

BOYA DUYARLI GÜNEŞ PİLLERİ İÇİN YENİ NESİL NANOMALZEMELERİN  
SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE UYGULAMALARI

Enes DEMİR

Kütahya Dumlupınar Üniversitesi  
Lisansüstü Eğitim Öğretim ve Sınav Yönetmeliği Uyarınca  
Fen Bilimleri Enstitüsü NANOTEKNOLOJİ Anabilim Dalında  
YÜKSEK LİSANS TEZİ  
Olarak Hazırlanmıştır.

Danışman: Doç. Dr. Fatih ŞEN

Haziran - 2019

## KABUL VE ONAY SAYFASI

Enes DEMİR'in YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı "BOYA DUYARLI GÜNEŞ PİLLERİ İÇİN YENİ NESİL NANOMALZEMELERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE UYGULAMALARI" başlıklı bu çalışma, jürimizce Dumlupınar Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

17/06/2019

Prof. Dr. Önder UYSAL  
Enstitü Müdürü, Fen Bilimleri Enstitüsü

Prof. Dr. Hasan GÖÇMEZ  
Anabilim Dalı Başkanı, Nanoteknoloji Anabilim Dalı

Doç. Dr. Fatih ŞEN  
Danışman, Biyokimya Bölümü

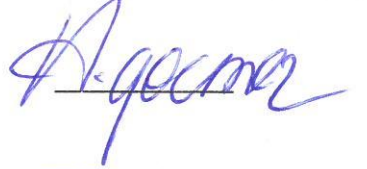
### Sınav Komitesi Üyeleri


Doç. Dr. Fatih ŞEN  
Biyokimya Bölümü, Kütahya Dumlupınar Üniversitesi

Dr. Öğr. Üyesi Mehmet Salih NAS  
Çevre Mühendisliği Bölümü, Iğdır Üniversitesi

Dr. Öğr. Üyesi Mehmet Harbi ÇALIMLI  
Tıbbi Hizmetler ve Teknikler Bölümü, Iğdır Üniversitesi Tuzluca MYO

\_\_\_\_\_

  
\_\_\_\_\_






## ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANI

Bu tezin hazırlanmasında Akademik kurallara riayet ettiğimizi, özgün bir çalışma olduğunu ve yapılan tez çalışmasının bilimsel etik ilke ve kurallara uygun olduğunu, çalışma kapsamında teze ait olmayan veriler için kaynak gösterildiğini ve kaynaklar dizininde belirtildiğini, Yüksek Öğretim Kurulu tarafından kullanılmak üzere önerilen ve Dumlupınar Üniversitesi tarafından kullanılan İntihal Programı ile tarandığını ve benzerlik oranının % 11 çıktığını beyan ederiz. Aykırı bir durum ortaya çıktığı takdirde tüm hukuki sonuçlara razı olduğumuzu taahhüt ederiz.

Doç. Dr. Fatih ŞEN



Enes DEMİR



# BOYA DUYARLI GÜNEŞ PİLLERİ İÇİN YENİ NESİL NANOMALZEMELERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE UYGULAMALARI

Enes DEMİR

Nanoteknoloji, Yüksek Lisans Tezi, 2019

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Fatih ŞEN

## ÖZET

Bu tez çalışmasında, fonksiyonelleştirilmiş çok duvarlı karbon nanotüp (Pt NPs @ *f*-ÇDKNT) ile desteklenmiş Pt nanomateryallerinin gelişimini ve boya duyarlı güneş pili (DSSC) yapımında karşı elektrot (CE) olarak kullanımı denenmiştir. Pt NPs @ *f*-ÇDKNT nanokompozitler, mikrodalga yöntemi kullanılarak kolayca ve verimli bir şekilde hazırlanmıştır. Veriler, sentez yönteminin, fonksiyonelleştirilmiş çok duvarlı karbon nanotüpler üzerindeki Pt NP'lerin homojen bir dağılımını sağlamak için çok etkili olduğunu açıkça göstermiştir. Pt NPs @ *f*-ÇDKNT, XRD, TEM, HR-TEM, Raman ve XPS gibi çeşitli teknikler ile karakterize edilmiştir. Ayrıca Pt NPs @ *f*-ÇDKNT elektro-katalitik performansı döngüsel voltametri (CV) ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ölçümleri kullanılarak değerlendirilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Boya Duyarlı Güneş Pili (DSSC) , Elektrokimyasal Aktiviteler, Karbon Nanotüp Platin Nanopartiküller,

# NEW GENERATION SYNTHESIS OF NANOMATERIALS FOR DYE SENSITIVE SOLAR CELLS, CHARACTERIZATION AND APPLICATIONS

Enes DEMİR

Nanotechnology, MSc. Thesis, 2019

Thesis Supervisor: Assoc. Prof. Fatih ŞEN

## SUMMARY

In this study, we report the development of monodisperse Pt nanomaterials deposited on functionalized multiwalled carbon nanotube (Pt NPs @ *f*-MWCNT) and their usage as the counter electrode (CE) in dye-sensitized solar cell (DSSC). Pt NPs @ *f*-MWCNT nanocomposites was easily and efficiently prepared by using the microwave assistance method. The data displays that the synthesis method is very effective for mono dispersion of Pt NPs on functionalized multi walled carbon nanotubes.. The morphological characterization of Pt NPs @ *f*-MWCNT was fully characterized by employing several techniques such as XRD, TEM, HR-TEM, Raman and XPS methods. The electro-catalytic performance of Pt NPs @ *f*-MWCNT has been also assessed by using cyclic voltammetry (CV) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) measurements.

**Keywords:** Dye-sensitized Solar Cell (DSSC), Electrochemical Activities, Carbon Nanotube, Platinum Nanoparticles,

## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezimin gerçekleştirilmesinde çalışmalarımın her anında bilgi birikimiyle beni destekleyen, ilgi gösteren ve her konuda yardımını esirgemeyen değerli danışman hocam Sayın Doç. Dr. Fatih ŞEN'e katkılarından ve desteğinden dolayı teşekkür ederim.

Tez yazım aşamasında tüm bilgi birikimiyle desteklerini esirgemeyen Yüksek Mühendis Aysun ŞAVK' a ve değerli Sen Research Group çalışma arkadaşlarıma teşekkürü bir borç bilirim.

Malzemelerin karakterizasyonunda Dumlupınar Üniversitesi Merkez Laboratuvarına (İLTEM) ve Orta Doğu ve Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarına teşekkür ederim.

Bu günlere gelmemde şüphesiz en büyük katkıları ve emeği olan, Lisans ve Yüksek lisans öğrenimim boyunca bana maddi, manevi destek olan ve sevgilerini hiçbir zaman eksik etmeyen değerli annem Hatun DEMİR, abim Tahsin DEMİR, ablam Bahriye DEMİR ve kız arkadaşım Ebru ERDAĞ'a sonsuz teşekkür ederim.

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET .....	v
SUMMARY .....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	x
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ .....	xii
1. GİRİŞ .....	1
2. LİTERATÜR TARAMASI .....	5
2.1. Güneş Pilleri .....	5
2.1.1. Güneş pillerinin tarihçesi .....	5
2.1.2. Güneş pillerinin özellikleri .....	6
2.1.3. Temel güneş hücresinin yapısı .....	6
2.1.4. P – N birleşimi .....	7
2.1.5. Güneş pili çeşitleri .....	8
3. BOYA DUYARLI GÜNEŞ PİLLERİNDE KATALİZÖR GEREKSİNİMİ .....	23
3.1. Katalizör Olarak Kullanılan Geçiş Metal Nanopartikülleri .....	23
3.1.1. Kimyasal indirgenme yöntemi ile nanokatalizörlerin sentezlenmesi.....	24
3.1.2. Geçiş metal nanopartiküllerin kararlılaştırılması.....	25
4. HAZIRLANAN NANOKATALİZÖRÜN KARAKTERİZASYONUNDA KULLANILAN TEKNİKLER .....	27
4.1. X-Işını Kırınımı (XRD).....	27
4.2. Transmisyon Elektron Mikroskobu (TEM) .....	27
4.3. X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS).....	28
4.4. Raman Spektroskopisi .....	29
5. MATERYAL VE METOT .....	30
5.1. Kimyasallar Cihaz ve Diğer Ekipmanlar .....	30
5.2. Metot .....	30
5.2.1. Çok duvarlı karbon nanotüplerin fonksiyonelleştirilmesi.....	30
5.2.2. f-ÇDKNT ile desteklenmiş Pt nanomalzemelerin sentezi .....	30
5.2.3. CE ve DSSC'lerin Hazırlanması.....	31
6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA .....	32

**İÇİNDEKİLER (devam)****Sayfa**

6.1. Pt NPs @ f-ÇDKNT Nanomateryalinin Karakterizasyonu .....	32
6.1.1. Pt NPs @ f-ÇDKNT nanomalzemesinin Transmisyon Elektron Mikroskobu (TEM) analizi .....	32
6.1.2. Pt NPs @ f-ÇDKNT nanomalzemesinin X-Işını Kırınımı (XRD) analizi .....	33
6.1.3. Pt NPs @ f-ÇDKNT nanomalzemesinin X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) analizi .....	35
6.1.4. Pt NPs @ f-ÇDKNT nanomalzemesinin Raman Spektroskopisi (RS) analizi .....	36
6.1.5. Sentezlenen nanomalzemelerin elektrokimyasal uygulamaları .....	37
6.1.6. Sentezlenen nanomalzemelerin boya duyarlı güneş pilleri uygulamaları .....	39
7. SONUÇLAR .....	41
KAYNAKLAR DİZİNİ .....	42



## ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
1.1. Bir DSSC'nin genel işleyişi .....	2
2.1. Fotovoltaik hücre, modül, panel ve dizilerin gösterimi .....	6
2.2. Bir güneş pili kesitinin görünüşü .....	7
2.3. Bir P-N birleşiminde fotovoltaik etki .....	8
2.4. Güneş Pili Çeşitleri .....	8
2.5. Tek kristal silisyum güneş pili .....	9
2.6. İnorganik çok eklemli güneş pili .....	11
2.7. Organik çok eklemli güneş pilinde I-V grafiği .....	11
2.8. Ortam ışığı ve UV ışık altında CdSe kuantum parçacıkları .....	12
2.9. Boya duyarlı güneş pilinin genel yapısının gösterimi .....	14
2.10. I-V eğrisi .....	18
2.11. Güneş ışığı spektrumu .....	20
2.12. AM için şekilsel gösterimi .....	20
2.13. IPCE değerleri verilen farklı boya türleri .....	21
3.1. Yüzeydeki atom yüzdesinin tanecik büyüklüğüne bağlı olarak değişimini gösteren grafik	23
3.2. Metal nanopartiküllerin yüzeylerindeki atom yüzdeleri ile toplam atom sayısı arasındaki bağıntının gösterimi .....	24
3.3. Kimyasal indirgenme yöntemi ile oluşan nanoparçacıkların şekilsel gösterimi .....	25
3.4. Nanoparçacıklar arasındaki itme-çekme kuvveti etkisine ile ortaya çıkan elektrostatik kararlaştırma .....	26
4.1. X-ışını kırınımının şekilsel gösterimi .....	27
4.2. Transmisyon elektron mikroskobu .....	28
4.3. Çekirdek düzeylerinden saçılan elektron enerjilerini X-ışını fotoelektron spektroskopisinde (XPS) gösterimi .....	28
6.1. (a) Pt NP'lerin @ f-ÇDKNT @ 'nin TEM ve HR-TEM görüntüleri, (b) partikül büyüklüğü histogramı, (c) EELS elemental renk haritalaması, (d) Pt@f-ÇDKNT okunda taranan EELS çizgi profili .....	33
6.2. Pt@f-ÇDKNT nanomalzemesine ait XRD analiz görüntüsü .....	34
6.3. Pt@f-ÇDKNT nanomalzemesine ait XPS analiz görüntüsü .....	35
6.4. Pt@f-ÇDKNT nanomalzemesine ait RAMAN analiz görüntüsü .....	36
6.5. Pt-CE ve Pt@f-ÇDKNT 'lere döngüsel voltamogram sonucu .....	37
6.6. Pt-CE ve Pt NPs @ f-ÇDKNT'e ait hücrelerin Nyquist çizimleri ve EIS spektrumlarına uygun olarak çizilmiş eşdeğer devre modeli .....	38
6.7. Pt-CE ve Pt NPs @ f-ÇDKNT'e ait hücrelerin göstermiş oldukları fotovoltaik özellikler .	40

## ÇİZELGELER DİZİNİ

<b><u>Sekil</u></b>	<b><u>Sayfa</u></b>
6.1. Pt-CE ve Pt NPs @ <i>f</i> -MWCNT-CE hücrelerinin, seri direnç ( $R_s$ ), yük transfer direnci ( $R_{ct}$ ) ve yüzey pürüzlülüğü karekök ortalama ( $R_{ms}$ ) ile iletkenliği.....	38
6.2. Pt-CE ve Pt NPs @ <i>f</i> -MWCNT-CE fotovoltak parametrelerinin $100 \text{ mW/cm}^{-2}$ ışıkta karşılaştırılması.....	39



## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

### Simgeler

$\alpha$	Alfa
Å	Angstrom
$\beta$	Beta
$\lambda$	Dalga boyu
$^{\circ}\text{C}$	Santigrat derece
$\theta$	Theta
%	Yüzde

### Kısaltmalar

### Açıklama

$\mu\text{A}$	Mikroamper
$\mu\text{l}$	Mikrolitre
$\mu\text{M}$	Mikromolar
$\mu\text{mol}$	Mikromol
AK	Aktif Karbon
BSS	Bağıl Standart Sapma
NP	Nano Partikül
$\text{cm}^2$	Santimetre Kare
CV	Döngüsel Voltametik
ÇDKNT	Çok duvarlı karbon nanotüp
DSSC	Boya Duyarlı Güneş Hücresi
CE	Karşı Elektrot
g	Gram
GO	Grafen Oksit
HRTEM	Yüksek Çözünürlüklü Transmisyon Mikroskobu
mg	Miligram
ml	Mililitre
nM	Nanomolar
nm	Nanometre
NP	Nanoparçacık
Rad	Radyan
RS	Raman Spektroskopisi

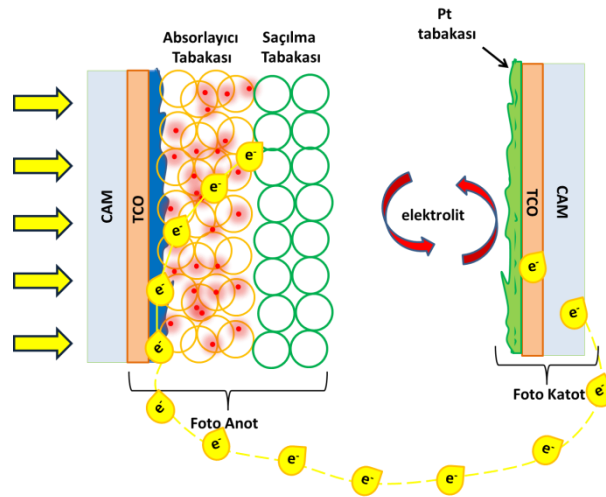
## 1. GİRİŞ

Günlük yaşantımızı devam ettirebilmek için gereksinim duyduğumuz temel ihtiyaçlarından birisi olan enerji, “iş yapma kabiliyeti veya kapasitesi” olarak tanımlanır. Dünya nüfusunun hızla artması, teknolojinin gelişmesi ve sanayi sektöründeki ilerlemeler ile birlikte artan enerji ihtiyacı daha stratejik bir kavram halini almıştır.

Tarihsel süreç içerisinde insanlık biyokütle, rüzgâr, hidroelektrik, jeotermal ve güneş enerjisi gibi çeşitli yenilenebilir enerji formları gerçekleştirdi. Dünyanın ihtiyacı olan enerjinin en verimli ve bol olanı eğer kullanılabilirse güneş enerjisidir. Güneş ışığı hayatın temeli olarak düşünülmektedir. Bitki ve hayvanların büyümesi ve popülaritesini arttırması içinde güneş kaynağına ihtiyaç duymaktadırlar. İnsanlık, uzun yıllardır doğrudan ve dolaylı olarak güneş enerjisinin yenilenebilir formlarını kullanarak doğaya karşı hayatta kalmaya çalışmaktadır. Bununla birlikte, yirminci yüzyılın başında gerçekleşen dünya nüfusundaki büyük artış ile enerji talebinde de büyüme olmuştur. Bu yüzden insanlar, depolanması ve nakliyesi kolay, daha yüksek enerji yoğunluğuna sahip kömür, gaz ve petrol gibi fosil yakıtların kullanımına daha çok yönelmiştir. Ancak fosil yakıtlar yarattığı küresel kirlilik sonucunda iklimimizi ciddi anlamda tehdit etmektedir. Bunun yanı sıra yandığı zaman ortaya çıkardığı zehirli gazlar sera etkisi oluşturmakta ve tükenme tehlikesinin bulunması insanlığı alternatif enerji kaynaklarına yönlendirmiştir. Günümüzde 25 TW enerji tüketilirken; güneş yaklaşık olarak  $174 \cdot 10^3$  TW enerji üretmektedir. Güneşten açığa çıkan bu enerjinin sadece küçük bir kısmı bile toplanabilirse güneş enerjisi, en iyi bilinen yenilenemez enerji kaynakların yerini alacaktır. Günümüzde toplam küresel enerji tüketiminin yaklaşık % 22'si şu anda hidroelektrik, biyokütle, güneş, rüzgar ve jeotermal gibi yenilenebilir kaynaklardan sağlanmaktadır. 1990'dan bu yana sabit kalan toplam yenilenebilir kaynakların % 16'si hidroelektrik enerjiden oluşmaktadır. Sürekli artan nüfus karşısında gerekli olan enerji ihtiyacının tamamını hidroelektrik enerjiden karşılamak olanaksız görünmektedir. Bu yüzden birçok ülke yenilenebilir enerji kaynaklarını çeşitlendirerek artırma yoluna gitmektedir. Bu nedenle, gelişmiş ülkelerin birçoğunda yeşil enerji politikaları uygulanmaktadır. Örneğin Almanya bu politikalarını uygulamaya koyan bir ülke konumundadır ve günümüzde toplam enerji talebinin % 34,9'ini fotovoltaik ve rüzgâr enerjisi gibi yenilenebilir enerji kaynaklarından sağlamaktadır. Fotovoltaik sistemler günümüzde oldukça popülarite kazanmış ve enerji üretim teknolojisi olarak da en hızlı büyüme oranına sahip durumdadır. Bu sektörün yıllık büyüme hızını koruduğu takdirde 2040 yılında toplam enerjinin yaklaşık % 35'ini Fotovoltaik sistemler ile üretilen elektrikten sağlanması öngörülmektedir. Fotovoltaik kaynaklar, büyük ölçekli üretim ve daha ekonomik ince film

teknolojisinin gelişmesiyle birlikte fotovoltaik cihazların fiyatlarındaki düşüşü araştırmaya çalışmaktadır. Bu nedenle, fotovoltaik teknolojisinin ürettiği elektriğin basit üretim süreçleriyle bol ve toksik olmayan malzemelerle üretilen yüksek verimli düşük maliyetli güneş pilleri tarafından toplanması önemli bir husustur. Günümüzde, silikon bazlı fotovoltaik paneller yakın zamanda ticari fotovoltaik teknolojisine hakim oldu. Watt başına fotovoltaik enerji üretimi maliyeti 1990'da 7.5 USD iken şu an 5 USD'dir. 1991 yılında M.Gratzel tarafından tanıtilen boya duyarlı güneş pili (DSSC), daha yüksek verimlilik / maliyet oranı nedeniyle silikon bazlı güneş pilleri için alternatif bir teknolojidir ve gelecekte ticari fotovoltaik teknoloji portföyü olarak kullanımı için önemli bir potansiyel göstermektedir. Her ne kadar yüksek çalışma sıcaklıklarından bazen olumsuz durumlarla karşılaşsa da aynı zamanda silikon bazlı olan geleneksel güneş pilleri ile karşılaştırıldığında ışığın insidansı ve yoğunluğundan bağımsızdır. DSSC çalışmalarında şimdiye kadar % 12 dönüşüm verimliliği elde edilmiştir.

Geleneksel p-n birleşim güneş hücreleri fotondan elektron dönüşüm mekanizmasına göre, aynı malzemede yük ayırma ve iletiminin meydana geldiği yarı iletken matriste elektrik üretebilme sistemine sahiptirler. DSSC sistemlerinde ışık üretiminden sorumlu esas bölüm foto anotur. Bu nedenle, daha yüksek verim elde etmek için DSSC'de ki foto anodunun her bir parçası araştırılmalıdır. Yüksek verimli foto anotlar, Şekil 1.1' de verilen saydam iletken camdan (TCO), blok katmanından, absorber tabakasından ve saçılma tabakasından oluşur.



Şekil 1.1. DSSC'nin genel işleyişi.

ITO (kalay katkılı indiyum oksit) ve FTO (flor katkılı kalay oksit) potansiyel TCO tabakaları olabilir ve bunlar farklı yöntemlerle üretilir. TCO, gelen ışık miktarından sorumludur.

Yine de, DSSC uygulamalarında TCO kullanımından kaynaklanan iki sorun vardır. Bunlardan biri, temel tekniklerden biri olan sol-jel yöntemiyle TCO'nun oluşturulması sonucunda açığa çıkan üretim maliyetidir. İkincisi ise TCO ve foto anodik  $TiO_2$  tabakası arasındaki etkileşimin en üst düzeye çıkarılmaya çalışılmasıdır. Bu amaçla, ITO nanotellerinin 1-D nanoyapısını kullanarak bu ara yüz alanının geliştirilmesine yönelik çeşitli çalışmalar yapılmıştır. ITO- $TiO_2$  arasında yüksek verimli ara yüzey alanı üretmek için, ITO'nun 1-D nanoyapı gibi çapraz kullanıldığı düşünülmektedir. Bugüne kadar, literatürde bildirilen ITO nanotellerinin 1-D nanoyapısını kullanmanın avantajı hakkında bir ipucu yoktur. DSSC'nin dönüşüm verimliliğini arttırmak için, P25'den (P25 ticari olarak fotokatotdur ve Evonik® tarafından  $TiO_2$  anataz % 95 – rutil % 5 ile üretilir) daha çok  $SnO_2$ ,  $Nb_2O_5$ ,  $ZnO$ ,  $ZrO_2$  gibi farklı emici tabaka malzemeleri kullanılabilir. DSSC'de farklı metal oksit materyalleri denenmesine rağmen hiçbiri  $TiO_2$  kadar iyi performans göstermediği gözlemlendi. Çünkü bir elektrotun  $E_c$  değeri ile redoks potansiyel seviyesi arasındaki elektron enerjilerindeki fark olan açık devre voltajı ( $V_{oc}$ ), foto enjekte edilen elektronların rekombinasyon oranını azaltmak için daha yüksek olmalıdır. Daha yüksek  $V_{oc}$  elde etmek için alternatif bir yol olan daha negatif iletim bandı enerjisine ( $E_c$ ) sahip olan bir emici tabakanın kullanılması öngörülmektedir. Bir tür emici tabaka modifikasyonu olan katyon modifikasyonu,  $TiO_2$  iletim bandının negatif yönde kaymasına neden olmaktadır. Bu nedenle, Zr modifiyeli  $TiO_2$  elektrotları açık devre voltajını arttırmaktadır. Ayrıca, emici tabakanın optik ve elektriksel özelliklerinde artış,  $TiO_2$  matrisi üzerinde Zr doping ile rutil inhibisyonuna neden olmaktadır. Rutil, fotovoltaik uygulamalar için istenmeyen bir fazdır. Bu nedenle, Zr modifikasyonu rekombinasyon oranlarını azaltır ve yüksek elektron hareketlilikleri nedeniyle çıplak  $TiO_2$  ile karşılaştırıldığında foton değerini mevcut verimlilik değerine artırır. Bu nedenlerle, daha iyi fotovoltaik performansın artırılması için absorber tabaka üzerinde  $Zr^{+4}$  katyon modifikasyonu uygulanmıştır. TCO üzerine tipik olarak ince bir film kaplamanın oluşturduğu Elektron Engelleme Katmanı (EBL), istenmeyen rekombinasyonların azaltılması için önemlidir. Fotovoltaik performans için EBL'nin kalınlığını ve kalitesini optimize etmek önemlidir. Genel olarak, geriye doğru rekombinasyon reaksiyonunu önlemek için, EBL olarak bir  $TiO_2$  ince tabakası,  $TiCl_4$  hidrotermal muamelesi kullanılarak veya TCO üzerinde  $TiO_2$  alkollü çözücülerin sprey pirolizi ile kaplanır. Bununla birlikte, TCO üzerinde biriktirilen  $TiO_2$  tabakası, saydamlık değerlerinde bir azalmaya neden olur, bu da hücrenin içindeki iç ışığın azalmasına neden olur. Saçılma tabakalarında ise DSSC'nin, metal oksit duyarlılaştırılmış ara yüzey geri saçılan kullanılmamış fotonlar aracılığıyla ışık emme yeteneğini artırır. Uygun bir saçılma tabakası (SL), emici tabakaya göre daha yüksek parçacık büyüklüğü ( $> 100$  nm) gibi farklı özelliklere sahiptir ve absorbe edici tabakanın boya yükleme özellikleri üzerinde herhangi

bir azaltıcı etkiye sahip olmamalıdır. Bununla birlikte, geleneksel saçılma tabakaları, emici tabakanın boya yükleme kapasitesini azaltır, bu da yüksek verimli hücrelerin elde edilmesi için bir zorluktur. Bu problemin çözümünde, DSSC'nin boya yükleme kapasitesi üzerinde olumlu etkisi olan saçılma tabakasının üretimi önemlidir.

Son zamanlarda DSSC üretiminin gerçekleşmesi ve yüksek verim elde edilmek adına genellikle platin içeren katalizörler kullanılır. Kullanılan katalizörün yüksek aktivite sağlaması için yüksek yüzey alanına sahip olması gerekmektedir. Bu nedenle kullanılan katalizörün parçacık boyutu ne kadar küçük olursa sağlayacağı aktif yüzey alanı o derece artış gösterir. Parçacık boyutu nanometre seviyesinde korumak içinde çeşitli kararlaştırıcılar kullanılır. Bunlar propilamin, pentilamin vb. aminli yapılar olabilir. Aktif yüzey alanı sağlamak ve korumak için çeşitli karbon ve türevi malzemeler ile desteklenmelidir.

Bu tez kapsamında indiyum kalay oksit (ITO) substratını işlevselleştirilmiş ÇDKNT ile kaplayarak, CE (Pt NPs @*f*-ÇDKNT) olarak platin nanopartikülleri sentezledik. DSSC, çıplak Pt CE (Pt-CE) ile karşılaştırıldığında platin nanopartiküller ve işlevselleştirilmiş çok duvarlı karbon nanotüpler (Pt NPs @*f*-ÇDKNT-CE) ile kaplanmış CE ile daha yüksek bir performans gösterdi.

Bu çalışma kapsamında DSSC'nin aktivitesi ve verimliliğini arttırmak için Pt nanoparçacıklar ve fonksiyonelleştirilmiş çok duvarlı karbon nanotüpler ile desteklenmiş Pt nanoparçacıkları olmak üzere iki farklı katalizör sentezlenmiştir. Sentezi gerçekleşen bu katalizörler Pt-CE ve Pt NPs @*f*-ÇDKNT olarak isimlendirilmiştir ve katalizörlerin elektrokimyasal aktivitelerini değerlendirmek için döngüsel voltametri (CV) ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

Daha sonra hazırlanan nanomalzemelerin yapıları Taramalı Elektron Mikroskobu, Geçirimli Elektron Mikroskobu, X-Işını Kırınımı, Raman Spektroskopisi ve X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi yöntemlerinden faydalanılarak karakterize edilmiştir.

## 2. LİTERATÜR TARAMASI

### 2.1. Güneş Pilleri

Güneş pilleri, güneş ışınlarını arada başka bir süreç olmadan yani hidroelektrik santral veya rüzgâr türbinlerinde olduğu gibi bir jeneratör vasıtası ile elektrik üreten sistemler olmayıp doğrudan elektrik enerjisine dönüştüren sistemlerdir. Güneş pillerinin tarihçesi, çalışma prensibi ve çeşitleri ileride daha ayrıntılı olarak anlatılmıştır.

#### 2.1.1. Güneş pillerinin tarihçesi

Güneş ışığını doğrudan elektrik enerjisine çeviren düzeneklere güneş pilleri veya fotovoltaiik diyotlar olarak adlandırılır. Güneş pillerinin temelini oluşturan fotovoltaiik (PV) etki 1839 yılında Edmon Bequerel, tarafından keşfedildi. Fotovoltaiik olay; elektrotların elektrolit içine daldırması sonucu oluşan elektrotlar arası gerilimin, elektrolit üzerine düşen ışığa bağımlılığını anlatmaktadır. Katı cisimlerde ise 1876 yılında R.E. Day ve G.W. Adams tarafından ilk defa selenyum kristalinde benzer bir olay açıklanmıştır. Devam eden yıllarda fotoğrafçılık alanında ışık metrelerinde CuO (Bakır Oksit) ve Se (Selenyum) foto diyotların kullanımı başlamıştır. 1914 yılında %1 verim elde edilen fotovoltaiik diyotlardan, 1954 yılında güneş enerjisinin elektrik enerjisine dönüşürken %6 verime kadar ulaştığı sonucu elde edilmiştir. Bu da kullanılan silikon kristali üzerinde gerçekleştirilmiştir. Bunun üzerine ilk araştırma ve tasarımlar yapılmış ve uzay araçlarına uygun hale getirilip güç sistemlerinde kullanılması sağlanmıştır. PV güç sistemleri 1960 yılından günümüze kadar uzay çalışmalarında güvenilir kaynak olma sıfatını sürdürmektedir. 1973 yılında yaşanan petrol krizinin ardından Amerika, Avrupa ve Japonya'da büyük çapta araştırma geliştirme projeleri başlatılmıştır. Bu dönemlerde uzay çalışmaları sonucunda iyi derecede verim elde edilen silikon kristaline dayalı güneş pillerinin üzerine yoğunlaşıp var olan verimi arttırılmaya çalışılmıştır. Bu sebeple silikon kristaline dayalı güneş piline alternatif yarı iletken ve daha ekonomik olabilecek ince film güneş pilleri üzerine çalışmalara ağırlık verilmiştir.

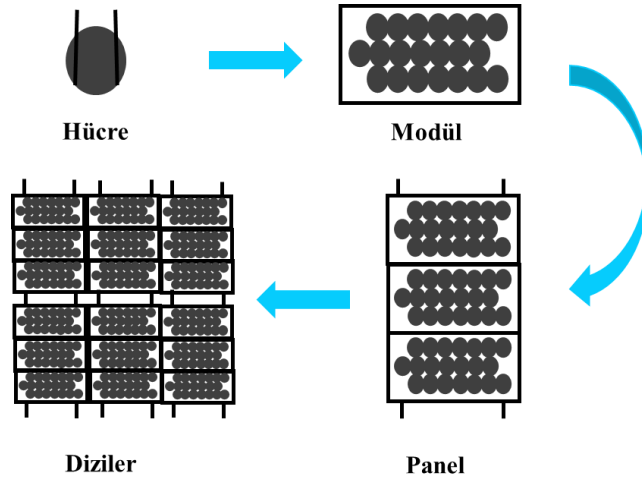
Güneş enerjisinin elektrik enerjisine dönüştürmede bir tercih olan fotovoltaiik sistemlerin üzerinde yapılan araştırmaların hepsi üniversite bünyelerindeki laboratuvarlarda gerçekleştirilen çalışmalar olarak kalmıştır. Ancak devam eden yıllarda çevre bilincinin artmamasının ardından gelen halk baskısıyla birlikte büyük şirketlerin fosil kaynaklı olmayan yenilenebilir enerji kaynaklarına olan yatırımlarını ve çalışmalarını arttırmaya zorlamıştır. Fotovoltaiik sistemler var olan elektrik enerjisi üretim yöntemleriyle kıyaslandığında oldukça pahalı güç sistemleri olmasına rağmen gelecekte güç üretimlerine büyük katkı sağlayacak



sistemler olarak görülmektedir. Fotovoltaik sistemler sayesinde üretilen elektrik enerjisi prosesinde görünmeyen sosyal maliyet dikkate alındığında, fosil kaynaklı yakıtlardan çok daha ekonomik olduğu görülmektedir.

### 2.1.2. Güneş pillerinin özellikleri

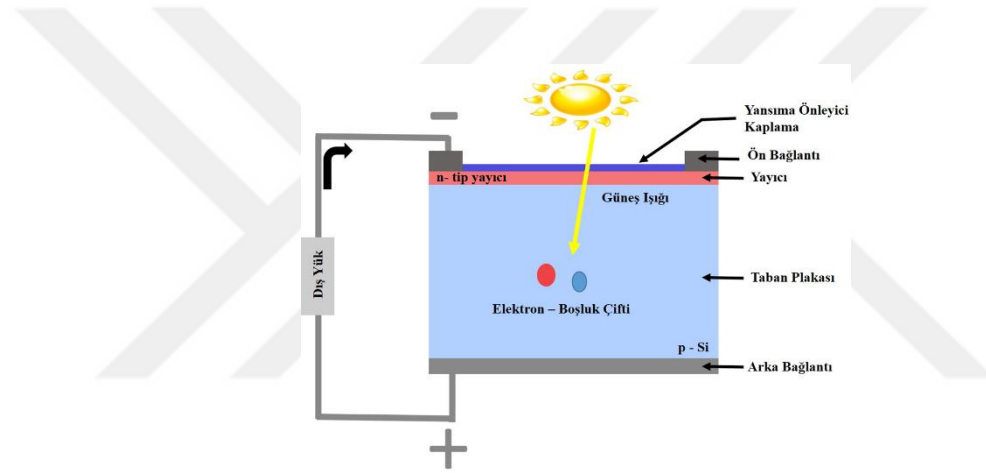
Güneş pili hücreleri yarı iletken malzemelerden oluşturulmaktadır. Yüze yapıları daire, dikdörtgen ve kare olarak şekillendirmiş güneş pillerinin yüzey alanları  $100 \text{ cm}^2$  civarında olup kalınlıkları  $0.2-0.4 \text{ nm}$  aralığında değişmektedir. Yarı iletken malzemelerden oluşan güneş pili hücreleri tarafından güneş ışığı absorblanır. Absorblama anında elektronlar bağlı oldukları atomlarından koparak daha yüksek seviyeli yörüngelere yerleşmesiyle bir gerilim oluştururlar. Bunun sonucunda elektrik akımı elde edilir. Pillerden elde edilen elektrik enerjisinin kaynağı yüzeye çarpan güneş enerjisidir. Bulutsuz günlerde deniz seviyesinde gerçekleşen ışınım şiddeti en fazla  $1000 \text{ W/m}^2$  civarında ölçülmüştür. Bulunulan yöreye bağlı olarak metrekareye düşen güneş enerjisi miktarı yılda  $800-2600 \text{ KWh}$  arasında değişiklik gösterir. Güneş enerjisinden, kullanılan güneş pilinin yapısına bağlı olarak yüksek verim elde edilebilir. Yüksek verim elde etmek için birden fazla güneş pili bir yüzeyde birbirine paralel ya da seri olarak dizayn edilmektedir. Güneş pillerinden oluşturulan seri ya da paralel düzeneğe güneş pili modülü veya fotovoltaik modül denilir. Oluşturulan bu modüllerde seri ve paralel bağlanma sonucu bir fotovoltaik dizi oluşturabilirler.



Şekil 2.1. Fotovoltaik hücre,modül,panel ve dizilerin gösterimi.

### 2.1.3. Temel güneş hücresinin yapısı

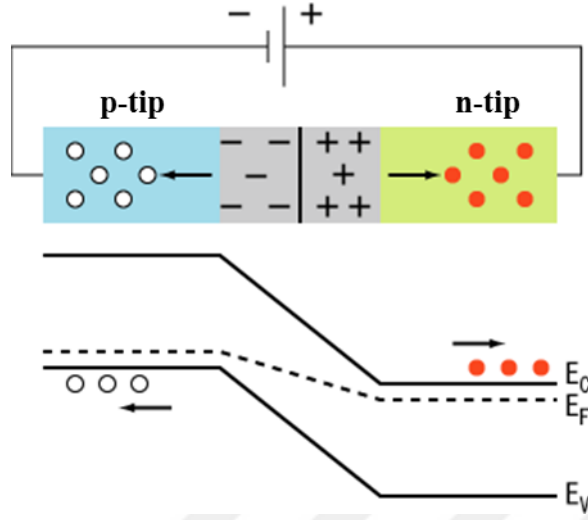
Bir fotovoltaik hücre, gelen güneş enerjisini elektrik enerjisine dönüştüren bir cihazdır. Şekilde 2.2 'de güneş hücresinin bir kesitini göstermektedir. Temel olarak, güneş pili üç temel yapısal elemandan oluşur. Birinci eleman, gelen fotonları alan ve enerjilerini onları uyarılmış bir duruma götüren valans elektronlarına aktaran emici malzemedir. Burada yarı iletkenler, iletme hazır olan serbest elektron boşluğu çiftlerini oluşturmak için gelen ışığı emici malzeme olarak kullanır. İkinci eleman, n-tipi (yayıcı) ve yerleşik elektrik alanı oluşturan p-tipi (baz) bölgenin kombinasyonu olabilen bir p-n birleşimidir. Elektrik alanı, serbest taşıyıcıların toplanmasında yardımcı olur. Üçüncü eleman ise, iletim için mevcut olan ve harici devrede akım akışıyla sonuçlanan elektronları yakalayabilen metal ızgaradır. Izgara tasarımını, direnci ve gölgelenmeyi en aza indirmek için optimize edilmelidir.



Şekil 2.2. Bir güneş pili kesitinin görünüşü.

#### 2.1.4. P – N birleşimi

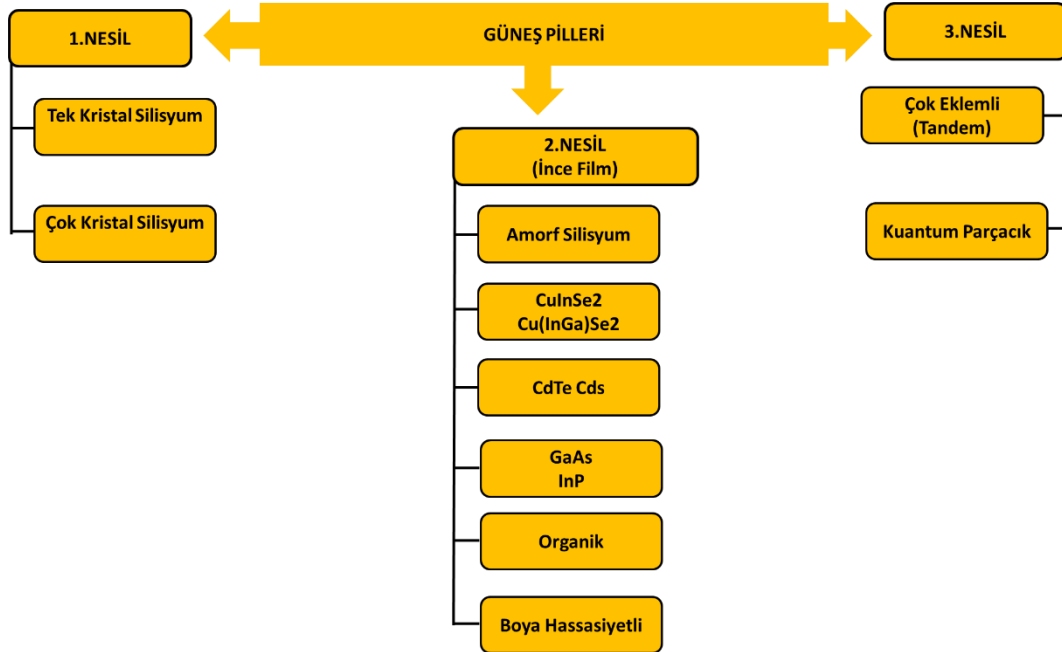
Güneş ışığından gelen foton olarak adlandırılan enerji birleşmiş malzemeye (güneş pili modülü) yansıdığı malzemedeki elektronları serbest bırakacaktır. Serbest harekete geçen elektronların buldukları konumlarda boş kalacaktır. Gerçekleşen bu olay birleşme ortamı akımında oluyorsa elektronlar "n" tipe, boşluklarda "p" tipe geçiş yapacaktır. Ancak parçalar iletken yardımıyla birbirine tutturulursa elektronlar ilk konumlarına geri döneceklerdir. Elektrik enerjisinin en önemli özellikleri elektronların hareketlerinden akımın oluşması, sağlanan elektrik alanı dolayısıyla da voltaj elde edilmesidir. Şekil 2.3'de görüldüğü gibi fotonlardan kaynaklı elektron hareketi görülmektedir.



Şekil 2.3. Bir P-N birleşiminde fotovoltajik etki.

### 2.1.5. Güneş pili çeşitleri

Güneş pilleri yapımında farklı yarı iletken malzemeler kullanılmaktadır. Kullanılan malzemelere göre de birden fazla çeşidi bulunmaktadır. Güneş pilleri çeşitleri şekil 2.4.'de verilmiştir.



Şekil 2.4. Güneş pili çeşitleri.

### **Tek kristal silisyum güneş pilleri**

İlk güneş pili çalışmalarında kristal yapıda olan silisyum daha çok tercih edilmiş ve günümüzde halen fotovoltaik çalışmalarda kullanılmaktadır. Çünkü silisyum doğada en fazla bulunan elementtir. Bu aşamada CHROZALSKİ kristal çekme yöntemi kullanılmıştır. Kullanılan yöntemde silisyum ark fırınlarında çeşitli kimyasal ve termal reaksiyonlara uğratarak saf silisyum elde edilmektedir. Elde edilen silisyum eriğine çekirdek adı verilen tek kristalden oluşan bir silisyum parçası batırılır (Şekil 2.5). Eriyikten çıkarılan silisyum parçanın (çekirdek) üzerinde eriğin külçeler halinde yığılı olduğu gözlemlenir. Daha sonrasında külçeler bir keski ile bloklara ayrılması sağlanır. Devam eden proseste de bloklara ayrılan parçalar dilimlere ayrılarak pil halinde işlenir. İşlem sonucunda %15 e varan verim elde edilmiştir. Ancak Kullanılan çekme yöntemin bilinen en önemli dezavantajı pahalı olması ve malzeme kaybının çok fazla olmasıdır.



Şekil 2.5. Tek kristal silisyum güneş pili.

### **Çok kristal silisyum güneş pilleri**

Çok kristal silisyum güneş pilleri, eritilen silisyumun kalıba dökülmesi ardından soğumaya bırakılmasıyla elde edilir. Elde edilen Çok kristal silisyum kalıpları ince levhalar halinde kesilir. Bu yüzden tek kristal silisyum güneş pillerine göre üretimleri oldukça basit ve ucuzdur. Ancak üretilen silisyum güneş pillerinde silisyum kristallerin iç sınır bölgelerinde bir iç direnç meydana gelmektedir. Bu yüzden bu güneş pillerinden elde edilen ortalama verimleri %15 civarındadır.

### **İnce film güneş pilleri**

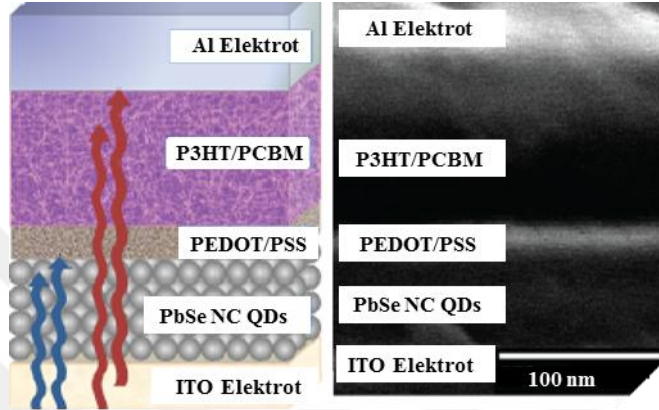
İnce film güneş pili; cam, plastik, metal gibi bir substrat üzerine bir veya daha fazla ince tabaka ya da ince film (TF) fotovoltaiik malzeme biriktirilerek yapılan ikinci nesil güneş pildir. Film kalınlığı birkaç nanometreden (nm), çok daha ince olan onlarca mikrometreye ( $\mu\text{m}$ ) kadar değişmektedir. Bu yüzden ince film hücreleri mükemmel derecede esneklik kazanır buda ince film güneş pillerinin ağırlık olarak daha düşük olmasına izin verir. İkinci nesil ince film güneş pilleri yapısında kullanılan fotovoltaiik malzemelere göre sınıflandırılması yapılır. Genel olarak bakır indiyum selenür (CIS), galyum arsenit(GaAs), bakır indiyum galyum diselenür(CIGS), indiyum fosfür(InP), kadmiyum sülfür(CdS), kadmiyum tellür(CdTe), gibi çeşitleri mevcuttur. Mevcut ince film güneş pilleri çeşitlerinde ortalama ölçülen verim değeri %10- %24 arasında değişmektedir. İnce film güneş pillerinin sınıflandırılmasın da kullanılan fotovoltaiik malzemeler arasında yer alan indiyum doğada nadir bulunan bir elementtir, galyum ise doğada elementel durumda yer almaz, tellür az toksik etki yaratırken, kadmiyum ve bileşikleri oldukça toksik etki yaratır.

İnce film teknolojisi her zaman daha ucuz, ancak geleneksel C-Si teknolojisinden daha az verimli olmuştur. Ancak İnce film teknolojisinde yıllar içinde önemli derecede gelişme kaydetmiştir. Bu gelişmelerin arasında CdTe ve CIGS için laboratuvar hücresi etkinliği, şu anda çoğu güneş PV sistemlerinde kullanılan baskın malzeme olan çok kristalli silikondan daha iyi performans göstererek % 21'in üzerinde verim elde edilmiştir. Bunlara ek olarak son yıllarda sınırlı ticari mevcudiyeti olan diğer ince film teknolojileri, kuantum nokta, bakır çinko kalay sülfürü içeren organik ve boyaya duyarlı hale getirilmiş, nanokristal, mikromorf ve perovskite güneş hücreleri üzerinde çalışmalar devam etmektedir.

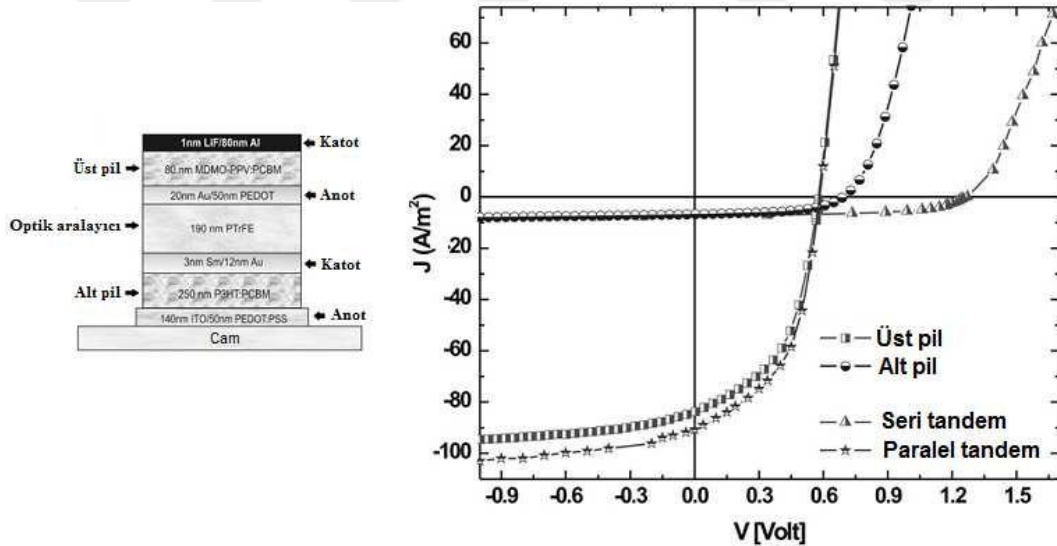
### **Çok eklemli (Tandem) güneş pilleri**

Üçüncü nesil güneş pillerinin içinde yer alan çok eklemli güneş pilleri birden fazla katmandan oluşmaktadır. Çok eklemli güneş pili yapısındaki her bir katman farklı dalga boyuna duyarlı olacak şekilde tasarlanmıştır. Böylece daha geniş bir alanda ışık spektrumundan yararlanmak amaçlanmıştır. Bunun sonucunda tek katmanlı güneş pillerine göre daha fazla aktivite elde edilerek daha yüksek verim değerlerine ulaşılmıştır. Çok eklemli güneş pillerinde kullanılan katmanlar hibrit yapıdan oluşabileceği gibi sadece organik ve inorganik yapıdan da oluşabilmektedir. (Şekil. 2.6). Bu katmanlar arasında seri ve paralel bağlantılar yapılabilmektedir. Katmanlar arası paralel bağlantı yapıldığında ara elektrotlar sayesinde ayrı ayrı her pilden yük toplanmasını sağlarlar. Bu elektrotların foton kaybını minimuma indirmek için saydam olması gerekirken, yük taşıyıcılarının toplanmasını olanak sağlaması içinde oldukça yüksek bir iletkenlik değerine sahip olması gerekmektedir. Seri bağlantılarda ise paralel

bağlantıda olduğu gibi ayrı yarı pilleri ayırmak için ışığı soğurmayan, ince metalik katmanlara ihtiyaç duyulmaz. Yapılan paralel bağlantılarda kısa devre akımı artışı yaşanırken, seri bağlantılarda ise açık devre geriliminde artış yaşanmaktadır. Ayrıca genel olarak çok eklemli güneş pillerinde yaklaşık olarak %40 ve üzerinde verim elde etmenin mümkün olduğu görülmüştür. (Şekil 2.7).



Şekil 2.6. İnorganik çok eklemli güneş pili (Kim, 2011).

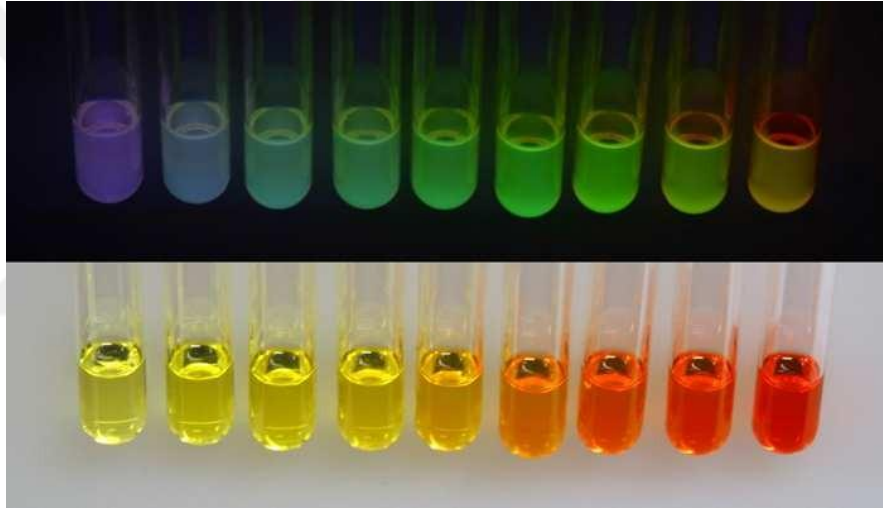


Şekil 2.7. Organik çok eklemli güneş pilinde I-V grafiği (Hadipour vd., 2008).

### Kuantum parçacık güneş pilleri

Kuantum parçacıklar optik ve elektronik özelliklere sahip, 2-10 nm arasında değişen çaplar da yarı iletken özellikler gösteren parçacıklardır. Daha çok silikon ve germanyum elementlerinden üretilen kuantum parçacıklar farklı bileşik yapılarından da (CdTe, CdSe, CdS

gibi) üretilmektedir. (Şekil 2.8). Kuantum parçacıkların üretimi esnasında kristallerin boyutlarını kontrol edebilme imkânının olması kuantum parçacık güneş pilleri için önemli bir avantajdır. Kontrolü sağlanan kristal boyutları sayesinde materyalin göstermiş olduğu iletkenlik özelliği de kontrol altında tutulur. Bu kontrol mekanizması sayesinde güneş pili yapılarında kuantum parçacıkların kullanılması uygun görülmüştür. Yığın halde bulunan materyaldeki sabit olan bant aralığı bulunurken kuantum parçacıklarda ise değişken boyut ihtimaline karşı değişen bant aralığı mevcuttur. Büyük boyuta sahip parçacıklar küçük boyuta sahip parçacıklara göre daha dar bir enerji seviyesine sahiptirler. Bu da daha düşük enerjiye sahip fotonları soğurduklarını gösterir. Bu yüzden ortaya çıkan verimleri %5 gibi oldukça düşük bir değere sahiptir.



**Şekil 2.8.** Ortam ışığı ve UV ışık altında CdSe kuantum parçacıkları (Parçacık boyu sola doğru azalmaktadır) (W MRSEC).

### **Boya hassasiyetli güneş pilleri**

Boya duyarlı/hassasiyetli güneş pili genel olarak Grätzel pili veya Fotoelektrokimyasal güneş pili olarak da adlandırılırlar. Boya hassasiyetli güneş pillerinin yapımında oldukça karmaşık sistemlere yer yoktur üretimi oldukça basit, bu yüzden maliyet açısından da diğer pil ve türevlerine göre oldukça ucuzdur. Boya duyarlı güneş pilleri esnek bir alt katmana kaplanarak ince filmdeki ortaya çıkan özellikleri taşıyabilirler. Ayrıca bu tip güneş pilleri dışarıdan gelebilecek her türlü zararlı etkilere karşı dirençli olup mekanik açıdan da oldukça sağlam olduğu görülmüştür. Şu ana kadar yapılan boya duyarlı güneş pilleri çalışmalarında elde edilen verim ince film güneş pillerine göre biraz daha düşük olsa da teorik olarak hesaplanan

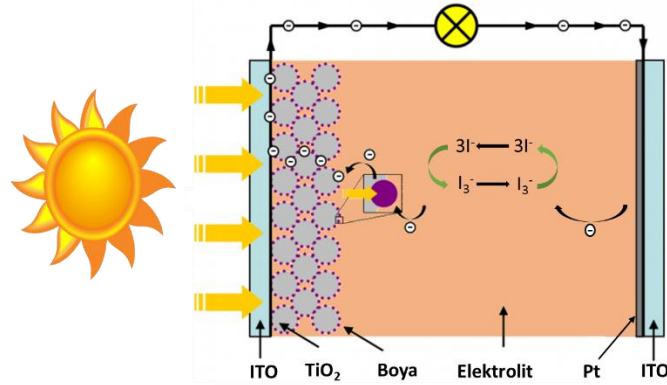
maliyet/performans oranını fosil yakıtlardan enerji eldesiyle yarışacak seviyede olduğu bulunmuştur. Boya duyarlı güneş pillerinin yapısına bakıldığında saydam ve iletken olan cam elektrot,  $TiO_2$  kaplı porlu yapıda nanokristal, bu nanokristal yapıya tutunmuş boya molekülleri, indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonların gerçekleşmesini sağlayan elektrolitten ve uygun katalizörle kaplanmış bir karşıt elektrottun yer aldığı şekilde görülmektedir. Boya duyarlı güneş pilleri yapısındaki boya molekülleri tarafından ışığın soğurulması gerçekleştirilirken yük ayrıştırılması da elektrolit-yarı iletken ara yüzeyindeki boyadan  $TiO_2$ 'ye elektron enjeksiyonu ile sağlanmaktadır. (Halme, 2002).

Boya duyarlı güneş pilinin çalışmaya başlama aşaması ışığın soğurulma prensibine dayanmaktadır. Işığın soğurulması ise nanokristal yapıda olan titanyum dioksit üzerine adsorbe edilen boya molekülleri tarafından gerçekleştirilir. Işığın boya tarafından soğurulmasının ardından boya molekülleri uyarılmış duruma geçmektedir. Böylece bir elektron uyarılmış boya molekülleri tarafından titanyum dioksitin iletkenlik bandına geçmektedir. İletkenlik bandına geçen elektronlar titanyum oksitteki yapıdaki ağ boyunca aktarılarak saydam elektrota gelmektedir. Saydam elektrota gelen elektronlar buradan da dış devre sistemine geçiş yaparlar. Bu sistemdeki bir elektronun iletkenlik bandına olan geçişi sırasında boya katyonları yapıdaki elektrolit sayesinde nötral duruma indirgenmesi gerçekleşir. Yükseltgenen elektrolitlerin indirgenmesi ise dış devre ile Pt elektroda gelen elektron tarafından gerçekleşir (Şekil 2.9). Bu şekilde boya duyarlı güneş pilinde net yük daima sıfırdır ve hiçbir şekilde kimyasal bir değişme görülmemektedir. Boya duyarlı güneş pilleri sisteminde gerçekleşen elektron aktarımları sonunda da foto-akım olayları meydana gelmektedir. Bu şekilde sürekli akım elde edilebilmesi için indirgenme-yükseltgenme reaksiyonlarının sürekliliğinin sağlanması gerekmektedir.

Özetle 1991 yılında M. Gratzel ve B. Oregan tarafından gerçekleştirilen çalışmalar sonucunda ortaya çıkan boya duyarlı güneş pilleri (DSSC) son 10 senede oldukça büyük ilgi görmüştür. Boya duyarlı güneş pillerine artan ilginin en büyük sebepleri arasında standart Si tabanlı güneş pillerine göre üretim aşamalarındaki basitlik ve düşük maliyet yer almaktadır. Boya duyarlı güneşli pillerinin yapısına bakıldığında ise

- İletken cam,
- Duyarlılaştırıcı (boya),
- Elektrolit çözeltisi,
- Yarı iletken katman ( $TiO_2$ ),
- Katalizör olmak üzere beş temel bölümden oluştuğu görülmektedir.





Şekil 2.9. Boya duyarlı güneş pilinin genel yapısının gösterimi.

### Çalışan elektrot

Boya duyarlı güneş pillerinin negatif ucunu çalışan elektrot oluşturmaktadır. Boya duyarlı güneş pilinde çalışan elektrot kısmında TCO (ince film kaplı iletken cam) ve  $\text{TiO}_2$  (titanyum dioksit) yer almaktadır. Burada bulunan titanyum dioksit yarı iletken katman olarak yer almaktadır. Bunun yanı sıra  $\text{ZnO}$ ,  $\text{SnO}_2$  ve  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  gibi malzemeleri de yarı iletken katman olarak kullanılabilmektedir. (Stergiopoulos vd., 2003; Rensmo vd. 1997) Ancak titanyum dioksitin toksik etki yaratmaması, oldukça kararlı yapıda olması, piyasada çok kolay bulunması ve düşük maliyetli olmasından dolayı çokça tercih edilmektedir (Loannis vd. 2004). Boya duyarlı güneş pillerinde kullanılan titanyum dioksitin üç temel görevi bulunmaktadır. Bunlardan ilki boyanın tutunabilmesini sağlayacak bir yüzey alanı yaratmak; ikincisi uyarılmış olan boyadan gelecek olan elektroni kabul etmesi; üçüncü olarak da bünyesinde kabul ettiği elektroni iletken cam yüzeyine aktarılmasını sağlamaktır. Ayrıca ince film kaplı iletken cam olarak ta ITO (indiyum katkılanmış kalay oksit) veya FTO (florin katkılanmış kalay oksit) yapıları kullanılmaktadır. TCO camlarının yapısı gereği şeffaf olması bu yüzden düşük direnç sağlaması nedeniyle birçok optoelektronik uygulamada kullanıldığı bilinmektedir. Dahası TCO camlarının yüksek sıcaklarda dayanım göstermesinden dolayı da deneylerde çok tercih edilen bir camdır.

### Duyarlılaştırıcı (Boya)

Boya duyarlı güneş pillerinde kullanılan boyanın asıl görevi kimyasal bağlar sayesinde bağlandığı yarı iletken titanyum dioksit tabakasına elektron aktarımını sağlamaktır. Boyanın bünyesinde bulunan elektronlar boya üzerine düşen ışık aracılığıyla uyarılırlar. Uyarılan elektronlar boyadan ayrılır ve yarı iletken titanyum dioksit tabasına ulaşır. Uyarılmış durumdaki boya elektrolit ortamında gerçekleşen indirgenme-yükseltgenme reaksiyonları nedeniyle tekrardan

indirgenir (kaybedilen elektronlar tekrar geri kazanılır). Böylece güneş pilinin çalışması süreklilik kazanır.

Boya duyarlı güneş pillerinde kullanılan boyalar üzerindeki araştırmalar sonucunda en yüksek verimlilik rutenyum içerikli olanlarda olduğu anlaşılmıştır. Güneşten dünyamıza gelen ışığın dağılımı şöyledir; % 47' i kızıl ötesi (IR), % 45' i görünür (VIS) ve % 8' i mor ötesi (UV) ışık tayfından oluşmaktadır. Boya duyarlı güneş pillerinde en yüksek verimin alındığı rutenyum içerikli boyanın güneş ışığının görünür ve özellikle de yakın kızıl ötesi tayfları tarafından çok iyi bir şekilde uyarıldığı için sıklıkla tercih edilen boya türüdür (Zayat vd., 2007).

### **Elektrolit çözeltisi**

Boya duyarlı güneş pili içindeki beş temel kısımdan biri olan elektrolit sıvısı sürekli olarak redoks reaksiyonların gerçekleştiği iletken bir sıvıdır. Elektrolit sıvısı genellikle tri-iyodür/iyodür çiftinden oluşmaktadır. Burada boyanın kaybetmiş olduğu elektronun tekrar geri kazandırılması, elektrik devresinin tamamlanması ve sürekliliği amaçlanmaktadır. Boyadan ayrılan elektronların verimli bir şekilde aktarılmasını sağlamak oldukça önemlidir ve bu aktarım/taşınma genel hücre verimini doğrudan etkilemektedir. Bu yüzden kullanılan elektrolitin sahip olması gereken özellikleri aşağıdaki gibi sıralanabilir (Wolfbauer vd., 2001);

- Gerçekleşen indirgenme-yükseltgenme reaksiyon potansiyelinin boya duyarlı güneş pilindeki boyanın indirgenme-yükseltgenme reaksiyon potansiyeliyle termodinamik açıdan uyum içerisinde olmalıdır.
- Elektrolitin yüksek oranda yük aktarımını sağlayabilmesi için çözünen olarak adlandırılan maddelerin mükemmel derecede iyi çözünmüş olması gerekir.
- Sistemde kullanılan çözücünün ise yüksek difüzyon katsayısına sahip olması gerekir.
- Gerçekleşen redoks reaksiyonları sırasında oldukça kararlı yapıda olması istenir.
- Sistem için gerekli olan elektron transferin çok hızlı olması gerekir.
- Kullanılan elektrolitin boya duyarlı güneş pili yapısındaki diğer önemli kısımları ile asla tepkimeye girmesi istenmez.

Boya duyarlı güneş pillerinde kullanılan elektrolitin sıvı olması, sıvının akması ve uçuculuk gibi sorunları beraberinde getirmektedir. Bu yüzden katı elektrolitler üzerine çalışılmıştır ve üretimi gerçekleştirilmiştir. Fakat üretilen katı elektrolitlerin verim değerlerine bakıldığında sıvı elektrolitlerden daha düşük olduğu görülmüştür (Lee vd., 2012).

### **Karşı elektrot**

Boya duyarlı güneş pillerinde elektrik devresinin pozitif tarafı karşı elektrottan oluşmaktadır.

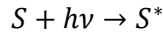
Karşı elektrot bölümünde iletken cam üzerinde katalizörden oluşmuş bir katman bulunmaktadır. Burada kullanılan katalizör ise platin, polimer veya karbondan oluşmaktadır. (Pettersson vd., 2007; Saito vd., 2004) .

Bu kısımda Tri-iyodürün indirgenme reaksiyonu gerçekleşmektedir. Katalizör olarak kullanılan Pt (platin), tri-iyodür/iyodür indirgenme-yükseltgenme reaksiyon çifti için oldukça iyi bir katalizör seçimidir. Bunun yanı sıra katalizör olarak kullanılan platin gelen ışığı yüksek oranda yansıtma özelliğine sahiptir. Platinin bu özelliklerinden dolayı boya duyarlı güneş pillerinde sıkça kullanılmaktadır (Papageorgiou vd., 1997).

### **DSSC'nin çalışma prensibi**

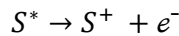
Boya duyarlı güneş pili hücrelerinin (DSSC) çalışma prensibi bazı denklemlerle kolayla açıklanabilmektedir. (Denklem 2.1, 2.2, 2.3, 2.4) (Nazeeruddin vd. 2011, Hagfeldt vd. 2010).

Boya üzerine gelen ışık ( $h\nu$ ) sayesinde ( $S$ ) uyarılmış duruma geçer.



(2.1)

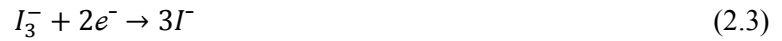
Boya duyarlı güneş pillerinde sıkça kullanılan organik boyalar ya da rutenyum tabanlı boyalar kızılötesi dalga boyuna (720 nm) sahip olan ışık tarafınca uyarılırlar. Bu şekilde 720 nm dalga boyuna sahip olan ışığın yaklaşık olarak hesaplanan enerjisi 1.72 eV'tur. Uyarılan boyanın bu durumda kalma süresi nano-saniye olarak hesaplanmıştır (Kuang vd. 2006; Wang vd.2005). Uyarılmış durumdaki boya bu kısa sürede yükseltgenme reaksiyonu sayesinde bünyesindeki elektronu titanyum-dioksit yarı iletken katmanına aktarır.



(2.2)

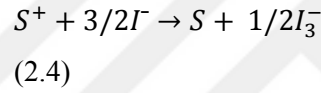
Titanyum-dioksitin iletim bandına giren elektronların yaklaşık %60'ı singlet, %40 ise triplet enerji durumunda olduğu bulunmuştur. Singlet enerji durumunda olan elektronların yarı iletken katmanı geçiş süreleri femto-saniye olarak hesaplanırken, triplet enerji durumundaki elektronları yarı iletken katmana geçiş süreleri singlet durumundaki elektronların geçiş sürelerinden yaklaşık olarak  $1/10^3$ u kadar daha yavaş gerçekleştiği bulunmuştur. Triplet enerji

seviyesi sahip olan elektronların yarı iletken katmana geçiş sürelerinin singlet enerji seviyesinde ki elektronlardan daha yavaş olmasının sebebi triplet enerji seviyesine sahip olan elektronların titanyum dioksit iletim bant sınırından fazla olmasına bağlıdır. Boya duyarlı güneş pillerinde ki boyanın sahip olduğu enerji seviyesi titanyum dioksit iletim bandının enerji seviyesinden 0.2-0.3 V daha yüksek olması durumunda verimli bir yük alışverişi gerçekleşmiş olur (Junghänel vd.2007). Boyanın uyarılmasının ardından boyadan kopan elektron tri-iyodürün indirgenme reaksiyonunun gerçekleşmesi için karşıt elektroda aktarılır.



Boya duyarlı güneş pillerinde hesaplanan verim karşıt ve çalışan elektrottaki iyodun indirgenme potansiyellerine bağlıdır. Çalışan elektrotta gerçekleşen reaksiyon karşıt elektrotta gerçekleşen reaksiyona göre daha yavaş gerçekleşmesi gerekmektedir.

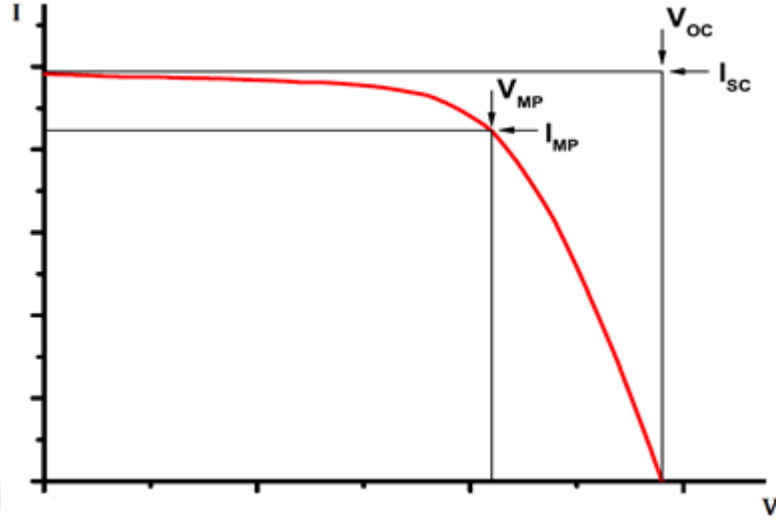
Gelen Işık sayesinde uyarılan boya indirgenmektedir.



Uyarılma sonucu indirgenen boyanın yenilenmesi nano-saniye gibi kısa bir sürede tekrarlanır. Bunun sonucunda ise elektrik devresi tam anlamıyla tamamlanır. (Junghänel vd. 2007; Bauer vd. 2002).

### **Hücre parametreleri**

Genel olarak güneş hücrelerinin verimi akım-voltaj eğrisinden hesaplanmaktadır. Akım (I) – Voltaj (V) grafiği bize güneş hücresinin hücre parametrelerini ve hücrenin karakteristiğini yansıtmaktadır. Akım (I) – Voltaj (V) grafiğinden IPCE, I-V eğrisi (Şekil 2.10), FF,  $I_{sc}$ ,  $\eta$  ve  $V_{oc}$  gibi hücre parametreleri elde edilir.



Şekil 2.10. I-V eğrisi.

Güneş hücreleri oldukça önemli olan I-V karakteristiği Shottky denklemiyle açıklanmaktadır. Karanlık akım örneklemelerinde tek bir diyot için kullanılan Shottky denklemi artık günümüz sistemlerinde sadece basit bir gösterim olarak daha çok karşımıza çıkmaktadır. Shottky denkleminin artık sadece bir gösterim olmasının sebebi artık hücrelerin çoklu diyot sisteminden oluşmasından kaynaklanmaktadır. Çoklu diyot sisteminde de hücrelerde ortaya çıkan farklı yük taşıma yöntemlerinde hesaplamalara dahil edilmesi gerektiği için Shottky denklemi yetersiz kalmaktadır. Ancak yinede akım-voltaj eğrileri için genel bir yargı oluşturmak adına Shottky denklemi kullanılır (Krüger vd., 2003).

$$I(V) = I_{ph} - I_0 \cdot \exp \left[ q \cdot \frac{V + IR_s}{n \cdot k \cdot T} - 1 \right] - \frac{V + IR_s}{R_p}$$

$R_s$ : seri direnci,

$R_p$ : paralel direnci

$n$ : ideal faktörü

$I_0$ : Diyotun doyum akımını

$I_{ph}$  foto-akımı göstermektedir.

Devre üzerinde sıfır voltaj geçirilirse kısa devre akımının ( $I_{sc}$ ) alabileceği maksimum değer ölçülür. Oluşan kısa devre akımı bazı parametreleri bağlıdır. Bu parametreleri arasında

hücresinin foton yakalayabilme kabiliyeti, hücresinin optik özellikleri ve gelen ışığın spektrumu bulunmaktadır.

Hücrelerde ki devre üzerinde net akımın sıfır olması durumunda ortaya açık devre voltajı ( $V_{oc}$ ) tanımı çıkar. Hücrede gerçekleşen redoks reaksiyonları açık devre voltajını etkileyen en önemli parametredir.

$$V_{oc} = \frac{n \cdot k \cdot T}{q} \ln \left( \frac{I_{ph}}{I_o} + 1 - \frac{V_{oc}}{I_o \cdot R_p} \right) \approx \frac{n \cdot k \cdot T}{q} \ln \left( \frac{I_{ph}}{I_o} + 1 \right)$$

Güneş pillerindeki verimi etkileyen bir diğer faktör ise Dolum çarpanıdır. Dolum çarpanı FF ile gösterilmektedir. Verim için önemli parametrelerinden biri olan dolum çarpanı alınan maksimum gücün teorik maksimum gücü oranına eşitli ile tanımlanmaktadır.

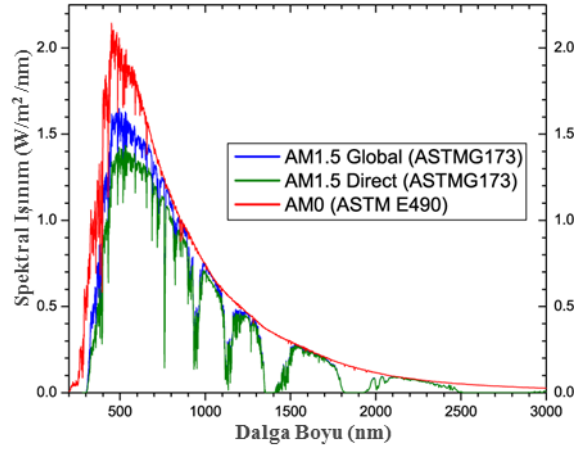
$$FF = \left( \frac{V_{mp} \cdot I_{mp}}{V_{oc} \cdot I_{sc}} \right); P_{mp} = V_{mp} \cdot I_{mp}$$

Güneş pillerinde verim hesaplanabilmesi için devreden elde edilen çıkış gücünün ( $P_{mp}$ ) , hücre üzerine düşen ışık yoğunluğuna ( $P_{in}$ ) oranının bilinmesi gerekmektedir. Ayrıca bunun yanında iyi bir verim hesabının yapılabilmesi için hücresinin santimetre kare başına düşecek olan ışığın yoğunluğu, dolum arpanı, açık devre voltaj değerini ve kısa devre akım değerlerini de bilmek gerekmektedir (Hafez vd., 2010; Fonash, 2010; Chen, 2011; Lellig, 2011) .

$$n = \frac{V_{oc} \cdot I_{sc} \cdot FF}{P_{in}}$$

Dünya ve güneş arasındaki mesafeye bağlı olarak dünya ya düşen ışık yoğunluğu yaklaşık olarak  $1325 \text{ W/m}^2$  ve  $1412 \text{ W/m}^2$  arasında değişkenlik göstermektedir. Güneş hücrelerinin Dünya atmosferinin dışında (uzay ortamında) yapılabilecek performans araştırmaları için ışık spektrumu AM 0 kullanılır.

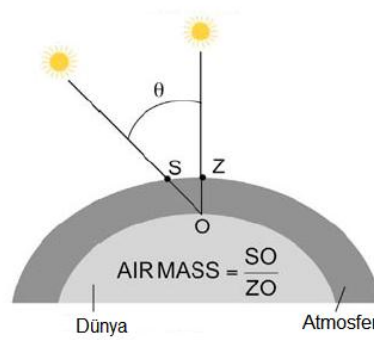
Işığın atmosfer aracıyla uzaya yansıtılması sonucu yansıyan ışık uzay atmosferinde soğurulur. Bu yüzden yeryüzüne gelen ışık yoğunluğunda değişimler görülür. (Würfel 2005) .



**Şekil 2.11.** Güneş ışığı spektrumu (<http://www.pveducation.org/pvcdrom/appendices/standard-solar-spectra>).

Buna ilişkin geliştirilen grafik şekil 2.11’de verilmiştir. Burada güneşten direk yeryüzüne gelen ışınların değeri AM 1.5 D ile gösterilirken, gelen ışığın bir bölümü uzay atmosferi tarafından soğurulması sonucu yeryüzüne ulaşan ışığın değeri AM 1.5 G olarak verilmiştir. Ayrıca bu değer standartlarda 1.5 atmosfer kalınlığını da göstermektedir.

$$AM = \frac{1}{\cos \theta}$$



**Şekil 2.12.** AM için şekilsel gösterimi.

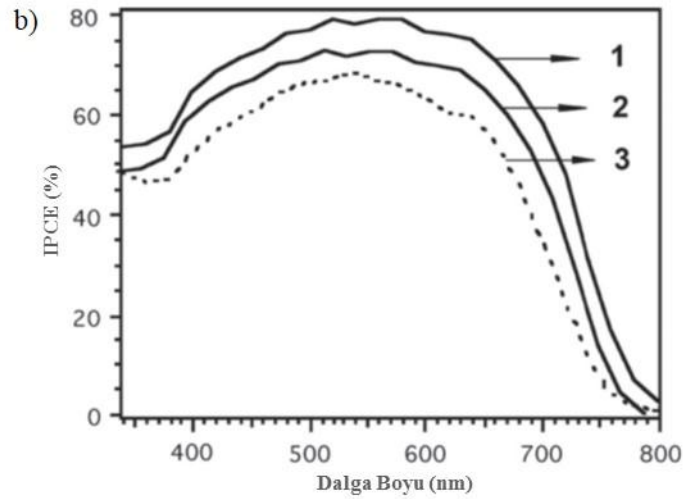
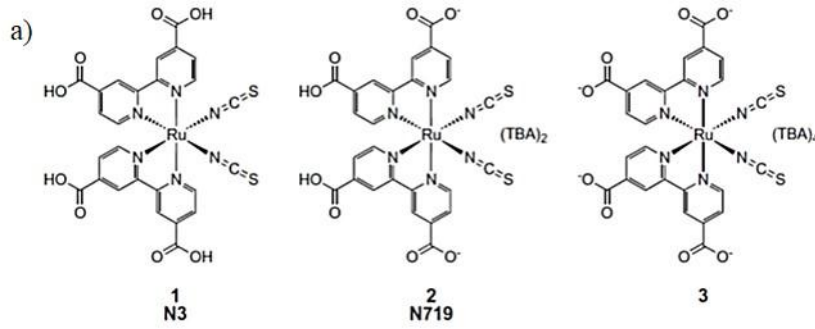
Dünya üzerinde yer alan herhangi bir yer ile güneşin yaptığı açı şekil 2.12’de de gösterildiği üzere  $\theta$  olarak tanımlanır. Burada ki  $\theta$  açısı yaklaşık olarak  $48.2^\circ$  olduğu bilinmektedir. Ve buradaki  $\theta$  açısına denk gelen atmosfer kalınlığı yaklaşık olarak 1.5 atmosfer kalınlığına eşit olduğu bulunmuştur. Buna ek bilgi olarak güneş hücrelerin üzerine gelen ışığın

yoğunluğu bazı parametrelere göre değişmektedir. Bu parametreler arasında hücrenin dünya üzerindeki konumu, bulunduğu mevsim ve mevsimlere göre değişkenlik gösteren hava koşulları yer almaktadır (<http://www.pveducation.org/pvcdrom/appendices/standard-solar-spectra>).

Genel olarak hücre performansında bir diğer önemli parametre ise IPCE ölçümleridir. IPCE ölçümleri hücre üzerine gelen ışığın hangi dalga boyu aralıklarında daha yüksek akıma çevirdiğini belirlemektir.

IPCE ölçümlerinde temel olarak kullanılan denklem aşağıda verilmiştir (Hagfeldt vd. 1995).

$$IPCE(\lambda) = \frac{I_{sc}}{\lambda P_{in}}$$



**Şekil 2.13.** IPCE değerleri verilen farklı boya türleri (Hagfeldt vd. 1995).

IPCE değerleri verilen boya çeşitleri kullanılan hücrenin verimini direkt olarak etkileyen bir parametredir. Her farklı boya içindeki kimyasal bileşimin vermiş olduğu etkiye



göre gelen ışıktan farklı şekilde etkilenmektedir. şekil 2.13 a)'da yapıları görülen N3 ve N719 boya eşitleri boya duyarlı güneş pili çalışmalarında sıklıa karşımıza çıkmaktadır. N3 ve N719 boya çeşitlerinin daha sıklı kullanılmasınn sebebi görünür ışık tayfindan oldukça fazla etkilendikleri şekil 2.13 (b)'de verilmiştir.

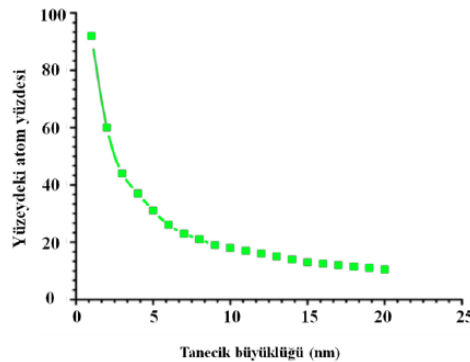


### 3. BOYA DUYARLI GÜNEŞ PİLLERİNDE KATALİZÖR GEREKSİNİMİ

Son zamanlarda boya duyarlı güneş pillerinde yeterli verim elde edilememesinin sonucunda ortaya katalizör gereksinimi çıkmıştır. Bu nedenle daha çok platin ve platin gruplarından (geçiş metalleri) oluşan katalizörler sentezlenerek boya duyarlı güneş pillerinde kullanılmaya başlanmıştır. Fakat saf olarak kullanılan platinden istenilen düzeyde verim alınmadığı için aynı zamanda daha yüksek yüzey alanı oluşturmak adına destek maddeleriyle birleştirilmiş bir katalizör grubu oluşturulmuştur. Saf platin oldukça pahalı bir malzemedir. Bu yüzden destek maddeleriyle oluşturulmuş katalizörler sayesinde maliyet açısından çok daha uygun hale gelmektedir.

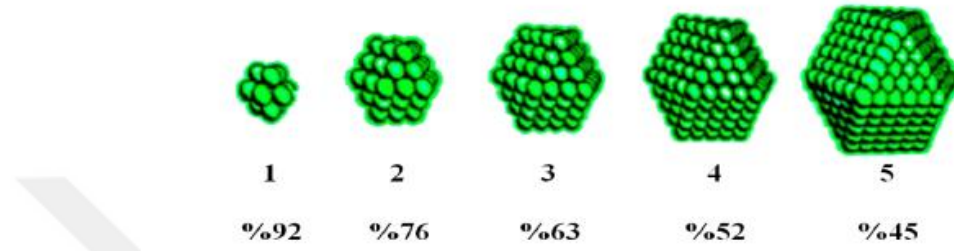
#### 3.1. Katalizör Olarak Kullanılan Geçiş Metal Nanopartikülleri

Boyutları 1-10 nm arasında değişen kolloidal yapıya sahip olan parçacıklar geçiş metal nanoparçacıkları olarak isimlendirilirler. Bu nanopartiküllerin sahip olduğu bazı parametreler vardır. Bu parametrelerin içerisinde şekil, boyut ve morfolojik yapı bulunmaktadır. Bu yüzden külçe metallere göre yüzey alanı, optik özellikleri, mekanik özellikleri, kristal yapıları farklılık göstermektedir. Örneğin parçacık boyutu 2.5 nm ye sahip olan altın nanoparçacıklar yaklaşık olarak  $\sim 300$  °C erimektedir. Fakat daha büyük boyuttaki altın plakalar yaklaşık olarak  $1064$  °C eridiği gözlemlenmiştir. Bu örnekten de anlaşılacağı üzere nano boyuta inildikçe maddeler farklı davranışlar gösterebilmektedir. Bu örneğe destek olarak Şekil 3.1 'de parçacık boyutundaki küçülme katalizörün yüzey alanını artırarak katalitik aktivitesinin yükseldiği anlatılmaktadır. Bu sebeple de katalizör seçiminde nanokatalizörlerin külçe yapıdaki metallere göre çok daha kullanışlı ve verimli olduğu söylenebilmektedir (Klabunde vd. 1996).



**Şekil 3.1.** Yüzeydeki atom yüzdesinin tanecik büyüklüğüne bağlı olarak değişimini gösteren grafik.

Metal nanopartiküllerin hacmi başına düşen yüzey alanının sahip olduğu toplam atom sayısı ile arasındaki ilişki şekil 3.2’ de verilmiştir. Küçülen parçacık boyutu etkisine bağlı olarak heterojen katalizörlerin yüzey alanındaki artış oldukça dikkat çekicidir. (Özkar, 2009). Ortaya çıkan bu durum sayesinde boya duyarlı güneş pillerinde oldukça aktif ve kararlı yapıda olan nano boyuta sahip katalizörlerin kullanımı mümkün görülmüştür.



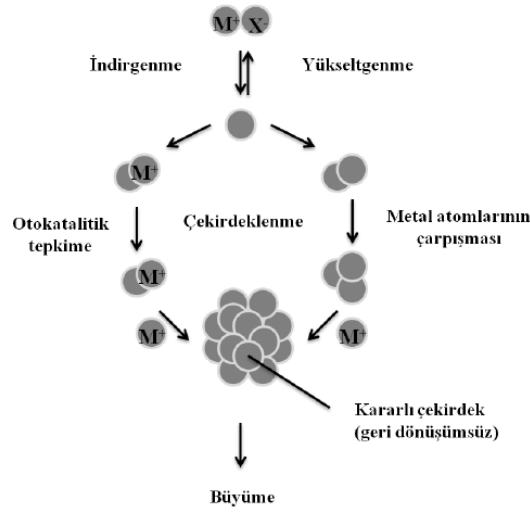
**Şekil 3.2.** Metal nanopartiküllerin yüzeylerindeki atom yüzdeleri ile toplam atom sayısı arasındaki bağıntının gösterimi.

Kullanılacak olan katalizörlerin sentezi için birçok farklı yöntem geliştirilmiştir. Bu yöntemlerin en başında kimyasal indirgeme, elektrokimyasal, termoliz, fotoliz ve radyoliz yöntemleri yer almaktadır.

### 3.1.1. Kimyasal indirgenme yöntemi ile nanokatalizörlerin sentezlenmesi

Nanoparçacık sentezinde oldukça sık kullanılan kimyasal indirgeme yönteminde sodyum norhidrür, hidrazin, amonyak boran, sodyum sitrat gibi indirgeyiciler sayesinde geçiş metal tuzlarının indirgenmesi sağlanır. (Roucoux vd., 2002). Gerçekleştirilen indirgenme işlemi organik çözücüde ya da sulu ortamda yapılabilmektedir. İndirgenme işlemi sırasında farklı derişimler kullanılarak da sentez yapılabilir. Ancak bu durumda nanoparçacıkların dağılımı, şekli ve boyutunu değiştirmektedir. Bunun yanı sıra en başlangıçta kullanılan metal tuzlarında değişen derişimlerin de sentez yapılabilmektedir. Bu durumda nano parçacıkların dağılımı ve boyutu üzerinde farklı durumlar ortaya çıkarmaktadır (Maase, 1999).

Kimyasal indirgenme yönteminde şekil 3.3’te de gösterildiği üzere ilk adım kullanılacak olan metal tuzu uygun çözücüde çözünmesi sağlanır. Daha sonraki adım ise indirgen maddenin ilavesiyle devam etmektedir. Sisteme indirgen maddenin eklenmesinin ardından kararsız yapıdaki sıfır değerlikte parçacıkların oluşumu gerçekleşmektedir.



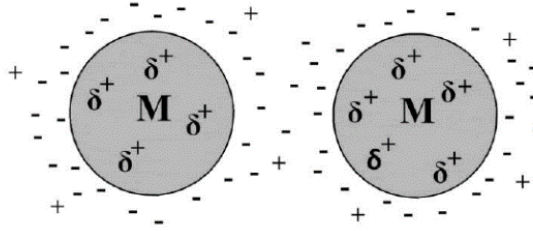
**Şekil 3.3.** Kimyasal indirgenme yöntemi ile oluşan nanoparçacıkların şekilsel gösterimi (Roucoux vd. 2002).

### 3.1.2. Geçiş metal nanopartiküllerin kararlılaştırılması

Kimyasal indirgenme işlemi aşamalarından olan indirgen maddenin ilavesinden sonra kararsız nanoparçacıklar çözelti içinde asılı halde kalır. Asılı halde olan ve oldukça kararsız yapıda olan nanoparçacıklar bir süre sonra bir araya toplanarak toplanma meydana gelir. Bu şekilde nanoparçacıklar toplanarak daha büyük boyutlara sahip parçacıklar oluştururlar bu da istenmeyen bir olaydır. Artan parçacık boyutu katalizörün ön görülen aktivitesinde düşüşe sebep olmaktadır. Bu toplanma olayının önüne geçmek için sentez işlemi sırasında kararlılaştırıcı yapıda olan kimyasalların kullanılması gerekmektedir. Gerçekleştirilecek olan bu kararlılaştırma işlemi geçiş nanoparçacıklarında iki farklı yöntemle yapılabilmektedir. Bunlardan ilki elektrostatik yöntem ikincisi ise sterik yöntemdir.

#### Elektrostatik kararlılaştırma

Kimyasal indirgeme yönteminde indirgen ilavesinden sonra çözücü içinde asılı kalan nanoparçacıkların kararlılaştırması için elektrostatik kararlılaştırma yöntemi kullanılmaktadır. Bu yöntem ile nanoparçacıkların üzerinde katyon ve anyonların etkileşimi sonucu elektriksel bir çift tabaka oluşturması sağlanır. (Şekil 3.4) (Aiken vd., 1996). Böylece nanoparçacıklar arasında meydana gelen itme çekme kuvveti etkisiyle elektriksel tabakadaki etkileşimin yüksek seviyeye çıkması sonucu nanoparçacıkların birbirine yaklaşıp toplanmasını engellemektedir. Bu kararlılaştırma yönteminde karboksilatlar veya halojenürler gibi iyonik türlerin kullanılmasıyla nanoparçacıkların kararlı duruma geçmesi sağlanmaktadır.



**Şekil 3.4.** Nanoparçacıklar arasındaki itme çekme kuvveti etkisine ile ortaya çıkan elektrostatik kararlaştırma.

### **Sterik Kararlaştırma**

Kararlaştırma işleminde daha çok kullanılan Sterik kararlaştırma da oligomerlerin ya da polimerlerin kullanılması sonucu nanoparçacıkların üzerinde belli bölgelerde kullanılan yapılar adsorbe olmaktadır. Bu sayede oldukça fazla sayıda zayıf bağlanmalar oluşarak bir tabaka meydana gelmektedir. (Şekil 3.5) Bu kararlaştırma yönteminde nanoparçacıkların etrafını saran polimer yapıdaki malzemeler yarattıkları sterik etkiden dolayı nanoparçacıkların bir araya gelerek topaklanmasını engellemektedir (Schmid, 2008). Kararlaştırıcı olarak sadece polimer yapılar değil uzun zincir yapısına sahip organik bileşiklerde (örneğin oleylemin) kullanılmaktadır (Aiken ve Finke, 1999).

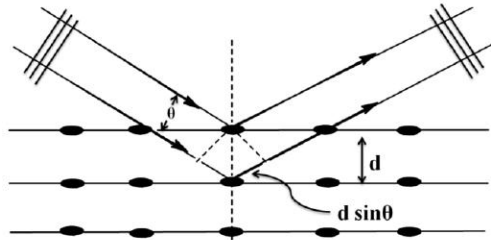
## 4. HAZIRLANAN NANOKATALİZÖRÜN KARAKTERİZASYONUNDA KULLANILAN TEKNİKLER

### 4.1. X-Işını Kırınımı (XRD)

Nanokatalizörün karakterizasyonu için kullanılan X-Işını Kırınımı (XRD) spektroskopisi çalışma prensibi nanoparçacığın içerisinde yer alan her bir kristal fazın o faza özgün olan atomik dizilimleri esasına bağlı olarak, X-ışınlarının kırılması ilkesine dayanmaktadır. X-Işını Kırınımı (XRD) spektroskopisinden elde edilen kırınım zirveleri sonuçları her bir kristal faz için tanımlanması ayrı yarı yapıldığı için bu spektroskopi sistemini parmak izi tanıma sistemiyle benzetmek mümkündür. XRD analizinde, çok az numuneden bile ölçüm yapılabilirken ölçüm sırasında numune asla hasar görmez. Sir William H. Bragg ve Sir W. Lawrence Bragg tarafından keşfedilerek geliştirilen X-ışınlarının kırınımı yasası aşağıda verilen Bragg Kanunu ile açıklanmıştır (Warren, 1990).

$$n \lambda = 2d \sin \theta$$

Şekil 4.1'te yukarıda verilmiş olan Bragg kanunu açıkça anlatılmıştır. Burada  $n$ ,  $\lambda$ ,  $d$  ve  $\theta$  sırasıyla kırınım sabiti, dalga boyu, kafes aralığı ve kırılma açısını göstermektedir (He, 2009).

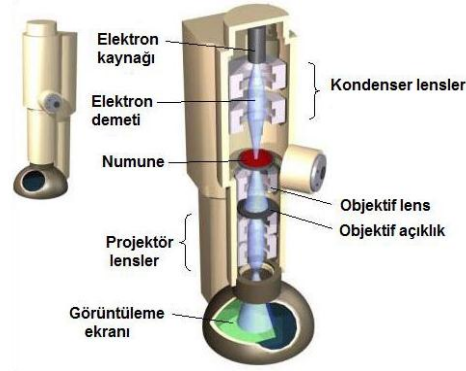


Şekil 4.1. X-Işını Kırınımının şekilsel gösterimi.

### 4.2. Transmisyon Elektron Mikroskobu (TEM)

Oldukça yaygın olarak kullanılan Transmisyon Elektron Mikroskobu (TEM) karakterizasyon tekniği çok ince bir numune içerisinden yüksek enerjili elektronların ile geçirilmesi ortaya çıkan bir görüntüleme tekniğidir. Transmisyon Elektron Mikroskobu tekniğinde elektronlar ışık kaynağı olarak kullanılmaktadır. Bu yüzden Transmisyon elektron mikroskobu tekniği bize Å boyutunda görüntüleme imkanı sunmaktadır. Bu görüntüleme tekniğinde numune ile elektronların etkileşimi sonucu ortaya çıkan görüntü CCD kamera ile

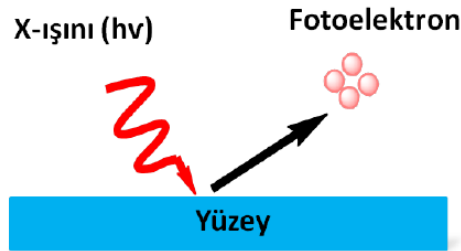
görüntülenir. TEM analizi yapılırken bütün aşamalar vakum altında gerçekleştirilir. Şekil 4.2’ de genel olarak Transmisyon Elektron Mikroskobu cihazı gösterilmiştir.



Şekil 4.2. Transmisyon elektron mikroskobu (Carter ve Williams, 2009).

### 4.3. X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS)

Malzeme karakterizasyonunda kullanılan bir diğer teknik X-Işını Fotoelektron Spektroskopisidir (XPS). XPS, malzemelerin yüzey oksidasyon durumları hakkında bilgi veren oldukça yaygın olarak kullanılan bir karakterizasyon tekniğidir. XPS tekniği ile numunelere ilişkin stokiometrik oranları, yüzeydeki atomik bileşimin yüzde dağılımı, kaplama kalınlığı gibi konular hakkında bilgi vermektedir.



Şekil 4.3. Çekirdek düzeylerinden saçılan elektron enerjilerini X-Işını Fotoelektron Spektroskopisinde (XPS) gösterimi.

X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi analiz tekniğinde X ışınlarına, filtresiz Al K $\alpha$  veya Mg K $\alpha$  ışınlarına maruz kalan incelenen numunenin yüzeyindeki atomlar gösterdikleri kinetik enerji ile yüzeyden saçılır (Şekil 4.3). Atomların göstermiş oldukları bu kinetik enerji X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi analiz tekniği ile ölçülmektedir. XPS analiz tekniği sonucu elde

edilen enerji spektrumundaki piklerin konumuna ve yoğunluğuna bağlı olarak numunenin yapısı ile ilgili kimyasal bilgiler verir (Watts ve Wolstenholme, 2003).

#### **4.4. Raman Spektroskopisi**

Raman spektroskopisi, genellikle bir lazer kaynağından monokromatik ışığın elastik olmayan sağılmasına dayanan bir spektroskopi tekniğidir. Elastik olmayan saçılma, monokromatik ışıktaki fotonların frekansının bir numune ile etkileşime girdiğinde değiştiiği anlamına gelir. Lazer ışığının fotonları örnek tarafından emilir ve sonra yeniden gönderilir. Yeniden gönderilen fotonların frekansı, Raman etkisi olarak adlandırılan orijinal monokromatik frekansa kıyasla yukarı veya aşığı kaydırılır. Bu kayma, moleküllerdeki titreşimsel, dönme ve diğer düşük frekanslı geçişler hakkında bilgi sağlar. Raman spektroskopisi katı, sıvı ve gaz numuneleri incelemek için kullanılabilir.



## 5. MATERYAL VE METOT

### 5.1. Kimyasallar Cihaz ve Diğer Ekipmanlar

Bu tez çalışmasının ölçümlerinde Xenon lamba güneş simülatörü (Newport) ve Gamry interface 3000 marka potansiyostat cihazlarıyla deneyler tamamlanmıştır. Çalışmalar sırasında kullanılan diğer ekipmanlar:

- ISOLAB manyetik karıştırıcı
- SHIMADZU AY220 analitik terazi
- Mikro pipet

Bu tez çalışmasında; Çok Duvarlı Karbon Nanotüp, Sülfirik Asit, Hidroklorik Asit, Nitrik Asit,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  ve Hidrazin Hidrat Sigma Aldrich firmasından temin edildi. Deney sırasında kullanılan tüm cam malzemeleri steril olması için Asetonla temizlenmiştir. Ardından saf suyla yıkanıp etüvde  $150\text{ }^\circ\text{C}$ 'de kurutulmuştur. Çalışmalar esnasında  $10\text{ mM LiI}$ ,  $1\text{ mM I}_2$ ,  $0.1\text{ M LiClO}_4$  çözeltileri kullanılmıştır.

### 5.2. Metot

#### 5.2.1. Çok duvarlı karbon nanotüplerin fonksiyonelleştirilmesi

Tez çalışmasında kullanılan ÇDKNT 'ün fonksiyonelleştirilmesi işleminde  $10\text{ mL HCl}$  içerisine  $10\text{ mg ÇDKNT}$  ilave edilerek  $2\text{ saat}$  süreyle ultrasonikatörde karıştırılmıştır. Daha sonra çözeltiliye  $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{HNO}_3$  (3:1) ilave edilmiştir.  $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{HNO}_3$  'ün ilave edilmesinden sonra sistem  $1\text{ saat}$  geri soğutucuya alınarak  $90\text{ }^\circ\text{C}$ 'de sürekli karıştırıldı. Fonksiyonelleştirme işleminde asitle muameleye maruz kalan ÇDKNT çözeltilisinde  $\text{pH}$   $6$  olana kadar saf suyla yıkanmıştır. Yıkama işleminin ardından çözeltili filtre kağıdı yardımıyla süzölmüştür. Filtrasyon işleminden sonra  $50\text{ }^\circ\text{C}$ 'de  $12\text{ saat}$  boyunca etüvde kurutulmuştur.

#### 5.2.2. *f*-ÇDKNT ile desteklenmiş Pt nanomalzemelerin sentezi

Pt NPs @ *f*-ÇDKNT nanomalzemelerinin sentezi mikrodalga yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Mikrodalga yönteminde  $\text{PtCl}_4$  çözeltilisi ile indirgenme maddesi olan Etilen Glikol (EG) kullanılmıştır. İlk olarak,  $80\text{ mg}$  işlevselleştirilmiş ÇDKNT, sonikasyon altında  $25\text{ mL}$  Etilen Glikol üzerine yavaşça ilave edilmiştir. Sonikasyon işlemi *f*- ÇDKNT 'ler çözücü içinde tamamen dağılana kadar devam edilmiştir. Ardından homojen dağılan solüsyona  $4.0\text{ mL}$   $0.05\text{ M PtCl}_4$  eklenmiştir. Çözeltiliye  $\text{PtCl}_4$ 'ün eklenmesinin ardından koyu siyah renk elde edilmiştir. Daha sonra çözeltiliye yavaş yavaş  $0.8\text{ mL}$   $0.04\text{ M NaOH}$  ilave edilmiştir. NaOH ilavesinden sonra çözeltilinin bulunduğu beher mikrodalga fırına ( $1200\text{ W}$ ) yerleştirildi. Bu

şekilde 60 saniye mikrodalga işlemine tabi tutuldu. Bu işlemden sonra karışım 2 saat boyunca 90 ° C'de reflux yapılmıştır. Reflux işleminden sonra çözelti oda sıcaklığında soğutularak gece boyunca 60 °C'de vakum altında kurutulmuştur. Böylece nihai ürün elde edilmiştir.

### 5.2.3. CE ve DSSC'lerin Hazırlanması

Ultrasonik koşullarda, 4 mg Pt NPs @ *f*-ÇDKNT homojen ve seyreltik bir macun oluşturmak için 1 mL etanolde 30 dakika karıştırıldı. Ardından oluşturulan macunun alanını ve kalınlığını kontrol etmek için yapışkan bantla çerçevelenmiş temiz bir indiyum katkılı kalay oksit cam substrat (ITO, 12 Ω cm<sup>-2</sup> Solaronix SA, İsviçre) üzerine yayılımı sağlandı. Son olarak, üretilen CE, 60 ° C'de vakum altında elektrokimyasal ve fotovoltaiik ölçümler için kurutuldu.

TiO<sub>2</sub> foto-anot filmi aşağıdaki gibi hazırlandı; 4 mg ticari P25 tozu (Degussa) ve 1 mg hidroksipropil selüloz (Aldrich), 10 mL dietilen glikol bağlayıcı içinde bir yapışkan macun oluşturmak için 2 saat boyunca güçlü karıştırma altında çözülmüştür. Oluşturulan macun doktor blade metodu ile ITO substratının üzerine yayıldı ve 30 dakika süreyle ultrasonik banyoda aseton, etanol ve deiyonize su ile temizlenmiştir. Daha sonra TiO<sub>2</sub> kaplı ITO, 500 ° C'de kalsine edilmiştir. P25 NP'lerin bağlanmasını artırmak için, foto-anot buz gibi soğuk bir TiCl<sub>4</sub> sulu çözeltisine (0.2 M) batırıldı ve P25 partiküllerinin yüzeyinde ince bir TiO<sub>2</sub> tabakasını kaplamak için 70 ° C'de 30 dakika ısıtıldı. Bu işlemden sonra TiO<sub>2</sub> kaplı olan alanı 0.25 cm<sup>2</sup> olacak şekilde ayarlanarak tekrar 30 dakika 450 °C'de kalsine edildi ve 80 °C'ye soğutulduktan sonra TiO<sub>2</sub> kaplı film, 0.3 mM cis-bis (izotiyosiyanato) bis (2,20-bipiridil-4,40-dikarboksilat) Ru (II) bis-tetrabütülamonyum boya (N719) karışımına daldırılarak 24 saat bekletildi. DSSC'ler, yukarıdaki CE'ler ile boya kaplanmış TiO<sub>2</sub> fotoanotları sıkıştırılarak hücreler oluşturulmuştur.

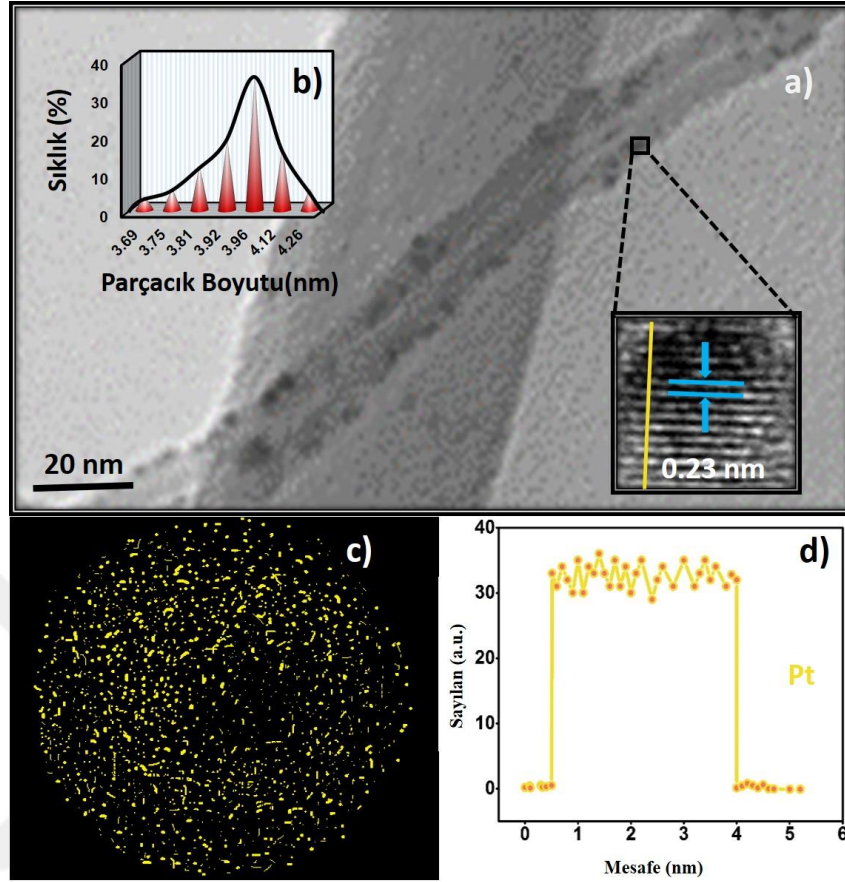
## 6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

### 6.1. Pt NPs @ *f*-ÇDKNT Nanomateryalinin Karakterizasyonu

Bu tez çalışmasında sentezlenen nanomalzemenin (Pt NPs @ *f*-ÇDKNT) karakterizasyonu XRD, TEM, HRTEM, XPS, ve Raman Spektroskopi teknikleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

#### 6.1.1. Pt NPs @ *f*-ÇDKNT nanomalzemesinin Transmisyon Elektron Mikroskobu (TEM) analizi

Sentezlenen nanomalzemenin TEM analizi Şekil 6.1.'de verilmiştir. Pt NPs @ *f*-ÇDKNT nanomalzemesinin TEM analizine bakıldığında nano yapıda herhangi bir topaklanma olmadığı ve yapıdaki nanoparçacıkların homojen dağıldığı görülmüştür. Ayrıca *f*-ÇDKNT üzerinde homojen dağılan Pt nanoparçacıkların ortalama parçacık boyutu 100 parçacık üzerinden hesaplanmıştır. Sonuç olarak ortalama parçacık boyutu 3.96 nm olarak bulunmuştur. TEM analizi sonucu elde edilen parçacık boyutu Pt NPs @ *f*-ÇDKNT 'ün XRD sonucu elde edilen parçacık boyutu ile yakın olduğu görülmüştür. Pt NPs @ *f*-ÇDKNT'ün TEM ile beraber alınan Yüksek Çözünürlüklü Transmisyon Elektron Mikroskobu (HRTEM) sonucunda ise Pt'nin atomik örgü saçakları net bir şekilde görülmüştür (Şekil 6.1.). HRTEM sonucunda Pt(111) için örgü saçak boşlukları 0.23 nm olduğu görülmüştür. Elde edilen bu değer literatürde yer alan Pt örgü saçak parametre değerlerle yakın ve doğru olduğu kanıtlanmıştır (Çelik vd., 2016; Goksu vd., 2016; Aday vd., 2016).



**Şekil 6.1.** (a) Pt NPs @ *f*-ÇDKNT 'lerin TEM ve HR-TEM görüntüleri, (b) partikül büyüklüğü histogramı, (c) EELS elemental renk haritalaması, (d) Pt NPs @ *f*-ÇDKNT okunda taranan EELS çizgi profili.

### 6.1.2. Pt NPs @ *f*-ÇDKNT nanomalzemesinin X-Işını Kırınımı (XRD) analizi

Sentezlenen Pt NPs @ *f*-ÇDKNT nanomalzemesinin kristal yapısı hakkında bilgi edinmek için XRD analizi yapılmıştır. Şekil 6.2.'de Pt NPs @ *f*-ÇDKNT nanomalzemesinin XRD analizinin sonucu verilmiştir. Yapılan XRD analizi sonucunda yapının yüzey merkezli kübik yapıya sahip olduğu anlaşılmıştır. Şekil 6.2.'deki yapıda Pt(111), (200), (220) ve (311) kırınım pikleri açıkça görülmektedir. Ayrıca nano yapıda 26.8 °C'de gözükken C(002) kırınım piki *f*-ÇDKNT 'ün varlığını ispat etmektedir. XRD analizinin sonucunda ortalama kristal boyutu aşağıda formülü verilen Scherrer denklemi ile hesaplanmıştır. Ortalama kristal boyutu hesaplanırken en şiddetli pik olan Pt(111) kırınım piki hesaba katılmıştır. Böylece Pt NPs @ *f*-ÇDKNT nanomalzemesinin Scherrer formülünün hesaplanan ortalama kristal boyutu 3.92 nm olarak hesaplanmıştır.

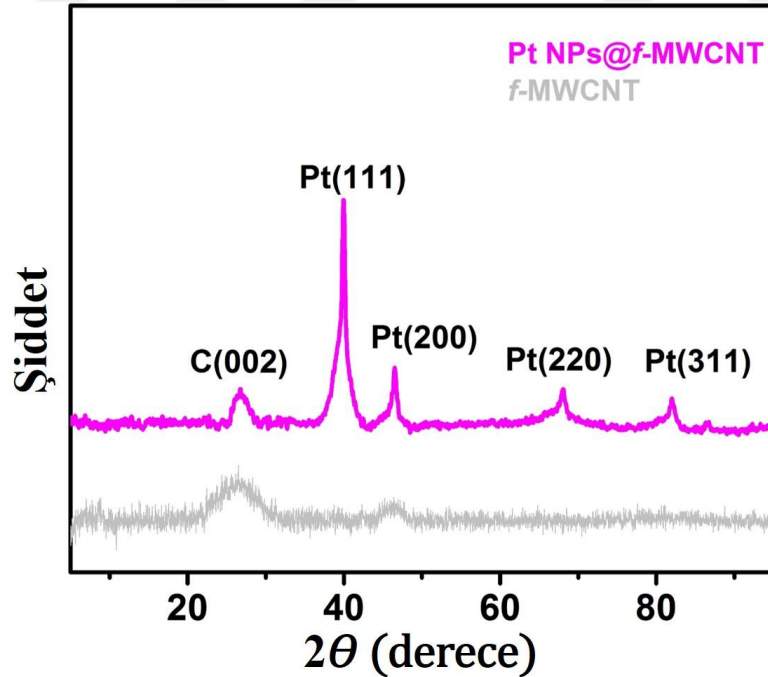
$$d(\text{\AA}) = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta}$$

Burada ortalama kristal parçacık boyutu için kullanılan Scherrer denkleminde,

$d$  = parçacık boyutunu,  $k$  = katsayı (0,9),  $\lambda$  = X-ışını dalga boyunu (1,54056 Å),  $\beta$  = İlgili kırılma pikinin tam genişliğinin yarım maksimum noktası (rad),  $\theta$  = Pikin maksimum yükseklikteki açısını (rad) göstermektedir.

Pt NPs @  $f$ -ÇDKNT nano yapısının örgü parametresi Pt(220) kırınım piki kullanılarak hesaplanmıştır. Aşağıdaki denklemden yararlanarak yapılan hesaplamalar sonucunda Pt NPs @  $f$ -ÇDKNT nano yapısının örgü parametresi 3.92 Å olarak bulunmuştur. Ortaya çıkan örgü parametresi değeri literatürdeki saf Pt için verilen örgü parametresiyle uyum içinde olduğu anlaşılmıştır (Celik vd., 2016; Sen vd., 2017; Erken vd., 2015; Sen vd., 2017; Pamuk vd., 2015; Sen vd., 2017).

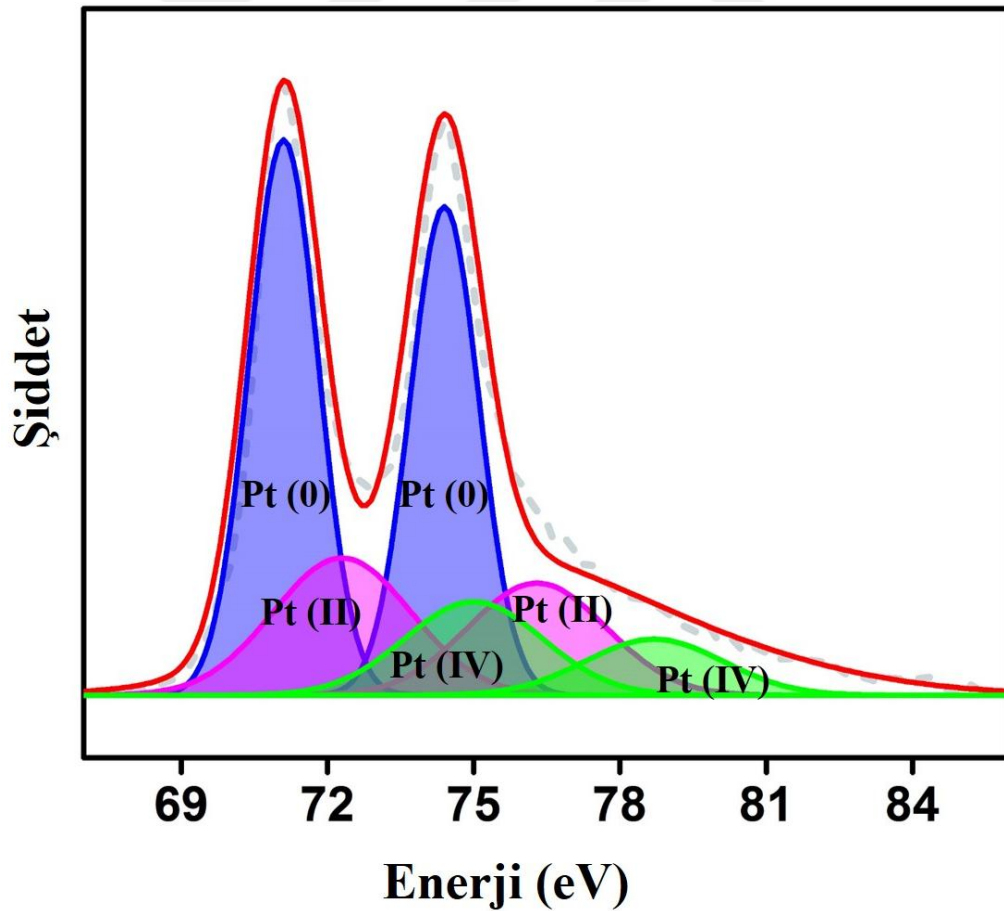
$$\sin\theta = \frac{\lambda\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{2a} \text{ (kübik yapı için)}$$



Şekil 6.2. Pt NPs @  $f$ -ÇDKNT nanomalzemesine ait XRD analiz görüntüsü.

### 6.1.3. Pt NPs @ *f*-ÇDKNT nanomalzemesinin X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) analizi

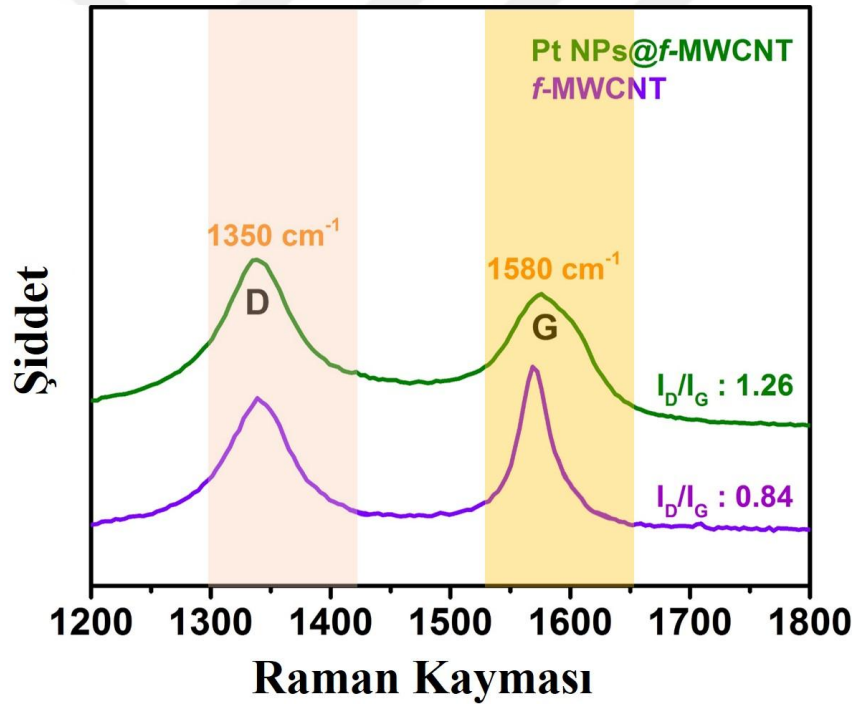
Sentezlenen nanomalzemenin yapısındaki Platinin oksidasyon durumunu gözlemlemek için XPS analizi tekniği kullanılmıştır. Gerçekleştirilmiş olan XPS analizi sonucu şekil 6.3' te verilmiştir. Şekil 6.3' te görüldüğü üzere yaklaşık olarak 71,0 ve 74,1 eV değerlerinde ikili metalik platin sinyalleri görülmektedir. XPS analizi sonucu Gaussian-Lorentzian metodu yardımıyla Platinin yükseltgenme basamağı belirlenmiştir. Sentezlenmiş olan Pt NPs @ *f*-ÇDKNT nanomalzemesinde 4f7/2 ile 4f5/2 oranı (4:3) literatürle kıyaslandığında gayet uyumlu bir sonuç olduğu görülmüştür. Ayrıca XPS analizinde görülen yaklaşık olarak 74,4 ve 77,7 eV'da görülen piklerin PtO<sub>2</sub> ve/veya Pt(OH)<sub>4</sub> ile ilgili olup, bu piklerin muhtemelen indirgenmemiş Pt ve tekrardan yükseltgenen Pt den dolayı olduğu söylenebilir.



Şekil 6.3. Pt NPs @ *f*-ÇDKNT nanomalzemesine ait XPS analiz görüntüsü.

#### 6.1.4. Pt NPs @ *f*-ÇDKNT nanomalzemesinin Raman Spektroskopisi (RS) analizi

Pt NPs @ *f*-ÇDKNT nanomalzemesi için yapılan Raman analizi şekil 6.4'te verilmiştir. Raman analizi karbon türevi malzemelerdeki yapıda düzenli ve düzensizlik durumunu belirlemek için kullanılmıştır. Raman analizi sonucunda görüldüğü üzere yapının dikkat çeken dağılıma zirvelerinin pikleri yaklaşık olarak 1350 ve 1580  $\text{cm}^{-1}$ 'de ortaya çıkmıştır.  $I_D / I_G$  oranı D ve G bandının yoğunluk oranını anlatmaktadır. Ayrıca *f*-ÇDKNT'nin kusurlarını veya modifikasyon derecesini görmek için de  $I_D / I_G$  oranı kullanılmıştır. Bu çalışmada *f*-ÇDKNT'nin ve Pt NPs @ *f*-ÇDKNT hesaplanan  $I_D / I_G$  değerleri sırasıyla 0.84 ve 1.26'dır. Bu sonuçtan da anlaşılacağı üzere *f*-ÇDKNT'nin kendi yapısından çıkıp Pt ile bağlandığını ve ortaya yeni bir nanomalzeme çıktığının göstergesidir.

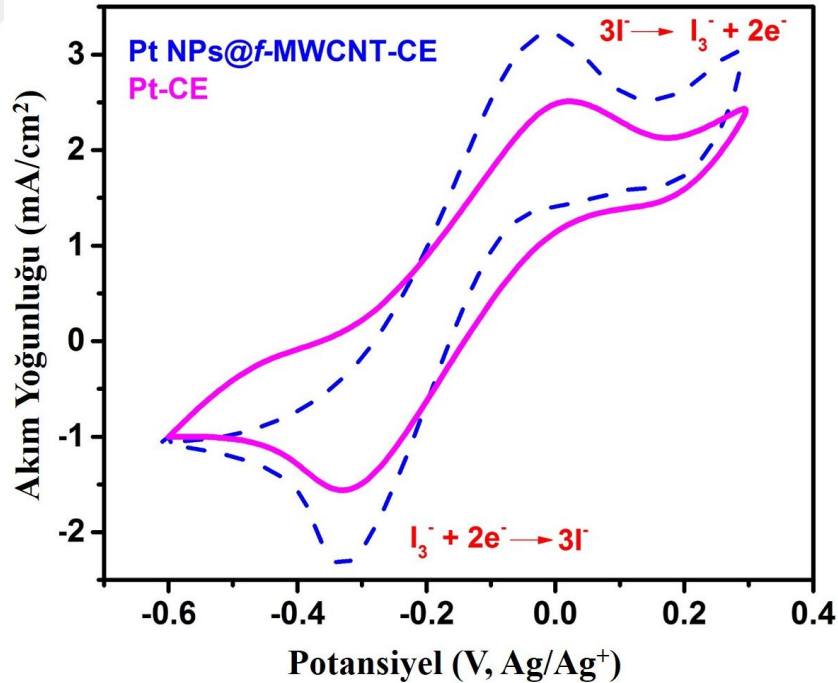
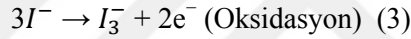
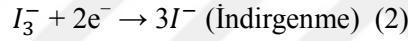


Şekil 6.4. Pt NPs @ *f*-ÇDKNT nanomalzemesine ait Raman analiz görüntüsü.

### 6.1.5 Sentezlenen nanomalzemelerin elektrokimyasal uygulamaları

Sentezlenmiş olan nanomalzemelerin uygun görülen karakterizasyon işlemlerinin tamamlanmasının ardından nanomalzemenin elektrokimyasal performansını gözlemek için döngüsel voltametri ile çalışılmıştır.

Pt-CE ve Pt NPs @ *f*-ÇDKNT-CE ile hazırlanan elektrotlarının elektrokimyasal davranışını gözlemek için Döngüsel Voltametri (CV) analizi kullanılmıştır. Döngüsel Voltammetrik analizi 0.01 M, 0.001 M I<sub>2</sub> ve 0.1 M LiClO<sub>4</sub> içeren bir asetonitril çözeltisi içinde 100 mV/s<sup>-1</sup> tarama hızında gerçekleştirilmiştir. Böylece şekil.6.5 de gösterildiği gibi, bir anodik tepe akımına (I<sub>pa</sub>) ve bir katodik tepe akımına (I<sub>pc</sub>) karşılık gelen iki çift belirgin redoks tepe noktası oluşmuştur. Burada gerçekleşen redoks reaksiyonu I<sup>-</sup>/ I<sub>3</sub><sup>-</sup> iyonlarının indirgenme ve oksidasyonu göstermektedir. Ayrıca açığa çıkan reaksiyon açıkça aşağıda gösterilmiştir.



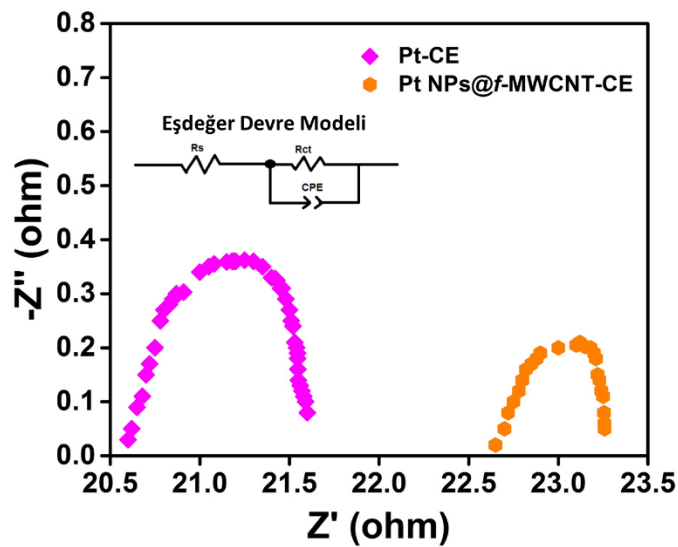
Şekil 6.5. Pt-CE ve Pt NPs @ *f*-ÇDKNT 'lere Döngüsel Voltametri sonucu.



Hazırlanan elektrotların elektrokimyasal verimleri (Pt-CE ve Pt NPs @ *f*-ÇDKNT-CE), aynı koşullar kullanılarak CV ölçümleriyle karşılaştırıldı. CV sonuçları, Pt NPs @ *f*-ÇDKNT-CE'nin, Pt-CE'den daha büyük  $I_{pa}$ ,  $I_{pc}$  ve daha yüksek elektro katalitik yeteneğe sahip olduğunu göstermiştir. Pt NPs @ *f*-ÇDKNT-CE'nin Pt-CE'ye göre üstün katalitik performansı, yeni hazırlanmış elektrotlarımızın etkinliğini kanıtlamıştır. Öte yandan, CE'lerin elektrokatalitik özellikleri, şekil 6.6 da gösterildiği gibi EIS ölçümleri kullanılarak da ölçülmüştür. Sonuçlar, 1  $cm^2$  çalışma alanına sahip iki özdeş CE'nin simetrik bir hücrede kullanılmasıyla elde edilmiştir. En göze çarpan önemli durumlardan biri hücre ölümlerinin yük aktarma direncidir ( $R_{ct}$ ). Literatürde DSSC'lerin daha yüksek aktivitesi için  $R_{ct}$  değerinin 10  $cm^2$ 'den düşük olması gerektiği söylenebilir. Çalışmamızda Pt NPs @ *f*-ÇDKNT-CE, Pt-CE'den ( $0.49 \text{ } \hat{A} \pm 0.04 \text{ } cm^2$ ) daha düşük  $R_{ct}$  değerleri ( $0.25 \text{ } \hat{A} \pm 0.03 \text{ } cm^2$ ) elde edilmiştir. Bu değerler Tablo 1' de verilmiştir. Böylece hazırlanan Pt NPs @ *f*-ÇDKNT-CE'nin daha yüksek elektrokatalitik performans gösterdiği söylenebilir.

**Çizelge 6.1.** Pt-CE ve Pt NPs @ *f*-MWCNT-CE hücrelerinin, seri direnç ( $R_s$ ), yük transfer direnci ( $R_{ct}$ ) ve yüzey pürüzlülüğü karekök ortalama ( $R_{ms}$ ) ile iletkenliği.

CE ELEKTROT	$\sigma \text{ } 10^3 \text{ (S } cm^{-1})$	$R_s \text{ (}\Omega \text{ } cm^2)$	$R_{ct} \text{ (}\Omega \text{ } cm^2)$	$R_{ms} \text{ (nm)}$
Pt	$17.12 \pm 1.26$	$20.32 \pm 0.47$	$0.49 \pm 0.04$	$10.37 \pm 0.08$
Pt NPs @ <i>f</i> -ÇDKNT	$1.95 \pm 0.09$	$22.78 \pm 0.24$	$0.25 \pm 0.03$	$22.69 \pm 5.01$



**Şekil 6.6.** Pt-CE ve Pt NPs @ *f*-ÇDKNT'e ait hücrelerin Nyquist çizimleri ve EIS spektrumlarına uygun olarak çizilmiş eşdeğer devre modeli.

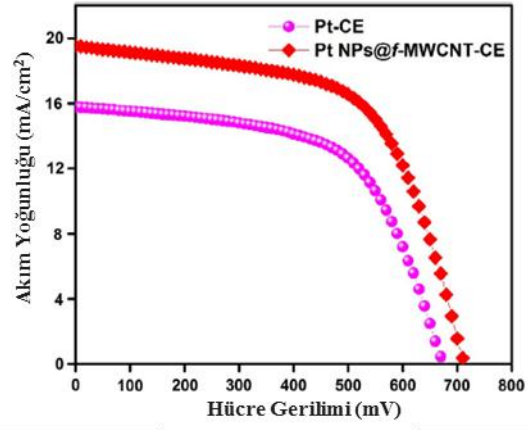
Bu yeni elektrot malzemesinin katalitik aktivitesini belirlemek için, iki özdeş CE'nin simetrik hücrelerini kullanarak EIS (Nyquist çizimleri) ölçümlerini yapıldı. Şekil 6.6'da kolayca görülebildiği gibi, bu EIS değerleri CV ile yapılan gözlemlerle iyi bir uyum içinde olduğu belirlenmiştir. Bu nedenle, hem CV hem de EIS ölçüm sonuçları, Pt NPs @ *f*-ÇDKNT-CE'nin, DSSC'lerde  $I_3^-$ 'ü indirgemedi Pt-CE'den daha yüksek bir elektrokatalitik kabiliyete sahip olduğu bulunmuştur. Pt NPs @ *f*-ÇDKNT-CE'ye sahip olan hücre ( $22.78 \text{ \AA} \pm 0.24 \text{ cm}^2$ ), Pt-CE'ye ( $20.32 \text{ \AA} \pm 0.47 \text{ cm}^2$ ) kıyasla daha yüksek seri direnç ( $R_s$ ) elde edilmiştir.

### 6.1.6 Sentezlenen nanomalzemelerin boya duyarlı güneş pilleri uygulamaları

Sentezlenen nanomalzemenin boya duyarlı güneş pilleri uygulamaları için fotovoltaik performansları değerlendirilmiştir. Şekil 6.7'de, sentezlenmiş olan Pt NPs @ *f*-ÇDKNT-CE'nin katalitik aktivitesi ve akım-gerilim (I-V) karakteristikleri,  $100 \text{ mW/cm}^2$  aydınlatmadaki Pt-CE ile karşılaştırılmıştır. Bu çalışma sonucunda kısa devre akım yoğunluğu ( $J_{SC}$ ) ve Pt-CE'nin enerji dönüşüm verimliliği gibi önemli hücre parametreleri sırasıyla  $\% 15.92 \pm 0.24 \text{ mA/cm}^2$  ve  $\% 6.59 \pm 0.12$  olarak hesaplanmıştır. Öte yandan, Pt NPs @ *f*-ÇDKNT-CE içeren DSSC, Tablo 2'de gösterildiği gibi,  $18.59 \pm 0.77 \text{ mA/cm}^2$  ve  $\eta 8.31 \pm 0.19$  arasında bir  $J_{SC}$  değeri verdiği gözlenmiştir. Yani Pt NPs @ *f*-ÇDKNT 'in göstermiş olduğu yüksek performans büyük bir yüzey alana sahip olmasıyla açıklanabilir.

**Çizelge 6.2.** Pt-CE ve Pt NPs @ *f*-MWCNT-CE fotovoltaik parametrelerinin  $100 \text{ mW/cm}^2$  ışıktaki karşılaştırılması.

CE	Voc (V)	FF (%)	Jsc	n (%)
Pt	0.69	60	15.92	6.59
Pt NPs @ <i>f</i> -ÇDKNT	0.71	63	18.59	8.31



**Şekil 6.7.** Pt-CE ve Pt NPs @ *f*-ÇDKNT'e ait hücrelerin göstermiş oldukları fotovoltaiik özellikler.

## 7. SONUÇLAR

Sonuç olarak, işlevselleşmiş çok duvarlı karbon nanotüp (*f*-ÇDKNT) bazlı Pt nanometalleriyle oluşturulmuş olan Pt NPs @ *f*-ÇDKNT nanomalzemesi oldukça kolay bir yöntem olan mikrodalga yöntemiyle sentezlenmiştir. Sentezlenen Pt NPs @ *f*-ÇDKNT nanomalzemesinin dağılım ve morfolojisini incelemek için XPS, TEM, HR-TEM, Raman spektroskopisi ve XRD yöntemleri kullanılarak yapı karakterize edilmiştir. Hazırlanan malzemelerin elektrokimyasal performansı Döngüsel Voltametri (CV) ve Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) ölçümleri kullanılarak değerlendirilmiştir. Gerçekleştirilen elektrokimyasal çalışmalar sonucunda Pt NPs @ *f*-ÇDKNT'ün Pt-CE daha yüksek bir katalitik performans gözlenmiştir. CE'lerin yüzey morfolojileri üzerine yapılan araştırmalardan, Pt NPs @ *f*-ÇDKNT'nin Pt-CE'den daha yüksek bir yüzey alanı, dağılım ve katalitik kabiliyete sahip olduğu sonucuna varılmıştır. Bu sonuçlar, yeni nesil yüksek performanslı DSSC'lerde bir karşı elektrot olarak kullanılabilir veya geliştirilebilir olduğu ortaya konmuştur. Ayrıca bu çalışmada DSSC'ler için *f*-ÇDKNT üzerine Pt ilavesinden sonra aktivitenin Pt'ye göre oldukça arttırdığı anlaşılmıştır.

## KAYNAKLAR DİZİNİ

Aday, B. Yıldız, Y. Ulus, R., Eris, S. Kaya, M. Sen, F. (2016), One-pot, efficient and green synthesis of acridinedione derivatives using highly monodisperse platinum nanoparticles supported with reduced graphene oxide, *New J. Chem.* 40 (2016) 748–754.

Aiken, J. D., Lin, Y., Finke, R. G., (1996), A perspective on nanocluster catalysis: Polyoxoanion and (n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>N<sup>+</sup> stabilized Ir(O) (similar to 300) nanocluster 'soluble heterogeneous catalysts, *Journal of Mol. Catal. A: Chem.* 114, s.29-51.

Aiken, J. D., Finke, R. G., (1999), A review of modern transition-metal nanoclusters: their synthesis, characterization, and applications in catalysis, *Journal of Mol. Catal. A: Chem.* 145, s.1-44.

Bauer, C., Boschloo, G., Mukhtar, E., Hagfeldt, A. (2002), Interfacial Electron-Transfer Dynamics in Ru(tcterpy) (NCS)<sub>3</sub>-Sensitized TiO<sub>2</sub> Nanocrystalline Solar Cells. *Journal of Physical Chemistry B*, 106, 12693-12704.

Carter, C. B., Williams, D. B., (2009), *Transmission electron microscopy, A text Book for Materials Science, Springer*

Celik, B. Kuzu, S., Erken, E., Sert, H., Koskun, Y. Sen, F. (2016), Nearly monodisperse carbon nanotube furnished nanocatalysts as highly efficient and reusable catalyst for dehydrocoupling of DMAB and C1 to C3 alcohol oxidation, *Int. J. Hydrogen Energy* 41 (2016) 3093–3101.

Celik, B. Yildiz, Y. Sert, H. Erken, E. Koskun, Y. Sen F. (2016), Monodispersed palladium–cobalt alloy nanoparticles assembled on poly (N-vinyl-pyrrolidone) (PVP) as a highly effective catalyst for dimethylamine borane (DMAB), *RSC Adv.* 6 (2016) 24097–24102.

Chung, I., Byunghong Lee, Jiaqing He, Robert P. H. Chang Mercouri G. Kanatzidis (2012), All solid state dye sensitized solar cells with high efficiency, *Nature*, 4857, 399, 486-U94.

Erken, E. Esirden, I. Kaya, M. Sen, F. (2015), Monodisperse Pt NPs@ rGO as highly efficient and reusable heterogeneous catalysts for the synthesis of 5- substituted 1 H-tetrazole derivatives, *Catal. Sci. Technol.* 5 (2015) 4452.

Goksu, H. Yıldız, Y. Celik, B. Yazici, M. Kilbas, B. Sen, Fatih (2016), Eco-friendly hydrogenation of aromatic aldehyde compounds by tandem dehydrogenation of dimethylamine-borane in the presence of a reduced graphene oxide, *Catal. Sci. Technol.* 6 (2016) 2318–2324.

Hafez, H., Zhang Lan, Qinghua Li (2010). High efficiency dye-sensitized solar cell based on novel TiO<sub>2</sub> nanorod/ nanoparticle bilayer electrode. *Nanotechnology, Science and Applications:* 3 45–51.

Hagfeldt, A. vd., (2010). Dye-Sensitized Solar Cells, *Chemical Reviews*, 110, 6595–6663.

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

### KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- He, B. B., (2009), *Two-dimensional X-Ray Diffraction*, John Wiley & Sons, Hoboken
- <http://www.pveducation.org/pvcdrom/appendices/standard-solar-spectra>.
- Ioannis, K. Konstantinou, Triantafyllos, A. Albanis (2004). TiO<sub>2</sub>-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations. *Applied Catalysis B: Environmental*, 49, 1–14.
- Julian Chen, C. (2011), *Physics of Solar Energy*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey.
- Junghänel, M. (2007), Novel aqueous electrolyte films for hole conduction in dye sensitized solar cells and development of an electron transport model. Freie Universität Berlin. Phd. Thesis.
- Klabunde, K. J., Stark, J., Koper, O., Mohs, C., Park, D.G., Decker, S., Jiang, Y., Lagadic, I., Zhang, D. J., (1996), Nanocrystals as stoichiometric reagents with unique surface chemistry. *J. Phys. Chem.* 100, s.12142-12153
- Krüger, J. (2003), Interface Engineering In Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells. École Polytechnique Fédérale de Lausanne. Ms. Thesis.
- Kuang, D., S. Ito, B. Wenger, C. Klein, J.E. Moser, R. Humphry-Baker, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel (2006), High Molar Extinction Coefficient Heteroleptic Ruthenium Complexes for Thin Film Dye-Sensitized Solar Cells, *Journal of American Chemical Society*, 128, 4146-4154.
- Lellig, P. (2011), Application of a Hybrid Blocking Layer in Dye-Sensitized Solar Cells. Johannes Gutenberg University Mainz. Master Thesis.
- Maase. M., (1999), *Neue zur größen und. Formseletiven arstellung von metalkolloien*, Verlag Mainz Aachen, Germany.
- Md. K. Nazeeruddin, Etienne Baranoff, Michael Grätzel (2011). Dye-sensitized solar cells: A brief overview, *Solar Energy*, 85, 1172–1178, 2011.
- Özkar, S., (2009), Enhancement of catalytic activity by increaising surface area in heterogeneous catalysis. *Appl. Surf. Sci.* 256, s.1272-1277.
- Pamuk, H. Aday, B. Sen, F. Kaya, M. (2015), Pt NPs@ GO as a highly efficient and reusable catalyst for one-pot synthesis of acridinedione derivatives, *RSC Adv.* 5 (2015) 49295–49300;
- Papageorgiou, N., Maier W. F. ve M. Grätzel (1997). An Iodine/Triiodide Reduction Electrocatalyst for Aqueous and Organic Media, *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 144, No.3.
- Pettersson, H., Tadeusz Gruszecki, Roman Bernhard, Leif Häggman, Mikhail Gorlov, Gerrit Boschloo, Tomas Edvinsson, Lars Kloo ve Anders Hagfeldt (2007). The Monolithic Multicell: A

Tool for Testing Material Components in Dye-Sensitized Solar Cells, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*; 15: 113–121.

### KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Rensmo, H. Keis K., Lindström H., Södergren S., Solbrand A., Hagfeldt A., and Lindquist. S. E. (1997), High light-to-energy conversion efficiencies for solar cells based on nanostructured ZnO electrodes, *Journal of Physical Chemistry B*, 101:2598-2601.

Roucoux, A., Schulz, J., Patin, H., (2002), Reduced transition metal colloids: A novel family of reusable catalysts, *Chem. Rev.* 102, s-3757-3778.

Saito, Y., Wataru Kubo, Takayuki Kitamura, Yuji Wada, Shozo Yanagida (2004). I-/I<sup>3+</sup>- redox reaction behavior on poly (3,4 ethylenedioxythiophene) counter electrode in dye-sensitized solar cells, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 164, 153–157.

Schmid, G., (2008), *Metal nanocluster in catalysis and materials science*, Elsevier, Netherland.

Sen, B. Kuzu, S. Demir, E. Akocak, S. Sen F.(2017), Monodisperse Palladium-Nickel Alloy Nanoparticles Assembled on Graphene Oxide with the High Catalytic Activity and Reusability in the Dehydrogenation of Dimethylamine- Borane, *Int. J. Hydrogen Energy*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.05.113>.

Sen, B. Kuzu, S. Demir, E. Akocak, S. Sen, F. (2017), Polymer-Graphene hybride decorated Pt Nanoparticles as highly efficient and reusable catalyst for the Dehydrogenation of Dimethylamine-borane at room temperature, *Int. J. Hydrogen Energy*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.05>.

Sen, B. Kuzu, S. Demir, E. Yıldırım, E. Sen, Fatih. (2017), Highly Efficient Catalytic Dehydrogenation of Dimethyl Ammonia Borane via Monodisperse Palladium-Nickel Alloy Nanoparticles Assembled on PEDOT, *Int. J. Hydrogen Energy*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.05.115>.

Stephen J. Fonash (2010), *Solar Cell Device Physics*, Second Edition, Oxford: Elsevier *Advanced Technology*.

Stergiopoulos, T. Arabatzis, I. M. Cachet, H. Falaras P. (2003). Photoelectro chemistry at SnO<sub>2</sub> particulate fractal electrodes sensitized by a ruthenium complex: Solid-state solar cell assembling by incorporating a composite polymer electrolyte. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 155, 163–170.

Wang, P., B. Wenger, R. Humphry-Baker, J.-E. Moser, J. Teuscher, W. Kanteleiner, J. Mezger, E. V. Stoyanov, S. M. Zakeeruddin, M. Gratzel (2005), Charge separation and efficient light energy conversion in sensitized mesoscopic photoelectrochemical cells based on binary ionic liquids, *Journal of American Chemical Society*, 127, 6850-6856.

Warren, B. E., (1990), *X-ray diffraction*, Dover Publications, New York. Watts,

Watts, J. F., Wolstenholme, J., (2003), *An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES*, John Wiley and Sons, Chichester.

### **KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

Wolfbauer, G., Alan M. Bond, John C. Eklund, Douglas R. MacFarlane (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.

Würfel, P. (2005). *Physics of Solar Cells: From Principles to New Concepts*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

Zayat, M., Pilar Garcia-Parejo ve David Levy (2007). Preventing UV-light damage of light sensitive materials using a highly protective UV-absorbing coating. *Chemical Society Reviews*, 36, 1270-1281.