem yüksek

verimde ve dayanıklı ise bu kriterleri sağlamak için yüksek maliyet gerekmektedir. Bütün kriterleri sağlamak için yine doğayı örnek alarak çeşitli çalışmalar yapılabilir [36].

2.4.2. Suyun Fotoelektrolizinin Temel Prensibi

Suyun fotoelektrolizinin (Şekil 2.9) temel prensibi birçok aşamadan oluşur. Yarı iletken bant aralığından daha büyük enerjide ışığın soğurulması; yük taşıyıcıların (elektron ve deşikler) fotojenerasyonu; yük taşıyıcıların ayrılması; yarı iletken-elektrolit arayüzüne doğru deşiklerin difüzyonu ve su oksidasyonu; elektrolit boyunca katoda proton transferi ve protonun indirgenmesiyle hidrojen gazı oluşumu. İndirgeme işlemi için gerekli olan elektron, dış devre yoluyla fotoanottan gelir [2].



Şekil 2.9. Fotoelektrokimyasal su ayrıştırma işlemi çalışma prensibi [2].

2.4.3. Fotoelektrokimyasal Su Ayrıştırma Prosesi için Entegre Edilmiş Hibrit Sistemler

Yarı iletken yüzeyler ile ışık toplayıcı proteinleri ve diğer fotosentetik moleküler mekanizmaların entegrasyonu güneş pili malzemesi olarak performansın artırılmasında önemli bir rol oynar. Son zamanlarda yapılan çalışmalar incelendiğinde, enerji üretimi için birçok hibrit sistem geliştirilmiştir.

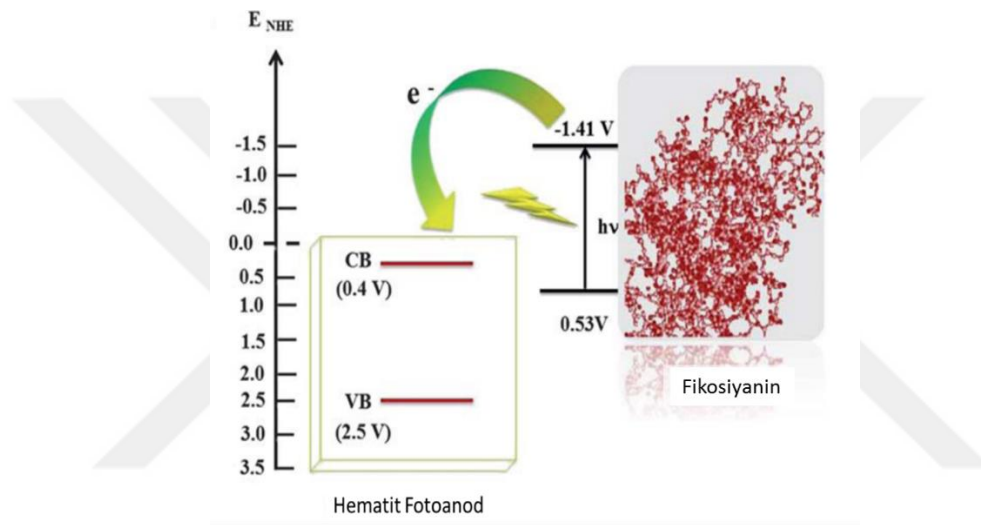
Yapılan bir çalışmada, bir elektrokimyasal pil boyunca foto-indükleme elektrik akımını sürdüreceği şekilde, nano gözenekli altın elektrot üzerine fotoaktif protein kompleksi olan PSI immobilize edilerek biyotaklit (biomimetic) fotonik enerji dönüşüm sistemi geliştirilmiştir [55].

Ayrıca TiO_2 nanotüp-bacteriorhodopsin hibrit sistemleri [56] ve TiO_2 film ve klorosom(chlorosome)'dan oluşan biyotaklit ışık toplayıcı aygıtlar geliştirilmiştir [57]. Biyotaklit ışık toplama aygıtlarında klorosom, öncelikle boyayı soğuran TiO_2 üzerine püskürtülür. Aygıt performansı, tüm dalga boyu bölgesi boyunca boya ve klorosom etkileşiminden dolayı akım üretiminin artmasına dayanır. Fotoakım 640 nm'den kızılötesine yakın bölgeye kadar uzun dalga boyu bölgesinde klorosomlar içeren aygıtta belirgin bir şekilde (30 kat) artmıştır. TiO_2 -bacteriorhodopsin hibrit sistemde A. M. (Air Mass) 1.5 aydınlatma altında hibrit elektrotun fotoakım yoğunluğu saf TiO_2 içinde %50 olduğu tespit edilmiştir. Redoks elektrolit fotoakım değerini 0.87 mA/cm^2 artırır. Bu artış, uzun süre aydınlatmayla sürekli proton pompalama mekanizmasına bağlıdır [2].



3. KAYNAK ARAŞTIRMALARI

Fotovoltaik özellik gösteren inorganik bir malzemeyle ışık toplayabilen protein komplekslerinin entegrasyonu sonucu yapay fotosentez gerçekleştirilebilir. Protein yapısından yarıiletken yüzeye verimli bir yük transferi burada önemli bir parametredir [58]. Aşağıda verilen enerji diyagramından da görüldüğü gibi, uygun enerji düzeylerine sahip olmalarından dolayı, güneş ışığı ile uyarılmış Fikosiyanin (Phycocyanin) denilen bir proteinden metal oksit tabakaya bir yük transferi gerçekleşebilir [59, 60]. Bu tür çalışmalar bize protein yapılarının yarıiletken yüzeylere immobilizasyonu konusunda çok ciddi ilham kaynağı olmuştur.

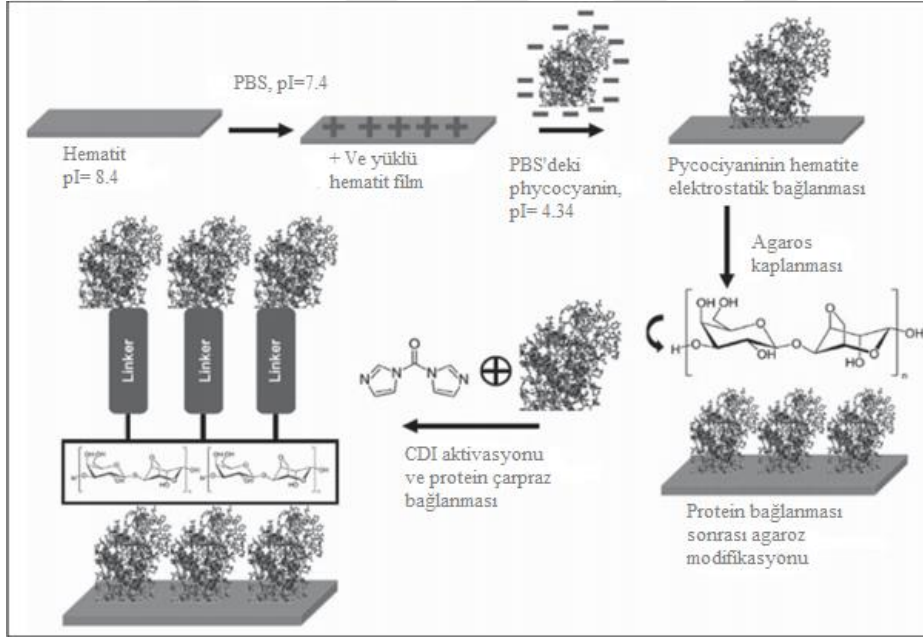


Şekil 3.1. Uyarılmış düzeydeki Fikosiyanin'den $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 'ün iletkenlik bandına yük transferini gösteren enerji-band diyagramı [60].

Yosunlardan izole edilen protein yapıları, bu özelliğinden dolayı yapay fotosentez çalışmaları için uygun bir malzemedir ve biyo-fotovoltaik uygulamalar için kullanılabilir. Buradaki en önemli nokta biyolojik türevlerdeki elektron verici grupların düzenli ve başarılı bir şekilde yarıiletken yüzeye entegre edilmesidir. Yüzey üzerindeki gelişigüzel bir organizasyon elektron injeksiyonunda istenen verimin alınmamasına ve sönmüleme denilen olayların gerçekleşmesine neden olmaktadır. Çalışmamızda literatürden farklı olarak bu noktaya dikkat edilmesi planlanmıştır. Bu şekilde oldukça etkili fotoanot türevi elektrotların hazırlanması mümkün kılınacaktır.

Bu konuda literatürde maalesef sınırlı sayıda çalışma bulunmaktadır. Bunlar arasında en çok ilgi çekenlerinden birisi D. K. Bora ve arkadaşları tarafından rapor edilen ve protein (Phycocyanin) yapısının hematit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) yüzeye başarılı bir şekilde immobilize edildiği çalışmadır [59]. Bu çalışmada öncelikle hematit kaplı bir ince film tabakası 0.5 M'lık fosfat tampon

çözeltisi ile etkileşime sokularak yüzeyin pozitif yükle yüklenmesi sağlanmıştır. Aynı esnada protein yapısı da fosfat tampon çözeltisi ile etkileşime sokularak yüzeyinin negatif yükle yüklenmesi ve bu sayede elektrostatik bir etkileşimle hematit yüzeyine bağlanması sağlanmıştır. Daha sonra agaroz ile kaplanan bu yüzey sırasıyla 1,1'-karbonildiimidazol ve proteinle etkileşime sokularak tabakalı bir yapı (elektrostatik ve kovalent bağlı) elde edilmiştir. Burada 1,1'-karbonildiimidazol, iki protein tabakası arasında bağlayıcı olarak (linker) kullanılmıştır. Oldukça başarılı görülen bu çalışmada protein yapısından (fikosiyanın) hematit yüzeyine başarılı bir şekilde elektron transferinin gerçekleştiği belirtilmiştir (Şekil 3.2). Elde edilen filmler X-Ray, UV-vis soğurma, Raman spektroskopileri ile karakterize edilmiş ve fotoelektrokimyasal performansları (akım-voltaj, I-V) 1 M'lık KOH (pH = 13.6) varlığında ışık altında (simüle edilmiş güneş ışını, A. M. 1.5) ve karanlıkta test edilmiştir. Bu şekilde elde edilen filmlerin normal hematit filmlere oranla iki kat daha fazla fotoakım gösterdiği tespit edilmiştir.

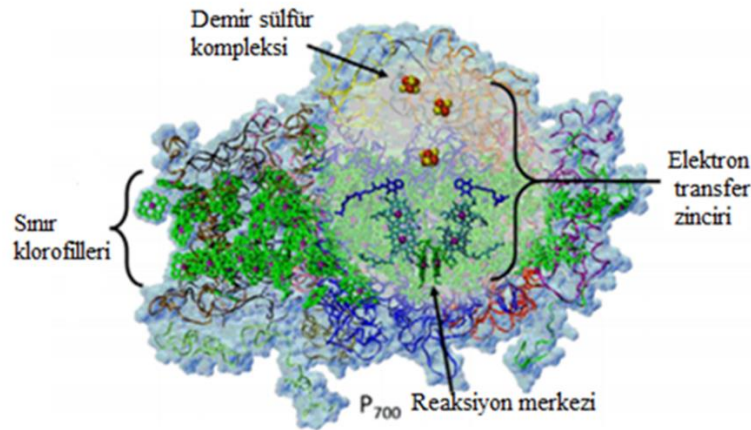


Şekil 3.2. Hematit-Fikosiyanın üretiminde izlenmesi gereken yolun şematik gösterimi [59].

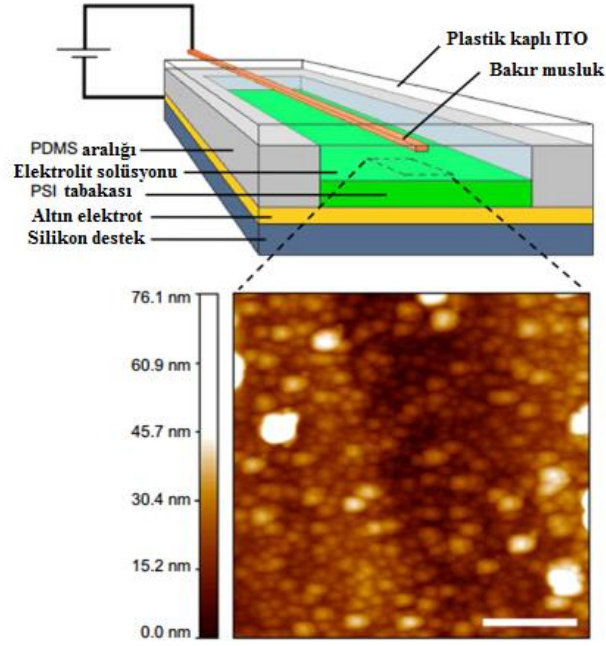
Fikosiyanın, fotosentetik mavi-yeşil alglerde (siyanobakteri) kırmızı alg ve cryptomonads'da bulunan fikobilizom ailesinden ışık toplayıcı proteindir. Görünür bölgenin kırmızı kısmına karşılık gelen 620 nm dalga boyunda ışığı soğurur ve daha sonra huni mekanizması ile fotokimyasal reaksiyon merkezindeki enerjiye gelene kadar etkili eksiton dönüşümü sağlar [2]. Işığı soğuran ve fotosentez süresince reaksiyon merkezine gönderen bir yapıdır. Burada hematitin fikosiyanınla kovalent çarpaz bağlanmasıyla hematitin fotoakımını arttırmanın bir yolu belirlenmiştir. Burada elde edilen hematit-fikosiyanın hibrit sistemi fiziksel olarak yüzeye adsorplanmış bir tabaka ve bunun üzerinde protein moleküllerinin çarpaz

bağlanmasıyla oluşmuş ikinci bir tabakadan meydana gelir. Bu hibrit sistem protein içermeyen hematitle karşılaştırıldığında fotoakımın iki kat arttığını görülmüştür. Fotoakımdaki artış hematit filmin ışığı soğurmasına katkı sağlar (proteinle entegrasyonundan sonra). Bununla ilgili çalışmalar UV-Vis spektroskopisi ve I-V ölçümüyle kanıtlanmıştır. Elde edilen hibrit malzeme oldukça kararlıdır ve fotoelektrokimyasal uygulamalar için hibrit fotoanot bu şekilde elde edilmiş olur [59].

Fotosentez, doğanın etkileyici karmaşıklığında protein komplekslerinin koordine ettiği ve mükemmel bir şekilde birbirini izleyen proseslerden oluşan bir sistemdir. Bu işlem, güneş enerjisini küresel ölçekte kullanılabilir hale getiren bir fonksiyondur. Biyokimya ve nanoteknolojideki avantajlar bu sürecin kendine özgü bileşenlerini izole etmek ve manipüle etmek için araçlar sağlamaktadır ve bu sayede oldukça yeni, fonksiyonel ve çok büyük miktarda biyolojik kaynaklar için yeni bir kapı açmaktadır. Ciesielski ve arkadaşları bu bileşenlerden biri olan PSI'nın (ışık enerjisini elektrik enerjisine çeviren tek başına biyo-hibrit fotoelektrokimyasal pil üretmek için) bir elektrokimyasal sistem içine nasıl yerleştirildiğini göstermiştir [61]. PSI'nın yapısı Şekil 3.3'de gösterilmektedir. PSI içinde klorofiller, fotonik enerjiyi toplar ve P700 reaksiyon merkezini oluşturan klorofillerin özel bir parçasına transfer eder. Bir şekilde yük ayrımı meydana gelir ki burada bir elektron, elektron transfer zinciri içine salınır ve sonunda bu enerjinin alınmasıyla P700'de hızlı elektron protein kompleksinin karşı tarafında yer alan FB denilen demir-sülfür bileşimini indirger.



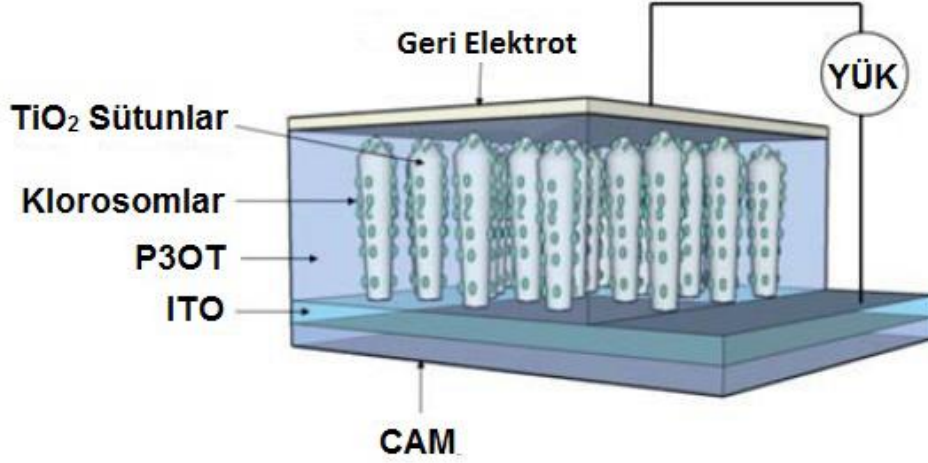
Şekil 3.3. PSI'nın şematik gösterimi [61].



Şekil 3.4. PSI ile katalize edilmiş fotoelektrokimyasal hücrenin şematik gösterimi. PSI hücreden alınmış çoklu tabaka yüzeyinin AFM görüntüsü [61].

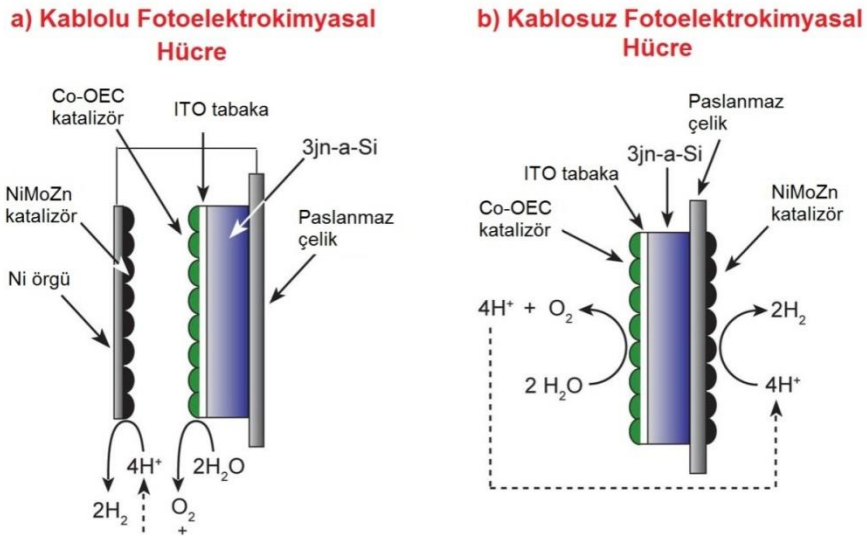
Ciesielski ve arkadaşlarının yapmış olduğu fotoelektrokimyasal hücrenin şematik gösterimi ve PSI hücreden alınmış çoklu tabaka yüzeyinin AFM (Atomik kuvvet mikroskopu) görüntüsü Şekil 3.4'te verilmiştir. Uygun bir ışık şiddetinde 21 A/cm^2 yoğunluğunda fotoakım üreten bir fotokatalitik etki üretmek için bu pil, katot üzerine yerleştirilen yoğun çok tabakalı PSI komplekslerini kullanılır hale getirir. Pillerin akım ve voltaj sonuçları arasındaki ilişkiyi, elektrokimyasal araçlar ile PSI kompleksleri arasındaki ışık duyarlı etkileşimlerini ve şuan ki aygıtların performanslarının elektrot boyunca gerçekleşen elektrokimyasal araçların difüzyon taşınımı ile sınırlı olduğunu anlatmışlardır. Bu biyohibrit cihazlar oldukça yüksek kararlılık göstermektedir, çünkü oda koşullarında en az 280 gün aktif kalabilmektedirler [61].

Şekil 3.5'te gösterilen bir başka biyo-taklit yaklaşımda ise TiO_2 ile klorosom gibi hücrenel bir organel etkileşime sokularak geliştirilmiştir. Bu çalışma yeşil bakterilerden elde edilen Klorosom'ların başarılı bir şekilde entegre edildiği yeni bir biyo-taklit ışık soğuran hibrit bir cihaz için ilk olma özelliğini taşımaktadır. Ancak büyük ölçüde geliştirilmeye ihtiyaç duymaktadır [57].



Şekil 3.5. Klorosom ve nano yapılı TiO_2 kolonları içeren yeni bir biyo-taklit ışık soğuran hibrit cihazın şematik gösterimi [57].

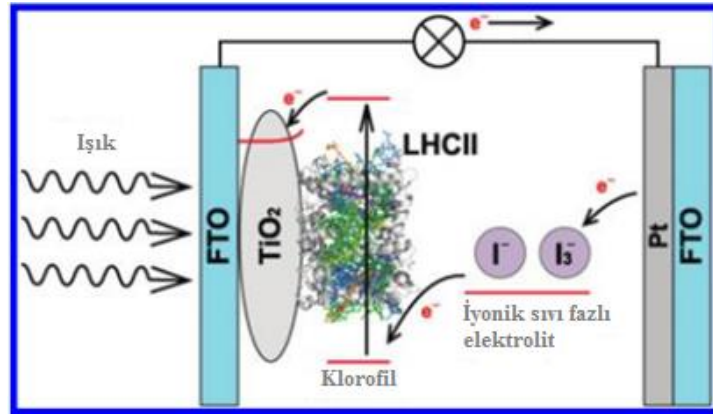
Fotokimyasal reaksiyonlardan yakıt elde etmek için ışığın soğurulması ve yük ayrımı ile ilgili süreçler doğada uzun yıllardır kusursuz bir şekilde işlemektedir. Bu prosesin bir başka şekli de suyun fotoelektrokimyasal yöntemlerle yarıiletken elektrot yüzeylerinde parçalanmasıdır [62]. Bu tür sistemlerdeki en büyük sorunlardan birisi suyun parçalanmasında kullanılan katalizörlerin rutenyum, iridyum gibi bolca bulunmayan pahalı elementler olmalarıdır [63]. Bir diğer sorun ise katalizörün bir süre sonra aktivitesini yitmesidir. Ancak son yıllarda Daniel G. Nocera ve ekibi, kobalt ve fosfat gibi daha ucuz ve bolca bulunan elementleri ihtiva eden bir katalizör kullanarak bu sorunun aşılmasında büyük ilerlemeler kaydetmiştir [64]. Bu katalizörler güneş ışığını kullanarak suyu oksijen ve protonlara dönüştürebilmekte ve potansiyel olarak platin gibi bir hidrojen-üreten katalizöre bağlanabilmektedir. Ayrıca kataliz esnasında herhangi bir sorun olması durumunda katalizör kendi kendini onarabilmektedir. Bundan yola çıkarak Nocera ve ekibi suyun ayrıştırılması için yine ucuz katalizörlerin entegre edildiği Şekil 3.6'da gösterilen kablolu ve kablesiz iki tip fotoelektrokimyasal hücre tipi hazırlanıp başarılı bir şekilde test etmişlerdir [65]. Hazırlanan bu ince levha şeklinde ürünün su içerisine daldırılıp güneş ışığı altına tutulması suyun ayrıştırılması için yeterli gelmektedir. Bu katalizör ve hücre tipi tasarımı birçok araştırmacı tarafından bu alanda büyük bir atılım olarak kabul edilmektedir.



Şekil 3.6. Nocera ve ekibi tarafından hazırlanan kablolu ve kablosuz fotoelektrokimyasal hücre tipleri [65].

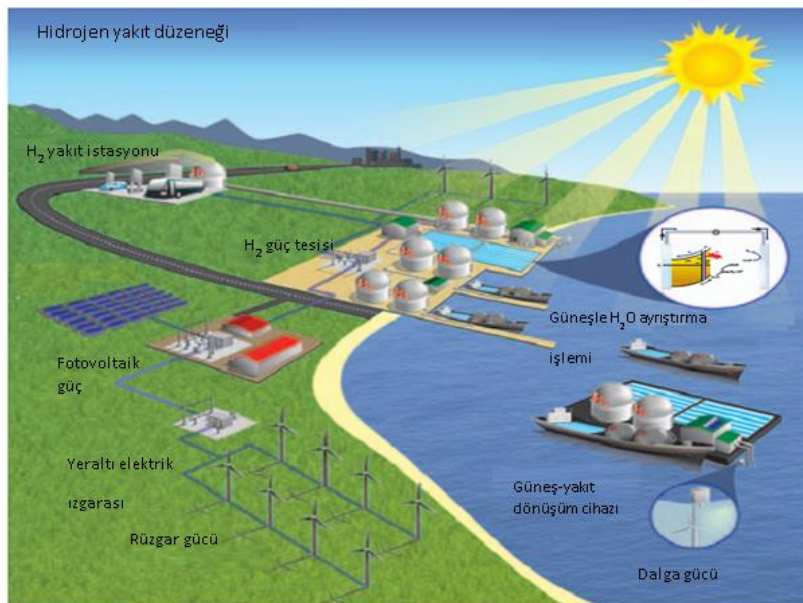
Bu tür çalışmalar, fotovoltaik özellikler gösteren inorganik bir malzemeyle ışık toplayabilen protein komplekslerinin entegrasyonu sonucu yapay fotosentezin gerçekleştirilebileceğini göstermektedir [66]. Rhodobacter spheroidler'den elde edilen ışık soğuran kompleksin (LH2) mikron boyutunda kendiliğinden düzenlenen (self-assembly) ve tek tabaka oluşturacak şekilde bir yüzeye entegrasyonu literatürde gösterilmiştir [67]. Bu yaklaşım metaloproteinlerin yarıiletken oksit yüzeylerle etkileştirilerek elde edilen biyo-taklit fotovoltaik cihazlarla ilgili ilginç bir uygulamadır ve gün geçtikte bu konuda farklı yaklaşımlar da karşımıza çıkmaktadır [68, 69].

Nagata ve arkadaşlarının yapmış olduğu bir çalışmaya göre, ıspanaktan izole edilmiş bir ışık toplayıcı (LH) anten kompleks yapısı (LHCII), 3-aminopropiltrioksolan (APS) yardımıyla bir indiyum kalay oksit (ITO) elektrot üzerine immobilize edilmiştir. ITO üzerine monte edilmiş LHCII'nin ışıkla uyarılmasıyla uyarma dalga boyuna bağlı olarak bir fotoakım üretilir. Bundan başka, bio-solar hücre üretimini geliştirme amacıyla TiO_2 nanoyapılı film üzerine LHCII immobilize edilmiştir (Şekil 3.7). Özellikle iyonik sıvı temelli iyodür/tri-iyodat (I^-/I_3^-) redoks elektrolit sisteminin kullanılmasıyla verimin daha da arttığı tespit edilmiştir [69].



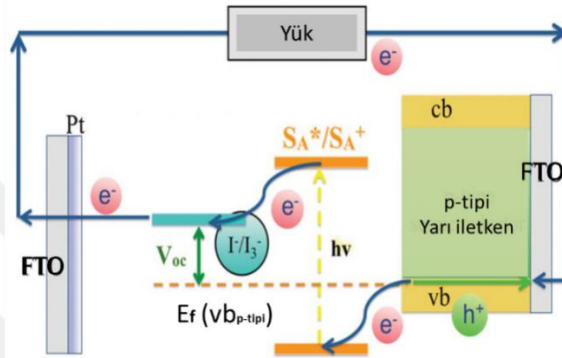
Şekil 3.7. Üzerine LHCII immobilize edilmiş TiO_2 güneş pilinin şematik gösterimi [69].

Tachibana ve arkadaşlarının araştırmalarına göre, güneş odaklı su ayrıştırma ile üretilen hidrojen, temiz, sürdürülebilir ve bol enerji kaynağı olma potansiyeline sahiptir [1]. Doğal fotosentezden esinlenerek, günümüzde yapay güneş enerjili su ayrıştırma cihazları tasarlanıp ve test edilmektedir. Moleküler ve / veya nanoyapılı tasarımlara dayalı son zamanlardaki gelişmeler ışık kaynaklı yük ayrımını ve buna bağlı olarak da katalitik su oksidasyonunu ve indirgeme reaksiyonlarını anlamamızı sağlamaktadır. Bu amaçla biyolojik sistemlerin entegre edildiği, ışığı soğurabilen hibrit nano yapıların çok daha fazla geliştirilmesi ve altında yatan yüzey taşıyıcı dinamiklerinin anlaşılmasını gerekmektedir. Yapay Fotosentez'e dayalı sürdürülebilir bir hidrojen yakıt döngüsü Şekil 3.8'de gösterilmektedir [1]. Tankerler ve sahil bitkilerinde deniz suyu kullanılarak bir güneş-yakıt dönüşüm cihazlarıyla su ayrıştırma santralinden hidrojen üretilir. Böyle bir altyapı çalışması için gerekli elektrik, fotovoltaik enerji, rüzgar ve dalga enerjisi gibi yenilenebilir enerji kaynaklarından sağlanmaktadır.



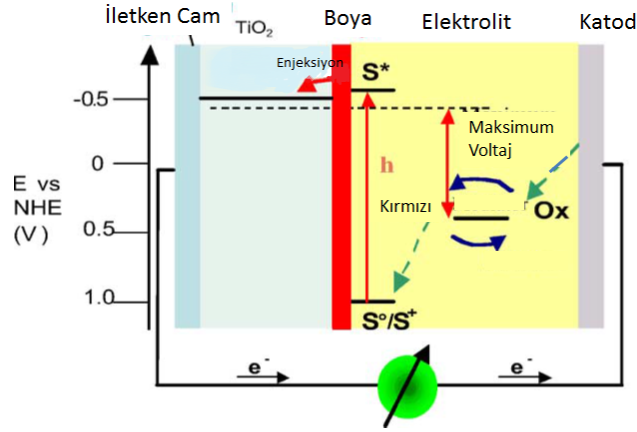
Şekil 3.8. Hidrojen yakıt düzeneği [1].

Sebastian ve arkadaşlarının çalışmasında p-tipi boya temelli güneş pili (Dye Sensitized Solar Cell, DSSC) yapılmış ve performansı analiz edilmiştir. Fotokatot olarak NiO kullanılmıştır. Sıyırma metodu (Doctor blading) ile FTO (Flor katkılı kalay oksit-fluorine doped tin oxide) yüzeye çekilen NiO üzerine organik boya (dendronized perylenediimides, PDIs) bağlanıp fotoelektrot oluşturulmuştur. Ayrıca sayıcı elektrot olarak platin (Pt) kaplı FTO kullanılmıştır. Elde edilen NiO fotoelektrotların SEM, UV-Vis (Ultraviyole-görünür bölge) spektroskopisi, iletkenlik analizleri ve ayrıca I-V (akım-voltaj) karakterizasyonu üzerine çalışmalar yapılmıştır. Şekil 3.9'da p-DSSC'nin çalışma prensibinin şematik şekli verilmiştir [70].



Şekil 3.9. P-tipi boya temelli güneş pillerinde fotokatodun çalışma prensibi [70].

Michael Gratzel, güneş enerjisini elektrik enerjisine dönüştüren nanoyapılı boya duyarlı güneş pilleri üzerine çalışma yapmıştır. Işık, geniş band aralıklı oksit yarı iletkenlerin yüzeyine bağlanmış bir ışığa duyarlı boya (sensitizer) tarafından soğurulur. Uyarılan elektronlar boyadan yarıiletken tabakanın iletim bandına transferi yoluyla yüzeyler arası yük ayrımı gerçekleşir. Nano-kristal yapılı oksit filmlerle geniş soğurma bandına sahip boyanın kullanımı güneşten gelen fotonların büyük bir kısmının toplanmasını sağlar. Güneş enerjisinin (A. M. 1.5) akıma dönüşüm verimi %10.6'ya ulaşmıştır. TiO_2 nano-parçacık üzerine organik rutenyum kompleksleri kullanılmıştır.



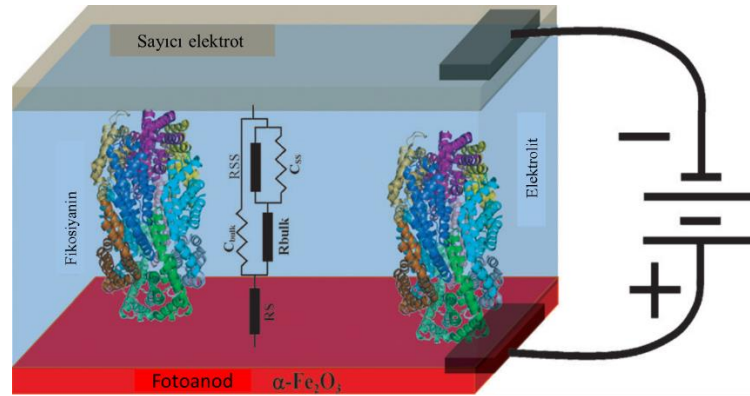
Şekil 3.10. Boya temelli nano-yapılı güneş pilinin çalışma prensibi ve enerji seviyesinin şematik gösterimi [71].

Güneş ışınlarıyla uyarılan boyadan (S) oksit yarıiletken filmlerin iletim bandına elektron geçişi gerçekleşir. Elektron transferiyle sayıcı elektrotta yeniden üretilen redoks sistemiyle boya molekülleri yeniden üretilir. Güneş pilinin açık devre voltajı, elektrolitin redoks potansiyeli ile Şekil 3.10'da kesikli çizgiyle gösterilen nano-yapılı filmin Fermi seviyesi arasındaki farklılıklara karşılık gelir. Elektrolit olarak I⁻/I₃⁻ kullanılmıştır [71].

Yeryüzünde oksijen ve organik madde doğal fotosentezle üretilmektedir. Güneş enerjisinin kimyasal enerjiye dönüşümü PSI ve PSII denilen iki çoklu-altbirim membran protein kompleksleriyle sürdürülür. Ben-Shem ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada, 4.4 Å çözünürlükte yüksek yapı bir bitkiden (Pisum sativum var. alaska) alınan PSI'nın tamamının kristal yapısı belirlenmiştir. PSI taze bezelye yapraklarından bir monomer olarak izole edilmiştir. PSI'nın bu karmaşık yapısında, 12 çekirdek altbirim, çekirdeğin bir tarafında yarım ay şeklinde dizilen 4 farklı ışık toplayıcı membran proteinler (LHCI), 45 geçirgen membran (transmembrane) heliksler, 167 klorofil, 3 Fe-S kümeleri ve 2 filokinon varlığını gösterir. Yaklaşık 20 klorofil, LHCI ve çekirdek arasındaki yarıklarda stratejik konumlara yerleştirilmiştir. Bu yapı, sadece enerji ve elektron transferi değil, aynı zamanda bir milyar yıl önce deniz siyanobakterilerinden kloroplastların ayrılması sonrasında karasal bitkilerin fotosentetik düzenek şeklini alan evrimsel güçlerin keşfi için bir çerçeve sunmaktadır [72].

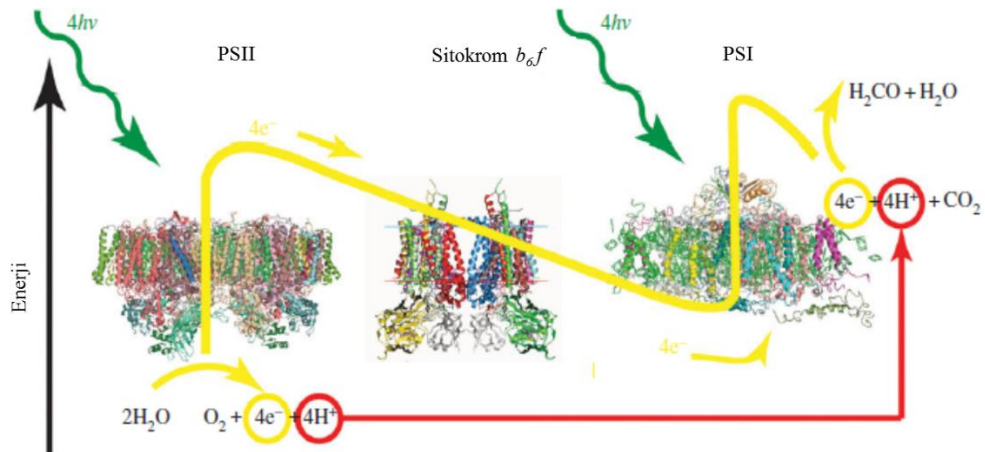
Artur ve arkadaşları tarafından yapay fotosentez üzerine yapılan çalışmada, fotoelektrokimyasal pillerde suyun ayrıştırılmasıyla solar hidrojen üretimi gerçekleştirilmiştir. Fotoelektrot olarak inorganik yarıiletken kullanılmıştır. Işık toplayıcı proteinler bu yarıiletken tabakalara bağlanarak elektrokimyasal pillerde kullanılmak üzere biyofotoelektrot elde edilmiştir. Fotoelektrokimyasal piller için C-fikosiyenin protein (C-phycoyanin) kullanılmıştır. Empedans ve XPS ölçümleri yapılmıştır. Aşağıdaki düzenekte (Şekil 3.11) suyun ayrışması süresince gerçekleşen biyoelektrokimyasal, elektrokimyasal ve katı-hal işlemlerinin gösterildiği

bir elektrik devresiyle birlikte protein molekülleri bağlanmış demir oksit fotoelektrotun şematik gösterimi verilmiştir [73].



Şekil 3.11. Suyun ayrışması süresince gerçekleşen biyoelektrokimyasal, elektrokimyasal ve katı-hal işlemlerinin gösterildiği bir elektrik devresiyle birlikte protein molekülleri bağlanmış demir oksit fotoelektrotun şematik gösterimi [73].

R. L. Purchase ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada yapay fotosentezin günümüzdeki önemi vurgulanmıştır. Yapay fotosentez araştırmaları disiplinler arası bir çalışma alanıdır. Fiziksel, kimyasal, biyolojik ve teknik olarak birçok alanı kapsamaktadır. Yapay fotosentezde ışık toplama, yük ayrımı, suyun ayrışması ve yakıt üretimi şeklinde dört temel basamak vardır. Işık toplamada, anten moleküller, çoğunlukla klorofil-II ve aynı zamanda karotenler güneş ışığını soğurur, kendi aralarında ve yük ayrımının gerçekleştiği reaksiyon merkezine doğru enerji transferi gerçekleşir. Bu yolla, güneş ışığından soğurulan enerji pozitif ve negatif yükleri birbirinden ayırmak için kullanılır. Pozitif yükler suyun oksidasyonu için kullanılır.



Şekil 3.12. Fotosentezin gerçekleşme aşamaları [36].

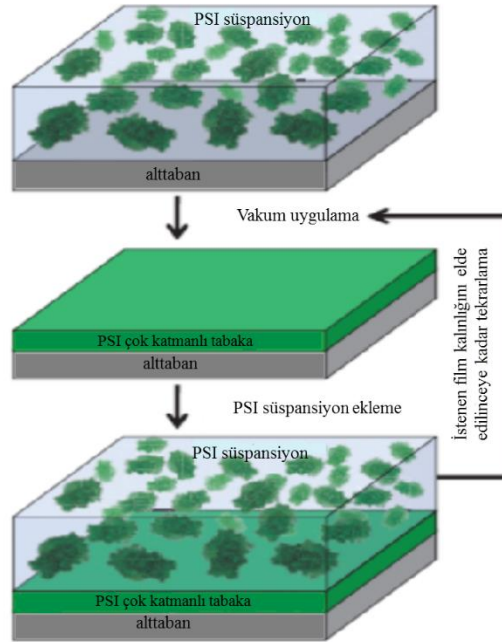
Elektronlar, sitokrom b₆f ve elektron taşıyıcıları yoluyla fotosistem I'e transfer edilir. Burada tekrar uyarılır ve karbonhidrat yakıt olarak kullanılır. Fotosentezde gerçekleşen olaylar şekil 3.12'de verilmiştir [36].

Güneş enerjisi dönüşüm reaksiyonları için doğada bol miktarda bulunan elementlere dayalı aktif fotokatalistler geliştirme amacıyla, görünür ışığı absorbe eden TiO₂'e alternatif olarak mangan oksitler geniş ilgi ile takip edilmektedir. Bugün, özel stokiometri, kristal yapısı, morfoloji, boyut veya yüzey özelliklerine sahip MnO_x türlerinin farklı yollarla çok sayıda sentezi yapılabilir. Bulk(hacimsel) mangan oksitler yine de bazı tartışmalara sebep olur, örneğin, yasadışı enerji aralığı ile ilgili olarak, fotokataliz için özel mangan oksit katalizörlerinin hedeflenen gelişmesini engellemektedir. Klasik heterojen kataliz ve elektrokataliz olarak, mangan oksitler özellikle (seçici) oksidasyon alanında, reaksiyonların geniş bir aralığı için başarılı bir şekilde kullanılmaktadır. Ristig ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada, uygun sentez prosedürleri üzerinden genel bir bakışla, mangan oksitin yapısal, fiziksel ve katalitik özellikleri üzerinde kapsamlı bir araştırma hedeflenmiştir. Bu daha sonra kataliz ve fotokataliz mangan oksitlerin teknolojik uygulanmalarda tartışılması için bir temel teşkil edecektir [74].

Rashid ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada, boya duyarlı güneş pilleri uygulaması için fotoanot hazırlanmıştır. Fe₂O₃ nanokablolar, nanopullar ve film oksidasyon sıcaklığı değiştirilerek iki aşamalı termal oksidasyon işlemiyle başarılı bir şekilde sentezlenmiştir. İyi bir şekilde sıralanmış ve yüksek kalitede olan nanokablolar ve nanopullar sırasıyla 550 °C ve 450 °C'de sentezlenmiştir. Elde edilen örneklerin SEM, XRD ölçümleri yapılmış ve solar similatörle fotovoltaj performansları karakterize edilmiştir. Sonuçlara göre; kullanılan Fe₂O₃'ün farklı yapıları yüzey alanının etkisiyle fotovoltaj performansı etkilemektedir. Nanokablo şeklindeki Fe₂O₃ % 0.04 ile en yüksek verime sahiptir. Ayrıca kısa devre akımı 0.25 mAcm⁻², açık devre gerilimi 0.42 V, doluluk faktörü 0.38'dir. Boya duyarlı güneş pilleri için hazırlanan nanopullara ve filmlere kıyasla Fe₂O₃ nanokablolardan daha etkili fotoanot elde edilmiştir. Bunun nedeni nanokabloların yüzeyde iyi dağılım göstermesi ve daha küçük yarıçaplı yüksek yüzey alanına sahip olmasıdır [75].

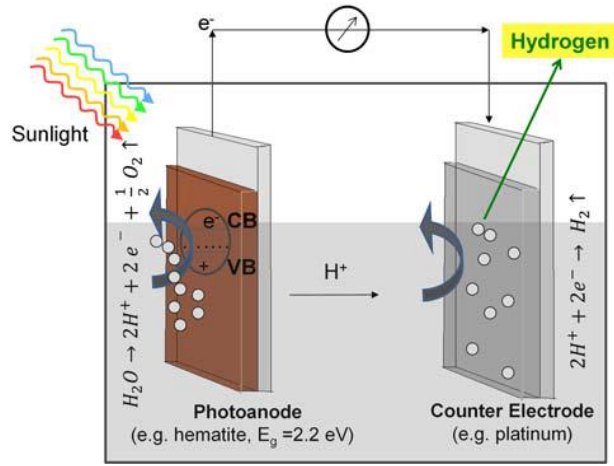
Fotosentetik organizmaların uzun vadeli başarısı, küresel olarak aşırı bollukta olmasının bir sonucudur. Doğal fotosentezin kimyasal süreçlerini fotokatalizleyen bütün proteinlerin sürekli olarak seri üretimiyle bu organizmaların sürekliliği sağlanır. Ciesielski ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada, çeşitli alttabanlara fotosistem I (PSI) gibi fotokatalitik protein kompleksi bağlanan çoklu-tabakalı filmler oluşturmak için hızlı bir genel metod rapor edilmiştir. Tek katmanlı PSI filmler elektrokimyasal sisteme dahil edildiğinde fotoakım üretimi açısından bu çok katmanlı düzenek büyük ölçüde daha iyi performans göstermiştir ve fotokatalitik özellik film kalınlığı arttıkça artmaktadır. Bu çalışmada, vakum destekli düzenekle, çok katmanlı PSI kompleksi kaplanmış filmlerin üretimi için bir metod gösterilmiştir. Bu metod çeşitli alttabanlara

uygulanabilir, ayrıca film kalınlığı bu teknikle kontrol edilebilir. Şekil 3.13’de görüldüğü gibi PSI’in sulu süspansiyonu alttabana depolanmıştır ve yüzeyde PSI yoğunluğunu sağlamak için 10-15 dk. ~ 30 mTorr basınca maruz bırakılmıştır. Daha kalın bir film elde etmek için aynı yöntemle depolama işlemine devam edilebilir [76].



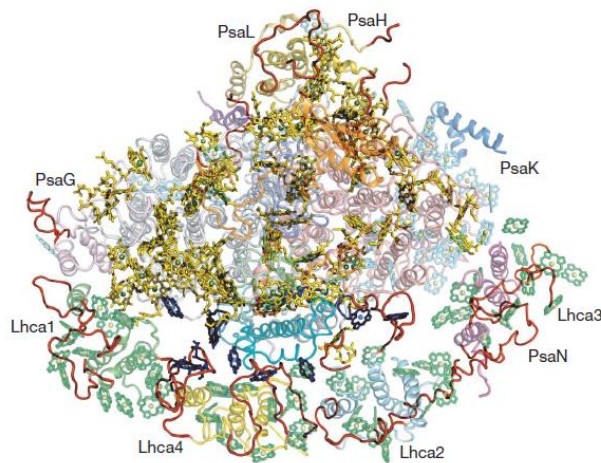
Şekil 3.13. PSI'in sulu süspansiyonunun alttaban depolanması [76].

Bu çalışmada, Julian ve arkadaşları yapay fotosentez üzerine çalışma yapmışlardır. Bu olay, fotoelektrokimyasal pillerde suyun ayrıştırılmasıyla solar hidrojen yakıtı üretimi şeklinde gerçekleşmektedir. Bunun için, FTO üzerine kaplı Hematit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) metal oksit tabaka üzerine fotosentetik protein immobilizasyonu ile biyo-fotoanot gerçekleştirmişlerdir. Karşı elektrot olarak platin kaplı FTO tabaka kullanılmıştır. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ iyi bir fotoelektrokimyasal fotoanot için birçok gereksinimi karşılar ancak saf formda yetersizdir, fotoakım yoğunluğunu arttırmak için fotosentetik proteinlerden yararlanılmıştır. Hematit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) yüzeylerde özellikle ışık toplayıcı proteinlerin nasıl işlevsel hale geldiği üzerine çalışma yapılmıştır. Özellikle, bu çalışmada, bir fotoelektrokimyasal sistemde, siyanobakteriyel fikosiyenin ve enzimatik olarak üretilen melanin gibi düşük maliyetli biyomalzemelerin neredeyse hiç maliyeti olmayan metal oksit fotoanotların genel performansını nasıl arttırdığı gösterilmektedir. Işık, suyu fotokatalitik olarak H^+ iyonlarına, O_2 molekülüne ve elektron üretimine yol açarak, yarıiletken fotoanotta yük ayrımına neden olur. H^+ iyonları sayıcı elektrota (fotokatot) göç ederler ve burada üretilen elektronlarla H_2 'ye indirgenir (Şekil 3.14). Fotoelektrokimyasal pillerin birçoğunda, önemli oranda hidrojen üretimine ulaşmak için 0.5-1 mV belirli bir dış gerilimin (bias-besleme) uygulanması gerekir [77].



Şekil 3.14. Fotoelektrokimyasal pilin çalışma prensibi [77].

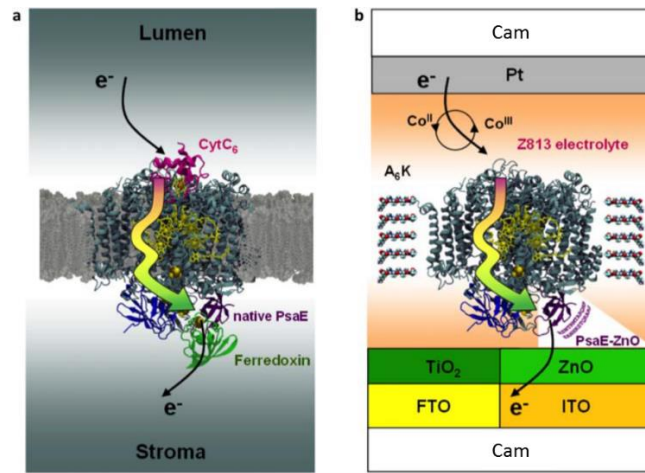
Dünya üzerindeki tüm yüksek organizmalar, bitkiler, yeşil algler ve siyanobakteriler tarafından gerçekleştirilen oksijenik fotosentezden doğrudan veya dolaylı olarak enerji alırlar. PSI reaksiyon merkezinin ve ışık toplayıcı komplekslerin bir süperkompleksidir. Amunts ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada 3.4 Å çözünürlükte PSI yapısı incelenmiştir ve 17 protein alt birimi gözlenmiştir. PsaN süperkompleksi luminal tarafta tespit edildi, amino asitlerin çoğu ise reaksiyon merkezinde gözlemlendi. PSI'nın kristal yapısı, reaksiyon merkezinin 11-12 protein alt biriminin atomik boyuta yakın ayrıntılı resmini verir. Bu seviyede, 168 klorofil, 2 fillokinon, 3 Fe₄S₄ kümeleri ve 5 karotenoid tanımlanmıştır. Bu yapısal bilgiler, doğada en verimli nano-fotokimyasal mekanizmayı anlamamızı sağlar. Proteinlerde bulunan 20 çeşit aminoasit farklı fiziksel ve kimyasal özelliklere sahiptir. Elektrostatik yük, hidrofobiklik gibi özellikleri proteinin yapısını belirler. Psa A/B elektron taşıma sisteminin bir parçası olan altbirimlerdir (Şekil 3.15) [78].



Şekil 3.15. 3.4 Å çözünürlükte PSI'nın yapısal modeli [78].

Fotosentez ışık enerjisini kloroplastın tilakoid membranı boyunca bir proton gradyanı üretmek ve neticede ATP sentezi için kullanılabilen iki yol sağlar. Birinci yol; PSII’de sudan salınan elektronlar PSI yoluyla NADP⁺’e transfer edilir. Bu lineer elektron akışı seri işleyen iki fotokimyasal reaksiyonla başlar. Sitokrom b₆f kompleksi iki fotosistem arasında elektron transferine aracılık eder ve proton gradyanı (ΔpH) üretir. PSI yoluyla sürdürülen ikinci yolda, elektronlar ferrodoksinin ya da NADPH’in indirgenmesiyle plastokinon ve daha sonra sitokrom b₆f kompleksine geri dönüştürülebilir. Böylece bu döngüsel akış indirgenmiş türlerin birikimi olmaksızın ΔpH ve ATP üretir. Sudan NADP⁺’e lineer akış fotosentezin ışığa bağlı reaksiyonlarını açıklamak için yaygın bir şekilde kullanılırken, döngüsel akışın rolü çok açık değildir. Yüksek yapılı bitkilerde döngüsel akış, iki kısmi yedek yollardan ibarettir. Munekage ve arkadaşlarının bu çalışmasında hem PSI döngüsel yolların bozulması hem de etkili bir fotosentez için döngüsel akışın esas olduğunun kanıtı gösterilmiştir [79].

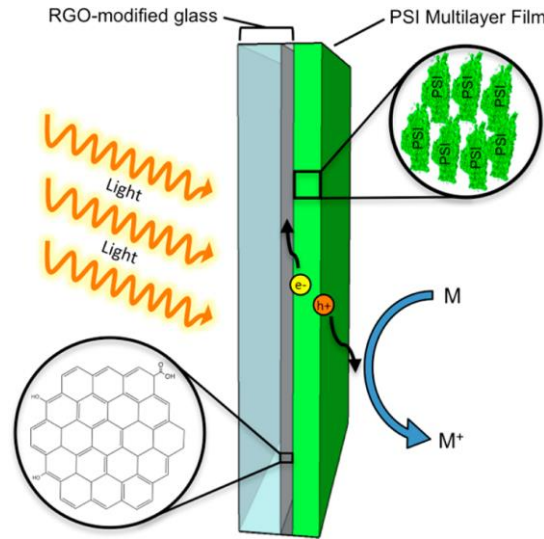
Bol pigment-protein membran kompleksi, PSI dünyanın enerji döngüsü için çok önemlidir. Bu kompleks, güneş ışığını yaşam için gerekli olan kimyasal enerjiye dönüştüren, fotosentezin “Z-düzeni” bir merkezi molekülüdür. Mershin ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada, nano yapılı yarı iletkenler üzerine kendiliğinden organize olan, güneş pillerinde hem ışık toplayıcı hem de yük ayırıcı olarak görev yapan kuru PSI, yüzey aktif peptidlerle stabilize edilmiştir. Standart güneş ışığı altında açık devre fotovoltaj 0.5 V, dolum faktörü % 71, elektriksel güç yoğunluğu 81 mW/cm² ve fotoakım yoğunluğu 362 $\mu A/cm^2$ olarak elde edilmiştir. Önceki çalışmaların aksine, ayrıntılı yüzey kimyası ve ince film depolama gibi parametreler bu verimde sonuçlar elde etmek için basit ve ucuzdur. Fotoanot olarak TiO₂ ve ZnO yarı iletken ince filmler kullanılmıştır. Bu çalışmada kullanılan PSI termofilik siyanobakteri (thermophilic cyanobacteria)’den izole edilmiştir (Şekil 3.16) [80].



Şekil 3.16. Hüresel membranlarda (a) ve iki tip biyo-fotovoltaiik pillerde (b) PSI'nın şematik gösterimi [80].

Güneşten yakıt üretimi; kendiliğinden organize olan moleküllerin güneş ışığını soğurarak ışıktan enerji elde edilmesiyle başlar. Bu elektronik uyarma ardından uygun bir alıcıya transfer edilir. Örneğin, fotosentezde, anten kompleksleri güneş ışığını yakalar ve enerjiyi reaksiyon merkezlerine yönlendirir. Gregory D. Scholes ve arkadaşlarının yapmış olduğu bu çalışmada, çeşitli doğal anten kompleksleri çalışmalarından öğrenilen ilkeler tanımlanmış ve ışık toplayıcı sistemlerin tasarlanması için stratejiler geliştirilmiştir. Böyle sistemlerin, geri bildirim ve kontrolü sağlayan ya da uzun mesafelerde eksitonları aktaran moleküler organizasyonu kullanarak uyarma enerji akışını düzenlemek ve yönlendirmek için, solar yakıt üretiminde kullanılacağı öngörülmüştür. Işık toplayıcı kromoforların; antenlerin düzeni ve fotokoruyucu özelliğinin nasıl olduğu, kuantum tutarlılığı, eksitonik durumların rolü gibi önemli özellikleri betimlenmiştir [81].

PSI doğada bol miktarda bulunması, etkili elektron transferi ve yük ayrımı özelliklerinden dolayı biyotaklit güneş pili uygulamalarında fotoaktif elektrot olarak büyük ilgi görmektedir. Darby ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada çok tabakalı PSI depolanan indirgenmiş grafen oksit (RGO, reduced graphene oxide) kullanılarak tamamen organik, geçirgen ve iletken elektrot geliştirilmiştir (Şekil 3.17). PSI modifiye edilmiş altın elektrot ($1.2-7.9 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) [76], PSI modifiye edilmiş grafen elektrottan ($0.5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) [82] daha yüksek bir akım yoğunluğu göstermiştir. RGO altından daha ekonomik, grafenden daha işlenebilir olması dolayısıyla güneş enerjisi dönüşüm cihazlarında daha ilgi çekicidir [49].



Şekil 3.17. Biyohibrit elektrot sistemi için elektron transfer işleminin şematik gösterimi. Işık RGO elektrottan geçirilerek PSI çok katmanlı filme (yeşil) ulaşabilmektedir. Elektrokimyasal aracı (M) PSI filme elektron sağlamak için kullanılır [49].

Bu tez çalışmasında, bir yapay fotosentez sistemi geliştirmeye yönelik düşük maliyette ve yeterli bollukta bulunan elementlerle ışığı soğurabilen biyolojik sistemlerin biraraya getirildiği hibrit nano yapılar farklı bir bakış açısıyla hazırlanmış ve uygulama çalışmaları yapılmıştır. Biyolojik varlıklar ve süreçlerin modellenerek yeni tür malzemelerin, yapıların ve sistemlerin tasarım ve üretimi üzerine ülkemizde çok ender çalışmalar yapıldığı göz önüne alınacak olursa yapılan bu tez çalışmasının bilim dünyasında gün geçtikçe daha çok ilgi çeken biyo-taklit (biomimicry) çalışmalarında bir kaynak özelliği göstermesi beklenmektedir.



4. MATERYAL ve YÖNTEM

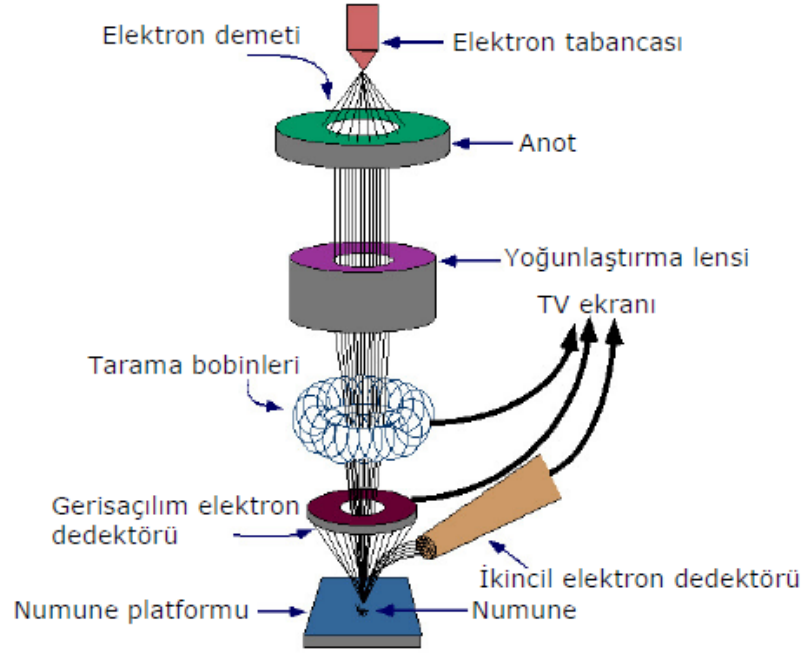
4.1. MATERYAL

4.1.1. Kullanılan Cihazlar

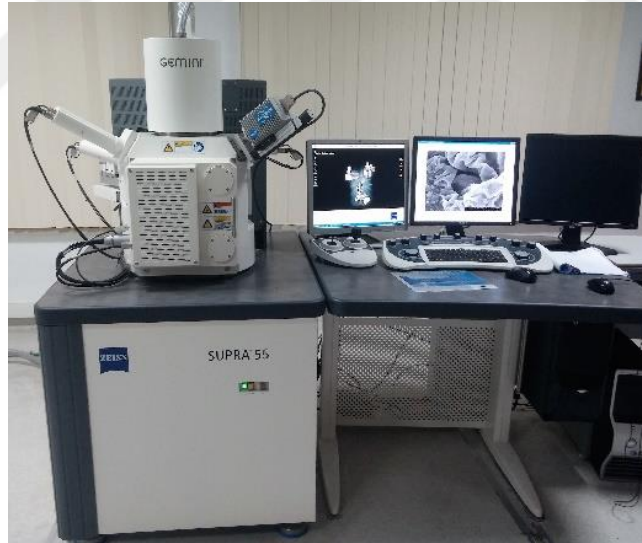
Biyohibrit pil yapımında kullanılmak üzere belirlenen metal oksit nano tozlar Otoklav (BERGHOF, Harretstrasse 1, D-72800 Eningen, type: DAH-904, Voltage: 230 V, Current: 10 A) kullanılarak hidrotermal olarak sentezlenmiştir. Sentezlenen metal oksit nano yapılarının karakterizasyonu çeşitli cihazlar kullanılarak yapılmıştır. Bu nano tozların ya da ince filmlerin yüzey morfolojisi hakkında bilgi edinmek için Alan Yayınımlı-Taramalı Elektron Mikroskopi (FE-SEM, Field Emission-Scanning Electron Microscopy), Zeiss/Supra 55 FE-SEM kullanılmıştır. X-Işını Toz Difraktometresi (XRD, X-ray Powder Diffractometer, Bruker D8 Advanced Series powder diffractometer at ambient temperature, 40 kV, 40 mA, CuK_{α} $\lambda=1.5405 \text{ \AA}$) kullanılarak yapılmıştır. Mn:ZnO nano tozların morfolojik yapısını daha ayrıntılı incelemek amacıyla JEOL-JEM-1011 Geçirimli Elektron Mikroskopi (TEM, Transmission Electron Microscope), (Jeol LTD., Tokyo, Japan), Megaview III digital camera (Olympus Soft Imaging Solutions GmbH, Munster, Germany). 300 mesh formvar kaplı bakır ızgara (formvar-coated copper grid) kullanılmıştır. Nano partiküllerin Zeta potansiyel ölçümleri için Zetasizer cihazı (Marka: Malvern, Nano SZ 90, Zetasizer) kullanılmıştır. ZnO ve Mn:ZnO nano tozların yapı kusurlarını incelemek için EPR (Elektron Paramanyetik Rezonans) cihazı kullanılmıştır (Marka: Bruker EMX and ESP380 spektrometre). Son olarak hazırlanan güneş pillerinin Akım - Voltaj karakterizasyonu için solar similatör cihazı (Marka: Keithley model 2400 digital source meter under simulated solar irradiation illumination AM 1.5 G (100 mW/cm²)) kullanılmıştır.

4.1.1.1. Alan Yayınımlı-Taramalı Elektron Mikroskopi (FE-SEM)

Alan Yayınımlı Taramalı Elektron Mikroskopi vakum ortamında örnek üzerine elektromanyetik lenslerle incelenen elektron demeti gönderilerek yüksek çözünürlükte fotoğraf oluşturulmasını sağlar. Görüntüsü alınan örneğin atomlarıyla etkileşen elektronlar farklı sinyaller oluşturarak yüzey topografyası hakkında bilgi verir. Örnek yüzeyi üzerinden yansıyan elektronlar ve ışınlar (karakteristik X-ışınları) çeşitli dedektörlerde algılanarak görüntü elde edilir. FE-SEM görüntüsü 10 nm derinliğine kadar inebilen ikincil elektronların algılandığı ikincil dedektörden elde edilen görüntüdür [83].



Şekil 4.1. FE-SEM cihazına ait şematik gösterim [84].



Şekil 4.2. Metal oksit nano yapıların morfolojik görüntüsü için kullanılan FE-SEM cihazı.

Metal, polimer, ince film, toz, seramik, jeolojik ve biyolojik numunelerin morfolojik analizi FE-SEM cihazı ile incelenebilmektedir. Ölçüm sırasında numune yüzeyi elektron bombardımanına tutulacağından yüzeyin yanmaması için öncesinde yüksek vakumda platin kaplanmaktadır. Cihazda mevcut olan ikincil elektron görüntüsü (secondary electron image), in-less ikincil, geri yansımaya uğramış elektron görüntüsü (backscattered electrons), katodoluminesans dedektörleri sayesinde yüksek çözünürlükte görüntü elde edilebilmektedir. Ayrıca EDX sistemiyle örneklerin kalitatif ve kantitatif analizi yapılabilmektedir [83].

4.1.1.2. Hidrotermal Sistem (Otoklav)

Otoklav cihazı ile hidrotermal olarak sentezleme işlemi yapılmaktadır, cihaz hidrotermal kristal büyütme için elverişlidir ve hidrotermal metodla yüksek kalitede metal oksit tozları hazırlamak mümkündür.



Şekil 4.3. Nano tozların sentezinde kullanılan hidrotermal sistem (Otoklav).

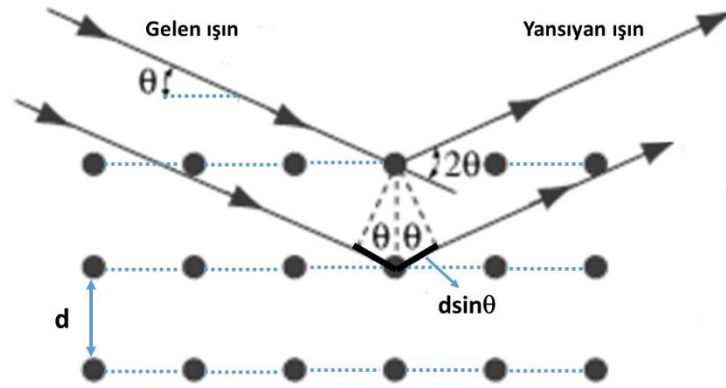
Nano tozların sentezinde, 100 mL kapasiteli otoklav (şekil 4.3) ve 1500 °C'ye kadar çıkabilen bir fırın kullanılmıştır. Yüksek basınç ve sıcaklık olmasından dolayı otoklavla çalışırken otoklavın iyice kapatılmış olmasından emin olmak gerekmektedir. Reaksiyon bittikten sonra oda sıcaklığına kadar soğumadan açılmamalıdır. Buna ek olarak hidrotermal yöntemde basıncın da reaksiyon koşullarını etkilemesinden dolayı aynı basınçta çalışılmasına dikkat edilmelidir. Otoklav cihazı çelik silindir yapıda bir reaktörden ve reaktör içerisine yerleştirilen 100 ml kapasiteli teflon kap, alt ve üst baskı plakası, güvenlik diskisi gibi aparatlardan oluşur. Sıcaklık, hazırlanan çözeltinin pH değeri ve miktarı, reaktiflerin oranı, çözeltideki iyonlar sentez sırasında önemli parametrelerdir [85].

4.1.1.3. X-Işını Toz Difraktometresi (XRD)

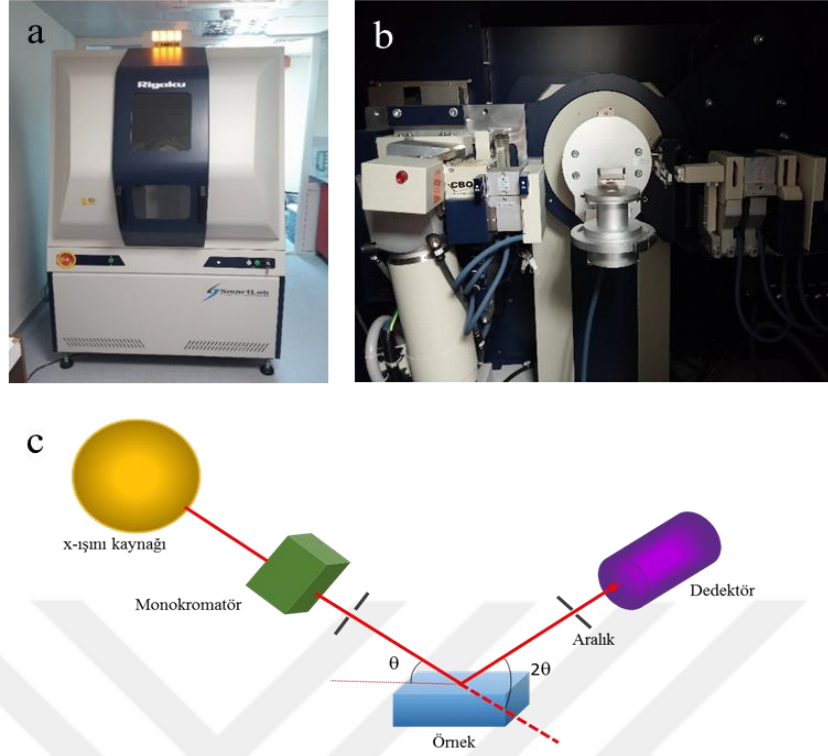
Malzemelerin yapısal analiz çalışmalarında XRD, Bruker D8 Advanced Series powder diffractometer at ambient temperature 40 kV, 40 mA, $CuK\alpha$ $\lambda=1.5405 \text{ \AA}$ ve XRD, Rigaku, Smartlab

model, 40 kV, 30 mA, Cu $K\alpha$, dalga boyu: 1.5405 Å marka ve modelde iki ayrı X-ışını toz kırınım cihazı kullanılmıştır. XRD cihazıyla hacimsel-katı (bulk) yapı, ince film, toz, jel, kremi yapılara bakılabilmektedir. X-ışını analiziyle numunelerin kristal yapısı hakkında ayrıntılı bilgi almak mümkündür. Ayrıca, kalitatif, kantitatif faz analizi, stres, ince filmin fazı ve kalınlığı gibi birçok analiz yapılabilmektedir. Faz analizinde elde edilen spektrumun incelenmesi sonucu kristal yapının yanısıra materyalin (toz, ince film) tanecik boyutu, kusur yoğunluğu, stres, örgü sabiti gibi özellikleri bir takım hesaplamalarla belirlenebilmektedir.

X-ışını kırınımı Bragg Yasası'na ($n\lambda=2d\sin\theta$) dayanmaktadır. X-ışınları birbirine paralel düzlemlerden yansıyarak detektöre aktarılır ve böylece numunenin kristal fazı hakkında bilgi elde edilir. Düzlemlerden yansıyan ışınlarbağlı olarak elde edilen yönelimler (pikler) miller indisleriyle (hkl) ifade edilir. Buradan pik şiddetine bağli olarak en çok ya da en az yansımanın hangi düzlemden kaynaklandığı anlaşılabilir.

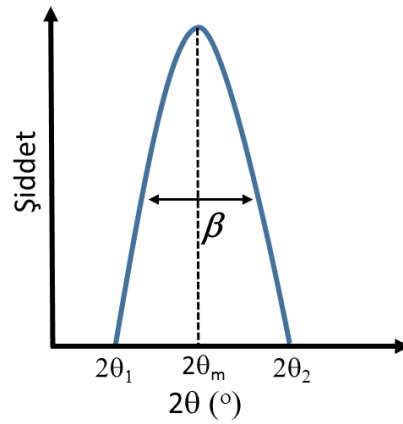


Şekil 4.4. Bir kristalde X - ışını kırınımına ait şematik gösterim [86].



Şekil 4.5. Ölçümlerde kullanılan a) ve b) XRD Cihazı ve c) şematik gösterimi [88].

XRD analizinde taneçik boyutu, kusur yoğunluğu, stres gibi parametreler belirlenirken hesaplamalarda kullanılan yarı maksimum genişliği ve maksimum $2\theta_m$ açısı Şekil 4.6'da gösterilmektedir.



Şekil 4.6. Tipik bir XRD pikinde yarı maksimum genişliğinin (β) gösterimi [86].

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (5)$$

Tanecik boyutu denklem (5)'te verilen Debye Sherrer formülüyle hesaplanmıştır. Sherrer formülünde, K şekil faktörü olup sabittir ve hesaplamalarda 0.9 alınmıştır, $\lambda=1.54 \text{ \AA}$ XRD cihazında kullanılan Cu $K\alpha$ 'nın dalgaboyudur [86, 87]. β ise yarı maksimum genişliğidir. θ açısı maksimum pike karşılık gelen $2\theta_m$ 'un yarısıdır. Ayrıca örneklerin kusur yoğunluğu ve stres hesabı sırasıyla denklem (6) ve (7)'deki formüller kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\delta = \frac{1}{D_{hkl}^2} \quad (6)$$

$$\varepsilon = \frac{\beta \cos \theta}{4} \quad (7)$$

4.1.1.4. Elektron Paramanyetik Rezonans (EPR) Spektroskopisi

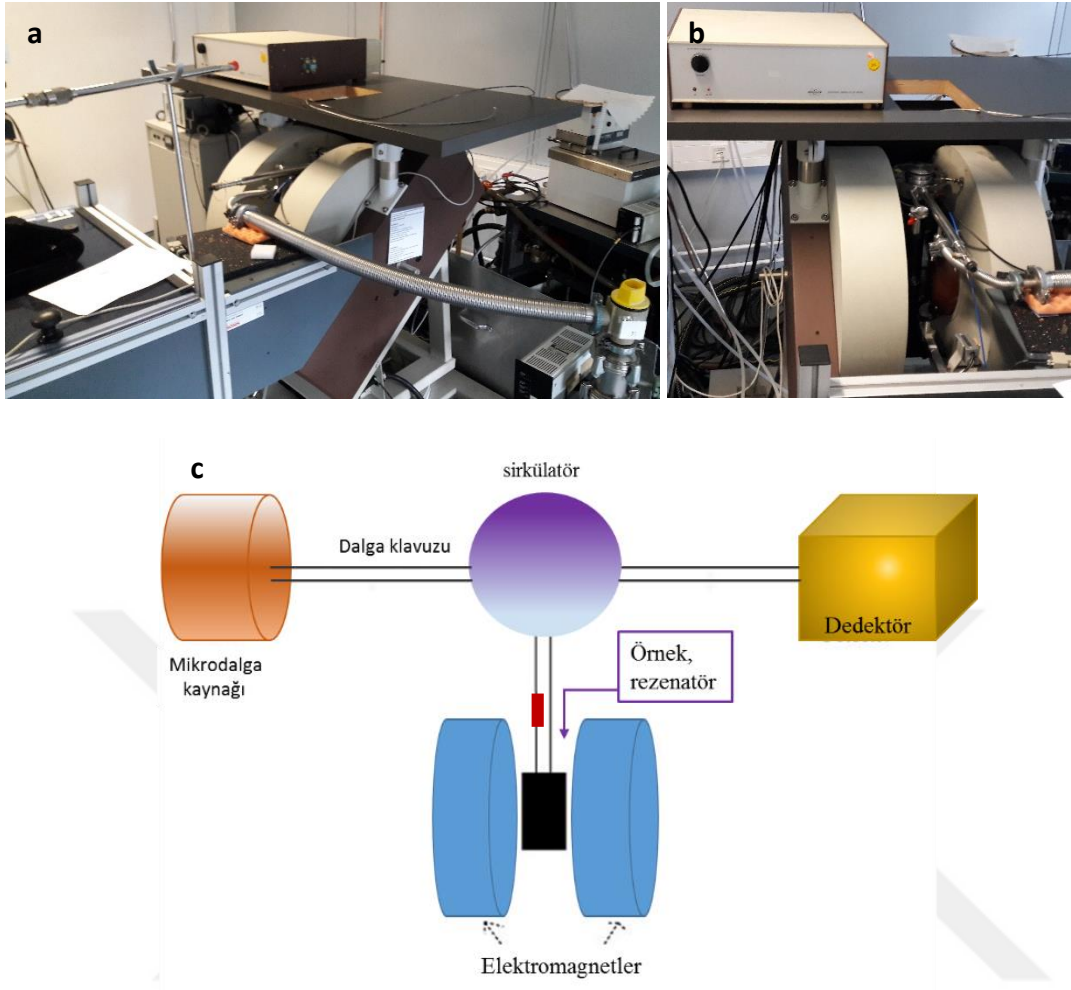
ZnO ve Mn katkılı ZnO nano tozların manyetik özellikleri hakkında bilgi edinmek için EPR spektroskopisi ölçümleri Freiburg Üniversitesi – Fizikokimya Enstitüsü'nde (Almanya) yapılmıştır. X-bandı (9.47 GHz) and Q-bandı (34.2 GHz) sürekli dalga EPR ölçümleri oda sıcaklığında bulunan dikdörtgen TE102 (X-bandı) ve dielektrik-halka TE011 (Q-bandı) rezonatörler kullanılarak, sırasıyla Bruker EMX ve ESP380 spektrometre ile yapılmıştır. Manyetik alandaki yarıлма g-faktör ($g= 2.0036$) olarak bilinen polikristal DPPH (2-diphenyl-1-picrylhydrazyl) ile tespit edilir. EPR spektrumunda X bandı 7-12 GHz'e karşılık gelirken, Q bandı 30-50 GHz'e karşılık gelir [89-91].

EPR ölçümlerinde kullanılan X (9.47 GHz), Q (34.2 GHz) ve W (95 GHz) bandları Bruker ve Varian gibi firmaların ürettikleri standart EPR frekanslarıdır. Bandlar ve frekans aralıkları Tablo 4.1'de verilmiştir.

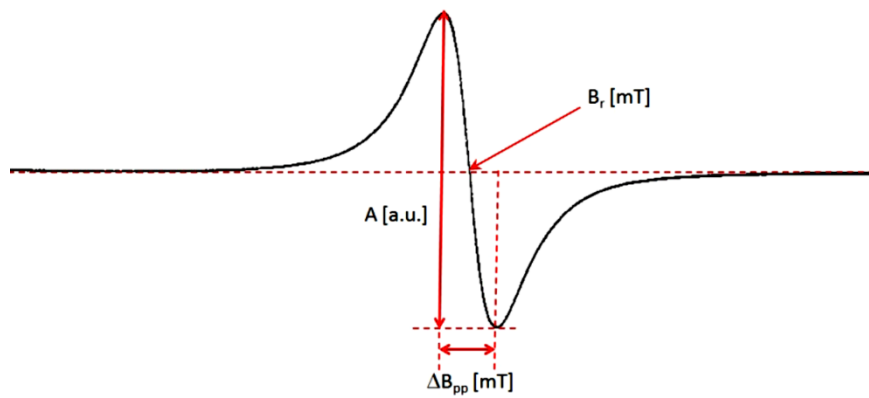
Tablo 4.1. Bantlar ve frekans aralıkları [89-91].

Bantlar	Frekans Aralığı
L Bandı	1-2 GHz
S Bandı	2-4 GHz
C Bandı	4-8 GHz
X Bandı	8-12 GHz
Ku Bandı	12-18 GHz
K Bandı	18-26.5 GHz
Ka Bandı	26.5-40 GHz
Q Bandı	30-50 GHz
U Bandı	40-60 GHz
V Bandı	50-75 GHz
E Bandı	60-90 GHz
W Bandı	75-110 GHz
F Bandı	90-140 GHz
D Bandı	110-170 GHz

EPR spektroskopisinin en temel uygulaması için mikrodalga radyasyon kaynağı, elektromagnet, rezonatör ve dedektör gereklidir. Mikrodalga radyasyonu net bir frekansta, genlikte ve fazda dalga ayarlayabilme özelliğine sahip bir klistron tarafından üretilir ve güçlendirilir [89-91]. EPR spektroskopisi doğa bilimleri, tıp, biyoteknoloji gibi birçok alanda uygulaması olan, malzeme içerisindeki yapı kusurları hakkında bilgi veren, temeli manyetik rezonansa dayanan bir spektroskopidir (Şekil 4.7). Uygulanan manyetik alan etkisinde manyetik momentler mıknatıs gibi davranır ve elektronların sahip oldukları spin değerlerine göre mümkün olan enerji seviyelerine yarıma gerçekleşir. Manyetik alan içerisindeki devinim yapan atoma mikrodalga gönderilerek uyarılan atomun elektronları sahip oldukları enerji fazlasını ortama aktarırken bir mikrodalga sinyali oluşur. Dedektörde algılanan sinyal her atom için karakteristik olan Larmor frekansındadır. Farklı atomların devinim frekanslarının da farklı olması nedeniyle mikrodalga frekansı ayarlanarak manyetik alan içerisinde istediğimiz atomları uyarabiliriz.



Şekil 4.7. a) ve b) EPR spektrometresi ve c) şematik gösterimi [92].



Şekil 4.8. EPR spektrumunun birinci türevi. Genlik (A), Çizgi genişliği (ΔB_{pp}), rezonansa manyetik indüksiyon (B_r) [93].

Çizgi genişliği, eşlenmemiş elektronlar arasındaki etkileşim hakkında bilgi verir. Çizgi genişliği, örnek içerisinde serbest radikallerin güçlü dipolar etkileşimleri durumunda artar. Dipolar etkileşimler serbest radikaller arası mesafe azaldıkça artar [94, 95].

Spektroskopik Yarılma Faktörü (g faktör)

Manyetik çevreleri farklı olan eşlenmemiş elektronlar farklı g değerlerine sahiptir. g değeri, incelenen örneğin elektriksel, yapısal ve manyetik özellikleri hakkında bilgi verir. g faktörü her atom için karakteristiktir.

g faktörü rezonans durumunda aşağıdaki formüle göre hesaplanır [94]:

$$g = h\nu / \mu_B B_r \quad (8)$$

Burada h plank sabiti, ν mikrodalga frekansı, μ_B Bohr magnetonu ve B_r rezonans durumunda magnetik alanın indüksiyonu [93]. Eğer yapı izotropi gösteriyorsa yani her yönde aynı davranıyorsa g değeri kuantum sayılarına bağlı olarak aşağıdaki formülden elde edilir;

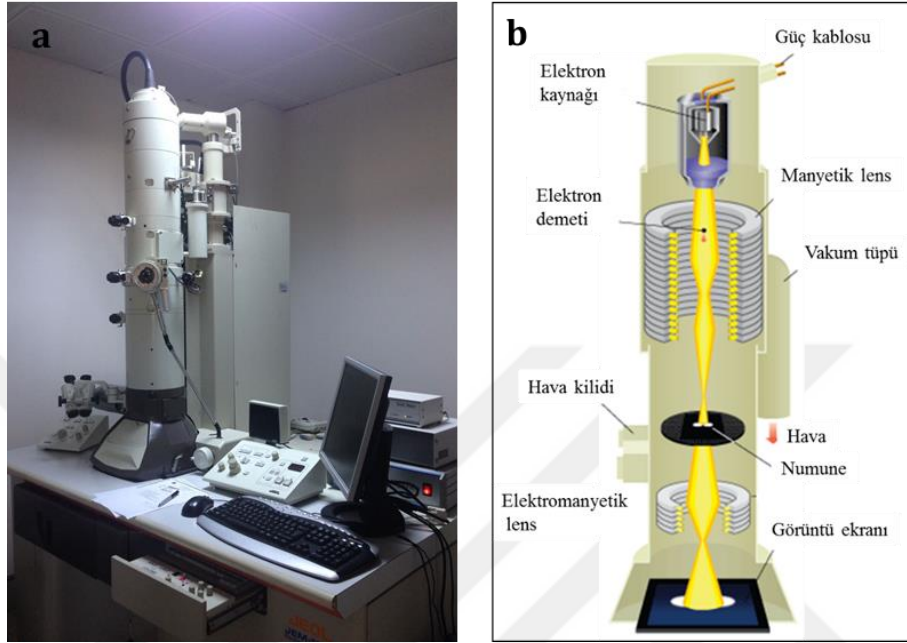
$$g_j = 1 + \frac{j(j+1)+s(s+1)-l(l+1)}{2j(j+1)} \quad (9)$$

İzotropik yapılarda g faktörü matrisin köşegen elemanları toplamının 3'e bölümüyle elde edilirken, anizotropik yapılarda g faktörü bir matristir [96, 97].

4.1.1.5. Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM)

Örneklerin yüzey morfolojisi analizi için JEOL-JEM-1011 Geçirimli Elektron Mikroskobu (Transmission Electron Microscope, Jeol LTD., Tokyo, Japan) marka TEM cihazı kullanılmıştır. Nano tozlar Megaview III digital camera (Olympus Soft Imaging Solutions GmbH, Munster, Germany) ile resmedilmiştir. Görüntü öncesi nano tozlar etanolde iyice karıştırılıp TEM ölçümlerinde kullanılan 300 mesh formvar kaplı bakır ızgara üzerine damlatılmıştır ve son olarak açık havada kurutulup ölçüme hazır hale getirilmiştir. TEM mikroskobu 100 kV'luk bir hızlandırma geriliminde çalışmaktadır. TEM'i FE-SEM'den ayıran en önemli fark TEM ölçümü sırasında elektronlar numunenin içerisinden geçip dedektörde bir sinyal oluştururken FE-SEM'de elektronlar numune yüzeyine çarpıp yansıyarak dedektöre aktarılmaktadır. Ayrıca TEM

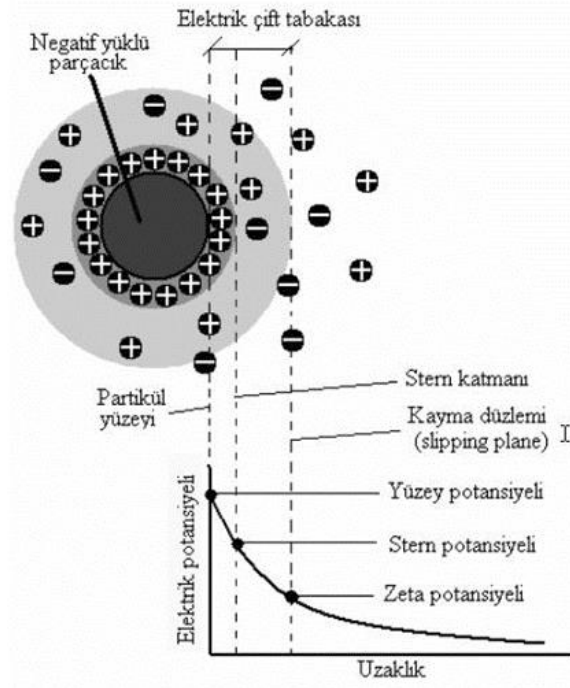
ölçümünde numunenin yüzeyinin iletken olması gerekmemektedir. Ancak FE-SEM ölçümü için yüzeyin mutlaka iletken bir tabaka ile kaplanması gerekmektedir. FE-SEM ve TEM ölçümlerinde elektronlar çok kolay sapmalar gösterebilecekleri için bütün olay vakum ortamında gerçekleştirilir.



Şekil 4.9. a) Ölçümlerin yapıldığı TEM cihazı ve b) şematik gösterimi [98].

4.1.1.6. Zetasizer Cihazı (Dynamic Light Scattering - DLS)

Taneciklerin koloidal bir şekilde dağılım gösterdiği bir sıvı çözelti içerisindeki pozitif yüklü (katyon) ve negatif yüklü (anyon) iyonlar taneciklerin yüzey yüküne ters işaretli olacak şekilde taneciklerin yüzeyine doğru çekilirler. Burada elektrostatik bir etkileşme gerçekleşir. Tanecik etrafında toplanan zıt yüklü iyonların oluşturduğu bölgeye stern düzlemi denir. Stern düzleminde sonra iyonların difüzyon ile hareket ettiği bir difüzyon bölgesi vardır. Bu bölgenin dışında kalan iyonlar parçacıktan bağımsız hareket ederler. Kayma düzlemindeki elektrik potansiyeline zeta potansiyeli denir (Şekil 4.10). Elektrostatik dağılım hakkında ayrıntılı bilgi veren Zeta potansiyeli, taneler arasındaki itme-çekme etkisini belirler. Ölçümlerde hem sıvının hem de sıvı içerisindeki taneciklerin içeriği elektrostatik etkileşme açısından önemlidir. Taneciklerin tampon çözelti içerisindeki davranışları zeta potansiyel değerleri ile belirlenir. Ayrıca hazırlanan kolloid çözeltinin konsantrasyonu zeta potansiyel ölçümlerinde önemli bir parametredir. Kırılma indisi, viskozite, soğurma gibi parametreler de ölçümlerde etkilidir [99-101].



Şekil 4.10. Sıvı içerisinde negatif yüklü bir parçacığın etrafındaki tabakaların şematik gösterimi [101].



Şekil 4.11. Metal oksit nano partiküllerin zeta potansiyel ölçümlerinde kullanılan zetasizer cihazı.

Zeta potansiyel ölçümleri için şekilde gösterilen Malvern, Nano SZ 90, Zetasizer marka cihaz kullanılmıştır. Sıcaklık 20 °C -90 °C, kırılma indisi 1,2-1,65 aralığındadır.

4.1.1.7. Solar Simülör Cihazı

Solar similatörler güneş pillerinin verimini ölçmek için kullanılan cihazlardır. Doğal güneş ışınlarına yakın olacak şekilde taklit edilen ışık kaynağından çıkan ışınları hazırlanmış olan güneş

pili üzerine düşürüp bir fotovoltaik akım oluşturarak bir akım -gerilim eğrisi elde edilmektedir. Buna bağlı olarak ölçümle birlikte güneş pili verimi (η), dolum faktörü (FF), güneş ışınımına doğrudan bağlı olan sistemde akımı sağlayan kısa devre akımı (I_{sc}), açık devre gerilimi (V_{oc}), maksimum akım (I_m) ve maksimum gerilim (V_m) doğrudan ölçülebilmektedir. Pil verimi ve pilin bir güç kaynağı olarak kalitesini gösteren dolum faktörü teorik olarak sırasıyla denklem (10) ve (11)'de verilen formüllere göre ayrıca hesaplanabilmektedir.

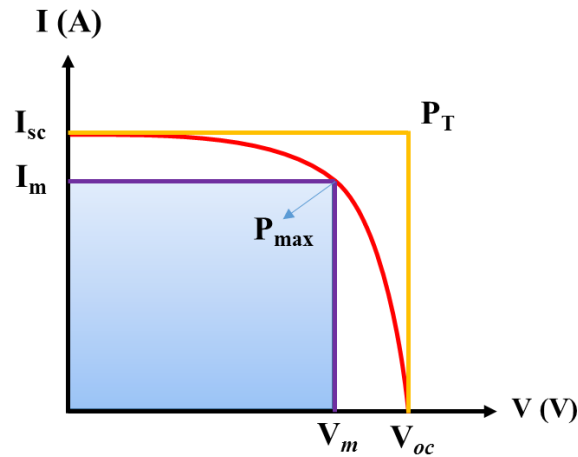
Güneş pili verimi;

$$\eta = \frac{V_{oc} I_{sc} FF}{P_{in}} \quad (10)$$

Dolum faktörü;

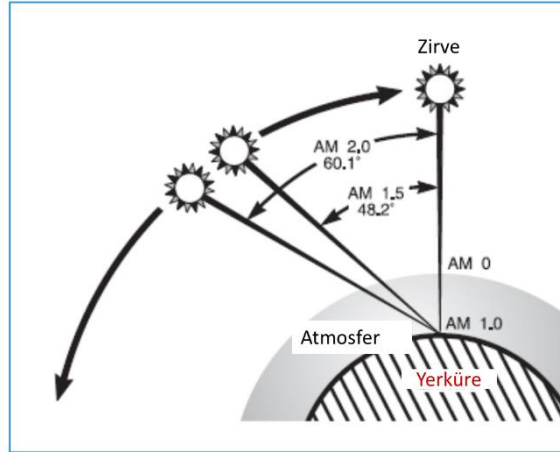
$$FF = \frac{P_{max}}{P_T} = \frac{V_m I_m}{V_{oc} I_{sc}} \quad (11)$$

formülleriyle ifade edilir. Formüldeki P_{in} giriş gücü olup 100 mW/cm^2 şiddetindedir (spektral dağılım 1.5 A. M.). P_T toplam güç ve P_{max} , maksimum güçtür. I-V grafiği üzerinde hangi bölgelere karşılık geldiği açıkça görülebilir (Şekil 4.12) [102].



Şekil 4.12. Tipik bir güneş pili için akım-voltaj (I-V) karakteristiği.

Bu çalışmada I-V karakterizasyonu için simüle edilmiş güneş radyasyonu aydınlatması altında Keithley model 2400 dijital kaynak ölçer A. M. 1.5 G (100 mW/cm^2) solar simülatör cihazı ve ışık kaynağı olarak ksenon lamba kullanılmıştır.



Şekil 4.13. Hava kütlesi (A. M.) biriminde yol uzunluğunun zirve açısıyla değiştiğini gösteren şematik gösterim [102].



Şekil 4.14. Hazırlanan biyo-fotovoltaik güneş pillerinin ölçümünde kullanılan solar simülasyon cihazı.

Hazırlanan bütün biyoelektrokimyasal güneş pillerinin I-V karakterizasyonu yukarıda marka ve modelinden bahsedilen solar simülasyon cihazı ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.14).

4.1.2. Kullanılan Kimyasallar

Yapılan deneylerde kullanılan kimyasallar;

Çinko asetat dihidrat ($Zn(CH_3CHOO)_2 \cdot 2H_2O$), Çinko Nitrat hexahidrat ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) Polietilenglikol (PEG300) ($(C_2H_4O)_nH_2O$), Tetrahidrofuran (C_4H_8O), Amonyak (NH_3), Mangan Nitrat Tetrahidrat $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, Etanol (C_2H_6O), Demir Nitrat Nonahidrate $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ Oleik Asit ($C_{18}H_{34}O_2$), Trietanolamin ($C_6H_{15}NO_3$), Sodyum hidroksit ($NaOH$), Nickel acetate ($Ni(CH_3CO_2)_2$), tetrabutylamine hydroxide ($(C_4H_9)_4NOH$), Asetonitril, agaroz ($C_{24}H_{38}O_{19}$) 1,1'-karbonildiimidazol ($(C_3H_3N_2)_2CO$), Toluen (C_7H_8), PBS (Phosphate Buffer Solution), Titanyum (IV) izopropoksit $Ti(OCH(CH_3)_2)_4$, Asetik asit (CH_3COOH), Nitrik asit (HNO_3), 4-tert-butilpridin, N-metil-N-butil-imidazol iyodür, Lityum İyodür (LiI), İyot.

4. 2. YÖNTEMLER

Bu tez çalışmasında, biyohibrit pil yapılarını oluşturmak için öncelikle metal oksit nano malzemeler sol-jel ve hidrotermal metodla sentezlenip, FTO cam yüzeylere çeşitli yöntemlerle kaplanmıştır. Bu işlem sırasında nano boyutlu metal oksit yapıların homojen tanecik dağılımı göstermesine dikkat edilmiştir. Hazırlanan metal oksit elektrotların gerekli analizleri yapıldıktan sonra PSI protein aşamalı olarak bu metal oksit tabakalara elektrostatik olarak bağlanma işlemi gerçekleştirilmiştir. PSI'nın çift katman halinde bağlandığı bu metal oksit elektrotlarla güneş pili yapılmıştır ve solar simülatör cihazı ile fotovoltaiik etkisi araştırılmıştır. Ayrıca hematit ile hazırlanan biyohibrit pil için H_2 gazı üretimi analizi yapılmıştır.

4.2.1. Nano Yapılı ZnO ve Mn katkı ZnO Hazırlanması

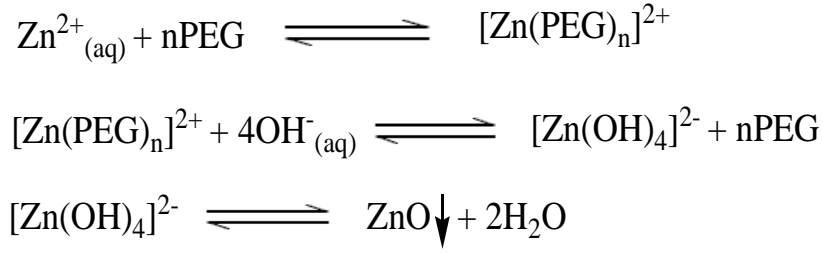
ZnO nano partiküller, diğer metal oksit yapılarda olduğu gibi hidrotermal veya mikrodalga sistemleri kullanılarak sentezlenebilir. Hidrotermal metod yüksek kalitede metal oksit tozları hazırlamak için ıslak kimyasal metodlardan birisidir. Hidrotermal metodla elde edilen tozlar iyi bir kristal düzene sahiptir ve makroskopik boyutta aglomerasyon göstermemektedir. Hidrotermal reaksiyon süresince çözeltinin süper doygunluğunun (supersaturation) düşük olmasından dolayı, hidrotermal metodla hazırlanan partiküller düzenli polihedral kristal yüzeye sahip olma eğilimi göstermektedir. Bu yüzden hidrotermal metod ayrıca kristallerin büyüme davranışlarını incelemek için kullanılabilir ideal bir metottur. Bir otoklavda reaksiyon, sıcak bölgeden (alt kısım-besleyici bölge) soğuk bölgeye (üst kısım-kristalizasyon bölgesi) doğru parçacıkların taşınmasıyla birlikte çözünürlüğün değişmesiyle gerçekleşir [85].

Sentezlerde, 100 ml kapasiteli otoklav ve 1500 °C'ye kadar çıkabilen bir fırın kullanılmıştır. Hidrotermal sentez sırasında reaktörün sıkı bir şekilde kapatılmış olmasından emin olmak ve reaksiyon bittikten sonra oda sıcaklığına kadar soğumadan açılmaması gibi hususlara dikkat edilmesi gerekmektedir.

Tipik bir sentezde, çinko asetat dihidrat $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ oda sıcaklığında bir miktar saf suda çözülür ve üzerine sodyum hidroksit (NaOH) eklenerek karışması sağlanır. Bu işlemin sonunda berrak bir çözelti oluşur. Daha sonra bu çözelti etanol ile karıştırılarak teflon kaplı bir hidrotermal kaba konulur. Farklı sıcaklık ve sürelerde hidrotermal sistemde bekletilerek ürün elde edilir. Çözelti soğuduktan sonra süzülür ve sırasıyla etanol ve saf su ile iyice yıkanır. Son olarak ürün bir etüvde 80 °C'de belli bir sürede kurutulur. Bu şekilde elde edilen metal oksit tozlar, yine bir bağlayıcı kullanılarak istenilen yüzeylere kaplanabilir [103].

Bir diğer yöntem ise ZnO sentezi için Cheng ve arkadaşları yine hidrotermal yöntem kullanarak cam alttaban yüzeye dik şekilde sıralanmış çubuklar elde etmişlerdir [104]. Öncelikle, çinko asetat dihidrat ($Zn(CH_3CHOO)_2 \cdot 2H_2O$) ve polietilenglikol (PEG300) homojen bir şekilde karıştırıldıktan sonra üzerine trietanolamin eklenmiştir. Hazırlanan bu çözelti başlangıç çözeltisi olup cam alttabanlara spin kaplama yöntemiyle kaplanarak ZnO kaplı bir yüzey oluşturmak için daha sonra belli sıcaklıkta tavlama işlemi yapılmıştır. Ayrıca hazırlanan çinko nitrat ve sodyum hidroksit sulu çözeltilerinden eşit hacimde alınıp, tavlama örnekler bu karışım içerisinde hidrotermal olarak kaplanmıştır. Son olarak kaplanan örnekler, etanol ve saf su ile yıkanıp, 80 °C'de kurutulmuştur [104]. Çalışmamızda yukarıda verilen farklı yöntemlere benzer bir yöntem kullanılmıştır. ZnO ve Mn katkılı ZnO deney prosedürleri aşağıdaki gibidir;

Bu tez çalışmasında, ZnO sentezi için öncelikle 0.1 M (2.97 g) $Zn(NO_3)_2$, 100 ml saf su ile homojen şekilde karıştırılmıştır. Hazırlanan bu karışıma 3.36 g PEG300 ilave edilmiştir. Çözeltinin pH değeri 10 olacak şekilde amonyak (NH_3) eklenmiştir. Elde edilen bu son çözelti 70 °C'de belli sürelerde hidrotermal olarak sentezlenmiştir. Son olarak süzülüp saf su ile yıkanan tozlar 80 °C'de kurutulmuştur. 1, 6, 12, 24 ve 36 saat olmak üzere süreye bağlı olarak hazırlanan nano tozlar için sürenin yapı üzerinde nasıl bir etkisinin olduğu ayrıntılı bir şekilde incelenmiştir. Aynı şekilde Mn katkılı ZnO nano tozların sentezi için süreye bağlı hazırlanan örneklerden 6 saat süreyle sentezlenen nano toz yöntemi kullanılarak devam edilmiştir. 6 saat süreyle sentezlenen nano tozların morfolojik yapısı daha düzgün olduğu için Mn katkılılarda bu örnek tercih edilmiştir. Aynı yöntemle hazırlanan ZnO çözeltisine belli oranlarda (6 saat-X1: katkısız, X2: 5×10^{-4} mol; X3: 10×10^{-4} mol; X4: 25×10^{-4} mol; X5: 75×10^{-4} mol; X6: 100×10^{-4} mol; X7: 250×10^{-4} mol) 100 µl mangan nitrat tetrahidrat ($Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$) çözeltisi eklenmiştir. Son çözelti 70 °C'de 6 saat hidrotermal olarak sentezlenmiştir. Süzülüp saf su ile yıkanan tozlar 80 °C'de kurutulmuştur. Mn konsantrasyonu arttıkça tozların renginin koyulaştığı gözlenmiştir. ZnO toz oluşumu aşağıdaki reaksiyonlara göre gerçekleşmiştir [6].



Sıcaklığın artmasıyla $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ dehidrasyona uğrar ve son olarak ZnO oluşur.

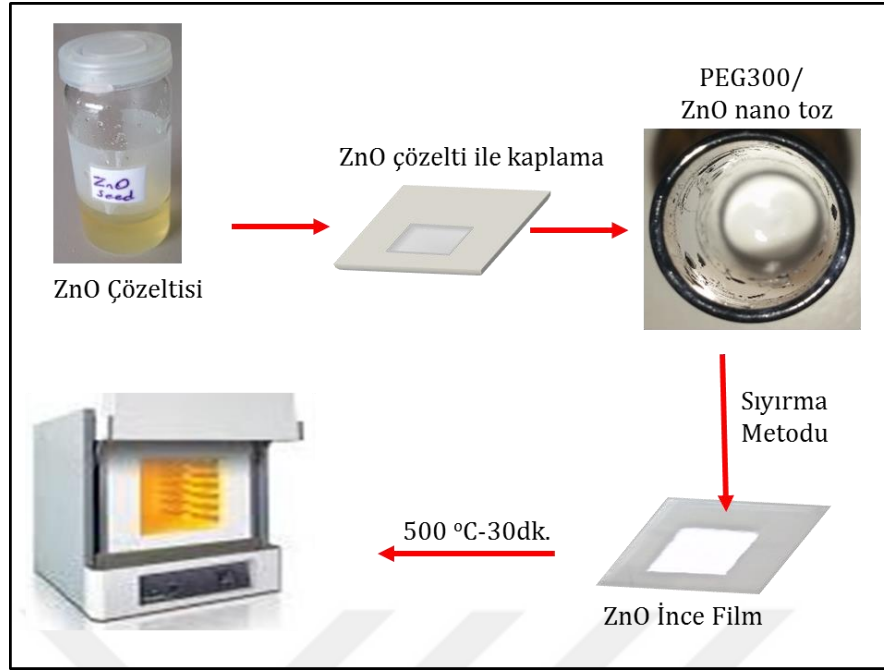


Şekil 4.15. Sırasıyla süreye bağlı olarak sentelenen ZnO nano tozlar ve Mn katkılı ZnO nano tozlar.

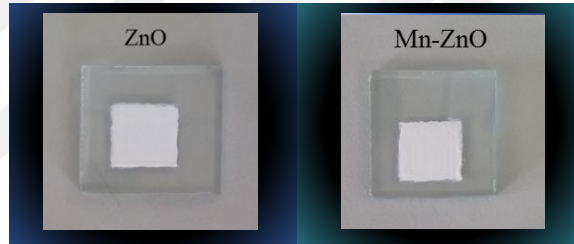
Sentezlenen ZnO nano tozlarıyla ince film oluşturmak için bu nano tozların FTO alttabana düzgün bir şekilde tutunması gerekiyordu. Bunun için daha önce hazırlanmış olan ZnO çözeltisi ile döndürme yöntemi kullanılarak FTO yüzeyler kaplanmıştır ve 500 °C'de 10 dk. sinterlenmiştir. Böylece ZnO nano tozların FTO yüzeyde çatlak oluşturması gibi istenmeyen durumların önüne geçilmeye çalışılmıştır. İlk tabaka için hazırlanan ZnO çözeltisi prosedürü şu şekildedir;

0.1 M $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 10 ml PEG300'de çözülmüştür. Üzerine 5 ml trietanolamin eklenmiştir. Hazırlanan bu son çözelti 60 °C'de 30 dk. karıştırılmıştır [104].

ZnO çözeltisi ile kaplanan FTO yüzeylere nano tozları tutturmak için birçok yöntem denenmiştir. Örneğin etil selüloz ile alttabana tutturulmaya çalışılmıştır. Ancak yüzeye tutunmakta zorluk çekildiği için çok başarılı olunamamıştır. Ancak son olarak PEG300 kullanılarak hazırlanan ZnO viskoz kıvamda karışımla ZnO nano tozların FTO yüzeye tutunması sağlanmıştır. Burada sıyırma ile kaplama yönteminden yararlanılmıştır. FTO yüzey üzerine başarılı bir şekilde çekilen ince filmler 500 °C'de 30 dk. sinterlenmiştir (Şekil 4.15).



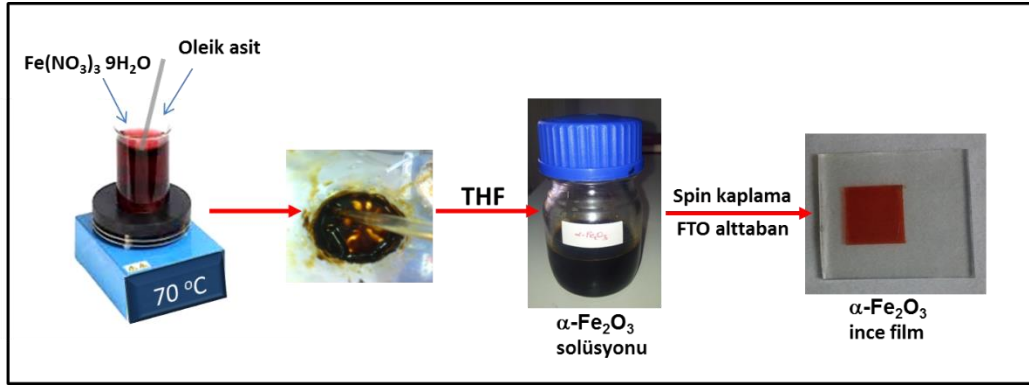
Şekil 4.16. ZnO ince film hazırlama aşamaları.



Şekil 4.17. Sıyırma yöntemi ile kaplanan ZnO ve Mn:ZnO ince filmler.

4.2.2. Nano Yapılı α -Fe₂O₃ Hazırlanması

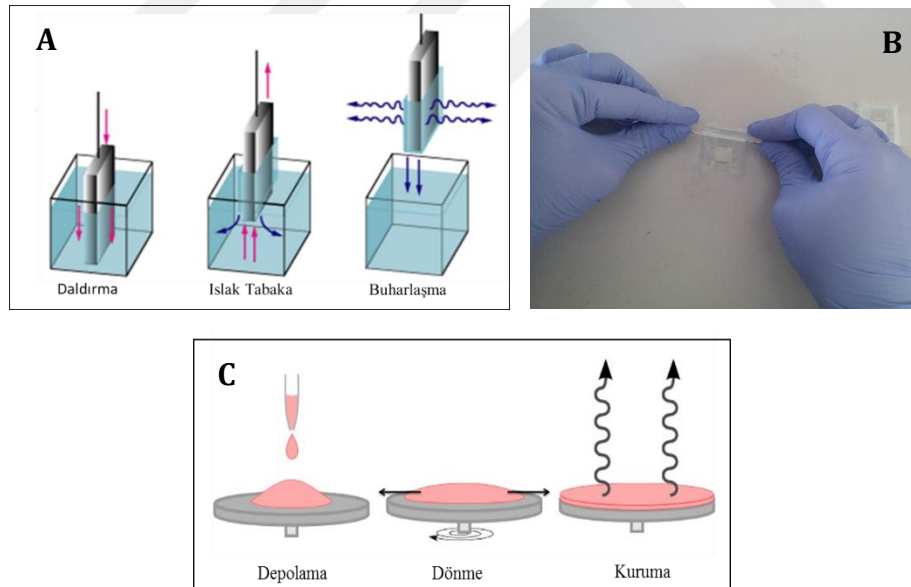
α -Fe₂O₃ sol-jel çözeltisi, Bora ve arkadaşları tarafından çalışılan ve literatürde rapor edilen metoda benzer bir yol izlenerek hazırlanmıştır [105]. Bu yöntemde göre demir nitrat nonahidrat (Fe(NO₃)₃.9H₂O) ve oleik asit (C₁₈H₃₄O₂) homojen bir sıvı faz elde edilinceye kadar 70 °C'de ısıtılmıştır. Daha sonra sıcaklık artırılarak kırmızı-kahve renkli viskoz bir kıvam elde edilinceye kadar 90 dakika süreyle ısıtma işlemine devam edilmiştir. Homojen karışım oda sıcaklığına soğutulduktan sonra 24 saat süreyle karışmaya bırakılmış ve sonrasında üzerine 80 ml tetrahidrofuran (THF) ilave edilmiştir. Elde edilen çözelti 30 dakika süreyle karıştırılmış ve balçık kıvamındaki çökelti santrifüj yapılarak ortamdan ayrılmıştır. Santrifüj işleminden sonra FTO yüzeyleri kaplama işlemi için kullanacağımız sol-jel çözeltisi hazır hale gelmiştir.



Şekil 4.18. Hematit solüsyonu ve ince film hazırlama aşamaları.

Şekil 4.18'te kaplama aşamaları verilen hematit ince filmler 550 °C'de üç aşamalı olarak tavlانmıştır.

Hazırlanan bütün metal oksitleri FTO yüzeylere kaplamak için üç farklı kaplama metodu kullanılmıştır. Bu yöntemler; daldırarak kaplama (dip coating), döndürerek kaplama (spin coating) veya sıyrma ile kaplama (doctor blading) yöntemleridir. Kaplama sonrası ince filmler belli sıcaklıklarda ve sürelerde sinterlenmiştir.



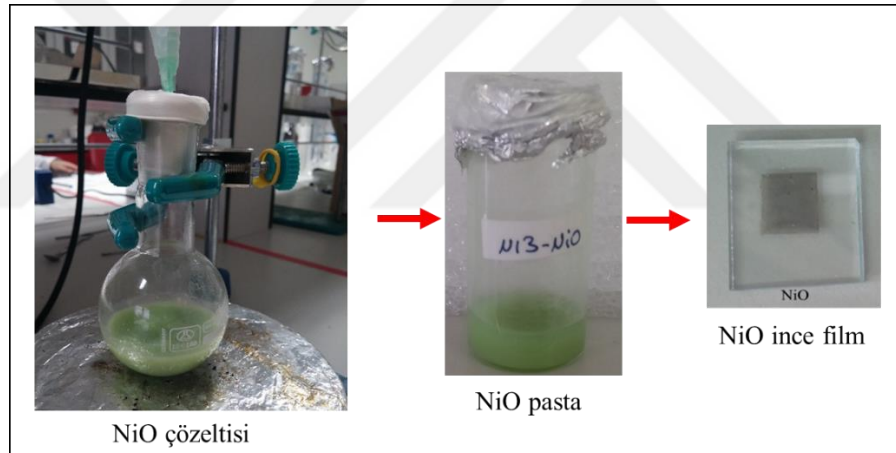
Şekil 4.19. A) Daldırma yöntemi **B)** Sıyrma Yöntemi **C)** Döndürerek (spin) kaplama yönteminin şematik gösterimi [106, 107].

4.2.3. Nano Yapılı NiO Hazırlanması

NiO nano tozların sentezi sol-jel metodu kullanılarak gerçekleştirildi. Nikel asetat (kuru-sarı), tertbutilamin hidroksit ile 40 °C'de homojen oluncaya kadar yaklaşık 2 saat manyetik

karıştırıcıda karıştırıldı. Ardından belli bir miktar etanol eklendi. Faz farkı oluncaya kadar 85 °C'de manyetik ısıtıcıda ısıtıldı ve sonrasında oda sıcaklığına getirildi. 13000 rpm'de belli bir süre santrifüj edildi. Daha sonra etanolle birkaç kez santrifüj edilerek örnek yıkandı. Elde edilen koyu yeşil madde azot ortamında muhafaza edildi. NiO (0,55 g) alınarak 3,5 ml etanolle ultrasonik banyoda iyice dispers edildi, alttabana tutunabilmesi için etil selüloz eklendi. Viskoz kıvama gelinceye kadar (hafif akışkan) spatül yardımıyla karıştırıldı. Hazırlanan bu madde FTO yüzey üzerine yüzey düzgün ve pürüzsüz olacak şekilde sıyırma yöntemiyle çekildi. Hazırlanan ince filmler 550 °C'de 2 saat sinterlendi [108].

NiO ince filmlerin yüzeyinde çatlak oluşması nedeniyle film kaplamadan önce ayrıca bir NiO çözeltisi hazırlanmış olup FTO cam yüzeylere döndürme yöntemiyle kaplama yapılmıştır. Döndürme yöntemiyle kaplanan NiO çözeltisinin sentez metodu şu şekildedir; 0.1 g $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 4 ml oleik asitle homojen bir şekilde karıştırılmış ve üzerine 1 ml triethylamine ilave edilmiştir. Hazırlanan çözelti 70 °C'de 3 gün süreyle karıştırılmıştır. Elde edilen homojen çözelti ile kaplanmış olan FTO alttabanlar 550 °C'de 1 saat sinterlenmiştir.

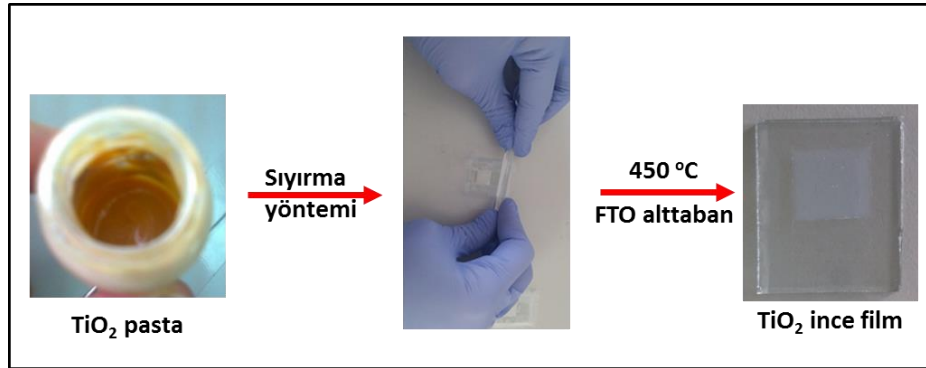


Şekil 4.20. NiO ince film hazırlama aşamaları.

4.2.4. Nano Yapılı TiO_2 Hazırlanması

Anataz- TiO_2 nanopartikül sentezi için hidrotermal metod kullanılmıştır. Belli oranlarda titanium (IV) izopropoksit $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$ ve asetik asit (CH_3COOH) oda sıcaklığında 15 dakika süreyle homojen şekilde karıştırılmıştır. Üzerine saf su ilave edilerek 60 dk. 200 rpm'de manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Daha sonra bu çözeltiye nitrik asit (HNO_3) eklenerek 80 °C 'de 2 s süreyle karıştırılmıştır. Hazırlanan bu çözeltiye tekrar saf su ilave edilip otoklava yerleştirilmek üzere teflon kaba boşaltılmıştır. 250 °C'de 14 h süreyle sentez gerçekleştirilmiştir. Oda sıcaklığına getirilip üzerine HNO_3 ilave edilip 7000 rpm'de saf su yardımıyla birkaç kez santrifüj edilmiştir.

Son olarak elde edilen maddeye etanol ilave edilip, ağzı sıkıca kapatılmıştır [109]. Hazırlanan TiO_2 pasta sıyırma metodu ile FTO cam üzerine kaplanmıştır ve $450\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 1 s süreyle sinterlenmiştir.



Şekil 4.21. TiO_2 ince film hazırlama aşamaları.

Her bir adım çok iyi kontrol edilerek istenilen büyüklükte ve kristal yapıda taneciklere sahip pasta elde edilebilir. Otoklavlama sıcaklığı, elde edilecek filmin saydam veya opak olmasını belirlemektedir. $230\text{ }^\circ\text{C}$ 'nin altındaki sıcaklıklarda yapılan otoklavlamalarda şeffaf film, üzerindeki sıcaklıklarda ise opak film elde edilebilecek pastalar hazırlanabilir. Saydam filmler genelde elektrokromik sistemlerde, opak filmler ise güneş pillerinde kullanılmaktadır.

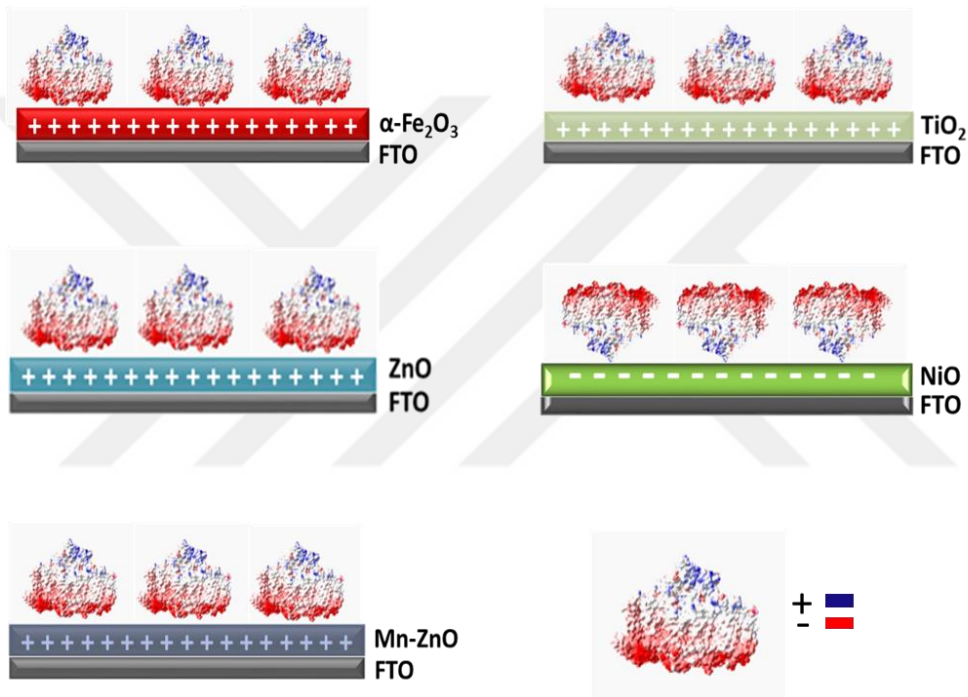
4.2.5. Protein Yapılarının Metal Oksit Tabakalara Entegrasyonu

Bu aşamalarda elde edilen metal oksit yapılarının tüm karakterizasyon işlemleri detaylı olarak yapılmıştır. Metal oksit kaplı yüzeylerin biyolojik malzemeyle etkileşime sokulmadan önce farklı pH ortamlarında yüzeydeki yük dağılımlarının tespit edilmesi gerekmektedir. Bu işlem Zeta Potansiyel cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Metal oksit kaplı yüzeylere entegre edilmesi planlanan biyolojik malzemeler işbirliği yaptığımız Varşova Üniversitesi, Biyoloji Fakültesi'nden temin edilmektedir. Biyolojik malzemelerin yüzeye immobilizasyonu aşamasında Bora ve arkadaşları tarafından rapor edilen yöntem referans alınarak ve bazı modifikasyonlarla bu işlem gerçekleştirilmiştir. Biyolojik malzemenin yarıiletken metal oksit yüzeye gelişigüzel bağlanması (donor veya akseptor yüzeylerinden) minimize edilmeye çalışılmıştır.

Bu tez çalışmasında, Şekil 4.22'de görüldüğü gibi proteinler metal oksit yüzeye yüzey yük işaretine göre bağlanmaktadır. Daha önce yapılan zeta potansiyel ölçüm sonuçlarından nano tozların izoelektrik noktasına göre hazırlanmış olduğumuz uygun pH değerlerinde tampon çözelti ile metal oksit yüzeylere muamele edilmiştir. Böylelikle metal oksit ince filmlerin yüzey yük dağılımları belirlenmiş oldu. Örneğin; hematitin izoelektrik noktası 7.8 olarak belirlendiğinden

hematit yüzeyin pozitif olması için pH'ı 7.4 olan PBS kullanılmıştır. Çünkü izoelektrik nokta pH'nın altındaki pH değerlerinde zeta potansiyeli pozitifdir. Aynı şekilde izoelektrik noktanın üstündeki pH değerlerinde zeta potansiyeli negatiftir. Metal oksit nano tozların izoelektrik noktaları ve yüzeye muamele edilen tampon çözelti pH değerleri tablo halinde verilmiştir (Tablo 4.2). Hematit (fotoanot) yüzey pozitif yüklendiği için PSI'nın negatif tarafı (donör) bu yüzeye bağlanacak, NiO (fotokatot) yüzeyi negatif yüklendiği için de PSI'nın pozitif yüzeyi (akseptör) NiO yüzeyine bağlanacaktır. Bu bağlanma, anlaşılacağı gibi elektrostatik olarak gerçekleşmektedir. Metal oksitlerin yüzey yük dağılımları ve PSI'nın metal oksit yüzeylere bağlanma şekilleri Şekil 4.22'de verilmiştir.

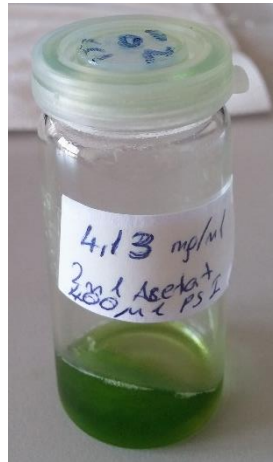


Şekil 4.22. Metal oksitlerin yüzey yükleri ve PSI'nın metal oksit yüzeylere bağlanma şekli.

Tablo 4.2. Metal oksitler, uygun tampon çözelti ve pH değerleri.

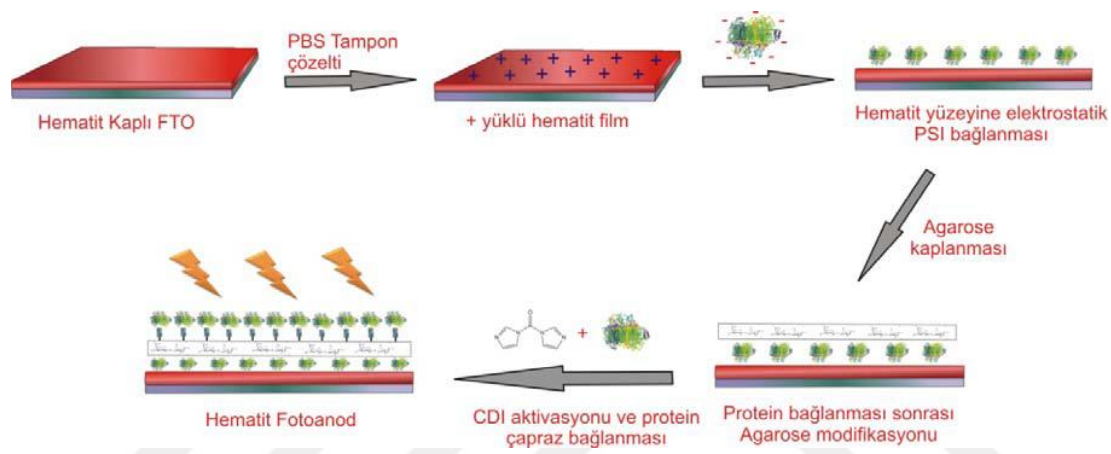
Metal oksit ince filmler	Metal oksit yüzeylerin izoelektrik noktaları (IEP)	Muamele edilen Tampon çözelti	Tampon çözelti pH'ı
α -Fe ₂ O ₃	7.8	Fosfat tampon çözeltisi (PBS)	7.4
ZnO	10.26	Fosfat tampon çözeltisi (PBS)	7.4
NiO	7.64	Asetat tampon çözeltisi	11
TiO ₂	4.73	Asetat tampon çözeltisi	4
Mn:ZnO	5.62	Asetat tampon çözeltisi	4

Protein yapılarının metal oksit tabakalara entegrasyonu için Prof. Joanna Kargul grubundan (Varşova Üniversitesi) gönderilen PSI yapısıyla çok sayıda çalışmalar yapılmıştır. Saf haldeki PSI yapısı, bir kırmızı yosun grubuna ait olan *Cyanidioschyzon merolae*'dan izole edilmiş ve birçok saflandırma basamağından geçirilerek elde edilmiştir [50].

**Şekil 4.23.** Metal oksit tabakalara immobilize edilen PSI protein.

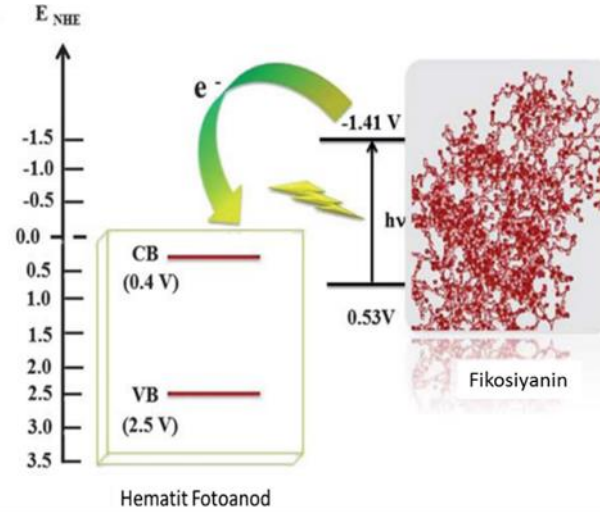
Yapılan bu çalışmalarla hedeflenen fotoanot/fotokatot (tandem cell) sisteminin dizaynı için detaylı bilgiler elde edinilmeye çalışılmıştır. Bu aşamada en büyük zorluk yarı iletken yapılarla

proteinlerin (PSI) entegrasyonundan kaynaklanmaktadır. Literatürde maalesef bu konuda çok sınırlı sayıda çalışma bulunmaktadır. Bunlar arasında en çok ilgi çekenlerinden birisi Bora ve arkadaşları tarafından rapor edilen ve protein (phycocyanin) yapısının hematit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) yüzeye başarılı bir şekilde immobilize edildiği çalışmadır. Bu çalışmada öncelikle hematit kaplı bir ince film tabakası 0.5 M'lık fosfat tampon çözeltisi (PBS, pH: 7.4) ile etkileşime sokularak yüzeyin pozitif yükü yüklenmesi sağlanmıştır. Aynı esnada protein yapısı da fosfat tampon çözeltisi (PBS, pH: 7.4) ile etkileşime sokularak yüzeyinin negatif yükü yüklenmesi ve bu sayede elektrostatik bir etkileşimle hematit yüzeyine bağlanması sağlanmıştır. Şekil 4.24'te bu aşamaları ayrıntılı bir şekilde görmekteyiz [59].



Şekil 4.24. PSI immobilize edilmiş hematit kaplı filmlerin üretimi için şematik diyagram [59].

Oldukça başarılı görülen bu çalışmada protein yapısından (phycocyanine) hematit yüzeyine başarılı bir şekilde elektron transferinin gerçekleştiği belirtilmiştir (Şekil 4.25). Elde edilen filmler X-Ray, UV-vis soğurma, Raman spektroskopileri ile karakterize edilmiş ve fotoelektrokimyasal performansları (akım-voltaj, I-V) 1 M'lık KOH (pH = 13.6) varlığında ışık altında (A. M. 1.5) ve karanlıkta test edilmiştir. Bu şekilde elde edilen filmlerin normal hematit filmlere oranla iki kat daha fazla fotoakım gösterdiği tespit edilmiştir.



Şekil 4.25. Uyarılmış düzeydeki fikosiyaninden hematitin iletkenlik bandına yük transferini gösteren enerji-bant diyagramı [60].

Bu çalışma protein yapılarının yarı iletken yüzeylere immobilizasyonu konusunda bize çok ciddi ilham kaynağı olmuştur. Bu amaçla FTO kaplı iletken cam yüzeyler hematit ile kaplanıp yüzeye PSI immobilize edilmeye çalışılmıştır. PSI kaplama işlemi fotoanot olarak kullanılmak üzere ZnO, Mn katkılı ZnO ve TiO₂ kaplı ve fotokatot olarak kullanılmak üzere NiO yüzeyler için de tekrarlanmıştır.

Metal oksit yüzeylere protein immobilizasyonu belli aşamalarda gerçekleştirilmiştir. Öncelikle, kullanılacak olan metal oksit ince filmlerin yüzeyinin pürüzsüz kaplanmış olmasına dikkat edilmiştir. Daha önce bahsedildiği gibi, bu metal oksit yapıların izoelektrik noktaları, zeta potansiyel ölçümleri sonucu belirlenerek, belli pH değerinde tampon çözeltileri hazırlanıp, uygun pH'ta yüzey pozitif ya da negatif yüklenecek şekilde ince filmler üzerine damlatılmıştır. Bu örnekler üzerine, hazırlanan PSI'dan birkaç damla damlatılıp bir gün bekletilmiştir. PSI kaplanmış olan bu filmlerin yüzeyi PSI'ların kovalent çapraz bağlı ikinci bir tabaka olarak bağlanabilmesi için öncelikle agaroz (C₂₄H₃₈O₁₉) çözeltisi ile kaplanmıştır (1 mg agarozun 100 mL ultra saf su ile 60-70 °C'de ısıtılmasıyla elde edilmiştir). Burada agaroz (deniz yosunundan üretilmiş polisakkarit) kullanılmasının temel amacı yüzey üzerinde serbest hidroksil gruplarının oluşturulmasıdır. Daha sonra, 1,1'-karbonildiimidazol (CDI) çözeltisinde (50 mg CDI 5 ml dioksan içerisinde çözülmüştür) 2 saat süreyle karanlık ortamda bekletilmiştir. 1,1'-karbonildiimidazol, iki protein tabakası arasında bağlayıcı olarak kullanılmıştır. Filmler daha sonra susuz toluen ile yıkanarak reaksiyonun yan ürünleri ve CDI'nın fazlası ortamdaki uzaklaştırılmıştır. PBS tampon çözeltisinde bekletilip, tekrar PSI damlatılmıştır ve 3 saat, 37 °C'de ısıtılmıştır. Son olarak, 0.5 M seyreltilmiş PBS ile iyice yıkanmıştır. Bu işlemlerin hepsi karanlık ortamda gerçekleştirilmiştir.

Biyolojik malzemenin yarı iletken metal oksit yüzeye gelişigüzel bağlanması (donör veya akseptör yüzeylerinden) minimize edilmeye çalışılmıştır [59].

Elde edilen elektrot yapılarıyla biyohibrit pil yapılıp performans çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Pil yapıları laboratuvar koşullarında hazırlanmış olup, akım-voltaj (I-V) ölçümleri ise Solar Simülatör cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan biyohibrit elektrot yapılarından uygun olanlar fotoelektrokimyasal yöntemlerle hidrojen üretimi testlerinin yapılması için Amsterdam Üniversitesi (Hollanda)'ne, detaylı floresans ölçümleri içinse CNR-Bologna Araştırma Merkezi (İtalya)'ne gönderilmiştir.



5. BULGULAR ve TARTIŞMA

Bu tez çalışmasında, PSI'nın elektrostatik olarak entegre edildiği metal oksit tabakalardan oluşan biyo-fotoelektrotların kullanıldığı çeşitli güneş pillerinin yapımı ve performans çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Metal oksit yapılarının (ZnO, Mn:ZnO, α -Fe₂O₃, TiO₂ ve NiO) elektrot yüzeyine (FTO) entegrasyonu için, materyal-yöntem kısmında ayrıntılı bir şekilde anlatılmış olan çeşitli yöntemler (daldırma, döndürme, sıyırma) kullanılmıştır. Örnekler ortam koşulları, sıcaklık, film kalınlığı gibi birçok parametreye dikkat edilerek hazırlanmıştır. Elde edilen metal oksit kaplı tabakaların pil verimini etkileyen kristal yapısı, morfolojisi, nano parçacıkların zeta potansiyeli gibi özelliklerini incelemek üzere çeşitli analizler yapılmıştır.

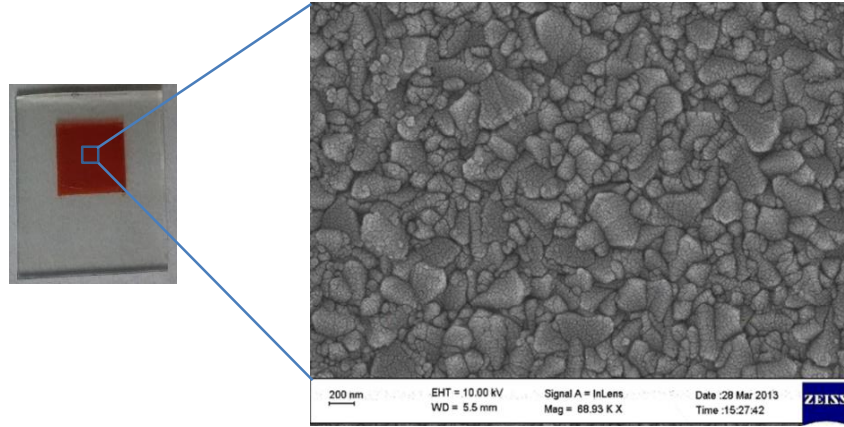
5.1. Metal Oksit İnce Filmlerin Karakterizasyonu

5.1.1. Morfolojik Analiz

Nano yapıların morfolojisi hakkında bilgi edinmek için Alan Yayınlı Taramalı Elektron Mikroskopu (FE-SEM) kullanılmıştır. Hazırlanan ZnO, Mn:ZnO, α -Fe₂O₃, TiO₂ ve NiO gibi metal oksit ince filmlerin yüzey morfolojilerinin nasıl olduğunu anlamak için FE-SEM görüntüleri alınmıştır. FE-SEM görüntüleri, elde edilen metal oksit türevlerinin güneş pili çalışmalarında sıklıkla tercih edilen nano gözenekli yapıda olduğunu göstermektedir. Yüzey alanı oldukça fazla olan bu nano yapılar sayesinde birim yüzeye daha fazla miktarda ışık soğurucu malzeme bağlanabilmekte ve metal oksit yapılar elektron transferi başarılı bir şekilde gerçekleştirilebilmektedir. Bununla birlikte metal oksit katmanda herhangi bir çatlak yapıya rastlanılmaması da oldukça önemlidir. Zira bu çatlaklar pilde kısa devreye neden olacağından istenmemektedir. ZnO, Mn:ZnO, α -Fe₂O₃, TiO₂ ve NiO nano yapıların yüzey morfolojileri sırasıyla incelenmiştir.

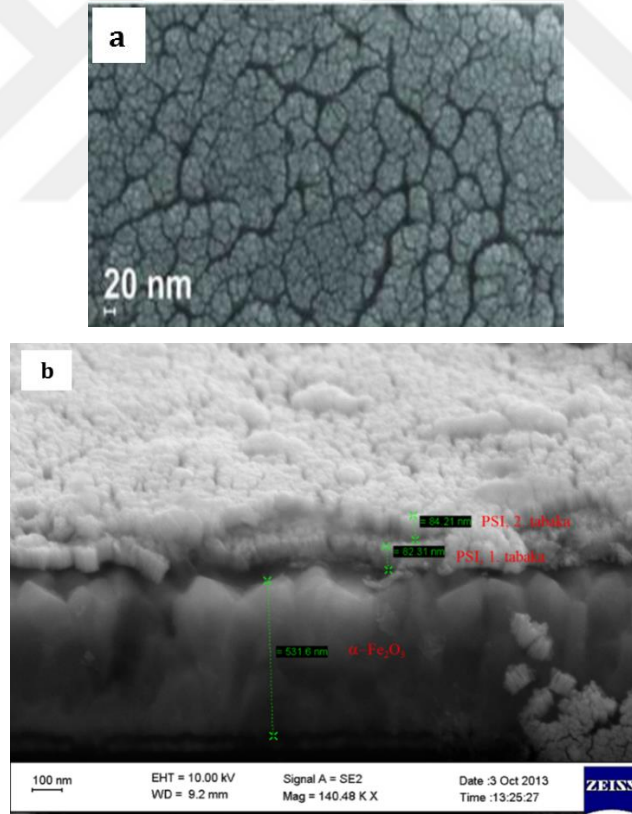
5.1.1.1. α -Fe₂O₃ Nano Partiküllerin Yüzey Morfolojisi

Şekil 5.1'de verilen α -Fe₂O₃'e ait FE-SEM görüntüsü, FTO yüzey üzerindeki kaplamanın homojen bir yapıda olduğunu göstermektedir. Üç aşamalı kaplanan α -Fe₂O₃ nano partiküllerin yüzeyinde herhangi bir çatlak söz konusu değildir, partiküller birbirlerine sıkı bir şekilde tutunmuştur.



Şekil 5.1. FTO üzerine kaplanan α -Fe₂O₃ nano partiküllerin FE-SEM görüntüsü.

Materyal ve yöntem kısmında ayrıntılı bir şekilde anlatıldığı gibi hematit yüzeye belli aşamalarla kaplanan PSI'nın α -Fe₂O₃ nano partiküllere çift katman halinde düzenli bir formasyonda bağlandığı Şekil 5.2'de verilen FE-SEM görüntülerinden de açıkça görülmektedir.



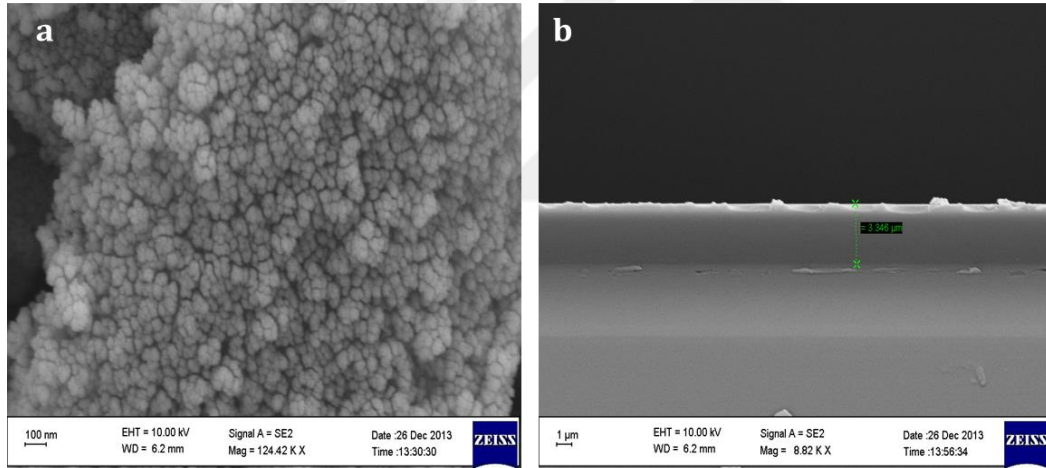
Şekil 5.2. PSI immobilize edilmiş α -Fe₂O₃ nanopartiküllerden oluşan biyo-fotoelektrotlara ait FE-SEM görüntüleri. **a)** Üstten alınmış bir görüntü **b)** Yan kesit görüntüsü.

Şekil 5.2'de PSI immobilize edilmiş α -Fe₂O₃ nanopartiküllerden oluşan biyo-fotoelektrotların üstten ve yan kesitten alınan FE-SEM görüntüleri görülmektedir. Bu çalışmada

özellikle yan kesitten alınan görüntü, literatürde bugüne kadar rapor edilmemiş oldukça başarılı bir görüntü olarak ön plana çıkmaktadır. FE-SEM görüntüsünde yarı iletken yüzeyine fiziksel olarak tutunmuş (elektrostatik) ilk tabaka ve kimyasal çapraz bağlı ikinci tabaka çok net bir şekilde görülmektedir.

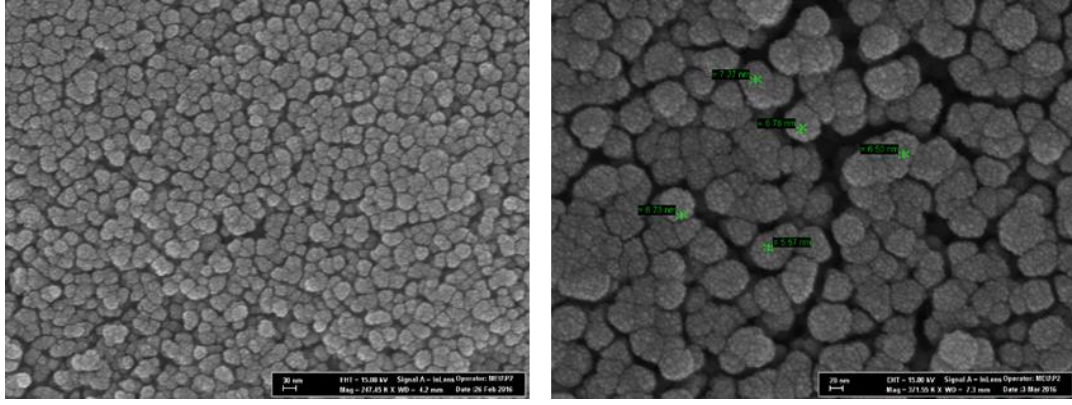
5.1.1.2. NiO Nano Partiküllerin Yüzey Morfolojisi

Hidrotermal metotla sentezlenen ve biyo-fotokatot olarak kullanılan NiO nano-partiküllerin FTO yüzeye sıyırma yöntemi ile kaplanmasında çatlak oluşması gibi bir takım sorunlarla karşılaşıldığı için bu kaplama işleminden önce hidrotermal yöntemle hazırlanan NiO çözeltisi ile FTO yüzey çok ince bir katman halinde kaplanmıştır. NiO nano partiküllerin sırasıyla yan kesitten ve üst kısmından alınmış FE-SEM görüntüleri Şekil 5.3'de verilmiştir. Morfolojik görüntülere bakıldığında NiO nano partiküllerin FTO yüzeye homojen bir şekilde dağıldığı görülmektedir.



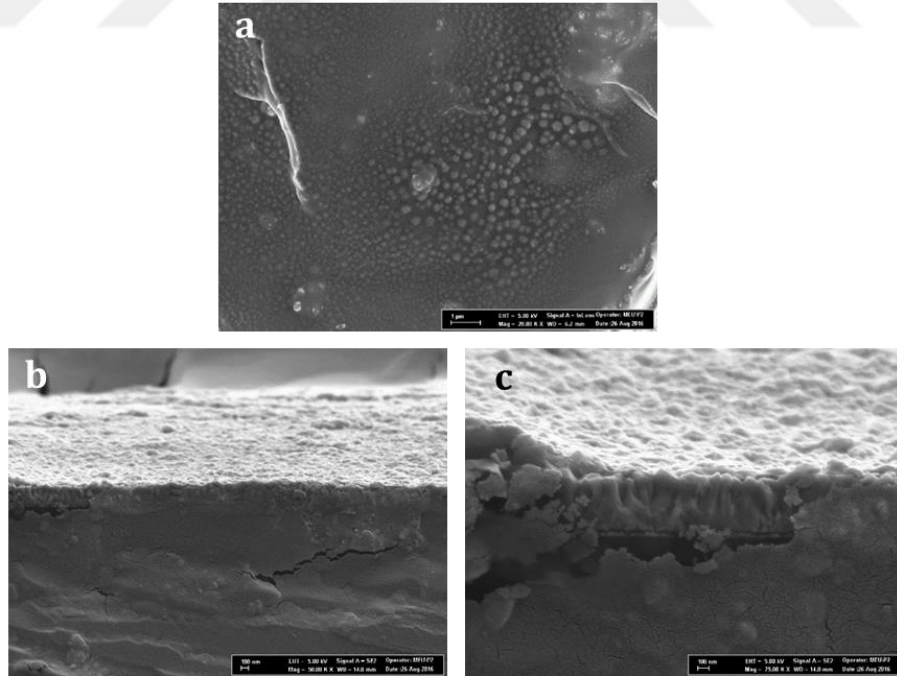
Şekil 5.3. NiO tabakasıyla kaplanmış FTO yüzeylere ait FE-SEM görüntüleri. **a)** Üstten alınmış bir görüntü **b)** Yan kesit görüntüsü.

Döndürme yöntemiyle FTO yüzeye NiO çözeltisiyle kaplanan tabakanın üzerine NiO nano partiküllerin sıyırma metoduyla kaplanması sonrası alınan FE-SEM görüntüleri Şekil 5.4'te verilmiştir. Yüzey morfolojisine bakıldığında NiO nano partiküllerin FTO yüzeye düzgün bir formasyonda yayıldığı görülmektedir. Nano partiküllerin çapı ortalama 6 nm olarak ölçülmüştür.



Şekil 5.4. Çift katman NiO tabakasıyla kaplanmış FTO yüzeylere ait farklı büyütme oranlarında alınmış FE-SEM görüntüleri.

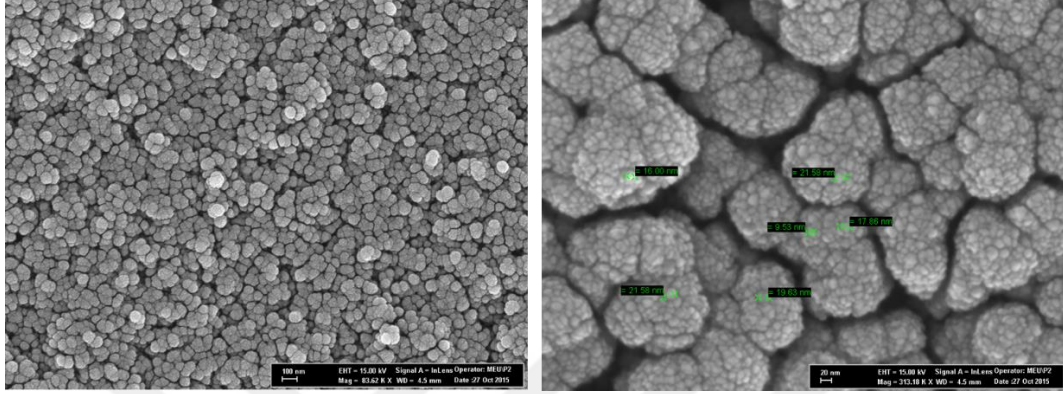
PSI kaplanmış NiO tabakaların FE-SEM görüntüleri Şekil 5.5’de verilmiştir. Üstten bakıldığında PSI’nın NiO yüzeyi tamamen kaplayacak şekilde yayıldığını görmekteyiz. Ancak yan kesit görüntülerine göre PSI-NiO tabakanın sadece yüzeyine yayılmakla kalmayıp aynı zamanda NiO nano yapılarla farklı bir düzenlemeye gittiği görülmektedir. Yani α -Fe₂O₃’te olduğu gibi yüzey üzerinde sadece tabaka halinde PSI katmanları oluşmamış, aynı zamanda nano partiküllerin aralarına sızıp alt kısımlarda kalan nano partiküllerle de etkileşmiştir.



Şekil 5.5. PSI immobilize edilmiş NiO nano partiküllerden oluşan biyo-fotoelektrotlara ait FE-SEM görüntüleri. **a)** Üstten alınmış bir görüntü. **b)** ve **c)** Yan kesit görüntüleri.

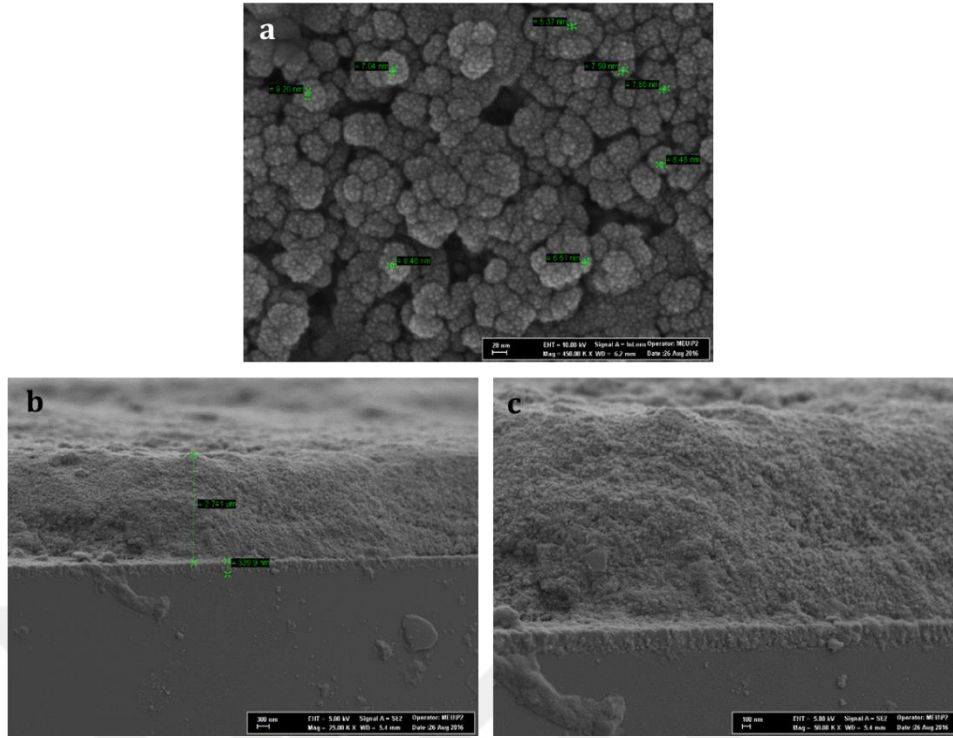
5.1.1.3. TiO₂ Nano Partiküllerin Yüzey Morfolojisi

TiO₂ nano partiküllerin yüzey morfolojileri NiO yapılar ile benzerlik göstermekle birlikte, nano partiküllerin yüzeye çok daha iyi bir şekilde dağıldığı ve çatlaklar içermediği gözlenmiştir (Şekil 5.6). Bu partiküllerin çapı 10-20 nm aralığında değişim göstermektedir.



Şekil 5.6. TiO₂ nano partiküllerle kaplanmış FTO yüzeylere ait farklı büyütme oranlarında alınmış FE-SEM görüntüleri.

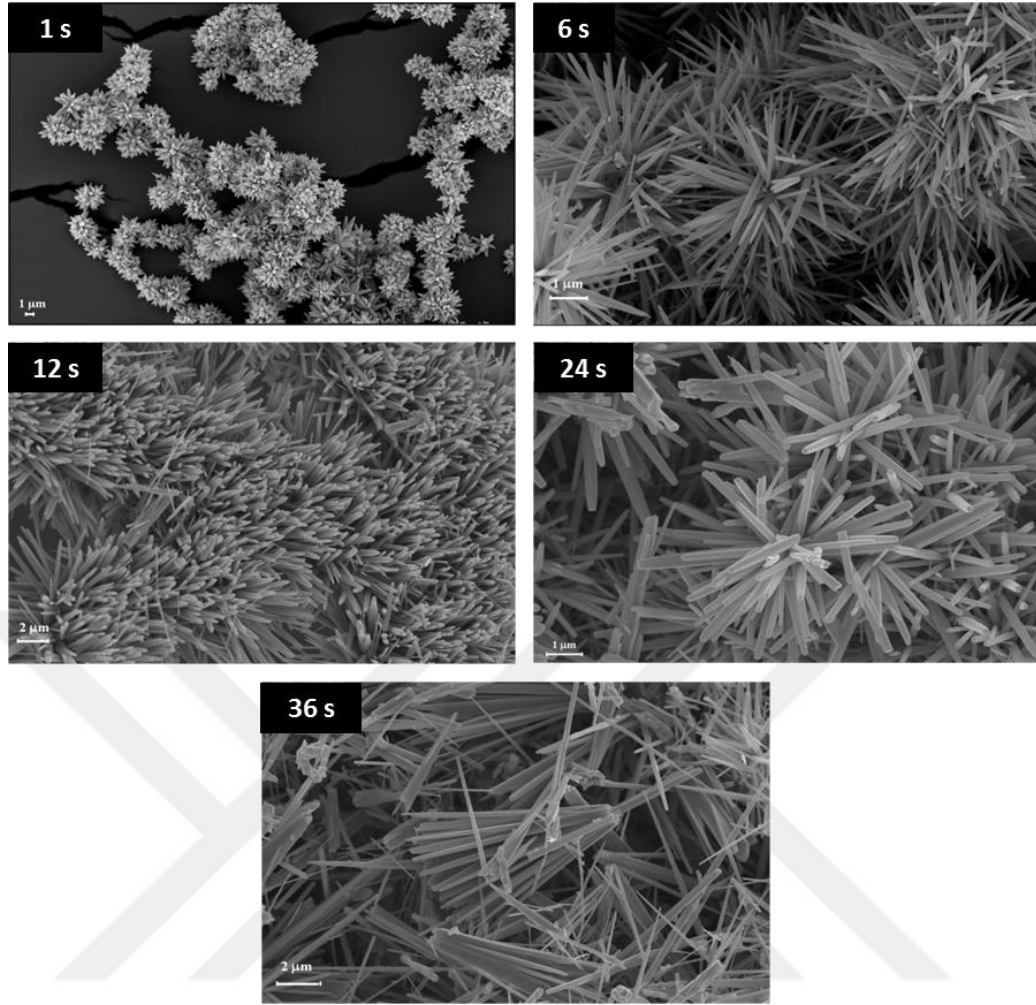
PSI immobilize edilmiş TiO₂/FTO tabakanın FE-SEM görüntüleri incelendiğinde özellikle yan kesitten alınan görüntülerde TiO₂ ince film yüzeyinin PSI ile kaplandığı net bir şekilde görülmektedir. PSI, film yüzeyinde TiO₂ nano partiküllerin aralarına sızmış olup, nano partiküllerle harmanlanmış biçimde bir PSI tabakası görülmektedir (Şekil 5.7).



Şekil 5.7. PSI immobilize edilmiş TiO_2 nano partiküllerin sırasıyla üstten ve yan kesitten alınan FE-SEM görüntüleri.

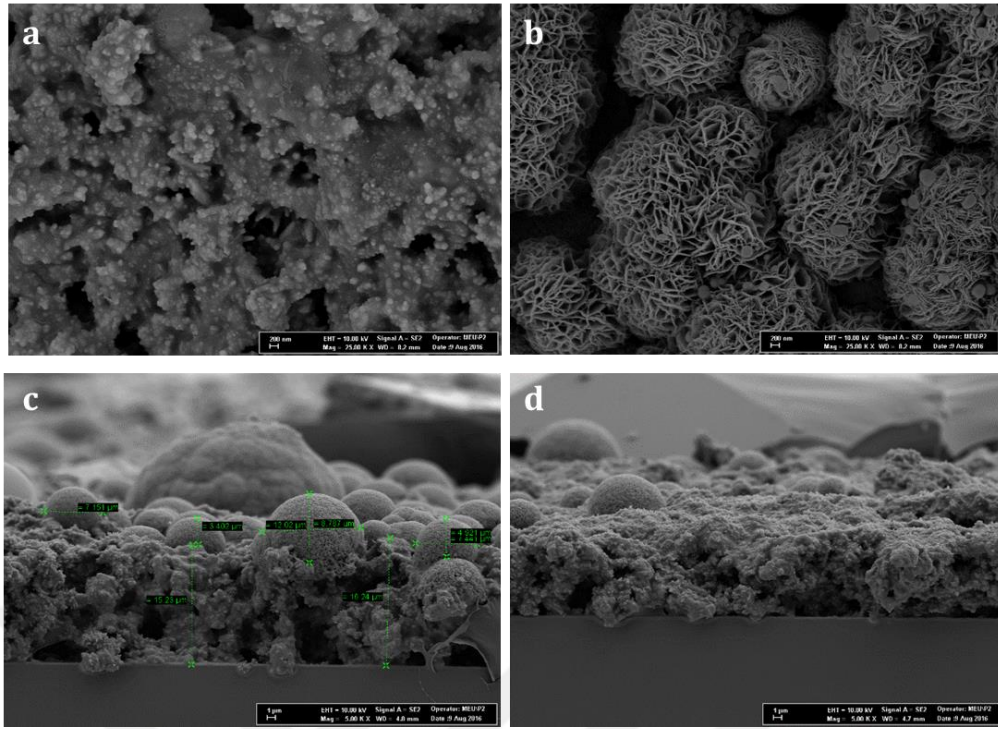
5.1.1.4. ZnO ve Mn:ZnO Nano Çubukların Yüzey Morfolojisi

Süreye bağlı olarak sentezlenen ZnO nano tozların FE-SEM görüntüleri Şekil 5.8'de verilmiştir. Elde edilen tozlar, uzunlukları 1-7 μm , çapları 100-200 nm olarak değişen nano çubuk yapısındadır. Bu nano çubuklar biraraya gelerek çiçeksi yapılar oluşturmuştur. Çiçeksi yapılar sürenin artmasıyla birlikte bozularak sadece çubuk yapıları şeklinde dağılım göstermiştir ve nano çubukların uzunluğu artmıştır.



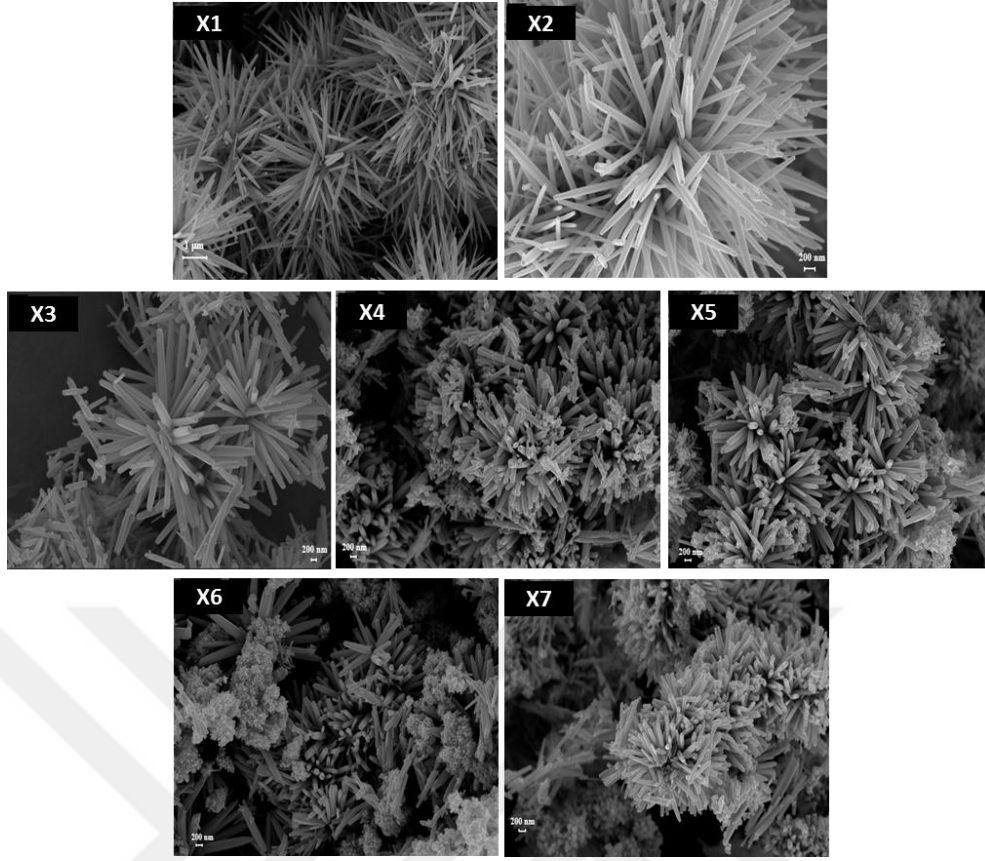
Şekil 5.8. Farklı sürelerde sentezlenen ZnO nano tozların FE-SEM görüntüleri.

ZnO ve Mn:ZnO nano tozlarla FTO yüzeyin pürüzsüz bir şekilde kaplanması için NiO film hazırlamada olduğu gibi ayrıca hazırlanan ZnO çözeltisi ile öncesinde kaplama yapılmış olup daha sonra ZnO nano tozlarla sıyırma metoduyla FTO yüzeyler kaplanmıştır. ZnO nano çubuklarla kaplı FTO yüzey üzerine belli aşamalarla elektrostatik olarak bağlanan PSI'nın ZnO nano çubuklar ile morfolojik olarak homojen şekilde karıştığı görülmektedir (Şekil 5.9). Ayrıca yüzey üzerinde yaprak şeklinde biraraya gelmiş küre yapıları da oluşmuştur. Bu küreciklerin çapı 7-12 µm olarak değişmektedir.



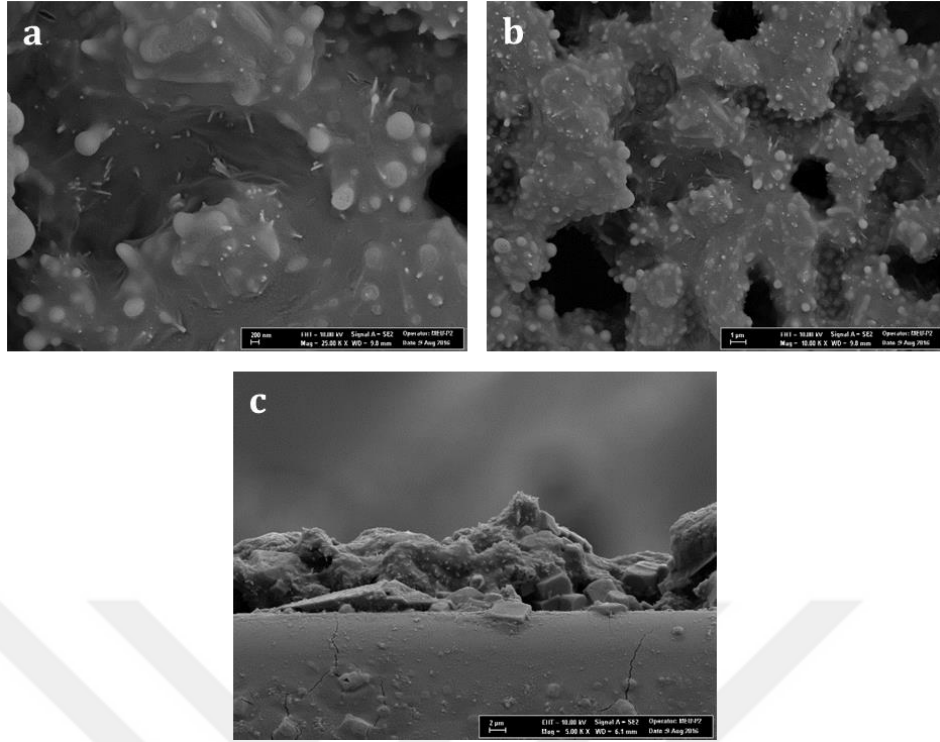
Şekil 5.9. PSI immobilize edilmiş ZnO nano çubukların sırasıyla üstten (a, b) ve yan kesitten alınmış (c, d) FE-SEM görüntüleri.

Şekil 5.10'da farklı Mn konsantrasyonlarında (5×10^{-4} mol - 250×10^{-4} mol) hazırlanan ZnO nano yapıların FE-SEM görüntüleri verilmiştir. Görüntülere bakıldığında nano-yapıların düzgün bir şekilde organize olduğu ve artan Mn konsantrasyonu ile yapıda deformasyonlar meydana geldiği gözlenmektedir. Özellikle, X1 (katkısız ZnO) örneği nano-iğneler şeklindeyken diğer örneklerde bu yapıdan sapma görülmektedir. Nano çubukların çapları büyüme yönüne doğru gittikçe azalmaktadır. Mn katkılı ZnO nano çubukların uzunlukları 1-3 μm ve çapları 100-200 nm olarak değişmektedir. Uç kısımlarda çap 70 nm civarındadır. Düşük büyütme FE-SEM görüntülerinden anlaşıldığı gibi, elde edilen Mn katkılı ZnO nano toz yapıları da katkısız ZnO yapıları gibi homojen dağılıma sahiptir. ZnO'ya Mn katkısının morfolojik olarak değişikliğe sebep olduğu da açıkça görülmektedir.



Şekil 5.10. Artan konsantrasyonlarda Mn katkılı ZnO nano tozlara ait FE-SEM görüntüleri.

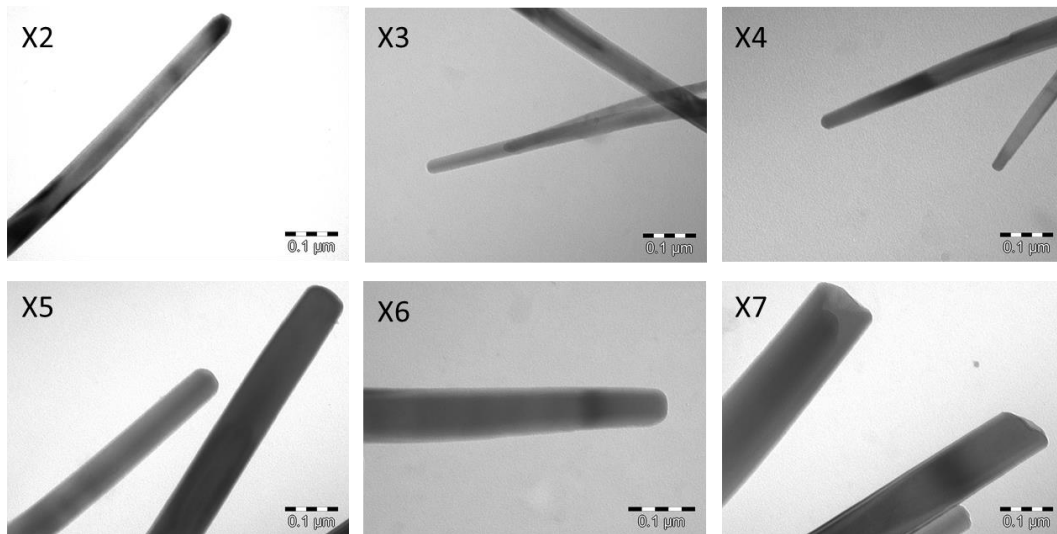
PSI immobilize edilmiş Mn:ZnO/FTO elektrotun yüzey morfolojisi incelendiğinde, Mn katkılı ZnO nano çubuk yüzeyinin PSI ile tamamen kaplandığı görülmektedir. Üstten alınan görüntülerde çubuk yapıları net bir şekilde görülmektedir. PSI ile bu çubuk yapılarının yüzeyinin kaplanmasının yanı sıra çubukların etrafının da kaplandığı anlaşılmaktadır (Şekil 5.11).



Şekil 5.11. PSI immobilize edilmiş Mn:ZnO nano çubuklarla kaplı FTO yüzeylere ait farklı büyütme oranlarında üstten (a, b) ve yan kesitten (c) alınmış FE-SEM görüntüleri.

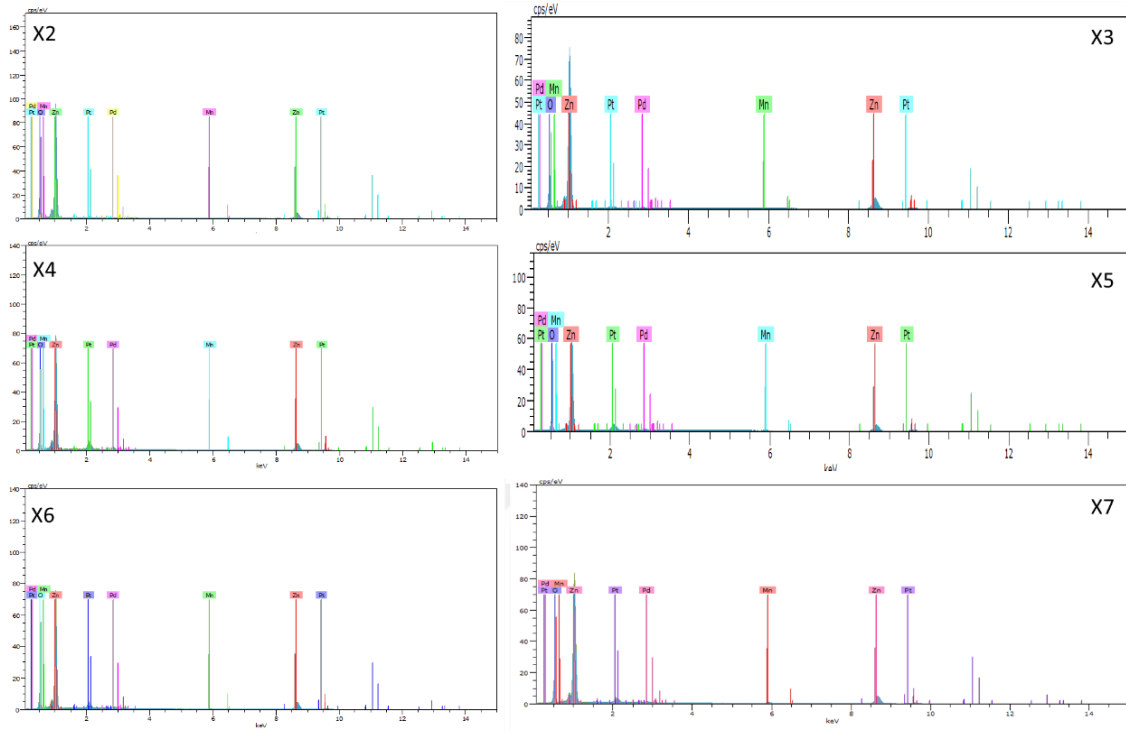
5.1.1.5. Mn:ZnO Nano Çubukların TEM Analizi

Değişen konsantrasyonlarda Mn katkılanmış ZnO nano tozlarının daha ayrıntılı bir çalışma olarak TEM görüntüleri alınmıştır ve artan Mn konsantrasyonuna bağlı olarak yapısal değişim incelenmiştir. Artan konsantrasyonla nano çubuk yapıların çapının büyüdüğü ve nano iğneli yapıdan nano çubuk yapısına doğru değişiklik olduğu gözlenmiştir (Şekil 5.12).



Şekil 5.12. Mn katkılı ZnO nano çubuklara ait TEM görüntüleri.

Nano malzemeleri oluşturan kimyasal bileşenler bu malzemelerin özelliklerini güçlü bir şekilde etkiler. Ayrıca Mn katkılı ZnO nano tozlardaki Mn konsantrasyonu hakkında net bir bilgi elde edebilmek amacıyla EDX (Energy Dispersive X-ray) ve ICP-MS (inductively coupled plasma mass spectrometry, Agilent 7500ce (Tokyo, Japan) ölçümleri alınmıştır. ICP-MS ölçümleri için, Mn:ZnO nano tozlar asit çözeltisi (3 ml HCl % 37 + 1 mL HNO₃ % 65) kullanılarak sıvı forma dönüştürülmüştür. EDX sonuçları nano-malzemelerin kimyasal bileşenlerini göstermektedir ve Mn varlığını aşağıdaki grafiklerden görmek mümkündür.



Şekil 5.13. Mn katkılı ZnO nano tozlara ait EDX spektrumları.

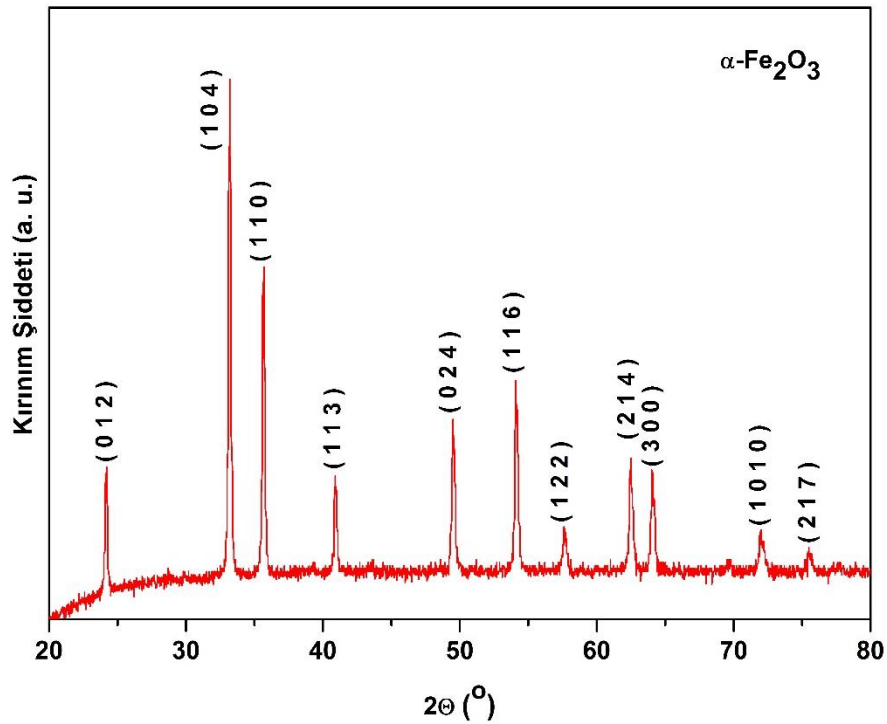
ZnO nano yapıların içerisinde Mn konsantrasyonunun % oranlarını veren EDX tekniğiyle ZnO içerisinde ne oranda Mn⁺² iyonlarının bulunduğu tespit edilmiştir. Ayrıca ICP-MS ölçümüyle de ppm cinsinden Mn⁺² iyonlarının ZnO yapısı içerisinde bulunduğu desteklenmiştir (Tablo 5.1).

Tablo 5.1. Kullanılan Mn konsantrasyonu, EDX ve ICP-MS ile belirlenen Mn konsantrasyonları.

Örnek Kodu	Mn konsantrasyonu (mol)	Mn konsantrasyonu (%), (EDX)	Mn konsantrasyonu (ppm), (ICP-MS)
X2	5×10^{-4}	0.13	665
X3	10×10^{-4}	0.14	1072
X4	25×10^{-4}	0.24	2632
X5	75×10^{-4}	0.29	5384
X6	100×10^{-4}	0.79	6473
X7	250×10^{-4}	2.00	15300

5.1.2. Metal oksit İnce Filmlerin XRD Analizi

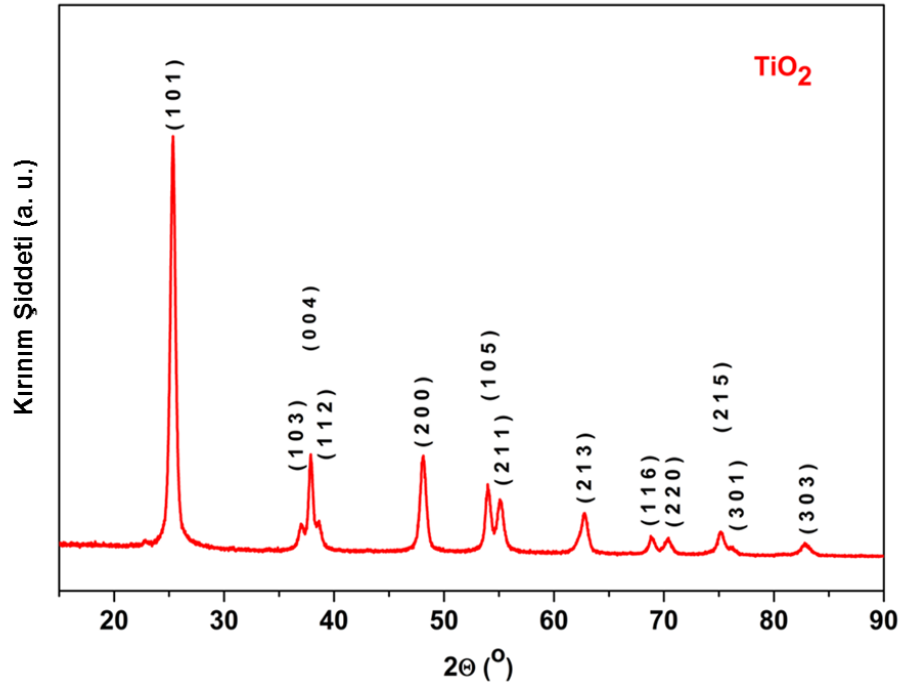
5.1.2.1. α -Fe₂O₃ İnce Filmin XRD analizi

**Şekil 5.14.** α -Fe₂O₃ ince filme ait XRD spektrumu.

α -Fe₂O₃ nano partiküllerin XRD spektrumu Şekil 5.14'te verilmiştir. Spektruma göre α -Fe₂O₃'ün hekzagonal kristal yapısında olduğu anlaşılmıştır (JCPDS Card File No: 00-001-1053).

Örgü parametreleri doğrudan $a=b= 5.028$, $c= 13.73$ ve $\alpha= \beta= 90^\circ$ $\gamma= 120^\circ$ olarak ölçülmüştür. Tanecik boyutu Sherrer formülü kullanılarak en şiddetli pike göre yaklaşık 41.6 nm olarak hesaplanmıştır.

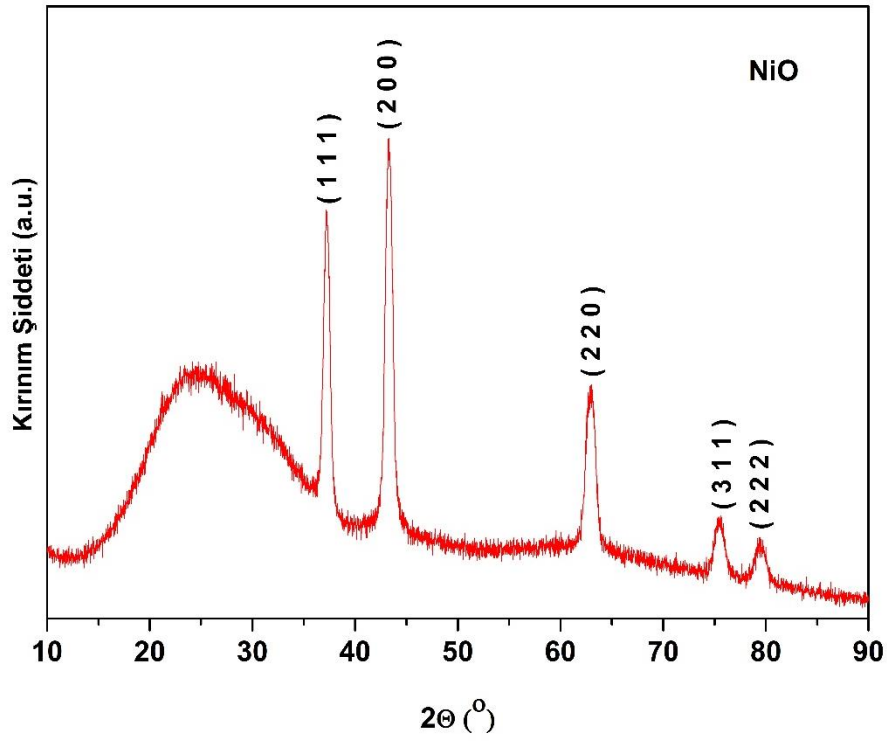
5.1.2.2. TiO₂ Nano Partiküllerin XRD Analizi



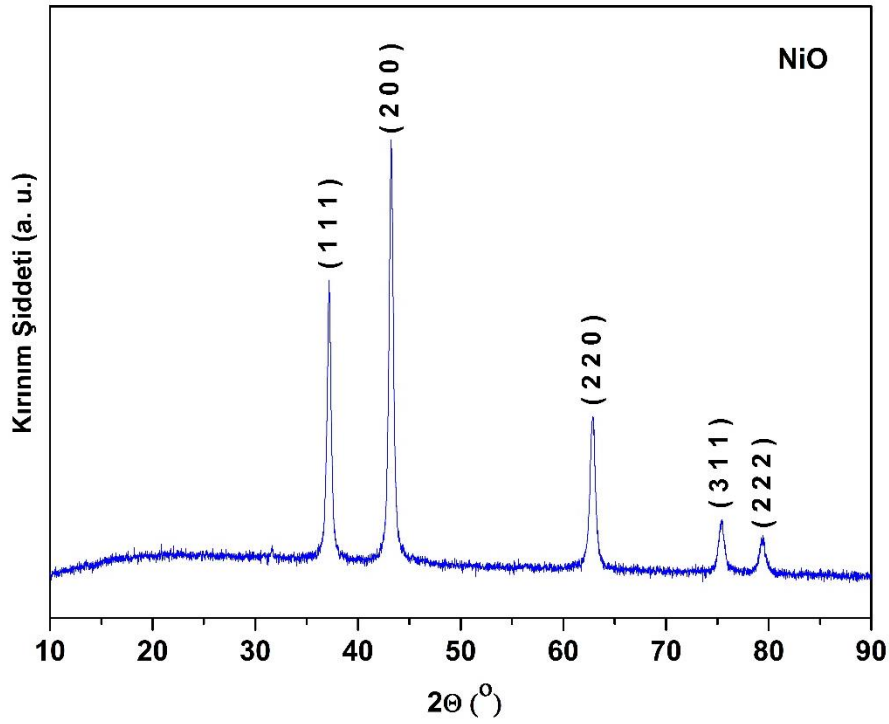
Şekil 5.15. TiO₂ nano tozlara ait XRD spektrumu.

TiO₂ nanopartiküllerin XRD spektrumu Şekil 5.15'de verilmiştir. XRD analizine göre TiO₂ nanopartiküller anataz fazındadır. Kristal yapısı tetragonal yapıdadır. Analiz raporundan anlaşıldığı kadarıyla örgü parametreleri $a=b= 3.781$, $c= 9.494$ ve $\alpha= \beta= \gamma= 90^\circ$ olarak ölçülmüştür (JCPDS Card File No: 21-1272). Tanecik boyutu yaklaşık 16 nm olarak hesaplanmıştır.

5.1.2.3. NiO Nano Yapıların XRD Analizi



Şekil 5.16. Cam alttaban üzerine kaplanan NiO ince filme ait XRD spektrumu.

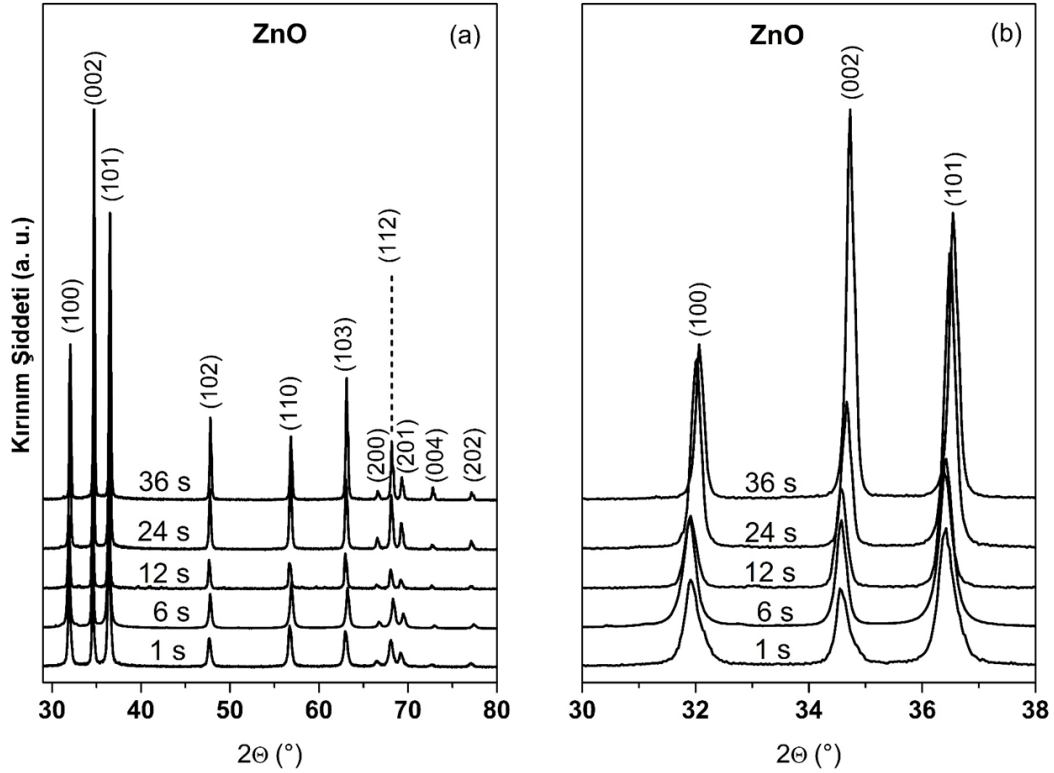


Şekil 5.17. NiO nano tozlara ait XRD spektrumu.

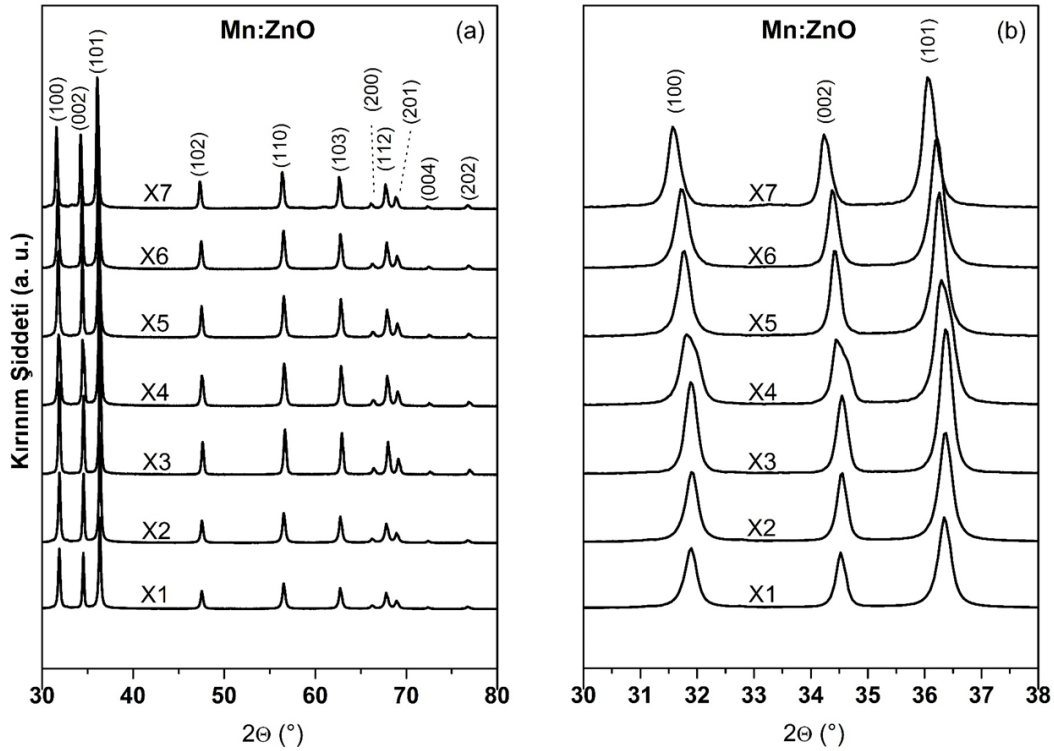
Şekil 5.16 ve 5.17’de 550 °C’de sinterlenmiş NiO ince film ve nano tozlara ait XRD spektrumu verilmiştir. XRD analizi sonucu elde edilen pikler keskin ve NiO’e ait piklerdir. En keskin pik (200) düzleminde oluşmuştur. Örgü parametreleri $a=b=c= 4.1769$, $\alpha= \beta= \gamma= 90^\circ$ ’dir. Bu sonuç, NiO nano tozların kristal yapısının kübik yapıda olduğunu gösterir. Şekil 67’deki 15° - 35° aralığındaki geniş pik, cam alttabandan kaynaklanmaktadır. Bu durum Şekil 5.17’deki NiO tozun doğrudan alınmış XRD spektrumunda geniş pikin kaybolmasından da açıkça görülmektedir. Ayrıca NiO nanopartikülün tanecik boyutu Sherrer formülü kullanılarak ortalama 12 nm olarak hesaplanmıştır.

5.1.2.4. ZnO ve Mn Katkılı ZnO Nano Çubukların XRD Analizi

Süreye bağlı olarak sentezlenen ZnO nano çubukların kristallik özelliği süreyle paralel olarak artmaktadır. Çünkü süre arttıkça daha keskin ve yoğunluğu yüksek pikler oluşmaktadır. Bunu Şekil 5.18’deki XRD spektrumundan kolayca görebiliriz. En keskin pik (002) düzlemine aittir ve piklerin büyütülmüş hali Şekil 5.18 b’de verilmiştir. Açık bir şekilde görülüyor ki; ZnO karakteristik pikleri sentezleme süresi arttıkça farklı açı değerlerine kaymıştır. 6 Saatlik örnek için pik küçük açığa kayarken diğer süreler için büyük açığa kaymıştır. Dolayısıyla 6 saat süreyle sentezlenen ZnO nano çubukların örgü parametreleri en büyüktür. Tanecik boyutu, kusur yoğunluğu ve stres hesaplamaları materyal ve yöntem kısmında bahsedilen denklem (5), (6), (7)’ye göre hesaplanmıştır. XRD analizine göre ZnO ve Mn:ZnO için yapılan hesaplamalar sırasıyla Tablo 5.2 ve Tablo 5.3’te verilmiştir. Süreye bağlı sentezlenen ve Mn katkılı ZnO nano yapıların hekzagonal vurtzit yapıda olduğu anlaşılmıştır. Mn konsantrasyonu arttıkça (X2: 5×10^{-4} mol; X3: 10×10^{-4} mol; X4: 25×10^{-4} mol; X5: 75×10^{-4} mol; X6: 100×10^{-4} mol; X7: 250×10^{-4} mol), Mn katkılı ZnO nano tozların XRD pikleri, grafikten de anlaşılacağı gibi küçük açığa kaymıştır (Şekil 5.19). Bütün örneklerin örgü parametreleri hesaplanarak Tablo 5.4 ve Tablo 5.5’te verilmiştir. Süreye bağlı sentezlenen örneklerde kusur yoğunluğu ve stres azalırken tanecik boyutu artmaktadır. Ancak Mn katkılı ZnO nano yapıların kusur yoğunluğu, stres ve tanecik boyutu gibi parametrelerinde düzenli bir değişim gerçekleşmemiştir. Çünkü yarı maksimum genişliği (β) Mn konsantrasyonu ile orantılı olarak değişmemiştir. Buna bağlı olarak sistematik bir artış gözlenmemiştir. Bu durum Mn iyonlarının homojen dağılım göstermemesinden kaynaklanıyor olabilir. Ayrıca, Belli bir Mn konsantrasyonu altında, nano kristalin bazı kısımlarında Mn katkılanmamışken, bazı kısımlarında da sadece Mn iyonları içeriyor olabilir. Örgü parametreleri Mn^{2+} katkısıyla paralel bir şekilde artmaktadır. Bu durum da Mn^{2+} ’nin iyonik yarıçapının (97 pm) Zn^{2+} ’nin iyonik yarıçapından (88 pm) (kordinasyon sayısı altı olan) daha büyük olmasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 5.18. Farklı sürelerde sentezlenen ZnO nano çubuklara ait XRD grafiği (a), büyütülmüş hali (b).



Şekil 5.19. Mn katkılı ZnO nano çubukların XRD grafiği (a), büyütülmüş hali (b).

Tablo 5.2. ZnO nano çubukların tanecik büyüklüğü, kusur yoğunluğu ve stres değerleri.

Sentez süresi (s)	FWHM $\beta \times 10^{-3}$ (rad)	Tanecik büyüklüğü (nm)	Kusur yoğunluğu ($\times 10^{-4}$ lines/nm ²)	Stres (10^{-4})
1	4.746	30.377	10.84	11.407
6	4.256	33.869	8.717	10.230
12	3.990	36.114	7.667	9.595
24	3.615	39.887	6.285	8.687
36	2.805	51.406	3.784	6.741

Tablo 5.3. Mn katkılı ZnO nano çubukların tanecik büyüklüğü, kusur yoğunluğu ve stres değerleri.

Mn Konsantrasyonu (Mol)	FWHM $\beta \times 10^{-3}$ (rad)	Tanecik Büyüklüğü (nm)	Kusur Yoğunluğu ($\times 10^{-4}$ lines/nm ²)	Stres (10^{-4})
X2	4.409	32.694	9.355	10.598
X3	4.287	33.624	8.845	10.305
X4	6.554	21.990	20.679	15.757
X5	4.299	33.523	8.898	10.336
X6	4.581	31.449	10.111	11.018
X7	4.097	35.153	8.092	9.857

Tablo 5.4. ZnO nano çubukların örgü parametreleri.

Sentez Süresi (s)	Örgü Parametreleri (Å)	
	<i>a</i>	<i>c</i>
1	3.2342	5.2815
6	3.2358	5.2840
12	3.2340	5.2813
24	3.2225	5.2625
36	3.2194	5.2573

Tablo 5.5. Mn katkılı ZnO nano çubukların örgü parametreleri.

Mn Konsantrasyonu (Mol)	Örgü Parametreleri (Å)	
	<i>a</i>	<i>c</i>
X1	3.2358	5.2840
X2	3.2360	5.2845
X3	3.2370	5.2860
X4	3.2440	5.2974
X5	3.2475	5.3030
X6	3.2650	5.3317
X7	3.2685	5.3375

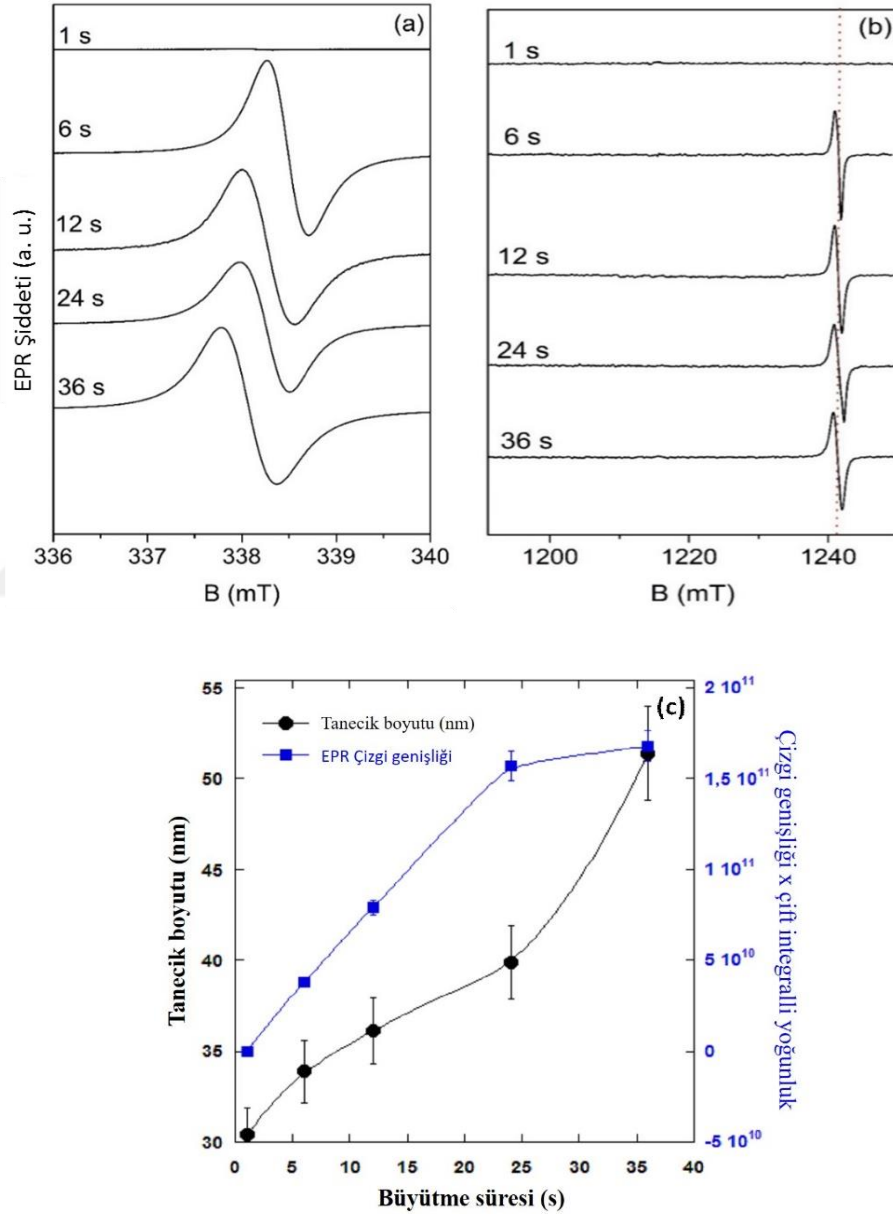
5.1.3. ZnO ve Mn:ZnO Nano Tozların EPR Spektroskopisi Analizi

ZnO ve Mn katkılı ZnO nano tozların manyetik özellikleri hakkında bilgi edinmek için EPR çalışması yapılmıştır. X-bandı (9.47 GHz) and Q-bandı (34.2 GHz) sürekli dalga EPR ölçümleri oda sıcaklığında bulunan dikdörtgen TE102 (X-bandı) ve dielektrik-halka TE011 (Q-bandı) rezonatörler kullanılarak, sırasıyla Bruker EMX ve ESP380 spektrometre ile yapılmıştır. Manyetik alandaki çatlak g-faktör ($g = 2.0036$) olarak bilinen polikristal DPPH (2-diphenyl-1-picrylhydrazyl) ile tespit edilmektedir.

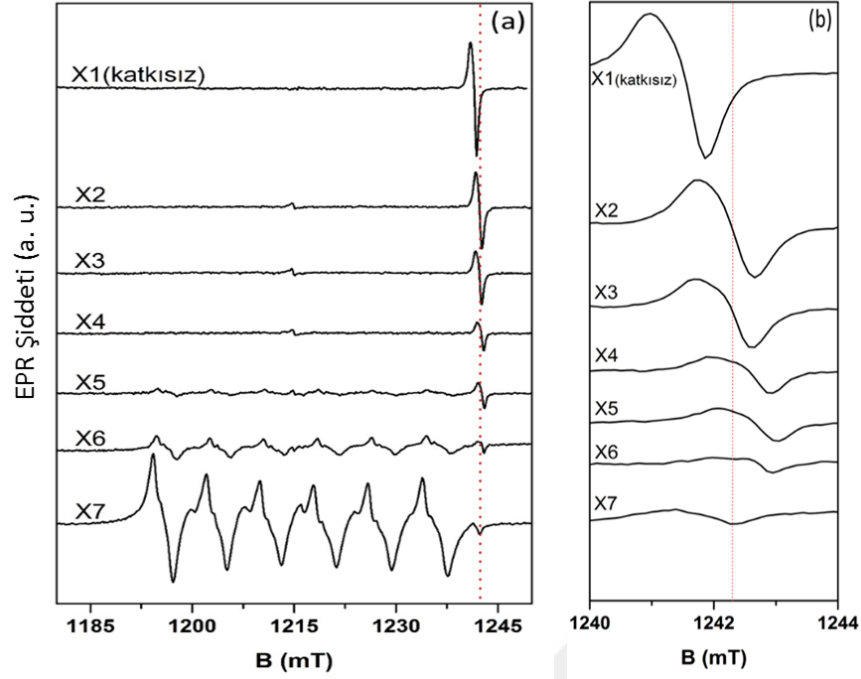
EPR Spektroskopisi, büyüme süresinin ve Mn konsantrasyonunun ZnO örneklerinin elektronik özelliklerine etkisini araştırmak için uygulanmıştır. Spin-Hamiltonyen kavramı gözlenen EPR spektrumlarının teorik açıklaması için uygulanır. Süreye bağlı sentezlenen katkısız ZnO örneklerinin X ve Q bandlarıyla ölçülen EPR sonuçları Şekil 5.20(a) ve (b)'de verilmiştir. 1 s'lik örnek hariç, tüm örneklerde oksijen veya çinko boşluğundan kaynaklı simetri kırılmasını gösteren $g = 1.9620$ 'de EPR sinyali saptanmıştır. Bu durum, 1 s'lik hidrotermal muamelenin, ZnO kristalinde iç kusurların oluşmasına neden olan kusur enerjisine ulaşmak için yeterli olmadığını göstermektedir. X bant sonuçlarından, pik alanı ile çarpılan çizgi genişliği hesaplanmış ve büyütme süresiyle birlikte kusur konsantrasyonunun arttığı gözlenmiştir (Şekil 5.20(c)).

Şekil 5.20(c)'de verilen çizgi genişliğinin artması kristal alanın bozulmasından kaynaklanabilir. Bu da hidrotermal muamele süresinin artmasıyla EPR çizgilerinin sürekli genişlediğini gösterir. Şekil 5.20(c)'de kristal boyutun ve EPR çizgi genişliğinin büyüme süresine bağlı etkisi karşılaştırılmıştır. Büyüme süresinin artmasıyla kristal boyutun ve kusurların daha da arttığı sonucuna varılmaktadır. Şekil 5.21'de Mn katkılı nano tozların, Q bandı spektrumunda X5, X6 ve X7 örneklerinde tipik aşırı ince çözölmüş altılı çizgi meydana geldiği görülmektedir. Bu

durum, belli Mn konsantrasyonu altında Mn^{2+} iyonlarının hala ZnO örgüsüne dahil olmadığını bir göstergesidir. Spin-spin etkileşimleri nedeniyle en yüksek Mn konsantrasyonlu örneklerle (X5, X6 ve X7) karşılaştırıldığında çizginin genişlediği saptanmıştır. Örnek X4, iç ve dış kusurlar arasındaki rekabeti göstermektedir. Mn^{2+} iyonları tarafından katılansa bile iç kusurların hala EPR sinyaline hakim olduğu görülmektedir. Özellikle yüzey üzerindeki kristal kusurların katalitik aktivite için önemli bir rol oynadıkları bilinmektedir [6].



Şekil 5.20. Süreye bağlı sentezlenen katkısız ZnO nano tozların EPR spektrumları (a) X bandı; (b) Q bandı; (c) X bant spektrumundan tanecik boyutu ve EPR çizgi genişliğinin süreye bağlı değişiminin kıyaslanması.



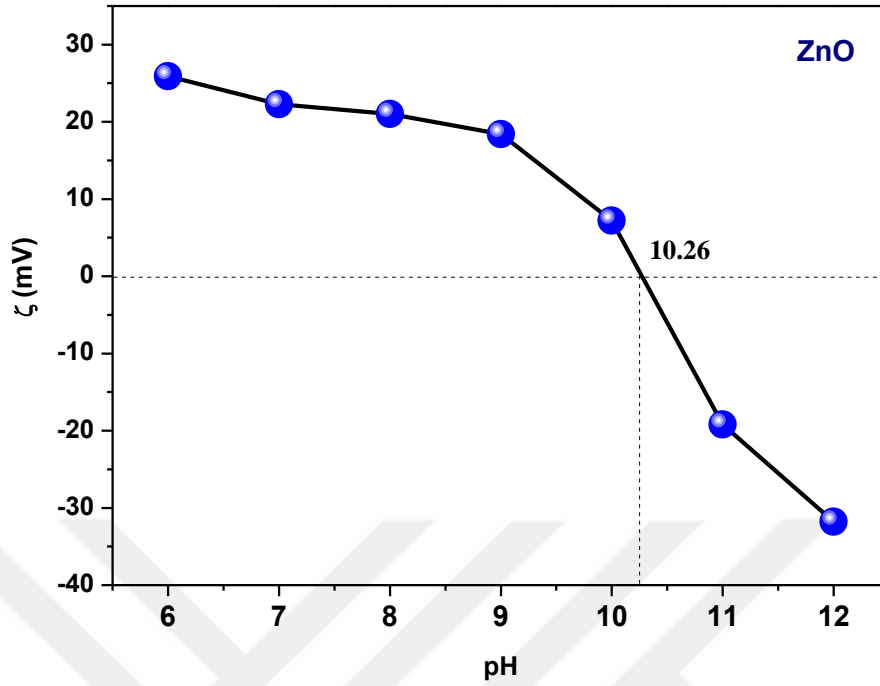
Şekil 5.21. a) Farklı Mn konsantrasyonunda Mn:ZnO örneklerinin Q bandı EPR spektrumları, b) Piklerin genişletilmiş hali.

5.1.4. Metal Oksitlerin Zeta Potansiyeli Ölçümleri

Zeta potansiyel ölçümleri için Malvern, Nano SZ 90, Zetasizer cihazı kullanılmıştır. Zeta ölçümünde dikkat edilmesi gereken en önemli parametrelerden biri taneciklerin çözgen içerisinde koloidal bir şekilde dağılmış olmasıdır. Bu şekilde çok daha düzgün sonuçlar alınabilir. Ölçümlerde çözgen olarak başta saf su ve etanol olmak üzere birçok çözgen kullanılabilir.

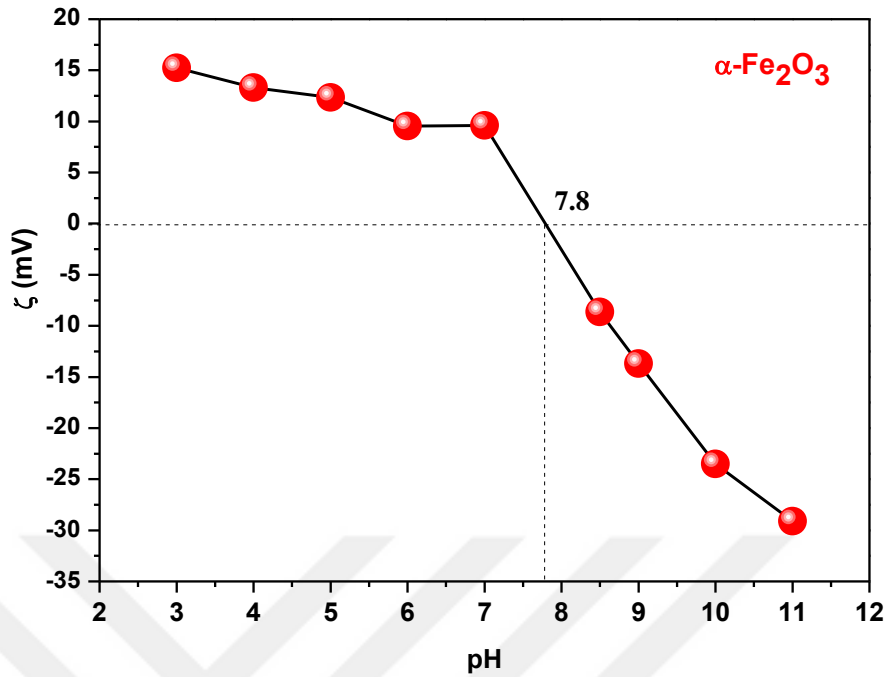


Şekil 5.22. Sentezlenen nano partiküllerin ölçümlerinin alındığı Zeta Potansiyel Ölçüm Cihazı.



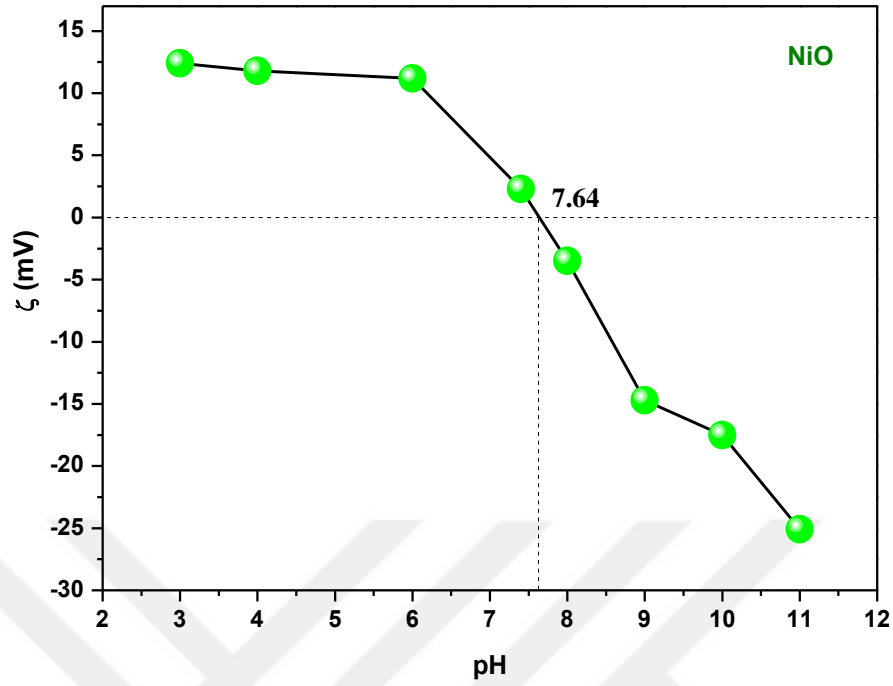
Şekil 5.23. ZnO nano çubukların farklı pH'larda ölçülmüş zeta potansiyel değerleri.

ZnO nano çubukların farklı pH'larda ölçülmüş zeta potansiyel değerleri Şekil 5.23'de gösterilmiştir. Ölçümler tampon çözelti içerisinde ZnO nano partiküller koloidal dağılacak şekilde gerçekleştirilmiştir. Bütün örneklerin ölçümünde pH ayarı için HCl ve NaOH kullanılmıştır. pH 6-12 aralığında ölçümler alınıp buna göre izoelektrik noktalar tespit edilmiştir. İzoelektrik nokta, elektrik alanında molekülün hareket etmediği pH derecesidir. İzoelektrik noktada, koloidal taneciklerin yüzey yükü nötr olup birbirini itme ya da çekme etkisi yoktur. Metal oksit tabakaların yüzey yükünü belirleyip PSI'nın yüzeye elektrostatik olarak bağlanması için her bir metal oksitin izoelektrik noktasının belirlenmesi çok önemlidir. Çünkü izoelektrik noktanın altındaki pH değerlerinde taneciklerin zeta potansiyeli pozitif iken üstündeki pH değerlerinde negatiftir. Buna göre metal oksit yüzeylerin pozitif ya da negatif olması için uygun pH değerinde tampon çözeltisi kullanılmalıdır. ZnO nano partiküllerin izoelektrik noktası 10.26 olarak belirlenmiştir. Fotoanot olarak kullanılan ZnO'nun yüzeyinin pozitif yüklenmesi için pH: 7.4 olan PBS ile muamele edilmiştir.



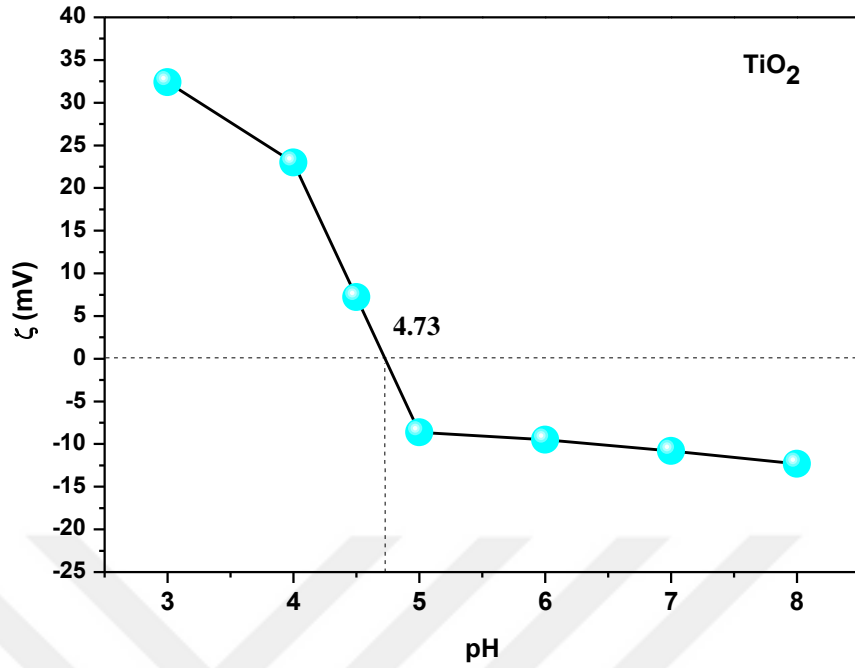
Şekil 5.24. Hematit nano partiküllerin farklı pH'larda ölçülmüş zeta potansiyel değerleri.

Hematit nano partiküllerin farklı pH'larda ölçülmüş zeta potansiyel değerleri Şekil 5.24'te gösterilmektedir. İzoelektrik noktası 7.8 olarak belirlenmiştir. Grafikten de anlaşılacağı gibi izoelektrik noktanın altındaki pH değerlerinde zeta potansiyeli pozitif üstündeki değerlerde ise negatiftir. PSI'nın elektrostatik olarak bağlanabilmesi için hematit yüzeyin pozitif yüklenmesi gerekmektedir ve bu nedenle hematit yüzey pH: 7.4 olan PBS tampon çözeltisi ile muamele edilmiştir.



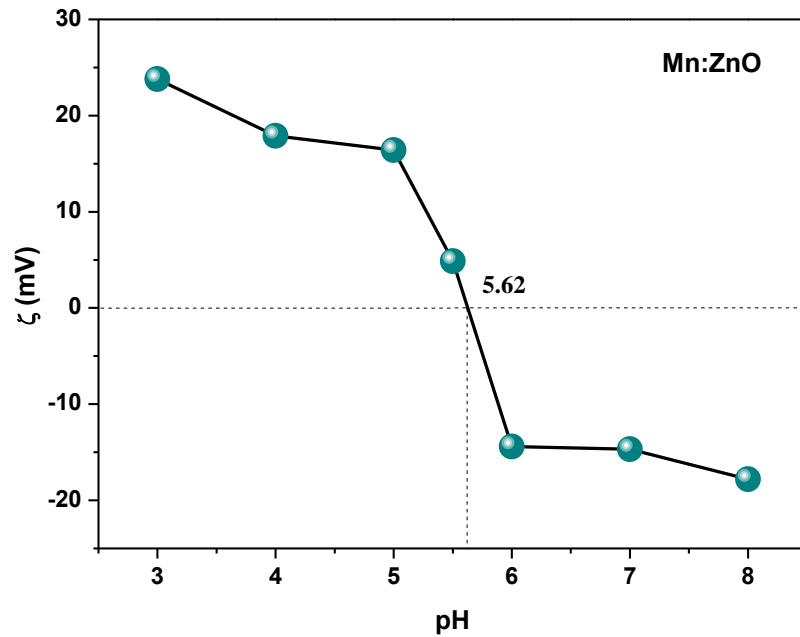
Şekil 5.25. NiO nano partiküllerin farklı pH'larda ölçülmüş zeta potansiyel değerleri.

NiO nano partiküllerin farklı pH'larda ölçülmüş zeta potansiyel değerleri Şekil 5.25'de verilmektedir. İzoelektrik noktası 7.64 olarak belirlenmiştir. NiO yüzeyin negatif yüklenmesi istendiğinden, hazırlanan elektrot pH: 11 tampon çözeltisi ile muamele edilmiştir.



Şekil 5.26. TiO₂ nano partiküllerin farklı pH'larda ölçülmüş zeta potansiyel değerleri.

TiO₂ nano partiküllerin farklı pH'larda ölçülmüş zeta potansiyel değerleri Şekil 5.26'da verilmektedir. İzoelektrik noktası 4.73 olarak belirlenmiş olan TiO₂ nano yüzeylerin pozitif yüklenmesi için, hazırlanan elektrot pH: 4 tampon çözeltisi ile muamele edilmiştir.



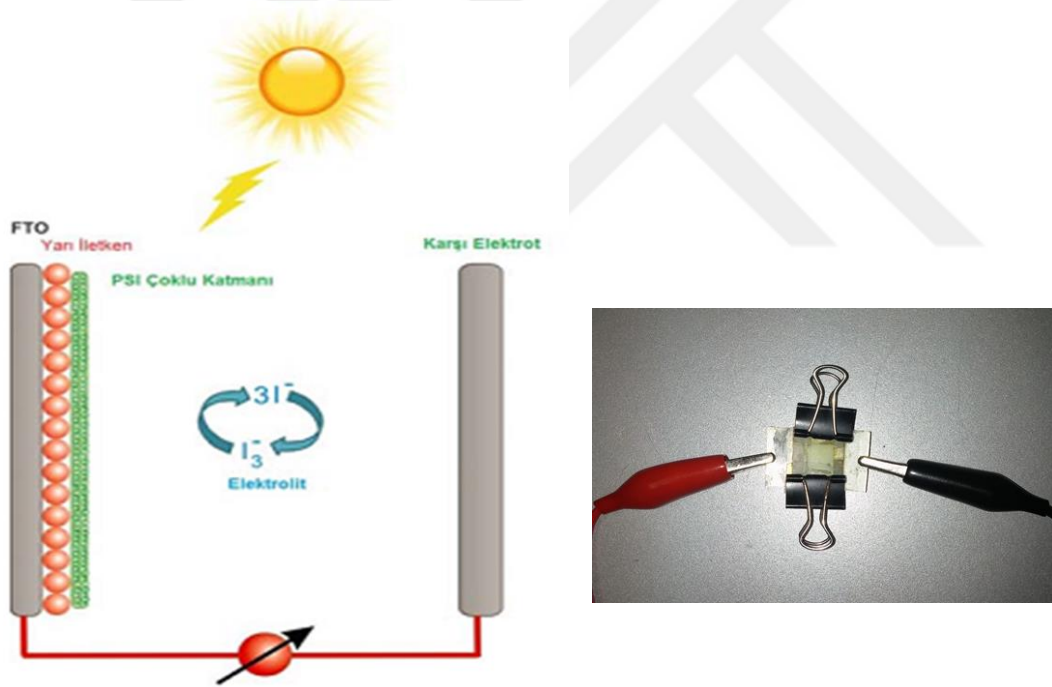
Şekil 5.27. Mn katkılı ZnO nano partiküllerin farklı pH'larda ölçülmüş zeta potansiyel değerleri.

Mn katkı ZnO nano partiküllerin farklı pH'larda ölçülmüş zeta potansiyel değerleri Şekil 5.27'de verilmektedir. İzoelektrik noktası 5.62 olarak belirlenen Mn:ZnO nano yüzeylerin pozitif yüklenmesi için pH: 4 asetat tampon çözeltisi kullanılmıştır. Metal oksitlerin izoelektrik noktaları ve yüzeye uygulanan tampon çözeltiler materyal ve yöntem kısmında tablo 4.2'de verilmiştir.

5.1.5. Hazırlanan Biyohibrit Güneş Pillerinin I-V Karakterizasyonu

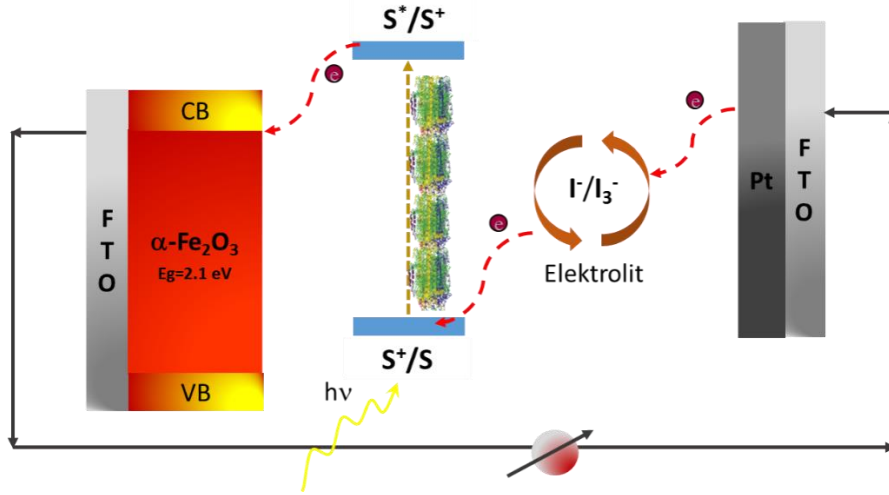
5.1.5.1. α -Fe₂O₃ Güneş Pilinin I-V karakterizasyonu

Elde edilen PSI kaplı yüzeyler XRD ve FE-SEM cihazları kullanılarak karakterize edildikten sonra Şekil 5.28'de şematik olarak gösterilen biyohibrit pil yapıları (biyo-fotovoltaik) hazırlanmış ve akım-voltaj (I-V) karakteristikleri solar simülatör yardımıyla belirlenmiştir. Bu amaçla farklı fotoanotlar kullanılarak piller hazırlanmıştır;



Şekil 5.28. Hazırlanan biyohibrit pil yapısının şematik gösterimi; PSI/Yarı iletken/FTO ve ölçüm için hazırlanan güneş pilinin fotoğrafı.

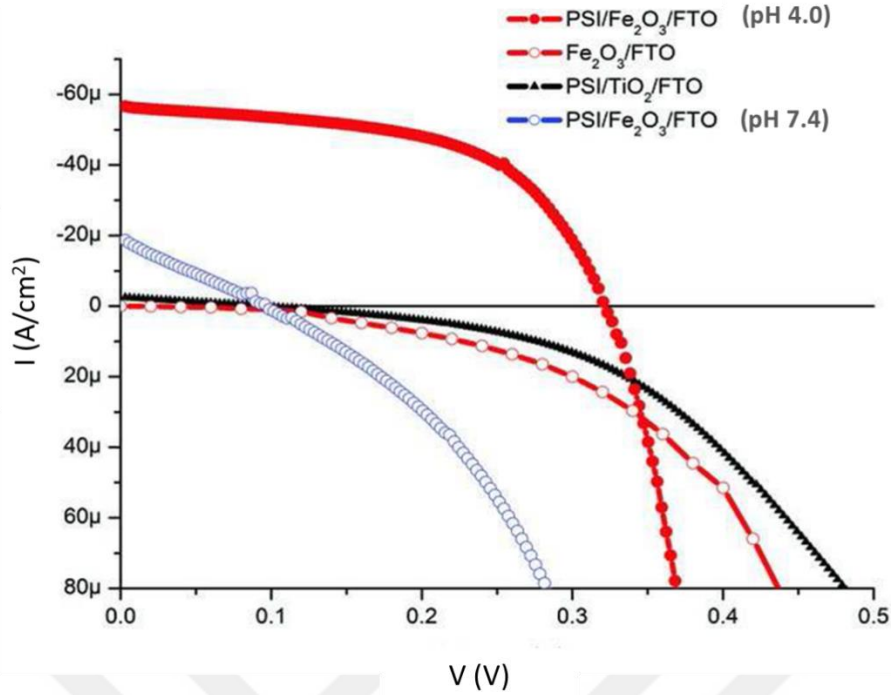
Farklı hibrit yapılar hazırlanan güneş pillerinden PSI/ α -Fe₂O₃/FTO-Pt/FTO'ye ait şematik gösterimi Şekil 5.29'da verilmektedir. α -Fe₂O₃'ün yasak enerji aralığı 2.1 eV olup PSI protein yapısının enerji aralığı ile uyum içerisindedir. Böylelikle PSI'dan α -Fe₂O₃'e elektron transferinin kolay bir şekilde gerçekleşmesi beklenmektedir.



Şekil 5.29. PSI/ α -Fe₂O₃/FTO-Pt/FTO biyohibrit güneş pilinin şematik gösterimi.

Işığın soğurulmasından sonra PSI protein yapısından metal oksit tabakalara bir elektron transferi gerçekleşir. Bu noktada elde edilen fotoakım ne kadar yüksek olursa pil verimi de o denli iyi olacaktır. Yüksek değerde fotoakımın oluşması içinse, aralarında elektron transferi gerçekleşen PSI'nin LUMO enerji seviyesinin metal oksit tabakanın iletkenlik bandı seviyesinden yüksek olması gerekir. Bununla birlikte seviyeler arası fark aşırı yüksek ya da düşük olmamalıdır. Bunun her metal oksit tabaka için eşik enerji değeri vardır. Pil veriminin diğer örneklere göre yüksek çıkması dolayısıyla bu değer için sağlandığını anlayabiliriz, yani hematit tabaka ile PSI arasında elektron transferi sonucu yüksek fotoakım oluşmuştur. Dolayısıyla pil verimi de ölçümler sonucu yüksek çıkmıştır.

PSI tabanlı güneş pillerinin I-V grafiği Şekil 5.30'da verilmiştir. Ölçümler 100 mW/cm² ışık şiddeti altında yapılmıştır. Hematit tabaka tarafından soğurulan ışığı elimine etmek için >590 nm filtre kullanılmıştır. En yüksek verim daha önce de belirtildiği gibi % 0.17 ile ve en büyük anodik fotoakımla (56.9 μ A) PSI/ α -Fe₂O₃/FTO (pH:4) elektrotudur. Kontrol fotoanot olan α -Fe₂O₃/FTO'da herhangi bir fotoakım gözlenmemiştir. Dolayısıyla PSI/ α -Fe₂O₃/FTO'da gözlenen fotoakımın tamamı PSI'dan kaynaklanmaktadır. Şekil 5.30'daki güneş pillerinin fotovoltaj özellikleri tablo halinde aşağıda verilmiştir.



Şekil 5.30. PSI tabanlı güneş pillerinin I-V karakterizasyonu.

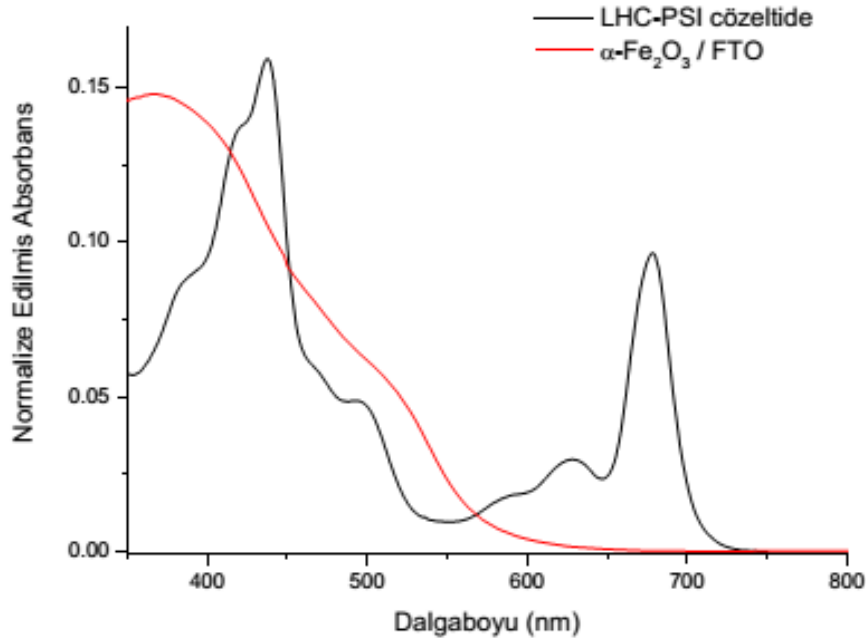
- PSI- α -Fe₂O₃-FTO: Protein immobilize edilmiş hematit kaplı FTO yüzey
- PSI-TiO₂-FTO: Protein immobilize edilmiş TiO₂ kaplı FTO yüzey

Tablo 5.6. Hazırlanan güneş pillerinin fotovoltatik özellikleri.

Güneş pili	I_{sc} , $\mu A/cm^2$	V_{oc} , mV	FF	η , %
PSI/TiO ₂ /FTO	0.94	260	0.60	0.026
PSI/Fe ₂ O ₃ /FTO ^{a)}	56.9	321	0.56	0.170
PSI/Fe ₂ O ₃ /FTO ^{b)}	18.7	295	0.38	0.021

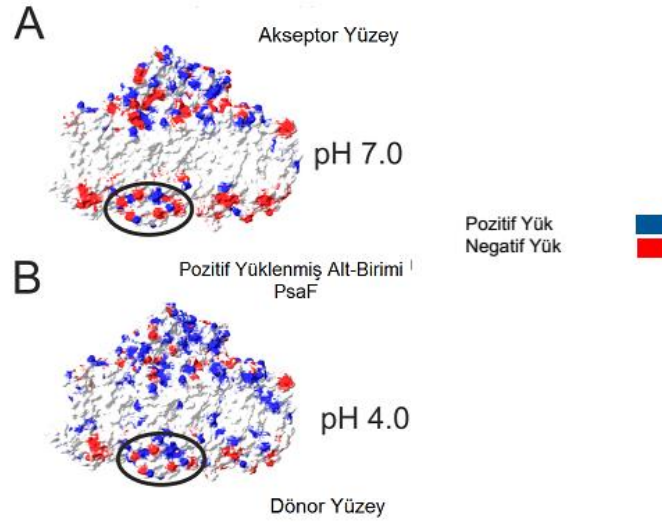
a) pH: 4.0 PSI immobilizasyonu; b) pH: 7.4 PSI immobilizasyonu

Boya temeli güneş pili yapısında dizayn edilen bu sistemde hazırlanan PSI kaplı filmler fotoanot olarak kullanılmış, karşıt elektrot olarak platin kaplı FTO cam, NiO fotokatot ve elektrolit olarak da 0.5 M LiI ile 0.05 M iyot'un asetonitril içerisindeki çözeltisi ve ayrıca 4-tert butil piridin içeren elektrolit (TBP) olmak üzere iki farklı elektrolit kullanılmıştır. Hematit kaplı yüzeylerle yapılan ölçümlerde, hematitin görünür bölgedeki soğurmayı minimize etmek amacıyla 590 nm'ye kadar olan ışığı kesen bir optik filtre kullanılmıştır. Bununla ilgili olarak α -Fe₂O₃/FTO ve PSI çözeltisine ait UV-Vis soğurma spektrumları kolay kıyaslama yapılabilmesi amacıyla Şekil 5.31'de verilmektedir. 590 nm'den daha uzun dalga boyundaki ışığın geçmesine izin veren filtrenin kullanılmasıyla hematitten gelen etki minimize edilmiştir.



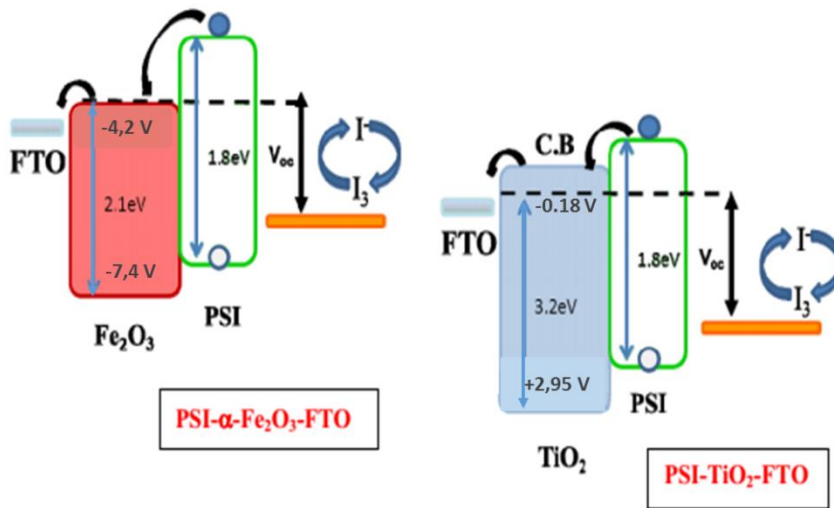
Şekil 5.31. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{FTO}$ ve PSI çözeltisine ait UV-Vis soğurma spektrumları.

Özellikle hematit kaplı yüzeylerle yapılan ölçümlerde tekrarlanabilir sonuçlar malesef elde edilememiştir. Yaptığımız çalışmalarda PSI üzerindeki yük dağılımının gelişigüzel olmasının bu sonuca neden olabileceği düşünülmüştür. Bundan dolayı PSI'daki donör ve akseptör bölgeleri yarı iletken elektrot yüzeyinde gelişigüzel bir şekilde bağlanmakta ve verimli bir elektron transferine engel olacak sorunlar ortaya çıkmaktadır. Şekil 5.32'de PSI'a ait teorik olarak hesaplanan farklı pH'lar daki yüzey yük dağılımı haritaları verilmektedir [110]. Buna göre PSI'nın yarı iletken yüzeyine elektrostatik bağlanması işleminde pH: 7.0 tampon çözeltisi yerine pH: 4.0 tampon çözeltisi ile etkileştirilmesi çok daha doğru olacaktır. Bu sayede PSI'nın akseptör kısmı daha pozitif olurken yarıiletken yüzeye bağlanması istenen donör kısmındaki negatif gruplar varlığını koruyacaktır (Şekil 5.32). Bu sayede yarı iletken yüzeyine gelişigüzel PSI bağlanması (donör veya akseptör yüzeylerinden) minimize edilmeye çalışılmıştır.



Şekil 5.32. PSI'ya ait teorik olarak hesaplanan farklı pH'lardaki yüzey yük dağılımı haritaları [110].

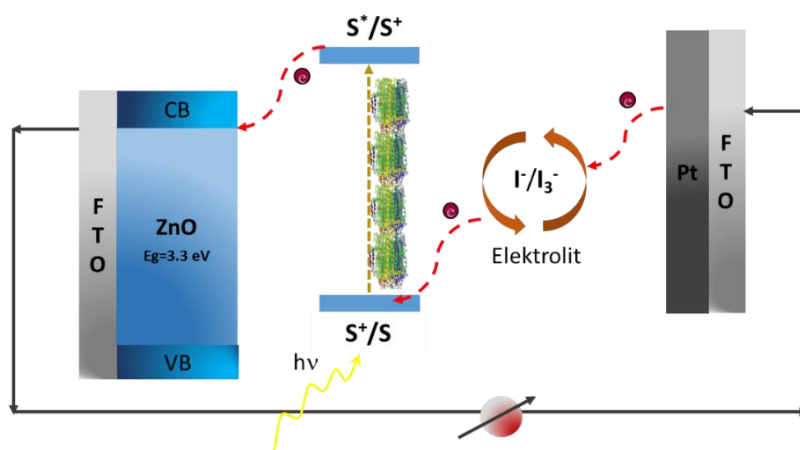
Bunun üzerine yarı iletken yüzeye elektrostatik bağlanma basamağında PSI, asetat tamponu (0.5 M, pH 4.0) ile muamele edilmiş ve yeniden hazırlanan biyohibrit pil yapılarının ölçümleri alınmıştır. Tekrarlanabilir sonuçların elde edildiği bu ölçümlerde özellikle yarıiletken olarak hematitin kullanıldığı elektrotlar başarılı sonuçlar verirken TiO_2 kaplı elektrotlardan yüksek verimlilik elde edilememiştir. Buradan anlaşılıyor ki; hematitin iletim bandı enerji seviyesi ile PSI (pH 4.0)'nın LUMO seviyesi arasındaki enerji farkı elektronların hematite kolayca transfer edildiği eşik enerji seviyesine daha yakındır. Şekil 5.33'de hazırlanan biyohibrit pil yapılarına ait enerji bant diyagramlarının şematik gösterimi verilmiştir.



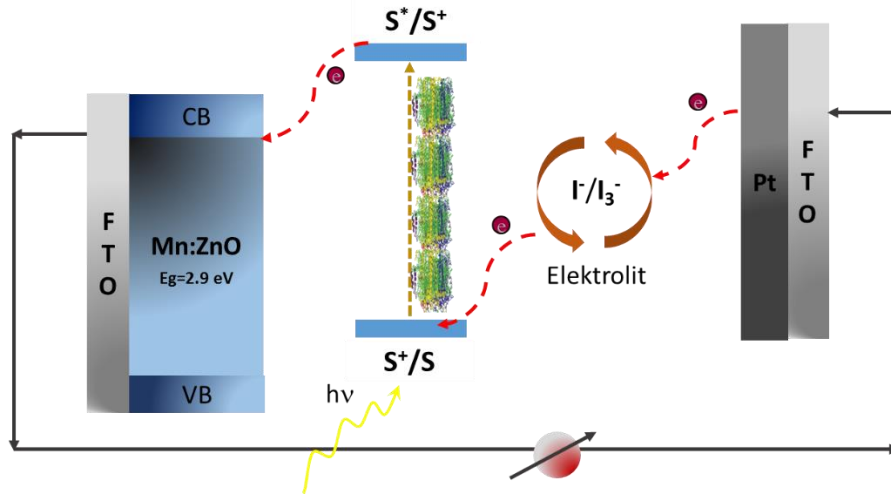
Şekil 5.33. Hazırlanan biyohibrit pil yapılarına ait enerji-bant diyagramlarının şematik gösterimi [110].

Sonuçların umut verici çıkmasından dolayı biyohibrit PSI-hematit temelli fotoanot filmler detaylı floresans emisyon ölçümleri için İtalya'ya (The Italian National Research Council (CNR)-Bologna Research Area), ışık altında suyun katalitik ayrıştırılmasıyla elde edilecek hidrojen gazı oluşumuyla ilgili çalışmaların yapılması amacıyla da Hollanda'ya (University of Amsterdam, Supramolecular and Bio-Inspired Catalysis Van't Hoff Institute for Molecular Sciences) gönderilmiştir.

5.1.5.2. ZnO ve Mn:ZnO Güneş Pillerinin I-V Karakterizasyonu



Şekil 5.34. ZnO biyohibrit güneş piline ait şematik gösterim.

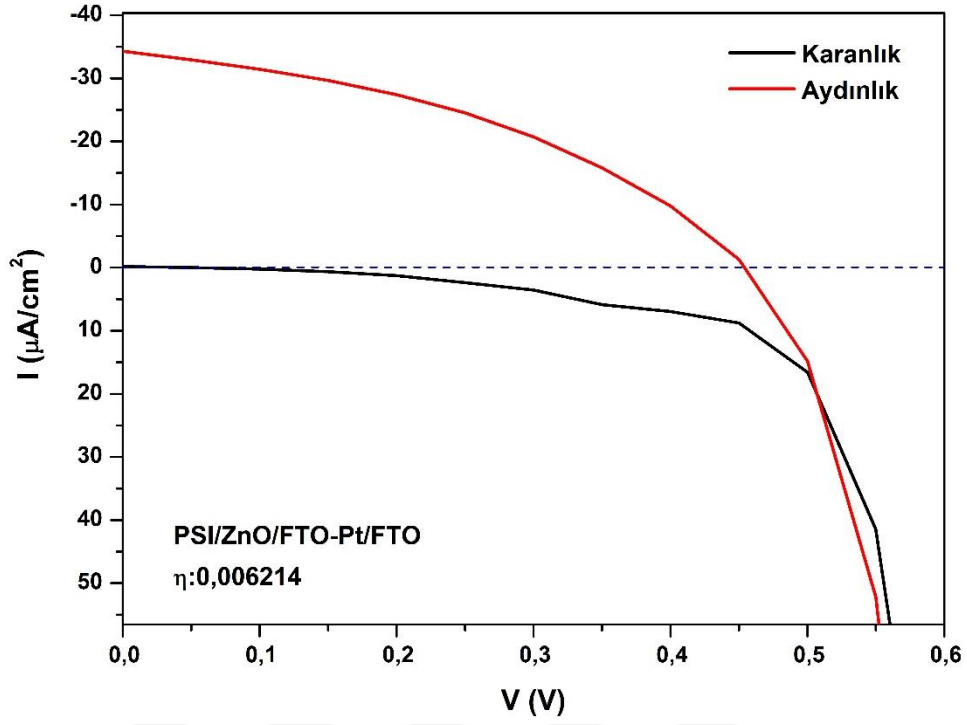


Şekil 5.35. Mn:ZnO biyohibrit güneş piline ait şematik gösterim.

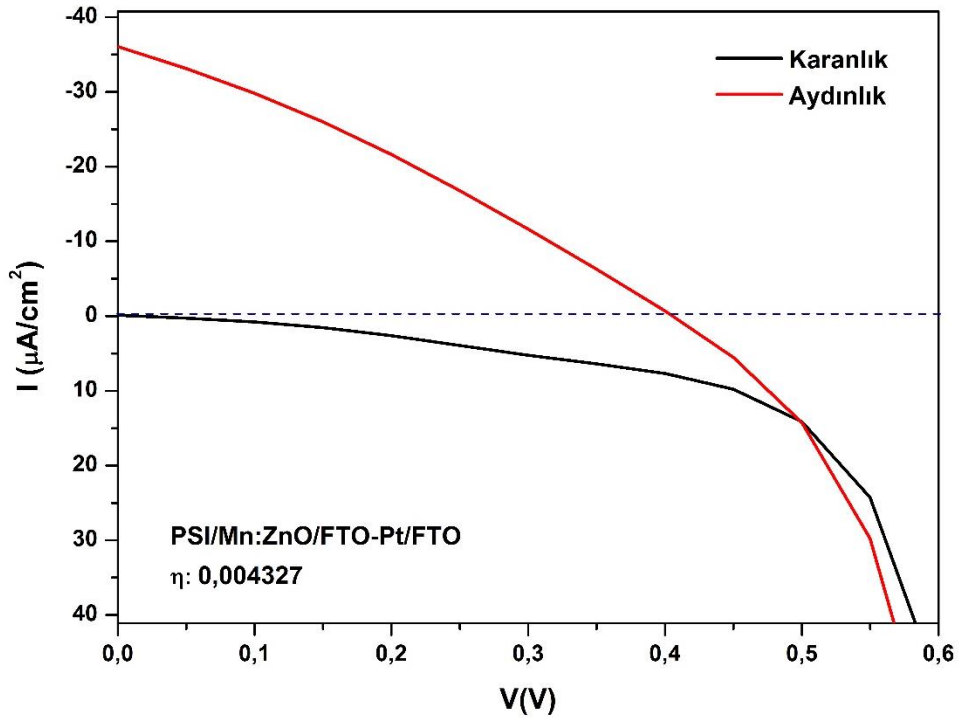
ZnO ve Mn:ZnO piller için ölçüm sonuçları Tablo 5.7’de verilmiştir. ZnO biyohibrit güneş pili için verim 0.006214 olarak ölçülmüştür. Mn katkılı ZnO pil için V_{oc} ’nin düşük çıkması iletim bandı enerji seviyesinin düştüğünü göstermektedir. ZnO’ya Mn katkılı olduğunda yasak enerji aralığı azalmaktadır [111]. Bu durum, daha fazla ışığın absoblandığını ve dolayısıyla akımın arttığını gösterir. Ancak Mn^{+2} iyonlarının ZnO yapısı içerisinde yapı kusurlarına neden olduğu anlaşılmaktadır. Bunu EPR analiz sonuçları da desteklemektedir. Bu kusurlar Mn:ZnO güneş pilinin çalışma performansını olumsuz etkilemektedir yani güneş pilleri için bağlantının kalitesinin bir ölçütü olan dolum faktörünün düşmesine neden olmaktadır. Dolum faktörünün düşük olması da pil verimini düşürmektedir. Işık ortamında Mn katkılı ZnO’ya ait I-V eğrisine bakıldığında akımın ZnO eğrisine göre daha hızlı düştüğü görülmektedir. Mn:ZnO’da yapı kusurlarından kaynaklanan yeniden birleşme (recombination) gerçekleşebilir. I-V tablosuna (Tablo 5.7) bakıldığında Mn katkılı ZnO pilinin dolum faktörünün ve dolayısıyla pil veriminin düştüğü anlaşılmaktadır.

Tablo 5.7. I^-/I_3^- elektrolit kullanılarak ölçülen ZnO ve Mn:ZnO biyohibrit güneş pillerinin fotovoltaiik özellikleri.

Güneş pili	I_{sc} , $\mu A/cm^2$	V_{oc} , mV	FF	η , %
PSI/ZnO/FTO-Pt	34,301	450	0,402596	0,006214
PSI/Mn:ZnO/FTO-Pt	36,064	400	0,299923	0,004327

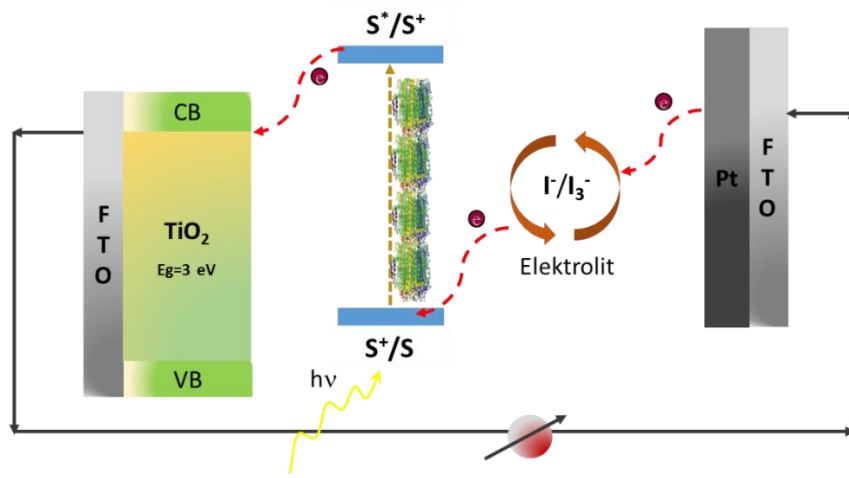


Şekil 5.36. PSI/ZnO/FTO-Pt/FTO güneş pilinin I-V karakteristiği.



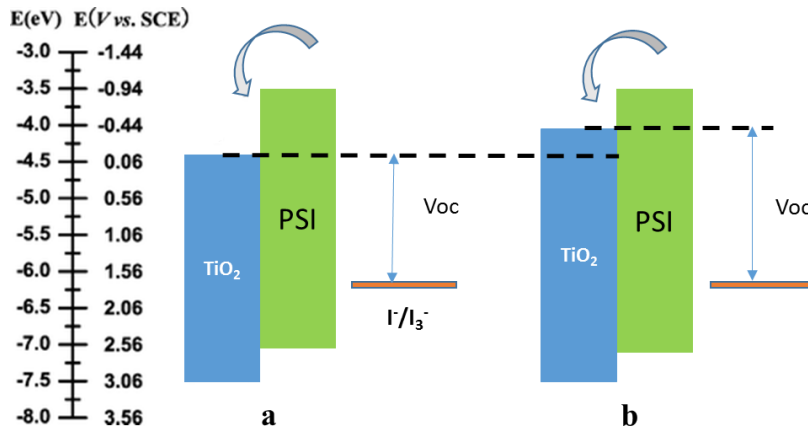
Şekil 5.37. PSI/Mn:ZnO/FTO-Pt/FTO güneş pilinin I-V karakteristiği.

5.1.5.3. TiO₂ Güneş Pillerinin I-V Karakterizasyonu



Şekil 5.38. TiO₂ biyohibrit güneş piline ait şematik gösterim.

Farklı elektrolitlerin pil ölçümüne etkisini araştırmak amacıyla TiO₂ biyohibrit pilleri için tekrar ölçüm alınmıştır. Şekil 5.38'de şematik olarak verilen PSI/TiO₂/FTO-Pt/FTO biyohibrit güneş pilinin I-V karakterizasyonu için I⁻/I₃⁻ ve 4-tertbutil piridin içeren elektrolit (TBP) olmak üzere iki farklı elektrolit kullanılmıştır. TBP ile yapılan ölçümün daha iyi sonuçlar verdiği anlaşılmaktadır (Tablo 5.8). Boya temelli güneş pillerinde fotovoltaj (V_{oc}), TiO₂'nin Fermi seviyesi ve elektrolitin indirgenme potansiyeli arasındaki farka bağlıdır. Elektrolit içine eklenen Li⁺, 4-tertbutil piridin gibi yardımcı adsorbantlar TiO₂'in enerji bandını değiştirerek, hem V_{oc} hem de I_{sc} 'nin değişmesine sebep olur. Özellikle, 4-tertbutil piridin TiO₂'in iletkenlik bandının yükselmesine ve böylece V_{oc} değerinin artmasına sebep olur (Şekil 5.39) [112].

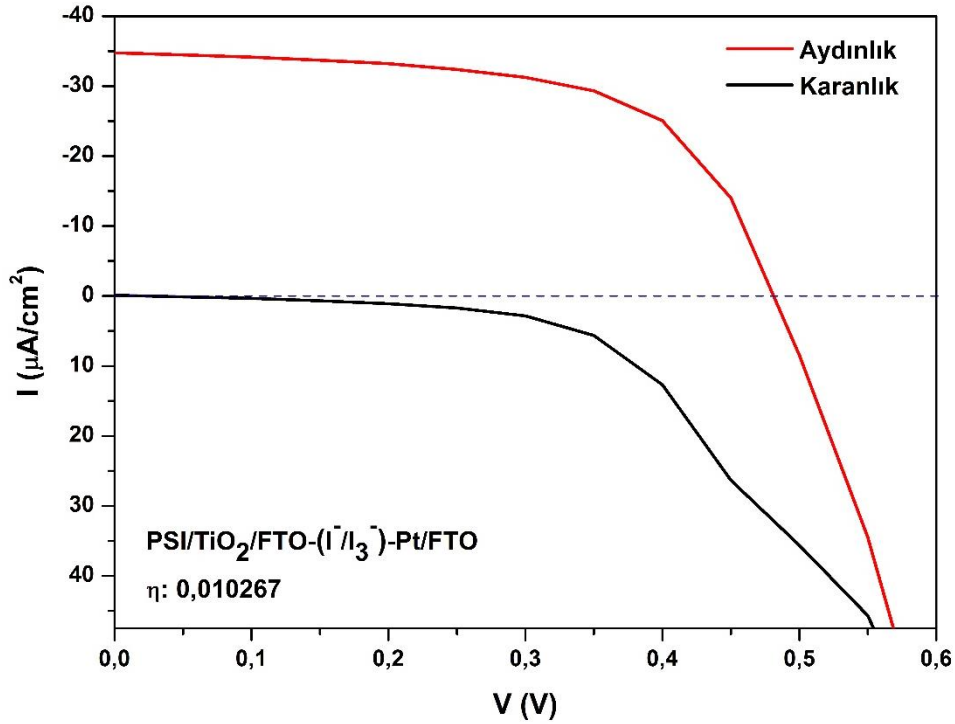


Şekil 5.39. TiO₂'nin a) I⁻/I₃⁻ varlığında b) TBP varlığında valans ve iletim bandı enerji seviyesi

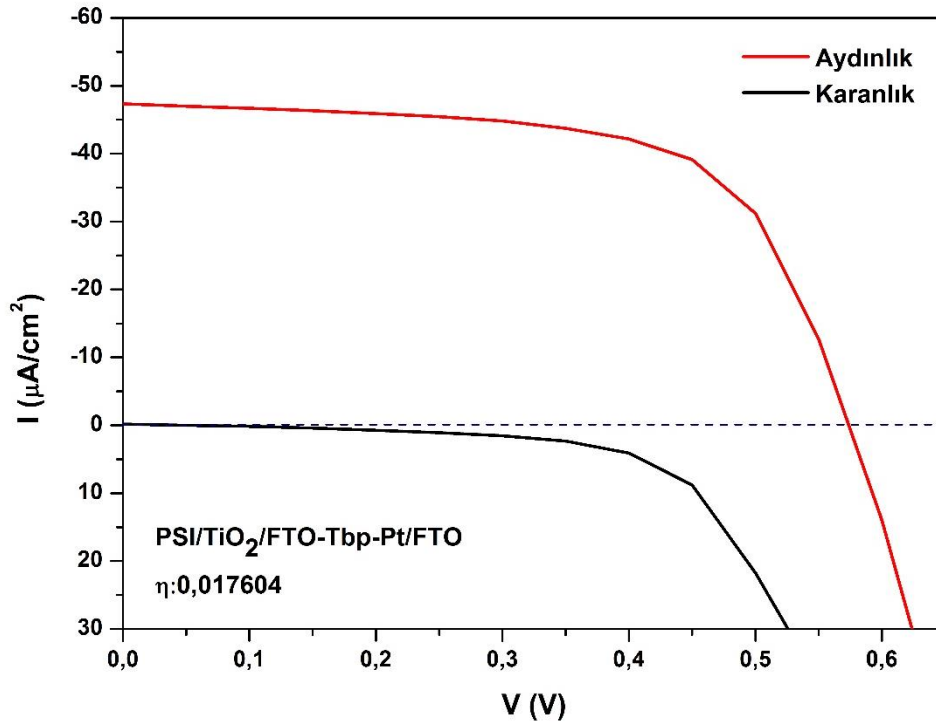
TiO₂ pil için TBP ile alınan ölçümlerde çok az da olsa daha yüksek verim elde edilmiştir. TBP elektrolit V_{oc}'yi arttırmaktadır. Akımın artması, elektronların metal oksit tabakaya daha kolay geçtiğini göstermektedir. Buradan anlaşılıyor ki; TBP elektrolit kullanılan TiO₂ pilde metal oksit tabakanın iletim bandı enerji seviyesi ile PSI'nın LUMO seviyesi arasındaki enerji farkı elektronların kolay geçişini sağlayan eşik enerji seviyesine daha yakındır.

Tablo 5.8. PSI/TiO₂/FTO-Pt/FTO güneş pillerinin farklı elektrolitlerle ölçülen fotovoltaik özellikleri.

Güneş pili	I_{sc} , $\mu A/cm^2$	V_{oc} , mV	FF	η , %
PSI/ TiO ₂ /FTO-Pt/FTO (I ⁻ /I ₃ ⁻)	34.777	500	0,590460	0,010267
PSI/ TiO ₂ /FTO-Pt/FTO (TBP)	47.343	550	0,676063	0,017604

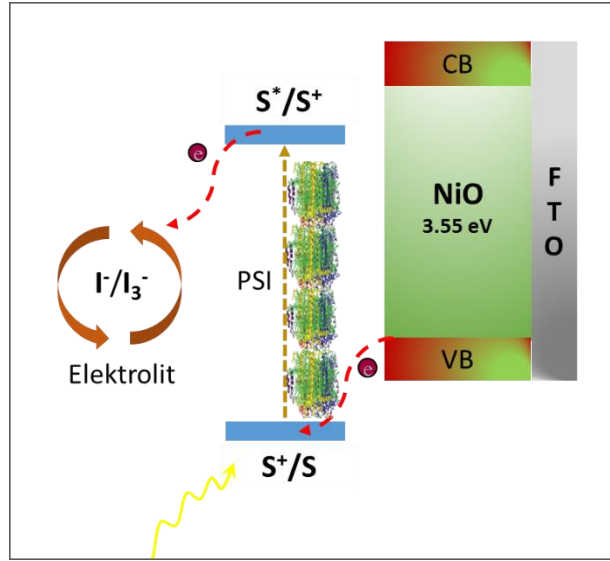


Şekil 5.40. I⁻/I₃⁻ elektrolit kullanılarak ölçülen PSI/TiO₂/FTO-Pt/FTO güneş pilinin I-V karakteristiği.



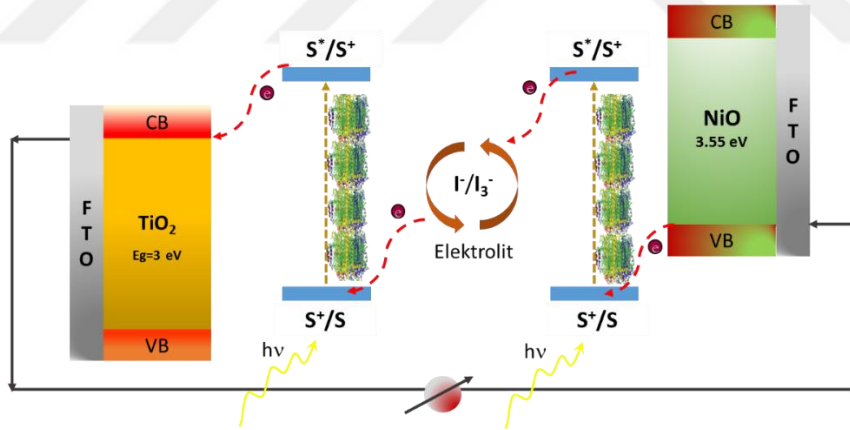
Şekil 5.41. TBP elektrolit kullanılarak ölçülen PSI/TiO₂/FTO-Pt/FTO güneş pilinin I-V karakteristiği.

Boya temelli güneş pillerinde genellikle n-tipi yarı iletken olan TiO₂ kullanılır ve bu pil n-tipi güneş pili olarak adlandırılır. Bunun yanında çok yaygın olmamakla birlikte p-tipi yarı iletkenlerin kullanıldığı boya temelli güneş pilleri de mevcuttur. NiO, p-tipi güneş pillerinde oldukça fazla kullanılan bir yarı iletkenidir. p-tipi güneş pillerinin çalışma prensibi n-tipi güneş pillerinin çalışma mekanizmasının tersi şeklindedir. Bu pillerde boyanın uyarılmasından sonra elektron elektrolite enjekte edilirken boyanın rejenerasyonu p-tipi yarı iletkenin valans bandından, boyanın HOMO seviyesine elektron aktarılması ile gerçekleşir. Pilin etkili bir şekilde çalışması için boyanın HOMO seviyesinin p-tipi yarı iletkenin valans bandından daha düşük, LUMO seviyesinin ise elektrolitin indirgenme potansiyelinden yüksek olması gerekir (Şekil 5.42) [112].



Şekil 5.42. P-tipi NiO yarı iletken ile PSI ve elektrolitin enerji seviyesine ait şematik gösterim.

Bu tez çalışmasında literatürden farklı olarak PSI, NiO yarı iletken üzerine immobilize edilerek p-tipi güneş pili hazırlanmıştır. Fakat dikkate değer bir akım ve voltaj elde edilememiştir. Bu durum PSI'nin enerji seviyelerinin NiO ve elektrolitin enerji seviyeleri göz önüne alındığında, elektron aktarımı ve rejenerasyona uygun olmaması ile açıklanabilir.

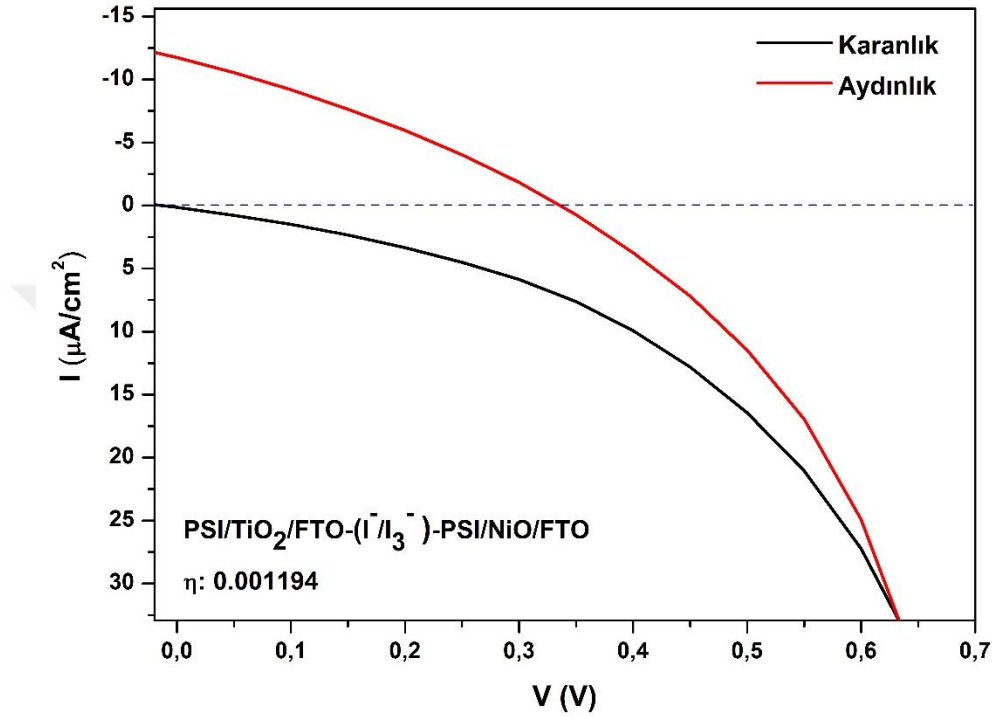


Şekil 5.43. Çok katmanlı TiO₂ güneş piline ait şematik gösterim.

Şekil 5.43'de şematik olarak gösterilen çok katmanlı güneş pillerinden PSI/ α -Fe₂O₃/FTO-PSI/NiO/FTO pil için hiçbir fotovoltaik değer ölçülemezken, PSI/TiO₂/FTO-PSI/NiO/FTO pili için çok küçük değerde bir verim elde edilebilmiştir (Tablo 5.9.). Bu sonuç, NiO ile hazırlanan çok katmanlı pillere yönelik sonraki çalışmalar için umut vaat edicidir.

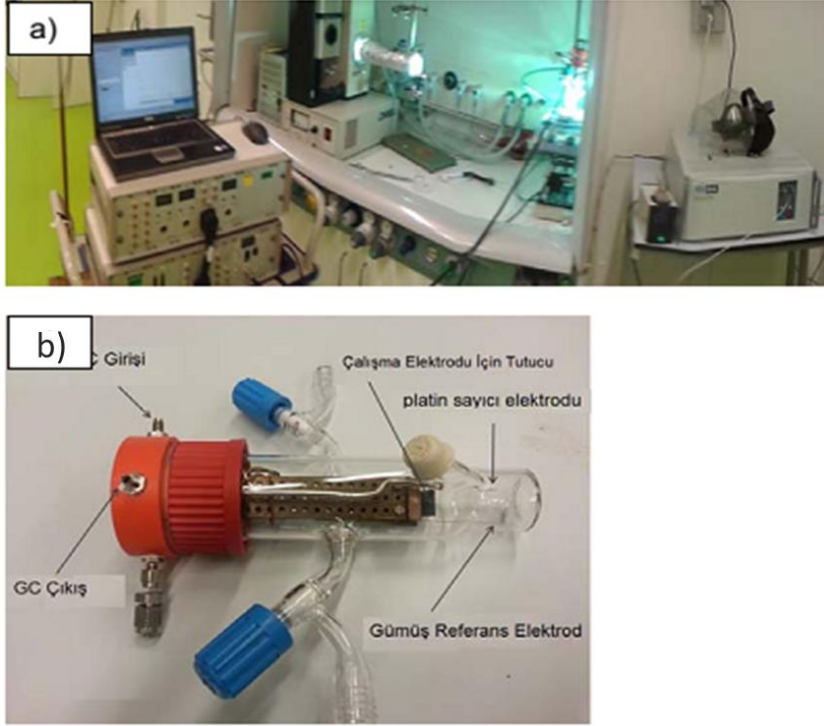
Tablo 5.9. Çok katmanlı PSI/TiO₂/FTO-PSI/NiO/FTO güneş pilinin fotovoltajik özellikleri.

Güneş pili	I_{sc} , $\mu A/cm^2$	V_{oc} , mV	FF	η , %
PSI/ TiO ₂ /FTO- PSI/ NiO/FTO (I ⁻ /I ₃ ⁻)	11.747	350	0,290375	0,001194

**Şekil 5.44.** Çok katmanlı PSI/TiO₂/FTO-PSI/NiO/FTO güneş piline ait I-V karakteristiği.

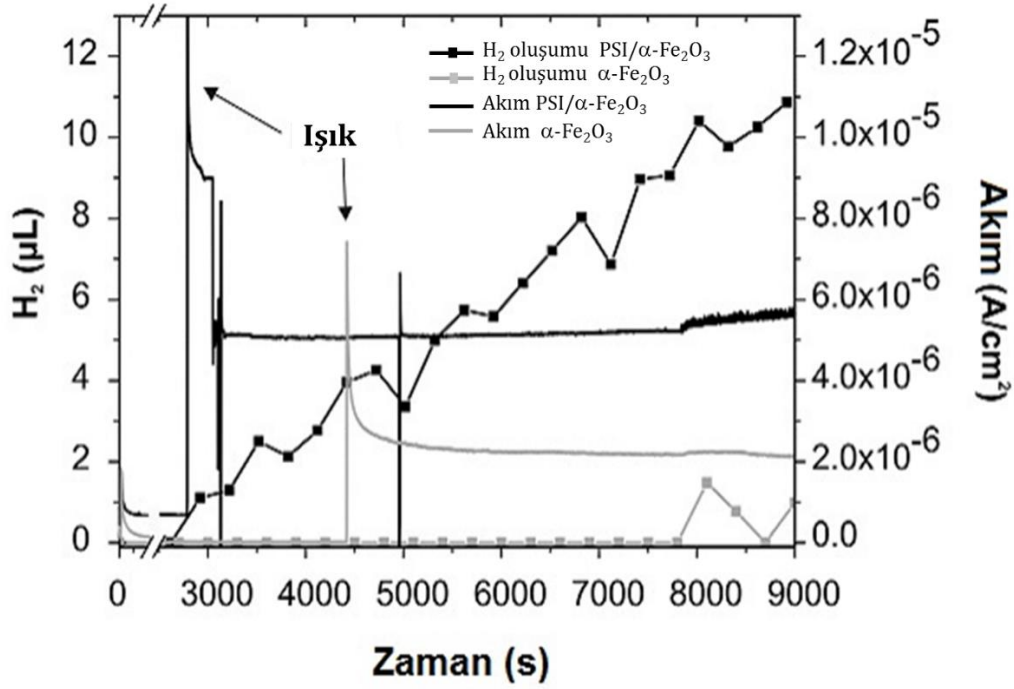
5.1.6. PSI/ α -Fe₂O₃/FTO Filmlerden Fotoelektrokimyasal Yöntemlerle Sürekli Hidrojen Üretimi

PSI immobilize edilmiş hematit kaplı filmlerle (PSI/ α -Fe₂O₃/FTO) Amsterdam Üniversitesi'nde detaylı fotoelektrokimyasal çalışmalar yapılmıştır. Bu amaçla kullanılan deneysel sistem ve fotoelektrokimyasal hücrenin görüntüsü Şekil 5.45'de verilmektedir.



Şekil 5.45. Fotoelektrokimyasal çalışmaların yapıldığı deneysel sistem (a) ve fotoelektrokimyasal hücreye ait görüntüler (b).

Deneysel çalışmada standart üç elektrotlu döngüsel voltametri sistemi (gümüş referans elektrot, platin sayıcı elektrot ve çalışma elektrotu olarak PSI- α -Fe₂O₃-FTO filmler) kullanılmıştır. Çalışmanın tamamı bir Gaz Kromatografisi cihazına bağlanmış kapalı bir hücre içerisinde gerçekleştirilmiştir (Şekil 5.45b). Çalışma elektrotu olarak kullanılan PSI- α -Fe₂O₃ FTO filmlerin aktif alanı 3.6 cm² olacak şekilde ayarlanmış ve hava geçirmez fotoelektrokimyasal hücrede oksijeni alınmış fosfat tamponu (pH 7.4) içerisine daldırılmıştır. Amperometrik ölçümler PGSTAT 10 potansiyostat (AutoLab) kullanılarak yapılmıştır. Işık kaynağı olarak 500 W Hg-Xe lamba (Hamamatsu, L8288) ile birlikte 590 nm'ye kadar olan ışığı kesmek için bir optik filtre kullanılmıştır. Referans α -Fe₂O₃/FTO (gri renkli) ile PSI/ α -Fe₂O₃/FTO (siyah renkli) filmlerden elde edilen akım ve hidrojen oluşum eğrileri Şekil 5.46'de verilmektedir.



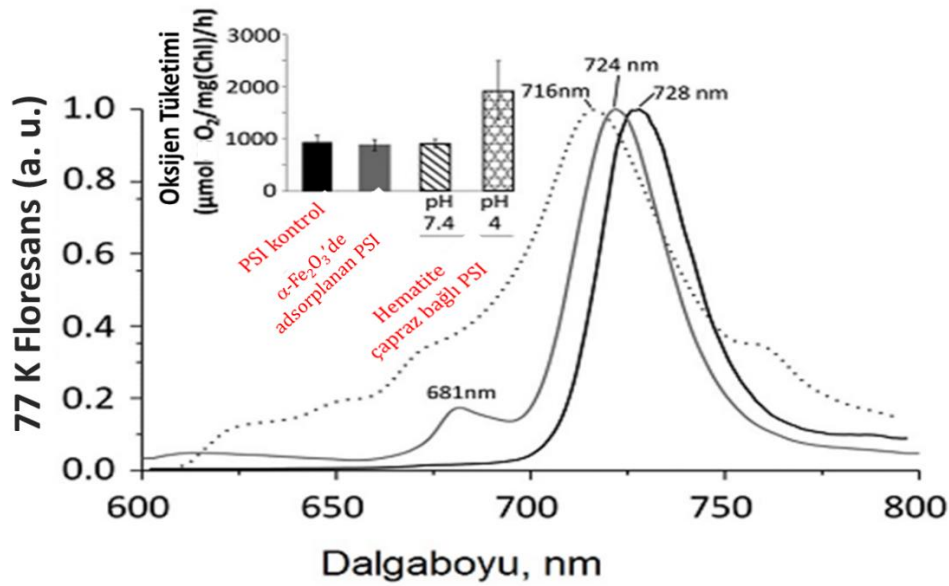
Şekil 5.46. Referans $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{FTO}$ (gri renkli) ile $\text{PSI}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{FTO}$ (siyah renkli) filmlerden elde edilen akım ve hidrojen oluşum eğrileri.

Her iki elektrot da pH 7.4'deki fosfat tamponuna daldırılmış ve ~ 2800 saniye süreyle ışığa maruz bırakılmıştır. 590 nm'nin üzerindeki ışık altında $\text{PSI}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{FTO}$ elektrotu için $\sim 6 \times 10^{-6}$ A.cm⁻²'lik bir anodik fotoakım tespit edilmiştir. Üretilen bu anodik fotoakım sayıcı platin elektrot üzerinde fotoelektrokimyasal H₂ üretimini sağlamıştır. Kontrol amaçlı olarak yapılan ve PSI içermeyen $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{FTO}$ elektrotla yaklaşık üç kat daha düşük (2×10^{-6} A.cm⁻²) fotoakım elde edilmiştir. Bu oldukça düşük ancak ölçülebilir büyüklükteki akım, 590-600 nm dalga boyu aralığındaki hematitin fotokatalitik aktivitesinden ileri gelmektedir. Zira 590 nm'nin altındaki ışık filtre kullanılarak elimine edilmiştir. Bu deneyde sadece eser miktarda hidrojen oluşumu tespit edilmiştir. 0.5 V'luk bir ön potansiyel altında $\text{PSI}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{FTO}$ elektrotu ile platin katotta elde edilen ışıkla yürüyen H₂ üretiminin maksimum değeri 744 µmol H₂/mg Chl/h olarak tespit edilmiştir. Elde edilen bu değer, PSI temelli güneşten yakıt üretimi sağlayan nano cihazlar arasında elde edilen en iyi sonuçlardan bir tanesidir. Bunlarla ilgili detaylı çalışmalar halen devam etmektedir.

5.1.7. 77 K Kararlı Durum Floresans Ölçümleri

Kararlı durum floresans ölçümleri Shimadzu RF-5301PC spektrofloreometre cihazıyla, PSI kompleksinin hematit ile entegrasyonundan sonra büyük ölçüde enerji transferi özelliklerini muhafaza ettiğini doğrulamak amacıyla, 77 Kelvin'de 440 nm eksitasyon dalga boyunda

yapılmıştır. Kontrol amacıyla ölçümden önce, 40 mM HEPES, pH 8,3 mM CaCl₂, %25 (v/w) gliserol ve %0.03 (v/w) n-dodecil-β-D-maltoside (DDM) karışımından oluşan tampon çözelti içerisindeki PSI (10 µg ml⁻¹ Chl), önceden soğutulmuş bir küvet içerisinde konulmuş ve daha sonra 5 dakika süreyle karanlıkta sıvı azot içerisinde dondurulmuştur. Farklı pH'larda hazırlanan PSI/hematit kaplı filmler ise yine sıvı azot atmosferinde soğutulup cihazın optik yolu üzerine uygun şekilde yerleştirilerek ölçümleri alınmıştır. Biyohibrit PSI hematit temelli photoanot filmlerin 77K Floresans özellikleri Şekil 5.47'de gösterilmektedir.



Şekil 5.47. Biyohibrit PSI-hematit temelli photoanot filmlerin 77 K Floresans özellikleri.

Sırasıyla kontrol amaçlı olarak kullanılan çözelti ortamındaki PSI, hematit yüzeyinde fiziksel olarak adsorplanan (physisorbed) PSI ve hematit yüzeyinde iki katmanlı(chemically cross-linked) PSI için tespit edilen floresans emisyon maksimum dalga boyları sırasıyla 728 nm (siyah), 724 nm (gri) ve 716 nm (noktalı çizgi) olarak tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlardan elektrot yüzeyine immobilize edilmiş PSI'nın fotokatalitik özelliğinin etkilenmediği ve hatta pH 4'de daha da geliştirildiği söylenebilir.

6. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında, boya temelli güneş pillerinde boya yerine doğal fotosentezden esinlenilerek bir kırmızı yosun grubuna ait olan *Cyanidioschyzon merolae*'dan izole edilmiş PSI denilen protein kullanılmıştır. Yapay fotosentez denilen bu sistem son zamanların en popüler araştırma konularından biridir. PSI'nın hazırlanan metal oksit tabakalara elektrostatik olarak bağlanması sağlanarak biyohibrit elektrotlar hazırlanmıştır. α -Fe₂O₃, ZnO, Mn:ZnO, TiO₂ ve NiO olmak üzere beş farklı metal oksit nano malzemeler çeşitli yöntemlerle (hidrotermal, sol-jel vs.) sentezlenerek ince filmler hazırlanmıştır. Metal oksit tabakaların yüzey morfolojisi, kristal yapısı, zeta potansiyeli analizleri gerçekleştirilmiştir. FE-SEM analiziyle örneklerin yüzey yapılarının genel olarak pil yapımı için uygun olduğu tespit edilmiştir. Kristal yapıları da XRD analizi sonucu belirlenmiştir. XRD analiz sonuçlarına göre sentezlenen nano tozların pil yapımı için uygun ve düzgün kristal yapılara sahip olduğu anlaşılmıştır. Özellikle, PSI'nın metal oksit tabakalara elektrostatik olarak bağlanması açısından zeta potansiyel analizi bize çok aydınlatıcı bilgiler sunmuştur. Zeta potansiyeli analizi sayesinde metal oksit nano tozların izoelektrik noktaları tespit edilerek bu tabakaların yüzey yük işaretini belirlemek için uygun tampon çözelti hazırlanması sağlanmıştır. ZnO ve Mn:ZnO örneklerinin yapısal kusurları hakkında bilgi edinmek için EPR analizi yapılmıştır. Ayrıca Mn katkılı ZnO nano tozları için TEM, EDX ve ICP-MS analizleri gerçekleştirilmiştir. Gerekli analizleri yapılan bu metal oksit yarı iletken ince filmlere belli aşamalarla PSI immobilize edilmiştir ve bu tabakalar çalışmalarımız kapsamında hazırlanan güneş pillerinde biyo-fotoelektrot olarak kullanılmıştır. α -Fe₂O₃, ZnO, Mn:ZnO, TiO₂ biyo-fotokatot olarak kullanılırken NiO biyo-fotoanot olarak kullanılmıştır. Ayrıca her bir fotokatot için Pt sayıcı elektrotu ile pil yapımı gerçekleştirilmiştir. Özellikle α -Fe₂O₃'ün enerji aralığı PSI'nın enerji aralığı ile daha uyumlu olduğundan dolayı PSI/ α -Fe₂O₃/FTO-Pt/FTO güneş pili için diğer metal oksitlere kıyasla daha yüksek verim elde edilmiştir. En yüksek verim α -Fe₂O₃ pilinden elde edildiği için ayrıca H₂ gazı üretimi analizi gerçekleştirilmiştir ve bir anodik fotoakım gözlenmiştir. Üretilen bu anodik fotoakım sayıcı platin elektrot üzerinde fotoelektrokimyasal H₂ üretimini sağlamıştır.

Aşağıda isimleri ayrıntılı bir şekilde verilen biyohibrit güneş pillerinin fotovoltaj özellikleri solar simülatör cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Pil ölçümlerde I-/I₃⁻ ve TBP elektrolit kullanılmıştır. I-V karakterizasyonuna göre; Pt ile hazırlanan pillerden NiO ile hazırlanan pillere oranla daha yüksek verim elde edilmiştir. PSI/ α -Fe₂O₃/FTO- PSI/NiO/FTO ve PSI/TiO₂/FTO-PSI/NiO/FTO çok katmanlı pilleri bu zamana kadar literatürde çalışılmamıştır ve PSI/TiO₂/FTO-PSI/NiO/FTO için çok küçük miktarda dahi olsa fotovoltaj bir sonuç elde edilmesi umut vaad edici bir özelliktir.

Hazırlanan güneş pilleri:

PSI/ α -Fe₂O₃/FTO-Pt/FTO

PSI/ZnO /FTO-Pt/FTO

PSI/Mn:ZnO/FTO-Pt/FTO

PSI/TiO₂/FTO-Pt/FTO

PSI/ α -Fe₂O₃/FTO- PSI/NiO/FTO

PSI/TiO₂/FTO- PSI/NiO/FTO

Bu tez çalışmasında hazırlanan biyohibrit güneş pillerini geliştirme ve verimini arttırıcı yönde farklı çalışmalar yapılabilir. Örneğin; farklı elektrolitler kullanılarak pil ölçümleri tekrarlanabilir. PSI protein yapısının oda sıcaklığında bozulmaya müsait olmasından dolayı deney sırasında ortam sıcaklığına dikkat edilmelidir. Bu biyohibrit güneş pilleri hazırlanırken özellikle karanlık ortamda çalışılması önemli bir kriterdir.

KAYNAKLAR

- [1] Y. Tachibana, L. Vayssieres, and J. R. Durrant, "Artificial photosynthesis for solar water-splitting," *Nat. Photonics*, vol. 6, no. 8, pp. 511–518, 2012.
- [2] Debajeet K. Bora, "Hematite and its Hybrid Nanostructures for Photoelectrochemical Water Splitting: How Do Properties Affect Functionality? (Phd thesis)" *Material Sci. Tech.*, EMPA, 13 December 2011.
- [3] Fujishima, A.; Honda, K. *Nature*, 1972, 238, 37–38.
- [4] Calvin, M.; *Science*, 1974, 184, 375.
- [5] Hardee, K. L.; Bard, A. J.; *J. Electrochem. Soc.* 1976, 123, 1024.
- [6] S. Yildirimcan, K. Ocakoglu, S. Erat, F. M. Emen, S. Repp, and E. Erdem, "The effect of growing time and Mn concentration on the defect structure of ZnO nanocrystals: X-ray diffraction, infrared and EPR spectroscopy," *RSC Adv.*, vol. 6, no. 45, pp. 39511–39521, 2016.
- [7] D. K. Bora, A. Braun, S. Erat, and O. Safonova, "Evolution of structural properties of iron oxide nano particles during temperature treatment from 250 ° C – 900 ° C : X-ray diffraction and Fe K-shell pre-edge X-ray absorption study," vol. 41, no. 0, pp. 1–27.
- [8] Jovalekic, C.; Zdujic, M.; Radakovic, A.; Mitric, M. *Mater. Lett.* 1995, 24, 365-368.
- [9] S. J. Lee, J. R. Jeong, S. C. Shin, J. C. Kim, and J. D. Kim, "Synthesis and characterization of superparamagnetic maghemite nanoparticles prepared by coprecipitation technique," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 282, no. 1–3, pp. 147–150, 2004.
- [10] Chiarello GL, Selli E, Forni L. Photocatalytic hydrogen production over flame spray pyrolysis-synthesised TiO₂ and Au/TiO₂. *Appl Catal B Environ*, 2008;84:332e9.
- [11] Zhang, Z.; Wang, C. C.; Zakaria, R.; Ying, Y. J. *J. Phys. Chem. B* 1998, 102, 10871.
- [12] Dagan, G.; Tomkiewicz, M. *J. Phys. Chem. B* 1993, 97, 12651.
- [13] *Polymer Handbook*, 4th ed.; Brandrup, J., Immergut, E. H., Grulke, E. A., Abe, A., Bloch D. R., Eds.; John Wiley and Sons: New York, 1999; Vol. 93.
- [14] Pal, M., & Garcı, J. (2007). Size-Controlled Synthesis of Spherical TiO₂ Nanoparticles: Morphology, Crystallization, and Phase Transition, 96–102.
- [15] Su, C.-H., Hu, C.-C., Sun, Y.-C. C., & Hsiao, Y.-C. (2015). Highly active and thermo-stable anatase TiO₂ photocatalysts synthesized by a microwave-assisted hydrothermal method. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 000, 1–8. <http://doi.org/10.1016/j.jtice.2015.07.029>
- [16] Zhang Q, Uchaker E, Candelaria SL, Cao G. Nanomaterials for energy conversion and storage. *Chem Soc Rev* 2013;42:3127e71.
- [17] Bai Y, Du M, Chang J, Sun J, Gao L. Supercapacitors with high capacitance based on reduced graphene oxide/carbon nanotubes/NiO composite electrodes. *J Mater Chem A* 2014;2:3834e40.
- [18] Lin LJ, Zhou W, Guo L. Inorganic nickel-based nanocomposites. *Prog Chem* 2011;23:2299e307.
- [19] Lin Y, Xie T, Cheng BC, Geng BY, Zhang LD. Ordered nickel oxide nanowire arrays and their optical absorption properties. *Chem Phys Lett* 2003;380:521e5.
- [20] M. El-Kemary, N. Nagy, and I. El-Mehasseb, "Nickel oxide nanoparticles: Synthesis and spectral studies of interactions with glucose," *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 16, no. 6, pp. 1747–1752, 2013.

- [21] A. B. Djurisić, W. C. H. Choy, V. A. L. Roy, Y. H. Leung, C. Y. Kwong, K. W. Cheah, T. K. G. Rao, W. K. Chan, H. T. Lui, and C. Surya, *Advanced Functional Materials*, vol. 14, pp. 856-864, 2004.
- [22] M. Mustaqima and C. Liu, "ZnO-based nanostructures for diluted magnetic semiconductor," *Turkish J. Phys.*, vol. 38, no. 3, pp. 429-441, 2014.
- [23] N. W. Emanetoglu, C. Gorla, Y. Liu, S. Liang, and Y. Lu, *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 2, pp. 247-252, 1999.
- [24] Y. F. Chen, D. Bagnall, and T. F. Yao, *Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology*, vol. 75, pp. 190-198, 2000.
- [25] H. Kind, H. Q. Yan, B. Messer, M. Law, and P. D. Yang, *Advanced Materials*, vol. 14, p. 158, 2002.
- [26] N. Saito, H. Haneda, T. Sekiguchi, N. Ohashi, I. Sakaguchi, and K. Koumoto, *Advanced Materials*, vol. 14, p. 418, 2002.
- [27] J. Y. Lee, Y. S. Choi, J. H. Kim, M. O. Park, and S. Im, *Thin Solid Films*, vol. 403, pp. 553-557, 2002.
- [28] P. Mitra, A. P. Chatterjee, and H. S. Maiti, *Materials Letters*, vol. 35, pp. 33-38, 1998.
- [29] M. Law, L. E. Greene, J. C. Johnson, R. Saykally, and P. D. Yang, *Nature Materials*, vol. 4, pp. 455-459, 2005.
- [30] A. B. F. Martinson, J. W. Elam, J. T. Hupp, and M. J. Pellin, *Nano Letters*, vol. 7, pp. 2183-2187, 2007.
- [31] S. Repp and E. Erdem, *Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 152, pp. 637-644, 2016.
- [32] V. Avrutin, N. Izyumskaya, U. Ozgur, D. J. Silversmith, and H. Morkoc, *Proceedings of the IEEE*, vol. 98, pp. 1288-1301, 2010.
- [33] I. Djerdj, G. Garnweitner, D. Arcon, M. Pregelj, Z. Jaglicic, and M. Niederberger, *Journal of Materials Chemistry*, vol. 18, pp. 5208-5217, 2008.
- [34] P. Sharma, A. Gupta, K. V. Rao, F. J. Owens, R. Sharma, R. Ahuja, J. M. O. Guillen, B. Johansson, and G. A. Gehring, *Nature Materials*, vol. 2, pp. 673-677, 2003.
- [35] D. Toloman, A. Mesaros, A. Popa, O. Raita, T. D. Silipas, B. S. Vasile, O. Pana, and L. M. Giurgiu, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 551, pp. 502-507, 2013.
- [36] R. L. Purchase and H. J. M. De Groot, "Biosolar cells : global artificial photosynthesis needs responsive matrices with quantum coherent kinetic control for high yield," *Interface Focus*, vol. 5, no. 3, pp. 1-8, 2015.
- [37] Robert E. Blankenship, *Molecular Mechanisms of Photosynthesis*, Department of Chemistry and Biochemistry, Arizona State University, Tempe, Arizona, USA, 2002.
- [38] Lewis, N. S. "Light work with water" *Nature*, 414, 589-590, 2001.
- [39] Abrahamsson, M. L. A. "Electron Transfer in Ruthenium-Manganese Complexes for Artificial Photosynthesis (Phd Thesis)". Uppsala University, 2001.
- [40] J. F. Allen, W. B. M. De Paula, S. Puthiyaveetil, and J. Nield, "A structural phylogenetic map for chloroplast photosynthesis," *Trends Plant Sci.*, vol. 16, no. 12, pp. 645-655, 2011.
- [41] Yocum, C., "In Oxygenic Photosynthesis; The Light Reactions" *The Netherlands, Dordrecht: Kluwer Academic Publishers*, 137-164, 1996.
- [42] Debus, R.J., "The manganese and calcium ions of photosynthetic oxygen evolution" *Biochim. Biophys. Acta*, 1102, 269-352, 1992.

- [43] Barber, J., Nield, J., Morris, E. P., Zheleva, D., Hankamer, B., "The structure, function and dynamics of photosystem II." *Physiol. Plant.*, 100, 817-827, 1997.
- [44] Yachandra, V. K.; Sauer, K.; Klein, M. P., "Cluster in Photosynthesis: Where Plants Oxidize Water to Dioxygen" , *Chem. Rev.*, 96, 2927-2950, 1996.
- [45] Rüttinger, W.; Dismukes, G. C., "Synthetic water oxidation catalysts for artificial photosynthetic water oxidation" *Chem. Rev.*, 97, 1-24, 1997.
- [46] Diner, B. A.; Babcock, G. T. *Oxygenic Photosynthesis: The Light Reactions*. Editör: Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, The Netherlands, 213-247, 1996.
- [47] Deisenhofer, J., Norris, J.R. "In *The Photosynthetic Reaction Center*", Editör: Academic Press: San Diego, Bölüm 1-2, 1993.
- [48] K. Nguyen and B. D. Bruce, "Growing green electricity: Progress and strategies for use of Photosystem I for sustainable photovoltaic energy conversion," *Biochim. Biophys. Acta-Bioenerg.*, vol. 1837, no. 9, pp. 1553-1566, 2014.
- [49] E. Darby, G. Leblanc, E. A. Gizzie, K. M. Winter, G. K. Jennings, and D. E. Cliffler, "Photoactive films of photosystem I on transparent reduced graphene oxide electrodes," *Langmuir*, vol. 30, no. 29, pp. 8990-8994, 2014.
- [50] Krupnik, T., Kotabová, E., van Bezouwen L.S., Mazur, R., Garstka, M., Nixon, P.J., Barber, J., Kaňa, R., Boekema, E.J., Kargul, J.A. "Reaction centre-dependent photoprotection mechanism in a highly robust photosystem II from an extremophilic red alga *Cyanidioschyzon merolae*", *The Journal of Biological Chemistry*, 288: 23529-23542, 2013.
- [51] Silva, C. S., Seider, W. D., & Lior, N. Exergy efficiency of plant photosynthesis. *Chemical Engineering Science*, 130, 151-171, 2015.
- [52] Allen, J. F. Cyclic, pseudocyclic and noncyclic photophosphorylation: New links in the chain. *Trends in Plant Science*, 8(1), 15-19, 2003.
- [53] Allen, J. F. Photosynthesis of ATP-electrons, proton pumps, rotors, and poise. *Cell*, 110(3), 273-276, 2002.
- [54] S. Hu, C. Xiang, S. Haussener, A. D. Berger, and N. S. Lewis, "An analysis of the optimal band gaps of light absorbers in integrated tandem photoelectrochemical water-splitting systems," *Energy Environ. Sci.*, vol. 6, no. 10, pp. 2984-2993, 2013.
- [55] Ciesielski, P. N.; Scott, A. M.; Faulkner, C. J.; Berron, B. J.; Cliffler, D. E.; Jennings, "Functionalized Nanoporous Gold Leaf Electrode Films for the Immobilization of Photosystem I", *G. K. ACS Nano*, 2, 2465-2472, 2008.
- [56] N. K. Allam, C.-W. Yen, R. D. Near, and M. a. El-Sayed, "Bacteriorhodopsin/TiO₂ nanotube arrays hybrid system for enhanced photoelectrochemical water splitting," *Energy Environ. Sci.*, vol. 4, no. 8, p. 2909-2914, 2011.
- [57] L. B. Modesto-Lopez, E. J. Thimsen, A. M. Collins, R. E. Blankenship, and P. Biswas, "Electrospray-assisted characterization and deposition of chlorosomes to fabricate a biomimetic light-harvesting device," *Energy Environ. Sci.*, vol. 3, no. 2, p. 216-222, 2010.
- [58] Ron, I., Sepunaru, L., Itzhakov, S., Belenkova, T., Friedman, N., Pecht, I., Sheves, M., Cahen, D.J. "Proteins as Solid-State Electronic Conductors", *Am. Chem. Soc.*, 132, 4131, 2010.
- [59] Bora, D. K., Rozhkova, E. A., Schrantz, K., Wyss, P. P., Braun, A., Graule, T., Constable, E. C. "Functionalization of Nanostructured Hematite Thin-Film Electrodes with the Light Harvesting Membrane Protein C-Phycocyanin Yields an Enhanced Photocurrent" *Adv. Funct. Mater.*, 22, 490-502, 2012.

- [60] Bora, D. K., Braun, A., Constable, E. C. "In rust we trust". Hematite – the prospective inorganic backbone for artificial photosynthesis" *Energy Environ. Sci.*, 6, 407–425 (2013).
- [61] Ciesielski, P. N., Hijazi, F. M., Scott, A. M., Faulkner, C. J., Beard, L., Emmett, K., Rosenthal, S. J., Cliffel, D., Jennings, G. K. "Photosystem I - Based Biohybrid Photoelectrochemical Cells" *Bioresource Technology*, 101, 3047–3053 (2010).
- [62] Gerischer, H. "Electrochemical photo and solar cells principles and some experiments" *Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 58, 263-274 (1975).
- [63] Styring, S. "Artificial photosynthesis for solar fuels". *Faraday Discussions* 155 (Advance Article): 357. Bibcode:2012FaDi..155..357S. doi:10.1039/C1FD00113B. Retrieved 12 January 2012.
- [64] Kanan, M. W., Nocera, D. G. "In Situ Formation of an Oxygen-Evolving Catalyst in Neutral Water Containing Phosphate and Co^{2+} " *Science* 321 (5892): 1072–1075 (2008).
- [65] Reece, S.Y., Hamel, J.A., Sung, K., Jarvi, T.D., Esswein, A.J., Pijpers, J.J., Nocera, D.G. "Wireless solar water splitting using silicon-based semiconductors and earth-abundant catalysts" *Science*. 334 (6056), 645-648. (2011).
- [66] Das, R., Kiley, P. J., Segal, M., Norville, J., Yu, A. A., Wang, L. Y., Trammell, S. A., Reddick, L. E., Kumar, R., Stellacci, F., Lebedev, N., Schnur, J., Bruce, B. D., Zhang, S. G., Baldo, M. "Integration of photosynthetic protein molecular complexes in solid-state electronic devices" *Nano Lett*, 4, 1079-1083 (2004).
- [67] Reynolds, N. P.; Janusz, S.; Escalante-Marun, M.; Timney, J.; Ducker, R. E.; Olsen, J. D.; Otto, C.; Subramaniam, V.; Leggett, G. J.; Neil Hunter, C. J. "Directed formation of micro- and nanoscale patterns of functional light-harvesting LH2 complexes" *Am. Chem. Soc.*, 129, 14625 (2007).
- [68] Khare, N.; Eggleston, C. M.; Lovelace, D. M.; Boese, S. W. J. "Structural and redox properties of mitochondrial cytochrome c co-sorbed with phosphate on hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) surfaces" *Colloid Interf*" *Science*, 303, 404 (2006).
- [69] Nagata, M., Amano, A., Joke, T., Fujii, K., Okuda, A., Kondo, M., Ishigure, S., Dewa, T., Kouji Iida, K., Secundo, F., Amao, Y., Hashimoto, H., Nango, M. "Immobilization and Photocurrent Activity of a Light-Harvesting Antenna Complex II, LHCII, Isolated from a Plant on Electrodes" *ACS Macro Lett.*, 1 (2), 296–299 (2012).
- [70] S. Feihl, R. D. Costa, S. Pflock, C. Schmidt, J. Schonamsgruber, S. Backes, A. Hirschb and D. M. Guldi, Nickel oxide nanostructured electrodes towards perylene diimide-based dyesensitized solar cells, Cite this: *RSC Advances*, 2012, 2, 11495–11503.
- [71] M. Gratzel, Conversion of sunlight to electric power by nanocrystalline dye-sensitized solar cells, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 164 (2004), 3-14.
- [72] A. Ben-Shem, F. Frolow, and N. Nelson, "Crystal structure of plant photosystem I," *Nature*, vol. 426, no. 6967, pp. 630–635, 2003.
- [73] A. Braun, F. Boudoire, D. K. Bora, G. Faccio, Y. Hu, A. Kroll, B. S. Mun, and S. T. Wilson, "Biological components and bioelectronic interfaces of water splitting photoelectrodes for solar hydrogen production," *Chemistry*, vol. 21, no. 11, pp. 4188–99, Mar. 2015.
- [74] S. Ristig, N. Cibura, and J. Strunk, "Manganese Oxides in Heterogeneous (Photo)Catalysis: Possibilities and Challenges," *Green*, vol. 5, no. 1–6, 2015.
- [75] N. M. Rashid, N. Kishi, and T. Soga, "Effects of nanostructures on iron oxide based dye sensitized solar cells fabricated on iron foils," *Mater. Res. Bull.*, vol. 77, pp. 126–130, 2016.

- [76] B. P. N. Ciesielski, C. J. Faulkner, M. T. Irwin, J. M. Gregory, N. H. Tolk, D. E. Cliffler, and G. K. Jennings, "Enhanced Photocurrent Production by Photosystem I Multilayer Assemblies," vol. 37235, pp. 4048–4054, 2010.
- [77] J. Ihssen, A. Braun, G. Faccio, K. Gajda-Schranz, and L. Thony-Meyer, "Light harvesting proteins for solar fuel generation in bioengineered photoelectrochemical cells.," *Curr. Protein Pept. Sci.*, vol. 15, no. 4, pp. 374–384, 2014.
- [78] A. Amunts, O. Drory, and N. Nelson, "The structure of a plant photosystem I supercomplex at 3.4 Å resolution.," *Nature*, vol. 447, no. 05687, pp. 58–63, 2007.
- [79] Y. Muneke, M. Hashimoto, C. Miyake, K. Tomizawa, T. Endo, M. Tasaka, and T. Shikanai, "Cyclic electron flow around photosystem I is essential for photosynthesis.," *Nature*, vol. 429, no. 6991, pp. 579–582, 2004.
- [80] A. Mershin, K. Matsumoto, L. Kaiser, D. Yu, M. Vaughn, M. K. Nazeeruddin, B. D. Bruce, M. Graetzel, and S. Zhang, "Self-assembled photosystem-I biophotovoltaics on nanostructured TiO₂ and ZnO," *Sci Rep*, vol. 2, p. 234, 2012.
- [81] G. D. Scholes, G. R. Fleming, A. Olaya-Castro, and R. van Grondelle, "Lessons from nature about solar light harvesting. TL - 3," *Nat. Chem.*, vol. 3 VN - re, no. 10, pp. 763–774, 2011.
- [82] Gunther, D.; LeBlanc, G.; Prasai, D.; Zhang, J. R.; Cliffler, D. E.; Bolotin, K. I.; Jennings, G. K. Photosystem I on Graphene as a Highly Transparent Photoactive Electrode. *Langmuir*, 29, 4177–4180, 2013.
- [83] SEM, Scanning Electron Microscope A to Z, basic knowlegde for using the SEM, Jeol, serving advanced technology.
- [84] <http://www.acikbilim.com/2014/02/dosyalar/daha-yakin-olmak-icin-elektron-mikroskoplari-2.html>
- [85] Chirayil, T., Zavalij, P. Y. and Whittingham, M. S., Hydrothermal synthesis of vanadium oxides, *Chem. Mater.* 10(10): 2629-2640, 1998.
- [86] Suyanarayana C., Norton M. G., "X-Ray Diffraction A Practical Approach", New York, 1998, doi:10. 1007/978-1-4899-0148-4.
- [87] S. Erat, H. Metin, and M. Ari, "Influence of the annealing in nitrogen atmosphere on the XRD, EDX, SEM and electrical properties of chemical bath deposited CdSe thin films," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 111, no. 1, pp. 114–120, 2008.
- [88] McMahon G., "Analytical Instrumentation a Guide to Laboratory, Portable at Miniaturized Instruments", school of chemical sci., Dublin City Uni., Ireland, 2007.
- [89] Schweiger A, Geschke G. Principles of Pulse Paramagnetic Resonance. Oxford University Press. Oxford, 2001.
- [90] Weil JA, Bolton JR. Electron Paramagnetic Resonance. Wiley-Interscience. Hoboken, NJ, 2007.
- [91] Bruker Analytische Messtechnik: ECS 106 User's Manual. Bruker. Rheinstetten 4, Germany, 1991.
- [92] C. Aktürk, "Manyetik Özelliklerinin Elektron Paramanyetik Rezonans (EPR) Spektroskopisi İle İncelenmesi (Synthesize Of ZnO Nano Systems And Investigation Of Their Magnetic Properties By Using Electron Paramagnetic Resonance (EPR) Spectroscopy)," Yüksek Lisans Tezi, 2013.
- [93] Zdybel M. and Pilawa B., "Application of Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopy in Ophthalmology". Chapter 3, 2014, Doi:10.5772/58313

- [94] Wertz JE, Bolton JR. *Electron Spin Resonance: Elementary Theory and Practical Applications*. London: Chapman and Hall; 1986.
- [95] Eaton GR, Eaton SS, Salikhov KM., eds. *Foundations of Modern EPR*. Singapore: World Scientific; 1998.
- [96] S. C. Navale, V. Ravia, D. Srinivas, I.S. Mulla, S.W. Gosavi, S.K. Kulkarni, EPR and DRS evidence for NO₂ sensing in Al-doped ZnO, 668-673, 2008.
- [97] S. GEÇER, Diamagnetik yapılar içine katkılanan paramagnetik örneklerin esr parametrelerinin ölçülmesi, Ankara Üniversitesi, Yüksek lisans tezi, 2011.
- [98] http://www.hk-phy.org/atomic_world/tem/tem02_e.html
- [99] Robert J. Hunter, *Colloid science, A series of Monographs, Zeta Potential in Colloid science Principles and Applications*, School of Chemistry, University of Sydney, Sydney, New South Wales, Australia, Third Edition 1988.
- [100] Nanocomposix, "Zeta Potential Analysis of Nanoparticles," Nanocomposix Publ., pp. 1-6, 2012.
- [101] M. Kaszuba, J. Corbett, F. M. Watson, and A. Jones, "High-concentration zeta potential measurements using light-scattering techniques.," *Philos. Trans. A. Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 368, no. 1927, pp. 4439-51, 2010.
- [102] Oriol, "Oriol product training - Solar Simulation," Ratio, p. 5.
- [103] S. Çoğal, Mikrodalga ve Otoklava Dayalı Farklı Kristal Yapılarında ZnO Nano Parçacıkların Sentezi ve Optik-Elektronik Karakterizasyonu, Ege Üniv., Yüksek Lisans Tezi, İzmir, 2009.
- [104] Cheng, J., Zhang, X., Luo, Z. "Aligned ZnO Nanorod Arrays Fabricated on Si Substrate by Solution Deposition" *Physica E* 31, 235-239 (2006).
- [105] Bora, D.K., Braun, A., Erat, S., Ariffin, A.K., Lohnert, R., Sivula, K., Töpfer, J., Grätzel, M., Manzke, R., Graule, T., Constable, E.C. "Evolution of an oxygen near-edge X-ray absorption fine structure transition in the upper Hubbard band in α -Fe₂O₃ upon electrochemical oxidation" *The Journal of Physical Chemistry C.*, 115, 5619-5625 (2011).
- [106] https://www.google.com.tr/search?q=spin+coating&safe=strict&espv=2&biw=1366&bih=653&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=0ahUKEwjAu_josvDNAhXHNxQKHZl9AWcQ_AUIBigB&dpr=1#imgrc=57Z8Hk6mqOJ87M%3A
- [107] <https://www.google.com.tr/search?q=dip+coating+method&espv=2&biw=1366&bih=648&tbm=isch&tbo=u&source=univ&sa=X&ved=0ahUKEwiqmsfk08DPAhUEuxQKHUFZB4gQsAQIKw#imgrc=nnGgkoV0nRwniM%3A>
- [108] Richard L. Willis, Carol Olson, Brian O'Regan, Thierry Lutz, Jenny Nelson, and James R. Durrant, *Electron Dynamics in Nanocrystalline ZnO and TiO₂ Films Probed by Potential Step Chronoamperometry and Transient Absorption Spectroscopy*, *J. Phys. Chem. B*, 106, 7605-7613, 2002.
- [109] Jacob Tse-Wei Wang,¹ James M. Ball,¹ Eva M. Barea,² Antonio Abate, ¹ Jack A. Alexander Webber,¹ Jian Huang, ¹ Michael Saliba,¹ Iván Mora-Sero,² Juan Bisquert,² Henry J. Snaith^{1*} & Robin J. Nicholas, Supporting Information For: Low-temperature processed electron collection layers of Graphene/TiO₂ nanocomposites in thin film perovskite solar cells.
- [110] Kasim Ocakoglu, Tomasz Krupnik, Bart van den Bosch, Ersan Harputlu, Maria Pia Gullo, Julian David Janna Olmos, Saadet Yildirimcan, Ram K. Gupta, Fahrettin Yakuphanoglu, Andrea Barbieri, Joost N. Reek, and Joanna Kargul, *Photosystem I-based Biophotovoltaics on Nanostructured Hematite*, *Adv. Funct. Mater.* 00, 1-12, 2014.

- [111] V. D. Mote, J. S. Dargad, and B. N. Dole, "Effect of Mn Doping Concentration on Structural, Morphological and Optical Studies of ZnO Nano-particles," *Nanosci. Nanoeng.*, vol. 1, no. 2, pp. 116–122, 2013.
- [112] Mine İnce, *Subphthalocyanines, Phthalocyanines and Azulenocyanines: Yellow, Red- and Near-IR-Absorbing Dyes for Molecular Photovoltaics*, Phd Thesis, Madrid, 2012.



ÖZGEÇMİŞ VE ESERLER LİSTESİ

Adı Soyadı: Saadet YILDIRIMCAN

Doğum Tarihi: 03.12.1984

Email: saadetyildirimcan@gmail.com

Derece	Bölüm/Program	Üniversite	Yıl
Lise	Fen Bilimleri	K. Maraş/Göksun Yabancı Dil Ağırlıklı Lise	1998-2002
Lisans	Fizik	Mersin Üniversitesi	2003-2007
Yüksek Lisans	Fizik	Çukurova Üniversitesi	2007-2011

(Varsa) Görevler:

Görev Unvanı	Görev Yeri	Yıl
Araştırma Görevlisi	Toros Üniversitesi	2014-

ESERLER (Makaleler ve Bildiriler)

Tezler

1. Elektron Siklotron Rezonans Mikrodalga Plazma (ECR-MP) Sisteminin Optimizasyonu (Yüksek Lisans)

Uluslararası Hakemli Dergilerde Yayımlanan Makaleler

1. Kasim Ocakoglu, Tomasz Krupnik, Bart van den Bosch, Ersan Harputlu, Maria Pia Gullo, Julian David Janna Olmos, Saadet Yildirimcan, Ram K. Gupta, Fahrettin Yakuphanoglu, Andrea Barbieri, Joost N. Reek, and Joanna Kargul, Photosystem I-based Biophotovoltaics on Nanostructured Hematite, Adv. Funct. Mater. 00, 1-12, 2014.
2. S. Yildirimcan, K. Ocakoglu, S. Erat, F. M. Emen, S. Repp, and E. Erdem, "The effect of growing time and Mn concentration on the defect structure of ZnO nanocrystals: X-ray diffraction, infrared and EPR spectroscopy," RSC Adv., vol. 6, no. 45, pp. 39511-39521, 2016.