



T.C.
KONYA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ



KİMYASAL İŞLEMLERDEN GEÇİRİLMİŞ
BAZI KİLLERİN PEROVSKİT GÜNEŞ
HÜCRELERİNDE PERFORMANS ÜZERİNE
ETKİLERİ

Buse Nur BÜTÜN

YÜKSEK LİSANS

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

ARALIK-2024
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

TEZ KABUL VE ONAYI

Buse Nur Bütün tarafından hazırlanan “KİMYASAL İŞLEMLERDEN GEÇİRİLMİŞ BAZI KİLLERİN PEROVSKİT GÜNEŞ HÜCRELERİNDE PERFORMANS ÜZERİNE ETKİLERİ” adlı tez çalışması 18/12/2024 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Konya Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı (Nanoteknoloji ve İleri Malzemeler Bilim Dalı)’nda YÜKSEK LİSANS olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Başkan

Prof. Dr. Mahmut KUŞ

Danışman

Doç. Dr. Esma YENEL DEMİR

Üye

Doç. Dr. Canan BAŞLAK

İmza

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Mevlüt UYAN
Enstitü Müdürü

Bu tez çalışması TÜBİTAK 1001 tarafından 121F183 nolu proje ile desteklenmiştir.

TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

İmza

Buse Nur BÜTÜN

Tarih: 26.12.2024

ÖZET

YÜKSEK LİSANS

KİMYASAL İŞLEMLERDEN GEÇİRİLMİŞ BAZI KİLLERİN PEROVSKİT GÜNEŞ HÜCRELERİNDE PERFORMANS ÜZERİNE ETKİLERİ

Buse Nur BÜTÜN

**Konya Teknik Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı**

Danışman: Doç. Dr. Esmâ YENEL DEMİR

2024, 101 Sayfa

Jüri

**Doç. Dr. Esmâ YENEL DEMİR
Prof. Dr. Mahmut KUŞ
Doç. Dr. Canan BAŞLAK**

Bu tez çalışmasında son dönem fotovoltaiik teknolojiler içinde birçok araştırmacının odaklandığı ve ticarileşmenin eşiğine gelmiş perovskit güneş hücrelerinde (PGH) bazı doğal kil yapıların kimyasal işlemlerden geçirilerek iskelet tabaka olarak kullanımları ve bunların PGH'lerinin performanslarına etkileri araştırılmıştır. Doğal kil yapısı olarak sepiyolit, montmorillonit ve hallosit killer iskelet tabaka olarak kullanılmıştır. Kil içermeyen PGH referans hücre yanında bu çalışmaya ışık tutan sepiyolit'te kil içeren referans olarak kullanılmış bu iki referans montmorillonit ve hallosit içeren PGH'ler ile karşılaştırılmıştır. Kimyasal işlem olarak asit, baz ve H₂O₂ muamelesi yapılmıştır. Burada amaç PGH'ler için umut vadeden kil yapılarının kimyasal işlemler sonucunda hücre performansları üzerine etkilerinin araştırılarak optimum koşulların belirlenmesidir.

Yapılan çalışmalar sonucunda bazı kimyasal işlemlerin killerin yapılarında değişikliklere neden olduğu, bu değişikliklerin kil türüne bağlı olarak PGH'lerde farklı performans değerlerine neden oldukları tespit edilmiştir. Sonuç olarak seçilen kil yapılarının kimyasal işlem görmüş ya da görmemiş hallerinin optimizasyonları yapılarak PGH'lerde bazı durumlar için verimliliklerde artış sağladığı gözlemlenmiş ve bunlar nedenleri ile tartışılarak sunulmuştur.

Anahtar Kelimeler: Doğal Kil, Hallosit, Montmorillonit, Perovskit Güneş Hücreleri, Sepiyolit, Mezogözenekli

ABSTRACT

MS THESIS

EFFECTS OF SOME CHEMICALLY TREATED CLAYS ON PERFORMANCE IN PEROVSKITE SOLAR CELLS

Buse Nur BÜTÜN
Konya Technical University
Institute of Graduate Studies
Department of Chemical Engineering

Advisor: Assoc. Prof. Dr. Esma YENEL DEMİR

2024, 101 Pages

Jury
Assoc. Prof. Dr. Esma YENEL DEMİR
Prof. Dr. Mahmut KUŞ
Assoc. Prof. Dr. Canan BAŞLAK

In this thesis, the use of some natural clay structures as scaffold layers in perovskite solar cells (PSCs), which have been the focus of many researchers in recent photovoltaic technologies and are on the verge of commercialization, and their effects on the performance of PSCs were investigated. As natural clay structures, sepiolite, montmorillonite and hallosite clays were used as scaffold layers. In addition to the clay-free PGH reference cell, sepiolite, which shed light on this study, was used as a clay-containing reference and these two references were compared with PGHs containing montmorillonite and hallosite. Acid, base and H₂O₂ treatment were used as chemical treatments. The aim here is to determine the optimum conditions by investigating the effects of clay structures, which are promising for PGHs, on cell performances as a result of chemical treatments.

As a result of the studies, it was determined that some chemical treatments cause changes in the structures of clays and these changes cause different performance values in PGHs depending on the clay type. As a result, it was observed that the optimization of the selected clay structures with or without chemical treatment led to an increase in the efficiency of PGHs in some cases and these were discussed and presented with their reasons.

Keywords: Natural Clay, Halloysite, Montmorillonite, Perovskite Solar Cells, Sepiolite, Mesoporous

ÖNSÖZ

Bu tez çalışmasının her aşamasında, engin bilgi birikimi ve deneyimiyle beni yönlendiren, bilimsel bakış açımı geliştiren, karşılaştığım her zorlukta yanımda olan ve yol gösterici tavırlarıyla motivasyonumu artıran değerli danışman hocam **Sn. Doç. Dr. Esma YENEL DEMİR**'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Kendisiyle çalışmak benim için büyük bir onur ve mutluluk kaynağı olmuştur. Öğrencisi olmaktan her zaman gurur duyduğum hocama minnettarım.

Ekibimizin büyüğü ve öncüsü, her zaman yanımda olan, bilgi ve tecrübesiyle bana rehberlik eden, en zor anlarımda destek veren ve samimiyetiyle cesaretimi artıran kıymetli hocam **Sn. Prof. Dr. Mahmut KUŞ**'a en derin teşekkürlerimi sunarım. Onun gösterdiği ilgi, sabır ve özveri, yalnızca bu çalışmanın değil, benim kişisel ve akademik gelişimin de en önemli yapı taşlarından biri olmuştur. İçinde bulunduğum tüm belirsizliklerde beni yüreklendiren, doğru yolu bulmamı sağlayan ve beni asla yalnız hissettirmeyen hocama duyduğum minnettarlık tarif edilemez. Hayatım boyunca kendisinden öğrendiklerimi unutmayacağım ve bu destekle attığım her adımda onun emeğini daima hatırlayacağım. Sonsuz teşekkürlerimle...

Bu tez sürecinde, laboratuvarında birlikte çalışarak her anımı paylaşan, destekleri ve dostluklarıyla yanımda olan değerli arkadaşlarım **Gamze DÖLEK, Alihan BÜYÜKBEKAR ve Sümeyra BÜYÜKÇELEBİ**'ye gönülden teşekkür ederim.

Hayatımın her döneminde yanımda olan, dostlukları ve destekleriyle beni güçlendiren, 10 yılı aşkın süredir yalnızca bir arkadaş değil, adeta bir kardeş gibi hayatımda yer alan **Ahsen ÖZTÜRK ve Onur CINDIK**'a en derin teşekkürlerimi sunarım. Dostluğunuz, bu yolculuğu benim için çok daha özel ve anlamlı kıldı. İyi ki varsınız!

Tez çalışmam boyunca imkânlarından faydalandığım, Konya Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'ne (PN:221016007), 2210-C Öncelikli Alanlara Yönelik Yurtiçi Yüksek Lisans Burs Programı ve 121F183 numaralı proje kapsamında maddi desteğinden yararlandığım **TÜBİTAK**'a teşekkür ederim.

Hayatımın her anında yanımda olan, maddi ve manevi destekleriyle beni her zaman güçlendiren sevgili aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Bu süreçte bana sabırla ve sevgiyle rehberlik eden, en zor zamanlarımda bile yanımda olan, her adımda desteğini esirgemeyen ailem olmadan bu başarıya ulaşmam mümkün olmazdı. Özellikle **Mehmet BÜTÜN, Kurtuluş BÜTÜN ve Mert BÜTÜN**, hayatımı şekillendiren, bana her koşulda güvenen ve inanarak bu zorlu yolculukta hep yanımda duran en değerli varlıklarım. Sonsuz teşekkürler...

Buse Nur BÜTÜN
KONYA-2024

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
ÖNSÖZ	vi
İÇİNDEKİLER	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR	ix
1. GİRİŞ	1
1.1. Kil Mineralleri.....	1
1.1.1. Killerin Sınıflandırılması	2
1.1.2. Hallosit.....	2
1.1.3. Sepiyolit	4
1.1.4. Montmorillonit.....	6
1.2. Enerji	8
1.3. Güneş Enerjisi	9
1.4. Fotovoltaik Hücre Üretimi	10
1.4.1. Birinci Nesil Güneş Hücreleri.....	11
1.4.2. İkinci Nesil Güneş Hücreleri	12
1.4.3. Üçüncü Nesil Güneş Hücreleri	12
1.5. Perovskit Güneş Hücreleri	14
1.5.1. Perovskit Yapısı	15
1.5.2. Perovskit Güneş Hücrelerinin Yapısı ve Çalışma Prensibi	15
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	19
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	23
3.1. Kullanılan Kimyasallar ve Cihazlar	23
3.2. Deneysel Yöntemler.....	23
3.2.1. Kil Deneyleri.....	23
3.2.2. Perovskit Güneş Hücrelerinin Hazırlanma Aşaması	24
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA.....	29
4.1. Modifiye Edilmiş Killerin Karakterizasyonları	29
4.1.1. XRD Sonuçları.....	29
4.1.2. Killerin BET Analizleri	37
4.1.3. Killerin AFM Görüntüleri.....	43
4.2. Kimyasal İşlem Görmemiş Killerin Perovskit Hücre Performansları.....	49
4.3. Kimyasal İşlem Görmüş Killerin Perovskit Hücre Performansları.....	52
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	60

KAYNAKLAR	63
EKLER	69



SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

$\text{\AA}$	: Angström
$^{\circ}\text{C}$	: Santigrant derece
cm^2	: Santimetrekare
m^2	: Metrekare
eV	: Elektron volt

Kısaltmalar

PV	: Fotovoltaik
a-Si	: Amorf Silisyum
Cd-Te	: Kadmiyumtelliür
ACN	: Asetonitril
PCE	: Güç dönüştürme verimliliği
MPGH	: Mezopor Perovskit Güneş Hücresi
T	: Sıcaklık
J-V	: Akım yoğunluğu- voltaj
Isc	: Güneş hücresi kısa devre
FF	: Doldurma faktörü
Voc	: Açık devre voltajı
Al_2O_3	: Alüminyumoksit
CaO	: Kalsiyumoksit
H_2O_2	: Hidrojen peroskit
CIGS	: Cu(In,Ga)Se ₂ , bakır indiyum galyum selenid
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$	: Metil amonyum iyodür
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$	: Metil amonyum kurşun halojenür
Cm	: Santimetre
DMF	: Dimetilformamid
DMSO	: Dimetilsülfoksit
DSSC	: Boya duyarlı güneş hücreleri(dye-sensitized solar cell)
ETL	: Elektron iletim tabakası
ETM	: Elektron iletim malzemesi
Fe_2O_3	: Demir oksit
FTO	: Flor katkılanmış indiyum kalay oksit
HTL	: Boşluk iletim tabakası
HTM	: Boşluk iletim malzemesi
TCO	: Şeffaf iletken oksit
ITO	: İndiyum kalay oksit
LiTFSI	: Lityum bis(triflorometansülfonil)imid
MAI	: Metil amonyum iyodür
MAPbI_3	: Metil amonyum kurşun iyodür
Mg	: Miligram
MgO	: Magnezyum oksit
Nm	: Nanometre
Mm	: Milimetre
NREL	: Amerikan Ulusal Yenilenebilir Enerji Laboratuvarı

PbI ₂	: Kurşun iyodür
PEDOT:PSS	: Poli(3,4-etilendioksitiyofen)-poli(stirensülfonat)
AFM	: Atomik Kuvvet Mikroskobu
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
TEM	: Geçirimli elektron mikroskobu
BET	: Yüzey alanı ölçümü
XRD	: X-ışını kırınımı
PGH	: Perovskit güneş hücresi
Sec-but	: Sekonder bütanol
TTIP	: Titanyum(IV)izopropoksit
SiO ₂	: Silisyum oksit
spiro-OMeTAD	: (2,2',7,7'-Tetrakis-(N,N-di-4-metoksifenilamino)-9,9'-spirobifloren)
V _{oc}	: Açık devre voltajı
ZrO ₂	: Zirkonyum oksit
SnO ₂	: Kalay oksit
PTAA	: Poli(triarylamin)
PC ₆₁ BM	: Bütirik asit metil ester
5-AVA	: 5-amonyumvalerik asit
EPA	: Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı

1. GİRİŞ

Endüstriyelleşmenin sonucu olarak, tüketim toplumlarının sürekli artan ihtiyaçlarını karşılayabilmek için, her geçen gün daha fazla enerjiye ihtiyaç duymaktayız. Hayatımızın her alanında kullanılan enerji kimyasal, nükleer, mekanik, termik, jeotermal, biyokütle, güneş, rüzgâr ve elektrik enerjisi gibi çeşitli türlerde bulunmakta ve uygun süreçlerle birbirlerine dönüşebilmektedirler. Fosil kaynakların hızla azalması ve çevreye olan olumsuz etkileri nedeniyle, tüm dünyada yenilenebilir enerji kaynaklarına ciddi bir yöneliş olmuştur. Yenilenebilir enerji kaynakları içinde en dikkat çeken güneş enerjisi olup sürdürülebilir ve temiz enerji kaynağı olması, bu teknolojiye olan ilgiyi ve araştırmaları artırmıştır. Günümüz fotovoltaik piyasasına hâkim olan silisyum esaslı teknolojilerde verimlilik değerlerinin doyuma ulaşması ve araştırmaların maliyet üzerine odaklanması, bu teknolojinin alternatiflerinin sunulmasını bir zorunluluk haline getirmiştir. Silisyum esaslı fotovoltaik teknolojilerin en güçlü alternatifi yüksek verimlilikleri ve düşük maliyetleri ile öne çıkan perovskit güneş hücreleridir. Perovskit güneş hücrelerinin ilk keşfedilmesinin ardından verimlilik değerlerindeki hızlı yükseliş bu teknolojinin ilgi odağı haline gelmesine neden olmuştur. Bu teknolojinin çözülmesi gereken en önemli sorun çevresel uyum ve uzun vadeli kararlılıklarıdır. Bu sorunların çözümüne yönelik birçok çalışma yapılmakta alternatif geliştirilen malzemelerde de çevreci ve düşük maliyetli yenilikçi malzemeler üzerine odaklanılmaktadır. Bu açıdan bakıldığında doğal ve bol bulunan malzemelerden biri olan killerin bu teknolojide kullanımı perovskit güneş hücrelerinin performans ve dayanıklılığını artırmak için umut verici bir yaklaşım sunmaktadır. Aşağıda öncelikle doğal kil yapıları hakkında genel bilgi verilmiş ardından bu çalışmada kullanılan killer hakkında detaylar sunulmuştur. Bu yapıların kullanıldığı perovskit güneş hücrelerine geçmeden, genel olarak yenilebilir enerji konusunda da bilgiler verilmiş ve son kısımda da perovskit güneş hücreleri hakkında detaylar sunulmuştur.

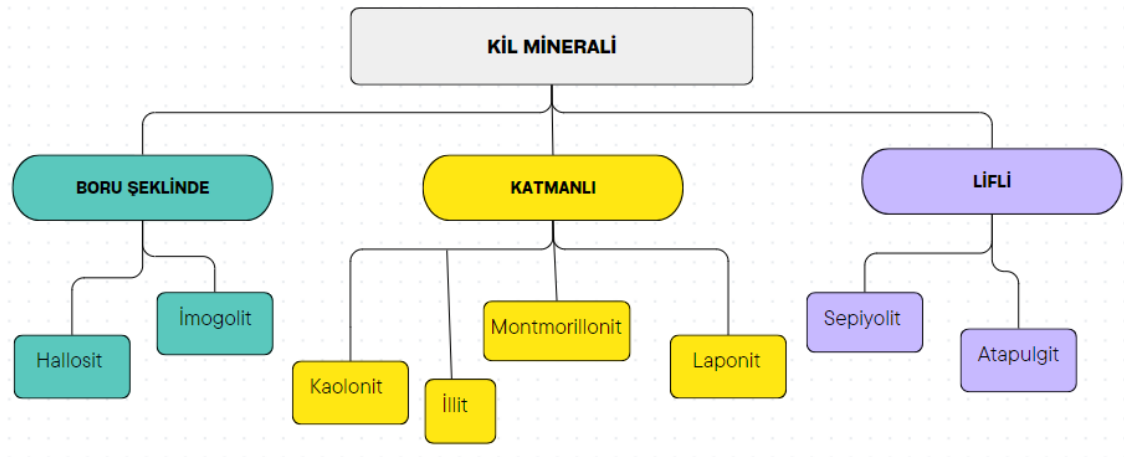
1.1. Kil Mineralleri

Kil mineralleri, seramik, ilaç, kâğıt, plastik, petrol, gıda, tarım ve inşaat gibi birçok alanda geniş bir kullanım yelpazesine sahiptir. Bu malzeme, yüksek ısıya dayanıklılığı, kolayca şekil verilebilmesi ve suya karşı geçirgen bir koruyucu tabaka oluşturma özelliği nedeniyle tercih edilmektedir. Özellikle son yıllarda, kil mineralleri

nanokompozitlerde, emici madde olarak, sağlık sektöründe antibakteriyel özellikte, atık depolamada ve pestisit taşıyıcı olarak pek çok alanda kullanılmaktadır (Gürses ve ark., 2015). Kil mineralleri çoğunlukla Mg, Al ve diğer hidratlı silikat minerallerinden oluşur ve temel yapısal birimleri silika tetrahedronlar ve alüminyum oksit oktahedronlardır (Yang ve ark., 2024). Kil mineralleri, topraklardaki en aktif nano ölçekli mineraller arasında yer alır ve genellikle en az bir boyutu 1–100 nm arasında ölçülmektedir (Meunier, 2006).

1.1.1. Killerin Sınıflandırılması

Killer; mineral özellikleri, yapısal özellikleri, fiziksel özellikleri, kimyasal bileşimleri, kullanım alanları ve çıkarıldıkları bölgeye göre çeşitli sınıflara ayrılmaktadır. Killerin sınıflandırılmasına ait bilgiler Şekil 1.1’de verilmiştir.



Şekil 1.1. Killerin sınıflandırılması

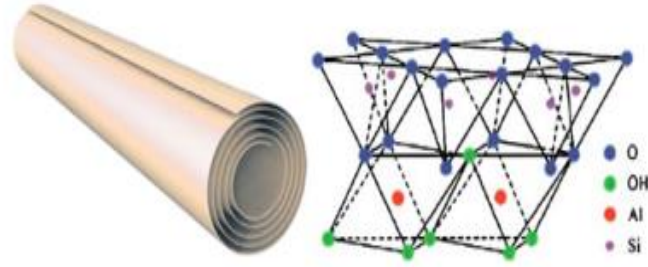
1.1.2. Hallosit

Hallosit, kaolinite benzer kimyasal yapıya sahip, iki katmanlı bir aluminosilikattir. Mikrometre altı boyutlarda içi boş tüp yapısıyla dikkat çeker. İlk olarak 1826 yılında Fransız kimyager Pierre Berthier tarafından tanımlanan hallosit, Belçikalı jeolog Omalius d'Halloy'un adıyla anılmaktadır (Churchman ve Carr, 1975). Uygun maliyetli ve doğal bir tübüler madde olan hallosit kili, malzeme geliştirme alanında en çok aranan nanomalzemeler arasında yer alır ve büyük miktarlarda

bulunabilir (Massaro ve ark., 2017). Hallosit kristalleri, ultramafik kayaların hava koşulları ve hidrotermal süreçlerle aşınması sonucu oluşur. 1:1 hidrosilikatlar olarak bilinen bu minerallerde, tetrahedral ve oktahedral katmanlar oksijen köprüsü ile bağlanır. Tetrahedral halkaların oluşumu, siloksan grubunun tek bir oksijen atomuyla dışa bağlanmasıyla sağlanır. Belirli jeolojik koşullarda hallosit çeşitli tübüler şekillerde alabilir (Duarte ve ark., 2012). Hallosit, doğal olarak bol bulunan, beyaz veya bazen kırmızımsı renkte görülen etkili bir kil nanomalzemesidir. Parçacıkları çoğunlukla uzun tüpler şeklinde olup dış çapları 40-70 nanometre (nm), iç çapları ise 10-20 nm arasında değişir, uzunlukları ise 500-1500 nm kadar ulaşabilir (Lvov ve Abdullayev, 2013). Yüksek iç boşluk kapasitesi, uzun ince yapısı ve düşük hidroksil grubu yoğunluğu sayesinde çok çeşitli alanlarda kullanılabilir. İç yüzey Al-OH, dış yüzey ise Si-OH ve Si-O-Si grupları ile zenginleşmiş olup iç yüzeyi reaktif, dış yüzeyi ise inert kabul edilir. Hallosit nanotüpler (HNT'ler) hidratlı veya dehidratlı olarak sınıflandırılabilir ve bu yapılar kaolinitle ayrımını sağlar (Liu ve ark., 2014). SEM, TEM, FTIR ve XRD gibi yöntemlerle incelenen HNT'ler, ilaç taşıma, doku mühendisliği ve hücre yapışkanlığını artırma gibi biyomedikal alanlarda umut verici özellikler göstermektedir.

HNT'lerin su içinde ya da polar polimerlerde tekil parçacıklar halinde dağılması için pul pul hale getirilmesine gerek yoktur. Sulu bir biyolojik sıvıda, hallosit nanotüpler (HNT), silikat nanopartiküllerine çok benzer kolloidal özellikler sergiler. Saf HNT parçacıklarının zeta potansiyeli temiz silika parçacıklarına göre daha düşük olsa da, negatif yüklü ilaçların eklenmesi HNT parçacıklarının zeta potansiyelini artırır. Sonuç olarak, daha uzun ömürlü kolloidler oluşur.

HNT, makroporöz ve mezoporöz (2–50 nm) ölçeklerde gözenekli bir desenle tek boyutlu bir yapıya sahiptir; bu yapı, karbon nanotüpler gibi birçok diğer gözenekli malzemeden daha geniştir. Bu özellik, işlevsel bileşenlerin nano ölçekte yüklenmesine yardımcı olmak gibi çok sayıda uygulama sağlar. HNT, küçük ilaç moleküllerinin yanı sıra proteinler ve nükleik asitleri de taşıyabilecek geniş bir iç çapa sahiptir (Jia ve ark., 2014). Liu ve arkadaşlarına göre, HNT'ler gen ve kanser karşıtı ilaçların, özellikle kürkumin ve Adriamycin gibi maddelerin, terapide taşınmasında benzersiz ve umut verici bir araç olarak daha iyi anti-kanser etkisi sağladığı gösterilmiştir (Liu ve ark., 2016). HNT'lerin dış yüzeyi pH 6–7 aralığında negatif yüklüdür ve SiO₂ ile benzerlik gösterir. İç yüzey ise pozitif yüklüdür ve Al₂O₃ ile bağlanır. İç yüzeyin pozitif yükü, negatif makromoleküllerin HNT'lere yüklenmesini kolaylaştırırken, dış yüzeydeki negatif yük, elektronegatif molekülleri itme etkisi yapar (Kamble ve ark., 2012).



Şekil 1.2. HNT'lerin yapısı (Massaro ve ark., 2018)

HNT'lerin kristal yapısı Şekil 1.2'de gösterilmektedir. Hallosit tabaka silikası ve kristal yapısı (Şekil 1.2) iki temel bileşenden oluşmaktadır: (I) köşe paylaşılan (SiO_4) tetrahedron levhaları ve (II) kenar paylaşılan (AlO_6) oktahedron levhaları.

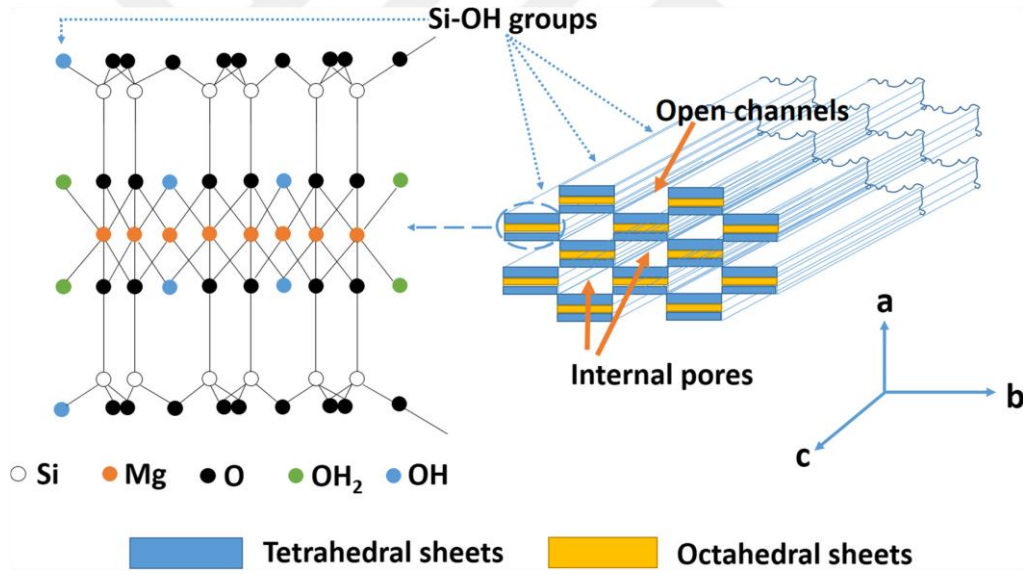
HNT'lerin Avantajları

- Hallosit, doğal olarak bulunan biyouyumlu ve EPA 4A listesinde yer alan bir nanomalzemedir.
- Hallosit, ince tanecik boyutuna, geniş yüzey alanına ve mükemmel dağılım (yayılma) özelliğine sahiptir.
- Katyon değişim kapasitesi yüksektir.
- Hallosit, büyük sayıda aktif parçacığın yüklenmesine destek olur.
- Hallosit, yüksek bir en boy oranına sahiptir.
- Hallosit, yenilenme yeteneğine ve artırılmış verimliliğe sahiptir.

1.1.3. Sepiyolit

Sepiyolit uzun zamandır bilinen bir doğal kil mineralidir. Küresel verilere göre, dünyada toplamda 80 milyon ton sepiyolit rezervi bulunmaktadır; bu rezervlerin çoğu Amerika Birleşik Devletleri, Türkiye ve Çin'de yer almakta olup, Çin, dünya genelindeki rezervlerin %30'unu elinde bulundurmaktadır (Galán, 1996). Yunan eyaleti, Çin'in sepiyolit rezervlerinin %70'ine sahiptir ve yaklaşık 20 milyon ton rezerv, Xiangtang şehrinde bulunmaktadır. Sepiyolit, diğer doğal killere kadar yaygın olmasa da, son zamanlarda ticari talebi hızla artmıştır. Sepiyolit ismi, Yunanca "sepia" (ahtapot) ve "lithos" (taş) kelimelerinden türetilmiştir. İsmi gibi (deniz köpüğü), sepiyolit düşük özgül ağırlığı ve yüksek yüzey alanı sayesinde su üzerinde yüzebilir. Sepiyolit, doğada bulunan ve topraklar ile sedimanlarda (tortul) yaygın olarak bulunan bir kil mineralidir.

Genetik olarak iki tür sepiyolit vardır: (a) sedimanter sepiyolit, (b) hidrotermal sepiyolit (Murray ve ark., 2011). Sepiyolit, düşük yoğunluğa sahip, lifli yapılı, gri veya beyazımsı renkte bir mineraldir. Kanal benzeri yapısı ve hem boşluk hem de fonksiyonel gruplar içermesiyle kirleticileri adsorbe etmede özel bir kapasiteye sahiptir ve genellikle kurak alanlarda bulunur (Fan ve ark., 2009). Sepiyolitin yapısında değişen oranlarda Si, Mg ve Ca oksitleri bulunur ve bu oksitler metal adsorpsiyon özelliklerini etkiler. Ayrıca, sepiyolitin şişmeyen yapısı ve 100-900 m²/g arası yüzey alanı, onu gözenekli ve benzersiz bir kil minerali yapar (García-Romero ve Suárez, 2013). Sepiyolitin küçük parçacık boyutu ve lifli yapısı yüksek yüzey alanına katkıda bulunur, ancak yüzey alanı iç ve dış yüzeylerde farklıdır. Sepiyolitin yüzey alanı, yüksek sıcaklıkta ön işlem veya farklı öğütme teknikleriyle artırılabilir; bu yöntemlerle yüzey alanı 29 m²/g'den 87 m²/g'ye çıkarılabilir (Valentín ve ark., 2007). Şekil 1.3' de Sepiyolitin yapısı şematik olarak verilmiştir.



Şekil 1.3. Sepiyolit yapısı (Liu ve ark., 2020)

Minerallerin yüzey alanı ve değişim kapasitesini ayarlamak için kimyasal veya fiziksel olarak değişiklik yapılabilir. Sepiyolitin dar kanalları ve termal stabilitesi, mevcut diğer adsorbanlara kıyasla kullanımını sınırlamaktadır (Duan ve ark., 2013). Ancak en iyi kullanım için sepiyolit çeşitli tekniklerle değiştirilebilir. Örneğin, fiziksel değişiklik, sepiyolitin tabakaları arasındaki suyun giderilmesini içerir; bu işlem malzemenin yüzey alanını ve gözenekliliğini artırır (Lazaratou ve ark., 2019). Kimyasal modifikasyon ise asit kullanılarak yüzey işlemi veya protonasyon yoluyla

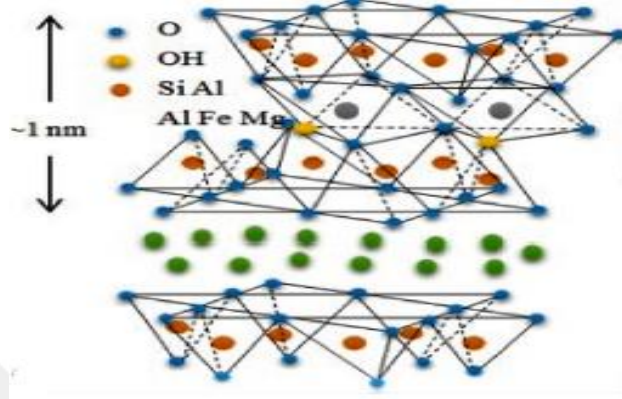
gerçekleştirilir ve bu işlem kilin yüzeyine pozitif yükler kazandırarak elektrostatik etkileşimleri güçlendirir (Shah ve ark., 2018). Yüksek sıcaklıklarda CaO sentezi, malzemenin sıvı özelliğini alkaline hale getirir; böylece asit veya ısı işlemi ile yapılan kalsinasyon metal adsorpsiyonunu artırarak kirli ortamlardan metalin daha etkin bir şekilde uzaklaştırılmasını sağlar (Xu ve ark., 2009). Daha önceki çalışmalara göre, modifiye edilmiş sepiyolitün yüzey alanı $29 \text{ m}^2/\text{g}$ 'den $87 \text{ m}^2/\text{g}$ 'ye çıkmış ve bu da saf sepiyolite göre çok daha yüksek bir adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu göstermektedir (Jia ve ark., 2011). H_2O_2 ile modifiye edilmiş sepiyolitün, doğal sepiyolit ve KNO_3 ile modifiye edilmiş sepiyolite kıyasla Pb adsorpsiyonunu neredeyse iki katına çıkardığı bulunmuştur (Liu ve ark., 2013). Başka bir çalışmada, katyonik bir yüzey aktif madde ile işlenmiş sepiyolitün, modifiye edilmemiş sepiyolite göre daha fazla cıva adsorpsiyonu sağladığı ($q_{\text{max}} 104.1 \text{ mg/g}$) gösterilmiştir ($q_{\text{max}} 54.7 \text{ mg/g}$). Aynı şekilde, asit ve ısı modifikasyonu ile işlenen sepiyolit, doğal sepiyolite göre Cd adsorpsiyonunu 3 ila 17 kat artırmıştır (Wang ve ark., 2018). Ayrıca, sepiyolitün manyetik olarak modifiye edilmesi, özelliklerini iyileştirerek metal tutma kapasitesini artırmıştır. Bu durum, sepiyolitün manyetize edilmesinin ayrılmasını kolaylaştırması ve ek işleme veya yeniden kullanıma olanak tanınmasıyla ilişkilendirilebilir (Vağzoğullar ve ark., 2015). Özellikle manyetik adsorbanlar, işlem sonrası sistemden kolayca geri kazanılabilmeleri nedeniyle giderek daha popüler hale gelmektedir (Usman ve ark., 2018).

1.1.4. Montmorillonit

ABD'de bentonit keşfinden 50 yılı aşkın bir süre önce, 1847 yılında, son derece yumuşak bir fillosilikat mineral grubu olan montmorillonit, Fransa'nın Vienne bölgesindeki Montmorillon'da ilk kez gözlemlenerek kaydedildi. Kimyasal formülü $(\text{Na,Ca})_{0.3}(\text{Al, Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_{2n}(\text{H}_2\text{O})$ olan bu mineralin yapısı yaklaşık 70 yıldır yaygın olarak tanınmaktadır (Theng, 2012). Çeşitli sınıflandırma şemaları önerilmiş olsa da, smektitlerin analizi hala zorluklar taşımaktadır. Smektit grubundaki 2:1 kil olan montmorillonit (MMT), ortada alümina içeren oktahedral bir tabaka ve iki tetrahedral silika tabakasından oluşur (Warr, 2021). Ancak sınıflandırmalarda kilin dehidroksilasyon süreci göz önüne alınmadığı için smektitlerdeki oktahedral yapı dikkate alınmamıştır. Dioktahedral smektitlerde cis- ve trans-vakant özellikleri uzun zamandır bilinmesine rağmen, bu özelliklerin kanıtlanması mümkün olmamıştır.

İllitlerin oktahedral tabakası X-ışını kırınımı ile belirlenebilirken, smektitlerin turbostratik düzensizlikleri bu süreci zorlaştırır. Dioktahedral 2:1 kil minerallerinin dehidroksilasyon sıcaklıkları, oktahedral tabakanın yapısına bağlı olarak değişir; cis-vakant mineraller 700 °C, trans-vakant mineraller ise 550 °C'de dehidroksilasyona uğrar. Çift dehidroksilasyon zirvesine sahip karışık türler de mevcuttur. Dolayısıyla, Eşzamanlı Termal Analiz (STA) ile MMT'lerin cis- veya trans-vakant karakteri belirlenebilir (Drits ve ark., 1995). Grim ve Kulbicki, 1961'de yüksek sıcaklıkta H⁺-değişimlerine göre faz değişimlerini inceleyerek Wyoming ve Cheto olmak üzere iki MMT türünü termal özelliklerine göre sınıflandırdı. Bu türler temel olarak tabaka yükü dağılımı ile farklılık gösterir. Wyoming-tipi düşük tabaka yükü ve Al₃⁺ yerine geçen düşük Mg₂⁺ konsantrasyonu ile tanımlanırken, Cheto-tipi daha yüksek Mg₂⁺ içeriği ve tabaka yüküne sahiptir. Wyoming ve Cheto tiplerinin karışımları da bulunur. 1000 °C'nin üzerinde, Wyoming-tipi kristobalit ve mullit oluşumuna uğrarken, Cheto-tipi ise β-kuars, β-kristobalit ve kordiyerite dönüşür. Schultz ise 1969'da tetrahedral yük miktarı ile yerleşimi ve dağılımına göre bir sınıflandırma geliştirmiştir (Schultz, 1969). MMT, petrol sondajı sektöründe, çamur sıvısına viskozite kazandırarak sondaj çamurunun önemli bir bileşeni olarak kullanılır. Bu çamur, matkabın serin kalmasını sağlar ve sondaj sırasında ortaya çıkan katı maddelerin çıkarılmasına yardımcı olur (Zhuang ve ark., 2017; Zhuang ve ark., 2019). Aynı zamanda gaz ve havadan nem almak için bir kurutucu olarak ve döküm kumu bileşeni olarak kullanılmaktadır (Zhuang ve ark., 2017). Kil, kurak bölgelerde su tutma amacıyla toprağa katkı maddesi olarak eklenir. Sıvı kaçaklarını önlemek amacıyla set ve toprak dolgu barajlarının yapımında da tercih edilmektedir (Dlapa ve ark., 2004). Şişme kabiliyeti sayesinde, MMT bentonit, su kuyularında sızdırmazlık sağlayan bir tıkaç ya da çöplüklerde koruyucu bir astar olarak da kullanılabilir (Nirwan ve ark., 2020). Na-MMT, topraklanma ve emme özellikleri nedeniyle bazı kedi kumlarında kullanılırken, kozmetik ürünlerinde de kendine yer bulmuştur (Murray, 2000). İnce toz haline getirildiğinde, göletlerde suyu bulanıklaştırarak küçük parçacıkları çekip dibe çöker ve koagülant işlevi görür. MMT, ağır metaller için etkili bir adsorban olmasına rağmen, insan sağlığı üzerindeki tam etkisi henüz net değildir (Bhattacharyya ve Gupta, 2008). Kilin bağırsak mukozasından kolayca geçememesi nedeniyle, yutulduğunda etkili olamayacağı düşünülmektedir. Ayrıca, MMT harici dermatit tedavisinde kullanılmış ve hayvan yemlerinde topraklanma önleyici olarak yer almıştır (Swarnakar ve ark., 1996). MMT killeri 60 yılı aşkın süredir katalizör olarak kullanılmış olup, asit işleme ile daha güçlü

asidik katalizörlere dönüştürülmüştür (Mao ve ark., 2011). Diğer kullanım alanları ise tutma ve drenaj yardımcı bileşeni olarak kullanımı ve kâğıt üretiminde tortu azaltma içindir (Svedberg ve Lindström, 2012). Şekil 1.4’ de montmorillonitin yapısı aşağıda verilmiştir.



Şekil 1.4. Montmorillonit yapısı (Yaghmaeiyan ve ark., 2022)

MMT'nin hidrofili yapısı, çoğu polimer matrisiyle uyumsuzluk yaratarak nanokilin matris içinde kümelenmesine neden olur (Han ve ark., 2003). Bu sorunu çözmek için MMT yüzey modifikasyonu yapılır; bu sayede kil levhaları polimerlere homojen şekilde dağılabilir. Organik katyonlar, silikat katmanlarının hidrofobik polimerlerle uyumunu artırır. Katyon değişim kapasitesine dayanan bu modifikasyon, genellikle katyonik yüzey aktif maddelerle gerçekleştirilir (Zhang ve ark., 2006). MMT'yi modifiye etmek için, Na^+ veya Ca_2^+ gibi değiştirilebilir iyonlar yerine pozitif yüklü organik moleküller kullanılır (Navrátilová ve Mucha, 2015). Ayrıca, amino gruplarıyla yapılan modifikasyonlar, belirli reaktiviteye sahip hibrit yapılar oluşturur. Bu gelişmeler, nanokillerin fiziksel ve teknik özelliklerinde önemli ilerlemeler sağlamıştır (Bousmina, 2006).

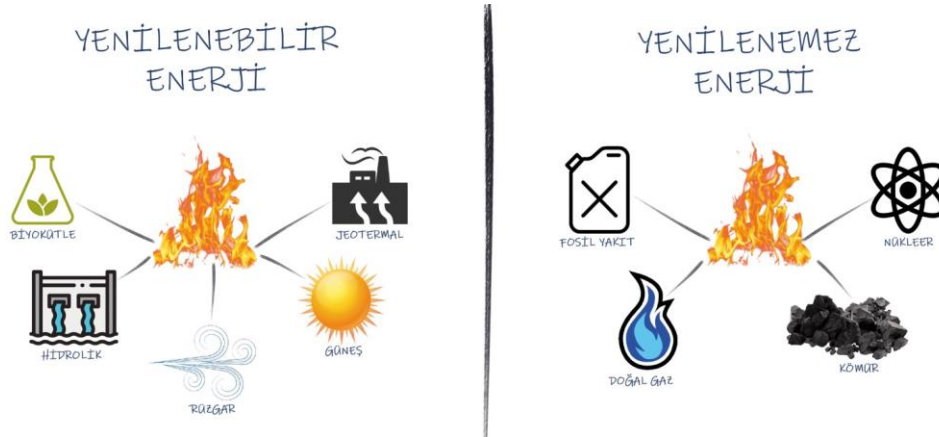
1.2. Enerji

Enerji, iş yapabilme kapasitesi olarak tanımlanan bir kavram olup, hayatın her alanında temel bir rol oynar. Giriş kısmında da bahsedildiği üzere, artan enerji ihtiyacı insanoğlunu, yeni ve alternatif enerji kaynakları bulmaya zorlamıştır. Fosil yakıtların çevresel etkileri de göz önüne alındığında hem doğadaki dengenin korunması hem enerji kaynaklarının verimli kullanılabilmesi açısından yenilenebilir enerji kaynakları en

doğru yoldur. Yenilenebilir enerji kaynakları, doğada sürekli olarak kendini yenileyebilen ve tükenmeyen enerji kaynaklarıdır. Bu kaynaklar, fosil yakıtlara kıyasla çevreye daha az zarar verir ve sürdürülebilir enerji üretimi sağlar. Rüzgâr enerjisi, güneş enerjisi, jeotermal enerji, hidroelektrik enerji, biyokütle enerjisi vb. yenilenebilir enerji kaynakları içinde güneş enerjisi ise, enerji kaynağının tükenmez ve kolayca elde edilebilir olması sebebiyle en ilgi çekici olanıdır. Yenilenebilir enerji kaynaklarının başında gelen Güneş tüm enerjilerin kaynağıdır. Günümüzde artmakta olan enerji maliyetleri ve enerji talebi araştırmacıları alternatif enerji kaynaklarını kullanmaya ve verim artırılması için çalışmalar yapmaya teşvik etmektedir. Güneş enerjisi bolluğu ve çok yüksek enerji taleplerini karşılayabilme kapasitesi nedeniyle yenilebilir enerji kaynakları arasında en umut verici olanıdır. Bu amaçla, güneş ışığını elektriğe dönüştürmek için fotovoltaiik (PV) güneş hücreleri geliştirilmeye devam etmektedir. Özellikle perovskit güneş hücreleri, son yıllarda enerji dönüşüm verimliliklerindeki hızlı artışlarla dikkat çekmiş ve bu hücrelerin performansını artırmak amacıyla yapılan çalışmalar, malzeme seçiminde yeniliklere odaklanmıştır. Doğal ve geniş bir kullanım potansiyeline sahip olan killer, kimyasal ve fiziksel işlemlerle modifiye edilerek, perovskit güneş hücrelerinin performansını iyileştirebilecek bir çözüm sunabilir.

1.3. Güneş Enerjisi

Güneş enerjisi, Güneş'ten gelen ışığın doğrudan elektrik veya ısı enerjisine dönüştürülmesiyle elde edilen bir enerji kaynağıdır. Güneş enerjisi, yenilenebilir enerji kaynakları arasında en yaygın ve en erişilebilir olanıdır. Artan enerji ihtiyacı teknolojik ilerlemenin bir sonucudur. Bu artışın büyük bir kısmı doğal gaz, kömür ve petrolden ya da fosil yakıtlardan elde edilen enerjiyle karşılanmaktadır. Ancak enerji tüketimi arttıkça, bu fosil yakıtların çevreye verdiği zarar da artmış ve aynı zamanda sınırlı olmaları, ekonomik olarak kullanılmalarını zorlaştırmıştır. Bu faktörler yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımında kayda değer bir artışa yol açmıştır. Bu bağlamda güneş, jeotermal, gelgit, rüzgâr ve biyokütle gibi kaynaklar dikkate alınabilir (Selver, 2024). Şekil 1.5'de çeşitli enerji kaynağı türleri gösterilmektedir.



Şekil 1.5. Çeşitli Enerji Kaynağı Türleri

Güneş enerjisi bolluğu ve çok yüksek enerji taleplerini karşılayabilme kapasitesi nedeniyle yenilebilir enerji kaynakları arasında en umut verici olanıdır. Bu amaçla, güneş ışığını elektriğe dönüştürmek için fotovoltaik (PV) güneş hücreleri geliştirilmeye devam etmektedir.

1.4. Fotovoltaik Hücre Üretimi

Fotovoltaik hücre, güneş ışığını doğrudan elektrik enerjisine dönüştüren bir cihazdır. PV etkisi, hücre güneş ışığına maruz kaldığında elektronların serbest bırakılması ve elektrik akımı oluşturulması ilkesini ifade eder. PV hücrelerinin amacı, bu ilkeyi kullanarak fotoelektrik dönüşüm verimliliğini artırmaktır. Güneş ışığının, malzemelerdeki elektronları harekete geçirerek bir elektrik akımı oluşturabileceği ilk olarak 1839 yılında Fransız bilim insanı Becquerel tarafından, halojen kaplı platin elektrotların bir elektrolit içine daldırılması ve ışığa maruz bırakılmasıyla keşfedilmiştir ve bu olaya fotovoltaik etki denilmiştir (Holger Spanggaard ve Krebs, 2004). Fotovoltaik etki sayesinde ışık enerjisini doğrudan elektrik akımına çeviren elektronik ağıta güneş hücresi (güneş pili veya fotovoltaik pil) denir. 1940'larda Ohl, eser miktarda saf olmayan silikon malzeme kullanarak p-n eklemine keşfetmiştir (Cat ve ark., 2018). Günümüzde kullanılan güneş hücresi teknolojisi ilk kez 1954 yılında Chapman ve Fuller tarafından yarı iletken eklemler kullanılarak Bell Laboratuvarları'nda inşa edilmiş ve adına güneş pili (solar battery) denilmiştir (Chapin ve ark., 1954). Fotovoltaik prensibine dayanan güneş pilleri, verimliliklerine göre çeşitli malzemelerden üretilmektedir. Günümüze kadar gelen fotovoltaik teknolojisi birinci, ikinci ve üçüncü nesil güneş hücreleri olarak sınıflandırılabilir.



1.4.1. Birinci Nesil Güneş Hücreleri

Birinci nesil güneş hücreleri için en çok tercih edilen malzeme silikondur. Bunun nedeni, erişimi kolay ve türevlerine göre maliyetin düşük olmasından kaynaklıdır. Silikonla birlikte, bor ve fosfor gibi katkı maddeleri de birinci nesil hücreler için gereken p-n eklemine tamamlamak amacıyla kullanılır. Birinci nesil fotovoltaikler içinde yer alan silisyum tabanlı piller, tek kristalli (m-Si) ve çok kristalli silisyum (p-Si) hücreler olmak üzere iki ana silikon bazlı hücre bulunmaktadır (Khatibi ve ark., 2019). Üretim maliyetlerinin pahalı olmasına rağmen dayanıklı, uzun ömürlü ve verimliliklerinin yüksek olmasından dolayı günümüzde en çok kullanılan hücrelerdir.

1.4.2. İkinci Nesil Güneş Hücreleri

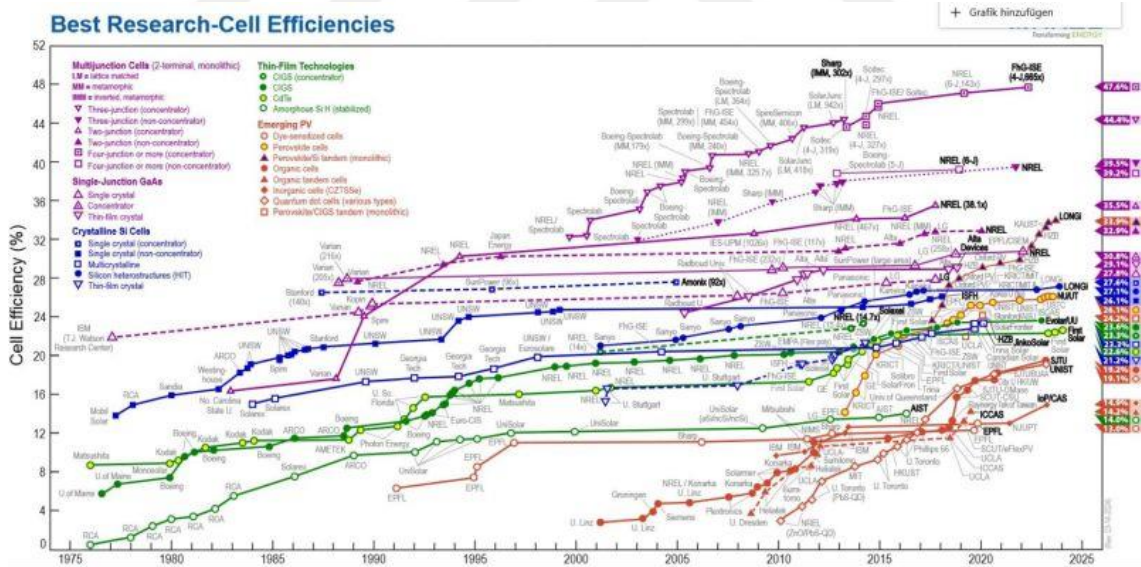
İkinci nesil güneş pillerinde ince film teknolojileri kullanılmaktadır. İnce film güneş pilleri, düşük sıcaklıkta üretim yöntemleri, az malzeme tüketimi, çeşitli kaplama tekniklerine uygunluk ve ucuz alt tabaka kullanımı gibi avantajlara sahiptir. Bu özellikleriyle silikon bazlı güneş pillerine kıyasla önemli bir alternatif oluştururlar. Fotovoltaik alanında, ince film teknolojisinin silikon tabanlı güneş pillerinin yerini alabilecek potansiyele sahip olduğu düşünülmektedir. Dolayısıyla, bu avantajları bir araya getiren ve büyük ölçekli uygulamalar için uygun olan ekonomik güneş pilleri geliştirilebilir. İkinci nesil güneş pilleri arasında kadmiyum tellürid (CdTe), bakır-indiyum-galyum-diselenid (CIGS), bakır-çinko-kalay-sülfür (CZTS) ve amorf silikon (a-Si) güneş pilleri yer alır. CdTe, CIGS ve amorf silikon güneş pilleri ticari olarak kullanılmaya başlanalı ise yirmi yılı aşkın bir süre olmuştur (Amin, 2022). CdTe hücrelerinin ortalama verimliliği %13,8 olarak ölçülmektedir. CIGS ise yaklaşık %18,7 verimlilik oranıyla ince film fotovoltaik teknolojilerinde en iyi malzeme olarak kabul edilmektedir (Zhao ve ark., 2001). Silikon dışı ince film hücreler genellikle koyu gri veya siyah renkte olur. Amorf silikon güneş pillerinde, şeffaf bir iletken oksit tabakasına ince bir amorf silikon katmanı uygulanır ve bu, görece ince bir hücre oluşmasını sağlar. Amorf silikon hücreler genellikle siyah veya kırmızı kahverengi tonlarındadır. Silikon bazlı güneş hücreleri arasında güç verimlilikleri açısından büyük farklılıklar bulunur. Amorf silikon hücrelerin birim alan başına ortalama güç üretimi 40–65 Wp/m² olup, verimlilik aralıkları %4 ile %10 arasında değişmektedir (Gul ve ark., 2016).

1.4.3. Üçüncü Nesil Güneş Hücreleri

Üçüncü nesil fotovoltaik teknolojiler, yenilikçi yapılarıyla dikkat çekmektedir. Bu nesilde en önemli teknolojiler arasında boya duyarlı güneş pilleri (DSSC), organik ve polimerik güneş pilleri, perovskit güneş pilleri ve kuantum nokta güneş pilleri yer alır (Roy ve ark., 2022). Üretim maliyetlerini düşürürken hücre performansından ödün vermeyen bu teknolojiler, mekanik dayanıklılık, yüksek sıcaklıklarda verimlilik ve büyük ölçekli üretime uygunluk gibi avantajlar sunar. Perovskit güneş pilleri, kısa sürede yüksek verimlilik elde ederek fotovoltaik alanda devrim yaratmıştır. 2009 yılında %3,8 olan verimlilik oranı, 2023 itibarıyla %25,8'e yükselmiştir (Xie ve ark., 2023) .

Perovskit malzemeler, yüksek ışık soğurma katsayısı ve farklı ışık dalga boylarına tepki verebilme yetenekleriyle öne çıkar (Roy ve ark., 2022). İnce tabakalarla tüm görünür ışık spektrumunu soğurabilen bu malzemeler, maksimum enerji üretim potansiyeline sahiptir. Esnek bir alt tabaka üzerinde üretilebilmeleri, çeşitli uygulamalara olanak tanır. Perovskit güneş pilleri, kısa sürede yüksek verimlilik elde ederek fotovoltaik alanda devrim yaratmıştır. 2009 yılında %3,8 olan verimlilik oranı, 2023 itibarıyla %25,8'e yükselmiştir (Xie ve ark., 2023). Şu anda Park ve çalışma arkadaşları, %26,1'lik PCE'lere sahip PGH'ler için anyon mühendisliği konseptini kullanarak dünya rekorunu elde etmişlerdir (Park ve ark., 2023). Perovskit malzemeler, yüksek ışık soğurma katsayısı ve farklı ışık dalga boylarına tepki verebilme yetenekleriyle öne çıkar (Roy ve ark., 2022). İnce tabakalarla tüm görünür ışık spektrumunu soğurabilen bu malzemeler, maksimum enerji üretim potansiyeline sahiptir (Razza ve ark., 2016). Esnek bir alt tabaka üzerinde üretilebilmeleri, çeşitli uygulamalara olanak tanır.

Şekil 1.7'de tüm fotovoltaik teknolojilerin yıllara bağlı verimlilik oranlarını gösterir grafikler sunulmuştur.



Şekil 1.7. Amerikan Ulusal Yenilenebilir Enerji Laboratuvarı (NREL) tarafından yayınlanan Güneş hücrelerinin verimliliklerinin karşılaştırılmalı tablosu (NREL, 2025).

Tüm fotovoltaik teknolojilerin zaman içindeki gelişim süreçlerine bakıldığında en verimli teknolojiler çok eklemlı sistemler olup maliyet nedeniyle uzay araçları gibi özel çalışmalarda kullanılabilmektedir. Kristal Silisyum temelli fotovoltaik teknolojiler ise şu an piyasaya hâkim teknoloji olup verimlilik değerlerinde neredeyse son 30 yıldır

doyma ulaşmış görünmektedir. Bu teknoloji ile ilgili Ar-Ge çalışmaları üretim maliyetlerinin düşürülmesi odaklıdır. Amorf silisyum teknolojisi ise kristal silisyuma paralellik göstermekte ancak verimlilik değerleri rekabet açısından düşük kalmaktadır. Öte yandan 3. Nesil teknolojilerde boya esaslı güneş hücresi teknolojisi 1990'lı yıllarda literatüre sunulmuş ancak verimlilik ve kararlılık değerleri ticarileşme düzeyine ulaşamamıştır. Yine 2000'li yıllarda gelişmeye başlayan polimer güneş hücreleri de verimlerde ciddi gelişmeler göstermiş ancak rekabetçi düzeyde performans değerlerine ulaşamamıştır. Esnek ve ucuz maliyetli olmalarına ve metrelerce uzunlukta makaradan makaraya üretilebilmelerine rağmen bazı şehirlerde görsel amaçlı otobüs duraklarının aydınlatılmasında, telsiz ve telefonların şarjlarını destekleme amaçlı elbise ve çanta üzerine uygulamalarla sınırlı kalmıştır. Kuantum dot duyarlı güneş hücrelerinde de durum polimer güneş hücresi teknolojilerindeki gelişime paralel bir süreç gösterir. Yeni nesil teknolojiler arasında en dikkat çeken 2010'lu yıllarda %9 gibi verimle başlayıp 5 yıl içinde %24, günümüzde ise %26 seviyelerine ulaşan perovskit güneş hücreleridir. Bu konuya ayrı bir başlık açarak devam etmek faydalı olacaktır.

1.5. Perovskit Güneş Hücreleri

Fotovoltaik teknolojilerin son dönemlerde en ilgi çeken konusu Perovskit Güneş Hücreleridir. Şekil 7'de verilen Güneş Hücresi teknolojilerinin 1976-2025 yılları arasındaki verimliliklerinin gelişiminden anlaşılabacağı üzere, Perovskit Güneş Hücreleri son yıllarda ortaya çıkmasına rağmen, verimlilikleri çok hızlı bir artış göstermiş olup, bu alandaki araştırmalar yoğun bir şekilde devam etmektedir.

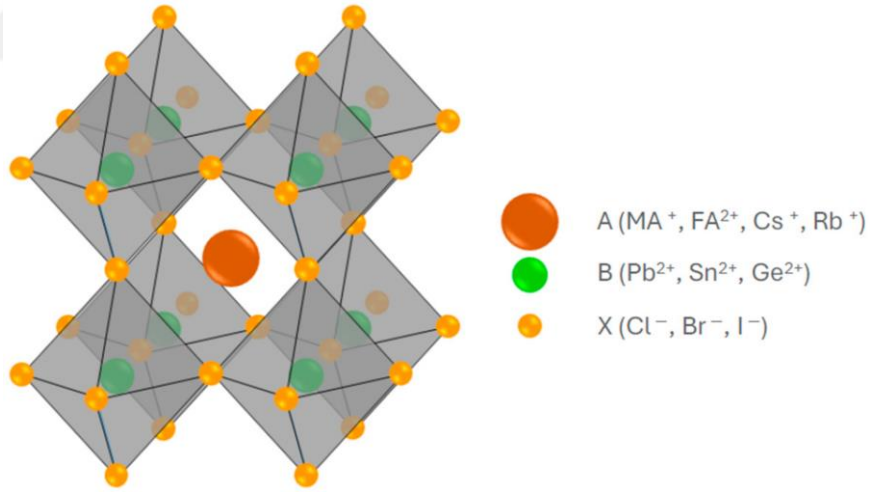
Perovskit güneş hücresi, güneş ışığını elektriğe dönüştürmek için kullanılabilen bir tür fotovoltaik hücredir. Bu güneş hücreleri, güneş ışığını etkin bir şekilde elektriğe dönüştürmelerini sağlayan özel bir kristal yapıya sahip perovskit sınıfı malzemeleri kullanır (Hirwani ve ark.). Yüksek verimlilikleri, düşük maliyetleri ve üretim süreçlerindeki kolaylıkları sayesinde, perovskit hücreler yenilenebilir enerji alanında büyük bir devrim yaratma potansiyeli taşıyan, hızla ilerleyen bir teknolojidir. Yeni nesil hibrit Perovskit hücreler, 1980'lerden bu yana üzerinde çalışılmakta olan boya duyarlı Güneş Hücrelerinin (DSSC) devamı olarak düşünülse de günümüzde kısa süre içerisinde diğer yapılarda da kullanılmaya başlanmıştır. Özellikle son 3 senedir üzerinde çalışılan Perovskit hücreler görünür bölgede çok geniş absorpsiyon yapabilmeleri nedeniyle gözenekli TiO_2 filmler üzerinde üretilerek %19'u geçen verimlere ulaştıkları

gibi, gözenekli Al_2O_3 ve ZrO_2 gibi yalıtkan yüzeyler ile de %10'un üzerinde verimler rapor edilmiştir.

1991 yılında, O. Regan ve Grätzel, boya molekülünü geniş yüzey alanına sahip nanokristal TiO_2 üzerine sabitleyerek düşük maliyetli bir fotokimyasal güneş pili geliştirmiş ve ilk boya duyarlı güneş pillerinin üretimini gerçekleştirmiştir (O'regan ve Grätzel, 1991).

1.5.1. Perovskit Yapısı

Perovskit minareli ilk kez Rusya'nın klorit açısından zengin dağı olan Ural dağlarında Gustav Rose tarafından 1839 yılında keşfedilmiştir (Chakhmouradian ve Woodward, 2014). Rus mineralog L.A. Perovski'nin adını taşıyan perovskit, ABX_3 formülüyle kendine özgü bir kristal yapıya sahiptir. Perovskit güneş hücreleri için 'A' genellikle metilamonyum (MA, CH_3NH_3) veya formamidinyumdur (FA, $\text{CH}(\text{NH}_2)_2$), 'B' genellikle kurşun (Pb_2) ve 'X' genellikle iyot (I), brom (Br^-) veya klor (Cl^-) gibi halojenürdür (Mitzi ve ark., 1994). İdeal perovskit yapısı Şekil 1.8'de gösterilmektedir.

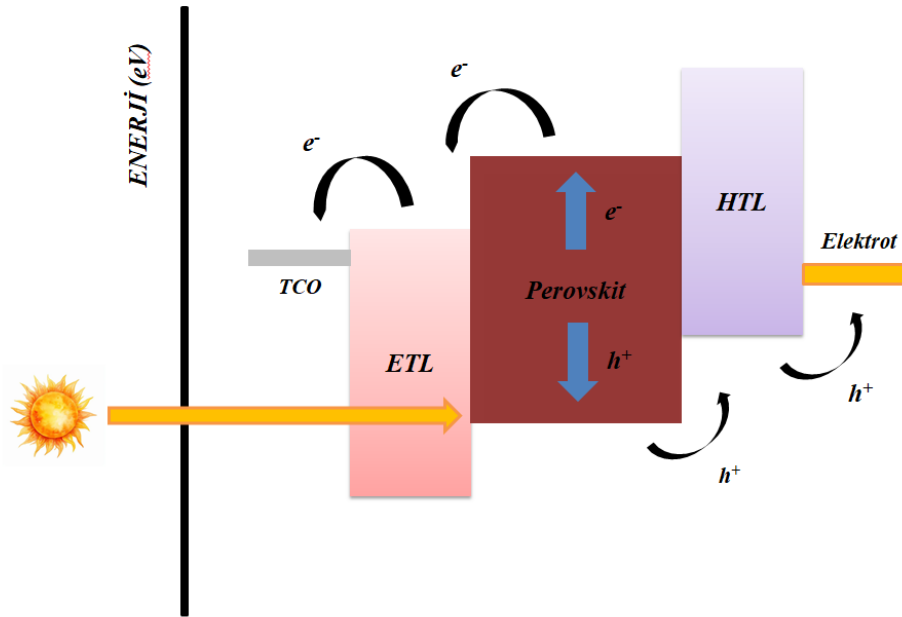


Şekil 1.8. Perovskit kristalinin moleküler yapısı (Kuo ve ark., 2024)

1.5.2. Perovskit Güneş Hücrelerinin Yapısı ve Çalışma Prensibi

Perovskit güneş hücresinin ilk yapısı, boya duyarlı güneş hücreleriyle benzer bir çalışma prensibine sahiptir (Liu ve ark., 2018). Standart bir perovskit güneş hücresinin yapısında, soğurucu katman olarak görev yapan perovskit, elektron ve delik taşıyıcı

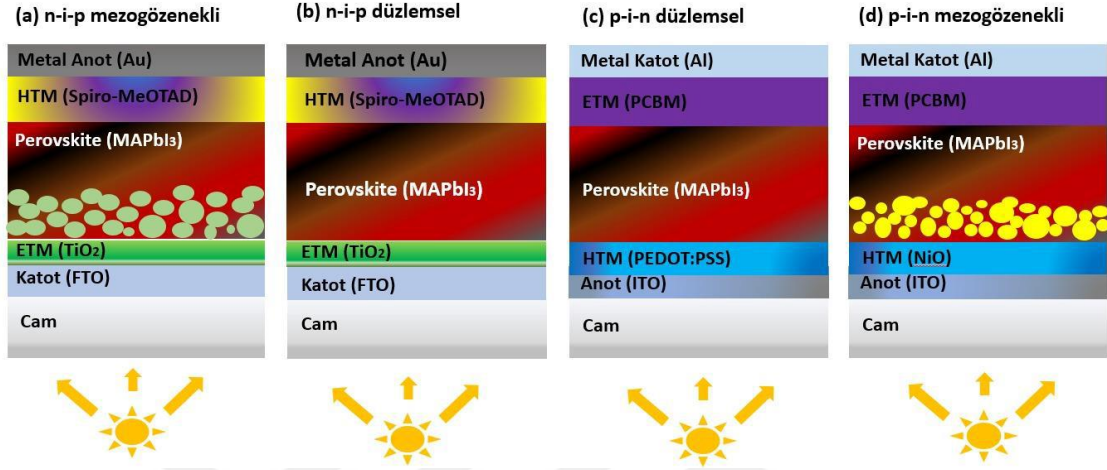
katmanlar arasında sandviç benzeri bir yapı şeklinde yerleştirilmektedir (Wang ve ark., 2019). Perovskit güneş hücreleri (PGH) ışığa maruz kaldığında, perovskit katmanı, bant aralığına uygun dalga boyundaki fotonları emerek bu ışığı absorbe eder. Fotonların emilmesiyle, elektronlar perovskit katmanının iletim bandına uyarılırken, değerlik bandında yük taşıyıcıları olarak kabul edilen boşluklar oluşur. Bu serbest elektronlar ve boşluklar, elektron taşıma katmanı (ETL) ve delik taşıma katmanı (HTL) tarafından toplanır. Serbest elektronlar, perovskit katmanından ETL'ye geçer ve genellikle indiyum kalay oksit (ITO) veya flor katkılı kalay oksit (FTO) gibi şeffaf iletken oksit katmanına (TCO) ulaşır. Aynı anda, boşluklar HTL'ye yönelir ve metal elektrota ulaşır. TCO ile metal elektrot arasında bir bağlantı kurulması, harici devre boyunca fotoakımı oluşturarak elektron akışını sağlarken, sonunda elektronların ve boşlukların rekombinasyonu ile süreci tamamlar (Saliba ve ark., 2018). Perovskit güneş hücrelerinde elektron ve boşluk durumu Şekil 1.9' da şematik olarak verilmiştir.



Şekil 1.9. Perovskit Güneş Hücrelerinde Elektron ve Boşluk Durumu

Perovskit güneş hücreleri, iki farklı yapı tasarımında üretilebilir; bunlar geleneksel (n-i-p) ve tersine çevrilmiş mimari (p-i-n) şeklindedir. Burada, n; ETL (TiO₂ ve SnO₂ gibi), i; iç tabaka (Perovskit) ve p; HTL (PEDOT:PSS ve NiO_x gibi) olarak ifade edilmektedir. Bu iki tasarım arasındaki en önemli fark, yük taşıyıcılarının hareket yönleridir. Geleneksel mimaride, elektronlar alt elektrota doğru hareket ederken, tersine çevrilmiş mimaride elektronlar üst elektrota yönelir. Aynı şekilde, geleneksel yapıda

delikler üst elektrot üzerinde toplanırken, tersine çevrilmiş yapıdaki delikler alt elektrotta doğru hareket eder (Song ve ark., 2016). Bu iki yapı ayrıca mezoskopik ve düzlemsel yapı olarak iki kategoriden oluşur. Mezoskopik yapı mezogözenekli bir katman içerirken, düzlemsel yapı planar yani düz tabakalardan meydana gelir (Şekil 1.10) (Song ve ark., 2016).



Şekil 1.10. a) n-i-p mezogözenekli, b) n-i-p düzlemsel, c) p-i-n düzlemsel ve d) p-i-n mezogözenekli perovskite güneş hücrelerinin genel yapıları

Mezoskopik yapı, genellikle mezogözenekli bir TiO_2 katmanından oluşan gözenekli bir elektron taşıyıcı katman içeren bir tasarımdır. Bu gözenekli yapı, yüzey alanını artırarak daha fazla perovskit malzemenin yerleşmesine olanak sağlar. Yüksek yüzey alanına sahip olan gözenekli TiO_2 tabakası, perovskit malzemenin katman boyunca verimli bir şekilde dağılmasını sağlayarak ışık emilimini iyileştirir. Mezoskopik yapılarda, perovskit malzeme gözenekli yapı içerisine nüfuz eder ve elektron taşınımı bu gözenekli katman üzerinden gerçekleşir. Bu yapı, ışık soğurulmasını maksimum düzeye çıkarırken, aynı zamanda yük taşıyıcıların ayrılmasını kolaylaştırarak yüksek verim elde edilmesine olanak tanır. Ek olarak, mezoskopik yapılar, elektron-delik ayrılmasını daha etkin hale getirir ve yeniden birleşme kayıplarını azaltır (Kojima ve ark., 2009). Planar (düzlemsel) yapı, mezoskopik yapıdaki gözenekli katman yerine düz bir elektron taşıyıcı katman (ETL) içerir. Bu mimaride üretim süreci daha basit olup, mezoskopik yapıya göre daha ince bir ETL kullanılır. Elektron ve delik taşıyıcı katmanlar, perovskit tabakasını üstten ve alttan sandviç şeklinde çevreler. Düzlemsel yapıda, perovskit katmanları elektron taşıyıcı

katmanla doğrudan temas ederek elektronların doğrudan ETL aracılığıyla toplanmasını sağlar (Jena ve ark., 2019).

Bu tez, doğal kil oluşumlarının yapısal ve yüzey özelliklerinin farklı kimyasal modifikasyonlarla (H_2O_2 , asit ve baz) nasıl etkilendiğini ve bu değişimlerin perovskit güneş hücreleri üzerindeki etkilerini incelemektedir. Bu bağlamda, modifiye edilmiş kil yapılarından ince filmler üretilmiş, bu yapıların perovskit kristal oluşum süreçlerine etkileri değerlendirilmiş ve güneş hücrelerinin performansını artırma potansiyelleri araştırılmıştır. Doğal kil malzemelerinin kullanımı, düşük maliyetleri, kolay erişilebilirlikleri ve çevre dostu özellikleri sayesinde, gelişmiş güneş hücresi tasarımında sürdürülebilir bir alternatif sunmakta ve yenilenebilir enerji alanında yeni fırsatlar yaratmaktadır. Bu çalışmanın sonuçları, perovskit hücrelerin kararlılığını ve verimliliğini artırmada önemli katkılar sağlamayı ve bu yenilikçi malzemelerin geniş çapta kullanımına ışık tutmayı amaçlamaktadır. Araştırmada, doğal kil oluşumlarının yapısal, kimyasal ve yüzey özellikleri üzerindeki kimyasal, baz ve H_2O_2 değişimlerinin etkileri incelenmiştir. Modifiye edilen kil filmlerinin, perovskit kristal oluşum süreçlerine ve güneş hücrelerinin performansına olan potansiyel katkıları değerlendirilmiştir. Bununla birlikte, farklı kil türlerinin sahip olduğu çeşitlilik ve modifikasyon işlemlerinde ayarlanması gereken çok sayıda parametre nedeniyle, çalışma kapsamında üç kil yapısı (Montmorillonit, Sepiyolit ve Hallosit) seçilmiştir. Burada sepiyolit daha önce literatürde rapor edilmiş olup umut veren sonuçlar gözlenmesi nedeni ile diğer kiler ile karşılaştırma referansı olarak seçilmiştir (Yenel, 2018; Yenel ve Kus, 2023).

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Bu çalışmada amaçlanan killerin kimyasal işlemler sonrası perovskit güneş hücrelerinde verimlilik ve kararlılık gibi performans parametrelerine olumlu katkı sağlayacak bir yöntem geliştirmektir. Çalışmada kullanılan 3 çeşit kil ile ilgili temel bilgiler bir önceki bölümde sunulmuştur. Burada ise killerin perovskit güneş hücrelerinde kullanımlarına yönelik literatürde bulunan çalışmalar irdelenmiştir. Killerin perovskit güneş hücrelerinde ilk kullanımı Li ve arkadaşlarının 2014'te yayınladıkları bir çalışmada görülür (Li ve ark., 2014). Bu çalışmada montmorillonit boşluk transfer tabakası ile perovskit tabaka arasında bir tampon tabaka olarak kullanılmıştır. Yaptıkları çalışma sonucunda perovskit güneş hücrelerinin kararlılığında ciddi bir artış gözlemlemişlerdir. İkinci çalışma ise yine montmorillonitin kullanıldığı Huang ve arkadaşları tarafından 2019 yılında yapılmıştır. Huang ve arkadaşları montmorilloniti perovskit içine %0.01 oranında katkılamlışlar bir Li ve arkadaşlarının yaptığı çalışmaya benzer şekilde kararlılıkta çok ciddi bir artış gözlemlemişlerdir (Huang ve ark., 2019). Üçüncü çalışma ise 2022 yılında Mokhtar ve arkadaşları tarafından rapor edilmiştir. Bu çalışmada hidroksiapatit nanoparçacıkları iskelet tabaka olarak kullanılan mezogözenekli TiO_2 içine katkılanmıştır. Çalışma sonunda hidroksiapatitin serbest kalmış Pb_2^+ iyonlarını tutarak verimlerde belirgin artışa neden olduğunu gözlemlemişlerdir (Mokhtar ve ark., 2022). Yenel ve arkadaşları ise 2023'te yaptıkları yayında, doğal bir kil yapısı olan sepiyoliti ilk defa iskelet tabaka olarak perovskit güneş hücrelerinde kullanmışlardır. Sepiyolitinin iskelet tabaka olarak kullanılmasıyla verimde kararlılıkta ve tekrarlanabilirlikte ciddi iyileşmeler gözlemlemişlerdir (Yenel ve Kus, 2023). Killerin perovskit güneş hücrelerinde gerek tampon tabaka gerek katkılایıcı gerekse iskelet tabaka olarak kullanıldığı bu kısıtlı çalışmalara bakıldığında farklı killerin iskelet yapı olarak kullanılması fikrinin oldukça yenilikçi olduğu ortadadır. Bu çalışmada esin kaynağı olan bu fikirler neticesinde montmorillonit, laponit, hallosit gibi killer iskelet tabaka olarak perovskit güneş hücrelerinde kullanılmış, bir kısmı bu tez çalışmasını da kapsayan sonuçlar 2023 yılında yayınlanmıştır (Yenel ve ark., 2023).

Öte yandan perovskit güneş hücrelerine dair kaynak araştırması da aşağıda sunulmuştur. 2006 yılında, T. Miyasaka ve ekibi, perovskiti ilk kez fotovoltaiik cihazlarda ışık soğurucu olarak kullanmıştır (Kojima ve ark., 2006). MAPbBr_3 ile yapılan ilk deneylerde yalnızca %2,19 verim elde edilmesine rağmen, perovskit

emisinin nano gözenekli TiO_2 katmanında kendiliğinden organize olma özelliği büyük ilgi çekmiştir. 2009'da Miyasaka ve çalışma arkadaşları, bromu iyotla değiştirerek (MAPbI_3) bu perovskit duyarlı güneş pilinin verimliliğini %3,8'e çıkarmıştır (Kojima ve ark., 2009). Ardından 2011'de, N.-G. Park ve ekibi, MAPbI_3 perovskitini yaklaşık 2-3 nm boyutunda kuantum noktaları olarak sentezleyerek verimliliği %6,5'e yükseltmiştir. Standart N719 boyasına göre çok daha güçlü bir ışık emme kapasitesine sahip perovskit nanopartikülleri bulunmasına rağmen, sıvı elektrolitlerde çözünmeleri nedeniyle cihaz performansında hızlı bir bozulma yaşanmış ve bu, perovskit tabanlı güneş pillerinin gelişimini zorlaştırmıştır.

2012 yılında ise, N. G. Park ve M. Grätzel'in ekipleri, katı hal organik HTM spiro-OMeTAD kullanarak katı hal perovskit duyarlı güneş pili geliştirmiştir (Kim ve ark., 2012). Katı hal HTM, perovskitlerin sıvı elektrolitlerde çözünme sorununu çözdü; cihazın kararlılığını artırmanın yanı sıra, verimliliği %9,7'ye çıkarmıştır. Bu tür bir katı hal mezopor perovskit güneş hücresi (MPGH), geleneksel ss-DSSC mimarisine benzer bir yapı kullanmıştır (Bach ve ark., 1998). FTO cam alt tabakaya kompakt bir TiO_2 tabakası ve ardından mezogözenekli bir TiO_2 tabakası uygulanmıştır. Mezo- TiO_2 yüzeyine perovskit emici MAPbI_3 yerleştirilmiş ve delik iletici olarak spiro-OMeTAD katmanı eklenmiştir. En son, soy metalden (Au veya Ag) yapılmış temas katmanları buharlaştırılarak eklenmiştir.

Yaklaşık aynı dönemde, H. J. Snaith'in ekibi, Miyasaka ile işbirliği yaparak, iletken olmayan bir mezogözenekli Al_2O_3 iskelet kullanarak MPGH'lerde %10'un üzerinde bir verim (PCE) bildirmiştir. Bu çalışmada, iletken mezo- TiO_2 katmanı, perovskit karışık halojen $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ için iletken olmayan bir Al_2O_3 iskelet ile değiştirilmiştir. Al_2O_3 kullanımı cihazın açık devre voltajını artırarak %10,9 verim sağladı. Özellikle, perovskitlerin hem elektronları hem de delikleri iletebildiği, bu nedenle iskeleye ihtiyaç olmadan daha basit bir güneş pili tasarımının mümkün olabileceği keşfedilmiştir (Lee ve ark., 2012). Bu çalışma, perovskitlerin rolünü daha iyi anlamamızı sağlamış ve MPGH cihaz tasarımında daha fazla gelişmeye ilham vermiştir.

M. Grätzel'in ekibi, elektron toplayıcı olarak mezogözenekli TiO_2 ve perovskit tabakasını hazırlamak için ardışık iki aşamalı bir biriktirme yöntemi kullanarak %15'e ulaşan bir verim artışı sağlamıştır (Burschka ve ark., 2013). Bu yenilikçi iki aşamalı biriktirme yöntemi sayesinde, mezo- TiO_2 katmanı tamamen MAPbI_3 ile kaplanmış ve iskelenin üzerinde yekpare bir perovskit tabakası oluşmuştur. Bu çalışma, %14,1 verimliliğe sahip MPGH'lerin bağımsız bir akredite test merkezi tarafından

doğrulanmasıyla literatürdeki şişirilmiş sonuçların önüne geçen ilk örnek olmuştur. İki aşamalı spin-kaplama tekniğinin daha da optimize edilmesiyle, MAPbI₃ küboidlerinin kontrollü bir şekilde büyütülmesi sonucu %17'den yüksek bir PCE elde edilmiştir (Im ve ark., 2014).

S. I. Seok'un ekibi ise, MAPb(I_{1-x}Br_x)₃ perovskitlerinde bant aralığı mühendisliği yaparak neredeyse tüm görünür ışık spektrumunu kapsayan, ayarlanabilir renkli güneş pilleri geliştirebileceğini göstermiştir (Noh ve ark., 2013). HTM olarak poli(triarylamin) (PTAA) kullanıldığında x=0,06 iken %12,3 verim elde edilmiştir. Daha sonra, Seok ve ekibi, perovskit tabakasını biriktirmek için çözücü mühendisliğine dayanan bir yöntem geliştirmiştir. γ -butirolakton ve dimetilsülfoksit (DMSO) karışımını kullanarak ve toluen damlatma işlemi ile MAI-PbI₂-DMSO ara fazını içeren homojen ve yoğun perovskit tabakaları üretmişlerdir. Bu yöntemle %16,2 sertifikalı PCE'ye sahip, histerezis içermeyen ileri düzey güneş hücreleri elde edilmiştir (Jeon ve ark., 2014). Benzer bir yaklaşım izleyen N. G. Park'ın ekibi ise, MPGH'lerde %18,3 ortalama ve %19,7 maksimum verimliliğe ulaşan tekrarlanabilir bir yöntem geliştirmiştir (Jeon ve ark., 2014).

M. Grätzel'in ekibi, ABX₃ perovskit yapısında A pozisyonunda formamidinyum (HN=CHNH₃⁺, FA) ve metilamonyum katyonlarının bir karışımını kullanarak perovskitin optik emilim aralığını kırmızı bölgeye genişleterek güneş ışığı toplama kabiliyetini artırmayı başarmıştır. Bu yaklaşım, MA_{0.6}FA_{0.4}PbI₃ içeren bir MPGH ile %14,9 verim elde edilmesini sağlamış ve 21,2 mA/cm² kısa devre akım yoğunluğuna (J_{sc}) ulaşılmıştır (Pellet ve ark., 2014).

Yakın zamanda, S. I. Seok ve ekibi, kararlı olmayan fakat dar bant aralığına sahip umut verici FAPbI₃ ile MAPbBr₃'ü çift katmanlı güneş pili mimarisinde birleştirerek FAPbI₃'ün perovskit fazını stabilize etmiş ve cihazın PCE'sini %17,9'a çıkarmıştır (Noh ve ark., 2019). Seok'un grubu, PGH'lerin geliştirilmesinde önemli bir adım olarak moleküler değişim yöntemi ile %20,1 sertifikalı verim elde ederek dünya rekorunu kırmıştır (Yang ve ark., 2015).

2014 yılında T. F. Guo ve çalışma arkadaşları, ilk ters tip MPGH'yi geliştirerek p-tipi elektrot olarak NiO inorganik metal oksit nanokristal ve n-tipi kontak olarak [6,6]-pheny C₆₁ bütirik asit metil ester (PC₆₁BM) kullanmıştır (Wang ve ark., 2014a). Foto-indüklenmiş geçici absorpsiyon spektroskopisi, bu yapının etkili bir p-tipi bağlantı sağladığını göstermiştir. Bu p-tipi perovskit duyarlı güneş pilleri ile %9,51 verim elde edilmiş ve bu sonuç geleneksel p-tipi DSSC'leri önemli ölçüde aşmıştır. Ayrıca, organik

HTM'nin p-tipi bir metal oksit ile değiştirilmesi, tamamen organik perovskit bazlı fotovoltaiik cihazlar için sağlam bir mimari sunmaktadır. Ardından, T. F. Guo'nun ekibi, ters tip MPGH'lerde verimliliği %11,6'ya yükselterek çözültiden işlenen NiOx yerine düşük sıcaklıkta püskürtülen ince NiOx filmlerini elektron engelleyici katman olarak kullanmıştır (Wang ve ark., 2014b).

L. Han ve ekibi ise, yüksek optik şeffaflık ve arayüz rekombinasyon kayıplarını en aza indirerek ışık emilim kaybını azaltan ultra ince NiO kompakt katman ve inert mezo-Al₂O₃ iskeleden oluşan hibrit bir arayüz katmanı kullanarak fotovoltaj, foto akım ve dolum faktöründe (FF) uyumlu bir gelişim elde etmiş ve %13,5 verim elde etmiştir. Bu bulgular, MPGH'lerde arayüz kontrolünün önemini vurgulamaktadır (Chen ve ark., 2015).

H. W. Han'ın ekibi, ilk kez HTM içermeyen ve tamamen yazdırılabilir bir MPGH tasarımı olarak mezoskopik üç katmanlı mimari ve karbon karşı elektrot temelli bir yapı geliştirmiştir (Ku ve ark., 2013; Mei ve ark., 2014; Liu ve ark., 2015). Bu yapı, monolitik DSSC'lerden evrimleşerek ortaya çıkmıştır (Rong ve ark., 2014; Rong ve ark., 2015). Mezo-TiO₂ katmanı, ZrO₂ ara katmanı ve karbon katmanı FTO substrat üzerine inşa edilmiştir ve MAPbI₃, MAPbI₃/TiO₂ heteroeklem oluşturmak için üç mezogözenekli katmana nüfuz etmiştir. MAPbI₃'ün hem ışık toplayıcı hem de delik iletkeni olarak işlev görebilmesi sayesinde, bu fotovoltaiik cihaz pahalı HTM'ler olmadan çalışabilmektedir; delikler doğrudan karbon karşı elektrot tarafından toplanmaktadır. Ayrıca, bu üç katmanlı iskeletin serigrafi tekniği ile üretilebilmesi, ticari üretim açısından önemli bir avantaj sunmaktadır. 2013 yılı ortalarında, bu tür yazdırılabilir HTM içermeyen MPGH'lerin verimliliği %6,64 olarak bildirilmiştir (Ku ve ark., 2013).

2014 yılında A. Y. Mei ve ekibi, geleneksel PbI₂ ve MAI tabanlı çözeltiye 5-amonyumvalerik asit (5-AVA) ekleyerek, daha düşük kusur yoğunluğu ve daha iyi gözenek yapısına sahip bir karışık katyonlu perovskit [(5-AVA)_x(MA)_{1-x}PbI₃] elde etmiştir. Bu düzenleme, TiO₂ iskeleti ve karbon karşı elektrotla daha sağlam bir temas sağlarken, eksiton ömrünün uzamasına ve foto-indüklenmiş yük ayrımında daha yüksek kuantum verimliliğine yol açmıştır. Sonuç olarak, bu cihaz %12,84 sertifikalı PCE'ye ulaşmış ve 1000 saat boyunca ortam havasında ışık altında kararlılığını korumuştur (Mei ve ark., 2014).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Kimyasallar ve Cihazlar

Tüm çalışma boyunca kullanılan killer ve kimyasallar Merck, Acros, JT Baker, FTO camlar KINTEC firmalarından temin edilmiştir. Analizlerde SEM (Zeis), XRD (Bruker), AFM (NT-MDT), Güç kaynağı (Ketihley), Güneş Simülatörü (ATLAS AM 1.5), eldivenli kutu (MBraun), Fiziksel Buharlaştırma Sistemi (Leybold), Döngüsel Kaplama (Laurel) firmalarından temin edilmiştir.

3.2. Deneysel Yöntemler

3.2.1. Kil Deneyleri

Asit Muamelesi

8.5 mL %37'lik HCL çözeltisine 91.5 ml saf su eklenir. Sonrasında 0.5 gram kil (sepiyolit, montmorillonit, hallosit) tartılır ve hazırladığımız çözeltiden 20 ml alınıp eklenir. 6 saat boyunca 100 °C sıcaklıkta karıştırılır ve filtre kağıdından süzülür. 100 °C sıcaklık ayarlanıp 24 saat fırında kurutmaya bırakılır.

Baz Muamelesi

5.6 gram KOH tartılır üzerine 100 ml saf su eklenir. Başka bir şişede 0.5 gram kil (sepiyolit, montmorillonit, hallosit) tartılır ve üzerine diğer hazırlanan çözeltiden 20 ml eklenir. 100 °C sıcaklıkta 6 saat karıştırılır. 100 °C lik sıcaklıktaki fırında 24 saat kurumaya bırakılır.

H₂O₂ Muamelesi

%27'lik perhidrol (H₂O₂) den 50 ml alınır ve üzerine 50 ml saf su eklenir. Sonrasında 0.5 gram kil (sepiyolit, montmorillonit, hallosit) tartılır ve yukarıda hazırlanan çözeltiden 20 ml eklenir. 6 saat 100 °C sıcaklıkta karıştırılır ve 100 °C lik fırında 24 saat kurutulur.

3.2.2. Perovskit Güneş Hücrelerinin Hazırlanma Aşaması

3.2.2.1. Camların Temizliği

1.5x1.5 cm ebatlarında kesilen FTO camlar hellmanex çözeltisi ile 10 dakika boyunca ultrasonik banyoda temizlenir. Ardından sırasıyla saf su, aseton ve etanol içinde yine 10'ar dakika ultrasonik banyoda temizlenir ve azot tabancası yardımı ile kurutulur. Son olarak yüzeylerdeki organik kalıntıların giderilmesi ve yüzeylerin aktif hale gelmesi için 12 dk boyunca oksijen plazmaya maruz bırakılır ve hemen ardından kaplama işlemine geçilir. Bu temizlik işlemi aygıt üretiminden hemen önce yapılmalıdır.



Şekil 3.1 Yüzey Temizliği Aşamaları

3.2.2.2. Elektron Transfer Tabakasının Hazırlanması

3 ml titanyum izopropoksit ve 9 ml mutlak etanol ile 2 ml asetilaseton ve 6 ml etanol çözeltisi ayrı ayrı şişelerde 10 ar dk karıştıktan sonra buzlu ortamda asetilasetonlu çözelti damla damla titanyum izopropoksitli çözeltiliye eklenir ve 1 gece karıştırılır. Kullanımdan önce yarı yarıya mutlak etanolle seyreltilerek püskürtme şişesine alınır. Temizlenmiş FTO camlar ısıtıcı üzerine konularak 450 °C ye ısıtılır. Sonrasında püskürtme şişesindeki çözelti daha önceden laboratuvar şartlarında

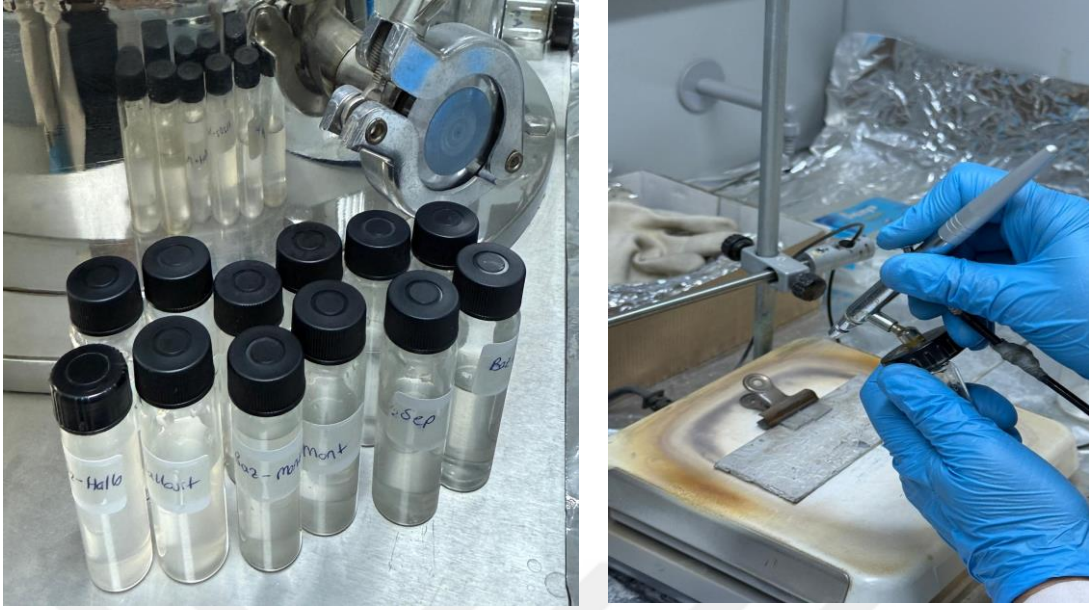
optimize edilmiş uzaklık ve hızda yüzeye püskürtülür. Püskürtme sonrası 3 dk daha bekletildikten sonra 250 °C’de bekleyen ısıtıcı tablaya 2 dk sonra ise 100 °C’de bekleyen tablaya alınır ve en son oda sıcaklığına gelmesi için temiz cam bir yüzeye alınır. Oda sıcaklığına kadar soğuyan camlar diğer kaplama için hazırdır.



Şekil 3.2 Yoğun TiO₂ Çözeltisinin Püskürtme Yöntemiyle Kaplanması Kullanılan Düzenek

3.2.2.3. İskelet Tabakanın (Kil) Kaplanması

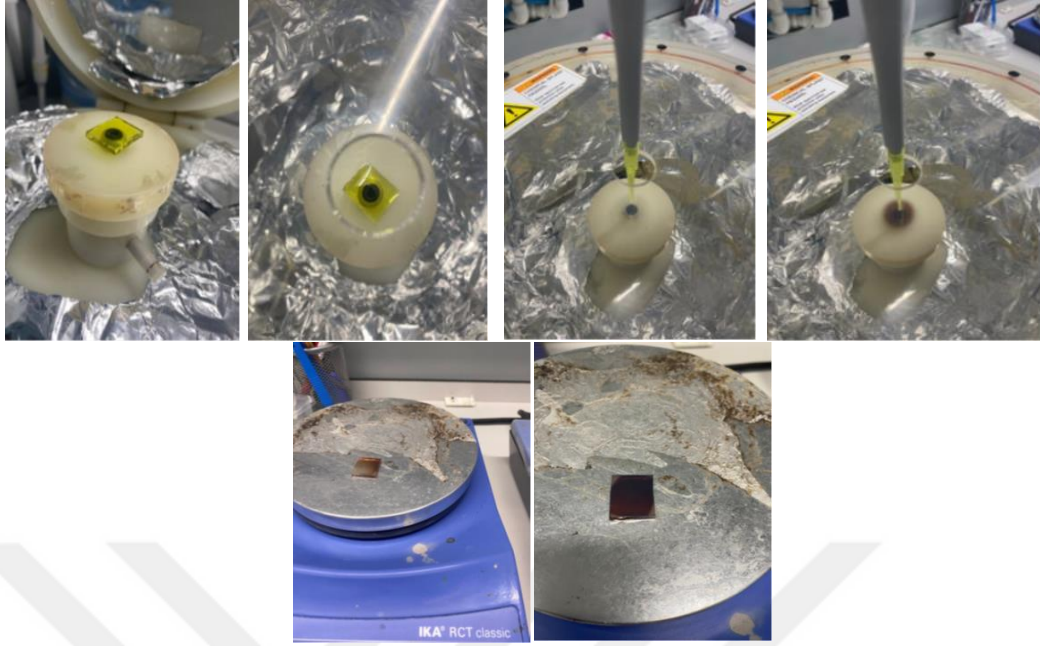
İskelet tabaka olarak kullanılacak killer (Referans olarak sepiyolit, çalışma örneği olarak montmorillonit ve hallosit) 5 mg/10 ml olacak şekilde su içinde dağıtılır. Ultrasonik çubuk yardımı ile 10 dk boyunca tamamen dağılmaları sağlanır. Kil çözeltileri genellikle opak ve yarı geçirgen görüntü verir (Şekil 3.3). Tamamen homojen olarak dağıtılmış kil çözeltileri püskürtme şişesine alınarak 120 °C’de ısıtılmış haldeki TiO₂ kaplanmış FTO camlar üzerine laboratuvar şartlarında optimize edilmiş mesafe, hız ve döngü sayısınca kaplanır. 2 dk daha sıcakta tutulan kil kaplanmış camlar hızlıca inert atmosfer olan glove-box sistemine alınarak bir sonraki kaplamaya kadar orada bekletilir.



Şekil 3.3 Farklı Çözücülerde Dağıtılan Killerin Jelleştirilmesi ve Kaplanması

3.2.2.4. Perovskit Katmanının Hazırlanması

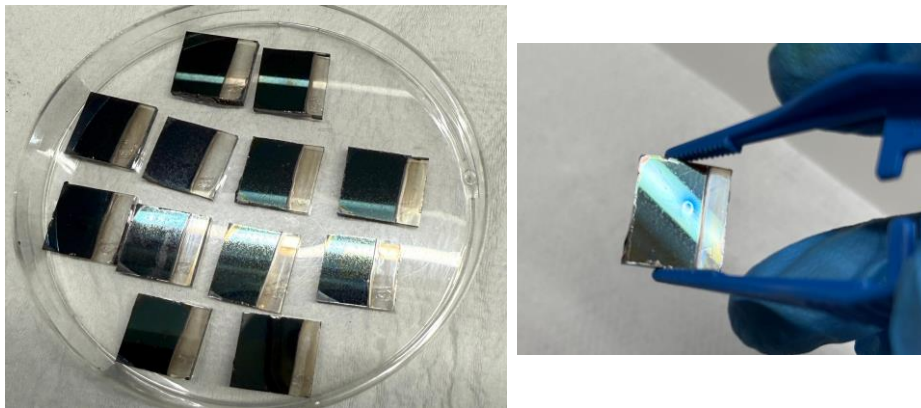
Literatüre baktığımızda farklı perovskit çözeltisi kullanılarak yüksek verim elde edilen çalışmalar mevcuttur. Bu çözelti tiplerinde genel olarak üç farklı çözücü ya da çözücü karışımları kullanıldığı görülmektedir. Bunlar γ -bütiralakton (GBL) ve dimetilformamid:dimetil sülfoksit (DMF:DMSO) çözücüleridir. Bu çalışmada DMF:DMSO çözücü karışımları içerisinde kurşun iyodür ve metilamonyum iyodür maddeleri çözülerek hazırlanmıştır. Bu amaçla Zhang ve arkadaşlarının yayınladığı prosedür kullanılmıştır (Zhang ve ark., 2016). Buna göre perovskit katmanı 6000 rpm de 30s de spin-kaplama ile mezopor (kil) katmanının ya da referanslardan biri olan düzlemsel güneş hücresi için doğrudan yoğun TiO_2 tabaka üzerine kaplanır. Kaplama esnasında anti-çözücü olarak sekonder bütanol (sec-but) damlatılmıştır ve hemen 100 °C ye alınmıştır. Film 30 s içinde kararır ayna gibi olmuştur. 100 °C'de 30 dk tavlansmıştır.



Şekil 3.4 Kaplama Öncesi Perovskit Çözeltisi ve Kaplama Sonrası Filmin Üzerinde Oluşan Perovskit Kristali

3.2.2.5. Boşluk iletim Katmanının Hazırlanması

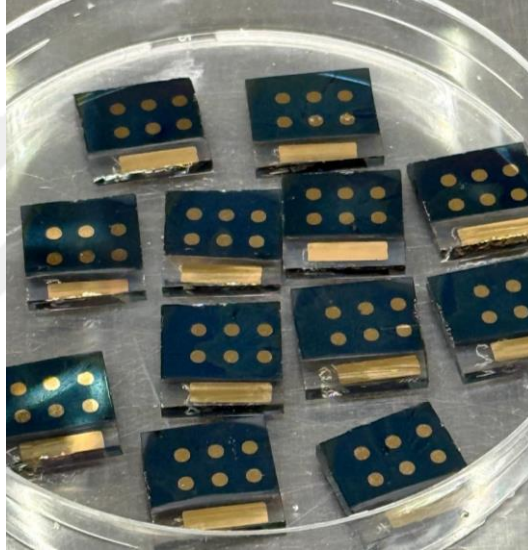
Çalışmada boşluk iletim malzemesi (hole transport material, HTM) olarak (2,2',7,7'-Tetrakis-(N,N-di-4-metoksifenilamino)-9,9'-spirobifloren) (spiro-OMeTAD) kullanılmıştır. Spiro-OMeTAD çözeltisi için öncelikle 1 ml klorbenzen içinde 65 mg spiro-OMeTAD çözülür. Katkılayıcı olarak ise 170 mg LiTFSI 1 ml ACN içinde çözülür. Daha sonra klorbenzen çözeltisi içine 70 µl LiTFSI, 25 µl tersiyer bütül piridin katkılanır. 4000 rpm de 40 saniyede kaplanır.



Şekil 3.5 Perovskit Tabakanın Üzerine Kaplanan Spiro-OMeTAD Görüntüsü

3.2.2.6. Metal Elektrodun Kaplanması

Bu çalışmada elektrod olarak Altın (Au) kullanılmış ve Fiziksel Buhar Biriktirme (PVD) yöntemiyle kaplanmıştır. PVD ile metal elektrotların kaplanması, yüksek vakum ortamında kaynak metalin buharlaştırılıp uygun maskeler yardımıyla yüzeyin üzerine kaplanması işlemidir. Bir metal maske kullanılarak elektrotların büyüklüğü ve şekli önceden ayarlanmıştır. Altın metali için gerekli parametreler sisteme girildikten sonra vakuma alınan güneş hücreleri vakum düzeyinin 10^{-6} torr'a ulaşmasından sonra kontrollü şekilde akım verilerek 0.2 Angstrom/saniye hızla 80 nm Altın kaplanmıştır.



Şekil 3.6 Hücre Üzerine Kaplanan Au Görüntüsü

3.2.2.7. Ölçümler

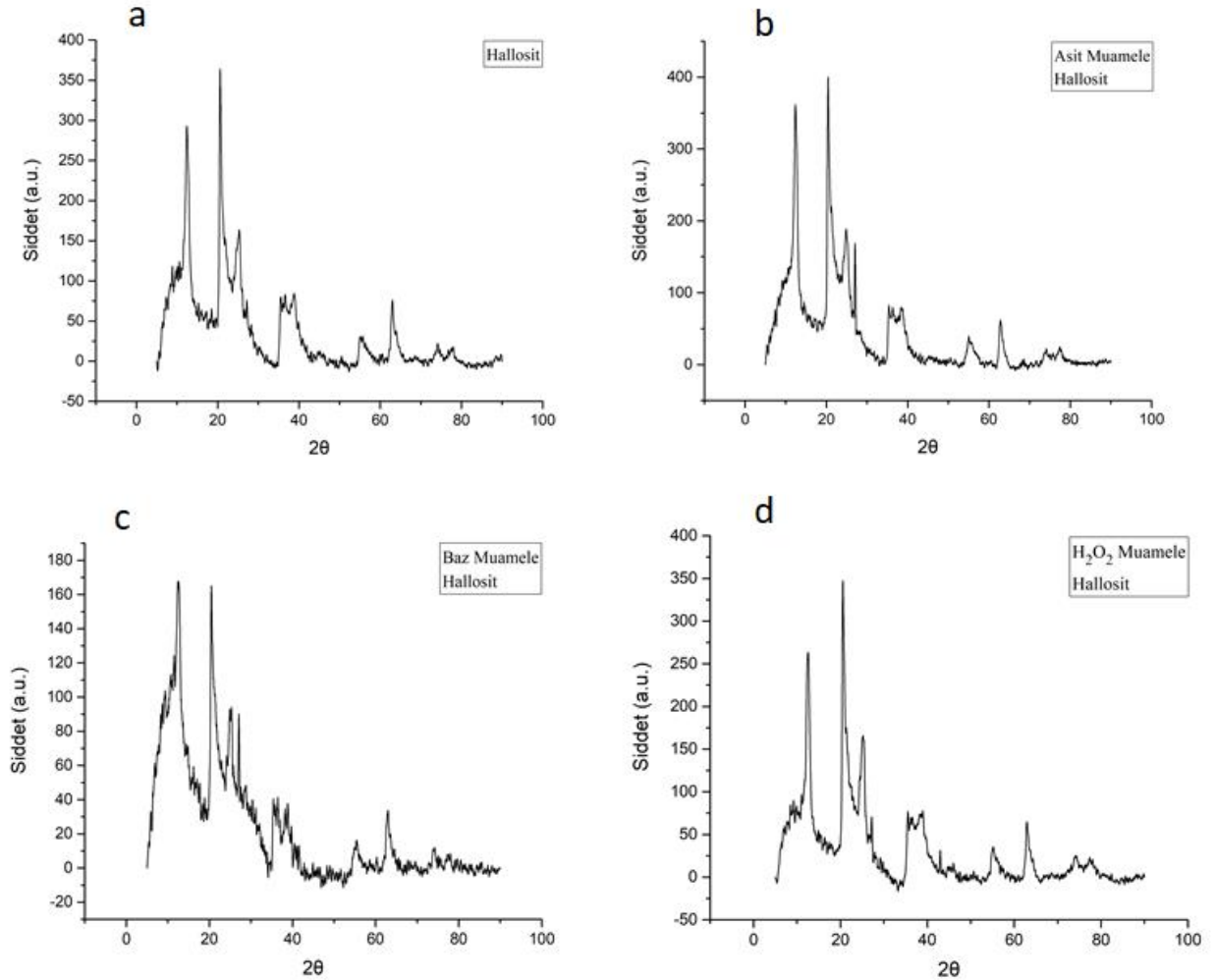
Hücreler AM 1.5 güneş ışığı simülatörü altında inert ortamda (eldivenli kutu sisteminde) Keithley 2400 güç kaynağı kullanılarak ölçülmüştür. Başta güneş ışığı simülatörünün ışık yoğunluğu ölçülmüş, bu değer yanında hücrelerin aktif alanı olarak adlandırılan elektrot alanları da ölçüm sırasında kullanılan LabView temelli yazılımda doğru hesaplamanın yapılabilmesi için kullanılmıştır.

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

4.1. Modifiye Edilmiş Killerin Karakterizasyonları

4.1.1. XRD Sonuçları

Kimyasal olarak işlem görmüş killerin yapılarında herhangi bir değişim olup olmadığını anlamanın en kolay yolu kristal yapısını kontrol etmektir. Bu nedenle Her bir kil için XRD ölçümleri yapılmış ve aşağıda her biri ayrı ayrı değerlendirilmiştir. Hallosit'in kimyasal işlemler sonrası elde edilen XRD sonuçları da Şekil 4.1 a-d'de sunulmuştur.

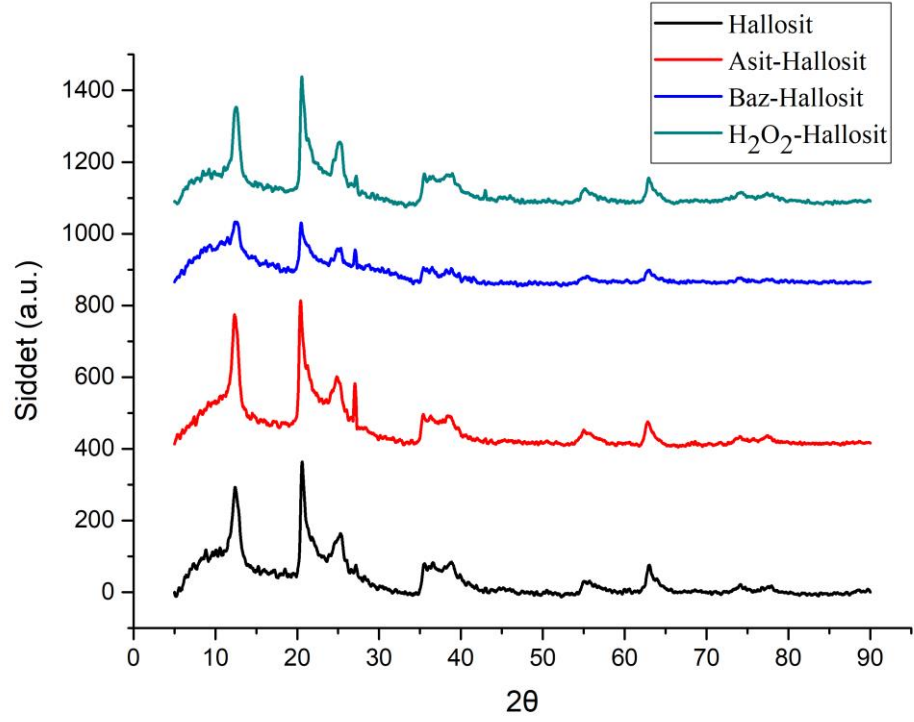


Şekil 4.1 İşlem Görmemiş (a), Asit (b), Baz (c) ve H₂O₂ (d) ile Muamele Edilmiş Hallosit killerin XRD sonuçları.

İşlem görmemiş hallosit ile asit ve H_2O_2 işlemi görmüş hallositin XRD desenlerinde belirgin bir fark gözlenmemesi, bu işlemlerin hallositin kristal yapısını önemli ölçüde değiştirmediğini göstermektedir. Asit ile killerin işlem görmesi genellikle kil minerallerinin yüzeyindeki veya katmanlar arasındaki bazı çözünabilir kirliliklerin veya amorf yapıların yapı içinden uzaklaştırılmasına neden olabilir. Ancak asit muamelesi ile XRD piklerinde bir değişimin gözlenmemiş olması yani kristal yapının değişmemesi, hallositin yapısının bu işlemlere karşı dayanıklı olduğunu ve asidin sadece yüzeyde veya sınır bölgelerde etki ettiğini göstermektedir. Buna benzer şekilde, H_2O_2 gibi oksitleyici bir kimyasalın da hallositin ana yapısına zarar vermediği gözlemlenmiştir. Bu işlem kil yapısı içindeki organik bileşenleri veya adsorbe olmuş safsızlıkları uzaklaştırabilir. Bu, gözlem hallositin H_2O_2 ye karşıda kristal yapısı anlamında kararlılığına işaret eder.

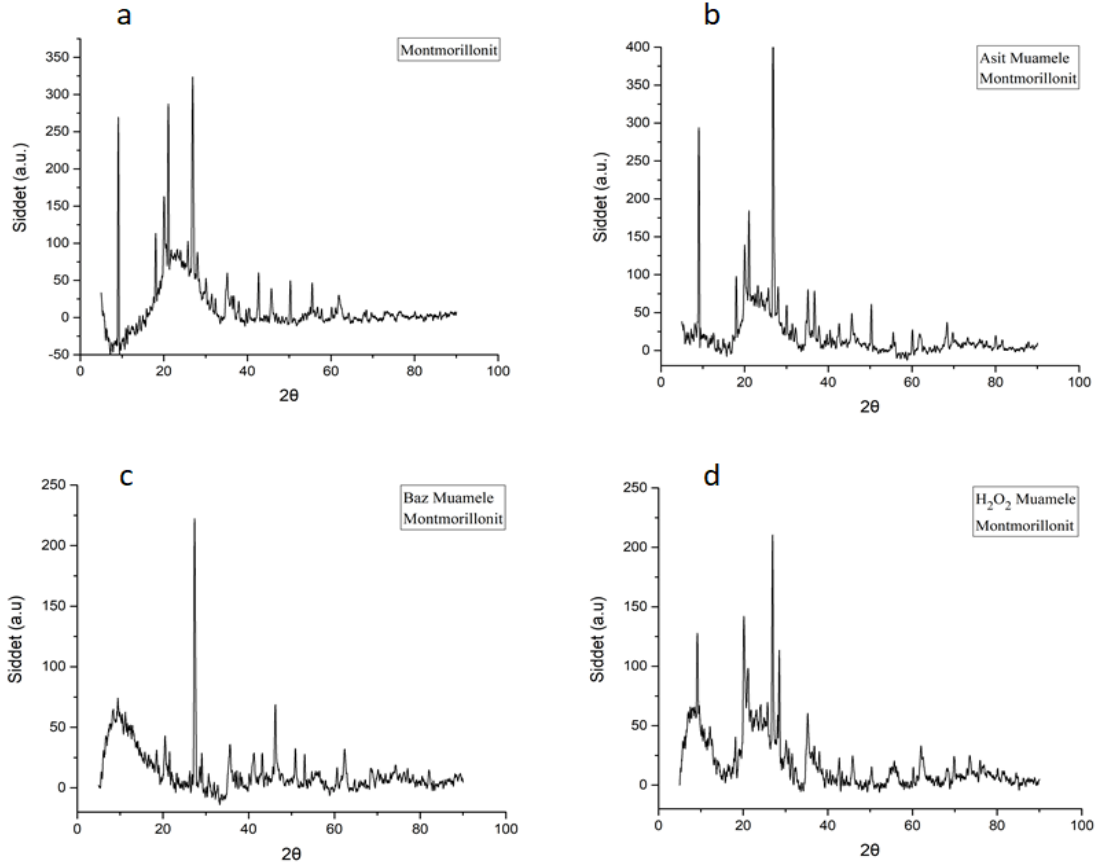
Öte yandan baz ile işlem görmüş hallositin XRD piklerinde 15 derece civarındaki pikin alt kısmında görülen hafif genişleme, hallosit yapısında bazı yapısal değişikliklere işaret edebilir. Her ne kadar diğer karakteristik piklerin tamamı işlem görmemiş olan hallosit ile aynı olsa da ilk pik genişliğindeki değişim birkaç farklı mekanizmayı akla getirir.

Bunlardan birincisi katmanlar arası şişme olarak düşünülebilir. Baz muamelesi, hallositin katmanları arasına bazı iyonların veya su moleküllerinin girişine neden olmuş olabilir. Bu da katmanlar arası mesafede artışa neden olabilir. İkincisi ise kısmi amorflaşma olarak akla gelmektedir. Yüksek pH, hallositin silika veya alumina yapısını kısmen çözebilir, bu da XRD piklerinde nispeten daha geniş piklerin oluşmasına yol açabilir. Genel olarak hallositin yapısının asit ve H_2O_2 gibi işlemlere karşı oldukça dirençli olduğu, ancak baz muamelesinin yapıda daha belirgin değişikliklere neden olduğu gözlemlenmiştir. Sonuç olarak, asit ve H_2O_2 işlemleri hallositin temel kristal yapısını korurken, baz işlemi yapıda ihmal edilecek düzeyde bile olsa kısmen de olsa değişikliğe neden olabilecek bir işlem olarak gözlemlenmiştir. Şekil 4.2’de de XRD sonuçları aynı grafik üzerinde karşılaştırmalı olarak gösterilmiştir.



Şekil 4.2 Aynı grafik üzerinde kimyasal işlemlerden geçirilmiş killerin ve işlem görmemiş hallerinin karşılaştırmalı XRD sonuçları

Montmorillonit üzerine yapılan XRD analizlerindeki sonuçlar ise Şekil 4.3a-d’de sunulmuştur.



Şekil 4.3 İşlem Görmemiş (a), Asit (b), Baz (c) ve H_2O_2 (d) ile Muamele Edilmiş Montmorillonit killerin XRD sonuçları.

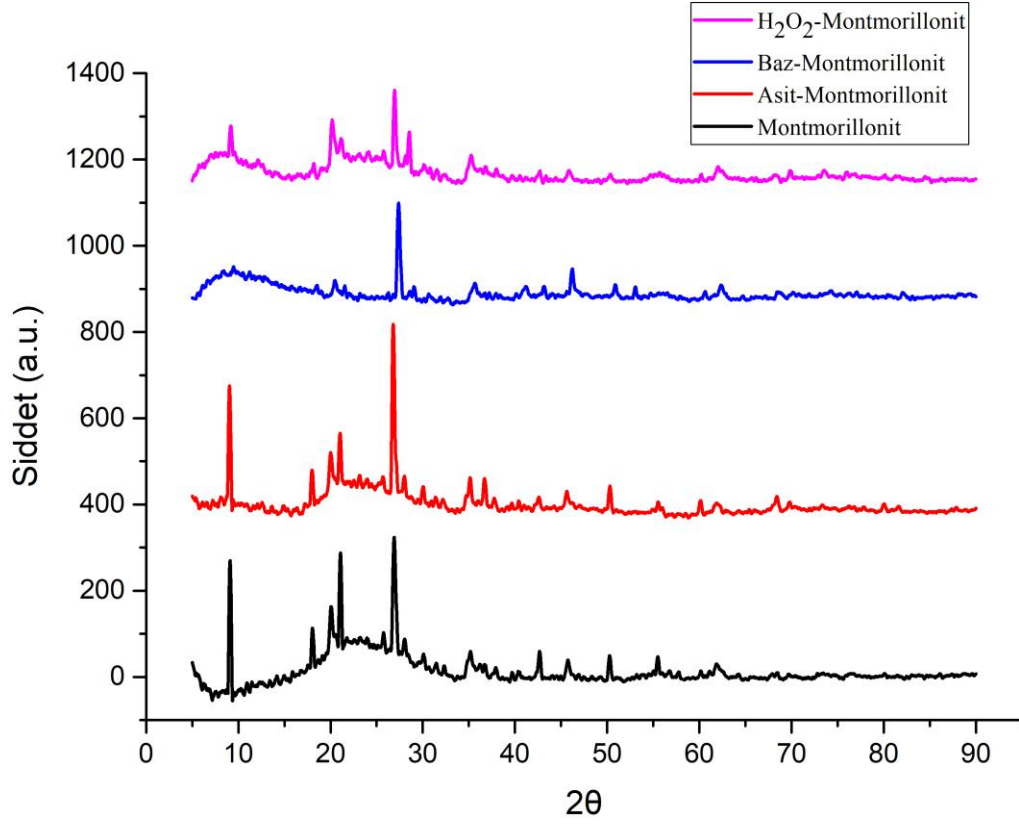
İşlem görmemiş montmorillonit ile asit muamelesi görmüş montmorillonitin XRD sonuçlarının aynı olması, montmorillonitin kristal yapısının asit muamelesine karşı dayanıklı olduğunu ve bu işlemin yapıda önemli bir değişiklik yaratmadığını gösterir. Asit muamelesi, genellikle yüzeydeki safsızlıkları veya organik bileşenleri temizlerken, montmorillonitin tabakalı yapısına zarar vermemiş gibi görünüyor. Bu, montmorillonitin hallosit gibi asidik ortamlara karşı iyi bir kimyasal stabiliteye sahip olduğunu işaret eder.

Öte yandan H_2O_2 muamelesi ile XRD’lerde bazı değişimler gözlemlenmiştir. İşlem görmemiş montmorillonitte 10 derecede gözlenen Keskin pikin altında geniş bir pik daha oluşmuştur. Hallosittekinden farklı olarak burada bir değişim gözlenmesi H_2O_2 ’nin organik bileşenlerin oksitlenmesi sırasında kilin yüzeyinde veya tabakalar arasında yapı bozulmalarına yol açacak reaksiyonları tetiklemiş olabileceğini düşündürmektedir. Pikin genişlemesi, kristal düzenliliğin kısmen bozulduğunu veya amorf bir fazın oluştuğunu gösterebilir. Organik kirliliklerin veya amorf yapıların

oksidasyonu sonucu ortaya çıkan kalıntılar, bu geniş pikin gözlenmesine neden olabilir (Duc ve ark., 2005).

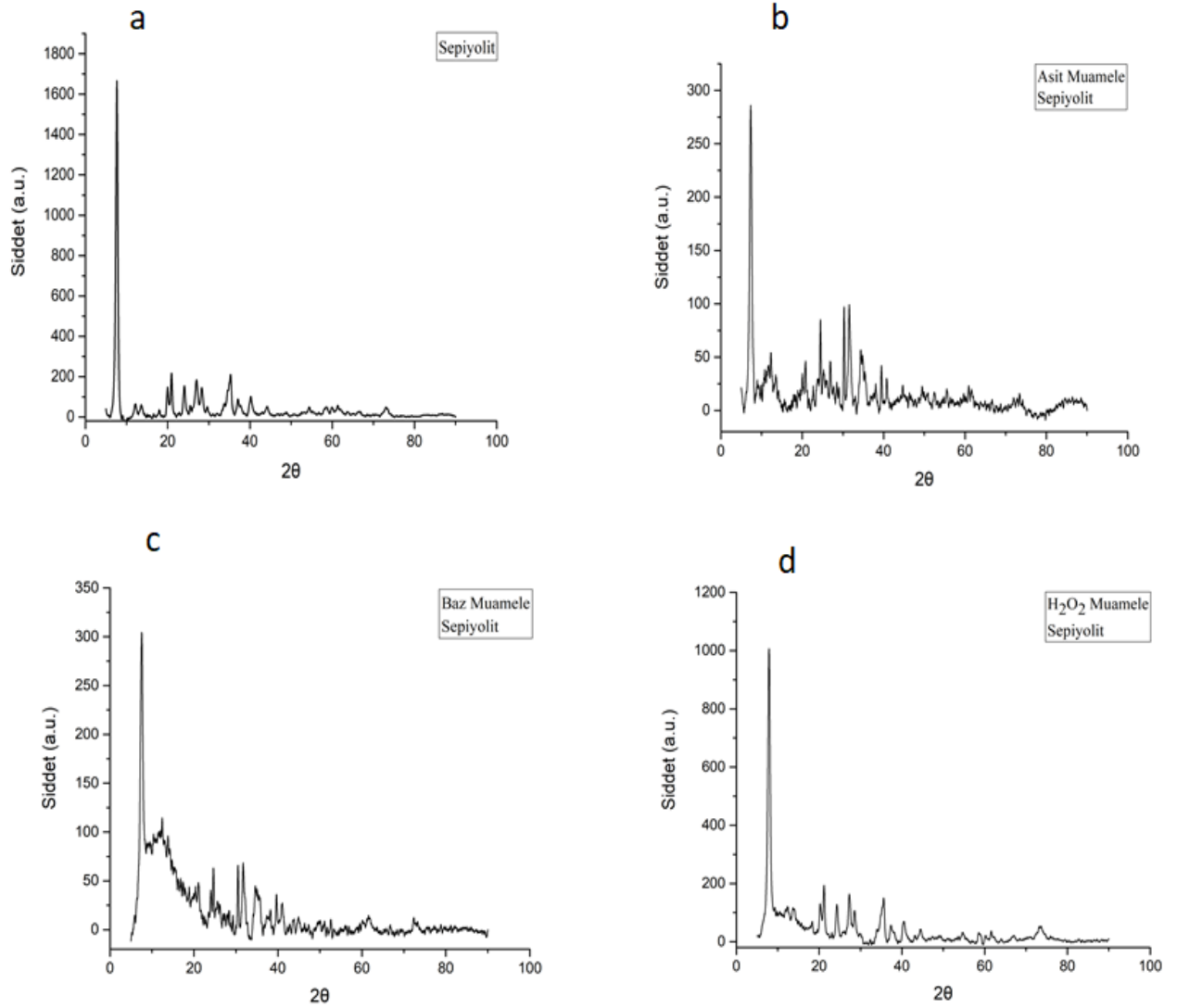
Baz muamelesi sonucu ise H_2O_2 deki gibi 10 derecede geniş bir pik oluşmakla beraber H_2O_2 den farklı olarak keskin pik kaybolmuştur. Bu değişim, montmorillonitin tabakalı yapısının baz etkisiyle bozulduğunu veya çözüldüğünü gösterir. Yüksek pH, kilin yapısındaki aluminosilikat katmanlarının çözünmesine ve yeniden düzenlenmesine neden olabilir.

Pikin genişlemesi o bölgeye işaret eden yapıda kristal yapıdan amorf bir yapıya geçişin işareti olabilir. Buna ek olarak 21 derecedeki keskin pikin baz muamelesi sonrası şiddetinde azalma gözlemlenmiştir. Bu durum, kilin katman yapısında bozulmaya işaret eder. Bu pik genellikle montmorillonitin düzenli kristal yapısını temsil eder. Şiddetinin azalması, düzenin bozulduğunu ve baz etkisiyle yapıda amorflaşmanın arttığını göstermektedir. Bunu destekleyici diğer bir gözlem de 20–30 derece arasında geniş pik benzeri oluşumun baz muamelesi sonrası tamamen ortadan kaybolmasıdır. Bu değişim, montmorillonit yapısındaki katman arası etkileşimlerin veya yüzeydeki amorf fazların tamamen çözüldüğünü veya yok olduğunu gösterebilir. Sonuç olarak, Asit Muamelesi: Montmorillonitin yapısına zarar vermemiş, sadece yüzey temizliği veya safsızlıkların giderilmesine yol açmış olabilir. H_2O_2 Muamelesi: Yapıda kısmi bozulmalar ve amorf fazların oluşumuna neden olmuş. Bu, H_2O_2 'nin yüzeydeki organik veya amorf yapıları etkili bir şekilde uzaklaştırdığını ancak kristal düzenin büyük ölçüde korunduğunu gösterir. Baz Muamelesi: Montmorillonit yapısında ciddi bir bozulma, kristal düzenin kaybı ve amorflaşma ile sonuçlanmış. Bu, baz muamelesinin montmorillonit için oldukça etkin bir kimyasal işlem olduğunu ve yapısal düzeni önemli ölçüde değiştirdiğini gösterir. Şekil 4.5'de de XRD sonuçları aynı grafik üzerinde karşılaştırmalı olarak gösterilmiştir.



Şekil 4.5 Aynı grafik üzerinde kimyasal işlemlerden geçirilmiş killerin ve işlem görmemiş hallerinin karşılaştırmalı XRD sonuçları

Sepiyolit'in kimyasal işlemler sonrası elde edilen XRD sonuçları da Şekil 4.6a-d'de sunulmuştur.



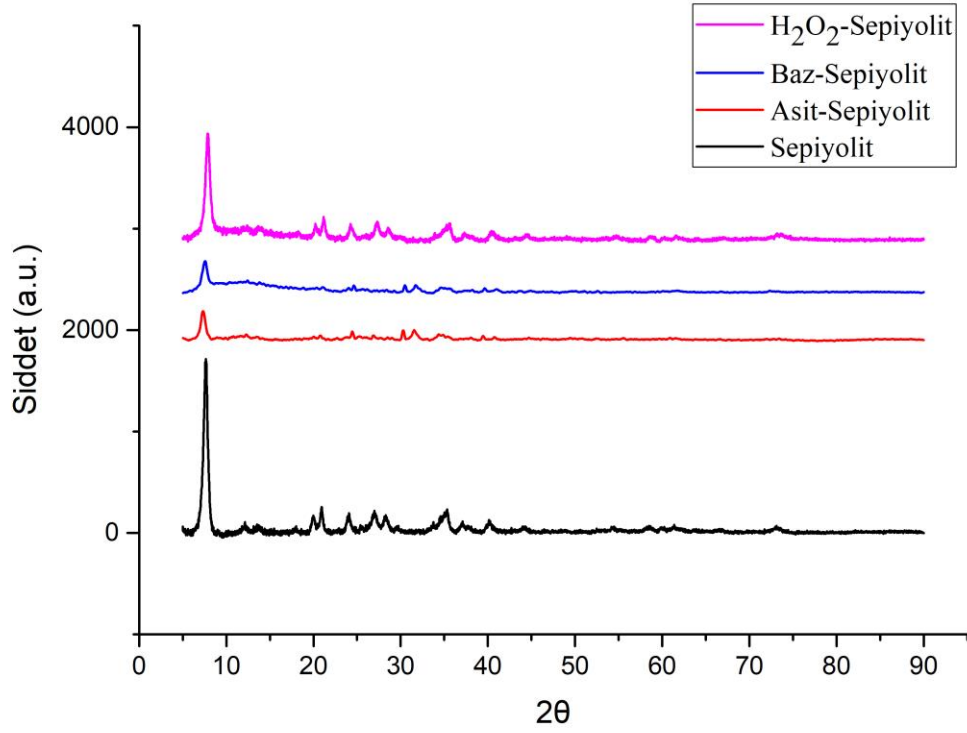
Şekil 4.6 İşlem Görmemiş (a), Asit (b), Baz (c) ve H₂O₂ (d) ile Muamele Edilmiş Sepiyolit Killerin XRD Sonuçları.

Asit ile işlem görmüş sepiyolit'in işlem görmemiş olana kıyasla XRD piklerinde 12 derecedeki küçük pik biraz daha şiddetli hale gelmiş ancak keskinleşme olmamıştır. Bu durum asit muamelesi sonunda, asitin sepiyolit'in yüzeyini temizleyerek veya safsızlıkları uzaklaştırarak, belirli kristal düzlemlerin daha görünür hale gelmesine neden olduğu düşünülmektedir. Zira piklerin şiddetinin artması buna işaret eder. Buna ek olarak pikin genişliğinde bir değişiklik olmaması ve keskinleşme gözlenmemesi, yapının temel düzeninin korunmuş olduğunu gösterir (Yebra-Rodriguez ve ark., 2003). Bu durum, sepiyolit'in asit ortamında kristal yapısının bozulmadığını, sadece yüzeyde veya dış katmanlarda bir modifikasyon meydana geldiğini göstermektedir.

H₂O₂ muamelesi sonrasında ise 10 derecedeki pikin hafif şiddetlendiği gözlemlenmiştir. Bu durum ve pikin şekli yapının genel olarak korunduğunu göstermektedir. H₂O₂ genellikle yüzeydeki organik safsızlıkları veya amorf materyalleri uzaklaştırır. Sepiyolitın gözenekli yapısı ve fiber benzeri morfolojisi, H₂O₂'ye karşı kararlı bir davranış göstermektedir. 10 derecedeki piklerin hafif şiddetlenmesi muhtemelen sepiyolitın yüzeyindeki veya kanal yapısındaki hafif bir modifikasyondan kaynaklanmaktadır. Bu, H₂O₂'nin gözenekler arası mesafeyi veya yüzey yapısını çok az da olsa değiştirdiğini düşündürmektedir.

Baz muamelesi sonucunda ise diğer iki kilde de olduğu gibi belirgin değişiklikler gözlemlenmiştir. 12 derecedeki pikin şiddeti artmış aynı zamanda genişlemiştir. Pikin hem şiddetlenmesi hem de genişlemesi, bazın sepiyolitın yapısal düzenini değiştirdiğini göstermektedir. Pikin genişlemesi, kristal düzenliliğin kısmen bozulduğunu veya katmanlar arasındaki mesafenin düzensiz hale geldiğini gösterebilir. Bu, sepiyolitın baz ortamında kısmi amorflaşmaya uğramış olabileceğinden düşündürmektedir. Baz ortamı, sepiyolitın silika ve magnezyum içerikli yapısında çözünmeye ve yeniden düzenlemeye yol açabilir (Li ve ark., 1996).

Sonuç olarak H₂O₂ muamelesi sonucunda, sepiyolit yapısında minimal değişikliklere neden olmuş, yapıyı genel olarak korumuştur. Bu, sepiyolitın H₂O₂'ye karşı kimyasal stabilitesinin yüksek olduğunu göstermektedir. Asit muamelesi sonucunda, kristal yapısını korurken, yüzeyde veya safsızlık kaynaklı bölgelerde bazı düzenlemelere yol açmıştır (Guimaraes ve ark., 2019). 12 derecedeki pikin şiddetlenmesi, bu düzenlemelerin etkisiyle ilgili olabilir. Baz muamelesi sonucunda ise, yapı daha belirgin bir şekilde etkilemiş, kristal düzenliliğin bozulmasına ve kısmi amorflaşmaya neden olabilmektedir. Şekil 4.7'de de XRD sonuçları aynı grafik üzerinde karşılaştırmalı olarak gösterilmiştir.



Şekil 4.7 Aynı grafik üzerinde kimyasal işlemlerden geçirilmiş killerin ve işlem görmemiş hallerinin karşılaştırmalı XRD sonuçları

4.1.2. Killerin BET Analizleri

Tablo 1. Sepiyolit ve Modifiye Edilmiş Sepiyolitlerin Tekstural Özellikleri

	Sep	Asit-Sep	H ₂ O ₂ -Sep	Baz-Sep
p/p° noktasındaki tek nokta yüzey alanı= 0,199	263,0643	232,1249	226,869	84,873
BET Yüzey Alanı	256,0724	240,2465	225,1938	86,0981
Langmuir Yüzey Alanı	338,5596	330,8667	302,146	117,1677
t-Plot Mikrogözenek Alanı	189,5623	25,4241	107,5052	20,1351
t-Plot Harici Yüzey Alanı	66,5101	214,8224	117,6886	65,963
1,7000 ile 300,0000 çap aralığındaki BJH Adsorpsiyon	55,777	183,859	96,144	65,403
Gözeneklerin Kümülatif Yüzey Alanı				
1,7000 ile 300,0000 çap aralığındaki BJH DesorpsiyonGözeneklerin Kümülatif Yüzey Alanı	64,3838	198,7718	103,8104	74,6191
Gözenek Hacmi				

p/p° = 0,983268622 değerinde, çapı 116,6418'den küçük gözeneklerin tek nokta adsorpsiyon toplam gözenek hacmi	0,448857	0,608099	0,428348	0,262367
t-Plot Mikrogözenek Hacmi	0,087916	0,00942	0,049451	0,008826
1,7000 ile 300,0000 çap aralığındaki BJH Adsorpsiyon Gözeneklerin Kümülatif Hacmi	0,394868	0,638608	0,406036	0,268607
1,7000 ile 300,0000 çap aralığındaki BJH Desorpsiyon Gözeneklerin Kümülatif Hacmi	0,4033	0,647746	0,410088	0,273898
Gözenek Boyutu				
Adsorpsiyon Ortalama Gözenek Genişliği (4V/A ile BET yöntemi)	7,01141	10,12459	7,60852	12,18922
BJH Adsorpsiyon Ortalama Gözenek Çapı (4V/A ile)	28,3175	13,8934	16,8928	16,4278
BJH Desorpsiyon Ortalama Gözenek Çapı (4V/A ile)	25,056	13,035	15,8014	14,6824

Tablo 1' de modifiye edilmiş ve ham sepiyolite ait tekstural özellikleri görülmektedir. Ham sepiyolitin bet yüzey alanı 256.072 m²/g olarak bulunmuştur. Modifiye edilmiş örnekler incelendiğinde tüm örnekler için yüzey alanının azaldığı görülmektedir. Baz ile modifikasyon sonrası yüzey alanının dramatik şekilde 86.098 m²/g a kadar düştüğü görülmüştür. Örnekler için t-Plot Mikropor yüzey alanları incelendiğinde ise yine benzer şekilde ham sepiyolitin mikropor yüzey alanı 189,5623 m²/g bulunmuşken modifiye edilmiş örneklerde Sep-Asit, Sep-H₂O₂ ve Sep-Baz sırasıyla 25.4241, 107.5052 ve 20.1351 olarak bulunmuştur. Bu azalma özellikle asit ve baz modifikasyonları sonrasında çok belirgin olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu durum asit modifikasyonları sırasında oktahedral tabakada bulunan MgO yapısının bozunarak mikro gözenekliliğin azalmasına sebep olmuş olabilir. Benzer bir durum baz modifikasyonu sırasında yine kil yapısında, tetrahedral tabakada bulunan SiO₂ yapısının uzaklaşması ve mikro gözenekliliğin azalması olarak yorumlanabilir. Bu iki sonuç

Mikro gözeneklerin yapılarda azaldığı şeklinde yorumlanabilir. Bu durum ortalama gözenek çapındaki bir artışla da paralellik göstermektedir. Asit ve Baz ile modifiye edilmiş örneklerde ortalama gözenek çapı 10,12459 nm ve 12,189 nm olarak ölçülmüştür. Bu değer ham sepiyolitte 7,01141 nm olarak belirlenmiştir. H₂O₂ modifiye edilmiş örneklerde ise ortalama gözenek çapı değişmemesine rağmen yüzey alanında önemli bir azalma gözlenmiştir. Bu durum gözenekliliğin değişmemesine karşın kristal örgüdeki değişimlerden kaynaklanmış olabilir.

Tablo 2. Hallosit ve Modifiye edilmiş hallositin tekstural özellikleri

	Hallo	Baz-Hallo	H ₂ O ₂ -Hallo	Asit-Hallo
p/p° noktasındaki tek nokta yüzey alanı= 0,199	49,8473	28,4505	51,9215	78,0896
BET Yüzey Alanı	50,2576	28,3077	52,9973	80,7819
Langmuir Yüzey Alanı	67,7726	38,1912	72,3628	110,5549
t-Plot Mikrogözenek Alanı	15,2697	11,8679	9,6723	8,4345
t-Plot Harici Yüzey Alanı	34,988	16,4398	43,325	72,3474
1,7000 ile 300,0000 çap aralığındaki BJH Adsorpsiyon Gözeneklerin Kümülatif Yüzey Alanı	42,047	19,345	49,948	64,168
1,7000 ile 300,0000 çap aralığındaki BJH Desorpsiyon Gözeneklerin Kümülatif Yüzey Alanı	50,2979	22,6739	59,6495	72,5804
Gözenek Hacmi				
p/p° = 0,983268622 değerinde, çapı 116,6418'den küçük gözeneklerin tek nokta adsorpsiyon toplam gözenek hacmi	0,19276	0,129065	0,241399	0,244937
t-Plot Mikrogözenek Hacmi	0,006833	0,005436	0,004107	0,003089
1,7000 ile 300,0000 çap aralığındaki BJH Adsorpsiyon Gözeneklerin Kümülatif Hacmi	0,209719	0,14977	0,262241	0,258

1,7000 ile 300,0000 çap aralığındaki BJH Desorpsiyon Gözeneklerin Kümülatif Hacmi	0,215313	0,152347	0,265488	0,262861
Gözenek Boyutu				
Adsorpsiyon Ortalama Gözenek Genişliği (4V/A ile BET yöntemi)	15,34176	18,23741	18,21975	12,12833
BJH Adsorpsiyon Ortalama Gözenek Çapı (4V/A ile)	19,9509	30,9687	21,001	16,0829
BJH Desorpsiyon Ortalama Gözenek Çapı (4V/A ile)	17,123	26,8761	17,8032	14,4866

Tablo 2’ de modifiye edilmiş ve ham hallosite ait tekstural özellikleri görülmektedir. Ham hallositin bet yüzey alanı $50.257 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak bulunmuştur. Modifiye edilmiş örnekler incelendiğinde H_2O_2 ve baz muamesesi görmüş hallositte bu değer azalırken asit muamesesi sonunda keskin bir artış gözlemlenmiştir. Baz ile modifikasyon sonrası yüzey alanının dramatik şekilde $50.2 \text{ m}^2/\text{g}$ değerinden $28,4 \text{ m}^2/\text{g}$ değerine kadar düştüğü görülmüştür. Örnekler için t-Plot Mikropor yüzey alanları incelendiğinde ham hallositin mikropor yüzey alanı 15.2697 değeri verirken, modifiye edilmiş örneklerde asit 8.4345, H_2O_2 9.6723 baz ise 11.8679 değerlerine düşmüştür. Bu azalma özellikle asit ve H_2O_2 modifiyasyonları sonrasında çok belirgin olarak karşımıza çıkmaktadır. Baz muamesesi de bu değeri asit ve H_2O_2 ’ye oranla az da olsa ham hallosite oranla ciddi şekilde düşürmektedir. Bu sonuçlar mikro gözeneklerin yapılarda azaldığı şeklinde yorumlanabilir. Bu durum ortalama gözenek çapındaki bir artışla da paralellik göstermektedir. Bir diğer ilginç gözlem de ortalama gözenek çapı değişimleridir. Ham hallositin ortalama gözenek çapı 15,3618 nm iken baz ve H_2O_2 muamesesi sonucu bu gözenekler %20 oranında büyümüş ve baz için 18,2341 H_2O_2 için 18,2197 nm olarak ölçülmüştür. Öte yandan asit muamelesi sonucu ise 12,1283 nm düzeylerine inmiştir.

Tablo 3. modifiye edilmiş ve ham montmorillonite ait tekstural özellikleri görülmektedir.

	Mont	H_2O_2 -Mont	Asit-Mont	Baz-Mont
p/p° noktasındaki tek nokta yüzey alanı= 0,199	256,1071	199,9347	263,6279	6,0291
BET Yüzey Alanı	263,868	206,6859	271,6512	5,5432
Langmuir Yüzey Alanı	360,4768	282,5402	372,3827	7,0516

t-Plot Mikrogözenek Alanı	28,7575	14,7685	35,4882	17,3924
t-Plot Harici Yüzey Alanı	235,1105	191,9173	236,1631	-11,8492
1,7000 ile 300,0000 çap aralığındaki BJH Adsorpsiyon Gözeneklerin Kümülatif Yüzey Alanı	223,474	181,906	220,535	3,555
1,7000 ile 300,0000 çap aralığındaki BJH Desorpsiyon Gözeneklerin Kümülatif Yüzey Alanı	269,6042	224,768	257,7379	6,1364
Gözenek Hacmi				
p/p° = 0,983268622 değerinde, çapı 116,6418'den küçük gözeneklerin tek nokta adsorpsiyon toplam gözenek hacmi	0,402708	0,336142	0,400919	0,024147
t-Plot Mikrogözenek Hacmi	0,011313	0,005219	0,014046	0,008109
1,7000 ile 300,0000 çap aralığındaki BJH Adsorpsiyon Gözeneklerin Kümülatif Hacmi	0,385112	0,328798	0,376112	0,028131
1,7000 ile 300,0000 çap aralığındaki BJH Desorpsiyon Gözeneklerin Kümülatif Hacmi	0,4055	0,358208	0,39375	0,028135
Gözenek Boyutu				
Adsorpsiyon Ortalama Gözenek Genişliği (4V/A ile BET yöntemi)	6,10469	6,50538	5,90343	17,42452
BJH Adsorpsiyon Ortalama Gözenek Çapı (4V/A ile)	6,8932	7,2301	6,8218	31,6547
BJH Desorpsiyon Ortalama Gözenek Çapı (4V/A ile)	6,0162	6,3747	6,1109	18,3397

Ham montmorillonitin bet yüzey alanı 263,868 m²/g olarak ölçülmüştür. H₂O₂ muamelesi sonucu bu değer 206,685 m²/g değerine düşerken asit muamelesiyle hafif bir artış göstererek 271,651 m²/g düzeylerine çıkmıştır. Baz muamelesi ise yüzey alanında dramatik bir düşüşe neden olmuş ve bu değer 5,543 m²/g gibi çok düşük bir değere inmiştir. Örnekler için t-Plot Mikro gözenek yüzey alanları incelendiğinde ham montmorillonitin değeri 28.7575 iken asit muamelesi ile bu değer yükselmiş ve 35.4882'ye ulaşmıştır. Baz ve H₂O₂ muamelesinde ise ciddi bir düşüşü göstererek baz

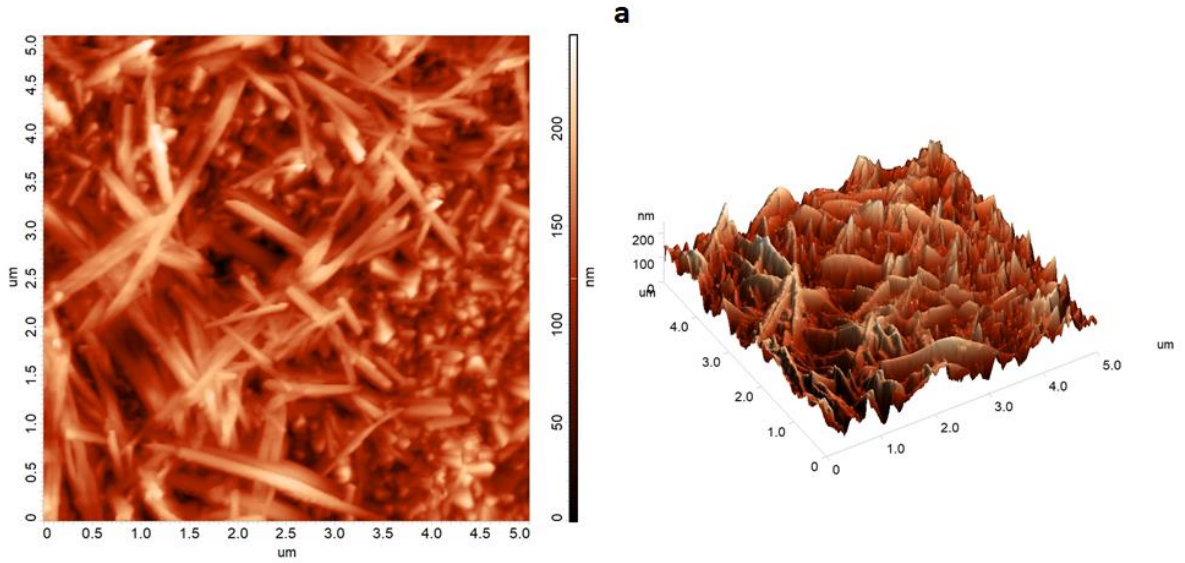
için 17.3924 H_2O_2 için ise 14.7685 değerlerine inmiştir. Bu durum ortalama gözenek çaplarında da benzer bir süreç gösterir. Ortalama gözenek çaplarında değişimlere bakıldığında, ham montmorillonit için mikro gözenek yüzey alanı 6.1046 değeri verirken, modifiye edilmiş örneklerde baz için 6.5053, H_2O_2 için 5.9034 asit için ise 17.4245 değerine ulaşmıştır. Bu sonuçlar mikro gözeneklerin özellikle asit muamelesi ile keskin şekilde artarken baz muamelesinde %10 luk bir artışa H_2O_2 muamelesinde ise ihmal edilebilir düzeyde bir azalmaya neden olmuştur.

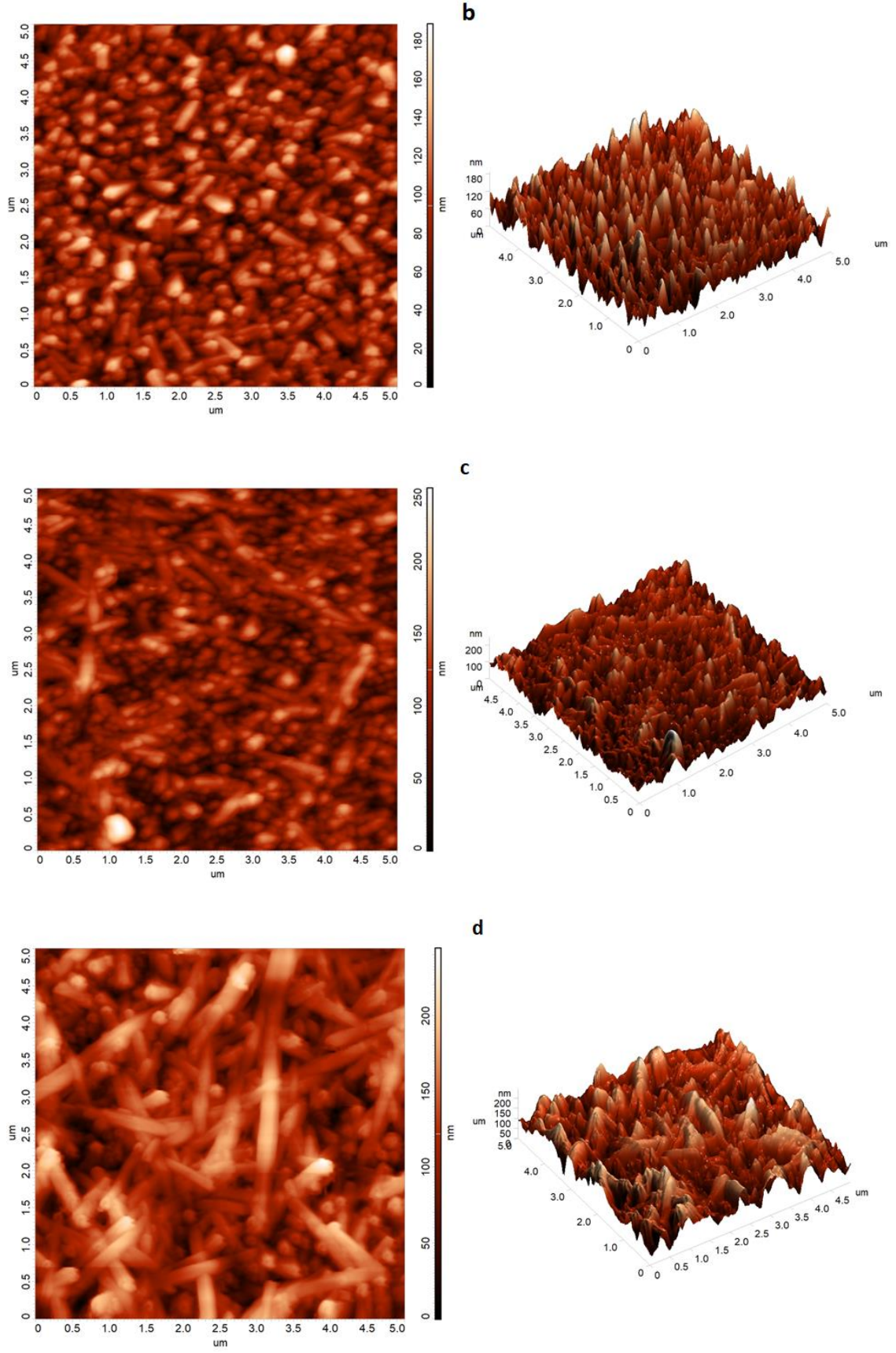
Sepiyolit, hallosit ve montmorillonit killerin BET analizlerini karşılaştırdığımızda, modifikasyon türlerinin her bir mineral üzerinde belirgin fakat farklı etkiler gösterdiği anlaşılmaktadır. Örneğin yüzey alanındaki değişiklikleri (BET ve mikro gözenek alanı) ele aldığımızda, modifikasyon sonrası sepiyolit yüzey alanında ciddi azalmalar görülmüştür. Özellikle baz muamelesi, yüzey alanını dramatik şekilde düşürmüştür ($84 \text{ m}^2/\text{g}$). H_2O_2 ve asit işlemleri de yüzey alanını azaltmış ancak daha sınırlı etkiler göstermiştir. Mikro gözenek alanların da ise asit ve baz modifikasyonlarında daha belirgin şekilde azalmıştır. Asit modifikasyonunun hallosit üzerindeki etkisine bakıldığında ise asit muamelesinin yüzey alanını artırırken ($80 \text{ m}^2/\text{g}$), baz ve H_2O_2 işlemleri yüzey alanını düşürmüştür. Mikro gözenek alanı ise tüm modifikasyon türlerinde azalmış, en düşük değer asit muamelesi sonrası elde edilmiştir. Montmorillonit içinde ilgi çekici sonuçlar gözlemlenmiştir. Baz muamelesi yüzey alanını dramatik şekilde düşük bir seviyeye indirirken ($6 \text{ m}^2/\text{g}$), H_2O_2 işlemi orta düzeyde bir azalma yaratmıştır. Asit muamelesi, yüzey alanında hafif bir artış sağlamıştır. Mikro gözenek alanında da benzer bir süreç gözlemlenmiştir. Baz muamelesi tüm killerde yüzey alanını belirgin şekilde düşürmüştür ve yapısal çökme gibi ciddi değişimlere yol açtığı sonucunu düşündürmektedir. Ancak XRD sonuçlarında sadece baz muamelesinde yapıda bir şişme olduğu ancak genel kristal yapısının korunduğunu da hatırlatmak gerekir. Asit işlemi, sepiyolitte yüzey alanını azaltırken hallosit ve montmorillonitte yüzey alanını artırmıştır. Bu, killerin mineralojik yapılarındaki farklardan yani asit ile etkileşim potansiyellerinden kaynaklanmaktadır. H_2O_2 işlemi, genel olarak yüzey alanında orta derecede bir azalmaya neden olmuştur. Gözenek yapısı ve çapındaki değişikliklere göz atıldığında ise Asit ve baz işlemleri sepiyolitte gözenek çapını artırmıştır (10-12 nm), bu da gözeneklerin genişlediğini göstermektedir. H_2O_2 işleminde ise çap değişimi gözlenmemiştir. Hallositte ise Baz ve H_2O_2 işlemleri gözenek çapını artırırken (18 nm), asit işlemi çapı daraltmıştır (12 nm). Bu durum yapının yoğunlaşmasını işaret etmektedir. Montmorillonitte ise gözenek çapı

baz işlemiyle önemli ölçüde artmıştır (17-31 nm). Asit ve H_2O_2 işlemleri ise çapta daha sınırlı değişiklikler yaratmıştır. Sonuç olarak, Sepiyolit ve montmorillonit için baz işlemi gözenek çapında en büyük artışı sağlamıştır. Hallosit için asit muamelesi, diğer killerden farklı olarak gözenek çapını daraltmıştır. Bu durum, hallositin ince tübüler yapısına özgüdür. H_2O_2 işlemi tüm killerde gözenek çapında sınırlı artış veya azalma göstermiştir ve yapısal stabiliteyi büyük ölçüde korumuştur.

4.1.3. Killerin AFM Görüntüleri

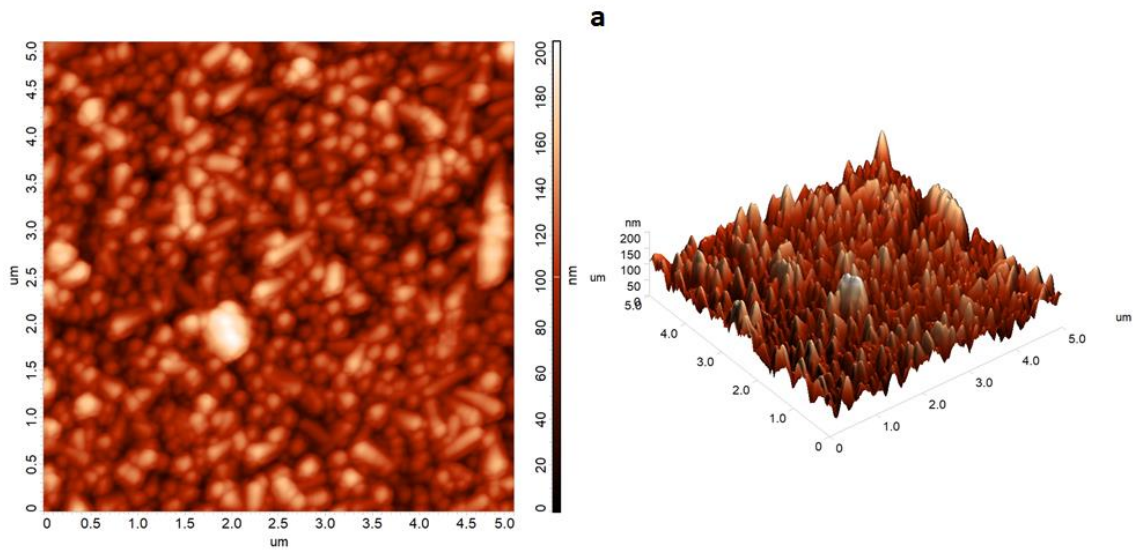
Yüzey pürüzlülüğü ve morfolojinin perovskit güneş hücrelerinin performansına olan etkileri bilinmektedir. Bu nedenle elde edilen filmlerin AFM (Atomic Force Microscopy) görüntülerinin analizi, güneş hücresi performans değerlerini anlamada önemli bir rol oynayabilir. Aşağıda işlem görmüş ve görmemiş killerden elde edilen filmlerin AFM analiz sonuçları verilmiştir.

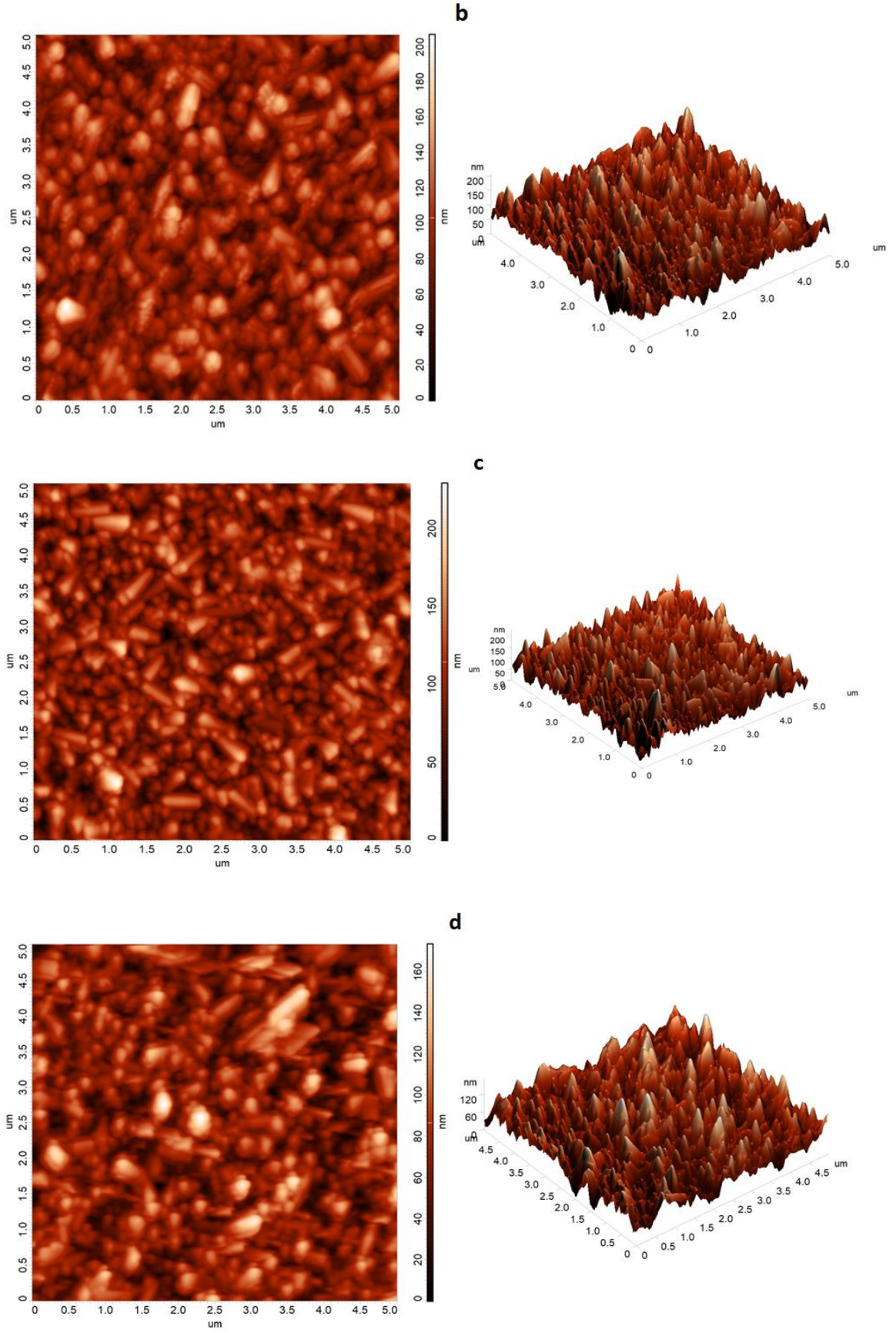




Şekil 4.8 Sepiyolit (a), Asit Muamele Sepiyolit (b), Baz Muamele Sepiyolit (c) ve H_2O_2 Muamele Sepiyolit (d) Filmlerin AFM Görüntüleri

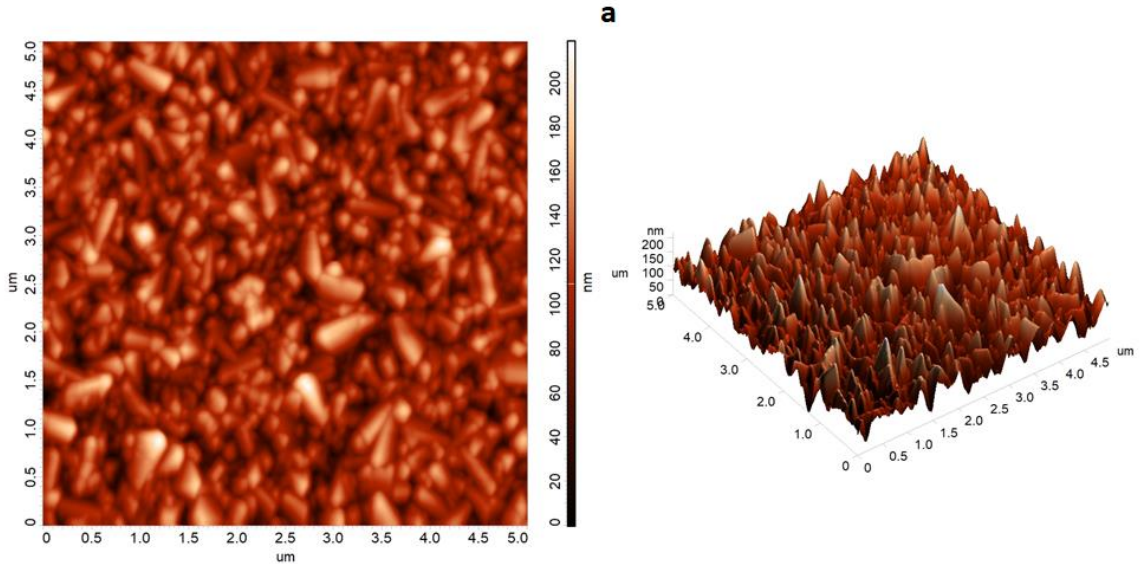
AFM görüntüleri, ham sepiyolitın doğal fiberimsi yapısının yüzeyde homojen bir şekilde dağıldığını göstermiştir. Bu durum, perovskit kaplamanın düzgün bir şekilde oluşmasına olanak tanıyan uygun bir yüzey sunar. Asit muamelesiyle yüzey pürüzlülüğünde hafif bir artış gözlemlenmiştir. Bu, asit yardımıyla giderilen safsızlıkların sonucu ortaya çıkması beklenen bir durumdur. Ancak bu değişiklikler hücre performanslarına bakıldığında perovskit kristalizasyonunu ve taşıma mekanizmalarını önemli ölçüde etkilememiş görünmektedir. Baz ile muamele sonrası yüzey pürüzlülüğünün belirgin şekilde arttığı ve bazı yerlerde düzensizlikler olduğu gözlemlenmiştir. Baz etkisiyle silanol gruplarının aktive olduğu ve yüzeyde mikro düzeyde yeniden düzenlemelerin gerçekleştiği anlamına gelmektedir. Her ne kadar yapıda bozukluk gibi görünen bu durumlar oluşmuş olsa da bu durum perovskit kristal kalitesinde artışa katkı sağlamış görünmektedir. Ancak şunu belirtmekte fayda vardır. Kristal oluşumu ve kalitesi sadece yüzeyin morfolojisi ile ilişkili değildir. Özellikle yüzeyin kimyasal yapısı morfoloji kadar önem arz etmektedir. Baz işleminin yüzeyde silanol gruplarında artışa neden olacağı düşünüldüğünde bazın asıl etkisinin OH gruplarındaki artış ve silanol gruplarının aktive olmasıdır. Öte yandan H_2O_2 ile işlem gören sepiyolitte yüzey pürüzlülüğü işlem görmemiş olana kıyasla bir miktar artış göstermiştir. Ancak baz muamelesine göre daha yüzey yapısı homojenliğini korumuştur. Bu gözlem, H_2O_2 'nin yüzey temizliğinde etkin bir rol aldığı ve safsızlıkları uzaklaştırarak düzgün bir morfoloji sağladığını göstermektedir.

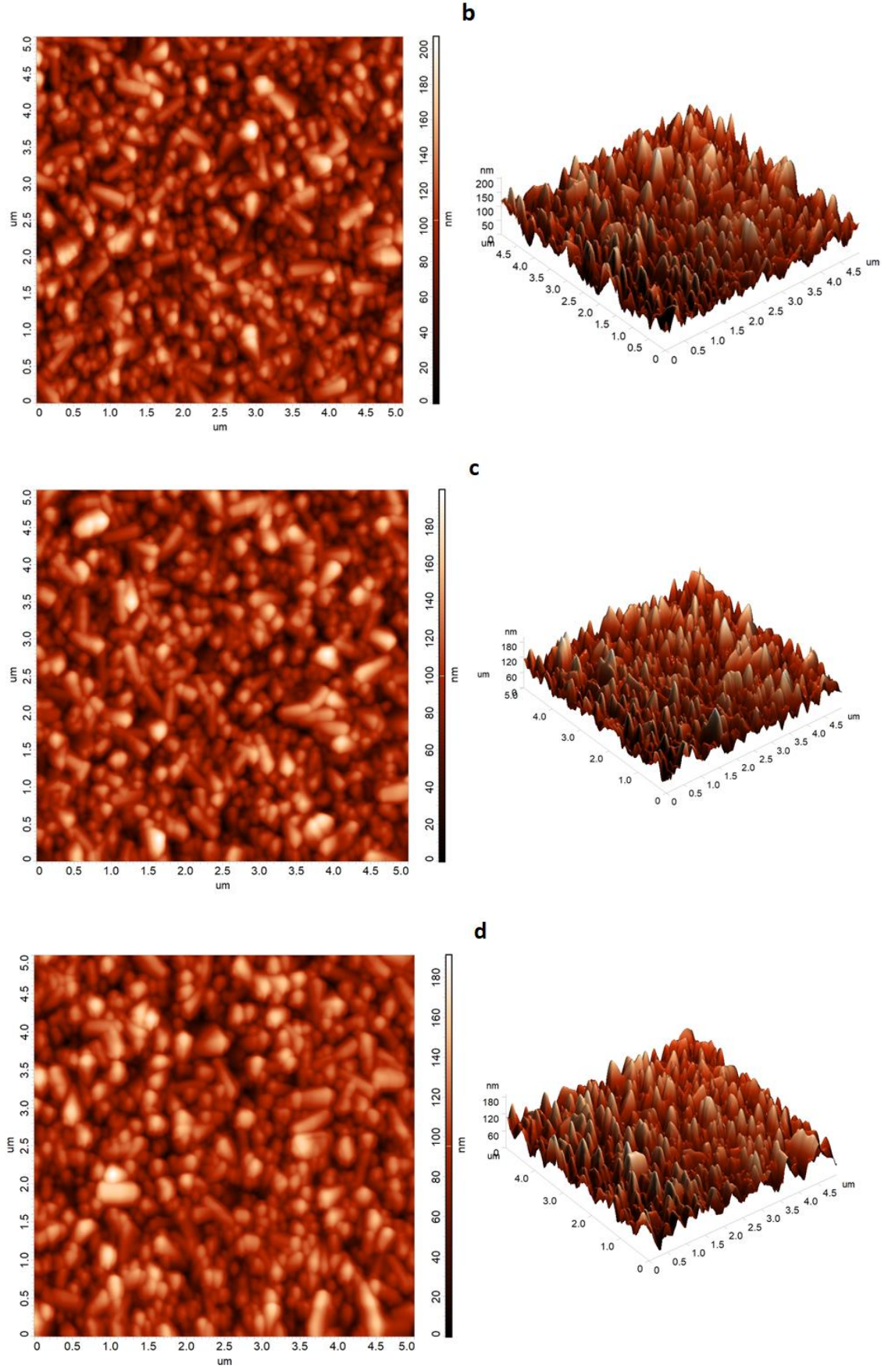




Şekil 4.9 Hallosit (a), Asit Muamele Hallosit (b), Baz Muamele Hallosit (c) ve H₂O₂ Muamele Hallosit (d) Filmlerin AFM Görüntüleri

İşlem görmemiş hallosit kullanılarak elde edilen filmde kilin doğal tübüler yapısını koruduğu ve homojen bir yüzey dağılımı sağladığı gözlemlenmiştir. Bu yapı, perovskit kristalizasyonunu ve taşıma yollarını iyileştirecek bir görüntüdür. Asit ile muamele sonrası tübüler yapının genel olarak korunduğu gözlemlenmiştir. Ancak yüzey pürüzlülüğünün hafif bir şekilde azaldığı da gözden kaçmamaktadır. Bu durum sepiyolite benzer şekilde asitin yüzeydeki bazı safsızlıkları giderildiğini ancak tübüler yapıya zarar vermediğini göstermektedir. Baz muamelesi ise daha etkin bir değişime neden olmuştur. Baz ile muamelede yüzeyde daha büyük düzensizlikler ve tübüler yapıda kısmi bozulmalar gözlemlenmiştir. Pürüzlülüğün artması ve bazı bölgelerde düzensiz yüzeylerin oluşması, bazın hallositin yapısına zarar verdiğini gösterir. Bu durum her ne kadar, PGH performansında düşüş beklentisi oluştursa da yukarıda da belirtildiği üzere kristal oluşumu sadece fiziksel özellikler değil yüzeyin kimyası ile de doğrudan ilişkilidir. Bu durumda hangi etkinin daha fazla olduğu ancak hücre sonuçları ile tespit edilebilir. Öte yandan H_2O_2 muamelesi sonrası hallosit yüzeyi daha pürüzsüz ve homojen bir yapı göstermektedir. Tübüler yapının korunduğu ve safsızlıkların uzaklaştırıldığı bu yapıda hücre performansının kristal kalitesinde artışla birlikte yükselmesi beklenebilir.





Şekil 4.10 Montmorillonit (a), Asit Muamele Montmorillonit (b), Baz Muamele Montmorillonit (c) ve H_2O_2 Muamele Montmorillonit (d) Filmlerin AFM Görüntüleri

Ham montmorillonit, AFM görüntülerinde diğer killere kıyasla daha düz ve homojen bir yüzeye sahiptir. Bu zaten beklenen bir durumdur ve montmorillonitin yapısıyla ilişkilidir. Ayrıca bu yapı, perovskit kaplamanın düzgün bir şekilde oluşmasına da olanak sağlar. Asit ile muamele sonucu yüzeydeki pürüzlülükteki artış oldukça sınırlıdır ve yüzeyin homojenliği büyük ölçüde korunmaktadır. Bu durum, asit muamelesinin montmorillonitin yüzey yapısına bir zarar vermeden safsızlıkları giderdiğini göstermektedir. Öte yandan baz işleminde yüzeydeki homojenlik bozulmaya ve pürüzlülük önemli ölçüde artmaya başlamaktadır. Bu, montmorillonitin kimyasal yapısının baz etkisiyle daha fazla zarar gördüğünü göstermektedir. Normalde baz muamelesinin OH gruplarının sayısının artması ve silanol yapılarının aktive olması ile daha düzgün perovskit yapısı oluşturması beklenirken fiziksel yapıda bu derece ciddi bozulmalar kimyasal etkinin yaratacağı olumlu katkıyı engelleyebilir. Son işlem H_2O_2 muamelesi olup, bu işlem sonrası yüzeydeki pürüzlülükte orta derecede bir artış gözlemlenmiştir. Yüzey homojenliği büyük ölçüde korunmaktadır. Ancak bu değişikliklerin, perovskit kaplama kalitesini artıracak düzeyde olmayabilir.

Tüm sonuçları genel olarak değerlendirdiğimizde;

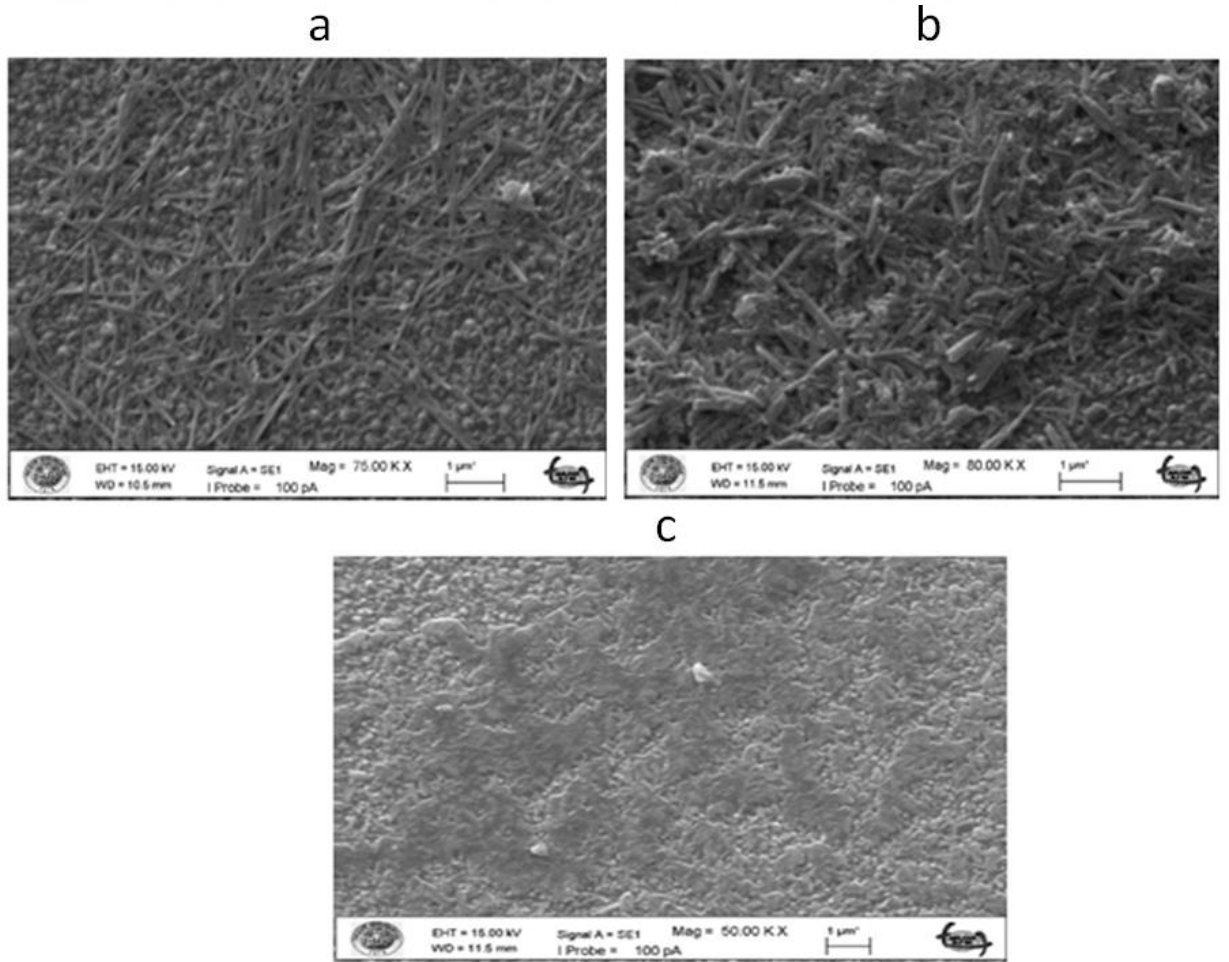
Sepiyolite Baz ve H_2O_2 işlemleri yüzey aktivitesini artırmış ve bu durum PGH performansında olumlu etkiler yaratmaktadır. Hallositte ise H_2O_2 işlemi tübüler yapıyı koruyarak yüzey homojenliğini iyileştirmiş ve en yüksek verim artışını burada sağlamıştır. Montmorillonite bakıldığında ise Baz işlemi yüzeydeki homojenliği bozmuş ve pürüzlülüğü artırarak PGH performansını olumsuz etkilemiştir.

4.2. Kimyasal İşlem Görmemiş Killerin Perovskit Hücre Performansları

Kimyasal işlemlerden geçirildikten sonra kristal yapıları ile ilgili XRD ve gözenek yapıları ile ilgili BET çalışmalarından sonra güneş hücresi üretimleri yapılmış ve elde edilen umut verici sonuçlar aşağıda sunulmuştur. Perovskit güneş hücrelerinde üretim sırasında ortam koşullarının önemi bilindiğinden çalışmada uygulanacak yöntemin optimize edilmesi sonuçların tekrarlanabilirliği ve doğruluğu açısından önemlidir. Bu nedenle ilk aşamada kimyasal işlemlerden geçirilmemiş killerin iskelet yapı olarak kullanıldığı bir optimizasyon çalışması yapılmıştır. İlk optimizasyon killerin film halinde üzerine perovskit kaplanabilecek morfolojide dağılımının

sağlanması amaçlı yapılan çalışma olup bu çalışmada elde edilen optimum koşullarda hazırlanmış kil filmlerin görüntüleri Şekil 4.11 a-c’de sunulmuştur.

SEM görüntüleri incelendiğinde 3 kilinde TiO_2 yüzeyinde homojen bir şekilde dağılım gösterdiği net bir şekilde gözlemlenmektedir. Sepiyolit (a) beklendiği şekilde fiberimsi yapısıyla dikkat çekmektedir. Suda çok iyi dağılmasından kaynaklı olarak fiberimsi yapılan araları açık şekilde dağılmışlardır. Bu durum perovskit tabakanın alt katmandaki yoğun TiO_2 katman ile iyi temas etmesini sağlamakta ve bir avantaj oluşturmaktadır. Montmorillonit (b) filmler de homojen olup parçacıkların şekillerine bakıldığında literatürdekilerden farklı olarak birbirinden ayrı parçacıklar şeklinde dağıldığı gözlemlenmiştir.



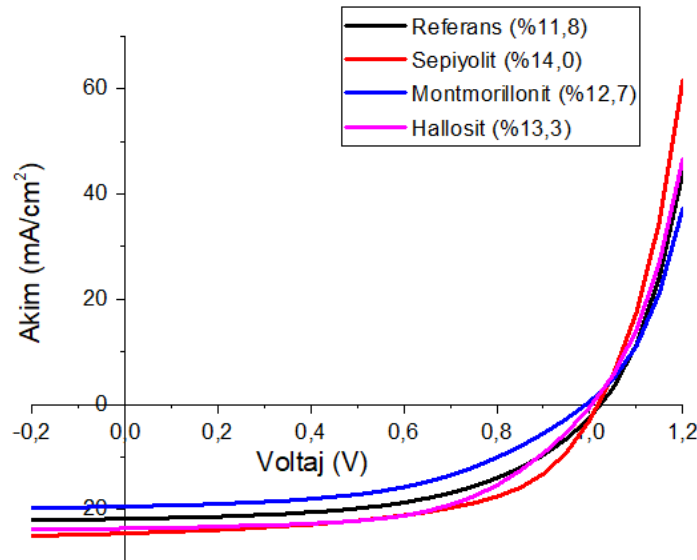
Şekil 4.11 Sepiyolit (a), Montmorillonit (b) ve Hallosit (c) Filmlerin SEM Görüntüleri

Normalde montmorillonit birbirine yapışmış gramafon yapısında bir morfolojiye sahiptir. Tez çalışmaları sırasında montmorillonitin suda dağıtılırken uygulanan ultrasonik dalganın bu parçacıkları birbirinden ayırdığı SEM sonuçlarında görüldüğü üzere homojen bir yapıda film elde edilmesini sağladığı düşünülmektedir. Hallosit (c)

parçacıklarının ortalama büyüklüklerine bakıldığında 150 ile 250 nm arasında değişim gösterdiği gözlemlenmiştir. Genel olarak literatürde hallosit parçacıkları çubuksu yapıda olmakla beraber Fe_2O_3 içeriği yüksek olan hallosit parçacıkların Şekil 4.3c'deki yapıda olduğu bilinmektedir (Saki ve ark., 2019). Tablo 4'de üretilen perovskit güneş hücrelerine ait karakterizasyon değerleri Şekil 4.12' de ise IV grafikleri sunulmuştur. Hücrelerin performans değerleri karşılaştırıldığında referans kil olan sepiyolit kil içermeyen referans hücre de dahil olmak üzere en yüksek performans değerlerini vermiştir. Zaten bu çalışmaya esin kaynağı olan da sepiyolit içeren perovskit güneş hücrelerinin performanslarının umut verici olmasıdır. Öte yandan diğer 2 kil olan montmorillonit ve hallositin kil ihtiva etmeyen referans hücrelere göre daha yüksek verim vermeleri de dikkat çekmektedir.

Tablo 4. İşlem Görmemiş Killerin Perovskit Güneş Hücrelerine Ait Karakterizasyon Değerleri

	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	Verim (%)
FTO / TiO ₂ / Perovskit / Spiro-OMETAD / Au (80 nm)Referans	1,000	21,72	0,543	11,81
FTO / TiO ₂ / Sepiyolit / Perovskit / Spiro-OMETAD / Au (80 nm)	1,000	24,48	0,575	14,08
FTO / TiO ₂ / Montmorillonit / Perovskit / Spiro-OMETAD / Au (80 nm)	1,000	21,59	0,565	12,21
FTO / TiO ₂ / Hallosit / Perovskit / Spiro-OMETAD / Au (80 nm)	1,000	23,58	0,566	13,35



Şekil 4.12 İşlem Görmemiş Killerin Perovskit Güneş Hücrelerine Ait IV Grafikleri

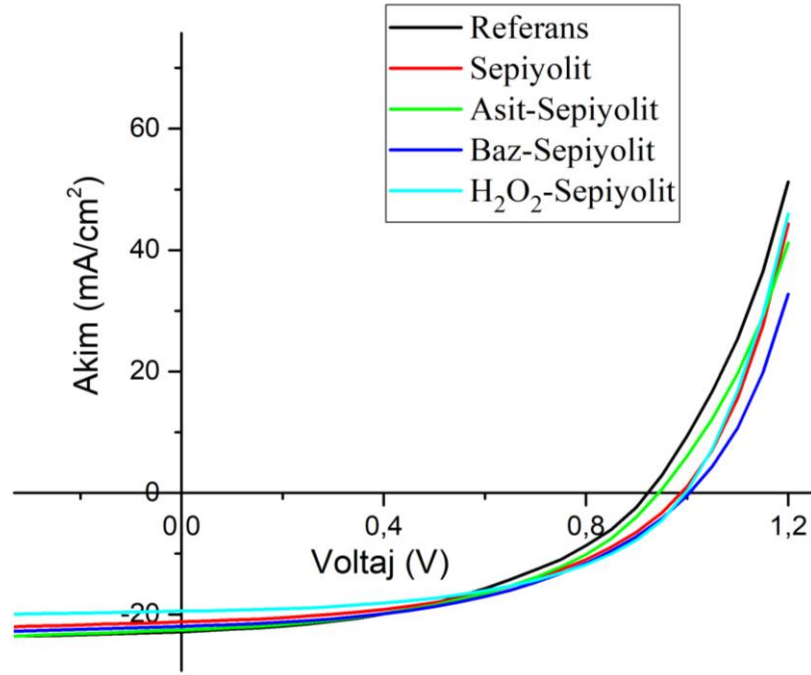
Sepiyolit zaten bilindiği üzere perovskit kristal yapısının kalitesini artırmakta, ışık Emilimi yanında kristal oluşumunda da olumlu katkı sağlamaktadır. Hallosit içeren hücrelerde verim %13,35 ile sepiyolite göre biraz daha düşüktür. Ancak kil ihtiva etmeyene göre daha yüksektir. J_{sc} değeri ($23,58 \text{ mA/cm}^2$) sepiyolite yakın; dolum faktörü (FF: %56,6) ise biraz daha düşük olarak gözlemlenmiştir. Hallositin nanotüp yapısının gerek kristal oluşumuna olumlu katkısı gerekse taşıyıcı kayıplarını azaltma potansiyeli ile verimlerin yükselmesine neden olduğu öngörülmektedir. Montmorillonit içeren hücrelerde verim %12,21 ile en killer arasında düşük değere sahip ancak kil içermeyen hücreye oranla daha yüksek verim değerine sahiptir. J_{sc} ($21,59 \text{ mA/cm}^2$) her iki referans hücreden bile düşük, ancak FF (%56,5) değerindeki iyileşme nedeni ile kil içermeyen referanstan daha yüksek verime ulaşmıştır. Montmorillonit, sepiyolit ve hallosite oranla taşıyıcı transferi ve ışık Emiliminde sınırlı bir katkı sağlamış görülmektedir. Ancak düşük maliyetli bir malzeme olması, özellikle stabiliteye odaklanan çalışmalarda kullanım potansiyeli olduğunu da vurgulamakta fayda vardır.

Sonuç olarak bazı doğal killer, perovskit güneş hücreleri için umut verici yenilikçi malzemeler olarak tanımlanabilir. Killerin yüksek yüzey alanları, kimyasal olarak aktif yüzey yapıları ve düşük maliyetleri sayesinde, perovskit tabakasının kristalizasyonunu iyileştirme, böylece taşıyıcı transferini artırma ve kararlılık konusunda olumlu katkı potansiyeli sunmaktadır. Özellikle sepiyolit, hallosit ve montmorillonit gibi killer, ışık Emilimi ve taşıyıcı iletim performansını artırarak fotovoltaik verimde kayda değer iyileşmeler sağlamaktadır. Bu nedenle, doğal killer, ekonomik ve çevresel açıdan sürdürülebilir, yüksek verimli perovskit güneş hücreleri geliştirme ve ticarileştirme konusunda ciddi katkı sağlayabilecek potansiyele sahiptir.

4.3. Kimyasal İşlem Görmüş Killerin Perovskit Hücre Performansları

Kimyasal işlem görmemiş killerin iskelet yapı olarak kullanıldığı perovskit güneş hücrelerinde üretim koşullarının belirlenmesinden sonra kimyasal işlem görmüş küllerin perovskit güneş hücrelerindeki performansları araştırılmıştır. İlk olarak iskelet yapı olarak sepiyolit kullanıldığı hücrelerde kimyasal işlemlerin etkileri araştırılmıştır. Tekrar hatırlatmakta fayda vardır ki işlem görmemiş sepiyolit iskelet yapı olarak kullanıldığı çalışma bu çalışmanın esin kaynağı olup kil içeren PGH'lar için referans olarak alınmıştır. Öte yandan sepiyolit ile daha önce çalışma yapılmış olsa da kimyasal

işlem görmüş sepiyolit ile çalışma yapılmamış olması da bu kısma özgünlük katmaktadır. Asit baz ve H_2O_2 ile muamele edilmiş sepiyolit ve muamele edilmemiş sepiyolit in iskelet yapı olarak kullanıldığı PGH'ne ait IV grafikleri Şekil 4.13'de bu grafiklere ait performans verileri de Tablo 5'de ise PGH'lere ait performans verileri sunulmuştur.



Şekil 4.13 İşlem Görmüş Sepiyolit İçeren Perovskit Güneş Hücrelerine Ait IV Grafikleri

Tablo 5. İşlem Görmüş Killerin Perovskit Güneş Hücrelerine Ait Karakterizasyon Değerleri

	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	Verim (%)
FTO / TiO ₂ / Perovskit / Spiro-OMETAD / Au	900	22,872	0,458	9,433
FTO / TiO ₂ / Sepiyolit / Perovskit / Spiro-OMETAD / Au	1000	21,240	0,471	10,019
FTO / TiO ₂ / Asit-Sepiyolit / Perovskit / Spiro-OMETAD / Au	950	22,604	0,463	9,953
FTO/TiO ₂ / Baz-Sepiyolit / Perovskit / Spiro-OMETAD / Au	1000	21,984	0,474	10,421
FTO/TiO ₂ / H ₂ O ₂ -Sepiyolit / Perovskit / Spiro-OMETAD / Au	950	21,403	0,500	10,167

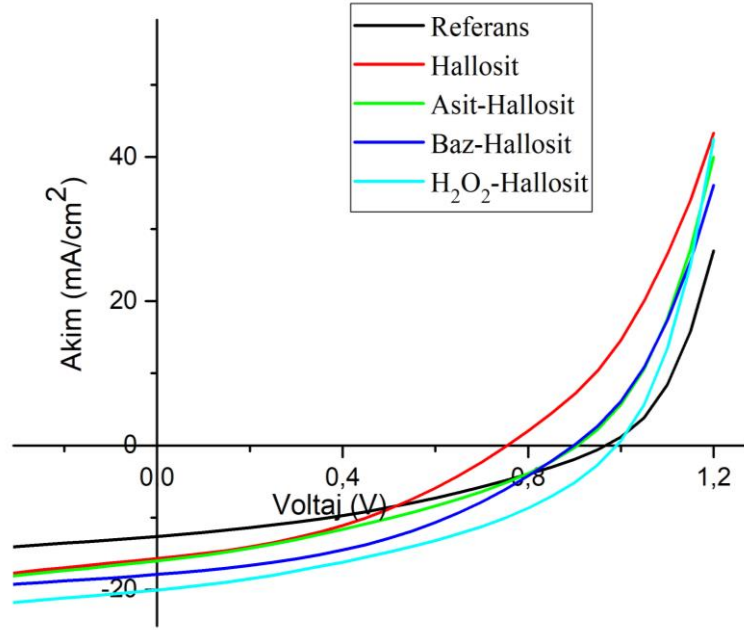
Eş zamanlı olarak 2 referans (kil içermeyen ve sepiyolit içeren PGH)'la birlikte üretilen hücrelerde en yüksek verim %10.421 değeriyle baz muamelesi görmüş

sepiyolitte gözlemlenmiştir. V_{oc} ve J_{sc} değerlerinde de ham sepiyolite kıyasla %10.019 artış gözlemlenmiştir. İkinci yüksek verim değeri ise H_2O_2 ile muamele edilmiş sepiyolitte %10.167'lik bir değerle karşımıza çıkmıştır. Asit muamelesinde ise işlem görmemiş sepiyolit ile %9.953 gibi benzer verim değerleri gözlemlenmiştir. XRD ve BET sonuçları da dikkate alındığında buradaki ilginç olan sonuç, baz ile muamele edilmiş sepiyolit yapısında ve gözeneklerinde bozulmalar olduğu halde PGH'lerde daha yüksek verim vermeleridir. Bilindiği üzere sepiyolit kanallar ve mezopor içeren fiberimsi bir yapıdadır (Dandy ve Nadiye-Tabbiruka, 1975). Bu yapıların yüzeyleri de aktif silanol (Si-OH) gruplarınca zengindir. Buna ek olarak yüksek yüzey alanına sahip olmaları da elektron transferi için bir avantajdır (Komadel ve Madejová, 2006). Baz muamelesi ile yapısal bazı bozukluklar ve yüzey alanında düşmeler olmasına rağmen PGH verimlerinde artış gözlemlenmesi burada perovskit kristal yapısının kristal kalitesinde artış olması gerektiği sonucuna ulaştırmaktadır. Baz muamelesinin yüzeydeki silanol gruplarının daha aktif hale getirdiği böylece perovskit kristalinin daha düzgün oluşmasına neden olduğu düşünülebilir.

Öte yandan H_2O_2 muamelesinin de ham sepiyolite oranla daha yüksek PGH verimlerine neden olduğu da gözlemlenmiştir. Bilindiği üzere ham sepiyolit katmanlar ve gözenekler arasında organik ve amorf yapılar içerebilmektedir (Chen ve ark., 2021). XRD sonuçları incelendiğinde, H_2O_2 işleminin yapısal bir bozulmaya yol açmadığı, ancak katmanlar arasında bulunan organik maddelerin temizlenmesiyle perovskit kristalinin kalitesini olumsuz etkileyebilecek safsızlıkların giderildiği düşünülebilir. Bu sayede perovskit kristalinin kalitesinde bir iyileşme sağlanmış olabileceği öne sürülebilir.

Asit ile muamele edilmiş sepiyolitte ham sepiyolite oranla verimlerde kayda değer bir değişimin olmaması, asit muamelesiyle gözenek çaplarında artış olsa da perovskit kristal kalitesini arttıracak veya yük transferini kolaylaştıracak düzeyde bir değişime neden olmadığını göstermektedir.

Hallosit için üretilen PGH'lerine ait IV grafikleri ve performans verileri sırasıyla Şekil 4.14 ve Tablo 6'da sunulmuştur.



Şekil 4.14 İşlem Görmüş Hallosit İçeren Perovskit Güneş Hücrelerine Ait IV Grafikleri

Tablo 6. İşlem Görmüş Killerin Perovskit Güneş Hücrelerine Ait Karakterizasyon Değerleri

	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	Verim (%)
FTO / TiO ₂ / Perovskit / Spiro-OMETAD / Au	950	12,617	0,366	4,389
FTO / TiO ₂ / Hallosit / Perovskit / Spiro-OMETAD / Au	750	15,708	0,383	4,523
FTO / TiO ₂ / Asit- Hallosit / Perovskit/Spiro-OMETAD / Au	900	16,035	0,354	5,112
FTO / TiO ₂ / Baz- Hallosit / Perovskit / Spiro-OMETAD / Au	900	17,885	0,405	6,528
FTO / TiO ₂ / H ₂ O ₂ - Hallosit / Perovskit / Spiro-OMETAD / Au	1000	20,090	0,397	7,978

Hallositin kullanıldığı PGH'lerde rakamsal değerler diğer killere oranla düşük gözlemlense de kendi içinde karşılaştırıldığında her 3 kimyasal işlemin de hallositin PGH verimlerine olumlu etkisi olduğu net şekilde gözlemlenmiştir. İşlem görmemiş hallosit (%4,523) kilsiz referansa göre (%4,389) biraz artış gösterse de işlem görmüş hallositler de en yüksek verim artışı %7,978 ile H₂O₂ muamelesinde gözlemlenmiştir. Ardından %6.528 verim değeri ile baz muamelesi görmüş hallosit gelmektedir. Asit işlemi diğerleri kadar etki etmese de %5.112'lik verim değeri ile her iki referanstan da yüksek verimler vermiştir.

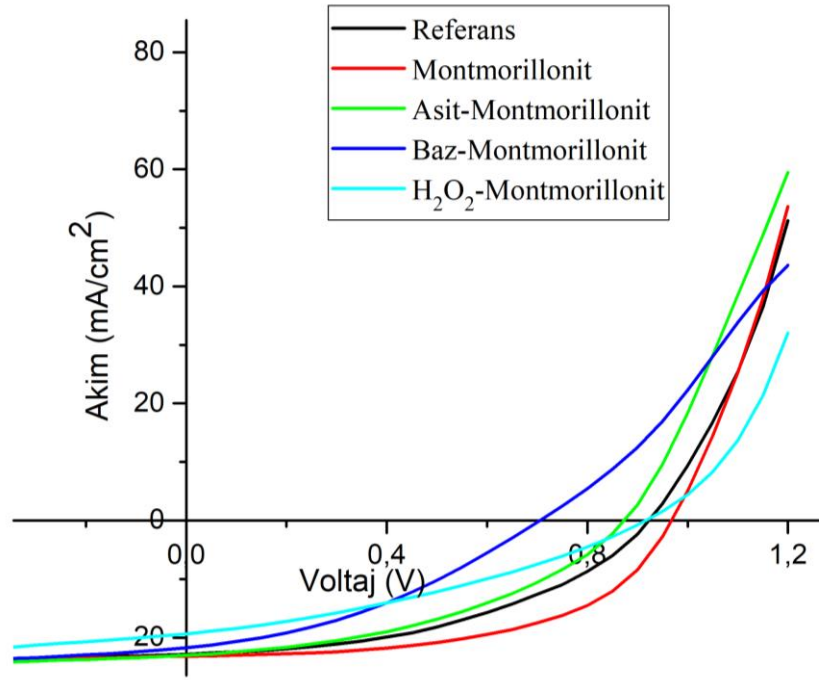
Bilindiği üzere hallosit, silika ve alümina tabakalarının rulo yapısında düzenlenmiş olduğu tübüler bir yapıdadır ve su adsorpsiyon kapasitesi yüksektir. H_2O_2 ile muamele sonucu, yüzeydeki organik ve metalik safsızlıkların oksitlenme yoluyla temizlenmesinin tübüler yapının yüzeyinin aktivitesini artırdığı böylece yüzeyde perovskit oluşumunun kolaylaşarak kristal kalitesinin arttığı öngörülebilir. Kristal kalitesinin artması doğal olarak ışık absorpsiyon şiddetini ve yük transfer miktarını da artırmaktadır. H_2O_2 muamelesinin hallositin tübüler yapısını büyük ölçüde koruduğu ve mezoyapı bozulmadığı için sadece yüzeylerin temizlenmesi ve aktivitesinin artmasını sağlayarak verimde ciddi artışlar sağladığı gözlemlenmektedir.

Baz ile muamele görmüş hallositte de H_2O_2 kadar olmasa da verim artışının gözlemlenmesi söz konusudur. Baz muamelesi hallositin iç yüzeyindeki hidroksil gruplarını daha aktif hale getirebilir. Ancak bu aktivasyon H_2O_2 kadar etkin ve homojen olmayabilir. Yüzeylerin aktive olmasıyla verimde sağlanan artışın yanında baz muamelesinin tübüler yapılara verdiği zarar göz önüne alındığında bunun neden olacağı verim düşüklüğü H_2O_2 'ye oranda daha az verim artışını açıklamaktadır.

Asit muamelesine bakıldığında her iki referansa göre verimde iyileşme sağlasa da baz ve H_2O_2 'ye göre nispeten daha az iyileşme göstermiştir. Hatırlanacak olursa sepiyolitte de asit muamelesi verim üzerinde pek etkili olmamıştır. XRD sonuçlarında asit muamelesinin hallositin yapısal karakterize etki etmediği gözlemlenmiştir. Ancak BET analizleri yapı içinde bazı fiziksel özelliklerde değişimleri göstermektedir. PGH verimlerinde diğerlerine kıyasla asit 'in etkisinin sınırlı olması yüzeyde perovskit oluşumunu kolaylaştıran hidroksil gruplarının asit tarafından protonlaşması olabilir. Protonlanmış bir yüzey hem yük transferi hem de perovskit kristal oluşumu için sınırlayıcı bir etkidir.

Hallositin kimyasal işlemlerinin geneline baktığımızda, hidrojen peroksit muamelesi, yüzeyi optimize ederken tübüler yapıyı koruyarak performansta ciddi artışa sebep olur. Baz muamelesi, yüzey özelliklerini iyileştirse de yapıya zarar verme potansiyeli mutlaka göz önüne alınmalıdır. Asit muamelesi az da olsa iyileşme sağlasa da kayda değer bir artış olmadığında verim artırıcı bir işlem olarak tanımlamak uygun değildir.

Montmorillonit için elde edilen IV grafikleri ve performans verileri sırasıyla Şekil 4.15 ve Tablo 7’de sunulmuştur.



Şekil 4.15 İşlem Görmüş Montmorillonit İçeren Perovskit Güneş Hücrelerine Ait IV Grafikleri

Tablo 7. İşlem Görmüş Killerin Perovskit Güneş Hücrelerine Ait Karakterizasyon Değerleri

	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	Verim (%)
FTO / TiO ₂ / Perovskit / Spiro-OMETAD / Au	900	22,872	0,458	9,433
FTO / TiO ₂ / Montmorillonit / Perovskit / Spiro-OMETAD / Au	950	23,192	0,556	12,259
FTO / TiO ₂ / Asit-Montmorillonit / Perovskit / Spiro-OMETAD / Au	850	22,979	0,439	8,577
FTO / TiO ₂ / Baz-Montmorillonit / Perovskit / Spiro-OMETAD / Au	700	21,751	0,369	5,624
FTO / TiO ₂ / H ₂ O ₂ -Montmorillonit / Perovskit / Spiro-OMETAD / Au	900	19,375	0,349	6,095

Sepiyolit ve hallosit kimyasal işlemlere karşı farklı davranışlar gösterirken montmorillonit’te durum her iki kilden de farklıdır. Kimyasal işlemler PGH verimlerinde çok ciddi düşmelere neden olmuştur. İşlem görmemiş montmorillonit

%12.259 gibi yüksek bir verimlilik değeri verirken, asit muamelesiyle verim %8.577, H₂O₂ muamelesiyle %6.095 ve baz muamelesiyle %5.624 gibi referanslara göre oldukça düşük değerler vermiştir. Baz muamelesiyle V_{oc} değerindeki ciddi azalma (700 mV) yanında FF değerinin de oldukça düşmüş olması yüzey kimyasının perovskite hiç uygun olmayacak şekilde değiştiğini göstermektedir. XRD sonuçlarında da hatırlanacağı üzere baz muamelesinin yapısal bir bozulmaya işaret ettiği gözlemlenmiştir. BET analizlerinde de baz muamelesi ile (6 m²/g) aktif yüzey alanındaki dramatik düşüşte PGH verimlerindeki düşüşü destekler niteliktedir. H₂O₂ ve asit muameleleri her ne kadar baz kadar verimleri düşürmese de montmorillonit 'in yüzey özelliklerini perovskit için uygun olmayan bir forma dönüştürmüş ve verimlerde azımsanmayacak düşüşlere neden olmuştur. Dolayısıyla montmorillonit için kimyasal modifikasyonun uygun olmayacağı sonucuna varılabilir.

Sepiyolit, hallosit ve montmorillonit mineralleri üzerinde uygulanan kimyasal işlemlerin perovskit güneş hücreleri (PGH) üzerindeki etkilerinin, minerallerin yapısal özelliklerine bağlı olarak değiştiği görülmüştür. Sepiyolit için baz işlemi, %10.421 ile en yüksek verimi sağlamış ve bu durum, baz etkisiyle yüzeydeki aktif grupların daha işlevsel hale gelmesi ve perovskit kristal kalitesinin iyileşmesiyle açıklanmıştır. H₂O₂ muamelesi ise organik ve amorf safsızlıkları gidererek benzer bir şekilde verim artışına katkıda bulunmuştur. Asit işlemi, sepiyolit yapılarında daha sınırlı değişiklikler yarattığı için nispeten düşük bir etki göstermiştir.

Hallosit üzerinde uygulanan kimyasal işlemler, tübüler yapının korunma düzeyine bağlı olarak farklı sonuçlar ortaya koymuştur. H₂O₂ işlemi, tübüler yapıyı korurken yüzey özelliklerini iyileştirerek en yüksek verimi elde etmiştir (%7.978). Baz işlemi, yüzey aktivitesini artırmasına rağmen yapısal hasarlara neden olmuş ve bu durum verim artışını sınırlamıştır. Asit işlemi ise perovskit kristalizasyonunu yeterince destekleyecek değişimleri sağlayamadığından, diğer işlemlere kıyasla daha düşük bir verim etkisi göstermiştir.

Montmorillonit üzerinde gerçekleştirilen kimyasal işlemler, kristal yapıyı ve yüzey özelliklerini olumsuz etkileyerek PGH performansında belirgin bir düşüşe yol açmıştır. İşlem görmemiş montmorillonit, %12.259 ile en yüksek verimi sağlamış, ancak kimyasal işlemler sonucunda yapısal bozulma ve aktif yüzey alanında ciddi kayıplar meydana gelmiştir. Özellikle baz işleminin, yüzey kimyasını perovskit oluşumu ve yük taşıma mekanizmalarıyla uyumsuz hale getirdiği tespit edilmiştir.

Genel olarak, minerallerin kimyasal işlemlere verdiği tepkiler, yapısal özelliklerinden kaynaklanmıştır. Sepiyolit ve hallosit, baz ve H_2O_2 işlemleri ile perovskit kristalizasyonu ve yük taşıma özelliklerinde belirgin iyileşmeler göstermiştir. Buna karşılık, montmorillonit üzerinde uygulanan kimyasal işlemler, yapısal uyumsuzluklar nedeniyle verim üzerinde negatif etkiler oluşturmuştur. Bu bulgular, PGH uygulamalarında mineral türüne ve işlem yöntemine özgü optimize edilmiş stratejilerin önemini vurgulamaktadır.



5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında, doğal kil minerallerinin (sepiyolit, montmorillonit ve hallosit) farklı kimyasal (H_2O_2 , asit ve baz muameleleri) ve fiziksel (termal) modifikasyonlar ile yapısal özelliklerinde meydana gelen değişiklikler irdelenmiştir. Meydana gelen değişimlerin, özellikle perovskit kristal oluşumu ve güneş hücresi uygulamalarındaki potansiyel etkilerini öngörmeye yönelik deneyler yapılmıştır. Çalışmada kullanılan teknikler ve analizler, modifiye edilmiş kil minerallerinin yüzey kimyası ve kristal yapı üzerindeki etkilerini yorumlanabilir ölçüde ortaya koymuştur. Elde edilen sonuçlar, farklı modifikasyon yöntemlerinin kil minerallerinin yüzey reaktivitesini ve kimyasal yapısını kayda değer ölçüde değiştirebildiğini göstermiştir.

Sepiyolit, PGH'lerde en dikkat çekici sonuçları vermiş ve özellikle baz işlemi sonrasında (%10.421 verim) en yüksek performansa ulaşmıştır. Baz etkisiyle yüzeydeki aktif silanol gruplarının daha işlevsel hale gelmesi, perovskit kristalizasyonunun daha düzenli gerçekleşmesine ve taşıma katmanının geliştirilmesine olanak sağlamıştır. Benzer şekilde, H_2O_2 işlemi de organik ve amorf safsızlıkların temizlenmesiyle perovskit kristal kalitesini iyileştirmiştir. Buna karşın, asit işleminin sepiyolit verimi üzerindeki etkisinin daha sınırlı olduğu tespit edilmiştir.

Hallosit üzerinde uygulanan kimyasal işlemler, tübüler yapının korunma düzeyine bağlı olarak farklı sonuçlar ortaya koymuştur. H_2O_2 işlemi, tübüler yapıyı korurken yüzey özelliklerini iyileştirerek en yüksek verimi elde etmiştir (%7.978). Baz işlemi, yüzey aktivitesini artırmasına rağmen yapısal hasarlara neden olmuş ve bu durum verim artışını sınırlamıştır. Asit işlemi ise perovskit kristalizasyonunu yeterince destekleyecek değişimleri sağlayamadığından, diğer işlemlere kıyasla daha düşük bir verim etkisi göstermiştir.

Montmorillonit üzerinde gerçekleştirilen kimyasal işlemler, kristal yapıyı ve yüzey özelliklerini olumsuz etkileyerek PGH performansında belirgin bir düşüşe yol açmıştır. İşlem görmemiş montmorillonit, %12.259 ile en yüksek verimi sağlamış, ancak kimyasal işlemler sonucunda yapısal bozulma ve aktif yüzey alanında ciddi kayıplar meydana gelmiştir. Özellikle baz işleminin, yüzey kimyasını perovskit oluşumu ve yük taşıma mekanizmalarıyla uyumsuz hale getirdiği tespit edilmiştir.

Genel olarak, minerallerin kimyasal işlemlere verdiği tepkiler, yapısal özelliklerine bağlı olarak değişiklikler göstermiştir. Sepiyolit ve hallosit, baz ve H_2O_2 işlemleri ile perovskit kristalizasyonu ve yük taşıma özelliklerinde belirgin iyileşmeler

göstermekte, buna karşılık, montmorillonit üzerinde uygulanan kimyasal işlemler, yapısal uyumsuzluklar nedeniyle verim üzerinde negatif etkiler oluşturmaktadır. Bu bulgular, PGH uygulamalarında mineral türüne ve işlem yöntemine özgü optimize edilmiş stratejilerin önemini vurgulamaktadır. Öte yandan PGH'lerde verimlerin yükselmesinin tek bir parametre olmayacağı ve asıl önemli hususunda kararlılık olduğu da unutulmamalıdır. Ancak yapılan bu çalışmada elde edilen bulgular, perovskit güneş hücreleri uygulamalarında bu malzemelerin kullanılabilmesi için önemli veri kaynağı oluşturmaktadır.

Bu bulgular ışığında elde edilen sonuçların geliştirilmesi adına bazı öneriler sunulabilir. Örneğin mineral türüne bağlı yaklaşımlar doğrultusunda, sepiyolit ve hallosit için baz ve H_2O_2 işlemleri optimize edilerek perovskit kristalizasyonu daha da geliştirilebilir. Öte yandan, montmorillonit üzerinde uygulanacak kimyasal işlemlerin yüzey özelliklerini koruyacak şekilde özenle seçilmesi ve alternatif modifikasyon yöntemlerinin araştırılması gerekmektedir. Kimyasal işlemlerde kullanılan pH, işlem süresi ve kimyasal konsantrasyon gibi parametrelerin etkileri daha detaylı olarak ele alınmalı ve fiziksel modifikasyon ya da kaplama teknikleri gibi alternatif yöntemlerin uygunluğu değerlendirilmelidir. Buna ek olarak kimyasal modifikasyon süreçleri, enerji verimliliği ve çevresel sürdürülebilirlik açısından optimize edilmelidir. Özellikle, daha çevre dostu ve ekonomik modifikasyon yöntemleri geliştirilebilir.

Öte yandan farklı kil türleri üzerine de araştırmalar yapılmalıdır. Sepiyolit, montmorillonit ve hallositin yanı sıra diğer kil türlerinin modifikasyon süreçleri ve potansiyel uygulama alanları araştırılabilir. Bu, daha çeşitlilik arz eden bir malzeme grubunun incelenmesini sağlar. Ayrıca, düşük maliyetli minerallerin, örneğin sepiyolit ve montmorillonitin, farklı perovskit formülasyonlarında ve hücre tasarımlarında performansı artırıcı etkileri test edilmelidir. Bu malzemelerin ticari ölçekli uygulamalara entegrasyonu için üretim süreçlerine uyumları da değerlendirilmelidir. Yapısal analizlerin kapsamını genişletmek adına, XRD ve BET analizlerinin yanı sıra TEM, FTIR ve yüzey kimyasını inceleyen diğer teknikler kullanılarak minerallerin modifikasyon sonrası meydana gelen değişimleri daha ayrıntılı şekilde incelenmelidir.

Sonuçları kısmında da vurgulandığı üzere PGH'lerde verimlerin yüksek olmasının yanı sıra en önemli parametrelerden bir de kararlılıktır. Modifiye edilmiş killerin PGH'lerde kullanıldığı durumlarda, hücrelerin kararlılığı ve çevresel etkileri (yaşam döngü analizi) değerlendirilmelidir.

Sonuç olarak, bu çalışma, modifiye edilmiş doğal killerin potansiyel uygulamalarına dair önemli bulgular ortaya koymuş ve bu malzemelerin yenilikçi enerji teknolojilerindeki olası kullanımları için bir temel oluşturmuştur.



KAYNAKLAR

- Amin, N., 2022, Principle of photovoltaics, In: Comprehensive Guide on Organic and Inorganic Solar Cells, Eds: Elsevier, p. 1-23.
- Bach, U., Lupo, D., Comte, P., Moser, J.-E., Weissörtel, F., Salbeck, J., Spreitzer, H. ve Grätzel, M., 1998, Solid-state dye-sensitized mesoporous TiO₂ solar cells with high photon-to-electron conversion efficiencies, *Nature*, 395 (6702), 583-585.
- Bhattacharyya, K. G. ve Gupta, S. S., 2008, Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: a review, *Advances in colloid and interface science*, 140 (2), 114-131.
- Bousmina, M., 2006, Study of intercalation and exfoliation processes in polymer nanocomposites, *Macromolecules*, 39 (12), 4259-4263.
- Burschka, J., Pellet, N., Moon, S.-J., Humphry-Baker, R., Gao, P., Nazeeruddin, M. K. ve Grätzel, M., 2013, Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells, *Nature*, 499 (7458), 316-319.
- Cat, Y., Baran, V., Afacan, G., Coşar, M. B. ve Özçelik, S., 2018, Investigation of electromagnetic interference shielding effectiveness of CZ grown ge optical windows, *Crystal Research and Technology*, 53 (8), 1800069.
- Chakhmouradian, A. R. ve Woodward, P. M., 2014, Celebrating 175 years of perovskite research: a tribute to Roger H. Mitchell, Springer. 41: 387-391.
- Chapin, D. M., Fuller, C. S. ve Pearson, G. L., 1954, A new silicon p-n junction photocell for converting solar radiation into electrical power, *Journal of applied physics*, 25 (5), 676.
- Chen, H., Geng, J., Zhang, Z., Jiang, R., Zhai, J. ve Zhang, J., 2021, The structure and properties of sepiolite with partial lattice ions substituted by aluminum ions, *Frontiers in Chemistry*, 9, 721225.
- Chen, W., Wu, Y., Liu, J., Qin, C., Yang, X., Islam, A., Cheng, Y.-B. ve Han, L., 2015, Hybrid interfacial layer leads to solid performance improvement of inverted perovskite solar cells, *Energy & Environmental Science*, 8 (2), 629-640.
- Churchman, G. ve Carr, R., 1975, The definition and nomenclature of halloysites, *Clays and Clay minerals*, 23, 382-388.
- Dandy, A. ve Nadiye-Tabbiruka, M., 1975, The effect of heating in vacuo on the microporosity of sepiolite, *Clays and Clay minerals*, 23, 428-430.
- Dlapa, P., Doerr, S., Lichner, L., Sir, M. ve Tesar, M., 2004, Effect of kaolinite and Ca-montmorillonite on the alleviation of soil water repellency, *Plant Soil and Environment*, 50 (8), 358-363.
- Drits, V., Besson, G. ve Muller, F., 1995, An improved model for structural transformations of heat-treated aluminous dioctahedral 2: 1 layer silicates, *Clays and Clay minerals*, 43, 718-731.
- Duan, E., Han, J., Song, Y., Guan, Y., Zhao, W., Yang, B. ve Guo, B., 2013, Adsorption of styrene on the hydrothermal-modified sepiolite, *Materials Letters*, 111, 150-153.
- Duarte, H. A., Lourenço, M. P., Heine, T. ve Guimarães, L., 2012, Clay mineral nanotubes: stability, structure and properties, *Stoichiometry and materials science—When numbers matter*, 3-24.
- Duc, M., Gaboriaud, F. ve Thomas, F., 2005, Sensitivity of the acid-base properties of clays to the methods of preparation and measurement: 1. Literature review, *Journal of colloid and interface science*, 289 (1), 139-147.

- Fan, Q., Shao, D., Lu, Y., Wu, W. ve Wang, X., 2009, Effect of pH, ionic strength, temperature and humic substances on the sorption of Ni (II) to Na-attapulgitite, *Chemical Engineering Journal*, 150 (1), 188-195.
- Galán, E., 1996, Properties and applications of palygorskite-sepiolite clays, *Clay Minerals*, 31 (4), 443-453.
- García-Romero, E. ve Suárez, M., 2013, Sepiolite-palygorskite: Textural study and genetic considerations, *Applied Clay Science*, 86, 129-144.
- Guimaraes, V., Teixeira, A. R., Lucas, M. S., Silva, A. M. ve Peres, J. A., 2019, Pillared interlayered natural clays as heterogeneous photocatalysts for H₂O₂-assisted treatment of a winery wastewater, *Separation and Purification Technology*, 228, 115768.
- Gul, M., Kotak, Y. ve Muneer, T., 2016, Review on recent trend of solar photovoltaic technology, *Energy Exploration & Exploitation*, 34 (4), 485-526.
- Gürses, A., Ejder-Korucu, M. ve Dogar, C., 2015, Introduction to polymer-clay nanocomposites.
- Han, B., Ji, G., Wu, S. ve Shen, J., 2003, Preparation and characterization of nylon 66/montmorillonite nanocomposites with co-treated montmorillonites, *European Polymer Journal*, 39 (8), 1641-1646.
- Hirwani, L., Chandrakar, V., Yadu, G. ve Oudhia, A., The Role of III-V Semiconductor Materials and Compounds in Thin film Solar Cell Technology from 2018 to 2023: A.
- Holger Spanggaard ve Krebs, F. C., 2004, A brief history of the development of organic and polymeric photovoltaics, *Materials*, 83 (2-3).
- Huang, H.-H., Shih, Y.-C., Wang, L. ve Lin, K.-F., 2019, Boosting the ultra-stable unencapsulated perovskite solar cells by using montmorillonite/CH₃NH₃PbI₃ nanocomposite as photoactive layer, *Energy & Environmental Science*, 12 (4), 1265-1273.
- Im, J.-H., Jang, I.-H., Pellet, N., Grätzel, M. ve Park, N.-G., 2014, Growth of CH₃NH₃PbI₃ cuboids with controlled size for high-efficiency perovskite solar cells, *Nature nanotechnology*, 9 (11), 927-932.
- Jena, A. K., Kulkarni, A. ve Miyasaka, T., 2019, Halide perovskite photovoltaics: background, status, and future prospects, *Chemical reviews*, 119 (5), 3036-3103.
- Jeon, N. J., Noh, J. H., Kim, Y. C., Yang, W. S., Ryu, S. ve Seok, S. I., 2014, Solvent engineering for high-performance inorganic-organic hybrid perovskite solar cells, *Nature materials*, 13 (9), 897-903.
- Jia, M., Dai, Y., Du, T. ve Liu, C., 2011, Preparation of magnetically modified sepiolite and adsorption of hexavalent chromium, *Environmental Chemistry*, 30 (9), 1546-1552.
- Jia, Z., Guo, B. ve Jia, D., 2014, Advances in rubber/halloysite nanotubes nanocomposites, *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 14 (2), 1758-1771.
- Kamble, R., Ghag, M., Gaikwad, S. ve Panda, B. K., 2012, Halloysite nanotubes and applications: a review, *Journal of advanced scientific research*, 3 (02), 25-29.
- Khatibi, A., Razi Astaraei, F. ve Ahmadi, M. H., 2019, Generation and combination of the solar cells: A current model review, *Energy Science & Engineering*, 7 (2), 305-322.
- Kim, H.-S., Lee, C.-R., Im, J.-H., Lee, K.-B., Moehl, T., Marchioro, A., Moon, S.-J., Humphry-Baker, R., Yum, J.-H. ve Moser, J. E., 2012, Lead iodide perovskite sensitized all-solid-state submicron thin film mesoscopic solar cell with efficiency exceeding 9%, *Scientific Reports*, 2 (1), 591.

- Kojima, A., Teshima, K., Miyasaka, T. ve Shirai, Y., 2006, Novel photoelectrochemical cell with mesoscopic electrodes sensitized by lead-halide compounds (2), *ECS Meeting Abstracts*, 397.
- Kojima, A., Teshima, K., Shirai, Y. ve Miyasaka, T., 2009, Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells, *Journal of the american chemical society*, 131 (17), 6050-6051.
- Komadel, P. ve Madejová, J., 2006, Acid activation of clay minerals, *Developments in clay science*, 1, 263-287.
- Ku, Z., Rong, Y., Xu, M., Liu, T. ve Han, H., 2013, Full printable processed mesoscopic CH₃NH₃PbI₃/TiO₂ heterojunction solar cells with carbon counter electrode, *Scientific Reports*, 3 (1), 3132.
- Kuo, M.-H., Neykova, N. ve Stachiv, I., 2024, Overview of the Recent Findings in the Perovskite-Type Structures Used for Solar Cells and Hydrogen Storage, *Energies*, 17 (18), 4755.
- Lee, M. M., Teuscher, J., Miyasaka, T., Murakami, T. N. ve Snaith, H. J., 2012, Efficient hybrid solar cells based on meso-superstructured organometal halide perovskites, *science*, 338 (6107), 643-647.
- Li, D., Scala, A. A. ve Ma, Y. H., 1996, Adsorption and characteristics of base-treated pillared clays, *Adsorption*, 2, 227-235.
- Li, W., Dong, H., Wang, L., Li, N., Guo, X., Li, J. ve Qiu, Y., 2014, Montmorillonite as bifunctional buffer layer material for hybrid perovskite solar cells with protection from corrosion and retarding recombination, *Journal of Materials Chemistry A*, 2 (33), 13587-13592.
- Liu, C., Huang, Y., YU, F., Sun, X., Xu, F., Wu, W. ve Zhong, M., 2013, Sepiolite Modification on Pb Adsorption Characteristics [J], *Environmental Chemistry*, 3211, 2 024-022 029.
- Liu, F., Li, Q. ve Li, Z., 2018, Hole-transporting materials for perovskite solar cells, *Asian Journal of Organic Chemistry*, 7 (11), 2182-2200.
- Liu, M., Shen, Y., Ao, P., Dai, L., Liu, Z. ve Zhou, C., 2014, The improvement of hemostatic and wound healing property of chitosan by halloysite nanotubes, *RSC Advances*, 4 (45), 23540-23553.
- Liu, M., Chang, Y., Yang, J., You, Y., He, R., Chen, T. ve Zhou, C., 2016, Functionalized halloysite nanotube by chitosan grafting for drug delivery of curcumin to achieve enhanced anticancer efficacy, *Journal of Materials Chemistry B*, 4 (13), 2253-2263.
- Liu, P., Du, M., Clode, P., Li, H., Liu, J. ve Leong, Y.-K., 2020, Surface chemistry, microstructure, and rheology of thixotropic 1-D sepiolite gels, *Clays and Clay minerals*, 68 (1), 9-22.
- Liu, Y., Yang, Z., Cui, D., Ren, X., Sun, J., Liu, X., Zhang, J., Wei, Q., Fan, H. ve Yu, F., 2015, Two-inch-sized perovskite CH₃NH₃PbX₃ (X= Cl, Br, I) crystals: growth and characterization, *Adv. Mater*, 27 (35), 5176-5183.
- Lvov, Y. ve Abdullayev, E., 2013, Functional polymer-clay nanotube composites with sustained release of chemical agents, *Progress in Polymer Science*, 38 (10-11), 1690-1719.
- Mao, H., Li, B., Yue, L., Wang, L., Yang, J. ve Gao, X., 2011, Aluminated mesoporous silica-pillared montmorillonite as acidic catalyst for catalytic cracking, *Applied Clay Science*, 53 (4), 676-683.
- Massaro, M., Lazzara, G., Milioto, S., Noto, R. ve Riela, S., 2017, Covalently modified halloysite clay nanotubes: synthesis, properties, biological and medical applications, *Journal of Materials Chemistry B*, 5 (16), 2867-2882.

- Massaro, M., Cavallaro, G., Colletti, C. G., Lazzara, G., Milioto, S., Noto, R. ve Riela, S., 2018, Chemical modification of halloysite nanotubes for controlled loading and release, *Journal of Materials Chemistry B*, 6 (21), 3415-3433.
- Mei, A., Li, X., Liu, L., Ku, Z., Liu, T., Rong, Y., Xu, M., Hu, M., Chen, J. ve Yang, Y., 2014, A hole-conductor-free, fully printable mesoscopic perovskite solar cell with high stability, *science*, 345 (6194), 295-298.
- Meunier, A., 2006, Why are clay minerals small?, *Clay Minerals*, 41 (2), 551-566.
- Mitzi, D. B., Feild, C., Harrison, W. ve Guloy, A., 1994, Conducting tin halides with a layered organic-based perovskite structure, *Nature*, 369 (6480), 467-469.
- Mokhtar, M. Z., Altujjar, A., Wang, B., Chen, Q., Ke, J. C.-R., Cai, R., Zibouche, N., Spencer, B. F., Jacobs, J. ve Thomas, A. G., 2022, Spherical hydroxyapatite nanoparticle scaffolds for reduced lead release from damaged perovskite solar cells, *Communications Materials*, 3 (1), 77.
- Murray, H. H., 2000, Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: a general overview, *Applied Clay Science*, 17 (5-6), 207-221.
- Murray, H. H., Pozo, M. ve Galán, E., 2011, An introduction to palygorskite and sepiolite deposits—location, geology and uses, In: *Developments in clay science*, Eds: Elsevier, p. 85-99.
- Navrátilová, Z. ve Mucha, M., 2015, Organo-montmorillonites as carbon paste electrode modifiers, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 19, 2013-2022.
- Nirwan, J., Farhaj, S., Chaudhary, M. M., Khizer, Z., Hasan, S. S., Angelis-Dimakis, A., Gill, A., Rasheed, H., Abbas, N. ve Arshad, M. S., 2020, Exploration of a new source of sustainable nanomaterial from the koh-e-suleiman mountain range of pakistan for industrial applications, *Scientific Reports*, 10 (1), 577.
- Noh, J. H., Im, S. H., Heo, J. H., Mandal, T. N. ve Seok, S. I., 2013, Chemical management for colorful, efficient, and stable inorganic-organic hybrid nanostructured solar cells, *Nano letters*, 13 (4), 1764-1769.
- O'regan, B. ve Grätzel, M., 1991, A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films, *Nature*, 353 (6346), 737-740.
- Park, J., Kim, J., Yun, H.-S., Paik, M. J., Noh, E., Mun, H. J., Kim, M. G., Shin, T. J. ve Seok, S. I., 2023, Controlled growth of perovskite layers with volatile alkylammonium chlorides, *Nature*, 616 (7958), 724-730.
- Pellet, N., Gao, P., Gregori, G., Yang, T. Y., Nazeeruddin, M. K., Maier, J. ve Grätzel, M., 2014, Mixed-organic-cation Perovskite photovoltaics for enhanced solar-light harvesting, *Angewandte Chemie International Edition*, 53 (12), 3151-3157.
- Razza, S., Castro-Hermosa, S., Di Carlo, A. ve Brown, T. M., 2016, Research Update: Large-area deposition, coating, printing, and processing techniques for the upscaling of perovskite solar cell technology, *Apl Materials*, 4 (9).
- Rong, Y., Ku, Z., Xu, M., Liu, L., Hu, M., Yang, Y., Chen, J., Mei, A., Liu, T. ve Han, H., 2014, Efficient monolithic quasi-solid-state dye-sensitized solar cells based on poly (ionic liquids) and carbon counter electrodes, *RSC Advances*, 4 (18), 9271-9274.
- Rong, Y., Tang, Z., Zhao, Y., Zhong, X., Venkatesan, S., Graham, H., Patton, M., Jing, Y., Guloy, A. M. ve Yao, Y., 2015, Solvent engineering towards controlled grain growth in perovskite planar heterojunction solar cells, *Nanoscale*, 7 (24), 10595-10599.
- Roy, P., Ghosh, A., Barclay, F., Khare, A. ve Cuce, E., 2022, Perovskite solar cells: a review of the recent advances, *Coatings*, 12 (8), 1089.

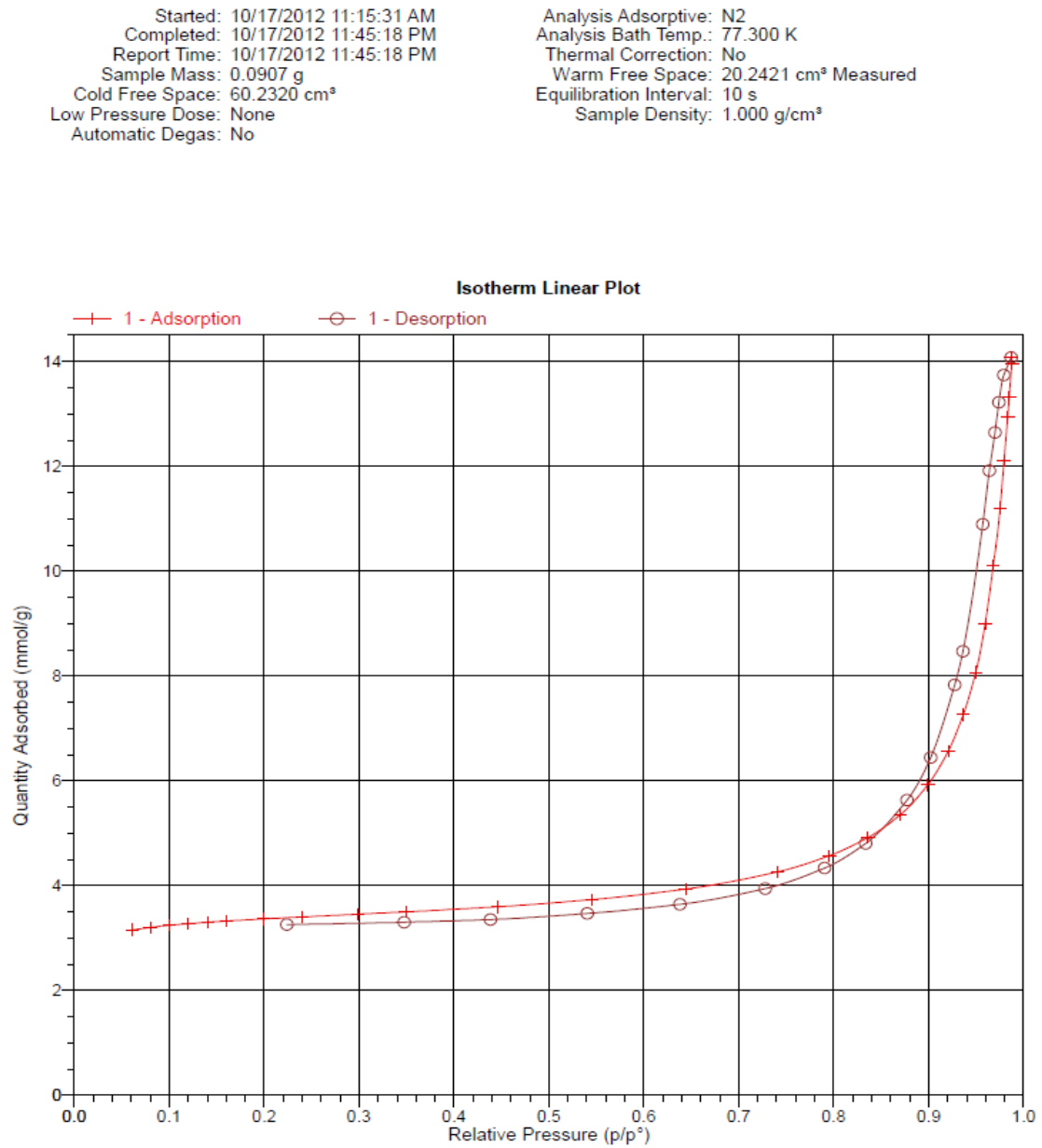
- Saki, H., Alemayehu, E., Schomburg, J. ve Lennartz, B., 2019, Halloysite nanotubes as adsorptive material for phosphate removal from aqueous solution, *Water*, 11 (2), 203.
- Saliba, M., Correa-Baena, J.-P., Wolff, C. M., Stolterfoht, M., Phung, N., Albrecht, S., Neher, D. ve Abate, A., 2018, How to Make over 20% Efficient Perovskite Solar Cells in Regular (n-i-p) and Inverted (p-i-n) Architectures, *Chemistry of Materials*, 30 (13), 4193-4201.
- Schultz, L. G., 1969, Lithium and potassium absorption, dehydroxylation temperature, and structural water content of aluminous smectites, *Clays and Clay minerals*, 17, 115-149.
- Selver, Ş., 2024, A Comparative Study On Poly-Si Thin Film Solar Cells Characterization Validated By Machine Learning.
- Shah, L. A., da Silva Valenzuela, M. d. G., Farooq, M., Khattak, S. A. ve Díaz, F. R. V., 2018, Influence of preparation methods on textural properties of purified bentonite, *Applied Clay Science*, 162, 155-164.
- Song, Z., Wathage, S. C., Phillips, A. B. ve Heben, M. J., 2016, Pathways toward high-performance perovskite solar cells: review of recent advances in organo-metal halide perovskites for photovoltaic applications, *Journal of photonics for energy*, 6 (2), 022001-022001.
- Svedberg, A. ve Lindström, T., 2012, Improvement of the retention-formation relationship using three-component retention aid systems, *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, 27 (1), 86-92.
- Swarnakar, R., Brandt, K. B. ve Kydd, R. A., 1996, Catalytic activity of Ti-and Al-pillared montmorillonite and beidellite for cumene cracking and hydrocracking, *Applied Catalysis A: General*, 142 (1), 61-71.
- Theng, B. K. G., 2012, Formation and properties of clay-polymer complexes, Elsevier, p.
- Usman, M., Byrne, J., Chaudhary, A., Orsetti, S., Hanna, K., Ruby, C., Kappler, A. ve Haderlein, S., 2018, Magnetite and green rust: synthesis, properties, and environmental applications of mixed-valent iron minerals, *Chemical reviews*, 118 (7), 3251-3304.
- Vağzoğullar, A. Ğ., Uğurlu, M. ve Kula, Ğ., 2015, Comparing adsorption activity of raw Sepiolite and CTAB modified Sepiolite: Kinetic and adsorption study for removal of Hg⁺, *International Journal of Environment*, 4 (4), 19-31.
- Valentín, J., López-Manchado, M., Rodríguez, A., Posadas, P. ve Ibarra, L., 2007, Novel anhydrous unfolded structure by heating of acid pre-treated sepiolite, *Applied Clay Science*, 36 (4), 245-255.
- Wang, K.-C., Jeng, J.-Y., Shen, P.-S., Chang, Y.-C., Diao, E. W.-G., Tsai, C.-H., Chao, T.-Y., Hsu, H.-C., Lin, P.-Y. ve Chen, P., 2014a, P-type mesoscopic nickel oxide/organometallic perovskite heterojunction solar cells, *Scientific Reports*, 4 (1), 4756.
- Wang, K.-C., Shen, P.-S., Li, M.-H., Chen, S., Lin, M.-W., Chen, P. ve Guo, T.-F., 2014b, Low-temperature sputtered nickel oxide compact thin film as effective electron blocking layer for mesoscopic NiO/CH₃NH₃PbI₃ perovskite heterojunction solar cells, *ACS applied materials & interfaces*, 6 (15), 11851-11858.
- Wang, R., Mujahid, M., Duan, Y., Wang, Z. K., Xue, J. ve Yang, Y., 2019, A review of perovskites solar cell stability, *Advanced Functional Materials*, 29 (47), 1808843.

- Wang, Z., Liao, L., Hursthouse, A., Song, N. ve Ren, B., 2018, Sepiolite-based adsorbents for the removal of potentially toxic elements from water: A strategic review for the case of environmental contamination in Hunan, China, *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 15 (8), 1653.
- Warr, L. N., 2021, IMA–CNMNC approved mineral symbols, *Mineralogical Magazine*, 85 (3), 291-320.
- Xie, H., Zhang, Y., Xu, J., Zhu, Y., Pan, Y., Zhang, C. ve Yin, X., 2023, Two-dimensional MXene explores ways for applications in perovskite solar cells: a critical review, *Journal of Alloys and Compounds*, 173320.
- Xu, Y., Liang, X., Sun, G., Sun, Y., Qin, X. ve Wang, L., 2009, Surface chemical characteristics of sepiolites and their adsorption mechanisms of Pb^{2+} , Cd^{2+} and Cu^{2+} , *J Agro-Environ Sci*, 28 (10), 2057-2063.
- Yaghmaeiyan, N., Mirzaei, M. ve Delghavi, R., 2022, Montmorillonite clay: Introduction and evaluation of its applications in different organic syntheses as catalyst: A review, *Results in Chemistry*, 4, 100549.
- Yang, W. S., Noh, J. H., Jeon, N. J., Kim, Y. C., Ryu, S., Seo, J. ve Seok, S. I., 2015, High-performance photovoltaic perovskite layers fabricated through intramolecular exchange, *science*, 348 (6240), 1234-1237.
- Yang, X., Zhou, Y., Hu, J., Zheng, Q., Zhao, Y., Lv, G. ve Liao, L., 2024, Clay minerals and clay-based materials for heavy metals pollution control, *Science of The Total Environment*, 176193.
- Yebra-Rodriguez, A., Martin-Ramos, J., Del Rey, F., Viseras, C. ve Lopez-Galindo, A., 2003, Effect of acid treatment on the structure of sepiolite, *Clay Minerals*, 38 (3), 353-360.
- Yenel, E., 2018, Sepiyolit temelli iskelet yapısına sahip yüksek verimli yeni nesil perovskit güneş hücrelerinin üretimi.
- Yenel, E., Dölek, G., Bütün, B. N. ve Kuş, M., 2023, Improved efficiency and stability of perovskite solar cells based on clays, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 34 (36), 2282.
- Yenel, E. ve Kus, M., 2023, A novel natural scaffold layer improving efficiency, stability and reproducibility of Perovskite solar cells, *Scientific Reports*, 13 (1), 4319.
- Zhang, X., Yang, G. ve Lin, J., 2006, Synthesis, rheology, and morphology of nylon-11/layered silicate nanocomposite, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 44 (15), 2161-2172.
- Zhao, J., Wang, A. ve Green, M. A., 2001, High-efficiency PERL and PERT silicon solar cells on FZ and MCZ substrates, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 65 (1-4), 429-435.
- Zhuang, G., Zhang, H., Wu, H., Zhang, Z. ve Liao, L., 2017, Influence of the surfactants' nature on the structure and rheology of organo-montmorillonite in oil-based drilling fluids, *Applied Clay Science*, 135, 244-252.
- Zhuang, G., Gao, J., Peng, S. ve Zhang, Z., 2019, Synergistically using layered and fibrous organoclays to enhance the rheological properties of oil-based drilling fluids, *Applied Clay Science*, 172, 40-48.

EKLER

Ekler kısmında tez içerisinde tablolar halinde sunulmuş BET analizlerinin izoterm ve yüzey alanı grafikleri bilgi amaçlı verilmiştir.

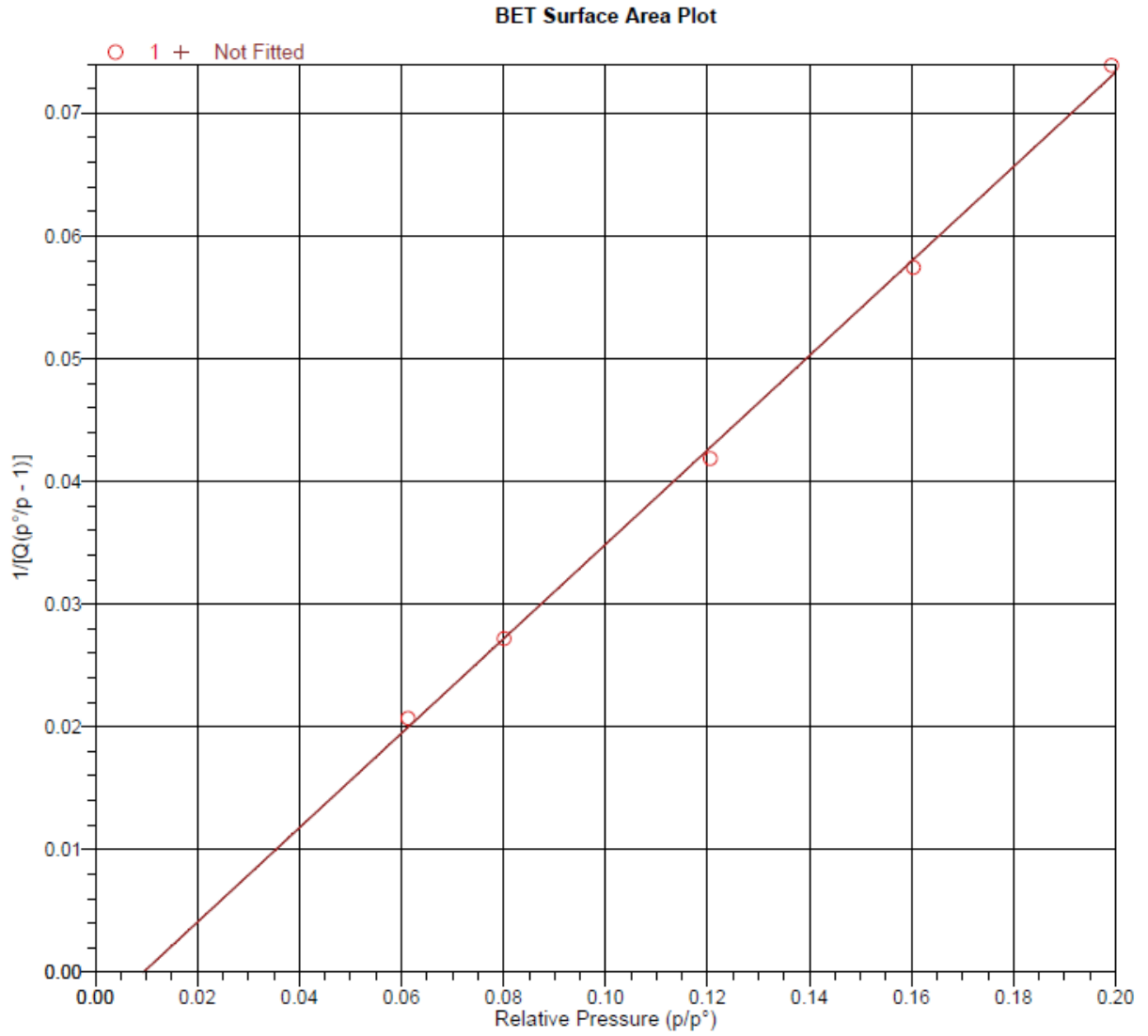
Sepiyolite ait izoterm doğrusal grafiği ve BET yüzey alanı grafiği aşağıda sunulmuştur.



Şekil 5.1 Sepiyolite ait izoterm doğrusal grafiği

Started: 10/17/2012 11:15:31 AM
 Completed: 10/17/2012 11:45:18 PM
 Report Time: 10/17/2012 11:45:18 PM
 Sample Mass: 0.0907 g
 Cold Free Space: 60.2320 cm³
 Low Pressure Dose: None
 Automatic Degas: No

Analysis Adsorptive: N2
 Analysis Bath Temp.: 77.300 K
 Thermal Correction: No
 Warm Free Space: 20.2421 cm³ Measured
 Equilibration Interval: 10 s
 Sample Density: 1.000 g/cm³

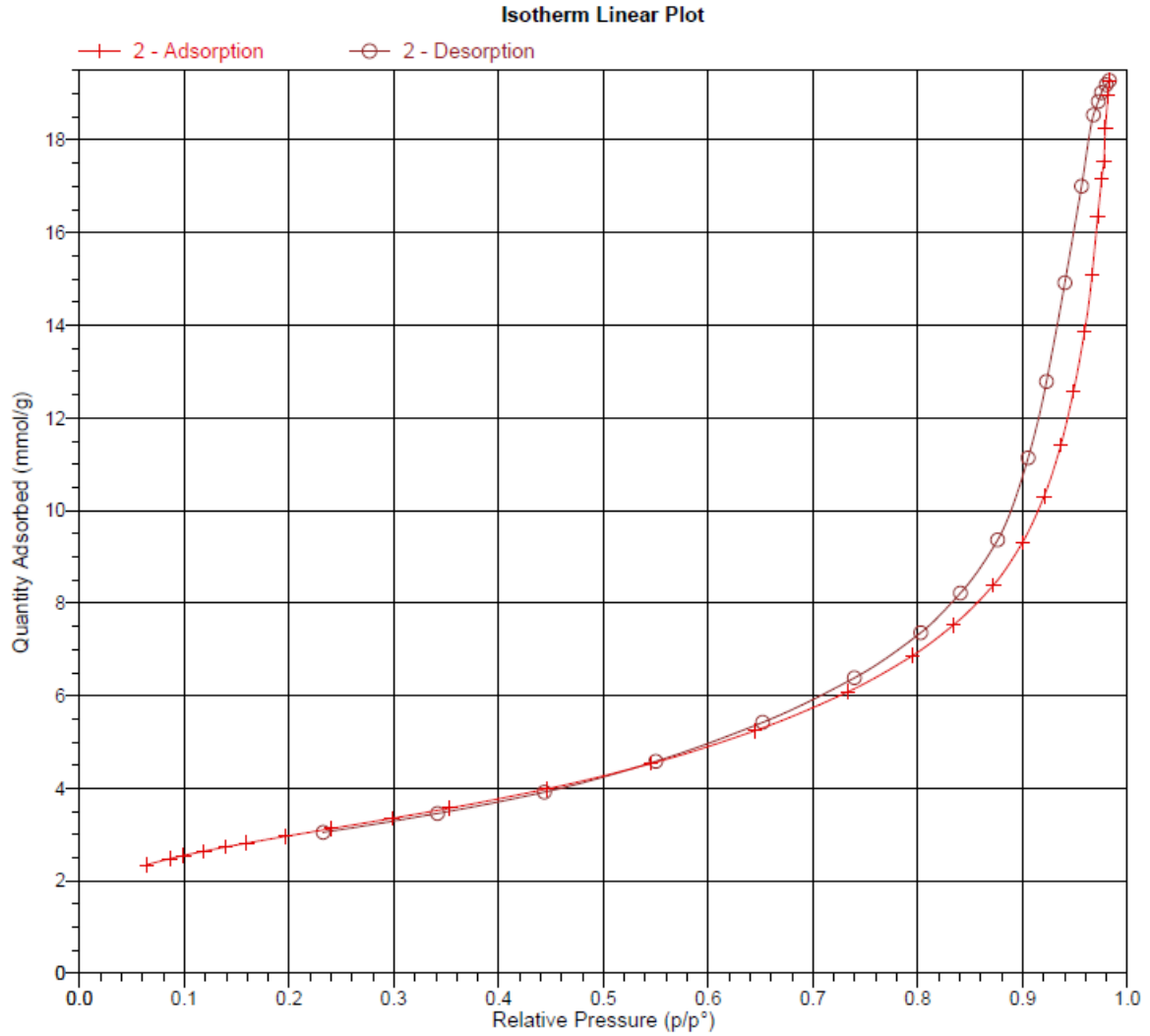


Şekil 5.2 Sepiyolite ait BET yüzey alanı grafiği

Asit ile muamele edilmiş sepiyolite ait izoterm doğrusal grafiği ve BET yüzey alanı grafiği aşağıda sunulmuştur.

Started: 10/17/2012 11:15:31 AM
 Completed: 10/17/2012 11:45:19 PM
 Report Time: 10/17/2012 11:45:19 PM
 Sample Mass: 0.3288 g
 Cold Free Space: 60.2573 cm³
 Low Pressure Dose: None
 Automatic Degas: No

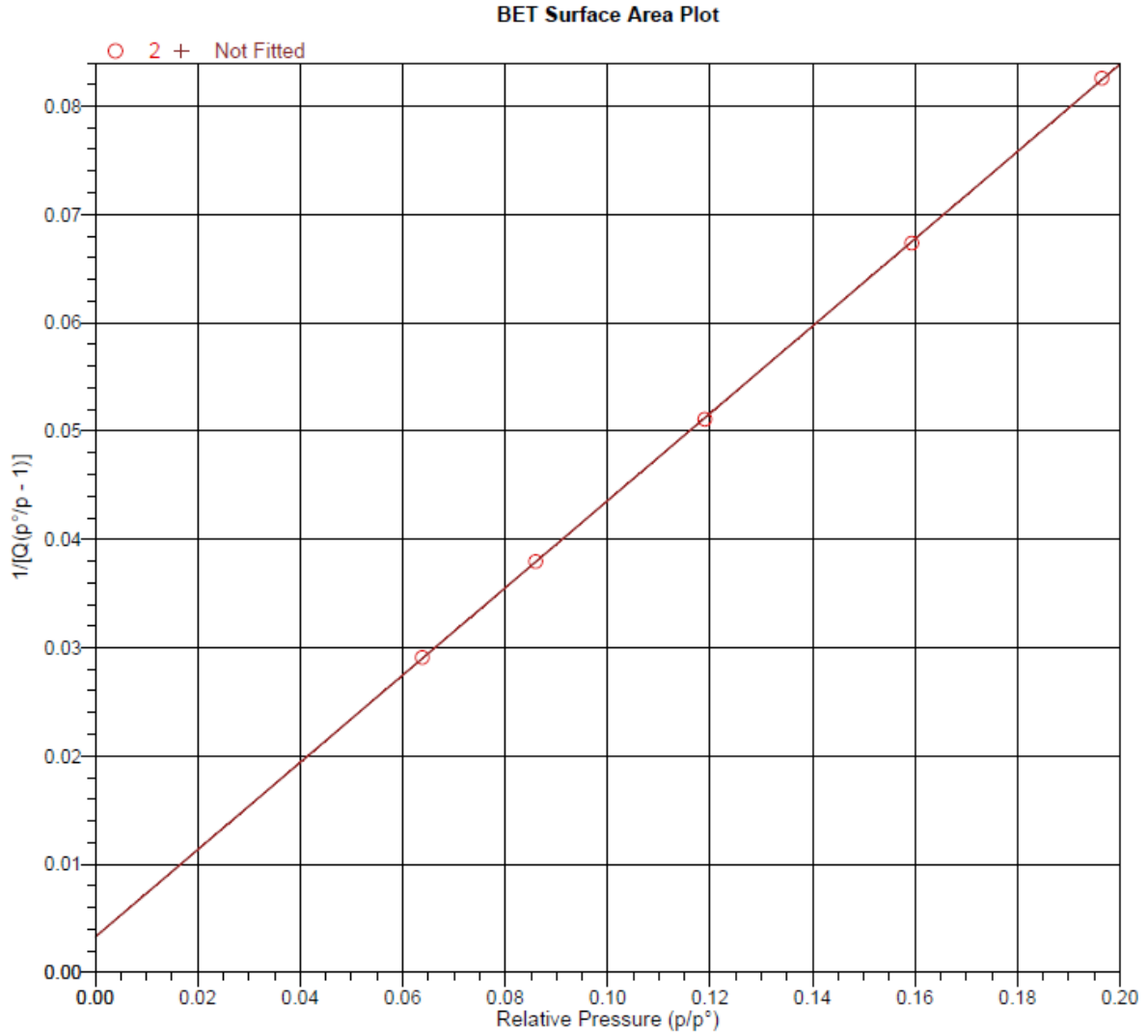
Analysis Adsorptive: N₂
 Analysis Bath Temp.: 77.300 K
 Thermal Correction: No
 Warm Free Space: 20.2230 cm³ Measured
 Equilibration Interval: 10 s
 Sample Density: 1.000 g/cm³



Şekil 5.3 Asit ile muamele edilmiş sepiyolite ait izoterm doğrusal grafiği

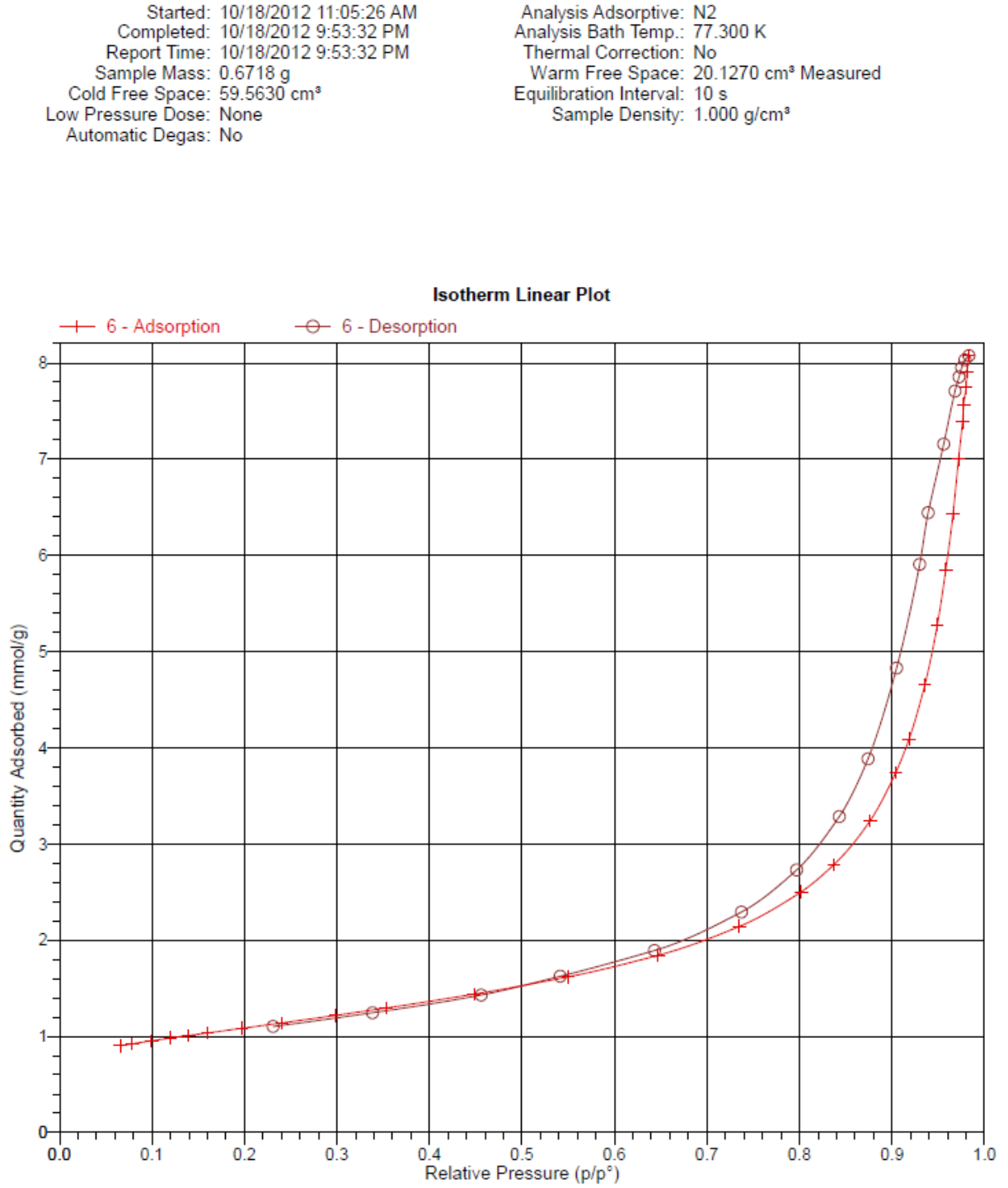
Started: 10/17/2012 11:15:31 AM
 Completed: 10/17/2012 11:45:19 PM
 Report Time: 10/17/2012 11:45:19 PM
 Sample Mass: 0.3288 g
 Cold Free Space: 60.2573 cm³
 Low Pressure Dose: None
 Automatic Degas: No

Analysis Adsorptive: N₂
 Analysis Bath Temp.: 77.300 K
 Thermal Correction: No
 Warm Free Space: 20.2230 cm³ Measured
 Equilibration Interval: 10 s
 Sample Density: 1.000 g/cm³



Şekil 5.4 Asit ile muamele edilmiş sepiyolite ait BET yüzey alanı grafiği

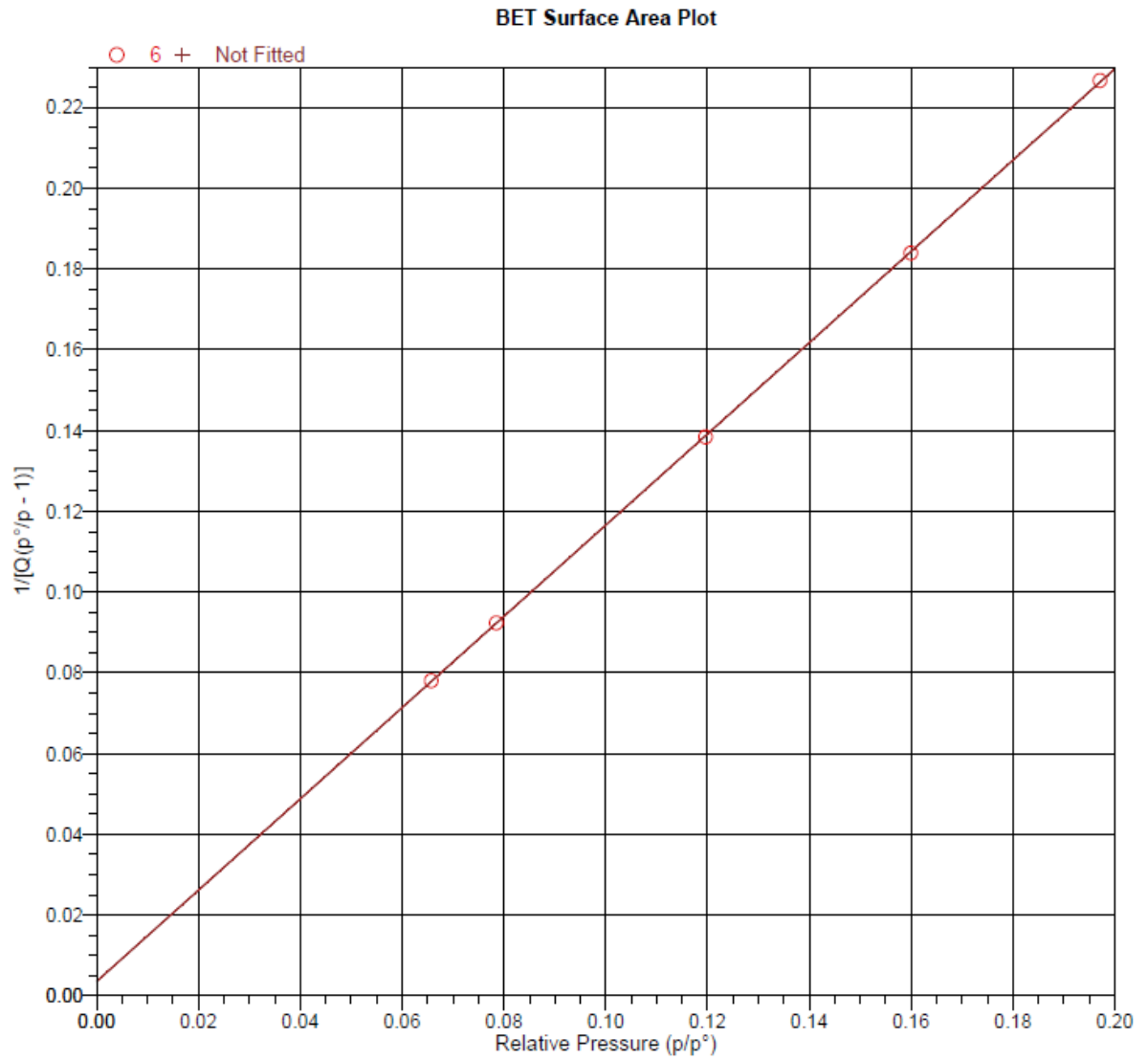
Baz ile muamele edilmiş sepiyolite ait izoterm doğrusal grafiği ve BET yüzey alanı grafiği aşağıda sunulmuştur.



Şekil 5.6 Baz ile muamele edilmiş sepiyolite ait izoterm doğrusal grafiği

Started: 10/18/2012 11:05:26 AM
 Completed: 10/18/2012 9:53:32 PM
 Report Time: 10/18/2012 9:53:32 PM
 Sample Mass: 0.6718 g
 Cold Free Space: 59.5630 cm³
 Low Pressure Dose: None
 Automatic Degas: No

Analysis Adsorptive: N2
 Analysis Bath Temp.: 77.300 K
 Thermal Correction: No
 Warm Free Space: 20.1270 cm³ Measured
 Equilibration Interval: 10 s
 Sample Density: 1.000 g/cm³

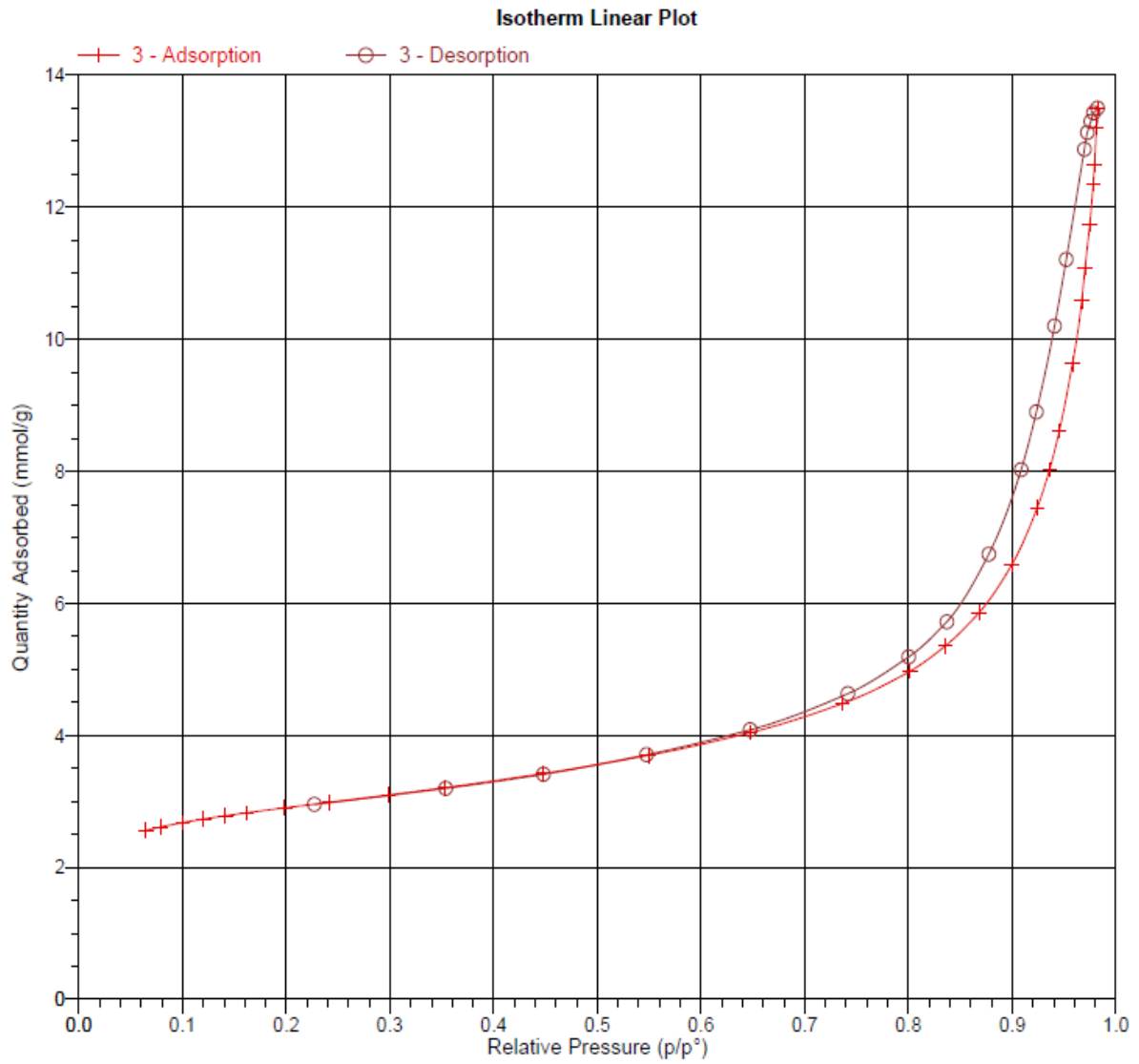


Şekil 5.7 Baz ile muamele edilmiş sepiyolite ait BET yüzey alanı grafiği

H₂O₂ ile muamele edilmiş sepiyolite ait izoterm doğrusal grafiği ve BET yüzey alanı grafiği aşağıda sunulmuştur.

Started: 10/17/2012 11:15:31 AM
 Completed: 10/17/2012 11:45:19 PM
 Report Time: 10/17/2012 11:45:19 PM
 Sample Mass: 0.3902 g
 Cold Free Space: 60.5413 cm³
 Low Pressure Dose: None
 Automatic Degas: No

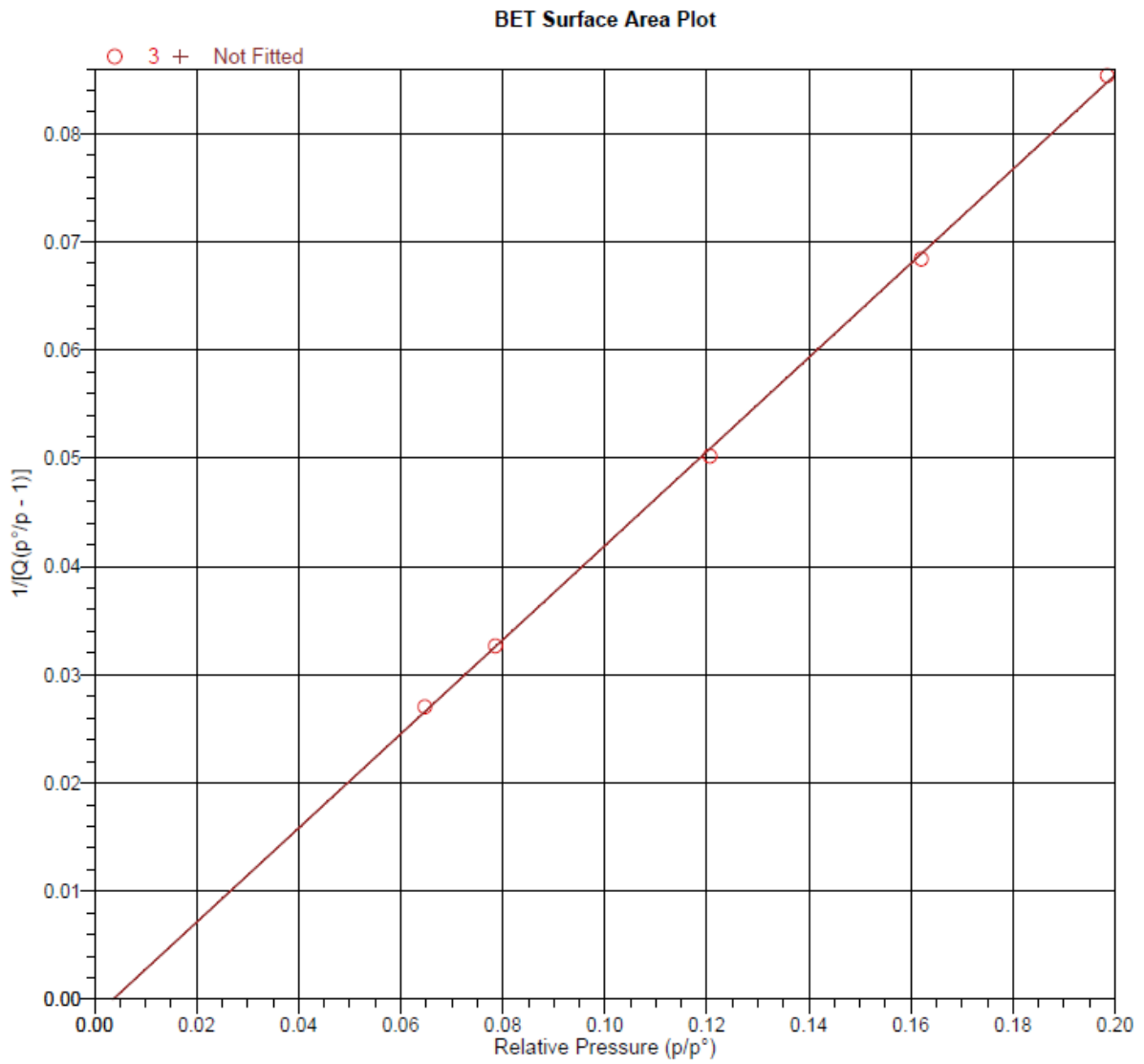
Analysis Adsorptive: N₂
 Analysis Bath Temp.: 77.300 K
 Thermal Correction: No
 Warm Free Space: 20.2115 cm³ Measured
 Equilibration Interval: 10 s
 Sample Density: 1.000 g/cm³



Şekil 5.8 H₂O₂ ile muamele edilmiş sepiyolite ait izoterm doğrusal grafiği

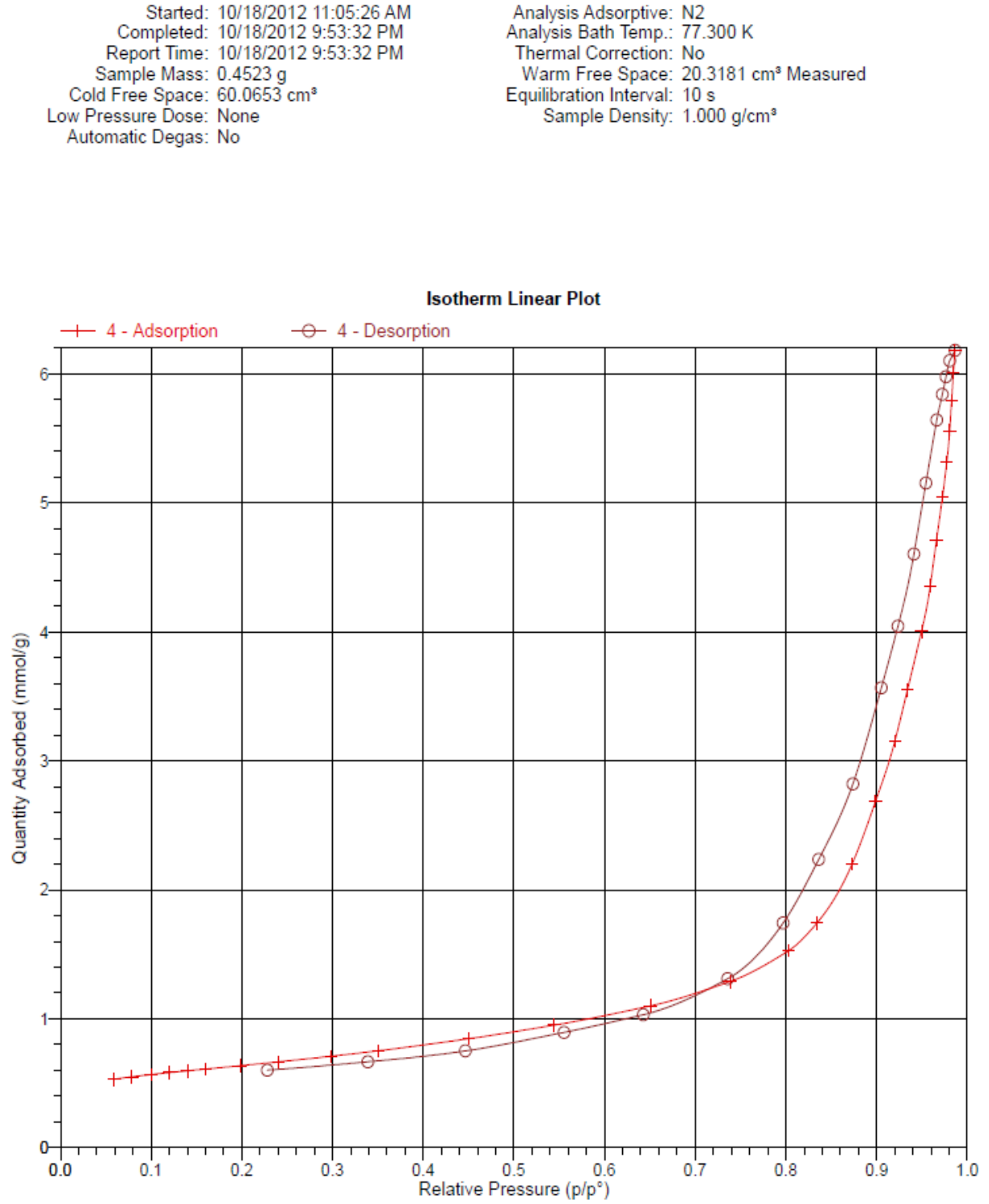
Started: 10/17/2012 11:15:31 AM
 Completed: 10/17/2012 11:45:19 PM
 Report Time: 10/17/2012 11:45:19 PM
 Sample Mass: 0.3902 g
 Cold Free Space: 60.5413 cm³
 Low Pressure Dose: None
 Automatic Degas: No

Analysis Adsorptive: N₂
 Analysis Bath Temp.: 77.300 K
 Thermal Correction: No
 Warm Free Space: 20.2115 cm³ Measured
 Equilibration Interval: 10 s
 Sample Density: 1.000 g/cm³



Şekil 5.9 H₂O₂ ile muamele edilmiş sepiyolite ait BET yüzey alanı grafiği

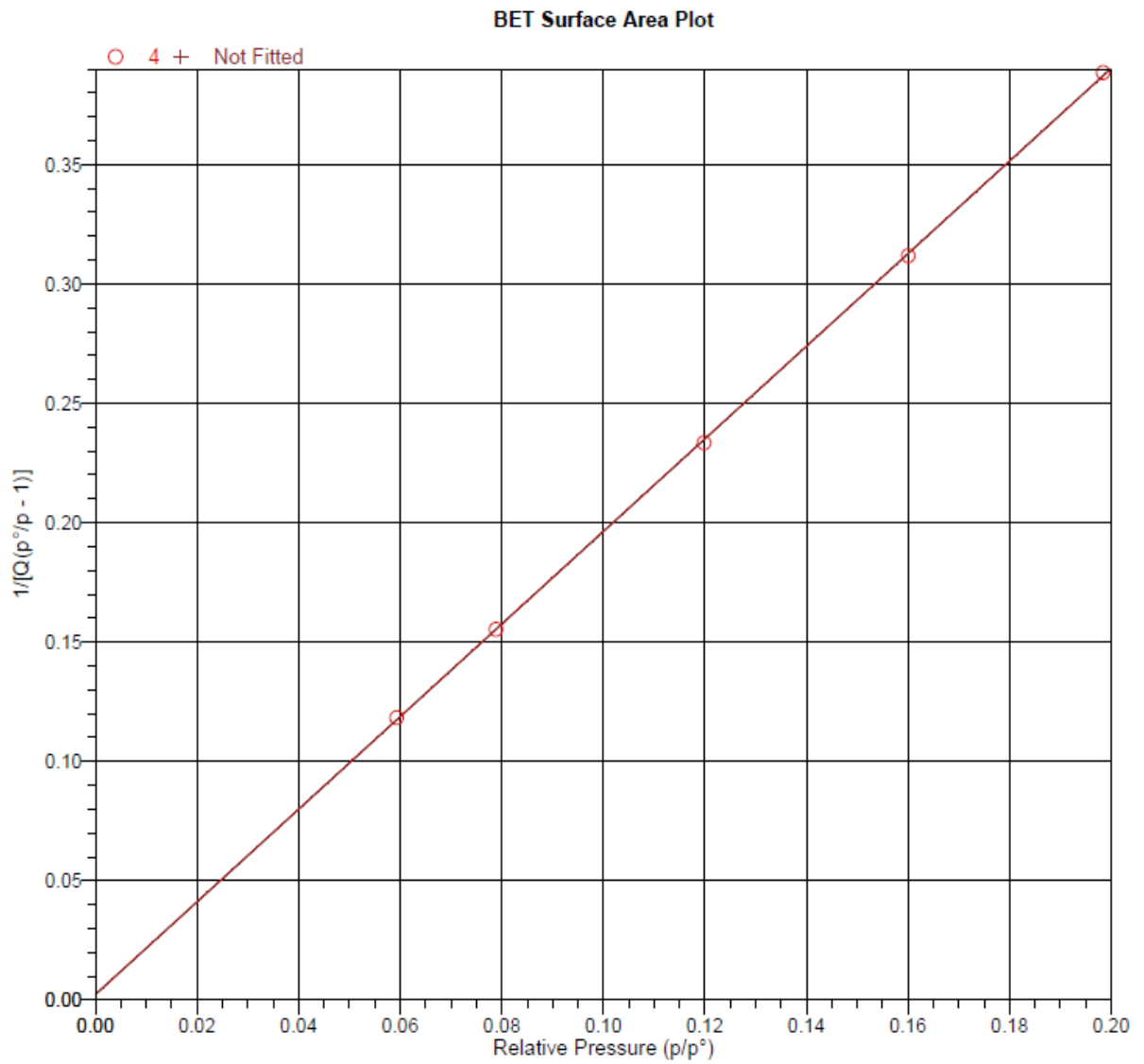
Hallosite ait izoterm doğrusal grafiği ve BET yüzey alanı grafiği aşağıda sunulmuştur.



Şekil 5.10 Hallosite ait izoterm doğrusal grafiği

Started: 10/18/2012 11:05:26 AM
 Completed: 10/18/2012 9:53:32 PM
 Report Time: 10/18/2012 9:53:32 PM
 Sample Mass: 0.4523 g
 Cold Free Space: 60.0653 cm³
 Low Pressure Dose: None
 Automatic Degas: No

Analysis Adsorptive: N₂
 Analysis Bath Temp.: 77.300 K
 Thermal Correction: No
 Warm Free Space: 20.3181 cm³ Measured
 Equilibration Interval: 10 s
 Sample Density: 1.000 g/cm³

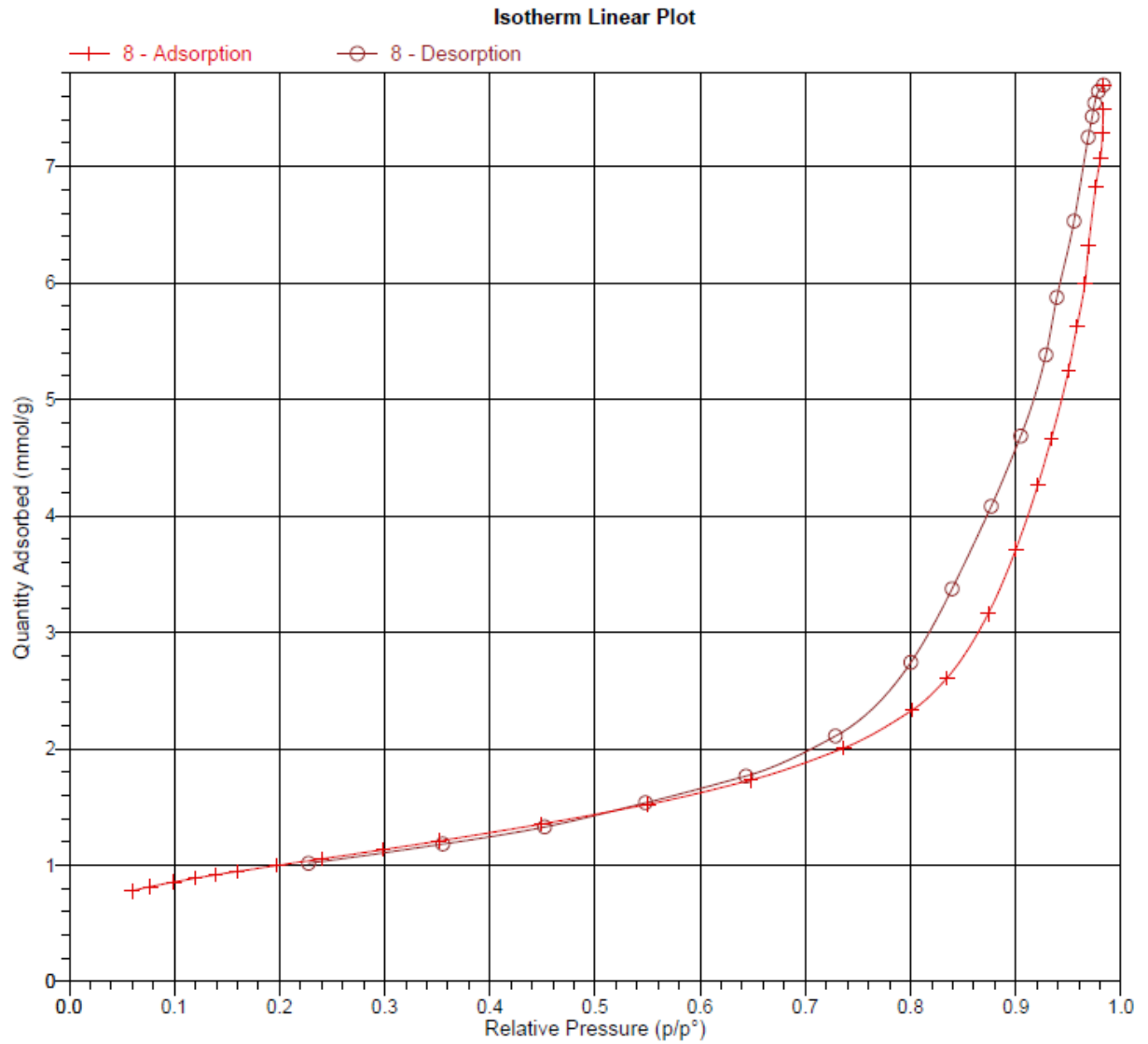


Şekil 5.11 Hallosite ait BET yüzey alanı grafiği

Asit ile muamele edilmiş hallosite ait izoterm doğrusal grafiği ve BET yüzey alanı grafiği aşağıda sunulmuştur.

Started: 10/24/2012 6:00:09 AM
 Completed: 10/24/2012 4:27:48 PM
 Report Time: 10/24/2012 4:27:48 PM
 Sample Mass: 0.5069 g
 Cold Free Space: 59.0819 cm³
 Low Pressure Dose: None
 Automatic Degas: No

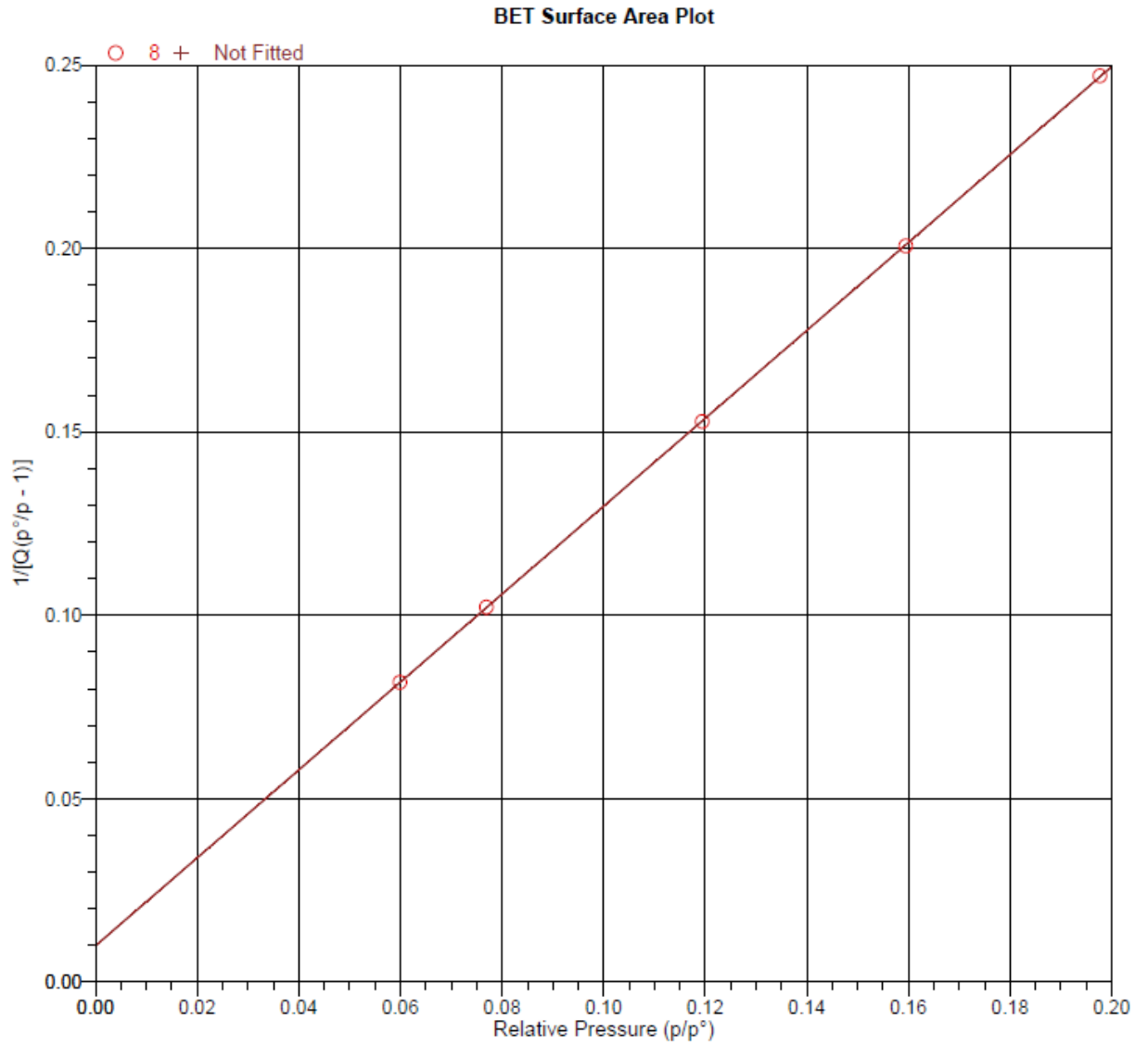
Analysis Adsorptive: N2
 Analysis Bath Temp.: 77.300 K
 Thermal Correction: No
 Warm Free Space: 20.2404 cm³ Measured
 Equilibration Interval: 10 s
 Sample Density: 1.000 g/cm³



Şekil 5.12 Asit ile muamele edilmiş hallosite ait izoterm doğrusal grafiği

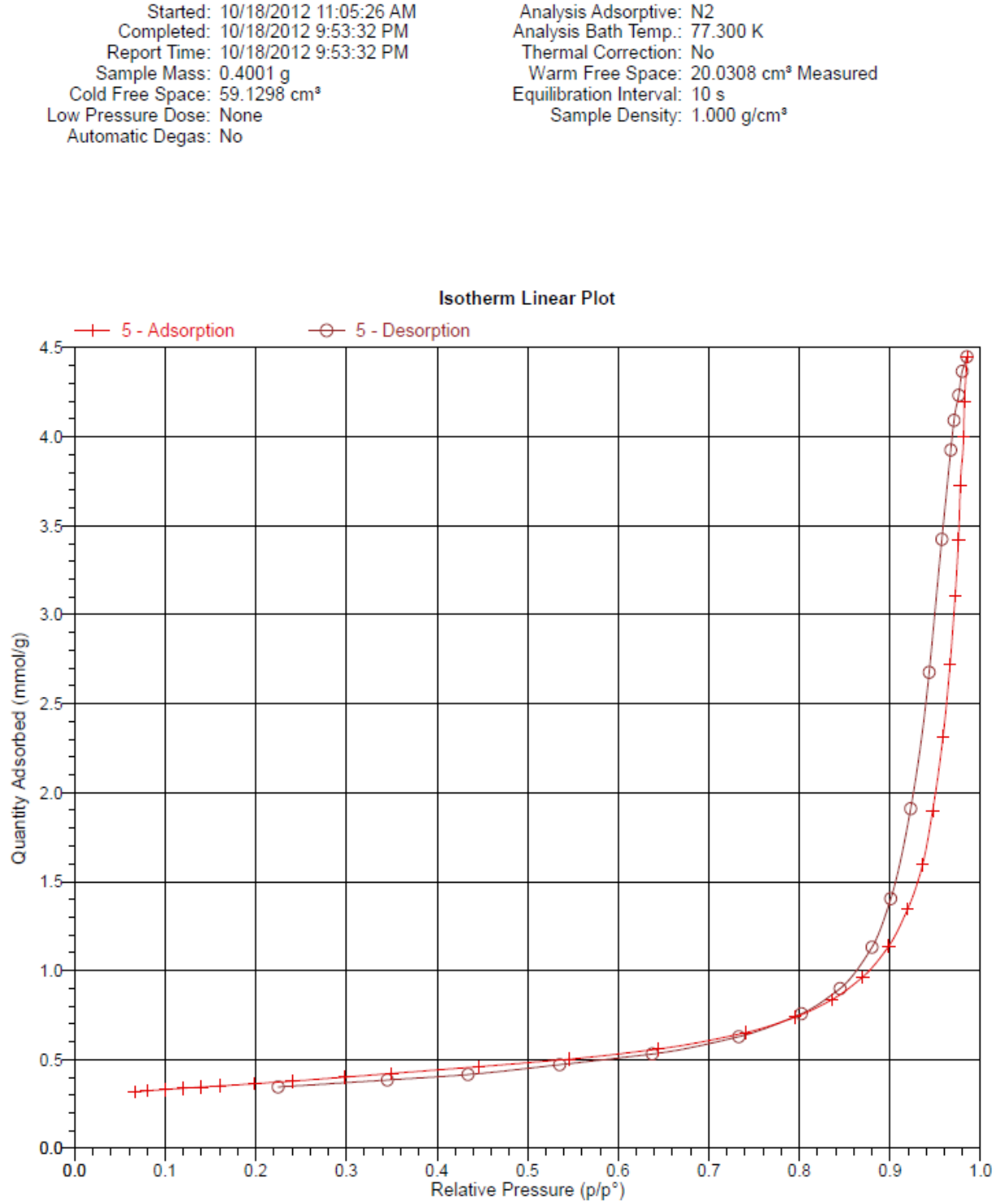
Started: 10/24/2012 6:00:09 AM
 Completed: 10/24/2012 4:27:48 PM
 Report Time: 10/24/2012 4:27:48 PM
 Sample Mass: 0.5069 g
 Cold Free Space: 59.0819 cm³
 Low Pressure Dose: None
 Automatic Degas: No

Analysis Adsorptive: N2
 Analysis Bath Temp.: 77.300 K
 Thermal Correction: No
 Warm Free Space: 20.2404 cm³ Measured
 Equilibration Interval: 10 s
 Sample Density: 1.000 g/cm³



Şekil 5.13 Asit ile muamele edilmiş hallosite ait BET yüzey alanı grafiği

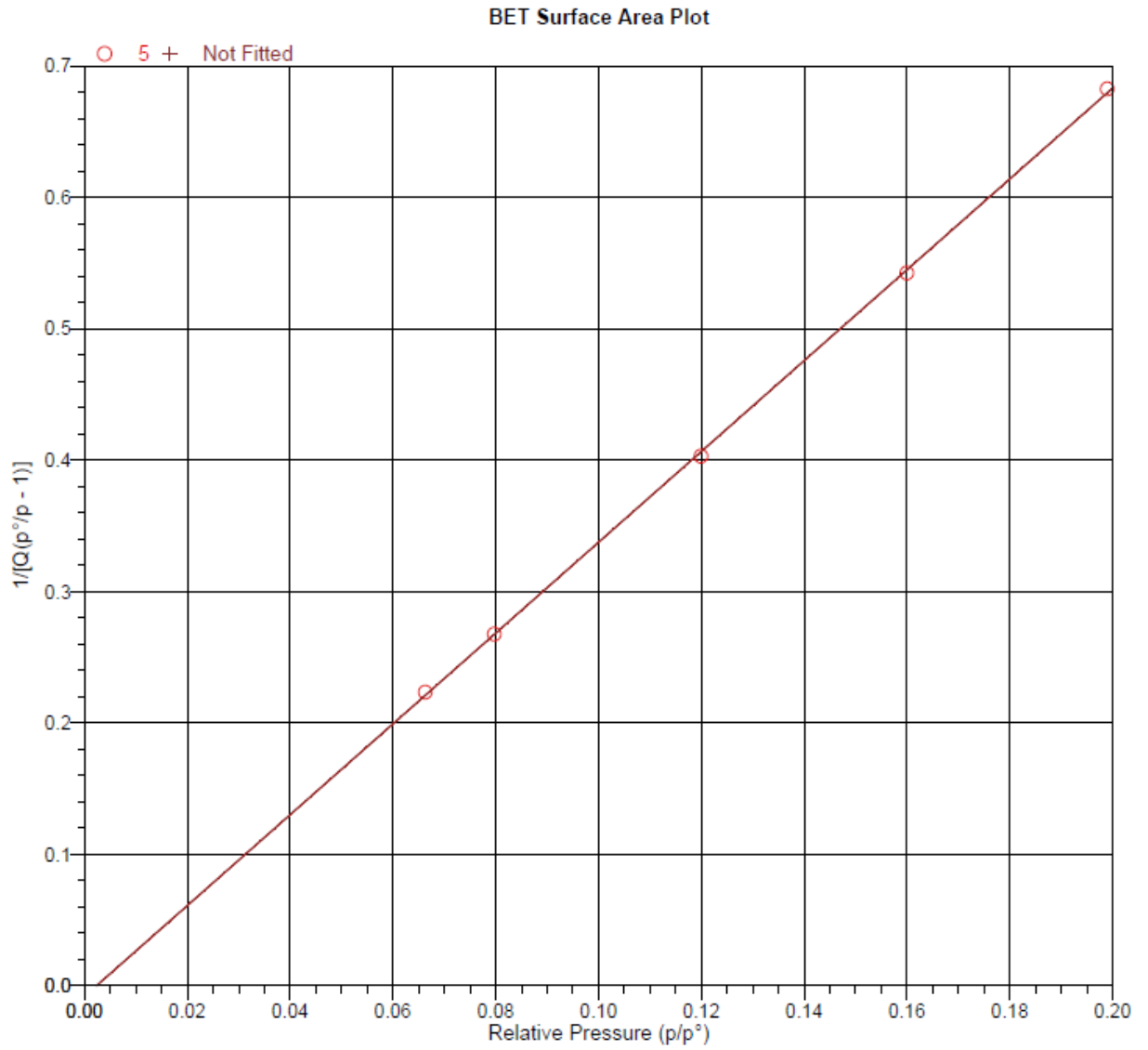
Baz ile muamele edilmiş hallosite ait izoterm doğrusal grafiği ve BET yüzey alanı grafiği aşağıda sunulmuştur.



Şekil 5.14 Baz ile muamele edilmiş hallosite ait izoterm doğrusal grafiği

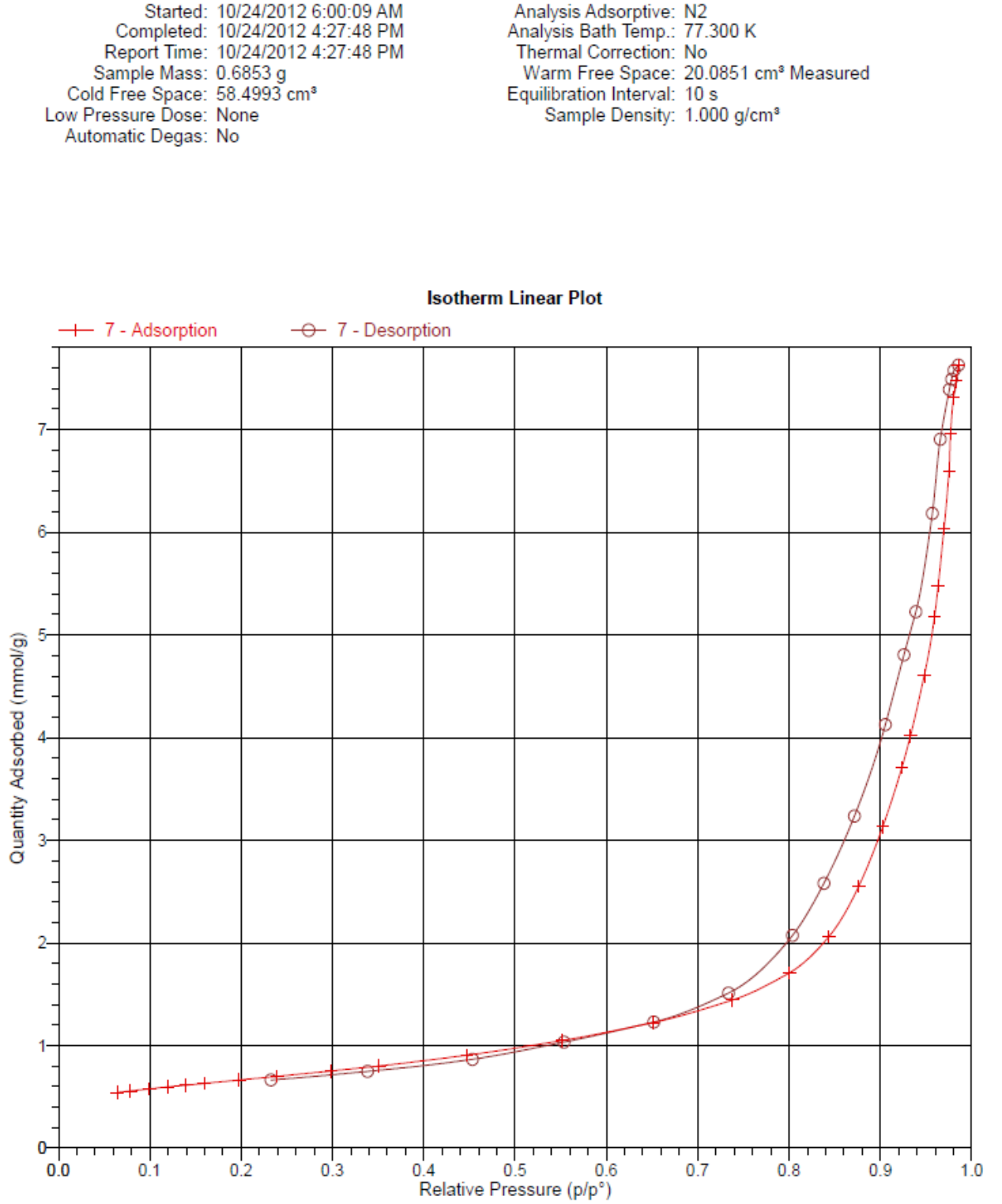
Started: 10/18/2012 11:05:26 AM
 Completed: 10/18/2012 9:53:32 PM
 Report Time: 10/18/2012 9:53:32 PM
 Sample Mass: 0.4001 g
 Cold Free Space: 59.1298 cm³
 Low Pressure Dose: None
 Automatic Degas: No

Analysis Adsorptive: N₂
 Analysis Bath Temp.: 77.300 K
 Thermal Correction: No
 Warm Free Space: 20.0308 cm³ Measured
 Equilibration Interval: 10 s
 Sample Density: 1.000 g/cm³



Şekil 5.15 Baz ile muamele edilmiş hallosite ait BET yüzey alanı grafiği

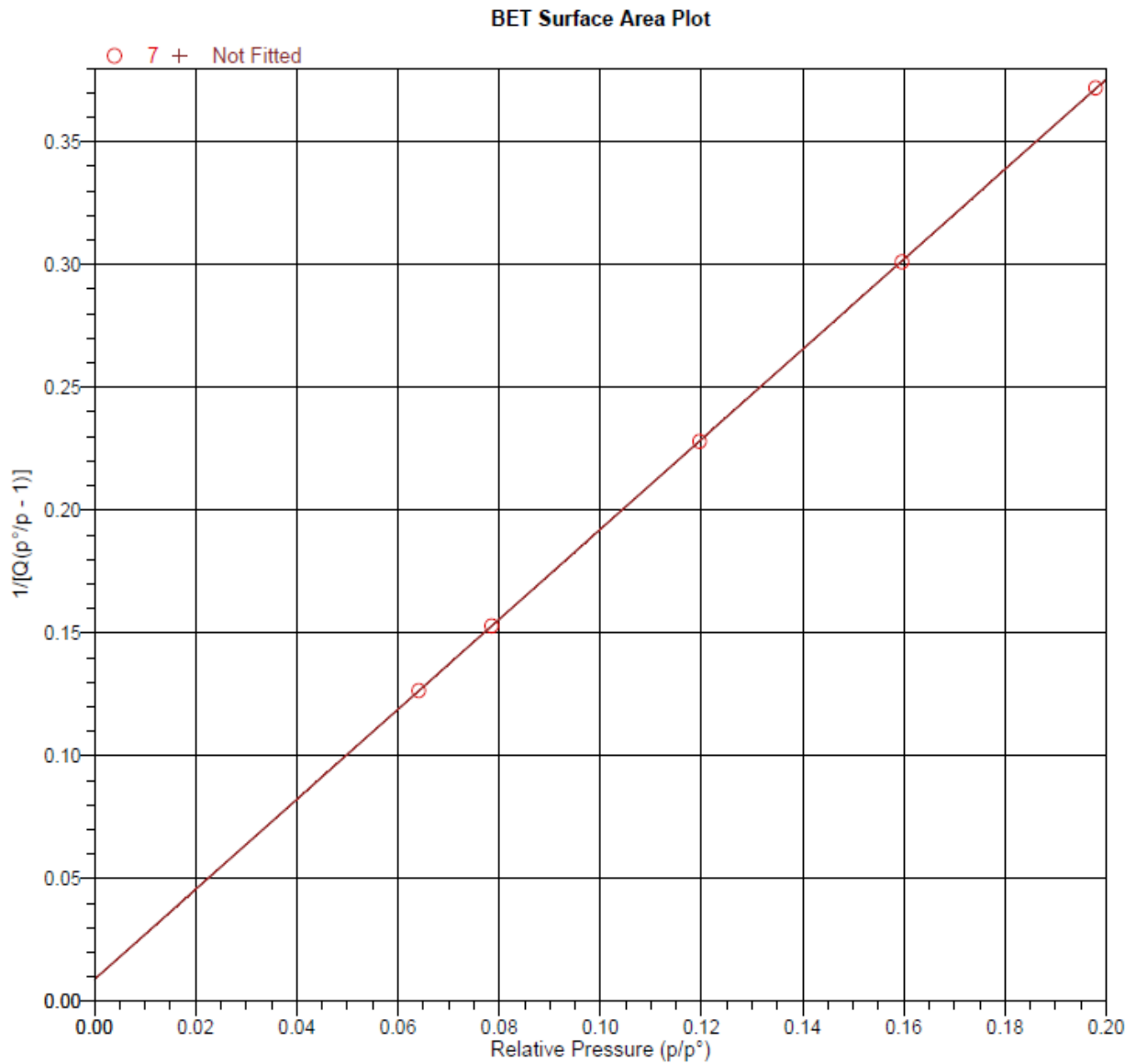
H₂O₂ ile muamele edilmiş hallosite ait izoterm doğrusal grafiği ve BET yüzey alanı grafiği aşağıda sunulmuştur.



Şekil 5.16 H₂O₂ ile muamele edilmiş hallosite ait izoterm doğrusal grafiği

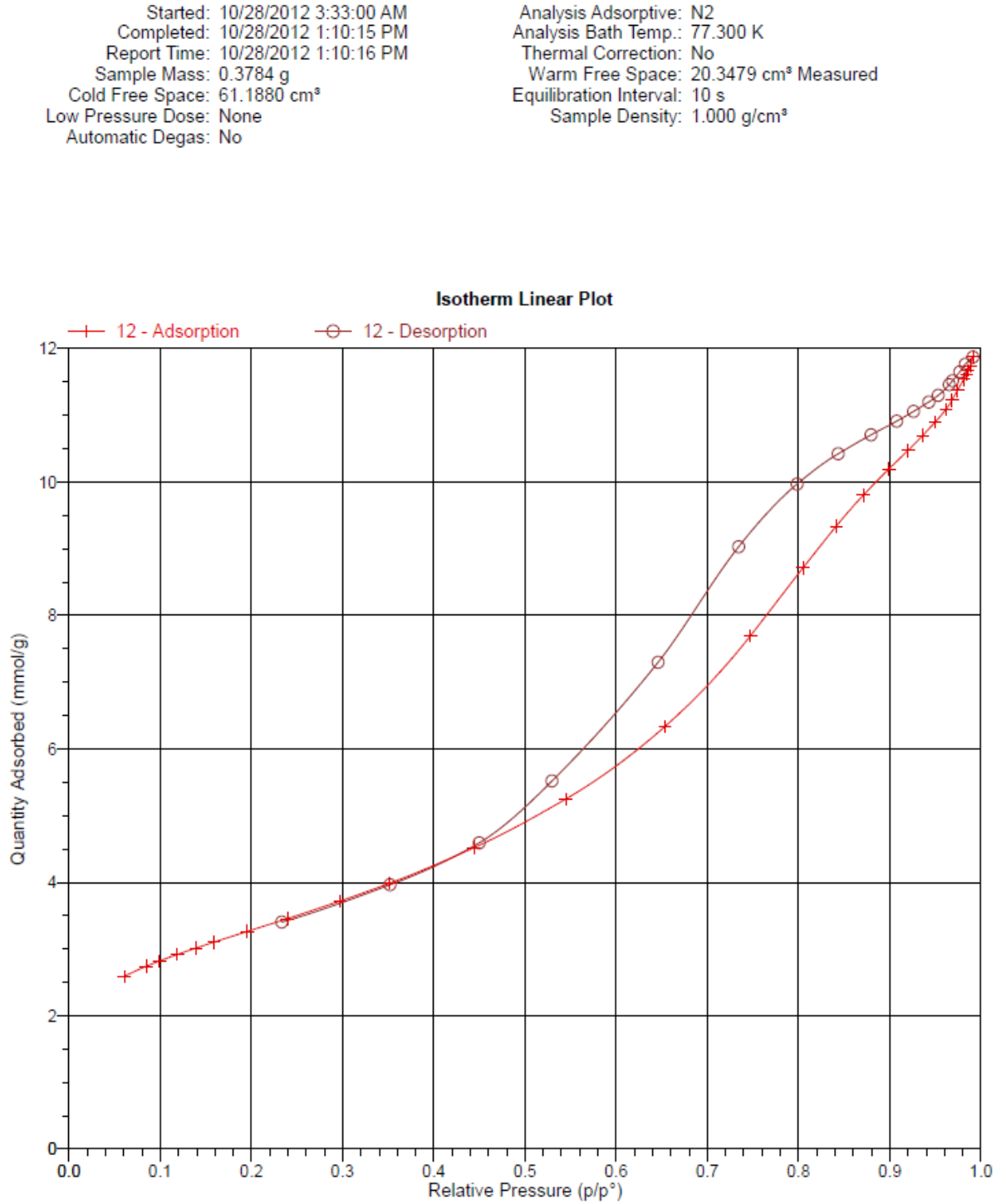
Started: 10/24/2012 6:00:09 AM
 Completed: 10/24/2012 4:27:48 PM
 Report Time: 10/24/2012 4:27:48 PM
 Sample Mass: 0.6853 g
 Cold Free Space: 58.4993 cm³
 Low Pressure Dose: None
 Automatic Degas: No

Analysis Adsorptive: N₂
 Analysis Bath Temp.: 77.300 K
 Thermal Correction: No
 Warm Free Space: 20.0851 cm³ Measured
 Equilibration Interval: 10 s
 Sample Density: 1.000 g/cm³



Şekil 5.17 H₂O₂ ile muamele edilmiş hallosite ait BET yüzey alanı grafiği

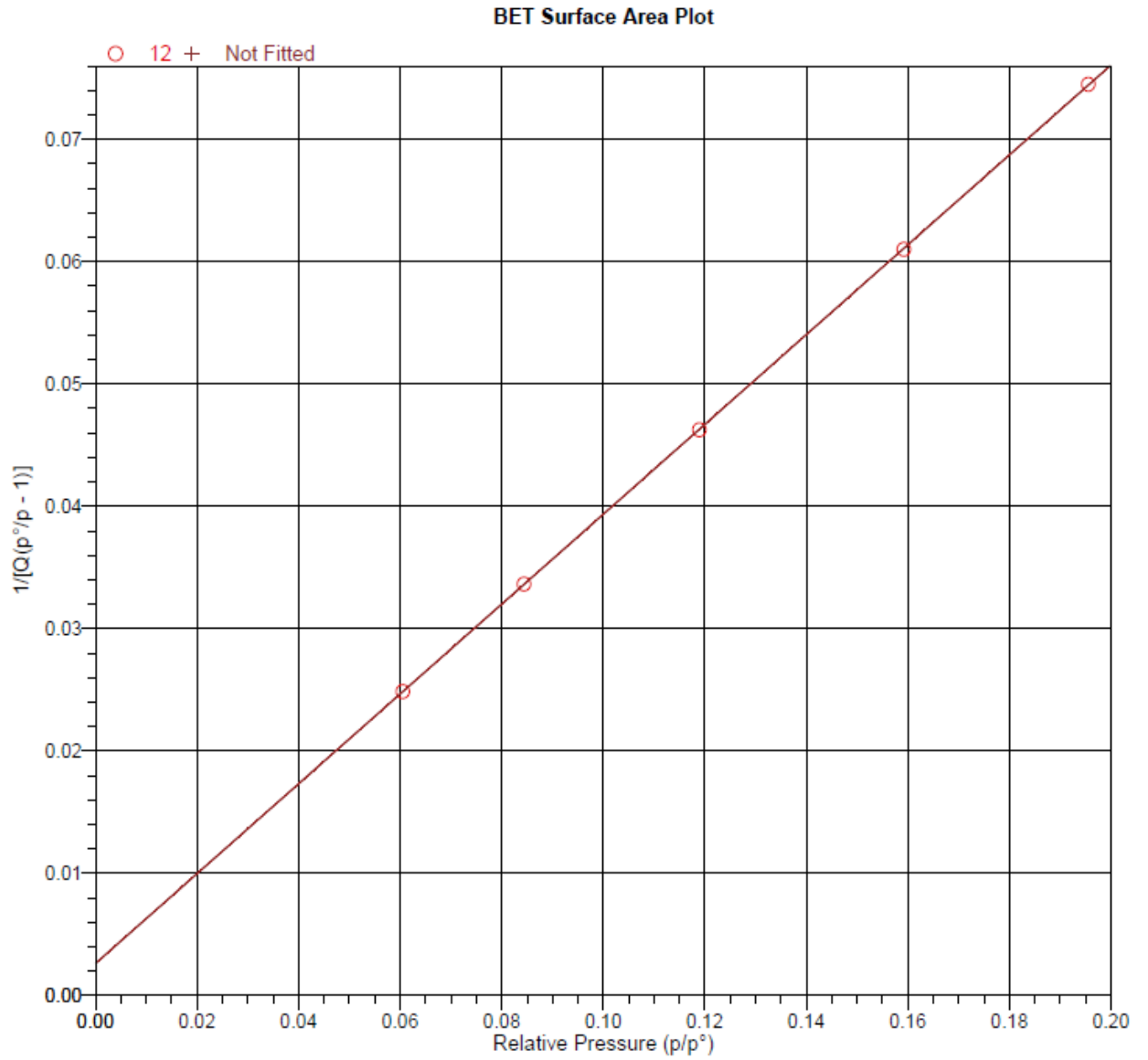
Montmorillonite ait izoterm doğrusal grafiği ve BET yüzey alanı grafiği aşağıda sunulmuştur.



Şekil 5.18 Montmorillonite ait izoterm doğrusal grafiği

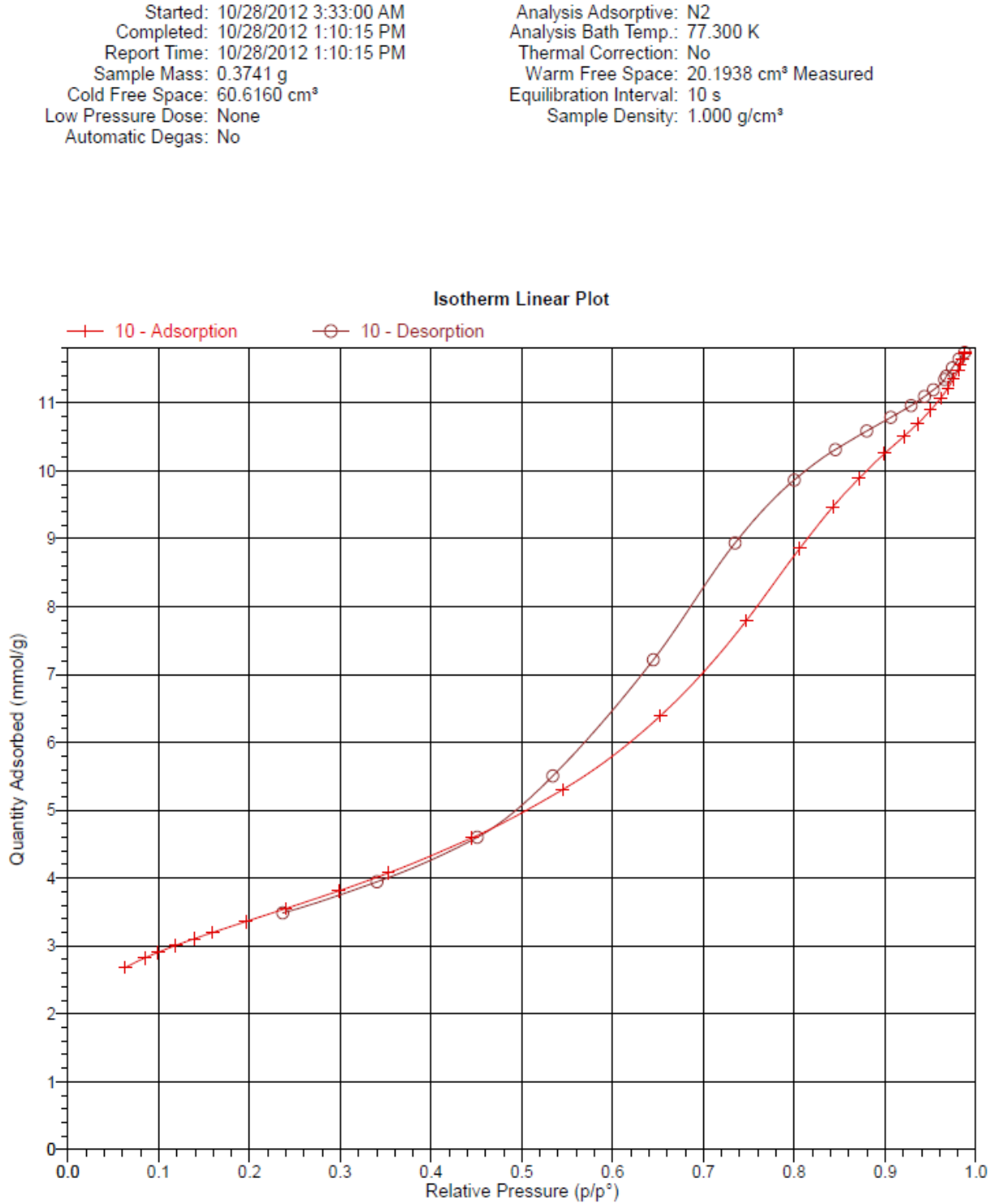
Started: 10/28/2012 3:33:00 AM
 Completed: 10/28/2012 1:10:15 PM
 Report Time: 10/28/2012 1:10:16 PM
 Sample Mass: 0.3784 g
 Cold Free Space: 61.1880 cm³
 Low Pressure Dose: None
 Automatic Degas: No

Analysis Adsorptive: N₂
 Analysis Bath Temp.: 77.300 K
 Thermal Correction: No
 Warm Free Space: 20.3479 cm³ Measured
 Equilibration Interval: 10 s
 Sample Density: 1.000 g/cm³



Şekil 5.19 Montmorillonite ait BET yüzey alanı grafiği

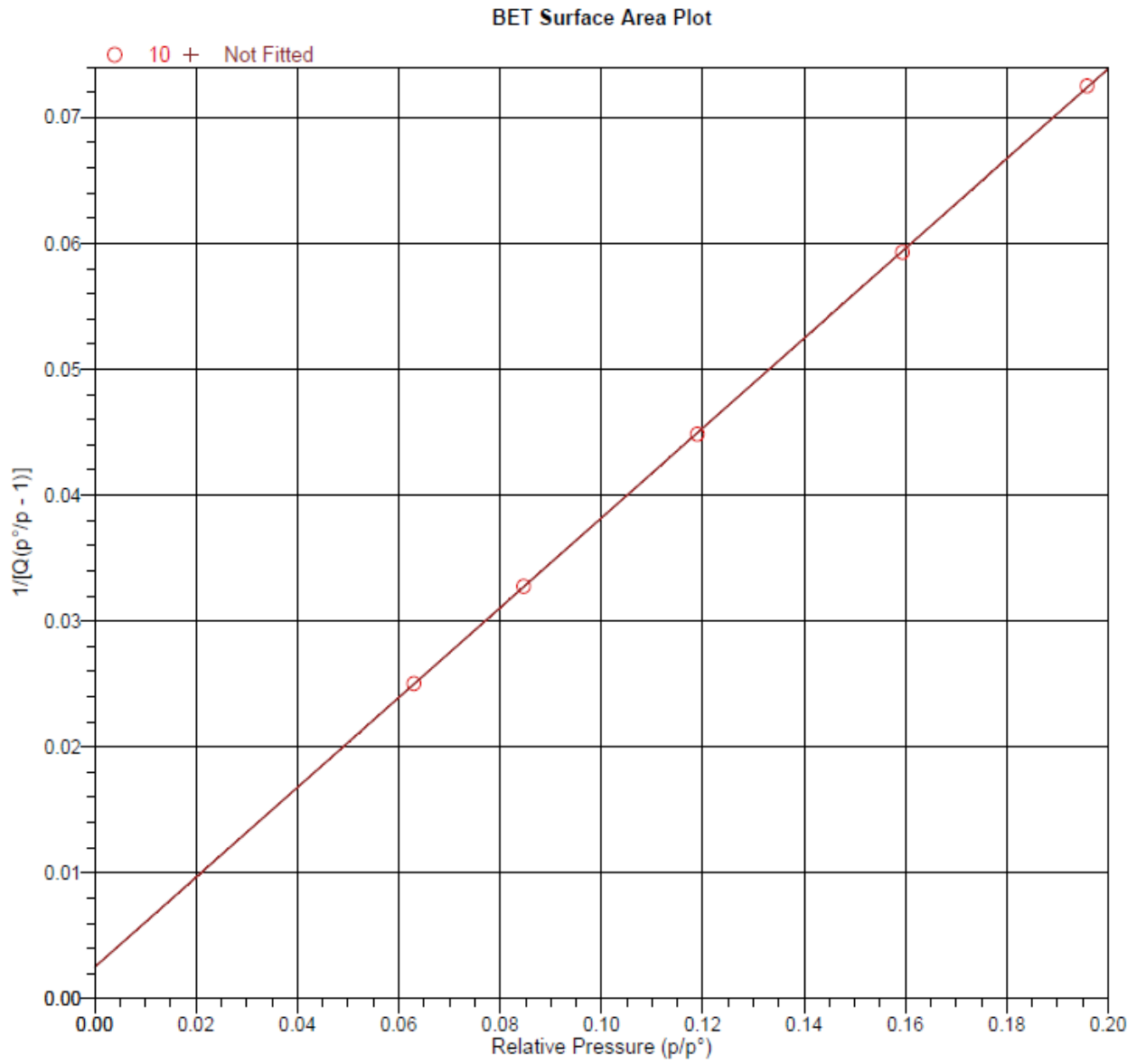
Asit ile muamele edilmiş montmorillonite ait izoterm doğrusal grafiği ve BET yüzey alanı grafiği aşağıda sunulmuştur.



Şekil 5.20 Asit ile muamele edilmiş montmorillonite ait izoterm doğrusal grafiği

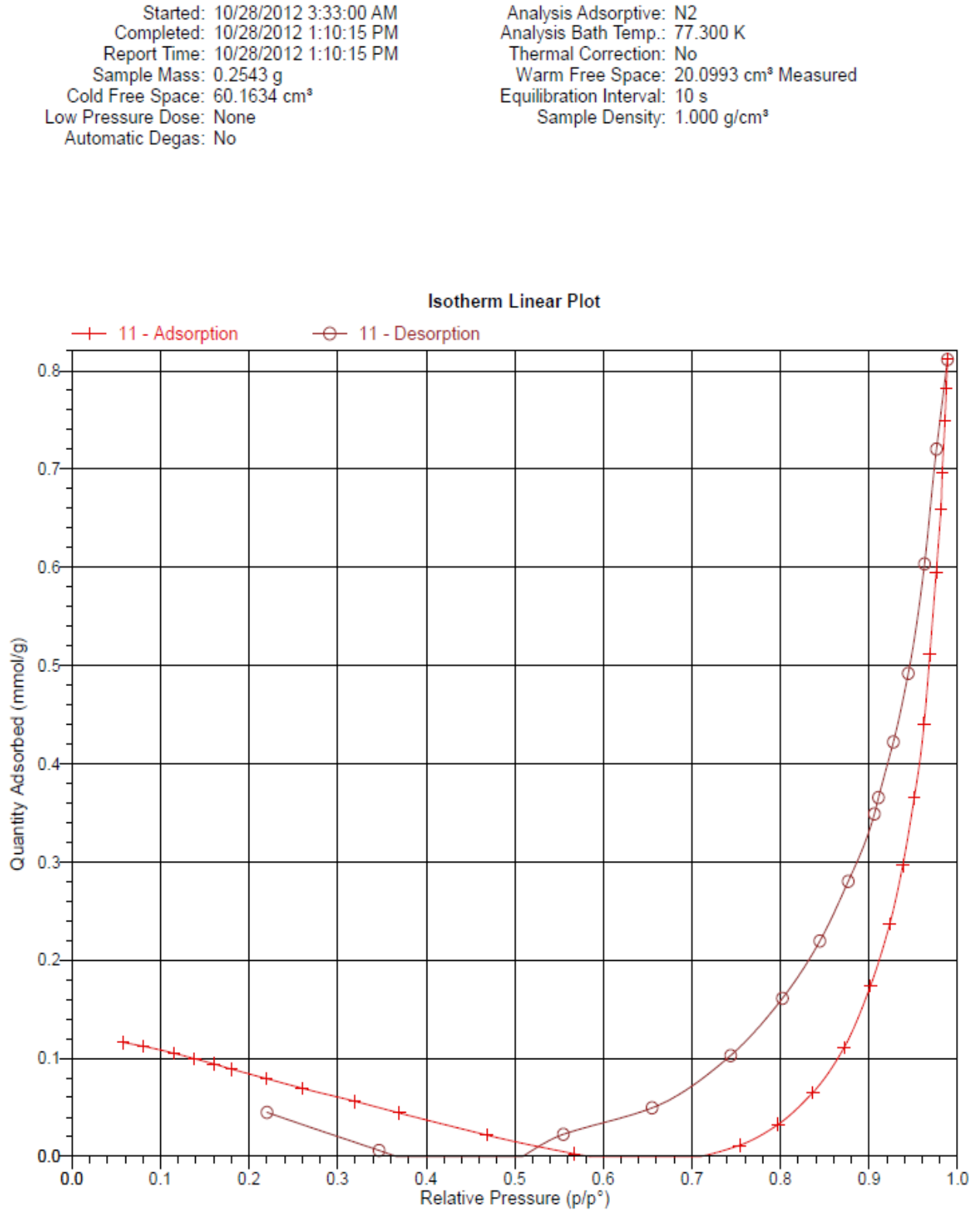
Started: 10/28/2012 3:33:00 AM
 Completed: 10/28/2012 1:10:15 PM
 Report Time: 10/28/2012 1:10:15 PM
 Sample Mass: 0.3741 g
 Cold Free Space: 60.6160 cm³
 Low Pressure Dose: None
 Automatic Degas: No

Analysis Adsorptive: N2
 Analysis Bath Temp.: 77.300 K
 Thermal Correction: No
 Warm Free Space: 20.1938 cm³ Measured
 Equilibration Interval: 10 s
 Sample Density: 1.000 g/cm³



Şekil 5.21 Asit ile muamele edilmiş montmorillonite ait BET yüzey alanı grafiği

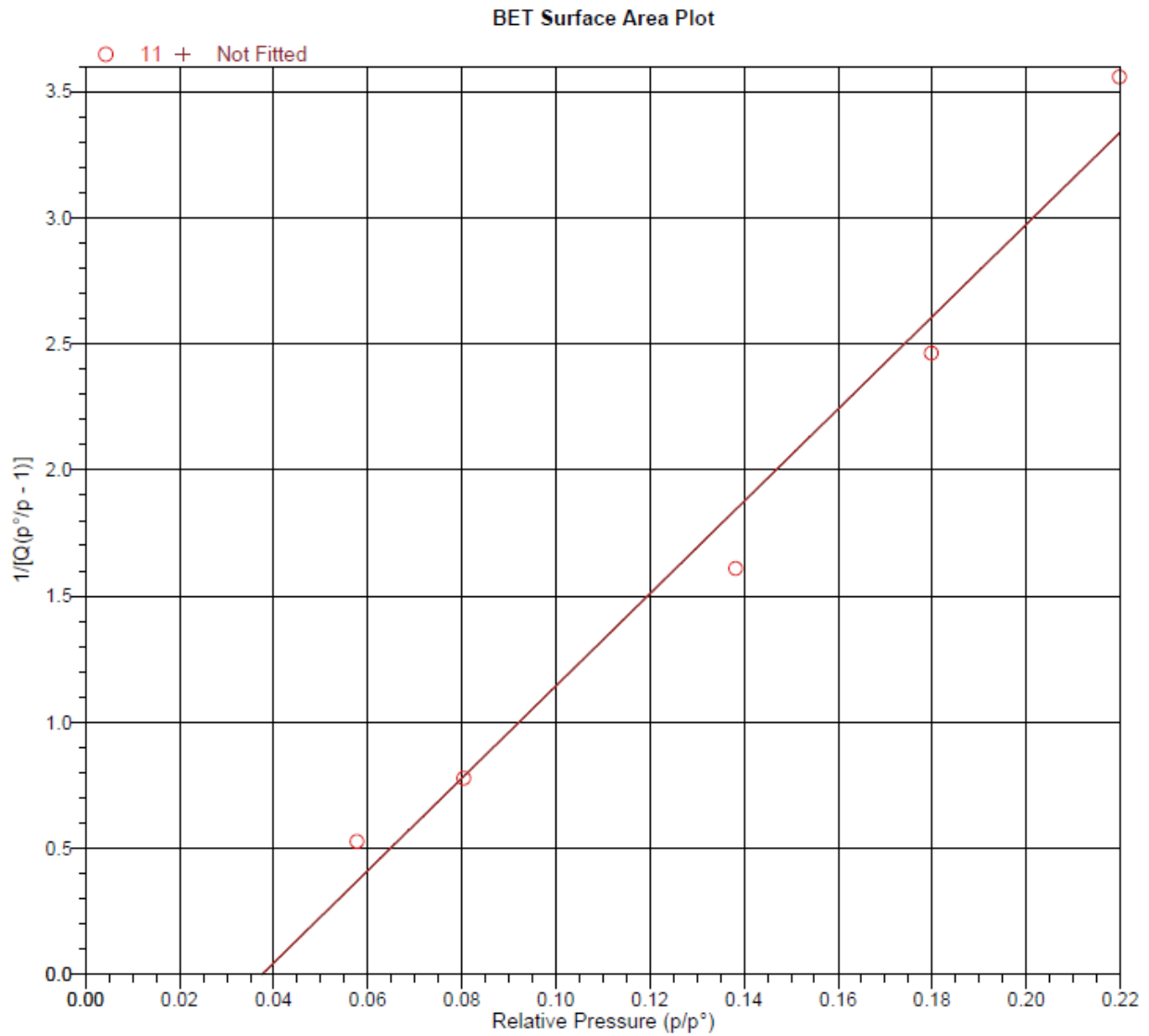
Baz ile muamele edilmiş montmorillonite ait izoterm doğrusal grafiği ve BET yüzey alanı grafiği aşağıda sunulmuştur.



Şekil 5.22 Baz ile muamele edilmiş montmorillonite ait izoterm doğrusal grafiği

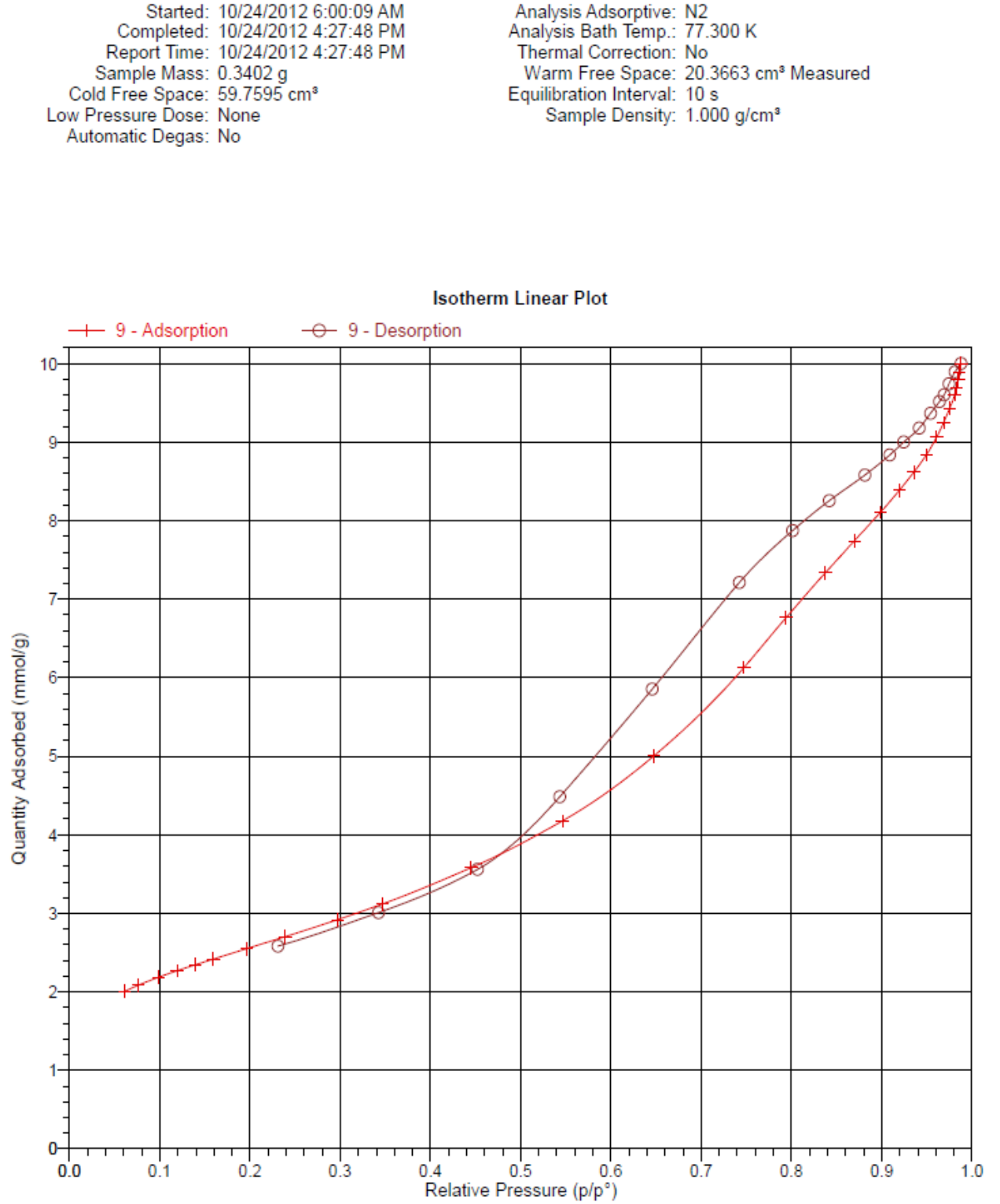
Started: 10/28/2012 3:33:00 AM
 Completed: 10/28/2012 1:10:15 PM
 Report Time: 10/28/2012 1:10:15 PM
 Sample Mass: 0.2543 g
 Cold Free Space: 60.1634 cm³
 Low Pressure Dose: None
 Automatic Degas: No

Analysis Adsorptive: N₂
 Analysis Bath Temp.: 77.300 K
 Thermal Correction: No
 Warm Free Space: 20.0993 cm³ Measured
 Equilibration Interval: 10 s
 Sample Density: 1.000 g/cm³



Şekil 5.23 Baz ile muamele edilmiş montmorillonite ait BET yüzey alanı grafiği

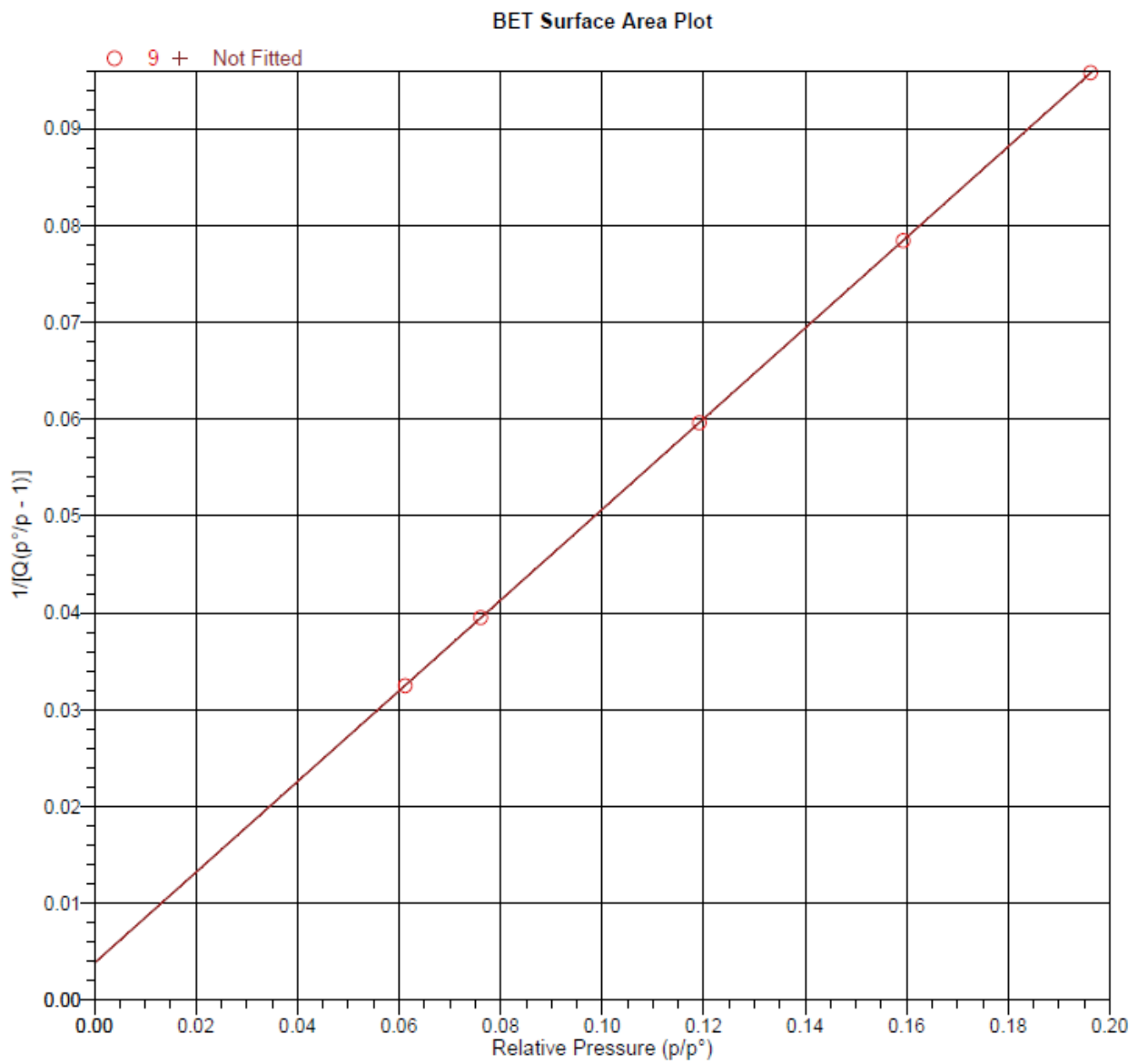
H₂O₂ ile muamele edilmiş montmorillonite ait izoterm doğrusal grafiği ve BET yüzey alanı grafiği aşağıda sunulmuştur.



Şekil 5.24 H₂O₂ ile muamele edilmiş montmorillonite ait izoterm doğrusal grafiği

Started: 10/24/2012 6:00:09 AM
 Completed: 10/24/2012 4:27:48 PM
 Report Time: 10/24/2012 4:27:49 PM
 Sample Mass: 0.3402 g
 Cold Free Space: 59.7595 cm³
 Low Pressure Dose: None
 Automatic Degas: No

Analysis Adsorptive: N₂
 Analysis Bath Temp.: 77.300 K
 Thermal Correction: No
 Warm Free Space: 20.3663 cm³ Measured
 Equilibration Interval: 10 s
 Sample Density: 1.000 g/cm³



Şekil 5.25 H₂O₂ ile muamele edilmiş montmorillonite ait BET yüzey alanı grafiği