T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ELEKTROKİMYASAL OLARAK İNDİRGENMİŞ GRAFEN OKSİT (ERGO)-TiO_2 NANOKOMPOZİT ELEKTROTLARIN HAZIRLANMASI VE BOYA DUYARLI GÜNEŞ PİLLERİNDE (DSSC'LERDE) FOTOANOT OLARAK KULLANILMASI

ZEYNEP SELİN BAŞARAN
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

GEBZE
2022

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ELEKTROKİMYASAL OLARAK İNDİRGENMİŞ GRAFEN OKSİT (ERGO)-TiO_2 NANOKOMPOZİT ELEKTROTLARIN HAZIRLANMASI VE BOYA DUYARLI GÜNEŞ PİLLERİNDE (DSSC'LERDE) FOTOANOT OLARAK KULLANILMASI

ZEYNEP SELİN BAŞARAN
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
PROF. DR. ÜMİT DEMİR

GEBZE
2022

T.R.

GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

FABRICATION OF ELECTROCHEMICALLY REDUCED GRAPHENE OXIDE (ERGO)-TiO_2 NANOCOMPOSITE ELECTRODES FOR DYE SENSITIZED SOLAR CELLS (DSSC) AS PHOTOANODE

ZEYNEP SELİN BAŞARAN

A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE

DEPARTMENT OF CHEMISTRY

THESIS SUPERVISOR

PROF. DR. ÜMİT DEMİR

GEBZE

2022

GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ	**YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU**

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 13/01/2022 tarih ve 2022/03 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 21/01/2022 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Zeynep Selin BAŞARAN'ın tez çalışması Kimya Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE
(TEZ DANIŞMANI) : Prof. Dr. Ümit DEMİR

ÜYE : Prof. Dr. Bünyemin ÇOŞUT

ÜYE : Prof. Dr. İlkay ŞİŞMAN

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
……/……/…… tarih ve ……/…….. sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

Boya duyarlı güneş pillerinde (DSSC'lerde) fotoanot olarak kullanılmak üzere, 3-boyutlu sıra düzenli TiO_2/elektrokimyasal indirgenmiş grafen oksit (TiO_2/ERGO) nanokompozitler, oda sıcaklığında grafen oksit (GO) ve Ti^{4+} iyonlarını içeren sulu bir çözeltiden basit, ucuz ve çevre dostu bir yöntem olan tek basamaklı elektrokimyasal ko-depozisyon ile flor katkılanmış kalay oksit (FTO) cam elektrot yüzeyinde eş zamanlı olarak sentezlendi. Üretilen ERGO/TiO_2 nanokompozit filmlerin yapısal ve morfolojik özellikleri X-ışını kırınımı (XRD), X-ışını fotoelektron spektroskopi (XPS), Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopi (EDS) ve Taramalı elektron mikroskopu (SEM) ile karakterize edildi. Güneş ışınlarının UV-görünür ve IR bölgesinden maksimum ışık hasadı sağlamak için ERGO/TiO_2 nanokompozit filmleri ticari N719 ve RK1 boyaları ile duyarlılaştırıldı. Hazırlanan filmlerin optik özellikleri UV-Vis Spektroskopisi ile analiz edildi. Fotovoltaik parametrelerinin belirlenmesi için standart ışıklandırma altında (A.M1.5G) J-V ölçümleri alındı. 0,5 mM N719 ve RK1 boya çözeltilerine 12 saat boyunca daldırılan elektrotların en yüksek güç dönüşüm verimini sergiledikleri görüldü. N719 boyası için, 9,65 mA/cm^2 akım yoğunluğu ve 850 mV açık devre potansiyeli (V_{OC}) veren elektrotun güç dönüşüm verimi 3,53%'e ulaştı. RK1 boyası için ise, 12,83 mA/cm^2 akım yoğunluğu ile 700 mV V_{OC} gösteren elektrot 4,94% güç dönüşüm verimi sergiledi. ERGO'nun çarşaf benzeri yapısı ile TiO_2 nanopartikül yapıların birleşmesi ile hazırlanan ve boya ile duyrarlılaştırılan elektrotlar, saf TiO_2 filmleri ile karşılaştırıldığında önemli derecede yüksek güç dönüşüm verimi gösterdi. Artan güç dönüşüm verimi, ERGO'nun yüksek yüzey alanı sebebiyle üzerinde daha fazla TiO_2 nanopartikül biriktirilmesine olanak sağlamasına ve ERGO'nun hızlı yük transferinden dolayı rekombinasyonu düşürmesine atfedilebilir.

Anahtar Kelimeler: Boya duyarlı güneş pilleri, elektrokimyasal indirgenmiş grafen oksit, TiO_2, elektrokimyasal depozisyon, nanokompozit.

SUMMARY

3-dimensional hierarchical TiO_2/electrochemically reduced graphene oxide (TiO_2/ERGO) nanocomposites were synthesized on fluorine-doped tin oxide (FTO) by one-pot electrochemical co-deposition method that is simple, cheap and environmental-friendly from an aqueous mixture containing graphene oxide (GO) and Ti^{+4} ions simultaneously at room temperature for using as photoanodes in dye-sensitized solar cells (DSSCs). The structural and morphological properties of ERGO/TiO_2 nanocomposite films were characterized by X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), Energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) and Scanning electron microscope (SEM). ERGO/TiO_2 nanocomposite films were sensitized with commercial N719 and RK1 dyes to ensure maximum light harvesting from the UV-visible and NIR region of spectrum of sunlight. Optical properties were analyzed by UV-Vis Spectroscopy. J-V measurements were performed under standard (AM1.5 G) 1 sun illumination to determine the photovoltaic parameters. It was observed the electrodes immersed in 0,5 mM N719 and RK1 dye solutions for 12 hours exhibited the highest power conversion efficiency (PCE). For N719, PCE of the electrode, which gave a current density of 9,65 mA/cm^2 and an open circuit potential (V_{OC}) of 850 mV, reached 3,53%. For RK1, electrode showing V_{OC} of 700 mV with J_{SC} of 12,83 mA/cm^2 showed a PCE of 4,94%. The electrodes prepared by TiO_2 nanoparticule decorated with the sheet-like structure of ERGO showed significantly higher PCE compared to bare TiO_2 films. The efficiency enhancement can be attributed to the fact that ERGO allows more TiO_2 nanoparticles to be deposited on it due to its high surface area and ERGO reduces the recombination rate owing to its high charge transfer.

Keywords: Dye-sensitized solar cells, electrochemically reduced graphene oxide, TiO_2, electrochemical deposition, nanocomposite.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimimin başından sonuna kadar her türlü bilgisini ve tecrübesini benimle paylaşan, vaktini ve sabrını esirgemeden yol gösteren, dünyaya bakışı, bilim merakı, vizyonu ve idealistliği ile örnek aldığım ve yanında çalışmaktan onur duyduğum çok değerli danışman hocam Prof. Dr. Ümit DEMİR'e sonsuz saygı, sevgi ve teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım esnasında bana laboratuvarını açan ve deneyimlerini paylaşan Sakarya Üniversitesi öğretim üyesi, aynı zamanda değerli jüri üyem Prof. Dr. İlkay ŞİŞMAN'a en içten minnet ve teşekkürlerimi sunarım.

BAP-2021-A-101-02 nolu projeye sağladığı maddi destek için GTÜ'ye ayrıca teşekkür ederim.

Tez sürecim boyunca maddi manevi yardımlarıyla yanımda olan laboratuvar çalışma arkadaşlarıma tüm yardımları ve destekleri için teşekkür ederim.

GTÜ Kimya Bölümü öğretim üyelerine, elemanlarına ve yanımda olan tüm araştırma görevlisi arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Yanlarında tüm olumsuzluklardan uzaklaşabildiğim, düştüğümde kaldıran, kalktığımda cesaretlendiren, başarılarıma ve sevinçlerime gönülden ortak olan ve tüm tez sürecimde varlıklarından güç aldığım kıymetli dostlarım Zübeyde Burçin USTA, Gamze Gizem ÖZTÜRK ve Burcu AYDIN'a hayatımda oldukları için teşekkür ederim.

Yüksek lisans yolculuğuna beraber başladığım, idealleri için çalışan başarılı ve güçlü kadınlar olarak hayatımı etkileyen yol arkadaşlarım Ayşe METİN, Övgü GÜRER ve Gülenay ÜZÜM'e tüm süreçte destekçim oldukları için teşekkür ederim.

Motivasyona ve çözüme ihtiyacım olduğu her an yanımda olan, hayallerime ve bana benden çok inanan en büyük destekçim Arş. Gör. Ali YILMAZ'a sonsuz sabrı, sevgisi ve desteği için kalpten teşekkür ederim.

Eğitim hayatım boyunca kararlarıma saygı duyan, eminim ki bugünlere geldiğim için gururla izleyen canım annem, canım babam ve sevgili kardeşime tüm emekleri için teşekkür ederim.

Sanıyorum ki insan sonsuz merak edebilme yetisine sahip ve bizi büyütecek olan da odur. Hayallerimdeki bilim kadınından vazgeçmedim, vazgeçmiyorum. Hevesle ve heyecanla, yeni başlangıçlara…

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiii
TABLOLAR DİZİNİ	xvi
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER	3
2.1. Yenilenebilir Enerji	3
2.2. Fotovoltaikler / Güneş Pilleri	5
2.3. Üçüncü Nesil Güneş Pilleri	7
2.4. Boya Duyarlı Güneş Pilleri	8
2.4.1. Şeffaf İletken Oksit (TCO)	10
2.4.2. Yarı İletken Metal Oksit	11
2.4.3. Elektrolit	12
2.4.4. Boya/Duyarlılaştırıcı	13
2.4.5. Karşıt Elektrot	18
2.4.6. Çalışma Prensibi	18
2.5. Titanyum Dioksit	20
2.6. Grafen, Grafen Oksit, İndirgenmiş Grafen Oksit	24
2.7. DSSC'lerde Nanokompozitlerin Önemi	26
3. KAYNAK ÖZETİ	29
3.1. GO'nun Elektrokimyasal Olarak indirgenmesi	29
3.2. TiO_2'nin Elektrokimyasal Sentezi	38
3.3. Grafen-TiO_2 Nanokompozitlerinin DSSC'lerde Kullanımı	41
4. MATERYAL VE YÖNTEM	45
4.1. Materyal	45
4.1.1. Elektrokimyasal Hücre	45

4.1.1.1. Çalışma Elektrotu 45
4.1.1.2. Referans Elektrot 46
4.1.1.3. Karşıt Elektrot 48
4.1.2. Kimyasallar 49
4.1.3. Cihazlar 50
4.1.3.1. Potansiyostat 51
4.1.3.2. Solar Simülatör ve Kaynak Ölçer 51
4.1.3.3. X-ışınları Kırınımı (XRD) 52
4.1.3.4. X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) 54
4.1.3.5. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) 55
4.1.3.6. Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi (EDS) 57
4.2. Deneysel Çalışmalar 58
4.2.1. TiO_2/ERGO Nanokompozit Elektrotların Hazırlanması 58
4.2.2. Optimum Depozisyon Süresinin Belirlenmesi 59
4.2.3. Optimum GO Oranının Belirlenmesi 59
4.2.4. Boya Çözeltilerinin Çözücü Sistemlerinin Belirlenmesi 60
4.2.5. Boya Adsorpsiyon Süresinin İncelenmesi 61
4.2.6. Karşıt Elektrotun (Katot) Hazırlanması 61
4.2.7. DSSC Montajı 62
4.3. DSSC Parametreleri 63
4.3.1. Kısa Devre Akımı (I_{SC}) 63
4.3.2. Açık Devre Voltajı (V_{OC}) 64
4.3.3. Maksimum Güç (P_{max}) 64
4.3.4. Dolum Faktörü (FF) 64
4.3.5. Güç Dönüşüm Verimi (η) 65
4.3.6. Foton/akım Dönüşüm Verimi (IPCE) 65
5. ARAŞTIRMA BULGULARI 66
5.1. ERGO/TiO_2 Nanokompozit Filmlerin Elektrokimyasal Sentezi 66
5.2. ERGO/TiO_2 Nanokompozitlerinin Yapısal ve Morfolojik Karakterizasyonu 68
5.3. TiO_2/ERGO Nanokompozitlerinin Optik Karakterizasyonu 75
5.4. Optimum Çözücü Sistemlerinin Belirlenmesi 77
5.5. Optimum Depozisyon Süresinin Belirlenmesi 79

5.6. Optimum GO Oranının Belirlenmesi 82
5.7. Optimum Boya Adsorpsiyon Süresinin Belirlenmesi 84
6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA 90

KAYNAKLAR 92
ÖZGEÇMİŞ 103
EKLER 104

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler ve Kısaltmalar		**Açıklamalar**
Å	:	Angstrom
λ	:	Dalga boyu
μA	:	Mikroamper
υ	:	Tarama hızı
η	:	Enerji dönüşüm verimi
Ω	:	Ohm
A	:	Amper
C	:	Konsantrasyon
cm	:	Santimetre
dk	:	Dakika
e	:	Elektron
E_g	:	Yasak enerji bant aralığı
eV	:	Elektron volt
FF	:	Dolum Faktörü
g	:	Gram
I	:	Akım
I_{SC}	:	Kısa devre akımı
J_{SC}	:	Kısa devre akım yoğunluğu
IPCE	:	Foton/akım dönüşüm verimi
M	:	Molar
mA	:	Miliamper
mL	:	Mililitre
mM	:	Milimolar
mS	:	Milisiemens
mV	:	Milivolt
nm	:	Nanometre
N719	:	*Cis*-diisothiocyanato-bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato) ruthenium(II) bis(tetrabutylammonium)

P	:	Güç
P_{max}	:	Maksimum güç
PCE	:	Güç dönüşüm verimi
RK1	:	2-cyano-3-(4-(7-(5-(4- (diphenylamino)phenyl)-4- octylthiophen-2-yl)benzo[c][1,2,5] thiadiazol-4-yl)phenyl) acrylic acid
s	:	Saniye
sa	:	Saat
SHE	:	Standart hidrojen elektrodu
TCO	:	Şeffaf iletken oksit
TWh	:	Terawatt saat
V	:	Volt

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil No:		Sayfa
2.1:	IRENA verilerine göre yenilenebilir enerjilerin yıllar içindeki kurulu kapasite eğilimleri .	4
2.2:	DSSC'ler ile kaplanmış SwissTech Kongre Merkezi Binası (İsviçre).	10
2.3:	ITO ve FTO camları.	11
2.4:	RK1 yapısı.	17
2.5:	N719 ve RK1 boyalarının absorpsiyon spektrumlarının karşılaştırılması.	17
2.6:	DSSC'lerin şematik çalışma prensibi.	20
2.7:	TiO_2'nin rutil, brukit ve anataz faz kristal yapıları.	21
2.8:	(A) anataz, (B) brokit, (C) rutil fazları için UV spektrumu.	22
2.9:	TiO_2'de uyarılma mekanizmaları.	23
2.10:	Grafit ve grafenin yapıları.	24
2.11:	Grafen oksit yapısı.	25
2.12:	1B ve 2B karbon türevlerinin TiO_2 nanoparçacıklar ile birleşimi	28
3.1:	GO film indirgemesinin dönüşümlü voltamogramları.	31
3.2:	Kuvars üzerindeki GNO filmleri ile temas eden GC elektrotun farklı pH değerlerindeki lineer taramalı voltamogramları.	32
3.3:	GO ve indirgeme sonrası ERGO filmleri ile kaplanmış farklı elektrot yüzeyleri.	33
3.4:	Kuvars üzerindeki GO (a,c) ve ERGO (b,d) filmlerinin XPS spektrumları.	33
3.5:	GO sulu çözeltisinde bakır folyo elektrotun dönüşümlü voltamogramı.	35
3.6:	Farklı yüzeylerde biriktirilen ERGO görüntüleri a,b) grafen kâğıt c,d) köpüklü nikel.	36
3.7:	(a) GO'nun doğrudan elektrokimyasal indirgenmesi için alınan dönüşümlü voltamogramı ve (b) GO-adsorplanmış Au elektrodunun dönüşümlü voltamogramı.	37
3.8:	a) Au(111) yüzeyine biriktirilen ERGO filminin geniş ölçekli STM görüntüsü b) Boşluk kusurları (A) ve adsorplanmış atomları (ad-	38

atom) (B) gösteren atomik boyutlu STM görüntüsü.
3.9: Farklı koşullarda büyütülen ITO/TiO_2 elektrotların FESEM görüntüleri. 41
3.10: Sentezlenen GT1.6 filmlerinin SEM görüntüsü. 43
3.11: TrGO nanokompozitlerinin a,b) FESEM ve c,d) HRTEM görüntüleri. 44
3.12: Saf TiO_2 ve TrGO kompozitlerinin Tauc grafikleri ve hesaplanan bant aralıkları. 44
4.1: Çeşitli çalışma elektrotları. 46
4.2: SCE ve Ag/AgCl referans elektrotların yapısı. 48
4.3: Platin karşıt elektrotlar. 49
4.4: Güneş simülatörünün örnek şeması. 52
4.5: X-ışınları oluşumu ve Bragg kanunu. 54
4.6: XPS çalışma prensibi. 55
4.7: SEM'deki elektron-madde etkileşimi. 56
4.8: SEM cihaz donanımı. 57
4.9: FTO-TiO_2/ERGO elektrotunun tavlama sonrası görüntüsü. 59
4.10: DSSC hücresinin Pt karşıt elektrotu. 61
4.11: DSSC şematik gösterimi. 62
4.12: DSSC cihaz tasarımı. 62
4.13: Teorik akım-voltaj eğrileri ve DSSC parametrelerinin şematik gösterimi. 63
5.1: 0,1 M $TiOSO_4$ ve GO (0.5 M KNO_3 içerisinde) (1:1) içeren çözeltide 100 mV/s tarama hızında alınan FTO elektrodun dönüşümlü voltamogramı. 67
5.2: ERGO/TiO_2 filminin XRD spektrumu. 69
5.3: ERGO/TiO_2 filminin XPS spektrumu. 70
5.4: C 1s bölgesinin yüksek çözünürlüklü XPS spektrumu. 71
5.5: Ti 2p bölgesine ait yüksek çözünürlüklü XPS spektrumu. 71
5.6: O 1s bölgesine ait yüksek çözünürlüklü XPS spektrumu. 72
5.7: TiO_2 filmine ait a) 500x ve b) 10000x yakınlaştırma altında SEM görüntüleri. 73
5.8: ERGO/TiO_2 nanokompozitine ait a)10000x b)20000x ve c)50000x yakınlaştırma altında SEM görüntüleri. 74

5.9: ERGO/TiO_2 filmlerinin EDS spektrumu. 75
5.10: a) ERGO/TiO_2, b) ERGO/TiO_2-N719 ve c)ERGO/TiO_2-RK1. 76
5.11: TiO_2, ERGO/TiO_2, ERGO/TiO_2-N719 ve ERGO/TiO_2-RK1'e ait UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumları. 77
5.12: Farklı çözücülerde hazırlanmış N719 içerisine 12 saat daldırılan elektrotların J-V eğrileri. 78
5.13: Farklı depozisyon sürelerinde hazırlanan ERGO/TiO_2-N719 elektrotların J-V eğrileri. 80
5.14: Farklı depozisyon sürelerinde hazırlanan ERGO/TiO_2-RK1 elektrotların J-V eğrileri. 81
5.15: Farklı oranda GO içeren depozisyon karışımlarından hazırlanan elektrotların J-V eğrileri. 83
5.16: Farklı süreler boyunca 0.5 mM N719 boyasına daldırılan elektrotların J-V eğrileri. 84
5.17: Farklı süreler boyunca 0.5 mM RK1 boyasına daldırılan elektrotların J-V eğrileri. 86
5.18: TiO_2 ve ERGO/TiO_2 elektrotların karşılaştırmalı J-V eğrileri. 88

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo No:		Sayfa
2.1:	Yaygın olarak kullanılan rutenyum bazlı organometalik boyalar.	15
2.2:	RK1'in optik ve elektrokimyasal verileri.	17
3.1:	ERGO üretimi için kullanılan bazı deneysel koşullar.	30
4.1:	Laboratuvar çalışmalarında kullanılan kimyasal malzemeler.	49
4.2:	Laboratuvar çalışmalarında kullanılan cihazlar.	50
4.3:	Farklı miktarlarda GO ile hazırlanan depozisyon karışımları.	60
5.1:	Farklı çözücülerde hazırlanmış N719 içerisine 12 saat daldırılan elektrotların fotovoltaik parametreleri.	78
5.2:	Farklı depozisyon sürelerinde hazırlanan ERGO/TiO_2-N719 elektrotların fotovoltaik parametreleri.	80
5.3:	Farklı depozisyon sürelerinde hazırlanan ERGO/TiO_2-RK1 elektrotların fotovoltaik parametreleri.	81
5.4:	Farklı GO miktarları içeren depozisyon karışımlarından hazırlanan elektrotların fotovoltaik parametreleri.	83
5.5:	Farklı sürelerde N719 boyasına daldırılan elektrotların fotovoltaik parametreleri.	85
5.6:	Farklı sürelerde RK1 boyasına daldırılan elektrotların fotovoltaik parametreleri.	86
5.7:	TiO_2 ve ERGO/TiO_2 elektrotların karşılaştırmalı fotovoltaik parametreleri.	88

1. GİRİŞ

Gelişen teknoloji, sanayileşme ve nüfus artışındaki hızlı yükseliş ile dünya çapında oluşan enerji ihtiyacı gün geçtikçe artmaktadır. Bu duruma fosil yakıtların kıtlığı ve bu yakıtların yanması sonucu ortaya çıkan çevre kirliliği ve sera etkisi de eklendiğinde günümüz çevre politikasında büyük endişe kaynağı haline gelmiş ve artan enerji talebine yönelik temiz enerji yaklaşımları benimsenmiştir. Tükenmez bir enerji kaynağı olan güneş, bu arayışa çare olacak alternatif, temiz ve ucuz bir kaynaktır. Güneş ışığını doğrudan elektrik enerjisine dönüştüren sistemlere fotovoltaikler (PV) denir ve silikon (Si) temelli fotovoltaikler 1960'lardan bu yana kullanılmaktadır. Yıllar içerisinde fotovoltaiklere olan ilginin artmasının yanı sıra, Si temelli güneş pillerinin maliyet ve üretim zorlukları ile yeni nesil teknolojilere yönelim başlamış ve bu doğrultuda ikinci nesil ince film teknolojisi ve üçüncü nesil güneş pilleri geliştirilmiştir. Üçüncü nesil olarak tanımlanan fotovoltaikler; organik güneş pilleri, perovskitler, kuantum nokta duyarlı güneş pilleri (QDDSC) ve boya duyarlı güneş pilleri (DSSC) olmak üzere birkaç çeşitten oluşur. DSSC'ler Si tabanlı ticari fotovoltaiklere nazaran düşük maliyetli, kolay üretilebilir ve çevre dostu yeni nesil fotovoltaiklerdir. DSSC'ler temel olarak saydam iletken cam, yarı iletken metal oksit, duyarlılaştırıcı (boya), redoks elektroliti ve karşıt elektrot olmak üzere beş kısımdan oluşur. DSSC'lerde daha yüksek dönüşüm verimlerine ulaşabilmek için yeni yarıiletken malzemeler, bu yarıiletkenlerin sentez yöntemleri, yeni boyar maddeler, elektrolitler, redoks çiftleri, karşıt elektrotlar veya yeni hücre konfigürasyonlarının geliştirilmesi üzerine yapılan araştırmalar yoğun bir şekilde artmaktadır.

DSSC'lerde kullanılacak fotoanot malzemesinin hem elektrolit ortamında kararlı olması hem de daha fazla boyayı destekleyebilecek büyük yüzey alanına sahip olması istenmektedir. Ayrıca, daha yüksek elektron iletim hızına ve düşük rekombinasyon hızına sahip olması DSSC'lerin pil performansının gelişmesini sağlayacak diğer etmenlerdir. Bu özelliklere sahip fotoanot malzemelerinin sentezi ve yeni sentez metotlarının geliştirilmesi oldukça önemlidir. Özellikle yeni nanoyapılı metal oksit yapılarının geliştirilmesi, güneş ışınlarının hasat edilmesinde ve fotoanodun elektron iletim hızının arttırılmasında oldukça önemli yeni nanoteknolojik yaklaşımlar olarak görülmektedir.

Bu tez çalışmasının temel amacı, nanokristalin titanyum dioksit (TiO_2) bazlı DSSC'leri daha basit, ucuz ve temiz bir yöntem ile hazırlamak, aynı zamanda mükemmel optik ve elektronik özelliklere sahip bir malzeme olan indirgenmiş grafen oksit ile nanokompozit yapılar oluşturarak DSSC özelliklerini geliştirmek ve dönüşüm verimini iyileştirmektir. Bu amaç için TiO_2, elektrokimyasal olarak indirgenmiş grafen oksit (ERGO) ile dekore edilmiş, fotonların yüzeyde saçılmasını ve daha fazla etkileşimini sağlayacak 3-boyutlu sıra düzenli yüzey yapıları oluşturulmuştur. Oluşturulan yüzey morfolojisi, hem boya için etkin yüzey alanı sağlamış hem de oluşturulan fotoelektronların daha kısa mesafelerden şeffaf iletken oksit cama (TCO) aktarılmasına yardımcı olmuştur. Ayrıca ERGO katkısı ile iletkenlik arttırılmış, böylece rekombinasyon ihtimali düşürülmüştür. Çünkü grafen; yüksek yük hareketliliği, büyük yüzey alanı, şeffaflığı, mekanik dayanımı, elektrokimyasal aktiviteleri ve daha birçok ilginç optoelektronik özelliği nedeniyle günümüzde merak uyandıran ve yoğun araştırma ilgisi çeken umut verici bir malzemedir [Geim and Novoselov, 2009]. Çalışmanın bir diğer avantajı ise, TiO_2 ve katkılama elementlerinin aynı anda, oda sıcaklığında, ekonomik olarak ek işlemlere gerek duyulmaksızın flor katkılanmış kalay oksit (FTO) cam üzerinde doğrudan hazırlanmış olmasıdır. FTO ile TiO_2'nin birleştirilmesi ile oluşan arayüzeyin; foton soğurulması, yük ayrımı, elektron/hol çiftinin iletimi ve boyanın dönüşümü (yeniden oluşumu) gibi parametrelerinin DSSC'lerde yüksek performans almak için optimize edilmesi gerekmektedir. Fakat bu çalışmada ERGO/TiO_2 nanoyapıları FTO üzerinde doğrudan elektrokimyasal olarak büyütüldüğü için muhtemel arayüzey kusurlarından ve olası kontak problemlerinden kaçınılmıştır.

Tez çalışması kapsamında, bütün bileşenlerin ve çözünmüş O_2'nin aynı elektrokimyasal hücrede yer aldığı, Ti^{4+}'ün ve GO'nun ortak bulk depozisyon potansiyelinde FTO substrat yüzeyinde nanoyapılar oluşturmak üzere, eş zamanlı olarak indirgendiği tek aşamalı bir yöntem ile FTO-ERGO/TiO_2 elektrotlar hazırlandı. Sentezlenen nanokompozit ERGO/TiO_2 filmlerinin yapısal ve morfolojik karakterizasyonları XRD, XPS, SEM ve EDS teknikleri ile yapıldı. N719 ve RK1 duyarlılaştırıcı boyaları yüklenerek hazırlanan nihai fotoanotların, platin karşıt elektrot ve iyodür/triiyodür (I^- / I_3^-) redoks elektroliti ile DSSC'ler oluşturuldu ve fotoakım dönüşüm verimleri ölçüldü.

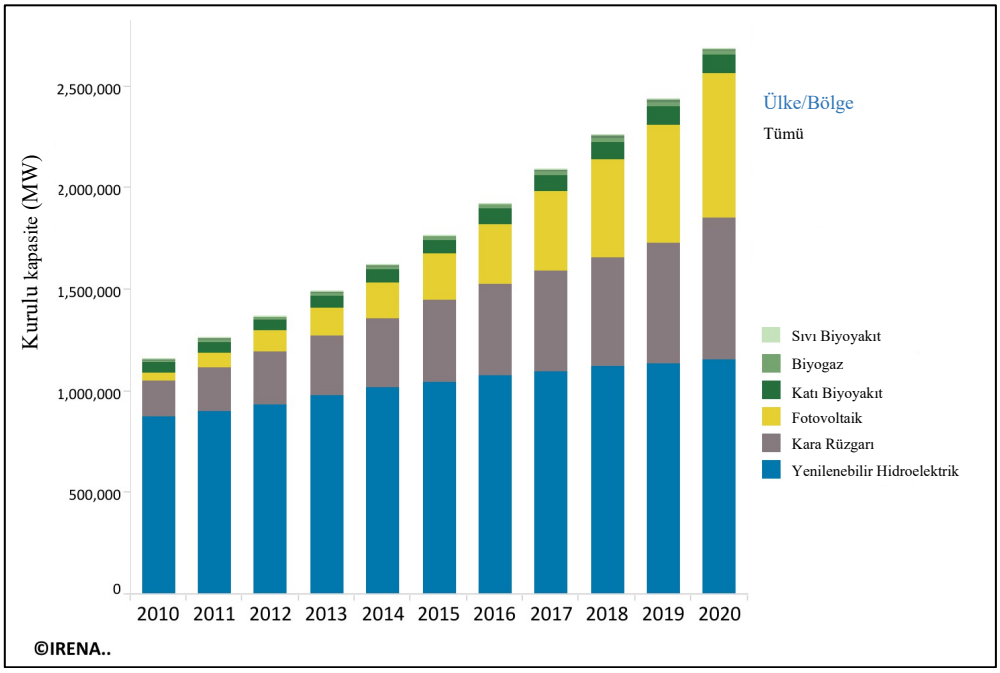
2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Yenilenebilir Enerji

Petrol, doğal gaz, kömür gibi fosil enerji kaynakları 1800'lerin sonlarından günümüze kadar geleneksel olarak kullanılan başlıca enerji kaynakları olmuştur. Fakat fosil yakıtların kısıtlı olması ve giderek tükenmesi ile yükselen fiyatlar muhtemel küresel enerji krizi ile dünyayı karşı karşıya getirmektedir. Ayrıca, bu yakıtların yanması ile oluşan sera gazları ve CO_2 emisyonu ise dünya genelinde geri döndürülemez çevre ve iklim problemlerini kaçınılmaz kılmaktadır. Bu kaygılar ve artan enerji ihtiyacı sonucunda tüm dünya ülkeleri yeni enerji kaynakları arayışına yönelmiştir. Fisyon bunlardan biri olarak önerilmesine rağmen düşük CO_2 kaynağı olarak nükleer enerjinin pahalı oluşu ve radyoaktif atık depolama problemlerinden ötürü çevreye ve insan sağlığına zararlı olması onu tartışmalı konulardan biri haline getirmiştir. Bu hususta, Almanya devrim niteliğinde bir adım atarak ilk kez enerji dönüşümünü Energiewende'i gerçekleştirmek üzere uzun vadeli bir enerji politikası benimsemiştir. 2050 yılına kadar nihai enerji tüketiminin %60'ını yenilenebilir kaynaklardan sağlamayı hedefleyen Energiewende, ayrıca Almanya'daki sera gazı emisyonlarının 2050 yılına kadar %80 ila %95 oranında azaltılması çağrısında bulunmuştur [Pregger et al., 2013]. Yalnızca CO_2 emisyonları için bu hedef en az %85'lik bir azalma gerektirmektedir. Bu talepler için alternatif bir enerji kaynağı olarak yenilenebilir enerji; enerji kriziyle mücadele etmek, sosyal ve ekonomik olarak sürdürülebilir kalkınmayı teşvik etmek ve çevre kirliliğini azaltmak için stratejik bir seçim olarak kabul edilmiştir. Yenilenebilir enerjinin teşvik edilmesi Avrupa Birliği (AB) enerji politikasının da temel taşlarından biridir. 2009'da AB, 2020 yılına kadar toplam enerji ihtiyacının beşte birinin yenilenebilir enerjiden gelmesini zorunlu kılan Yenilenebilir Enerji Yönergesi'ni yürürlüğe koymuştur [EU, 2009]. Yönerge şu anda revize edilmekte olup, 2030 yılına kadar yenilenebilir enerji için %27 paya ulaşma hedefi planlanmıştır [Harjanne and Korhonen, 2019].

Yenilenebilir enerji kabul edilen ortak tanımı ile, kısa süreler içinde kendini yenileyebilen ve tükenmeyen yakıt kaynaklarına dayanan enerjidir [Mohammad, 2019]. Bunlar arasında rüzgâr enerjisi, jeotermal enerji, hidroelektrik, biyokütle, gelgit enerjisi ve güneş enerjisi yer alır. 2009-2019 döneminde yenilenebilir enerji

kaynaklarından üretilen elektrikteki artış, başlıca rüzgâr enerjisi, güneş enerjisi ve katı biyoyakıtlardaki genişlemeden kaynaklanmaktadır. Rüzgâr ve hidroelektrik ile elde edilen elektrik, yenilenebilir kaynaklardan üretilen toplam elektriğin üçte ikisini oluşturmaktadır. Üretilen elektriğin geriye kalan üçte biri ise güneş enerjisi (%13), katı biyoyakıtlar (%8) ve diğer yenilenebilir kaynaklardan (%9) elde edilmektedir. Güneş enerjisi, şu anda elektrik üretiminde rüzgâr ve hidroelektrikten daha düşük bir orana sahip olmasına rağmen, Avrupa İstatistik Ofisi (Eurostat) verilerine göre zaman içerisinde en hızlı büyüyen kaynaktır [Eurostat, 2021]. Aynı zamanda Uluslararası Yenilenebilir Enerji Ajansı (IRENA) verileri de yenilenebilir enerji teknolojileri arasında en hızlı gelişen sistemin fotovoltaikler olduğunu göstermektedir (Şekil 2.1) [IRENA, 2020].



Şekil 2.1: IRENA verilerine göre yenilenebilir enerjilerin yıllar içerisindeki kurulu kapasite eğilimleri.

Güneş enerjisinden elde edilen elektrik 2008'de sadece 7,4 TWh iken, 2019'da 125,7 TWh'ye yükselmiştir ve bu çarpıcı büyüme fotovoltaiklerin çok hızlı geliştiğinin kanıtı niteliğindedir [Eurostat, 2019]. Avrupa Yenilenebilir Enerji Konseyi (EREC) raporlarında 2040 yılında güneşten sağlanan elektriğin 9000 TWh'den fazla üretime ulaşacağı ve güneşin en büyük yenilenebilir enerji kaynağı olacağı öngörülmektedir [EREC, 2006]. Aynı zamanda IRENA tahminlerine göre

güneş enerjisi 2050'de gerekli olacak tüm elektriğin %25'inden fazlasını üretme ve CO_2 emisyonlarını yılda 4,9 Gt azaltma potansiyeline sahip olacaktır ve bu da enerji sektöründeki toplam emisyon azaltma potansiyelinin yüzde 21'ine eşittir [IRENA, 2020]. Bu gelişmeler ışığında ülkeler ve bilim insanları ARGE ve sanayi çalışmalarını fotovoltaiklere yöneltmiştir.

2.2. Fotovoltaikler / Güneş Pilleri

Fotovoltaikler (PV) güneş ışığını doğrudan elektriğe dönüştüren sistemlerdir. PV'lerin ortaya çıkışı, Edmond Becquerel'in 1839'da gümüş klorür (AgCl) veya gümüş bromür (AgBr) kaplanmış platin elektrotları asidik çözelti içerisinde ışığa maruz bırakması ve voltaj ile elektrik akımı oluşumunu "fotovoltaik etki" olarak tanımlamasına dayanır [Becquerel, 1839]. Katı cisimlerde de benzer bir olay ilk olarak selenyum kristalleri üzerinde 1876 yılında G.W. Adams ve R.E. Day tarafından gösterilmiştir [Adams and Day, 1877]. 1883 yılında ise Fritts, ince selenyum filmleri üreterek ilk "ince film" fotovoltaik cihazını tanıtmıştır [Fritts, 1883].

Modern fotovoltaikler için dönüm noktası 1941'de ilk yarı iletken p-n eklemli güneş pillerinin Bell Laboratuvarları tarafından keşfedilmesi ve Russel Ohl tarafından ilkel bir silikon fotovoltaik cihazının tanımlanması ile gerçekleşmiştir [Ohl, 1946]. Bu cihaz, %1'in altında bir dönüşüm verimliliğine ve sınırlı bir çalışma ömrüne sahiptir. Ohl'un keşifleri, fotovoltaik cihazın kendisinden ziyade "negatif ve pozitif" Si'nin tanımlanması için daha fazla dikkat çekmiştir. Bu çalışma yarı iletken özelliklerini kontrol etmede p- ve n-tipi katkı maddelerinin rolünün anlaşılmasını sağlamış ve dolayısıyla mikroelektronik devrimini başlatmıştır [Green, 2002]. 1950'lerin başlarına kadar Si'nin kalitesinde iyileştirmeler ve işleme cihazlarındaki çeşitlilik üzerine çalışmalar yoğunlaşarak devam etmiştir ve Bell Laboratuvarlar'ından Chapin, Fuller ve Pearson, Bell Labs diyotlarının ışığa maruz kaldığında önemli miktarda akım ve voltaj üretebildiğine dair bir gözlemin sonucu olarak silikon güneş pilini geliştirmişlerdir [Kazmerski, 1997]. Bu güneş hücresinin, kullanılan ışınım koşulları altında yaklaşık %6 verim ile önceki hücrelerden daha verimli olduğu belirtilmiştir [Chapin et al., 1954].

Fotovoltaik hücreler kullanılan malzeme ve üretim teknolojilerine göre genelde kronolojik olarak birinci, ikinci ve üçüncü nesil olarak sınıflandırılırlar. Mevcut

fotovoltaik üretimine tek veya çok kristalli silikon levhalara dayalı tek eklemli (single-junction) güneş pilleri hakimdir ve fotovoltaik pazarın yaklaşık %90'ını oluşturmaktadır [Sampaio and González, 2017]. Bu tip tek eklemli silikon aygıtları yaygın olarak birinci nesil olarak anılmaktadır [Bagnall and Boreland, 2008]. Silikon güneş pillerinin 2021 yılı verilerine göre en iyi foto-dönüşüm verimliliği yaklaşık %27'lere [Yoshikawa et al., 2017] [Web 1, 2021] ulaşmasına rağmen, Si kristallerinin yüksek saflıkta olma gerekliliği [Kumar et al., 2020], yüksek maliyet ve çevre sorunlarına sebep olabilecek üretim teknolojileri Si temelli güneş pillerin çözülmesi gereken problemleri arasındadır.

Birinci nesil fotovoltaiklerin yüksek malzeme ve çevresel maliyetlerinden ötürü 1970'lerden sonra alternatif ikinci nesil bir teknoloji tanıtılmıştır. Yaygın olarak bakır indiyum galyum diselenid (CIGS), kadmiyum tellür (CdTe), bakır çinko kalay sülfür (CZTS) ve amorf silikon (a-Si) gibi malzemelerin ince filmlerinden üretilen bu ikinci nesil cihazlar daha az malzeme kullanmayı ve maliyet düşürmeyi amaçlayan tek bağlantılı cihazlardır [Sampaio and González, 2017]. Bu pillerde kullanılan fotoaktif malzemeler genellikle doğrudan geniş bant aralığına sahip olduklarından yüksek absorpsiyon katsayılarına sahip olmaları beklenir [Kumar et al., 2020]. Aynı zamanda 2 μm'den daha ince olarak üretilebilmeleri cam veya esnek bir alt tabaka üzerine film teknikleri kullanılarak hazırlanmalarını sağlar [Shubbak, 2019]. Bu sebeple ince film güneş pilleri olarak da adlandırılırlar. CIGS ince film ailesi için en yüksek verim Nakamura ve arkadaşları tarafından %23,35 olarak raporlanmıştır [Nakamura et al., 2019]. CdTe ince film pilleri için ise dünya rekoru First Solar şirketindedir ve ulaşılan en yüksek verim %21'dir [Green et al., 2021]. Diğer ince filmlere ek olarak Galyum arsenit (GaAs) de bir tür ince film teknolojisi olmasına rağmen, III-V doğrudan bant aralıklı yarı iletken olarak PV sisteminin mevcut tanımında ayrı bir grup olarak da sınıflandırılabilir. Bu tek bağlantılı GaAs %29,1 ile tüm ince film teknolojisindeki rekor verimi sergilemiştir [Green et al., 2019].

Birinci ve ikinci nesil hücrelerin ortak özelliği, performanslarının, tek bant aralıklı cihazlar için Shockley-Queisser (SQ) limitini geçemeyecek olmasıdır. Teorik olarak, bu tek eklemli güneş pillerinin sınırlayıcı verimliliği ilk olarak Shockley ve Queisser tarafından ayrıntılı dengeyi varsayan bir termodinamik işlemle hesaplanmıştır [Shockley and Queisser, 1961]. Ana varsayımlar, yarı iletkenin bant

aralığının üzerindeki tüm ışığın soğurulması ve uyarılmış elektron-boşluk çiftlerinin yalnızca rekombinasyon ile bozunabilmesine dayanmaktadır. Shockley-Queisser verimliliği, 1,1 eV civarında optimal bir bant aralığı ile %30 civarında bir maksimuma sahiptir. Gelen radyasyon gerçek AM1.5G güneş spektrumu olarak alındığında, termodinamik verimlilik sınırı yaklaşık %33 olarak hesaplanmıştır [Andreani et al., 2019].

Birinci nesil güneş pilleri ile karşılaştırıldığında, ikinci nesillerde güneş ışığının absorpsiyonu çok daha yüksektir fakat zayıf yük taşıma, onlar için sınırlayıcı bir faktör olmuştur [Kumar et al., 2020]. Ek olarak, örneğin CIGS temelli piller için küçük alanlı hücreler %22,8 verimine ulaşırken, ticari olarak temin edilen modüller ise %16,1'lik bir verim sunmaktadır. Hücre ve modül arasındaki bu büyük verimlilik farkı ve seri üretimde meydana gelen indiyum arzı, maliyetin aniden yükselmesine sebep olmaktadır [Ramanujam and Singh, 2017]. Tüm bu durumlar, ikinci nesil fotovoltaiklerin ticarileşmesini kısıtlamış ve yeni nesil PV teknolojilerinin araştırılmasına yol açmıştır.

2.3. Üçüncü Nesil Güneş Pilleri

Üçüncü nesil güneş pilleri, p-n eklem tasarımına dayanmadıkları için önceki iki nesilden farklıdır. Çıkış amacı, güneş enerjisini daha geniş bir güneş enerjisi bandı üzerinden daha verimli, daha ucuz ve herhangi bir toksisite olmadan, ticari olarak mevcut olan güneş pillerine alternatifler geliştirmektir. Üçüncü nesil teknolojilerin çoğunun temel vaadi, tek eklemli güneş pillerinin termodinamik Shockley-Queisser limitinin aşılacağıdır. Birinci nesil kristal silikon ve ikinci nesil a-Si, CdTe ve CIGS güneş pillerinde, yalnızca yarı iletken bant aralığına karşılık gelen dar bir dalga boyundaki fotonlar etkin bir şekilde emilir. Yarı iletken bant aralığından daha düşük enerjili fotonlar emilmez ve enerjileri taşıyıcı üretimi için kullanılmazken, bant aralığından daha büyük enerjiye sahip fotonlar emilir ancak fazla enerji ısı olarak kaybedilir. Bu da cihazların voltaj üretimini olumsuz yönde etkiler [Sark et al., 2012]. Üçüncü nesil hücrelerde ise yük ayrımının p-n ekleminde değil, bulk katmanında meydana geldiği bilinmektedir. Bu özelliği sebebiyle bu kayıplardan kurtulmak ve teorik olarak verimi yükseltmek mümkündür.

Üçüncü nesil hücreler; boyaya duyarlı güneş pilleri (DSSC), organik ve polimerik güneş pilleri, kuantum nokta duyarlı güneş pilleri, perovskitler, ve çok

eklemli (tandem) hücreler olmak üzere farklı sistemler içerir [Ananthakumar et al., 2019]. Proses parametreleri değiştirilerek veya modifiye edilerek bu ışığa duyarlı malzemelerin istenen optik ve elektronik özellikleri elde edilebilir [Babar et al., 2020]. Yarı iletkene temas eden fazı, bir elektrolit, sıvı, jel veya katı ile değiştirerek bir foto-elektrokimyasal hücre oluşturmak, klasik katı hal bağlantı cihazından tamamen ayrılmayı mümkün kılmıştır. Nanokristal malzemelerin üretimi ve karakterizasyonunda son yıllarda gerçekleşen olağanüstü ilerleme, bu sistemler için yeni fırsatlar açmıştır. Bu iç içe geçmiş mezoskopik yarı iletken ağlarına dayanan cihazlar, geleneksel cihazlarla rekabet edecek yüksek dönüşüm verimlilikleri göstermiştir [Grätzel, 2003]. Bu cihaz ailesinin temel prensibi, optik absorpsiyon ve yük ayırma işlemlerini, ışık emici malzeme olarak kullanılan duyarlılaştırıcının geniş bant aralığının, nanokristalin yarı iletken ile birleştirilmesidir.

2.4. Boya Duyarlı Güneş Pilleri

Boyaya duyarlı güneş pilleri (DSSC), günümüzün p-n bağlantılı fotovoltaik cihazlarına teknik ve ekonomik olarak güvenilir bir alternatif konsept sağlar. Yarı iletkenin hem ışık absorpsiyonu hem de yük taşıyıcı transferi görevini üstlendiği geleneksel silikon sistemlerinin aksine burada iki işlev birbirinden ayrılır. Işık, geniş bant aralıklı bir oksit yarı iletkeninin yüzeyine adsorplanmış bir duyarlılaştırıcı tarafından absorplanır. Yük ayrımı, boyadan yarı iletkenin iletkenlik bandına foto-indüklenmiş elektron enjeksiyonu yoluyla arayüzeyde gerçekleşir. Nanokristal morfolojiye sahip metal oksit filmleriyle birlikte, geniş bir absorpsiyon bandına sahip olan duyarlılaştırıcının kullanımı güneş ışığının büyük bir bölümünün hasat edilmesine imkân sağlar. Gelen fotonun elektrik akımına neredeyse nicel dönüşümü, UV'den yakın IR bölgesine uzanan geniş bir spektral aralıkta elde edilir [Grätzel, 2004].

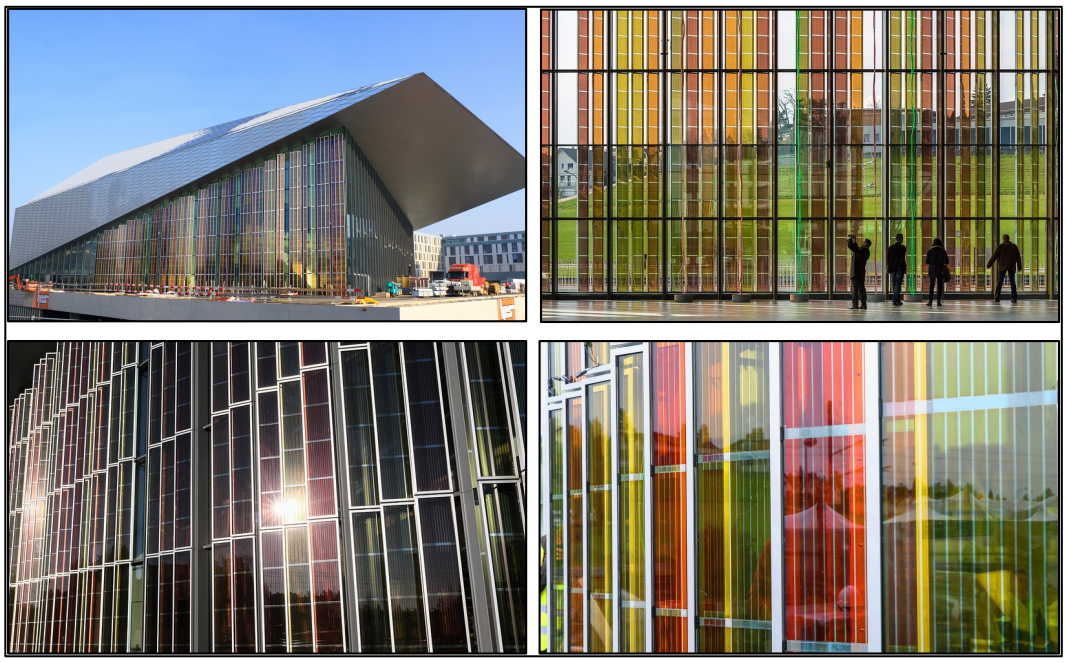
Boya duyarlı güneş pilleri diğer adıyla Grätzel hücreleri 1991 yılında Grätzel ve O'Regan tarafından tanıtılmıştır. Nanopartikül titanyum dioksiti (TiO_2) rutenyum (Ru) bipiridil kompleksi ile duyarlı hale getirerek bitkilerdeki fotosentezi taklit eden bu yeni tür güneş pili %7 güç dönüşüm verimi (PCE) göstermiştir [O'Regan and Grätzel, 1991]. Daha önce de boyaya duyarlı fotoelektrokimyasal hücreler geliştirme girişimleri yapılmıştır [Gerischer and Tributsch, 1968][Matsumura et al., 1977][Augustynski et al., 1988] ancak temel sorun, yalnızca düz yarı iletken

yüzeylerin denenmesi, kullanılan boyaların kararsızlığı ve enerji dönüşüm verimlerinin çok düşük olmasıdır [Hagfeldt et al., 2010]. Bu noktada Grätzel ve O'Regan'ın çalışması DSSC'ler için dönüm noktası olmuştur. İlk çalışmalardan bu yana, zengin DSSC bileşenleri ve konfigürasyonları geliştirilmiştir. DSSC'lerin gelecekteki başarısı için yüzlerce elektrolit sistemi, farklı morfoloji ve bileşimlere sahip çok sayıda mezogözenekli film türü ve sentez yöntemi, bunların yanı sıra yüzlerce boya araştırılmıştır.

DSSC'ler düşük maliyetle güçlü bir şekilde elektrik üretebilir. DSSC'lerin PCE'si, standart ışıma koşulları altında (AM 1.5G) 1991'de %7'den 2021'de %13'e istikrarlı bir şekilde yükselmiştir. École Polytechnique fédérale de Lausanne (EPFL) araştırmacıları tarafından elde edilen PCE, NREL verimlilik tablosunda %13 ile en iyi sertifikalı PCE'ye ulaşarak [Zhang et al., 2021], Japon Sharp şirketi tarafından 2011'de elde edilen %11,9'luk on yıllık dünya rekorunu kırmıştır.

Ayrıca son yıllarda DSSC'lerin, diğer güneş pili teknolojileri ile karşılaştırıldığında, yapay bir ışık kaynağı ile iç mekân koşullarında yaklaşık %30'a ulaşan olağanüstü performanslar sergilediği görülmüştür [Freitag et al., 2017]. Bu nedenle, taşınabilir tüketici elektroniği, kablosuz sensörler gibi elektronik cihazlara iç mekan ışığı ile güç sağlamak için kullanılabilir çünkü dağınık ışık koşullarında bile yüksek fotovoltaj sağlama yeteneğine sahiptirler [Zhang et al., 2021].

DSSC'ler, binaya entegre fotovoltaik (BIPV) pencereler gibi çeşitli uygulamalar için de benzersiz bir renk paleti sunarlar. Çift yüzeyli ışık toplama, yarı saydamlık, estetik açıdan hoş görünüm, uygun maliyetli üretim ve kolay kurulum sunma avantajlarına da sahiptir. 2014 yılında, SwissTech Kongre Merkezi'nin batı cephesi, 1400 DSSC modülünden (~200 m^2 fotoaktif alan, tahmini ~2000 kWh yıllık güneş enerjisi üretimi) oluşan dünyanın ilk güneş penceresiyle kaplanmıştır (Şekil 2.2).

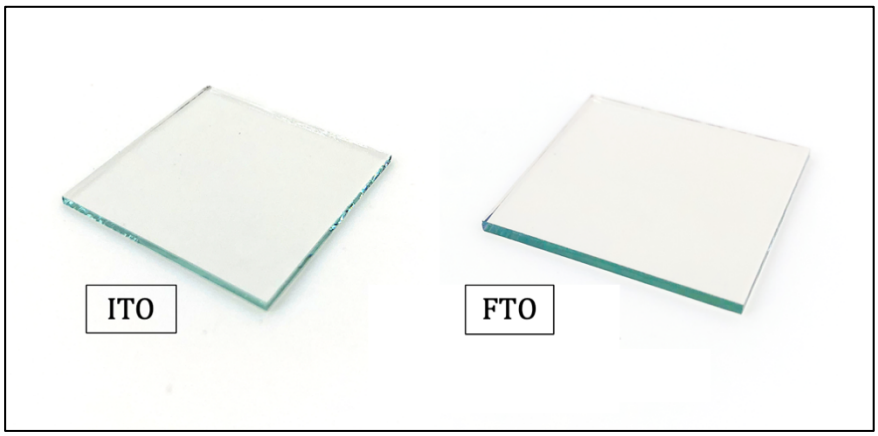


Şekil 2.2: DSSC’ler ile kaplanmış SwissTech Kongre Merkezi Binası (İsviçre).

DSSC’ler yapı olarak saydam iletken cam, yarı iletken metal oksit, duyarlılaştırıcı (boya), redoks elektroliti ve karşıt elektrot olmak üzere beş temel kısımdan oluşur.

2.4.1. Şeffaf İletken Oksit (TCO)

DSSC'lerde akım toplayıcı ve yarı iletken tabakanın desteği olarak işlev gören ince tabaka filmlerdir. Güneş spektrumunun istenmeyen emilimi olmadan aktif malzemenin altına geçmesine izin veren yüksek optik şeffaflığa ve elektron transfer sürecini kolaylaştıran ve enerji kaybını azaltan düşük elektrik direncine sahiptirler. Bir DSSC yapısı gelen ışığı hücrenin içine iletmek amacıyla karşılıklı iki şeffaf iletken oksit (TCO) elektrotun sandviç yapısı şeklinde birleştirilmesi ile oluşturulur. Bir DSSC'nin verimliliğini etkileyen önemli bir faktör, şeffaf substratın doğası ve direncidir. DSSC'lerde TCO olarak genellikle indiyum katkılı kalay oksit (In:SnO_2, ITO) veya flor katkılı kalay oksit (F:SnO_2, FTO) kullanılmaktadır [Kalyanasundaram, 2010].



Şekil 2.3: ITO ve FTO camları.

Önceki birçok çalışma, bu malzemelerin DSSC performansı üzerindeki etkisini araştırmıştır [H. Kim et al., 2008] [Han et al., 2007]. Zumeta ve arkadaşları da çalışmalarında FTO ile oluşturulan DSSC'nin, ITO ile olandan daha verimli olduğu sonucuna varmıştır [Zumeta et al., 2009]. Ayrıca DSSC'lerde TCO'lar hızlı yük aktarımı sağlamalıdır ve bu nedenle özdirenci (ρ) düşük olmalıdır. ITO'lar yaklaşık olarak 1×10^{-4} Ω.cm'lik bir özdirence sahiptirler ve görünür bölgede ışık geçirgenliği %80'den yüksektir [Granqvist and Hultåker, 2002] [Gong et al., 2012]. ITO, birçok optoelektronik cihazda kullanılan yaygın bir substrattır fakat ITO camının termal stabilitesinin iyi olmadığı, yüksek sıcaklığa maruz kaldığında kararsız olduğu ve ısıl işlemle levha direncinin değiştiğini bunun da DSSC performansını etkilediği gösterilmiştir [Sima et al., 2010]. ITO'nun bir diğer dezavantajı kırılgan olmasıdır [Galagan ve Andriessen, 2012]. Bu nedenle, DSSC uygulaması için genellikle tercih edilen diğer substrat FTO'dur. FTO filmler 8,5 Ω/cm^2 levha direnci ile yaklaşık %75 geçirgenliğe sahiptir ve yüksek sıcaklıklara maruz bırakıldığında levha direnci sabit kalır [Suhaimi et al., 2015].

2.4.2. Yarı İletken Metal Oksit

Fotoanot yani çalışma elektrodu, boya duyarlı güneş hücrelerinin negatif ucunu oluşturur. İdeal bir fotoanotun, boya adsorpsiyon kapasitesini artırmak için yüksek yüzey alanına ve foto-korozyona karşı yüksek dirence sahip olması gerekir. İyi bir elektron alıcısı olmalı, ayrıca boyadan harici devreye hızlı elektron transferini ve

boyadan hızlı elektron enjeksiyonunu kolaylaştırmalıdır. Boya molekülleri ile optimum arayüz temasına sahip olmalıdır [Ahmad et al., 2017].

Fotoanot olarak TCO substrat üzerinde geniş yasak enerji bant aralığına sahip nano yapılı yarı iletken metal oksit filmler kullanılır. Bu film sadece boyayı yüklemek için yeterli yüzey alanı sağlamakla kalmaz, aynı zamanda uyarılmış elektronu boyanın LUMO'sundan yarı iletkenin iletim bandı yoluyla TCO'ya aktarmak için bir elektron yolu görevi görür. Bu nedenle, yarı iletken film ve ışığa duyarlılaştırıcı arasındaki enerji seviyeleri, sinerjik gereksinime uygun olmalıdır [Fan et al., 2017]. DSSC'lerde yaygın olarak kullanılan yarı iletken malzeme; kristalliği, geniş bant aralığı, kararlılığı, kimyasal inertliği, yüksek elektron hareketliliği, kolay bulunabilirliği, uyumlu optik ve elektronik özellikleri ve ucuz olması nedeniyle TiO_2'dir [Jena et al., 2012]. Bunun yanısıra ZnO [Lin et al., 2011], SnO_2 [Ramasamy and Lee, 2010], Nb_2O_5 [P. Guo and Aegerter, 1999], WO_3 [Hara et al., 2011], In_2O_3 [Hara et al., 2000] ve Zn_2SnO_4 [Tan et al., 2007] gibi metal oksitler de fotoanot malzemesi olarak araştırılmıştır. Bunlar arasında ZnO umut verici sonuçlar göstermesine rağmen, verimliliği TiO_2 kullanılarak üretilen DSSC'lere kıyasla daha azdır [Prabavathy et al., 2017].

DSSC'lerin PCE'si, yarı iletken malzemelerin morfolojisine, yüzey alanına, gözenekliliğine, kristalliğine ve iletim bandına önemli ölçüde bağlıdır [Karim et al., 2019]. Malzemenin etkin yüzey alanı ne kadar yüksek olursa, boya yükleme miktarı da o kadar fazla olacaktır.

2.4.3. Elektrolit

Redoks elektroliti, fotoanot ve karşıt elektrot arasındaki yük transferinden ve süreç boyunca kendisini ve oksitlenmiş boyayı yenilemekten sorumludur. İdeal elektrolit çok düşük viskoziteye, ihmal edilebilir buhar basıncına, yüksek kaynama noktasına ve yüksek dielektrik özelliklere sahip olmalıdır [Kalyanasundaram, 2010]. Ayrıca görünür bölgede önemli bir absorpsiyon göstermemeli, hücre bileşenlerine karşı inert olmalı ve boyanın oksit yüzeyinden desorpsiyonuna veya bozulmasına neden olmamalıdır [Su'ait et al., 2015]. DSSC pilinin çalışabilmesi ve döngüsüne devam edebilmesi için oksitlenmiş boya hızlıca temel haline indirgenmelidir [Wu et al., 2015]. Bu sebeple redoks elektrolitinin fermi seviyesi, boyanın HOMO

seviyesinden daha yüksek olmalıdır. Aynı zamanda, elektrolitin fermi seviyesinin hem boyanın LUMO'sundan hem de yarı iletken oksitin iletkenlik bandından daha düşük bir enerji seviyesinde bulunması da önemlidir. Maksimum teorik açık devre voltajı (V_{OC}), yarı iletken metal oksitin iletkenlik bandı enerji seviyesi ile redoks elektrolitinin Fermi seviyesi enerjisi arasındaki fark olarak belirlenir [Kocaoğlu, 2014].

İyodür/triiyodür çifti (I^-/I_3^-), bu sistemler için uygun bir redoks potansiyeline sahiptir ve yaygın olarak kullanılır. Kinetik olarak hızlı boya rejenerasyonu ve yavaş elektron rekombinasyonu sağlar. Ayrıca yarı iletken filme uygun penetrasyon kabiliyetine ve uzun süreli stabiliteye sahip olduğu kanıtlanmasına ek olarak iyi çözünürlüğe, yüksek iletkenliğe ve daha az ışık absorpsiyonuna sahiptir. Bu benzersiz özellikleri sayesinde, iyodür/triiyodür çifti, DSSC gelişiminin başlangıcından beri tercih edilen redoks çifti olmuştur [Boschloo and Hagfeldt, 2009]. I^-/I_3^- redoks çiftinden oluşan elektrolit çözeltileri ile gözlemlenen ömürler, DSSC'de kullanılan diğer redoks sistemleriyle karşılaştırıldığında (bir güneş ışığı yoğunluğu altında 1-20 ms) çok uzundur ve bu redoks çiftinin başarısını açıklar [Hagfeldt et al., 2010].

2.4.4. Boya/Duyarlılaştırıcı

Bir DSSC'nin yapı taşı fotosentetik bir bitki hücresindeki klorofil gibi çalışan boyadır. Bir boya molekülünün DSSC'lerde duyarlılaştırıcı olarak kullanılabilmesi için belirli kriterler vardır. DSSC için duyarlılaştırıcılar pankromatik olmalıdır ve ideal olarak, yaklaşık 920 nm'lik bir eşik dalga boyunun altındaki (güneş spektrumunun tüm görünür bölgesinde ve yakın IR bölgesindeki) fotonlar toplanmalı ve elektrik akımına dönüştürülmelidir [Nazeeruddin et al., 2001][Jena et al., 2012]. Ayrıca boya, yarı iletkene güçlü bir şekilde adsorbe olabilmelidir. Bu güçlü adsorpsiyon, boya moleküllerinin oksit yarı iletkenler üzerine kimyasal olarak bağlanması için karboksilatlar, sülfonatlar ve fosfatlar ($-COOH$, $-H_2PO_3$, $-SO_3H$, vb.) gibi grupların varlığıyla sağlanır [Hagfeldt et al., 2010]. Boyadan yarı iletkene verimli elektron transferi yapılabilmesi için boya molekülünün LUMO'sunun enerji seviyesi, yarı iletkenin iletkenlik bandından daha yüksek olmalıdır. Boyanın verimli rejenerasyonu için, boyanın oksitlenmiş hali, elektrolitin redoks potansiyelinden daha

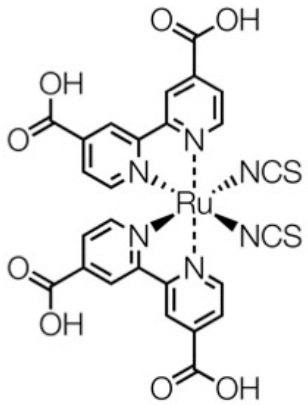
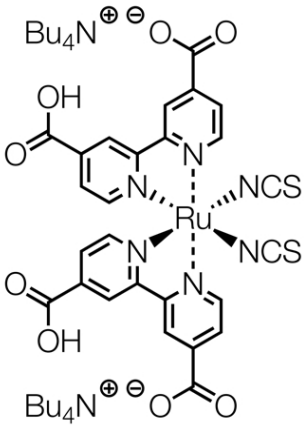
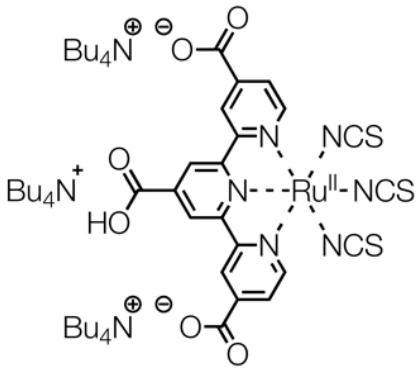
pozitif olmalıdır [Jena et al., 2012]. Boyalar aynı zamanda agregasyona uğramamalı, kimyasal, termal ve foto kararlı olmalıdır.

Bu gereksinimlere dayalı olarak, metal kompleksleri [Nazeeruddin et al., 1993], porfirinler [Higashino and Imahori, 2015], ftalosiyaninler [Balraju et al., 2009] ve metal içermeyen organik boyalar [Ooyama and Harima, 2009] ve doğal boyalar [Shalini et al., 2015] olmak üzere birçok farklı duyarlılaştırıcı, geçtiğimiz yıllarda DSSC'lere tasarlanmış ve uygulanmıştır. Hem dönüşüm verimi hem de uzun vadeli stabilite açısından en iyi fotovoltaik performans, şimdiye kadar rutenyum ve osmiyumun bipiridil kompleksleri ile elde edilmiştir [Sekar and Gehlot, 2010].

Ru (II), iyi absorpsiyon, uzun uyarılmış hal ömrü ve yüksek verimli metal-ligand yük transferi gibi özellikleri nedeniyle en verimli boyadır. Rutenyum kompleksleri, komplekslerin uyarılmış durumlarının stabilitesi ve oksitlenmiş Ru (III)'un uzun vadeli kimyasal stabilitesi nedeniyle ışığa duyarlılaştırıcı olarak mükemmel tercihlerdir [Suhaimi et al., 2015]. Işığa duyarlılaştırıcı bir bağlama ligandı ve bir yardımcı ligand içerir. Bağlama ligand, genellikle H_2dcbpy ve karboksilik asit fonksiyonları içerir, bu da TiO_2 ile bağlama için kullanılır [Yin et al., 2012]. Ru(II) duyarlılaştırıcılarının temel örnekleri arasında iyi bilinen N3, N719 ve N749 boyaları ve bunların işlevselleştirilmiş türevleri yer alır [Chou et al., 2011]. Bu boyalardan elektrolite elektron transfer hızları 0,1 – 1 saniye arasındadır, tersi işlem ise nanosaniyelerde gerçekleşir. Bu, Ru bazlı boyaların geniş bir oksidatif döngü (10^7 – 10^8 s^{-1}) süresine sahip en kararlı organometalik boyalar olduğu anlamına gelir [Tachibana et al., 1996].

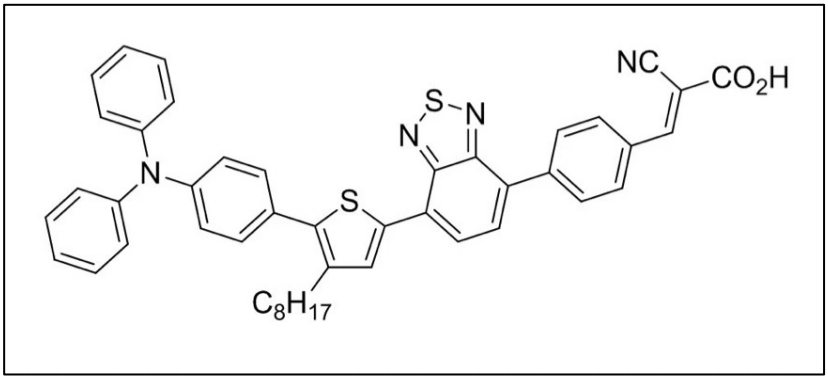
Ru-bazlı bileşiklerden literatürde yaygın olarak kullanılan N719, HOMO enerji seviyesi -5.34 eV ve LUMO enerji seviyesi 3.43 eV olan koyu kırmızı renkli bir boyadır. Görünür spektrumda TiO_2'yi ~700 nm dalga boyuna kadar ışığa duyarlı hale getirdiği bilinmektedir. İki karboksilik asit ve iki karboksilat grubu (-COOH ve -COO−) içerir. Karboksilat fonksiyonel grupları, boyanın nanokristalin TiO_2 yüzeyinde adsorplanmasında oldukça etkilidir.

Tablo 2.1: Yaygın olarak kullanılan Rutenyum bazlı organometalik boyalar.

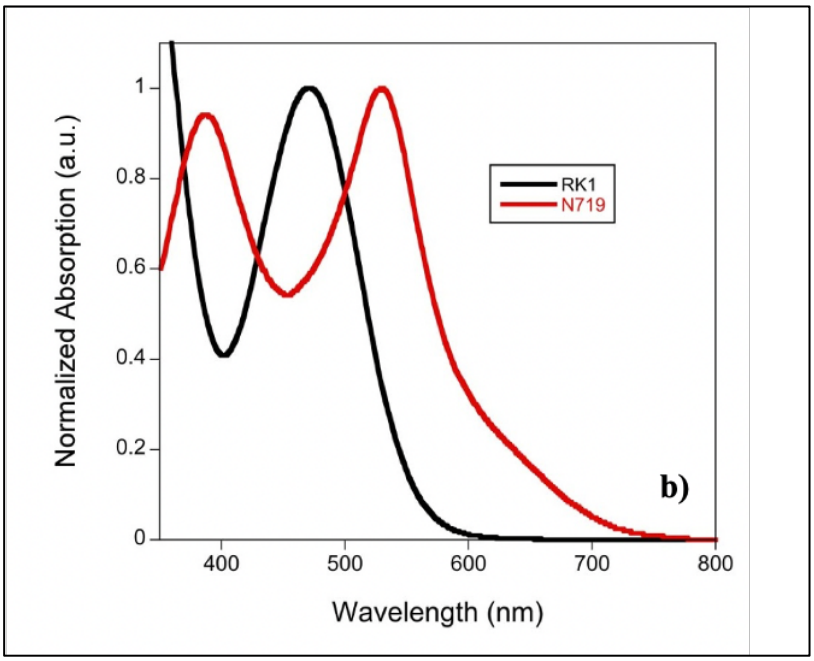
	*Cis*-diisothiocyanato-bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylic acid) ruthenium(II) **N3**
	*Cis*-diisothiocyanato-bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato) ruthenium(II) bis(tetrabutylammonium) **N719**
	Triisothiocyanato-(2,2':6',6"-terpyridyl-4,4',4"-tricarboxylato) ruthenium(II) tris(tetra-butylammonium) **N749**

Ru-bazlı boyalar %10'dan daha fazla dönüşüm verimliliğine sahip olmalarına rağmen, hazırlanmaları çok aşamalı prosedürler ve zaman alıcı kromatografik yöntemler gerektirir [Lee et al., 2015]. Ayrıca rutenyumun, toksik doğası olan ve nadir bulunan bir metal olması nedeniyle maliyetlidir [Shalini et al., 2016]. Bu

etkenler göz önüne alındığında gelişen DSSC teknolojisi ile, toplam hücre maliyetinde azalma ve verimli ışık hasadı sağlayacak rutenyum içermeyen yeni duyarlılaştırıcılar araştırılmış ve Ru-bazlı boyalar ile yarışacak duyarlılaştırıcılar raporlanmıştır [Younas and Harrabi, 2020]. Organik duyarlılaştırıcılar, birkaç adımda hazırlanabildiklerinden, basit yöntemlerle saflaştırılabildiklerinden ve moleküler mühendislik sayesinde ışık hasat yeteneklerini modüle etmek için enerji bant aralığını uygun şekilde ayarlayabildiklerinden birçok avantaj sunarlar. Son yıllarda dönüşüm verimliliği %6-8 aralığında olan birçok farklı organik boya rapor edilmiştir, ancak yalnızca birkaç örnek %10'luk verimliliğe ulaşabilmiştir. Bugüne kadar, tamamen organik bir duyarlılaştırıcı için en yüksek verimlerden biri Wang ve çalışma arkadaşları tarafından elde edilmiştir. On adımda hazırlanan yüksek emici bir boya olan C219'u kullanarak, 1 Güneş ışınımı altında %10,1 enerji dönüşüm verimliliği bildirmişlerdir [Zeng et al., 2010]. Joly ve arkadaşları ise, DSSC'ler için bir dizi yapısal olarak basit asimetrik organik boya tasarlamış ve sentezlemişlerdir [Joly et al., 2015]. Bu yeni organik boya ailesinden 2-cyano-3-(4-(7-(5-(4-(diphenylamino)phenyl)-4- octylthiophen-2-yl)benzo[c][1,2,5] thiadiazol-4-yl)phenyl) acrylic acid (RK1), iyot/iyodür elektrolite dayalı bir güneş pili için en iyi dönüşüm verimliliklerinden birine ulaşarak, yüksek verimliliği ve olağanüstü kararlılığı bir araya getirmiştir. Standart ışınlama koşulları altında 65 °C'de 2200 saat boyunca, ilk alınan performanslarına kıyasla bozulma olmadan, mükemmel stabilite göstermiştir [Joly et al., 2014]. RK1'in UV-Vis spektrumu, 300 ve 600 nm arasında iki absorpsiyon bandı gösterir. UV bölgesinde yer alan birincisi 366 nm'de (45000 $M^{-1}.cm^{-1)}$, ikinci absorpsiyon bandı görünür bölgedeki 470 nm'de (26600 $M^{-1}.cm^{-1}$) gözlenir (Şekil 2.5). Bu bant, N719'a göre daha kısa dalga boyundadır, ancak RK1 için 470 nm'de ölçülen molar absorpsiyon katsayısı, N719'e kıyasla neredeyse iki kat daha yüksektir. RK1 boyasının TiO_2 elektrot ve I^-/I_3^- redoks mediatörü kullanılarak hazırlanan bir DSSC için standart koşullar altında %10,2'lik bir enerji dönüşüm verimliliği gösterdiği rapor edilmiştir.



Şekil 2.4: RK1 yapısı.



Şekil 2.5: N719 ve RK1 boyalarının absorpsiyon spektrumlarının karşılaştırılması

Tablo 2.2: RK1'in optik ve elektrokimyasal verileri.

Boya	λ_{abs} (nm)	ε^{a} [$M^{-1}cm^{-1}$]	$HOMO$ [V] vs. SHE	LUMO [V] vs. SHE	E_g [eV]
RK1	366 470	45000 26600	0.93	-0.72	1.65

2.4.5. Karşıt Elektrot

Karşıt elektrot hücrenin pozitif ucunu oluşturur. Karşıt elektrotun temel işlevi, elektron transferini dış devreden redoks elektrolitine ve sisteme yeniden döndürmektir [Kalyanasundaram, 2010]. Aynı zamanda, oksitlenmiş redoks iyonları (I_3^-) karşıt elektrot yüzeyinde fotoelektronlar ile indirgenerek yeniden üretilirler. TCO yüzeyinden elektrolite yük transfer direnci yüksek olduğundan, uygun katalizör kullanımı karşıt elektrottaki yük transfer direncinin azaltılmasına yardımcı olur [Jena et al., 2012]. Uygun katalizör, TCO substratları üzerine spin kaplama, püskürtme, buhar biriktirme ve elektroforetik biriktirme gibi birçok farklı yöntem kullanılarak hazırlanabilir [Kumar et al., 2020].

Kayıpları azaltmak için karşıt elektrot malzemesi iyi elektrokatalitik özellikler göstermelidir. Platin (Pt) elektriksel iletkenliği yüksek, mükemmel kimyasal kararlılığa sahip ve tri-iyodür indirgeme reaksiyonu için çok düşük aşırı potansiyel gösterirdiğinden iyi bir seçenektir. Pt içermeyen karşıt elektrot katalizörleri arasında karbonlu malzemeler [Xue et al., 2012], iletken polimerler [Li et al., 2008], geçiş metali bileşikleri [Wu et al., 2012], metal sülfitler [Sarkar et al., 2018] ve alaşımlar [Wan et al., 2014] da geniş çapta incelenmiştir [Tang et al., 2015].

2.4.6. Çalışma Prensibi

DSSC'lerin çalışma prensibi, geleneksel p-n eklemli güneş pillerinden farklıdır. Bir p-tipi ve n-tipi yarıiletkenin arayüzünde meydana gelen yük ayrımından ziyade, elektron ve delik çifti ayrılmasına dayanır ve duyarlılaştırıcı boya molekülü ile yarıiletken metal oksit arayüzünde gerçekleşir (Şekil 2.6).

Fotonların, geniş yasak enerji bant aralığına sahip nanogözenekli TiO_2 (veya diğer yüksek bant boşluklu yarı iletken metal oksitler) fotoanotun yüzeyine adsorplanmış boya molekülleri üzerine düşmesi ile boya molekülünün temel halindeki yani en yüksek enerjili dolmuş orbitalindeki (HOMO) elektron, dolmamış en düşük enerjili orbitale (LUMO) uyarılır (Eşitlik 2.1). Uyarılmış elektron (fotoelektron) buradan yarı iletken metal oksitin iletkenlik bandına (CB) geçer. Bu elektron aktarımın gerçekleşebilmesi için metal oksitin iletkenlik bant kenarının boyanın LUMO enerji seviyesinden daha düşük olması gerekmektedir. Elektronunu

metal oksitin iletkenlik bandına aktaran boya molekülü yükseltgenmiş olur (Eşitlik 2.2). Aşağıdaki denklemlerde S temel hal, S* uyarılmış hal, S+ boyanın oksitlenmiş hali ve e^- metal oksidin iletkenlik bandına enjekte edilen fotoelektrondur.

$$S + h\nu \rightarrow S^* \tag{2.1}$$

$$S^* \rightarrow S^+ + e^- \tag{2.2}$$

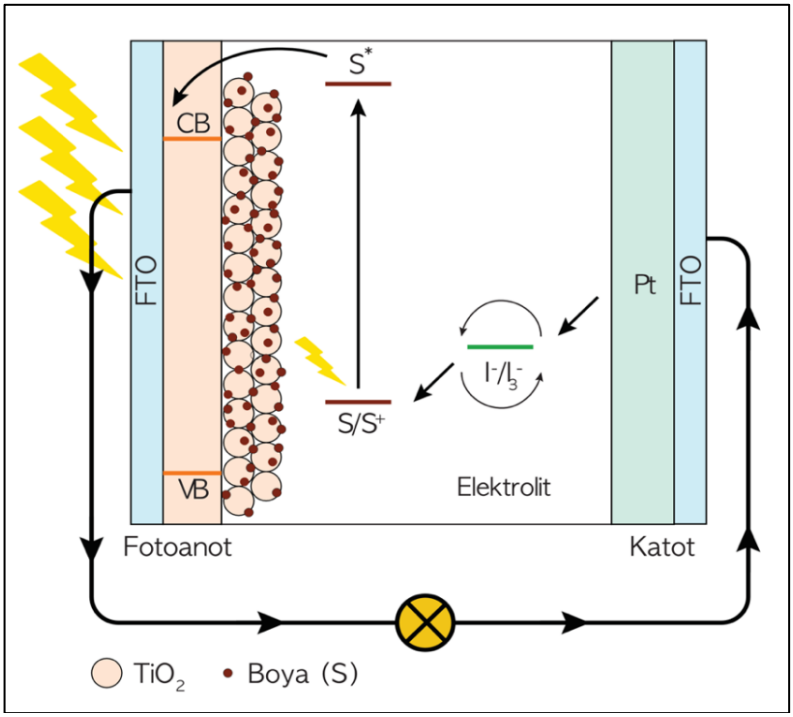
Elektronlar daha sonra metal oksitin iletkenlik bandından TCO'ya akarak dış devre üzerinden karşıt elektrota geçerler. Daha sonra yükseltgenmiş boya molekülü elektrolitteki redoks medyatöründen (I^-/I_3^-) elektron alarak yeniden üretilir (rejenerasyon) (Eşitlik 2.3).

$$2S^+ + 3I^- \rightarrow 2S + I_3^- \tag{2.3}$$

Yükseltgenmiş triiyodür, tam bir işlem döngüsü için dış devre yoluyla karşıt elektrota gelen elektronlar vasıtasıyla Pt-elektolit arayüzünde indirgenerek yeniden üretilmiş olur ve iyodüre döner (Eşitlik 2.4).

$$I_3^- + 2e^- \rightarrow 3I^- \tag{2.4}$$

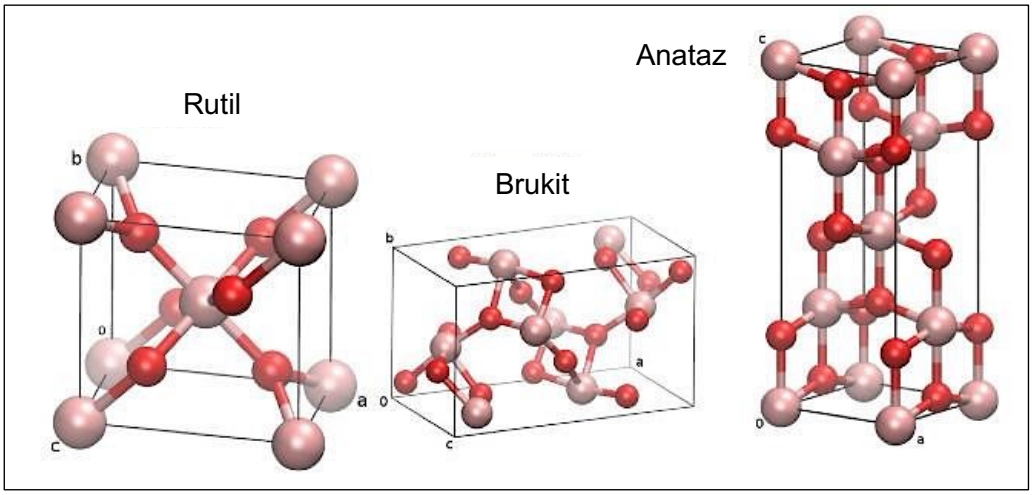
Elektronların dış devre ile aktarımı, güneş ışınları fotoanotun üzerine düştüğü ve redoks türlerinin tükenmeden bir çevrim ile birbirine dönüştüğü sürece devam eder.



Şekil 2.6: DSSC'lerin şematik çalışma prensibi.

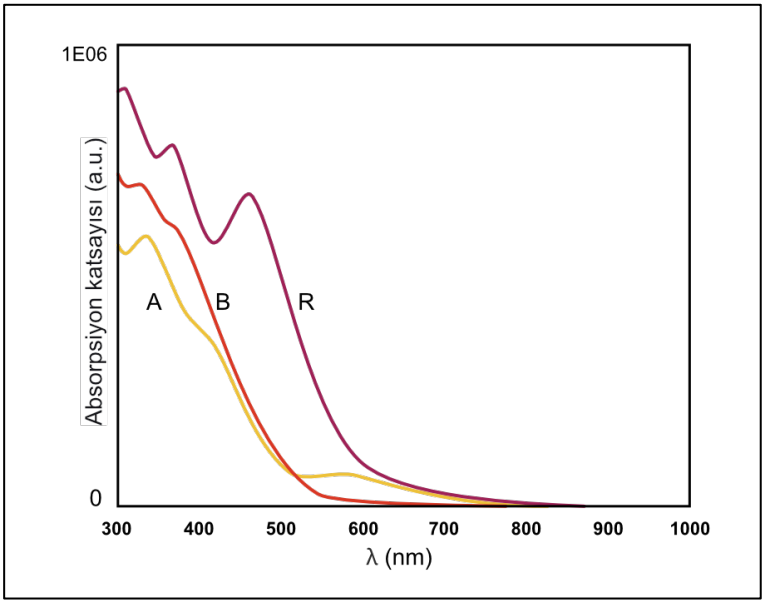
2.5. Titanyum Dioksit

TiO_2, çok yüksek dielektrik sabite ve kimyasal kararlılığa sahip toksik olmayan, biyouyumlu ve ucuz bir yarı iletkendir. 387 nm'lik bir ışık absorpsiyon kenarına karşılık gelen 3.0 ila 3.2 eV arasında değişen bir bant aralığına sahiptir [Parrino et al., 2021]. Doğada yaygın olarak rutil (E_g=3.05eV), anataz (E_g=3.20eV) ve brukit (E_g=3.28eV) olmak üzere üç kristal fazda bulunur. Yüksek basınçlı fazları, genellikle laboratuvarda kontrollü basınç altında elde edilir. Anataz, köşeleri ile birbirine bağlanan oktahedrallerden meydana gelirken, rutilde kenarlar birleşik, brukitte ise hem köşeler hem de kenarlar birleşik olarak kabul edilebilir (Şekil 2.7).



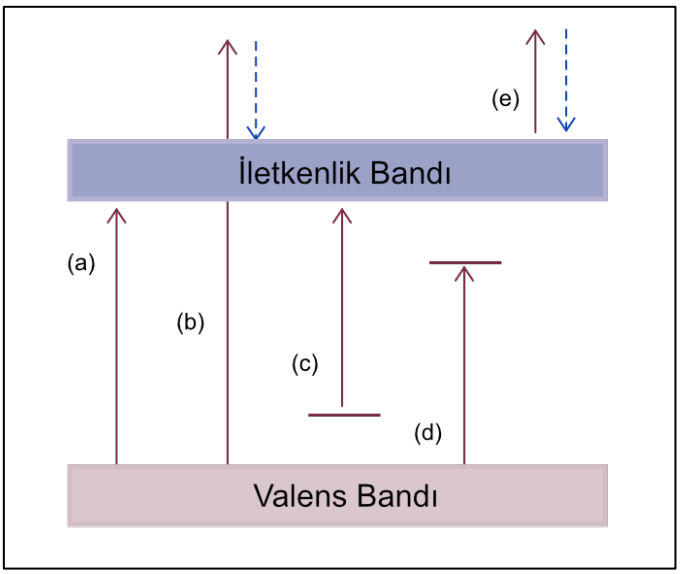
Şekil 2.7: TiO_2'nin rutil, brukit ve anataz faz kristal yapıları.

Anataz formu, rutile kıyasla daha yüksek yüzey alanına, optimum bant aralığına ve daha yüksek elektron difüzyon katsayısına sahiptir ve daha yüksek fotokatalitik aktivite gösterir [Augustynski, 1993]. Brukit formunun sentezlenmesi oldukça zordur ve pratik olmadığından DSSC'ler için önerilmez. Öte yandan, rutilde taşıyıcı hareketliliği anataza göre daha düşüktür. Optik özelliklerine bakıldığında, rutilin soğurma kenarı en düşük enerjide olup, bunu daha geniş bir bant aralığına sahip olan anataz ve brukit izlemektedir. Anataz, 500 ile 750 nm arasında nispeten düşük bir absorpsiyon katsayısına sahiptir ve yaklaşık 510 nm'den daha küçük dalga boylarında, brokitin absorpsiyon katsayısı anatazınkinden daha yüksektir (Şekil 2.8) [Reyes-Coronado et al., 2008].



Şekil 2.8: (A) anataz, (B) brokit ve (R) rutil fazları için UV spektrumu.

Şekil 2.9 TiO_2'deki ana elektronik geçişleri göstermektedir. TiO_2'deki ışık absorpsiyonu, foton enerjisi bant aralığı enerjisine eşit olduğunda, esas olarak doğrudan banttan banta geçişlere dayanır (Şekil 2.9a). Daha yüksek enerji durumlarına uyarılan elektronlar, enerji fazlasını radyasyonsuz bir şekilde yayarak iletkenlik bandı kenarına inerler (Şekil 2.9b). İletkenlik veya değerlik bandına yakın kirlilik seviyelerinin varlığında, bant içi boşluk elektronik geçişler de mümkündür (Şekil 2.9c ve d). Düşük enerjili fotonların absorpsiyonu da bant içi geçişler olarak gözlenmiştir (Şekil 2.9e) [Parrino et al., 2021].



Şekil 2.9: TiO_2'de uyarılma mekanizmaları.

1972'de Fujishima ve Honda bir TiO_2 tek kristalli elektrotun aydınlatılması ile suyun fotokatalitik bölünmesini bildirdiler [Fujishima and Honda, 1972]. Bu sistemde, bir dış yük aracılığıyla platin karşıt elektrota bağlanan n-tipi TiO_2 elektrot, yakın morötesi ışığa maruz bırakılmıştır. TiO_2 elektrotunun yüzeyi ~415 nm'den daha kısa dalga boyuna sahip ışıkla aydınlatıldığında, fotoakımın oluştuğu gözlenmiştir [Fujishima et al., 1975]. TiO_2 elektrot üzerinde su moleküllerinin oksijene yükseltgendiği ve Pt karşıt elektrotunda ise hidrojen gazına indirgendiği belirtilmiştir. Bu keşif, heterojen fotokataliz çağında kapsamlı araştırma ilgisi görmüş [Mills and Le Hunte, 1997] ve TiO_2'in enerji yenileme ve depolama gibi hem ekonomik hem de ekolojik olarak büyük önem taşıyan konularda da araştırılmasını teşvik etmiştir. Ayrıca kirli hava ve atık sulardaki organik bileşiklerin giderilmesi [Frank and Bard, 1977], fotokataliz [Linsebigler et al., 1995], gaz sensörleri [Gong et al., 2010], biyosensörler [Jang et al., 2012], Li-iyon bataryalar [Reddy et al., 2013] ve fotovoltaik cihazlardaki kullanımı ile de ilgi odağı bir malzeme haline gelmiştir.

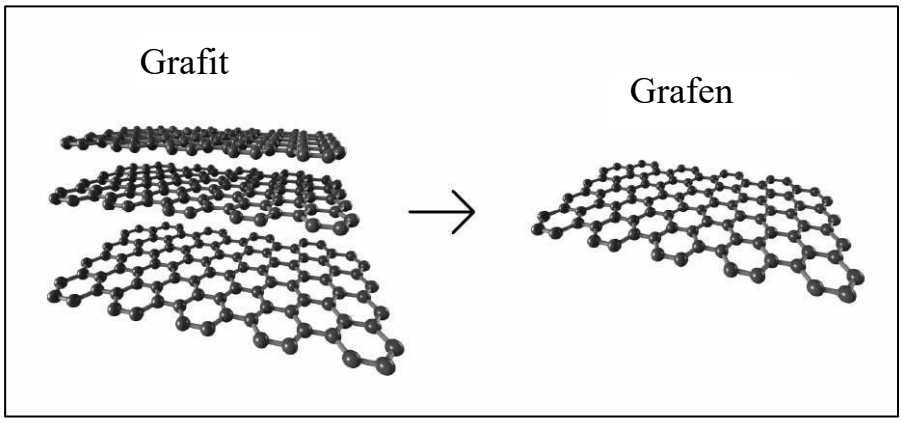
TiO_2'in kullanımını genişletmek ve fizikokimyasal özelliklerini ayarlamak adına farklı yöntemlerle sentezlenmesi için çok sayıda çalışma yapılmıştır. Solvotermal yöntem, hidrotermal yöntem, sol-jel, kimyasal buhar biriktirme (CVD), fiziksel buhar biriktirme, mikroemülsiyon yöntemi, sprey piroliz, çökeltme ve

elektrokimyasal sentez TiO_2 hazırlamak için kullanılan sentez metotlarından bazılarıdır [Carp et al., 2004].

TiO_2'nin tek dezavantajı, bant aralığının oldukça büyük olması (3.0-3.2 eV) ve bu nedenle güneş spektrumunun sadece küçük bir bölümünde UV bölgesindeki radyasyonu (λ <380 nm) soğurulabilmesidir. Bu nedenle, TiO_2 bazlı malzemelerin geliştirilmesindeki ana hedef, güneş ışığını daha verimli kullanmak için fotoaktiviteyi 3.0 eV'den görünür bölgeye genişletmektir [Hong et al., 2005]. Bu sorunları çözmek için çeşitli stratejiler kullanılmıştır.

2.6. Grafen, Grafen Oksit ve İndirgenmiş Grafen Oksit

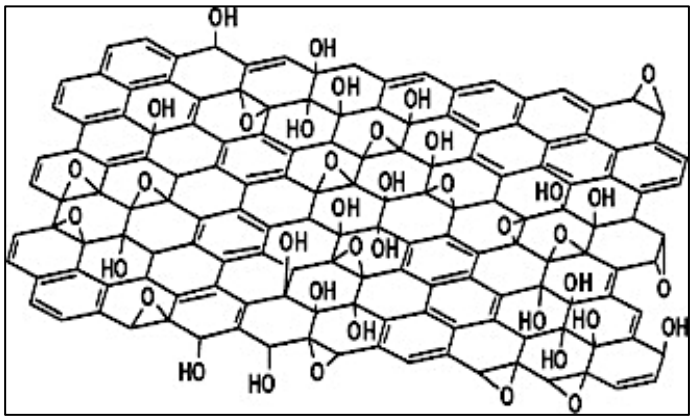
Grafen, iki boyutlu (2D) bir altıgen bal peteği kafesine sıkıca paketlenmiş, sp^2 bağlı karbon atomlarından oluşan, tek atom kalınlığında düz bir grafit düzlemidir. Grafendeki bu π-elektron konjugasyonu, mükemmel elektronik, optik, termal, mekanik, manyetik ve kimyasal özelliklerle sonuçlanır [Liu et al., 2019]. Tek katmanlı grafen boşluksuz bir yarı iletken olmasına rağmen, çift katmanlı grafende yasak bir boşluk harici bir elektrostatik potansiyel tarafından indüklenebilir [Emtsev et al., 2009]. Grafen yüksek yük hareketliliğine, geniş spesifik yüzey alanına, yüksek Young modülüsüne ve iyi termal iletkenliğe sahiptir. Ayrıca, yüksek optik geçirgenliğine (~%97.7) ve iyi elektriksel iletkenliğe sahip olması ile birçok potansiyel uygulamada dikkat çekmektedir [Zhu et al., 2010].



Şekil 2.10: Grafit ve grafenin yapıları.

Grafenin en yaygın kullanılan türevi grafen oksittir (GO). Bazal düzlemlerinde ve kenarlarında oksijen fonksiyonel grupları taşıyan hidrofilik oksijenli grafen levhalardan oluşan bir malzemedir. GO, Brodie [Brodie, 1859], Staudenmaier [Staudenmaier, 1898] veya Hummers [Hummers ve Offeman, 1958] yöntemleriyle veya bu yöntemlerin çeşitli varyasyonlarıyla sentezlenir. Her üç yöntem de grafitin çeşitli seviyelerde oksidasyonunu içerir. Brodie ve Staudenmaier, grafiti oksitlemek için potasyum klorat ($KClO_3$) ve nitrik asit (HNO_3) kombinasyonunu kullanırken, Hummers yöntemi grafitin potasyum permanganat ($KMnO_4$) ve sülfürik asit (H_2SO_4) ile oksitlenmesini içerir.

Lerf ve Klinowski tarafından önerilen ve yaygın olarak kabul edilen GO modeli stokiyometrik olmayan amorf bir modeldir (Şekil 2.11) [Lerf et al., 1998]. Bu modele göre grafen düzlemi hidroksil ve epoksi fonksiyonel gruplarıyla dekore edilmiştir. Karbonil grupları da büyük olasılıkla tabaka kenarları boyunca karboksilik asitler olarak mevcuttur. Bu yapısı ile GO oldukça hidrofiliktir ve kenarlarındaki itici elektrostatik etkileşimlerin yanı sıra çok sayıda oksijen içeren fonksiyonel grup nedeniyle kararlı sulu kolloidler oluşturur.



Şekil 2.11: Grafen oksit yapısı.

GO'nun en çekici özelliği, oksijen içeren grupları uzaklaştırarak konjuge yapının geri kazanılmasıyla grafen benzeri tabakalara indirgenebilmesidir. Grafenin iletkenliği temel olarak uzun menzilli konjuge ağına dayanır. Fonksiyonlandırma ise, bu konjuge yapıyı bozar ve taşıyıcı hareketliliğinde azalmaya sebep olur. GO'da konjuge alanlar bulunmasına rağmen, uzun menzilli iletkenlik taşıyıcı hareketinin sürdürülememesinden ötürü bloke edilir. Sonuç olarak, GO levhaları tipik olarak

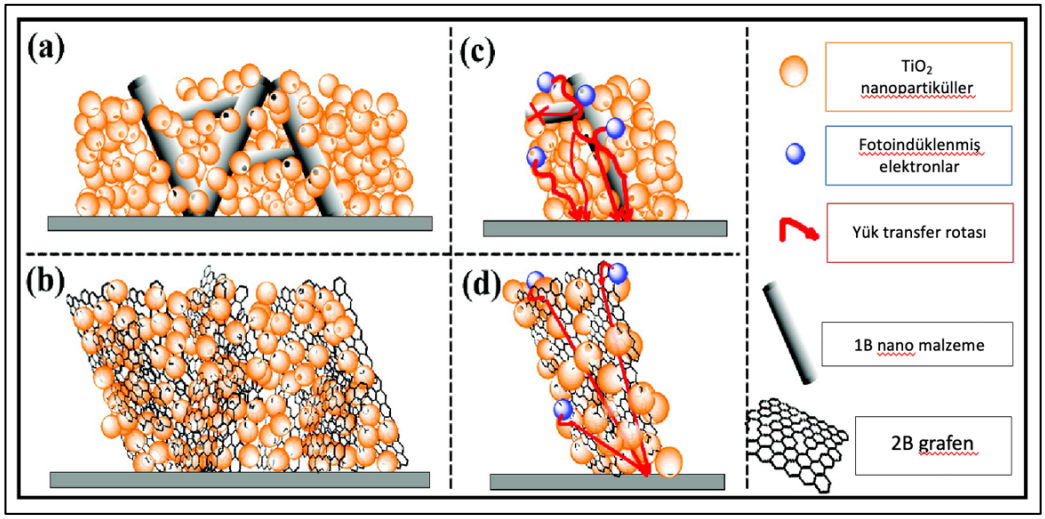
yalıtkandır fakat kafes kusurları ve GO'ya bağlı gruplar grafenin elektronik yapısını değiştirir ve elektriksel taşımayı etkiler. Bu nedenle, GO'nun indirgenmesi yalnızca grafene bağlı oksijen içeren grupların çıkarılması ve diğer atomik ölçekli kafes kusurlarının giderilmesi ile ilgili değildir, aynı zamanda grafit kafesin konjuge ağınının iyileştirilmesini de amaçlar. Bu sayede elektriksel iletkenlik ve grafenin diğer özellikleri geri kazanılır. GO'nun indirgenme sürecindeki farklılıklar, farklı özelliklerin ortaya çıkmasını sağlar ve bu da indirgenmiş grafen oksitten (rGO) oluşan malzemelerin veya cihazların nihai performansını etkiler [Pei and Cheng, 2012].

GO'nun kimyasal yöntemlerle indirgenmesi hidrazin, sodyum borohidrit, alkaliler, askorbik asit, hidrokinon vb. gibi kimyasallar ile gerçekleştirilebilir. Bunlara ek olarak termal [Alam et al., 2017] veya elektrokimyasal yöntemlerle de indirgenebilmektedir [Doğan vd., 2013]. GO'nun indirgenmesi için umut vaat eden bir yöntem olarak, elektrokimyasal indirgeme oksijen fonksiyonlarının elektrokimyasal olarak uzaklaştırılmasına dayanır. GO tabakalarının elektrokimyasal indirgenmesi, oda sıcaklığında sulu bir tampon çözeltisi kullanılarak klasik bir elektrokimyasal hücrede gerçekleştirilebilir. İndirgeme için genellikle özel bir kimyasal maddeye ihtiyaç duyulmaz ve esas olarak GO ile elektrotlar arasındaki elektron değişiminden kaynaklanır. Diğer yöntemlere kıyasla, tehlikeli indirgeyicilerin (örneğin hidrazin) kullanımından ve yan ürün oluşumundan kaçınılmış olur [Pei and Cheng, 2012]. GO'nun elektrokimyasal indirgenmesi pratik ve temiz bir yöntem olarak dikkat çekmiş ve son yıllarda üzerine yoğunlaşılan bir araştırma konusu haline gelmiştir.

2.7. DSSC'lerde Nanokompozitlerin Önemi

DSSC'lerde en büyük problemlerden biri fotojenere elektronların, TiO_2 yüzeyi boyunca yük rekombinasyonu ile yarışabilmesi için daha hızlı ve verimli taşınmasıdır. Düzensiz TiO_2 nanoparçacıklarında, rastgele bir geçiş yolu ile elektron taşınması cihazın rekombinasyon olasılığını arttırır ve böylece oluşturulan foto akımı ve cihazın performansını düşürür. Bu nedenle, fotojenere taşıyıcılardan iletken elektrota hızlı bir aktarım yolu olan bir fotoanot tasarlamak, DSSC'lerin performansını önemli ölçüde iyileştirecektir. Rekombinasyon hızını düşürmek ve taşımayı iyileştirmek için, farklı bant aralıklarına sahip yarı iletken olarak kompozit

metal oksitlerin kullanılması, gözenekli yapının hazırlanması ve fotojenere elektronu yönlendirmek için yük taşıyıcılarının dahil edilmesi gibi farklı stratejiler vardır [Yang et al., 2010]. Çeşitli elementlerle katkılama, farklı bant aralıklı yarı iletkenlerle birleştirme ve soy metalleri yükleme gibi çeşitli yöntemler kullanılmıştır. Özellikle TiO_2 nanoparçacıklarının karbon nanotüpler veya grafen gibi karbon nanomalzemelerle kombinasyonu fotokatalitik aktiviteyi arttırmak için uygun bir yöntem olarak önerilmiştir [Kim et al., 2012]. Bu hususta 2 boyutlu (2B) grafenin 1 boyutlu (1B) karbon nanotüplere göre avantajı ise rekombinasyonu düşürmesidir. 2B grafen, yalnızca mükemmel iletkenliği nedeniyle değil, aynı zamanda TiO_2 nanoparçacıkları ile iyi teması nedeniyle de yük ayrımına fayda sağlayabilir. Grafen ile TiO_2 arasında fiziki adsorpsiyon, elektrostatik bağlanma veya yük transfer etkileşimleri gibi moleküller arası kuvvetler vardır. Bu nedenle nanokristalin TiO_2, grafen pulu üzerine kompakt bir şekilde tutunabilir ve bu da grafen köprülerini oluşturur. Mükemmel elektriksel iletimi sayesinde, köprülü grafen, TiO_2'nin iletkenlik bandından elektron taşınmasını hızlı bir şekilde geliştirmek için bir elektron transfer ortamı gibi davranır ve sonuç olarak rekombinasyon azalır. Şekil 2.12'de görüldüğü üzere (a,c) 1B ve (b,d) 2B nanokompozit elektrotlar arasındaki şematik farkın bir örneğidir. 2B nanokompozit elektrotlarda, TiO_2 parçacıkları grafen içinde daha iyi bağlanabilir ve foto-indüklenmiş elektronlar grafen tarafından yakalanıp daha sağlıklı aktarılabilir. Bununla birlikte, 1B nanomalzeme birleşimiyle, TiO_2 ile 1B nanomalzeme arasında daha az moleküller arası kuvvet ve bağlantı vardır. Bu nedenle, transfer bariyeri daha büyüktür ve rekombinasyonun gerçekleşmesi çok daha kolaydır [Yang et al., 2010].



Şekil 2.12: 1B ve 2B karbon türevlerinin TiO_2 nanoparçacıklar ile birleşimi.

3. KAYNAK ÖZETİ

3.1. GO'in Elektrokimyasal Olarak İndirgenmesi

GO'in elektrokimyasal indirgenmesi tek veya çok aşamalı olarak, standart bir üç elektrotlu sistemde bir sulu tampon çözeltisi varlığında dönüşümlü voltametri (CV), sabit potansiyel (CP), doğrusal tarama voltametrisi (LSV) ve diferansiyel puls voltametrisi (DPV) gibi farklı teknikler kullanılarak gerçekleştirilebilir (Tablo 3.1) [Toh et al., 2014]. İndirgeme süreci harici bir güç kaynağı kullanılarak GO'daki oksijen taşıyan fonksiyonel grupların uzaklaştırılmasını baz alır. Elde edilecek elektrokimyasal indirgenmeiş grafen oksitin (ERGO) özellikleri, elektroliz ve elektrolit parametreleri kontrol edilerek ayarlanabilir. GO'nun indirgenmesi sonucunda C/O oranında artış olur. Bu artış grafen oksitin bandgap aralığının küçülmesine ve iletkenliğin artmasına sebep olur. Böylece iletkenlik geri kazanılmış olur.

Tek aşamalı elektrokimyasal yaklaşımının 2 temel yöntemi vardır. GO tabakalarının tampon çözelti varlığında sulu koloidal GO süspansiyonundan indirgenerek, doğrudan elektrot yüzeyinde ERGO ince filmlerini oluşturmasına veya elektrot yüzeyine kaplanmış olan GO'nun tampon çözelti içerisinde elektrokimyasal indirgenmesine dayanır [Toh et al., 2014]. CV tekniği ile indirgeme hem ileri hem de geri yönlerde sabit bir potansiyel aralığında çalışan bir elektrotta, uygulanan potansiyelin doğrusal olarak değiştirilmesine dayanır. CV'nin sabit potansiyel indirgeme tekniğine kıyasla ana avantajı, redoks potansiyelleri ve reaksiyonun tersinirliği hakkında bilgi sağlamasıdır. Tipik olarak, GO'nun sulu süspansiyondan elektrokimyasal indirgenmesi, 0 V ila -1,5 V potansiyel aralığında gerçekleştirilir.

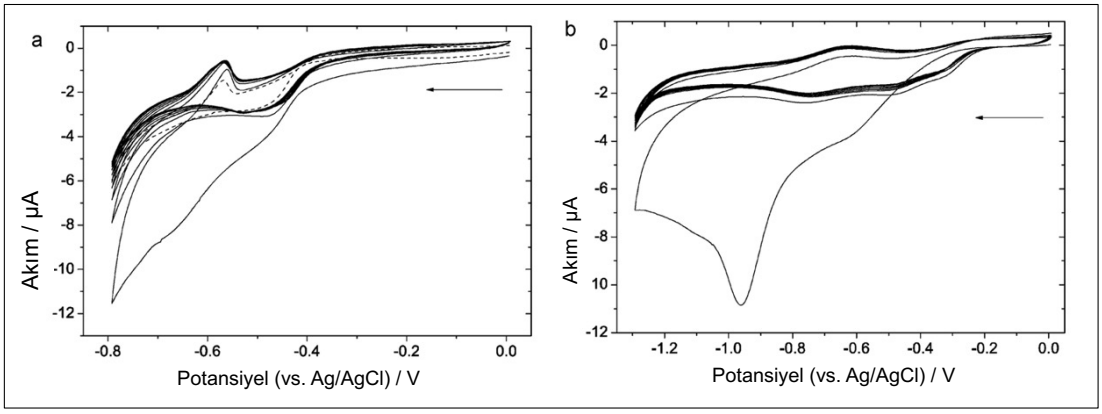
Tablo 3.1: ERGO üretimi için kullanılan bazı deneysel koşullar.

No	Yöntem	Referans Elektrot (RE)	Karşıt Elektrot (CE)	Çalışma Elektrodu (WE)	GO'i biriktirme metodu	Destek elektrolit	Uygulanan Potansiyel	Süre/ döngü
1	Sabit potansiyel	SCE	Pt tel	GC/GO	Damlatma	PBS (KH_2PO_4/K_2HPO_4)	-0.80 V, -0.10 V, -0.14 V, -0.16 V	3 dk
2	Sabit potansiyel	Ag/AgCl	Pt disk	Au/Pt/GO	Damlatma	0.5 M $NaNO_3$	-1.1 V	4.5 h
3	Sabit potansiyel	SCE	Pt tel	GC/GO	Damlatma	0.05 M PBS (KH_2PO_4/K_2HPO_4)	-1.2 V & -1.7 V	600 s
4	Sabit potansiyel	Ag/AgCl	Pt folyo	GC/GO	Damlatma	0.1 M KCl	-1.1 V	5 dk
5	Sabit potansiyel	Ag/AgCl	Pt tel	GC/GO	Püskürtme	1 M PBS (NAH_2PO_4/Na_2HPO_4)	-0.90 V	5000 s
6	Dönüşümlü Voltametri	Ag/AgCl	Pt tel	GC/HDA/GO	Daldırma	0.2 M PBS (NAH_2PO_4/Na_2HPO_4)	0 V – (-1.4 V) (50 mV/s^{-1})	14 döngü
7	Dönüşümlü Voltametri	SCE	Pt tel	GC/GO	Damlatma	0.05 M PBS (NAH_2PO_4/Na_2HPO_4)	0 V – (-1.5 V) (100 mVs^{-1})	100 döngü
8	Dönüşümlü Voltametri	SCE	Pt folyo	Au/Cyst/GO	L-b-L (Tabaka tabaka)	0.1 M KNO_3	0 V – (-1.0 V) (100 mVs^{-1})	2 döngü
9	Dönüşümlü Voltametri	RHE	Pt folyo	GC/GO	Damlatma	0.1 M NA_2SO_4	-1.0 V – 1.0 V (50 mV/s^{-1})	1500 döngü
10	Dönüşümlü Voltametri	SCE	Pt	GC/GO	Damlatma	0.01 M PBS (KH_2PO_4/K_2HPO_4)	0 V – 1.5 V (50 mV/s^{-1})	N/A*
11	Dönüşümlü Voltametri	Ag/AgCl	Pt tel	Au/GO	Daldırma	0.1 M KNO_3	0.1 V – 1.1 V	2 döngü
12	Dönüşümlü Voltametri	Ag/AgCl	Pt	GC/APTES/GO	Daldırma	0.5 M NaCl	0.7 V – 1.1 V (3 döngü, 50 mV/s^{-1})	3 döngü

Sabit potansiyel tekniği ile ise, süspansiyondaki tüm GO tabakalarını neredeyse tamamen indirgemek için belirli bir süre boyunca sabit bir negatif potansiyel uygulanır. Ortamdaki GO tüketildikçe akım azalır ve dönüşüm tamamlandığında akım sıfıra yaklaşır. Uygun katodik indirgeme potansiyelinin ve süresinin seçimi, GO'nun ERGO'ya tamamen indirgenmesi için önemli parametrelerdir.

Kauppila ve arkadaşları tarafından, kalay oksit (SnO_2) cam substratlar üzerine spin kaplama tekniği ile GO dökülmüş ve elektrokimyasal indirgenmesi sulu ve organik çözeltiler içinde dönüşümlü voltametri tekniği ile gerçekleştirilmiştir. 10 mV/s tarama hızında 0.1 M fosfat tamponunda 10 çevrim ile gerçekleştirilen indirgeme işleminin başarılı olduğu gösterilmiştir. Sulu çözeltilerde GO filmi, pH 2'de 0 ila -0,8 V arasında (Şekil 3.1a) ve pH 12'de 0 ila -1,3 V arasında (Şekil 3.1b)

indirgenmiştir [Kauppila et al., 2013]. Voltamogramlardaki ilk döngüler karşılaştırıldığında, ilk tarama döngüsünde indirgenme akımının en büyük olduğu ve üçüncü döngüden sonra ise akımda sadece ufak değişikliklerin olduğu görülmektedir. Bu durum birkaç nanometre kalınlığındaki GO filmlerinin indirgenmesinin çok hızlı meydana geldiğini göstermiştir. Düşük pH'larda yapılan indirgemelerde protonların indirgenmeyi hızlandırdığı literatür ile desteklenmiştir.

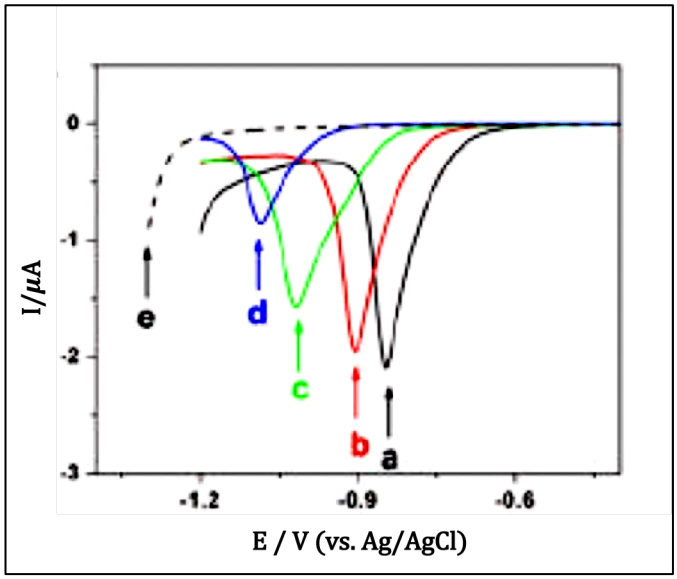


Şekil 3.1: GO film indirgemesinin dönüşümlü voltamogramları.

Çalışmanın devamında kullanılan çözücünün de indirgeme üzerindeki etkisini değerlendirebilmek için sulu çözeltilere ek olarak organik çözücüler içerisinde de GO indirgemesi araştırılmış ve aprotik organik çözücü olarak propilen karbonat (PC) ve asetonitril seçilmiştir. Bu çözücülerde yapılan indirgemeler, pH 2 ve pH 12 sulu çözeltilerden elde edilen sonuçlarla karşılaştırılmıştır. İndirgenme işleminin sulu çözeltilerde, organik çözeltilere oranla daha az negatif potansiyelde başladığı gösterilmiştir.

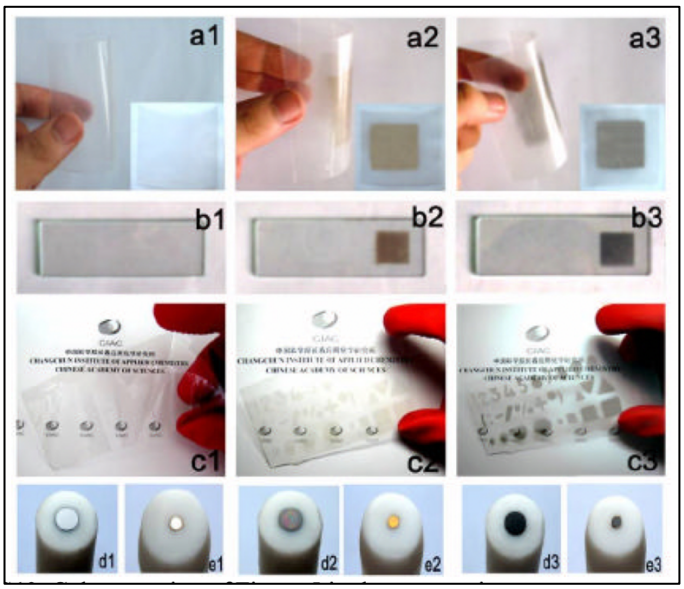
Zhou ve arkadaşları da %4,5'ten daha düşük bir C/O oranına sahip ERGO filmler üretmek için basit, verimli, düşük maliyetli ve çevre dostu elektrokimyasal yöntemin bir örneğini sunmuşlardır [Zhou et al., 2009]. Ek olarak, bu yöntemi bir sprey kaplama tekniği ile birleştirerek, çeşitli iletken veya yalıtkan substratlar (ITO, camsı karbon, altın, cam ve plastik) üzerinde tek tabakadan birkaç mikrona kadar değişen kalınlıklara sahip geniş alanlı ERGO filmlerinin kontrol edilebilir sentezinin gerçekleştirilebilir olduğunu bildirmişlerdir. Her püskürtme döngüsü, yüzeye 1 saniyelik GO çözeltisi püskürtme ve kızılötesi lamba altında 20 saniye kurutmadan oluşmaktadır. Hazırlanan GO filmlerini elektrokimyasal olarak indirgemek için,

standart bir elektrokimyasal hücrede substrat üzerindeki GO filmlerine LSV tekniği uygulanmıştır. Camsı karbon (GC) elektrotun ucu kuvars üzerindeki GO filmlerine dokunduğunda, sodyum fosfat tampon çözeltisinde (Na-PBS, 1 M, pH 4.12) GO'nun elektrokimyasal indirgenmesi -0,60 V'ta başlamış ve -0,87 V'ta maksimuma ulaşmak için akımda keskin bir artış sergilemiştir (Şekil 3.2). Bu da GO'yu potansiyostatik yöntemle doğrudan ERGO'ya elektroindirgemenin mümkün olduğunu göstermiştir.



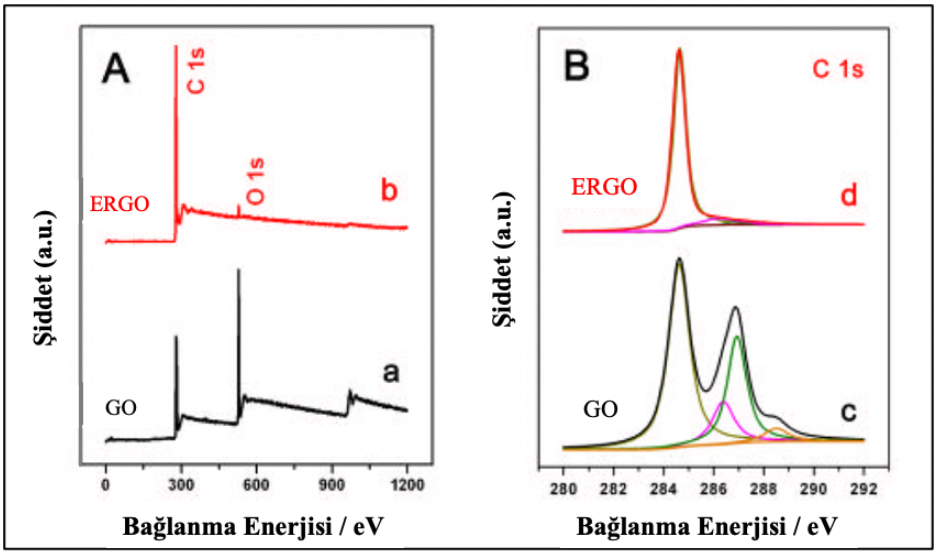
Şekil 3.2: Kuvars üzerindeki GNO filmleri ile temas eden GC elektrotun farklı pH değerlerindeki lineer taramalı voltamogramları.

Plastik, cam, ITO, GC ve Au substratlarının boş yüzeylerine GO çözeltisi püskürtüldükten sonra Şekil 3.3'te verilmiş olan sırasıyla a2, b2, c2, d2, e2'deki gibi yüzeye GO kaplanmıştır. LSV ile indirgenen ve oluşturulan ERGO filmleri ise sırasıyla a3, b3, c3, d3, e3'te gösterilmiştir.



Şekil 3.3: GO ve indirgeme sonrası ERGO filmleri ile kaplanmış farklı elektrot yüzeyleri

GO ve ERGO filmlerinin hem yüzeyinden hem de yığınından alınan XPS spektrumları ve elementel analiz sonuçları, C/O oranlarının ERGO filmlerinde, GO filmlerine kıyasla çok daha düşük olduğunu göstermiştir (Şekil 3.4). Bu da elektro-indirgeme yöntemi ile oksijen içeren fonksiyonel grupların önemli ölçüde azaltıldığını açıklamıştır. Çalışmadan elde edilen %4,5'tan daha düşük olan C/O oranları, daha önce literatürde rapor edilen kimyasal olarak indirgenmiş grafen oksitin %6.25 olan C/O oranından daha düşük değere sahiptir.



Şekil 3.4: Kuvars üzerindeki GO (a,c) ve ERGO (b,d) filmlerinin XPS spektrumları.

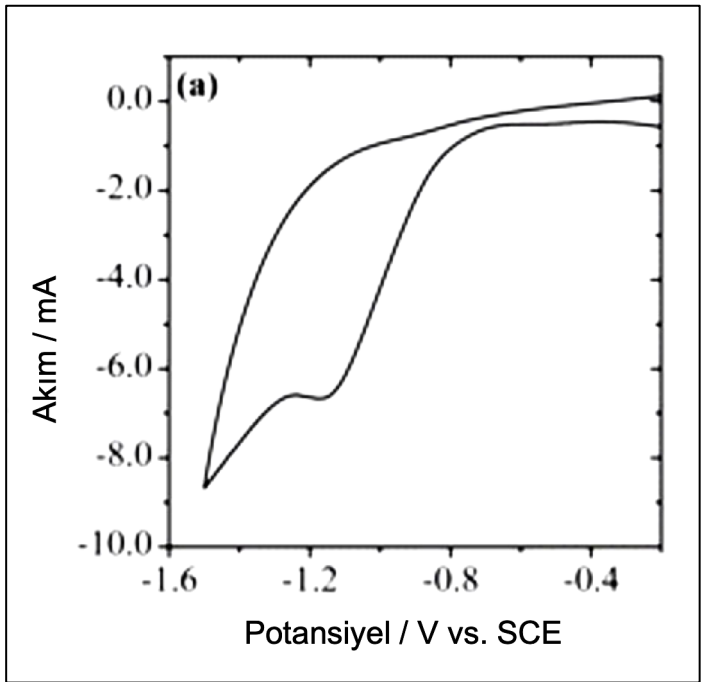
Ramesha ve Sampath başlangıçta, altın yüzey üzerinde sistamin tek tabakasını hazırlamışlardır. Ardından sistamin ile modifiye edilmiş altın elektrotlar (Au/Cys), 4 saat boyunca GO çözeltisine (1 mg/mL) daldırılmıştır. Sistamin tek tabakasının $-NH_2$ gruplarının pKa'sının 7.6 olduğu rapor edilmiştir. Dolayısıyla, amin grupları pH 2.5'te protonlanmış formdadır. 2.5 pH değerinde, pozitif yüklü sistamin tek tabakası GO tabakalarını çekerek organize bir GO tabakası oluşturmuştur. GO tabakasının oluşumu için itici güç, negatif yüklü GO tabakalarının pozitif yüklü sistamin tek tabakasına çekilmesidir. GO ile modifiye edilmiş elektrot (Au/Cyst/GO), tipik bir elektrokimyasal hücrede 0,1 M KNO_3 çözeltisi içinde, karşısına bir inert elektrot yerleştirilerek 0 ila -1 V aralığında (doymuş kalomel elektrota göre) yapılan dönüşümlü voltametri taraması ile, GO'nun indirgenmesinin -0,6 V'da başladığını ve -0,87 V'ta maksimuma ulaştığını gözlemlemişlerdir. İndirgenmenin sadece bir tarama ile elde edilebilir olduğunu ve bu tarama potansiyeli aralığında elektrokimyasal olarak geri döndürülemez bir işlem olduğunu bildirmişlerdir [Ramesha and Sampath, 2009].

Sabit potansiyel tekniğinde uygun katodik indirgeme potansiyelinin ve süresinin seçimi, GO'nun ERGO'ya tamamen indirgenmesi için çok önemlidir. Buna ek olarak, daha negatif bir potansiyelin GO indirgeme oranını arttırdığı bulunmuştur. Guo ve arkadaşları, GO'daki indirgeme süresinin uzatılmasıyla C=O fonksiyonel gruplarının, doymuş kalomel elektrota göre -1,3 V'de dönüştürülebileceğini göstermişlerdir. Bununla birlikte, O−H ve C−O−C fonksiyonel gruplarının ise yalnızca -1,5 V'luk daha negatif bir potansiyelde indirgenebildiğini bildirmişlerdir [Guo et al., 2009].

Hilder ve arkadaşları, GO'nun sulu süspansiyondan doğrudan elektrokimyasal indirgenmesini referans elektrot olarak bir kalomel elektrot, karşıt elektrot olarak bir titanyum mesh elektrotu ve çalışma elektrotu olarak altın veya camsı karbon içeren üç elektrotlu hücre kullanarak gerçekleştirmiştir. Çözünmüş oksijeni oksitlemek için -0.8 V'da 5 dakika ön indirgeme işlemi gerçekleştirilmiştir. Filmler, sulu bir GO süspansiyonuna (0,5 $mg.mL^{-1}$, pH 7.0) 15 dakika boyunca -1.2 V uygulanarak biriktirilmiştir. Kaliteli filmlerin oluşumunda ortamın iletkenliğinin, kritik bir parametre olduğunu bildirmiştir. SCE'ye göre -1,2 V'luk bir indirgeme potansiyelinde nötr pH ortamı (0,5 $mg.mL^{-1}$ GO ve 0,25 M NaCl) için optimal iletkenlik aralığının 4 ile 25 $mS.cm^{-1}$ arasında olduğu bulunmuştur. 4 $mS.cm^{-1}$'in

altında elektrokimyasal olarak biriktirilemeyeceği ve 25 $mS.cm^{-1}$'in üzerinde GO süspansiyonunun kararsız hale geldiği rapor edilmiştir [Hilder et al., 2011].

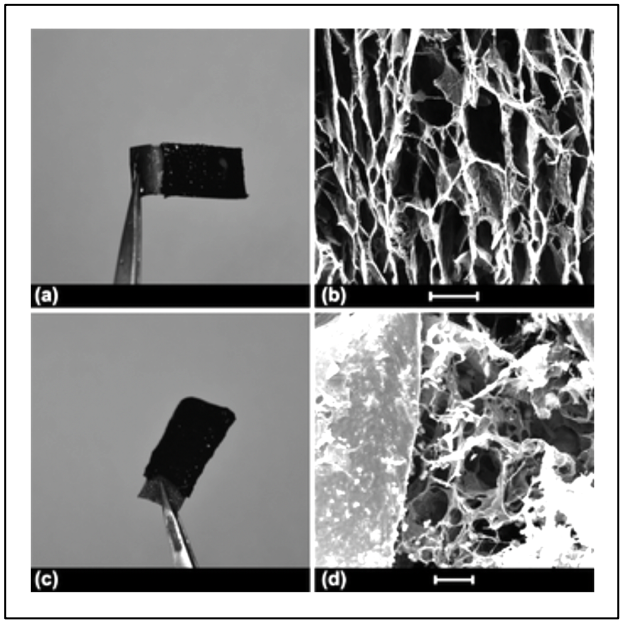
Chen ve arkadaşları, bir elektrot yüzeyinde üç boyutlu (3B) gözenekli grafen bazlı kompozit malzemeler üretmek için pratik bir yaklaşım bildirmişlerdir [Chen et al., 2012]. Bu yöntem, iki ardışık elektrokimyasal adımı içerir. İlk adım, GO'nun sulu dispersiyonda elektrokimyasal indirgenmesiyle yüksek gözenekli, iletken 3D ERGO yapıları hazırlamayı içerir. Elektrokimyasal indirgemenin, etkili ve temiz bir yaklaşım olması ve indirgenmiş grafen tabakalarının doğrudan elektrot yüzeyine biriktirilebilmesi onu elektrokimyasal uygulamalar için oldukça çekici bir yöntem haline getirmektedir. GO dispersiyonunun elektrokimyasal özellikleri ilk olarak dönüşümlü voltametri ile araştırılmış ve GO'nun 0,15 M lityum perklorat ($LiClO_4$) elektrolit çözeltisi içindeki bakır çalışma elektrotu üzerindeki CV eğrisi Şekil 3.5'te gösterilmiştir.



Şekil 3.5: GO sulu çözeltisinde bakır folyo elektrotun dönüşümlü voltamogramı.

−0,70 V'de başlayan bir akım düşüşü ve −1,15 V'de doymuş kalomel elektrota karşı katodik bir pik gözlenmiştir. Bu pik, GO levhalarında oksijen içeren hidroksil ve epoksi grupların indirgenmesine atfedilmiştir. Bu CV eğrisine göre, GO, -0,70 V'tan daha düşük bir potansiyelde indirgenebilmektedir. Daha sonra, ERGO'yu bakır folyo üzerinde elektrokimyasal olarak biriktirmek için kronoamperometri yöntemini

kullanmışlardır. Reaksiyon hızını arttırmak ve bu sırada suyun ayrışmasını önlemek için elektrokimyasal indirgeme -1,15 V'ta ve 600 s'de gerçekleştirilmiştir. ERGO'yu bu elektrokimyasal indirgeme yöntemiyle grafen kâğıdı, köpüklü nikel ve platin folyo gibi farklı substratlar üzerine de biriktirmişlerdir (Şekil 3.6).

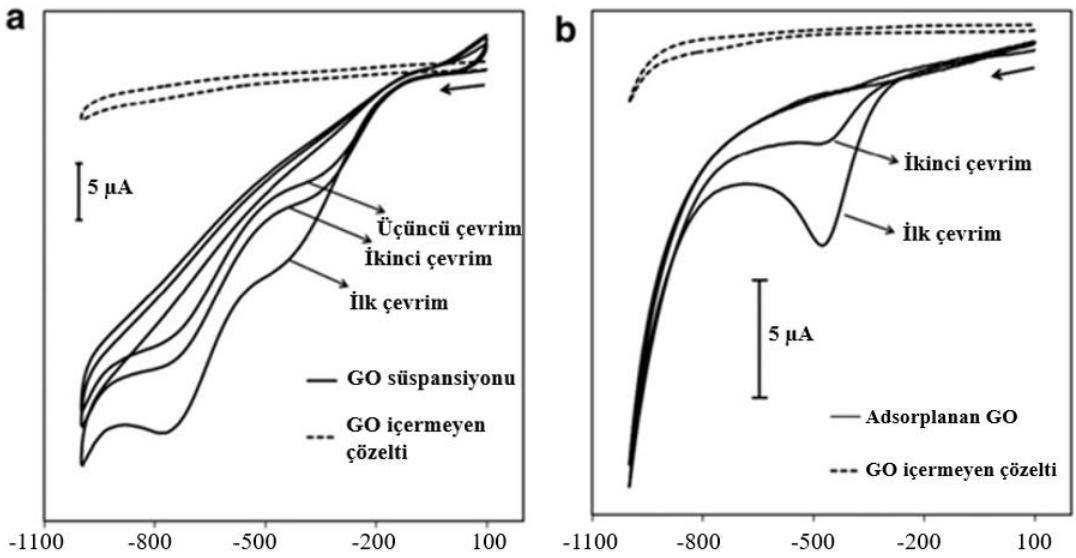


Şekil 3.6: Farklı yüzeylerde biriktirilen ERGO görüntüleri a,b) grafen kâğıt c,d) köpüklü nikel.

İkinci adım olarak, bileşenler elektrokimyasal biriktirme yoluyla ERGO yapılarına dahil edilmiş ve ERGO-ileten polimerler, ERGO-soy metal ve ERGO-metal oksit gibi 3B grafen tabanlı gözenekli kompozit malzemeler başarıyla oluşturulmuştur.

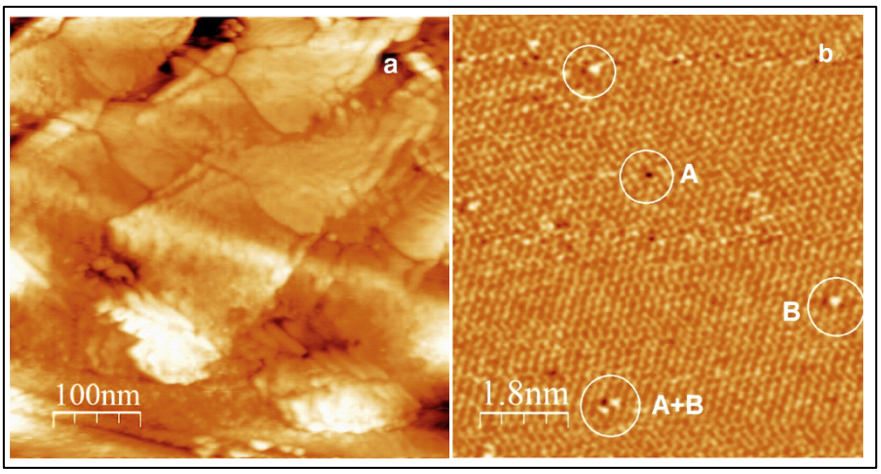
Doğan ve arkadaşları ise, dönüşümlü voltametri ölçümleriyle belirlenen katodik potansiyellerde sulu bir GO dispersiyonundan altın elektrotlar (Au(111)) üzerinde GO'in basit elektrokimyasal indirgenmesi için iki farklı prosedür önermiştir [Doğan et al., 2013]. Hummers metodu ile sentezlenmiş olan GO süspansiyonu pH 2.0 tamponundan ve 0,1 M KNO_3'tan oluşan elektrolit ortamında Au(111) elektrot yüzeyinde GO'in doğrudan elektrokimyasal indirgenmesi sağlanmıştır. Ek olarak, Au(111) elektrodu GO süspansiyonunda 2 saat bekletilmiş ve yüzeye adsorplandırılmış GO türlerinin elektrokimyasal indirgenmesi çalışılmıştır. Tampon içerisinde gerçekleştirilen voltametrik çalışmalar, -0.4 ile -0.6V potansiyel aralığında ilk katodik pik oluşumunu ve -0.6 ile -1.0V arasında daha şiddetli ikinci katodik piki

göstermiştir (Şekil 3.7.a). Elektrot yüzeyine adsorplanmış GO'in elektrokimyasal indirgenmesinde ise dönüşümsüz tek pik oluşumu gözlenmiştir (Şekil 3.7.b). Her iki yöntem için alınan voltamogramların, GO içermeyen çözeltideki boş altın elektrotların voltamogramları ile karşılaştırılması (kesikli çizgi ile gösterilen), oluşan katodik piklerin grafen oksitin indirgenmesine ait olduğunu göstermiştir.



Şekil 3.7: (a) GO'nun doğrudan elektrokimyasal indirgenmesi için alınan dönüşümlü voltamogramı ve (b) GO-adsorplanmış Au elektrodunun dönüşümlü voltamogramı.

Taramalı Tünelleme Mikroskopu (STM) tekniği kullanılarak Au(111) elektrot yüzeyinde indirgenmiş GO nanoyapılarının boyutları ve atomik çözünürlük görüntüleri karakterize edilmiş ve incelenmiştir. Şekil 3.8'de gösterildiği gibi kısa süreli depozit edilen bu ERGO yapıların kalınlığı yaklaşık olarak tek tabakaya karşılık gelmektedir. Elektrokimyasal indirgenme ile oksijen içeren fonksiyonel grupların yapıdan uzaklaşması ve ardında oluşan boşluklar A, ve ERGO yapılarının elektrot yüzeyine adsorblanması ile oluşan ad-atom kusurları B olarak ifade edilmiştir. Doğan ve arkadaşları bu çalışma ile ilave işlem veya modifikasyon olmadan elektrot yüzeyinde doğrudan ERGO yapılarının oluşumunu sağlamıştır.



Şekil 3.8: a) Au(111) yüzeyine biriktirilen ERGO filminin geniş ölçekli STM görüntüsü b) Boşluk kusurları (A) ve adsorplanmış atomları (ad-atom) (B) gösteren atomik boyutlu STM görüntüsü.

3.2. TiO_2'in Elektrokimyasal Sentezi

Nanokristalin TiO_2 ince filmlerin cam üzerinde elektrokimyasal olarak katodik depozisyonu ilk olarak Natarajan ve Nogami tarafından bildirilmiştir [Natarajan and Nogami, 1996]. Bu teknik iki aşamalı bir süreci kapsar. İlk aşamada bir Ti tuzu içeren sulu çözeltiden titanyum oksihidroksit ($TiO(OH)_2$) jel filmin katodik elektrodepozisyonu gerçekleştirilir ve sonraki işlemde bu jel filmin ısıl işleme maruz bırakılması ile titanyum dioksit filminin oluşması sağlanır. Öncelikle metalik Ti tozu, H_2O_2 ve amonyak çözeltisi içinde çözülmüştür (Eşitlik 3.1 ve 3.2). İkinci olarak, elde edilen çözelti, $TiO(OH)_2.xH_2O$ oluşumu olarak varsayılan sarı renkli bir jel üretmek ve fazla amonyak ile H_2O_2'i uzaklaştırmak için ısıtılmıştır. Oluşturulan jel 2 M H_2SO_4 içinde çözündürülmüş ve kırmızı renkli bir çözeltiye dönmüştür. Bu sulu çözelti titanyum oksisülfattır ($TiOSO_4$). Son olarak ise, Ti çözeltisi, uygun bir oranda sulu KNO_3 çözeltisi ile karıştırılmış ve çözeltilerin pH'ı, NH_3 ve HNO_3 kullanılarak 1 ila 3'e ayarlanmıştır. Depozisyon, -0.9 ila -1.4 V potansiyel aralığında potansiyostatik koşul ile gerçekleştirilmiştir. Çalışma elektrotu olarak ITO, karşıt elektrot olarak platin ve referans olarak doymuş kalomel elektrot kullanılan 3-elektrotlu hücrede gerçekleştirilmiştir.

$$H_2O_2 + OH^- \rightarrow HO_2^- + H_2O \quad (3.1)$$

$$Ti + 2\,HO_2^- + H_2O \rightarrow TiO^{+2} + 4\,OH^- \quad (3.2)$$

$$TiO^{+2} + 2OH^- + xH_2O \rightarrow TiO(OH)_2.xH_2O \quad (3.3)$$

$$TiO(OH)_2.xH_2O + H_2SO_4 \rightarrow TiOSO_4 + (2+x)H_2O \quad (3.4)$$

ITO elektrotuna uygulanan -0,9 V'tan daha negatif potansiyellerde, Eşitlik 3.5'te gösterildiği gibi nitrat iyonunun indirgenmesi nedeniyle hidroksil iyonu üretilmiştir.

$$NO_3^- + H_2O + 2e^- \rightarrow NO_2^- + 2OH^- \quad (3.5)$$

Burada oluşan OH^- iyonları da $TiO(OH)_2\,xH_2O$ jelinin oluşumunu sağlamıştır. İkinci adımda ise, elde edilmiş olan jel film, TiO_2 yapılarının oluşması için farklı sıcaklıklarda ısıl işleme tabi tutulmuştur (Eşitlik 3.6).

$$TiO(OH)_2 \xrightarrow{\Delta} TiO_2 + H_2O \quad (3.6)$$

Yapılan TGA incelemelerinde 100°C yakınlarındaki kütle kaybı jelde absorplanmış suyun (xH_2O) uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır. İkinci ağırlık kaybı ise 283°C'de, $TiO(OH)_2$'nin yapısından bir su molekülünün koparak uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır. 365°C'deki ekzotermik pikin de TiO_2'nin kristalizasyonundan kaynaklandığı bildirilmiş ve 400°C'de alınan XRD ile kristal anataz formu haline geldiği fikri doğrulanmıştır.

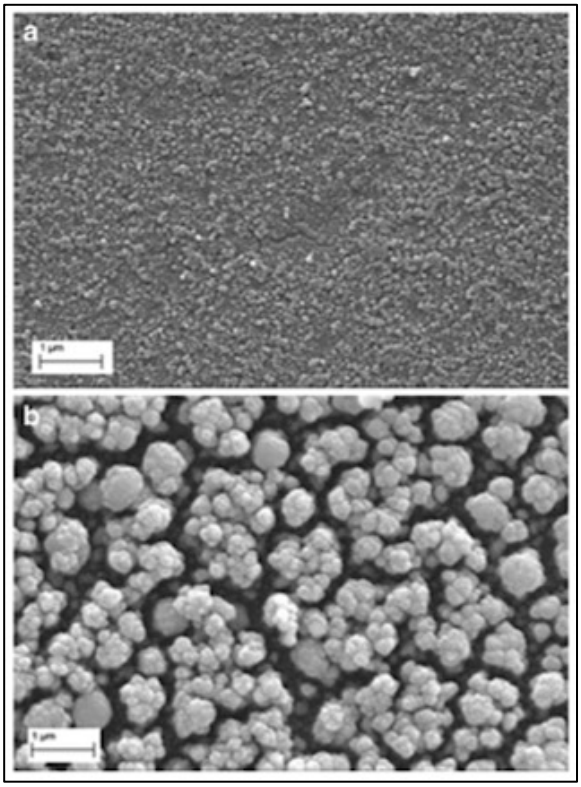
Bu çalışmada benimsenen Ti öncül çözeltisinin hazırlanması oldukça zahmetli ve zaman alıcıdır. Karuppuchamy ve arkadaşları ise bu metodu basitleştirerek geliştirmişlerdir. Katodik elektrodepozisyon, 0.02 M $TiOSO_4$, 0.03 M H_2O_2 ve 0.1 M KNO_3 içeren pH = 1.8 olan sulu bir çözeltide doygun kalomel elektrota karşı -1.1 V'da gerçekleştirilmiş ve bu da elektrot yüzeyinde $TiO(OH)_2.xH_2O$ jel filmlerinin oluşumunu sağlamıştır (Eşitlik 3.8). Oluşturulan jele, 1 saat boyunca 400°C'de ısıl

işlem uygulanmış ve kristal TiO_2 ince filmleri elde edilmiştir [Karuppuchamy et al., 2002].

$$TiOSO_4 + H_2O_2 \rightarrow Ti(O_2)SO_4 + H_2O \tag{3.7}$$

$$Ti(O_2)SO_4 + 2OH^- + (x+1)H_2O \rightarrow TiO(OH)_2.xH_2O + H_2O_2 + SO_4^{2-} \tag{3.8}$$

Marchesi ve arkadaşları da üç elektrotlu bir elektrokimysal hücrede Pt karşıt elektrot ve bir doygun kalomel referans elektrot (DKE) kullanarak ITO cam üzerinde TiO_2'i katodik depozisyon ile sentezlemişlerdir [Marchesi et al., 2015]. Elektrodepozisyon 0.02 M $TiOSO_4$, 0.03 M H_2O_2 ve 0,1 M KNO_3 içeren sulu bir çözeltiden gerçekleştirilmiştir. Çözelti sıcaklığı buz-su banyosu kullanılarak 10°C'de tutulmuş ve potansiyel DKE'a karşı -1100 mV'a ayarlanmıştır. Katodik elektrodepozisyon yöntemiyle ITO/TiO_2 filmleri 0.35 ve 1.00 C olmak üzere sırasıyla numune A ve B, iki farklı yükte büyütülmüştür. Işıl işlem öncesinde, numune 24 saat boyunca oda sıcaklığında kurutulmuş ve ardından 600°C'de 2 saat tavlanmıştır. Morfolojik karakterizasyonları, alan emisyon taramalı elektron mikroskobu (FESEM) kullanılarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.9: Farklı koşullarda büyütülen ITO/TiO_2 elektrotların FESEM görüntüleri.

Elektrodepozisyon işleminin başlangıcında, örnek A'da gözlendiği gibi (Şekil 3.9.a) homojen bir film oluşmuş, elektrodepozisyon sürdürülürse, bazı bölgelerde çekirdeklenme meydana gelmiştir. Bu da örnek B'de görüldüğü gibi (Şekil 3.9.b) film pürüzlülüğünü artıran kümelerin oluşumuna yol açmıştır.

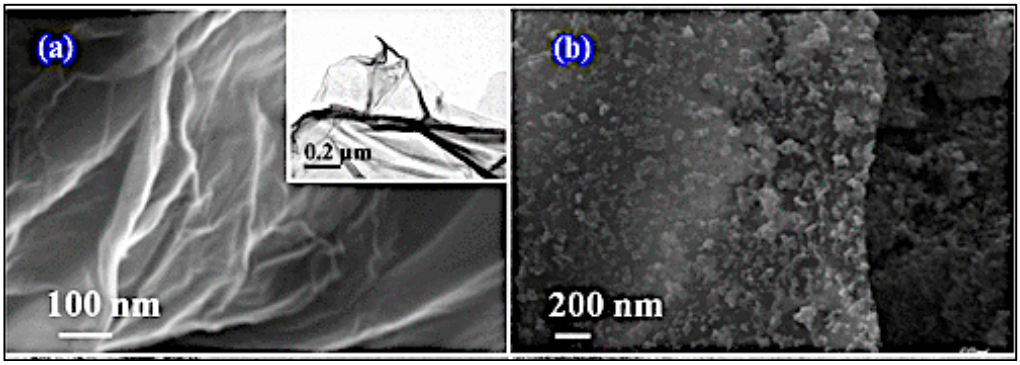
3.3. Grafen/TiO_2 Nanokompozitlerinin DSSC'lerde Kullanımı

DSSC filmlerinden üretilen anodik foto akımın büyüklüğü temel olarak üç faktör tarafından belirlenmektedir. İlki, elektronların TiO_2'den FTO'ya aktarılma hızıdır. rGO'nun varlığının elektron taşınmasında köprü görevi gördüğü ve aktarımı hızlandırdığı birçok çalışmada ortaya konmuştur. İkinci faktör ise boyanın adsorplanacağı yapının yüzey alanı ve morfolojisidir. Boya adsorpsiyonunu arttıran yüzey yapıları foto akımı doğrudan etkiler. DSSC sisteminde, boya absorpsiyon miktarı, sadece ışık toplama verimini belirlemekle kalmaz, aynı zamanda fotoindüklenmiş elektronların sayısını da etkiler. Bu nedenle, grafenin sahip olduğu yüksek yüzey alanının neden olduğu daha yüksek miktarda boya adsorpsiyonunun,

üretilecek foto akımı arttırması kaçınılmazdır. Üçüncü faktör ise, film/elektrot arayüzünde gerçekleşen rekombinasyonun bir sonucu olarak meydana gelen akım kaybıdır. Bu hususta rGO katkısının film içindeki elektronun ömrünü önemli ölçüde arttırdığı ve rekombinasyonu düşürdüğü bilinmektedir. Buna rağmen arayüzey rekombinasyon ihtimalinden kaçınmak üzere bir diğer strateji elektrot-film arayüzeyini iyileştirmektir.

Sun ve arkadaşları, grafen-TiO_2 nanokompozitlerini, Nafion kaplı grafen ve ticari TiO_2 (P25) nanoparçacıkları arasındaki basit bir heterojen koagülasyon yöntemi kullanılarak hazırlamıştır. P25 parçacıkları, birbirleri arasındaki güçlü elektrostatik çekici kuvvet nedeniyle Nafion ile fonksiyonlandırılmış grafenin yüzeyine adsorbe edilmiş ve bu aralarında sıkı bir arayüzey oluşumu sağlamıştır. TiO_2 fotoanodunda ağırlıkça %0,5 grafen içeren DSSC, %4.28'lik bir güç dönüşüm verimliliği göstermiştir ki bu, grafensiz olandan %59 daha yüksektir. Dahil edilen grafenin hem daha fazla boya adsorpsiyonuna hem de daha düşük rekombinasyona neden olduğu bildirilmiştir. Geleneksel TiO_2 fotoanodunda, foto-indüklenmiş elektronların FTO substratına ulaşmadan önce birkaç mikrometre kalınlığındaki filmden geçmesi gerekir ve delik (hole) ile rekombinasyon olasılıkları fazladır. Hazırlanan TiO_2-grafen fotoanotunda ise TiO_2 matrisi ile birleştirilmiş grafen, genişletilmiş bir akım toplayıcı gibi davranır. Bu sayede elektronlar rekombinasyona uğramadan önce hızla toplanmış olur, bu da güç dönüşüm veriminin artmasını sağlar [Sun et al., 2010].

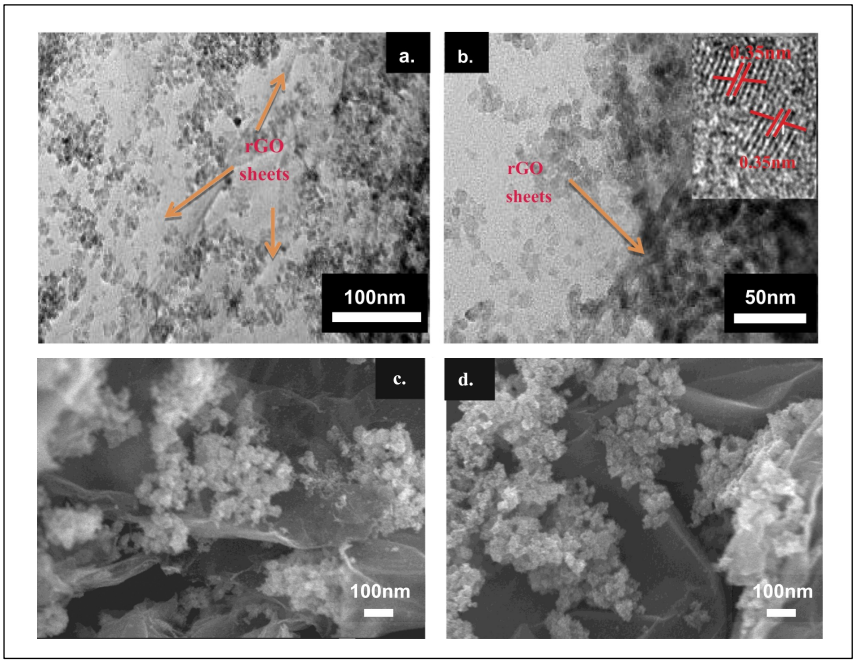
Cheng ve arkadaşları, DSSC uygulamalarında fotoanot olarak kullanılmak üzere TiO_2@RGO hibritlerini hazırladıkları iki aşamalı bir hidrotermal yöntem bildirmişlerdir. Standart olarak sentezlenmiş GO ve yine grup tarafından sentezlenmiş olan titanyum glikolat öncüsü, farklı ağırlık oranlarında birleştirilmiş ve deiyonize su içinde kuvvetli sonikasyona maruz bırakılmıştır. Ardından, homojen solüsyon Teflon kaplı otoklavda 6 saat boyunca 180 °C sıcaklıkta tutulmuştur. Oda sıcaklığına soğutulduktan sonra, TiO_2@RGO hibritleri santrifüjleme ile toplanmış ve yıkanmıştır [Cheng et al., 2013].



Şekil 3.10: Sentezlenen GT1.6 filmlerinin SEM görüntüsü.

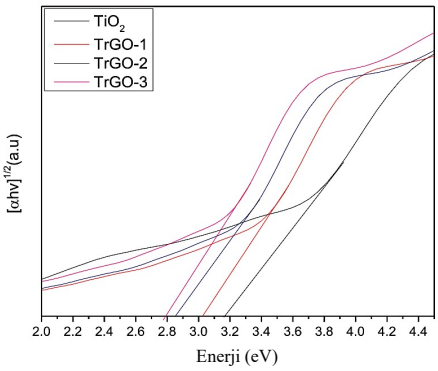
Şekil 3.10'da ağırlıkça 1.6% GO içeren GT1.6 örneğinin SEM görüntüleri verilmiştir. Nano boyutlu TiO_2 parçacıklarının RGO tabakaları üzerine düzgün bir şekilde yayıldığı ve sıkıca bağlandığı gözlenmiştir. Bu, indirgenmiş grafen oksidin hem TiO_2 nanoparçacıklarının çekirdeklenmesi için geniş bir yüzey sağladığını, hem de topaklanmalarını da engellediğini göstermiştir. Hazırlanan TiO_2@RGO hibrit filmleri daha sonra 0.3 mM N719 boyasına 24 saat boyunca daldırılmış GT1.6 örneğinin, saf TiO_2'nin verimliliğinden (%4,78) çok daha yüksek bir verimlilik (%7,68) gösterdiği raporlanmıştır.

Siddick ve arkadaşları tarafından elektron transfer direncini indirerek DSSC'lerin foto akımını arttırmak amacıyla, TiO_2 ve rGO'nun birleştirildiği fotoanot filmleri yeni bir tek adımlı sol çökeltme peptizasyon tekniği ile, başlangıç malzemeleri olarak titanyum (IV) izopropoksit (TTIP) ve rGO kullanarak başarılı bir şekilde sentezlenmiştir. Şekil 3.11'de verilen FESEM ve yüksek çözünürlüklü transmisyon elektron mikroskobu (HRTEM) görüntüleri, TiO_2 nanoyapılarının rGO yüzeyinde büyüdüğünü ortaya çıkarmıştır [Siddick et al., 2018].



Şekil 3.11: TrGO nanokompozitlerinin a,b) FESEM ve c,d) HRTEM görüntüleri.

Filmin absorpsiyon spektrumu ve tauc grafiği, kütlece farklı oranda grafen içeren grafen-titanya (TrGO) nanokompozitlerindeki bant aralığının TiO_2 filminden daha düşük olduğunu göstermiştir. Tauc grafiğinden, 3.17 eV bant aralığına sahip olan TiO_2'nin, rGO katkısı ile bant aralığının 2.78 eV'a daraltıldığı gözlenmiştir (Şekil 3.12). Bu sonuç grafenin, metal oksit filmin absorpsiyon aralığını görünür ışık bölgesine genişlettiği ve elektron transferi için köprü görevi gördüğü fikrini güçlendirmiştir. N719 ticari boyası kullanılarak hazırlanan DSSC cihazları %3,95 verim sergilemiştir.



Numune	Bant aralığı (eV)
Pure TiO_2	3.17
TrGO-1	3.02
TrGO-2	2.85
TrGO-3	2.78

Şekil 3.12: Saf TiO_2 ve TrGO kompozitlerinin Tauc grafikleri ve hesaplanan bant aralıkları.

4. MATERYAL VE YÖNTEM

4.1. Materyal

4.1.1. Elektrokimyasal Hücre

Elektrokimyasal işlemler, kendiliğinden meydana gelen veya bir dış kaynaktan uygulanan potansiyel vasıtasıyla kimyasal reaksiyon veren sistemlerdir.

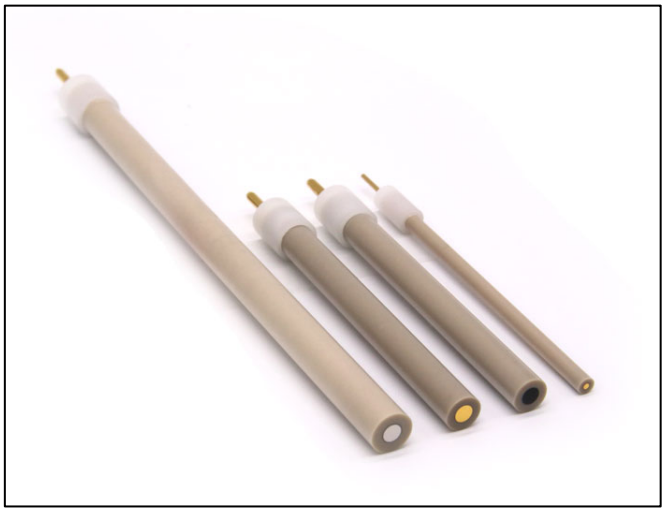
Üç elektrotlu elektrokimyasal hücreler elektroaktif türün bulunduğu elektrolit çözeltisine daldırılmış bir çalışma elektrodu, bir referans elektrot ve bir karşıt elektrot içerir. Bu hücrelerde potansiyel fark, referans elektrot ve çalışma elektrodu arasında kontrol edilir ve hücreden geçecek olan akım çalışma elektrodu ile karşıt elektrot arasında akar.

Tez çalışması kapsamında çalışma elektrodu olarak flor katkılı kalay oksit (FTO) ile kaplanmış kuvartz cam elektrot, karşıt elektrot olarak platin tel, referans elektrot olarak Ag/AgCl (3M KCl) elektrodu kullanılmıştır. Elektrokimyasal ölçümler ve elektrokimyasal sentez için potansiyostat kullanıldı.

4.1.1.1. Çalışma Elektrotu

Çalışma elektrodu , bir elektrokimyasal hücrenin en önemli bileşenini temsil eder. Elektrokimyasal reaksiyonların gerçekleştiği yüzeye sahip, potansiyelin kontrol edildiği ve akımın ölçüldüğü elektrottur. Elektron transferleri çalışma elektrotu ile çözelti arasındaki arayüzde gerçekleşir. Gerçekleşen elektron transferi bir elektriksel akım oluştrurur ve bu akıma faradaik akım denir. Çalışma elektrotu kolayca polarize olabilmeli, potansiyeli kolayca değişebilmelidir. İdeal olarak analit aktivitesine hızlı, tekrarlanabilir cevaplar vermeli ve analit ile uyumlu redoks davranışı sergilemelidir. Belirli bir elektrolit içerisinde potansiyel çalışma aralığı, en yüksek derecede analit karakterizasyonuna izin vermek için mümkün olduğunca geniş olmalıdır. Ayrıca elektrot yüzey alanı; voltametrik çalışmalarda polarizasyonu sağlamak için küçük, elektroliz çalışmalarında ise reaksiyon süresinin kısaltılabilmesi adına büyük tutulmalıdır. Bir çalışma elektrotu malzemesinin seçimi, deneysel başarı için çok önemlidir. Ek olarak, malzemenin maliyeti, yüzey morfolojisi, bir ölçümün ardından

yüzey yenileme kolaylığı ve toksisitesi de malzeme seçimindeki parametrelerdendir. En yaygın olarak kullanılan çalışma elektrotu malzemeleri platin, altın, karbon ve cıvadır.



Şekil 4.1: Çeşitli çalışma elektrotları.

Tez çalışmasında, çalışma elektrodu olarak yüksek pozitif potansiyel aralığına sahip FTO kullanılmıştır. Bölüm 2.4.1.'de bahsedilen özelliklerinin yanı sıra, tez kapsamında hazırlanacak nanokompozit yapıların elektrokimyasal olarak doğrudan substrat üzerinde oluşturulmasına imkân tanımasından ve DSSC'lerde şeffaf iletken oksit olarak yaygın kullanımından ötürü FTO tercih edilmiştir.

4.1.1.2. Referans Elektrot

Referans elektrot; reaksiyona girmeyen, polarizlenmeyen, potansiyeli zamanla değişmeyen, çalışma elektrodunda gerçekleşen elektrokimyasal reaksiyonlar için gerekli olan potansiyel farkın doğru bir şekilde belirlenebilmesini sağlayan elektrottur. Ayrıca, bağlantılardaki potansiyel kaybının önlenebilmesi ve çözelti direncinin minimuma düşürülmesi için de referans elektrot kullanılmaktadır. Referans elektrotun elektrokimyasal olarak tersinir olması gerekmektedir. Ayrıca, elektrottan küçük bir akım geçtiğinde ve elektrot kendi değerine geri döndüğünde, potansiyelin sabit kalması beklenmektedir. Sıcaklık değişiminden etkilenmemesi ve çözelti bileşenlerinden etkilenmemesi de referans elektrotun sahip olması gereken özelliklerdendir.

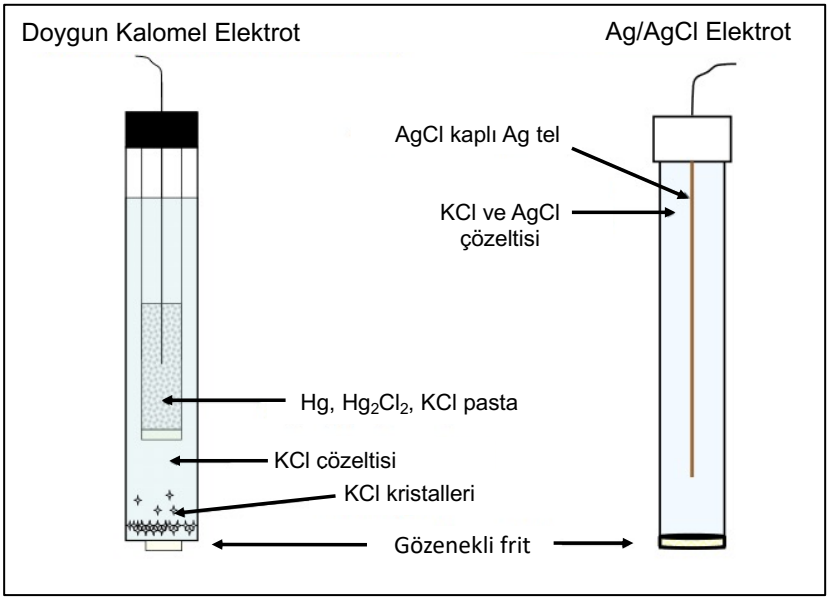
Üç elektrotlu hücrelerde en yaygın kullanılan referans elektrotlar; doygun kalomel elektrot (SCE) ve gümüş-gümüş klorür elektrottur (Ag/AgCl). Hem SCE hem de Ag/AgCl referans elektrotları, zamanla veya sıcaklıkla değişmeyen kararlı yarı hücre potansiyelleri sunar. Ek olarak, buharlaşmayla gerçekleşebilecek elektrolit kaybı, çözeltinin doygun doğasını veya potansiyelini değiştirmez.

Klasik olarak SCE'ler; metalik cıva, cıva(I) klorür (Hg_2Cl_2, kalomel) ve KCl çözeltisi ile hazırlanan bir macundan oluşmaktadır. Bu macun, sabit aktiviteye sahip doymuş bir KCl çözeltisi ile temas halindedir ayrıca katı KCl'de içerir (Şekil 4.2). Klasik olarak SCE'ler metalik cıva ve Hg_2Cl_2 (kalomel) içeren bir karışım ve KCl çözeltisi ile hazırlanan yarım hücredir. Standart hidrojen elektrot'a (SHE) karşı SCE'un potansiyeli 25°C'de +0,244 V'tur. Elektrotun net reaksiyonu Eşitlik 4.1'de gösterilmiştir.

$$Hg_2Cl_{2(k)} + 2e^- \leftrightarrow 2Hg_{(k)} + 2Cl^- \tag{4.1}$$

Gümüş/gümüş klorür (Ag/AgCl) referans elektrotu, potasyum klorür ve gümüş klorür ile doyurulmuş bir çözeltiye daldırılmış, bazen bir katı gümüş klorür tabakasıyla kaplanmış gümüş bir telden oluşur (Şekil 4.2). İlgili yarı reaksiyon için formal potansiyel (E°), +0.222 V değerindedir. Bu şekilde hazırlanan yarı hücrenin gerçek potansiyeli, KCl'ye ek olarak AgCl'nin de klorür aktivitesine katkıda bulunması nedeniyle ortaya çıkan SHE'ye karşı +0.197 V'dir. Yarı hücre tepkimesi Eşitlik 4.2'de gösterildiği gibidir.

$$AgCl(s) + e^- \Leftrightarrow Ag(s) + Cl^-(sat'd) \tag{4.2}$$



Şekil 4.2: SCE ve Ag/AgCl referans elektrotların yapısı.

4.1.1.3. Karşıt Elektrot

Karşıt elektrot (CE) veya bir diğer adıyla yardımcı elektrot, hücrede gerçekleşen faradaik reaksiyonların dengesini sağlamak ve referans elektrottan önemli bir akım geçirmeden devreyi tamamlamak için alternatif bir yol sağlamak amacıyla kullanılır. Karşıt elektrot olarak platin, altın, grafit, camsı karbon gibi inert malzemeler tercih edilmektedir. Çalışma elektrotunda gerçekleşen yarı reaksiyonun yeterince hızlı gerçekleşmesini sağlamak için genellikle karşıt elektrotun yüzey alanı çalışma elektrotununkinden daha büyük seçilir.

Bu tez çalışmasında elektrokimyasal ölçümler ve elektrokimyasal sentez esnasında karşıt elektrot olarak platin tel kullanılmıştır.

Şekil 4.3: Platin karşıt elektrotlar.

4.1.2. Kimyasallar

Tez çalışması kapsamında yapılan deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasallar Tablo 4.1'de sunulmuştur.

Tablo 4.1: Laboratuvar çalışmalarında kullanılan kimyasal malzemeler.

Adı	**Üretici Firma**
Titanyum oksisülfat ($TiOSO_4$)	Sigma-Aldrich
Potasyum nitrat (KNO_3)	Sigma-Aldrich
Hidrojen peroksit (H_2O_2)	Sigma-Aldrich
Grafen Oksit (Suda)	Nanografi Ltd.
Ruthenizer 535-BİSTBA (cis-bis(izotiyosiyano)bis(2,2'-bipridil-4'-dikarboksilat)-rutenyum-(II)-bis-tetrabutil amonyum)	SOLARONIX
Sensidizer RK1 (2-cyano-3-(4-(7-(5-(4-(diphenylamino)phenyl)-4-octylthiophen-2-yl) benzo[c][1,2,5] thiadiazol-4-yl)phenyl) acrylic acid)	SOLARONIX

Tablo 4.1: Devam.

Iodolyte (HI-30)	SOLARONIX
Asetonitril	Merck
Etanol	ISOLAB
Tert-Butanol	Merck
Platin Pasta	ALDRICH

4.1.3. Cihazlar

Tez çalışması kapsamında yapılan deneysel çalışmalar için kullanılan cihazlar Tablo 4.2'te sunulmuştur.

Tablo 4.2: Laboratuvar çalışmalarında kullanılan cihazlar.

Adı	**Marka/Model**	**Bulunduğu Yer**
Potansiyostat	GAMRY 1010	GTÜ
Tavlama Fırını	PROTHERM PLF 130/9	GTÜ
Solar Simülatör	Solar Light/16S	GTÜ
Kaynak Ölçer	Keithley	GTÜ
Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	Philips XL 30 SFEG	GTÜ
Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi (EDS)	EDAX	GTÜ
X-Işını Diffraktometresi (XRD)	RIGAKU X-ray Diffractometer D-MAX 2200	GTÜ
X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS)	Spec Flex	Atatürk Üniversitesi/DAYTAM
UV/Vis Spektroskopisi	Shimadzu 2001	GTÜ

4.1.3.1. Potansiyostat

Bir potansiyostat, bir devre boyunca dirençteki değişikliklere yanıt olarak çıkış potansiyelini değiştirebilen bir voltaj kaynağıdır ve çok elektrotlu bir elektrokimyasal hücrede çalışma elektrotunun potansiyelini kontrol etmek için tasarlanmış analitik bir araçtır. Tipik üç elektrotlu bir hücrede, hücre kablosu potansiyostatı elektrokimyasal hücredeki elektrotlara bağlar. Potansiyostatın dahili devresi, uygulanan sinyali kontrol eder. Potansiyel kontrollü metotlar ile çalışılan durumlarda, çalışma elektrotunun potansiyeli referans elektrota göre ayarlanır. Bu esnada çalışma ve karşıt elektrotlar arasında akım akar. Potansiyostat devre tasarımı, çalışma elektrodu ve yüksek empedanslı referans elektrot arasında çok küçük bir akımın akmasını engeller.

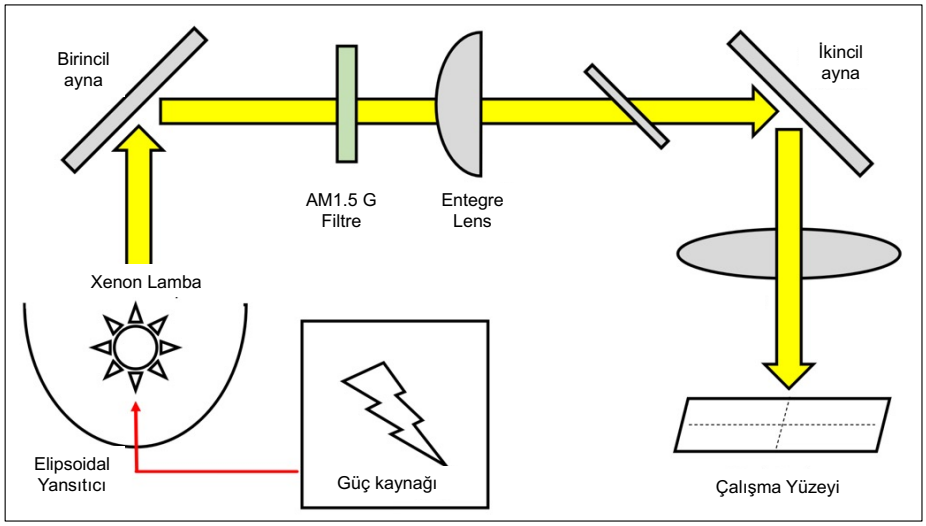
Bir elektrot üzerinde meydana gelen bir reaksiyonun kinetiğini ve termodinamiğini anlamak, elektrokimyanın genel amacıdır. Ayrıca potansiyostatlar yardımıyla dönşümlü voltametri (CV), doğrusal taramalı voltametri (LSV), kare dalga voltametrisi (SWV), kronoamperometri, kronokulometri), polarografi, potansiyel kontrollü kulometri ve potansiyel kontrollü elektroliz gibi birçok farklı teknik kullanılarak kalitatif ve kantitatif analizler yapılabilir.

4.1.3.2. Solar Simülator ve Kaynak Ölçer

Atmosferin dünya'nın gelen elektromanyetik akısını azaltmadaki rolü göz önüne alındığında, güneş radyasyonunu tanımlamanın uygun bir yolu, hava kütlesinin genellikle dünya dışı ışığın dünya atmosferi boyunca optik yol uzunluğunu gösterdiği AM (hava kütlesi) ölçeğidir. AM0 (hava kütlesi sıfır), dünya atmosferinin hemen dışındaki güneş radyasyonunu gösterir ve yörüngedeki uzay aracındaki fotovoltaik (PV) hücrelerin performansını tahmin etmek için kullanılır. AM1, berrak bir gökyüzünden deniz seviyesine ulaşan güneş radyasyonunu ölçmek için kullanılan terimdir. Güneş ışınımının daha pratik bir göstergesi, orta enlemleri temsil eden 48,2°'lik bir güneş açısına karşılık gelen AM1.5'tir. Pratik olarak, 1.5 sayısı, ışığın atmosferdeki yolunun uzunluğunun, güneş'in doğrudan tepemizde olduğu en kısa yolun 1,5 katı olduğu anlamına gelir. Zamanla birçok kez standartlaştırılan ve rafine edilen AM1.5 spektrumu, karasal güneş panellerini karakterize etmek için neredeyse evrensel olarak kullanılmaktadır. G "küresel" anlamına gelir ve hem doğrudan hem

de dağılmış radyasyonu içerir. Güneş tayfı yaklaşık 970 $W.m^{-2}$'lik bir güç akışı gerektirir ve bu genellikle 1000 $W.m^{-2}$ vermek üzere normalleştirilir, bu miktar bazen "1 Güneş" olarak adlandırılır [Balzani and Armaroli, 2010].

Bir güneş simülatörünün ışık kaynağı genellikle bir ksenon (Xe) lambadır. Eliptik reflektör içerisinde bulunan Xe lambasının aydınlatması ile toplanan ışık tayfı bir ayna vasıtasıyla yansıtılır. AM 1.5 G filtre ve homojenizatörden geçtikten sonra ışık yine başka bir ayna tarafından belirli bir açıyla yansıtılır. Kondansatör filtre ise, ışığın numuneye odaklanmasını sağlar. Numunenin ışıması ile üretilen elektriksel değerler bir solar kaynak ölçer vasıtasıyla toplanır.



Şekil 4.4: Güneş simülatörünün örnek şeması.

Tez kapsamında fotovoltaik ölçümler Solar Light-16S marka AM 1,5G'lik (100 mW/cm^2, 1 Güneş ışınımı) standart ışıklandırma altında alındı. DSSC'de üretilen J-V karakteristikleri bir Keithley 2400 kaynak ölçer kullanılarak elde edildi.

4.1.3.3. X-ışınları Kırınımı (XRD)

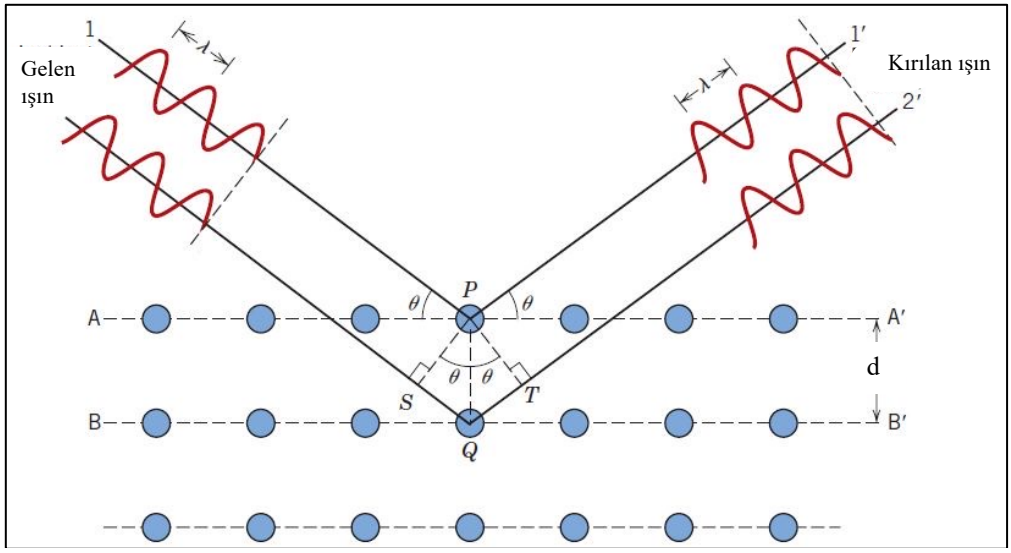
X-ışını kırınımı (XRD), malzemelerin yapısını öncelikle atomik veya moleküler düzeyde analiz etmek için tahribatsız bir tekniktir. Kristal veya kısmen kristal malzemeler için en iyi sonucu verir, ancak kristal olmayan malzemeleri incelemek için de kullanılır. XRD tekniği ile metaller, alaşımlar, polimerler,

mineraller, seramikler, kompozitler gibi pek çok malzemenin kristal yapı tayini yapıldığından; kalitatif analiz için pratik ve uygun bir yöntemdir.

XRD spektroskopisi, 10^{-5}–10^{2} Å aralığında olan monokromatik X-ray tüpleri kullanılarak elde edilir. X-ışınları, elektron üretmek için bir filaman (genellikle tungsten) voltaj uygulanarak ısıtılır, saçılan elektronlar hedef anota (Cu, Co, Fe) doğru hızlandırılarak ve hedef anot elektronlarla bombardıman edilerek üretilir. Elektronlar yeterli enerjiye sahip olduğunda, hedef anot malzemesinin iç kabuk elektronlarını söker ve dış kabuktan bir elektron, oluşan bu elektron boşluğunu doldurmak için iç kabuk seviyesine iner. Bu sırada karakteristik X-ışını spektrumları üretilir. Bu spektrumlar, en yaygın olanları $K_{\alpha 1}$, $K_{\alpha 2}$ ve K_{β} olmak üzere birkaç bileşenden oluşur [Bunaciu et al., 2015].

X-ışınları kristal katılar üzerine çarptığında, kırınımın yalnızca ardışık kristal düzlemlerinden yansıyan ışınların kat ettiği mesafenin tam bir dalga boyu kadar farklı olduğu zaman gerçekleştiğini varsayan Bragg yasasına göre saçılırlar. Sonuç olarak, numuneyi 2θ açı aralığında tarayarak, tozun veya filmin rastgele oryantasyonu sayesinde tüm olası kırınımlar elde edilir. Ortaya çıkan kırınım piklerinin açısal konumlarının ve yoğunluklarının çizilmesi, numunenin karakteristik modelini üretir. Son olarak, her sistem benzersiz bir d-aralığı ile ilişkili olduğundan, ortaya çıkan kırınım tepelerini karakteristik d mesafesi ile eşleştirmek, numune tanımlamasını kolaylaştırır.

Şekil 4.5'te gösterildiği gibi paralel düzlemleri A, B ve düzlemler arasındaki mesafe d olan ile bir kristal için, dalga boyu λ olan monokromatik X-ışınları demeti bu düzlemlere θ açısıyla çarpar. P ve Q atomları tarafından iki dalga saçılır ve kristali aynı θ açısı ile terkederler.



Şekil 4.5: X-ışınları oluşumu ve Bragg kanunu.

$$n\lambda = 2d\sin(\theta) \tag{4.3}$$

Bragg kanunu gelen X-ışınlarının dalga boyu, ışının geliş açısı ve atomların kristal kafes düzlemleri arasındaki boşluk arasındaki genel ilişkiyi tanımlar (Eşitlik 4.3).

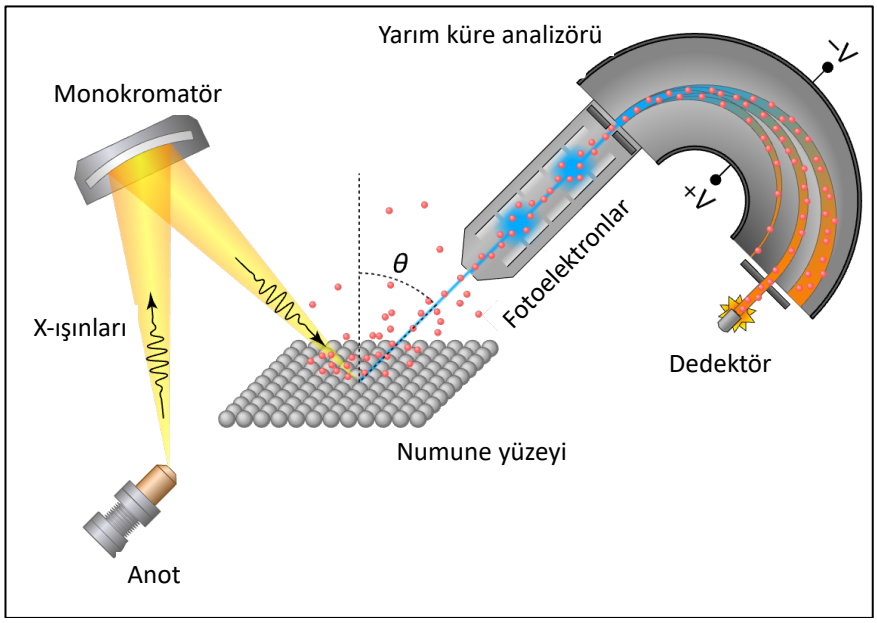
Bu tez kapsamında sentezlenen ERGO/TiO_2 nanokompozit filmlerin kristal analizi için XRD tekniği kullanılmıştır. Analizler Cu-Kα (λ=1,5405 Å) kaynaklı, Rigaku-2200 D/Max marka X-ışınları difraktometresi kullanılarak yapılmıştır.

4.1.3.4. X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS)

X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), kimyasal analiz için elektron spektroskopisi (ESCA) olarak da bilinen, X-ışınlarının bir malzemenin yüzeyini bombaladığı ve yayılan elektronların kinetik enerjisinin ölçüldüğü, çok çeşitli malzemelere uygulanabilmesi ve yüzeyden kantitatif ve kalitatif kimyasal durum bilgileri sağlaması nedeniyle en yaygın kullanılan yüzey analiz tekniğidir.

XPS, yüzey atomlarının iç kabuklarındaki (core level) enerji seviyelerinde bulunan elektronların fotoelektrik olay sonucu uyarılması prensibi ile çalışır. Belli bir enerjiyle iç kabuklardan uyarılan ve fotoelektron adı verilen elektronların sahip olduğu kinetik enerjiler biliniyorsa, bağlanma enerjileri hesaplanır ve spektrumlar

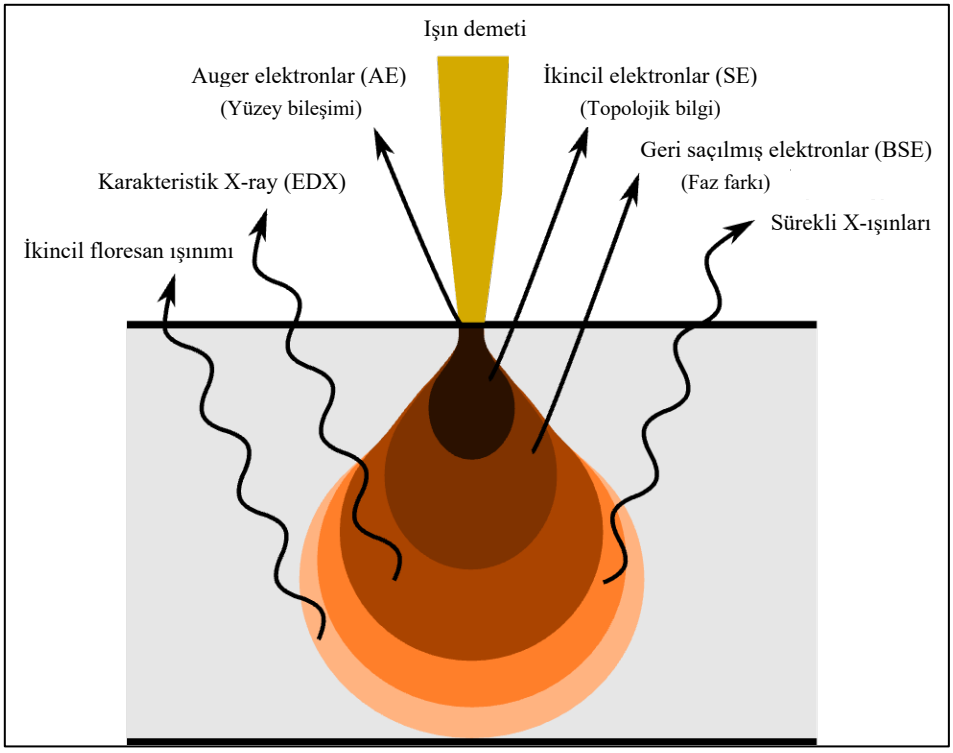
elde edilir. XPS yöntemi hem numune yüzeyi hakkında hem de analiz edilen elementin bileşik yapısı ve yükseltgenme basamağı hakkında bilgiler verir.



Şekil 4.6: XPS çalışma prensibi.

4.1.3.5. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

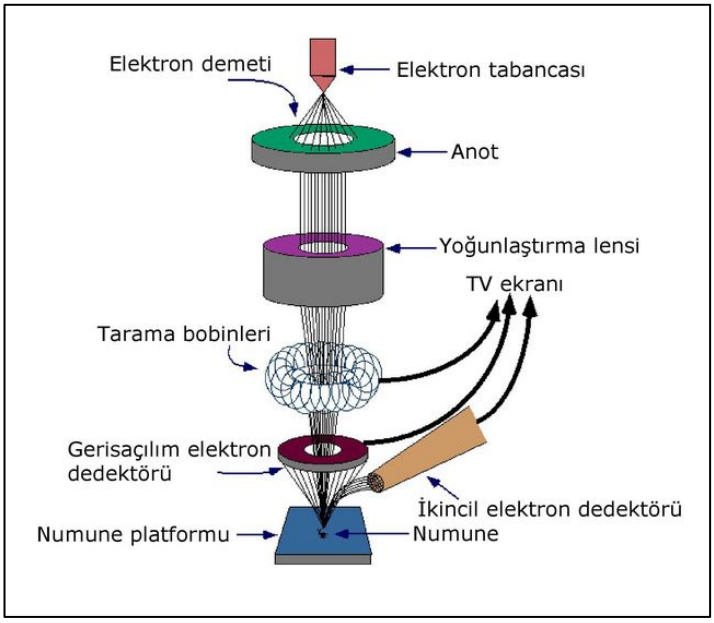
Taramalı elektron mikroskobu (SEM), elektron demeti ile yüzeyi tarayarak bir numunenin görüntülerini üreten bir elektron mikroskobu türüdür. Elektronlar numunedeki atomlarla etkileşir ve numunenin yüzey topografyası ve bileşimi hakkında bilgi içeren çeşitli sinyaller üretir. Malzemelerin mikro yapısını ve morfolojisini görüntülemek için yaygın olarak kullanılan entrümental yöntemlerden biridir. Işın malzemeye gönderildiğinde, numune yüzeyinden veya yakınından fotonların ve elektronların emisyonuna yol açan birkaç farklı etkileşim meydana gelir. İkincil elektronlar (SE), yansıyan veya geri saçılan elektronlar (BSE), karakteristik X-ışınları ve ışık (katodolüminesans) (CL), emilen akım (numune akımı) ve iletilen elektronlar dahil olmak üzere çeşitli sinyal türleri üretilir. İkincil elektron ve geri saçılan elektron dedektörleri neredeyse tüm SEM'lerde standart donanımdır, ancak tek bir cihazın diğer tüm olası sinyaller için farklı dedektörlere sahip olması nadirdir.



Şekil 4.7: SEM'deki elektron-madde etkileşimi.

Geri saçılan elektronlar (BSE), elastik saçılma ile numuneden saçılan yüksek enerjili elektronlardır. SE'lerden çok daha yüksek enerjiye sahip oldukları için numune içinde daha derin yerlerden ortaya çıkarlar ve sonuç olarak BSE görüntülerinin çözünürlüğü SE görüntülerinden daha azdır. Daha büyük atomlar (yüksek atom numaralı), hafif atomlardan (düşük atom numaralı) çok daha güçlü elektron saçıcılarıdır ve bu nedenle daha yüksek sinyal üretirler. Dedektöre ulaşan BSE sayısı atom numaralarıyla orantılıdır. BSE sayısının atom numarasına olan bu bağımlılığı, numunenin bileşimi hakkında bilgi taşıyan görüntüleme sağlayarak farklı fazlar arasında ayrım yapılmasına yardımcı olur. BSE'ler farklı kimyasal bileşimlere sahip alanlar arasındaki kontrastı tespit etmek için kullanılır. BSE görüntüleri ayrıca kristalografi, topografi ve numunenin manyetik alanı hakkında değerli bilgiler sağlayabilir.

BSE'lerin aksine, SE'ler numunenin yüzeyinden veya yüzeye yakın bölgelerinden kaynaklanır. Birincil elektron ışını ile numune arasındaki esnek olmayan etkileşimlerin bir sonucudur ve BSE'lerden daha düşük enerjiye sahiptirler. SE'ler, numune yüzeyinin topografyasının incelenmesi için çok faydalıdır.



Şekil 4.8: SEM cihaz donanımı.

SEM aynı zamanda, diğer ilgili enerji-dağıtıcı X-ışını mikroanaliz teknikleri (EDX, EDS, EDAX) ile entegre kullanılabilir.

4.1.3.6. Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi (EDS)

EDS, bir numunenin elementel analizi veya kimyasal bileşiminin tayini için için kullanılan analitik bir yöntemdir. SEM cihazına adapte edilen parça ile birleştirilmiş EDS tekniklerinde uyarım kaynağı olarak yüksek enerjili elektronlar kullanılır. Bir numuneden yayılan X ışınlarının sayısı ve enerjisi, enerji dağıtıcı bir spektrometre ile ölçülebilir. X ışınlarının enerjileri, iki kabuk arasındaki enerji farkının ve yayan elementin atomik yapısının karakteristiği olduğundan, EDS, numunenin temel bileşiminin ölçülmesine izin verir. EDS dedektörü, numune içindeki çeşitli elementlerin X-ışını karakteristiğini enerji spektrumuna ayırma sorumluluğunu üstlenir ve elementlerin kimyasal bileşim haritaları hem kalitatif hem de kantitatif olarak belirlenebilir.

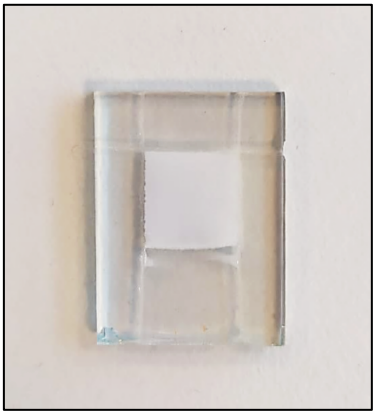
4.2. Deneysel Çalışmalar

4.2.1. TiO_2/ERGO Nanokompozit Elektrotların Hazırlanması

Tez çalışmasında kullanılacak olan ERGO/TiO_2 nanokompozit elektrotların hazırlanmasında Doğan ve arkadaşları tarafından geliştirilen [Doğan vd., 2013] ve Temur tarafından da uygulanan [Temur, 2017] yöntem baz alınmıştır. Dönüşümlü voltametri ölçümleriyle belirlenen katodik potansiyellerde sulu bir GO dispersiyonundan altın elektrot (Au(111)) üzerinde GO'in elektrokimyasal indirgenmesi mümkündür. Bu tez kapsamında da Ti^{4+} ve GO'in eşzamanlı olarak, aynı hücre ve aynı çözelti içerisinden elektrokimyasal olarak indirgenmesi ve nanokompozit filmleri oluşturması sağlanmıştır.

FTO elektrotları önce etanol içerisinde 15 dakika ve ardından saf su içerisinde 15 dakika sonike edilerek standart temizleme işlemine tabi tutuldu. 0.1 M H_2O_2 ve 0.5 M KNO_3 çözelti sistemi içinde hazırlanan 0.1 M $TiOSO_4$ çözeltisi, GO'in (2 mg/mL) 0.5 M KNO_3 içerisindeki süspansiyonu ile 1:1 oranda karıştırıldı. Nanokompozit filmlerin depozisyonunun gerçekleşeceği sabit ve ortak indirgenme potansiyelinin belirlenmesi için, referans elektrot olarak Ag/AgCl ve karşıt elektrot olarak Pt tel kullanılan elektrokimyasal hücrede FTO elektrotunun farklı potansiyel aralıklarında dönüşümlü voltamogramları incelendi.

Voltametrik incelemeler sonucunda FTO yüzeyinde (yaklaşık 10 Ωcm^{-2}), türlerin optimum olarak birlikte indirgenme ve yüzeye başarıyla depozisyonun sağlandığı potansiyel ve depozisyon süresi belirlendi. -1400 mV'ta 1 saat potansiyel kontrollü olarak bulk elektroliz ile FTO yüzeyinde ERGO/TiO_2 nanokompozit filmler depozit edildi. Depozisyon sonrası yüzey argon gazı ile kurutuldu ve 600°C'de 4 saat tavlandı. Tavlama sonrası elektrot görüntüsü Şekil 4.9'daki gibidir.



Şekil 4.9: FTO-TiO_2/ERGO elektrotunun tavlama sonrası görüntüsü.

4.2.2. Optimum Depozisyon Süresinin Belirlenmesi

Elektrokimyasal olarak hazırlanan ERGO/TiO_2 elektrotların, depozisyon süresi ve film kalınlığının DSSC performansı ile ilişkisini değerlendirmek için depozisyon potansiyeli değiştirilmeden 30, 60, 90 ve 120 dakikalık depozisyonlar ile ERGO/TiO_2 filmler üretildi. Hazırlanan elektrotlar 6 saat boyunca 0,5 mM RK1 (etanol/asetonitril (1:1) boyasına daldırıldı. Boyadan çıkarılan elektrot etanol ile durulandı ve kurutuldu. Yeteri miktarda HI-30 redoks elektroliti damlatıldıktan sonra hazırlanmış olan platin karşıt elektrot ile birleştirildi ve DSSC hücresi olarak fotovoltaik ölçümleri alındı.

4.2.3. Optimum GO Oranının Belirlenmesi

GO oranının sentezlenecek ince filmlere ve dolayısıyla DSSC performansına etkisini incelemek amacıyla, Ti^{+4} ve GO'in ortak bulk depozisyon potansiyelinde eş zamanlı indirgeneceği ortak hücredeki karışım oranları değiştirildi.

GO oranının değiştirildiği üç farklı karışım hazırlandı. 0,5 M KNO_3 ve 0,1 M H_2O_2 ile hazırlanmış 0,1 M $TiOSO_4$ çözeltisi ve 0,5 M KNO_3 içerisinde hazırlanmış olan ve farklı miktarlarda GO içeren süspansiyonları ile 1:1 oranında karıştırıldı. Bu karışımların bulunduğu hücreden -1.4 V'da 1 saat depozisyon sonucunda elde edilen elektrotlar, sırasıyla TG0.5, TG1 ve TG1.5 olarak adlandırılmıştır. Tablo 4.3'de hazırlanan karışımlardaki GO miktarları verilmiştir. Karşılaştırma amacıyla GO bulunmayan saf TiO_2 elektrot da aynı koşullarda sentezlenmiştir.

Tablo 4.3: Farklı miktarlarda GO ile hazırlanan depozisyon karışımları.

	Hücre Karışımı	
Elektrot	**$TiOSO_4$ Çözeltisi (5 mL)**	**GO miktarı (mg/mL)**
TiO_2	0.1 M $TiOSO_4$ + 0,5 M KNO_3 + 0,1 M H_2O_2	0
TG0.5	0.1 M $TiOSO_4$ + 0,5 M KNO_3 + 0,1 M H_2O_2	0.05
TG1	0.1 M $TiOSO_4$ + 0,5 M KNO_3 + 0,1 M H_2O_2	0.1
TG1.5	0.1 M $TiOSO_4$ + 0,5 M KNO_3 + 0,1 M H_2O_2	0.15

Hazırlanan elektrotlar 8 saat boyunca 0.5 mM N719 (etanol/asetonitril 1:1) çözeltisine daldırıldı. Boyadan çıkartılan elektrotlar etanol ile yıkandı ve Ar gazı ile kurutulduktan sonra platin karşıt elektrot ile birleştirilerek fotovoltaik ölçümleri alındı.

4.2.4. Boya Çözeltilerinin Çözücü Sistemlerinin Belirlenmesi

DSSC performansını etkileyen en önemli faktörlerden biri boyanın TiO_2 yüzeyine etkili bir şekilde adsorplanmasıdır. Bu da boyanın çözücü içerisinde iyi çözünmüş olmasına ve aggrege olmamasına bağlıdır. Bu sebeple boyalarının optimum çözücü sistemlerinin belirlenebilmesi için 3 farklı çözücü kombinasyonu denendi.

N719 boyasının, üç farklı çözücü kullanılarak 0,5 mM'lık çözeltileri hazırlandı ve 2 saat boyunca karanlık ortamda karıştırıldı. Kullanılan çözücü kombinasyonları sırasıyla; etanol, etanol/asetonitril (1:1) ve asetonitril/tert-bütanol (1:1) 'dür. Kullanım öncesinde etanol, asetonitril ve tert-bütanol kurutuldu ve nemi uzaklaştırıldı.

TiO_2-ERGO nanokompozit elektrotlar, farklı çözücüler ile hazırlanan N719 boya çözeltilerine daldırıldı ve 12 saat bekletildi. Boyadan çıkartılan elektrotlar

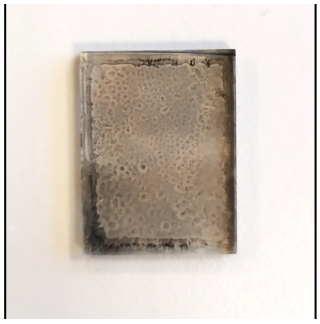
etanol ile durulandı ve Ar gazı ile kurutulduktan sonra platin karşıt elektrot ile birleştirilerek fotovoltaik ölçümleri alındı.

4.2.5. Boya Adsorpsiyon Süresinin İncelenmesi

600 °C'de 4 saat tavlanan ERGO/TiO_2 elektrotlar soğumaya alındıktan sonra, nemin elektrot yüzeyini kapamasını engellemek ve boyanın yüzeye iyi adsorpsiyonunu sağlamak için sıcaklıkları yaklaşık 100 °C'ye ulaştığında kurutulmuş etanol/asetonitril (1:1) çözücü sisteminde hazırlanan 0,5 mM N719 ve RK1 boya çözeltilerine daldırıldı ve optimum adsorpsiyon sürelerinin belirlenmesi için 4, 6, 8, 12 ve 18 saat boya içerisinde bekletildi.

4.2.6. Karşıt Elektrotun (Katot) Hazırlanması

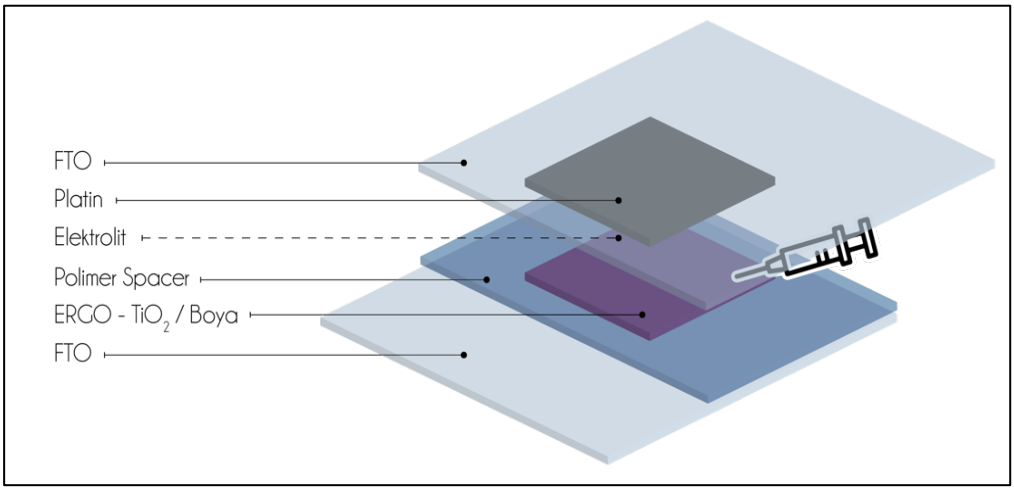
Hazırlanan DSSC'lerde karşıt elektrot olarak platin elektrot kullanılmıştır. Boş FTO elektrotu standart temizleme prosedürüne tabii tutuldu. 30 °C'de ısıtıcı üzerine yerleştirilen FTO'nun iletken yüzeyine platin pasta damlatıldı ve yüzeye ince bir tabaka olarak doctor-blade yöntemi ile serildi. 50 °C'de 30 dakika ve ardından 450 °C'de 30 dakika tavlandı. Cihaz ölçümleri sırasında iletkenliğin aksamaması için tüm FTO yüzeyi platin ile kaplanmıştır.



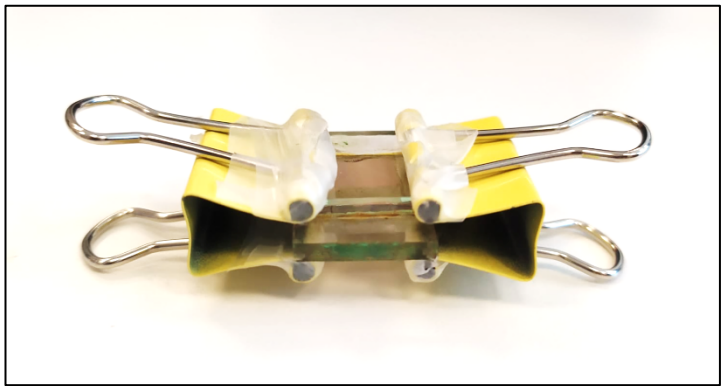
Şekil 4.10: DSSC hücresinin Pt karşıt elektrotu.

4.2.7. DSSC Montajı

Polimer bir aralayıcı (parafilm) uygun boyutlarda kesildi ve FTO-Pt karşıt elektot üzerine yerleştirilerek hafif ısı ile yumuşaması ve karşıt elektot yüzeyine yapışması sağlandı. Hazırlanmış olan FTO-TiO_2/ERGO fotoanodu ile Şekil 4.12'de gösterildiği gibi karşılıklı sandviç modül oluşturulacak şekilde iki kenarından klipsler ile sıkıştırıldı. Fotoanot ve katot arasındaki boşluğa yeterince redoks elektrolit (ticari HI-30) damlatıldıktan sonra FTO-ERGO/TiO_2-Boya|I^-/I_3|Pt-FTO hücresi ölçümler için hazır hale geldi.



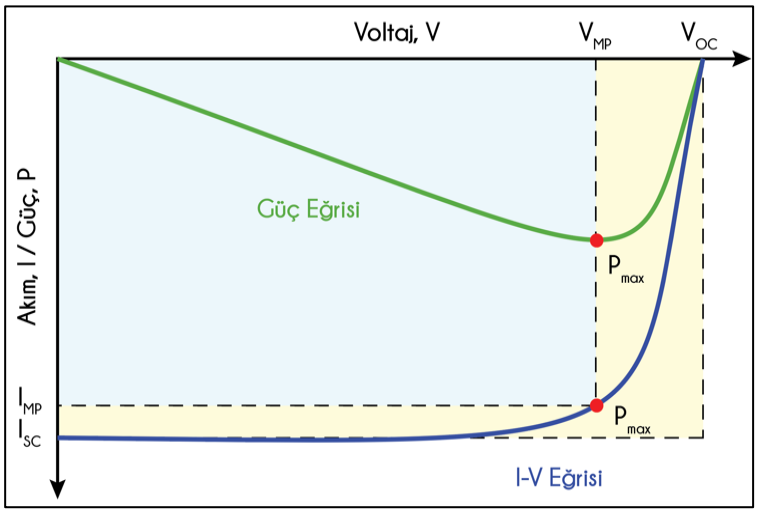
Şekil 4.11: DSSC şematik gösterimi.



Şekil 4.12: DSSC cihaz tasarımı.

4.3. DSSC Parametreleri

DSSC'lerin performansı hem toplam fotoakım dönüşüm verimliliğine hem de kararlılığına bağlıdır. Dönüşüm verimi fotoanota düşen ışığın birim şiddetine karşı oluşan elektrik miktarı ile orantılıdır. Güç dönüşüm verimliliği; fotoanot standart ışıklandırma altında 100 mW/cm^2 solar simülatör ile oluşturulmuş (42,8 açıda dünya yüzeyine ulaşan güneş ışığı, Air Mass 1,5 Sun) ışına maruz bırakılırken, uygulanan farklı potansiyeller için fotoanotta birim yüzey alanına karşı oluşan akım ile tayin edilir. Solar simülatör standart bir Si fotovoltaik hücre ile kalibre edilecektir. Bu veriler ile akım-voltaj eğrileri çizilerek bu eğrilerden DSSC hücrelerin performansı ile ilgili maksimum güç noktası (MMP), fill faktörü (FF) ve toplam dönüşüm verimi (η) hesaplanır.



Şekil 4.13: Teorik akım-voltaj eğrileri ve DSSC parametrelerinin şematik gösterimi.

4.3.1. Kısa devre akımı (I_{SC})

Kısa devre akımı uygulanan potansiyel sıfır ($V = 0$) iken ölçülen akımdır. Bu akım, ışık şiddeti arttıkça artar. Kısa devre akım yoğunluğu (J_{sc}), kısa devre akımının pilin yüzey alanına bölünmesiyle elde edilir [Ooyama and Harima, 2009]. Boya moleküllerinin ışık absorpsiyonundan, molekül içi yük transferinden ve boya moleküllerinden yarı iletken substrata arayüzey yük transferinden etkilenir.

$$I_{V=0} = I_{sc} \tag{4.4}$$

4.3.2. Açık Devre Voltajı (V_{OC})

Hücrenin akım geçmediği ($I = 0$) durumda gösterdiği iki ucu arasındaki potansiyel farktır. DSSC'ler için elde edilebilecek en büyük V_{oc} değeri, redoks çiftinin redoks enerji seviyesi ile fotoanodun fermi leveli arasındaki enerji farkına eşittir. Voc, yarı iletkenin iletkenlik bandındaki elektron konsantrasyonundan ve elektron rekombinasyonunun büyüklüğünden etkilenir.

4.3.3. Maksimum Güç (P_{max})

Akım-voltaj eğrileri boyunca hücrenin gücü $P = IV$ eşitliği ile Watt cinsinden hesaplanabilir. Şekil 4.13'te gösterildiği gibi I_{SC} ve V_{OC} noktalarında güç sıfırdır ve P_{MAX} bu iki değer arasındadır. Hücrenin oluşturduğu maksimum güç noktasındaki potansiyel ve akımı da V_{mp} ve I_{mp} ile ifade edilir.

$$P = VI \tag{4.5}$$

$$P_{max} = V_{mp} I_{mp} \tag{4.6}$$

4.3.4. Dolum Faktörü (FF)

Güneş hücresinin kalitesini gösteren fill faktörü maksimum gücün teorik güce oranıdır. Bu nedenle, FF farklı üretim yöntemlerine, montaj koşullarına ve seri dirence göre değişir. 0 ve 1 arasında değer alan fill faktörü I-V eğrileri kullanılarak grafiksel olarak da bulunabilir. Bu faktörün 1'e yakın olması istenmektedir.

$$FF = \frac{P_{max}}{V_{oc}\, I_{sc}} \tag{4.7}$$

4.3.5. Güç Dönüşüm Verimi (η)

Hücreden elde edilen elektrik gücünün (P_{out}), fotoanotun birim yüzey alanına ulaşan güneş ışığının gücüne (P_{in}) oranıdır. Yüzde olarak ifade edilir. P_{out} olarak P_{max} alınabilir.

$$\eta = \frac{P_{out}}{P_{in}} = \frac{V_{oc}\, I_{sc}\, FF}{P_{in}} \tag{4.8}$$

4.3.6. Foton/akım dönüşüm verimi (IPCE)

Incident foton/akım dönüşüm oranı (IPCE) ışığın absorblanan ve akıma dönüştürülen miktarlarının yüzde oranını veren parametredir. Sabit bir potansiyelde fotoakım dönüşüm veriminin, ışık kaynağının dalgaboyunun bir fonksiyonu olarak ölçülmesidir. IPCE, rekombinasyon süreci, DSSC'nin performansı, fotoakımın işareti, elektron-hol iletimi gibi önemli bilgiler verir.

5. ARAŞTIRMA BULGULARI

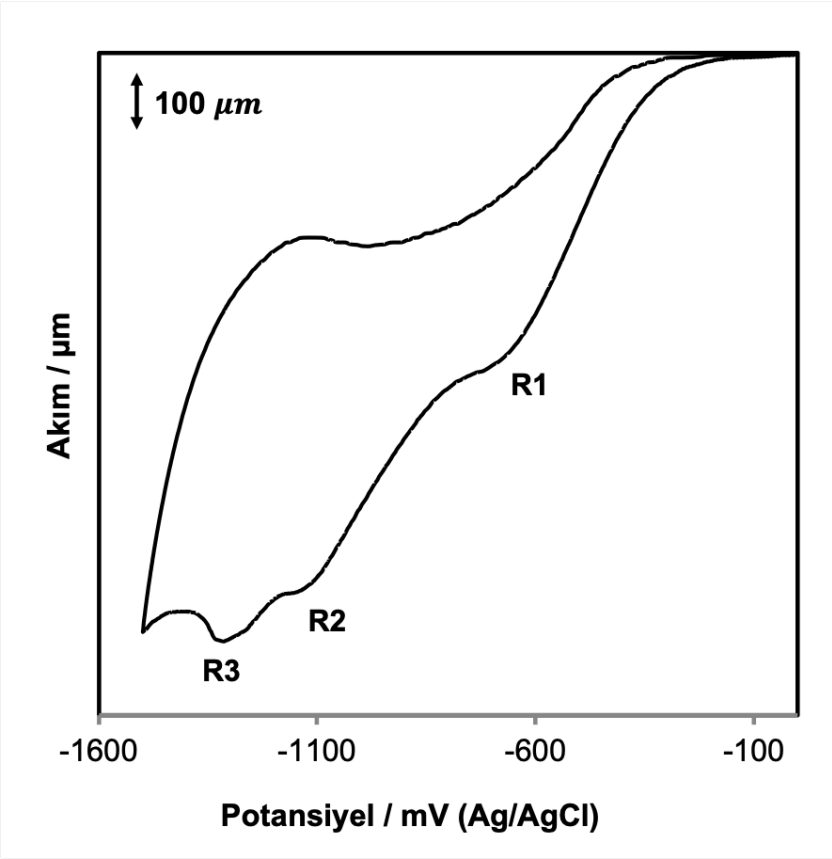
5.1. ERGO/TiO_2 Nanokompozit Filmlerin Elektrokimyasal Sentezi

ERGO/TiO_2 nanokompozitlerinin elektrokimyasal sentezinde; titanyum kaynağı olarak kullanılan $TiOSO_4$ tuzuna, H_2O_2 ilavesi ile titanyum tuzunun kimyasal olarak oksidasyonunu gerçekleşir ve $Ti(O_2)SO_4$ ara ürünü oluşur (Eşitlik 5.1). NO^{-3} iyonları ise bu sulu çözeltide hidroksit (OH^-) iyonlarını oluşturmak üzere indirgenir (Eşitlik 5.2). Oluşan OH^- iyonları, $Ti(O_2)SO_4$ ile tepkimeye girerek $TiO(OH)_2$ formunu meydana getirir (Eşitlik 5.3).

$$TiOSO_4 + H_2O_2 \rightarrow Ti(O_2)SO_4 + H_2O \tag{5.1}$$

$$NO_3^- + H_2O + 2e^- \rightarrow NO_2^- + 2OH^- \tag{5.2}$$

$$Ti(O_2)SO_4 + 2OH^- + (x+1)H_2O \rightarrow TiO(OH)_2.x\,H_2O + H_2O_2 + SO_4^{2-} \tag{5.3}$$



Şekil 5.1: 0,1 M $TiOSO_4$ ve GO (0.5 M KNO_3 içerisinde) (1:1) içeren çözeltide 100 mV/s tarama hızında alınan FTO elektrodun dönüşümlü voltamogramı.

$TiOSO_4$ ve GO içeren depozisyon karışımı içinde FTO elektrot ile alınan Şekil 5.1'deki dönüşümlü voltamograma göre; üç indirgenme piki gözlenmiştir. Yaklaşık -680 mV bölgesindeki R1 piki; FTO substrat yüzeyinde ilk olarak NO^{-3} iyonlarının NO^{-2} iyonlarına indirgenmesine karşılık gelmektedir [Çepni, 2019]. Bu indirgenmeye ait reaksiyonlar Eşitlik 5.4 ve Eşitlik 5.5'te verilmiştir.

$$Ti^{4+} + 2NO_3^- \rightarrow TiO_2^{2+} + 2NO_2 \tag{5.4}$$

$$2NO_2 + H_2O \rightarrow HNO_3 + HNO_2 \tag{5.5}$$

Kaydedilen voltamogramdaki R2 ve R3 pikleri; FTO elektrot yüzeyinde GO'nun elektrokimyasal indirgenmesine karşılık gelmektedir. İki pik oluşumu GO'in sahip olduğu oksijen içeren farklı fonksiyonel grupların farklı potansiyellerde

indirgenmesini ifade etmektedir [Doğan et al., 2013]. Bu pikler sırası ile yaklaşık -1100 ve -1400 mV potansiyel aralığına karşılık gelir.

NO^{-3} iyonlarının OH^- iyonlarını vermek üzere parçalanması ve eş zamanlı olarak Ti^{4+} ile NO_3^- arasındaki reaksiyondan oluşan TiO^{+2} türü ise hidroksitler ile birleşerek $TiO(OH)_2.xH_2O$'leri oluşturur. Bu aşamadaki reaksiyonlar aşağıda gösterilmiştir.

$$2NO_2^- + 4H_2O + 6e^- \rightarrow N_2 + 8OH^- \quad (5.6)$$

$$N_2 + 8H_2O + 6e^- \rightarrow 2NH_4^+ + 8OH^- \quad (5.7)$$

$$TiO^{2+} + 2OH^- + xH_2O \rightarrow TiO(OH)_2.xH_2O \quad (5.8)$$

TiO_2'in katodik depozisyon işlemi bu jel aşamasında sonlandırılır ve elektrot yüzeyinde film tavlama yapılarak TiO_2'ye dönüştürülebilir. FTO yüzeyine biriken $TiO(OH)_2$ jelimsi yapısı 600°C'de ısıl işleme tabi tutuldu ve hidrolizi sonucu TiO_2 elde edildi (Eşitlik 5.9) [Temur, 2017].

$$TiO(OH)_2 \xrightarrow{\Delta} TiO_2 + H_2O \quad (5.9)$$

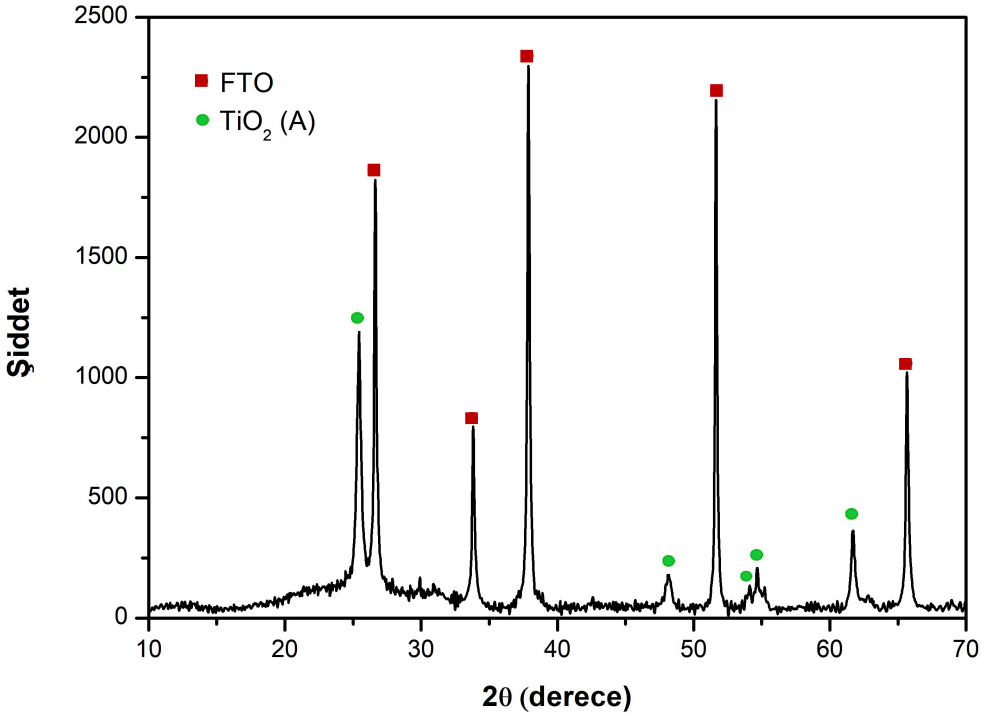
5.2. ERGO/TiO_2 Nanokompozitlerinin Yapısal ve Morfolojik Karakterizasyonu

Sentezlenen nanokompozit TiO_2/ERGO filmlerinin XRD, XPS, SEM ve EDS teknikleri kullanılarak yapısal ve morfolojik karakterizasyonu yapıldı.

XRD, GO'nun elektrokimyasal indirgenme öncesinde ve sonrasında GO tabakaları arasındaki mesafelerin tayin edilmesi ve indirgenme derecesinin belirlenmesi başta olmak üzere, metal oksitler ve GO için yapısal analizlerde kullanılacak başlıca karakterizasyon tekniklerden birisidir. Bu tez çalışması kapsamında, GO'nun kontrollü indirgenme işleminin takibinde, elektrokimyasal olarak büyütülen TiO_2'nin kristal yapılarının aydınlatılmasında, büyüme

yönlenmelerinin ve tek kristal formda olup olmadığının belirlenmesinde kullanılmıştır.

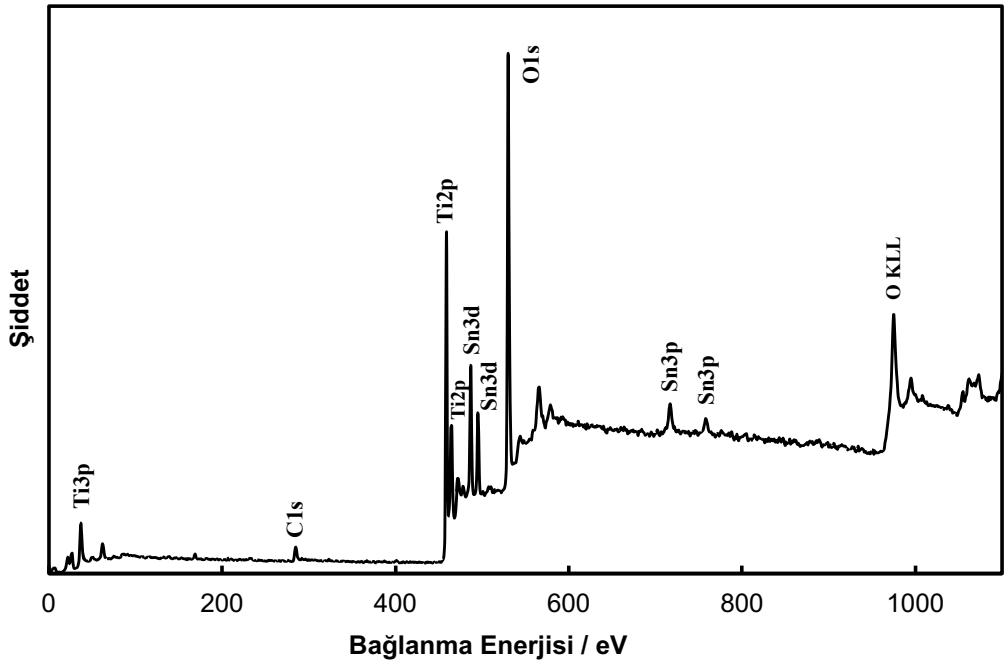
Elektrokimyasal olarak sentezlenmiş elektrotların X-ışını difraktogramları, Cu Kα X-ışını kaynağına (λ=1.5406Â) sahip bir Rigaku X-ışını toz difraktometresi kullanılarak alındı.



Şekil 5.2: ERGO/TiO_2 filminin XRD spektrumu.

Şekil 5.2'de verilen XRD spektrumunda 26°, 33°, 37°, 51° ve 65°'de substrat olan FTO'a ait kırınım pikleri gözlenmiştir. Yaklaşık 25°, 48°, 54°, 55° ve 63°'lerde gözlenen kırınım pikleri ise sırası ile anataz TiO_2'in (101), (200), (105), (211) ve (204) kristal yapılarına karşılık gelmektedir (JCPDS card no. 21-1272). XRD spektrumunda rutil fazından kaynaklanan herhangi bir kırınım pikinin bulunmaması da 600 ℃ ışıl işleme maruz bırakılan TiO_2'nin anataz kristallerini sentezlemek için uygun sıcaklık olduğunu göstermektedir.

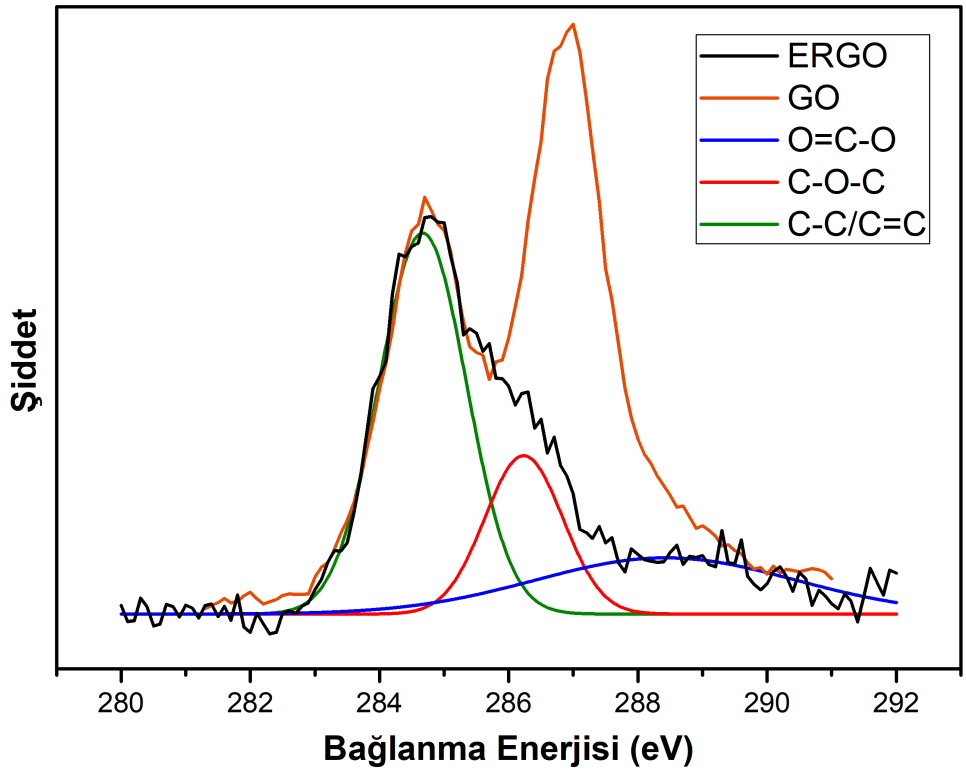
TiO_2/ERGO elektrotlarının X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) ölçümleri için monokromatize Al Kα uyarma kaynağına sahip Spec Flex VersaProbe elektron spektrometresi kullanıldı. TiO_2/ERGO filmlerindeki titanyum, oksijen ve karbona ait bağlanma enerjileri kullanılarak oksit filmin yapısal karakterizasyonu yapıldı. FTO-TiO_2/ERGO elektrotuna ait XPS spektrumu şekil 5.3'te gösterilmiştir.



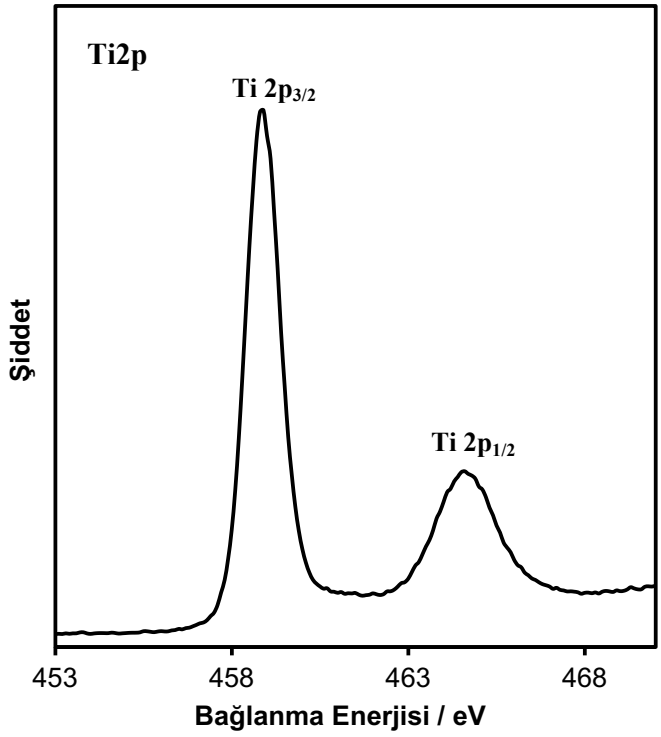
Şekil 5.3: ERGO/TiO_2 filminin XPS spektrumu.

Alınan geniş ölçekli spektrumda substrat olarak kullanılan FTO'ya ait Sn 3d ve Sn 3p pikleri, TiO_2'den gelen Ti 2p pikleri, O 1s'ten ve C 1s'ten sorumlu pikler gözlenmiştir. GO'in indirgenme derecesinin belirlenmesi amacıyla C bölgesi, Ti ve O elementlerinin oksidasyon derecelerinin tespiti için ise Ti ve O'e ait XPS bölgeleri açık olarak incelenmiştir.

Karbon bazlı malzemelerin optik ve elektriksel özelliklerini büyük ölçüde belirleyen sp^2 karbonundan gelen π-elektronlar olduğu için, sp^2 bağının fraksiyonu yapı-özellik ilişkileri hakkında fikir vermektedir. GO'in indirgenme derecesini belirlemek amacıyla C bölgesine ait XPS spektrumu Şekil 5.4'te açık olarak gösterilmiş ve ticari GO ile kıyaslanmıştır. ERGO'nun C 1s XPS spektrumu, farklı fonksiyonel gruplardaki karbon atomlarına karşılık gelen üç bileşenle önemli bir oksidasyon derecesini açıkça göstermektedir. Yapıda oksijenlenmemiş C'unun (284,6 eV), C–O bağlarındaki C'un (~286,4 eV) ve karboksilat C'unun (O=C–O, ~288,5 eV) varlığı aydınlatılmış ve GO ile karşılaştırılmıştır. Elektrokimyasal olarak indirgemeden sonra TiO_2/ERGO kompozitinde oksijen taşıyan fonksiyonel gruplar önemli ölçüde azaltılmıştır. Bu da GO'nun ERGO'ya başarılı bir şekilde elektrokimyasal indirgenmesini gösterir.

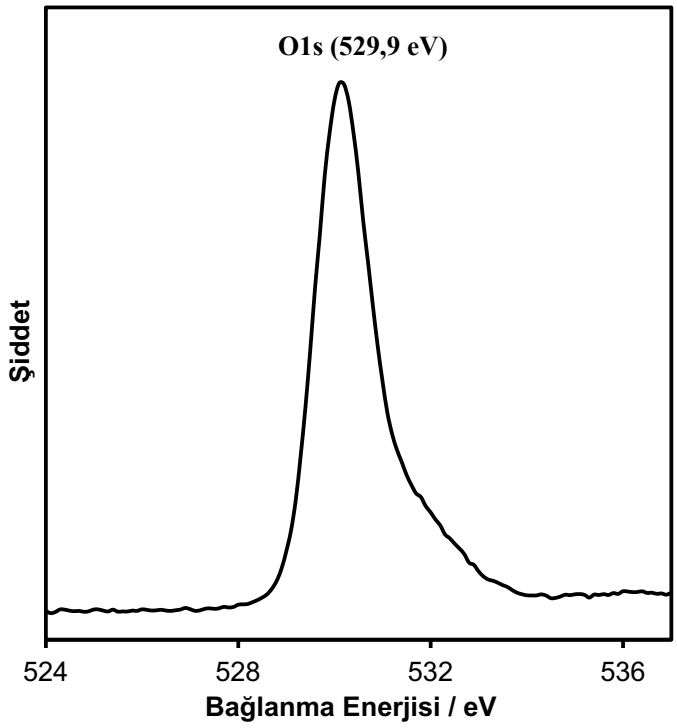


Şekil 5.4: C 1s bölgesinin yüksek çözünürlüklü XPS spektrumu.



Şekil 5.5: Ti 2p bölgesine ait yüksek çözünürlüklü XPS spektrumu.

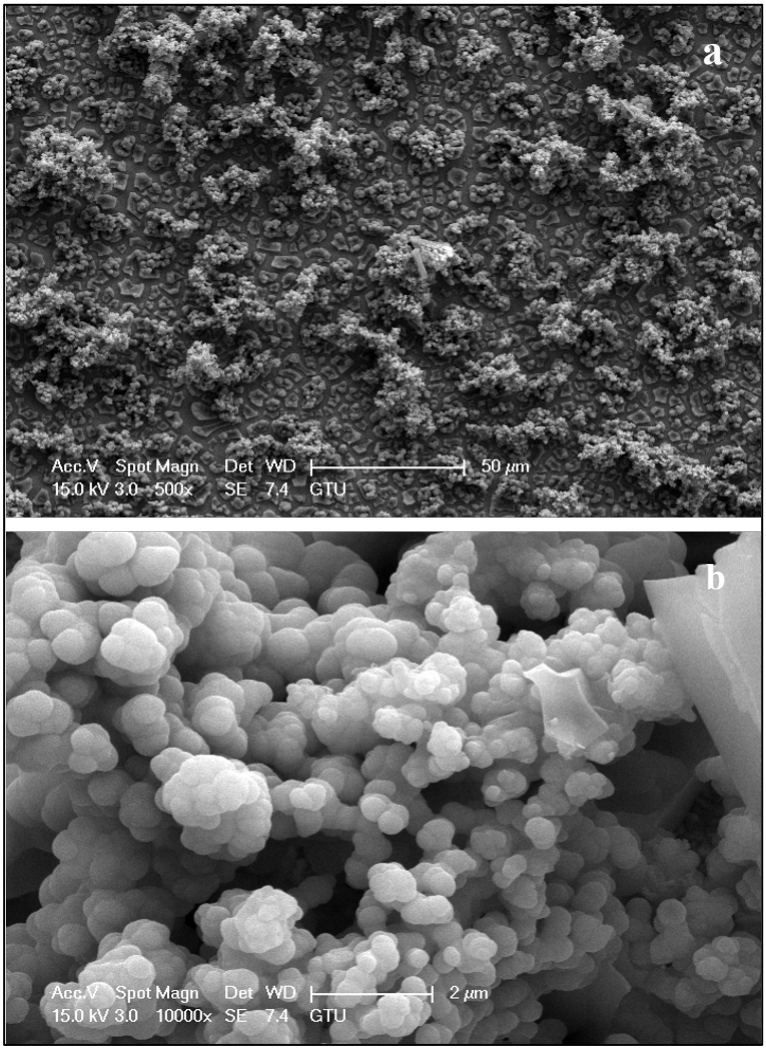
Şekil 5.5'te gösterilen Ti elementinin 2p enerji bölgesinin XPS spektrumunda, Ti $2p_{3/2}$ (458,5 eV) ve Ti $2p_{1/2}$'ye (464,1 eV) ait iki pik bulunmaktadır. Ti $2p_{3/2}$ elektronları için gözlenen bu bağlanma enerjisi değeri (458,5 eV) Ti^{+4} oksidasyon basamağındaki fotoelektronlara atfedilmektedir. ERGO/TiO_2 kompozitindeki Ti'nin TiO_2 yapısında olduğu doğrulanmıştır.



Şekil 5.6: O 1s bölgesine ait yüksek çözünürlüklü XPS spektrumu.

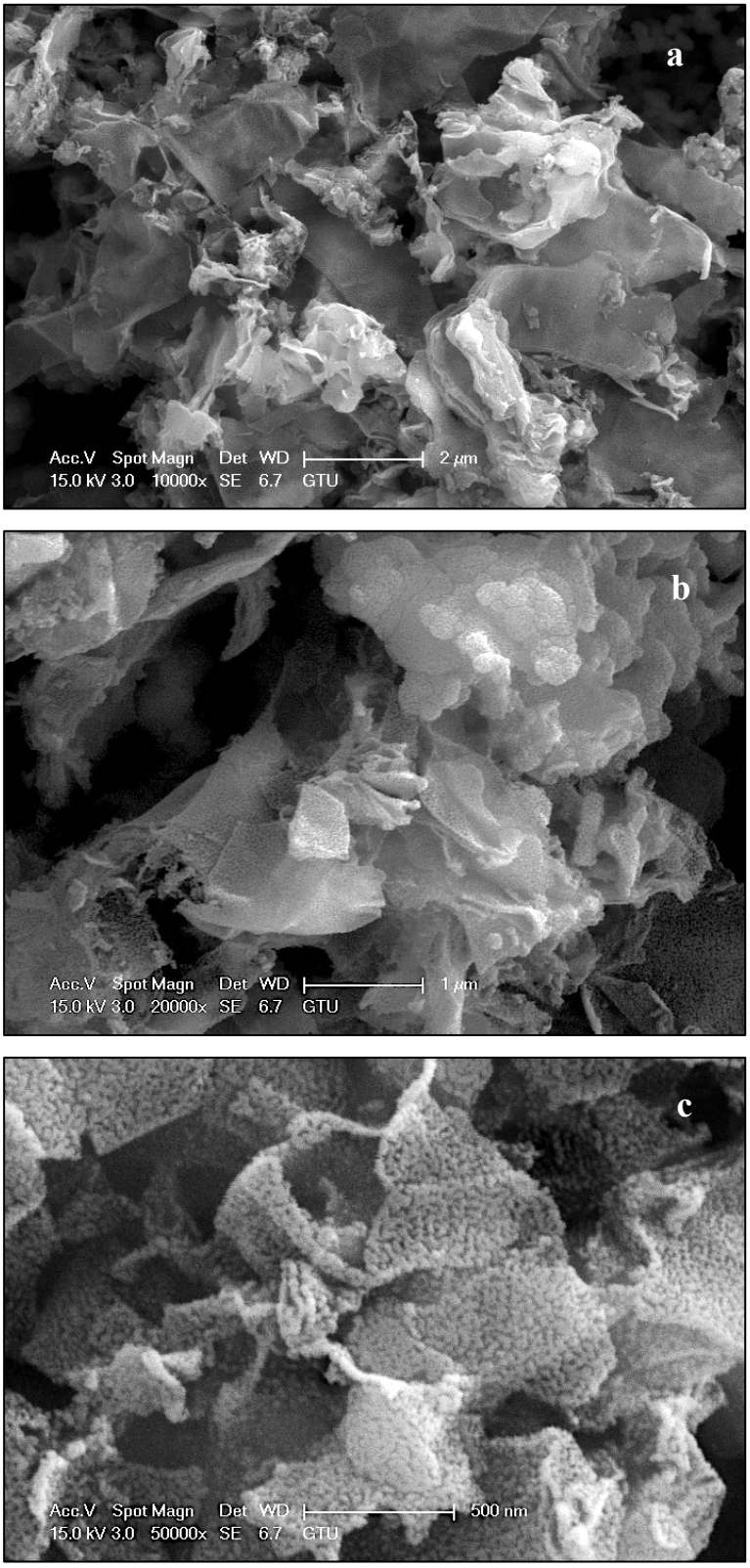
ERGO/TiO_2 filminin O 1s bölgesine bakıldığında, metal oksit formundaki oksijenin bağlanma enerjisine denk gelen 529,9 eV değerinde tek pik gözlendi (Şekil 5.6). TiO_2'in sentezi sırasında oluşan ara ürün olarak $TiO(OH)_2$ yapısından kaynaklı herhangi bir hidroksil (-OH) oksijenine ait pik gözlenmemiştir. Bu durum 600 °C'de yapılan tavlama işlemi sayesinde bütün $TiO(OH)_2$ yapılarının TiO_2'e dönüştüğünü göstermektedir.

Aynı koşullar altında hazırlanan saf TiO_2 (Şekil 5.7) ve ERGO/TiO_2 (Şekil 5.8) filmlerinin yüzey morfolojileri SEM ile karakterize edildi.



Şekil 5.7: TiO_2 filmine ait a) 500x ve b) 10000x yakınlaştırma altında SEM görüntüleri.

TiO_2 filmleri hazırlanırken ara ürün olarak oluşan $TiO(OH)_2$, 600 °C'de 4 saat ısıl işlem uygulandığında hidroliz olarak TiO_2'e dönüşür. Suyun yapıdan uzaklaşması ile yüzeydeki kabuk yapıların birbirlerinden uzaklaşarak kıvrıldıkları ve TiO_2 nanoyapılarının bir araya gelmesinden kaynaklı topaklanmalar görülmektedir [Karuppuchamy et al., 2007].

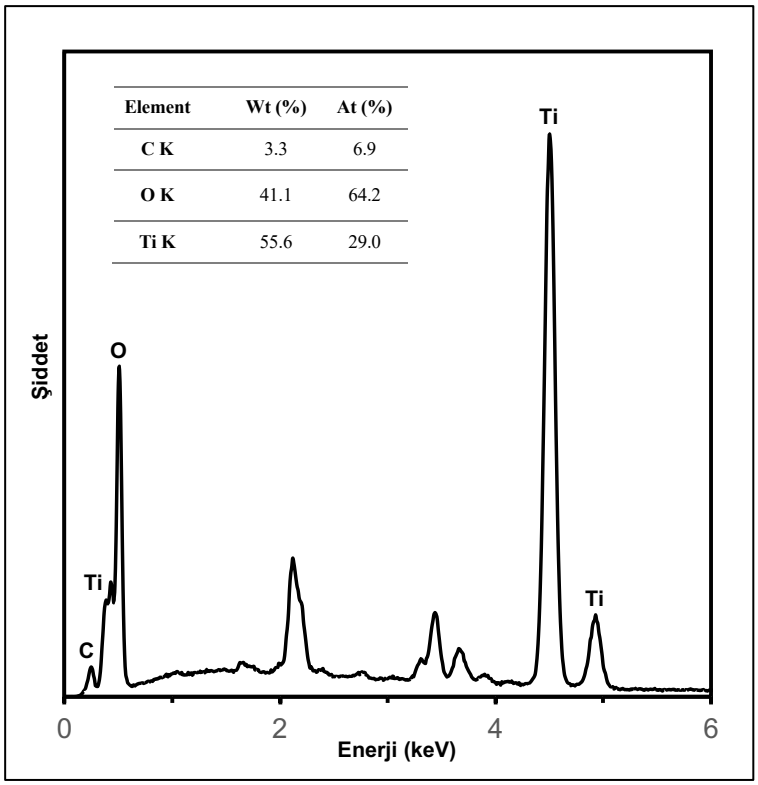


Şekil 5.8: ERGO/TiO_2 nanokompozitine ait a)10000x b)20000x ve c)50000x yakınlaştırma altında SEM görüntüleri.

ERGO/TiO_2 nanokompozitlerine ait SEM görüntülerinde hem grafene ait çarşaf şeklindeki kıvrımlı yapılar hem de TiO_2'e ait topak yapılar görülmüştür (Şekil

5.8.a). Yüksek büyütme oranında alınan görüntülerde ise grafen yüzeylerinin TiO_2 yapısı ile neredeyse tamamen kaplandığı görülmektedir. Bu da grafen yapısı ile TiO_2'nin eş zamanlı olarak FTO yüzeyinde birikmesinden kaynaklanmaktadır. Grafen yapılarındaki kıvrımlar da saf TiO_2 filminde olduğu gibi ısıl işlem ile suyun uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır [Çepni, 2019].

Kompozitin elementel analizi için EDS spektrumu alınmıştır (Şekil 5.9). ERGO'dan gelen C'u ve TiO_2'den kaynaklı Ti ve O pikleri tespit edilmiştir. Substrattan (FTO) kaynaklanan küçük Sn ve Si pikleri dışında başka bir elemente rastlanmamıştır. Bu da filmin başarılı bir şekilde sentezlendiğini ve kirlilik içermediğini göstermiştir.



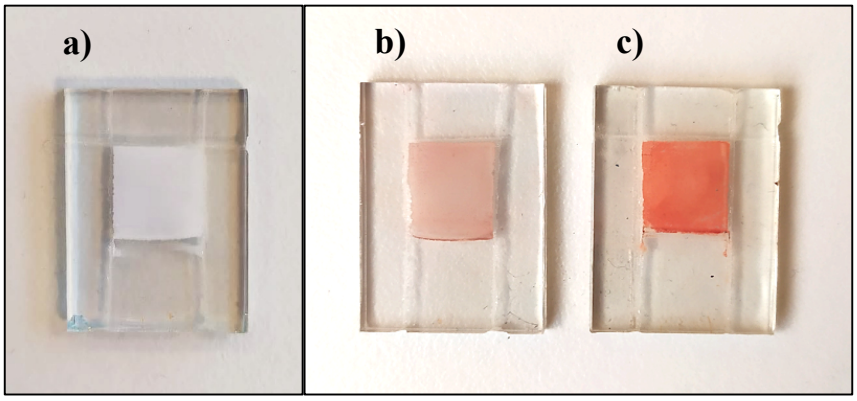
Şekil 5.9: ERGO/TiO_2 filmlerinin EDS spektrumu.

5.3. ERGO/TiO_2 Nanokompozit Elektrotların Optik Karakterizasyonu

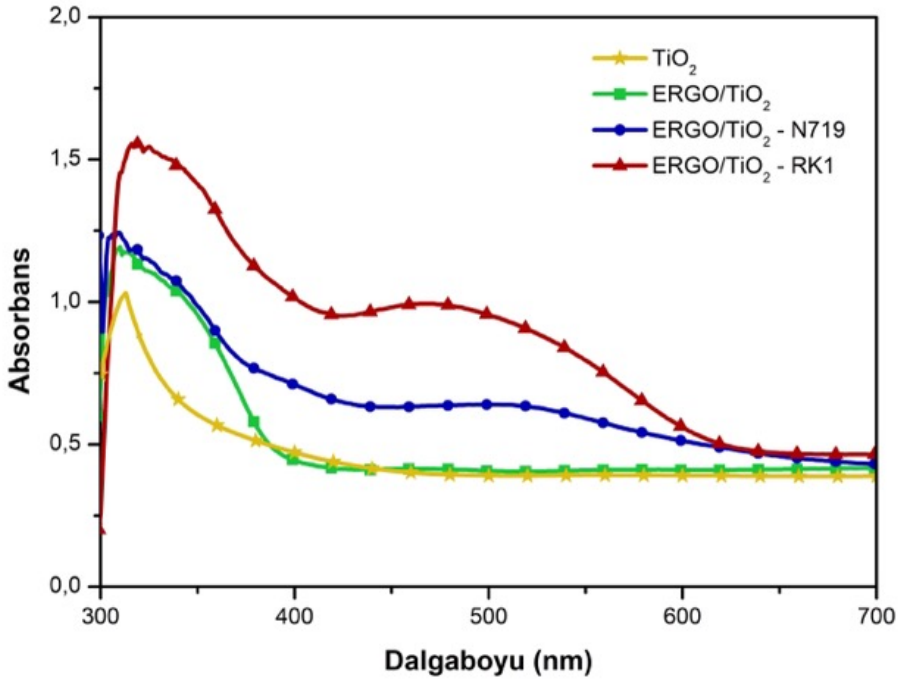
Güneş pillerinde kullanılan yarı iletkenin UV-görünür bölgede sergilediği absorpsiyon, fotoelektron oluşturma yeteneğinin belirlenmesi açısından oldukça önemlidir. Ayrıca duyarlılaştırıcı boya vasıtasıyla yarı iletken metal oksitin

absorpsiyon bandının genişletilmesi ve bu sayede ışık hasadının arttırılması da DSSC'nin temel prensipleri arasındadır.

Hazırlanan ERGO/TiO_2 elektrotların 12 saat N719 ve RK1 boyasına daldırdıktan ssonraki görüntüleri Şekil 5.10'da gösterilmiştir. Boya adsorplanmış ERGO/TiO_2 elektrotların UV-görünür yakın IR bölgesini de içine alan bölgede difüze reflektans spektrumları Shimadzu 2001 UV spektrofotometresi ile alındı. Şekil 5.11'de TiO_2, ERGO/TiO_2, ERGO/TiO_2-N719 ve ERGO/TiO_2-RK1'e ait absorpsiyon spektrumları karşılaştırılmıştır.



Şekil 5.10: a) ERGO/TiO_2, b) ERGO/TiO_2-N719 ve c)ERGO/TiO_2-RK1.



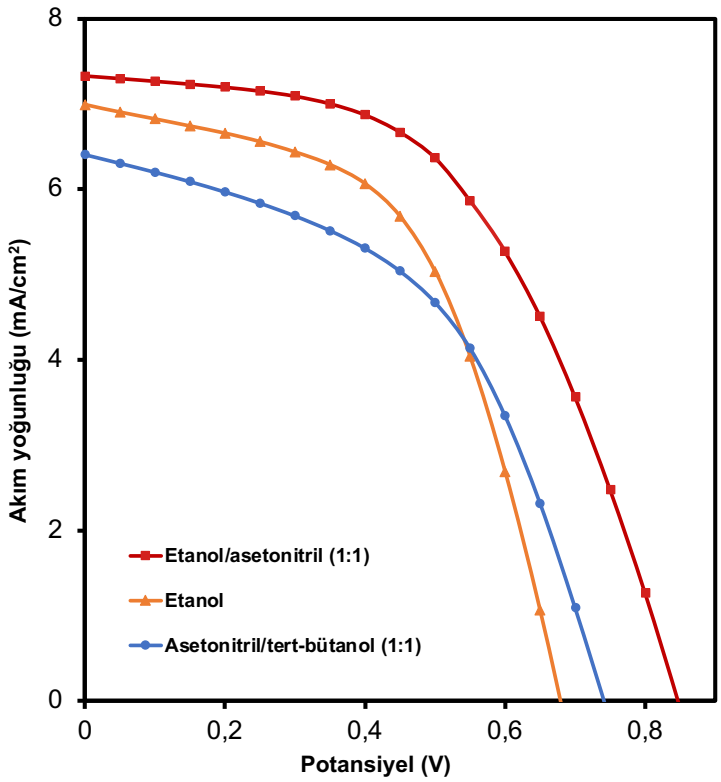
Şekil 5.11: TiO_2, ERGO/TiO_2, ERGO/TiO_2-N719 ve ERGO/TiO_2-RK1'e ait UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumları.

Saf TiO_2 ince filmi 380 nm'nin altında, değerlik bandından iletim bandına TiO_2'nin elektronik geçişlerinden kaynaklanan karakteristik bir absorpsiyon piki gösterir. ERGO/TiO_2 nanokompozitinde ise ERGO'in katkısından dolayı görünür bölgeye doğru bir kayma olur.

FTO substratlar üzerinden alınan absorpsiyon spektrumlarında, ERGO/TiO_2 filmleri yaklaşık 300 nm'den 400 nm'e kadar bir absorpsiyon bandı gösterirken, N719 yüklenmesi ile filmlerin absorpsiyonu 580 nm'e kadar genişlemiştir. RK1 boyası emdirilmiş ERGO/TiO_2 filmleri ise daha yüksek bir absorpsiyon katsayısı göstermiş ve görünür bölgenin neredeyse tamamında absorpsiyon göstermiştir. RK1 etkisi ile 600 nm'den 420 nm'e ve 400 nm'den 320 nm'e kadar görünür bölge absorpsiyonu süreklidir.

5.4. Optimum Çözücü Sisteminin Belirlenmesi

Üç farklı çözücü sistemi ile hazırlanan N719 boya çözeltisi ile etkileşen TiO_2/ERGO elektrotların DSSC performansları Şekil 5.12'de verilmiştir.



Şekil 5.12: Farklı çözücülerde hazırlanmış N719 içerisine 12 saat daldırılan elektrotların J-V eğrileri.

Tablo 5.1: Farklı çözücülerde hazırlanmış N719 içerisine 12 saat daldırılan elektrotların fotovoltaik parametreleri.

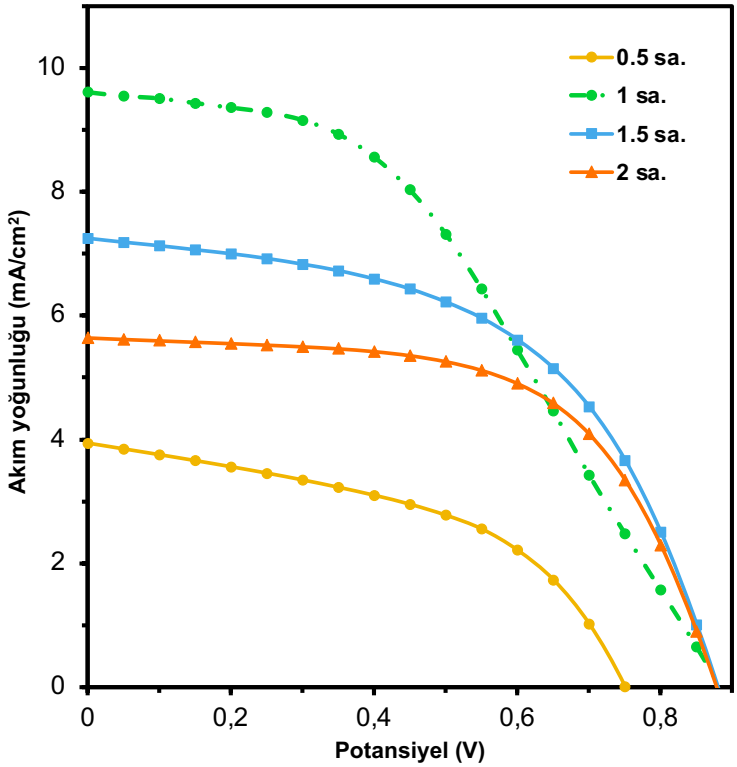
Çözücü	**J_{SC} (mA/cm²)**	**V_{OC} (V)**	**FF**	**η (%)**
Etanol	7.00	0.70	0.52	2.55
Asetonitril/tert-butanol (1:1)	6.35	0.75	0.49	2.33
Etanol/asetonitril (1:1)	7.33	0.85	0.55	3.43

Asetonitril/tert-bütanol (1:1) çözücü karışımı kullanılarak hazırlanan 0,5 mM N719 çözeltisi FTO yüzeyine depozit edilmiş olan TiO_2/ERGO nanokompozit filmlerin FTO yüzeyinden sökülmesine ve aşınmasına sebep olmuştur. Elektrot yüzeylerini olumsuz etkilediği için asetonitril/tert-bütanol (1:1) kullanılan boya çözeltileri hazırlanan ERGO/TiO_2 elektrotları için uygun bulunmamıştır.

Yalnızca etanol kullanılarak hazırlanan N719 çözeltisine daldırılan elektrot da iyi bir performans göstermiş olmasına rağmen, etanol-asetonitril (1:1) karışımı ile hazırlanan N719 boya çözeltisi ERGO/TiO_2 elektrot yüzeyi ile verimli şekilde etkileşmiş ve daha yüksek güç dönüşüm verimine sahip elektrotların eldesine imkân sağlamıştır. Ayrıca yüzey deformasyonuna sebep olmamıştır. Bu çözeltiye daldırılan elektrotun daha fazla miktarda boyayı yüzeyde ihtiva edebildiği gözlenmiştir. Bu nedenle uygun çözücü sistemi olarak etanol/asetonitril (1:1) seçilmiştir.

5.5. Optimum Depozisyon Süresinin Belirlenmesi

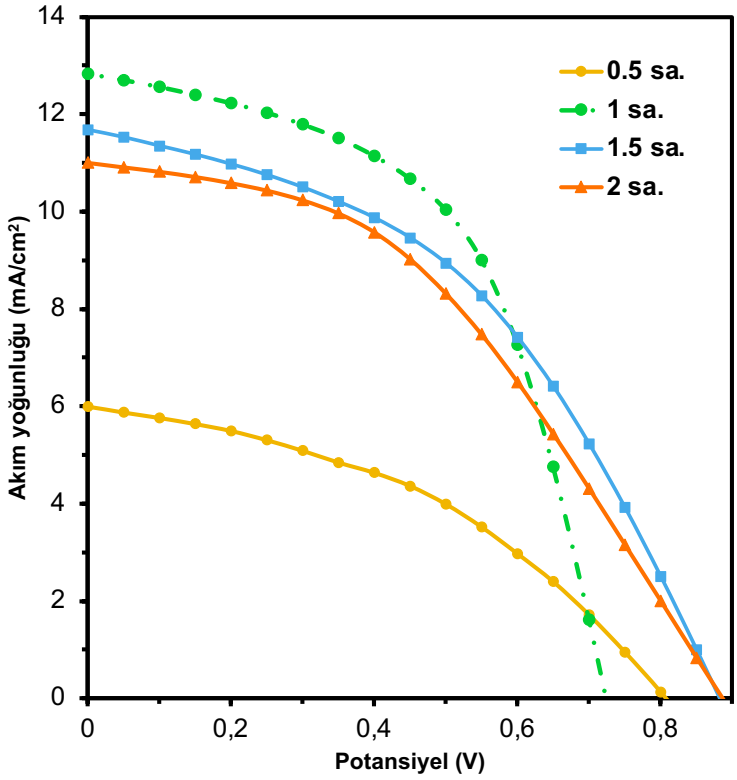
Film kalınlığının DSSC performansı üzerindeki etkisi kaçınılmazdır. FTO cam üzerine elektrokimyasal olarak biriktilen nanokompozit filmin kalınlığı da depozisyon süresi ile ilişkilidir. Farklı depozisyon sürelerinde (30 dk, 1 sa, 1.5 sa ve 2 sa) hazırlanan ERGO/TiO_2 elektrotların 0.5 mM N719 ve RK1 boyası ile 12 saat etkileşimleri sonrası fotovoltaik davranışları Şekil 5.13 ve Şekil 5.14'te karşılaştırılmıştır.



Şekil 5.13: Farklı depozisyon sürelerinde hazırlanan ERGO/TiO_2-N719 elektrotların J-V eğrileri.

Tablo 5.2: Farklı depozisyon sürelerinde hazırlanan ERGO/TiO_2-N719 elektrotların fotovoltaik parametreleri.

Depozisyon süresi (sa)	**J_{SC} (mA/cm²)**	**V_{OC} (V)**	**FF**	**η (%)**
0.5	3.94	0.75	0.41	1.21
1	9.65	0.85	0.43	3.53
1.5	7.25	0.85	0.52	3.20
2	5.65	0.85	0.57	2.74



Şekil 5.14: Farklı depozisyon sürelerinde hazırlanan ERGO/TiO_2-RK1 elektrotların J-V eğrileri.

Tablo 5.3: Farklı depozisyon sürelerinde hazırlanan ERGO/TiO_2-RK1 elektrotların fotovoltaik parametreleri.

Depozisyon süresi (sa)	**J_{SC} (mA/cm²)**	**V_{OC} (V)**	**FF**	**η (%)**
0.5	6.01	0.80	0.40	1.92
1	12.83	0.70	0.55	4.94
1.5	11.68	0.90	0.43	4.52
2	11.01	0.85	0.44	4.12

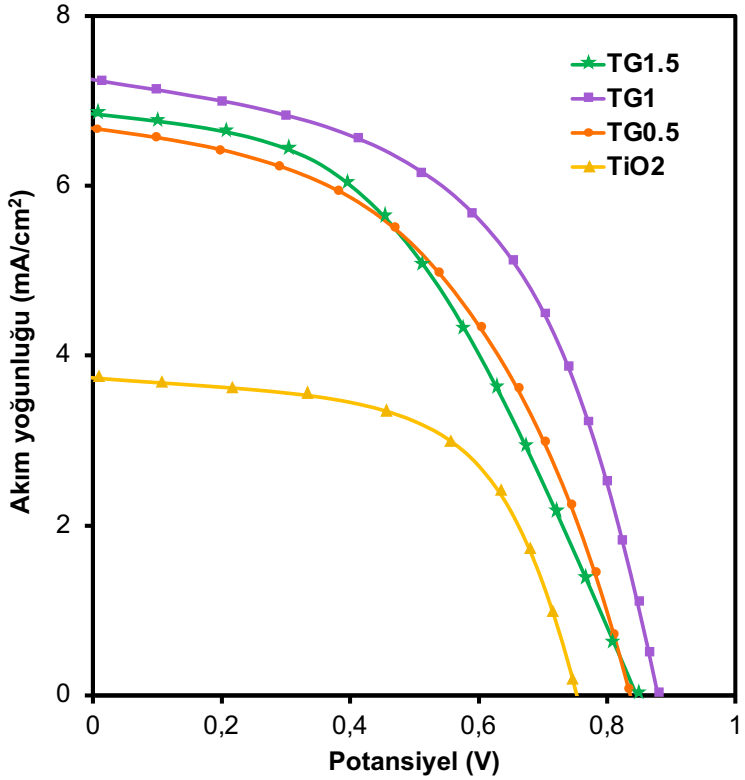
Elektrokimyasal yöntem ile -1.4 V'ta 30 dk potansiyel kontrollü olarak depozit edilen ERGO/TiO_2 elektrodu çok ince bir tabaka şeklinde kaplandı. Bu nedenle yeterli miktarda boya yüzeye tutunamadı. Ayrıca depozisyon süresi yetersiz geldiğinden ötürü yüzeyde boşluklar oluştu. Bu da direncin artmasına ve akımın

düşmesine sebep oldu. Daha homojen ve boşluksuz olarak birikmiş bir film için depozisyon süresi arttırıldığında ise, bir noktadan sonra yine verimin düştüğü gözlendi. Bu filmin kalınlığının artması ile ilişkilidir. Film kalınlığının artması güneş ışınlarının yeterince içeri girememesine ve dönüşüm veriminin düşmesine sebep olur. Ek olarak, depozisyon süresi uzadıkça, filmdeki titanyum oksihidroksit ($TiO(OH)_2$) miktarı artmaktadır. Uzun süreli depozisyon ile üstüste biriken bu yapılar, tavlama esnasında TiO_2'ye dönüşmekte zorlanırlar. Bu da doğrudan pil performansını etkiler. Ayrıca $TiO(OH)_2$ yüzeyde çatlak oluşumuna sebep olduğundan arayüzey kusurları oluşur ve FTO ile kontak etkilenir.

Tüm bu bulgular ışığında depozisyon süresi için yapılan optimizasyon çalışmalarında, -1.4 V'ta 1 saat depozisyon ile hazırlanan ERGO/TiO_2 filmlerinin maksimum güç dönüşüm verimi sergilediği görülmüştür.

5.6. Optimum GO Oranının Belirlenmesi

ERGO katkısının DSSC'nin fotovoltaik performansı üzerindeki etkisi, saf TiO_2 ve farklı GO oranları içeren depozisyon karışımlarından hazırlanan ERGO/TiO_2 nanokompozitlerinin fotoanotları ile elde edilen sonuçlar karşılaştırılarak değerlendirildi.



Şekil 5.15: Farklı oranda GO içeren depozisyon karışımlarından hazırlanan elektrotların J-V eğrileri.

Tablo 5.4: Farklı GO miktarları içeren depozisyon karışımlarından hazırlanan elektrotların fotovoltaik parametreleri.

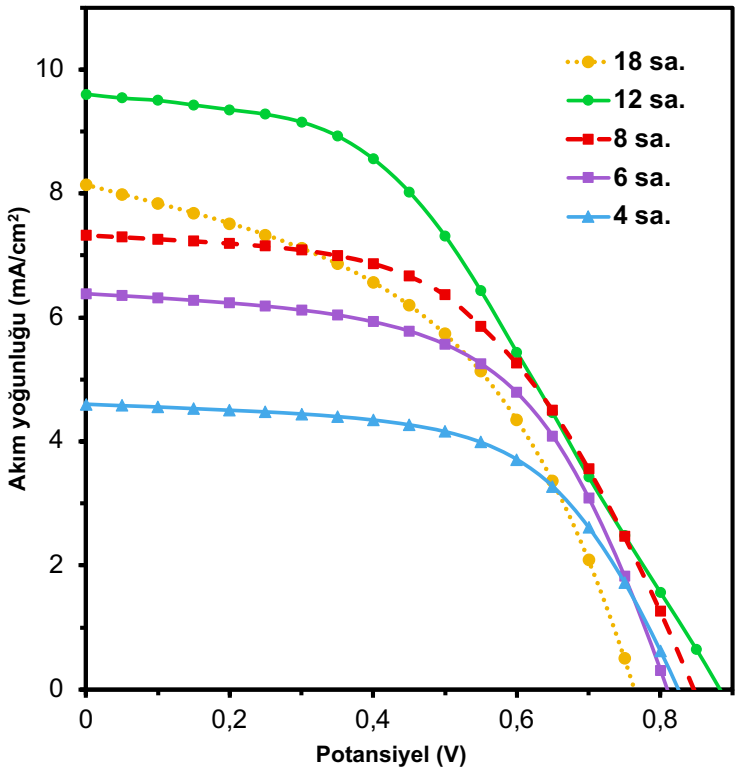
GO miktarı (mg)	J_{SC} (mA/cm^2)	V_{OC} (V)	FF	η (%)
0	3.74	0.75	0.59	1.65
0.5	6.65	0.85	0.44	2.49
1	7.24	0.85	0.52	3.20
1.5	6.67	0.85	0.47	2.66

TiO_2'e ERGO'nun dahil edilmesiyle güç dönüşüm verimliliğinin ciddi oranda iyileştiği gözlendi. Yeterli miktarda ERGO, spesifik yüzey alanını genişlettiğinden fotoanodun boya adsorplama kapasitesini arttırır ve yük transferini hızlandırır. Potansiyel kontrollü bulk elektroliz ile aynı elektrokimyasal hücreden eş zamanlı

olarak indirgenen GO ve Ti^{+4} için yapılan optimizasyon çalışmasında, hazırlanan hücre karışımlarından en yüksek fotovoltaik davranışı TG1 elektrodu sergiledi. Ek olarak, fazla miktarda ERGO'nun verimi tersine çevrilebilir şekilde düşürebildiği gözlendi. Bu durum ERGO fazlası sebebiyle kompozitlerin kristalinitesinin azalmasından kaynaklanabilmektedir [Cai et al., 2017].

5.7. Optimum Boya Adsorpsiyon Süresinin Belirlenmesi

4, 6, 8, 12, 18 saat boyunca N719 ve RK1 boyalarında bekletilen elektrotlar etanol ile durulandıktan sonra platin karşıt elektrot ile fotovoltaik ölçümleri alındı ve J-V eğrileri Şekil 5.16 ve 5.17'de verildi. Elde edilen güç dönüşüm verimleri Tablo 5.5 ve 5.6'da gösterildi.



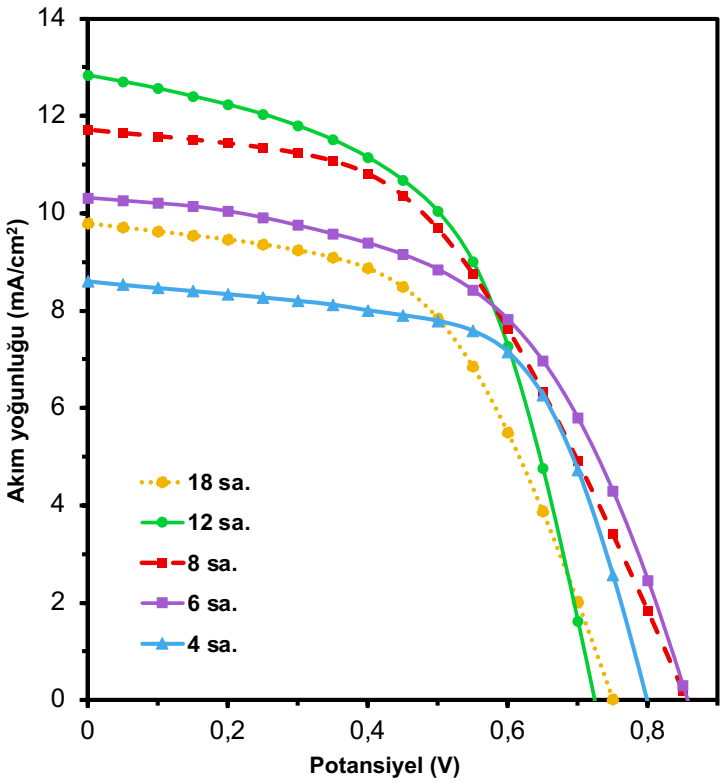
Şekil 5.16: Farklı süreler boyunca 0.5 mM N719 boyasına daldırılan elektrotların J-V eğrileri.

Tablo 5.4: Farklı sürelerde N719 boyasına daldırılan elektrotların fotovoltaik parametreleri.

Süre (saat)	**J_{SC} (mA/cm^2)**	**V_{OC} (V)**	**FF**	**η (%)**
4	4.60	0.80	0.60	2.21
6	6.39	0.80	0.54	2.76
8	7.33	0.80	0.53	3.11
12	9.65	0.85	0.43	3.53
18	8.14	0.75	0.47	2.87

4, 6, 8 ve 12 saat N719 (etanol/asetonitril 1:1) boya çözeltisine daldırılan elektrotlar için, üretilen fotoakımlar boyada bekletilme süresi ile doğru orantılı şekilde artarken, 18 saat bekletilen elektrotun hem fotoakımında hem de V_{OC}'sinde düşüş yaşandı. Ayrıca 18 saat bekletilen elektrotun FF'inde ciddi bir azalma gözlendi.

ERGO/TiO_2 nanokompozit filmlerinin 0.5 mM N719 boyası ile etkileşiminde, en yüksek güç dönüşüm verimi sergileyen elektrot 12 saat boya çözeltisine daldırılan olmuştur ($\eta = 3{,}53$).



Şekil 5.17: Farklı süreler boyunca 0.5 mM RK1 boyasına daldırılan elektrotların J-V eğrileri.

Tablo 5.5: Farklı sürelerde RK1 boyasına daldırılan elektrotların fotovoltaik parametreleri.

Süre (saat)	J_{SC} (mA/cm^2)	V_{OC} (V)	FF	η (%)
4	8.50	0.80	0.61	4.15
6	10.31	0.85	0.53	4.64
8	11.72	0.85	0.48	4.78
12	12.83	0.70	0.55	4.94
18	9.80	0.75	0.52	3.82

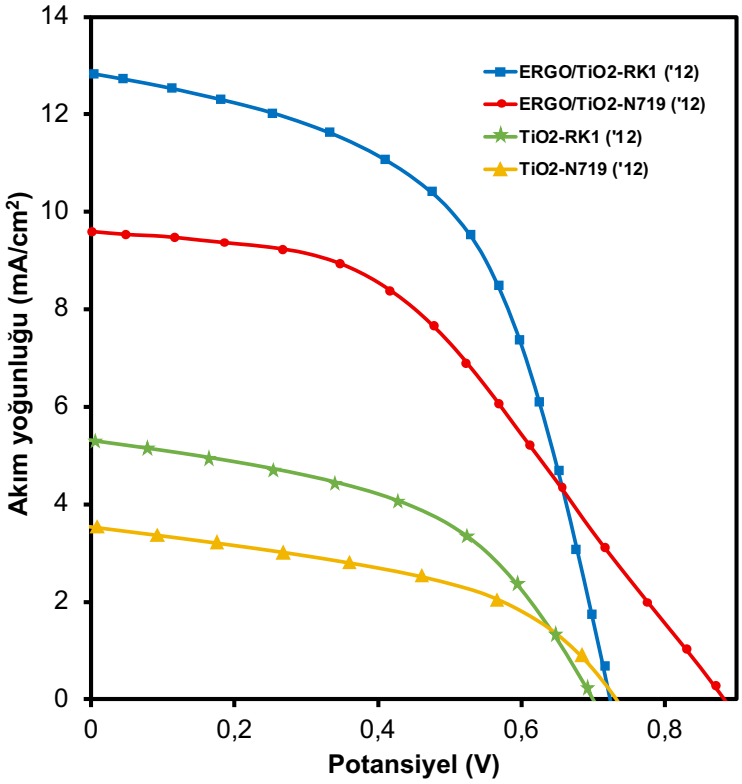
6 saat RK1 (etanol/asetonitril 1:1) boya çözeltisine daldırılan elektrot, 4 saat daldırılan elektrottan hem daha yüksek fotoakım üretti hem de daha yüksek Voc sergiledi. Buna rağmen, 4 saat bekletilen elektrotun FF'i diğer tüm elektrotlardan

daha yüksektir. Bu durum boya çözücüsü ile etkileşen film yüzeyinin, boya içerisinde bekleme süresinin FF'i olumsuz etkileyebileceğini gösterdi. Boyaya maruz kalma süresindeki artışın 4, 6 ve 8 saatlik elektrotlar için, V_{OC} üzerinde olumlu etki yaptığı, fakat 12 saat ve sonrasında V_{OC}'yi düşürmeye başladığı görüldü.

4, 6, 8 ve 12 saat boya çözeltisine daldırılan elektrotlar için, üretilen fotoakımlar boyada bekletilme süresi ile doğru orantılı şekilde artarken, 18 saat boya çözeltisinde bekletilen elektrotun fotoakımında ciddi bir azalma oldu. Bu durum RK1 boyasının uzun süre TiO_2 yüzeyi ile etkileştiğinde aggregasyona uğraması fikrini destekledi. Boyaya maruz kalma süresi boya agregasyonuna sebep olan birkaç faktörden biridir. Boya ve TiO_2 ara yüzey yapısının, homojen olarak kaplanmış tek tabakaya benzer boyalardan oluştuğu varsayılır, ancak uzun süre bekletildiğinde boyalar üstüste kümelenebilir ve bu kümelenme homojen dağılımı bozar. TiO_2 yüzeyi yerine, başka bir boyanın üzerine bağlanan diğer boya molekülleri, elektron enjeksiyonu için TiO_2 yüzeyi ile etkileşime giremeyeceğinden ve aynı zamanda elektrolitin yığın altındaki boyaya ulaşmasını engelleyeceğinden, fotovoltaik davranışı olumsuz etkiler [Zhang and Cole, 2017]. Aggregasyondan kaçınmak için elektrotun boya ile optimum bekleme koşullarının belirlenmesi oldukça önemlidir.

ERGO/TiO_2 nanokompozit filmlerinin 0.5 mM RK1 boyası ile etkileşiminde, en yüksek güç dönüşüm verimi gösteren elektrot 12 saat boya çözeltisine daldırılan olmuştur ($\eta = 4{,}94$).

ERGO katkısının TiO_2 performasına etkisinin anlaşılabilmesi için, saf TiO_2 ve ERGO/TiO_2 nanokompozit elektrotlarının her iki boya çözeltisi ile olan 12 saat etkileşimi sonrası en yüksek dönüşüm verimi sergileyen J-V davranışları Şekil 5.18'de karşılaştırılmıştır.



Şekil 5.18: TiO_2 ve ERGO/TiO_2 elektrotların karşılaştırmalı J-V eğrileri.

Tablo 5.6: TiO_2 ve ERGO/TiO_2 elektrotların karşılaştırmalı fotovoltaik parametreleri.

Elektrot	**J_{SC} (mA/cm²)**	**V_{OC} (V)**	**FF**	**η (%)**
TiO_2-N719 (’12)	3.54	0.70	0.42	1.04
TiO_2-RK1 (’12)	5.51	0.70	0.49	1.89
ERGO/TiO_2-N719 (’12)	9.65	0.85	0.43	3.53
ERGO/TiO_2-RK1 (’12)	12.83	0.70	0.55	4.94

DSSC'lerin performans ölçümleri, ERGO’nun dahil edilmesinin kısa devre akım yoğunluğunu ve güç dönüşüm verimliliğini önemli ölçüde artırabileceğini gösterdi. ERGO tabanlı TiO_2 kompozit filmlerdeki performans artışı, 3-boyutlu sıra düzenli nanoyapıların boya adsorpsiyonunu arttırması ve etkin yüzey alanı ile yük rekombinasyonunu minimuma indirmesi ile mümkün olmuştur. Ayrıca grafenin

elektron transferi üzerindeki etkisi ile de rekombinasyon önemli derecede azaltılmıştır.

Elektrokimyasal olarak hazırlanmış ERGO/TiO_2 elektrotlar RK1 boyası ile N719'a göre daha iyi etkileşmiş ve daha yüksek performans sergilemiştir (Tablo 5.6). Yapılan çalışmalara göre, RK1'e dayalı cihazların iyonik sıvı elektrolit (I^-/I_3^-) ile kombinasyonunun standart ışınlama koşulları altında 65 °C'de 2200 saat boyunca, ilk alınan performanslarına göre ölçülebilir bir bozulma olmaksızın, mükemmel stabilite göstermektedir [Joly et al., 2014]. Yüksek verimliliğine ve kararlılığına rağmen, özellikle çalışma elektrodunun doğası ve RK1-TiO_2 arayüzü ile ilgili olarak sadece birkaç adet sistematik araştırma yapılmıştır. Tez çalışması kapsamında hazırlanmış olan ERGO/TiO_2 nanokompozit elektrotların, RK1 boyası ile yüksek performans sergilemesi boya moleküllerinin TiO_2'ye bağlandığı fonksiyonel gruplara ($-C \equiv N, -COOH$) ve mükemmel kararlılığına atfedilebilir.

6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bütün bileşenlerin ve çözünmüş O_2'nin aynı elektrokimyasal hücrede yer aldığı, Ti^{4+}'ün ve GO'nun ortak bulk depozisyon potansiyelinde FTO cam elektrot yüzeyinde 3-boyutlu sıra düzenli nanoyapılar olarak eş zamanlı olarak depozit edildiği tek aşamalı bu yöntem ile DSSC uygulamaları için ideal olabilecek elektrotlar hazırlandı. ERGO/TiO_2 elektrokimyasal depozisyonu için 0.1 M $TiOSO_4$, 0.1 M H_2O_2 ve 0.5 M KNO_3 çözeltisi ile 1:1'e oranda GO (2 mg/mL) süspansiyonu içeren karışım içerisinde alınan dönüşümlü voltamograma göre -1400 mV ortak potansiyelinde depozisyon yapılabileceği belirlendi. Depozisyon süresi değiştirilerek yapılan çalışmalar sonucunda, 1 saat depozisyon ile hazırlanan filmin her iki boya ile (N719 ve RK1) de en verimli fotoanodu oluşturduğu anlaşıldı ve optimum depozisyon süresi 1 saat olarak belirlendi. Depozisyon karışımındaki GO miktarının sentezlenen elektrotun pil performansı üzerindeki etkisinin belirlenmesi için yapılan çalışmada, TG1 elektrotunun DSSC'lerde en yüksek performansı sergilediği belirlendi.

Depozisyon sonrası elektrot 600°C'de 4 saat tavlandı ve oluşan ara form $TiO(OH)_2$'den suyun uzaklaşması ile TiO_2 anataz kristal yapılarının oluşması sağlandı. Hazırlanan ERGO/TiO_2 elektrotlar XRD, XPS, SEM ve EDS ile yapısal ve morfolojik olarak karakterize edildi. Alınan XRD spektrumunda TiO_2'in (101), (200), (105), (211) ve (204) kristal yapılarına karşılık gelen pikleri onun anataz kristal yapısında olduğunu gösterdi. XPS ölçümleri ile Ti, O ve C'un bağlanma enerjilerine karşılık gelen pikler gözlendi. EDS analizleri sonucunda Ti, O ve C dışında başka elemente rastlanmadı. Çarşaf gibi kıvrımlı grafen tabakaları ve bu tabakalar üzerinde nanopartiküller halinde biriken TiO_2 yapıları SEM tekniği ile görüntülendi. Yapılan yapısal ve morfolojik analizler, 3-boyutlu sıra düzenli nanokompozit yapıların elektrokimyasal olarak başarıyla sentezlendiğini doğruladı.

N719 ve RK1 boya çözeltileri için kullanılacak en uygun çözücü sisteminin etanol/asetonitril (1:1) olduğu belirlendi. 0,5 mM N719 ve RK1 boya çözeltileri etanol/asetonitril (1:1) içerisinde hazırlandı ve 2 saat boyunca karanlık ortamda karıştırıldı. Saf TiO_2 ve ERGO/TiO_2 elektrotlar 12 saat boyunca 0,5 mM N719 ve RK1 boya çözeltilerine daldırıldı ve ERGO'nun DSSC'lerdeki etkisi gözlendi. N719 boyası için, saf TiO_2 elektrotu 3,54 mA/cm^2 akım yoğunluğuna sahipken,

ERGO/TiO_2 nanokompozit elektrodu 9,65 mA/cm^2 ile çalışmıştır. RK1 boyası için, saf TiO_2 elektrotu 5,51 mA/cm^2 akım yoğunluğuna sahipken, ERGO/TiO_2 nanokompozit elektrodu 12,83 mA/cm^2 ile çalışmıştır.

Boyaya daldırma sürelerinin etkisinin belirlenmesi için yapılan çalışmalar sonucunda, hazırlanan ERGO/TiO_2 elektrotların etanol/asetonitril (1:1)'de hazırlanmış 0,5 mM N719 ve RK1 boyalarına 12 saat boyunca daldırıldıklarında en yüksek güç dönüşüm verimini sergiledikleri görüldü. N719 boyası için 9,65 mA/cm^2 akım yoğunluğu ve 850 mV açık devre potansiyeli veren elektrot 3,53 güç dönüşüm verimine ulaştı. RK1 boyası için 12,83 mA/cm^2 akım yoğunluğu ile 700 mV Voc gösteren elektrot 4,94 güç dönüşüm verimi ile umut verici bir performans sergiledi.

Bu tez kapsamında yapılan çalışmalar ışığında; basit, ucuz ve temiz olan, ayrıca ilave kimyasal kullanımı ve işlem gerektirmeyen tek aşamalı bir elektrokimyasal sentez yöntemi kullanılarak oluşturulan FTO-ERGO/TiO_2 nanokompozit elektrotların, DSSC'lerde fotoanot olarak kullanılabileceği öngörülmüştür.

KAYNAKLAR

Adams W. G., Day R. E., (1877), "IX. The action of light on selenium", Philosophical Transactions of the Royal Society of London, 167, 313–349.

Alam S. N., Sharma N., Kumar L., (2017), "Synthesis of Graphene Oxide (GO) by Modified Hummers Method and Its Thermal Reduction to Obtain Reduced Graphene Oxide (rGO)*", Graphene, 06(01), 1–18.

Ananthakumar S., Kumar J. R., Babu S. M., (2019), "Nanostructured Materials for Energy and Environmental Science", Springer Cham.

Andreani L. C., Bozzola A., Kowalczewski P., Liscidini M., Redorici L., (2019), "Silicon solar cells: Toward the efficiency limits", Advances in Physics: X, 4(1).

Augustynski J., (1993), "The role of the surface intermediates in the photoelectrochemical behaviour of anatase and rutile TiO_2", Electrochimica Acta, 38(1), 43–46.

Augustynski J., Vlachopoulos N., Liska P., Grätzel M., (1988), "Very Efficient Visible Light Energy Harvesting and Conversion by Spectral Sensitization of High Surface Area Polycrystalline Titanium Dioxide Films", Journal of the American Chemical Society, 110(4), 1216–1220.

Babar F., Mehmood U., Asghar H., Mehdi M. H., Khan A. U. H., Khalid H., Huda N. ul, Fatima Z., (2020), "Nanostructured photoanode materials and their deposition methods for efficient and economical third generation dye-sensitized solar cells: A comprehensive review", Renewable and Sustainable Energy Reviews, 129, 109919.

Bagnall D. M., Boreland M., (2008), "Photovoltaic technologies", Energy Policy, 36(12), 4390–4396.

Balraju P., Kumar M., Roy M. S., Sharma G. D., (2009), "Dye sensitized solar cells (DSSCs) based on modified iron phthalocyanine nanostructured TiO_2 electrode and PEDOT:PSS counter electrode", Synthetic Metals, 159(13), 1325–1331.

Balzani V., Armaroli N., (2010), "Energy for a sustainable world: from the oil age to a sun-powered future", John Wiley & Sons.

Becquerel A. E., (1839), "On electric effects under the influence of solar radiation", Comptes Rendus de l'Academie des Sciences, 9, 711-714.

Boschloo G., Hagfeldt A., (2009), "Characteristics of the iodide/triiodide redox mediator in dye-sensitized solar cells", Accounts of Chemical Research, 42(11), 1819–1826.

Brodie B. C., (1859), "XIII. On the atomic weight of graphite", Philosophical Transactions of the Royal Society of London, 149, 249–259.

Bunaciu A. A., Udriştioiu E. G., Aboul-Enein H. Y., (2015), "X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications", Critical Reviews in Analytical Chemistry, 45(4), 289–299.

Cai H., Li J., Xu X., Tang H., Luo J., Binnemans K., Fransaer J., De Vos D. E., (2017), "Nanostructured composites of one-dimensional TiO2 and reduced graphene oxide for efficient dye-sensitized solar cells", Journal of Alloys and Compounds, 697, 132–137.

Carp O., Huisman C. L., Reller A., (2004), "Photoinduced reactivity of titanium dioxide", Progress in Solid State Chemistry, 32(1–2), 33–177.

Çepni E., (2019), *"*TiO2/ERGO Nanokompozitlerinin Elektrokimyasal Sentezi ve CdS Kuantum Parçacıkları ile Dekorasyonunun Fotovoltaik Özelliklerine Etkisi*"*, Atatürk Üniversitesi.

Chapin D. M., Fuller C. S., Pearson G. L., (1954), "Solar Radiation into Electrical Power", Journal of Applied Physics, 25, 676–677.

Chen K., Chen L., Chen Y., Bai H., Li L., (2012), "Three-dimensional porous graphene-based composite materials: electrochemical synthesis and application", Journal of Materials Chemistry, 22(39), 20968.

Cheng G., Akhtar M. S., Yang O.-B., Stadler F. J., (2013), "Novel Preparation of Anatase TiO 2 @Reduced Graphene Oxide Hybrids for High-Performance Dye-Sensitized Solar Cells", ACS Applied Materials & Interfaces, 5(14), 6635–6642.

Chou C.-C., Wu K.-L., Chi Y., Hu W.-P., Yu S. J., Lee G.-H., Lin C.-L., Chou P.-T., (2011), "Ruthenium(II) Sensitizers with Heteroleptic Tridentate Chelates for Dye-Sensitized Solar Cells", Angewandte Chemie, 123(9), 2102–2106.

Doğan H. Ö., Ekinci D., Demir Ü., (2013), "Atomic scale imaging and spectroscopic characterization of electrochemically reduced graphene oxide", Surface Science, 611, 54–59.

Emtsev K. V., Bostwick A., Horn K., Jobst J., Kellogg G. L., Ley L., McChesney J. L., Ohta T., Reshanov S. A., Röhrl J., Rotenberg E., Schmid A. K., Waldmann D., Weber H. B., Seyller T., (2009), "Towards wafer-size graphene layers by atmospheric pressure graphitization of silicon carbide", Nature Materials, 8(3), 203–207.

EREC, (2006), Renewable energy scenario by 2040, Brussels, Belgium: EREC Statistics, European Renewable Energy Council.

EU, (2009), Directive 2009/28/EC of the European Parliament and of the Council of 23 April 2009 on the promotion of the use of energy from renewable sources and amending and subsequently repealing Directives 2001/77/EC and 2003/30/EC.

EUROSTAT, (2019), Renewable energy statistics, https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php?title=Renewable_energy_statistics (Erişim tarihi: 29/12/2021).

Fan K., Yu J., Ho W., (2017), "Improving photoanodes to obtain highly efficient dye-sensitized solar cells: A brief review", Materials Horizons, 4(3), 319–344.

Frank S. N., Bard A. J., (1977), "Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide and sulfite in aqueous solutions at semiconductor powders", Journal of Physical Chemistry, 81(15), 1484–1488.

Freitag M., Teuscher J., Saygili Y., Zhang X., Giordano F., Liska P., Hua J., Zakeeruddin S. M., Moser J. E., Grätzel M., Hagfeldt A., (2017), "Dye-sensitized solar cells for efficient power generation under ambient lighting", Nature Photonics, 11(6), 372–378.

Fritts C. E., (1883), "New Form of Selenium Cell.", American Journal of science, 26(156), 465–472.

Fujishima A., Honda K., (1972), "Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode", Nature, 238(5358), 37–38.

Fujishima A., Kohayakawa K., Honda K., (1975), "Hydrogen Production under Sunlight with an Electrochemical Photocell", Journal of The Electrochemical Society, 122(11), 1487–1489.

Galagan Y., Andriessen R., (2012), *"*Third Generation Photovoltaics*"*, Intech.

Geim A. K., Novoselov K. S., (2009), "The rise of graphene", Nanoscience and Technology: A Collection of Reviews from Nature Journals, 11–19.

Gerischer H., Tributsch H., (1968), "Elektrochemische Untersuchungen zur spektralen Sensibilisierung von ZnO-Einkristallen", Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie, 72(3), 437–445.

Gong Jian, Li Y., Hu Z., Zhou Z., Deng Y., (2010), "Ultrasensitive NH 3 Gas Sensor from Polyaniline Nanograin Enchased TiO_2 Fibers", The Journal of Physical Chemistry C, 114(21), 9970–9974.

Gong Jiawei, Liang J., Sumathy K., (2012), "Review on dye-sensitized solar cells (DSSCs): Fundamental concepts and novel materials", Renewable and Sustainable Energy Reviews, 16(8), 5848–5860.

Granqvist C. G., Hultåker A., (2002), "Transparent and conducting ITO films: New developments and applications", Thin Solid Films, 411(1), 1–5.

Grätzel M., (2003), "Dye-sensitized solar cells", Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 4(2), 145–153.

Grätzel M., (2004), “Conversion of sunlight to electric power by nanocrystalline dye-sensitized solar cells”, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 164(1–3), 3–14.

Green M. A., (2002), “Photovoltaic principles”, Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures, 14(1–2), 11–17.

Green M. A., Dunlop E. D., Hohl-Ebinger J., Yoshita M., Kopidakis N., Hao X., (2021), “Solar cell efficiency tables (Version 58)”, Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 29(7), 657–667.

Green M. A., Hishikawa Y., Dunlop E. D., Levi D. H., Hohl-Ebinger J., Yoshita M., Ho-Baillie A. W. Y., (2019), “Solar cell efficiency tables (Version 53)”, Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 27(1), 3–12.

Guo H.-L., Wang X.-F., Qian Q.-Y., Wang F.-B., Xia X.-H., (2009), “A Green Approach to the Synthesis of Graphene Nanosheets”, ACS Nano, 3(9), 2653–2659.

Guo P., Aegerter M. A., (1999), RU(II) sensitized Nb_2O_5 solar cell made by the sol-gel process, 351, 290–294.

Hagfeldt A., Boschloo G., Sun L., Kloo L., Pettersson H., (2010), “Dye-Sensitized Solar Cells”, Chemical Reviews, 110(11), 6595–6663.

Han C. H., Han S. Do, Gwak J., Khatkar S. P., (2007), “Synthesis of indium tin oxide (ITO) and fluorine-doped tin oxide (FTO) nano-powder by sol-gel combustion hybrid method”, Materials Letters, 61(8–9), 1701–1703.

Hara K., Horiguchi T., Kinoshita T., Sayama K., Sugihara H., Arakawa H., (2000), “Highly efficient photon-to-electron conversion with mercurochrome-sensitized nanoporous oxide semiconductor solar cells”, Solar Energy Materials and Solar Cells, 64(2), 115–134.

Hara K., Zhao Z. G., Cui Y., Miyauchi M., Miyashita M., Mori S., (2011), “Nanocrystalline electrodes based on nanoporous-walled WO_3 nanotubes for organic-dye-sensitized solar cells”, Langmuir, 27(20), 12730–12736.

Harjanne A., Korhonen J. M., (2019), “Abandoning the concept of renewable energy”, Energy Policy, 127, 330–340.

Higashino T., Imahori H., (2015), “Porphyrins as excellent dyes for dye-sensitized solar cells: Recent developments and insights”, Dalton Transactions, 44(2), 448–463.

Hilder M., Winther-Jensen B., Li D., Forsyth M., MacFarlane D. R., (2011), “Direct electro-deposition of graphene from aqueous suspensions”, Physical Chemistry Chemical Physics, 13(20), 9187–9193.

Hong Y. C., Bang C. U., Shin D. H., Uhm H. S., (2005), “Band gap narrowing of TiO_2 by nitrogen doping in atmospheric microwave plasma”, Chemical Physics

Letters, 413(4–6), 454–457.

Hummers W. S., Offeman R. E., (1958), “Preparation of Graphitic Oxide”, Journal of the American Chemical Society, 80(6), 1339.

IRENA, (2020), Global Renewables Outlook: Energy transformation 2050, International Renewable Energy Agency.

Jang H. D., Kim S. K., Chang H., Roh K. M., Choi J. W., Huang J., (2012), “A glucose biosensor based on TiO_2-Graphene composite”, Biosensors and Bioelectronics, 38(1), 184–188.

Jena A., Mohanty S. P., Kumar P., Naduvath J., Gondane V., Lekha P., Das J., Narula H. K., Mallick S., Bhargava P., (2012), “Dye sensitized solar cells: A review”, Transactions of the Indian Ceramic Society, 71(1), 1–16.

Joly D., Pellejà L., Narbey S., Oswald F., Meyer T., Kervella Y., Maldivi P., Clifford J. N., Palomares E., Demadrille R., (2015), “Metal-free organic sensitizers with narrow absorption in the visible for solar cells exceeding 10% efficiency”, Energy & Environmental Science, 8(7), 2010–2018.

Joly D., Pellejà L., Narbey S., Oswald F., Chiron J., Clifford J. N., Palomares E., Demadrille R., (2014), “A robust organic dye for dye sensitized solar cells based on iodine/iodide electrolytes combining high efficiency and outstanding stability”, Scientific Reports, 4, 1–7.

Kalyanasundaram K., (2010), “Photochemical and photoelectrochemical approaches to energy conversion”, In: Kalyanasundaram K., (Ed.), "Dye-sensitized Solar Cells", CRC press.

Karim N. A., Mehmood U., Zahid H. F., Asif T., (2019), “Nanostructured photoanode and counter electrode materials for efficient Dye-Sensitized Solar Cells (DSSCs)”, Solar Energy, 185, 165–188.

Karuppuchamy S., Iwasaki M., Minoura H., (2007), “Physico-chemical, photoelectrochemical and photocatalytic properties of electrodeposited nanocrystalline titanium dioxide thin films”, Vacuum, 81(5), 708–712.

Karuppuchamy S., Nonomura K., Yoshida T., Sugiura T., Minoura H., (2002), “Cathodic electrodeposition of oxide semiconductor thin films and their application to dye-sensitized solar cells”, Solid State Ionics, 151(1–4), 19–27.

Kauppila J., Kunnas P., Damlin P., Viinikanoja A., Kvarnström C., (2013), “Electrochemical reduction of graphene oxide films in aqueous and organic solutions”, Electrochimica Acta, 89, 84–89.

Kazmerski L. L., (1997), “Photovoltaics: A review of cell and module technologies”, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 1(1–2), 71–170.

Kim H., Kushto G. P., Auyeung R. C. Y., Piqué A., (2008), "Optimization of F-doped SnO_2 electrodes for organic photovoltaic devices", Applied Physics A: Materials Science and Processing, 93(2), 521–526.

Kim Hyoung-il, Moon G., Monllor-Satoca D., Park Y., Choi W., (2012), "Solar Photoconversion Using Graphene/TiO_2 Composites: Nanographene Shell on TiO_2 Core versus TiO_2 Nanoparticles on Graphene Sheet", The Journal of Physical Chemistry C, 116(1), 1535–1543.

Kishore Kumar D., Kříž J., Bennett N., Chen B., Upadhayaya H., Reddy K. R., Sadhu V., (2020), "Functionalized metal oxide nanoparticles for efficient dye-sensitized solar cells (DSSCs): A review", Materials Science for Energy Technologies, 3, 472–481.

Kocaoğlu B. C., (2014), "Production and Development of Flexible Dye Sensitized Solar Cells", Yüksek Lisans Tezi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi.

Lee C. P., Lin R. Y. Y., Lin L. Y., Li C. T., Chu T. C., Sun S. S., Lin J. T., Ho K. C., (2015), "Recent progress in organic sensitizers for dye-sensitized solar cells", RSC Advances, 5(30), 23810–23825.

Lerf A., He H., Forster M., Klinowski J., (1998), "Structure of graphite oxide revisited", Journal of Physical Chemistry B, 102(23), 4477–4482.

Li Q., Wu J., Tang Q., Lan Z., Li P., Lin J., Fan L., (2008), "Application of microporous polyaniline counter electrode for dye-sensitized solar cells", Electrochemistry Communications, 10(9), 1299–1302.

Lin C. Y., Lai Y. H., Chen H. W., Chen J. G., Kung C. W., Vittal R., Ho K. C., (2011), "Highly efficient dye-sensitized solar cell with a ZnO nanosheet-based photoanode", Energy and Environmental Science, 4(9), 3448–3455.

Linsebigler A. L., Lu G., Yates J. T., (1995), "Photocatalysis on TiO2 Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results", Chemical Reviews, 95(3), 735–758.

Liu F., Wang C., Sui X., Riaz M. A., Xu M., Wei L., Chen Y., (2019), "Synthesis of graphene materials by electrochemical exfoliation: Recent progress and future potential", Carbon Energy, 1(2), 173–199.

Marchesi L. F., Freitas R. G., Spada E. R., Paula F. R., Góes M. S., Garcia J. R., (2015), "Photoelectrochemical characterization of ITO/TiO2 electrodes obtained by cathodic electrodeposition from aqueous solution", Journal of Solid State Electrochemistry, 19(8), 2205–2211.

Matsumura M., Nomura Y., Tsubomura H., (1977), "Dye-sensitization on the Photocurrent at Zinc Oxide Electrode in Aqueous Electrolyte Solution", Bulletin of the Chemical Society of Japan 50(10), 2533–2537.

Mills A., Le Hunte S., (1997), "An overview of semiconductor photocatalysis", Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 108(1), 1–35.

Mohammad S., (2019), “Renewable Energy Review: Barriers To Renewable Energy In Developing Countries”, Yüksek Lisans Tezi, Boğaziçi Üniversitesi.

Nakamura M., Yamaguchi K., Kimoto Y., Yasaki Y., Kato T., Sugimoto H., (2019), “Cd-Free Cu(In,Ga)(Se,S)$_2$ thin-film solar cell with record efficiency of 23.35%”, IEEE Journal of Photovoltaics, 9(6), 1863–1867.

Natarajan C., Nogami G., (1996), “Cathodic Electrodeposition of Nanocrystalline Titanium Dioxide Thin Films”, Journal of The Electrochemical Society, 143(5), 1547–1550.

Nazeeruddin M. K., Kay A., Rodicio I., Humphry-Baker R., Mueller E., Liska P., Vlachopoulos N., Graetzel M., (1993), “Conversion of light to electricity by cis-X2bis(2,2’-bipyridyl-4,4’-dicarboxylate)ruthenium(II) charge-transfer sensitizers (X = Cl-, Br-, I-, CN-, and SCN-) on nanocrystalline titanium dioxide electrodes”, Journal of the American Chemical Society, 115(14), 6382–6390.

Nazeeruddin M. K., Péchy P., Renouard T., Zakeeruddin S. M., Humphry-Baker R., Comte P., Liska P., Cevey L., Costa E., Shklover V., Spiccia L., Deacon G. B., Bignozzi C. A., Grätzel M., (2001), “Engineering of Efficient Panchromatic Sensitizers for Nanocrystalline TiO2-Based Solar Cells”, Journal of the American Chemical Society, 123(8), 1613–1624.

O’Regan B., Grätzel M., (1991), “A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO2 films”, Nature, 353, 737–740.

Ohl R. S., (1946), “Light sensitive electric device”, U.S. Patent (US2402662).

Ooyama Y., Harima Y., (2009), “Molecular designs and syntheses of organic dyes for dye-sensitized solar cells”, European Journal of Organic Chemistry, 18, 2903–2934.

Parrino F., Pomilla F. R., Camera-Roda G., Loddo V., Palmisano L., (2021), “Properties of titanium dioxide”, In: Parrino F., Palmisano L., (Ed.), "Titanium Dioxide (TiO_2) and Its Applications", Elsevier.

Pei S., Cheng H. M., (2012), “The reduction of graphene oxide”, Carbon, 50(9), 3210–3228.

Prabavathy N., Shalini S., Balasundaraprabhu R., Velauthapillai D., Prasanna S., Muthukumarasamy N., (2017), “Enhancement in the photostability of natural dyes for dye-sensitized solar cell (DSSC) applications: a review”, International Journal of Energy Research, 41(10), 1372–1396.

Pregger T., Nitsch J., Naegler T., (2013), “Long-term scenarios and strategies for the deployment of renewable energies in Germany”, Energy Policy, 59, 350–360.

Ramanujam J., Singh U. P., (2017), “Copper indium gallium selenide based solar cells - A review”, Energy and Environmental Science, 10(6), 1306–1319.

Ramasamy E., Lee J., (2010), “Ordered mesoporous SnO2-based photoanodes for high-performance dye-sensitized solar cells”, Journal of Physical Chemistry C, 114(50), 22032–22037.

Ramesha G. K., Sampath N. S., (2009), “Electrochemical reduction of oriented Graphene oxide films: An in situ Raman spectroelectrochemical study”, Journal of Physical Chemistry C, 113(19), 7985–7989.

Reddy M. V., Subba Rao G. V., Chowdari B. V. R., (2013), “Metal oxides and oxysalts as anode materials for Li ion batteries”, Chemical Reviews, 113(7), 5364–5457.

Reyes-Coronado D., Rodríguez-Gattorno G., Espinosa-Pesqueira M. E., Cab C., De Coss R., Oskam G., (2008), “Phase-pure TiO2 nanoparticles: Anatase, brookite and rutile”, Nanotechnology, 19(14), 145605.

Sampaio P. G. V., González M. O. A., (2017), “Photovoltaic solar energy: Conceptual framework”, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 74, 590–601.

Sark W. G. J. H. M., Meijerink A., Schropp R. E. I., (2012), “Solar Spectrum Conversion for Photovoltaics Using Nanoparticles”, In: Fthenakis V., (Ed.), "Third Generation Photovoltaics", Intech.

Sarkar A., Chakraborty A. K., Bera S., (2018), “NiS/rGO nanohybrid: An excellent counter electrode for dye sensitized solar cell”, Solar Energy Materials and Solar Cells, 182, 314–320.

Sekar N., Gehlot V. Y., (2010), “Metal complex dyes for dye-sensitized solar cells: Recent developments”, Resonance, 15(9), 819–831.

Shakeel Ahmad M., Pandey A. K., Abd Rahim N., (2017), “Advancements in the development of TiO2 photoanodes and its fabrication methods for dye sensitized solar cell (DSSC) applications. A review”, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 77, 89–108.

Shalini S., Balasundara Prabhu R., Prasanna S., Mallick T. K., Senthilarasu S., (2015), “Review on natural dye sensitized solar cells: Operation, materials and methods”, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 51, 1306–1325.

Shalini S., Balasundaraprabhu R., Kumar T. S., Prabavathy N., Senthilarasu S., Prasanna S., (2016), “Status and outlook of sensitizers/dyes used in dye sensitized solar cells (DSSC): a review”, International Journal of Energy Research, 40(10), 1303–1320.

Shockley W., Queisser H. J., (1961), “Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells”, Journal of Applied Physics, 32(3), 510–519.

Shubbak M. H., (2019), “Advances in solar photovoltaics: Technology review and patent trends”, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 115, 109383.

Siddick S. Z., Lai C. W., Juan J. C., (2018), “An investigation of the dye-sensitized solar cell performance using graphene-titania (TrGO) photoanode with conventional dye and natural green chlorophyll dye”, Materials Science in Semiconductor Processing, 74, 267–276.

Sima C., Grigoriu C., Antohe S., (2010), “Comparison of the dye-sensitized solar cells performances based on transparent conductive ITO and FTO”, Thin Solid Films, 519(2), 595–597.

Staudenmaier L., (1898), “Verfahren zur Darstellung der Graphitsäure”, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, 31(2), 1481–1487.

Su’ait M. S., Rahman M. Y. A., Ahmad A., (2015), “Review on polymer electrolyte in dye-sensitized solar cells (DSSCs)”, Solar Energy, 115, 452–470.

Suhaimi S., Shahimin M. M., Alahmed Z. A., Chyský J., Reshak A. H., (2015), “Materials for enhanced dye-sensitized solar cell performance: Electrochemical application”, International Journal of Electrochemical Science, 10(4), 2859–2871.

Sun S., Gao L., Liu Y., (2010), “Enhanced dye-sensitized solar cell using graphene-TiO2 photoanode prepared by heterogeneous coagulation”, Applied Physics Letters, 96(8), 1–4.

Tachibana Y., Moser J. E., Grätzel M., Klug D. R., Durrant J. R., (1996), “Subpicosecond interfacial charge separation in dye-sensitized nanocrystalline titanium dioxide films”, Journal of Physical Chemistry, 100(51), 20056–20062.

Tan B., Toman E., Li Y., Wu Y., (2007), Zinc Stannate (Zn_2SnO_4) Dye-Sensitized Solar Cells, 4162–4163.

Tang Q., Duan J., Duan Y., He B., Yu L., (2015), “Recent advances in alloy counter electrodes for dye-sensitized solar cells. A critical review”, Electrochimica Acta, 178, 886–899.

Temur E., (2017), “TiO_2/ERGO/ITO Nanokompozit Elektrotların Elektrokimyasal Olarak Hazırlanması Ve Karakterizasyonu”, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi.

Toh S. Y., Loh K. S., Kamarudin S. K., Daud W. R. W., (2014), “Graphene production via electrochemical reduction of graphene oxide: Synthesis and characterisation”, Chemical Engineering Journal, 251, 422–434.

Wan J., Fang G., Yin H., Liu X., Liu D., Zhao M., Ke W., Tao H., Tang Z., (2014), “Pt-Ni alloy nanoparticles as superior counter electrodes for dye-sensitized solar cells: Experimental and theoretical understanding”, Advanced Materials, 26(48), 8101–8106.

Web 1., (2021), https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html, (Erişim Tarihi: 29/12/2021).

Wu J., Lan Z., Lin J., Huang M., Huang Y., Fan L., Luo G., (2015), “Electrolytes in dye-sensitized solar cells”, Chemical Reviews, 115(5), 2136–2173.

Wu M., Lin X., Wang Y., Wang L., Guo W., Qi D., Peng X., Hagfeldt A., Grätzel M., Ma T., (2012), “Economical Pt-free catalysts for counter electrodes of dye-sensitized solar cells”, Journal of the American Chemical Society, 134(7), 3419–3428.

Xue Y., Liu J., Chen H., Wang R., Li D., Qu J., Dai L., (2012), “Nitrogen-doped graphene foams as metal-free counter electrodes in high-performance dye-sensitized solar cells”, Angewandte Chemie - International Edition, 51(48), 12124–12127.

Yang N., Zhai J., Wang D., Chen Y., Jiang L., (2010), “Two-Dimensional Graphene Bridges .pdf”, ACS Nano, 4(2), 887–894.

Yin J. F., Velayudham M., Bhattacharya D., Lin H. C., Lu K. L., (2012), “Structure optimization of ruthenium photosensitizers for efficient dye-sensitized solar cells - A goal toward a “ bright” future”, Coordination Chemistry Reviews, 256(23–24), 3008–3035.

Yoshikawa K., Kawasaki H., Yoshida W., Irie T., Konishi K., Nakano K., Uto T., Adachi D., Kanematsu M., Uzu H., Yamamoto K., (2017), “Silicon heterojunction solar cell with interdigitated back contacts for a photoconversion efficiency over 26%”, Nature Energy, 2(5), 1–8.

Younas M., Harrabi K., (2020), “Performance enhancement of dye-sensitized solar cells via co-sensitization of ruthenium (II) based N749 dye and organic sensitizer RK1”, Solar Energy, 203, 260–266.

Zeng W., Cao Y., Bai Y., Wang Y., Shi Y., Zhang M., Wang F., Pan C., Wang P., (2010), “Efficient dye-sensitized solar cells with an organic photosensitizer featuring orderly conjugated ethylenedioxythiophene and dithienosilole blocks”, Chemistry of Materials, 22(5), 1915–1925.

Zhang D., Stojanovic M., Ren Y., Cao Y., Eickemeyer F. T., Socie E., Vlachopoulos N., Moser J. E., Zakeeruddin S. M., Hagfeldt A., Grätzel M., (2021), “A molecular photosensitizer achieves a V oc of 1.24 V enabling highly efficient and stable dye-sensitized solar cells with copper(II/I)-based electrolyte”, Nature Communications, 12(1), 2–11.

Zhang L., Cole J. M., (2017), “Dye aggregation in dye-sensitized solar cells”, Journal of Materials Chemistry A, 5(37), 19541–19559.

Zhou M., Wang Y., Zhai Y., Zhai J., Ren W., Wang F., Dong S., (2009), “Controlled synthesis of large-area and patterned electrochemically reduced graphene oxide films”, Chemistry - A European Journal, 15(25), 6116–6120.

Zhu Y., Murali S., Cai W., Li X., Suk J. W., Potts J. R., Ruoff R. S., (2010),

"Graphene and graphene oxide: Synthesis, properties, and applications", Advanced Materials, 22(35), 3906–3924.

Zumeta I., Ayllón J. A., González B., Domenech X., Vigil E., (2009), "TiO_2 films obtained by microwave-activated chemical-bath deposition used to improve TiO_2-conducting glass contact", Solar Energy Materials and Solar Cells, 93(10), 1728–1732.

ÖZGEÇMİŞ

Zeynep Selin BAŞARAN 2018 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde lisans eğitimini tamamladı. 2019 yılında Gebze Teknik Üniversitesi Fiziko Kimya Anabilim Dalı'nda araştırma görevlisi olarak göreve başladı ve aynı yıl Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda Prof. Dr. Ümit DEMİR danışmanlığında yüksek lisans öğrenimine başladı. 2020 yılından bu yana görevine devam etmektedir.

EKLER

Ek A: Tez Çalışması Kapsamında Yapılan Yayınlar

Başaran Z. S., Demir Ü., (2021), "Elektrokimyasal Olarak İndirgenmiş Grafen Oksit (ERGO)-TiO_2 Nanokompozit Elektrotların Hazırlanması ve Boya Duyarlı Güneş Pillerinde Fotoanot Olarak Kullanılması", 5. GTÜ Lisansüstü Araştırmalar Sempozyumu, 10-11 Haziran, Gebze, Kocaeli.