

T.C.

ALANYA ALAADDİN KEYKUBAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BOYA DUYARLI GÜNEŞ PİLLERİ İÇİN TiO₂ BAZLI MALZEMELERİN
SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE UYGULAMASI

Yüksek Lisans Tezi

Semih Ok

Ana Bilim Dalı: Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı

Program Adı: Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Programı

Danışman

Dr. Öğr. Üyesi Fatma Aydın Ünal

(Haziran, 2019)

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Bu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; bu çalışma kapsamında elde edilemeyen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi; bu çalışmanın Alanya Alaaddin Keykubat Üniversitesi tarafından kullanılan “bilimsel intihal tespit programıyla tarandığını ve hiçbir şekilde “intihal içermediğini” beyan ederim. Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçlara razı olduğumu bildiririm.


Semih OK

TEŐEKKÖR

Çalıőmalarım boyunca yardım ve bilgisini esirgemeyen, bana yol gösteren, tezin her aşamasında yapmış olduğu büyük katkılarından dolayı danışman hocam Dr. Öğr. Üyesi Fatma AYDIN ÜNAL'a teşekkür ederim. Deneysel çalıőmalarımın test aőamasındaki sağladığı laboratuvar imkanlarından dolayı Doç. Dr. Fatih ŐEN, deneysel çalıőmalarımın tüm aşamalarında, analizlerin yorumlanmasında bilgi ve yardımlarını esirgemeyen Dr. Kemal CELLAT ve analiz desteği için Dr. Murat ÜNAL'a son olarak bu araştırma boyunca her türlü desteklerinden dolayı niőanlım Büőra ŐENOL ve sevgili aileme teőekkürlerimi sunarım.

ÖZET

BOYA DUYARLI GÜNEŞ PİLLERİ İÇİN TiO₂ BAZLI MALZEMELERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE UYGULAMASI

Semih OK

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı

Alanya Alaaddin Keykubat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü

Haziran, 2019 (67 Sayfa)

Bu tez çalışmasında boya duyarlı güneş pilinin negatif kısmını oluşturan elektrodun yapımı için TiO₂ partikülleri ve Ni, Fe ve Zr geçiş metallerinin ayrı ayrı dop edilmeleriyle sentezlenen TiO₂ partikülleri kullanılmıştır. Boya duyarlı güneş pilinin pozitif yüklü kısmı ise karbon elektrot kullanımı ile oluşturulmuştur. Florin dop edilmiş kalay oksit (FTO) kaplı cam yüzeyler üzerinde oluşturulan elektrotlar ve LiI/I₂ içeren elektrolit çözeltisi kullanılarak boya duyarlı güneş pili elde edilmiştir. Boya duyarlı güneş pillerinde kullanılmak amacıyla sentezlenmiş olan TiO₂ ile ayrı ayrı Ni, Fe ve Zr dop edilmiş TiO₂ partiküllerinin hücre verimi üzerindeki etkileri incelenmiştir. Ni, Fe, Zr ile ayrı ayrı dop edilmiş TiO₂ partikülleri ile dop edilmemiş TiO₂ partikülünün enerji dönüşüm verimleri karşılaştırılmıştır. Enerji dönüşüm verimleri Zr dop TiO₂ edilmiş için % 1,07 iken saf TiO₂ % 1,27 ile en yüksek verim değerine ulaşılmıştır. Sentezlenen tozlar SEM/EDX, DLS, XRD ve FT-IR analiz yöntemleriyle karakterize edilmiştir. Akım ölçer cihazı ile numunelerin I-V grafiği elde edilmiş ve verimleri hesaplanmıştır. Verim sonuçlarına bakıldığında tozların boyutunun küçük olmasının verimi artırdığı gözlemlenmiştir. Tozların parçacık boyut analizlerine bakıldığında dop edilmemiş TiO₂ parçacık boyutu 28 nm olarak ölçülmüştür. Dop edilen geçiş metallerinden en küçük parçacık boyutlarını ise 45 nm ile Zr dop edilmiş TiO₂ tozları göstermiştir. Diğer dop edilen geçiş metalleri ile sentezlenen TiO₂ tozlarının tanecik boyutunun artarak devam ettiği gözlenmiştir.

Anahtar Sözcükler: TiO₂ sentezi, Güneş pili, Boya duyarlı, Yarı iletken, SEM

ABSTRACT

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND APPLICATION OF TiO₂ BASED MATERIALS FOR DYE-SENSITIZED SOLAR CELLS

SEMIH OK

Department of Materials Science and Engineering

Alanya Alaaddin Keykubat University, Graduate School of Natural and Applied Sciences

June, 2019

In this thesis, TiO₂ particles and TiO₂ particles synthesized by doping transition metals of Ni, Fe, Zr and Co were used for the production of the electrode forming the negative part of the dye sensitized solar cell. The positively charged part of the dye sensitized solar cell was formed by the use of platinum electrodes. The electrodes formed on the fluorine doped tin oxide coated glass surfaces and electrolyte solution containing LiI/I₂ were used to obtain dye sensitized solar cells. The effects of TiO₂ and separately Ni, Fe and Zr doped TiO₂ particles synthesized for use in dye sensitized solar cells on cell yield were investigated, respectively. The energy conversion efficiencies of undoped TiO₂ particles separately doped with Ni, Fe, Zr and non-doped TiO₂ particles were compared. While the energy conversion efficiencies was the highest yield value of 1,27 % for undoped TiO₂, Zr doped TiO₂ were of 1,07 % among doped metals. The synthesized powders were characterized by SEM/EDX, DLS, XRD and FT-IR analysis methods. When the particle size analysis of the powders were examined, the particle size of the undoped TiO₂ was measured as 28 nm. The best particle sizes of doped transition metals were obtained by TiO₂ powders doped with Zr at 45 nm. It was observed that TiO₂ powders synthesized with other doped transition metals continued to increase in particle size.

Keywords: TiO₂ synthesis, Solar cell, Dye sensitive, Semiconductor, SEM

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	iii
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
TABLolar DİZİNİ.....	ix
ŞEKİLLER.....	x
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xii
1.GİRİŞ.....	1
1.1. Güneş Pili.....	3
1.2. Güneş Pilinin Özellikleri.....	4
1.2.1. Birinci Nesil Güneş Pilleri.....	4
1.2.2. İkinci Nesil Güneş Pilleri.....	5
1.2.3. Üçüncü Nesil Güneş Pilleri.....	5
1.3. Pil Parametreleri.....	6
1.4. Boya Duyarlı Güneş Pilleri (BDGP).....	10
1.5. Boya Duyarlı Güneş Pillerinin Gelişimi.....	12
1.6. Boya Duyarlı Güneş Pillerini Oluşturan Kısımlar.....	13
1.6.1. Çalışma Elektrodu.....	13
1.6.2. Duyarlılaştırıcı (Boya).....	14
1.6.3. Elektrolit Çözeltisi.....	14
1.6.4. Karşı Elektrot.....	15
1.7. Boya Duyarlı Güneş Pilinin Yapısı.....	15
1.8. Boya Duyarlı Güneş Pilini Çalışma Prensibi.....	16
1.9. Boya Duyarlı Güneş Pilini Oluşturan Malzemeler.....	17
1.9.1. İletken Camlar.....	17
1.9.2. Yarı İletken (TiO ₂).....	18
1.9.3. Doping ve Doping Elementleri.....	20
1.9.3.1. Alkali Metaller.....	21
1.9.3.2. Metaloidler.....	21
1.9.3.3. Geçiş Metalleri.....	22
1.9.3.4. Geçiş Sonrası Metaller.....	22

1.10. Nanopartikül Sentez Teknikler.....	22
1.10.1. Hidrotermal Sentez.....	22
1.10.2. Yanma Sentezi.....	22
1.10.3. Sol Jel Yöntemi.....	23
1.10.4. Kimyasal Çöktürme Yöntemi.....	24
2.LİTERATÜR.....	25
3.YÖNTEM.....	26
3.1. Deneylerde Kullanılan Hammaddeler.....	26
3.2. Deneylerde Kullanılan Cihazlar.....	26
3.2.1. Hassas Terazî.....	26
3.2.2. Isıtmalı - Manyetik Karıştırıcı.....	27
3.2.3. Etüv.....	27
3.2.4. Kamara Fırın.....	28
3.2.5. Parçacık Boyut Ölçümü.....	28
3.2.6. SEM/EDX Analiz İşlemi.....	29
3.2.7. Solar Simülatör ve Keithley.....	29
3.2.8. FT-IR.....	30
3.2.9. X Işınları Kırınım (XRD) Cihazı.....	30
3.3. Amaç.....	31
3.4. Deney Programı.....	31
3.4.1. TiO ₂ Sentezi.....	31
3.4.2. Ni Dop Edilmiş TiO ₂ Sentezi.....	31
3.4.3. Fe Dop Edilmiş TiO ₂ Sentezi.....	32
3.4.4. Zr Dop Edilmiş TiO ₂ Sentezi.....	33
3.5. Doctor - Blade Yöntemi.....	34
4.BULGULAR.....	39
4.1. Dinamik Işık Saçınımı İle Parçacık Boyutu Analizleri	39
4.1.1. Sentezlenen TiO ₂ Tozlarının Parçacık Boyutu Dağılımı.....	39
4.1.2. Ni Dop Edilmiş TiO ₂ Tozlarının Parçacık Boyutu Dağılımı.....	39
4.1.3. Fe Dop Edilmiş TiO ₂ Tozlarının Parçacık Boyutu Dağılımı.....	40
4.1.4. Zr Dop Edilmiş TiO ₂ Tozlarının Parçacık Boyutu Dağılımı.....	41
4.2. Sentezlenen Tozların SEM/EDX Analizleri.....	41

4.2.1. Sentezlenen TiO ₂ Tozlarının SEM/EDX Analizleri.....	41
4.2.2. Sentezlenen Ni Dop Edilmiş TiO ₂ Tozlarının SEM/EDX Analizleri.....	43
4.2.3. Sentezlenen Fe Dop Edilmiş TiO ₂ Tozlarının SEM/EDX Analizleri.....	45
4.2.4. Sentezlenen Zr Dop Edilmiş TiO ₂ Tozlarının SEM/EDX Analizleri.....	47
4.3. Sentezlenen TiO ₂ Tozlarının FT-IR Analizleri.....	50
4.4. Sentezlenen TiO ₂ Tozlarının XRD Analizleri.....	51
4.5. Sentezlenen TiO ₂ Tozlarının Verimliliklerinin Hesaplanması.....	52
4.5.1. TiO ₂ Verimlilik Hesabı.....	52
4.5.2. Zr Dop Edilmiş TiO ₂ Verimlilik Hesabı.....	53
4.5.3. Fe Dop Edilmiş TiO ₂ Verimlilik Hesabı.....	54
4.5.4. Ni Dop Edilmiş TiO ₂ Verimlilik Hesabı.....	55
5.TARTIŞMA.....	56
6.SONUÇ - ÖNERİLER.....	59
7.KAYNAKLAR.....	60
ÖZGEÇMİŞ.....	67

TABLULAR DİZİNİ

Tablo 1.1. Enerji Kaynakları Çeşitleri.....	2
Tablo 5.1. Sentezlenen Tozların Ortalama Parçacık Boyutları.....	56
Tablo 5.2. Verim Değerleri.....	57

ŞEKİLLER

Şekil 1.1. Güneş Pili	3
Şekil 1.2. I-V eğrisi.....	6
Şekil 1.3. Standart Güneş Işığı Spekturumu.....	8
Şekil 1.4. AM Şematik Gösterimi	8
Şekil 1.5. Farklı Boya Çeşitlerinin IPCE Değerleri.....	10
Şekil 1.6. Boya Duyarlı Güneş Pilinin Çalışma Prensibinin Şematik Gösterimi	15
Şekil 1.7. Anataz (a) ve rutil (b) TiO ₂ Kristal Yapıları.....	20
Şekil 3.1. Tartım İçin Kullanılan Hassas Terazî.....	26
Şekil 3.2. Sentez Aşamasında Kullanılan Manyetik Karıştırıcı	27
Şekil 3.3. Kurutma Aşamasında Kullanılan Etüv	27
Şekil 3.4. Kalsine İşleminde Kullanılan Kamara Fırın.....	28
Şekil 3.5. Nanoboyut Parçacık Ölçümünde Kullanılan DLS Cihazın Görüntüsü	28
Şekil 3.6. Morfolojik İşlem İçin Kullanılan SEM-EDX Cihazın Görüntüsü	29
Şekil 3.7. Verim Ölçümü İçin Kullanılan Solar Simülatör-Keithley Cihazların Görüntüsü	29
Şekil 3.8. FT-IR Analizi İçin Kullanılan Cihaz.....	30
Şekil 3.9. XRD Cihazı İçin Kullanılan Cihaz.....	30
Şekil 3.10. TiO ₂ Sentezi İle Üretilen Toz	31
Şekil 3.11. Ni Dop Edilmiş TiO ₂ Sentezi İle Üretilen Toz.....	32
Şekil 3.12. Fe Dop Edilmiş TiO ₂ Sentezi İle Üretilen Toz.....	33
Şekil 3.13. Zr Dop Edilmiş TiO ₂ Sentezi İle Üretilen Toz	33
Şekil 3.14. Yıkanmış Cam Tüpler	34
Şekil 3.15. Tert Butanol-Etanol	34
Şekil 3.16. Tert Butanol Etanol ve Numune Tozlarının Karışımı	35
Şekil 3.17. Ultrasonik Banyo.....	35
Şekil 3.18. Voltmetre İle İletken Cam Yüzey Kontrolü	36
Şekil 3.19. Cam Yüzeye Damlatılmış Bulamaç Örneği	36
Şekil 3.20. TiO ₂ Numuneleri İle Kaplanan FTO Camları	37
Şekil 3.21. N719 Boyasının İçerisine Eklenen FTO Camları.....	37
Şekil 3.22. Karbon Kaplı Yüzey Oluşturma İşlemi	38
Şekil 3.23. Ölçüm İşlemi	38
Şekil 4.1. TiO ₂ 'nin Parçacık Boyut Dağılımı	39
Şekil 4.2. Ni Dop Edilmiş TiO ₂ Parçacık Boyut Dağılımı	40
Şekil 4.3. Fe Dop Edilmiş TiO ₂ Parçacık Boyut Dağılımı.....	40

Şekil 4.4. Zr Dop Edilmiş TiO ₂ Parçacık Boyut Dağılımı.....	41
Şekil 4.5. Sentezlenen TiO ₂ Tozlarının (a) Sem Görüntüsü, (b) Edx Analizleri.....	43
Şekil 4.6. Sentezlenen Ni Dop Edilmiş TiO ₂ Tozlarının (a) Sem Görüntüsü, (b) Edx Analizleri.....	45
Şekil 4.7. Sentezlenen Fe Dop Edilmiş TiO ₂ Tozlarının (a) Sem Görüntüsü, (b) Edx Analizleri.....	47
Şekil 4.8. Sentezlenen Zr Dop Edilmiş TiO ₂ Tozlarının (a) Sem Görüntüsü, (b) Edx Analizleri.....	49
Şekil 4.9. Dop Edilemiş TiO ₂ , Zr Dop Edilmiş TiO ₂ , Fe Dop Edilmiş TiO ₂ ,Ni Dop Edilmiş TiO ₂ 'nin FT-IR Spektrumu.....	50
Şekil 4.10. Dop Edilmemiş TiO ₂ , Zr Dop Edilmiş TiO ₂ , Fe Dop Edilmiş TiO ₂ , Ni Dop Edilmiş TiO ₂ 'nin XRD Analizi.....	51
Şekil 4.11. Dop Edilmemiş TiO ₂ Tozlarının Akım Gerilim Grafiği.....	52
Şekil 4.12. Zr Dop Edilmiş TiO ₂ Tozlarının Akım Gerilim Grafiği.....	53
Şekil 4.13. Fe Dop Edilmiş TiO ₂ Tozlarının Akım Gerilim Grafiği.....	54
Şekil 4.14. Ni Dop Edilmiş TiO ₂ Tozlarının Akım Gerilim Grafiği.....	55
Şekil 5.1. Sentezlenen Tozların Akım-Gerilim Grafikleri.....	57

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

I_1	Kısa Devre Akımı
$P!$	Hücre Üzerine Düşen Işık Yoğunluğu
V_1	Açık Devre Voltajı
AM	Hava Kütleli
Au	Altın
HCl	Hidroklorik Asit
nm	Nanometre
CdS	Kadmiyum Selenür
CdTe	Kadmiyum Tellür
CE	Karşı Elektrot
CIGS	Bakır İndiyum Galyum Selenür
CTAB	Setil Triamonyum Bromür
SnO ₂	Kalay Oksit
TW	Terawatt (10 ¹² watt)
UV	Morötesi
η	Verim
TiO ₂	Titanyum Dioksit
IR	Kızılötesi
I ₂	İyot
I ⁻	İyodid

LiI	Lityum İyodür
Ru	Rutenyum
Nb ₂ O ₅	Niyobyum Pentaoksit
WE	Çalışan Elektrot
ZnO	Çinko Oksit
µm	Mikrometre

Kısaltmalar

BDGP	Boya Duyarlı Güneş Pili
IPCE	Gelen Işığın Akıma Dönüşme Verimi
NREL	Ulusal Yenilenebilir Enerji Laboratuvarı
SEM	Taramalı Elektron Mikroskopu
ALKÜ	Alanya Alaaddin Keykubat Üniversitesi
FTO	Florin Katkılı Kalay Oksit
ITO	İndiyum Katkılı Kalay Oksit
TCO	Şeffaf İletken Oksit
CPV	Yoğunlaştırılmış Fotovoltaik
FT-IR	Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi
XRD	X Işınları Kırınımı
DLS	Dinamik Işık Saçılımı

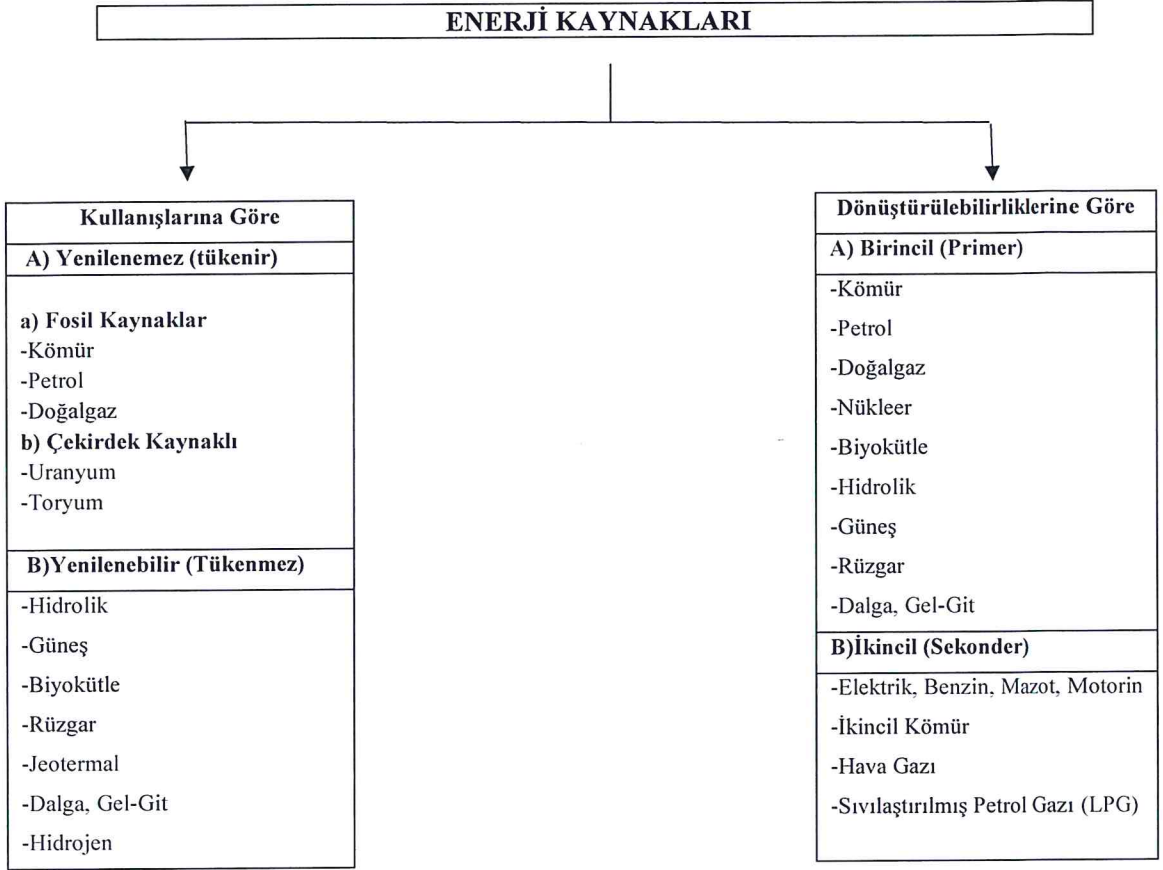
1. GİRİŞ

Evrenin oluşumundan bu yana insanlar dünyamızdaki hammaddeleri bilinçsiz bir şekilde tüketmekte ve insan popülasyonunun da artmasıyla süregelen tüketim her geçen gün hız kazanarak hammaddeleri sınırlı hale getirmektedir. Hammaddelerin azalmasıyla beraber canlı sağlığı ve yaşam alanlarına zarar vermeden geleceğe mümkün olduğunca yaşanılabilir, kaliteli bir gezegen bırakmak için insanlar; gereksinim duydukları enerjiyi tükenmez hammaddeler olan güneş ile rüzgârdan sağlama yoluna gitmişlerdir (Kükner ve Kaplan, 2016).

Toplumların enerji sektöründe farklı ülkelere olan bağımlılıkları hem siyasi hem ekonomik anlamda riskler içermektedir. Türkiye, 2019 yılının, Ocak ayı elektrik üretiminin yaklaşık %35'ini fosil yakıtlardan sağlamıştır (Altunbaş, 2019). Bu nedenle yenilenebilir enerji kaynakları ve bu kaynaklardan en önemlisi olan güneş enerjisi, ülkemiz gibi enerji ihtiyacının büyük bir çoğunluğunu dış ülkelere karşılayan toplumlar için fazlaca önem arz etmektedir.

Enerji kaynakları yenilenebilir ve yenilenemeyen enerji kaynakları olarak Tablo 1.1'de görüldüğü üzere iki grupta incelenir. Yenilenemeyen enerji kaynaklarına örnek olarak doğalgaz, petrol ve kömür gösterilebilir. Bu enerji kaynakları, sürekli üretilmelerine rağmen, oluşumlarının çok vakit alması ve tüketimlerinin oluşma hızlarına göre çok kısa sürmesi sebepleriyle yenilenemeyen enerji kaynakları olarak isimlendirilmektedir. Gün geçtikçe artış gösteren tüketim miktarları dikkate alındığında, bu enerji kaynaklarının yaklaşık 40-45 yıl gibi bir zaman diliminde tüketileceği düşünülmektedir. Bu bilgilere dayanarak kullandığımız enerjinin büyük miktarını bu enerji kaynaklarından sağlıyor olmamıza rağmen, yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelmek milletler için bir zorunluluk haline gelmiştir (MEB 2012, Birol 2017).

Tablo 1.1. Enerji kaynakları çeşitleri (Kocaman, 2014)

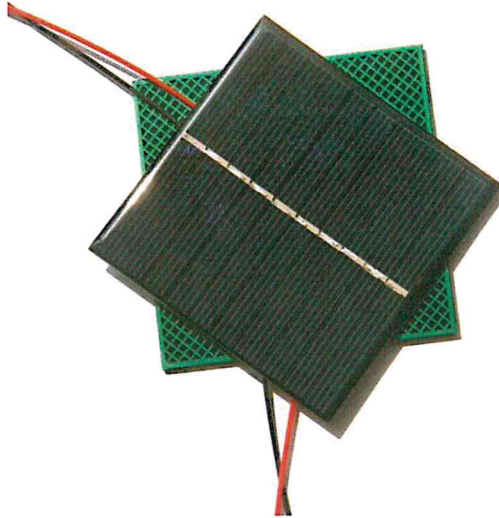


Yenilenebilir enerji kaynakları tabiatta herhangi bir üretim yöntemine bağlı kalmadan, düzenli olarak sağlanabilen ve elektrik üretilirken çevreye fosil yakıtlara nazaran çok daha az karbondioksit salınımı yapan güneş, jeotermal, hidrolik, rüzgâr, biyokütle ve hidrojen gibi enerji kaynaklarıdır (Kocaman, 2014). Yenilenebilir enerji kaynakları ekonomik, saf ve sürdürülebilir olmaları gibi birçok avantaja sahiptir. Bu etmenlerin doğrultusunda, yenilenebilir enerji kaynaklarının bir kısmının dezavantajları ortaya çıksa da, yenilenebilir enerji kaynaklarından özellikle güneş enerjisi ülkelerin ihtiyaç duyduğu enerji gereksinimini sağlar (Gratzel, 2009).

1.1. Güneş Pili

Güneş pili güneş tarafından aldığı enerjiyi elektrik enerjisine dönüştüren pillerdir. Şekil 1.1’de güneş pili örneği görülmektedir (Karamanav, 2007).

Günümüzde güneş pilleri üzerinde yapılan çalışmalar, organik bazlı ve inorganik bazlı çalışmalar olarak iki gruba ayrılmaktadır. Güneş pillerinden silikon karakteristiğinde olan piller inorganik, organik karakteristiğinde bulunan güneş pilleri ise organik güneş pilleri olarak isimlendirilir. İki kısma ayrılan güneş pillerinden organik karakteristiğindeki güneş pilleri üzerinde daha çok çalışma yapılmasının sebepleri; kullanımının kolay olup maliyet olarak daha ucuz olmalarıdır (Gökdemir 2012, Fritts 1883).



Şekil 1.1. Güneş pili (Karamanav, 2007)

Güneş pili, yarı iletken diyot görevinde işlev görüp; ışığın taşımakta olduğu enerjiyi fotoelektrik reaksiyon sayesinde doğrudan elektrik akımına dönüştüren (fotovoltaik) bir araçtır (Karamanav, 2007).

1.2. Güneş Piliinin Özellikleri

Güneş pillerinin alanları; yüzeyleri dikdörtgen, kare, daire şekillerinde olanlarda yaklaşık 95-100 cm² civarında iken, kalınlıkları diğer hammaddelere oranla daha fazla kullanılan silisyum güneş pillerinde 0,2 ile 0,4 mm arasındadır (Gökdemir, 2012).

Güneş pilleri çalışma prensibi fotovoltaike dayanmaktadır. Üzerlerine gelen ışık, uç noktalarda elektrik gerilimi oluşturur. Piller gerçekleşen elektrik enerjisinin kaynağı, yüzeye düşen güneş enerjisidir. Deniz seviyesinde bulunan ve hava olarak güneşli bir zamanda 8 ışınım şiddeti maksimum 1000 W/m² civarındadır. Bulunulan bölgeye göre metrekareye düşen güneş enerjisi miktarı senede 750-2550 kWh aralıklarında değişim göstermektedir. Bulunulan bölgeye düşen güneş enerjisi, güneş pilinin yapısal özelliklerine bağlı olarak %10 - %75 değerleri aralığında bir verimle elektrik enerjisi dönüşümü sağlanabilmektedir. Mevcutta bulunan gücün çıkış değerini yukarıya çekmek için fazla sayıda güneş pilleri arasında seri veya paralel bağlantı yapılarak herhangi bir yüzey üzerine sabitlenebilmektedir. Bu sisteme güneş pili modülü veya fotovoltaike modül denilmektedir. İstendiği takdirde bu modüller birbirlerine paralel veya seri bağlanarak, fotovoltaike bir sıralama oluşturabilmektedir (Karamanav, 2007).

Güneş pilleri; kullanılan malzemenin çeşidi, uygulama alanları, teknolojik gelişim düzeyleri, optik karakterizasyonları gibi başlıklar altında gruplandırılmaktadır. Güneş pillerinin bugüne kadar olan gelişim aşamaları dikkate alınarak üç grupta incelenebilmektedir. Bunlar;

- Birinci Nesil (kristal silisyum, galyum arsenik güneş pilleri)
- İkinci Nesil (ince filmler: CuInSe₂, CdTe, a-Si güneş pilleri)
- Üçüncü Nesil (boya duyarlı güneş pilleri, organik güneş pilleri)

1.2.1. Birinci Nesil Güneş Pilleri

Birinci nesil güneş pilleri, üzerinde yıllardır çalışılan ve günümüzde çoğunlukla kullanılan tekli ve çoklu kristal yapılarına sahip olan silisyum tabanlı güneş pilleridir. Tekli kristal yapısındaki piller, çoklu kristal yapısındaki pillere göre daha verimlidir, fakat çoklu kristal yapısındaki pillerin üretimi daha ekonomik ve daha basittir. Günümüzde üzerinde en fazla çalışılan ve güneş pilleri içerisinde en yüksek verime sahip olan silisyum tabanlı bu piller, Amerika Birleşik Devletleri Enerji Bakanlığı bünyesindeki Ulusal Yenilenebilir Enerji Laboratuvarı'nın (NREL) verilerine göre, 2014 yılı itibarıyla % 25 verime ulaşmıştır (Cebeci, 2017).

Oxford Üniversitesi tarafından ticari amaçlı kurulan ve 2012'den bu yana perovskit-silikon ikilisinden oluşan güneş panelleri geliştiren bir şirket % 28'lik bir verime ulaşarak % 26,7 barajını geçmiş ve kendi çapında yeni bir rekora imza atmıştır. Şirket yetkilileri yakın zamanda % 30 verime ulaşabileceklerini ve perovskit filmlerin standart güneş panellerine kolayca entegre edilebilecek şekilde tasarlandığını ifade etmişlerdir (Altunbaş, 2019).

Bu yeniliğin böylesine önemli olmasının sebebi 185 milyar dolarlık bir hacme sahip olan güneş paneli piyasasını yeni bir boyuta taşıyor olmasıdır. 7 yıl öncesine kadar perovskit filmlerin güneş enerjisi endüstrisinde var olmamasına karşın günümüzde birçok firma teknolojiyi pazara sunmak için yarışmaktadır (Altunbaş, 2019).

1.2.2. İkinci Nesil Güneş Pilleri

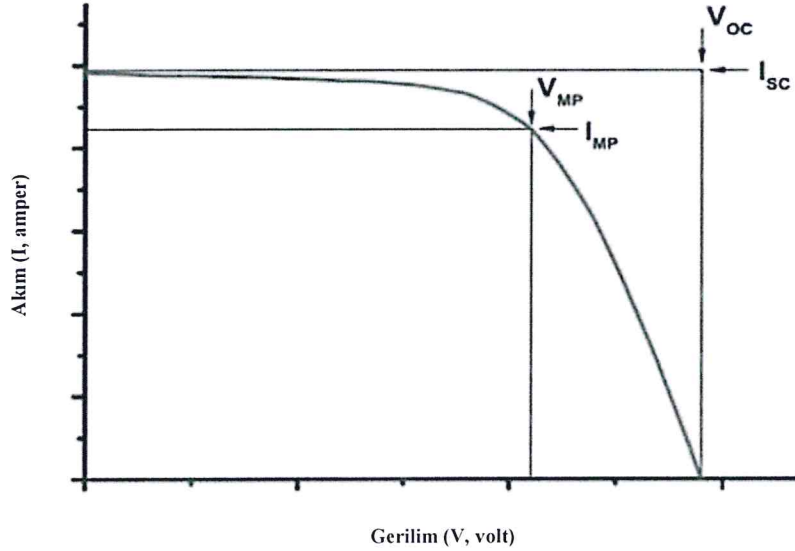
İkinci nesil güneş pilleri diğer bir adıyla ince film güneş pilleridir. İnce film karakteristiğinde olduğu için kolay şekil alabilir ve bu sebeple kullanışlıdır. En büyük dezavantajı ise birinci nesil güneş pillerine göre verimi daha azdır. Amorf silisyum (a-Si) tabanlı ince film güneş pilleri, Bakır İndiyum Galyum Selenür (CIGS) Kadmiyum Tellürid/ Kadmiyum Sülfid (CdTe/CdS) ve gibi güneş pilleri bu kategoride yer almaktadır (Cebeci, 2017).

1.2.3. Üçüncü Nesil Güneş Pilleri

Anorganik malzemeler kullanılarak meydana getirilen güneş pillerinin kullanma alanlarının az olması, ekonomik olarak uygun olmaması ve az bulunması gibi olumsuz etmenler neticesinde bilim dünyası güneş pili üretiminde farklı malzeme kullanımlarına sürüklenmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda güneş pili için kullanılacak malzemelerden organik moleküllerin daha uygun olacağı görülmüştür (Altunbaş, 2019). Güneş pilleri üretiminde organik malzemelerin anorganik malzemelere oranla kullanılmasının sağladığı avantajlar, ileriki zamanlarda yapılacak çalışmaların bu yönde olacağı şeklinde yorumlanır. Bahsedilen üstünlükleri belirtilen organik malzemeleri kullanılarak üretilen güneş pillerini boya duyarlı güneş pilleri (BDGP) ve organik güneş pilleri olmak üzere iki sınıfta incelenmektedir (Altunbaş, 2019).

1.3. Pil Parametreleri

Güneş pilinin verimi, akım (I) voltaj (V) eğrisi ile belirlenmektedir. Bu eğri, pilin karakteristik özelliklerini belirterek pil parametrelerini gösterir. Pil parametreleri, pillerdeki verimi göstermeleri sebebiyle büyük bir öneme sahiptir. Parametreler, Şekil 1.2’de görüldüğü gibi I--V eğrisi, FF, V_{oc} , η , I_{sc} , IPCE şeklinde sıralanabilir (Lenzmann ve Kroon, 2007).



Şekil 1.2. I-V eğrisi (Lenzmann ve Kroon, 2007)

Güneş pilinin akım-voltaj eğrisi, termiyonik emilimler için Shottky kuramına göre belirlenebilmektedir. Shottky kuramı bir diyottan meydana gelen sistemler için, karanlık akım örneğinde kullanılabilmesine rağmen, günümüzdeki sistemler için sadece sadeleştirilmiş bir gösterimi temsil etmektedir. Bunun sebebi ise pillerin çoklu diyot yapılarında olmasından dolayı pildeki değişik yük taşıma yöntemlerinin de hesaba katılmasının ihtiyaç dahilinde olmasıdır. Buna rağmen akım voltaj eğrileri için genel düşünce üretebilmek açısından Denklem 1.1’de görüldüğü gibi Shottky kuramı kullanılır (Krüger, 2003).

$$IV = I_{ph} - I_0 \cdot \exp\left(-\frac{q \cdot (V + IR_s)}{n \cdot k \cdot T}\right) - \frac{V + IR_s}{R_p} \quad (1.1)$$

Yukarıdaki denklemde, R_1 paralel direnci, R_2 seri direnci, I_0 diyotun doyum akımını, I_0 foto-akımı, n ideal faktörü ifade etmektedir.

Kısa devre akımı (I_{sc}), devre üzerinden sıfır voltaj geçtiğindeki, akımın sağlayabileceği en fazla değerdir. Kısa devre akımı, pilin optik özelliklerine, foton yakalayabilme kabiliyetine ve düşen ışığın spektrumuna göre değişkenlik gösterir.

Açık devre voltajı (V_{oc}) ise devre üzerindeki net akımın sıfır olduğu andaki voltajdır. Açık devre voltajını etkileyen en büyük faktör indirgenme yükseltgenme tepkimeleridir.

Dolum çarpanı (FF) verimi etkileyen diğer hususlardandır. Dolum çarpanı elde edilebilecek en büyük gücün, teorik olarak elde edilebilecek en büyük güce oranlaması sonucu çıkan değerdir (Hafez vd. 2010).

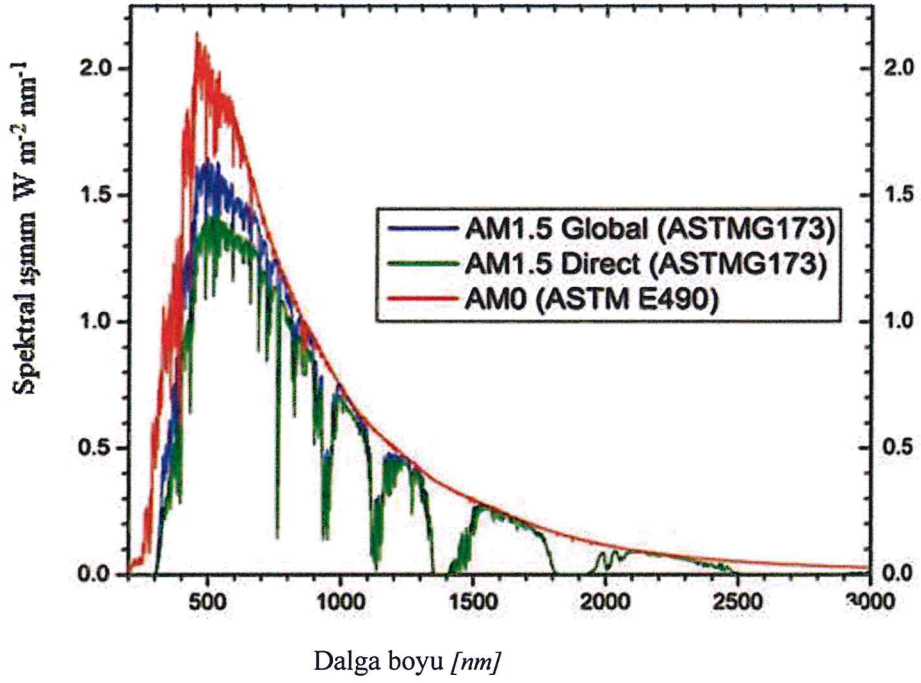
Devreden elde edilen çıkış gücünün ($P_{çikan}$), pil üzerine düşen ışık yoğunluğuna (P_{giren}) oranı, Denklem 1.2'de görüldüğü gibi verimi vermektedir. Verimin belirlenmesi için gereken parametreler sırasıyla şu şekildedir;

- 1) kısa devre akımı
- 2) dolum çarpanı
- 3) açık devre voltajı
- 4) cm^2 başına pile düşen ışık yoğunluğu (Hafez vd. 2010, Fonash 2010, Chen 2017, Lellig 2011).

$$\eta = \frac{V_{oc}I_{sc}FF}{P_{giren}} \quad (1.2)$$

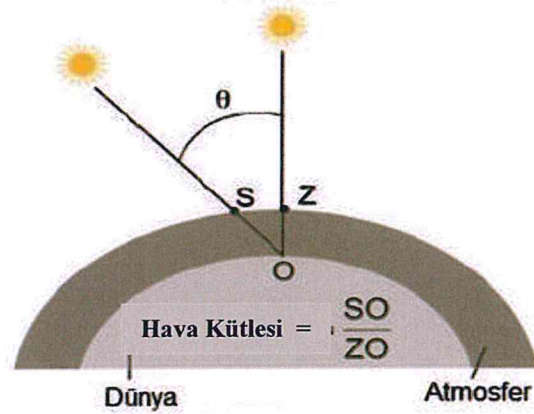
Atmosferimize gelen ışık yoğunluğu, dünyamızla güneş arasındaki mesafeye göre $1325 W/m^2$ ve $1412 W/m^2$ değerleri civarında değişiklik göstermektedir.

Dünyamızdaki atmosfer dışında sabit ışık spektrumu Şekil 1.3'de görüldüğü gibi AM 0 olarak kodlanmaktadır. AM 0 güneş pillerinin uzay ortamındaki performanslarını belirlemede kullanılmaktadır. Bu ışığın bir miktarının atmosfer tarafından yansıtılması, bir miktarının ise atmosfer tarafından emilmesi, yeryüzüne gelen ışık yoğunluğunu sabit olmamasına değişim göstermesine sebep olmaktadır (Lellig 2011, Würfel 2005).



Şekil 1.3. Standart güneş ışığı spektrumu (Lenzmann ve Kroon, 2010)

AM 1,5 D spektrumuysa güneşten sağlanan ışınların doğrudan yeryüzüne ulaştığındaki değerini belirler. Dünya'ya gelen ışığın takriben % 18'i atmosfer tarafından absorbe edilir ve % 10'u da uzaya yansıtılır. Güneş ışığındaki bu eksilme sebebiyle Dünya üzerine düşen ışığın spektrumu değişkenlik göstermektedir. Ancak yeryüzünden yansıyıp, atmosfer yüzeyinden yeniden yeryüzüne gelen ışıkların sebep olduğu spektrumlardaki dalgalanmalar sayesinde yeryüzüne gelen ışığın spektrumu AM 1,5 G olarak belirlenmektedir. Bu değer, öğlen, açık ve güneşli bir havada takriben 1000 W/m² olarak kabul görmektedir. Ayrıca bulunan değer, 1,5 atmosfer kalınlığı olarak standart bir şekilde de ifade edilmektedir.

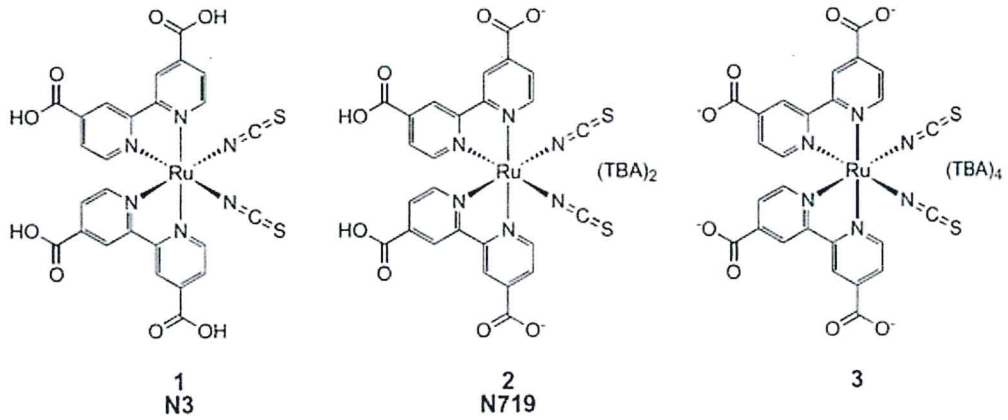


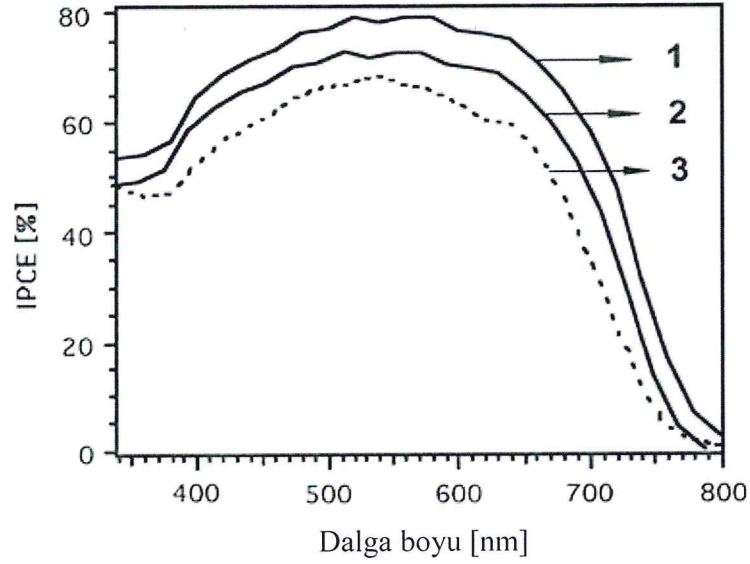
Şekil 1.4. AM şematik gösterimi (Kuang vd. 2006)

Dünyamız üzerindeki herhangi bir noktanın güneş ile yaptığı açının devamlı değişkenlik göstermesi sebebiyle, Avrupa bölgesi gibi ortalama yükseklikteki bölgeler göz önünde bulundurulduğunda Güneş ile Dünya arasındaki Şekil 1.4'te görülen θ açısı yaklaşık $48,2^0$ olarak kabul görmektedir. Ayrıca mevcut olan açıdaki atmosfer kalınlığı takriben 1,5 atmosfer kalınlığına denk gelmektedir. Ayrıca pil üzerine düşen ışığın yoğunluğu, pilin dünyadaki koordinatlarına, hava koşullarına ve mevsim parametrelerine göre değişkenlik göstermektedir.

IPCE ölçümleri, pil performansının belirlenmesinde göz önünde bulundurulan diğer önemli etmenlerdendir. Dışsal kuantum verimi olarak da isimlendirilen bu ölçümün öncelikli amacı, pil üzerine düşen ışığın hangi dalga boyunun istenilenden daha fazla verimli bir şekilde akıma dönüştüğünü belirlemektir. IPCE, Denklem 1.3'teki gibi hesaplanır (Hagfeldt ve Graetzel, 1995).

$$IPCE(\lambda) = \frac{I!''}{\lambda P!''} \quad (1.3)$$





Şekil 1.5. Farklı boya çeşitlerinin IPCE değerleri (Hagfeldt ve Graetzel, 1995)

Şekil 1.5 farklı boya bileşikleri için değişik oranlardaki IPCE değerlerini göstermektedir. Bu değerler pil verimine doğrudan etki etmektedir. Farklı boya çeşitlerindeki kimyasal yapıya göre ışıktan değişik şekillerde değişkenlik göstermektedir. Boya duyarlı güneş pillerinin oluşturulmasında çoğunlukla N719 ile N3 boya kullanılmaktadır. Şekil 1.5'ten de anlaşılacağı üzere, görünür ışık tayfından N3 boya N719 daha fazla etkilenmektedir ve bu parametre değerleri göz önünde bulundurularak N3 boya çeşidinin kullanılabilir en iyi boyalardan olduğu söylenebilmektedir.

1.4. Boya Duyarlı Güneş Pilleri (BDGP)

En basit tanımıyla boya duyarlı güneş pilleri; farklı büyüklüklerde bulunan dalga boylarındaki ışığı elektrik enerjisine dönüştüren üçüncü nesil fotovoltaik pillerdir.

1960'ların sonlarında aydınlatılmış organik boyaların elektrokimyasal pillerdeki oksit elektrodlarında elektrik üretebileceği keşfedilmiştir. Fotosentezdeki birincil süreçleri anlamak ve simule etmek amacıyla Berkeley'de Kaliforniya Üniversitesi'nde ıspanaktan ekstrakte edilmiş klorofil (biyo-mimetik veya biyonik yaklaşım) ile incelenmiştir. Bu deneyler temelinde, boya duyarlı güneş pilleri (BDGP) ilkesiyle elektrik enerjisi üretimi gösterilmiştir ve 1972'de üzerine çalışmalar yapılmıştır. Boya güneş pilinin kararsızlığı temel bir eksik olarak tespit edilmiştir. Son yirmi yılda

verimliliği, ince oksit tozundan hazırlanan elektrodun gözenekliliğini optimize ederek bu eksiklik iyileştirilebilmiş, ancak istikrarsızlık bir sorun olarak kalmıştır.

Modern bir BDGP, yeşil yapraklardaki klorofil gibi, güneş ışığını emen bir moleküler boya ile kaplanmış gözenekli bir titanyum dioksit nanopartikül tabakasından oluşmaktadır. Titanyum dioksit platin bazlı bir katalizör olan bir elektrolit solüsyona batırılmıştır. Konvansiyonel bir alkalın pil gibi, bir anot (titanyum dioksit) ve bir katot (platin) bir sıvı iletken (elektrolit) her iki tarafına yerleştirilmiştir. Güneş ışığı şeffaf elektrottan boya katmanına geçer ve burada elektronları uyararak titanyum dioksit içine akmaktadır. Elektronlar, yüke güç sağlamak için toplandıkları şeffaf elektroda doğru akmaktadır. Harici devreden akar olduktan sonra, elektrolitin içine akan arka tarafın metal elektrodundaki pillere yeniden gönderilmektedir. Elektrolit elektronları boya moleküllerine geri gönderilmektedir (Mathew vd. 2014).

Boya duyarlı güneş pilleri, geleneksel bir pil tasarımında silikondan sağlanan iki fonksiyonu birbirinden ayırmaktadır. Normalde silikon hem fotoelektron kaynağı olarak görev yapar hem de yükleri ayırmak ve bir akım oluşturmak için elektrik alan sağlamaktadır. Boya duyarlılaştırılmış güneş pillerinde, yarı iletken kitlesi yalnızca şarj taşınması için kullanılmakta, fotoelektronlar ayrı bir ışığa duyarlı boyadan sağlanmaktadır. Boya yarı iletken ve elektrolit arasındaki yüzeylerde yük ayrımı meydana gelmektedir (Mathew vd. 2014).

Boya molekülleri oldukça küçüktür (nanometre boyutlu), bu nedenle makul miktarda gelen ışığı yakalamak için boya moleküllerinin tabakası moleküllerin kendisinden daha kalın yapılmalıdır. Bu problemi çözmek için, bir nano-malzeme bir dizi 3-D matrisinde çok sayıda boya molekülünü tutmak için bir iskelet olarak kullanılmaktadır; bu herhangi bir pil yüzey alanı için molekül sayısını arttırmaktadır. Mevcut tasarımlarda, bu iskele, çifte görev yapan yarı iletken malzeme ile sağlanmaktadır. Boya duyarlı güneş pili üzerine bu kadar fazla çalışma yapılmasının sebeplerinden bir tanesi de geniş kullanım alanının çok geniş çaplı olmasıdır. Örnek olarak boyaya duyarlı güneş pilleri, ABD'de 2011 yılında, teknoloji sektörünün en büyüklerinden olan Texas Instruments tarafından, dünyada iç mekân foto-voltaik modülleri arasında üzerine çalışma yapılacak en değerli araştırma seçilmiştir (Cebeci 2017).

Boyaya duyarlı güneş pillerinin en büyük avantajları şunlardır:

1. Düşük ışımaya koşullarında çalışabilme

2. Yüksek sıcaklıkta çalışabilme
3. Düşük enerji ihtiyacıyla yüksek verimde çalışabilme
4. Çevre dostu yapıya sahip olma
5. Sürekli/yerinde üretim koşullarına uyarlanabilme
6. Yapısal olarak sağlam ve daha hafif yapıda olmalarıdır.

1.5. Boya Duyarlı Güneş Pillerinin Gelişimi

Görünür kısmı hassas karakteristik durumuna sokma işlevi ilk defa 1873 yılında kimyacı Alman vatandaşı Herman Vogel'in yaptığı çalışma ile fotoğraf tekniğinin geliştirilmesi amacıyla işlev görmüştür. Herman Vogel, gümüş halojenür kristallerine uygun boya ilaveleriyle kristalleri yeşil ışığa hassas hale gelerek öncesine kıyasla daha gerçekçi fotoğraflar ortaya çıkarmıştır. 1960'larda Tributsch ve Gerischer adlı araştırmacılar, 1970'lerin başında ise Hauffe ve arkadaşları fotoelektrokimyasal piller üzerine çalışmalar yapmışlardır. Tsubomura ve arkadaşları 1970'lerdeki çalışmalarıyla % 1 çevrim verimliliğinde boya-duyarlı ZnO fotoelektrot üretimi gerçekleştirdiklerini bildirmiştir (Zafer 2006, Gratzel 2003, Kılıç 2010).

Fotoelektrotların hassaslaştırılması ilk olarak Moser tarafından rapor edilmiştir (Gratzel, 2003). Daha önceleri, bant aralığı geniş durumda bulunan yarı iletken malzemelerin boya kullanımı yaparak görünür kısmı hassas ve duyarlı duruma getirilmesi Anderson ve Fujihira tarafından rapor edilmiştir (Zafer, 2006). Sonraki yıllarda, güneş pilleri üretilmeye çalışılmış fakat verimi istenilen düzeyde olmamıştır. Yapılan ilk çalışmalarda verimin istenildiği gibi çıkmaması; yarı iletken tabakasının, tek katman boya tarafından hassaslaştırılması neticesinde absorbe edilen ışığın seyrek olmasına bağlanmaktadır (Deb, 2005). Tek kristal elektrot katmanının fazla miktarda boya katmanı sayesinde hassaslaştırılması ışığın fazlaca soğurulması amacıyla düşünülen çözüm yollarındandır. Fakat fazla sayıda boya katmanlarının uygulanmasının, akım üretimi için bir yararı olmayacağı anlaşılmıştır. Tabaka olarak en dışta bulunan boya molekülleri filtre görevi görerek alt katmanlardaki boya moleküllerinin ışık emiliminin önüne geçmiştir. Ortaya çıkan bu sorunun çözümü, tek kristal tabaka yerine nano kristal yapıli film kullanarak çözülmüştür (Zafer, 2006). Alternatif olan bu yöntemle yüzey kısmına daha fazla boya absorbesi oluşturulmuş ve buna bağlı olarak güneş pillerinde verim olarak yüksek verimlere çıkılma sağlanmıştır. Yüzey alanındaki fazlaca büyüme nano-kristal

yapılı film yüzeyinde aynı oranda daha çok boya adsorplanmasına neden olmakta, bu da daha fazla görünür bölgede ışık soğurulmasını sağlamaktadır.

Boya molekülleri sayesinde hassas duruma getirilmiş gözenekli film tabanı ince ve bant aralığı geniş yarıiletken oksit güneş pilleri, Grätzel ve O'Regan takriben verim olarak %10 değerinde foto-akım dönüşümünü karakteristiğinde olduğundan bu yana yüksek oranda ilgi görmeye başlamıştır (Zafer, 2006). Şimdiye kadar ki en iyi çevrim veriminin laboratuvar ortamında %11-12 (alan < 1 cm²) ve geniş modüllerde %8,5 civarında olduğu, Grätzel ve araştırma grubunun açıkladıkları onaylanmış güncel verim değerinin ise kullanılan boya bileşenlerine bağlı değişmekle birlikte %12-14 arasında olduğu bildirilmiştir (Deb, 2005).

1.6. Boya Duyarlı Güneş Pillerini Oluşturan Kısımlar

1.6.1. Çalışma Elektrodu

Boya duyarlı güneş pillerinin negatif tarafını oluşturan kısımdır. Bu kısımda iletken saydam oksit ince film kaplı iletken cam (TCO) ile yarı iletken tabaka (TiO₂) bulunur. TCO cam olarak florin eklenmiş kalay oksit (FTO) ya da indiyum eklenmiş kalay oksit (ITO) kullanılmaktadır. Kızılötesi ışıklar için şeffaf olması ve düşük dirence sahip olması TCO camların birçok opto-elektronik uygulamada kullanılmasını sağlamaktadır. Ayrıca yüksek sıcaklıklara karşı dayanıklı olmaları nedeniyle deney adımlarında rahatlıkla kullanılabilirler.

Boya duyarlı güneş pillerinde yarı iletken tabaka olarak çoğunlukla TiO₂ kullanılmaktadır. Ek olarak yarı iletken tabaka görevinde, SnO₂, ZnO ve Nb₂O₅ gibi karışımlar kullanılabilir (Cebeci 2017, Stergiopoulos vd. 2003). Fakat TiO₂'nin kolay elde edilebilirliği ve diğerlerine oranla maliyetinin daha uygun olması, zehirli olmaması, mekanik ve kimyasal olarak kararlı yapıda olması bu bileşiğin diğerlerine göre çok kullanılmasının başlıca nedenlerindedir (Rensmo vd. 1997). Boya duyarlı güneş pillerinde TiO₂'nin başlıca görevleri şunlardır:

- 1- Boyanın adsorplanabilmesini sağlamak amacıyla yüzey alanı yaratmak;
- 2- Uyarılan boyadan sağlanan elektronu içerisine almak
- 3- İçerisine alınan bu elektronun iletken cam yüzeye iletilmesini sağlamaktır.

1.6.2. Duyarlılaştırıcı (Boya)

Duyarlılaştırıcının en önemli amacı, kimyasal bağlarla bağlandığı yarı iletken tabakaya (TiO₂) elektron oluşturmaqdır. Duyarlılaştırıcının içindeki elektronlar, üstlerine çarpan ışık sebebiyle uyarılmış pozisyona gelerek ve duyarlılaştırıcıdan ayrılarak TiO₂ tabakasına ulaşır. Uyarılmış haldeki duyarlılaştırıcı, elektrolit içindeki redoks tepkimeleri sebebiyle kaybettiği elektronları yeniden kazanarak çalışmasına devam eder.

Duyarlılaştırıcı boylarla yapılan çalışmalarda, en iyi sonucun Rutenyum (Ru) tabanlı duyarlılaştırıcı boylarla sağlandığı görülmüştür (Konstantinou ve Albanis, 2004). Güneş'ten dünyamıza ulaşan ışığın takriben % 45' i görünür (VIS), % 47' i kızıl ötesi (IR) ve % 8' i mor ötesi (UV) ışık tayfindan oluşmaktadır (Mikroyannidis vd. 2010, Zayat vd. 2007). Ru tabanlı boya, güneş ışığının görünür ve yakın kızıl ötesi (NIR) tayfları tarafından iyi bir şekilde uyarıldığı için sıklıkla tercih edilmektedir.

1.6.3. Elektrolit Çözeltisi

Bünyesinde birbirinden bağımsız iyonlar bulunduran, yükseltgenme (I⁺) ve indirgenmenin (I⁻) oluştuğu iletken sıvıya elektrolit çözeltisi denir. Çoğunlukla tri-iyodür/iyodür redoks çiftinden oluşan elektrolit, duyarlılaştırıcı boyanın kaybettiği elektronu yeniden kazanmasını, elektrik devresinin tamamlanmasını ve sürekliliğini sağlar. BDGP'lerde tri-iyodür/iyodür çifti olarak tercih edilmektedir. Elektronların istenilen şekilde taşınması yüksek öneme sahiptir ve verime direkt olarak etki etmektedir. Boya duyarlı güneş pillerinde kullanılan elektrolitin istenilen özellikleri aşağıdaki gibi sıralanabilmektedir (Birol, 2017).

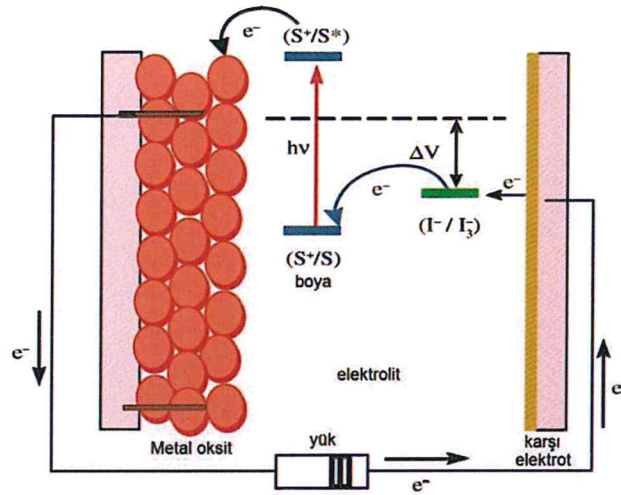
- 1) BDGP'nin diğer taraflar ile tepkimede olmaması,
- 2) Çözücünün yüksek difüzyon katsayısına sahip olması,
- 3) Redoks potansiyelinin, termodinamik olarak boyanın redoks potansiyeli ile uyumlu olması,
- 4) Elektrolitin içinde yüksek oranda yük taşınabilmesi için çözünen maddelerin çok iyi bir şekilde çözünmüş olması,
- 5) Yükseltgenme ve indirgenme sırasında kararlı bir yapıda olması,
- 6) Hızlı elektron transferi için redoks çiftlerinin hızlı bir şekilde indirgenip yükseltgenmesi gerekmesidir (Wolfbauer vd. 2001).

1.6.4. Karşı Elektrot

Boya duyarlı güneş pillerinin pozitif tarafını oluşturan kısma karşı elektrot denir. Bu kısımda, iletken cam üstünde katalizör görevi yapan çoğunlukla platin (Pt), grafitten veya polimerlerden oluşan bir tabaka bulunmaktadır (Pettersson vd. 2007, Saito vd. 2004). Tri-iyodürün indirgenmesi bu kısımda gerçekleşmektedir. Platin, tri-iyodür/iyodür redoks çifti için mükemmel bir katalizördür. Ayrıca, platin ışığı yüksek oranda yansıtabilme yeteneğine de sahiptir. Bu özelliklerinden dolayı platin BDGP'lerde genellikle kullanılmaktadır (Deb, 2005).

1.7. Boya- Duyarlı Güneş Piliinin Yapısı

Boya duyarlı güneş pillerinde reaksiyonların başlaması için ışığın boya molekülüne düşmesi gerekmektedir. Bu pillerin çalışma sistemi, tabiattaki fotosentez olayıyla bir tutulabilmektedir. Boya molekülleri, bitkilerde klorofil görevi gören ışığı emerek negatif ve pozitif yük taşıyıcılarının meydana gelmesini sebep olmaktadır. Bu nedenle sistem; yapay fotosentez olarak da isimlendirilebilmektedir (Lenzmann ve Kroon 2007, Kalyanasundaram 2010). Boya duyarlı güneş pili organizasyonunun şematik gösterimi Şekil 1.6'da görülmektedir.



Şekil 1.6. Boya duyarlı güneş pilinin çalışma prensibinin şematik gösterimi (Hagfeldt ve Graetzel, 1995)

Ölçülen fotoakım; uyarılmış halden yük transferinin performansına, ışığın yoğunluğuna, oksitlenmiş boya molekülü (S^+) ile elektronların geri transferine ve metal

oksit tabakasından karşı elektroda yük transferinin verimine bağlı olarak değişkenlik göstermektedir.

Boya duyarlı güneş pillerinde meydana gelen maksimum fotogerilim redoks ortamı olan elektrolitin kimyasal potansiyel seviyesi ile TiO_2 'nin iletim bandı seviyesinin arasında bir enerji aralığındadır. Boya duyarlı güneş pillerinin spektral cevabı boya molekülünün absorpsiyon özellikleri ile doğrudan ilişkilidir (Kalyanasundaram, 2010).

1.8. Boya - Duyarlı Güneş Pili'nin Çalışma Prensibi

Boya duyarlı güneş pillerinin çalışma prensibi, denklemlerle (1.4 -1.7) aşağıdaki gibi gösterilmiştir (Stergiopoulos vd. 2003, Rensmo vd. 1997).

Işık ($h\nu$) tarafından uyarılan boya (S) uyarılmış hale geçer.



Rutenyum tabanlı metal-organik boyalar, tahminen 720 nm dalga boyundaki yakın kızılötesi dalga boyundaki ışık tarafından uyarılır. Bu dalga boyundaki ışığın enerjisi tahminen 1.72 eV' dir. Boyanın uyarılmış olarak durma süresi nano-saniye derecesinde gerçekleşmektedir (Kuang vd. 2006, Wang vd. 2005).

Uyarılmış haldeki boya, yükseltgenerek elektronunu yarı iletken tabakaya (TiO_2) iletir.



TiO_2 'nin iletim bandına geçen elektronların, mekaniksel olarak % 40' ı triplet enerji halinde, % 60' ı ise singlet enerji halindedir. Singlet haldeki elektronlar için yarı iletken katmana geçme zamanı femto-saniye, triplet halindeki elektronlar için ise takriben bu süre singlet durumun 1/10' u oranla daha yavaştır. Triplet halindeki enerji seviyesi, TiO_2 'nin iletim bant sınırından fazla olması sebebiyle elektron geçişi için hem uygulanan itici gücün hem de elektron geçişinin az olması, triplet halindeki elektronların daha yavaş olma sebebini açıklamaktadır. İstenen seviyede yük alışverişinin olabilmesi için, boyanın enerji seviyesinin, TiO_2 'nin iletim bandındaki enerji seviyesinden 0.2- 0.3 V daha yüksek olması gerekmektedir (Junghanel, 2007).

Boyadan ayrılan elektron, tri-iyodürün indirgenmesi için karşı elektroda gider.



BDGP'lerin verimi doğrudan iyodun hem çalışan elektrotta hem de karşı elektrotta indirgenme oranlarına bağlıdır. Karşı elektrottaki reaksiyonun, çalışan elektrottaki reaksiyona göre daha hızlı olması şarttır.

Uyarılmış halde bulunan boya indirgenir.



Uyarılmış haldeki boyanın yenilenmesiye nano-saniye derecesinde gerçekleşerek elektrik devresi tamamlanmış olur (Junghal 2007, Bauer vd. 2002).

1.9. Boya Duyarlı Güneş Piliinde Kullanılan Malzemeler

1.9.1. İletken Camlar

Cam katmanı, çoğunlukla tek element ilaveli kalay oksit malzemesi ile "PVD (fiziksel buhar biriktirme)" tekniği ile kaplanıp, cam katmanında iletken ve saydam bir katman meydana getirerek şeffaf, iletken karakteristik özelliklerde oksit kaplama oluşturmaktadır. İlave edilen materyalin adına göre, FTO (Flor katkılı kalay oksit), CTO (Klor katkılı kalay oksit) ve ITO (İndiyum katkılı kalay oksit) şeklinde adlandırılmaktadır (Granqvist, 2007). TCO'lar, kalay okside ilave edilen materyallere göre isimlendirilmektedirler;

FTO: Flor katkılı kalay oksit (Fluorinatedoped Tin Oxide). Piyasada kullanımı en fazla olan iletken camdır. İletken özelliği CTO'dan daha iyidir (Pietron vd. 2007).

ATO: Antimon katkılı kalay oksit (Antimonydoped Tin Oxide, SnO₂:A). FTO gibi kullanımı yaygın bir iletken camdır (Elanvogan ve Ramamurthi, 2005).

CTO: Klor katkılı kalay oksit (Chloridedoped Tin Oxide, SnO₂:Cl). Piyasada zor bulunması sebebiyle, çoğunlukla deneysel amaç güden çalışmalarda kullanılırlar. İletkenlik özelliği düşüktür (Chebotareva vd. 2007).

ITO: İndiyum katkılı kalay oksit (Indiumdoped Tin Oxide, In₂O₃:Sn). Saydamlık ve iletken özelliklerinin yükseltilmesinin istendiği zamanlarda tercih edilir (Ngamsinlapasathian vd. 2006).

ITO/SnO₂: Çift tabakalı ITO/SnO₂ kaplanmış camlardır(In₂O₃/SnO₂). İletkenlik özelliği en yüksek iyi ve en yüksek sıcaklık dayanımı çift tabakalı ITO/ SnO₂ camlarında sağlanmıştır (Kawashima vd. 2004).

FTO/ITO: İki tabakalı flor katkılı kalay oksit/ indiyum katkılı kalay oksit kaplanmış iletken camlar. İletkenlik ve mekanik özelliklerinin istenen seviyelerde olması sebebiyle tercih edilirler (Wu, 2007).

Boya duyarlı güneş pillerinde genel olarak, indiyum katkılı kalay oksit ya da flor katkılı kalay oksit iletken camları kullanılmaktadır. İletken camların güneş pilindeki yaptığı başlıca görev, optik saydamlığın yanı sıra elektriksel iletkenliği de oluşturmaktır. Cam üzerine indiyum katkılı kalay oksit veya flor katkılı kalay oksit kaplanırken; yüksek konsantrasyon neticesinde, taşınan yük miktarının artması sebebiyle malzemenin iletkenliğinin de artacağı, fakat saydamlığın azalacak olması sebebiyle, kalınlık değerinin maksimum ne kadar olması gerektiği belirlenmeli ve buna dikkat edilmelidir. İndiyumun yüksek maliyeti ve kaynaklarının kısıtlı olması, İndiyum katkılı kalay oksit filmlerin esnekliklerinin az olup kırılma olmaları, ayrıca bu filmlerin kaplama yöntemlerinin maliyet gerektiren işlemler neticesinde üretiliyor olması gibi nedenlerden ötürü çalışmalarda alternatif arayışlar düşünülmüştür. Bu doğrultuda, karbon nanotüpler indiyum katkılı kalay oksit filmlere alternatif olarak belirlenmektedir. Karbon nanotüp kaplamalar, mekanik özelliklerinin daha iyi olmasının yanı sıra ekonomik olarak da uygundur (Ngamsinlapasathian vd. 2006)

1.9.2. Yarı-İletken (TiO₂)

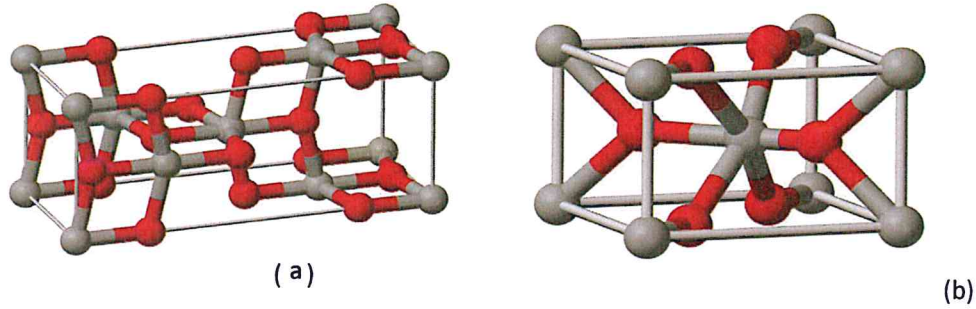
Yarı iletken görevi gören malzeme genellikle titanyum dioksit'dir. Titanyum dioksitin çok kullanılmasının ana sebepleri, bant aralığının geniş olması, titanyum dioksit malzemesinin üzerinde pek çok deneysel çalışma yapılmış olması, piyasada kolay bulunabilmesi, pahalı olmaması ve insan sağlığına herhangi bir zararı olmayan malzeme olmasıdır (Gratzel, 2003). TiO₂'nin pildeki asıl rolü, boya duyarlı maddeden gelen elektronu iletken cama göndermektir. Bant aralığının geniş olması, boya duyarlı maddenin etkili olduğu görünür ışık spektrumunda, TiO₂'nin uyarılarak elektron vermesine izin vermez. TiO₂ katmanına boya duyarlı madde moleküllerinin bağlanması prensibine dayanarak, TiO₂'nin geniş yüzey alanına sahip olarak böylelikle çok miktarda boya duyarlı madde bağlanabilmesi istenmektedir.

TiO₂ üç kristal durumda bulunabilmektedir. Bunlar Şekil 1.7’de kristal yapıları verilen Anataz, Rutil ve Brukit’dir. Boya duyarlı güneş pillerinde çoğunlukla bu durumlardan Anataz kullanılmak istenmektedir. Çünkü anataz’ın TiO₂’nin en sağlıklı fotokatalist formuna sahiptir. Anataz’ın kullanımıyla, foto reaksiyon hızlı bir şekilde gerçekleşmektedir (Gratzel, 2003). TiO₂ anot, boya duyarlı güneş pilinin en önemli parçasıdır. Günümüze kadar yapılan araştırmaların büyük bir kısmı, geniş yüzey alanı artırarak geniş yüzey alanlı anot elektrotu meydana getirmekle ilgilidir. Yapılan çalışmalar sayesinde, pil verimlilikleri ilk yapılan deneylere kıyasla yaklaşık 10 kat yukarı yönde ivme göstermiştir. TiO₂ anot çoğunlukla, nano boyuttaki TiO₂ tozlarının iletken cam tabakasına kaplanması ve sinterlenmesi sayesinde meydana gelmektedir. Çoğu zaman anataz yapısındaki TiO₂ tozları, sıyırıcı bıçak veya ipek baskı yöntemleri kullanılarak iletken cam üzerine kaplaması sağlanmaktadır. Oluşturulan kaplamaların kalınlıkları 4 ile 20 mikron değerleri aralığında olmakla beraber takriben 1-4 mg/cm² civarındadır. Bu metot kullanılarak kaplanan filmler, yaklaşık % 50-65 oranlarında por bulundurmaktadır (Gratzel, 2003).

Nano boyuttaki partiküllere kaplama işlemi yapıldıktan sonra 350-550 °C sıcaklık değerlerinde sinterlenerek, açık porlu bir tür meydana getirmektedir. Açık porlu olan bu tür, redoks elektrolitinin tüm boşluklara etkileyerek yayılması ve bununla birlikte çok geniş bir elektrolit-boya duyarlı madde ara yüzeyini meydana getirmektedir (Ngamsinlapasathiani vd. 2006). Çoğunlukla, yaklaşık 9-21 mikron boyutunda elektron bulunan yarı iletken film (TiO₂), 15-21 nm boyutlarındaki partiküllerin içten bağlı sıralanmalı ve üç boyutlu olmalıdır (Gratzel, 2003). Bu sıralanma, epey yüksek bir yüzey artışını meydana getirmektedir. Yüzeyin genişliğini artması, ışığın çekilerek toplanmasına yüksek derecede olumlu özellik sağlamaktadır. Böylelikle verimde büyük oranda yukarıya çekilmektedir. Ancak bu metotla üretilen filmlerin kötü özellikleri de vardır. En önemli istenmeyen özellik, elektron transferi esnasında ortaya çıkmaktadır. Yapının düzensizliği sebebiyle difüzyon mesafesi yüksektir. Ayrıca, 2 nanokristal arasında ivmelenen elektronun, düzensizliği sebebiyle saçılma durumu yükselmekte ve hareketliliği düşmektedir (Frank vd. 2004). Titanyum anodizasyonu ile meydana gelen bazı nanotüp yapılar, yakın zamanda üzerinde çalışmalar artarak devam etmiş ve buna paralel olarak istenilen iyi sonuçlar meydana gelmiştir (Sung ve Kim, 2007). Anodizasyon neticesinde meydana gelen nano gözenekli yapıların yüksek düzene sahip olması, tekrar eden ve sıkı bağlantı noktalarına sahip olması, yüzey alanlarının büyük

oranda geniş olması, son yıllarda boya duyarlı güneş pili uygulamalarında yüksek öneme sahip olmalarını sağlamaktadır. Titanyum anodizasyonu ile ortaya çıkan TiO_2 anotların sürekli kullanılan metotla üretilenlere kıyasla avantajları göz önünde bulundurulduğunda: tüp çapının küçük olması, tüp derinliğinin ise büyük olması sağlanarak nano tanecikli türlerle yarışabilecek ölçüde yüksek derecede yüzey alanı artışı sağlanabilmektedir (Mor vd. 2006, Ooman vd. 2006).

Bağlantı noktalarının sürekli olması ve yapıların düzenli olması sebebiyle kısa difüzyon aralığına sahip olmalarıdır. Bu sebeple, elektron transferi fazla hızlı ve düşük saçılmayla gerçekleşir. Bu durumda, yüksek öneme sahip verim artışı olarak gözlemlenmektedir (Mor vd. 2006, Ooman vd. 2006).



Şekil 1.7. Anataz (a) ve rutil (b) TiO_2 kristal yapıları (Kocaman, 2014)

1.9.3. Doping ve Doping Elementleri

TiO_2 'nin elektronik özelliklerini değiştirmenin etkili bir yolu, doping işlemidir (Hoye vd. 2013). Doping, saf olmayan maddelerin TiO_2 düzeneğine ilave edilme işlemidir. İletkenliği arttırmak için sıklıkla bu yola başvurulur. Buradaki etki, serbest yüklerdeki artışa ve dolayısıyla iletkenliğe, doğal malzemenin değerinden daha yüksek bir değere sahip doping edilen malzemeler için elektronların (n-tipi doping) veya daha düşük bir değere sahip doping edilen malzemeler (p tipi doping) için yapılarının bağlanması ile bağdaştırılabilir. Doping, Ti^{4+} katyonunu veya O_2 anyonunu değiştirerek elde edilebilir. Katyon katkı maddeleri tipik olarak metallerdir, fakat anyon katkı maddeleri metal değildir.

Boya molekülleri Ti atomlarına bağlandıklarından Ti'nin başka bir katyonla değiştirilmesi, ayrıca boya ve doping edilen malzeme arasındaki farklı bağlanma kuvvetlerine bağlı olarak boya adsorpsiyonunu da etkilemektedir (Meng ve Kaxiras,

2010). Doping edilen malzeme genellikle TiO_2 'nin büyümesini azaltır ve nanopartiküller daha küçük partiküllere neden olur (Brinker ve Scherer, 1990).

Doping malzemenin içyapısı TiO_2 'nin özelliklerini etkileyen bir başka faktördür. Nanotüpler gibi tek boyutlu yapılar nanoparçacık düzenekleri üzerinde üstün yük taşımalarına sahiptir, ancak yüzey alanı olarak az seviyelere sahiptir ve bu nedenle az miktarda boya adsorbe eder (Lamberti vd. 2013).

Doping edilen malzeme daha fazla yük aktarımına yol açmaktadır. Doping işleminin etkinliğinin önemli rol oynadığı ve organik kaynakların daha iyi performansa neden olduğu gösterilmiştir (Nah vd. 2010).

Malzeme miktarının azaltılması, absorbenin veya elektronik etkilerin artmasına neden olmaktadır. Katkı maddesi TiO_2 kafes yapısına çeşitli şekillerde sokulabilmektedir: En yaygın yöntem doping edilecek malzemeyi TiO_2 prekürsör çözeltisi ile karıştırmaktır. Bu yöntem sol-jel, hidrotermal, solvotermal, sprej piroliz, atomik katman biriktirme, elektrokimyasal biriktirme, mikrodalga ve elektrospinning yöntemlerinde kullanılabilir (Nah vd. 2010). Darbeli lazer biriktirme için bir doping edilecek malzeme öncüsü titanyum öncüsü ile karıştırılır ve preslenmektedir (Lee vd. 2010, Mor 2015). Elektrokimya ve termal oksidasyon için, bir Ti-dopant alaşımı kullanılabilir (Mor vd. 2005, Yang vd. 2011). Yaygın elektronik materyaller şu şekilde sıralanmaktadır: (toprak) alkali metaller, metaloitler, geçiş metalleri ve geçiş sonrası metallerdir. Bazı durumlarda, cihaz performansını daha da artırmak için iki veya daha fazla dopant ile birlikte doping uygulanmaktadır. Bir doping edilecek malzeme, diğer doping edilecek malzemenin etkisini güçlendirebilmekte veya bir dopant diğer dopantın neden olduğu zararlı etkilerin bir kısmını giderebilmektedir (Zhang vd. 2011).

1.9.3.1. Alkali Metaller

Bu gruptaki metallerin dış elektron kabuğu, kolayca kopabilen s elektronlarından oluşmaktadır. Bu metalleri TiO_2 için katyonik katkı maddeleri yapar. TiO_2 doping işlemi için kullanılan toprak alkali metalleri lityum, magnezyum ve kalsiyumdur.

1.9.3.2. Metaloidler

Metaloid grubuna ait olan elementler metaller ile metal olmayanlar arasında yer alan ve metallerle metal olmayan elementlerin pozitif özelliklerini birleştirme imkânı

sunan karakteristik özelliklere sahiptir. Doping için düzenli olarak kullanılan metaloidler bor, silikon, germanyum ve antimondur (Zhang vd. 2011).

1.9.3.3. Geçiş Metalleri

Geçiş metallerinin TiO_2 içine dahil edilmesi, kısmen doldurulmuş d-orbitallerinden kaynaklanan çok çeşitli yeni enerji seviyelerinin oluşmasına neden olmaktadır. Geçiş metalleri, skandiyum, vanadyum, krom, manganez, demir, kobalt, nikel, bakır, çinko, molibden, gümüş, tantal ve tungstendir (Zhang vd. 2011).

1.9.3.4. Geçiş Sonrası Metaller

Periyodik tablodaki geçiş sonrası metaller geçiş metalleri ile metaloidler arasında bulunmaktadır. Bu nedenle geçiş sonrası metaller, kovalent bağlanma etkileri gösteren bazı metal olmayan özelliklere sahiptir. İncelenen geçiş sonrası metaller alüminyum, galyum, indiyum ve kalaydır (Zhang vd. 2011).

1.10. Nanopartikül Sentez Teknikleri

Nanopartikül sentez yöntemlerinden bazıları aşağıda açıklanmıştır.

1.10.1. Hidrotermal Sentez

Bu yöntem, saf oksit halde bulunan tozların meydana getirilmesinde kullanılan en önemli ve kullanışlı yöntemlerden biridir. Hidrotermal üretim yönteminde kullanılan ilk malzemenin özellikleri yüksek saflıkta ve homojen şekilde olmalıdır. Bu yöntemle meydana gelen tozlar direkt olarak çözeltiden sağlanırken, toz üretim sıcaklık parametrelerine bağlı olarak kristal, amorf ya da susuz özellik gösterebilmektedir. Hidrotermal yöntemde partikül şekli başlangıç malzemesi ile, partikül boyutu ise sıcaklıkla kontrol edilebilmektedir (Somiya ve Rov, 2000).

1.10.2. Yanma Sentezi

Yanma sentezi yüksek ısınma hızları, reaksiyon sürelerinin çok kısa sürmesi ve reaksiyon sıcaklıklarının yüksek olması gibi özellikleri barındıran, borürler, karbürler, intermetalikler vb. gibi refrakter bileşiklerle ileri kompozit malzemelerin oluşmasında kullanılan farklı bir yöntemdir (Khina, 2010).

Yanma sentezi; ilk olarak ısının ortama giriş yapmasıyla beraber başlangıçtaki karışımın tepkimesinin ekzotermik ısı sayesinde ürüne dönüşmesi ilkesine

dayanmaktadır. Bu sentez yönteminin en büyük avantajları, reaksiyon zamanının kısa sürmesi ve herhangi bir müdahalede bulunmadan ilerleme özelliği sebebiyle enerjiye ihtiyaç duyulmamasıdır. Başlangıç malzemelerinin ucuz hammaddelerden olması, uygulanabilirliğinin kolay olması ve farklı boyut ve şekillerde ürünler elde edilebilmesidir. (Khina 2010, Rogachev ve Mukasyan 2014)

1.10.3. Sol Jel Yöntemi

Sol- jel prosesi etanol gibi bir çözücü içerisinde, katalizörsüz veya katalizörlü durumda, tetra n-butil titanat karakteristiğinde bir metal- organik ön başlatıcının kondenzasyonu ve hidrolizini içermektedir (Metroke vd. 2001, Mackenzie ve Bescher 2007). Sol- jel kimyası, kondenzasyon ve hidroliz reaksiyonlarıyla oksit ağda bulunan moleküler ön başlatıcıların dönüşümüne dayanmaktadır (Toygun vd. 2013, Livage ve Ganguli 2001). Su-alkol çözeltilerinde bulunan alkoksit grupları, bazik veya asidik katalizör varlığında hidrolizle kademeli olarak uzaklaştırılarak -M-O-M- bağlarını meydana getirecek şekilde olan hidroksil gruplarıyla değişim göstermektedir. Jelleşme, bütün çözelti hacmini içeren bir ağ meydana getirmek maksadıyla büyüyen polimer ağlarının birleşmesiyle ortaya çıkmaktadır. Bu jelleşme sürecinde, hem elastik modülü hem de viskozitesi sürekli artmaktadır. Daha sonra jel, aerogel meydana getirmek için buharlaştırmayla veya aerogel meydana getirmek için süper kritik akışkan ekstraksiyonuyla kurutulabilmektedir (Maruszewski vd. 2014, Aurobind vd. 2006, Mackenzie ve Bescher 2007).

Sol-jel prosesi laboratuvar şartlarında çalıştırılabilen bir süreçtir. Ayrıca sol-jel yöntemi büyük ölçekli üretimler içinde uygundur (Pierre, 1998).

Sol- jel prosesi şu temel aşamalardan meydana gelmektedir:

1. Ön başlatıcı materyalin hidroliz işlemi
2. Sol- jel aktif türlerinin su ya da alkol kondenzasyonu
3. Jelleşme süreci
4. Yaşlanma süreci
5. Kurutma süreci
6. Yüksek sıcaklık işlemi

Sol- jel prosesinin kapsadığı kimyasal reaksiyonlar, başlangıç maddesinden son maddeye kadar olan tüm süreçte kontrole imkân vermesi özelliğiyle büyük öneme sahiptir (Li vd. 2004).

1.10.4. Kimyasal Çöktürme Yöntemi

Kimyasal çöktürme prosesinde çoğunlukla kullanılan materyaller inorganik ya da organik tuzlardır. Çözeltiye dop edilen kimyasal çöktürücü ya da basınç değerleri ile sıcaklık değerlerindeki değişkenlik çözeltinin karakteristik özelliklerinden çözünürlük sınır değerini düşürüp çökme durumuna geçmesine sebep olabilmektedir. Çözeltide bulunan metal iyonların artmasıyla birlikte çözeltideki partikül boyutunun azalması gerçekleşmektedir. Çöktürme reaksiyonunu etkileyen bir diğer parametre de tuz çözeltisinin sıcaklığıdır. Çöktürme prosesinde gerçekleşen reaksiyonda çözeltinin son pH karakteristiği de proses için önemli hususlardandır. PH değerinin yetersiz olmasına bağlı olarak OH⁻ iyonunun az olması sebebiyle çöktürme tamamlanamaz. OH⁻ iyonunun fazla olduğu durumlarda ise metal iyonuyla suda çözünen kompleksler meydana gelebilmekte ve bu durum çökelmeyi imkansızlaştırabilmektedir. (Toplan vd. 2014).

Bu tezde sentez tekniği olarak sol-jel metodu kullanılmıştır. Her deneyde % 10 stokiyometrik oranda Fe, Ni ve Zr elementlerinden dop edilerek sentez işlemi yapılmıştır. Kalsinasyon işlemi 450°C'de 4 saat yapılmıştır. Sentezlenen tozlar SEM/EDX , XRD, FT-IR, UV, DLS analizleri karakterize edilmiştir. Sentezlenen tozlar daha sonra doctor blade yöntemiyle uygulaması yapılarak akım ölçer cihazlarıyla verimleri hesaplanmıştır.

2. LİTERATÜR

2006 yılında Kun- Mu Lee boya duyarlı güneş pillerinin yüzey morfolojisi ve TiO₂ kaplamasının incelik ve kalınlığına bağlılığını araştırarak % 9,04 değerlerinde verim elde edilmesini sağlamıştır. Boya duyarlılaştırılmış güneş pillerinin (BDGP'ler) güneş enerjisi dönüşüm verimliliğinin karakteristik özelliklerini, TiO₂ fotoelektrotun yüzey yapısının ayarlanmasıyla incelenmiştir. Dört farklı yapıya sahip çift katmanlı TiO₂ fotoelektrotları, bağlayıcı olarak düşük ve yüksek moleküler ağırlıklı poli (etilen glikol) içeren TiO₂ süspansiyonunun kaplanmasıyla tasarlanarak elde edilen sonuçlar gözlemlenmiştir. Bu dört sistem arasında, P1 ve P2'nin sırasıyla 20.000 ve 200.000 moleküler ağırlığa karşılık geldiği P2 P1, aynı film kalınlığı ve sabit ışınlama koşulları altında en yüksek verimliliği çalışmada göstermiştir. Çalışmada Elektron mikroskobu (SEM) ve Brunauer-Emmett-Teller (BET) analizleri ile karakterizasyon işlemi yapılmıştır. Daha yüksek gözenek büyüklüğü ve P2P1 TiO₂ elektrotunun daha yüksek yüzey alanına sahip olması ile açıklanmıştır (Lee vd. 2006). 2012 yılında Mounir Alhamed ve ekip arkadaşının yaptığı çalışma ile doğal boyalar kullanarak boya duyarlı güneş pilinden %3,04 verim sağlanmıştır. Boya, BDGP'lerin verimliliğinde çok büyük bir öneme sahiptir. Doğal boyalar (organik boyalar), ucuz olmaları, kolay elde edilebilmeleri gibi sebeplerle doğada az bulunan ve ekonomik olarak yüksek miktarlarda olan inorganik boyalara alternatif olarak kullanılmıştır. Bu çalışmayla birlikte BDGP'nin tarihini, doğal boya çalışmalarındaki güncel gelişmelere, BDGP'lerin üzerinde yapılan doğal çalışmalara odaklanmıştır (Alhamed vd. 2012). 2015 yılında Kenji Kakiage ve arkadaşı tarafından %14,3 miktariyle en yüksek verime sahip boya duyarlı güneş pili verimliliği sağlanmıştır. Alkoksisilil-ankor boyası ile karboksi ankor organik boyaları kullanılarak ışığa duyarlı hale getirilmiş boya duyarlı güneş pilleri, ışığa duyarlı boyalardan TiO₂ elektrotlarına elektron absorbesini artırarak uyum içinde çalıştığını ortaya koymuştur ve güneş pili bir güneş ışığı altında % 14'ün üzerinde bir verimliliği göstermiştir (Kakiage vd. 2015). 2017 yılında Ghazi M. Abed ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışma ile hidrotermal yöntem kullanılarak Cr- Gd ve Co dop edilmiş TiO₂ çözeltilerinden elde edilen verim %2,04 ve %1,71 değerlerinde çıkmıştır (Abed vd. 2017)

3. YÖNTEM

3.1. Deneyleerde Kullanılan Hammaddeler

Deneyleerde kullanılan hammaddeler ve kimyasallar aşağıda verilmiştir:

- Etil alkol, Sigma Aldrich, %99.9
- Asetik asit, Sigma Aldrich, %99.9
- İzopropil alkol, Sigma Aldrich, %99.9
- Titanyum tetra isopropoksit, Sigma Aldrich, %99.9
- $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Sigma Aldrich, %99.9
- $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Sigma Aldrich, %99.9
- $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, Sigma Aldrich, %99.9
- $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich), %99.9

3.2. Deneyleerde Kullanılan Cihazlar

3.2.1. Hassas Terazi: ALKÜ Rafet Kayış Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Laboratuvarında tartım işlemleri için şekil 3.1’de görülen Radwag As 220 marka hassas terazi kullanılmıştır.



şekil 3.1. Tartım için kullanılan hassas terazi

3.2.2. Isıtmalı Manyetik Karıştırıcı: ALKÜ Rafet Kayış Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Laboratuvarında sentez aşamasında Şekil 3.2’de görülen Ika Rh Basic 2 marka manyetik karıştırıcı kullanılmıştır.



Şekil 3.2. Sentez aşamasında kullanılan manyetik karıştırıcı

3.2.3. Etüv: ALKÜ Rafet Kayış Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Laboratuvarında ön kurutma aşaması için Şekil 3.3’te görülen BGD 802 Precise Oven marka etüv kullanılmıştır.



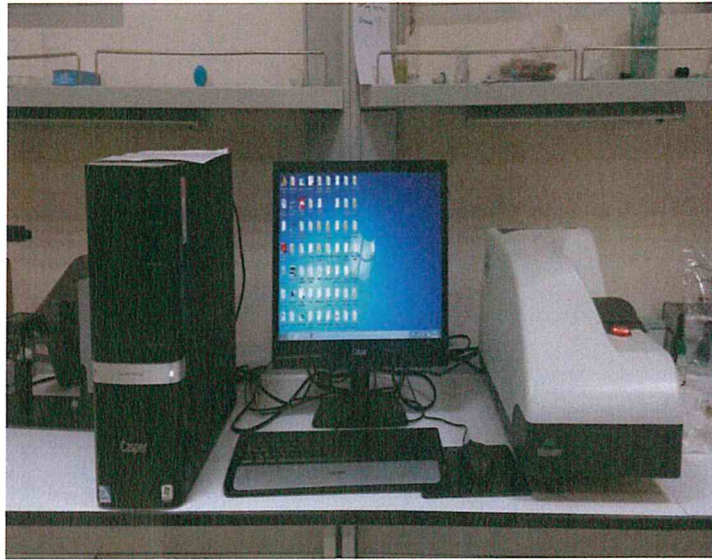
Şekil 3.3. Kurutma aşamasında kullanılan etüv

3.2.4. Kamara Fırın: ALKÜ Rafet Kayış Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Laboratuvarında sentez sonucu oluşan tozları kalsine etmek için Şekil 3.4'teki Cw-3000 Industrial Chiller marka kamara fırın kullanılmıştır.



Şekil 3.4 Kalsine işleminde kullanılan fırın

3.2.5. Parçacık Boyut Ölçümü (Dinamik Işık Saçınımı): Erciyes Üniversitesi, Nanoteknoloji Araştırma Merkezi (ERNAM) sentez sonucu oluşan tozların parçacık boyut analizlerinin yapılması için Şekil 3.5'te görülen Malvern CGS-3 marka cihaz kullanılmıştır.



Şekil 3.5 Nano boyut parçacık ölçümünde kullanılan DLS cihazın görüntüsü

3.2.6. SEM/EDX Analizleri: Erciyes Üniversitesi, Nanoteknoloji Araştırma Merkezinde (ERNAM) sentez sonucu oluşan tozların morfolojik incelenmesi için Şekil 3.6’da görülen Leo 440 Computer Controlled Digital marka cihazlar kullanılmıştır.



Şekil 3.6 Morfolojik işlem için kullanılan SEM-EDX cihazının görüntüsü

3.2.7. Solar Simülatör ve Keithley: Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Nanoteknoloji Laboratuvarında güneş pillerinin verimliliğini ölçmek için Şekil 3.7’de görülen Abet Technologies marka cihaz kullanılmıştır.



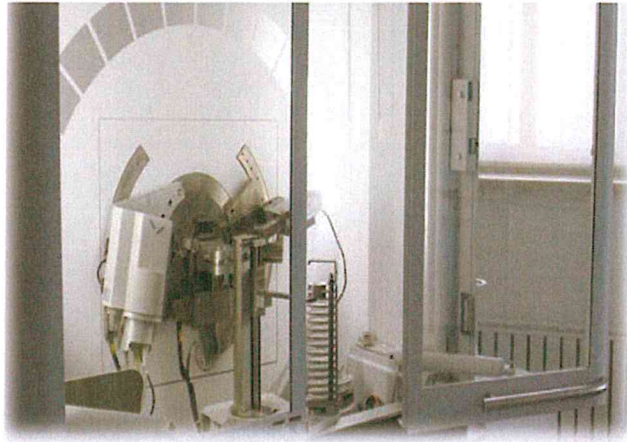
Şekil 3.7 Verim ölçümü için kullanılan Solar Simülatör-Keithley cihazlarının görüntüsü

3.2.8. FT-IR: İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesinde örnekler üzerlerine gelen ışığın dalga boyu ve absorbesini ölçmek için Şekil 3.8'deki Nicolet 6700 FT-IR marka cihaz kullanılmıştır.



Şekil 3.8 FT-IR analizi için kullanılan cihaz

3.2.9 X Işınları Kırınım (XRD) Cihazı: Dumlupınar Üniversitesi İleri Teknolojiler Merkezinde maddenin iç yapısının X-ışınları ile incelenmesinde, kristal yapı tayininde, tane büyüklüğünün ölçülmesinde, poli kristallerin kalitatif ve kantitatif analizlerinde Şekil 3.9'daki cihaz kullanılmıştır.



Şekil 3.9 XRD analizi için kullanılan cihaz

3.3. Amaç

Bu tez çalışmasında 4 farklı partikül sentezi yapılmıştır. Bunlar TiO_2 , Ni dop edilmiş TiO_2 , Fe dop edilmiş TiO_2 , Zr dop edilmiş TiO_2 partikül sentezleridir. Buradaki amaç dop edilmeyen TiO_2 ile dop edilen geçiş metallerinin verimliliğe etkisini incelemektir.

3.4. Deney Programı

3.4.1. TiO_2 Sentezi

3 ml titanyum tetra izopropoksit ve % 20 izopropil alkol manyetik karıştırıcıda 1 saat boyunca karıştırıldı. Bu karışımın içerisine % 20 asetik asit ve 24 ml etil alkol ilave edilerek manyetik karıştırıcıda homojen bir karışım sağlamak için 1,5 saat daha karışmaya devam edildi. Karışma işleminde asetik asit ilavesiyle karışım şeffaftan beyaz renge dönüştüğü görüldü. Tüm karışma işlemleri sonucunda elde ürün etüvde $90^{\circ}C$ 'de 12 saat kurutuldu. Kurutulan ürün homojen parçacık boyutu için $450^{\circ}C$ 'de 4 saat kalsine edildi. Kalsinasyon işlemi sonucunda Şekil 3.10'da görüldüğü gibi krem renkli TiO_2 tozları elde edildi.



Şekil 3.10 TiO_2 sentezi ile üretilen toz

3.4.2. Ni Dop Edilmiş TiO_2 Sentezi

90 mL propanol bir behere konulup ve manyetik karıştırıcıda bir süre karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi devam ederken ayrı bir behere % 10 dop işlemi için stokiometrik olarak hesaplanan miktarda $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ sulu çözeltisi hazırlandı. Elde edilen bu homojen çözelti karışımı manyetik karıştırıcı üzerindeki propanol içerisine damla damla ilave edildi. Daha sonra % 15 titanyum tetra izopropoksit yavaş yavaş 40

dakika boyunca elde edilen bu karışıma ilave edildi. Bu ilave işlemiyle numunede beyaz topaklanmalar meydana geldi. Elde edilen bu jel etüvde 90°C’de 12 saat boyunca kurutuldu ve homojen nano parçacık boyutu için fırında 450°C’de 4 saat boyunca kalsine edildi. Şekil 3.11’de görüldüğü gibi Ni dop edilmiş TiO₂’nin krem renginde olduğu gözlemlendi.



Şekil 3.11 Ni dop edilmiş TiO₂ sentezi ile üretilen toz

3.4.3. Fe Dop Edilmiş TiO₂ Sentezi

90 ml propanol bir behere konuldu ve manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Ayrı bir behere % 10 dop işlemi için stokiyometrik oranda hesaplanan miktarda FeCl₃.6H₂O çözeltisi hazırlandı. Hazırlanan bu çözelti propanol içerisine 30 dakika boyunca yavaş yavaş ilave edildi. Bu karışıma 40 dakika boyunca % 15 titanyum tetra izopropoksit damla damla ilave edildi. Bu son karışım 5 saat daha manyetik karıştırıcıda karıştırmaya devam edildi. Elde edilen ürün etüvde 90 °C’de 12 saat boyunca kurutuldu. Kurutulan bu tozlar homojen ve nanoparçacık boyutu için 450 °C’de 4 saat boyunca kalsine edildi. Şekil 3.12’de görüldüğü gibi elde edilen Fe dop edilmiş TiO₂’nin rengi gri’dir.



Şekil 3.12 Fe dop edilmiş TiO₂ sentezi ile üretilen toz

3.4.4. Zr Dop Edilmiş TiO₂ Sentezi

90 ml propanol bir behere konuldu ve manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Ayrı bir behere %10 dop işlemi için stokiyometrik oranda hesaplanan miktarda ZrOCl₂·8H₂O çözeltisi hazırlanmıştır. Hazırlanan bu çözelti propanol içerisine 30 dakika boyunca yavaş yavaş ilave edildi. Bu karışıma 40 dakika boyunca % 15 titanyum tetra izopropoksit damla damla ilave edildi. Bu son karışım homojen olması için 5 saat daha manyetik karıştırıcıda karıştırılmaya devam edildi. Elde edilen ürün etüvde 90°C'de 12 saat boyunca kurutuldu. Kurutulan bu tozlar 450°C'de 4 saat boyunca kalsine edildi. Şekil 3.13'de görüldüğü gibi elde edilen Zr dop edilmiş TiO₂'nin rengi gri'dir.



Şekil 3.13 Zr dop edilmiş TiO₂ sentezi ile üretilen toz

3.5. Doctor – Blade Yöntemi

Elde edilen numunelerin FTO cam yüzeyine kaplanması amacıyla Doctor Blade yöntemi kullanıldı. Bu yöntemle göre sırasıyla şu adımlar izlenildi: Öncelikle, Şekil 3.14'te görüldüğü gibi, 4 ayrı numune için 4 farklı cam tüpü yıkandıktan sonra kurumaya bırakıldı.



Şekil 3.14 Yıkanmış cam tüpler

Kurutma işlemi bitirildikten sonra numunelerin cam yüzeylere uygun bulamaçlarını hazırlamak için Şekil 3.15'te görüldüğü gibi tert-butanol-etanol (2:1) karışımı hazırlandı.



Şekil 3.15 Tert-butanol-etanol

1 ml alkol karışımı 0,2 gr numune tozlarından hesaplanarak ayrı tüplere konulup, cam tüplerde bulunan numunelerin üzerine alkol karışımından 1'er ml ayrı ayrı cam tüplerdeki numunelere ilave edildi ve Şekil 3.16'daki görüntü elde edildi.



Şekil 3.16 Tert-butanol-etanol ve numune tozlarının karışımı

Bu işlemlerden sonra karışımların homojen olmalarını sağlamak amacıyla Şekil 3.17'de görülen ultrasonik banyoda yarım saat boyunca karıştırma işlemi yapıldı.



Şekil 3.17 Ultrasonik banyo

Karıştırma işlemi gerçekleştirildikten sonra cam tüpteki numunelerde bulunan topaklanmaların kaybolduğu ve homojen bir karışım elde edildiği gözlenmiştir.

FTO (Flor Katkılı Kalay Oksit) cam yüzeylerin kaplanması işlemi için ilk olarak Şekil 3.18’de voltmetre ile FTO camlı malzemelerin iletken kısmı belirlenmiş ve iletken kısmın dört bir tarafına bantlama yapılarak her bir örneğin aynı yüzey alanına sahip olması sağlandı. Daha sonra, hazırlanan bulamaç örnekleri Şekil 3.19’da görüldüğü gibi cam yüzeye damlatılmış cam bagetle dağılması sağlandı. Bir süre kuruması için beklendi ve kuruduktan sonra bantlar söküldü.



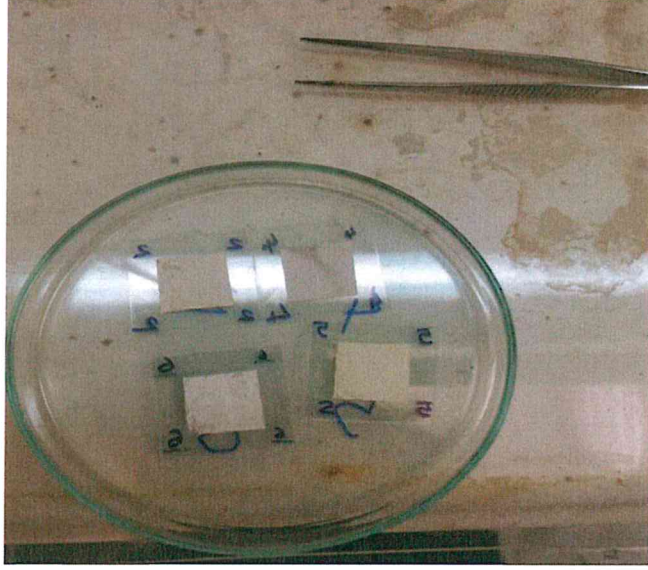
Şekil 3.18 Voltmetre ile iletken cam yüzey kontrolü



Şekil 3.19 Cam yüzeye damlatılmış bulamaç örneği

Bantlar söküldükten sonra numuneler yaklaşık 20 dakika kadar literatür bilgilerine dayanarak 400 °C’de sinterlenmiştir. TiO₂ numuneleri ile kaplanan Şekil 3.20’deki FTO camları soğutulduktan sonrasında Şekil 3.21’de görüldüğü gibi N719 boyasının içine

eklendi. Bir gece boyunca karanlık ortamda boyanın kaplanmış bölgeye nüfuz etmesi için beklendi.

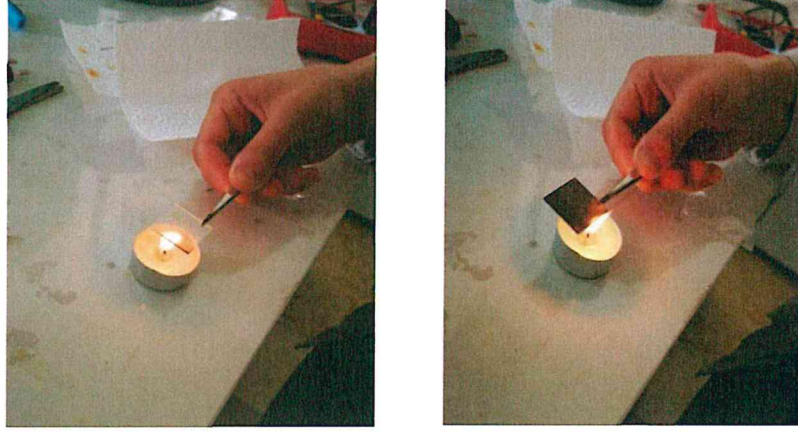


Şekil 3.20 TiO₂ numuneleri ile kaplanan FTO camları



Şekil 3.21 N719 boyasının içerisine eklenen FTO camları

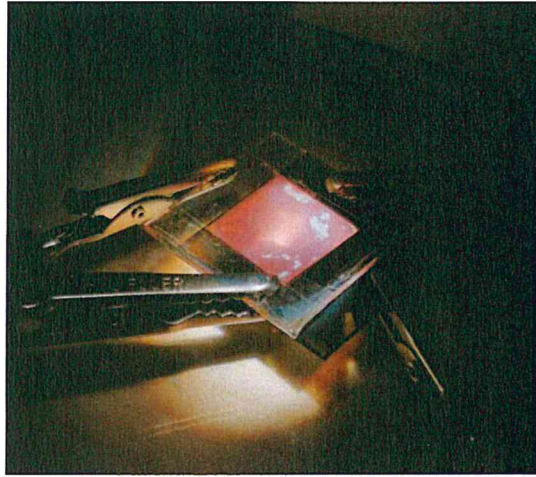
Bu aşamadan sonra numuneler dikkatli bir şekilde çıkarılarak dört adet FTO'lu cam yüzeylere karşı elektrot oluşturmak amacıyla Şekil 3.22'de görüldüğü gibi cam yüzeylere mum tutularak karbon kaplı yüzey oluşturuldu.



Şekil 3.22 Karbon kaplı yüzey oluşturma işlemi

Daha sonra cam yüzeylere iyot damlatılarak, iki cam yüzey krokodiller yardımıyla sabitlenip solar simülatör yardımıyla veriler alınmaya başlandı.

Ölçümler Standart 100 mW/cm^2 gücündeki güneş radyasyonu altında Şekil 3.23'te görüldüğü gibi gerçekleştirildi. Akım-gerilim (I-V) eğrileri Keithley 2400 sistemi kullanılarak kaydedildi.



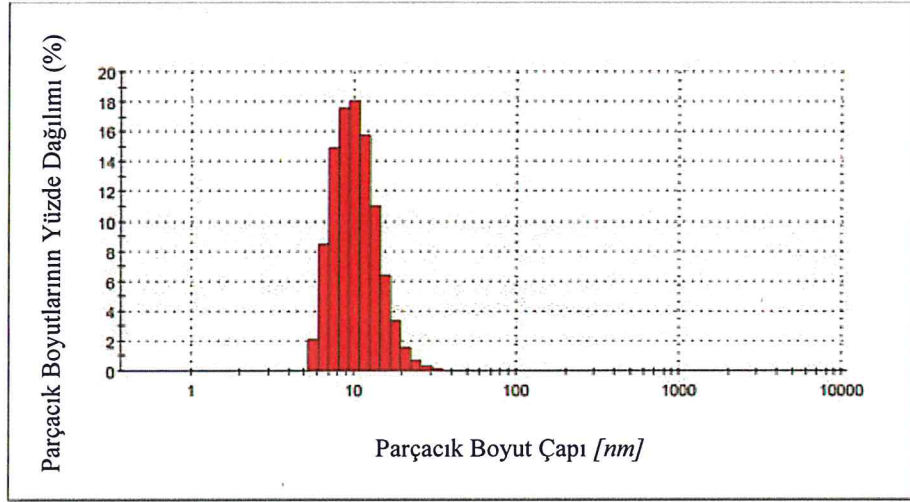
Şekil 3.23 Ölçüm işlemi

4. BULGULAR

4.1. Dinamik Işık Saçınımı İle Parçacık Boyutu Analizleri

4.1.1. Sentezlenen TiO₂ Tozlarının Parçacık Boyutu Dağılımı

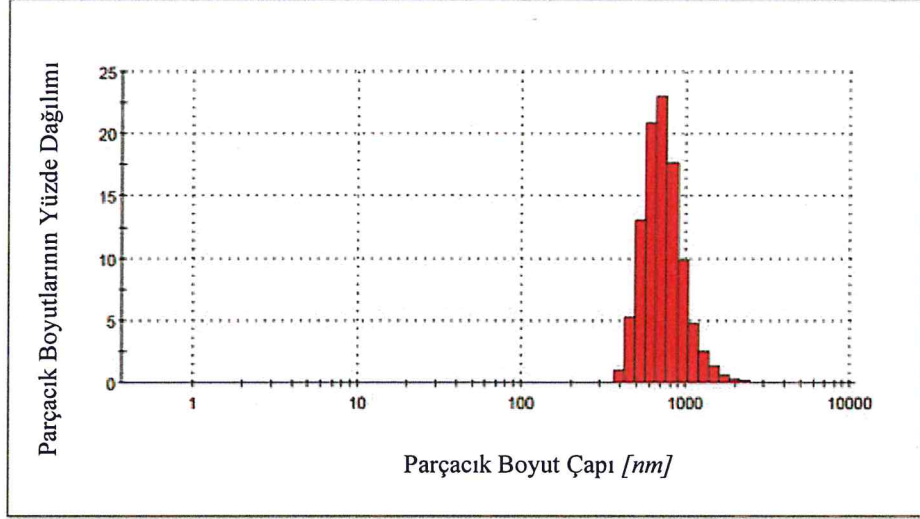
Şekil 4.1’de, TiO₂ nanoparçacığının parçacık boyutu dağılımını göstermektedir. Tüm bileşim aralığında hesaplanan parçacık boyutu dağılımı, nanoparçacıkların büyük çoğunluğunun 10 ila 40 nm aralığında yoğunlaştığını göstermektedir. Elde edilen TiO₂ nanopartikülünün ortalama parçacık boyutu ise 28 nm olarak verilmiştir.



Şekil 4.1 TiO₂'in parçacık boyutu dağılımı

4.1.2. Ni Dop Edilmiş TiO₂ Tozlarının Parçacık Boyutu Dağılımı

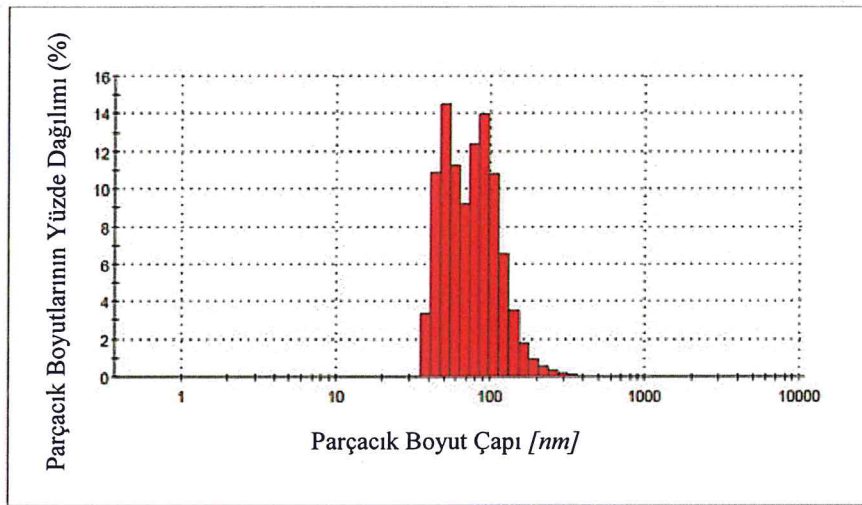
Şekil 4.2’de, Ni dop edilmiş TiO₂ tozlarının parçacık boyutu dağılımını göstermektedir. Tüm bileşim aralığında hesaplanan parçacık büyüklüğü dağılımı, nanoparçacıkların büyük çoğunluğunun 800 nm aralığında yoğunlaştığını göstermektedir. Şekil ayrıca, TiO₂ nanoparçacık boyutunun sentez prosedürünü değiştirmeden % 10 Ni doping işlemiyle ortalama 800nm parçacık boyutuna arttığını göstermektedir. Ni metalinin dop edilmesiyle artan bu tanecik boyutunu azaltmak için sentezlenen Ni dop edilmiş TiO₂ partiküllerinin 450 °C’den daha düşük kalsinasyon sıcaklığında ve bekletme sürelerinin optimize edilmesiyle gerçekleşmesi beklenmektedir.



Şekil 4.2 Ni dop edilmiş TiO₂ parçacık boyut dağılımı

4.1.3 Fe Dop Edilmiş TiO₂ Tozlarının Parçacık Boyutu Dağılımı

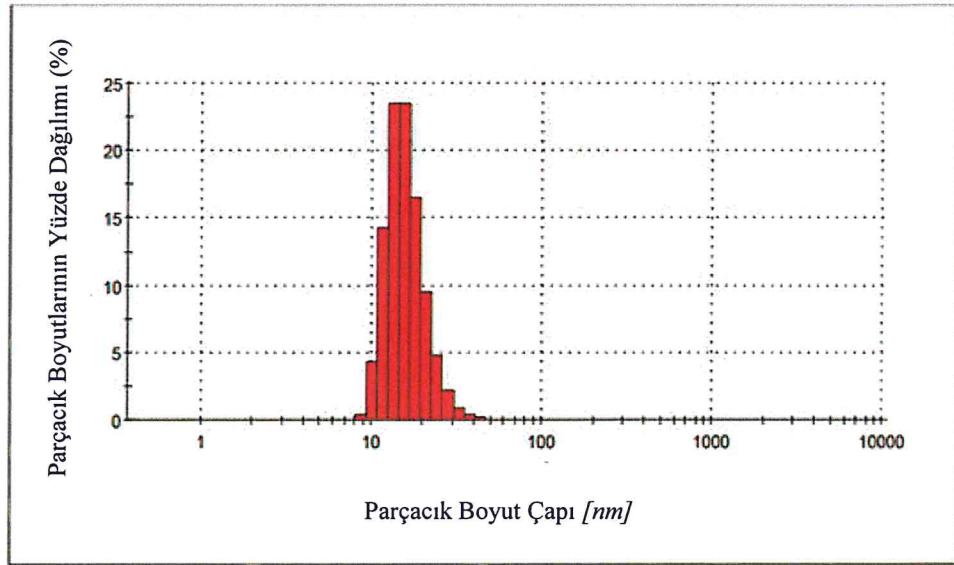
Şekil 4.3'te, Fe dop edilmiş TiO₂ tozlarının parçacık boyutu dağılımını göstermektedir. Tüm bileşim aralığında hesaplanan parçacık boyutu dağılımı, nanoparçacıkların büyük çoğunluğunun 100 ila 250 nm aralığında yoğunlaştığını göstermektedir. Şekil ayrıca, TiO₂ nanoparçacık boyutunun sentez prosedürünü değiştirmeden % 10 Fe metalinin dop edilmesiyle ortalama 180 nm parçacık boyutuna arttığını göstermektedir.



Şekil 4.3 Fe dop edilmiş TiO₂ parçacık boyut dağılımı

4.1.4 Zr Dop Edilmiş TiO₂ Tozlarının Parçacık Boyutu Dağılımı

Şekil 4.4'te, Zr dop edilmiş TiO₂ tozlarının parçacık boyutu dağılımını göstermektedir. Tüm bileşim aralığında hesaplanan parçacık boyutu dağılımı, nanoparçacıkların büyük çoğunluğunun 40 ila 50 nm aralığında yoğunlaştığını göstermektedir. Şekil 4.4'te ayrıca, TiO₂ nanoparçacık boyutunun sentez prosedürünü değiştirmeden % 10 Zr dop edilmesiyle ortalama 45 nm parçacık boyutuna arttığını göstermektedir. Zr metalinin dop edilmesiyle tanecik boyutunda önemli bir artış görülmemiştir. 450°C olan kalsinasyon sıcaklığındaki 4 saat olan bekleme sürelerinin azaltılarak daha düşük tanecik boyutlarının elde edilmesi beklenmektedir.



Şekil 4.4 Zr dop edilmiş TiO₂ parçacık boyut analizi

4.2. Sentezlenen Tozların SEM/EDX Analizleri

4.2.1. Sentezlenen TiO₂ Tozlarının SEM/EDX Analizleri

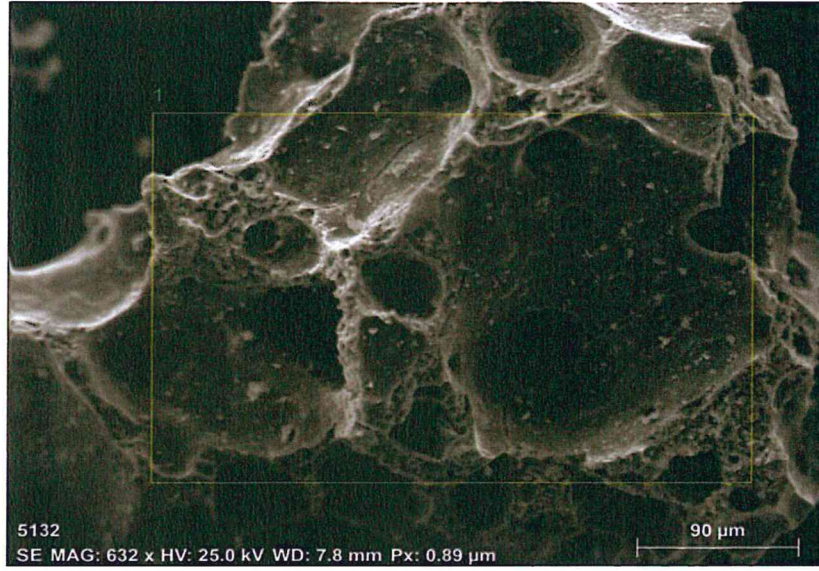
Şekil 4.5 (a), TiO₂ nanopartiküllerinin üstten görünüş SEM görüntülerini ve EDX analizlerini göstermektedir. TiO₂ nanoparçacıklarının 28 nm ortalama bir partikül boyutuna göre rastgele boyut dağılımına sahip olduğu görülmekle birlikte bazı bölgelerde tozların aglomera olduğu da görülmektedir.

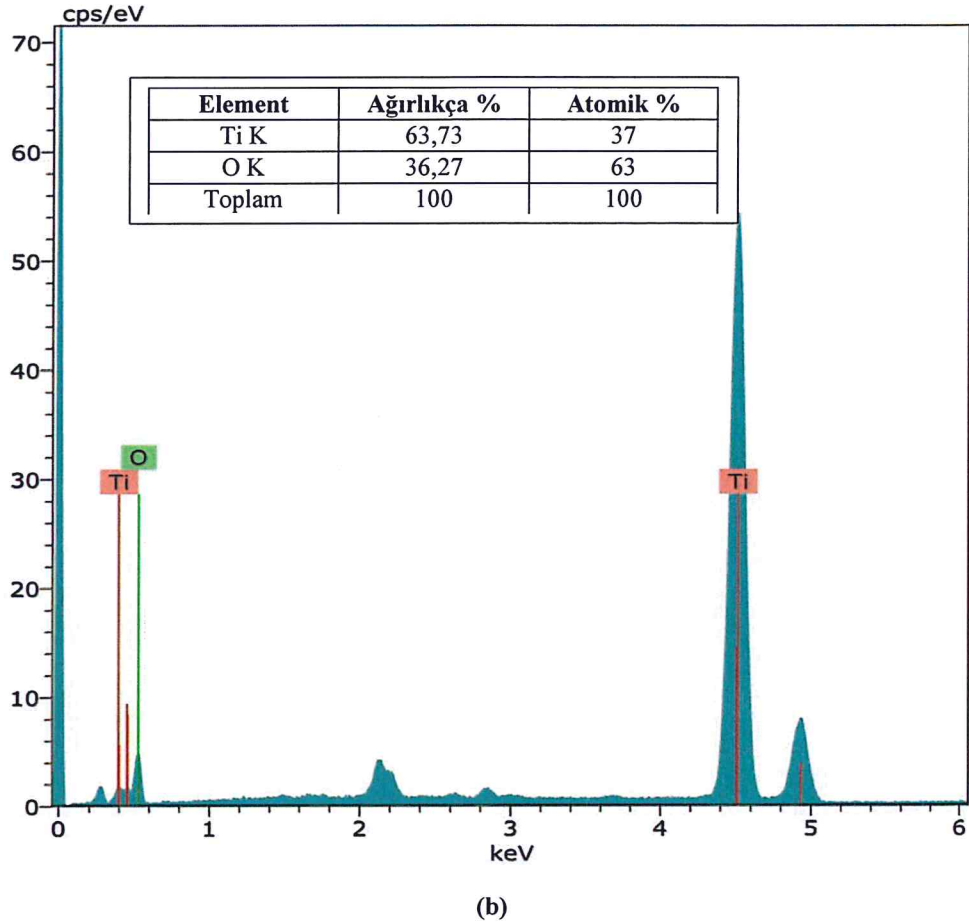
EDX spektrumları ve TiO₂'nin kimyasal bileşimleri, Şekil 4.5 (b) 'de gösterilmektedir. EDX spektrumunun kantitatif analizi, TiO₂-de bulunan ana elementlerin

Ti ve O olduğunu ve titanyumun oksijene atomik oranının, ortalama 1:2 stokiyometrisine yakından eşit olduğunu göstermektedir.



(a)





Şekil 4.5 Sentezlenen TiO₂ tozlarının (a) SEM görüntüsü (b) EDX analizleri.

4.2.2. Sentezlenen Ni Dop Edilmiş TiO₂ Tozlarının SEM/EDX Analizleri

Aşağıdaki şekilde %10 Ni dop edilerek sentezlenen TiO₂ tozlarının SEM/EDX analizleri görülmektedir. Şekil 4.6 (a)'da elde edilen TiO₂ tozlarının oldukça küçük parçacık boyutuna sahip olduğu görülmektedir. Şekil 4.6 (b)'deki EDX analiz sonuçlarında ise ortamda Ti ve O'ye ek olarak ilave edilen Ni atomlarının varlığı görülmektedir.

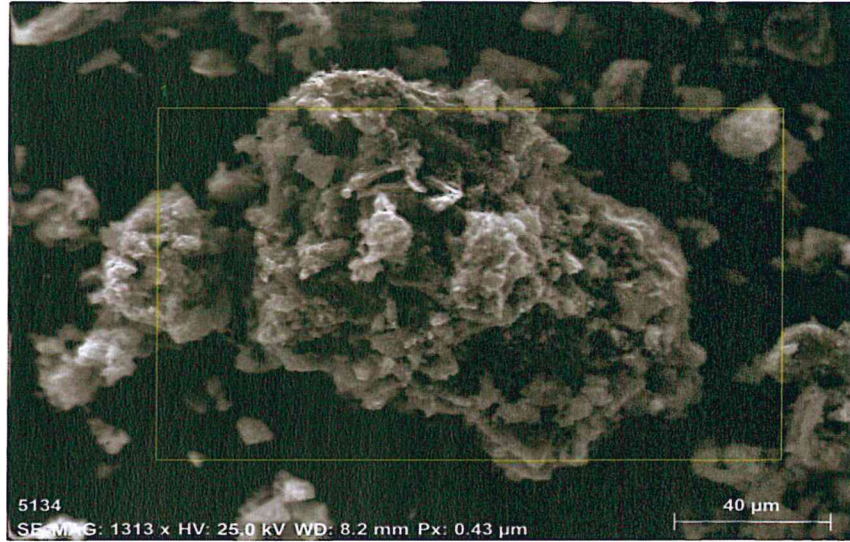
Şekil 4.6, % 10 Ni dop edilmiş TiO₂ nanopartiküllerinin üstten görünüş SEM görüntülerini ve EDX analizlerini göstermektedir. Şekil 4.6 (a) 'da ortalama küresel şekilli Ni dop edilmiş TiO₂ nanoparçacıklarının 200 nm ortalama bir partikül boyut dağılımına sahip olduğu görülebilmektedir. Bazı bölgelerde ise aglomerasyon olduğu görülmektedir.

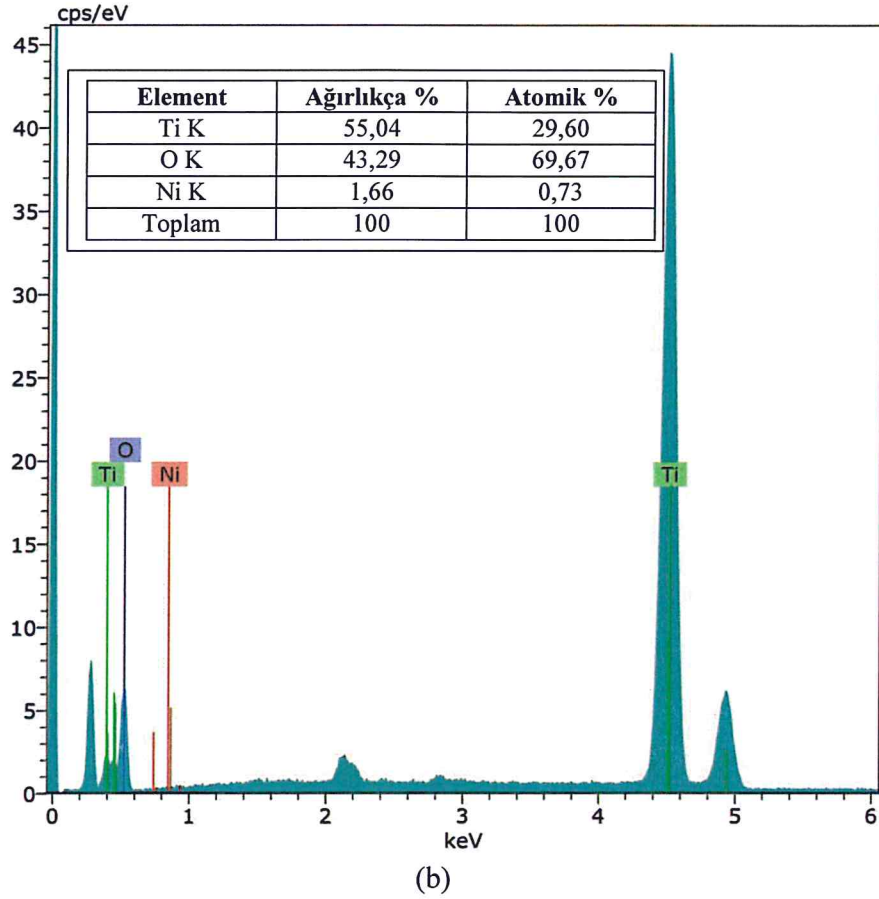
EDX spektrumları ve Ni dop edilmiş TiO₂'nin kimyasal bileşimleri, Şekil 4.6 (b) 'de gösterilmektedir. EDX spektrumunun kantitatif analizi, Ni dop edilmiş TiO₂'de

bulunan ana elementlerin Ti, O ve Ni olduğunu ve titanyumun oksijene atomik oranının, ortalama 1:2 stokiyometrisine yakından eşit olduğunu göstermektedir. Ni dop edilmiş TiO_2 'deki Ni muhteviyatı, ağırlık olarak % 1,66 (% 0,73) olarak ortaya çıkmıştır. Bu sonuç, her ne kadar bazı kayıpların olduğunu gösterse de elde edilen TiO_2 tozlarının Ni ile dop edildiğini göstermektedir.



(a)

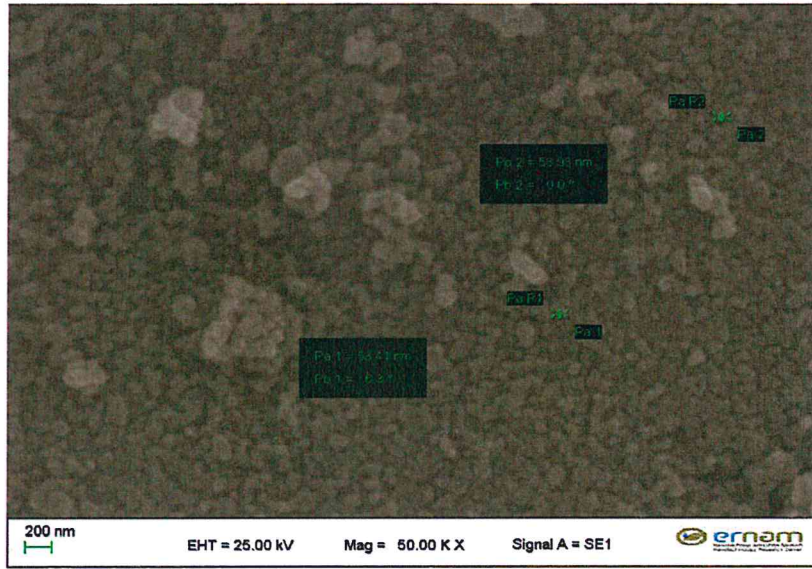




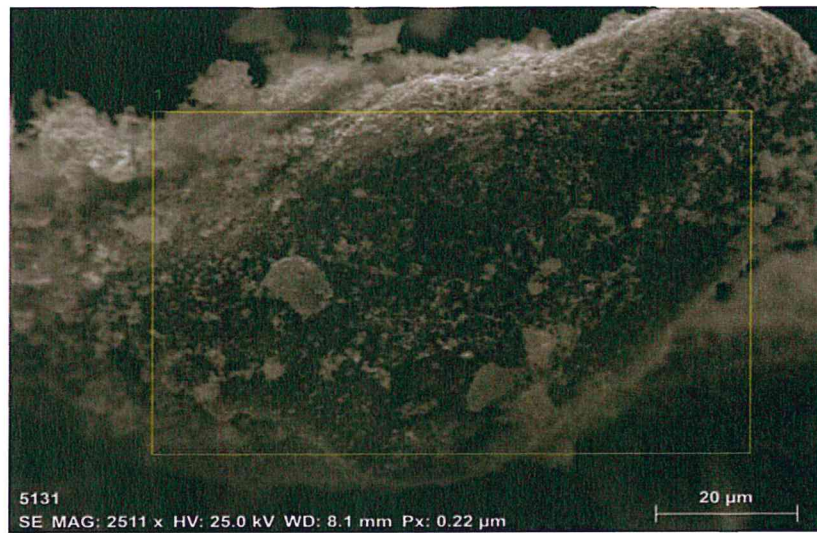
Şekil 4.6. Sentezlenen Ni dop edilmiş TiO₂ tozlarının (a) SEM görüntüsü, (b) EDX analizleri

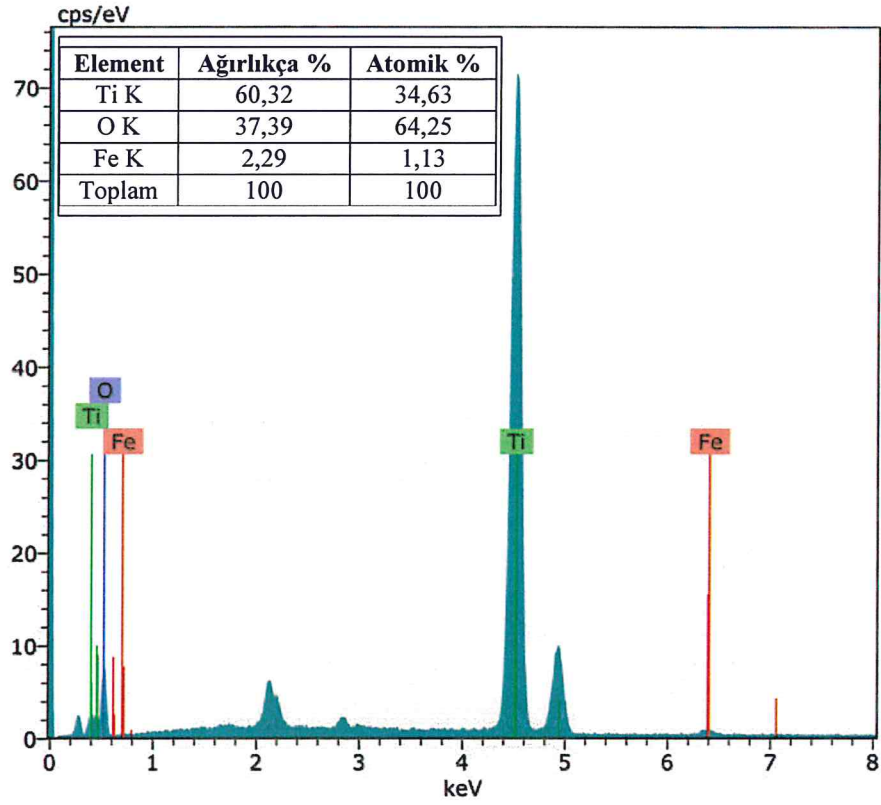
4.2.3. Sentezlenen Fe Dop Edilmiş TiO₂ Tozlarının SEM/EDX Analizleri

Aşağıdaki şekilde % 10 Fe dop edilerek sentezlenen TiO₂ tozlarının SEM/EDX analizleri görülmektedir. Şekil 4.7 (a)'da elde edilen TiO₂ tozlarının oldukça küçük parçacık boyutuna sahip olduğu görülmektedir. EDX spektrumları ve Fe dop edilmiş TiO₂'in kimyasal bileşimleri, Şekil 4.7 (b) 'de gösterilmektedir. Şekil 4.7 (b)'deki EDX analiz sonuçlarında ise ortamda Ti ve O'e ek olarak ilave edilen Fe atomlarının varlığı görülmektedir. EDX spektrumunun kantitatif analizi, Fe dop edilmiş TiO₂-de bulunan ana elementlerin Ti, O ve Fe olduğunu ve titanyumun oksijene atomik oranının, ortalama 1:2 stokiyometrisine yakından eşit olduğunu göstermektedir. TiO₂ için ana elemanlar Ti, O ve Fe'dir ve titanyumun oksijene atomik oranı da 1/2'ye yakın elde edilmiştir. Fe dop edilmiş TiO₂'deki Fe muhteviyatı, ağırlık olarak % 2,29 (% 1,13) olarak ortaya çıkmıştır. Bu sonuç, her ne kadar bazı kayıp olduğunu gösterse de elde edilen TiO₂ tozlarının Fe ile dop işleminin yapıldığını göstermektedir.



(a)





(b)

Şekil 4.7. Sentezlenen Fe dop edilmiş TiO₂ tozlarının (a) SEM görüntüsü, (b) EDX analizleri

4.2.4 Sentezlenen Zr Dop Edilmiş TiO₂ Tozlarının SEM Analizleri

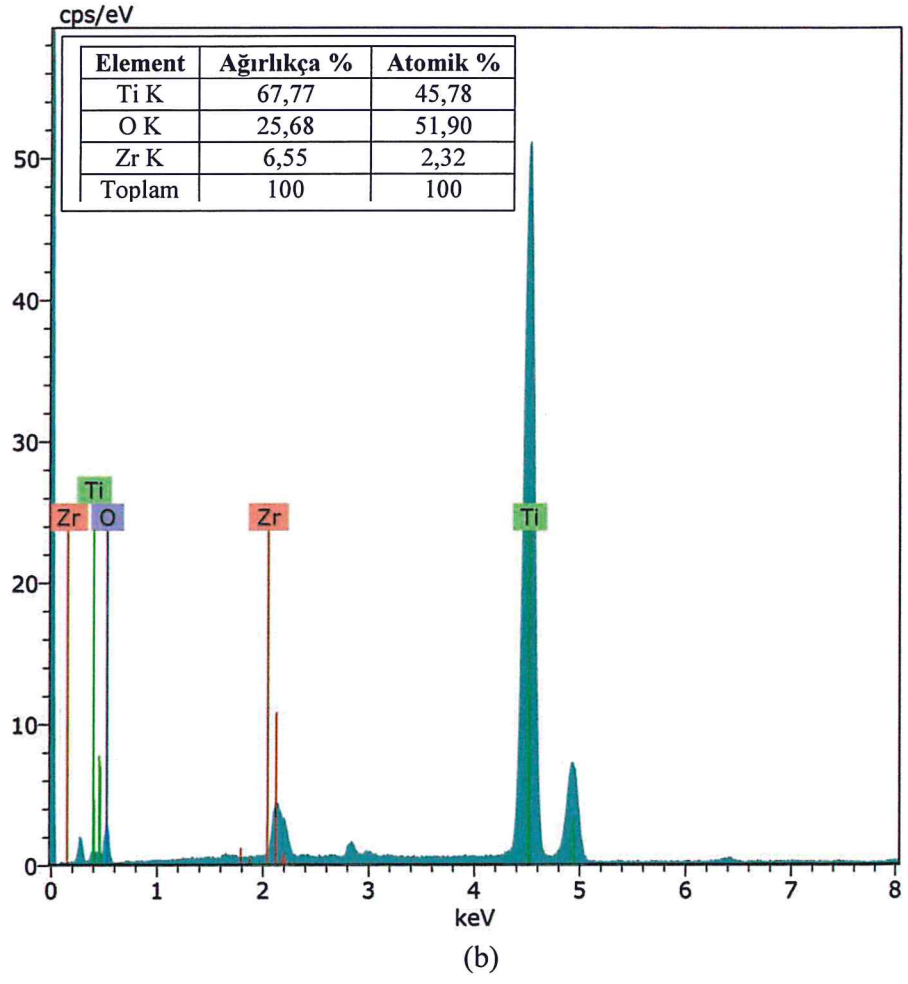
Aşağıdaki şekilde % 10 Zr dop edilerek sentezlenen TiO₂ tozlarının SEM/EDX analizleri görülmektedir. Şekil 4.8 (a)'da elde edilen TiO₂ tozlarının oldukça küçük parçacık boyutuna sahip olduğu görülmektedir. EDX spektrumları ve Zr dop edilmiş TiO₂'nin kimyasal bileşimleri, Şekil 4.8 (b)'de gösterilmektedir. Şekil 4.8 (b)'deki EDX analiz sonuçlarında ise ortamda Ti ve O'ye ek olarak ilave edilen Zr atomlarının varlığı görülmektedir.

EDX spektrumunun kantitatif analizi, Zr dop edilmiş TiO₂'de bulunan ana elementlerin Ti, O ve Zr olduğunu ve titanyumun oksijene atomik oranının, ortalama 1:2 stokiyometrisine yakın olduğunu göstermektedir. Zr dop edilmiş TiO₂'deki Zr içeriği, ağırlık olarak % 6,55 (% 2,32) olarak ortaya çıkmıştır. Bu sonuç diğer dop edilen metallere göre kayıpların daha az olduğunu göstermiştir.



(a)

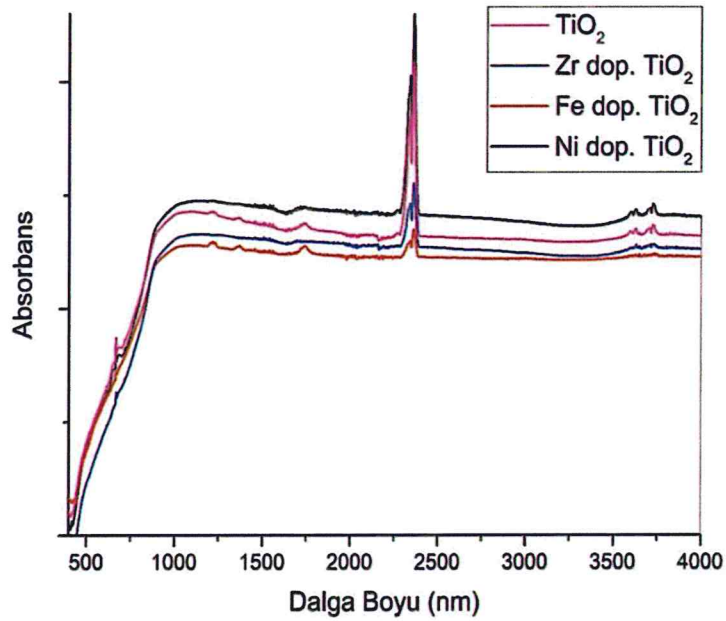




Şekil 4.8. Sentezlenen Zr dop edilmiş TiO₂ tozlarının (a) SEM görüntüsü, (b) EDX analizleri

4.3. Sentezlenen TiO₂ Tozlarının FT-IR Analizleri

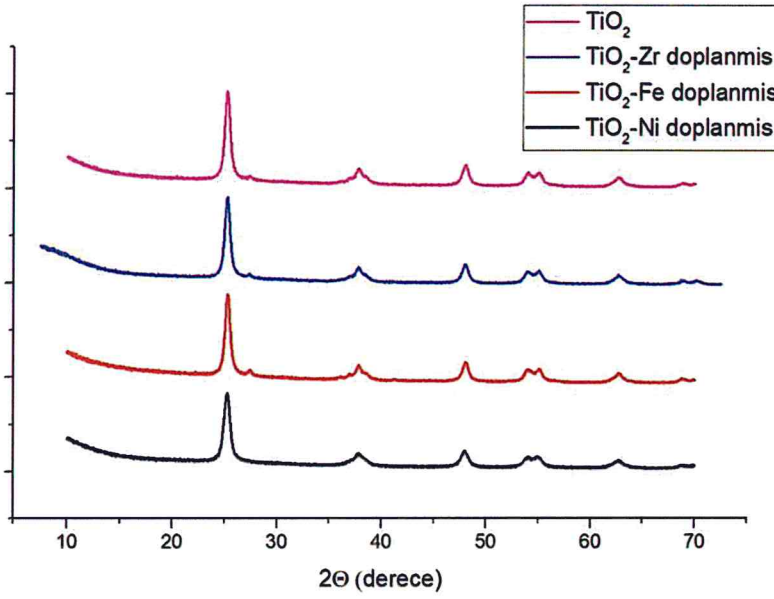
Sentezlenen tozlar FT-IR analizleriyle karakterize edilmiştir. FT-IR sonuçlarında (4000-400) cm⁻¹ aralığında dop edilmemiş TiO₂ ve ayrı ayrı Fe, Ni ve Zr dop edilmiş TiO₂ için Şekil 4.9'da gösterilmiştir. Amaç bileşiğin yapısı hakkında bilgi edinmek ve yapısındaki farklılıkları belirleyerek incelemektir. IR spektrumu sayesinde ise yapıdaki bağlanma yerleri, bağların durumu hakkında bilgiler edinilir. Görüldüğü gibi her numunenin Ti⁴⁺ tetrahedral simetrisi için absorbe özelliği 2500 nm'de iyi sonuç vermektedir. Ti-O germe titreşimleri 1750 nm 'de pik yapmaktadır. 2000 nm, 2700 nm ve 3750' nm deki titreşimlerin sık olması kafes yapısının kaymasını göstermektedir.



Şekil 4.9. Dop edilmemiş TiO₂, Zr dop edilmiş TiO₂, Fe dop edilmiş TiO₂, Ni dop edilmiş TiO₂'nin FT-IR spektrumu

4.4. Sentezlenen TiO₂ Tozlarının XRD Analizleri

XRD ölçümleri 2θ değeri için 20° ile 80° değerleri arasında gerçekleştirilmiştir. Kullanılan 28 nm boyutunda TiO₂, 812 nm boyutunda Ni dop edilmiş TiO₂, 45 nm boyutunda Zr dop edilmiş TiO₂, 186 nm boyutunda Fe dop edilmiş TiO₂ partiküllerine ait olan XRD grafiğinden okunan şiddetin maksimum olduğu pik değerleri yaklaşık 25° de anataz fazında okunmuştur. Ölçüm açısının artmasıyla anataz ve rutil faz yapıları tespit edilmiş fakat şiddetleri düşmüştür. Şekil 4.10'da partiküllerin kristal yapılardan okunan pik değerleri net olarak görülmektedir. Bu bize partiküllerin kristal yapı halinde olduğunu kanıtlamaktadır (Wang vd. 2014).

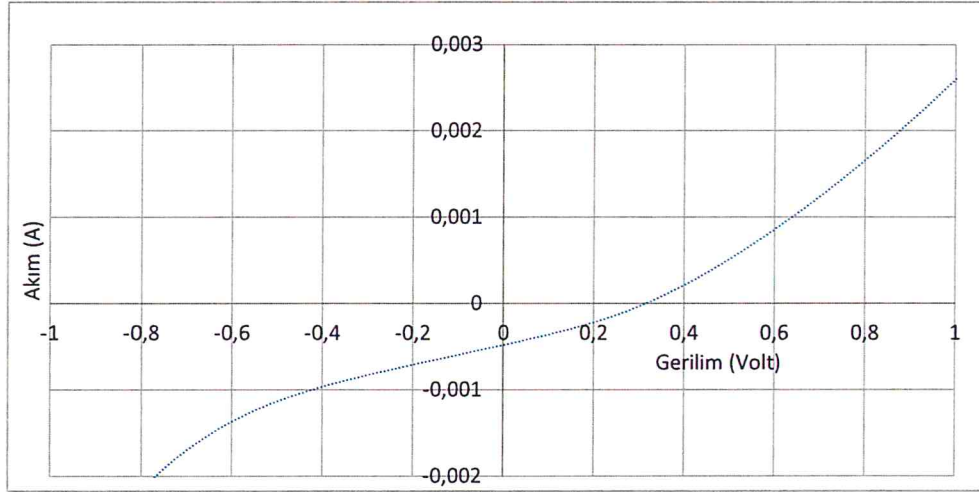


Şekil 4.10. Dop edilmemiş TiO₂, Zr dop edilmiş TiO₂, Fe dop edilmiş TiO₂, Ni dop edilmiş TiO₂'in XRD analizi

4.5. Sentezlenen TiO₂ Tozlarının Verimliliklerinin Hesaplanması

4.5.1. TiO₂ Verimlilik Hesabı

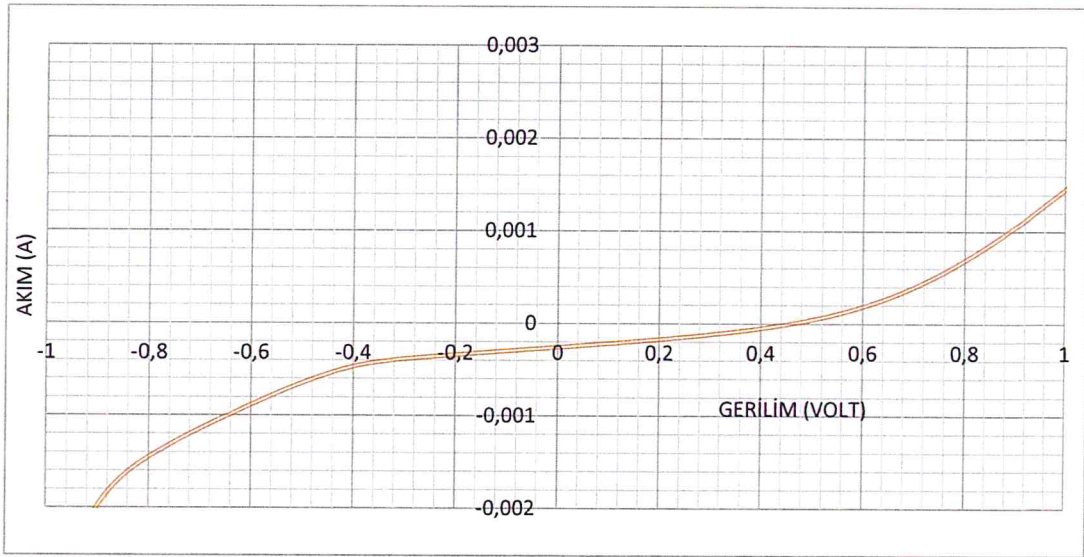
$V_{oc} \times J_{sc} \times FF$ formülündeki değerler Şekil 4.11'deki grafikten okunarak ve okunan bu değerler yerlerine yazılarak verimlilikler hesaplanır. V_{oc} grafikte akımın sıfır olduğu noktadaki gerilimdir ve 350 milivolt olarak okunmaktadır. $J_{sc} = (I_{sc} / \text{Yüzey Alanı})$ formülünden bulunur. Kapladığımız FTO kaplı cam yüzey alanı $1,69 \text{ cm}^2$ 'dir. I_{sc} grafikte gerilimin sıfır olduğu noktadaki akım değeridir ve yüzey alanına bölünmüş hali $0,028 \text{ mA/cm}^2$ dir. Dolum Çarpanı (FF); $(V_{oc} \times J_{sc}) / (V_{mp} \times I_{mp})$ formülünden hesaplanan değerlerdir. V_{oc} , J_{sc} önceki adımlarda grafikten okunmuştur. V_{mp} , I_{mp} değerleri grafikte eğimin en fazla görüldüğü Voltun 0,4 olduğu anda okunan volt ve akım değerleridir. Bu kriterler uygulandığında dolum çarpanı değeri 0,13 olarak hesaplanmaktadır. Verim formülüne bu değerler yazıldığında TiO₂ verimi 1,27 olarak hesaplanır.



Şekil 4.11. Dop edilmemiş TiO₂ tozlarının Akım - Gerilim grafiği

4.5.2. Zr Dop Edilmiş TiO₂ Verimlilik Hesabı

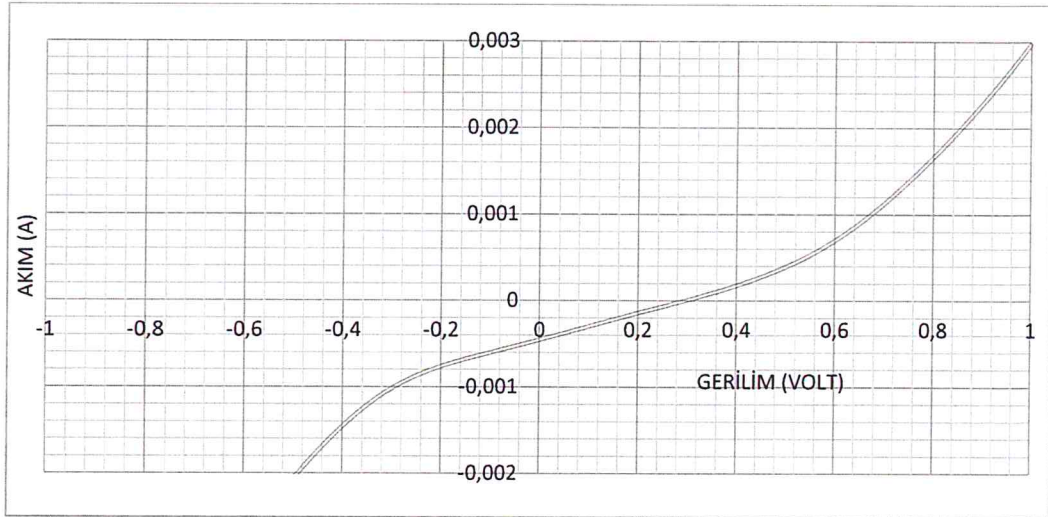
$V_{oc} \times J_{sc} \times FF$ formülündeki değerler Şekil 4.12'deki grafikten okunarak ve okunan bu değerler yerlerine yazılarak verimlilikler hesaplanır. V_{oc} grafikte akımın sıfır olduğu noktadaki gerilimdir ve 450 milivolt olarak okunmaktadır. $J_{sc} = (I_{sc} / \text{Yüzey Alanı})$ formülünden bulunur. Kapladığımız FTO kaplı cam yüzey alanı $1,69 \text{ cm}^2$ 'dir. I_{sc} grafikte gerilimin sıfır olduğu noktadaki akım değeridir ve yüzey alanına bölünmüş hali $0,017 \text{ mA/cm}^2$ dir. Dolum Çarpanı (FF); $(V_{oc} \times J_{sc}) / (V_{mp} \times I_{mp})$ formülünden hesaplanan değerlerdir. V_{oc} , J_{sc} önceki adımlarda grafikten okunmuştur. V_{mp} , I_{mp} değerleri grafikte eğimin en fazla görüldüğü Voltun 0,6 ya yakın olduğu anda okunan volt ve akım değerleridir. Bu kriterler uygulandığında dolum çarpanı değeri 0,14 olarak hesaplanmaktadır. Verim formülüne hesaplanan değerler yazıldığında Zr dop edilmiş TiO₂ verimi 1,07 olarak hesaplanır.



Şekil 4.12. Zr Dop edilmiş TiO₂ tozlarının Akım - Gerilim grafiği

4.5.3. Fe Dop Edilmiş TiO₂ Verimlilik Hesabı

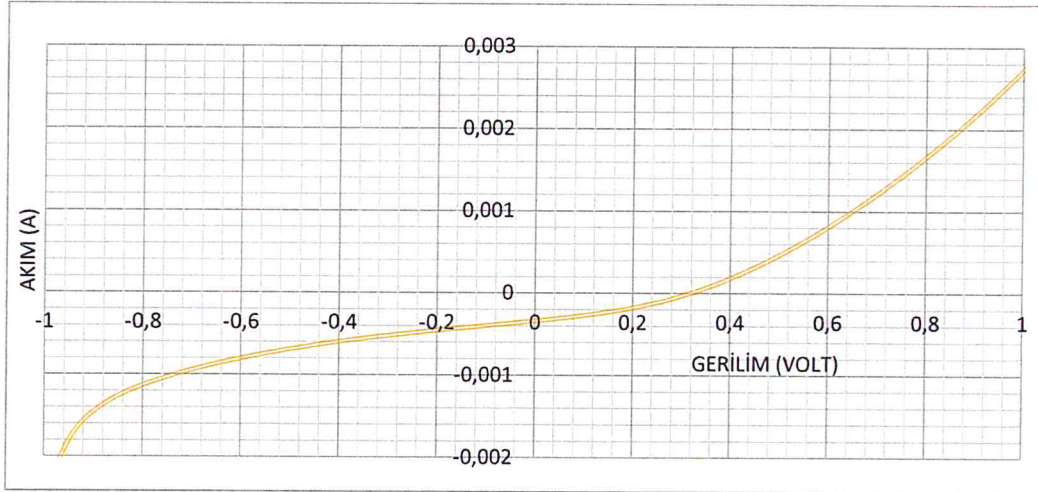
$V_{oc} \times J_{sc} \times FF$ formülündeki değerler Şekil 4.13'deki grafikten okunarak ve okunan bu değerler yerlerine yazılarak verimlilikler hesaplanır. V_{oc} grafikte akımın sıfır olduğu noktadaki gerilimdir ve 350 milivolt olarak okunmaktadır. $J_{sc} = (I_{sc} / \text{Yüzey Alanı})$ formülünden bulunur. Kapladığımız FTO kaplı cam yüzey alanı $1,69 \text{ cm}^2$ 'dir. I_{sc} grafikte gerilimin sıfır olduğu noktadaki akım değeridir ve yüzey alanına bölünmüş hali $0,026 \text{ mA/cm}^2$ dir. Dolum Çarpanı (FF); $(V_{oc} \times J_{sc}) / (V_{mp} \times I_{mp})$ formülünden hesaplanan değerlerdir. V_{oc} , J_{sc} önceki adımlarda grafikten okunmuştur. V_{mp} , I_{mp} değerleri grafikte eğimin en fazla görüldüğü Voltun 0,6'ya yakın olduğu anda okunan volt ve akım değerleridir. Bu kriterler uygulandığında dolum çarpanı değeri 0,03 olarak hesaplanmaktadır. Verim formülüne hesaplanan değerler yazıldığında Fe dop edilmiş TiO₂ verimi 0,27 olarak hesaplanır.



Şekil 4.13. Fe Dop edilmiş TiO₂ tozlarının Akım - Gerilim grafiği

4.5.4. Ni Dop Edilmiş TiO₂ Verimlilik Hesabı

$V_{oc} \times J_{sc} \times FF$ formülündeki değerler Şekil 4.14'deki grafikten okunarak ve okunan bu değerler yerlerine yazılarak verimlilikler hesaplanır. V_{oc} grafikte akımın sıfır olduğu noktadaki gerilimdir ve 360 milivolt olarak okunmaktadır. $J_{sc} = (I_{sc} / \text{Yüzey Alanı})$ formülünden bulunur. Kapladığımız FTO kaplı cam yüzey alanı $1,69 \text{ cm}^2$ 'dir. I_{sc} grafikte gerilimin sıfır olduğu noktadaki akım değeridir ve yüzey alanına bölünmüş hali $0,02 \text{ mA/cm}^2$ dir. Dolum Çarpanı (FF); $(V_{oc} \times J_{sc}) / (V_{mp} \times I_{mp})$ formülünden hesaplanan değerlerdir. V_{oc} , J_{sc} önceki adımlarda grafikten okunmuştur. V_{mp} , I_{mp} değerleri grafikte eğimin en fazla görüldüğü Voltun 0,6 olduğu anda okunan volt ve akım değerleridir. Bu kriterler uygulandığında dolum çarpanı değeri 0,025 olarak hesaplanmaktadır. Verim formülümüze bu değerler yazıldığında TiO₂ verimi 0,18 olarak hesaplanmıştır.



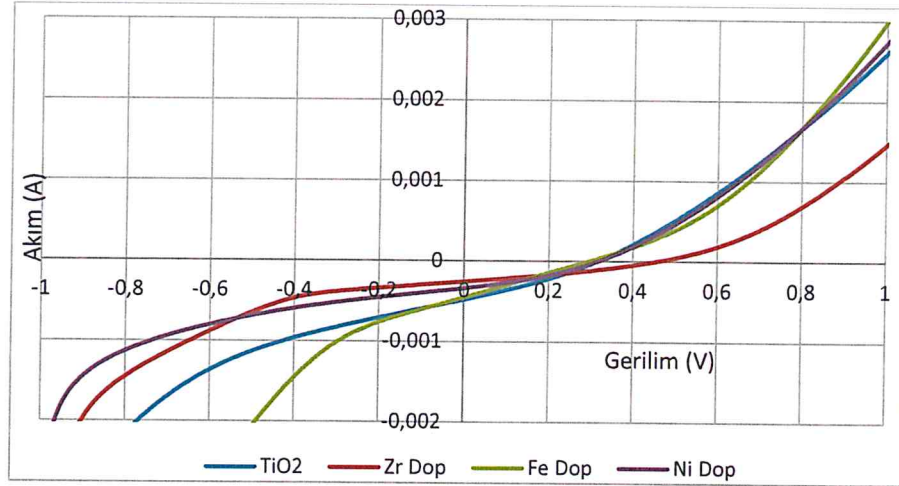
Şekil 4.14. Ni Dop edilmiş TiO₂ tozlarının Akım - Gerilim grafiği

5. TARTIŞMA

Akım gerilim grafiklerindeki V_{oc} değerleri karşılaştırıldığında; sırasıyla $ZrV_{oc} > NiV_{oc} > FeV_{oc} = TiO_2V_{oc}$ olarak sıralanmıştır. Akım yoğunlukları ise $TiO_2 I_{sc} > FeI_{sc} > NiI_{sc} > ZrI_{sc}$ şeklinde sıralanmaktadır. Şekil 5.1'deki grafikte akımın maksimum olduğu noktalar volt değerinin sıfır olduğu noktadaki akım değerlerini göstermektedir. Bu koşula göre akım gerilim grafikler $FeI_{mp} > NiI_{mp} > TiO_2I_{mp} > ZrI_{mp}$ sıralamasını oluşturmaktadır. Şekil 5.1'deki tabloda voltajın maksimum olduğu noktalar akımın sıfır olduğu noktadaki voltaj değerleridir ve sıralama $NiV_{mp} > FeV_{mp} > ZrV_{mp} > TiO_2V_{mp}$ şeklindedir. Hesaplamalarla bulunan dolum çarpanı karşılaştırıldığında $Zr > TiO_2 > Fe > Ni$ sıralaması oluşmuştur. Verim hesabı yapıldığında en büyük verimin saf TiO_2 olduğu gözlenmiştir. Sonrasında sırasıyla parçacık boyutları Tablo 5.1'de verilen Zr dop edilmiş, Fe dop edilmiş ve Ni dop edilmiş TiO_2 verim sıralamasını oluşturmuştur. Saf TiO_2 en iyi verim değerine sahip olmakla birlikte dop edilen geçiş metallere Zr metalinin TiO_2 'ye dop edilmesinin diğer geçiş metallere göre daha yüksek verim değerine sahip olduğu görülmüştür. Verim değerleri Tablo 5.2'de görüldüğü gibi dop edilmemiş TiO_2 , dop edilen Zr, dop edilen Fe, dop edilen Ni için sırasıyla % 1,27, % 1,07, % 0,27, ve % 0,18 olarak elde edilmiştir.

Tablo 5.1. Sentezlenen Tozların Ortalama Parçacık Boyutları

Deney No	Adı	Ortalama Parçacık Boyutu (nm)
1	TiO_2	28
2	Ni dop edilmiş TiO_2	812
3	Fe dop edilmiş TiO_2	186
4	Zr dop edilmiş TiO_2	45



Şekil 5.1 Sentezlenen tozların Akım - Gerilim grafikleri

Tablo 5.2. Verim değerleri

	TiO ₂	Zr Doped TiO ₂	Fe Doped TiO ₂	Ni Doped TiO ₂
V _{oc}	350 mV	450 mV	350 mV	360 mV
J _{sc} I _{sc/1,69}	0,028 mA/cm ²	0,017 mA/cm ²	0,026 mA/cm ²	0,02 mA/cm ²
V _{mp}	400 mV	550 mV	580 mV	590 mV
FF	0,13	0,14	0,03	0,025
I _{mp}	0,2 mA	0,1 mA	0,5 mA	0,48 mA
Verim %	1,27	1,07	0,27	0,18

V_{oc}= Grafikte akımın sıfır olduğu noktadaki gerilimler.

I_{sc} = Grafikte gerilimin sıfır olduğu noktadaki akım değerleri

J_{sc}= I_{sc}/Yüzey Alanı (Yüzey Alanı=1,69 cm²)

I_{mp} = Maksimum güç noktasındaki akım değerleri.

V_{mp} = Maksimum güç noktasındaki voltaj değerleri.

FF= (V_{oc} x J_{sc}) / (V_{mp} x I_{mp}) formülünden hesaplanan değerler.

Verim = (P_{çıkış} x I_{mp}) / (V_{giriş} x I_{sc})= (V_{oc} x J_{sc} x FF) formülünden hesaplanan değerler.

Bu tez çalışmasında I-V eğrilerinden TiO₂, Zr dop edilmiş TiO₂, Fe dop edilmiş TiO₂ ve Ni dop edilmiş TiO₂ için verimler sırasıyla Tablo 5.2’de görüldüğü gibi % 1,27 % 1,07, % 0,27, % 0,18 olarak sonuçlar elde edilmiştir. Elde edilen bu verilerin literatürle benzerlik göstermesi çalışmanın başarılı bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir.

6. SONUÇ - ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında boya duyarlı güneş pillerinde kullanılmak üzere TiO_2 ve geçiş metalleri ile p tipi yarı iletken olan sırasıyla Ni, Fe ve Zr dop edilmiş TiO_2 tozları boya duyarlı güneş pillerinde kullanılmak üzere sentezlenmiştir. Sentezlenen tozların performansa etkilerini karşılaştırmak için tüm metallere dop işlemleri % 10 olarak yapılmıştır. Ayrıca tüm tozlar aynı sıcaklık ve sürede (450 °C'de 4 saat) kalsine edilmiştir. Dinamik ışık saçılımı (DLS) metoduna göre yapılan Parçacık boyutu analizine göre 450°C'de 4 saat kalsine işlemi saf TiO_2 ve Zr dop edilmiş TiO_2 için yeterli olmuştur. Ancak özellikle Ni ve Fe dop edilmiş TiO_2 tozları için bu kalsinasyon ve bekleme süreleri oldukça fazla olmuştur. Yüksek parçacık boyutuna sahip olan bu tozların yüzey alanlarını artırmak için kalsinasyon sıcaklığının ve bekletme süresinin düşürülmesiyle daha küçük parçacık boyutlarına sahip olmaları beklenmektedir.

Karakterizasyon ve verim sonuçları karşılaştırıldığında tanecik boyutunun azalması ile verim değerinin arttığı görülmüştür. Verim değerleri hesaplandığında saf TiO_2 , ayrı ayrı Zr, Fe ve Ni dop edilmiş TiO_2 için sırasıyla % 1,27 % 1,07, % 0,27, % 0,18 olarak bulunmuştur. Genel olarak verim değerlerinin beklenen değerlerden az çıkma nedenlerinden birinin de deneysel hatalardan kaynaklandığı düşünülmektedir.

Gelecek çalışmalarda aşağıdaki parametreler değiştirilmek suretiyle farklı kalınlıklarda titanyum dioksit tabakası hazırlanarak pil verimi üzerine etkisi incelenebilir. TiO_2 'ye farklı geçiş elementlerinin dop edilmesi, sentez aşamasında iki farklı geçiş metalinin birlikte dop edilmesi, hidrotermal, kimyasal çöktürme gibi farklı sentez yöntemleri, % 10 dışında farklı dop etme oranları, boya içersinde bekletme süresinin artırılması, N719 dışında farklı boyaların kullanılması, ince film kalınlıklarının homojenliğinin artırılması, Doctor-Blade yönteminde karşı elektrot olarak karbon kaplı cam yüzey yerine platin kaplı cam yüzey kullanımı, gibi parametrelerin de hücre verimliliğine etkileri incelenebilir.

7. KAYNAKLAR

- Abed, G., Alsammarraie, A.M.A., Abdaly, B.I.A., (2017). Cr-Gd Co-doped TiO₂ Nanoribbons As Photoanode In Making Dye Sensitized Solar Cell. *Science Publishing Group*, 3 (1), 27-33.
- Alarco 'n, H.,Hedlund, M., Johansson, E.M.J, Rensmo, H., Hagfeldt A., Boschloo, G., (2007). *Modification of Nanostructured TiO₂ Electrodes by Electrochemical Al³⁺ Insertion: Effects On Dye-Sensitized Solar Cell Performance. J. Phys. Chem. C*, 111, 13267-13274.
- Alhamed, M., Issa, A. S., Doubal, A. W., (2012). Studyng Of Natural Dyes Properties As Photo-Sensitizer For Dye Sensitized Solar Cells (Dssc), *Journal of Electron Devices*, 16, 1370-1383.
- Altunbaş,K.(2019).GüneşPanellerindeYeniBirÇağ.<https://www.elektrikport.com/haberr oportaj/gunes-panellerinde-yeni-bir-cag> (Erişim Tarihi: 21.01.2019)
- Aurobind S.V.,Amirthalingam K.P., Gomathi H., Sol-Gel Based Surface Modification of Electrodes For Electro Analysis, (2006). *Advantages in Colloid and Interface Science*, 121 (13), 1-7.
- Bardakçı, S. (2007). *Sol-jel Yöntemi İle Hazırlanan TiO₂ İnce Filmlerinin Optik Özelliklerinin Belirlenmesi*. (Yayımlanmış Yüksek Lisans Tezi), Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- Bayrak, Y. (2014). Türkiye Elektrik İletim A.Ş. Genel Müdürlüğü (TEİAŞ), http://www.emo.org.tr/ekler/7cc8d5a4a8ff111_ek.pdf (Erişim Tarihi: 15.12.2018)
- Bratley, J. (2019). Advantages & Disadvantages of Wind Energy. Clean Energy Ideas. <https://www.clean-energy-ideas.com/wind/wind-energy/advantages-and-disadvantages-of-wind-energy/> (Erişim Tarihi: 15.04.2019)
- Brinker, C.J.,Scherer, G.W., (1990). Sol-Gel Science, *The Physics And Chemistry Of Sol-Gel Processing*, Boston:Academic Press.
- C. Bauer, G. Boschloo, E. Mukhtar, A. Hagfeldt. (2002) Interfacial Electron Transfer Dynamics in Ru (tcterpy)(NCS)₃-Sensitized TiO₂ Nanocrystalline Solar Cells. *Journal of Physical Chemistry*, 106 (49) 12693-12704.
- Cebeci, S. (2017) *Türkiyede Güneş Enerjisinden Elektrik Üretim Potansiyelinin Değerlendirilmesi*.(Yayımlanmış Uzmanlık Tezi).T.C. Kalkınma Bakanlığı, Ankara.
- Chebotareva, A.B.,Untila, G.G., Kost, T.N.,Jorgensen, S., Ulyashin, A.G., (2007) ITO Deposited by Pyrosol For Photovoltaic Applications, *Thin Solid Films* 515 (24), 8505-8510.

Chen, C.Y., Wu, S.J., Wu, C.G., Chen, J.G., Ho, K.C. (2006) A Ruthenium Complex With Super high Light Harvesting Capacity for Dye-Sensitized Solar Cells. *Angewandte International Edition Chemie*, 45, (35), 5822-5825.

Chen, C.J. (2011), *Physics of Solar Energy*, John Wiley&Sons, Inc., Hoboken, New Jersey

D. Kuang, S. Ito, B. Wenger, C. Klein, J.E. Moser, R. Humphry-Baker, S. M. Zakeeruddin, M. Gratzel. (2006) *High Molar Extinction Coefficient Heteroleptic Ruthenium Complexes for Thin Film Dye-Sensitized Solar Cells*. *Journal of American Chemical Society* 128 (12) 4146-4154.

Deb, S.K. (2005). Dye-sensitized TiO₂ thin-film solar cell research at the National Renewable Energy Laboratory (NREL), *Solar Energy Materials & Solar Cells*, (1), 110

Dhungle, S.K, Park, J.G., (2010). Optimization Of Paste Formulation For TiO₂ Nanoparticles With Wide Range Of Size Distribution For Its Application In Dye Sensitized Solar Cells. *Renewable Energy*, 35 (12), 2776-2780.

Elangovan, E., Ramamurthi, K., (2005) A Study on Low Cost-High Conducting Fluorine and Antimony-Doped Tin Oxide Thin Films. *Applied Surface Science* 249(1-4), 183-196.

Fonash, S.J. (2010) *Solar Cell Device Physics*, Oxford: Elsevier Advanced Technology. Abd: Elsevier.

Frank, A.J., Kopidakis, N., Lagemaat, J., Coordination, (2004) Electrons in Nanostructured TiO₂ Solar Cells: Transport. *Recombination and Photovoltaic Properties*, *Chemistry Reviews* 248 (13-14), 1165-1179.

Fritts, C.E., On a New Form of Selenium Cell and Some Electrical Discoveries Made by It Suse. *American Journal of Science*, 1883.

Goetzberger, A., Knobloch, J., Voss, B., (2014) *Crystalline Silicon Solar Cells*. ABD

Granqvist, C.G., (2007), Transparent Conductors As Solar Energy Materials: A Panoramic Review. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 91(17), 1529-1598.

Grätzel, M. (2003) a Dye-Sensitized Solar Cells, *Journal of Photo Chemistry and Photobiology C: Photo Chemistry Reviews* (4), 145-153

Grätzel, M. (2003) b Dye-Sensitized Solar Cells, *Journal of Photo Chemistry and Photobiology C: Photo Chemistry Reviews* (4), 145-153

Gratzel, M. 2009. Recent Advances in Sensitized Mesoscopic Solar Cells. *Accounts of Chemical Research*, 42, (11), 1788-1798

Gökdemir, M., Kömürçü, İ.M., Evcimen, T.U. (2012). Türkiyede Hidroelektrik Enerji ve HES Uygulamalarına Genel Bakış. *Türkiye Mühendislik Haberleri Dergisi*, 471 (1). http://www.imo.org.tr/resimler/dosya_ekler/d8c5e9986a1c41b_ek.pdf?dergi=260 (Erişim Tarihi: 25.12.2018)

Gupta R., Chaudhury N.K., Entrapment Of Biomolecules In Sol-Gel Matrix For Applications In Biosensors: Problems And Future Prospects (2007). *Biosensors and Bioelectronics*, 22 (11), 2387-2399.

H. Rensmo, K. Keis, H. Lindström, S. Södergren, A. Solbrand, A. Hagfeldt, and S.E. Lindquist.(1997) High Light-To-Energy Conversion Efficiencies For Solar CellsBased on Nanostructured ZnO Electrodes, *Journal of PhysicalChemistry B*. (101), 2598-2601.

Hafez, H., Lan, Z., L, Q. (2010). High Efficiency Dye-Sensitized Solar Cell Based On Novel TiO₂ Nanorod/Nanoparticle Bilayer Electrode. *Nanotechnology, Scienceand Applications* 26 (3), 45-51

Hagfeldt, A.,Graetzel, M. (1995) Light-Induced Redox Reactions in Nanocrystalline Systems. *Chemical Reviews* 95 (1), 49-68.

Hoye, R.L.Z., Musselman, K.P., MacManus-Driscoll, J.L., (2013), Doping ZnOand TiO₂ For Solar Cells. *AmericanInstitutue of Physics*, 1 (6), 060701

<http://namikakcay.com/wp-content/uploads/2016/10/EDTU-Ders2.pdf>(Erişim Tarihi: 05.03.2019)

<http://tr.optoelectronicmaterials.com/info/organic-dye-sensitized-solar-cells23466841.html> (Erişim Tarihi: 22.01.2019)

Ioannis K. Konstantinou, Triantafyllos A Albanis. (2004) TiO₂-Assisted Photocatalytic Degradation Of Azodyes in Aqueous Solution. Kinetic and Mechanisticin Vestigations. *Applied Catalysis B: Environmental* (49), 1-14.

John, A. Mikroyannidis, P. Sureshb, M.S. Royc, G.D. Sharma. (2010) Triphenylamine and Benzothiadiazole Based Dyes With Multiple Acceptors For Application in Dye-Sensitized Solar Cells. *Journal of PowerSources. ACS Applied Materials&Interfaces* s(21) , 270-278.

Junghänel, M. (2007) *Novel Aqueous Electrolyte Films For Hole Conduction in Dye Sensitized Solar Cellsand Development of An Electron Transport Model. Chemistry Of Materials*, 23 (15), 3381-3399.

Kakiage, K., Aoyama, Y., Yano, T., Oya, K., Fujisawa, J. and Hanaya, M., (2015). *Highly-Efficient Dye-Sensitized Solar Cells With Collaborative Sensitization by Silyl-Anchor and Carboxy-anchor Dyes, Chem. Commun.*, 10.1039.

Kalyanasundaram, K. (2010). *Dye-Sensitized Solar Cells. Fransa: CrcPress Taylor – Francis Group*.

Karamanav, M. (2007). *Güneş Enerjisi ve Güneş Pilleri*, (Yayımlanmış Yüksek Lisans Tezi).Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.

Kawashima, T.,Ezure, T., Okada, K., Matsui, H., Goto K. AndTanabe, N., (2004) FTO/ITO double-layeredtransparentconductiveoxidefordyesensitized solar cells. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*164 (1–3), 1-226

Khina, B.B., (2010). *ChemistryResearchand Applications Series. CombustionSynthesis of Advanced Materials*, New York: Nova SciencePubInc; UK ed. Edition.

Kılıç B. (2010). *Çinko Oksit Nano Yapılar Üzerinde Boya ile Duyarlı Hale Getirilmiş Güneş Pillerinin Üretilmesi*, Yayımlanmış Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.

- Kloskowski A., Pilarczyk M., Chrzanowski W., Namiesnik, J., Sol-Gel Technique-A Versatile Tool for Adsorbent Preparation, (2010). *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 40 (3), 172-186.
- Krüger, J. (2003) *Interface Engineering In Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells*. İsviçre: Lausanne, EPFL
- Kükner, A. ve Kaplan, C. (2016). *Yenilenebilir Enerji Kaynakları ve Alternatif Sevk Sistemlerinin Yatlarda Uygulanması. Dergi Park*, 2, (204-205) ,73-78.
- Ko, KH., Lee, Y.C., Jung, Y.J. J., (2005) *Enhanced Efficiency Of Dye-Sensitized. TiO₂ Solar Cells (DSSC) By Doping Of Metal Ions*, 283 (2), 482-7.
- Kocaman, B. (2014). *Boya Duyarlı Güneş Hücreleri İçin Yeni Sistemlerin Geliştirilmesi ve Karakterizasyonu*. (Yayımlanmış Yüksek Lisans Tezi). Hacettepe Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü. Ankara.
- Lee, S.H., Han, S.H., Jung, H.S., Shin, H., Lee, J., Noh, J.H., Lee, S., Cho, I.S., Lee, J.K., K,m. J., Shin, H., (2010), Al-Doped ZnO Thin Film: A New Transparent Conducting Layer for ZnO Nanowire-Based Dye-Sensitized Solar Cells. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114 (15), 7185-7189.
- Lee, K. M., Suryanarayanan, V., Chuan, K. H., (2006). The Influence of Surface Morphology of TiO₂ Coating on the Performance of Dye-Sensitized Solar Cells, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 90, 15.
- Lellig, P.(2011). *Application of a Hybrid Blocking Layer in Dye-Sensitized Solar Cells*. (Master Thesis) Johannes Gutenberg University, Chemistry Pharmacy Geogly Department, Mainz.
- Lenzmann, F. O. Kroon, J.M. Recent. (2007). Advances in Dye-Sensitized Solar Cells. *Advances in OptoElectronics*, 1 (10)
- Li W., Fries D.P., Malik A., (2004) b. Sol-Gel Stationary Phases For Capillary Electrochromatography, *Journal of Chromatography A*, 1044 (1-2), 23-52.
- Livage J., (1997). Sol-Gel Processes. *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, 2 (2), 132-138.
- Livage J., Beteille F., Roux C., *Sol- Gel Synthesis Of Oxide Materials*, 1998.
- Livage J.,Ganguli D., Sol-Gel Electrochromic Coatings and Devices: A review, (2001). *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 68, 365-381.
- M.,Pirri, C.F., (2013). *Charge Transport Improvement Employing TiO₂ Nanotube Arrays As*
- Front-Side Illuminated Dye-Sensitized Solar Cell Photoanodes. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 7 (15),2596-26
- Mackenzie J.D.,Bescher E.P., Chemical Routes in the Synthesis of Nanomaterials Using the Sol-Gel Process, (2007). *Accounts of Chemical Research*, 40 (9), 810-818.

- Maruszewski K.,Strek W., Jasiorski M., Ucyk, A., Technology and Applications of Sol Gel Materials, (2014). *Radiation Effects&Defects in Solids*, 158 (1-6), 439-450.
- Mathew, S.,Yella A., Gao, P., Humphry-Baker, R.,Curchod, B., Ashari Astani,N.,Tavernelli, I.,Rothlisberger, U., Nazeeruddin, K., Grätzel, M. (2014) Dye Sensitized Solar Cells With 13% Efficiency Achieved Through The Molecular Engineering of Porphyrin Sensitizers. *Nature Chemistry*, (6), 242–247.
- Meng, S.,Kaxiras,E., (2010), Electron and Hole Dynamics in Dye-Sensitized Solar Cells: Influencing Factors and Systematic Trends. *NanoLetters*, 10(4), 1238-47.
- Metroke T.L., Parkhill R.L., Knobbe E.T., Passivation of Metal Alloys Using Sol–Gel Derived Materials - A review, (2001). *Progress in Organic Coatings*, 41 (4), 233-238.
- Mor, G.K., Shankar, K., Paulose M., Varghese O.K., Grimes, C.A., (2006)*Use of Highly-Ordered TiO2 Nanotube Arrays in Dye-Sensitized Solar Cells. NanoLetters* 6(2), 215-8.
- Mor, G.K.,Ooman, K., Paulose, M., Shankar, K., Grimes, C.A. (2006) *A Review on Highly Ordered, Vertically Oriented TiO2 Nanotube Arrays: Fabrication, Material Properties, and Solar Energy Applications, Solar Energy Materials & Solar Cells* 90, 2011-2075
- Mor, G.K.,Varghese, O.K., Paulose, M., Shankar, K., Grimes, C.A., (2005), *Use of Highly-Ordered TiO2 Nanotube Arrays in Dye-sensitized Solar Cells. Nano Letters*, 6 (2), 215218.
- Nah, YC., Paramasivam I., Schmuki, P., (2010). Doped TiO2 and TiO2 Nanotubes: Synthesis and Applications. *A European Journal Of Chemical Physics and Physical Chemistry*, 11 (13), 2698-2713.
- Nakade, S.,Makimoto, Y., Kubo, W., Kitamura, T., Wada, Y., Yanagida S., (2005). *Roles of Electrolytes on Charge Recombination in Dye-Sensitized TiO2 Solar Cells : The Case of Solar Cells Using Cobalt Complex Redox Couples. The Journal Of Physical Chemistry B*, 109 (8), 3488-3493.
- Ngamsinlapasathian, S.,Sreethawong, T., Suzuki, Y. and Yoshikawa ,S., (2006) a Doubled Layered ITO/SnO2 Conducting Glass for Substrate of Dye-Sensitized Solar Cells, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 90 (14), 2129-2140.
- Ngamsinlapasathiani, S,Pavasupree, S., Suzuki, Y.,Yoshikav, S., (2006), Dye Sensitized Solar Cell Made of Mesoporous Titania by Surfactant-Assisted Templating Method. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 90 (2006), 3187-3192.
- Niederberger M.,Pinna N., (2009), Metal Oxide Nanoparticles in Organic Solvents. London, *New York: Engineering Materials and Processes*.
- P. Wang, B. Wenger, R. Humphry-Baker, J.-E. Moser, J. Teuscher, W. Kantlehner, J. Mezger, E. V. Stoyanov, S. M. Zakeeruddin, M. Gratzel, (2005) Charge Separation and Efficient Light Energy Conversion in Sensitized Mesoscopic Photo Electrochemical

Cells Based On BinaryIonic Liquids. *Journal of American Chemical Society*,1 (127), 6850-6856.

Pettersson, H.,Gruszecki, T., Bernhard, R., Häggman, L., Gorlov, M., Boschloo, G., Edvinsson, T., Kloo, L. And Hagfeldt, E. (2007) The Monolithic Multicell: A Tool For Testing Material Components in Dye-Sensitized Solar Cells, *Progress in Photovoltaics: Researchand Applications*. (2), 113-121.

Pierre, A.C., (1998). Introductionto Sol-Gel Processing. *Boston: Kluwer Academic Publishers*.

Pietron, J.J.,Stux A.M., Compton R.S., Rolison D.R. (2007) Dyesensitized Titania Aerogels As Photovoltaic Electrodes For Electrochemical Solar Cell. *Solar Energy Materialsand Solar Cells* 2015 (20), 21881–21895.

Rogachev, A.S.,Mukasyan, A.S., (2014). *Combustion for Material Synthesis, London: CRC Press*.

Roy, P.,Albu, S.P., Schmuki, P., (2010). TiO₂ Nanotubes in Dye-Sensitized Solar Cells: Higher Efficiencies by Well-Defined Tube Tops. *Electrochemistry Communications*, 12 (7), 949-951.

Saito, Y.,Kubo, W., Kitamura, T., Wada, Y., Yanagida, S. (2004) Redox Reaction Behavior on Poly Counter Electrode in Dye-Sensitized Solar Cells, *Journal of Photo Chemistry and Photobiology A: Chemistry* 1(3), 153-157

Seçkin, E. (2010). *Titanyum Anodizasyonu Yöntemi İle Boyar Maddeli Güneş Pili Hücresi Üretilmesi ve Verim Karakterizasyonu*. (Yayımlanmış yüksek lisans tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Somiya, S.,Roy, R., (2000). HydrothermalSynthesis of FineOxidePowders. *Bulletin of MaterialScience*, 23 (6), 453-460.

Spanggaard, H.,Krebs F.C., (2004) A Brief History of the Development of Organicand Polymeric Photovoltaics. *Solar Energy Materials& Solar Cells*, 83, 125-146.

Sung, Y., Kim, H., (2007) Sputter Deposition and Surface Treatment of TiO₂ Films for Dye-Sensitized Solar Cells Using Reactive RF Plasma. *Thin Solid Films*, 515

Stergiopoulos, T., Arabatzis, I.M., Cachet, H., Falaras, P., (2003), Photo Electro Chemistry At SnO₂ Particulat Efractal Electrodes Sensitized by a Ruthenium Complex: Solid-State Solar Cell Assemblingby in Corporating a Composite Polymer Electrolyte. *Journal of Photo ChemistryandPhotobiology* (155), 163-170.

T.C. Millî Eğitim Bakanlığı, 2012, Yenilenebilir Enerji Teknolojileri, Yenilenebilir Enerji Kaynakları ve Önemi, Ankara.

The International Energy Agency, 2017, Key World Energy Statistics, Fransa.

Thitinun, S.,Thanabodeekij, N., Jamieson, A., Wongkasemjit, S., (2003) a. Sol-Gel Processing of Spirosilicates. *Journal of the European Ceramic Society*, 23 (3), 417-427.

Toplan Ö., Kurt A., Akıncı A., Kimyasal Çöktürme Yöntemi İle Seramik Toz Üretimi

- Toygun, Ş., Köneçoğlu, G., Kalpaklı, Y., General Principles Of Sol – Gel, (2013) a. Journal of Engineering and Natural Science, 31, 456-476.
- Yang, M., Kim, D., Jha, H., Lee, K., Paul, J., Schmuki, P., (2011) Nb Doping of TiO₂ Nanotubes for an Enhanced Efficiency of Dye-Sensitized Solar Cells. Chemical Communications, 47 (7), 2032-4.
- Zafer, C. (2006). Organik Boya Esaslı Nanokristal Yapılı İnce Film Güneş Pili Üretimi, Yayınlanmış Doktora Tezi, Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- Zhang, J., Han, Z., Li, Q., Yang, X., Yu, Y., Cao, W.J., (2011), Effect of Growth Solution Concentration on the Performance of Gallium Doped ZnO Nanostructures Dye Sensitized Solar Cells (DSSCs). Phys. Chem. Solids, 2011, 72(11), 1239–1244.
- Zayat, M., Parejo, P., Levy, D. (2007), Preventing UV-Light Damage of Light Sensitive Material Using a Highly Protective UV-Absorbing Coating. *Chemical Society Reviews*. (8), 1270-81.
- Wolfbauer, G., Bond, A., Eklund, J., MacFarlane, D. (2001) A Channel Flow Cell System Specifically Designed to Test the Efficiency of Redox Shuttles in Dye Sensitized Solar Cells, *Solar Energy Materials & Solar Cells*. (70), 85-101.
- Wright J.D., Sommerdijk N.A.J.M., (2001). *Sol-Gel Materials: Chemistry and Applications*. Amsterdam: CRC Press.
- Wu, C. (2007) Adsorption of Reactive Dye Onto Carbon Nanotubes: Equilibrium, Kinetics and Thermodynamics. *Journal of Hazardous Materials* 144 (2007), 93–100.
- Würfel, P. (2005) *Physics of Solar Cells: From Principles to New Concepts*, Hoffenheim: Weinheim Litges & Dopf Buchbinderei GmbH (12), 4996-4999.

ÖZGEÇMİŞ

Adı-Soyadı : Semih OK
Doğum Yeri ve Tarihi : Alanya/Antalya 16.05.1991
Yabancı Dili : İngilizce
İletişim (Telefon/e-posta) : 05379344082 / semihok@windowslive.com

Eğitim Geçmişi ve Mezuniyet yılı

Lise : Alanya Hasan Çolak Anadolu Lisesi - 2009
Lisans : Selçuk Üniversitesi, Makine Mühendisliği - 2014
Yüksek Lisans : Alanya Alaaddin Keykubat Üniversitesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı -