T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BOYA DUYARLI GÜNEŞ PİLLERİNDE MAKRO HALKALI TETRA PİROLLERİN ETKİSİ

Osman GÜRBÜZ

DOKTORA TEZİ

Fizik Anabilim Dalı

Fizik Programı

Danışman

Doç. Dr. Mustafa OKUTAN

Kasım, 2016

T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BOYA DUYARLI GÜNEŞ PİLLERİNDE MAKRO HALKALI TETRA PİROLLERİN ETKİSİ

Osman GÜRBÜZ tarafından hazırlanan tez çalışması 16.11.2016 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı, Fizik Programı **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Mustafa OKUTAN
Yıldız Teknik Üniversitesi
Danışman

Jüri Üyeleri

Doç. Dr. Mustafa OKUTAN, Danışman
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Doç. Dr. İbrahim ERDEN, Üye
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. Kadir ESMER, Üye
Marmara Üniversitesi _____

Prof. Dr. Yusuf YERLİ, Üye
YıldızTeknik Üniversitesi _____

Yard. Doç. Dr. Önder EYECİOĞLU, Üye
Nişantaşı Üniversitesi _____

Danışmanım Doç. Dr. Mustafa OKUTAN sorumluluğunda tarafımca hazırlanan Boya Duyarlı Güneş Pillerinde Makro Halkalı Tetra Pirollerin Etkisi başlıklı çalışmada veri toplama ve veri kullanımında gerekli yasal izinleri aldığımı, diğer kaynaklardan aldığım bilgileri ana metin ve referanslarda eksiksiz gösterdiğimi, araştırma verilerine ve sonuçlarına ilişkin çarpıtma ve/veya sahtecilik yapmadığımı, çalışmam süresince bilimsel araştırma ve etik ilkelerine uygun davrandığımı beyan ederim. Beyanımın aksinin ispatı halinde her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Osman GÜRBÜZ

İmza

Bu çalışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü' nün 2015-01-01-KAP08 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

Eşime

ve

biricik kızlarıma

TEŞEKKÜR

Öncelikle bilimsel desteğini, tecrübesini ve güleryüzünü esirgemeyen danışman hocam Doç. Dr. Mustafa OKUTAN'a teşekkür ediyorum. Deneysel çalışmalarda, özellikle güneş pillerini oluşturmamda büyük emeği olan YTÜ Kimya Bölümü öğretim üyesi Doç. Dr. İbrahim ERDEN'e ve engin tecrübelerini ve fikirlerini esirgemeden paylaşan Marmara Üniversitesi Fizik bölümü öğretim üyesi Prof. Dr. Kadir ESMER'e teşekkürü bir borç bilirim.

İletken iyonik polimerik hidrojelin tasarımı ve sentezlenmesi, iyodür çözeltisinin hapsedilerek DSSC'de uygulanmasında yardımlarını esirgemeyen İTÜ Fizik bölümü öğretim üyesi Doç. Dr. Ali GELİR'e teşekkür ediyorum.

Ayrıca kimyasal boyaların sentezlenmesi ve fotovoltaik özelliklerinin belirlenmesinde katkılarından dolayı Araş. Gör. Dr. Fatma Aytan KILIÇARSLAN'a, Caner CEBECİ'ye, fotovoltaik pil performans ölçümlerinde yardımcı olan Araş. Gör. Yıldıray FIRAT'a teşekkür etmeyi borç biliyorum.

Ayrıca polipirol ve indirgenmiş grafen oksit nanoparçacıklarının hazırlanması, sentezlenmesi ve yorumlaması konusunda yardımlarını esirgemeyen İTÜ öğretim üyesi Prof. Dr. Bahire Filiz ŞENKAL'a, FT-IR ve optik sonuçlarının alınmasında katkıda bulunan Öğr. Gör. Dr. Esma AHLATÇIOĞLU ÖZEROL ile Araş. Gör. Dr. Ayşegül Çelik BOZDOĞAN'a, p-n eklemlerin yük hareketlerini temsil eden şekilleri oluşturmada yardımcı olan arkadaşım Murat KOÇ'a teşekkür ediyorum.

Son olarak doktora eğitimim süresince manevi desteklerini esirgemeyen eşim ve çocuklarıma şükranlarımı sunuyorum.

Osman GÜRBÜZ

İÇİNDEKİLER

SİMGE LİSTESİ viii

KISALTMA LİSTESİ ix

ŞEKİL LİSTESİ x

TABLO LİSTESİ xiv

ÖZET xv

ABSTRACT xvii

1 GİRİŞ 1

1.1 Literatür Özeti 1

1.2 Tezin Amacı 4

1.3 Hipotez 6

2 YENİLENEBİLİR ENERJİ KAYNAKLARI 8

2.1 Güneş Pili ve Çeşitleri 13

2.1.1 İnorganik Güneş Pilleri 15

2.1.2 Organik Güneş Pilleri 17

2.1.3 Boya Duyarlı Güneş Pilleri (DSSC) 19

2.1.4 Hibrit (Organik-İnorganik) Güneş Pilleri 25

2.2 Elektriksel İletkenliklerine Göre Malzemeler ve P-N Eklemlerde Besleme Durumları 27

2.2.1 Yarıiletkenler ve Çeşitleri 27

2.2.2 P-N Eklemler ve Besleme Durumları 30

2.3 Tetrapirol Türevi Makro Halkalı Bileşikler İle Fluorene Grubu Organik Boyalar 33

2.3.1 Tetrapirol Türevi Makro Halkalı Bileşikler 33

2.3.2 Fluoren Grubu Organik Boyalar 36

2.4 Güneş Pilinin Performans Parametreleri ve Kayıp Mekamizmaları 37

2.4.1 I-V Karakteristik Davranışı 37

2.4.2 Kısa Devre Akımı 40

2.4.3 Açık Devre Gerilimi 40

2.4.4 Doluluk Faktörü 41
2.4.5 Güç Dönüşüm Verimi 42
2.4.6 Kayıp Mekanizmaları 42

3 DENEYSEL ÇALIŞMALAR 44

3.1 Deneyde Kullanılan Kimyasallar Ve Kullanılan Cihazlar 45
3.2 Saydam İletken ITO Camların Alttlık Olarak Kullanılması 46
3.3 Fotoanot Malzemelerin Kaplanması ve Karakterizasyonu 46
3.3.1 TiO_2 Nanoparçacıkların ITO Üzerine Kaplanması 47
3.3.2 Hibrit TiO_2 Nanoparçacıkların ITO Üzerine Kaplanması 48
3.4 Katot Malzemelerin Sentezlenmesi Ve Karakterizasyonu 50
3.4.1 Platin Malzemesinin Katot Olarak Kullanılması 51
3.4.2 GaAs/Au Karakterizasyonu Ve Katot Olarak Kullanılması..... 51
3.4.3 İndirgenmiş Grafen Oksit (rGO) Katot Olarak Kullanılması.. 52
3.5 Deneyde Kullanılan Boyaların Hazırlanması 52
3.6 Güneş Pillerinin Üretimi Ve Karakterizasyonu 52

4 ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE BULGULAR 55

4.1 Birinci Grup DSSC Oluşturulması ve Sonuçları 56
4.2 İkinci Grup DSSC Oluşturulması Ve Sonuçları 61
4.3 Üçüncü Grup DSSC Oluşturulması Ve Sonuçları 68
4.4 Dördüncü Grup DSSC Oluşturulması Ve Sonuçları 75
4.5 Beşinci Grup DSSC Oluşturulması ve Sonuçları 91

5 SONUÇ VE ÖNERİLER 97

KAYNAKÇA 101

TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR 113

SİMGE LİSTESİ

Au	Altın
Zn	Çinko
ZnO	Çinko oksit
GaAs	Galyum arsenik
GO	Grafen oksit
Co	Kobalt
Mg	Magnezyum
Ni	Nikel
Pt	Platin
Ru	Rutenyum

KISALTMA LİSTESİ

CE	Katot Elektrot
DSSC	Boya Duyarlı Güneş Pili
FF	Doluluk Faktörü
HUMO	En Yüksek Doluluktaki Moleküler Orbital
Imp	Maksimum Noktadaki Akım Değeri
Isc	Kısa Devre Akımı
ITO	İndiyum Kalay Oksit
LUMO	En Düşük Doluluktaki Moleküler Orbital
MWCNT	Çok Katmanlı Karbon nanotüp
Pc	Ftalosiyanin
Ppy	Polipirol
Pz	Porfirazin
rGO	İndirgenmiş Grafen Oksit
TiO_2	Titanyum Dioksit
Voc	Açık Devre Voltajı
Vmp	Maksimum Noktadaki Voltaj Değeri

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 Dünyada kullanılan enerji kaynaklarının dağılımı 9

Şekil 2.2 2000-2015 yılları arasında Türkiye'de kullanılan elektrik enerjisi talebi ve artış oranı 10

Şekil 2.3 2015 yılında Türkiye'de elektrik üretiminin kaynaklara göre dağılımı 11

Şekil 2.4 Yıllara göre "sciencedirect" de "solar cell" ve "dssc" kelimeleri girilerek sağlanan makale sayıları 12

Şekil 2.5 Basit bir inorganik pilinin çalışma prensibi..... 16

Şekil 2.6 Temel durumda bir organik pilinin çalışma prensibi 18

Şekil 2.7 DSSC pilini oluşturan bileşenler 19

Şekil 2.8 Hibrit güneş pilinin elektron transferi 26

Şekil 2.9 Yalıtkan(a), iletken(b) ve yarıiletkenin(c) malzemelerin enerji seviyelerine göre taşıyıcı yoğunlukları (solda) ve enerji-band diyagramları (sağda)..... 29

Şekil 2.10 P tipi ve n tipi yarıiletkenlerin temas ettirilmesi sonucu oluşan pn eklem ve taşıyıcı yoğunluklarının değişimi..... 30

Şekil 2.11 P tipi ve n tipi yarıiletkenlerin temas ettirilmesi sonucu oluşan pn eklemin (a) ileri besleme (b) geri besleme sonucu değişimi 31

Şekil 2.12 P tipi ve n tipi yarıiletkenlerin temas ettirilmesi sonucu oluşan pn eklemdeki iş fonksiyonlarının ve elektron yatkınlıklarının gösterimi 32

Şekil 2.13 Porfirazinin (Pz) metalsiz(H_2Pz) ve metal komplesleri (MPz) oluşturduğu yapılar..... 34

Şekil 2.14 Ftalosiyanin (Pc) metalsiz(H_2Pc) ve metal komplesleri olan CoPc ve ZnPc türevleri..... 35

Şekil 2.15 (a) 4,5-Diazafluorene (DF) ve (b) $[Zn(DF)_2]^{2+}$ türevleri..... 37

Şekil 2.16 Fotovoltaik pillerin (a) I-V karakteristiği, (b) eşdeğer elektrik devresi..... 38

Şekil 2.17 Seri ve parelel dirençlerin bulunduğu eşdeğer elektrik devresi üzerinden bulunması..... 39

Şekil 2.18 Fotovoltaik hücrenin eşdeğer elektrik devresi 39

Şekil 2.19 I-V grafiğinde Isc, Voc ve Pmax elde edilmesi 40

Şekil 2.20 I-V grafiğinden FF parametresinin tayini..... 41

Şekil 3.1 İyonik sıvının hazırlanma şeması 49
Şekil 3.2 Saf polypirol parçacıklarının FT-IR spektrumu 50
Şekil 3.3 Güneş pili hazırlama ve Solar100Solar güneş simülatörü..... 54
Şekil 4.1 H_2Pz, MgPz, CoPz, NiPz ve ZnPz tabanlı DSSC'lerin ışık soğurma aralıkları..... 58
Şekil 4.2 Metalsiz (H_2Pz) ve metal türevli (MPz) boyalar ile oluşturulan DSSC'lerin çalışma prensibi..... 59
Şekil 4.3 Karanlık ve aydınlık ortamda metalsiz ve metal türevli porfirazin grubunun akım-voltaj karakteristikleri..... 59
Şekil 4.4 Porfirazin grubu boyaların aydınlık ortamda ölçülen akım-voltaj karakteristik davranışları..... 60
Şekil 4.5 ICPH ve ICPH-elektrolit dilektik özelliklerinin frekansa bağlı değişimleri, (a) dielektrik reel kısım, (b) dielektrik sanal kısım ve (c) kayıp faktörü 62
Şekil 4.6 ICPH ve ICPH-elektrolit örneklerinin empedans değerlerinin frekansa bağlılığı..... 64
Şekil 4.7 ICPH ve ICPH-elektrolit örneklerinin faz açılarının frekansa bağlılığı 65
Şekil 4.8 ICPH-elektrolit yapılı DSSC fotovoltaik pilinin çalışma prensibi. 66
Şekil 4.9 Saf elektrolit ve ICPH-elektrolit yapılı DSSC'lerin akım-voltaj karakteristikleri..... 67
Şekil 4.10 GaAs üzerine büyütülen Au'nun Pt yerine kullanması ile elde edilen DSSC yapısı..... 69
Şekil 4.11 Ftalosiyaninlerin UV-Vis spektrometre ile soğurma aralığının dalgaboyuna göre tayini..... 70
Şekil 4.12 Ftalosiyaninlerin Tauc bağıntısı yardımıyla hesaplanan optiksel band aralıkları..... 70
Şekil 4.13 Karanlık ve aydınlık ortamlarda H_2Pc, ZnPc ve CoPc ile yapılan DSSC'lerin akım-voltaj karakteristikleri..... 72
Şekil 4.14 H_2Pc, ZnPc ve CoPc boyalar ile yapılan DSSC'lerin aydınlık ortamdaki fotovoltaik performansları..... 73
Şekil 4.15 H_2Pc, ZnPc ve CoPc boyalar ile yapılan DSSC'lerin aydınlık ve karanlık ortamlardaki log(J)-V karakteristikleri..... 74
Şekil 4.16 H_2Pc, ZnPc ve CoPc boyalar ile yapılan DSSC'lerin eşdeğer devre durumları..... 75
Şekil 4.17 TiO_2+TiO_2, TiO_2+MWCNT, TiO_2+Ppy Ve TiO_2+rGO fotoanotları ile oluşturulan DSSC'lerin gösterimi..... 76

Şekil 4.18 TiO_2+TiO_2 fotoanotlu DSSC'nin karanlık ve aydınlık ortamdaki fotovoltaik davranışı..... 77

Şekil 4.19 TiO_2+TiO_2 fotoanotlu DSSC'nin farklı ışık miktarı altındaki akım-voltaj karakteristiği 77

Şekil 4.20 TiO_2+TiO_2 fotoanotlu DSSC'nin Log(J)-V karakteristiği..... 78

Şekil 4.21 TiO_2+MWCNT fotoanotlu DSSC'nin karanlık ve aydınlık ortamlardaki fotovoltaik davranışı 79

Şekil 4.22 TiO_2+MWCNT fotoanotlu DSSC'nin farklı ışık miktarı altındaki akım-voltaj karakteristiği 79

Şekil 4.23 TiO_2+MWCNT fotoanotlu DSSC'nin Log(J)-V karakteristiği 81

Şekil 4.24 TiO_2+Ppy fotoanotlu DSSC'nin karanlık ve aydınlık ortamlardaki fotovoltaik davranışı..... 82

Şekil 4.25 TiO_2+Ppy fotoanotlu DSSC'nin farklı ışık miktarı altındaki akım-voltaj karakteristiği 82

Şekil 4.26 TiO_2+Ppy fotoanotlu DSSC'nin Log(J)-V karakteristiği..... 83

Şekil 4.27 Farklı konsanstrasyonlardaki Ppy nanoparçacıklarının dalgaboyuna bağlı olarak ışık geçirgenliği 84

Şekil 4.28 Ppy nanoparçacıklar için empedans-frekans ve açı-frekans değişimleri 85

Şekil 4.29 TiO_2+rGO fotoanotlu DSSC'nin karanlık ve aydınlık ortamlardaki fotovoltaik davranışı..... 86

Şekil 4.30 TiO_2+rGO fotoanotlu DSSC'nin farklı ışık miktarı altındaki akım-voltaj karakteristiği 87

Şekil 4.31 TiO_2+rGO fotoanotlu DSSC'nin Log(J)-V karakteristiği..... 88

Şekil 4.32 Hibrit fotoanotlu DSSC'lerin Jsc, Voc Ve FF değerlerinin değişimleri 89

Şekil 4.33 Hibrit fotoanotlu DSSC'lerin Nyquist grafiği 90

Şekil 4.34 Hibrit fotoanotlu DSSC'lerin eşdeğer devre analizi 90

Şekil 4.35 4,5-Diazafluorene ligand (DF) boyanın sentez şeması 92

Şekil 4.36 DF ve DF-Zn boyaların dalgaboyuna bağlı olarak ışığı soğurma aralıkları..... 93

Şekil 4.37 DF ve DF-Zn boyaları ile elde edilen DSSC'lerin yapısı..... 94

Şekil 4.38 Karanlık ve aydınlık ortamlardaki DF Ve DF-Zn ile yapılan DSSC'lerin akım-voltaj karakteristikleri..... 94

Şekil 4.39 Aydınlık ortamda DF ve DF-Zn boyalar ile elde edilen DSSC'lerin akım-voltaj durumları 95

Şekil 4.40 DF ve DF-Zn duyarlı DSSC'lerin Log(J)-V karakteristikleri..... 96

TABLO LİSTESİ

Tablo 3.1 Kullanılan kimyasallar ve cihazlar 45

Tablo 4.1 H_2Pz, MgPz, CoPz, NiPz ve ZnPz tabanlı DSSC'lerin moleküler iyon pikleri 57

Tablo 4.2 H_2Pz, MgPz, CoPz, NiPz ve ZnPz tabanlı DSSC'lerin pil performansları 60

Tablo 4.3 Saf ve ICPH katkılı elektrolit ile yapılan DSSC'lerin fotovoltaik performansları 67

Tablo 4.4 Ftalosiyaninlerin ve GaAs ve TiO_2 yariletkenlerin optik bant aralıkları 71

Tablo 4.5 H_2Pc, ZnPc ve CoPc boyalar ile yapılan DSSC'lerin performans değerleri 73

Tablo 4.6 TiO_2+TiO_2 fotoanotlu DSSC pil verimliliklerinin ışık miktarına göre değişimleri 78

Tablo 4.7 TiO_2+MWCNT fotoanotlu DSSC pil verimliliklerinin değişimleri 80

Tablo 4.8 TiO_2+Ppy fotoanotlu DSSC pil verimliliklerinin ışık miktarına göre değişimleri 83

Tablo 4.9 TiO_2+rGO fotoanotlu DSSC pil verimliliklerinin ışık miktarına göre değişimleri 87

Tablo 4.10 DF ve DF-Zn organik boyalar için DSSC'lerin fotovoltaik performansları 95

Tablo 5.1 100mW/cm^2 ışık şiddeti altında saf ve hibrit TiO_2 DSSC'lerin pil verimlilikleri 98

Tablo 5.2 ZnPz, ZnPc ve Zn-DF bazlı boyaların DSSC'deki rolleri 99

ÖZET

Boya Duyarlı Güneş Pillerinde Makro Halkalı Tetra Pirollerin Etkisi

Osman GÜRBÜZ

Fizik Anabilim Dalı
Doktora Tezi

Danışmanı: Doç. Dr. Mustafa OKUTAN

Bu tez kapsamında, 3. nesil güneş pilleri arasında yer alan boya duyarlı güneş pillerinin (DSSC) kullanılabilir ve uygulanabilir durumlarının iyileştirilmesi için yeni ve özgün metotlar geliştirilerek bilimsel araştırmalara öncülük edecek bir dizi çalışmalar yürütüldü. Bu bağlamda beş farklı DSSC grubu oluşturuldu. Birinci grup DSSC çalışmasında, metalsiz porfirazin (H_2Pz) ve metal katkılı porfirazin (MPz) boyalar elektron üretici olarak kullanıldı. Metal (Zn, Co, Mg ve Ni) türevli porfirazinlerden ZnPz odaklı DSSC'nin fotovoltaik pil verimlilik (PCE) değeri 5.40% ile en iyi ışık hapsedici ve elektron üretici olarak tesbit edildi. Diğer PCE değerleri sırasıyla 2.14%(H_2Pz), 2.17%(CoPz), 2.21% (MgPz) ve 2.81% (NiPz) olarak hesaplandı. İkinci grup DSSC çalışmasında, elektrolitin DSSC'den sızdırma problemini gidermek amacıyla iyonik iletken polimerik hidrojel (ICPH) tasarlandı. Bu grup çalışmasında görüldü ki, ICPH-elektrolit ile oluşturulan DSSC'deki fotovoltaik pil performansları, saf elektrolit ile hazırlanan DSSC'lerin pil performanslarından daha iyi olduğu fotovoltaik karakteristik davranışlardan tespit edildi. Üçüncü grup DSSC çalışmasında, GaAs/Au yapısının DSSC'de Pt'ye alternatif bir karşıt elektrot olabileceği Akım-Voltaj karakteristik sonuçlarına göre belirlendi. Dördüncü grup DSSC çalışmasında, fotoanot tabakası olarak kullanılan

TiO_2 tabakasının elektron transferini iyileştirmek amacıyla, TiO_2 katmanına çok katmanlı nanotüp (MWCNT), indirgenmiş grafen oksit (rGO) ve polipirol (Ppy) katkılandırarak karşılaştırılabilir DSSC'ler elde edildi. TiO_2+MWCNT fotoanotlu DSSC pil verimliliği 6.48% olarak hesaplanırken, saf TiO_2, TiO_2+rGO ve TiO_2+Ppy yapılı DSSC'lerde fotovoltaik pil verimlilikleri sırasıyla 3.25%, 3.49% ve 4.63% olarak hesaplandı. Beşinci grup DSSC çalışmasında, son zamanlarda yaygın olarak kullanılan organik boyalardan 4,5-diazafluorene grubu boyalar ile fotovoltaik piller oluşturuldu. Pil verimlilikleri 0.50% (metalsiz için) ve 1.43% (Zn türevli için) olarak hesaplandı. İyonik iletken polimerik hidrojelin DSSC'lerde kullanımı, DSSC'lerdeki elektrolitin sızdırma problemini giderdiği ve boyanın tekrardan indirgenmesini sağlamada pozitif bir görev üstlendiği bu tez çalışmasında gösterildi. Ayrıca pil performansını iyileştirmek için fotoanot tabakası olarak kullanılan TiO_2 tabakası içine MWCNT katkılandırarak TiO_2+MWCNT fotoanot yapılı DSSC'lerin elde edilmesi, DSSC'lerin düşük boyutlardaki davranışını inceleme açısından imkân sağlayacağı öngörülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Boya duyarlı güneş pilleri (DSSC), fotovoltaik pil verimlilik, fotoanot, karşıt elektrot, elektrolit

ABSTRACT

The Effect of Macrocyclic Tetrapyrroles on the Dye Sensitized Solar Cells

Osman GÜRBÜZ

Department of Physics
Doctor of Philosophy Thesis

Advisor: Assoc. Prof. Dr. Mustafa OKUTAN

In this thesis, in order to improve dye-sensitized solar cells (DSSC), which is a third-generation solar cell, utilizable and applicable situations new and unique methods have been improved, which will harvest light on scientific improvements. Thus, five different DSSC groups created. In the first group DSSC study, metal free porphyrazines (H_2Pz) and metal derived porphyrazines (MPz) dyes has been used as electron producer. Among metalloporphyrazines, ZnPz based DSSC's PCE 5.40% is the best light absorber and electron producer. Others are calculated as 2.14%(H_2Pz), 2.17%(CoPz), 2.21% (MgPz) and 2.81% (NiPz). In the second group DSSC study, an ICPH designed in order to solve the problem of leakage of electrolyte from DSSC. The DSSC's PCE that is been produced by using ICPH electrolyte is better than those produced with pure electrolyte, by detecting photovoltaic characteristically behaviors. In the third group, GaAs/Au structure is being used as an alternative counter electrode to Pt for DSSCs. In the fourth group, in order to improve electron transfer of TiO_2's layers, while doping multi wall carbon nanotube (MWCNT), reduced graphene oxide (rGO) and polypyrrole (Ppy), mixable DSSCs derived. While DSSCs' with TiO_2+MWCNT's PCE measured as 6.48%, pure TiO_2, TiO_2+rGO and TiO_2+Ppy structured DSSCs' PCE measured as 3.25%, 3.49% and 4.63% respectively. In the fifth group, 4,5-diazafluorene

groups dyes are used. With the parameters yielded the following cell efficiency of 0.5% (metal free) and 1.43% (Zn based). It's been showed with this thesis that usage of an ICPH in DSSCs, solves the issue of electrolyte leakage and impact positively the process of rereducing the dyes into its original state. Also, it is predicted that TiO_2 that is used as photoanode layer to improve cell performance, the PCE of DSSC structure photoanode used TiO_2+MWCNT instead of pure TiO_2 have provided the opportunity to examine the lower dimensions.

Keywords: Dye-sensitized solar cell (DSSC), photovoltaic cell efficiency, photoanode, counter electrot, electrolyte

1
GİRİŞ

1.1 Literatür Özeti

Gelişen teknoloji ile beraber çağın önemli kazanımlarından birisi de yenilenebilir enerjinin keşfedilmesi ve kullanılmasıdır. Hiç şüphesiz bu yenilenebilir enerjiden elde edilen enerji miktarı ve aynı zamanda bu enerjinin doğaya zarar vermemesi bu alanda çalışan bilim adamların dikkatini çekmiştir. Yenilenebilir enerji kaynaklarını doğada var olan güneş, rüzgâr ve su gibi dinamikler vasıtasıyla oluşan enerji akışından yararlanmak, faydalanmak diye tanımlayabiliriz. Son yıllardaki artan popülerliğinden dolayı en sık duyulan yenilebilir enerji kaynağı - coğrafyamızın da elverişli olmasından dolayı- güneş pilleri veya güneş kaynaklarıdır. Güneş pilleri güneşten aldığı ışık enerjisini elektrik enerjisine dönüştüren enerji düzenekleridir [1].

Güneş pillerinin birçok çeşidi bulunmaktadır. Bunlar organik, inorganik ve hibrit güneş pilleridir. Ekonomik, uygulanabilirlik ve verimlilikleri bakımından üç temel unsur üzerinde güneş pilleri düşünüldüğünde, inorganik güneş pillerinin verimlilikleri yüksek olmasına rağmen (%24), elde edilme maliyetleri ve uygulama alanları ile birlikte değerlendirildiğinde bu pillerin önemli dezavantajlarının olduğu görülecektir. Organik güneş pillerinin özellikle de bu pil sınıfındaki boya-duyarlı güneş pillerinin (DSSC) verimleri, inorganik güneş pillerine nazaran düşük değerlerde olmalarına karşın kolay elde edilme ve geniş alanlarda değerlendirilmerinden dolayı bu tip güneş pillere her geçen gün dikkatler yoğunlaşmaktadır. DSSC hariç diğer organik güneş pillerinin verimliliklerinin düşük (%6-7) ve kararlılıklarının da olması bu güneş pillerinde ciddi ilerleme kaydedilmemiştir.

Yukarıdaki sonuçlar dikkate alındığında, DSSC'lerin düşük maliyet ile elde edilmeleri, çok düşük ışık şiddetinde bile akım üretmelerinden dolayı diğer güneş pillerine karşı avantajlı oldukları görülecektir.

Işık ile duyarlı hale gelen fotovoltaik hücrelerinin titantum dioksit (TiO_2) yarıiletkeni ile etkileşmesini inceleyerek günümüzde bilinen DSSC yapısı, Brian O'Regan ve Michael Grätzel bilim adamları tarafından ortaya konmuştur. Güneş ışığından yararlanarak yüksek değerlerde fotoakım üreten DSSC pilleri "Grätzel hücre" olarak da bilinir [1, 2]. Kararlı ve verimli pillerin üretilmelerinde nano boyuttaki TiO_2 parçacıklarının ve metal türevli boyaların kullanımı etkili olmuştur. DSSC'lerin ilk icat edilmesi 1870 yılına kadar uzanır, bu tarihte özellike Vogel tarafından sürdürüllen fotoelektrokimyasal çalışmalar ve fotografik uygulamalar bu tip boyaların temelini oluşturmaktadır [3]. Vogel boya ile gümüş halojenini bir jelatin içine yerleştirerek, güneş ışınlarının ultra-viyole (UV) bölgesine düşen ışınları ile uyumlu hale getirerek, medikal alanda pankromatik görüntü elde etmeyi başarmıştır.

1887 yılında "duyarlaştırılmış fotoelektot" üreten James Moser bilim adamı da benzer uygulama metodunu kullanarak yaptığı çalışmayla tasarladığı pilden 0.04 V gerilim elde etmeyi başarmıştır [4]. Bu tarihlerden sonra 20. yüzyılın başlarına kadar fazla bir ilerleme kaydedilmemiştir. Basit ve ilk deneme olarak kabul edilen boya ile duyarlı hale getirilen fotovoltaik pil, 1960 yılında Gerisher ve Tributsch bilim adamları tarafından fotoanot olarak çinko oksit (ZnO) ve ışık ile duyarlaşan ana malzeme olarak da klorofilin kullanımasıyla elde edilmiştir [5-8]. Her ne kadar üretilen bu pilin verimliliği düşük olsa da ZnO gibi bir yarıiletkenin bu tip güneş pillerinde düşünülmesi bu alanda yürütülen birçok çalışmaya fikir vermiş ve temel oluşturmuştur.

ZnO yarıiletkenin DSSC'lerde anot tabakası olarak kullanılması ve pil verimliliğine katkı sağlamasından dolayı, farklı yarıiletkenlerinde bu alanda kullanılmasına öncülük etmiştir. Yapılan deneysel çalışmalarda, özellikle 1977 yılında Spitler ve Calvin adlarındaki bilim adamlarının titanyum dioksit (TiO_2) yariletkenin kullanılan boya ile çok iyi uyumlu olmasını ve yüksek fotoakım değerlerini üretmesine yardım etmesini keşfetmelerinden dolayı, yarıiletken teknolojisinin uygulamalarının dikkatini bu alana taşımışlardır [9].

Bir DSSC yapısı; geniş bant aralığına sahip, çoğunlukla n tipi bir yarıiletken (fotoanot) -genellikle TiO_2 kullanılır-, ışığa duyarlı boya, ışıkla ortama bir elektron

vererek yükseltgenen boyayı tekrar başlangıç koşullarına indirgemede rol alan elektrolit ve karşıt elektrottan oluşur.

Son olarak pilin sızdırma problemini azaltmak ve gidermek için anot ve katot tarafına yapılan ilaveler ile pil yapısı tamamlanmış olur. Bir DSSC'nin çalışma prensibi kısaca tanımlanırsa; ışık ile uyarılan boya molekülleri yükseltgenerek ürettiği elektronları fotoanot tarafındaki yarıiletkenin iletkenlik bandına gönderirir. Yarıiletkenin iletim bandına geçen elektronlar, yarıiletkenin nano boyutlardaki yapıları üzerinde hareket ederek saydam (transparent) iletken oksit tabakaya (TCO) aktarılır. TCO tabakası da bağlı olduğu dış devre vasıtasıyla bu elektronu karşıt elektrot olarak tanımladığımız bölgeye ulaştırır, burada elektrolitin redox tepkimesini gerçekleşmesini sağlayarak, boyanın tekrardan duyarlı hale gelmesi sağlanır ve bu da elektronun akıtma işlemi olarak tanımlanır [10].

İnorganik pillerde ışıkla etkileşim haline geçip elektron üreten yapı ile oluşan elektron-boşluk çiftini ayırma görevini üstlenen yapı aynı yapı olmasına karşın, DSSC'lerde elektron üreten tabaka boya iken, elektron-boşluk çiftini ayıran yapı elektrolit-karşıt elektron yapısı tarafından sağlanmaktadır. Son zamanlarda yapılan bazı çalışmalarda da anot katmanı olarak kullanılan yarıiletkenin elektron transferi görevinin yanısıra elektron-boşluk çiftinin tekrar birleşmesini elektrolit ile azaltıcı bir görev üstlendiği ortaya konulmuştur [11].

Son yıllarda DSSC'lerin geliştirilmesi ve kullanımı, teknoloji ile birlikte kayda değer ilerlemeleri beraberinde getirmiştir. 2003 yılında İsviçre Federal Enstitüsü araştırmacılarından bir grup araştırmacılar, yarı-katı-hal jel elektrolit ile birlikte amfibilik rutenyum duyarlandırıcı kullanarak DSSC termostabiliteyi arttırdığını bildirdi. Yapılan bu çalışma ile DSSC içindeki polimer jel elektrolit ile bağlantılı olarak amfifil Z907 boyanın kullanılmasıyla %6,1 arasında bir enerji dönüşüm verimliliği sağlandığı rapor edildi [12, 13]. Bu gelişmelerden sonra, fotovoltaik hücrelerde elektron transferini artırmak için, 2006 yılında Campbell ve arkadaşları tarafından boya adsorpsiyonu için gerekli olan yüzey alanı, yarı iletken iletim bandı ile elektrota doğrudan bir yol temin etmek üzere nanotellerden ve nanoparçacıklardan oluşan alternatif bir katman tasarlandı [14].

Nano tel ve parçacıklardan oluşturulan bu katman sayesinde, DSSC'lerin kuantum verimi ve pil performansını sınırlayan kırmızı spektrum bölgesinde de etkin bir gelişim sağlayarak bu alanda yeni bir sayfa açılmış oldu. 2009 yılında bir grup araştırmacı ise yüksek verimli boyaya duyarlı güneş hücresini bir hücre etrafına optik fiberle kaplayarak yaptı. Bu sayede fotonlar fiberin içine nüfüz edip güneş hücresiyle etkileşime geçtiği ve akım üretmek için daha fazla şansa sahip oldukları görüldü [15, 16]. Günümüzde ise sıvı elektrolit birkaç katı delik iletken malzemelerden biri ile değiştirilerek, Katı Hal DSSC pilleri üretilmeye başlanıldı ve pil verimliliği önemli ölçüde %15'e kadar yükseltilmiştir [17].

1.2 Tezin Amacı

Bir DSSC beş farklı bileşenin biraraya gelmesiyle oluşur. Bunlar;

i- Transparent (Saydam) iletken oksit tabaka

ii- Yarıiletken (Anot)

iii- Boya

iv- Elektrolit

v- Karşıt elektrot (Katot)

olarak sayabiliriz. Bu yapıların hem üstlendikleri görevleri hemde birbirleriyle olan ilişkileri ele alındığında, DSSC'nin çalışma prensibini, avantajl ve dezavantajlarını belirlemek ve anlamak için geniş araştırma alanlarına yayarak değerlendirmek gerekmektedir. Tezin hedefi, ışık ile duyarlı hale getirilmiş fotovoltaik hücrelerin fotoakım üretme potansiyelini artırma ve bu alanda yapılan bilimsel çalışmalara uygulanabilir özgün metotlar ve geliştirmeler getirerek sunmak olacaktır. Bu tez çalışması beş farklı alanda irdelenerek kapsamlı bir araştırma yapılacaktır.

Öncelikle bu tez çalışmasında, elektron üretici olarak kullanılan organik boya seçiminin pil verimliliği etkisi üzerinde durulacaktır. DSSCs'lerde çok çeşitli sınıfa ait organik boya maddeleri kullanılmaktadır. Porfirinler, porfirazinler, ftalosiyaninler, polipiridinler, kumarinler, indolinler, trifenilaminler, konjuge polimerler, fluorene bu sınıflar içinde yer almaktadır.

Organik maddelerde porfirazin ve ftalosiyaninler elektron verici (donör), fluorene ise elektron alıcı (akseptör) olarak DSSC'lerde kullanılmaktadır. Bu bağlamda bu tez çalışmasında, organik boya çeşitlerinden porfirazin, ftalosiyanin ve fluorene grubu organik boyaların metalsiz ve metal türevleri ile beraber fotovoltaik uygulamalardaki rolleri irdelenecektir. Bu boyaların seçiminde öne çıkan özellikler; yüksek pil verimi, sentezlerinin kolay olması, çıkış maddelerinin ucuz olması, molar soğurma katsayılarının yüksek olması ve güneş spektrumunun çok geniş bir aralığında soğurma yapmaları sayılabilir. Bu durum göz önünde bulundurularak son zamanlarda organik piller "bulk heterojunction" olarak hazırlanmaktadır. Bunun için Donör ve akseptör bileşiklerden bir karışım oluşturulmakta, böylece donör-akseptör temas yüzeyi arttırılarak iletimin kolaylaşması sağlanmaktadır. Bu üç grup organik boyalar yapılan DSSC hücrelerinin karşılaştırılması yapılacaktır.

Bir DSSC'nin pil verimliliğini etkileyen parametrelerden biri de indiyum kalay oksit (ITO) altlığı üzerine geniş bant aralıklı yarıiletkenin tayinidir. Bu tez çalışmasında yarıiletken olarak TiO_2 yarıiletkeni kullanılacaktır. Ayrıca bu yarıiletkenin elektron transferi ve boyanın daha iyi adsorblanması için TiO_2 etkin yüzeyi üzerinde bir dizi çalışmalar yürütülecektir. Özellikle bu tez çalışmasını destekleyen 2015-01-01-KAP08 no'lu projemizde bahsedilen çok katmanlı karbon nanotüplerin (MWCNT), TiO_2 katmanına katkılandırarak elektron transferinde etkileri araştıralacaktır. TiO_2 yarıiletkenine katkılanan MWCNT'lerin yanısıra indirgenmiş grafen oksit (rGO), polypirol (Ppy) gibi malzemeler de katkılandırarak, farklı fotoanotların DSSC'deki fotovoltaik rolü incelenecektir.

Işık ile duyarlı hale gelip ortama elektron sağlayan boyanın tekrardan duyarlı hale gelmesini sağlayan elektrolit üzerinde özgün ve yenilikçi bir çalışma yürütülecektir. Özellikle DSSC'lerde önemli dezavantajlar arasında gösterilen elektrolitin sızdırma problemini gidermek için iyileştirici bir metod geliştirelecek ve DSSC'lerde uygulanacaktır. İstanbul Teknik Üniversitesi öğretim üyelerinden Doç. Dr. Ali Gelir ile ortak bir çalışma sonucu elektroliti hapsetme ve aynı zamanda boya-elektrolit ile elektrolit-karşıt elektrot arasında elektron transferini

düzenleyecek iyonik ve iletken bir polimerik hidrojel tasarlanacak, DSSC'lerdeki pil verimliliğini arttırmadaki rolü belirlenecektir.

Son olarak da DSSC'den yüksek pil verimliliği elde edebilmek için DSSC'nin ışıkla reaksiyona girmesini engelleyecek yapılardan arındırılması ve ışık ile duyarlı hale gelen boyanın ürettiği elektronun iletilbilmesi için iletken tabakalara ihtiyacı vardır. Bu işlem transparent (saydam) iletken oksit tabaka olarak adlandırılan tabaka (TCO) tarafından üstlenir. TCO tabakası olarak yaygın olarak indiyum kalay oksit (ITO) elektrotları kullanılır. DSSC'lerin diğer güneş pillerine nazaran tercih edilmemesinde ana etken olarak gösterilen bu TCO tabakası üzerine büyütülen ve Pt karşıt elektrot olarak kullanılan pahalı ve zor elde edilmesidir. Bu problemi gidermek ve alternatif oluşturmak için ITO üzerine büyütülen Pt yerine, başka katot görevi üstlenecek malzemelerin kullanımı bu tez çalışmasının hedefleri arasında olacaktır. MWCNT, rGO ve galyum (Ga), arsenik (As) elementlerinin birleştirilmesi sonucu oluşan GaAs yarıiletkenin üzerine altın (Au) büyütülmesiyle elde edilen GaAs/Au yapılarının katot elektodu olarak kullanılmasının düşük maliyetli ve pil verimliliği bakımından kabul edilebilir değerlere sahip DSSC'lerin oluşturulması sağlanacaktır.

1.3 Hipotez

Bu tez çalışmasının hedefi, şu ana kadar yapılan DSSC uygulamalarına yeni metodlar ve iyileştirmeler getirerek üçüncü nesil güneş pilleri arasında yer alan DSSC'lerin önemini artırmak olacaktır. Özellikle elektrolitin sızdırma problemini gidermek ve elektrolit-karşıt elektrot ile alışverişini sağlamak için iyonik iletken polimerik hidrojellerin kullanımı yenilik katacaktır.

TiO_2 anotuna katkılandırılan MWCNT, rGO ve Ppy gibi malzemelerin DSSC'deki etkisi, yapılacak olan çalışmalarda kullanılan fotoanotun tercihi noktasında yeni bir bakış açısı getirecektir. Karşıt elektrot olarak kullanılan Pt yerine alternatif çözümler getirerek pil verimliliğini ve maliyetini iyileştirmek için kullanılan GaAs/Au yapısı, MWCNT ve rGO malzemeler ile yapılan DSSC uygulamalarının pozitif değerler vermesi yine bu alanda birçok uygulamaya ve çalışmaya bakış açısı getirecektir.

Son olarak 4,5 diazafluoren grubu boyaların DSSC'deki rolleri irdelenmesi, bu tez çalışmasını öne çıkararak bundan sonraki özellikle ülkemizde yapılacak olan birçok araştırmalara ve bilimsel çalışmalara öncelik edeceği öngörülmektedir.

2

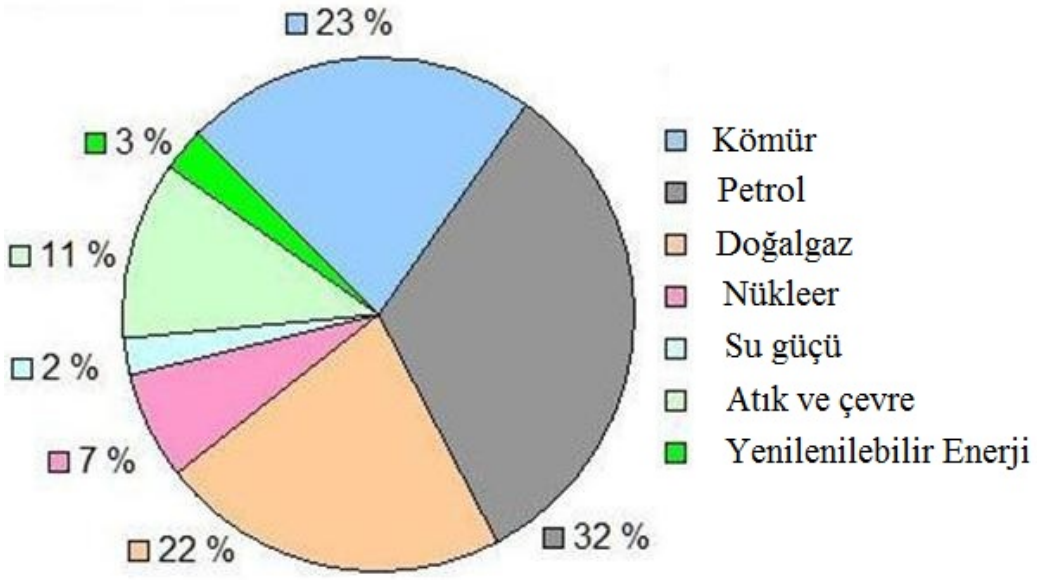
YENİLENEBİLİR ENERJİ KAYNAKLARI

Dünya nüfusunun hızla artması, yeryüzündeki barınma, yeme-içme, ısınma, seyahat etme, iletişim için gereken enerji ihtiyacının artmasına neden olmuştur. Enerji ihtiyacını karşılamak için kullanılan doğal kaynakların da hızlı bir biçimde azalması günümüz problemleri arasında enerji sorununu önsıralara taşımaktadır.

İklim değişiklikleri ve yeraltı zenginlikleri enerji çeşitlerini de beraberinde getirmektedir. Bilinen yaygın enerji kaynakları kömür, petrol, doğalgaz, rüzgâr, hidrotermal, jeotermal ve güneştir. Fosil atıklar olarak da bilinen kömür, doğalgaz ve petrol ürünlerinden enerji elde edilmesi tüm dünya genelinde oldukça yaygındır. Yalnız bu enerji kaynaklarının rezerve büyüklüklerinin azalması, canlıların yaşam alanları başta olmak üzere hava kirliliği, su kirliliği, atmosfer kirliliğine neden olmalarından dolayı, bu enerji kaynaklarına alternatif, temiz enerji kaynaklarını bulma yoluna gidilmiştir.

Güneş, su ve rüzgâr çok çaba sarf etmeden enerji kaynağı olarak imkân sağladıklarından dolayı ilk enerji kaynakları olarak bilinmelerine rağmen, yeraltına inilmesi ile beraber kömür, doğalgaz, petrol ve ürünlerinin keşfi ile dünya yüzeyindeki alternatif enerji kaynaklarının bulunmasına neden olmuştur. Rezerve büyüklükleri ve doğa ile uyumsuz olmalarına rağmen halen dünya yüzeyinde %85 gibi büyük bir oranda bu fosil atıklar enerji kaynakları olarak kullanılmaktadır.

Dünya genelinde kullanılan enerji kaynaklarının dağılımı Şekil 2.1'de gösterilmektedir. Grafiğe göre kömür ile petrol kullanımı oldukça yüksek oranlarda (%55 oranında) tüketilmektedir.



Şekil 2.1 Dünyada kullanılan enerji kaynaklarının dağılımı

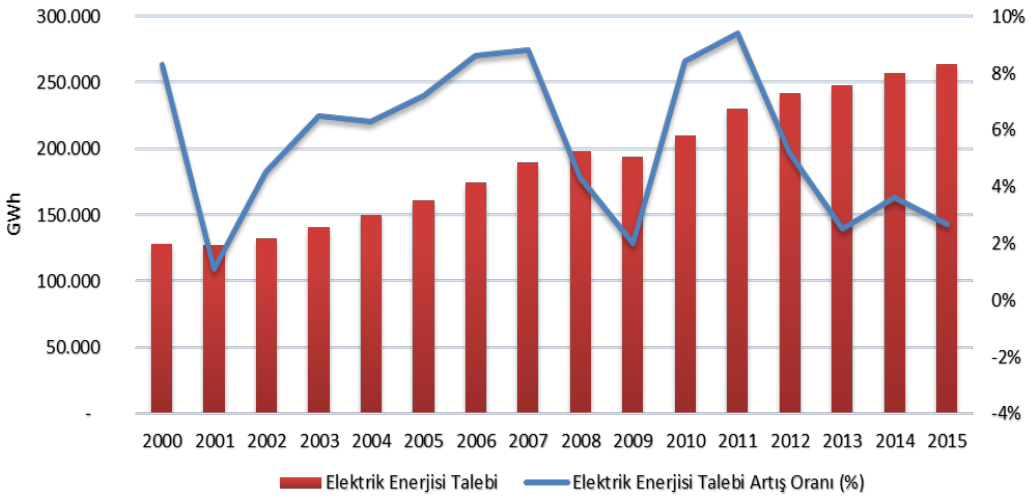
Dünya genelinde bu fosil yakıtlardan elde edilen enerji miktarları kıtalara göre kıyaslandığında rezervlerinin hızla azaldığı, Türkiye'nin olduğu bölgede ise ciddi bir tehlike olduğu Dünya enerji rezerve istatistik biriminden tarafından 2010 yılında rapor edilmiştir [18]. Ülkemizin yer aldığı bölgede güneş ışınlarının yıl boyunca yaklaşık 110 gün boyunca kullanılmaya müsait olması, yüksek bir güneş enerjisi potansiyeline elverişli olması, fosil yakıtlarına alternatif olarak yenilenilebilr enerji kaynaklarına önem verilmesini gerektirmektedir.

Avrupa birliği (AB) ve bazı gelişmiş ülkeler yenilenebilir enerji kaynaklarının geliştirilmesi ve teşvik edilmesi konusunda her yıl önemli tedbirler almakta, konferanslar düzenlemekte ve hedefler belirlemektedirler. Özellikle, AB iklim değişikliği ve mücadele konusunda sera gazlarını azaltmasını öngören "Kyoto Protokolü"nün tüm üye ülkeler tarafından benimsenmesini ve tatbik edilmesi için çaba sarf etmektedir. AB üyeliğine hazırlanan ülkemizinde bu protokol çerçevesinde önemli adımlar attığı ortaya koyduğu çalışmalar ile ortadadır. Rüzgâr enerjisi, biyokütle enerjisi, su (Hidroelektrik) enerjisi ve güneş enerjisi elde ettiği rakamlar umut vericidir. Yenilenebilir enerji bakımından önemli bir potansiyele sahip olan ülkemiz, Türkiye Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı (ETKB) tarafından 2014 yılı Aralık ayında yayımlanan "Türkiye Ulusal Yenilenebilir Enerji Eylem Planı"na göre, 2023 itibariyle yeni hedefler

belirlenmiştir. Bu hedefler; hidroelektrik kurulu güç kapasitesinin 34.000 MW'a, rüzgâr enerjisi kurulu kapasitesinin 20.000 MW'a; güneş enerjisi kapasitesinin 3.000 MW'a, jeotermal enerji kapasitesinin ise 1.000 MW'a çıkarılarak toplam elektrik üretiminin %30'unun yenilenebilir enerjiden karşılanması olarak rapor edilmiştir [19]. Ayrıca tüm hedeflere ek olarak Türkiye, 26 Ocak 2009 tarihinde Bonn'da düzenlenen konferans sonunda imzalanan anlaşmayla, Uluslararası Yenilenebilir Enerji Ajansı'nın (IRENA) kurucu üyeleri arasında yer almış ve yenilenebilir enerji kaynaklarının geliştirilmesine katkıda bulunacağını tahattüd etmiştir.

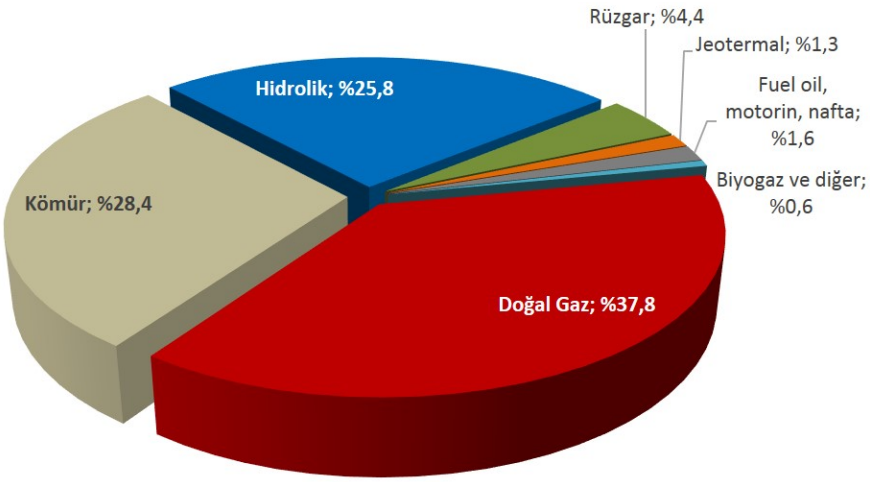
Ülkemizin enerji ihtiyacının büyük bölümü petrol ve kömür tarafından karşılanmaktadır. 2014 yılında yaklaşık 125 milyon ton petrol eşdeğerini (TEP) geçen yıllık enerji talebimizin, 2023 yılında 218 milyon TEP'e ulaşacağı Enerji Piyasası Düzenleme Kurulu (EPDK) tarafından beklenilmektedir.

Ülkemizdeki enerji talebinin yaklaşık %35'i doğal gaz, %28,5'i kömür, %27'si petrol, %7'si hidro ve %2,5'i diğer yenilenebilir kaynaklardan karşılanmaktadır. Şekil 2.2'den de görüldüğü üzere, ülkemizin elektrik ihtiyacı artış halindedir ve Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı tarafından hazırlanan faaliyet raporlarına göre 2015 yılında 264 TWh olarak gerçekleştiği ve 2023 yılında elektrik enerjisi talebinin 414 TWh'a yükseleceği öngörülmektedir [20].



Şekil 2.2 2000-2015 Yılları arasında Türkiye'de kullanılan elektrik enerjisi talebi ve artış oranı [21]

ETKB tarafından hazırlanan rapora göre ise üretilen yaklaşık 260 milyar kilowatt saatlik (kWs) elektrik enerjisi; %37,8'ü doğal gaz yakıtlı santrallerden, %28,4'ü kömürden, %25,8'i hidrolik enerjiden, %4,4'ü rüzgârdan, %1,3'ü jeotermal kaynaklardan, %1,6'sı asfaltit ve petrol yakıtlı sıvı yakıtlardan ve %0,6'sı biyogazdan temin edilmiştir (Şekil 2.3).



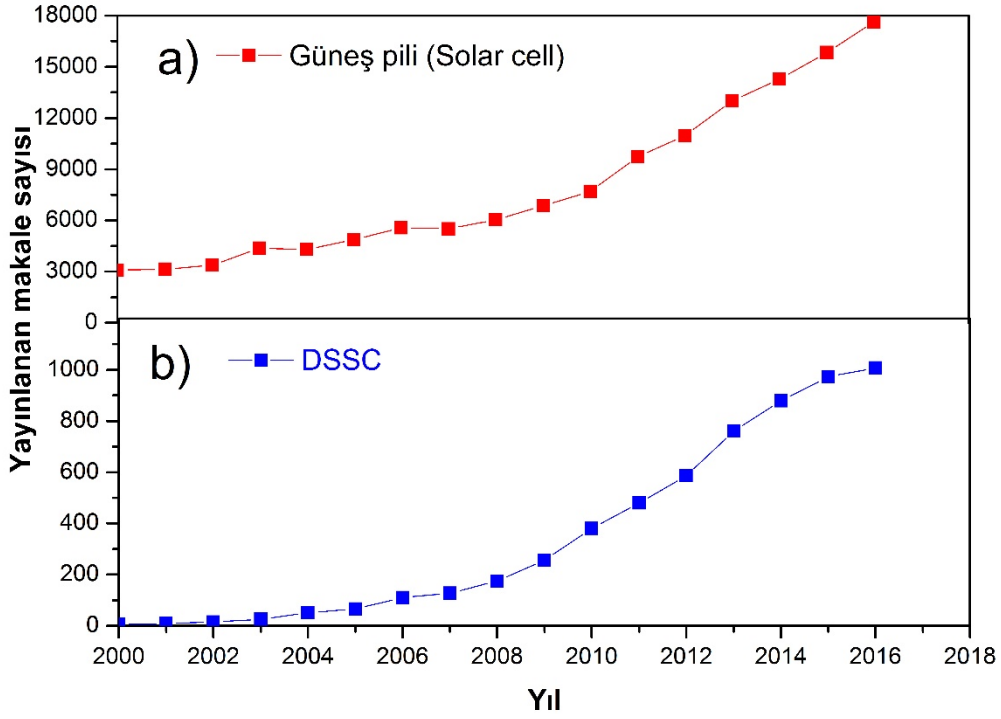
Şekil 2.3 2015 yılında Türkiye'de elektrik üretiminin kaynaklara göre dağılımı [21]

Türkiye, jeopolitik konumu itibariyle güneş enerjisi potansiyeli açısından avantajlı bir konuma sahiptir. Devlet Meteoroloji İşleri Genel Müdürlüğü (DMİ) tarafından ölçülen güneşlenme süresi ve ışınım şiddetine göre, Türkiye'nin ortalama yıllık toplam güneşlenme süresinin 2640 saat (günlük toplam 7,2 saat), ortalama toplam ışınım şiddeti yılda 1311 kWh/m² (günlük toplam 3,6 kWh/m²) olduğunu tespit edilmiştir [22].

Şekil 2.4'de dünya genelinde güneş ışığından yararlanarak enerji ihtiyacını gidermek için 2000 yılından günümüze kadar yapılan "Sciencedirect" e yer alan bilimsel makale sayıları görülmektedir. Güneş pili (solar cell), fotovoltaik (photovoltaic) kelimeleri kullanrak "Sciencedirect"'de arama yapıldığında sırasıyla 185,504 ve 88,439 çalışmanın yer aldığı ve ayrıca DSSC kelimesi girilerek tarama yapıldığında da 6.139 bilimsel makalenin kaydedildiği görülmektedir.

Ülkemizde, enerji ihtiyacının bir bölümünü gidermek için özellikle güneş ışığından yararlanma ve enerji düzenekleri konusunda teşvik edici düzenlemeler getirilmiştir. Bu kapsamda sanayi-üniversite iş birliği ile birçok araştırma yapılmaktadır.

Şu ana kadar bilimsel olarak Yükseköğretim kurulunun tez merkezine "güneş pili" yazılarak tarandığında 215 adet, "fotovoltaik" kelimesi ile arama yapıldığında ise 243 adet yüksek lisans ve doktora tezi yer almaktadır, bu tezlerden yaklaşık 24'ü boya duyarlı güneş pillerine üzerinde yoğunlaştığı tespit edilmiştir.



Şekil 2.4 Yıllara göre "sciencedirect" de "solar cell" ve "dssc" kelimeleri girilerek sağlanan makale sayıları

Güneş pili çalışmalarına DSSC pil çalışmalarına göre daha önceden başlanılması makale sayılarındaki belirgin farkı oluşturmaktadır. Güneş pili çalışmaları özellikle 2010 yılından sonra ciddi artışa neden olmuş ve 2016 yılında 18.000 sayısına yaklaşmıştır. DSSC çalışmaları ise 2000 yılında birkaç çalışma ile sınırlı iken, son yıllarda bu alanda da ciddi çalışmalar olduğu grafikten anlaşılmaktadır.

Güneş ışığından yararlanma sahip olduğu avantajlar nedeniyle, ilgi çekmeye ve gelişmeye devam edeceği günden güne artan bu konudaki bilimsel çalışmalar kanıtlamaktadır.

Yukarıda bahsedilen Türkiye'nin güneş enerjisi potansiyelinden daha çok istifade edilmesi için, yasal düzenlemeler ile üretici ve kullanıcı teşvik edici girişimler gerçekleştirilirse, ülkemizin enerji ihtiyacının büyük bir bölümü fotovoltaik teknolojisi kullanımı ile daha az maliyet ile karşılanacaktır.

2.1 Güneş Pili ve Çeşitleri

Güneş ışığını doğrudan elektrik enerjisine dönüştürerek enerji kaynağı olarak kullanılması birçok araştırma grubu tarafından çalışılmıştır. 19. yüzyılda birçok basit ve başarılı denemeler yapılmış [3, 4], ve bilinen en eski güneş pili ilk olarak 1839 yılında Becquerél tarafından bir elektrolit çözeltisi içerisine batırılmış gümüş çubuklar üzerine ışık düşmesiyle akım oluşumunu gözlemlemiş ve rapor edilmiştir [23].

Sonraki yıllarda 1873 yılında Willoughby Smith ve Adams tarafından güneş pili üretilmiş ve fotoiletkenlik çalışmalara öncülük etmişlerdir [24]. İlk yapılan bu güneş pili uygulaması; selenyum elektrodunu ışığa tutarak akım üreten fotoiletken malzeme olarak keşfetmişlerdir [25]. Güneş pilinin çalışma prensibi, ışık ile etkileşeme geçen malzemenin fotoakım üretmesine dayandığından "Fotovoltaik" olarak da anılır.

Fotovoltaik uygulamalar ile güneş ışığından yararlanarak elde edilen elektriğin birçok uygulma alanına uyarlamasıyla çalışmaların sayısı günümüze kadar oldukça artmış ve geliştirilmiştir. Özellikle uzay çalışmalarında, uyduların enerji ihtiyaçlarını karşılamak üzere güneş pillerinin kullanılmaya başlanması güneş pillerinin gelişimini hızlandırmıştır.

Güneş pillerinin üretim teknolojisi itibariyle çok pahalı elde edilmesi laboratuarda çalışmalarına nazaran endüstriyel kullanımı oldukça azdır. Daha sonraları maliyetinin azaltmaya yönelik çalışmaların netice vermesi sonucu yüksek verimli (%10-%20) güneş pilleri 1980'den sonra ticari arenada kendisini göstermiş ve kullanımı yaygınlaşmıştır. Güneşten yararlanma ve enerji kaynağı olarak kullanma hem ilk enerji kaynağı olarak kullanma hemde diğer enerji kaynaklarına nazaran daha kullanışlı ve düşük maliyetli olması insanoğlunun çok erken tarihlerde keşfetmesine sebebiyet vermiştir.

Güneş ışınlarından yararlanma, teknoloji ile beraber geliştirilmiş ve üretilen enerjinin bir kısmı ışık ya da ısı enerjisi şeklinde direk olarak kullanırken, diğer bir kısmı da elektrik elde etmek için kullanılmaya devam edilmektedir. Hatta güneş ışığından yararlanarak elde edilen enerji doğa ile barışık, kolay uygulanabilir ve temiz olması son zamanlardaki enerji kaynakları arasında önemli bir payın güneşten elde edilen enerjilere ayrılmasına imkân sağlamıştır.

Yenilenebilir enerji kaynaklar arasında önemli pay sahibi olan güneş ışığından yararlanarak enerji elde etme dünya yüzeyindeki harcanan enerjinin %1-2 oranında küçük bir bölümünü karşılasa da yenilenebilir durumundan dolayı gelişmiş devletlerin bu enerji kaynaklarına ayırdıkları bütçe miktarlarını arttırması oldukça pozitif bir adımdır.

Ülkemizde güneş enerjisinin büyük kısmı ısı enerjisi kullanılmaktadır. Özellikle Ege ve Akdeniz bölgelerinin elverişli durumlarından dolayı bu bölgelerde yılda 120 bin TEP ısı enerjisi üretilmektedir [26]. Türkiyedeki önemli teknoloji ve sanayi gelişmeleri ile beraber üniversite-sanayi iş birlikleri kurulmuş ve bu kuruluşlarda güneş ışığından elektrik enerjisi elde etme çalışmalarına hız verilmiştir. Güneş pilleri günümüzdeki durumuna gelinceye kadar çeşitli aşamalardan geçmiştir. Güneş pilleri geleneksel olarak üç nesil'e bölünür. Bunlar:

i- Birinci nesil güneş pilleri (Kristal silikon tabanlı güneş pilleri)

ii- İkinci nesil güneş pilleri (Amorf ve hibrit silikon tabanlı güneş pilleri, Kadminyum Tellür (CdTe), Galyum Arsenid (GaAs) veya Bakır-İndiyum-(Galyum)-Selenyum (CIS/CIGS) ince filimler)

iii-Üçüncü nesil güneş pilleri (Organik güneş pilleri, Boyaya duyarlı güneş pilleri ve Kuantum noktalı güneş pilleri)

Bu aşamalardan sonra kullanılan malzeme ve ürettikleri fotoakımların farklı yollarla elde edilmesinden dolayı güneş pilleri küçük isim değişiklikleriyle isimlendirilmeye çalışılmıştır. Örneğin, Boya duyarlı güneş pillerinde yarıiletken malzeme olarak TiO_2 kullanıldığından bu güneş pillerine TiO_2 tabanlı boya ile duyarlı hale getirilmiş fotovoltaik hücreler denilmektedir.

Bu bölümde inorganik güneş pilleri, organik güneş pilleri, boyaya duyalı güneş pilleri ve hibrit güneş pilleri üzerinde kısaca durularak organik güneş pilleri arasından neden boya duyarlı güneş pillerinin bu tez çalışmasında seçildiği izah edilecektir.

2.1.1 İnorganik Güneş Pilleri

Birinci ve İkinci nesil güneş pilleri ya da inorganik güneş pilleri grubunda en yaygın olarak bilinen güneş pilleri arasında aşağıdakiler bulunmaktadır:

i- Geleneksel silikon tabanlı Güneş Pilleri

ii- İnce Tabaka Amorf Silikon (A-Si:H) Güneş Pilleri

iii-Kristal Silisyum Güneş Pilleri

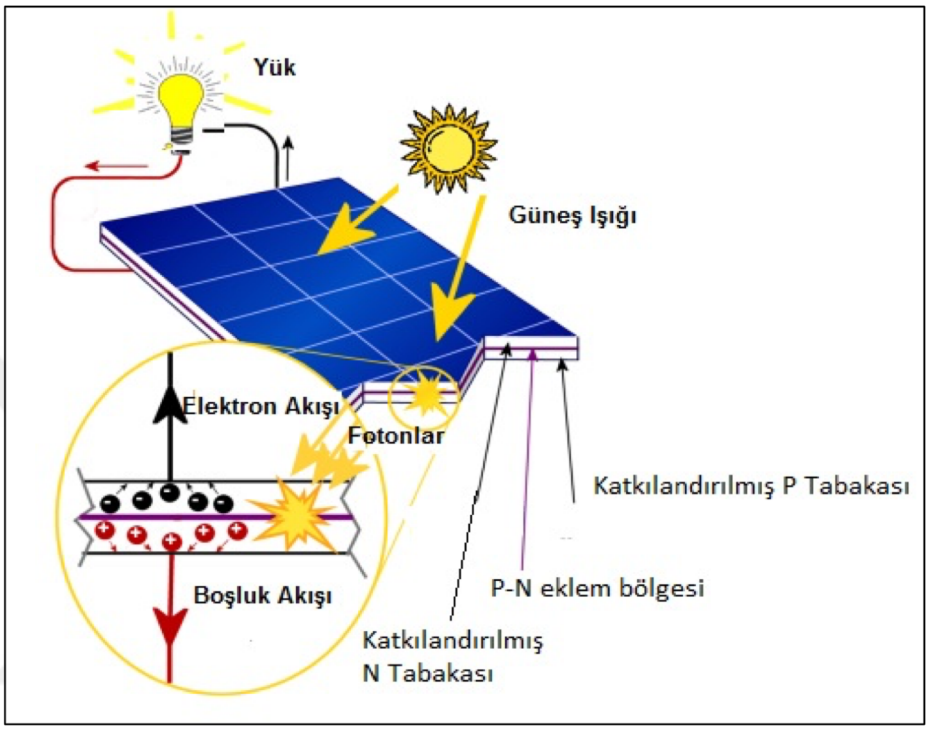
iv-İnce Film Güneş Pilleri

v- CdTe, GaAs veya CIS/CIGS ince filimler

Bu pillerin ortak özellikleri, güneş ışığından elektrik üretmek için yarıiletken malzemelerin özelliğinden yararlanmalarıdır. Bilindiği üzere yarıiletken malzemelerin enerji düzeyleri arasında yalıtkanlara göre daha az boşluk bulunur. Bu da ısı, ışık ve katkılandırma vb. etkisi ile elektronların iletken bandına geçmesi sağlanabilir. Güneş pili olarak kullanabilmek için güneşten gelen ışınımın yani fotonun p-n eklem bölgesine düşürülmesi ile değerlik bandındaki elektronlar uyarılarak iletkenlik bandına geçmesi sağlanır [27]. İkinci bir yarıiletken tabakasıyla oluşturulan gerilim farkı yardımıyla uyarılan elektronlar hareketlendirilir. İki yarıiletken tabakanın dışına birer kablo bağlayıp elektronların geçişine izin verildiğinde, bu gerilimden elektrik üretilebilir.

Güneş pili yapımında en çok Silisyum (Si), GaAs ve CdTe gibi inorganik yarıiletken malzemeler kullanılır. Şekil 2.5'de şematize edilen pil yapısı, p tipi tabaka ile n tipi tabakanın bir araya gelmesiyle oluşturulur. En alt yüzey ışığın tekrar yüzeyden geri yansıması için metal kaplanır, en üst yüzeyde ise yansıtıcı olmayan metal grid elektrotlar oluşturularak iki kontak arasında oluşan fotoakımın iletilmesi sağlanır. Işık bu şekilde oluşturulmuş bir p-n eklem bölgesini uyardığı zaman fotonlar deplasyon bölgesi (p-n eklem oluşturulurken p ve n tabakalar arasında oluşan saf

bölge) ya da p-tipi katman tarafından absorbe edilirler. Bu fotonlar elektron-boşluk çifti oluştururlar. Elektronlar sürüklenerek n tabakasına ulaşırken, boşluklar da sürüklenerek p katmanına ulaşır. Bu durum cihazın iki ucu arasında açık devre voltajı meydana getirir. Bir tel yardımı ile cihazın iki ucu bağlanırsa cihaz boyunca bir akım geçtiği gözlenir.



Şekil 2.5 Basit bir inorganik pilinin çalışma prensibi

İnorganik piller ile elde edilen verim %24 gibi yüksek orana sahip olmalarına karşın maliyetinin çok pahalı olması bu pillerin dezavantajları olarak gösterilebilir. Aynı zamanda zehirli malzemeler (Cd, As gibi) barındırması, üretilmesi çok teknolojik ve pahalı bir aşamalardan geçerek elde edildiği için alternatif güneş pilleri tasarlanmaya ve keşfedilme yoluna gidilmiştir.

Üçüncü nesil güneş pilleri arasında önemli ve umut vaat edici pilleri arasında organik güneş pilleri ile boya ile duyarlı hale getirilmiş güneş pillerinin son zamanlardaki gelişen teknolojininde desteğiyle her geçen gün bu tip güneş pillerine rağbet artmaktadır. Her ne kadar organik güneş pilleri %5 gibi şimdilik düşük verim elde edilse de maliyet ve uygunabilirlik bakımından popüler olmaya, araştırma gruplar tarafından incelenilmeye başlanıldı.

Boya ile duyarlı hale gelen güneş pilleri ise yarıiletkenlerin keşfi ve yeni buluşların (perovskite, kuantum nokta gibi) ile beraber verimliliklerin giriş bölümünde bahsedildiği gibi olumlu bir seviye de olması birçok araştırma grubunun dikkatini çekmiş ve çekmeye de devam edecektir. Bizde şimdi bu 3. Nesil güneş pilleri arasında organik güneş pillerine kısa bir açıklama getirip esas konumuz olan boyaya duyarlı güneş pilleri üzerinde duracağız.

2.1.2 Organik Güneş Pilleri

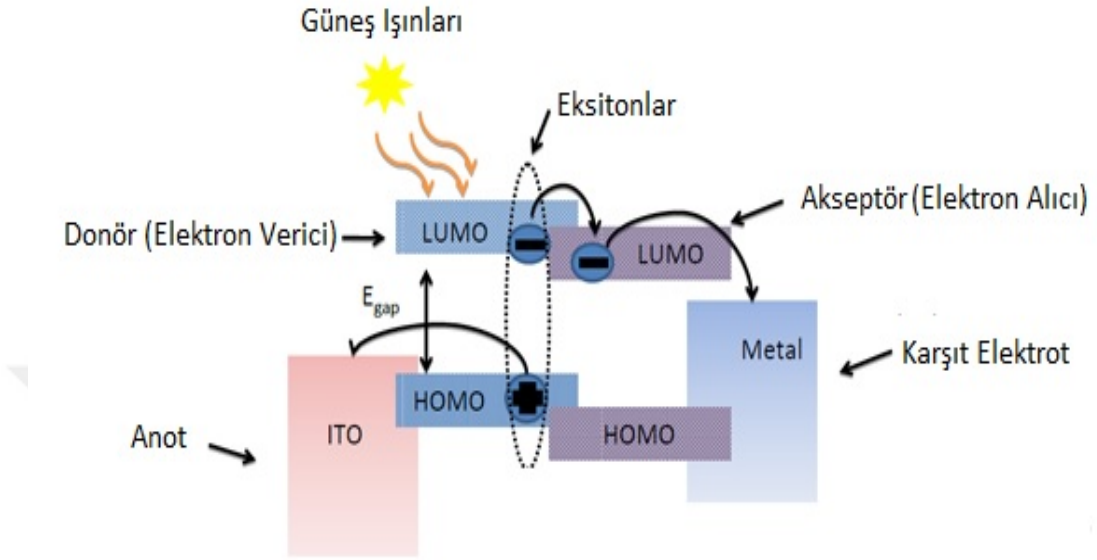
Organik molekül içeren malzemelerle yapılan güneş pillerine organik güneş pilli denir. Organik güneş pilleri; moleküler ve polimer organik güneş pilleri olarak iki sınıfa ayrılır [28]. Bu malzemelerin ucuz olması, kolay işlenebilirliği ve görünebilir bölgeye kadar uzanabilen absorpsiyon aralığının olması sebepleri ile bu malzemelerin güneş pillerinde verimli bir şekilde önemli avantajları beraberinde getirmektedir.

Organik yarıiletkenlerin çalışma sistemi, inorganik yarıiletkenlerin çalışma sisteminden fiziksel işleyişleri bakımından oldukça farklıdır. Organik yarıiletkenlerde p-n eklemi yerine iki farklı iletken arasındaki ara yüzeyde oluşan enerji seviyeleri farkı yük transferini, elektron akışını sağlamaktadır. Yakın zamana kadar organik pillerin verimliliği ancak %1 civarındaydı ancak iyot ve brom katkılı moleküler organik tek kristal pentacene kullanılarak verim, %4 oranına kadar yükseltilmiştir [29, 30]. Aynı şekilde bileşik polimerler ve fullerine türevlerinden oluşan hetero eklemler ile elde edilen bileşikler organik güneş pillerinde pil performansı ve verimliliği hakkında bu alanda önemli çalışmaların olacağını düşündürmektedir [31].

Sarıçiftçi arkadaşlarının yayınladığı bir makalede organik güneş pillerinin eksitonik güneş pilleri olarak da adlandırılmaları dikkat çekicidir. Bu çalışmaya göre güneş pilli tarafından absorbe edilen ışık elektron-boşluk cifti olan eksitonları oluşturur ve düşük dielektrik sabitleri ve moleküller arası zayıf bağlar nedeniyle ışık absorbsiyonuyla eksitonlar oluşturulur [32].

Temel bir organik güneş pilinin çalışma prensibi irdelendiğinde, diğer pillerdeki katmanlı yapı burada da benzer durumlar için gerçekleştiği görülecektir.

İnorganik güneş pillerinde iletkenlik bandı ve valans bandı olarak tanımladığımız bandlar, organik güneş pillerinde işgal edilmiş en yüksek moleküler orbital seviyesi (HOMO) ve neredeyse hiç işgal edilmemiş ya da en düşük işgal edilmemiş moleküler orbital seviye (LUMO) olarak adlandırılır.



Şekil 2.6 Temel durumda bir organik pilinin çalışma prensibi

Şekil 2.6'da basit bir organik güneş pilinin çalışma prensibi görülmektedir. Organik güneş pilinin yapısında indiyum kalay oksit (ITO) altlığın üzerinde kaplı PET yüzey üzerine sırasıyla boşluk-taşıyıcı katman olarak bilinen PEDOT: Poly(styrenesulfonate) aktif karışım P3HT ve son olarak aluminyum kaplandığını ve bu şekilde güneş ışınlarından yararlanarak elektrik üretimi gerçekleşir.

Çalışma prensibi şu şekilde gerçekleşir; fotonlar sırasıyla PET, ITO ve PEDOT katmanlarından geçerek P3HT:Poly(3-hexylthiophene) filmine ulaşırlar ve burada sahip oldukları enerjiyi elektron-boşluk çiftleri olan exitonları oluşturmak için kullanır.

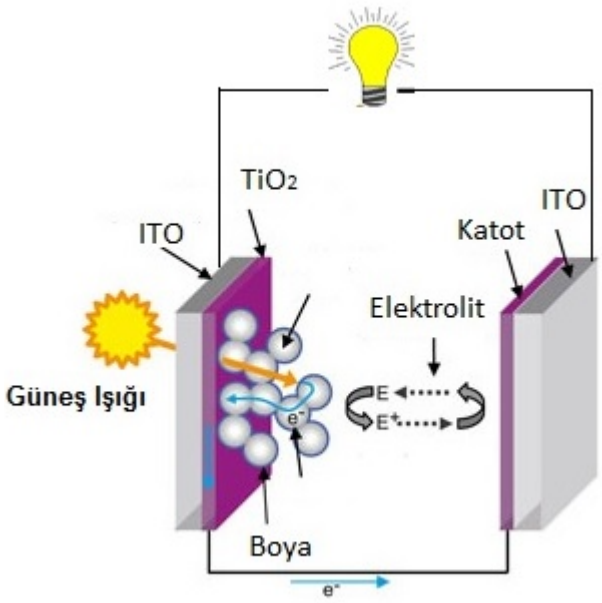
Elektron boşluk çiftleri birbirinden ITO ve aluminyum elektrodlarının iş fonksiyonu seviyeleri arasındaki farkın sebep olduğu elektrik alan etkisiyle ayrılır. Elektronlar aliminyum, boşluklar ise ITO elektroduna taşınır. Bu sayede devrede akımın akmasını sağlanır ve foton enerjisinin elektrik enerjisine dönüşümü tamamlanır.

Sonuç olarak organik pillerin verimliliğinin düşük olması, uzun dönem kararlılığa sahip olamamalarından dolayı her nekadar dünyada sevindirici gelişmeler olsa da halen ülkemizde organik pilleri üzerine yaygın bir çalışma bulunmaktadır.

2.1.3 Boya Duyarlı Güneş Pilleri (DSSC)

2000 yılından günümüze kadar olan süreçte DSSC'ler üzerinde yapılan yenilikler ile fotovoltaik pil performansları oldukça geliştirildi. Bu gelişmelerin en önemli payı hiç kuşkusuz nanomalzemelerin kullanımı ve uyumlu bir şekilde DSSC pil yapısına uygulanmasıdır.

Temel bir DSSC Şekil 2.7'de görüldüğü gibi genellikle fotoanot, karşıt elektrot, elektrolit ve ışık ile duyarlı hale geçip ortama elektron sağlayan organik boyadan oluşur. Giriş bölümünde de kısmen bahsedildiği gibi, ışık ile uyarılan boya elektron üretir, TiO_2 yarıiletken malzemenin iletkenlik bandına iletilir. TiO_2 tarafından bu elektronlar devreye bağlı güç ünitesinden geçerek karşıt elektrota ulaştırılır, bu sırada boyanın tekrar elektron üretmesi için elektrolit red-ox tepkimesi ile adlandırdığımız tepkime sayesinde önce boyanın elektronu ihtiyacını karşılar ardından karşıt elektrota ulaşan elektron vasıtasıyla tepkimesini tamamlar. Böylece ortama elektrik üreten bir güneş pili çıkar. Şekil 2.7'de bir DSSC'nin ana yapısı görülmektedir.



Şekil 2.7 DSSC pilini oluşturan bileşenler

DSSC'lerde bahsetmiş olduğumuz tüm bileşenler (anot-boya-elektrolit-katot) önemli rol oynamaktadırlar. Bu bağlamda; günümüz DSSC'nin mucidi olarak görülen Gratzel'in yaklaşık 10 μm kalınlığında mezoporus (mesoporous) titanyum dioksit katmanını iletken bir alttlık (ITO) üzerine yerleştirip boyanın daha çok yayılabileceği ve tutanabileceği geniş bir yüzeyi tasarlaması DSSC'lerin elektrik üretme performasının da önü açılmış oldu.

Özellikle Yale ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmalarda boya seçimi ve elektrolit değişimi sayesinde pil verimliliğini %12-13'lere taşımaları bu pillerin önemini bir kat daha arttırmışlardır [33, 34].

Şekilde görülen DSSC'yi etkin hale getiren bu bileşenleri ayrı ayrı irdeleyerek bu tezin analiz kısmındaki yapılan çalışmaların önemini vurgulayalım.

2.1.3.1 Foto-Anot

Fotoanot olarak, genellikle geniş bant aralığına sahip n tipi yarıiletkenler tercih edilmektir. En yaygın olarak titanyum dioksit (TiO_2) yarıiletkeni kullanılmasına rağmen son zamanlarda Kalay dioksit (SnO2), Çinko oksit (ZnO), Nobidyum oksit (NbO5), Strosyum Titanyum oksit (SrTiO3) ve Çinko kalay tetra oksit (Zn_2SnO_4) gibi yarıiletkenler ile yapılan DSSC'lerde hiçte azınsanmayacak kadar fazladır [35-40].

Bu katmanın en önemli görevi; boya tarafından üretilen elektronun hızlı bir şekilde DSSC devresinde aktarımını sağlamaktır. Elektron alışının hızlı ve yoğun olabilmesi için bu yarıiletkenlerin iletkenlik bandı seviyesi ile ışık ile duyarlı hale gelen boyanın HOMO seviyelerinin uyumlu ve elektron transferi için kıyaslanabilecek bir büyüklükte olması gerekmektedir.

Ayrıca TiO_2'nin sahip olduğu özellikler içerisinde, geniş bant aralığına sahip olması, üzerinde yeterli araştırma yapılmış, ucuz, rahat bulunabilen ve sağlık açısından bir zararı olmayan bir yarı iletken olması, bu tez çalışmasında tercih edilme sebebidir [41].

Bu özelliklerinin yanı sıra, TiO_2'nin geniş bant aralığı, boyar maddenin aktif olduğu görünür ışık spektrumu altında, TiO_2'nin uyarılarak elektron vermesine engel olur.

TiO_2 yüzeyine boyar madde moleküllerinin bağlanması esasına göre, TiO_2'nin geniş yüzey alanına sahip olması ve daha çok boyar madde bağlayabilmesi istenir.

TiO_2 kristal yapı olarak 3 farklı formda bulunmaktadır. Bunlar Rutil, Anataz ve Brukit'dir. Boyar maddeli güneş pillerinde yaygın olarak bu formlardan Anataz tercih edilir. Bunun nedeni, Anataz'ın TiO_2'nin en iyi fotokataliz formu olmasıdır. Anataz kullanımı sayesinde, foto reaksiyon daha hızlı gerçekleştiği birçok çalışmada görülmüştür. [42-44]. İlave olarak da ışık ile çok aktif olmasına rağmen, TiO_2'nin reaksiyona girmemesi onun sürekli ortamda kalarak temizleme işlemini gerçekleştirmesine neden olur.

Bu tez çalışmasında yarıiletken malzeme olarak TiO_2 yarıiletkenini kullandık. Fotoanot'un DSSC'deki rolünü de saptayabilmek içinde TiO_2 yarıiletkenini çok katmanlı karbon nanotüp (MWCNT), indirgenmiş grafen dioksit (rGO) ve iyonik sıvı varlığında sentezlenen polipirol (Ppy) ile katkılandırarak ideal bir fotoanot üzerinde fikir yürüttük. İlgili bölümde detaylı bir şekilde bahsedilecektir.

2.1.3.2 Işığa Duyarlı Organik Boya

Fotoanot (TiO_2 yarıiletkeni) üzerine tutturulan organik boyalar, DSSC'lerin kalbi mesabesindedir. Çünkü DSSC'de elektron üreten tek etken boyadır. Boya güneş ışığı ile etkileşmesi sonucu uyarılmış elektron üretir. Bu uyarılmış elektron yarıiletkenin iletkenlik bandına enjekte olur. Yapılan bazı çalışmalarda boyadan TiO_2 yarıiletkene elektron transferi femtosaniye ile pikosaniyeler arasında gerçekleştiği rapor edilmiştir [45-46].

DSSC'de kullanılan boyaları iki kategoride toplamak mümkündür; i) organik-metal (organometallic) boyalar ve ii) organik boyalar. Organik-metal boyalar organik boyaların yapılarına geçiş metallerin yerleştirilmesi sonucu elde edilirler. Boyaların verimillilik hassasiyetleri boyaların kararlı olmalarına, ışık ile maksimum reaksiyona girmelerine dolayısıyla geniş bir ışık geçirebilir bir bölgeye sahip olmalarına ve yarıiletken malzeme yüzeyine iyi tutunmalarına bağlıdır. Şu ana kadar yapılan DSSC'lerde en yüksek verim organik-metal boyalar içerinde rutenyum (Ru) katkılı organik boyalar (bunlar N3, N719, Z907, siyah boya vb) ile

yapılan çalışmalardır. Bu boya türleriyle %10-11 gibi yüksek verim elde edilmiştir [47-51].

Organik-metal boyaların yanısıra metal olmayan organik boyaların da kullanımı ile yüksek verimli piller elde edilmiştir. Hwang ve arkadaşları tarafından hazırlanan π-konjugeli oligo-phenylenevinylene odaklı boyalar ile donör-akseptör (D-A) elektron trasfer yapısını oluşturmaları pil verimliliğinde yaklaşık %10 'a kadar gelişmesini sağladılar [52].

Mater ve arkadaşlarının rutenyum odaklı polypyridyl boya ile [53], Lin ve arkadaşları [54] ise iki organik boya olan TPCADTS ve TP6CADTS kodlu boyalar ile yaptıkları çalışmalar ile hangi tür boyaların DSSC uygulamsında kullanabilecekleri konusunda yeni bakış sunmuşlardır. Şunu da belirtmek gerekirse sentetik inorganik ve doğal boyalar DSSC uygulamaları da mevcuttur.

Özellikle sentetik inorganiklerden anthocyanin, carotenoid, betalain, klorofil kullanılması ve doğal boyalardan da rosa xanthina, capsium, beetroot gibi DSSC de elektron üretici olarak kullanmaları bu alanda yeni çalışmaların yapılmasına kapı aralamıştır [55-57].

Bu tez çalışmasında tetra halkalı makro pirollerin DSSC'deki rolünü irdelenecektir. Özellikle ftalosiyanin, porfarazin ve fluorene grubu organik boyaların metal katkılı/katkısız halleri ile bir dizi çalışmalar yapılacak ve pil performansları üzerinde durulacaktır.

Burada dikkat edilmesi gereken bir diğer ayrıntı ise yarıiletkenin iletkenlik bandına boya moleküllerinden uyarılmış elektronların daha iyi enjeksiyonu için, boyanın yarıiletken yüzeyine iyice tutunması ve böylece iletkenlik bandı ile moleküler orbital seviyeler arasında iyi bir kaplamanın meydan getirilmesi gerekmektedir.

Başka bir ayrıntı ise oksitlenmiş boya ile enjekte edilen elektronların tekrardan birleşmesini engellemek, pil verimliliği açısından önem arz etmektedir. Bu ayrıntılar da bu tezin analiz kısmında detaylı bir şekilde ele alınacaktır.

2.1.3.3 Elektrolit

DSSC'de boyanın tartışılmaz yerinden sonra ikinci planda elektroliti görmek isabetli bir karar olacaktır. Çünkü ışıkla reaksiyona girip elektron üreten boyanın tekrardan elektron üretebilmesi için boyanın eski konumunu sağlamada elektrolitin üstlendiği görevi yanında, DSSC elektron transferinde üstlendiği görevi de tartışılmaz bir ağırlık kazandırmaktadır.

Elektrolitler bulundukları fiziksel hallerine göre üç grupta kategorize edilirler. Bunlar sıvı elektrolit, katı elektrolit ve yarı-katı elektrolitlerdir.

Sıvı elektrolitler boya ile uyumlu oldukları için DSSC'lerde en çok tercih edilen elektrolit çeşitidir. Kullanılan elektrolitler arasında yüksek performanslar iyodür/triiyodür (I^-/I_3^-), kobalt kompleksi (Co^{+2}/ Co^{+3}), bakır kompleksi (Cu^{+2}/Cu^{+3}), Bor kompleksi (Br^-/Br_3^-), kalay kompleksi ($SCN^-/(SCN)_2$) ve selenyum kompleksi ($SeCN^-/(SeCN)_2$) elektrolitleri ile yapılan uygulamalarda elde edilmiştir [58-64].

Bunlar arasında en çok kullanılan elektrolit, sentezinin kolay olması ve çoğu boya ile uyumlu olmasından dolayı iyodür elektrolitidir. Diğer elektrolitlerin kullanmaya yönelik alternatif çalışmaların nedeni ise, uzun süre kararlılık açısından elektrolitin çalıştırılması zamanla I_2'nin süblimleşmesi ve korosyona uğraması ve görünür bölgedeki ışığı absorbe etmesinden dolayı DSSC performasının azalması ve sonunda pil ömrünün yitirilmesi olarak düşünülür.

Sıvı elektrolitlerin en önemli dezavantajlarından birisi de sızdırma problemidir. Bu sızdırma problem için yeni arayışlara gidilmiş ve jeller kullanılarak bu problem minimize edilmeye çalışılmıştır.

Elektrolitin hem karşıt elektrot (katot) ile hem de boya ile olan elektron transferleri pil verimlililiği ve kararlığı açısından son derece önemlidir. Bizde bu tez çalışmasında hem elektron transferine yardım olacak hemde sızdırma problemine çare olabilecek bir iyonik iletken polimerik hidrojel tasarladık ve DSSC yapısına entegre ettik.

İyonik iletken hidrojelin varlığındaki sonuçlar ile ICPH'ın olmadığı durumları karşılaştırarak bulduğumuz çözümün bu alandaki yenilikçi bir çalışma olduğunu ortaya koyduk. 4. Bölümde bu çalışmayı detaylı bir şekilde yer verdik.

2.1.3.4 Karşıt Elektrot (Katot)

Katot ya da bilinen yaygın adıyla karşıt elektrot (CE, counter electrode) DSSC'de elektrolitin redox tepkimesini hızlandıran ve katalizör gibi davranarak elektrolitin redox tepkimesini dolaylı olarak da boyanın tekrardan elektron üretme görevini yerine getiren DSSC'nin bileşenlerinden biridir.

Genellikle ince bir tabaka halinde platin (Pt) ITO cam üzerine kaplanır. Pt ile yapılan DSSC performans ölçümlerinde ideal bir katot olduğu anlaşılmıştır [65, 66]. Giriş bölümünde de izah ettiğimiz ideal bir güneş pilinin önemli üç saç ayağından (ekonomik-uygulanabilirlik ve verimlilik) biri olan ekonomik açıdan Pt iyi bir seçim olmadığı anlaşılmaktadır. Pt pahalı ve nadir bir malzeme olduğundan alternatif malzemelere çalışmalar kaydırılmıştır. Özellikle MWCNT, rGO, kobalt sülfat (CoS_2) ve molibden disülfat (MoS_2) gibi malzemlerin kullanılması yüksek verimliliklerin yanında maliyet açısından da kabul edilebilir bir DSSC yapımına başlanılmış oldu [67-69].

Bilindiği üzere pil verimliliğin yüksek değerlerde olması, kısa-devre akım yoğunluğunun (Jsc), açık devre voltaj değerinin (Voc) ve doluluk faktörünün (FF) değerlerinin artışına bağlıdır. CE ile elektrolit arasındaki direncin azalması –ki bu da FF yükselmesi demek- pil verimliliğini artıran parametrelerden biridir [70]. Ayrıca Pt yerine günümüz çalışmalar arasında iletken polimerlere, geçiş metalleri ile yapılan çalışmlara ve Pt ile katkılandırılmış maliyeti düşük malzemelere rastlamak mümkündür. Bu tez çalışmasında ise, karşıt elektrot olan Pt yerine öncelikle GaAs alttaş üzerine altın (Au) büyüterek elde ettiğimiz GaAs/Au yapı kullanılacaktır. Maliyet açısından belki çok anlam ifade etmese de karşıt elektrota alternatif bir yapı bulmak adına umut verici bir çalışma olacaktır. MWCNT ve rGO gibi malzemelerinde kullanılması sonucu hem ekonomik açıdan hem de bir boyutta (1D), iki boyutta (2D) indirgeyerek fiziksel değişimlerin incelenmesine olanak sağlaycağı düşünülmektedir.

2.1.4 Hibrit (Organik-İnorganik) Güneş Pilleri

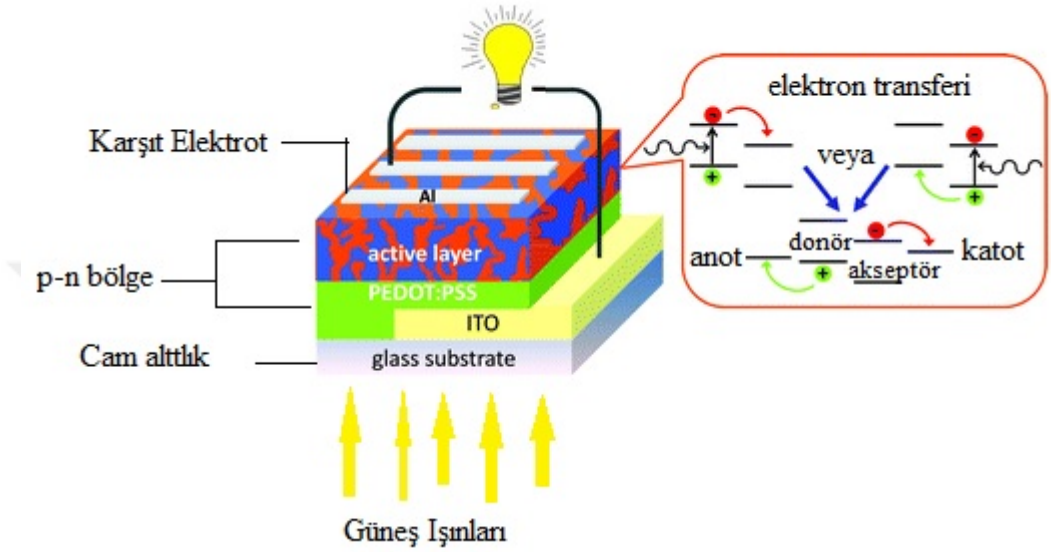
Hibrit güneş pilleri adından da anlaşılacağı üzere iki farklı yapının biraraya getirilmesi ile elde edilen güneş pilleridir. Hibrit güneş pilleri fikri aslında var olan güneş pillerinin eksik yanlarının, dezavantajlarının giderilmesi sonucu keşfedilen pillerdir. Organik ve inorganik güneş pilleri yapımında kullanılan malzemelerin ortak kullanımı sonucu güneş ışığından yararlanarak elektrik elde etmek mümkün hale gelmiştir.

Yukarıda izah edildiği gibi inorganik güneş pillerinde pil verimlilikleri oldukça yüksek iken elde edilmeleri oldukça zor ve pahalı olmasından yakınmıştık. Aynı şekilde organik güneş pillerinde de verimin düşük olması ve dolayısyla elektron transferinin çok zayıf olduğu ama buna karşın üretilebilmeleri ve işlenilebilme özelliklerinin olduğu üzerinde durmuştuk. İnorganik pillerin elektron transfer desteği ile Organik pillerinde kolay üretilebilen malzemeleri seçilerek pil elde edilme fikri ilk olarak Karbon fullerene (C60) ile n tipi bir yarıiletkenin bir araya getirilmesiyle hibrit güneş pilleri elde edilmiştir [71].

Daha sonra p-tipi konjuge polimerler ile fullerene denilen n-tipi malzemeler bir arada kullanılarak hibrit güneş pilleri geliştirilmiştir [72,73]. Bazı çalışmalarda da poly(3-hexylthiophene) (P3HT) ve fullerene türevi (PCBM) ile yapılanlarının pil verimliliği %4-5 civarında rapor edilirken [74], Güneş ve çalışma arkadaşları tarafından da C_{60}'ın çözünebilir türevi olan PCBM (1-(3-methoxycarbonyl) propyl–1-phenyl [6,6]C61) sentezlemeleri pil verimliliğini arttırmışlardır [75].

Günümüzde bu C_{61} malzemenni kolay çözünebilirliğinden yararlanarak elde edilen hibrit güneş pilleri geniş ölçüde kullanılmaktadır. Polimer kullanılarak hazırlanan organik güneş pilleri; maliyetin düşük olması, kolay üretilebilmesi ve farklı altlık malzemeleri kullanılarak hazırlanabilmesi gibi özelliklerinden dolayı yenilenebilir enerji kaynağı olarak dikkat çekmiştir. Güneş pilleri yapımında kullanılan polimerlerden en çok incelenen p tipi konjuge polimerlerdir. Elektron alan [6,6]-phenyl-C61-butyric acid methyl ester (PCBM) ile karıştırılan poly (3-hexyl thiophene) (P3HT) örnek olarak verilebilir [76].

Bu cihazların bir tanesi şeffaf ve yük seçici olan iki elektrot arasına aktif katman sandiviç şeklinde sıkıştırılarak yapıldı. Burada kullanılan n-tipi ve p-tipi malzemeler aynı çözücü içinde karıştırılarak ince film hazırlanır ve bu sayede donor ve akseptor yüzeyler iç içe geçmiş gibi olur ve daha geniş bir ara yüz elde edilir. Şekil 2.8'de hibrit güneş pilinin çalışma prensbi görülmektedir.



Şekil 2.8 Hibrit güneş pilinin elektron transferi

Güneş ışınlarının pil içine nüfuz edebilmesi için cam alttlık seçilmiş ve elektron transferini sağlamak için ITO ile kaplanmıştır. Bu katman üstüne thiophene türevi olan Poly(3,4-ethylenedioxythiophene): poly (styrene sulfonate) PEDOT: PSS kullanılmıştır. Sonra aktif tabaka ve elektron transferini gerçekleştirmek için alüminum kontaklar vasıtasıyla dış bir güç ünitesine bağlanmasıyla ile elde edilmiştir. PEDOT yüksek geçirgenliği, yüksek iş fonksiyonu, pürüzsüz yüzey özelliği ve iyi iletkenliğinden dolayı tercih edilir. PEDOT: PSS tabakası ITO üzerindeki hole birikimini kolaylaştırır. Ayrıca PEDOT: PSS organik güneş pillerinde pencere malzeme olarak kullanılmaktadır. ITO elektrodu ile aktif tabaka arasında hole geçişi sağlayan tabakadır. Yüksek ışık geçirgenliği, morfolojik özelliği ve yüksek iletkenliğinden dolayı en çok kullanılan malzemedir. Su içeren bir malzemedir. En çok damlatma veya spincoating yöntemiyle kaplandıktan sonra kurumaya bırakılır. Birçok araştırma grubu tarafından bu yapı kullanılmış ve pil verimliliklerinin üzerinde durulmuştur [77,79].

2.2 Elektriksel İletkenliklerine Göre Malzemeler ve P-N Eklemlerde Besleme Durumları

DSSC'ler iki bölümden oluşur. Bu bölümler; ITO üzerine büyütülen yarıiletken malzeme-ki bu tez çalışmasında TiO_2 kullandık, n tipi bir yarıiletken ve bu yarıiletkenene tutunan p tipi organik boyanın olduğu bölüm, karşı bölümde de ITO üzerine büyütülen katot elektrot bulunmaktadır. DSSC'lerde elektron transferinin anlaşılabilmesi için p-n eklemlerin ve malzemelerin elektriksel davranışlarının iyi kavranılması gerekmektedir. Özellikle yarıiletken çeşitlerinin ve elektriksel iletkenliklerinin belirlenmesi, DSSC'lerin performanslarının geliştirilmesi konusunda önemli kazanımları beraberinde getirecektir. Bu yüzden bu bölümde elektriksel iletkenliklerine göre malzemeler hakkında bilgiler verdikten sonra p-n eklemler ve bu eklemlerin ileri ve geri beslemelerdeki karakteristik davranışları üzerinde duracağız.

2.2.1 Yarıiletkenler ve Çeşitleri

Elektriksel iletkenliklerine göre malzemler 3'e ayrılır. Yalıtkan, iletken ve bu ikisi arasında yer alan yarıiletkenler malzemelerdir. Yalıtkan malzemeler elektiği neredeyse hiç iletmezlerken, iletken malzemeler; kendi içinde farklılıklar olmasına rağmen en iyi elektriği ileten malzemelerdir. İletken malzemelerin, ağır, pahalı, esneklik özelliğe sahip olmamalarından dolayı 1960 yıllarından sonra teknolojininde gelişmesi sayesinde yapılan çalışmalar sonucunda esnek, hafif ve elektiği ileten malzemeler keşfedildi. Yarıiletken malzemeler kristal yapılı element ya da bileşiklerden oluşur, bununla beraber tekli veya çoklu kristalli yarıiletkenler olarak da adlandırılır [80, 81].

Elektriksel iletim özellikleri enerji-band yapıları ile ilişkilidir. Yarıiletkenlerin yalıtkan ve iletkenlerden ayıran temel fark taşıyıcı yoğunluklarının doldurduğu bandlar arası genişliktir. Bu genişliğe yasak bant aralığı denir. İki atom bir araya geldiğinde her bir enerji düzeyi daha yüksek ve daha düşük enerji seviyelerine ayrılarak elektronların dolduracağı orbitalleri oluştururlar. Elementi veya bileşiği oluşturan atomların sayısının çok olması orbitaller arasındaki etkileşimin artmasına dolayısıyla biribirinden tamamen ayrılmış iki bant yapısı ortaya çıkar.

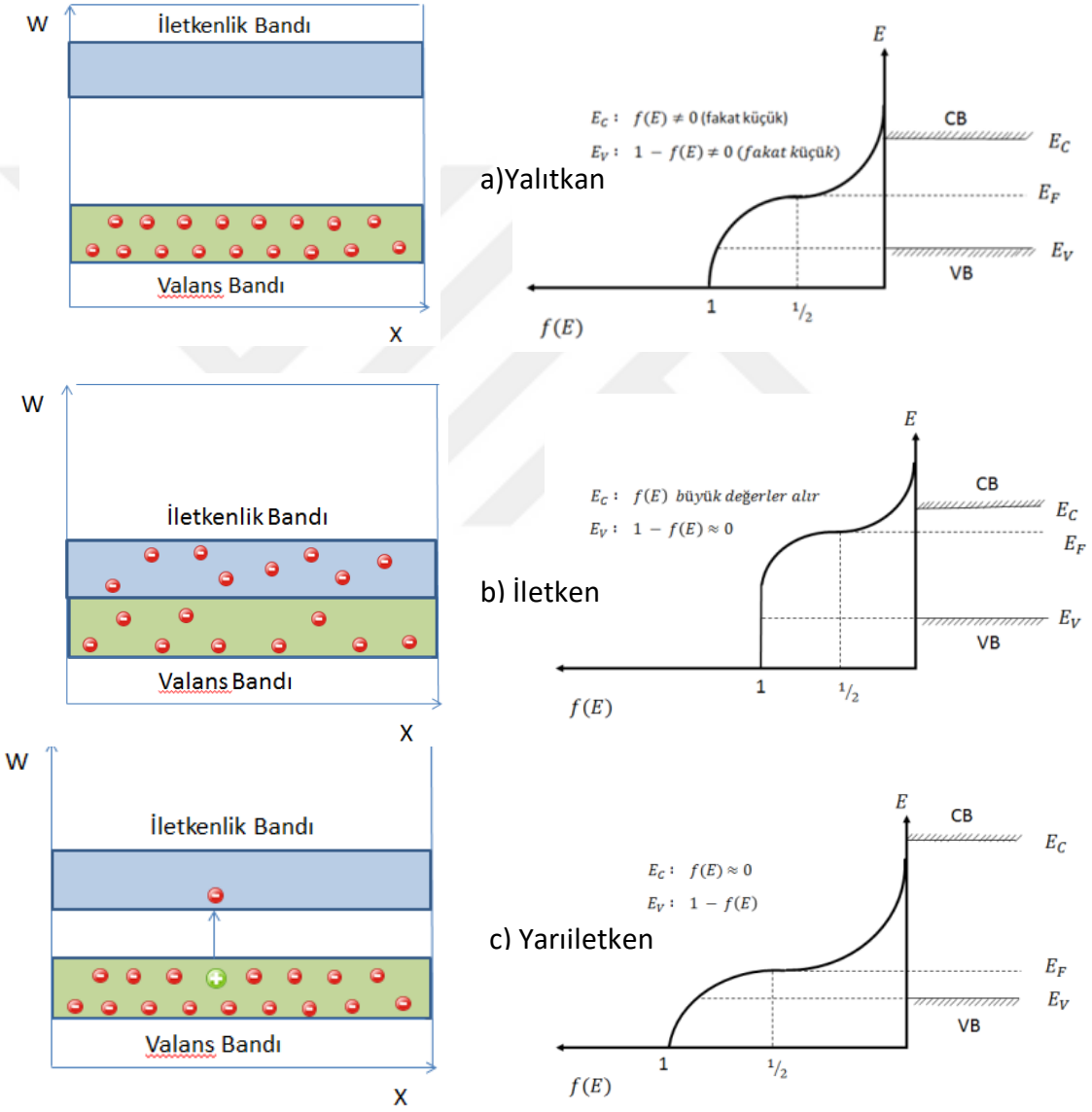
En düşük işgal edilmiş durum iletim bandını, en yüksek işgal edilmiş durumu da valans bandını tanımlar [82].

Yarıiletkenler mutlak sıcaklıkta yalıtkanlar ile aynı özellik ve davranışları sergilemesine rağmen, dışardan uygulanan bir uyarılma ile valans bandındaki elektronlar, yasak band aralığını aşarak iletim bandına geçer. Bu sayede yarıiletken malzeme iletken malzemelere yakın bir iletkenlik kazanmış olur. Enerji-band yapıları incelendiğinde metallerde yasak band aralığına rastlanmazken, yalıtkanlar da oldukça büyük ve yarıiletkenlerde ise ısı, ışık, elektrik alan vs gibi bir etkenin varlığında valans bandından iletim bandına yüklerin transfer edebileceği kadar büyüklüğe sahip iki band arası bir aralık mevcuttur.

Yarıiletkenler katkılı ve saf olmak üzere ikiye ayrılır. Periyodik cetvelin 4A grubunda yer alan Karbon (C), Silisyum (Si), Germanyum (Ge), Kalay (Sn) ve Kurşun (Pb) elementleri bilinen en yaygın saf yariletkenlerdir. 4A grubundaki bir elemente, 3A grubu veya 5A grubunun elementlerinin atomları katkılandırıldığında, saf yarıiletken elektron fazlalığı/eksikliği nedeniyle karakteristik olarak değişikliğe uğrayacaktır. 5A grubundaki V değerlikli atom yerleştirildiğinde son yörüngedeki bir elektron boşta kalarak yapıda serbestçe hareket eden elektron oluşacaktır bu tip atomlara verici (donör) atom ve bu atomlar sayesinde negatif özellik kazanan yarıiletkene de n-tipi yarı iletkenler denir. 3A grubundaki III değerli atom yerleştirildiğinde ise kovalent bağ oluşurken bir elektron eksik kalacak ve orada bir boşluk (hole) oluşturalarak elde edilen atomlara alıcı (akseptör) atomlar, yapıda ki boşluklar sayesinde pozitif yük fazlalığı olduğu için bu yarı iletkenlere de p-tipi yarı iletkenler denir [83]. Bu tip yarıiletkenlere katkılı yarıiletkenler denilirken, iletim bandındaki elektron yoğunlukları ile valans bandındaki boşluk yoğunluklarının eşit olma durumuna ise saf yarıiletkenler denir [84, 85].

Şekil 2.9'da iletim ve valans bandların yerleri ve taşıyıcı konsantrasyonlarının durumları ile enerji-band yapıları malzemelerin elektriksel iletkenliği hakkında geniş bir bilgiyi resmetmektedir.

Şekil 2.9'daki enerji-band diagramı incelendiğinde iletim ve valans bandı seviyeleri arasında E_f ile gösterilen fermi seviyesi görülmektedir. Fermi seviyesi mutlak sıcaklıkta (0 Kelvin) işgal edilmiş maksimum enerji seviyesidir [86]. Şekil 2.9'un c şıkkındaki yarıiletkene ait enerji-band diagramı incelendiğinde ise, eğer bu E_f seviyesi iletim bandına yakın ise bu yarıiletkenlere kolayca n-tipi yarıiletkenler, valans bandına yakın ise p-tipi yarıiletkenler söylenebilir. İletkenlerde fermi seviyesi iletim bandı ile çakışık haldedir.

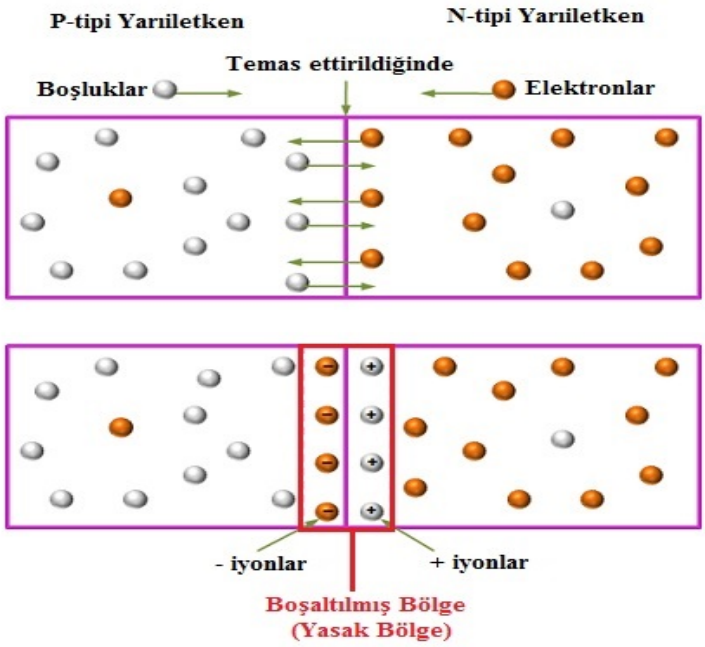


Şekil 2.9 Yalıtkan(a), iletken(b) ve yarıiletkenin(c) malzemlerin enerji seviyelerine göre taşıyıcı yoğunlukları (solda) ve enerji-band diyagramları (sağda) [87]

Katkılı yariletkkenler yani n-tipi yarıiletkenler ile p-tipi yarıiletkenler bir araya getirilidiğinde p-n eklemler oluşur. Bu bölümde p-n eklemler üzerinde durarak DSSC'lerdeki boya ile yarıiletken (TiO_2) arasındaki elektron transferinde elektronların nasıl iletildiği hakkında bilgi vermeye çalışalım.

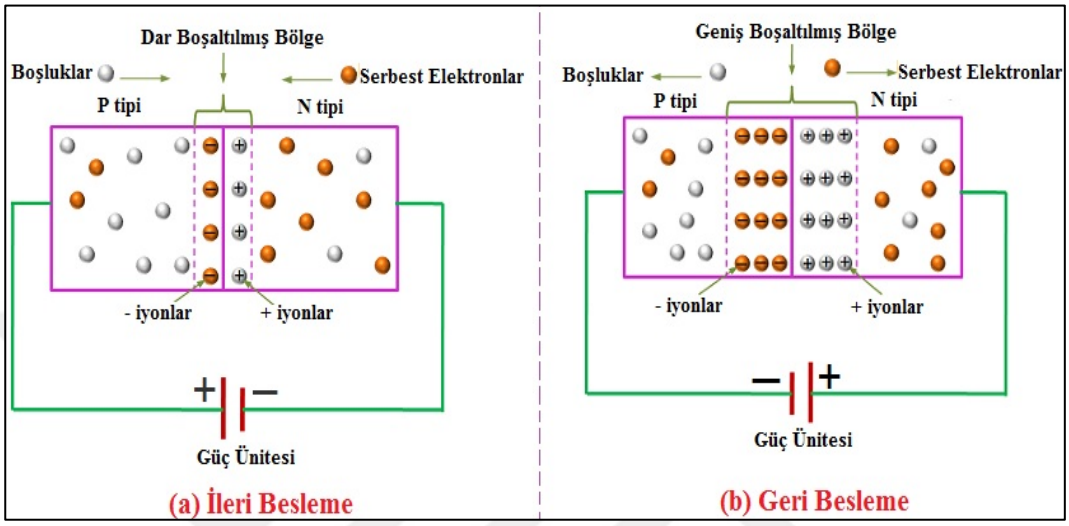
2.2.2 P-N Eklemler ve Besleme Durumları

P-N eklemli yarıiletkenler p-tipi bir yarıiletken ile n-tipi bir yarıiletkenin birbirine temas ettirilmesiyle oluşur. Bu temasla birlikte bu iki malzeme arasında yani p-n ara bölgede fermi enerji seviyelerinin eşit olduğu termal ve yük denge kuruluncaya kadar yük alışverişi olur. İki yarıiletkenin temas ettiği eklem bölgesinde, p tipi yarıiletken tarafında boşlukların transfer edilmesi ile - iyonlar, n tipi yarıiletkenler tarafında ise elektronların hareketi nedeniyle bu bölgede de + iyonlar oluşur. Yük geçişi sayesinde p-n eklem bölgesinde hareketsiz iyonların oluşturduğu bölgeye deplasyon bölgesi (boşaltılmış bölge) ve bu iyonların varlığından dolayı oluşan potansiyel farka eklem potansiyeli denir. Şekil 2.10'da p ve n tipi yarıiletkenler biraraya getirilmesi sonucu oluşan yapı ve temas bölgesindeki negatif ve pozitif iyonların oluşturduğu bölge görülmektedir.



Şekil 2.10 P tipi ve n tipi yarıiletkenlerin temas ettirilmesi sonucu oluşan pn eklem ve taşıyıcı yoğunluklarının değişimi

Bu şekilde biraraya getirilen pn eklemlerine bir güç ünitesi bağlanarak ileri ve geri yönde besleme yapılırsa, ileri besleme de boşaltılmış bölgenin darlaştığı, geri beslemede de genişlediği Şekil 2.11'de gösterilmektedir. İleri ve Geri besleme, pn eklemin p tarafına güç ünitesinin + ucu, n tarafına da – ucu bağlanırsa ileri besleme, tersi yönde bağlanırsa da geri besleme ismini alır.

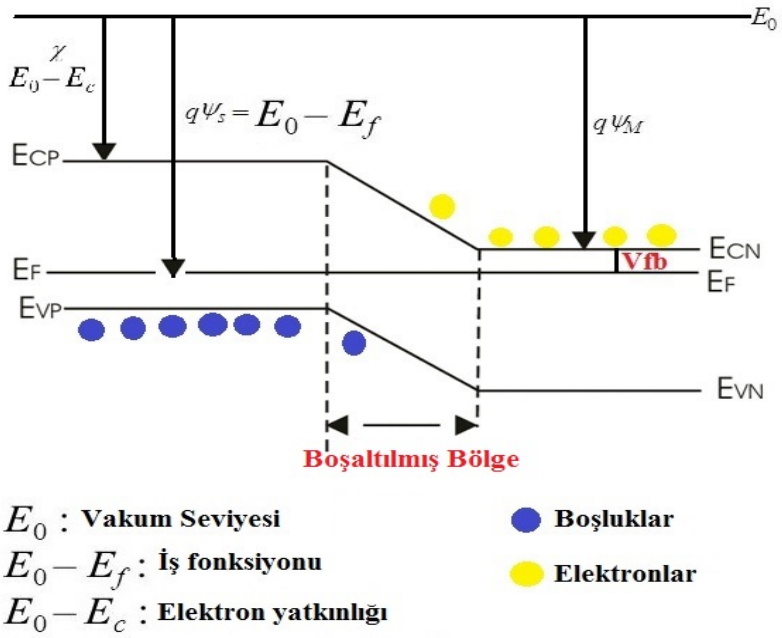


Şekil 2.11 P tipi ve n tipi yarıiletkenlerin temas ettirilmesi sonucu oluşan pn ekleminin (a) ileri besleme (b) geri besleme değişimi

İleri besleme de elektonlar hızlı bir şekilde p tarafına sürüklenirken, geri beslemede boşuklar boşaltımış bölgede toplanır ve bu bölgenin genişlemesine sebebiyet verir. Bunun sonucunda iki farklı yarıiletkenin bir araya getirilmesi sonucundan boşaltılmış bölgede taşıyıcı yoğunluklarının hareketini belirleyen bir etkenin olduğu anlaşılmıştır. Boşaltılmış bölgede, p tipinden n tipine boşlukların hareketi ve n tipinden de p tipine doğru elektron hareketlerinin sınırlandıran veya kolaylaştıran potansiyel bariyerler oluşur.

İki tip yarıiletkenin biraraya gelmesi ile oluşan yapıda Omik kontak veya Schottky kontaklar oluşmaktadır. Yük alışverişi sonrasında ara yüzeyde yeni yük dağılımı sebebiyle bir potansiyel engeli meydana geldiğini ilk olarak bilim adamı Schottky tarafından tespit edilmiştir, Mott ise bu bariyerin, yarıiletkenlerin iş fonksiyonları arasındaki farktan kaynaklandığını açıklamıştır [88]. Bu yüzden bu kontak tipine Schottky kontak denilmiştir.

Bu şekilde oluşan p-n eklemli yapıdan akım sağlamak için dışarıdan bir etki ile deplasyon bölgesindeki iyonların hareketi sağlamak gerekmektedir. Şekil 2.12'de p ve n tipi yarıiletkenler biraraya getirilmesi sonucu oluşan yapıdaki fermi seviyelerinin, iş fonksiyonlarının ve elektron yatkınlıklarının nasıl değiştiği gösterilmektedir.



Şekil 2.12 P tipi ve n tipi yarıiletkenlerin temas ettirilmesi sonucu oluşan pn eklemdeki iş fonksiyonlarının ve elektron yatkınlıklarının gösterimi

Bu tez çalışması 3. Nesil güneş pilleri arasında yer alan DSSC'lerden akım elde etme olduğundan P-N eklem bölgesine güneş ışınları (fotonları) düşürülerek iyonların hareketi sağlanır. Boşaltılmış bölgeye düşürülen bu fotonlar neticesinde iyonların hareketi başlamış olur. Boşaltılmış bölgede kenarları iki farklı yüklerin birikmesine maruz kalır. Bunun sonucu fotonlardan dolayı yaratılmış elektronlar ile bu bölgedeki diğer elektronlar gözenin bir tarafına, boşluklarda diğer tarafa itilirler. Bu biçimde birbirlerinden ayrılmış elektronlar ve boşluklar, bir dış devre üzerinden birleştirildiğinde, dış devre elemanlarından akan elektriksel yükler, doğrudan güneş enerjisinden elde edilen elektrik akımının oluştururlar. Bu sayede güneş ışınlarına maruz bırakılmış bir DSSC pili, yeniden bir fotonun pil yüzeyine çarpmasıyla akım üreten bir düzenek haline gelir. Anot ve katot tarafındaki pilinin uçlarına bağlanan dış güç ünitesi vasıtasıyla bir elektrik çıkışı meydana gelir.

2.3 Tetrapirol Türevi Makro Halkalı Bileşikler İle Fluorene Grubu Organik Boyalar

DSSC'lerde en aktif rolü elektron sağlayan tetrapirol türevi makro halkalı bileşikli organik boyalar ile fluorene grubu organik boyaların hem metalsiz hemde metal türevli bileşiklerini kullanarak, pil performansının üzerindeki etkilerini ortaya koyabilmek için bu organik boyaların kısmen üzerinde duracağız. Özellikle tetrapirol türevli bileşiklerden ftalosiyanin ve porfirazin organik boyaların Magnezyum (Mg), Kobalt (Co), Çinko (Zn), Rutenyum (Ru) ve Nikel (Ni) metal bileşenleri ile metalsiz durumlarını kıyaslarak DSSC'deki organik boyalardan hangisinin çalışmamız için ideal bir organik boya olduğunu tespit etmeye çalışacağız.

2.3.1 Tetrapirol Türevi Makro Halkalı Bileşikler

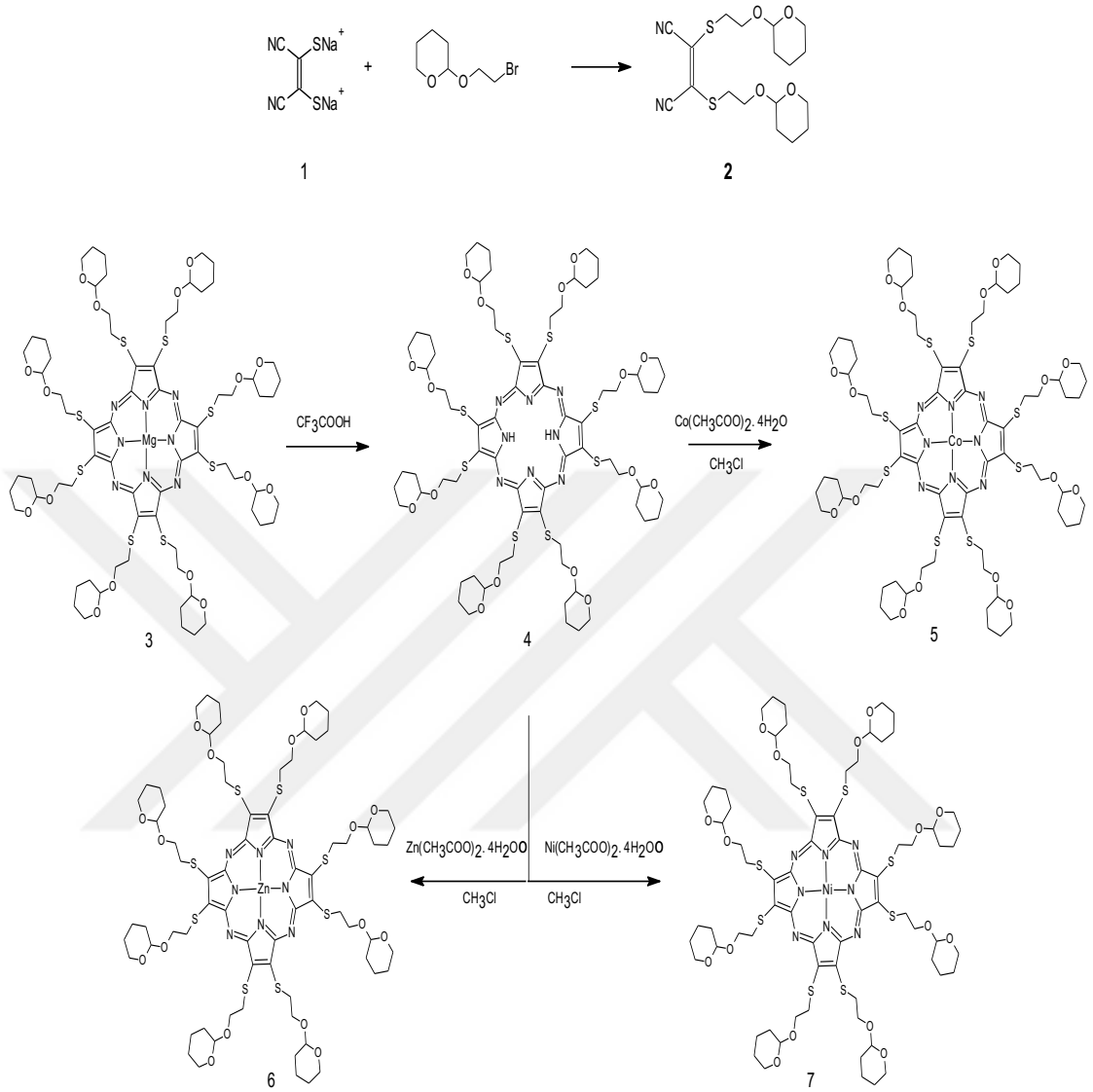
Bu bölümde biyokimyasal reaksiyonlarda katalitik olarak yer aldığı bilinen tetrapirol türevi makro bileşikler olan porfirin, porfirazin (Pz), porfirazinin bir türevi olan ftalosiyanin (Pc) ve tetrabenzoporfirin organik boyalardan, porfirazin ve ftolosiyaninlerin kimyasal özellikleri üzerinde durmaya çalışacağız.

2.3.1.1 Porfirazin (Pz)

Porfirazinlerin kimyasal yapısı ile yapılan ilk çalışmalar Linstead ve çalışma arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiş ve düzlemsel geometriye sahip bu moleküllerin hem verici (donör), hem de alıcı (akseptör) olması farklı reaksiyonları katalizleme yeteneğini ortaya koymuşlardır [89-91].

Pz molekülünün tetraazakondenzasyonunda π–elektronların sayısı değişmemesi, porfirin veya porfirazinin moleküler sistemlerinin izoelektronik olduğunu kanıtlar. Pz'nin 440-670 nm arasındaki dörtlü spektrumu Pz'ne geçisinde ikili spektruma dönüşür [92]. Pz makro halkasının serbest sistem halinde iken, proton mevcut bilgiler ışığında pirol halkasındaki bulunan merkezdeki azot atomuna veya mezo-konumdaki azot atomuna birleşir. Kuantum kimyasal hesaplarının teorik sonuçlarına göre, Pz molekülünün makro halkasına herhangi bir elektron akseptör grubunun girmesi yükseltgenme potansiyelinin değişmesine neden olur. Dolayısıyla da en yüksek dolu moleküler orbital (HOMO) enerjinin fazla olmasını

gerektirir [93]. Şekil 2.13 tetrapirol tüevi makro bileşik olan porfirazinin metalsiz ve metal komplesleri oluşturduğu yapılar görülmektedir.

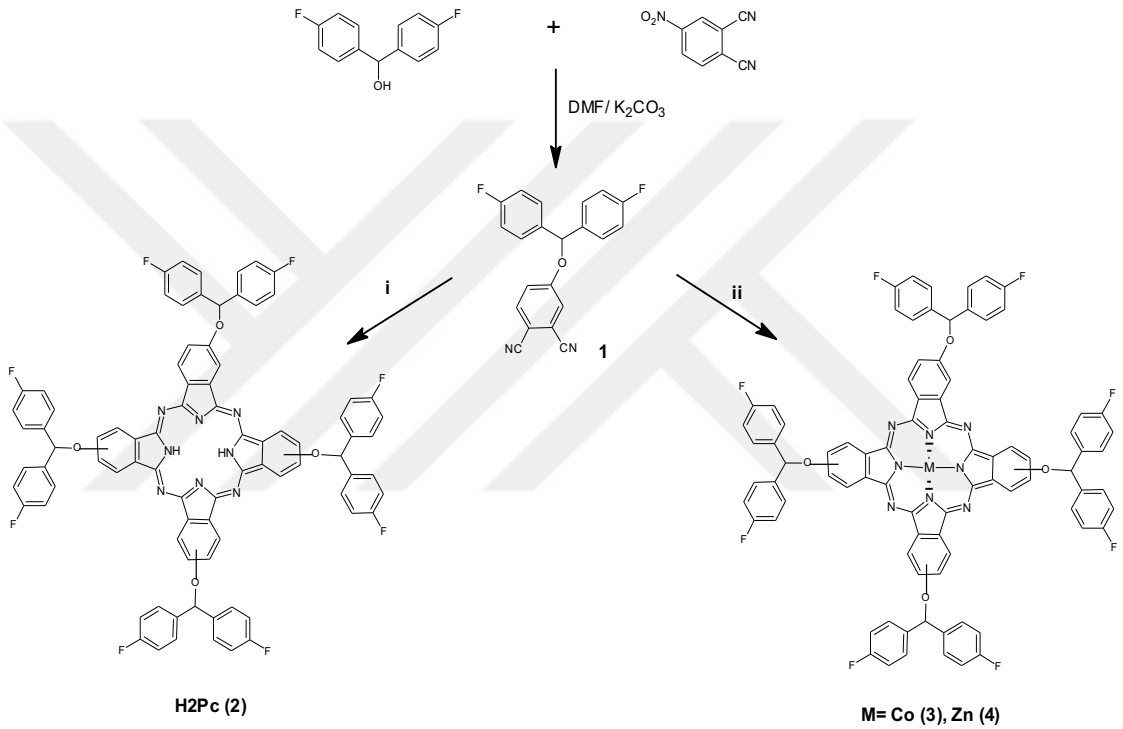


Şekil 2.13 Porfirazinin (Pz) metalsiz(H_2Pz) ve metal komplesleri (MPz) oluşturduğu yapılar [94]

Elektronik yapısı ve görünür bölgedeki davranışından dolayı porfirazinler enerji hapsetmede, optik veri depolamada, moleküler yarı malzemelerde, gaz sensör uygulamalarında ve lazer teknolojisinde kullanılmaktadır. Porfirazinlerin ışık ile etkileşmesinin ve kimyasal yapısının ftalosiyaninlerden elde edilmesinden kolay olması, ftalosiyaninlerin daha çok yaygın olarak kullanılmasına, tıp alanından fotovoltaik uygulamalara kadar geniş bir sahada kullanmalarına imkân sağlamıştır.

2.3.1.2 Ftalosiyanin (Pc)

Şekil 2.14'de görüldüğü gibi, ftalosiyaninlerin (Pc) kristal yapısı, bir merkezi simetriye sahip yaklaşık kare düzlem moleküllerin varlığını gösterir. Bu merkez, kristal kafeste bir bükülme olmaksızın 2 hidrojen atomu veya Ni, Pt ve Bakır (Cu) gibi metallerle doldurulabilir [95]. Metalin dört valansı koplanar olmakla beraber dört koordinatlı Berilyum (Be), Mangan (Mn), Demir (Fe) ve Co türevleri de kristallerde düzlemsel simetriyi gösterirler [96]. Bu tez çalışmasında kullanılan metalsiz ve Zn ve Co komplekslerinin yapıları görülmektedir.



Şekil 2.14 Ftalosiyanin (Pc) metalsiz(H_2Pc) ve metal komplesleri olan CoPc ve ZnPc türevleri [97]

Ftalosiyaninlerin kuvvetli oksitleyici olmalarından dolayı, Pc katalizörlüğünde meydana gelen oksidasyonu ve ftalosiyaninlerin elektrokatalizörlüğü hakkında birçok araştırmalar yapılmıştır [94-96]. Ftalosiyaninler kaliteli boya ve pigment yapımında, lazer teknolojisinde, katalizör olarak, virüs ve tümörlere karşı fotodinamik tedavilerde ve otomobil eksozlarından ve çıkan fabrika bacalarından CO_2 gazının atmosfere bırakılan azot oksitlerin zararlarını önlenmesinde ve doğal gazın kükürtten temizlenmesinde önemli görevler üstlenirler [96-101].

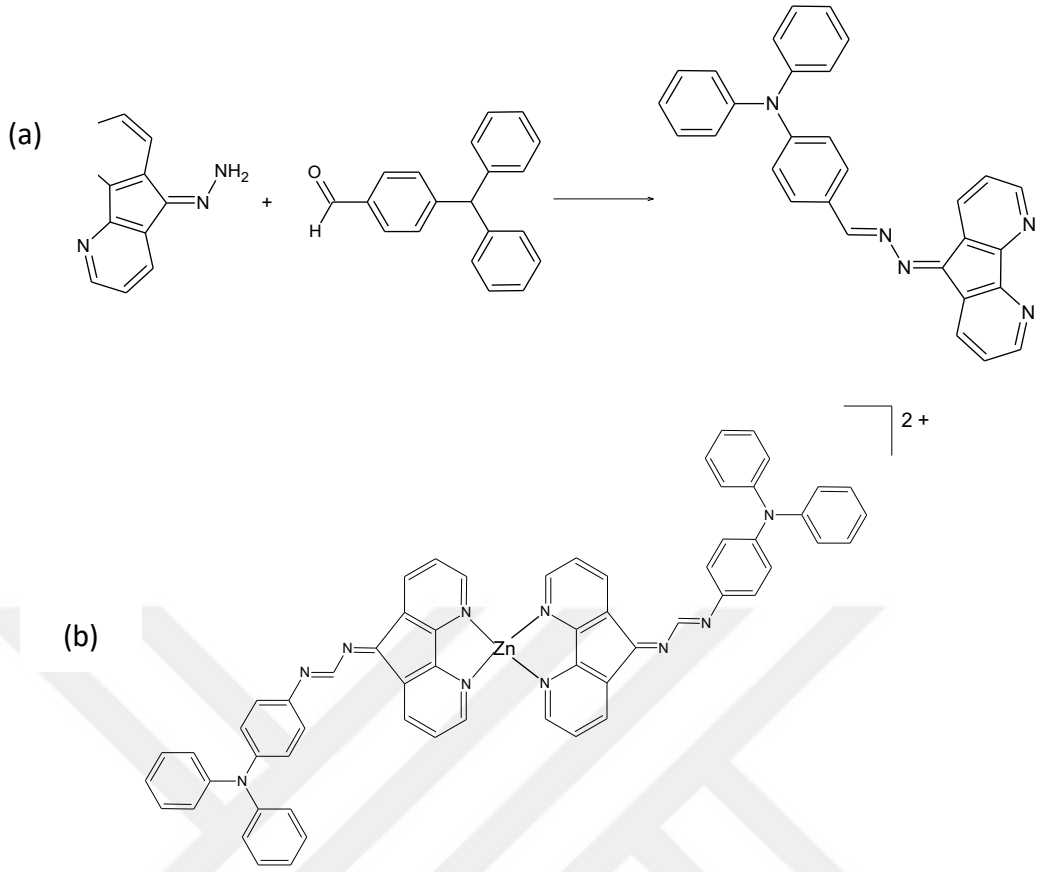
2.3.2 Fluoren Grubu Organik Boyalar

Tetrapirol türevi makro halkalı bileşiklere alternatif olarak son zamanlarda yapılan çalışmalar neticesinde 4,5-diazafluoren (DAF) organik boyaların DSSC'de ışığa duyarlı malzemeler olarak kullanılması, DSSC'lerde pil verimliğinin artmasına yol açmıştır. Bu nedenden dolayı birçok çalışmalar DSSC'lerde yeni organik boyaların kimyasal yapısının tasarımı ve sentezi için çaba sarf etmişlerdir. Özellikle bazı çalışmalarda pil verimliliğinin 3-8 % kadar iyileştirilmesi sağlanmıştır [102-105].

DAF organik boyaların keşfedilmesi ile beraber çok geniş bir alanda –ki en yaygın olarak elektron-transfer malzemesi, organik ışık yayan diyotlarda (OLED) ışık soğurucu, güneş pillerinde duyarlı madde ve antikor olarak kullanılmaya başlanılmıştır [106, 107].

Pil verimliliğin dolayısıyla DSSC'nin performasının geliştirilmesi için kullanılan organik boyaların kimyasal bağ yapısı önemli stratejik bir öneme sahiptir. Elektron alıcı ve verici (D-A) sisteminin □-konjuge köprüler üzerinden bağlanması ile D-□-A sistemlerinin elde edilmesi sağlanması gerekmektedir [108,109]. D-π-A sistemler içerisinde diazafluoren ve türevleri fotovoltaik uygulamalar için ideal bir organik boya türüdür. DAF ve türevlerinin geniş ışık soğurma aralıklarına sahip olmaları, kararlı olmaları, sahip olduğu alıcı-verici yapılarından dolayı hızlı elektron transferi sağlamaları belirgin özelliklerindendir [110-112].

Bu nedenlerden dolayı bu tez çalımasında, optoelektonik malzemeler içerisinde 4,5-diazafluorene (DF) organik boyaların metalsiz ve metal bileşenleri ile bir çalışma yürüteceğiz. Zn katkılı DF organik boyalar kullanarak DSSC'lerde pil performasını artırıcı çalışmalar yürütülecektir. Şekil 2.15 (a) metalsiz DF ve (b) DF-Zn boyalarının kimyasal bağ yapıları görülmektedir.



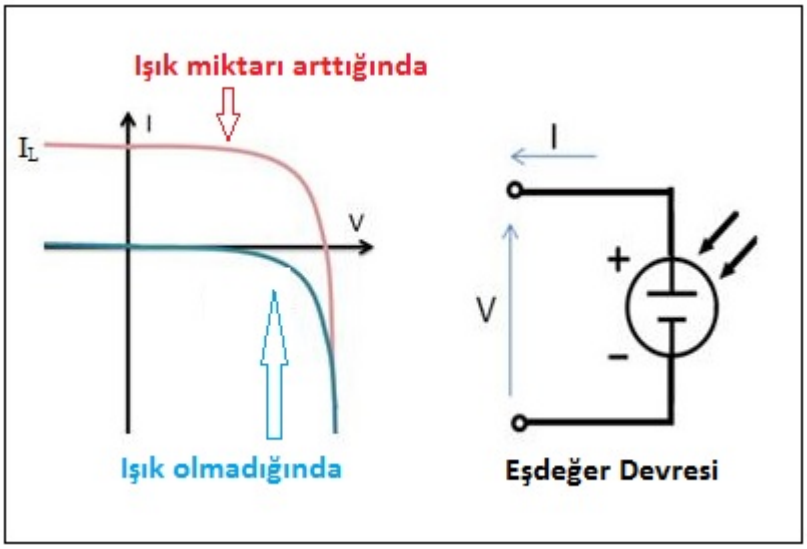
Şekil 2.15 (a) 4,5-Diazafluorene (DF) ve (b) $[Zn(DF)_2]^{2+}$ türevleri

2.4 Güneş Pilinin Performans Parametreleri ve Kayıp Mekamizmaları

Bu bölümde akım-voltaj (I-V) karakterizasyonun teorisi ve güneş pillerinin verimini belirleyen üç parametre olan açık devre voltajı (Voc), kısa devre akımı (Isc) ve doyma/doluluk faktörü (fill faktörü, FF) gibi bir güneş pilinin performansını tanımlamada kullanılan parametrelerin kısa bir tanımı verilecektir.

2.4.1 I-V Karakteristik Davranışı

Fotovoltaik piller üzerine herhangi bir ışık düşmediği zaman, tıpkı bir diyot karakterisitiği sergilerler. Şekil 2.16'da fotovoltaik bir hücrenin I-V karakteristiği ve ona eşlik eden elektrik diyagramı görülmektedir.



Şekil 2.16 Fotovoltaik pillerin (a) I-V karakteristiği, (b) eşdeğer elektrik devresi

İdeal bir PV hücresinde, toplam akım (I); fotoelektrik etkiden dolayı üretilen I_L 'den diyodun sahip olduğu I_D'den çıkarılması ile elde edilir. Buna göre denklem şu şekilde ifade edilir:

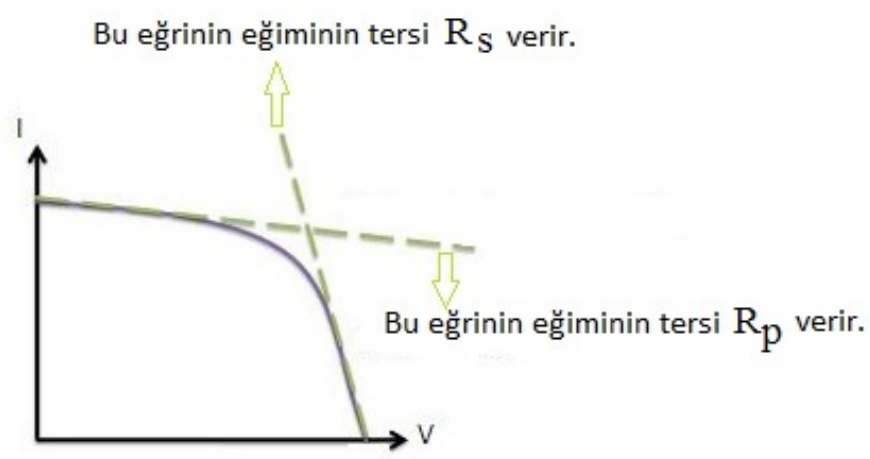
$$I = I_L - I_D = I_L - I_0\,(e^{\frac{qV}{kT}} - 1) \qquad (2.1)$$

burada I_0 diyodun doyum akımı, q yük $1.6\text{x}10^{-19}$ Coulombs, k sabit $1.38\text{x}10^{-23}$ J/K, T Kelvin cinsinden sıcaklık değeri, V ise uygulanan voltaj değeridir.

PV hücresine ışık düşürüldüğünde, sistemin iç direncinden dolayı bir enerji açığa çıkar bu da pil verimliliğin azalmasına sebebiyet verir.

Pil verimliliğini belirleyen parametrelerden biri de doyma (doluluk) faktörüdür. Bu doyma faktörü parelel ve seri bağlanmış dirençlerinin değerlerinin değişmesi ile azalır veya artar.

Parelel direncin (Rp)'nin azalırken seri direnç (Rs) de artarsa FF azalır ve dolayısıyla maksimum güç miktarı (Pmax) da azalır. Şekil 2.17'deki gibi I-V karakteristik grafiği çizilirse, eğrilerin eğiminden yararlanarak açık devre voltajı (Voc) ve kısa devre akımı (Isc) teorik olarak hesaplanabilir [113].



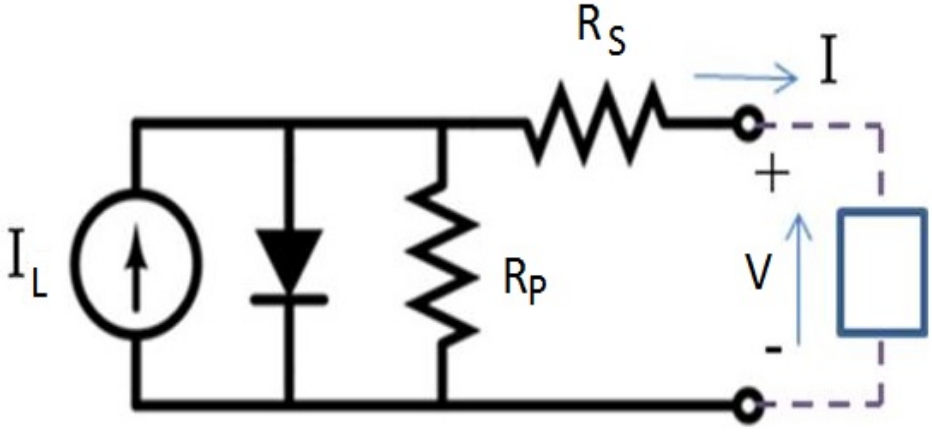
Şekil 2.17 Seri ve parelel dirençlerin bulunduğu eşdeğer elektrik devresi üzerinden bulunması

Eğer yukarıdaki 2.1 denklemi genişletirsek devreye seri ve parelel dirençlerinde olduğu bir devrede toplam akımı bulmaya çalışırsak:

$$I = I_L - I_D = I_L - I_0\,(e^{\frac{q(V+I.Rs)}{nkT}} - 1)\text{- (V+I.}R_s\text{)/ }R_p \qquad (2.2)$$

Denklemi elde edilir ki bu da ideal bir güneş pilinin bağlı olduğu devrede, toplam akımı bulmaya en yakın ifade olur.

Denklem de yer alan sıcaklığın (T) artması sonucu Isc kısmen azalırken, Voc de belirgin bir şekilde artar. Tüm bu parametreler dikkate alındığında ideal eşdeğer elektrik devresi Şekil 2.18'de gibi olur.

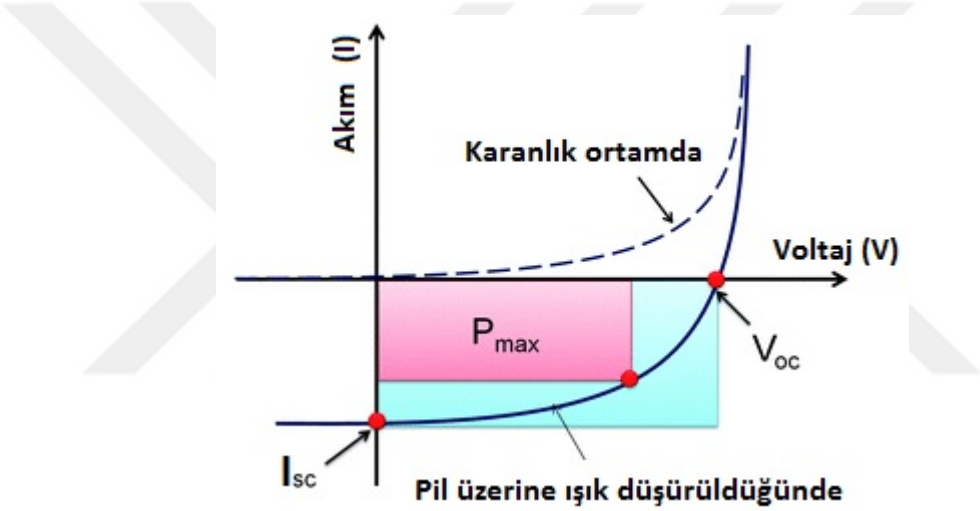


Şekil 2.18 Fotovoltaik hücrenin eşdeğer elektrik devresi

Denklem de kısaca üzerinde durduğumuz Isc, Voc ve FF parametrelerin üzerinde geniş durarak analiz kısmında pil verimliliklerin elde edilmesini daha anlaşılır hale getirelim.

2.4.2 Kısa Devre Akımı

Kısa devre akımı güneş pilinin uçları arası voltajın sıfır olduğunda, fotondan dolayı üretilen ve bu sayede devrede gözlenen akımdır, Isc olarak gösterilir. Isc pil üzerine düşen fotonlardan dolayı oluştuğu için, ışık miktarları değiştikçe farklı kısa devre akımları oluşur. Özetle şunu diyebiliriz ki Isc parlaklığa bağlı olan fotovoltaik akıma eş değerdedir. Şekil 2.19'da gösterildiği gibi pillerin uçlarına herhangi bir gerilim uygulanmadığında oluşan akımdır.



Şekil 2.19 I-V grafiğinde Isc, Voc Ve Pmax elde edilmesi

Çabuk [114] tezinde Isc tanımını; seri direnç (Rs) etkilerinin ihmal edildiği ideal durumda; ışıkla oluşan akıma eşit olup, ışıma şiddetine bağlamasına karşın, Köse ise kısa akım devresini, devre direncinin pilin dış devresine bağlanmış yük direncinden (Rp) büyük olduğu zaman, yük direncinden geçen akım olarak tarif etmiştir [115]. Bu tanımlar da Denklem (2.2) ile uyum halindedir.

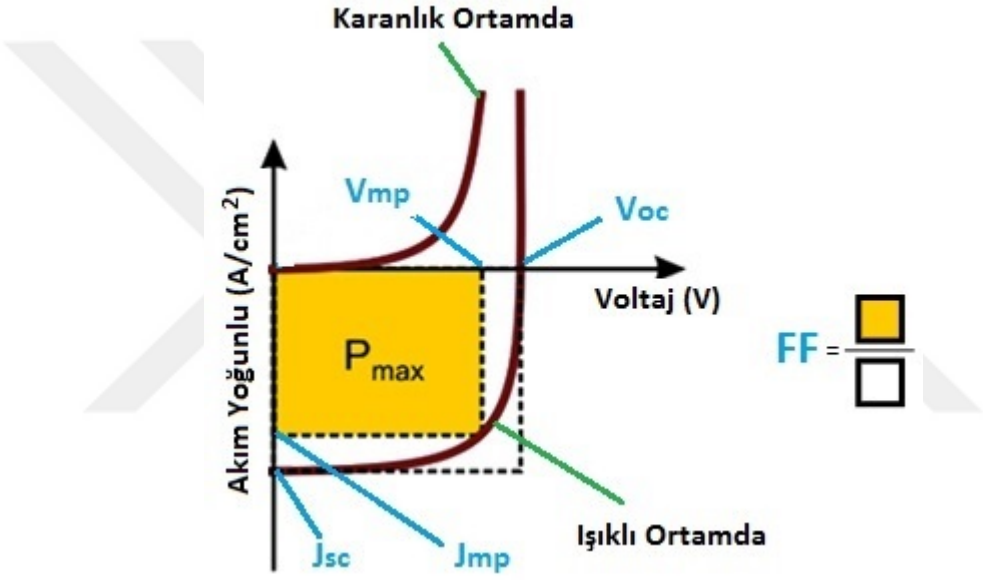
2.4.3 Açık Devre Gerilimi

Şekil 2.19'da gösterildiği gibi, pil üzerinde herhangi bir akımın geçmediği duruma, yani akımın sıfır olduğu noktada voltaj ekseni üzerinde okunan değer açık devre voltajı (Voc) olarak adlandırılır.

Işık miktarı devrede artarsa, açık devre voltajı da parlaklığın artmasıyla logaritmik olarak artar. Pilin dış devresine bağlanmış yük direncinin (Rs), devre direncinden çok daha büyük olduğu durumdaki gerilim olarak da söylenebilir. Yük direncinin büyük olmasından dolayı, devreden herhangi bir akım geçmez [115].

2.4.4 Doluluk Faktörü

Doyma/Doygunluk/Doluluk faktörü pilin kalitesini belirleyen yegâne parametredir. FF ile gösterilir. Kısaca pilin üretebileceği teorik maksimum güç miktarının, pilin ürettiği güç miktarına oranıdır. Şekil 2.20'de ve Denklem 2.3 FF hesaplamak için kullanılır.



Şekil 2.20 I-V grafiğinden FF parametresinin tayini

$$FF = (J_{mp}.V_{mp)}/(J_{sc}.V_{oc}) \quad (2.3)$$

Teorik maksimum güç değerinin, pilin ürettiği güç miktarına, $J_{sc}.V_{oc}$ değerlerinin çarpımına eşittir, bu oran doluluk/doyum faktörünü vermektedir.

FF seri ve paralel dirençlerden etkilenir ve yaklaşık olarak 0.5-0.82 değerleri aralığındaki değerlere sahiptir.

Kaliteli pillerin doyma faktörü 0.75'e yakın ya da 0,75'den büyüktür [115]. Denklem 2.2'ye göre de Rs arttıkça FF azalır.

2.4.5 Güç Dönüşüm Verimi

Isc, Voc ve FF parametrelerini belirdikten sonra artık bir güneş pilinin performans analizini yapabiliriz. Pil performansı aynı zamanda pil verimliliğidir. Güneş pilleri üzerine düşen güneş ışıınlarını elektriğe doğrudan dönüştüren düzenekler olduğuna göre, bir pilin verimliliği ne kadar yüksekse o oranda elektrik elde edilir.

Güneş pilinin maksimum güç çıkışı Pmax ve optik giriş gücü (atmosfer dışında birim alana düşen güneş enerjisi şiddetidir) Pin olmak üzere güneş pillerinin verimi:

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} x\ 100 = \frac{I_{sc}.\ V_{oc}.\ FF}{P_{in}}\ x100 \qquad (2.4)$$

ile verilir.

P_{in} Güneş pili üzerine gelen ışığın üretmiş olduğu güç miktarıdır, bu güç miktarı için standart kabul edilen m^2 başına düşen güç (W) miktarıdır, dolayısıyla $1000W/m^2$ veya $100W/cm^2$ nin pilin aktif alanı (m^2 veya cm^2) ile çarpımı sonucu elde edilir.

2.4.6 Kayıp Mekanizmaları

Yukarıda değindiğimiz pil verimliliğine etki eden parametrelerin yanında, olumsuz yönde etkileyen pil verimliliğin azaltan mekanizmalar da bulunmaktadır. Bu mekanizmalar kayıp mekanizmalar olarak bilinir.

Bu kayıpların bilinmesi, pil üretiminde kullanılan malzemenin seçiminden ortam seçimine kadar geniş bir sahada düşünce sistemini güçlendirir.

Kayıp Mekanizmaları içinde şu faktörleri sıralayabiliriz:

- ✓ Güneş pili yüzeyindeki yansıma ve kirlenmelerden dolayı oluşan kayıplar
- ✓ Güneş pilinin kalınlığı
- ✓ Yasak enerji aralığı uygun olmayan malzeme seçimi
- ✓ Pilin üzerine düşen ışıktan (fotondan) tam olarak istifade edilmemesi
- ✓ Pilin bulunduğu ortamdaki sıcaklık, nem, rüzgâr, hava şartları

Bu kayıplardan özellikle pil üzerine düşen foton sonucunda oluşan elektron-boşluk çiftlerinin tekrardan birleşmeleri fotoakımın az üretilmesine dolayısyla pil verimliliğin oldukça azalmasına sebebiyet verir.

Ayrıca pil yapımında kullanılan malzemelerin raf ömrü, elektron üretiminde ve iletilmesinde doğru malzemelerin tercihi önem arz etmektedir. Bu nedenle, güneş pilinin tipine bağlı olarak bilimsel olarak doğrulanmış ve kanıtlanmış malzemeler ile üretim yapılması ve uygulanması gerekmektedir.

2.4.6.1 DSSC'deki Kayıp Mekanizmaları

Boya duyarlı güneş pillerinde diğer güneş pillerine nazaran daha fazla kayıp söz konusudur. Özellikle başlıca öne çıkan kayıpları sıralarsak:

- ✓ Geniş bir spektruma sahip organik boyanın seçilmemesi
- ✓ Anot olarak kullanılan yarıiletkenin kalınlığı
- ✓ Elektrolitin sızdırma, süblimleşme ve korozyona uğraması
- ✓ Karşıt elektrot kullanılan malzeme seçimi
- ✓ Güç ünitesine bağlama problemleri

olarak karşımıza çıkmaktadır.

3
DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu bölümde, bu tez çalışmasında DSSC pillerin üretimi ve karakteristik sonuçlarını sağlamada kullanılan cihazların kısmen tanıtımı yapılacaktır. Bu bağlamda; öncelikle deneyde kullanılan kimyasallar, malzemeler hakkında bilgiler verildikten sonra aşama aşama bir DSSC'yi oluşturan anayapıların hazırlanma ve pil yapısına nasıl ekleneceği üzerinde durulacaktır. Bu tez çalışmasında kullanılan malzemeler Merck, Fluka ve Aldrich firmalarından satın alındı. Düşük dirençlere sahip ITO camlar ise Spi. firmasından satın alındı.

Giriş bölümünde bahsedildiği gibi bu tez çalışmasında 5 farklı DSSC grubu ürettik. 1. DSSC grubunda porfirazin organik boya (metalsiz, ve Co, Ni, Mg, Zn metal katkılı) kullanarak çalışmalar yapılacaktır.

2. DSSC grubunda elektrolitin sızdırma, sublimleşme ve korozyon olma dezavantajlarını yeni metodlar geliştirerek iyonik iletken hidrojel odaklı üretilecektir.

3. DSSC grubunda karşıt elektrot olarak GaAs alttaş üzerine Au büyütüp katot elektrot olarak kullanarak Pt malzemesine alternatif katot elde edilecektir.

4. DSSC grubunda TiO_2 yariletkenin elektron transfer hızını ve elektron-boşluk çiftinin yeniden birleşmemesini sağlamadaki görevine yardımcı malzemeler (MWCNT, rGO ve Ppy) kullanılacaktır.

5. DSSC grubunda ise 4,5-Dizafluorene grubu boyalar ile yapılan DSSC pillerinde Zn türevli 4,5- Dizafluorene boyası ile metalsiz boyanın karşılaştırılması yapılacaktır.

3.1 Deneyde Kullanılan Kimyasallar Ve Kullanılan Cihazlar

DSSC oluşturmak için kullanılan kimyasallar ve cihazlar kullanım amaçlarına ve alanlarına göre Tablo 3.1 de gösterilmektedir.

Tablo 3.1 Kullanılan kimyasallar ve cihazlar

Kullanım Amacı/Alanı	**Kimyasal/Cihaz Adı**
ITO alttlık Temizleme	Aseton- 10 LT
	Metanol GR- 2,5 LT
TiO_2 yarıiletken malzeme hazırlamak	Titanium n-butoxide
	Asetik asit
	Etil Alkol- 10 LT Bidonda
	Potasyum karbonat- 1 KG
	Toluen- 2,5 LT
	Distile su
	Pentanol
Sentez ve Analiz	NMR Spektrometresi
	Kütle Spektrometresi
	Elementel Analiz
Optik ve Kuantum verimi	Kızıl Ötesi (İnfared) Spektrometresi
	UV-Visible Spektrometresi
	Floresans Emisyon ve Eksitasyon: Varian Eclipse Spectrofluorometer (1 cm'lik kuartz)
I-V karakterisazyonu	Solar100Solar simülatörü
	Keithley 2400

3.2 Saydam İletken ITO Camların Alttlık Olarak Kullanılması

Bu tez çalışmasında birçok DSSC'de kullanılan iletken ve ışığı geçirebilen ITO alttlıklar DSSC'lerde kullanıldı. ITO cam alttlıkları 300mmx300mmx1mm kalınlığında, 10-15 ohm direcine sahip olarak Spi Supplies firmasından satın alındı. Burada kullanılan ITO camlarının özelliği çok düşük yüzey dirençlerine (10<r<25 ohm) sahip olmaları ve görünür bölgede ışık geçirmeleridir. İletken camların güneş pilindeki ana görevi, elektriksel iletkenliği ve optik saydamlığı sağlamaktır.

ITO camlar alındıktan sonra, TiO_2 nano parçacıkların bu saydam ve iletken camlar üzerine kaplanmasına geçmeden önce, ITO camlar aseton ve izopropanol gibi hafif kimyasallar ile yüzeyleri temizlendi. Bu temizleme işlemi önce, ITO camlar aseton içerisinde 10-15 dakika ultrasonik titreştirici ile titreştirildi, ardından deterjanlı saf su içinde 5-10 dakika titreştirilmeye maruz bırakıldı, sonra ITO üzerinden saf su geçirildi ve tekrar 10-15 dakika etanol içinde titreştirildi.

Son olarak saf su ile de titreştirildikten sonra en nihayetinde toz, kir gibi kusurlardan arındırmak için de azot tabancası ile yüzey kuru temizlenmeye maruz bırakıldı. Bu tez çalışmasında kullanılan ITO cam altlıklar bu aşamalardan geçirildikten sonra kullanılmışlardır.

3.3 Fotoanot Malzemelerin Kaplanması ve Karakterizasyonu

DSSC yapısı iki ITO elektrot üzerindeki anot ve katot malzemelerin arasına organik boyanın konulması ve elektrolitin de tüm boşlukları dolduracak şekilde biraraya gelmesiyle oluşur.

Temizlenen ITO cam alttlıklar üzerine anot kısmı için sadece TiO_2 veya TiO_2' in MWCNT, rGO ve Ppy ile katkılaması ile oluşan karışımın fotoanot olarak kullanılmasına karşın, katot kısmı için MWCNT, rGO, grafen ve platin gibi malzemeler belirli koşullar altında kaplandı.

3.3.1 TiO_2 Nanoparçacıkların ITO Üzerine Kaplanması

ITO cam alttlıkların üzerine TiO_2 yarıiletkenini kaplamak için, TiO_2 oluşturan kimyasallar ile anot elektronun pil verimliliği üzerindeki etkisini gözlemleyebilmek için TiO_2 yarıiletkenine MWCNT ve rGO iki farklı malzeme ile katkılandırdık.

TiO_2'nin geniş bant aralığına sahip olması, üzerinde yeterli araştırma yapılmış, ucuz, rahat bulunabilen ve sağlık açısından bir zararı olmayan bir yarı iletken olması bu çalışmamızda tercih sebebimizdir. Bu özelliklerinin yanı sıra, TiO_2'nin geniş bant aralığı, boyar maddenin aktif olduğu görünür ışık spektrumu altında, TiO_2'nin uyarılarak elektron vermesine engel olur. TiO_2 yüzeyine boyar madde moleküllerinin bağlanması esasına göre, TiO_2'nin geniş yüzey alanına sahip olması ve daha çok boyar madde bağlayabilmesi istenir.

TiO_2 kristal yapı olarak 3 farklı formda bulunmaktadır. Bunlar Rutil, Anataz ve Brukit'dir. Boyar maddeli güneş pillerinde yaygın olarak bu formlardan Anataz tercih edilir. Bunun nedeni, Anataz'ın TiO_2'nin en iyi fotokataliz formu olmasıdır. Anataz kullanımı sayesinde, foto reaksiyon daha hızlı gerçekleştiği birçok çalışmada görüldüğü tezin giriş kısmında ele alınmıştı. TiO_2 anot geleneksel olarak, nano boyuttaki TiO_2 nano-parçacıklarının iletken cam yüzeyine kaplanması ve sinterlenmesi yoluyla üretilmektedir.

Genellikle Anataz formundaki TiO_2 katmanı, screen printing veya doctor-blade teknikleri ile iletken cam üzerine kaplanmaktadır. Biz bu çalışmamız da doctor-blade tekniği kullandık. Elde edilen kaplamaların kalınlığı 15-30 mikron arasında ve ortalama 1-4 mg/cm^2 miktarındadır.

Nano boyuttaki parçacıklar, kaplandıktan sonra 400 ^oC sıcaklık aralığında sinterlenerek, yüzeyi düzgün ve homojen bir yapı oluşturuldu. Bu şekilde, redoks elektrolitinin bütün boşluklara etkin bir şekilde yayılmasını ve çok geniş bir elektrolit-boyar madde ara-yüzeyinin oluşmasını sağlaması amaçlandı.

3.3.2 Hibrit TiO_2 Nanoparçacıkların ITO Üzerine Kaplanması

Bu bölümde TiO_2 katmanı içine TiO2 yarıiletkenin elektriksel iletkenliğini artırmak için TiO_2 çözeltisi içerisine ağırlıkça eşit alınarak MWCNT, rGO ve Ppy nanoparçacıkları eklenerek yeni fotoanot yapılar elde edildi.

3.3.2.1 TiO_2 Nanoparçacıklara MWCNT Nanoparçacacıkların Eklenmesi

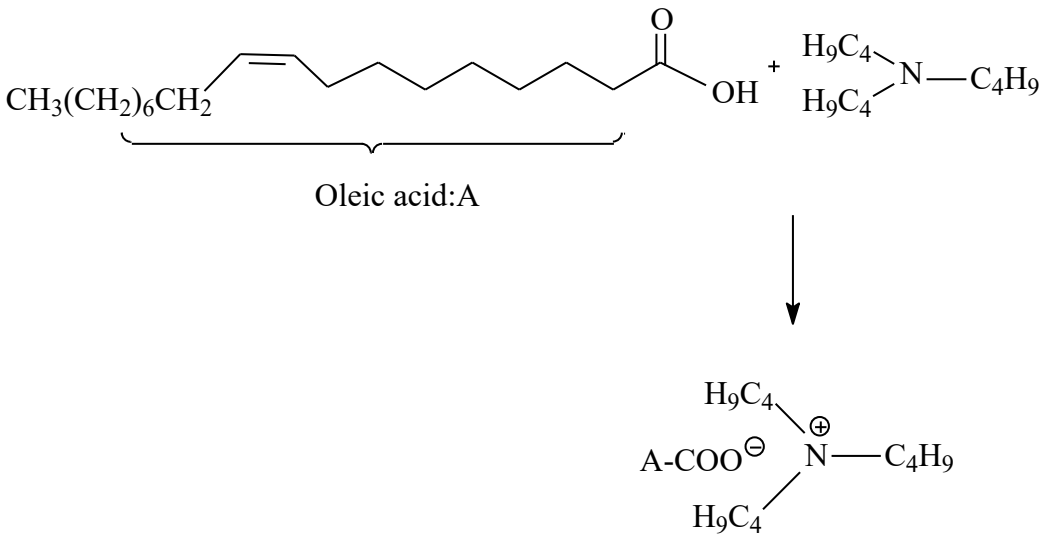
MWCNT'ler yaklaşık 2 nm çapında 30 μm uzunluğunda satın alındı. MWCNT'ler üç defa saf su ile yıkandı ve 60 ^oC sıcaklık altında kuru temizlemeye maruz bırakıldı. Sonra ağırlıkça belirlenen bir ağırlık (0.006g) TiO_2 pastası içine eklenerek 30 dk boyunca ultrasonik titreştiricide katkılandırılması sağlandı. Homojen bir yapı oluşturulan TiO_2+MWCNT pastası saf TiO_2'nin ITO üzerine kaplanması gibi doktor blade tekniği ile kaplandı.

3.3.2.2 TiO_2 Nanoparçacıklara rGO Nanoparçacacıkların Eklenmesi

Hummer metodu ile elde edilen indirgenmş grafen oksit parçacıkları MWCNT'ler gibi ağırlığı eşit olacak şekilde (0.006 g) hassas terazi yardımıyla tartıldı. Sonra rGO parçacıkları TiO_2 çözeltisi içerisine konularak iyice karışması iiçin ultrasonik titreştiricide 45 dk boyunca tutuldu. Elde edilen yeni çözelti doktor blade tekniğiyle ITO üzerine kaplandı.

3.3.2.3 TiO_2 Nanoparçacıklara Ppy Nanoparçacacıkların Eklenmesi

İyonik sıvı varlığında polypirol parçacıkları elde edildi. Öncelikle iyonik sıvı aşağıda yer alan Şekil 3.1'deki gibi hazırlandı.



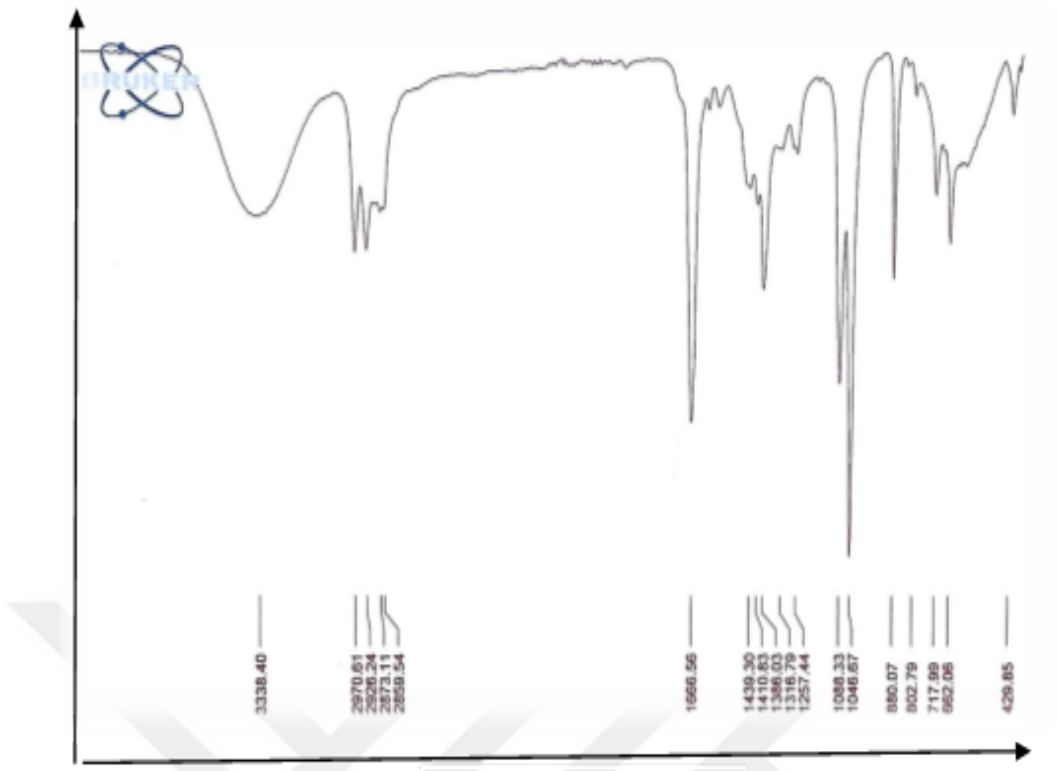
Şekil 3.1 İyonik sıvının hazırlanma şeması [116]

20 g (0.108 mol) tributylamine buz banyosu içindeki şişe üzerine yerleştirildi. 20 g (0.108 mol) Oleik asit 30 dk boyunca damlatma yöntemi ile şişenin üzerine damlatıldı. Açık yeşil renk gözlemleninceye kadar bu işleme tabi tutuldu. Sonra 24 saat boyunca sinterlemeye maruz bırakıldı.

Çözülebilir polypirol dibenzoilperoksit oksidasyon olarak kullanılarak kimyasal oksidasyon işlemi ile sentezlendi. 1.0 g (14.91 mmol) pirol 30 g iyonik sıvı içerisinde çözülmeye tabi tutuldu.

Dibenzoilperoksit küçük küçük oranlarda bu çözeltiye eklenerek çözelti karıştırıldı. Bu işlem 1 gün boyunca oda sıcaklığında tekrar edilerek elde edildi.

Polypirol parçacıklarının kimyasal bağ yapıları ve saflığını saptayabilmek için FT-IR spektroskopisi ile tarandı. Sırasıyla 429, 662, 880, 1046, 1386, 1666, 2873 and 2970 cm^{-1} pik değerleri Şekil 3.2 spektrumunda gözlendi [116].



Şekil 3.2 Saf polypirol parçacıklarının FT-IR spektrumu [116]

1666 cm^{-1}'deki soğurma piki C=C ve C–C bağlarının titreşiminden 1386 cm^{-1} ve 1046 cm^{-1} bağları da =C–H düzlemsel titreşimden kaynaklandığı anlaşılmaktadır [116].

Polypirol parçacıkları yukarıda bahsedilen MWCNT ve rGO parçacıklarının TiO_2 içine eklendiği gibi ağırlıkça eşit olacak şekilde TiO_2 içine katkılandırılarak TiO_2+Ppy yapısı oluşturuldu.

3.4 Katot Malzemelerin Sentezlenmesi Ve Karakterizasyonu

İlk yapılan DSSC'lerde ITO tek başına kullanılarak pil verimlilikleri üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Teorik kısmında bahsedildiği gibi Gratzel ve arkadaşlarının CoS_2, NiS_2 ve Platin gibi malzemeleri karşıt elektrot, katot olarak kullanmaları, DSSC pil verimliliğin %11'e kadar yükselmesini başarmışlardır. Daha sonraki çalışmalarda alternatif katot malzemeler araştırılmıştır.

Günümüzde her geçen gün etkinliği artan rGO, Pt gibi malzemelerin bu tez çalışmasında kullanılmasının yanında, GaAs ince flimlerinin üzerine büyütülen altının katot olarak kullanılması bu tezin özgünlüğünü arttırıcı katkı sağlayacaktır.

3.4.1 Platin Malzemesinin Katot Olarak Kullanılması

Platin malzemesinin iyi bir iletken olması yanında geç korozyona uğraması bu malzemenin karşıt elektrot olarak kullanılmasının temel sebebidir. Şu ana kadar yapılan tüm DSSC'lerde pozitif bir görev üstlenmiştir. Eser madde olması ekonomik açıdan dezavantaj oluştursa da katot olarak kullanılması hiç de azımsanacak kadar değildir.

Platin malzemesinin ITO üzerine büyütülmesi daha önceki çalışmalarda yürütülen işlemler takip edilerek bu tez çalışmasında elde edilmiştir. Çok ince bir katman olarak ITO üzerine yerleştirilmesi; H_2PtCl_4 çözeltisinin 450^0C de 10 dakika boyunca ısıtılması sonucu elde edilmiştir. Bu arada H_2PtCl_4 çözeltisi içinde 5 mg/1 ml EtOH olacak şekilde ayarlanmıştır.

3.4.2 GaAs/Au Karakterizasyonu Ve Katot Olarak Kullanılması

Karşıt elektrot yani katot için DSSC'lerde sıklıkla kullanılan Pt malzemesinin yerine GaAs üzerine altın (Au) büyütülerek ince flim kullanılması bu tez çalışmasında başarılı bir şekilde yürütülmüştür. Alttaş olarak bu tez çalışmasında, n tipi, (100) yönelimli, 400 μm kalınlığında GaAs alttaş kullanılmıştır. Au büyütülmeden önce, alttaş RCA temizlik işlemi ile temizlendi. %20 oranında HF olacak şekilde hazırlanan çözeltide 1 saat boyunca bekletildi. Sonra iyonize su içinde 18 MΩcm direncinde ultrasonik banyoda titreştirildi. Sonra azot tabancası ile yüzey kuru temizlemeye maruz bırakıldı.

Termal buharlaştıcı içine yerleştirildi ve 99.995% saflığına sahip Au metali yüzeyde buharlaştırılarak, 1875 Å kalınlığında kaplanması sağlandı. Daha sonra ise tavlama fırınında 5 dakika boyunca azot ortamında 450 °C de tavlandı.

3.4.3 İndirgenmiş Grafen Oksit (rGO) Katot Olarak Kullanılması

İndirgenmiş grafen oksitler yaygın olarak kullanılan Hummer metodu ile elde edildi. Kısaca 1 ml tetrabutil titanyum hazırlanan 10 ml karışık çözelti (8 ml etanol ve 2 ml asetik asit) içirisine eklendi. 30 dakikalık karıştırma işleminden sonra 20 ml saf su çözeltiye eklendi.

Son olarak filtreden geçirilerek 3 saat boyunca kurumaya maruz bırakıldı. Daha sonra ITO üzerine doktor blade tekniği ile kaplanarak karşıt elektrot olarak kullanıldı.

3.5 Deneyde Kullanılan Boyaların Hazırlanması

Bu tez çalışmasında ftalosiyanin, porfirazin ve fluoren grubu (4,5 diazafluorene) boyalarının metalsiz ve metal türevleri fotoakım üretmek için kullanıldı. Bu boyaların sentezlenmesi ve karakterizasyonları Üniversitemiz kimya bölümü laboratuvarında Doç. Dr. İbrahim Erden, Araş. Gör. Dr. Fatma Aytan Kılıçarslan, Caner Cebeci tarafından gerçekleştirildi. Bölüm 4'de bu boyalar üzerinde durup ışıkla etkileşmesi sonucu ürettikleri elektron-boşluk çiftlerinin sayısı, TiO_2 yarıiletkeni ile etkileşmeleri ve tekrar elektron sağlamak için elektrolit ile elektron transferleri öneminin anlaşılması sağlanacaktır.

3.6 Güneş Pillerinin Üretimi Ve Karakterizasyonu

Yukarıda anot, boya, elektrolit ve katot bölümlerinin nasıl hazırlandığını belirdikten sonra DSSC bunların bir araya gelmesi aşağıda yer alan işlemler sonucunda elde edilmiştir. Şekil 3.3'de aşamalar resmedilmiştir.

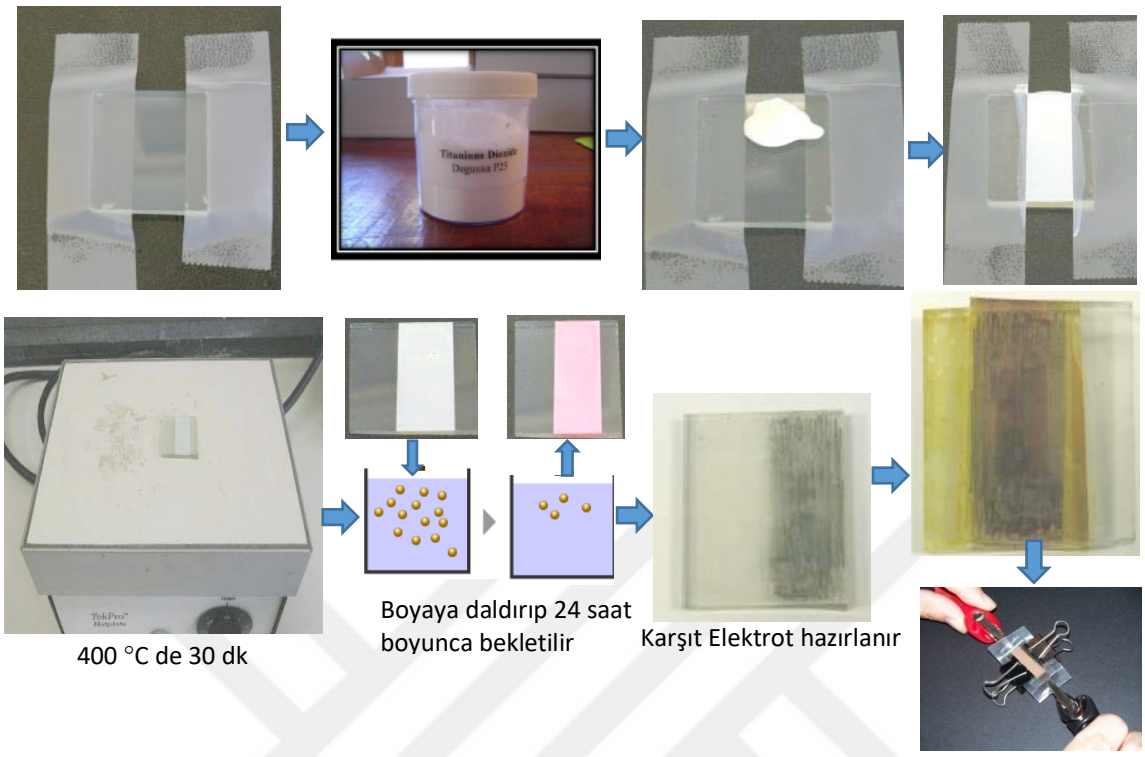
Öncelikle ITO altlık camlar TiO_2 nanoparçacıkların yüzüye iyi yapışması ve elektron transferininde pürüzsüz bir yapı oluşturmak için, ITO yüzeyleri önce ultrasonik titreştirici banyoda temizlendi. ITO camlar bir beher içinde aseton ve izoproponal gibi çözeltiler içinde 5 dakika, sonra destile su içinde 5 dakika süre zarfında ultrasonik banyo yardımıyla yüzeyleri iyice temizlendi. Sonra ITO ile TiO_2 nanoparçacıklar arasında güzel bir mekanik bir kontak için yüzey azot tabancası ile kuru temizlemeye maruz bırakıldı.

Yaklaşık 15-20 μm kalınlığında fotoanot tabakası için TiO_2 daha önceki yapılan deneylerin ışığında yapıldı. TiO_2; titania içine asetik asit ve etil alkol karıştırılarak TiO_2 sıvı-katı arasında bir kıvamda elde edildi. Bu TiO_2 malzemesi metal bir çubuk vasıtasıyla (Doktor blade tekniği) yüzeye kaplandı. Bu aşamadan sonra, TiO_2 katmanı 400 °C de ısıtılarak yüzeye iyice yayılması ve homojen bir tabaka elde edilmesi için 2 saat hava ortamında bu sıcaklık değerinde tutuldu.

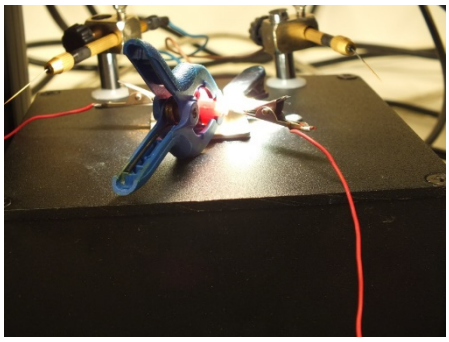
Bu aşama bir keç defa yüzeyin he yerinde aynı kalınlıkta TiO_2 katmanı elde edilene dek tekrarlandı. Elde edilen bu fotoanot tabakası hazırlanan boya çözeltilerin içerisine dip coating yardımıyla daldırıldı ve yaklaşık 1 gün (24 saat) boyunca bekletildi. Karşıt elektot hazırlamak için ITO alttlığın üzerine de hedeflenen platin ve rGO hazırlanan uygun çözeltilere daldırılarak karşıt katot elektrot elde edildi. Son olarak her iki elektrotlar karşılıklı gelecek şekilde üstüste çakıştırıldı ve klipsler yardımıyla sıkıştırıldı.

Daha önceden elektrot üzerinde açılan delik vasıtasıyla da katot tarafına gelecek şekilde elektolit DSSC içine damlattırılarak yüzeyin her tarafına yayılacak şekilde işleme tabi tutuldu. Açılan delik çok yüksek sıcaklıklara maruz bırakılan yapışkan tarafından kapatıldı. Bu şekilde DSSC yapısı elde edildi. Tüm işlemler hemen hemen bu aşamalar sonucu elde edilirken elektolitin sızdırmasına karşılık geliştirlien metotta elektroliti 2-3 gün önceden ICPH içinde bırakılarak tamamının ICPH tarafından emilmesi sağlanılmış ve DSSC yapısı oluşturulurken diğer araya konularak klipsler vasıtasıyla tutturulmuştur.

Şekilde görülen düzenek kurularak tüm örneklerin ölçümü alındı. Güneş simülatörü olarak Solar100Solar markalı cihaz kullanıldı. Bu cihazın önemli özellikleri arasında; ışığın alan başına düşen gücünü ayarlayabilme durumu, üretilen fotoakımın zamana göre değişimi, Isc ve Voc gibi parametrelerin direk cihaz üzerinden okuması öne çıkmaktadır. Bu simülatöre bağlı Keithley kaynağı ile pil için ideal akım-voltaj değerleri uygulanarak, örneklerin I-V grafikleri elde edildi.







Şekil 3.3 Güneş pili hazırlama ve Solar100Solar güneş simülatörü

4
ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE BULGULAR

Beş farklı DSSC grubunun kendi içlerinde değerlendirilmesi bu bölümde analiz edilerek, elde edilen bulgular ile daha önceki literatür çalışmalar ile kıyaslanması yapılmıştır.

Birinci grup DSSC pilleri için porfirazin grubu boyalar kullanılmış ve bu boyaların metallerle katkılandırılması sonucu pil verimliliğine katkısı irdelenmiştir. İkinci grup DSSC'ler için elektrolitin iyonik iletken polimerik hidrojel (ICPH) içine hapsedilerek hem elektolitin sızdırma problemine önlem geliştirilmiş hemde pil verimliliğine katkısı ortaya konmuştur.

Üçüncü grup DSSC çalışmalarında karşıt elektrot (katot) için yaygın olarak kullanılan Pt yerine GaAs alttaş üzerine büyütülen Au metalinin DSSC'de karşıt elektrot olarak kullanılabileceği saptanmıştır. Dördüncü grup DSSC çalışmasında, fotoanot olarak kullanılan TiO_2 tabakasına MWCNT, rGO ve Ppy katkılandırarak, DSSC'deki elektron transferinde iyileştirici metotlar geliştirildi. Ayrıca hibrit fotoanotlu DSSC'lerin geniş alanlı anot tabakası oluşturmalarından dolayı daha fazla elektronun yüzeye tutunması sağlanarak PCE değerlerinde pozitif gelişmeler kaydedilmiştir. Beşinci grup DSSC'lerde 4,5 Diazafluoren grubu boyaların elektron üretme kabiliyetleri üzerinde çalışmalar yapılmıştır.

Yukarıda deneysel ve teoriksel olarak bilgileri mevcut olan DSSC parametrelerin biraraya getirilerek oluşturulan fotovoltaik pillerin analizleri ve sonuçları bölümler halinde sunulacaktır. Beşici bölümde bu bölümdeki sonuçların ortak karşılaştırılması yapılarak DSSC fotovoltaik pilleri için ideal şartlar detaylandırılacaktır.

4.1 Birinci Grup DSSC Oluşturulması ve Sonuçları

Bu DSSC grup çalışmasında, metaliz (H_2Pz) ve Co(II), Zn(II), Mg(II) ve Ni(II) türevli (MPz) porfirazin boyaların kimyasal yapısı, elemantal analizi ve fotovoltaik performansları irdelendi.

2,3,7,8,12,13,17,18-octakis(2-ethoxytetrahydro-2H-pyranthio)-5,10,15,20-21H,23H porfirazin (H_2Pz) grubu metalsiz organik boyalar ile 2,3,7,8,12,13,17,18-octakis(2-ethoxytetrahydro-2H-pyranthio)-5,10,15,20 porfirazinato Co(II), Zn(II), Mg(II) ve Ni(II) metal türevli boyaların FT-IR, NMR, UV-Vis spektrometre ve MS sonuçları aşağıda belirtilmiştir [117];

H_2Pz: FTIR (KBr), υ/cm-1: 3285 (NH), 2922 and 2852 (alifatik CH_2), 1278 and 1117 (eter group): 1H NMR(CDCl3): δ (ppm) 5.00 (t, 8 H, O-CH-O), 4.60 (t, 16 H, O-CH2), 4.00-3.70 (m, 16 H, py-OCH2), 3.50 (q, 16 H, S-CH_2), 1.80-1.20 (m, 48 H, py-CH_2),-1.1 (s, 2 H, -NH).

MS (MALDI-TOF) m/z: Calc. 1621.87 $[M+ Na]^+$.

CoPz: FTIR (KBr), υ/cm-1: 2939 and 2870 (alifatik CH_2), 1260 and 1134 (eter grup): 1H NMR(CDCl3): δ (ppm) 5.00 (t, 8 H, O-CH-O), 4.60 (t, 16 H, O-CH2), 4.00-3.70 (m, 16 H, py-OCH2), 3.50 (q, 16 H, S-CH2), 1.80-1.20 (m, 48 H, py-CH2): UV-Vis (CHCl3) λmax/nm (logε/dm^3mol-1cm-1): 334 (4.90), 642 (4.72).

MS (MALDI-TOF) m/z: 1683.92 $[M+ Na]^+$.

ZnPz: FT-IR (KBr), υ/cm-1: 2934 and 2867 (alifatik CH_2), 1283 and 1134 (eter grup): 1H NMR(CDCl3): δ (ppm) 5.00 (t, 8 H, O-CH-O), 4.60 (t, 16 H, O-CH2), 4.00-3.70 (m, 16 H, py-OCH2), 3.50 (q, 16 H, S-CH2), 1.80-1.20 (m, 48 H, py-CH2): UV-Vis (CHCl3) λmax/nm (logε/dm3mol-1cm-1): 374 (4.58), 672 (4.55):

MS (MALDI-TOF) m/z: 1682.41 $[M+ Na]^+$.

MgPz: FTIR (KBr), υ/cm-1: 2937 and 2867 (alifatik CH_2), 1284 and 1132 (eter grup): 1H NMR(CDCl3): δ (ppm) 5.00 (t, 8 H, O-CH-O), 4.60 (t, 16 H, O-CH2), 4.00-3.70 (m, 16 H, py-OCH2), 3.50 (q, 16 H, S-CH2), 1.80- 1.20 (m, 48 H, py-CH2): UV-vis (CHCl3) λmax/nm (logε/dm3mol-1cm-1): 376 (4.25), 672 (4.21).

MS (MALDI-TOF) m/z: 1619.69 $[M]^+$.

NiPz: FTIR (KBr), υ/cm-1: 2937 and 2870 (alifatik CH_2), 1283 and 1134 (eter grup). 1H NMR(CDCl3): δ (ppm) 5.00 (t, 8 H, O-CH-O), 4.60 (t, 16 H, O-CH2), 4.00-3.70 (m, 16 H, py-OCH2), 3.50 (q, 16 H, S-CH2), 1.80-1.20 (m, 48 H, py-CH2): UV-vis (CHCl3) λmax/nm (logε/dm^3mol-1cm-1): 326 (4.56), 662 (4.43):

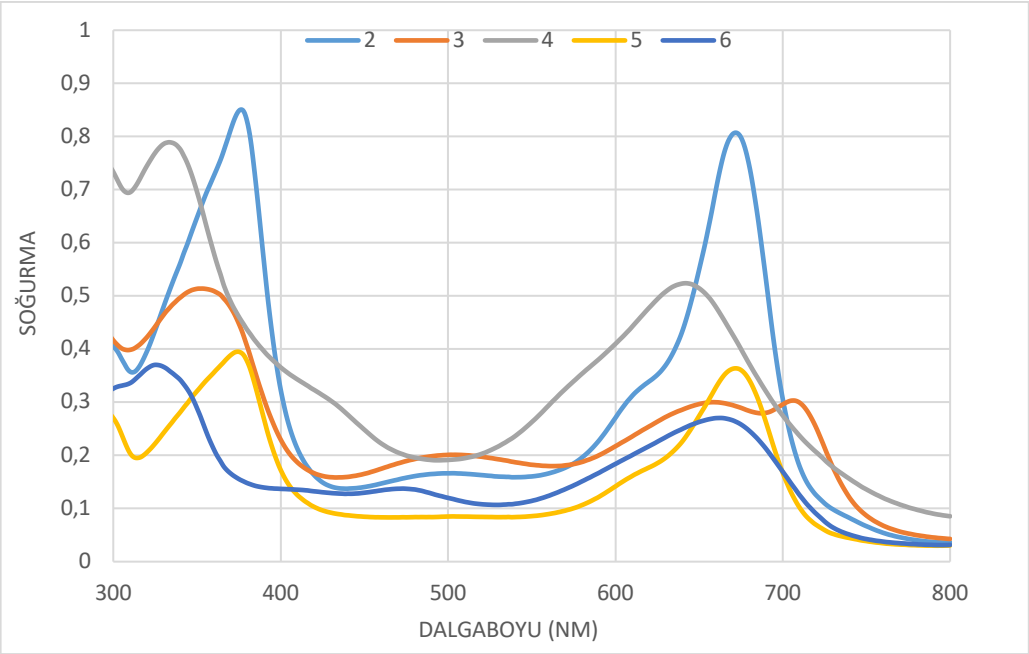
MS (MALDI-TOF) m/z:1675.34 $[M+ Na]^+$.

Kütle spekroskopisi elde edilen sonuçlar neticesinde metalsiz ve metal katkılım Pz'lerin karakteristik moleküler iyon pikleri sırasıyla m/z: 1619.69 $[M^+]$, 1621.87 $[M+Na]^+$, 1683.92 $[M+Na]^+$, 1682.41 $[M+Na]^+$, 1675.34 $[M+Na]^+$, ki bu sonuçlar da Tablo 4.1 deki sonuçlar ile uyum içerisindedir.

Tablo 4.1 H_2Pz, MgPz, CoPz, NiPz ve ZnPz tabanlı DSSC'lerin moleküler iyon pikleri

Örnek Adı	Hesaplanan	Pik Şiddeti	Moleküler İyon Pikler
H_2Pz	1618.46 $[C_{72}H_{104}MgN_8O_{16}S_8]$	1619.69 $[M^+]$	1557.30 $[C_{67}H_{96}MgN_8O_{15}S_8+Na]^+$ 1451.78 $[C_{62}H_{88}MgN_8O_{14}S_8]^+$
MgPz	1596.46 $[C_{72}H_{106}N_8O_{16}S_8]$	1621.87 $[M^{+2}+$ Na]	1537.05 $[C_{67}H_{98}N_8O_{15}S_8+Na]^{2+}$ 1451.93 $[C_{62}H_{89}N_8O_{14}S_8+Na]^+$
CoPz	1659.60 $[C_{72}H_{104}CoN_8O_{16}S_8]$	1683.92 $[M^+ +Na]$	1592.85 $[C_{67}H_{95}CoN_8$ $_{15}S_8+Na]^{2+}$ 1508.93 $[C_{62}H_{87}CoN_8O_{14}S_8+Na]^{2+}$
NiPz	1659.57 $[C_{72}H_{104}N_8O_{16}S_8Zn]$	1682.41 $[M^+ +Na]$	1597.25 $[C_{67}H_{96}N_8$ $O_{15}S_8Zn+Na]$ 1514.70 $[C_{62}H_{87}N_8O_{14}S_8Zn+Na]^+$
ZnPz	1652.85 $[C_{72}H_{104}N_8$ $NiO_{16}S_8]$	1675.34 $[M^+ +Na]$	1591.42 $[C_{67}H_{95}N_8$ $NiO_{15}S_8+Na]^+$ 1508.11 $[C_{62}H_{87}N_8NiO_{14}S_8+Na]^{2+}$

H_2Pz (2, mavi), MgPz (3, turuncu), CoPz (4, gri), NiPz (5, sarı) ve ZnPz (6, koyu mavi) tabanlı DSSC'lerin ışıkla etkileşimlerini UV-Vis spektrometresi ile görünür bölgedeki durumları $CHCl_3$ $1x10^{-5}$ mol/L içerisinde incelendi. Şekil 4.1'de görüldüğü gibi porfirazinlerin iki bölgede ışığı çok daha iyi soğurduğu, 300nm ile 600 nm dalga boyları arası bölgede de çok az soğurduğu anlaşılmaktadır.

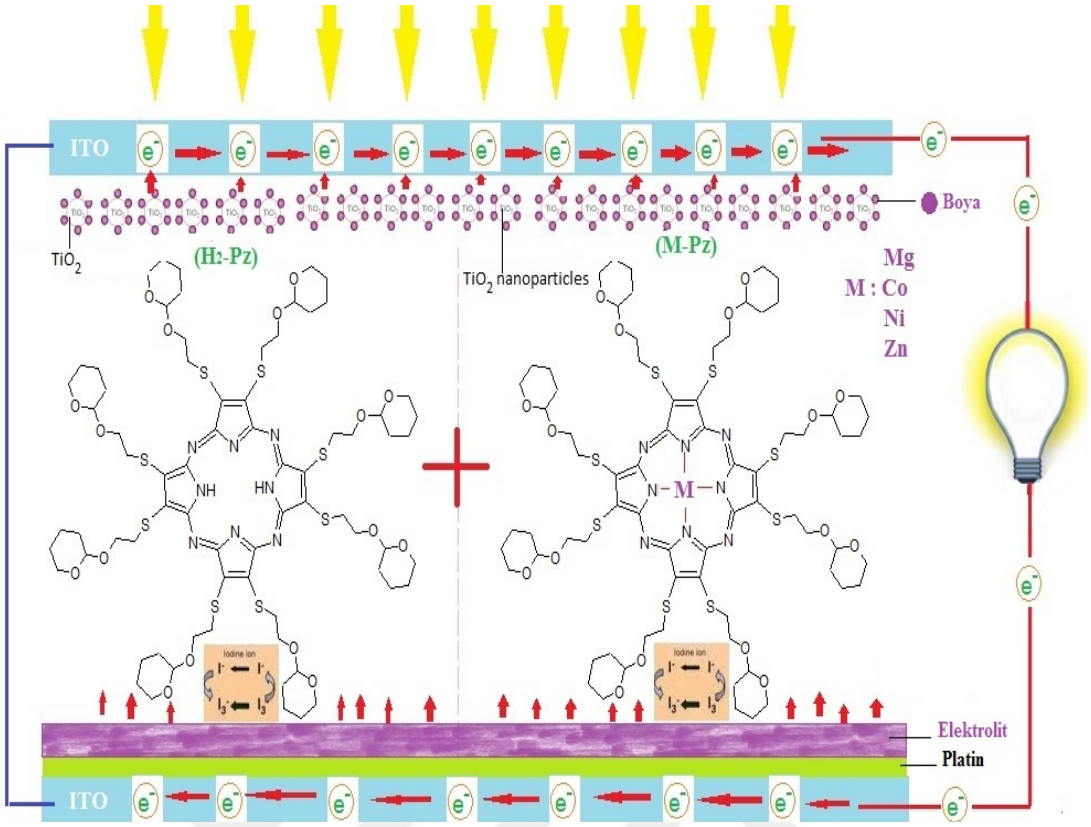


Şekil 4.1 H_2Pz, MgPz, CoPz, NiPz ve ZnPz tabanlı DSSC'lerin ışık soğurma aralıkları

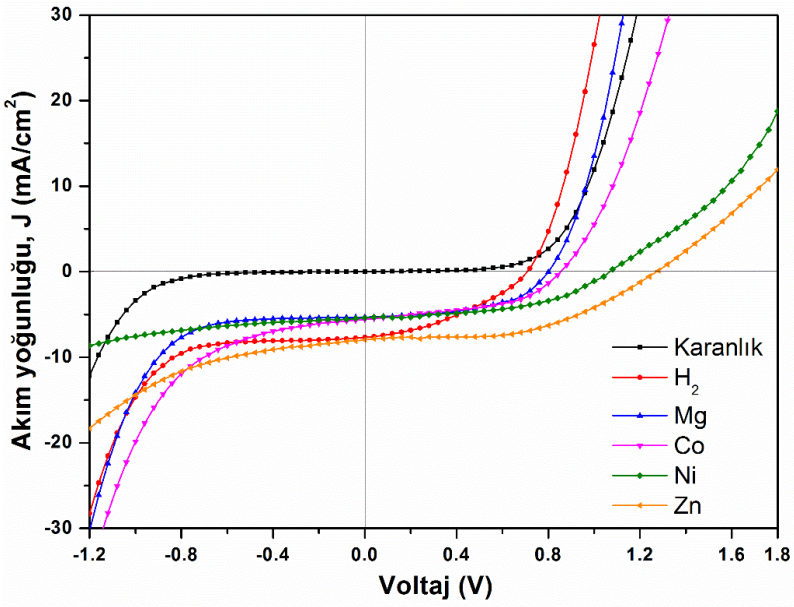
Elde edilen bu boyalar ile Şekil 4.2'deki gibi bir DSSC yapı oluşturuldu. Karşıt elektrot olarak platin kullanılırken, anot kısmı için TiO_2 yarıiletkeni tercih edildi.

Beş farklı porfirazin grubu boyalar ile elde edilen fotovoltaik sonuçlar karanlık ve güneş simülatörü vasıtasıyla aydınlık ortamlarda ölçülen akım-voltaj karakteristikleri grafikler üzerinden değerlendirilmiştir.

Şekil 4.3'den de görüldüğü gibi aydınlık ve karanlık ortamda ölçülen akım-voltaj değerlerinden yola çıkarak oluşturulan grafikte, boyanın ışıkla etkileşmesi sonucu ortama dış devre ünitesi/güç kaynağı bağlı değilken akım yoğunlukları (J_{sc}) metallerin durumuna göre arttığı gözlemlendi.

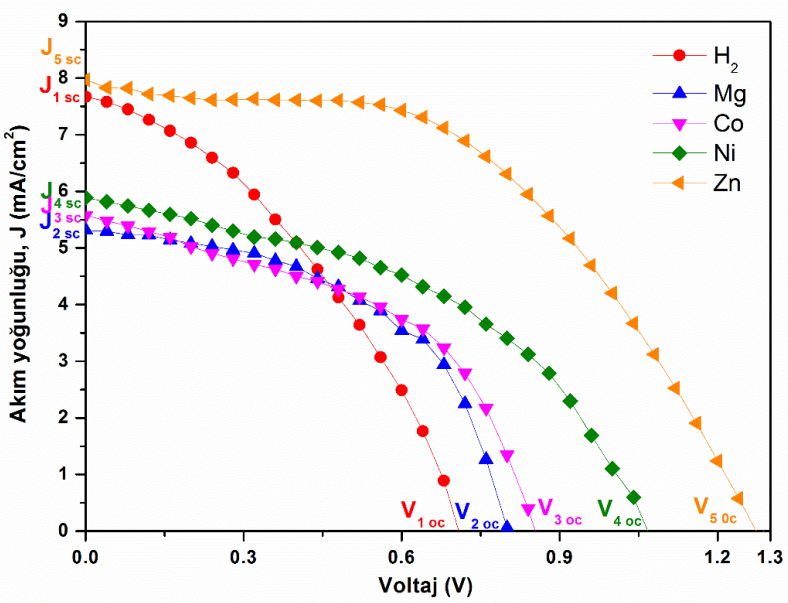


Şekil 4.2 Metalsiz (H_2Pz) ve metal türevli (MPz) boyalar ile oluşturulan DSSC'lerin çalışma prensibi [117]



Şekil 4.3 Karanlık ve aydınlık ortamda metalsiz ve metal türevli porfirazin grubunun akım-voltaj karakteristikleri [117]

Şekil 4.3'de H_2Pz ve metal türevlerinin akım-voltaj karakteristikleri görülmektedir. Pil verimliliklerinin hesaplanabilmesi için gerekli olan parametrelerin elde edilmesi için Şekil 4.4'den yararlanılmıştır.



Şekil 4.4 Porfirazin grubu boyaların aydınlık ortamda ölçülen akım-voltaj karakteristik davranışları [117]

Şekil 4.4'e göre ZnPz en iyi fotovoltaik akım üreten bir boya olduğu, sahip olduğu 8.03 mA/cm^2 akım yoğunluğu ve 1.27 V Voc değerleri ile tespit edilmiştir. Tüm metal katkılı organik boyalar ile yapılan DSSC'lerin PCE değerleri, metalsiz (H_2Pz) DSSC'ye göre yüksek oldukları Tablo 4.2'de hesaplanmıştır.

Tablo 4.2 H_2Pz, MgPz, CoPz, NiPz ve ZnPz tabanlı DSSC'lerin pil performansları [117]

Örnek Adı	***Jmp (mA/cm²)***	***Vmp (V)***	***Jsc (mA/cm²)***	***Voc (V)***	***FF***	***η (%)***
H_2Pz	5.53	0.39	7.65	0.70	0.40	2.14
MgPz	3.83	0.58	5.32	0.80	0.51	2.17
CoPz	3.88	0.58	5.61	0.85	0.47	2.21
NiPz	4.60	0.62	5.91	1.06	0.45	2.81
ZnPz	6.93	0.79	8.03	1.27	0.53	5.40

4.2 İkinci Grup DSSC Oluşturulması Ve Sonuçları

Boya duyarlı güneş pillerinin yapısını oluşturan birimlerden özellikle boya ve elektrolitin çok çabuk bozulmaları bu piller için ciddi dezavantajlardır. Boya için farklı kimyasal yapıya sahip boyalar tercih edilerek boya ömrü ve elektron üretiminde gelişmeler oldukça çoktur.

Buna karşın elektrolitin korozyona uğraması ve pil içinden sızmasına yönelik çok fazla çalışma ve ilerleme kaydedilmemiştir. Bu nedenle bu tez çalışmasında elektrolit için bahsedilen dezavantajları gidermek için yeni bir metod geliştirildi.

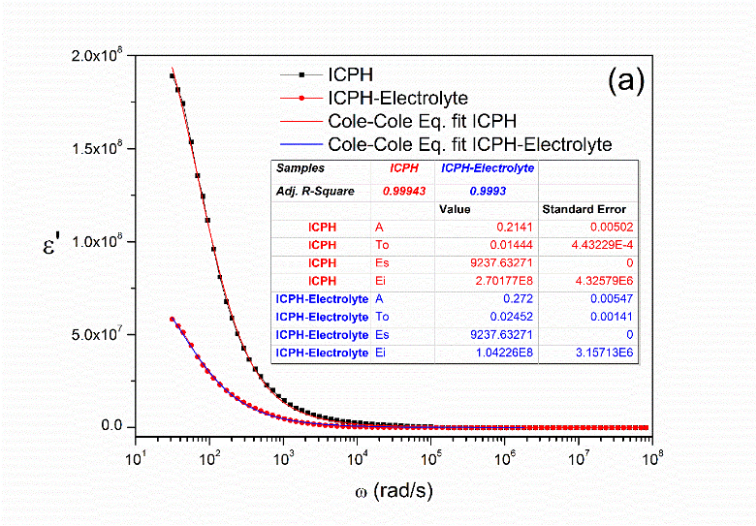
İkinci DSSC grup çalışmasında elektrolit için yeni bir metod geliştirilmiş ve elektrolitin iyonik iletken polimerik hidrojel (ICPH) içine emdirilmesi sonucu oluşan ICPH-Elektolit yapı ile yeni DSSC oluşturuldu. Bu şekilde elde edilen ICPH-Elektolit yapı ile saf elektrolitin dielektrik ölçümleri analiz edilerek, ICPH-Elektolit yapının DSSC uygulamalarındaki fotovoltaik sonuçları tartışıldı.

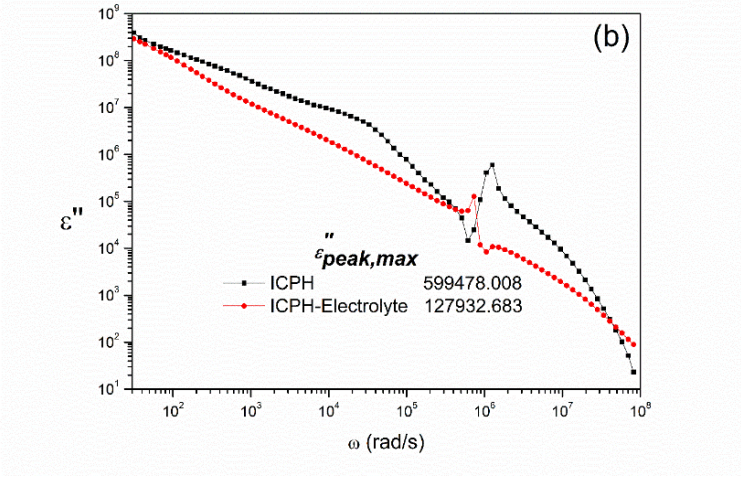
ICPH içine elektorolitin hapsedilmesi sonucu jelimsi bir yapı elde edilmiş oldu. Bu yapı DSSC yapısındaki anot ve katot arasına yerleştirildi. Oluşan yapının sızdırma problemini ortadan kaldırdığı tespit edildi.

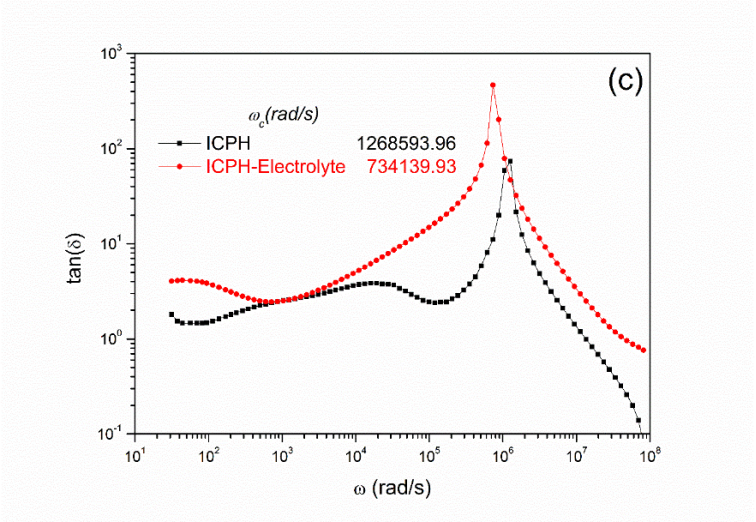
Ayrıca ICPH yapısındaki bağların DSSC'deki elektron transferine nasıl katkıda bulunduğunu anlayabilmek için fotovoltaik performanslarına bakıldı.

DSSC uygulamalarına geçilmeden önce elektrolitin ICPH içerisindeki iletim ve fiziksel davranışlarının belirlenmesi için dielektrik spektroskopisi ile elektrolitin saf ve katkılı halleri karşılaştırıldı. Bunun için; 0.4 g ICPH arlığındaki hidrojel sıvı elekrolit çözeltisi içerisine emdirilerek 48 saat boyunca oda sıcaklığında bekletildi. Biz bu çalışmamızda kısaca ICPH içine emdrilmiş elektolite kısaca ICPH-elektrolit olarak adlandıracağız.

ICPH-elektrolit yapısı ile elektrolit çözeltisi için dielektrik özellikleri dielektrik empedans spektormetresi ile tespit edildi. Şekil 4.5'de bu yapılara ait dielektrik sabitinin reel ve sanal kısımları ve kayıp faktörünün frekansa bağlı değişimleri görülmektedir. Ayrıca Şekil 4.5 (a)'da tablo içinde dielektik sabitinin minumum ve maksimum değerleri, alfa sabitinin değeri ve standart hata oranları verildi.







Şekil 4.5 ICPH ve ICPH-elektrolit dilektik özelliklerinin frekansa bağlı değişimleri, (a) dielektrik reel kısım, (b) dielektrik sanal kısım ve (c) kayıp faktörü [118]

Şekil 4.5 (a)'de görüldüğü gibi, dielektrik sabitinin reel kısmı (ε′) her iki örnek için frekans değerleri ($\omega < 10^4$ rad/s) arttıkça azalmaktadır ve bu frekans değerinden sonrada frekans artıkça sabit kalmaktadırlar. Bu da şu anlama gelmektedir; ICPH and ICPH-elektrolit malzemeler 10^4 rad/s frekans değerinin üzerindeki bölgelerde stabidir.

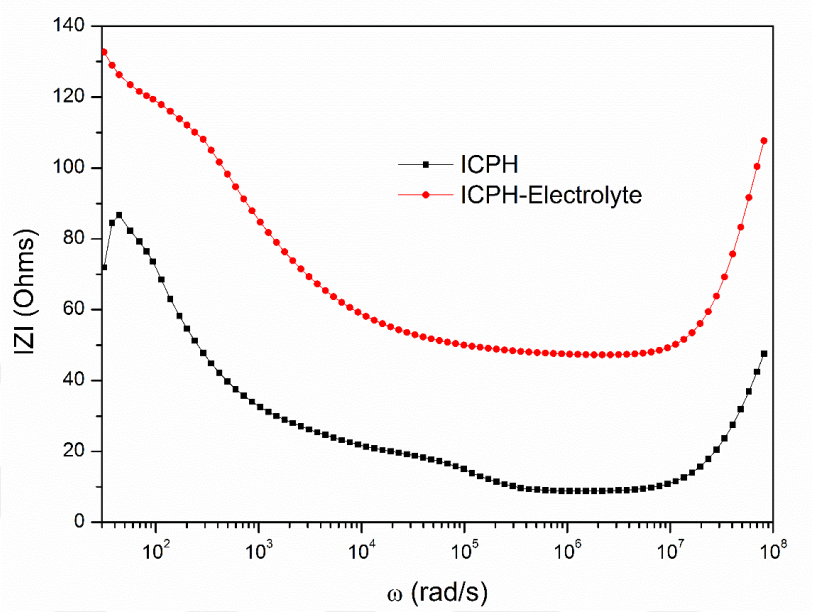
Daha vurgulamak gerekirse ICPH içine elektolit emdirilmesi sonucu düşük frekanslarda dilektrik sabiti değerinin azalmasına yol açarken, yüksek frekanslarda herhangi bir elektrolitin etkisi görülmemektedir ki bu da yüksek frekanslarda doğal ve iyonik iletken bir hidrojelin varlığını kanıtlar [119, 120]. Düşük frekans değerinde (5 Hz) ICPH'ın dileketrik sabitinin değeri yaklaşık olarak $2.7x10^8$ iken ICPH-elektrolit malzemesinin aynı frekans değerindeki dielektrik sabiti $1x10^8$ gibi ICPH göre oldukça düşük değerdedir.

Dilektrik sabitin sanal kısmı (ε″) her iki örnek için frekans değeri arttıkça azaldığı Şekil 4.5(b)'de görülmektedir. 10^6 Hz değerinde her iki örnek için bir dalgalanma (inip-çıkma) görülmesine karşın, ICPH-elektrolit örneğinde dalgalanmanın genliğinin azaldığı ve elektrolitin bu frekans değerindeki dezavantajını ICPH ile giderdiği anlaşılmaktadır. Frekans değerlerinin artmasına bağlı olarak dielektrik sabitinin sanal kısmının daha yumuşak bir şekilde azaldığı ICPH-elektrolit için söyleyebiliriz. Bunun nedeni ise ICPH-elektrolit içerisindeki uyarılma mod sayısının artması ile beraber daha fazla iyon hapsetme özelliğini kazanmış olması diye açıklanabilir.

Kayıp faktörü (tan (δ)) olarak adlandırılan dielektik güç kaybının frekansa bağlı değişimi ise Şekil 4.5(c)'de görülmektedir. Tan (δ) değerleri 1.2 $x10^6$ Hz and 0.7 $x10^6$ frekans aralığında ICPH için 80 ve ICPH-Elektrolit için 500 olarak hesaplanmıştır. ICPH-Elektrolit için kayıp faktör değerinin yüksek olmasını sahip olduğu dielektrik polorizasyon ile açıklamak mümkündür [122].

Tüm frekans bölgeleri dikkate alınıp incelendiğinde, dilektrik sabiti değişiminde olduğu gibi frekans değeri arttıkça her iki örneğin Tan (δ) değerleri azaldığı açıkça görülmektedir.

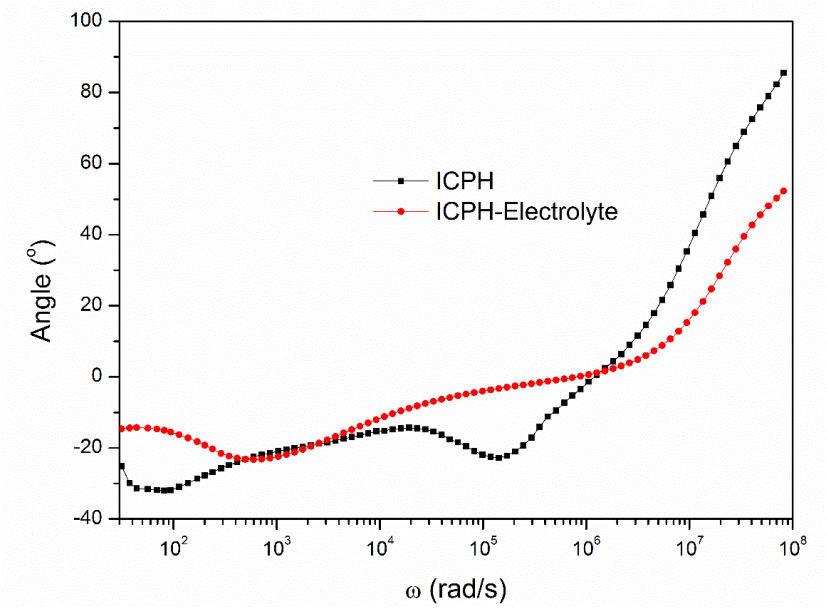
Şekil 4.6'da mutlak empedans değerlerinin frekans bağlı değişimleri gösterilmektedir. Şekilden de açıkça görüldüğü gibi ICPH-elektrolit örneğinin empedans değeri ICPH'dan düşüktür. Bunun nedeni ICPH-elektrolit içerisinde iyonların tuzaklanarak tüm boşlukları doldurmasıdır.



Şekil 4.6 ICPH ve ICPH-elektrolit örneklerinin empedans değerlerinin frekansa bağlılığı [118]

Ayrıca bu tuzaklanan iyonlar hareket edebilen ve elektomanyetik uyarıcı sonucunda uyarılan iyonlar oldukları için, frekansa bağlı ölçümlerde empedans değerinin azalmasına yol açarlar. Saf ICPH için empedans değeri 10^4-10^7 Hz aralığında sabit iken, ICPH-Elektrolit için 3×10^5-10^7 Hz frekans bölgesinde sabit kalmaktadır. Frekans değerlerindeki bu farklılık elektrolitin ICPH içerisindeki varlığı ile açıklanabilir.

Daha açık belirtmek gerekirse, hidrojel içindeki iyonlar daha fazla alanların (rahatça hareket edilecek noktaların) sayısını arttırır ve böylece daha çok iyonun uyarılmasına sebebiyet verir ki bu da dar bir frekans bölgesindeki ICPH-Elektolitin empedans değerinin sabit olmasını sağlar [122, 123]. ICPH and ICPH-elektrolit örneklerinin frekansa bağlı faz açı değişimleri Şekil 4.7'de gösterilmektedir. Faz açılarının 10^2–10^4 Hz frekans aralığında dipolar etkiden, 10^4–10^6 Hz frekans aralığında iyonik etkiden ve 10^6–10^7 Hz frekans bölgesinde de elektronik etkilerden kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.7 ICPH ve ICPH-elektrolit örneklerinin faz açılarının frekanslara bağlılığı [118]

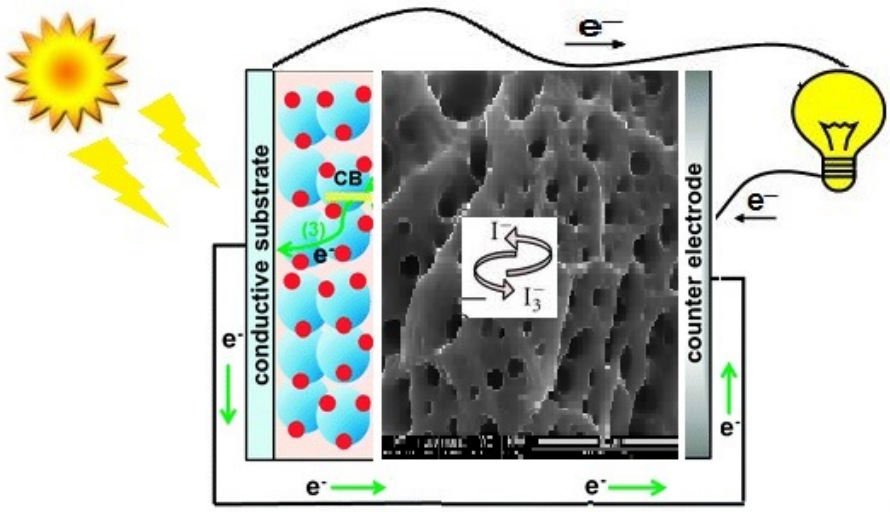
Şekilden görüldüğü gibi, ICPH örneğinin iki minumum noktaya sahiptir ve bu noktalar 60 Hz frekans değerinde dipolar etkiden, 150 kHz frekans değerinde ise iyonik etkilerden kaynaklandığı anlaşılmaktadır. Bu durum şunu da açıkça vurgulamaktadır ki bu frekans değerlerinde, ICPH içerisindeki moleküllerin bağlanması ve tuzaklanmasından dolayı dipolar ve iyonik uyarılmaları oldukça zordur.

ICPH elektrolit içerisinde bekletilip ICPH-elektrolit yapısı oluşturulduğunda hidrojel içerisindeki moleküllerin dipolar ve iyonik uyarılmaları saf ICPH örneğine nazaran oldukça kolaylaşmıştır. Özellikle, 150 kHz frekans değerinde ICPH görülen etki, ICPH-elektrolit örneğinde kaybolmuştur. Bununla birlikte, bazı silindirik/elipotik özelliklerinin de vizkoelastik karakteristiklerinden kaynaklandığını da söylemek gerekmektedir [124].

Yaklaşık 10^8 Hz frekans değerinde, faz açıları ICPH ve ICPH-elektrolit örnekleri için sırasıyla yaklaşık 90^0 ve 70^0 değerlerindedir. Bu değerlerin böyle olmasıda enerji kayıp faktörünün frekansa bağlılığı ile de örtüşmektedir.

Elektrolit için tasarlanan yeni yapı ICPH-Elektrolit örneğinin yukarıdaki dielektrik çalışmalarına göre DSSC'deki elektolit sızdırmasına karşılık iyi bir alternatif olacağı anlaşılmıştır.

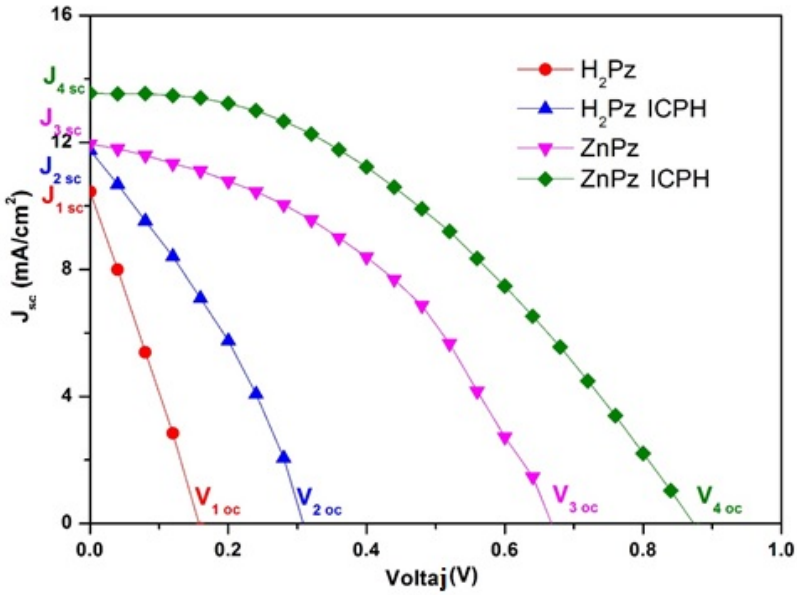
Bölüm 3'de bahsedildiği gibi DSSC için tüm parametreler biraraya getirildi. Şekil 4.8'de ICPH-Elektrolit yapılı DSSC çalışması görülmektedir.



Şekil 4.8 ICPH-elektrolit yapılı DSSC fotovoltaik pilinin çalışma prensibi

Bu grup çalışmasında bir önceki çalışmada yer alan metalsiz porfirazin (H_2Pz) ve Zn türevli porfirazin (ZnPz) ışığa duyarlı boyalar kullanılarak, DSSC'lerde PCE verimliliğine katkısı irdelendi.

ICPH-Elektrolit yapılı DSSC'nin fotovoltaik performansını belirlemek amacıyla karanlık ve aydınlık ortamlarda akım-voltaj karakteristikleri alındı. Efektif alanının 3.63 cm^2 olan pillerin Jsc, Voc ve FF parametreleri Şekil 4.9 vasıtasıyla elde edildi.



Şekil 4.9 Saf Elektrolit ve ICPH-elektrolit yapılı DSSC'lerin akım-voltaj karakteristikleri [118]

Fotovoltaik pil performanlarını belirleyen Jsc, Voc, Jmp, Vmp ve FF değleri elde edilerek pil verimlilikleri hesaplandı ve sonuçlar Tablo 4.3'e işlendi.

Tablo 4.3 Saf ve ICPH katkılı elektrolit ile yapılan DSSC'lerin fotovoltaik performansları

Örnek Adı	***Jmp (mA/cm²)***	***Vmp (V)***	***Jsc (mA/cm²)***	***Voc (V)***	***FF***	***η (%)***
H_2Pz	5.53	0.08	10.51	0.16	0.26	0.45±0.10
H_2Pz-ICPH	8.13	0.17	11.72	0.30	0.39	1.38±0.10
ZnPz	8.59	0.42	12.04	0.66	0.45	3.57±0.10
ZnPz-ICPH	10.48	0.52	13.53	0.87	0.46	5.41±0.10

Şekil 4.9 ve Tablo 4.3'e göre, iki önemli sonuç çıkmaktadır: (i) Boyanın saf ve metal türevli durumu; ZnPz metal türevli DSSC fotovoltaik performansı metalsiz H_2Pz odaklı DSSC fotovoltaik parametrelerinden daha iyi olduğu açıkça ortadadır. ZnPz bazlı DSSC'nin sahip olduğu yüksek fotovoltaik sonuçlar neticesinde, ZnPz boyanın daha iyi ışığı hapsettiği ve DSSC'deki elektron transferinde daha etkili olduğunu kanıtlar [125].

(ii) Elektrolitin saf ve ICPH ile katkılandırılması; ICPH ile katkılandırılması tüm DSSC parameterlerinde pozitif katkı sağladığı, ZnPz yapılı DSSC ile birlikte en iyi PCE değerine ulaştığı şekil ve çizelge değerlerinden aşikârdır.

PCE değerinin yüksek olması elektrolitin ICPH içine yerleşmesi ve elektrolit için tuzak seviyelerin oluşturulması ile beraber elektron transferinde etkin olması ile açıklanabilir. Çünkü bu çalışmaya benzer [126] bir araştırmada, moleküller arası reaksiyon hızının artmasını benzer açıklama ile dile getirilmiştir. ICPH-elektrolit yapısı içerisindeki bağ yapılarının hem katot ile elektron alışverişine hemde boya ile olan etkileşime olumlu bir katkıda bulunduğu fotovoltaik sonuçlarla açıklanabilir.

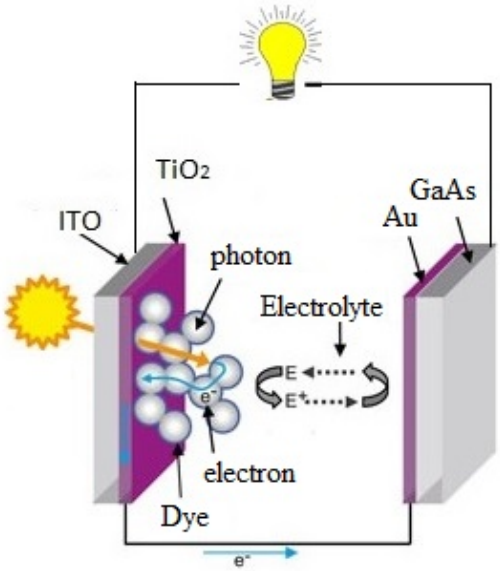
Ayrıca, elektrolitin ICPH içine yerleştirilmesi ile HOMO (işgal edilen en yüksek orbital seviyesi) ile LUMO (en düşük işgal edilmeyen orbital seviye) enerji seviyelerinin hem boya ile hemde karşıt elektrot arasında iyileştirici bir katkı yaptığı PCE değerlerindeki artış ile açıklanabilir.

Bu çalışma sonucunda katıhal boya duyarlı güneş pillerine yakın bir pil elde edilmiş ve DSSC'lerin bilinen dezavantajları arasında yer alan elektolit sıvısının sızdırma problemini giderdiği gibi Tablo 4.3'deki Jsc değerlerinin artması da ICPH'ın boyanın ışık soğurmasına yardımcı olduğu da söylenebilir. ICPH-elektrolit ile elde edilen DSSC'nin jelin şekline göre de tasarlanması da söz konusudur. Jelimsi yapının her şekle göre ayarlanabiliyor olması bu alandaki çalışmalara yenilik katacağı öngörülmektedir. Özgün bir çalışma olarak rapor ettiğimiz bu çalışma özellikle fotodinamik terapi alanındaki çalışmalara farklı bir bakış açısı getireceğini de vurgulamak gerekmektedir.

4.3 Üçüncü Grup DSSC Oluşturulması Ve Sonuçları

Bu grup çalışmasında da karşıt elektrot (katot) için alternatif bir çalışma yapılmıştır. Bölüm 3'de GaAs altlık üzerine büyütülen altın tabakasının DSSC'lerde yaygın olarak kullanılan Pt malzemesinin yerine nasıl DSSC'de yer aldığını bahsedildi. Bu bülümde GaAs-Au katot'lu DSSC nin fotovoltaik performansı üzerinde durulacaktır.

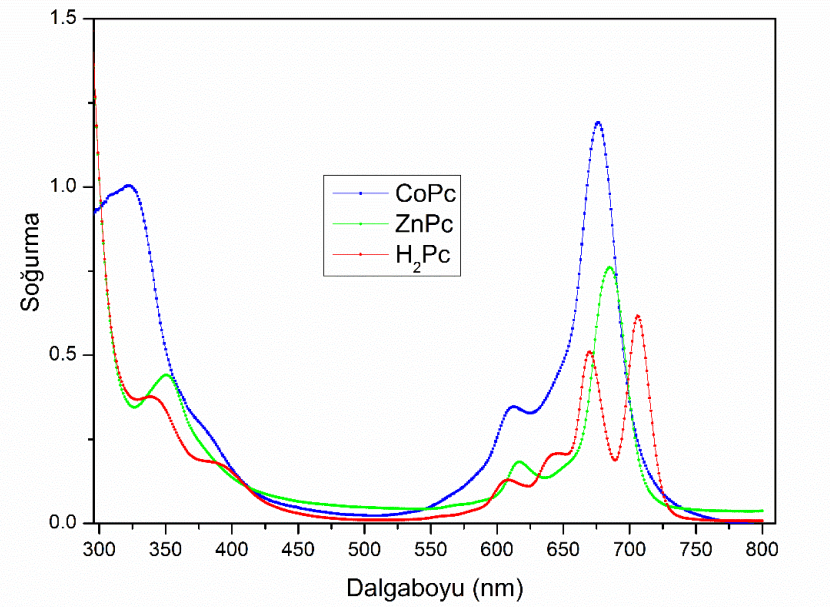
DSSC yapısı Şekil 4.10'da karşıt elektrot olarak Pt yerine kullanılan GaAs üzerine büyütülen Au malzemesi, elektrolit için iyodür çözeltisi, elektron üretici olarak üç farklı ftalosiyanin boyaları ve anot olarak TiO_2 yarıiletkeni kullanılmıştır.



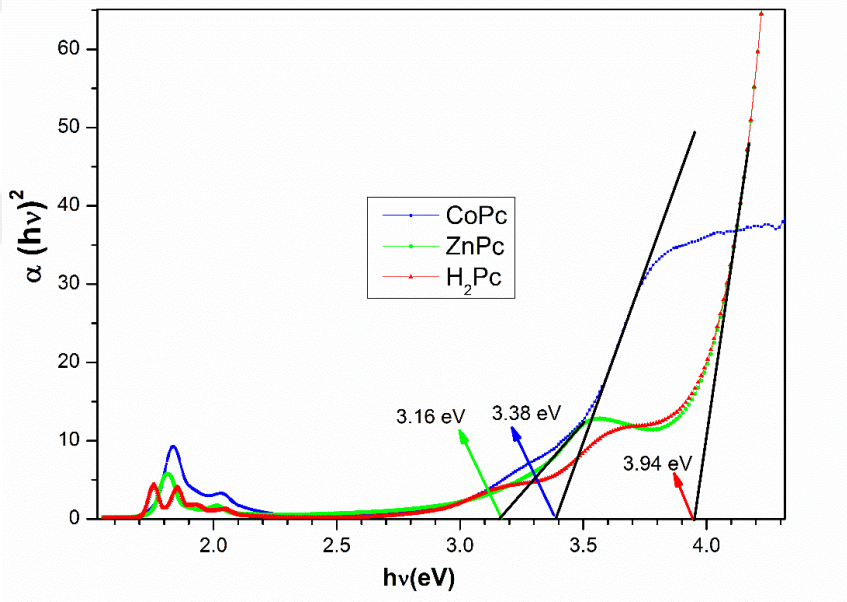
Şekil 4.10 GaAs üzerine büyütülen Au'nun Pt yerine kullanması ile elde edilen DSSC yapısı

Ftalosiyaninler teorik kısımda da bahsedildiği gibi oldukça yaygın bir alanda kullanılmaktadır. Bu çalışmada kullanılan ftalosiyaninlerin optik özellikleri UV-Vis spektrometresi ile ölçüldü. Işığı soğurma aralığı tespit edilen boyaların Tauc bağıntısı yardımıyla da optik band aralıkları hesaplandı.

Şekil 4.11 ve Şekil 4.12 bu çalışmada kullanılan boyaların optiksel davranışlarını ortaya koymaktadır.



Şekil 4.11 Ftalosiyaninlerin UV-Vis spektrometre ile soğurma aralığının dalgaboyuna göre tayini



Şekil 4.12 Ftalosiyaninlerin Tauc bağıntısı yardımıyla hesaplanan optiksel band aralıkları

Soğurma piklerinin dalgaboylarına göre gösterdikleri optiksel davranışlar daha önceki çalışmalarla örtüşmektedir ve H_2Pc, ZnPc ve CoPc aittirler [127]. Şekil 4.11'den görüldüğü gibi ftalosiyaninlere has iki soğuma bölgesi mevcuttur [128]. H_2Pc, CoPc ve ZnPc boyalar 300-450 nm ve 550-750 nm dalgaboyları arasındaki bölgelerde iki soğurma aralıklarına sahiptirler.

CoPc boyasına ait soğurma bölgeleri; 611-677 nm ile en yüksek ışık soğurma aralığına, 322 nm civarında da en düşük ışık soğurma aralığına sahipken, ZnPc boyası 616-685 nm aralığında en yüksek soğurma aralığını ve 350nm aralığında da en düşük ışığı soğurma aralıklarına sahiptir. Bu da ZnPc'nin CoPc'den görünür bölgede daha iyi ışığı soğurduğu ve dolayısıyla daha fazla ışık ile etkileşime geçip ortama daha çok elektron üretmektedir. Bunun yanısıra her iki metal ağırlıklı bu boyalar, metalsiz ftalosiyaninden (H_2Pc) daha iyi ışık soğurma yeteneklerine sahip oldukları şekilden görülmektedir.

Birçok araştırmacı grup metal katkılı boyalarda, metal iyonlarının tuzak seviyeler gibi davrandıklarını ve böylece elektron-boşluk çiftlerinin rekombinasyonlarına izin vermeleri sayesinde fotokatalik aktivitenin azaldıklarını vurgulamışlardır [129, 130]. Açıkça görülmektedir ki metal katkılanması ile beraber soğurma kenarı mavi kayma (blue shift) yapmaktadır. Bu kaymadan dolayı Şekil 4.12'den de görüleceği üzere optik band aralığında değişmelere neden olmuştur. Tauc bağıntısı kullanılarak hesaplanan optik band aralıkları Tablo 4.4'e işlenmiştir.

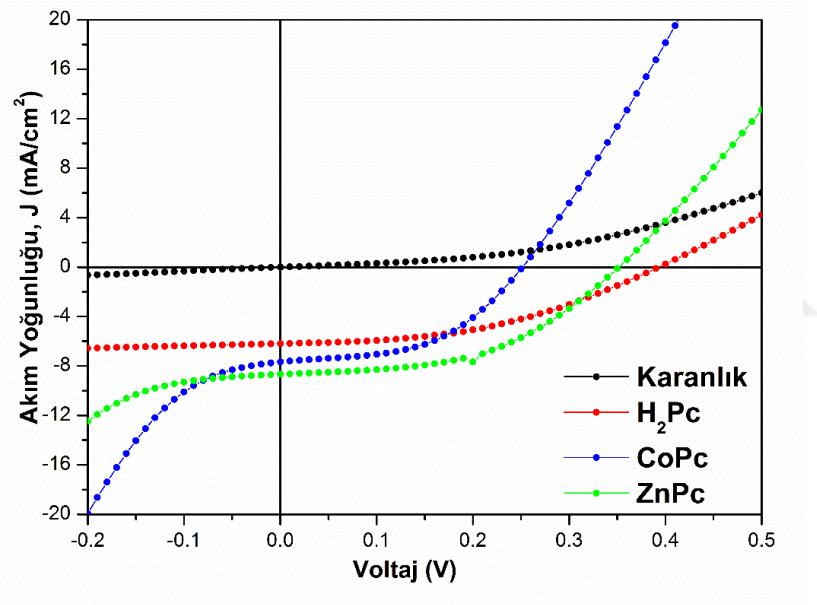
Tablo 4.4 Ftalosiyaninlerin ve GaAs ve TiO_2 yariletkenlerin optik bant aralıkları

Boya	**Eg(eV)**
H_2Pc	3.94
CoPc	3.38
ZnPc	3.16
GaAs	1.4 [130]
TiO_2	3.2 [131]

DSSC pil verimliliğini etkileyen en önemli parametrelerin başında, DSSC yapısında kullanılan malzemelerin optik bant aralıklarının belirlenlenmesidir. Işık ile etkileşime geçip duyarlı hale gelen boyanın HOMO seviyesinden bir elektronun LUMO seviyesine çıkması, oradan TiO_2 yarıiletkenin iletkenlik bandına geçişi sırasında engeller ile karşılaşmaması için, boyanın LUMO seviyesi ile TiO_2 yariletkenin iletkenlik bandı seviyelerinin mukayeseli olması gerekmektedir.

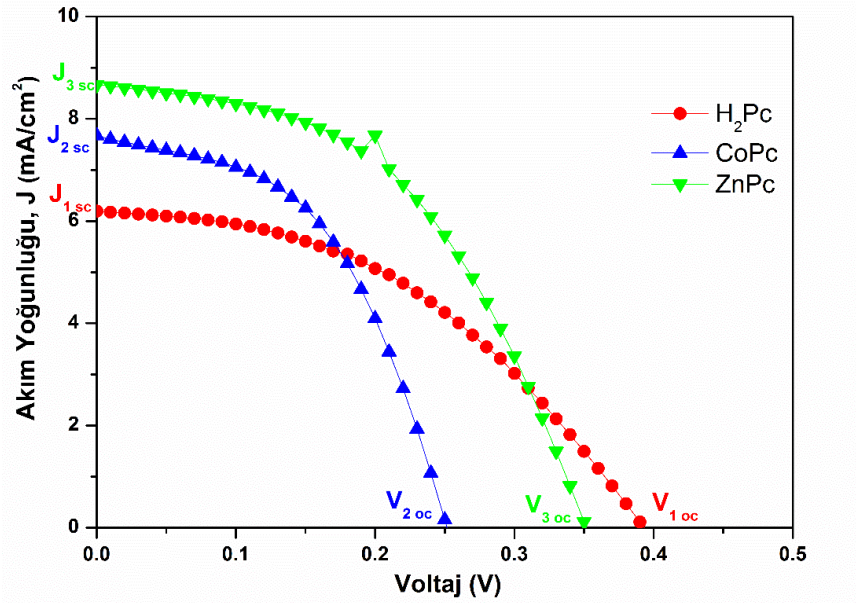
Aynı şekilde elektrolit tarafından boyaya transfer edilen elektronun da boyanın tekrar elektron üretmesi için eski haline dönmesi için elektrolit-boya arasındaki elektron seviyelerinin bilinmesi gerekmektedir. Tablo 4.4'den optik bant aralıklarının değerleri görülmektedir. Boyaya katkılandırılan metal iyonlarının bant aralığını düşürdüğü gözlenmektedir.

Elde edilen bu bilgiler ışığında üç farklı DSSC ürettik. Biri metalsiz (H_2Pc) diğerleri metal iyon katkılı ftalosiyaninler (CoPc ve ZnPc) olmak üzere. Üç farklı DSSC karanlık ve aydınlık ortamlarda fotovoltaik karakteristikleri ölçüldü. Solar100Solar markalı güneş simülatör cihazı ve Keithley 2400 akım-voltaj kaynağı ile yapılan ölçümler sonucunda elde edilen veriler yardımıyla Şekil 4.13 çizildi.



Şekil 4.13 Karanlık ve aydınlık ortamlarda H_2Pc, ZnPc ve CoPc ile yapılan DSSC'lerin akım-voltaj karakteristikleri

Fotovoltaik pil verimliliğini hesaplayabilmek için gerekli olan Jsc, Voc ve FF değerlerini Şekil 4.13'den yararlanıldı. Şekil 4.14'de görüldüğü gibi maksimum akım yoğunluğu ZnPc bazlı DSSC piline ait iken, en yüksek Voc değeri ise metalsiz (H_2Pc) DSSC pilinde görülmüştür.



Şekil 4.14 H_2Pc, ZnPc ve CoPc boyalar ile yapılan DSSC'lerin aydınlık ortamdaki fotovoltaik performansları

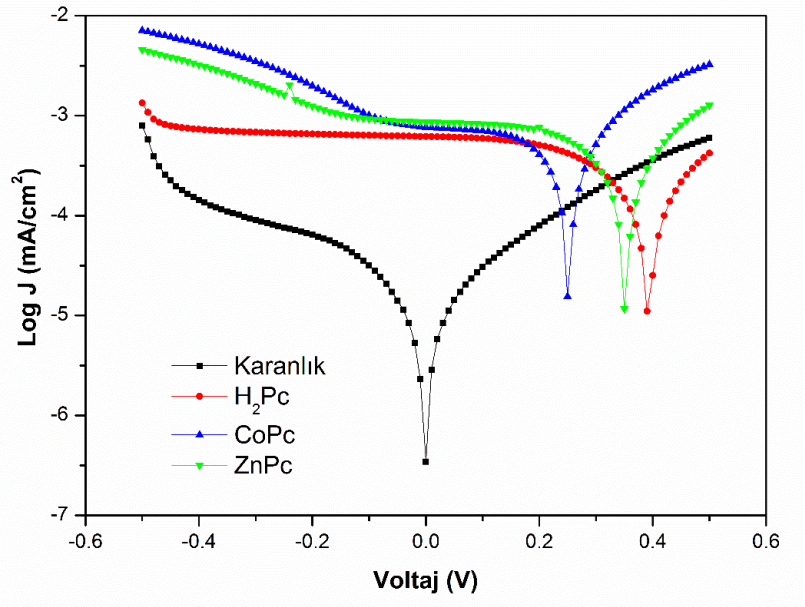
Açıkça görülmektedir ki ZnPc ile yapılan DSSC 1.72% pil verimliliği değeri ile en iyi fotovoltaik performansa sahiptir. CoPc ve H_2Pc odaklı DSSC'lerin PCE değerleri ise sırasıyla 1.07% ve 1.09% dir.

H_2Pc odaklı DSSC pilinin Voc değerinin diğer pillerden yüksek olmasının nedeni yük rekombinasyonun iyi olması ile açıklanabilir. DSSC değerlerindeki bu yükseliş boyaların agregasyon özellikleri ile açıklamak mümkündür, çünkü agragasyon elektron yoğunluğu doğrudan ilişkilidir [132, 133]. Tablo 4.5'de Şekil 4.14'den elde edilen değerler sonucunda hesaplanan pil performansları görülmektedir.

Tablo 4.5 H_2Pc, ZnPc ve CoPc boyalar ile yapılan DSSC'lerin performans değerleri

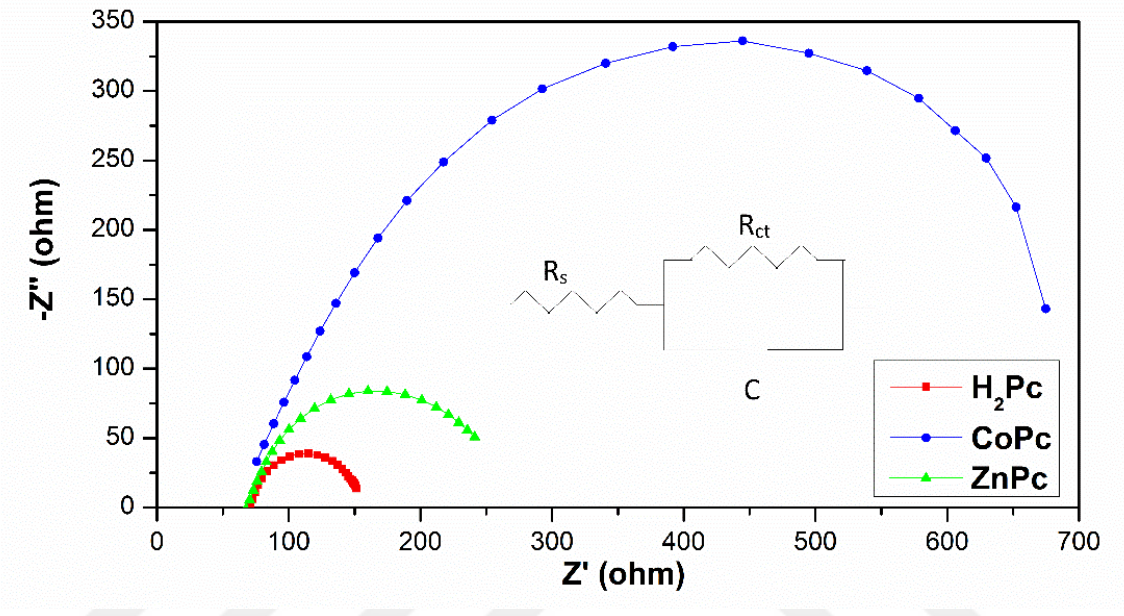
Örnek Adı	***Jmp (mA/cm²)***	***Vmp (V)***	***Jsc (mA/cm²)***	***Voc (V)***	***FF***	***η (%)***
H_2Pc	4.574	0.24	6.186	0.39	0.455	1.09
CoPc	5.598	0.19	7.647	0.25	0.52	1.07
ZnPc	6.602	0.26	8.715	0.36	0.547	1.72

Tablo 4.5'e göre, CoPc odaklı DSSC'nin pil verimliliğin düşük oluşu Co materyalinin TiO_2 yüzeyine kaplamasıyla beraber elektronlar için yeni geçiş güzergahları oluşturması ve dolayısıyla boya tarafından gelen elektronların bu Co iyonları tarafından tutulması ile açıklanabilir. Tüm PCE değerleri göz önüne alındığında GaAs üzerine büyütülen Au malzemesinin Pt yerine tercih edilmesi, daha önce yapılan araştırmalarda karşıt elektrot olarak kullanılan Pt ile uyumlu olduğu söylenebilir [134-136]. Yüksek verimli piller boyanın LUMO ve HOMO seviyelerine, elektrolitin türüne, karşıt elektotun yapısına ve ışık miktarına bağlıdır [137, 138]. Ayrıca kullanılan boyanın HOMO seviyesi ile anot yapısını oluşturan TiO_2 yarıiletkenin iletim bandı seviyelerinin kıyaslanabilir mertebede olması gerekmetedir. Boyanın HOMO ve LUMO seviyeleri arasındaki optik band aralığıda ışığı soğurma sonucundaki ortama elektron aktarmak için görünür bölge ışığının dalgaboyuna eşlik etmesi için beklenilen temel özelliklerin başında yer almaktadır. Şekil 4.15'deki logaritma (J)-Voltaj grafiğinin karakteristiği, CoPc ve ZnPc ile yapılan DSSC'lerde düşük Voc değerleri yetersiz elektron-boşluk çiftinin rekombinasyonları ile açıklanabilir. Co ve Zn metal iyonları olduklarından dolayı TiO_2 yarıiletkenin üzerinde kaçak bir akım oluşmasına dolayısıyla da Voc değerinin azalmasına sebebiyet verdikleri söylenilebilir [139].



Şekil 4.15 H_2Pc, ZnPc ve CoPc boyalar ile yapılan DSSC'lerin aydınlık ve karanlık ortamlardaki log(J)-V karakteristikleri

Elektrokimyasal empedans spektormetre (EIS) ile karanlık ve aydınlık ortamlardaki H_2Pc, ZnPc ve CoPc boyalar ile yapılan DSSC'lerin eşdeğer devre elemanı ve yapısı hakkında çalışmalar yürütüldü. Şekil 4.16'da CoPc odaklı DSSC'nin daha geniş bir çapa sahip olduğu, ZnPc odaklı DSSC'nin H_2Pc odaklı DSSC'den daha düşük yük rekombinasyon dirençe (R_{rec}) sahip olduğu gösterilmektedir.



Şekil 4.16 H_2Pc, ZnPc ve CoPc boyalar ile yapılan DSSC'lerin eşdeğer devre durumları

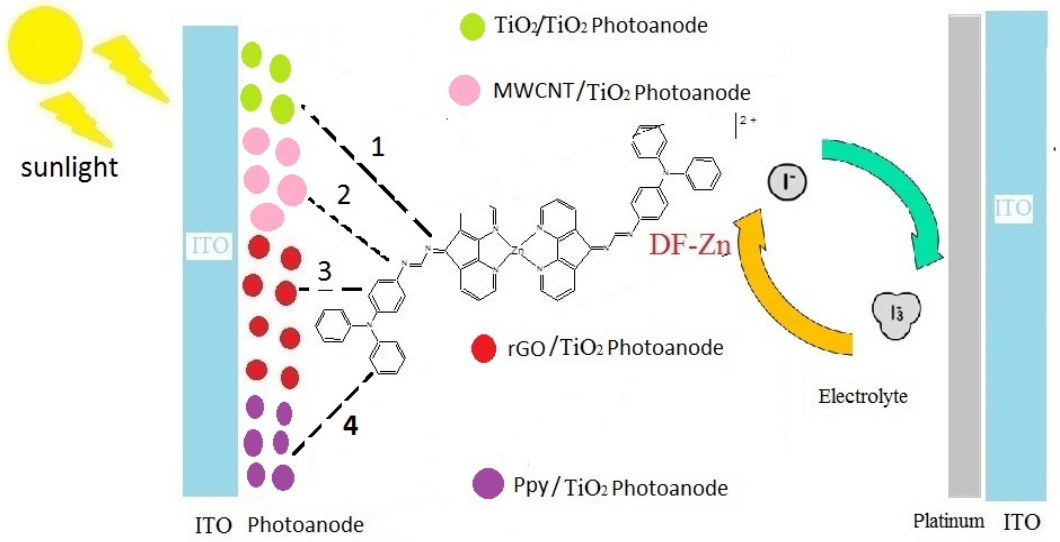
R_{rec} değerinin düşük olması yüksek hızda yük rekombinasyonun olduğunu gösterir [140]. Eşdeğer devre analizi ile boya ile TiO_2 yarıiletken arasında ve boya ile elektrolit arasındaki elektron alışverişin davranışını ortaya koyulur [141].

4.4 Dördüncü Grup DSSC Oluşturulması Ve Sonuçları

Bu grup çalışmasında fotoanot olarak kullanılan TiO_2 yarıiletkenin modifikasyonu üzerinde yapılan çalışmaları kapsamaktadır. DSSC'de pil verimliliği etkileyen önemli unsurlardan bir tanesi de anot olarak kullanılan malzemenin seçimidir. Işığı geçirmesi, rengi ve boyalar ile etkileşmesinde çok büyük avantajları barındırdığından dolayı TiO_2 yarıiletkeni kullanılmaktadır.

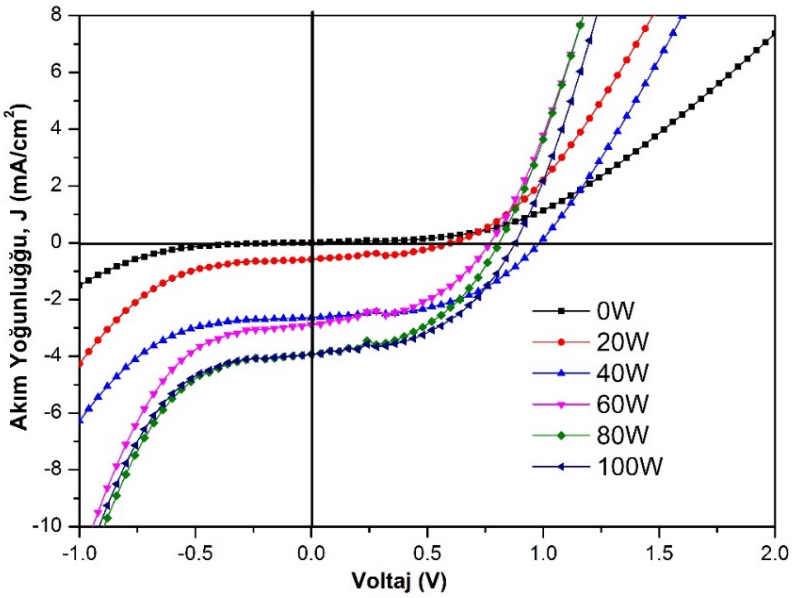
TiO_2 giriş bölümünde de bahsedildiği gibi 3 farklı faz durumu vardır ve bu fazlar arasında anataz fazı ile yapılan DSSC çalışmlarında yüksek verimler elde edilmiştir.

Bu tez çalışmasında, TiO_2 yariletkenine MWCNT, Ppy ve rGO malzemeleri ayrı ayrı katkılandırarak fotoanodun pil verimliliğine etkisini inceledik. Deneysel kısımda bahsedildiği gibi TiO_2+TiO_2, TiO_2+MWCNT, TiO_2+Ppy ve TiO_2+rGO anotları oluşturuldu. Işık ile etkileşmede son zamanlarda popüler olan organik boyalardan 4,5-Diazafluorene'nin Zn kompleksi (DF-Zn(II)) kullanıldı. Bu boya ile alakalı geniş açıklama 5. DSSC grup çalışmasında ele alınacaktır. Karşıt elektrot olarak platin kullanılarak Şekil 4.17'deki DSSC yapıları oluşturuldu. Hazırlanan DSSC'ler Solar100Solar güneş simülatör ve Keithley 2400 cihazları vasıstasıyla fotovoltaik aktiviteleri belirlendi.



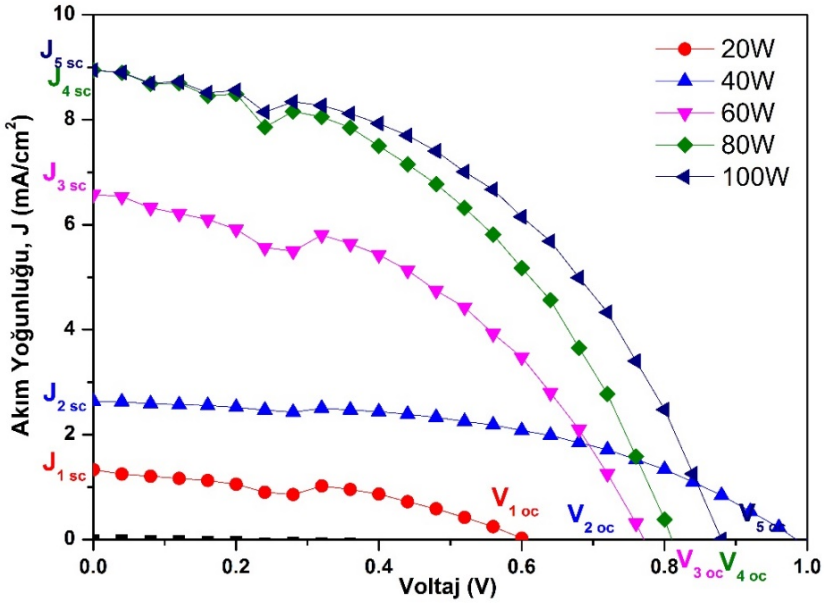
Şekil 4.17 TiO_2+TiO_2, TiO_2+MWCNT, TiO_2+Ppy Ve TiO_2+rGO fotoanotları ile oluşturulan DSSC'lerin gösterimi

Öncelikle TiO_2+TiO_2 fotoanodu ile yapılan çalışmalarda karanlık ve 5 farklı ışık şiddetleri (20, 40, 60, 80 ve 100 mW/cm^2) altında akım-voltaj karakteristikleri alındı. Şekil 4.18'de ağırlıkça belirlenen TiO_2 miktarının fotoanot olarak kullanılarak elde edilen DSSC'nin karanlık ve farklı ışık şiddetlerinde fotovoltaik davranışı görülmektedir.



Şekil 4.18 TiO_2+TiO_2 fotoanotlu DSSC'nin karanlık ve aydınlık ortamdaki fotovoltaik davranışı

Fotovoltaik pil verimliliğini belirleyebilmek için gerekli olan parametreler Şekil 4.19'dan elde edilmiştir.



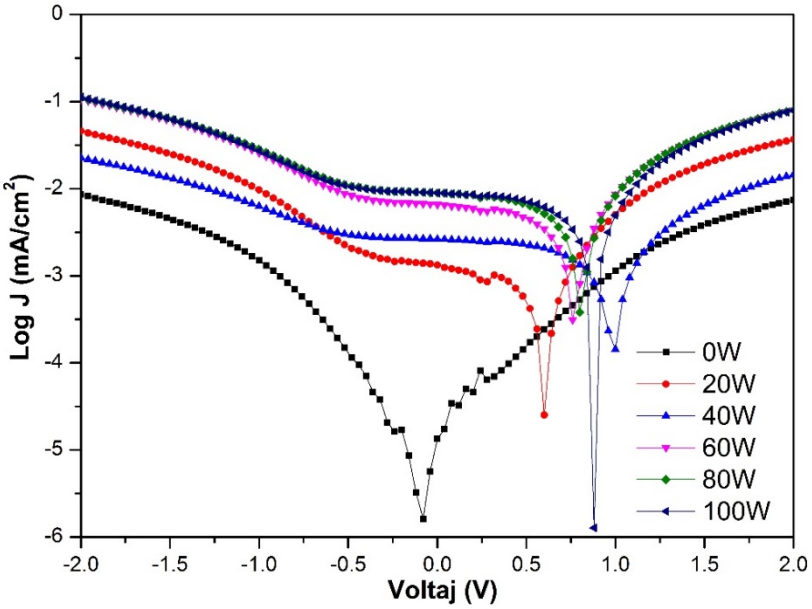
Şekil 4.19 TiO_2+TiO_2 fotoanotlu DSSC'nin farklı ışık miktarı altındaki akım-voltaj karakteristiği

Şekil 4.19'dan elde edilen Jsc, Voc ve FF değerleri kullanarak fotovoltaik pil verimlilikleri Tablo 4.6' a işlendi.

Tablo 4.6 TiO_2+TiO_2 fotoanotlu DSSC pil verimliliklerinin ışık miktarına göre değişimleri

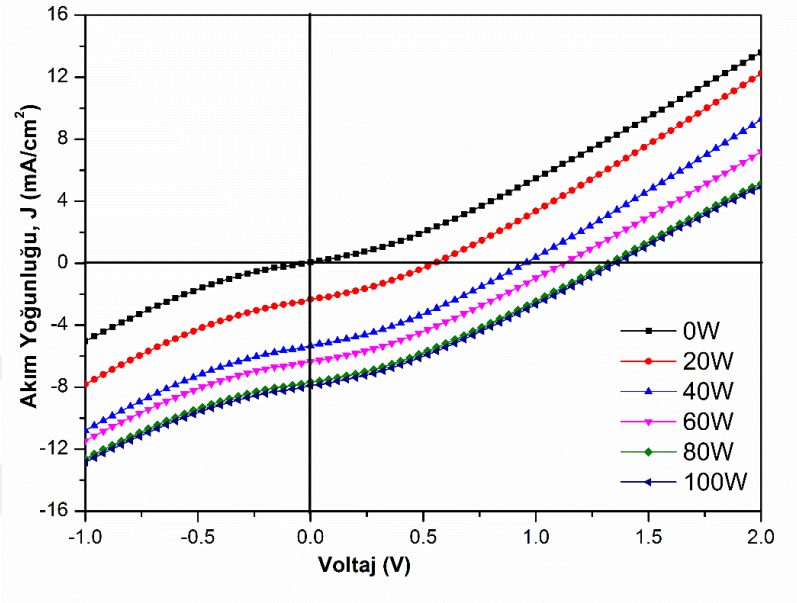
Işık Miktarı (mW/cm^2)	Jmp (mA/cm^2)	Vmp (V)	Jsc (mA/cm^2)	Voc (V)	FF	η (%)
20	0.74	0.43	1.35	0.60	0.392	0.36
40	1.89	0.69	2.68	0.98	0.468	1.38
60	4.90	0.48	6.61	0.76	0.469	2.56
80	6.77	0.46	8.77	0.81	0.438	3.13
100	6.90	0.47	8.88	0.87	0.419	3.25

Tablo 4.6'da görüldüğü üzere birim alana düşen ışık şiddeti arttıkça DSSC'den elde edilen pil verimliliği de liner olarak artış eğilimindedir. 20 mW/cm^2 ışık şiddetinde PCE değeri 0.36% iken 100 mW/cm^2 ışık şiddetinden DSSC'de pil verimliliği 3.25% olarak hesaplanmıştır. Bu da kullanılan boyanın ışığa karşı duyarlılığın ölçüsünü göstermektedir. FF değerleri de liner olarak artmaktadır, Voc değeri 0.6V dan 0.87 V'a kadar yükselmiştir. Boya-elektrolit ve elektrolit-karşıt elektrot arasındaki yüzeylerdeki yük alışverişi bu sonuçların elde edilmesinde ağırlık kazanmaktadır.

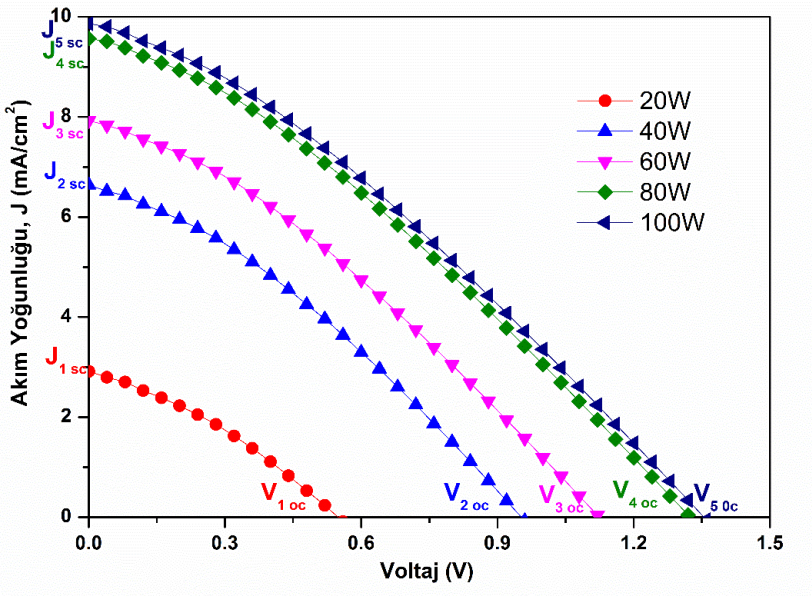


Şekil 4.20 TiO_2+TiO_2 fotoanotlu DSSC'nin Log(J)-V karakteristiği

Şekil 4.20 log(J)-V karşı çizilen grafikte Voc değerlerinin ışığın şiddetine bağlı olarak nasıl değiştikleri görülmektedir. TiO_2+TiO_2 yarıiletkenine ağırlıkça katkılandırılan TiO_2 miktarı kadar TiO_2 yarıiletkenine MWCNT katkılandırılmıştır. Aynı metod ile hazırlanan DSSC'lerin pil performansları incelenmiştir.



Şekil 4.21 TiO_2+MWCNT fotoanotlu DSSC'nin karanlık ve aydınlık ortamlardaki fotovoltaik davranışı



Şekil 4.22 TiO_2+MWCNT fotoanotlu DSSC'nin farklı ışık miktarı altındaki akım-voltaj karakteristiği

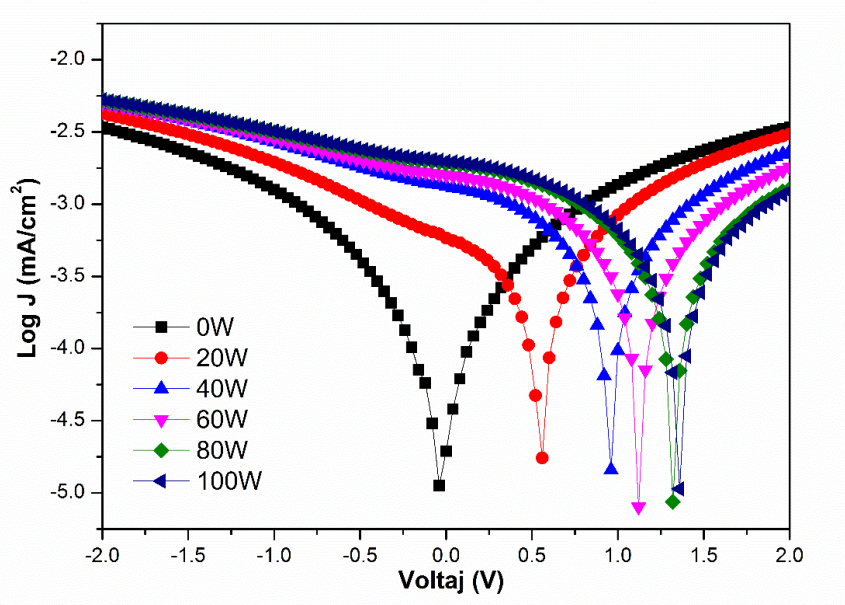
Şekil 4.21 ve Şekil 4.22 grafikleri TiO_2 yarıiletkenine MWCNT katkılandırılması sonucu oluşan DSSC'nin farklı ışık şiddetlerine bağlı olarak elde edilen fotovoltaik karakteristikleri göstermektedir. Şekil 4.22'den yararlanılarak Tablo 4.7 değerleri elde edilmiştir.

Tablo 4.7 TiO_2+MWCNT fotoanotlu DSSC pil verimliliklerinin değişimleri

Işık Şiddeti (mW/cm^2)	**Jmp (mA/cm^2)**	**Vmp (V)**	**Jsc (mA/cm^2)**	**Voc (V)**	**FF**	**η (%)**
20	1.67	0.29	2.92	0.55	0.301	0.48
40	4.12	0.50	6.61	0.96	0.324	2.06
60	5.00	0.57	7.99	1.12	0.318	2.85
80	6.13	0.66	9.53	1.32	0.321	4.04
100	7.03	0.66	9.97	1.37	0.474	6.48

Tablo 4.7'deki değerler dikkate alındığında Tablo 4.6'deki gibi ışık şiddeti arttıkça pil verimliliğin artışı söz konusudur. TiO_2+TiO_2 fotoanot yerine TiO_2+MWCNT fotoanotu kullanılması elde edilen pil verimliliğinin yüksek olmasından dolayı, MWCNT malzemesinin elektriksel iletkenliği ile açıklanabilir. Bu alanda çalışmış birçok çalışma da MWCNT malzemelerin hem pil performasına hem de pil ömrüne katkısı olduğu vurgulanmıştır [142-145].

Log(J)-V karşı çizilen Şekil 4.23'de Voc değerlerinin ışığın şiddetine bağlı olarak nasıl değiştikleri görülmektedir. MWCNT katkılandırılması sonucu en önemli pozitif katkı Voc değerlerindeki artıştır. MWCNT iyi bir iletken olması sebebiyle TiO_2 yarıiletken yüzeyini daha iyi bir elektron transfer için ortam sağlaması ile açıklanabilir.

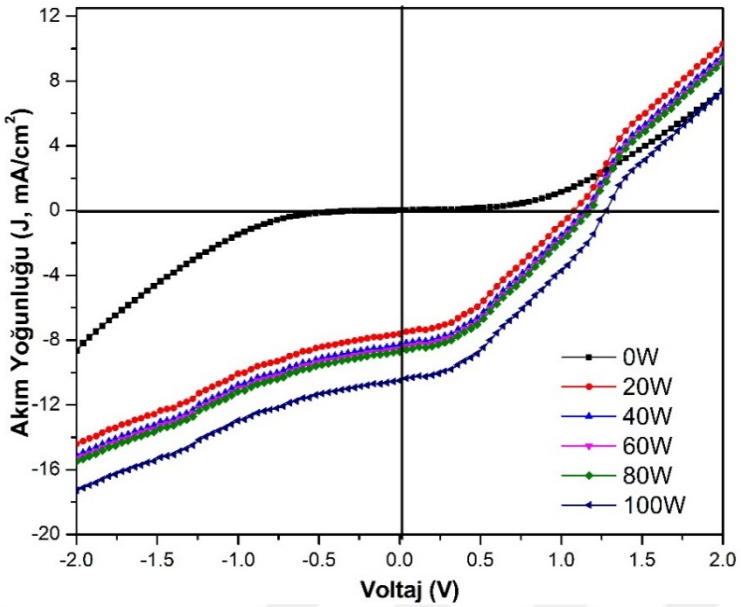


Şekil 4.23 TiO_2+MWCNT fotoanotlu DSSC'nin Log(J)-V karakteristiği

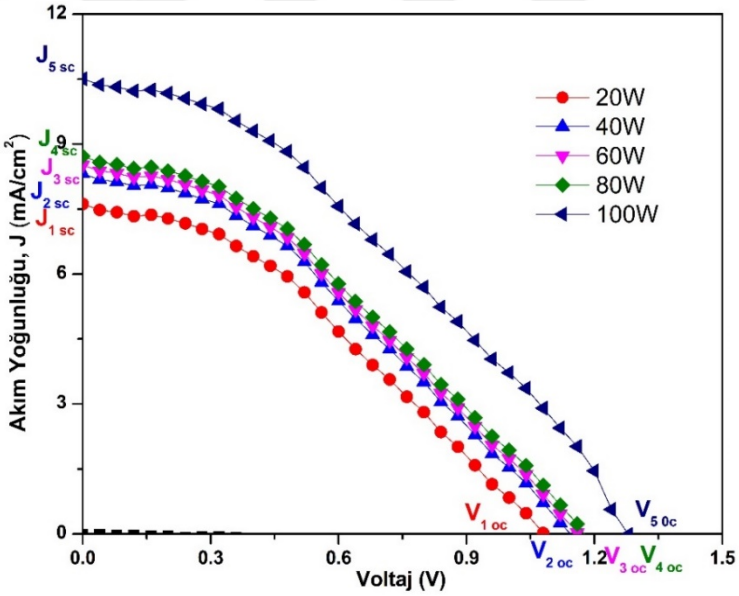
Katkılandırmanın fotoanot üzerinde olumlu katkısından dolayı, daha ucuz ve kolay elde edilebilir malzemeler olan polipirol ve indirgenmiş grafen oksitlerin kullanımının DSSC'lerde önemli etkiler yapabileceğini düşünerek bir dizi çalışmalar yürüttük.

Polipirol ve indirgenmiş grafen oksit nanoparçacıkların miktarları yukarıda bahsedilen MWCNT ağırlıkça aynı olacak şekilde TiO_2 yarıiletkenine katkılandırıldı. Bu şekilde oluşturulan DSSC'ler arasında kıyaslama yapıldı. Şu ana kadar yapılan DSSC çalışmalarında Ppy nanoparçacıkları ile yapılan bir çalışmaya rastlanılmamıştır.

Ppy ile TiO_2 katkılandırılması sonucu elde edilen DSSC'lerin fotovoltaik özellikleri ölçüldü. Şekil 4.24 ve Şekil 4.25'de TiO_2+Ppy fotoanotlu DSSC'nin fotovoltaik karakteristikleri görülmektedir.



Şekil 4.24 TiO_2+Ppy fotoanotlu DSSC'nin karanlık ve aydınlık ortamlardaki fotovoltaik davranışı



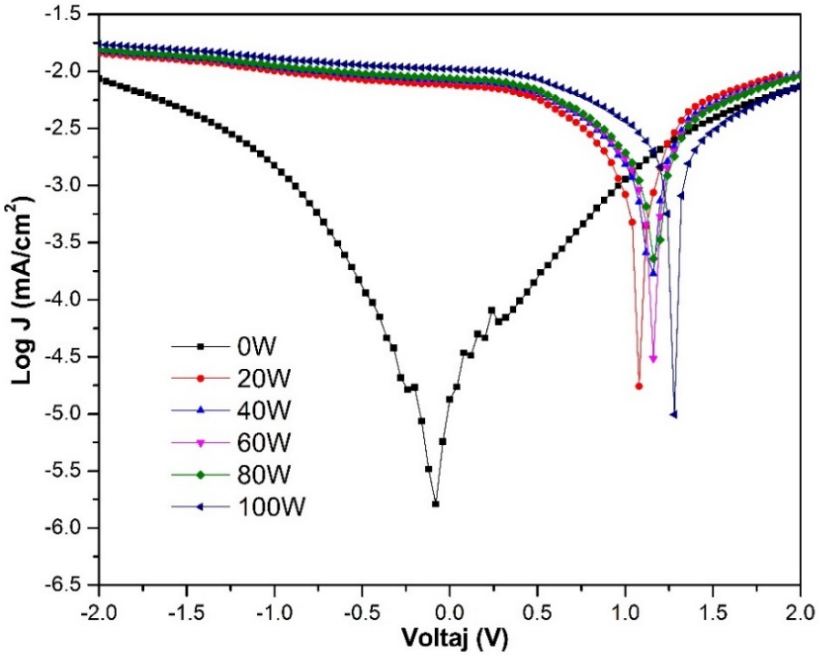
Şekil 4.25 TiO_2+Ppy fotoanotlu DSSC'nin farklı ışık miktarı altındaki akım-voltaj karakteristiği

TiO_2 yarıiletkenine Ppy katkılandırılması sonucu oluşan DSSC'nin farklı ışık şiddetlerine bağlı olarak elde edilen fotovoltaik karakteristiklerinin Ppy nanoparçacıklarının başarılı bir şekilde anota eklendiği söylenilebilir. Şekil 4.25'den yararlanılarak Tablo 4.8 de yer alan pil performansdeğerleri elde edilmiştir.

Tablo 4.8 TiO_2+Ppy fotoanotlu DSSC pil verimliliklerinin ışık miktarına göre değişimleri

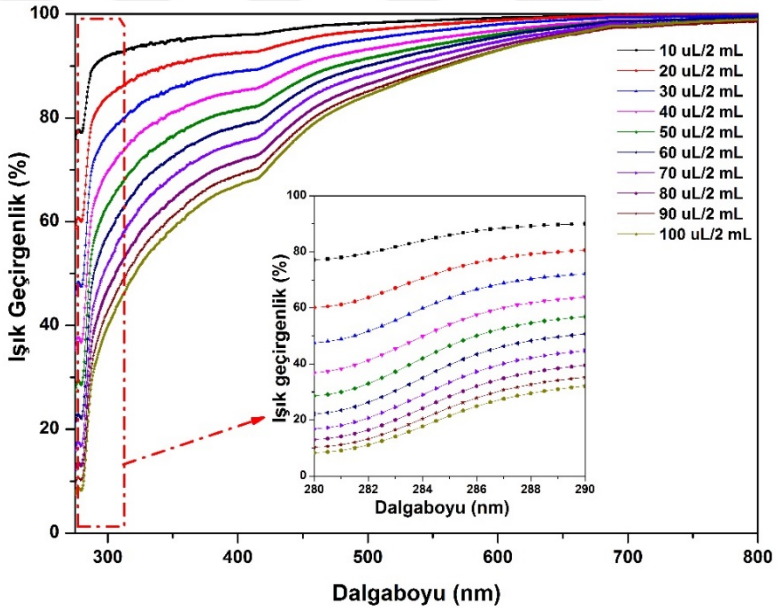
Işık Şiddeti (mW/cm^2)	Jmp (mA/cm^2)	Vmp (V)	Jsc (mA/cm^2)	Voc (V)	FF	η (%)
20	5.01	0.45	7.62	1.08	0.273	2.59
40	5.05	0.47	8.18	1.13	0.256	2.63
60	5.11	0.48	8.50	1.15	0.250	2.66
80	5.57	0.46	8.70	1.18	0.249	3.12
100	7.47	0.62	10.53	1.26	0.349	4.63

Işık şiddeti arttıkça TiO_2 ve MWCNT katkılandırılmalarında olduğu gibi Jsc değerlerinin arttığı ve dolayısıyla pil verimliliğin artmasına yol açtığı Tablo 4.8'de görülmektedir. Yalnız bu çalışmada dikkat çeken ayrıntı Ppy katkılandırılması sonucu Jsc değerlerinin diğer katkılandırma malzemelere nispeten düşük değerlerde olduğu buna karşın Voc değerlerinde de ciddi artışın olmasıdır. Polipirol malzeme iletken bir polimer olduğu için eşdeğer devre analizlerinde görülen elektron transferinde düşük bir direnç meydana getirmiştir.



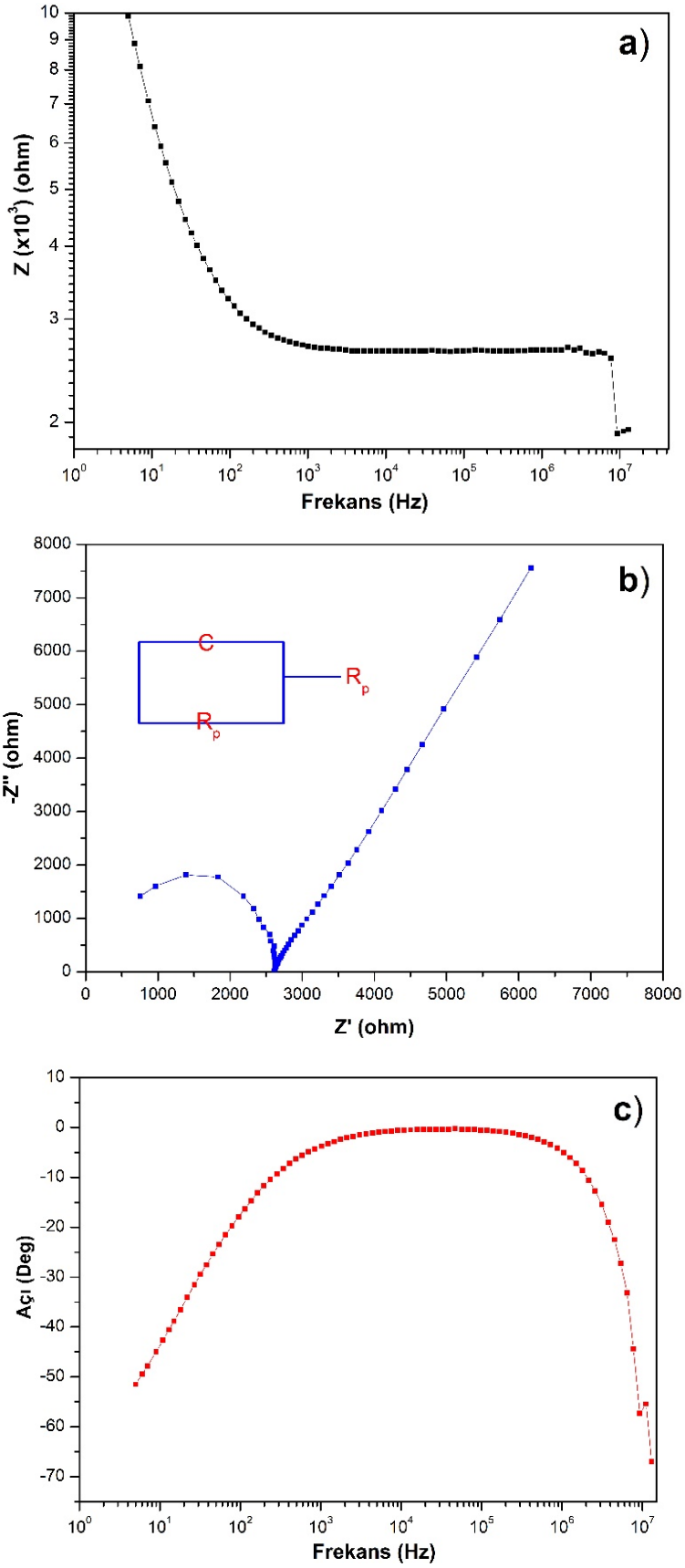
Şekil 4.26 TiO_2+Ppy fotoanotlu DSSC'nin Log(J)-V karakteristiği

Şekil 4.26'da Ppy-fotoanotlu DSSC'nin diyot karakteristiği görülmektedir. Şekil 4.26'de log (J)-V karakteristiğinden anlaşılmaktadır ki ışık miktarı arttıkça ortamdaki elektron yoğunluğu artacak fakat iletken polimer varlığından dolayı tuzak seviyeler oluşacaktır. Bu tuzak seviyelerdeki elektronlar ise Voc değerinin üzerinde önemli etkileri olduğu düşünülmektedir. Polipirol nanoparçacıklarının pil performansı üzerinde diğer katkılandırma malzemelerine nazaran daha olumlu bir katkı sağladığı anlaşılmaktadır. Şu ana kadar yapılan hibrit fotoanotlu DSSC'lerin yapısına Ppy nanoparçacıklarının etkisi üzerinde bir çalışma yürütülmemiştir. Bu yüzden bu tez çalışmasında, Ppy nanoparçacıkların DSSC'lerin pil performansları üzerindeki etkilerini araştırmak için UV spektrometresi ile optik özellikleri, empedans spektrometresi ile de dielektrik özellikleri incelenmiştir. Şekil 4.27'de Ppy nanoparçacıklarının hammadde miktarlarının değişimine bağlı olarak ışık geçirginliği gösterilmektedir.



Şekil 4.27 Farklı konsanstrasyonlardaki Ppy nanoparçacıklarının dalgaboyuna bağlı olarak ışık geçirgenliği [116]

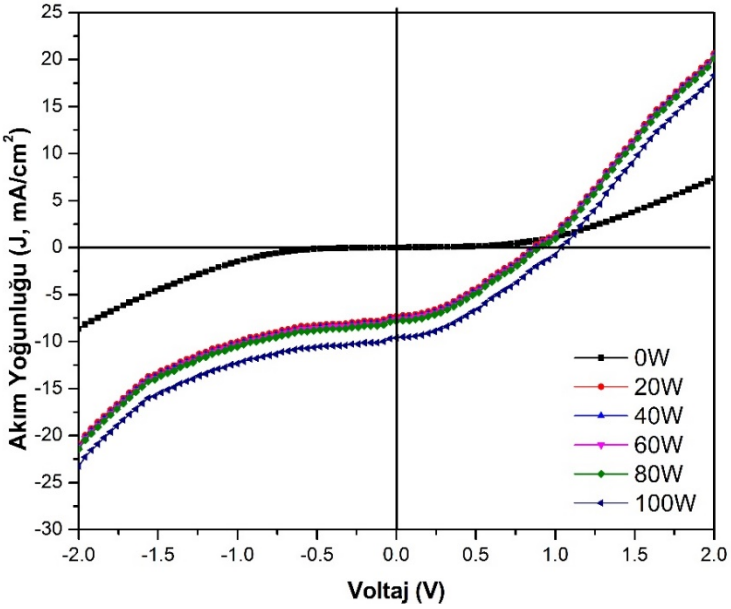
Şekil 4.27'e göre, ışık geçirgenlik kenarı 280 nm civarında iken Ppy nanoparçacıklarının çözelti içindeki yoğunluğu arttıkça, optik soğurma kenarının kırmızı kaymaya (red shift) uğradığı grafiğin içinde yer alan küçük grafikten anlaşılmaktadır [116].



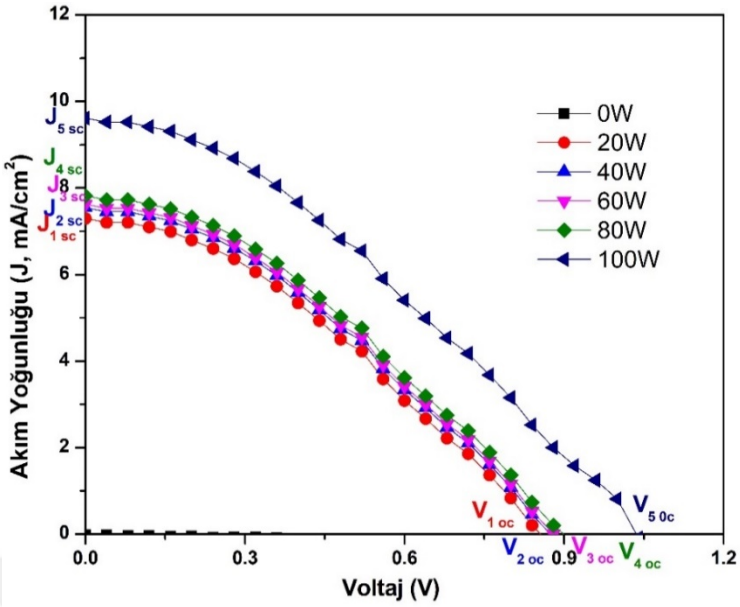
Şekil 4.28 Ppy nanoparçacıklar için empedans-frekans ve açı-frekans değişimleri

Empedansın frekansa bağlı değişimi (a), reel ve sanal empedansların değişimi (b) ve faz açısının frekansa bağlı değişimi incelenmiştir ve Şekil 4.28'de görülmektedir. Şekil 4.28 (a) grafiğine göre düşük frekans değerlerinde maksimum empedans değerine ulaşmıştır. Ppy nanoparçacıklarının empedans değerleri frekans arttıkça azalmaktadır. 10^2-10^6 Hz frekans aralığında, empedans değerleri sabit kalması ki bu da bu bölge de kalıcı olduğunu gösterir, Ppy nanoparçacıklarının düşük ara yüzey etkileşimlerinin olduğunu kanıtlar. Dielektrik iletim mekanizmasını saptayabilmek için Cole-Cole eğrisi Şekil 4.28 (b)'de çizildi. Grafikteki yarıçemberin frekans arttıkça deforme olduğu ve yüksek frekans değerlerine gidildikçe de düz eğri davranışı sergilemektedir. Bu eğrilere karşılık gelen eşdeğer devre analizi de iç grafikte gösterilmektedir. Şekil 4.28 (c)'de faz açısının frekans bağlı değişimi gösterilmektedir. Buna göre faz açısı dipolar (10^0–10^2 Hz), iyonik (10^2–10^6 Hz) ve elektronik (10^6–10^7 Hz) etkilerden kaynaklanmaktadır. 10^7 Hz civarında faz açısı -70^0 dir.

Son olarak TiO_2 yarıiletkenine indirgenmiş grafen dioksit (rGO) katkılandırarak DSSC'deki pil verimliliğindeki rolünü bu tez çalışmasının bu bölümünde inceledik. Diğer çalışmalarda olduğu gibi fotovoltaik karakteristiklerini belirlemek için akım-voltaj grafiklerinden yararlanıldı. Şekil 4.29 karanlık ortamda ve farklı ışık şiddetlerine bağlı olarak J-V ölçümlerinin davranışı sergilenmektedir.



Şekil 4.29 TiO_2+rGO fotoanotlu DSSC'nin karanlık ve aydınlık ortamlardaki fotovoltaik davranışı



Şekil 4.30 TiO_2+rGO fotoanotlu DSSC'nin farklı ışık miktarı altındaki akım-voltaj karakteristiği

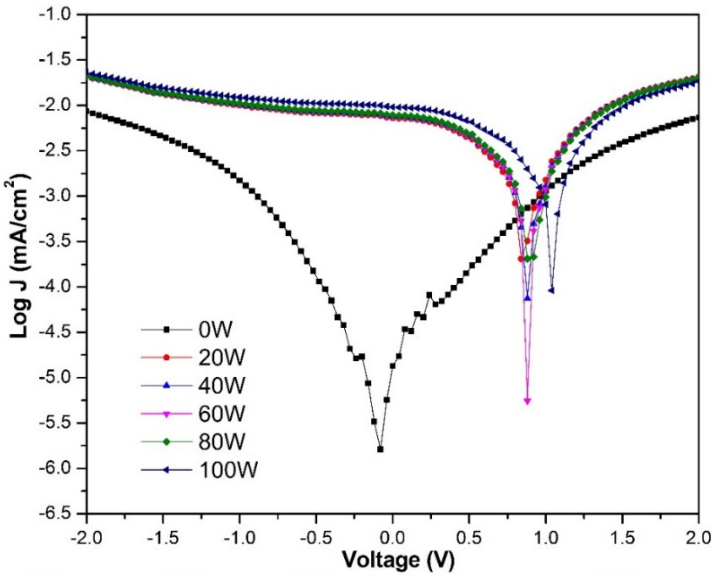
Şekil 4.30 grafiğinden yararlanarak Tablo 4.9'daki fotovoltaik parametreler elde edildi.

Tablo 4.9 TiO_2+rGO fotoanotlu DSSC pil verimliliklerinin ışık miktarına göre değişimleri

Işık Miktarı (mW/cm^2)	Jmp (mA/cm^2)	Vmp (V)	Jsc (mA/cm^2)	Voc (V)	FF	η (%)
20	3.60	0.74	7.30	0.85	0.429	2.67
40	4.04	0.77	7.53	0.87	0.474	3.11
60	4.16	0.78	7.56	0.88	0.487	3.34
80	4.34	0.82	7.85	0.90	0.503	3.55
100	7.15	0.49	9.65	1.03	0.352	3.49

TiO_2 yarıiletken malzemesine katkılandırılan malzemeler arasında indirgenmiş grafen oksit tıpkı MWCNT malzemelerde olduğu gibi sahip olduğu elektriksel özelliklerden dolayı DSSC'lere olumlu bir katkı sağlamıştır.

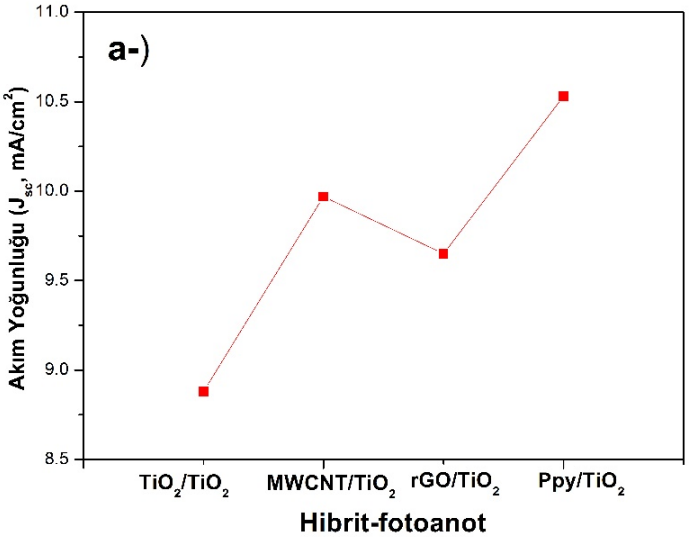
Ama her ne kadar Tablo 4.9'da pil verimlilikleri artış halinde olsa da RGO nanoparçacıklarının Ppy ve MWCNT katkılandırma sonucu oluşturulan DSSC'ler kadar pil verimliliği üzerinde etkileri olmamıştır. Şekil 4.31'de TiO_2 yarıiletkenine katkılandırılan rGO sonrası ölçülen akım-voltaj karakteristiklerinde Voc miktarlarının nasıl değiştikleri görülmektedir. Buna göre ışık şiddeti arttıkça Jsc ve Voc değerleri artmıştır.

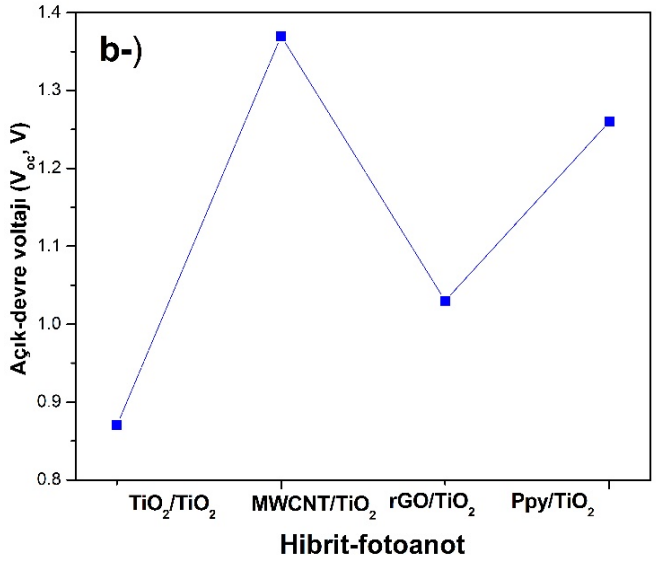


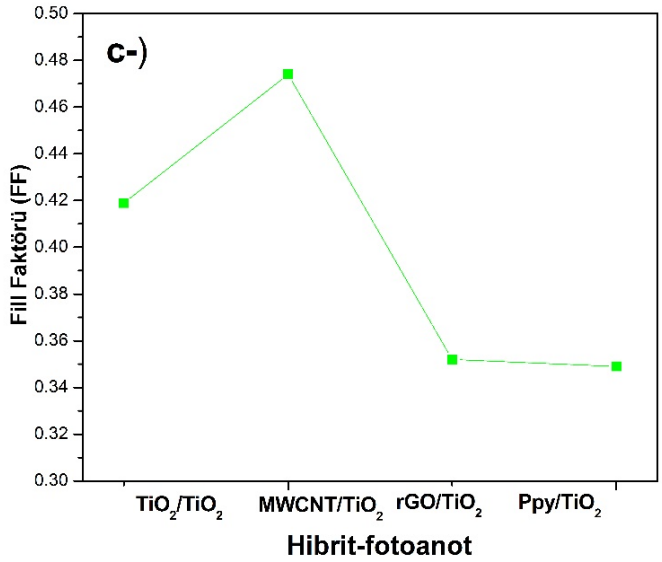
Şekil 4.31 TiO_2+rGO fotoanotlu DSSC'nin Log(J)-V karakteristiği

Bu bölümde görüldü ki DSSC'yi oluşturan dört ana birimden biri olan anot tabakasının katkılandırılması pil vrimlililiği ve performansı bakımından önemli sonuçlar ortaya koydu. MWCNT, Ppy ve rGO nanoparçacıklarının TiO_2 anoduna ağırlıkça eşit bir şekilde katkılanması sonucunda oluşturulan DSSC'lerin fotovoltaik performansları karşılaştırıldığında verimlilik bakımından en iyi sonuç MWCNT nanoparçacıkları ile hazırlanan DSSC'de elde edilmiştir.

Şekil 4.32 (a), (b) ve (c) de hibrit anotlara karşılık akım yoğunluklarının, açık-devre voltajının ve fill faktörünün değişimi görülmektedir. Şekle göre en iyi akım üretimine yardımcı olan Ppy/ TiO_2 fotoanotlu DSSC'de görülürken, açık-devre voltaj değerlerinde Ppy/ TiO_2 fotoanotlu DSSC'de ölçülmüştür. Fill faktörleri bakımından rGO ve Ppy nanoparçacıkları ile oluşturulan DSSC'lerde oldukça düşük iken, yine MWCNT nanoparçacıkları ile oluşturulan hibrit fotoanotlu DSSC için yüksek olduğu Şekil 4.32 (c) de açıkça görülmektedir.

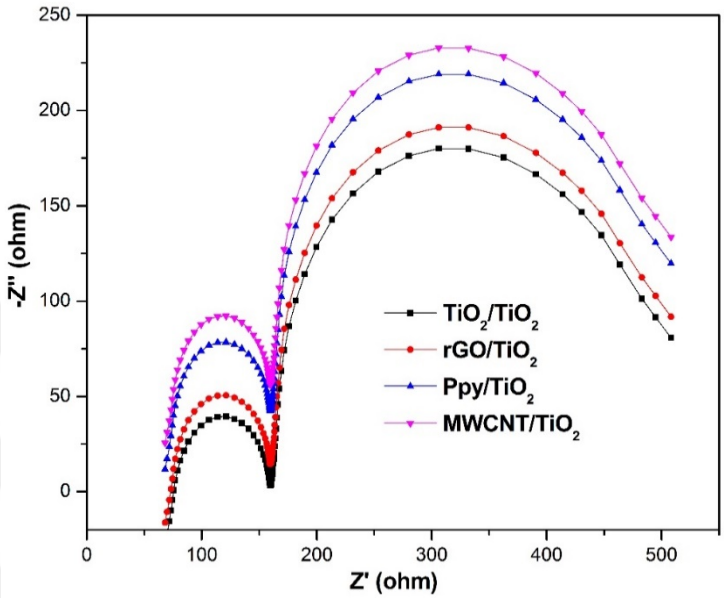






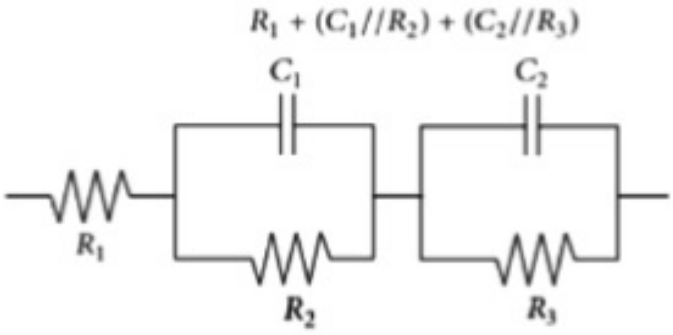
Şekil 4.32 Hibrit fotoanotlu DSSC'lerin Jsc, Voc ve FF değerlerinin değişimleri

Şekil 4.32'da karşılaşılan durumları daha iyi anlayabilmek için hibrit fotoanotlu DSSC'lerin eşdeğer devresine karşılık gelen fiziksel ve fotovoltaik özellikleri Elektrokimyasal empedans spektroskopisi ile tayin edildi. Şekil 4.33'de hibrit-fotoanotlu DSSC'ler için çizilen Nyquist grafiğinde en büyük yarıçap daireye MWCNT nanoparçacıkları ile hazırlanan DSSC'de tespit edildi.



Şekil 4.33 Hibrit fotoanotlu DSSC'lerin Nyquist grafiği

Bu Nyquist grafiğinden yararlanarak eşdeğer devre analizini Şekil 4.34'deki durum temsil etmektedir. Buna göre, R_1 direnci ITO camlardan, $C_1 \| R_2$ TiO_2/boya/elektrolit yüzeyinden, C2‖R3 ise Pt/elektrolit yüzeyinden kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.34 Hibrit fotoanotlu DSSC'lerin eşdeğer devre analizi

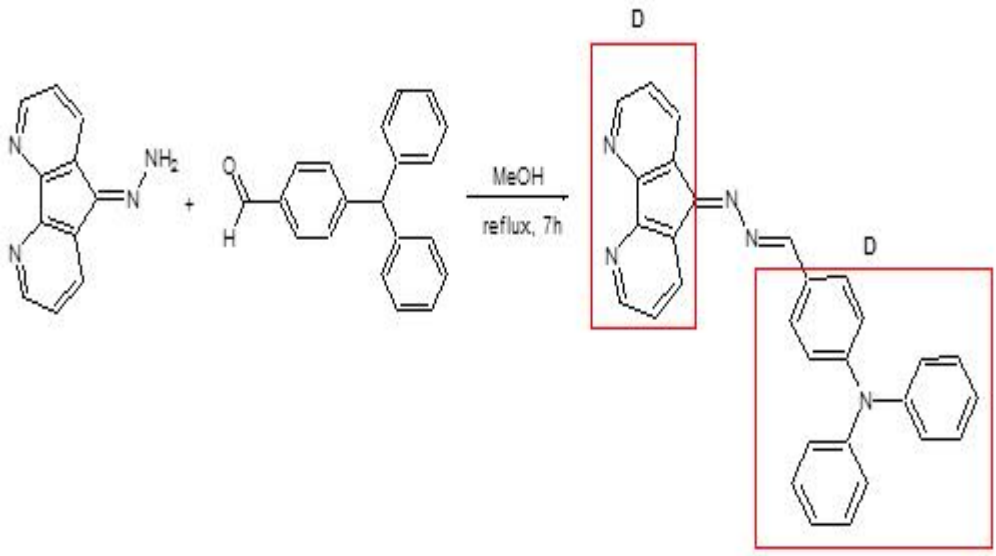
4.5 Beşinci Grup DSSC Oluşturulması ve Sonuçları

Bu bölümde son zamanlarda DSSC'lerde sıklıkla kullanılan 4,5-Diazafluoren organik boyaların kullanımı ile pil verimliliklerine etkisi araştırıldı. Yukarıdaki çalışmalarda ftalosiyanin ve porfirazin ile DSSC'deki etkin rolleri araştırılmış ve D-π-A yapılı organik boyaların daha tercih edilebilir fikri oluşmuştur. Bu nedenle 4,5-Diazafluoren organik boyaların kullanımı için fikir yürütüldü. Özellikle Zn metal ile yapılan ftalosiyanin ve porfirazin boyalar ile yapılan fotovoltaik ölçümlerde iyi sonuçlar verdiğinden, 4,5-Diazafluoren organik boyalarına Zn metali bileşiğe eklendi.

Bu tez çalışmasında 4,5-Diazafluoren organik boyaların metalsiz ve Zn türevli bileşikleri ile elde edilen DSSC'lerin fotovoltaik özelliklerini inceledi. 4,5-Diazafluoren organik boyaların sahip olduğu D-pi-A yapısından dolayı TiO_2 yüzeyine daha iyi tutunacağı ve bu nedenle pil performanslarının kayda değer biçimde artacağı düşünüldü.

Bu çalışmada kullanılan 4,5-Diazafluoren organik boyaya kısaca DF, Zn metal ile oluşturulan kompleksinide kısaca DF-Zn diye adlandırdık. 4,5-Diazafluoren-9-one,4,5-Diazafluorenone-9-hydrazone,4-(Diphenylamino)benzaldehyde bileşenleri sentezlendi ve literatürde bahsedildiği gibi elde edildi [146-148].

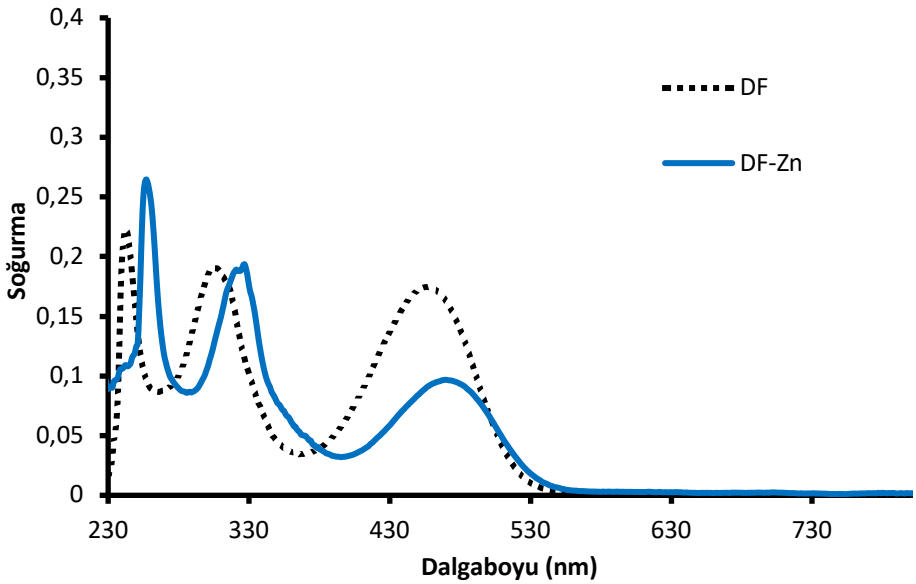
Öncelikle(E)-4(((5H-cyclopenta[1,2-b:5,4-b']dipyridin-5-ylidene)hydrazono)methyl)-N,N-diphenylaniline) (DF, ligand) 4,5-Diazafluoren boya sentezlendi (Şekil 4.35) [149].



Şekil 4.35 4,5-Diazafluorene ligand (DF) boyanın sentez şeması [149]

DF ve DF-Zn kimyasal yapılarını saptayabilmek için FT-IR, UV-Vis spektrometreler, NMR ve Kütle sepektromesi ve Elemantal analiz ile çalışıldı. Elde edilen FTIR, optik ve NMR sonuçları şu şekilde ölçüldü: 0.035 (70.0 %), FTIR (KBr, cm-1): 3042-3054 (Ar, w), 2925-2950 (-CH-, m), 1595 (C=Nfluorene, s), 1625 (HC=N, w), 1272 (Ar-N, s). UV-vis (CHCl3) λmax/nm (logε/dm3mol-1cm-1): 242 (4.35), 305 (4.27), 456 (4.24). 1H NMR veri (CDCI3), (δ: ppm): 8.56 (s, H, HC=N), 8.15-8.8 (6 H, Arfluorene-H), 7.00-7.31 (m, 14 H, Ar-H). 1C NMR veri (CDCI3), (δ: ppm): 163.30, 159.84, 159.36, 155.81, 152.01, 151.54, 146.53, 137.53, 132.18, 130.46, 129.66, 126.99, 125.94, 124.66, 120.77. MALDI-TOF m/z: 452.18 [M+H]+, Anal. Calcd. for C30H21N5 (451.52). C, 79.80; H, 4.69; N, 15.51. Found: C, 79.82; H, 4.66; N, 15.50 %. DF-Zn bileşiğinin sentezi sonucu elde edilen FT-IR, UV-Vis spektrometre ve NMR sonuçları elde edildi.

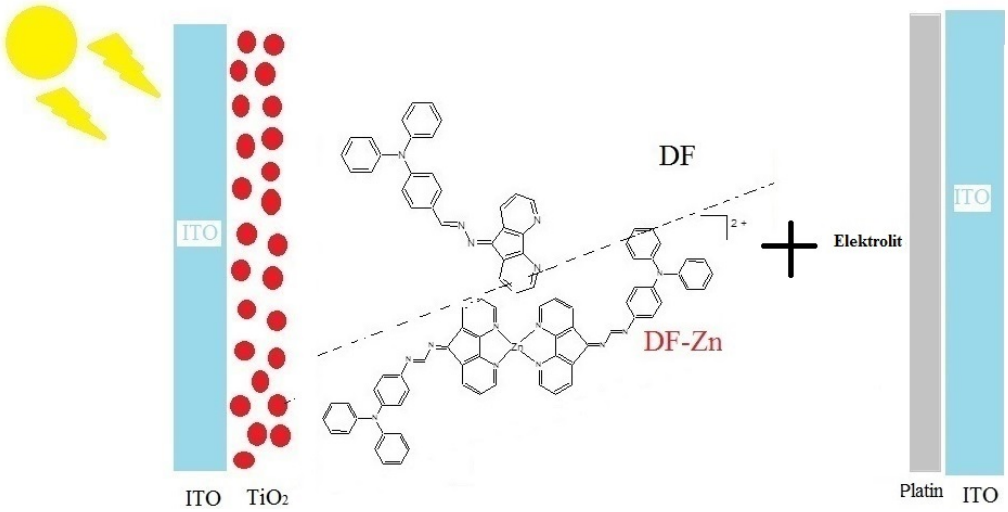
Bu sunuçlar: 0.051 g. (68.0 %) için FTIR (KBr): 3041-3055 (Ar, w), 2930-2972 (-CH-, m), 1580 (C=Nfluorene, s), 1615 (HC=N, w), 1324 (Ar-N, s). UV-vis (CHCl3) λmax/nm (logε/dm3mol-1cm-1): 257 (4.42), 321 (4.28), 470 (3.98). MALDI-TOF m/z: 968.45 [M+H]+. Anal. Calcd. for C60H42N10Ru (967.38): C, 74.41; H, 4.37; N, 14.46 %. Found: C, 74.46; H, 4.39; N, 14.45 %. DF ve DF-Zn için UV-Vis spektrometresi ile görünür bölgedeki optiksel davranışları incelendi. Şekil 4.36'da dalgaboyuna karşılık ışığın soğurma aralıkları gösterilmektedir.



Şekil 4.36 DF ve DF-Zn boyaların dalgaboyuna bağlı olarak ışığı soğurma aralıkları

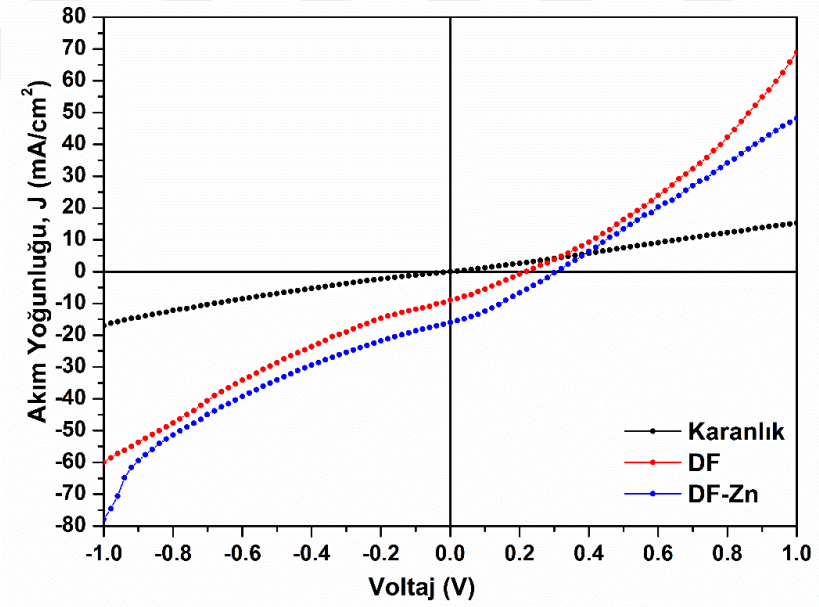
Şekil 4.36 incelendiğinde soğurma spektrumunun kırmızı kayma (red-shift) bölgede oldukları ve oldukça geniş oldukları anlaşılmaktadır. Bu da şunu kanıtlar ki boya-boya ara etkileşimi ya da boya-TiO_2 ara etkileşmeleri mümkündür dolayısıyla TiO_2 elektrotu üzerinde boyanın agregasyon yapma olasılığını arttırır [150, 151]. Dahası, DF ve DF-Zn boyalarının tutunma bağları olmamasına rağmen, bu sayede Ti^{+4} üzerinde bir proton bağlanmasını mümkün kılmaktadır [152, 153].

Işığa duyarlı boyalar ile elde edilen DSSC yapısı oluşturmak için yukarıda sentezlenen DF ve DF-Zn boyalar kullanılarak Şekil 4.37'deki gibi biraraya getirildi. ITO üzerine TiO_2 onunda üzerinde DF ve DF-Zn boyaları, karşıt elektrot olarak da ITO üzerine platin kullanılarak pil yapısı gerçekleştirildi. Elektrolit olarak yine iyodür çözeltisi tercih edildi.



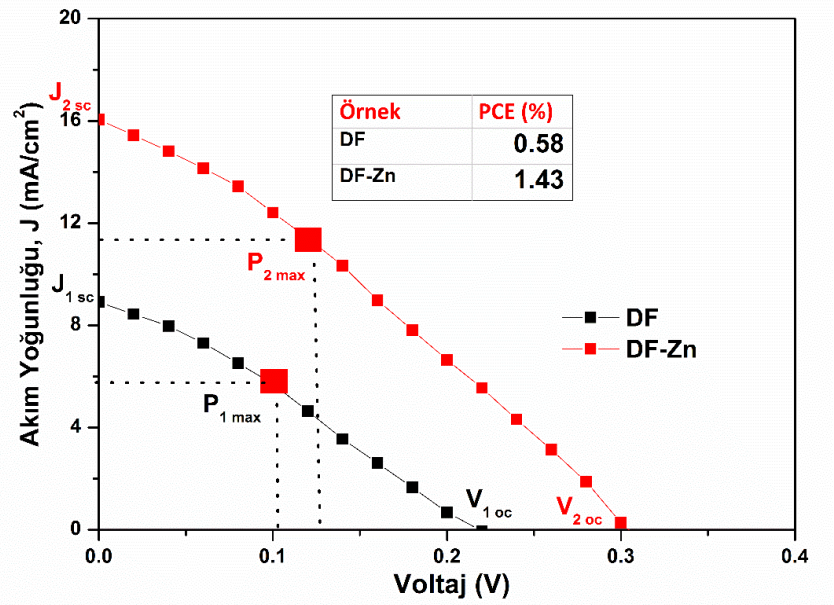
Şekil 4.37 DF ve DF-Zn boyaları ile elde edilen DSSC'lerin yapısı

DF ve DF-Zn boyalarıyla elde edilen DSSC'lerin fotovoltaik ölçümleri Solar100Solar 1.5G güneş simülatörü ve Keithley 2400 dijital güç kanyağı vasıtasıyla ölçüldü. Şekil 4.38'da karanlık ve aydınlık ortamlarda ölçülen DSSC'lerin akım-voltaj karakteristikleri görülmektedir.



Şekil 4.38 Karanlık ve aydınlık ortamlardaki DF ve DF-Zn ile yapılan DSSC'lerin akım-voltaj karakteristikleri

DSSC'lerin efektif alanları 0.88 cm^{2}'dir. Akım-Voltaj karaktersitiklerinden Zn türevli DSSC'nin DF odaklı DSSC'den daha iyi ışık hapsettiği söylenebilir.



Şekil 4.39 Aydınlık ortamda DF ve DF-Zn boyalar ile elde edilen DSSC'lerin akım-voltaj durumları

Fotovoltaik pil verimliliklerini hesaplayabilmek için Şekil 4.39'dan yararlanıldı.

Elde edilen Jsc, Voc ve FF gibi değerler yardımıyla Tablo 4.10 oluşturuldu.

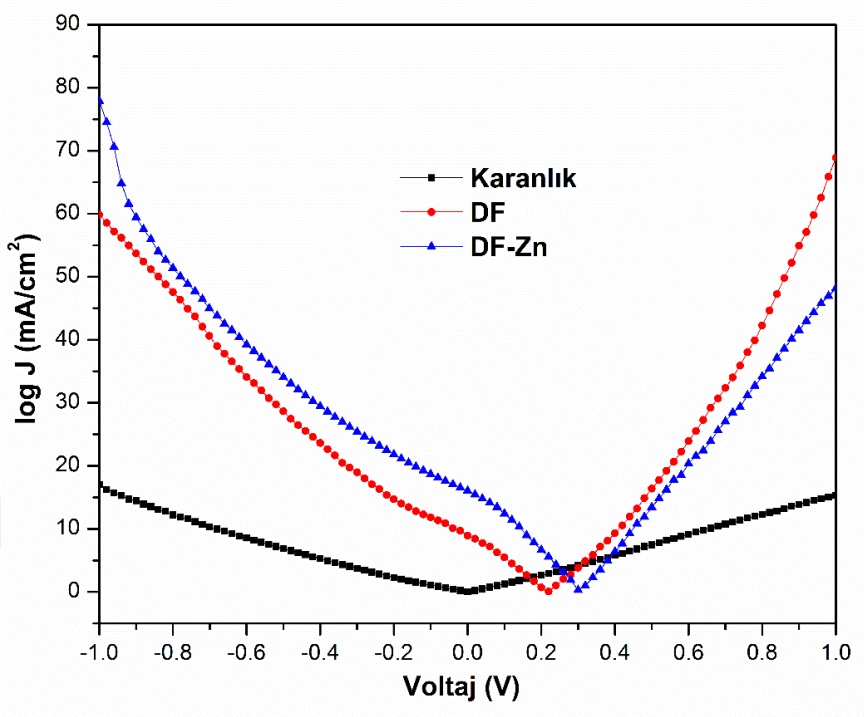
Tablo 4.10 DF ve DF-Zn organik boyalar için DSSC'lerin fotovoltaik performansları

Örnek	***$J_{mp}(mA/cm^2)$***	***V_{mp} (V)***	***$J_{sc}(mA/cm^2)$***	***V_{oc} (V)***	***FF***	***PCE (%)***
DF	5.70	0.102	8.60	0.22	0.307	0.580
DF-Zn	11.38	0.126	16.08	0.31	0.287	1.430

Tablo 4.10'dan açıkça görüldüğü üzere Zn-DF odaklı DSSC maksimum pil verimliliğine sahiptir. Jsc ve Voc değerlerinin yüksek olması PCE değerini yükseltmiştir.

DF-Zn duyarlı DSSC'nin pil verimliliğinin yüksek olması UV-Vis spektrometresi ile ölçülen ışığı soğurma aralığı ile alakalıdır. DF-Zn duyarlı DSSC'nin daha geniş ışık hapsetme özelliği pil verimliliğinin yüksek olması ile irtibatlıdır [149].

Şekil 4.40 log(J)-V grafiği DF ve DF-Zn duyarlı DSSC'lerin diyot karakteristiklerini anlamak için çizilmiştir. Grafikten de açıkça görüldüğü üzere her iki DSSC'nin Voc değerleri karanlık ortamdaki ölçümlerden yüksek çıkmıştır.



Şekil 4.40 DF ve DF-Zn duyarlı DSSC'lerin Log(J)-V karakteristikleri

5
SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında, son yıllarda 3. nesil güneş pilleri arasında yer alan boya duyarlı güneş pillerin (DSSC) üretimi ve geliştirilmesi üzerinde yeni ve iyileştirici metodlar geliştirildi. DSSC'nin pil verimliliğini artırmak için anot-boya-katot üçlüsünün etkileri ayrı ayrı DSSC yapılarda incelendi. Beş farklı güneş pili grubu oluşturularak ideal bir DSSC için anot, katot ve ve boya belirlendi.

Birinci grup DSSC'lerde ışığa hassas boya olarak porfirazin boya kullanıldı. Metalsiz ve metal katkılı (Zn, Mg, Co ve Ni) porfirazinler kendi içlerinde kıyaslandı. ZnPz DSSC'nin diğer fotovoltaik pillerden daha iyi pil verimliliğine sahip olduğu ölçüldü. ZnPz DSSC'nin pil verimliliği 5.40% iken metalsiz ve diğer metal katkılı porfirazin bazlı DSSC'lerin pil verimlilikleri sırasıyla 2.14, 2.17, 2.21 ve 2.81% olarak ölçüldü. ZnPz DSSC'nin pil verimliliğinin yüksek olması ZnO iyi bir yarıiletken olması ve görünür bölgede ışığı çok iyi hapsetmesi ile açıklandı.

İkinci grup DSSC çalışmasında elektrolitin sızdırma ve elektron iletimdeki engelleme problemlerini gidermek için iyonik iletken polimerik hidrojel (ICPH) tasarlandı. ICPH içine iyodür çözeltisi emdirilerek katıya yakın bir elektrolit çözeltisi ile DSSC yapısı oluşturuldu. ICPH içine emdirilen elektrolit ile saf elektorolit elde edilen DSSC'lerin fotovoltaik performanları karşılaştırıldı. Elde edilen sonuçlara göre ICPH-elektrolit yapının saf elektrolit ile yapılan DSSC'den daha iyi pil verimliliğine sahip olduğu saptandı. Elektrolit hapsedilmesi ile hem DSSC'nin sızdırma problemi giderildi hemde elektron transferinde hidrojelin sahip olduğu bağ yapıları vasıtasıyla elektronun tuzaklanmadan devre üzerinde seyahat ettiği pil verimliliklerinin artışları ile açıklandı.

Üçüncü grup DSSC çalışmasında Pt malzemesine alternatif olabilecek yeni bir katot malzeme üretildi. GaAs alttaş üzerine termal buharlaştırıcı vasıtasıyla Au büyütüldü. Bu DSSC'lerde ftalosiyanin boyalar kullanıldı.

Metalsiz ftalosiyanin (H_2Pc) ve metal (CoPc ve ZnPc) katkılı ftalosiyaninler kullanılarak DSSC'ler oluşturuldu. Fotovoltaik performansları karşılaştırıldığında 1.72% pil verimliliği değeri ile ZnPc-DSSC diğer DSSC'lerden iyi bir elektron üreten boya olduğu ölçümler sonucunda rapor edildi. CoPc ve H_2Pc bazlı DSSC'lerin pil verimlilikleri de 1.09 ve 1.07% olarak hesaplandı. Bu çalışma sonunda altının platine alternatif olabileceği ama ekonomik-verimlilik açıdan DSSC'lerde kullanımı için uygun olmadığı anlaşıldı.

Dördüncü grup çalışmasında yukarıdaki katot iyileştirmesine karşın, fotoanot tabakasının tasarlanması ve modifiye edilmesi üzerinde duruldu. Kullanılan saf TiO_2 yarıiletkene MWCNT, rGO ve Ppy nanoparçacıkları eklenerek hibrit TiO_2 tabakaları oluşturuldu. Kendi içlerinde karşılaştırıldığında, hibrit TiO_2 bazlı DSSC'lerden MWCNT nanoparçacıkları ile elde edilen hibrit fotonaotlu DSSC'nin hem diğer hibrit fotoanotlu DSSC'lerden hemde saf TiO_2 yarıiletken ile elde edilen DSSC'den daha iyi pil verimliliğine sahip olduğu görüldü. Tablo 5.1'e 100mW/cm^2 ışık şiddeti altında DSSC'lerin pil verimlilikleri işlendi. Tablo 5.1'deki sonuçlara göre, en yüksek Jsc değeri Ppy/TiO2 fotoanotlu DSSC'de ölçülürken, en yüksek Voc ve FF değerleride MWCNT nanoparçacıkları ile hazırlanan DSSC'de kayıt edilmiştir.

Tablo 5.1 100mW/cm^2 ışık şiddeti altında saf ve hibrit TiO_2 DSSC'lerin pil verimlilikleri

Örnek	**Jmp (mA/cm^2)**	**Vmp (V)**	**Jsc (mA/cm^2)**	**Voc (V)**	**FF**	**η (%)**
TiO_2/TiO_2	6.90	0.47	8.88	0.87	0.419	3.25
TiO_2+MWCNT	7.03	0.66	9.97	1.37	0.474	6.48
TiO_2+rGO	7.15	0.49	9.65	1.03	0.352	3.49
TiO_2+Ppy	7.47	0.62	10.53	1.26	0.349	4.63

Beşinci grup DSSC çalışmasında ise son zamanlarda yaygın olarak kullanılan fluorene boyalar kullanılarak fotovoltaik performansları irdelendi. 4,5 Diazafluorene boya ve Zn katkılı 4,5 Diazafluorene boyalar ile iki DSSC oluşturuldu. Pil verimlilikleri sırasıyla 0.5% ve 1.43% olarak hesaplandı. Pil verimliliklerin düşük olmasına rağmen bu tür boyalar ile yapılan ilk çalışmalar olması nedeniyle yeni ve kayda değer gelişme olarak görüldü.

Zn katkılı boyaların (ZnPz, ZnPc ve ZnDF) elektron üretme kapasiteleri kıyaslandığında ZnPz bazlı DSSC'nin daha iyi ışık hapsedici ve elektron üretici olduğu Tablo 5.2'deki sahip olduğu fotovoltaik değerlerle ispat edildi.

Tablo 5.2 ZnPz, ZnPc ve Zn-DF bazlı boyaların DSSC'deki rolleri

Örnek	**Jmp (mA/cm^2)**	**Vmp (V)**	**Jsc (mA/cm^2)**	**Voc (V)**	**FF**	**η (%)**
ZnPz	6.93	0.79	8.03	1.27	0.53	5.40
ZnPc	6.602	0.26	8.715	0.36	0.547	1.72
Zn-DF	11.38	0.126	16.08	0.31	0.287	1.43

Şunu da belirtmek gerekir ki Tablo 5.2'de elektron üretme olarak fikir versede, DSSC yapılarındaki katot elektrotların farklı olmaları pil verimliliklerinin düşük olmasına neden olmuş olabilir. Jsc değerleri göz önüne alındığında fotoakım olarak Zn-DF bazlı DSSC'nin daha iyi ışık hapsettiği söylenebilir.

Pilin performansını en çok etkileyecek durumlardan diğeri ise doğru malzeme seçimidir. Pil üzerine düşen ışık sonucu oluşan eksiton denilen elektron-hole çiftinin verimli bir ayrışma süreci için vericinin (donor) LUMO (en düşük boş moleküler orbital (the lowest unoccupied molecular orbital) seviyesi alıcının LUMO seviyesinden yüksek olmalıdır. Bu şekilde elektron transferi başarılı bir şekilde olur. Bunun için en ideal seviye farkı 0,3-0,4 eV civarında olmalıdır.

Özet olarak I-V karakterstik ölçümlerde elde edilen parametreler ile hesaplanan pil verimliliklerine göre, fluorene grubu organik boyaların fitolasiyanin ve porfarazin grubu boyalar ile elde edilen DSSC'lerden daha az fotoelektron ürettiği,

DSSC'lerde hibrit TiO_2 yapılarının genellikle kullanılan saf TiO_2 için geliştirilen daha iyi elektron transferi sağladıkları rapor edildi. Ayrıca pahalı olmasından dolayı katot görevi için kullanılan ITO/Pt yerine GaAs/Au kullanılması katot malzemeler seçimi için alternatif oluşturduğu, Pt yerine kullanılması ekonomi açıdan ve elektrolitin redox tepkimesini iyileştirmeleri bakımından oldukça güçlü katot olduğu bu tez çalışmasında görüldü.

Elektrolitin sızdırma problemini gidermek ve boyanın tekrardan indirgenmesini sağlamada üstlendiği görevin iyiliştirilmesi için iyonik iletken polimerik hidrojellerin kullanımı sonuçlar itibariyle yeni ve anlamlı bir çalışma olduğu elde edilen bulgularla ispatlandı.

KAYNAKÇA

[1] O'Regan, B. ve Grätzel, M., (1991). "A Low-Cost, High-Efficiency Solar Cell Based on Dye-Sensitized Colloidal TiO_2 Films", Nature, 353: 737–740.

[2] O'Regan, B.C. ve Durrant, J.R., (2009). "Kinetic and Energetic Paradigms for Dye-Sensitized Solar Cells: Moving from the İdeal to the Real", Acc. Cehm. Res, 42: 1799-1808.

[3] West, W., (1974). "First Hundred Years of Spectral Sensitizations", Proc. Vogel Cent. Symp. Photogr. Sci. Eng., 18: 35-48.

[4] Moser, J.N., (1987). "Notiz Uber Vestarkung Photoelektricher Strome Durch Optische Sensibilisirung ", Monatsh. Chem., 8: 373-383.

[5] Gerisher, H. ve Tributsch, H., (1968). "Electrochemical Studies on the Spectral Sensitazition of Zinc Oxide with Single Crystals", Ber. Bunsen. Phys. Chem., 72: 437-445.

[6] Tributsch, H., ve Gerisher, H., (1969). "Electrochemical Studies on the Mechanism of Sensitazition and Zinc Oxide with Single Crystals", Ber. Bunsen. Phys. Chem., 73: 251-260.

[7] Namba, S., ve Hishiki, Y., (1965). "Color Sensitization of Zinc Oxide with Cyanine Dyes", Journal of Phys. Chem., 69: 774-779.

[8] Tributsch, H., (1972). "Reaction of Excited Chlorophyll Molecules at Electrodes and in Photosynthesis ", Photochem. Photobiol., 16: 261-269.

[9] Spitler, M. T., ve Parkinson, B.A., (2009). "Dye Sensitization of Single Crystal Semiconductor Electrodes ", Acc. Chem. Res., 42: 2017-2029.

[10] Katoh, R., Furube, A., Barzykin, H., ve Tachiya, M., (2004). "Kinetics and Mechanism of Electron İnjection and Charge Recombination in Dye-Sensitized Nanocrystalline Semiconductors", Coordination Chemistry Reviews, 248: 1195-1213.

[11] Chou, T. P., Zhang, Q., ve Cao, G., (2007). "Effects of Dye Loading Conditions on the Energy Conversion Efficiency of ZnO And TiO_2 Dye-Sensitized Solar Cells", Journal of Phys. Chem., 111: 18804-18811.

[12] Wang, P., Zakeeruddin, S. M., Moser, J. E., Nazeeruddin, M. K., Sekiguchi, T., ve Grätzel, M., (2003). "A Stable Quasi-Solid-State Dye-Sensitized Solar Cell with an Amphiphilic Ruthenium Sensitizer and Polymer Gel Electrolyte", Nature Materials, 2 (6): 402–407.

[13] Gratzel, M., (2003). "Dye-Sensitized Solar Cells", Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 4 (2): 145-151.

[14] Campbell, W. M., Jolley, K. W., Wagner, P., Wagner, K., Walsh, P. J., Gordon, K. C., Schmidt-Mende, L., Nazeeruddin, M. K., Wang, Q., Gratzel, M., ve Officer, D. L., (2007). "Highly Efficient Porphyrin Sensitizers for Dye-

Sensitized Solar Cells", Journal of Physical Chemistry C, 111 (32): 11760–11762.

[15] Bourzac, K., Wrapping Solar Cells Around an Optical Fiber Technology Reviewer, https://www.technologyreview.com/s/416052/wrapping-solar-cells-around-an-optical-fiber/, 31 October 2009.

[16] Benjamin, W., Yaguang, W., Zhong L. W., (2009). "Optical Fiber/Nanowire Hybrid Structures for Efficient Three-Dimensional Dye-Sensitized Solar Cells", Angewandte Chemie International Edition, 48 (47): 8981–8985.

[17] Julian, B., Norman, P., Soo-Jin, M., Robin, H.B., Peng Gao, M., Nazeeruddin, K., ve Grätzel, M., (2013). "Sequential Deposition As A Route to High-Performance Perovskite-Sensitized Solar Cells", Nature Letter, 499: 316–319.

[18] Saçaklı, S., (2015). Fotovoltaik Güneş Hücrelerinde İteratif Yöntemle Doluluk Faktörünün (FF) Sıcaklığa Bağımlılığının İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Sıtkı Koçman Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Muğla.

[19] Türkiye Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı (ETKB), 2014 Aralık Faaliyet raporu, www.eie.gov.tr/duyurular_haberler/document/Turkiye_Ulusal_Yenilenebilir_Enerji_Eylem_Plani.PDF, 13.05.2016.

[20] T.C. Dışişleri Bakanlığı, Türkiyenin Enerji Profili ve Stratejisi, http://www.mfa.gov.tr/Turkiyenin-Enerji-Stratejisi.tr.mfa, 13.05.2016.

[21] T.C. Enerji Piyasası Düzenleme Kurulu (EPDK), Elektrik Piyasası 2011 raporu, www.epdk.org.tr/TR/Dokumanlar/Elektrik/YayinlarRaporlar/YillikRaporlar, 09.03.2016.

[22] Öztürk, A., (2012). Monokristal ve Polikristal Güneş Pili Modüllerinin Mevsimsel Performanslarının İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Tunceli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Tunceli.

[23] Becquerel, A. E. (1839). "Recherches Sur Les Effets De La Radiation Chimique De La Lumiere Solaire Au Moyen Des Courants Electriques", Comptes Rendus de L´Academie des Sciences, 9:145-149.

[24] W. Smith., (1873). "Effect of Light on Selenium During The Passage of An Electric Current", Nature, 7: 303.

[25] Adams, W.G. ve Day, R. E., (1876). "On The Action of Light On Selenium" Proceedings of the Royal Society of London, 25: 113-117.

[26] Ballıpınar, F., (2008). Çinko Oksit (Zno) Nanoyapıların Organik Güneş Pillerinde Uygulaması, Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü. Enerji Enstitüsü, İstanbul.

[27] Küpeli, A. Ö., (2005). Güneş Pilleri ve Verimleri, Yüksek Lisans Tezi, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.

[28] Goetzberger A., Hebling C., ve Schock H.W., (2003). "Photovoltaic Materials, History, Status and Outlook", Materials Science and Engineering, 40: 1-46.

[29] Meissner D., (1999). "Plastic Solar Cells", Photon, 2: 34-37.

[30] Schön, J., Kloc, C., ve Batlogg, B., (2000). "Doped Pentacene for Efficient Photovoltaic Devices", 16th International Photovoltaic Solar Energy Conference, Glasgow.

[31] Arango, A.C., Johnson, L.R., Bliznyuk, V.N., Schlesinger, Z., Carter, S.A., ve Horold, H.H., (2000). "Efficient Titanium Oxide/Conjugated Polymer Photovoltaics for Solarenergy Conversion", Adv. Mater, 12: 1689-1694.

[32] Hoppe, H. ve Sariciftci, N.S., (2004). "Organic Solar Cells: An Overview ", Journal of Mater. Res., 19: 1924-1945.

[33] Mathew, S., Yella, A., Gao, P., Baker, R.H., Curchod B.F.E. ve Astani, N.A., (2014). "Dye Sensitized Solar Cells with %13 Efficiency Achieved Through The Molecular Engineering of Porphrin Sensitizers", Nat. Chem, 6: 242-247.

[34] Yella, A., Lee, H.W., Tsao, H.N., Yi, C., Chandiran, A.K., ve Nazeeruddin, M.K., (2011). "Porphyrin-Sensitized Solar Cells with Cobalt (II/III)-Based Redox Electrolyte Exceed 12 Percent Efficiency", Science, 334: 629-634.

[35] Shi, Y., Zhu, C., Wang, L., Zhao, C., Li, W., Fung, K.K., ve arkadaşları., (2013). "Ultrrarapid Sonochemical Synthesis of ZnO Hierarchical Structures: From Fundamental Research to High Efficiencies Up To 6.42% for Quassi-Solid Dye-Sensitized Solar Cell", Chem. Mater., 25: 1000-1012.

[36] Snaith, H.J., ve Ducati, C., (2010). "SnO_2 Based Dye-Sensitized Hybird Solar Cells Exhibiting Near Unity Absorbed Photon-to-Electron Conversion Efficiency", Nano Lett., 10: 1259-1265.

[37] Son, D.Y., Lee, C.R., Shin, H.W., Jang, I.H., Jung, H.S., Ahn, T.K., ve arkadaşları., (2015). "Understanding the Role of the Dye/Oxide İnterface Via SnO_2 Based MK-2 Dye-Sensitized Solar Cells", Phys. Chem. Chem. Phys., 17: 15193-15200.

[38] Ghosh, R., Brennaman, M.K., Uher, T., Ok, M.R., Samulski, E.T., Mcneil, L.E., ve arkadaşları., (2011). "Nanoforest Nb_2O_5 Photoanodes for Dye-Sensitized Solar Cell by Pulsed Layer Deposition", ACS Appl. Mater. İnterfaces, 3: 3929-3935.

[39] Guo, E., ve Yin, L., (2015). "Tailored $SrTiO_3/TiO_2$ Heterojunctions for Dye-Sensitized Solar Cell With Enhanced Photoelectric Conersion Performance", J. Mater Chem. A., 3: 13390-13401.

[40] Hwang, D., Jin, J.S., Lee, H., Kim, H.J., Chung, H., Kim, D.Y., ve arkadaşları., (2014). "Hierarchically Structured Zn_2SnO_4 Nanobeads for High-Efficiency Dye-Sensitized Solar Cell", Sci. Rep., 4: 7353-7359.

[41] Ngamsinlapasathiani, S., Pavasupree, S., Suzuki, Y. ve Yoshikav, S., (2006). "Dye Sensitized Solar Cell Made of Mesoporous Titania by Surfactant-Assisted Templating Method", Solar Energy Materials & Solar Cells, 90: 3187-3192.

[42] Frank, A.J., Kopidakis, N. ve Lagemaat, J., (2004). “Electrons in Nanostructured TiO2 Solar Cells: Transport, Recombination and Photovoltaic Properties”, Chemistry Reviews, 248:1165-1179.

[43] Mor, G.K., Varghese, O.K., Paulose, M., Shankar, K., Grimes, C.A., (2006). “A Review on Highly Ordered, Vertically Oriented TiO_2 Nanotube Arrays: Fabrication, Material Properties, and Solar Energy Applications”, Solar Energy Materials & Solar Cells, 90: 2011-2075.

[44] Roy, P., Albu, S.P., Schmuki, P., (2010). “TiO_2 Nanotubes in Dye-Sensitized Solar Cells: Higher efficiencies by Well-Defined Tube Tops”, Electrochemistry Communications, 12: 949-951.

[45] Benko, G., Kallioinen J., Korppi-Tommola, I., Yartsev, A.P., ve Sundstrom, V., (2002), “Photoinduced Ultrafast Dye-to-Semiconductor Electron İnjecton from Nonthermalized and Thermalized Donor States”, J.Am. Chem. Soc., 124: 489-493.

[46] Ramakrishana, G., Ajay K. S., Dipak K. P., ve Hirendra N. G., (2004). “Slow Back Electron Transfer in Surface-Modified TiO_2 Nanoparticles Sensitized by Alizarin “, J. Phys. Chem, B, 107: 1701-1707.

[47] Deb Nath, NC., Kim, JC., Kim, KP., Yim, S., ve Lee, J.J., (2013). “Deprotonation of N3 Adsorbed On TiO_2 for High-Performance Dye-Sensitized Solar Cell”, J. Mater. Cehm. A, 1: 13439-13442.

[48] Zhang, X.L., Huang, F., Chen, Y., Cheng, Y-B ve Amal, R., (2013). “An Over %10 Enhancement of Dye-Sensitized Solar Cell Efficiency by Tunning Nanoparticle Packing”, RSC. Adv., 3: 17003-17006.

[49] Wang, P., Zakeeruddin SM., Moser JE., Nazeeruddin MK., Sekiguchi, T., ve Gratzel., M., (2003). “A Stable Quassi-Solid-State Dye-Sensitized Solar Cell with An Ampliphilic Ruthenium Sensitizer and Polymer Gel Alectrolyte”, Nat. Mater., 2: 402-407.

[50] Wang, P., Zakeeruddin SM., Exnar, I., ve Gratzel, M., (2002). “High Efficiency Dye-Sensitized Nanocrystalline Solar Cell Based On İonic Liquid Polymer Gel Electrolyte”, Chem. Commun., 2: 2972-2973.

[51] Wang, Z.S., Yamaguchi, T., Sugihara, H., ve Arakawa, H., (2005). “Significant Efficiency Improvement of The Black Dye-Sensitized Solar Cell Through Protonation of TiO_2 Films”, Langmuir, 21: 4272-4276.

[52] Hwang, S., Lee, JH., Park, C., Lee, H., Kim, C., Park, C., ve arkadaşaları., (2007). “A Highly Efficient Organic Sensitizer for Dye-Sensitized Solar Cells”, Chem. Comm., 14: 4887-4889.

[53] Matar, F., Ghaddar TH., Walley, K., Dossantos, T., Durrant, JR., ve O’Reagen, B., (2008). “A New Ruthenium Polypyriddl Dye, TG6. Whose Performance in Dye-Sensitized Solar Cells is Surprisingly Close to That of N719, The “Dye To Beat” for 17 years”, J. Mater. Chem., 18: 4246-4253.

[54] Lin, Y., Tsai, CH., Wong, KT., Huang, TW., Hsieh, L., Liu, S.H., ve arkadaşları., (2010). “Organic Dyes Containing Coplanar Diphenyl-

Substituted Dithienosilole Core for Efficient Dye-Sensitized Solar Cell", J. Org. Chem., 75: 4778-4785.

[55] Jin, E.M., Park, K.H., Jin, B., Yun, J.J., ve Gu, H.B., (2010). "Photosensitization of Nanoporous TiO_2 Films With Natural Dye", Phys. Scr., 39: 014006.

[56] Hao, S., Wu. J., Huang, Y., ve Lin, J., (2006). "Natural Dyes As Photosensitizers for Dye-Sensitized Solar Cell", Solar Energy, 80: 209-214.

[57] Sengupta, D., Mondal, B., ve Mukherjee, K., (2015). "Visible Light Absorption and Photosensitizing Properties of Spinach Leaves and Beetroot Extracted Natural Dyes", Spectrochim. Acta A, 148: 85-92.

[58] Sapp, S.A., Elliott, C., Contado, C., Caramori, S., ve Bignozzi, C.A., (2002). "Substituted Polypyridine Complexes of Cobalt (II/III) As Efficient Electron-Transfer Mediators in Dye-Sensitized Solar Cells ", J. Am. Chem. Soc., 124: 11215-11222.

[59] Hattori, S., Wada, Y., Yanigida, S., ve Fkuzumi, S., (2005). "Blue Copper Model Complexes with Distorted Tetragonal Geometry Acting as Effective Electron-Transfer Mediators in Dye-Sensitized Solar Cells", J. Am. Chem. Soc., 127: 9648-9654.

[60] Oskam, G., Bergeron, B.V., Meyer, G.J., ve Searson, P.C., (2001). "Pseudohalagens for Dye-Sensitized TiO_2 Photoelectrochemical Cells ", J. Physc. Chem, B., 105: 6867-6873.

[61] Ye, M., Wen, X., Wang, M., Locazzia, J., Zhang, N., Lin, C., ve Lin, Z., (2015). "Recent Advances in Dye-Sensitized Solar Cells: From Photoanodes, Photosensitizers and Electrolytes to Counter Electrodes", Materials Today, 18: 155-162.

[62] Wang, Z-S., Sayama, K., ve Sugihara, H., (2005). "Efficient Eosin Y-Dye Sensitized Solar Cell Containing Br^- / Br_3^- Electrolyte", J. Phys. Chem. B, 109: 22449-22455.

[63] Byrene, O., Coughlan, A., Surolia, PK., ve Thampi, K.R., (2015). "Succinonitrile-Based Solid-State Electrolytes for Dye-Sensitized Nanocrystalline Solar Cell", Prog. Photovolt., 23: 417-427.

[64] Wang, P., Zakeeruddin, SM., Moser, JE., Baker, RH., ve Gratzel, M., (2004). "A Solvent-Free SeCN / (SeCN) Based Ionic Liquid Electrolyte for High-Efficiency Dye-Sensitized Solar Cells", J. Am. Chem. Soc., 126: 7164- 7165.

[65] Li, L.L., Wu, H.H., Tsahi, C.H., ve Diau, E.W.G., (2014). "Nanofabrication of Uniform and Stabilizer-Free Self-Assembled Platinium Monolayers As Counter Electrodes for Dye-Sensitized Solar Cells", NPG Asia Mater., 6: 118-125.

[66] Lee, Y.L., Chen, C.L., Chong, L.W., Chen, C.H., Liu, Y.F., ve Chi, C.F., (2010), "A Platinium Counter Electrode with High Electrochemical Activity and High Transparency for Dye-Sensitized Solar Cells", Electrochem. Commun., 12: 1662-1665.

[67] Chai, S.I., Kim, K.T., Arshad, S.N., Mo, C.B., ve Hong, S.H., (2005). "Extraordinary Strengthening Effect of Carbon Nanotubes in Metal-Matrix Nanocomposites Processed by Molecular-Level-Mixing", Adv. Mater., 17: 1377-1381.

[68] WeiWei, J., Ning, C., Ying, Z., XiaoDan, Z., Jian, S., ChangChun, W., ve arkadaşları., (2009). "A New Type Counter Electrode for Dye-Sensitized Solar Cells", Sci. China. Ser. E-Tech Sci., 52: 1923-1927.

[69] Hsu, S.H., Li, C.T., SAlunkhe, R.R., Suzuki, N., Yamauchi, Y., ve arkadaşları., (2014). "Platinium Free Counter Electrode Comporised of Metal-Organic-Fremawork (MOF)-Derivated Cobalt Sulfide Nanoparticles for Efficient for Dye-Sensitized Solar Cells", Sci. Rep., 4: 6983-6995.

[70] Yin, X., Xue, Z., ve Liu, B. (2011). "Electrophoretic Deposition Of Zno Photoanode For Plastic Dye-Sensitized Solar Cells", Journal of Power Sources, 196: 2422-2426.

[71] Sarıçiftçi, N.S., Smilowitz, L., Heeger, A.J., ve. Wudl, F. (1992). "Photoinduced Electron Transfer From A Conducting Polymer To Buckminsterfullerene", Science, 258: 1474-1476.

[72] Wienk, M. M., Turbiez, M. G. R., Struijk, M. P., Fonrodona, M., ve Janssena R. A. J., (2006). "Low Band Gap Poly(di-2-thienlthienopyrazine): Fullerene Solar Cells", Appl. Phys. Lett., 88: 153511.

[73] Van Duren, J.K.J., Yang, X., Loos, J., Bulle- Lieuwma, C.W.T., Sieval, A.B., Hummelen, J.C., ve Janssen R.A.J. (2004). "Relating The Morphology of Poly (P-PhenyleneVinylene)/Methanofullerene Blends to Solar Cell Performance", Advanced Functional Materials, 14: 425-434.

[74] Reyes-Reyes, M., Kim, K. ve Carrolla, D. L., (2005). "High-Efficiency Photovoltaic Devices Based On Annealed Poly(3-Hexylthiophene) ", Appl. Phys. Lett., 87: 083506.

[75] Günes, S., Neugebauer, H., Sariciftci, N.S., (2007). "Conjugated Polymer Based Organic Solar Cells", Chem. Rev., 107: 1324–1338.

[76] Brabec, C.J., Sariciftci, N.S., ve Hummelen, J.C. (2001). "Plastic Solar Cells ", Adv. Funct. Mater., 11: 15-21.

[77] Koch, N., Vollmer, A., ve Elschner, A., (2007). "The İnfluence of Water On The Work Function of Conducting Poly(3,4ethylenedioxythiophene)/Poly (Styrenesulfonate) ", Appl. Phys. Lett., 90043512-1/3.

[78] Yan, H., Lee, P., Armstrong, N.R., Graham, A., Evmenenko, G.A., Dutta, P., ve Maraks, T.J., (2005). "High-Performance Hole-Transport Layers For Polymer Light-Emitting Diodes. Implementation of Organosiloxane Cross-Linking Chemistry in Polymeric Electroluminescent Devices ", J.Am. Chem: Soc., 127: 3173-3183.

[79] Ni, J., Yan, H., Wang, A., Yang, Y., Stren, C.L., Metz, A.W., Jin, S.L., Wang, T. Marks, J., Ireland, J.R., ve Kannewurf, C.R., (2005). "MOCVD-Derived Highly Transparent, Conductive Zinc- and Tin-Doped Indium Oxide Thin

Films: Precursor Synthesis, Metastable Phase Film Growth and Characterization, and Application As Anodes in Polymer Light-Emitting Diodes", J.Am. Chem. Soc., 127: 5613-5624.

[80] Çizmecioğlu, H., (2004). Yarıiletken İnce Filmlerin Sol-Jel Tekniğiyle Üretilmesi Ve Özellikleri, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Sakarya.

[81] Duman, S. (2001). $TlGaSe_{2(1-x)}S_{2(x)}$ Yarıiletken Kristallerinin Büyütülmesi Ve Yasak Enerji Aralığının Sıcaklığa Bağlı Değişiminin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi, Erzurum.

[82] Dönmez, Ö. (2013). Düşük Boyutlu Yarıiletken Yapıların Modülasyon Spektroskopisi İle İncelenmesi, Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[83] Yarıiletken Ve Yarıiletken Çeşitleri Hakkında Hazırlanan Ders Notları. http://www.eng.harran.edu.tr/enbesli/SEG/02.Yariiletkenler.pdf. 22.05.2016.

[84] Baş, H., (2015). TlSbSe2 Bileşiğinin Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[85] Ünal, D., (2011). Fermi-Dirac Yaklaşımı Kullanılarak A(III) B(V) Tipi Yarıiletkenlerin Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Tokat.

[86] Eren, E., (2012). Yarıiletken Laserlerin Optik Veriminin Fermi-Dirac Yaklaşımı Yöntemiyle İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Tokat.

[87] Koç, M., (2016). $TlSbS_2$ Yarıiletken Malzemesinin Elektriksel Özellikleri, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[88] Brutting, W., Berleb, S., Muckl, A.G., (2001). "Space Charge Limited Conduction-SCLC With A Field and Temperature Dependent Mobility in Alq Light-Emitting Devices", Synthetic Metals, 122: 99-104.

[89] Linstead, R.P., ve Whalley, M., (1952). "Tetrazaporphin and its Metallic Derivatives, Conjugated Macrocycles – Part XXII", J. Chem.Soc., 4839-4846.

[90] Ficken, G.E., ve Linstead, R.P., (1952). "Tetracyclohexeno-tetrazaporphin, Conjugated Macrocycles, Part XXIII". J. Chem.Soc., 4846-4854.

[91] Hasanov, B., (1997). Çözünür Yeni Kobalt ve Demir Porfirazin Türevlerinin Sentezi, Doktora Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[92] Baerends, E.J., Ricciardi G., Rosa A., ve Van Gısbergen S.J.A., (2002). "A DFT/TDDFT İnterpretation of The Ground and Excited States of Porphyrin and Porphyrazine Complexes", Coordination Chemistry Reviews, 230: 5-27.

[93] Yıldız, G., Akkus, H. ve Gül, A., (2001). "Avoltametric Study of Some Porphyrazines", Monatshefte für Chemie, 132: 659-667.

[94] Kilicarslan, F. A., Erdogmus, A., Erden, I., ve Avciata, U., (2015). "Synthesis and Fluorescence Properties of Metalloporphyrazines Carrying 2-(Ethyl)-1,3-Dioxanethio-Groups", Journal Of Chemıcal Research, 2: 90-97.

[95] Kanat, G., (2009). “Suda Çözülebilir Porfirazin, Siklik Voltametre İle Katalitik Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.

[96] Thompson, J.A., Murata, K., Miller, D.C., Stanton, J.L., Broderıck, W.E., Hoffman, B.M., ve Ibers, J., (1993). “Synthesis of High Purity Phthalocyanines Conductors H2(Pc)I and Ni(Pc)I”, Inorganic Chemistry, 32: 3546-3553.

[97] Kılıçarslan, F.A., (2015). “New Soluble Bis (4-fluorophenyl)-methoxy Substituted Phthalocyanines: Synthesis, Characterization, Spectral, Aggregation and Fluorescence Studies”, J. Chem. Eng. Chem. Res., 2:716-728.

[98] Khelevina, O.G., Berezin, B.D., Petrov, O.A., ve Glazunov, A.V., (1990). “Azaporphyrins and Features of Their Coordination of 3d Metal Salts in Pyridine”, Koord. Khim., 16:1047-1051.

[99] Stuzhin, P.A., Khelevina, O.G., ve Berezin, B.D., (1987). “Kinetics of the Mechanism of the Coordination of Magnesium Salts with Tetraazaporphyrin in Pyridine”, Zh. Fiz.Khim., 61: 82-87.

[100] Stuzhin, P.A., Khelevina, O.G., Metel’kova, S.S., ve Berezin, B.D., (1986). “Kinetics of the Reaction of Tetraazaporphyrin With Manganese $^{(2+)}$, Copper $^{(2+)}$, Zinc and Cadmium Acetates in Ethanol”, Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Khim. Khim. Tekhnol., 29 (5): 19-23.

[101] Karaca, H., (2004). Tetrapirol Türevlerinin Katalitik Etkilerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.

[102] Lina, W., Mao L., Yue Z., Fangyi C., Xuda W., Zhe S., ve Song X., (2014). “Influence of Donor And Bridge Structure in D-A-□-A İndoline Dyes on The Photovoltaic Properties of Dye-Sensitized Solar Cells Employing Iodine/Cobalt Electrolyte”, Dyes and Pigments, 101:270-279.

[103] Youdi Z., Yi X., Yuanpeng X., Linlin Z., Dequan S., ve Chuanhui C., (2015). “Fluorene-Centered Perylene Monoimides As Potential Non-Fullerene Acceptor in Oragnic Solar Cell”, Organic electronics, 21: 184-191.

[104] Sangram K. P., Bo X., ve Aswini K. P., (2016). “Enhanced Photo-Response İn P-Si/Mos2 Heterojunction-Based Solar Cell”, Solar Energy And Solar Cells, 144: 117-127.

[105] Shingo K., Yu U., Hidetoshi M., Kohjiro H., ve Nagatoshi K., (2012). “Organic Dyes With Oligo-N-Hexylthiophene for Dye-Sensitized Solar Cells: Relation Between Chemical Structure of Donor and Photovoltaic Performance”, Dyes and Pigments, 92: 1250-1256.

[106] Fei W., Jian-Lin L., Lawrence T. L. L., Tao C., Min W., ve Lin-Na Z., (2015). “Dye-Sensitized Solar Cells Based On Functionalized Truxene Structure”, Chinese Chemical Letters, 26: 955–962.

[107] Guohua W., Fantai K., Jingzhe L., Wangchao C., Xiaqin F., Changneng Z., Qianqian C., Xianxi Z., ve Songyuan D., (2013). "Influence Of Different Acceptor Groups in Julolidine-Based Organic Dye-Sensitized Solar Cells", Dyes and Pigments, 99: 653-660.

[108] Gupta, K.S.V., Surya P. S., Islam, A., Han, L., ve Chandrasekharam, M., (2015). "Simple Fluorene Based Triarylamine Metal-Free Organic Sensitizers", Electrochimica Acta, 174: 581–587.

[109] Zhang, J., Li, H.-B., Zhang, J.-Z., Wu, Y., Geng, Y., Fu, Q., ve Su, Z.-M., (2013). "A Promising Anchor Group for Efficient Organic Dye Sensitized Solar Cells with Iodine-Free Redox Shuttles a Theoretical Evaluation", J. Mater. Chem. A, 1: 14000.

[110] Kucherak, O. A.; Didier, P.; Mély, Y.; Klymchenko, A. S. 2010. "Fluorene Analogues of Prodan with Superior Fluorescence Brightness and Solvatochromism ", J. Phys. Chem. Lett., 1 (3):616–620.

[111] Hsiu-Chih Y., Li-Hsin C., Wei-Ching W., ve Chin-Ti C. (2004). "Non-doped red organic light-emitting diodes", J. Mater. Chem. 14: 1293-1298.

[112] Danilo D., Yvonne H., Johannes G. V., ve Elizabeth A. G., (2015). "The İnfluence of The Preparation Method of Niox Photocathodes On The Efficiency of P-Type Dye-Sensitized Solar Cells", Coordination Chemistry Reviews, 304:179–201.

[113] Part II-Photovoltaic Cell I-V Characterization Theory and Labview Analysis Code. http://www.ni.com/white-paper/7230/en/ . 24.05.2016.

[114] Çabuk, S., (1992). İnce Film SNO_2/CuO_2 Güneş Pilleri, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.

[115] Köse, S., (1986). Yarıiletken Güneş Pilleri ve Verimlilikleri, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.

[116] Gürbüz, O., Senkal, B. F., İçelli, O., (2016). "Structural, Optical and Electrical Properties of Polypyrrole in An Ionic Liquid", Polymer Bulletin, DOI 10.1007/S00289-016-1856-3.

[117] Kılıçarslan, F. A., Erden, İ., Gürbüz, O., Erdoğmuş, A., Okutan, M., (2016). "The Synthesis of Metal-Free and Metalloporphyrazines Carrying 2-Ethoxytetrahydro-2H-Pyranthio Groups for Dye-Sensitized Solar Cell, Investigation of Spectroscopic and Photovoltaic Properties", Energy and Environment Focus, 5: 1–6.

[118] Gürbüz, O., Gelir, A., Erden, İ., Fırat, Y., ve Okutan, M., (2016). "Role of Ion Conducting Polymeric Electrolyte in Suppressing Deterioration of Cathode Electrodes in Dye-Sensitized Solar Cells", Dyes and Pigments, 134: 269-275.

[119] Yilmaz Y, Gelir A, Salehli F., ve arkadaşları., (2006). "Dielectric Study of Neutral and Charged Hydrogels During The Swelling Process", Journal of Chemical Physics, 125:234705.

[120] Gelir A, Aktas DK, Cianga I., (2006). "Studying The Sol-Gel Transition of Styrene-Divinylbenzene Crosslinking Co-Polymerization Via Excimer Forming Dye Molecules", Polymer, 47: 5843-5851.

[121] Hassan M. M., Ahmed, A.S., Chaman, M., Khan, W., Naqvi, A.H., Azam, A., (2012). "Structural And Frequency Dependent Dielectric Properties of Fe^{+3} Doped Zno Nanoparticles", Mater. Res. Bull., 47: 3952-3958.

[122] Wang, M., ve Dong, S., (2007). "Enhanced Electrochemical Properties Of Nanocomposite Polymer Electrolyte Based On Copolymer With Exfoliated Clays", J. Power Sources, 170: 425-432.

[123] Okutan, M., Coşkun, R., Öztürk, M., ve Yalçın, O., (2015). "Dielectric Properties Of Rhodamine-B And Metal Doped Hydrogels", Physica B, 457: 5–11.

[124] Yalçın, O., Coşkun, R., Okutan, M., ve Öztürk, M., (2013). "Comparison Effects and Dielectric Properties of Different Dose Methylene-Blue-Doped Hydrogels", J. Phys.Chem. B, 117: 8931-8938.

[125] Acar İ, Çakır V, Bıyıklıoğlu Z, Kantekin H., (2012). "Novel Peripherally Tetra-Substituted Octacationic Metal-Free and Metallophthalocyanines: Synthesis, Spectroscopic Characterization and Aggregation Behaviors", Synth Metals, 162: 1546-1557.

[126] Tabanli S, Gelir A, Yilmaz Y., (2014). "Polyacrylamide Hydrogel as an Electrolyte for Oxidation-Based Organic Rectifiers", Polymer Engineering and Science, DOI 10.1002/pen.23906.

[127] Wu, Y., Marszalek, M., Zakeeruddin, S.M., Zhang H Tian, Q., Gratzel, M., Zhu, W., (2012). "High-Conversion-Efficiency Organic Dye-Sensitized Solar Cells: Molecular Engineering On D–A–Π-A Featured Organic Indoline Dyes", Energy Environ. Sci., 5: 8261-8272.

[128] Ogunsipe, A., Durmuş, M., Atilla, D., Gürek, A.G., Ahsen, V., Nyokong, T., (2008). "Synthesis, Photophysical And Photochemical Studies On Long Chain Zinc Phthalocyanine Derivatives", Synth. Metals, 158: 839-847.

[129] Rekha, K., Nirmala, M., Nair, M.G., Anikaluani, A., (2010). "Structural, Optical, Photocatalytic And Antibacterial Activity Of Zinc Oxide and Manganese Doped Zinc Oxide Nanoparticles, Physica B, 405: 3180–3185.

[130] Lee, M. M., Teuscher, J., Miyasaka, T., Murakami, T. N., Snaith, H. J., (2012). "Efficient Hybrid Solar Cells Based on Meso-Superstructured Organometal Halide Perovskites", Science, 338: 643-647.

[131] C.Y. Lin, Y.H. Lai, H. W. Chen, J. G. Chen, C. W. Kung, R. Vittal ve K. C. Ho., (2011). "Highly Efficient Dye-Sensitized Solar Cell With A Zno Nanosheet-Based Photoanode", Energy Environ. Sci., 4: 3448–3455.

[132] Huang, Z.-S., Huaa, T., Tian, J., Wang, L., Meier, H., ve Cao, D., (2016). "Dithienopyrrolobenzotriazole-Based Organic Dyes With High Molar Extinction Coefficient For Efficient Dye-Sensitized Solar Cells", Dyes and Pigments, 125: 229–240.

[133] Huang, Z.S., Cai, C., Zang, X.F., Iqbal. Z., Zeng, H.P., Kuang, D.B., (2015). "Effect Of The Linkage Location İn Double Branched Organic Dyes On The Photovoltaic Performance Of DSSCs", J Mater Chem A, 3: 1333–1344.

[134] Çakar S., ve Özacar, M., (2016). "Fe–Tannic Acid Complex Dye As Photo Sensitizer For Different Morphological Zno Based DSSCs", Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 163: 79–88.

[135] Sepehrifard, A., Chen, S., Stublla, A., Potvin, P. G., Morin, S., (2013). "Effects Of Ligand LUMO Levels, Anchoring Groups and Spacers in Ru(II)-Based Terpyridine and Dipyrazinylpyridine Complexes On Adsorption and Photoconversion Efficiency in DSSCs", Electrochimica Acta, 87: 236–244.

[136] Giribabua, L., Singh, V.K., Kumar, C. V., Soujanya, Y., Reddy, P.Y., Kantam, M., (2011). "Triphenylamine–Phthalocyanine Based Sensitizer For Sensitization of Nanocrystalline TiO_2 Films, Solar Energy, 85: 1204–1212.

[137] Yalçın, O., Coşkun, R., Okutan, M., Öztürk, M., (2013). "Comparison Effects and Dielectric Properties of Different Dose Methylene-Blue-Doped Hydrogels", J. Phys. Chem. B, 117: 8931-8938.

[138] Acar, İ., Çakır, V., Bıyıklıoğlu, Z., ve Kantekin, H., (2012). "Novel Peripherally Tetra-Substituted Octacationic Metal-Free and Metallophthalocyanines: Synthesis, Spectroscopic Characterization and Aggregation Behaviors", Synth Metals, 162: 1546-1557.

[139] Neale, N.R., Kopidakis, N., Lagemaat, J., Grätzel, M., ve Frank, A.J., (2005). "Effect Of A Coadsorbent On The Performance of Dye-Sensitized TiO_2 Solar Cells: Shielding Versus Band-Edge Movement", J. Phys. Chem. B., 109(49): 23183-23189.

[140] Cheng, M., Yang, X., Li, J., Chen, C., Zhao, J., ve Wang, Y., (2012). "Dye-Sensitized Solar Cells Based On A Donor-Acceptor System With A Pyridine Cation As An Electron-Withdrawing Anchoring Group", Chem Eur J, 18: 16196–16202.

[141] Iqbal, Z., Wu, W.Q., Huang, Z., Wang, L., Kuang, D., Meier, D., Cao, D., (2016). "Trilateral Π-Conjugation Extensions of Phenothiazine-Based Dyes Enhance The Photovoltaic Performance of The Dye-Sensitized Solar Cells", Dyes and Pigments, 124: 63–71.

[142] Yanhua, W., Jiansheng, L., Xiaojing, S., Wellin, C., Zhongmin, S., ve Enbo, W., (2014). "A TiO_2 Composite; Synthesis, Characterization, And Application in Dye Sensitized Solar Cells", Journal of Coordination Chemistry, 67: 3873-3883.

[143] Jiu, J., Isoda, S., Wang, F., Adachi, M., (2006). "Dye-Sensitized Solar Cells Based On A Single Crystalline TiO_2 Nanorod Film", J. Phys. Chem. B, 110: 2087–2092.

[144] Feng, X., Shankar, K., Varghese, O.K., Paulose, M., Latempa, T.J., Grimes, C.A., (2008). "Vertically Aligned Single Crystal Tio2 Nanowire Arrays Grown Directly On Transparent Conducting Oxide Coated Glass: Synthesis Details And Applications", Nano Letters, 8: 3781–3786.

[145] Ohsaki, Y., Masaki, N., Kitamura, T., Wada, Y., Okamoto, T., Sekino, T., Niihara, K., Yanagida, S., (2005). "Dye-Sensitized TiO_2 Nanotube Solar Cells: Fabrication And Electronic Characterization", Phys. Chem. Chem. Phys., 7: 4157–4163.

[146] Yuan J.B., Louis M.L., ve Gong, M., (2004). "Synthesis of Efficient Blue and Red Light Emitting Phenanthroline Derivatives Containing Both Hole and Electron Transporting Properties", Tetrahedron Letters, 45: 6361-63.

[147] Zhang, L., ve Li, B., (2009). "A Series of 4,5-Diazafluoren-9-One-Derived Ligands And Their Cu(I) Complexes: Synthesis, Characterization And Photophysical Properties", Inorganica Chimica Acta, 362: 4857-4861.

[148] Deshpande M.S., ve Kumbhar, A.S., (2005). "Mixed-Ligand Complexes of Ruthenium (II) incorporating A Diazo Ligand: Synthesis, Characterization and DNA Binding", Journal of Chemistry Science, 117: 153-157.

[149] Cebeci, C., Kılıçarslan, F.A., Gürbüz, O., Fırat, Y., Okutan, M., ve Erden, İ., (2016). "Synthesis And Photovoltaic Properties of Organic Photosensitizer Using D-P-D Type 4, 5-Diazafluorene Ligand and Derivatives for Efficient Dye-Sensitized Solar Cell", Dyes and Pigments, 134: 77-82.

TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR

İletişim Bilgisi: osgurbuzz@gmail.com

Makaleler

1. Gürbüz, O., Senkal, B. F., İçelli, O., (2016). "Structural, Optical and Electrical Properties of Polypyrrole in An Ionic Liquid", Polymer Bulletin, DOI 10.1007/S00289-016-1856-3.

2. Kılıçarslan, F. A., Erden, İ., Gürbüz, O., Erdoğmuş, A., Okutan, M., (2016). "The Synthesis of Metal-Free and Metalloporphyrazines Carrying 2-Ethoxytetrahydro-2H-Pyranthio Groups for Dye-Sensitized Solar Cell, Investigation of Spectroscopic and Photovoltaic Properties", Energy and Environment Focus, 5: 1–6.

3. Gürbüz, O., Gelir, A., Erden, İ., Fırat, Y., ve Okutan, M., (2016). "Role of Ion Conducting Polymeric Electrolyte in Suppressing Deterioration of Cathode Electrodes in Dye-Sensitized Solar Cells", Dyes and Pigments, 134: 269-275.

4. Cebeci, C., Kılıçarslan, F.A., Gürbüz, O., Fırat, Y., Okutan, M., ve Erden, İ., (2016). "Synthesis And Photovoltaic Properties of Organic Photosensitizer Using D-P-D Type 4, 5-Diazafluorene Ligand and Derivatives for Efficient Dye-Sensitized Solar Cell", Dyes and Pigments, 134: 77-82.

Konferans Bildirileri

1. Bozdoğan, A. Ç., Kırsoy, A**.,** Gürbüz, O., Erden, İ., Kılıçarslan, F.A., ve Okutan, M., (2016). "Role of cathode electrode in dye-sensitized solar cell: Effect of GaAs/Au", 12th International Nanoscience and Nanotechnology Conference (Nanotr12), 03-05 June 2016, Darıca-Kocaeli/Turkey.

2. Firat, Y., Gurbuz, O., Okutan, M., ve Erden, İ. (2016). "Study of Novel Ion Polymeric Hydrogel By İmpedances Spectroscopy", 12th International Nanoscience and Nanotechnology Conference (Nanotr12), 03-05 June 2016, Darıca-Kocaeli/Turkey.

3. Gürbüz, O., Kılıçarslan, F.A., Erdoğmuş, A., Erden, İ., ve Okutan, M., (2016). "Synthesis, Characterization, And Photovoltaic Properties Of Free-Base, Coıı, Mg II, Ni II, And Zn II Containing Porphyrazines As Electron-Transporting Materials For Dye-Sensitized Solar Cells",2nd International Conference on Organic Electronic Material Technologies (OEMT2016), 17-19 May 2016, Çanakkale Turkey.

4. Kılıçarslan, F.A., Gürbüz, O., Okutan, M., ve Erden, İ., (2016). "The Synthesis of D-π-D Derivated 4,5-Diazafluorenone for Dye-Sensitized Solar Cell, Investigation of Spectroscopic and Electrical Properties,2nd International Conference on Organic Electronic Material Technologies (OEMT2016), 17-19 May 2016, Çanakkale Turkey.

5. Orman, Z., Erden, İ., Kılıçarslan, F.A., ve Gürbüz, O., (2016). "Novel D-π-D 4,5-Diazafluorenone and Derivate Dyes for Use in Dye-Sensitized Solar Cell",2nd International Conference on Organic Electronic Material Technologies (OEMT2016), 17-19 May 2016, Çanakkale Turkey.

6. Firat, Y., Gurbuz, O., Gelir, A., ve Okutan, M., (2016). "Synthesis and Dielectric Property of Novel Conducting Polymeric Hydrogel", 2nd International Conference on Organic Electronic Material Technologies (OEMT2016), 17-19 May 2016, Çanakkale Turkey.

Projeler

1. "Boya Duyarlı Güneş Pillerinde Verimliliğin Ve Ömrünün Arttırılmasına Çok Katmanlı Karbon Nanotüplerin Elektrot Olarak Kullanılmasının Etkisi" Başlama/Bitiş Tarihi01.09.2015-01.09.2017 Proje Yürütücüsü Doç.Dr. Mustafa Okutan. Proje Yardımcıları Doç. Dr. İbrahim Erden, Arş.Gör.Dr. Fatma Aytan Kılıçarslan, Arş. Gör. Osman Gürbüz, Arş.Gör. Yıldıray Fırat. Projeyi Destekleyen KuruluşYTÜ/ BAPK. Proje Kodu: 2015-01-01-KAP08. Bütçesi: 23760,14TL.

2. "Metal Katkılı Camsı Yapıların Üretilmesi Ve Optik, Dielektrik Ve Elektron Paramanyetik Rezonans Spektrometresi İle İncelenmesi", Başlama/Bitiş Tarihi01/08/2015-01/08/2017. Proje Yürütücüsü Doç.Dr.Mustafa Okutan. Proje Yardımcıları: Arş. Gör. Osman Gürbüz**,** Arş. Gör. Yıldıray Fırat. Projeyi Destekleyen KuruluşYTÜ/BAPK.ProjeKodu:2015-01-01-KAP07.Bütçesi :24977,88TL.

Ödüller

1. Best Poster Award from 2nd International Conference on Organic Electronic Material Technologies (OEMT 2016) Congress