

T.C.
VAN YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI

**METAL ORGANİK KAFES YAPI KATKILI BOYA DUYARLI GÜNEŞ
HÜCRELERİNİN (DSSCs) ÜRETİMİ VE GÜNEŞ PİLİ
PARAMETRELERİNİN BELİRLENMESİ**

DOKTORA TEZİ

Esra KAYA
Danışman: Prof. Dr. Arife GENÇER İMER

VAN – 2024

T.C.
VAN YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI

**METAL ORGANİK KAFES YAPI KATKILI BOYA DUYARLI GÜNEŞ
HÜCRELERİNİN (DSSCs) ÜRETİMİ VE GÜNEŞ PİLİ
PARAMETRELERİNİN BELİRLENMESİ**

DOKTORA TEZİ

Esra KAYA

Tez Savunma Sınavı Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Mehmet GÜLCAN (Başkan)

Prof. Dr. Arife GENÇER İMER (Danışman)

Doç. Dr. Abdulkadir KORKUT (Üye)

Doç. Dr. Zakir ÇALDIRAN (Üye)

Doç. Dr. Sevda SARITAŞ (Üye)

Bu çalışma Van YYÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından
10263 No'lu proje ile desteklenmiştir.

VAN – 2024

KABUL VE ONAY SAYFASI

Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı'nda Prof. Dr. Arife GENÇER İMER danışmanlığında, Esra KAYA tarafından sunulan “**Metal Organik Kafes Yapı Katkılı Boya Duyarlı Güneş Hücrelerinin (DSSCs) Üretimi ve Güneş Pili Parametrelerinin Belirlenmesi**” başlıklı bu çalışma Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği'nin ilgili hükümleri gereğince 20 /09 /2024 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği / ~~oy çokluğu~~ ile başarılı bulunmuş ve Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan: Prof. Dr. Mehmet GÜLCAN

İmza:

Üye: Prof. Dr. Arife GENÇER İMER (Danışman)

İmza:

Üye: Doç. Dr. Abdulkadir KORKUT

İmza:

Üye: Doç. Dr. Sevda SARITAŞ

İmza:

Üye: Doç. Dr. Zakir ÇALDIRAN

İmza:

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun / / tarih ve sayılı kararı ile onaylanmıştır.

İmza

.....
Enstitü Müdürü

ETİK BEYAN

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

İmza

Esra KAYA



ÖZET

METAL ORGANİK KAFES YAPI KATKILI BOYA DUYARLI GÜNEŞ HÜCRELERİNİN (DSSCs) ÜRETİMİ VE GÜNEŞ PİLİ PARAMETRELERİNİN BELİRLENMESİ

KAYA, Esra

Doktora Tezi, Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Arife GENÇER İMER

Eylül 2024, 112 sayfa

Bu tez çalışmasında, boya duyarlı güneş pillerin (DSSC) verimini iyileştirmek amacıyla kullanılan çeşitli fotoanot malzemelerinin performansını optik soğurma özellikleri, elektron yaşam ömrü, rekombinasyon direnci açısından incelenmiştir. Çalışmada, sentezlenen MOF yapılar (MOF-5, ZIF-67, MIL-101, *nano*-MIL-101), grafen oksit (GO) katkı ve GO/MOF ortak katkı fotoanot bileşenli DSSC aygıtların verimlilikleri incelenmiştir.

Araştırmanın ilk kısmı optimizasyon çalışmalarında MOF solüsyonları ile DSSC1 sette TiO₂ fotoanot yüzey modifikasyonu, toz MOF katkı pasta ile hazırlanan fotoanot bileşenli DSSC2 seti çalışılmıştır. Katkılamının fotovoltaiik parametrelere etkisi üç ayrı ışık kaynağı altına incelenmiştir. Çalışmanın devamında; fiziksel ve fotovoltaiik karakteristikleri belirlemek için GO, MOF katkı ve GO/MOF ortak katkı filmler cam ve FTO alttaş üzerine 'Doktor Blade' metodu ile kaplanmıştır. Hazırlanan filmlerin, kristallografik özellikleri, moleküler bağ yapıları, yüzey karakteristikleri ve soğurma özellikleri sırasıyla XRD, FT-IR, FE-SEM ve UV-Vis ölçümleri yardımıyla incelenmiştir. XRD yardımıyla filmin polikristal TiO₂ (anataz ve rutil fazda) yapıda olduğu kaydedilmiştir. Katkı filmlerin optik bant aralığında daralma belirlenmiştir. Katkı fotoanotlar için optik soğurma ve boya tutunma kapasitesi verimi etkileyen kritik faktörler olarak değerlendirilmiştir. Fiziksel özellikleri tanımlanan katkı fotoanot bileşenli DSSC aygıtların fotovoltaiik parametrelerini ve verimi (η) belirlemek için güneş simülatörü altında (100 mW/cm²) akım-gerilim (I-V) ölçümleri alınmıştır. Pillerin rekombinasyon dinamiklerini araştırmak için elektriksel impedans spektroskopisi (EIS) ölçümleri alınmıştır. Elektron yaşam ömrü, rekombinasyon direnci, elektronların etkin bir şekilde iletme katılmasının pil verimini etkileyen önemli faktörler olduğu kaydedilmiştir. Araştırma sonuçları, GO, MOF katkı ve GO/MOF ortak katkı fotoanot bileşenli DSSC'lerin verimlerinin katkısız DSSC'nin veriminden daha yüksek olduğunu göstermiştir. Farklı katkı fotoanotlar arasında *nano*-MIL-101 katkı olan en yüksek verimi sağlamış, diğer katkı fotoanotların bazı sınırlamalar gösterdiği tespit edilmiştir. Bunun nedeni, MOF yapı molekülün hem elektronik geçiş olasılığını hem de gözenekli yapısı sayesinde duyarlaştırıcı boyanın tutunacağı yüzey alanını artırması olarak izah edilebilir. Bu bulgular, DSSC teknolojisinin performansını artırmak için malzeme seçimi ve tasarımı konusunda önemli bilgiler sunmaktadır.

Anahtar kelimeler: DSSC, Grafen oksit, Güç dönüşüm verimliliği, Metal-organik kafes yapı, MOFs



ABSTRACT

FABRICATION OF METAL-ORGANIC FRAMEWORK STRUCTURE DOPED TiO₂ BASED DYE SENSITIZED SOLAR CELLS (DSSCs) AND DETERMINATION OF THEIR PHOTOVOLTAIC PARAMETERS

KAYA, Esra

Ph.D. Thesis, Department of Physics

Supervisor: Prof. Dr. Arife GENÇER İMER

September 2024, 112 pages

In this thesis, the performance of various photoanode materials used to improve the efficiency of dye-sensitized solar cells (DSSCs) is investigated in terms of optical absorption properties, electron lifetime and recombination resistance. In this study, the efficiencies of DSSCs based on the synthesized MOF structures (MOF-5, ZIF-67, MIL-101, *nano*-MIL-101), graphene oxide (GO) doped and GO/MOF co-doped photoanodes were investigated.

In the first part of the research, photoanode surface modification in DSSC1 set by using MOF solutions, photoanode component DSSC2 set prepared by using powder MOF structure doped paste was studied. The effect of doping on photovoltaic parameters was investigated under three different light sources. In the continuation of the study, GO, MOF doped and GO/MOF co-doped films were coated on glass and FTO substrates by the Doctor Blade method to determine the physical and photovoltaic characteristics. The crystal structures, molecular properties, surface morphology and elemental analysis and optical features of the prepared films were investigated by XRD, FT-IR, FE-SEM-EDX and UV-Vis measurements, respectively. By using XRD, it was recorded that the films have a polycrystalline TiO₂ (anatase and rutile phase) structure. The optical band gap of the derived films narrowed with doping. Optical absorbance, dye loading capacity of doped photoanodes were evaluated as critical factors affecting on the efficiency of DSSCs. Current-voltage (I-V) measurements were performed under the solar simulator (100 mW/cm²) to determine the photovoltaic parameters and efficiency (η) of the DSSCs with doped photoanodes, with defined physical properties. Electrical impedance spectroscopy (EIS) measurements were carried to investigate the recombination dynamics of the cells. It has been recorded that electron lifetime and recombination resistance, effective participation of electrons into the current transportation are the factors, affecting the efficiency. The research results showed that the efficiencies of GO, MOF doped and GO/MOF co-doped photoanode based DSSC are higher than the efficiency of the undoped DSSC. Among different doped photoanodes, the *nano*-MIL-101 doped one has provided the highest efficiency, while other doped photoanodes were found to have some limitations. The reason for this can be explained as the fact that the MOF molecules promotes both the possibility of electronic transition and the surface area for dye loading with their porous structure. These results provide important information on material selection and design to increase the performance of DSSC technology.

Keywords: DSSC, Graphene oxide, Power conversion efficiency, Metal-organic framework structure, MOFs



TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasında, her türlü ilgi ve yardımlarını esirgemeyen, yıllar boyu her türlü desteği ve bilgisiyle yanımda olan değerli danışmanım Sayın Prof. Dr. Arife GENÇER İMER'e teşekkür ederim. Ayrıca laboratuvar çalışmalarının her anında destekleri ve yol göstericilikleri ile yardımlarını esirgemeyen ve tez izleme kurulunda yer alan değerli hocam Sayın Doç. Dr. Abdulkadir KORKUT'a teşekkür ederim. Aynı zamanda tez izleme kurul başkanı olan ve desteği ile her konuda yol gösteren değerli hocam Sayın Prof. Dr. Mehmet GÜLCAN'a teşekkür ederim. Laboratuvar çalışmalarında paylaşımları ile teknik desteğini esirgemeyen Sayın Dr. Öğr. Üyesi Yaşar KARATAŞ'a teşekkür ederim. Deneysel ölçümler sırasında yardımlarını esirgemeyen Sayın Fahrettin YAKUPHANOĞLU (Fırat Üniversitesi), Sayın Prof. Dr. Abdullah YILDIZ (Yıldırım Beyazıt Üniversitesi) ve son olarak XRD ölçümleri için ODTÜ Merkezi Laboratuvarı çalışanlarına teşekkür ederim. Tez çalışmasına önemli katkılarından dolayı değerli jüri üyeleri Sayın Doç. Dr. Sevda SARITAŞ'a ve Sayın Doç. Dr. Zakir ÇALDIRAN'a çok teşekkür ederim.

Bu çalışmayı FDK-2022-10263 No'lu proje ile destekleyen Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Başkanlığı'na teşekkür ederim.

Bu yoğun araştırma sürecinde desteklerini bir an olsun esirgemeyen canım aileme sonsuz teşekkür ederim.

2024

Esra KAYA



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	i
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER.....	vii
ÇİZELGELER LİSTESİ	xi
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR	xvii
1. GİRİŞ.....	1
2. TEORİK BİLGİ	5
2.1 Fotovoltaik Piller.....	5
2.2 Boya Duyarlı Güneş Hücresi (DSSC).....	8
2.3 DSSC Temel Bileşenleri	8
2.4 DSSC Bileşenlerinin Özellikleri	9
2.5 DSSC Çalışma Prensibi.....	11
2.6 DSSC Anotların Hazırlanma Yöntemleri.....	14
2.6.1 Dönel Kaplama Tekniği	15
2.6.2 Doktor Blade Tekniği.....	16
2.7 Kaynak Bildirileri	17
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	25
3.1 Sentez ve Fabrikasyon Sürecinde Kullanılan Malzemeler.....	25
3.2 MOF Sentezi.....	25
3.2.1 MOF-5 Sentezi.....	26
3.2.2 ZIF-67 Sentezi.....	27
3.2.3 MIL-101 Sentezi	27
3.2.4 nano-MIL-101 Sentezi.....	28
3.2.5 Grafen Oksit (GO) Sentezi.....	28
3.3 DSSC Yapıların Fabrikasyonu	29
3.3.1 Fotoanot Hazırlama.....	29
3.3.1.1 Optimizasyon Numuneleri Fotoanot Hazırlama	29
3.3.1.2 GO, MOF Katkılı ve GO/MOF Ortak Katkılı Fotoanot Hazırlama	31
3.3.2 Duyarlaştırıcı Boya Hazırlama.....	32
3.3.3 Katot Üretimi	33
3.3.4 Elektrolit Hazırlama ve DSSC Entegrasyonu	33
3.4 Karakterizasyon Metodları	34

3.4.1	Katkılı ve Katkısız Filmlerin Analizleri.....	34
3.4.1.1	FT-IR Analizi.....	34
3.4.1.2	UV-Vis Analizi.....	35
3.4.1.3	XRD Analizi.....	36
3.4.1.4	FE-SEM ve EDX Analizi.....	37
3.4.2	Katkısız ve GO, MOF Katkılı, GO/MOF Ortak Katkılı DSSC Yapıların Karakterizasyonu.....	38
3.4.2.1	J-V Analizi.....	38
3.4.2.2	EIS Analizi.....	38
4.	BULGULAR VE TARTIŞMA.....	41
4.1	Katkılı DSSC Optimizasyon J-V Karakteristikleri.....	41
4.2	Saf ve Katkılı Anotların Karakteristikleri.....	45
4.2.1	MOF-5 ve GO/MOF-5 Katkılı Filmlerin Karakteristikleri.....	45
4.2.1.1	MOF-5@TiO ₂ ve GO/MOF-5@TiO ₂ Filmlerin Soğurma Karakteristikleri.....	45
4.2.1.2	MOF-5@TiO ₂ ve GO/MOF-5@TiO ₂ Filmlerin FT-IR Karakteristikleri.....	47
4.2.1.3	MOF-5@TiO ₂ ve GO/MOF-5@TiO ₂ Filmlerin XRD Karakteristikleri.....	49
4.2.1.4	MOF-5@TiO ₂ ve GO/MOF-5@TiO ₂ Filmlerin FE-SEM/EDX Karakteristikleri.....	50
4.2.2	ZIF-67 ve GO/ZIF-67 Katkılı Filmlerin Karakteristikleri.....	54
4.2.2.1	ZIF-67@TiO ₂ ve GO/ZIF-67@TiO ₂ Filmlerin Soğurma Karakteristikleri.....	54
4.2.2.2	ZIF-67@TiO ₂ ve GO/ZIF-67@TiO ₂ Filmlerin FT-IR Karakteristikleri.....	56
4.2.2.3	ZIF-67@TiO ₂ ve GO/ZIF-67@TiO ₂ Filmlerin XRD Karakteristikleri.....	57
4.2.2.4	ZIF-67@TiO ₂ ve GO/ZIF-67@TiO ₂ Filmlerin FE-SEM/EDX Karakteristikleri.....	59
4.2.3	MIL-101 ve GO/MIL-101 Katkılı Filmlerin Karakteristikleri.....	62
4.2.3.1	MIL-101 ve GO/MIL-101 Katkılı Filmlerin Soğurma Karakteristikleri.....	62
4.2.3.2	MIL-101@TiO ₂ ve GO/MIL-101@TiO ₂ Filmlerin FT-IR Karakteristikleri.....	64
4.2.3.3	MIL-101@TiO ₂ ve GO/MIL-101@TiO ₂ Filmlerin XRD Karakteristikleri.....	65
4.2.3.4	MIL-101@TiO ₂ ve GO/MIL-101@TiO ₂ Filmlerin FE-SEM/EDX Karakteristikleri.....	66
4.2.4	GO/nano-MIL-101 ve nano-MIL-101 ve Katkılı Filmlerin Karakteristikleri.....	69

4.2.4.1	GO/nano-MIL-101 ve nano-MIL-101@TiO ₂ Filmlerin Soğurma Karakteristikleri	69
4.2.4.2	GO/nano-MIL-101@TiO ₂ ve nano-MIL-101@TiO ₂ Filmlerin FT-IR Karakteristikleri.....	71
4.2.4.3	GO/nano-MIL-101@TiO ₂ ve nano-MIL-101@TiO ₂ Filmlerin XRD Karakteristikleri	72
4.2.4.4	GO/nano-MIL-101@TiO ₂ ve nano-MIL-101@TiO ₂ Filmlerin FE-SEM/EDX Karakteristikleri	74
4.3	Katkılı Fotoanot Bileşenli DSSC Yapıların Karakteristikleri	77
4.3.1	GO/MOF-5 ve MOF-5 Katkılı Fotoanot Bileşenli DSSC Yapıların Karakteristikleri	77
4.3.1.1	GO/MOF-5@TiO ₂ ve MOF-5@TiO ₂ Fotoanot Bileşenli Pillerin J-V Karakteristikleri	77
4.3.1.2	GO/MOF-5@TiO ₂ ve MOF-5@TiO ₂ Fotoanot Bileşenli Pillerin EIS Karakteristikleri.....	80
4.3.2	ZIF-67 ve GO/ZIF-67 Katkılı Fotoanot Bileşenli DSSC Yapıların Karakteristikleri	82
4.3.2.1	GO/ZIF-67@TiO ₂ ve ZIF-67@TiO ₂ Fotoanot Bileşenli Pillerin J-V Karakteristikleri	82
4.3.2.2	GO/ZIF-67@TiO ₂ ve ZIF-67@TiO ₂ Fotoanot Bileşenli Pillerin EIS Karakteristikleri	84
4.3.3	MIL-101 ve GO/MIL-101 Katkılı Fotoanot Bileşenli DSSC Yapıların Karakteristikleri	86
4.3.3.1	GO/MIL-101@TiO ₂ ve MIL-101@TiO ₂ Fotoanot Bileşenli Pillerin J-V Karakteristikleri.....	86
4.3.3.2	GO/MIL-101@TiO ₂ ve MIL-101@TiO ₂ Fotoanot Bileşenli Pillerin EIS Karakteristikleri.....	88
4.3.4	GO/nano-MIL-101 ve nano-MIL-101 Katkılı Fotoanot Bileşenli DSSC Yapıların Karakteristikleri	90
4.3.4.1	GO/nano-MIL-101@TiO ₂ ve nano-MIL-101@TiO ₂ Fotoanot Bileşenli Pillerin J-V Karakteristikleri.....	90
4.3.4.2	GO/nano-MIL-101@TiO ₂ ve nano-MIL-101@TiO ₂ Fotoanot Bileşenli Pillerin EIS Karakteristikleri	91
5.	TARTIŞMA VE SONUÇ	95
5.1	Gelecek Çalışmalar İçin Öneriler	97
	KAYNAKLAR.....	99
	ÖZ GEÇMİŞ.....	111

ÇİZELGELER LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 1.1 Yenilenebilir enerji kaynaklarının karşılaştırması	2
Çizelge 2.1 Farklı güneş pili çeşitlerinin dolum faktörleri (Dobrzański vd., 2006)	13
Çizelge 2.2 MOF katkılama ile yapılan referans çalışmaları	23
Çizelge 4.1 Farklı fotoanot bileşenli DSSC yapıların halide altında PV parametreleri .	42
Çizelge 4.2 Farklı fotoanot bileşenli DSSC yapıların LED altında PV parametreleri ...	43
Çizelge 4.3 Solar simülatör altında farklı fotoanot bileşenli pillerin PV parametreleri .	44
Çizelge 4.4 TiO ₂ filmin FT-IR spektrum titreşimleri	48
Çizelge 4.5 Katkılı fotoanotların XRD ölçümlerinden elde edilen 2θ, FWHM ve kristal boyutları	74
Çizelge 4.6 TiO ₂ , GO@TiO ₂ , MOF-5@TiO ₂ ve GO/MOF-5@TiO ₂ fotoanot bileşenli DSSC yapıların PV parametreleri.....	80
Çizelge 4.7 TiO ₂ , GO@TiO ₂ , MOF-5@TiO ₂ ve GO/MOF-5@TiO ₂ fotoanot bileşenli DSSC yapıların EIS parametreleri.....	82
Çizelge 4.8 TiO ₂ , GO@TiO ₂ , ZIF-67@TiO ₂ ve GO/ZIF-67@TiO ₂ fotoanot bileşenli DSSC yapıların PV parametreleri.....	84
Çizelge 4.9 TiO ₂ , GO@TiO ₂ , ZIF-67@TiO ₂ ve GO/ZIF-6@TiO ₂ fotoanot bileşenli DSSC yapıların EIS parametreleri.....	86
Çizelge 4.10 TiO ₂ , GO@TiO ₂ , MIL-101@TiO ₂ ve GO/MIL-101@TiO ₂ fotoanot bileşenli DSSC yapıların PV parametreleri	88
Çizelge 4.11 TiO ₂ , GO@TiO ₂ , MIL-101@TiO ₂ ve GO/MIL-101@TiO ₂ fotoanot bileşenli DSSC yapıların EIS parametreleri	90
Çizelge 4.12 TiO ₂ , GO@TiO ₂ , nano-MIL-101@TiO ₂ ve GO/nano-MIL-101@TiO ₂ fotoanot bileşenli DSSC yapıların PV parametreleri.....	91
Çizelge 4.13 TiO ₂ , GO@TiO ₂ , nano-MIL-101@TiO ₂ ve GO/nano-MIL-101@TiO ₂ fotoanot bileşenli DSSC yapıların EIS parametreleri.....	93



ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1 Küresel yenilebilir enerjinin kurulu gücü (2011-2022) (¹ Güneş enerjisi YBBO'su, 2016 ve önceki dönemlerde güneş enerjisinden elde edilen elektrik gücünün cüzi olması nedeniyle, 2017-2022 dönemi için hesaplanmıştır) (PWC, 2023)	2
Şekil 1.2 NREL araştırma sonuçlarında güncel pil verimleri (Anonim, 2024).....	3
Şekil 2.1 DSSC yapının şematik gösterimi	9
Şekil 2.2 Bir DSSC yapının J-V grafiği.....	12
Şekil 2.3 Dönel kaplama (spin coating) yöntemi şematik gösterimi (Kandjani vd., 2015).....	16
Şekil 2.4 Doktor Blade kaplama tekniğinin şematik gösterimi (Aegerter ve Mennig, 2004).....	17
Şekil 3.1 Sentezlenen MOF yapıların ve GO'in şematik gösterimi	26
Şekil 3.2 FTO camların temizleme aşamaları	29
Şekil 3.3 MIL-101, MOF-5, ZIF-67 solüsyonları hazırlık aşaması	30
Şekil 3.4 DSSC-1 seti fotoanotların boya öncesi ve sonrası	30
Şekil 3.5 DSSC-2 seti fotoanotları fırınlama sonrası görüntüleri.....	31
Şekil 3.6 FTO ve SLG üzerine kaplanmış katkısız, GO, katkılı TiO ₂ filmler.....	31
Şekil 3.7 FTO ve SLG üzerine kaplanmış MOF-5 katkılı, GO/MOF-5, ZIF-67 ve GO/ZIF-67 ortak katkılı TiO ₂ filmler	32
Şekil 3.8 FTO ve SLG üzerine kaplanmış MIL-101, GO/MIL-101, <i>nano</i> -MIL-101 ve GO/ <i>nano</i> -MIL-101 ortak katkılı filmler	32
Şekil 3.9 Boya duyarlılaştırma sonrası katkısız ve katkılı numuneler	33
Şekil 3.10 DSSC yapılar için hazırlanan karşıt elektrot	33
Şekil 3.11 Bio Rad Win IR FT-IR Spektrometre cihazı.....	34
Şekil 3.12 Shimadzu UV-2450 UV-Vis spektrofotometre cihazı	35
Şekil 3.13 Rigaku Ultima-IV XRD cihazı.....	36
Şekil 3.14 Carl-Zeiss Sigma 300 FE-SEM cihazı	37
Şekil 3.15 Keithley 2400 ve Abet, LS10500 I-V ölçüm cihazı.....	38
Şekil 3.16 Gamry 1000E potansiyostat cihazı.....	39
Şekil 4.1 DSSC-1 set (ticari) (a) halide ve (b) LED ışık altında J-V grafiği.....	41

Şekil 4.2 DSSC-2 setin (a) halide ve (b) LED ışık altında J-V grafiği	42
Şekil 4.3 Solar simülatör altında (a) DSSC-1 ve (b) DSSC-2 numunelerin J-V grafiği	43
Şekil 4.4 TiO ₂ , GO@TiO ₂ , MOF-5@TiO ₂ ve GO/MOF-5@TiO ₂ numunelerine ait optik bant aralığı grafiği	45
Şekil 4.5 (a) TiO ₂ , (b) MOF-5@TiO ₂ (c) GO@TiO ₂ ve (d) GO/MOF-5@TiO ₂ numunelerine ait duyarlaştırma öncesi ve sonrası soğurma spektrumları ..	46
Şekil 4.6 MOF-5, GO bileşikleri ve TiO ₂ , GO@TiO ₂ , MOF-5@TiO ₂ ve GO/MOF-5@TiO ₂ numunelerine ait FT-IR spektrumları.....	47
Şekil 4.7 MOF-5, GO bileşikleri ve TiO ₂ , GO@TiO ₂ , MOF-5@TiO ₂ ve GO/MOF-5@TiO ₂ numunelerine ait XRD desenleri	50
Şekil 4.8 (a) TiO ₂ , (b) GO@TiO ₂ , (c) MOF-5@TiO ₂ ve (d-f) GO/MOF-5@TiO ₂ numunelerine ait FE-SEM görüntüleri	51
Şekil 4.9 GO/MOF-5@TiO ₂ fotoanotuna ait (a) FE-SEM görüntüsü ve karşılık gelen (b- f) C, O, Ti, Zn elementel haritalama resimleri.....	52
Şekil 4.10 (a) TiO ₂ ve (b) GO@TiO ₂ 'ye ait FE-SEM/EDX spektrum analizi ve elementel içeriği.....	53
Şekil 4.11 (a) MOF-5@TiO ₂ ve (b) GO/MOF-5@TiO ₂ 'ye ait FE-SEM/EDX spektrum analizi ve elementel içeriği	53
Şekil 4.12 TiO ₂ , GO@TiO ₂ , ZIF-67@TiO ₂ ve GO/ZIF-67@TiO ₂ numunelerine ait optik bant aralığı grafiği	54
Şekil 4.13 (a) TiO ₂ , (b) GO@TiO ₂ , (c) ZIF-67@TiO ₂ ve (d) GO/ZIF-67@TiO ₂ numunelerine ait duyarlaştırma öncesi ve sonrası soğurma spektrumları ..	55
Şekil 4.14 ZIF-67, GO bileşikleri ve TiO ₂ , GO@TiO ₂ , ZIF-67@TiO ₂ ve GO/ZIF-67@TiO ₂ numunelerine ait FT-IR spektrumları.....	57
Şekil 4.15 ZIF-67, GO bileşikleri ve TiO ₂ , GO@TiO ₂ , ZIF-67@TiO ₂ ve GO/ZIF-67@TiO ₂ numunelerine ait XRD desenleri	58
Şekil 4.16 (a) TiO ₂ , (b) GO@TiO ₂ , (c) ZIF-67@TiO ₂ ve (d-f) GO/ZIF-67@TiO ₂ numunelerine ait FE-SEM görüntüleri	60
Şekil 4.17 (a) GO/ZIF-67@TiO ₂ fotoanotuna ait FE-SEM görüntüsü ve karşılık gelen (b-f) C, N, O, Ti, Co elementlerinin haritalama resimleri	61
Şekil 4.18 (a) ZIF-67@TiO ₂ ve (b) GO/ZIF-67@TiO ₂ 'ye ait FE-SEM/EDX spektrum analizi ve elementel içeriği	62

Şekil 4.19 TiO_2 , GO@TiO_2 , MIL-101@TiO_2 ve GO/MIL-101@TiO_2 numunelerine ait optik bant aralığı grafikleri	63
Şekil 4.20 (a) TiO_2 , (b) MIL-101@TiO_2 (c) GO@TiO_2 ve (d) GO/MIL-101@TiO_2 numunelerine ait duyarlaştırma önesi ve sonrası soğurma spektrumları....	63
Şekil 4.21 MIL-101 , GO bileşikleri ve TiO_2 , GO@TiO_2 , MIL-101@TiO_2 ve GO/MIL-101@TiO_2 numunelerine ait FT-IR spektrumları	64
Şekil 4.22 MIL-101 , GO bileşikleri ve TiO_2 , GO@TiO_2 , MIL-101@TiO_2 ve GO/MIL-101@TiO_2 numunelerine ait XRD desenleri	65
Şekil 4.23 (a) TiO_2 , (b) GO@TiO_2 , (c) MIL-101@TiO_2 ve (d-f) GO/MIL-101@TiO_2 numunelerine ait FE-SEM görüntüleri	67
Şekil 4.24 (a) GO/MIL-101@TiO_2 fotoanotuna ait FE-SEM görüntüsü ve karşılık gelen (b-f) C, O, Ti ve Cr elementlerine ait haritalama resimleri.....	68
Şekil 4.25 (a) MIL-101@TiO_2 ve (b) GO/MIL-101@TiO_2 'ye ait FE-SEM/EDX spektrum analizi ve elementel içeriği	69
Şekil 4.26 TiO_2 , GO@TiO_2 , <i>nano-MIL-101@TiO₂</i> ve <i>GO/nano-MIL-101@TiO₂</i> numunelerine ait optik bant aralığı grafiği	70
Şekil 4.27 (a) TiO_2 , (b) <i>nano-MIL-101@TiO₂</i> , (c) GO@TiO_2 ve (d) <i>GO/nano-MIL-101@TiO₂</i> numunelerine ait duyarlaştırma öncesi ve sonrası soğurma spektrumları	71
Şekil 4.28 GO , <i>nano-MIL-101</i> , bileşikleri, TiO_2 , GO@TiO_2 , <i>nano-MIL-101@TiO₂</i> ve <i>GO/nano-MIL-101@TiO₂</i> numunelerine ait FT-IR spektrumları	72
Şekil 4.29 GO , <i>nano-MIL-101</i> bileşikleri ve TiO_2 , GO@TiO_2 , <i>nano-MIL-101@TiO₂</i> ve <i>GO/nano-MIL-101@TiO₂</i> numunelerine ait XRD desenleri	73
Şekil 4.30 (a) TiO_2 , (b) GO@TiO_2 , (c) <i>nano-MIL-101@TiO₂</i> ve (d-f) <i>GO/nano-MIL-101@TiO₂</i> numunelerine ait FE-SEM görüntüleri.....	75
Şekil 4.31 (a) <i>GO/nano-MIL-101@TiO₂</i> fotoanotuna ait FE-SEM görüntüsü ve karşılık gelen (b-f) C, O, Ti, Cr elementlerine ait haritalama resimleri	76
Şekil 4.32 (a) <i>GO/nano-MIL-101@TiO₂</i> ve (b) <i>nano-MIL-101@TiO₂</i> filmlere ait FE-SEM/EDX spektrum analizi ve elementel içeriği.....	77
Şekil 4.33 TiO_2 , GO@TiO_2 , MOF-5@TiO_2 ve GO/MOF-5@TiO_2 fotoanot bileşenli DSSC yapıların J-V grafiği.....	79

Şekil 4.34 TiO ₂ , GO@TiO ₂ , MOF-5@TiO ₂ ve MOF-5/GO@TiO ₂ fotoanot bileşenli DSSC yapıların Nyquist grafiği.....	80
Şekil 4.35 TiO ₂ , GO@TiO ₂ , MOF-5@TiO ₂ ve GO/MOF-5@TiO ₂ fotoanot bileşenli yapıların Bode grafiği.....	81
Şekil 4.36 TiO ₂ , GO@TiO ₂ , ZIF-67@TiO ₂ ve GO/ZIF-67@TiO ₂ fotoanot bileşenli DSSC yapıların J-V grafiği.....	83
Şekil 4.37 TiO ₂ , GO@TiO ₂ , ZIF-67@TiO ₂ ve GO/ZIF-67@TiO ₂ fotoanot bileşenli DSSC yapıların Nyquist grafiği.....	85
Şekil 4.38 TiO ₂ , GO@TiO ₂ , ZIF-67@TiO ₂ ve GO/ZIF-6@TiO ₂ fotoanot bileşenli DSSC yapıların Bode grafiği.....	86
Şekil 4.39 TiO ₂ , GO@TiO ₂ , MIL-101@TiO ₂ ve GO/MIL-101@TiO ₂ fotoanot bileşenli DSSC yapıların J-V grafiği.....	87
Şekil 4.40 TiO ₂ , GO@TiO ₂ , MIL-101@TiO ₂ ve GO/MIL-101@TiO ₂ fotoanot bileşenli DSSC yapıların Nyquist grafiği.....	89
Şekil 4.41 TiO ₂ , GO@TiO ₂ , MIL-101@TiO ₂ ve GO/MIL-101@TiO ₂ fotoanot bileşenli DSSC yapıların Bode grafiği.....	89
Şekil 4.42 TiO ₂ , GO@TiO ₂ , <i>nano</i> -MIL-101@TiO ₂ ve GO/ <i>nano</i> -MIL-101@TiO ₂ fotoanot bileşenli DSSC yapıların J-V grafiği.....	90
Şekil 4.43 TiO ₂ , GO@TiO ₂ , <i>nano</i> -MIL-101@TiO ₂ ve GO/ <i>nano</i> -MIL-101@TiO ₂ fotoanot bileşenli DSSC yapıların Nyquist grafiği.....	92
Şekil 4.44 TiO ₂ , GO@TiO ₂ , <i>nano</i> -MIL-101@TiO ₂ ve GO/ <i>nano</i> -MIL-101@TiO ₂ fotoanot bileşenli DSSC yapıların Bode grafiği.....	92

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklama
Å	Angstrom
δ	Faz
η	Verim
λ	Dalgaboyu
τ	Elektron Yaşam Ömrü
ω	Dalga Sayısı
AgBr	Gümüş Bromür
AgCl	Gümüş Klorür
A.M.	Hava Kitlesi
C ₂ H ₆ O	Aseton
C ₂ H ₅ OH	Etanol
C ₈ H ₆ O ₄	Tereftalik Asit
Cr	Krom
D	Scherrer Boyutu
E _g	Enerji Aralığı
eV	Elektron Volt
f _{max}	Maksimum Frekans
FF	Dolum Faktörü
I _{sc}	Kısa Devre Akımı
In	İndiyum
mA	Miliamper
nm	Nanometre
N719	Rutenyum Bazlı Boyar Madde
NO ₃	Nitrat
O	Oksijen
R _s	Seri Direnç
R _{CT}	Yük Tranfer Direnci

R_{REC}	Rekombinasyon Direnci
Ru	Rutenyum
Ti	Titanyum
TiO₂	Titanyum (IV) Oksit
TiCl₄	Titanyum (IV) Klorür
UV	Ultraviyole
V	Volt
V_{oc}	Açık Devre Voltajı

Kısaltmalar

Açıklama

BAUM	Bilim Araştırma ve Uygulama Merkezi
BDC	1,4-Benzendikarboksilik Asit
BET	Brauner, Emmet ve Teller
BTC	Benzen-1,3,5-trikarboksilat
CBD	Kimyasal Banyo Biriktirme
CE	Karşıt Elektrot
DSSC	Boya Duyarlaştırılmış Güneş Hücresi
Eş	Eşitlik
FTO	Flor Katkılı Kalay Oksit
ITO	İndiyum Katkılı Kalay Oksit
L	Ligand
MIL	Matériel Institut Lavoisier
MOF	Metal-Organik Kafes Yapı
MPP	Maksimum Güç Noktası
PCE	Güç Dönüşüm Verimliliği
PE	Foto Elektrot
PLD	Darbeli Lazer Biriktirme Tekniği
PV	Foto Voltaik
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
TCO	Saydam İletken Oksit
USP	Ultrasonik Sprey Piroliz
VIS	Görünür Işık

XRD

X-Işını Kırınımı



1. GİRİŞ

Her canlının hayatta kalabilmek ve temel ihtiyaçlarını karşılayabilmek için enerjiye ihtiyacı olduğu tartışmasızdır. Gerek dünya nüfusunun hızla artması gerekse teknolojik gelişmelerin ivmelenmesi nedeniyle enerji talebi daha önce hiç olmadığı seviyelere ulaşmıştır. Yenilenemeyen enerji kaynakları sera gazını ciddi oranda arttırarak küresel ısınmaya sebep olurken, bu tehlikeyi bertaraf etmek için yenilenebilir enerji kaynaklarına olan talep yoğun bir şekilde artmaktadır. Fosil yakıtların kullanımını devam ettikçe okyanuslarda ve karasal sıcaklıklarda ciddi dengesizliğe sebep olan küresel ısınma artmakta ve farklı coğrafik şartlarda aşırı yağış veya kuraklık gibi iklim değişiklikleri yaratarak ciddi tehlikeler oluşturmaktadır. Ayrıca, yenilenemeyen enerji kaynaklarının tükeniyor olması da yenilenebilir enerji kaynaklarına olan talepte dünya çapında keskin bir artış oluşturmuştur.

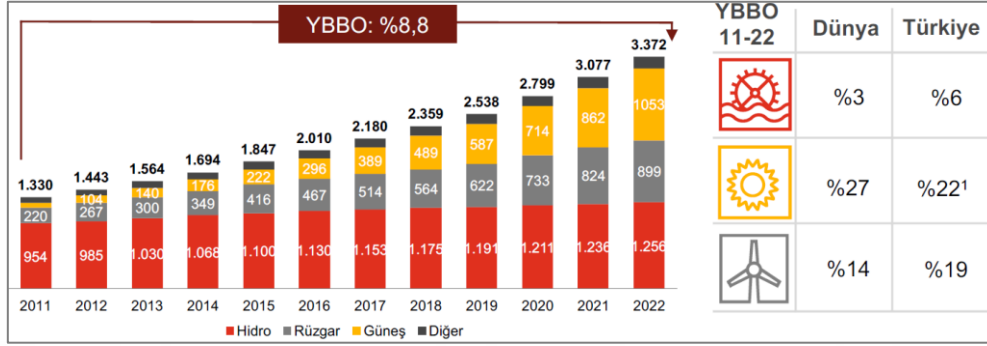
13-19 Mart 2023 tarihinde İsviçre Interlaken’de yayınlanan Hükümetler Arası İklim Paneli (IPCC) raporuna göre, karbon emisyonlarını 2030 yılına kadar, 2019 yılının en az yarısı kadar azaltabilmek için 100 Amerikan Doları hatta daha düşük maliyetli seçenekler öngörülmektedir. Aynı raporda güneş enerjisi erişim kolaylığı, sürdürülebilirliği bakımından 2030 yılına kadar potansiyel emisyon azaltılmasına net katkı sağlayabilecek en önemli temiz enerji kaynağı olarak gösterilmektedir.

İnsanlık giderek tükeneceği öngörülen fosil yakıtların ekosisteme verdiği ciddi zararlarla yakın zamanda yüzleşmek zorunda kalacaktır. Fosil yakıtların yerini alabilecek çözümler bulunamaz ise küresel çapta ciddi enerji krizleri ile karşı karşıya kalınacaktır. Bu nedenle, günümüzde gelişmiş ve gelişmekte olan ülkeler yenilenebilir enerji kaynaklarına büyük yatırımlar yapmaktadırlar.

Price Waterhouse Coopers (PWC, 2023) Türkiye’nin yayınladığı rapora göre küresel toplam yenilenebilir enerji kurulu gücü 2011’den 2022’ye uzanan dönemde % 8.8 artış göstermiştir (Şekil 1.1). Bu oran Türkiye için %10.3 artış göstererek 56.4 GW’a ulaşmıştır. Bu grafiğe göre yenilenebilir enerjide en yüksek paya hidroelektrik enerjisi sahiptir ve bunu sırasıyla rüzgar ve güneş enerjisi takip etmektedir.

Hidroelektrik enerjisinin en yüksek paya sahip olması bu enerjinin en verimli enerji olduğu anlamına gelmemelidir. Tüm bilimsel çalışmalarda olduğu gibi yenilenebilir enerjinin ilerleyebilmesi için zamana ihtiyaç vardır ve son yıllardaki

teknolojik çalışmalar hem rüzgar hem de güneş enerjisinden daha verimli yararlanmanın mümkün olduğunu göstermektedir. Daha uygun ve verimli çözümler bulunduğunda yenilenebilir enerji türleri ve dağılımı değişecektir.



Şekil 1.1 Küresel yenilenebilir enerjinin kurulu gücü (2011-2022) (¹ Güneş enerjisi YBBO'su, 2016 ve önceki dönemlerde güneş enerjisinden elde edilen elektrik gücünün cüzi olması nedeniyle, 2017-2022 dönemi için hesaplanmıştır) (PWC, 2023)

Yenilenebilir enerji türlerinden birinin diğerine göre daha etkili olabileceğine dair bir kural yoktur. Herhangi birinin diğerine göre çalışması gereken koşullar farklı olabilmektedir. Ayrıca her birinin avantaj ve dezavantajları mevcuttur. Bilimsel çalışmalar ilerledikçe dezavantajlar avantaja ve verim artışına dönüşebilir. Yenilenebilir enerji kaynaklarının avantaj ve dezavantajları Çizelge 1.1'de özetlenmiştir.

Çizelge 1.1 Yenilenebilir enerji kaynaklarının karşılaştırması

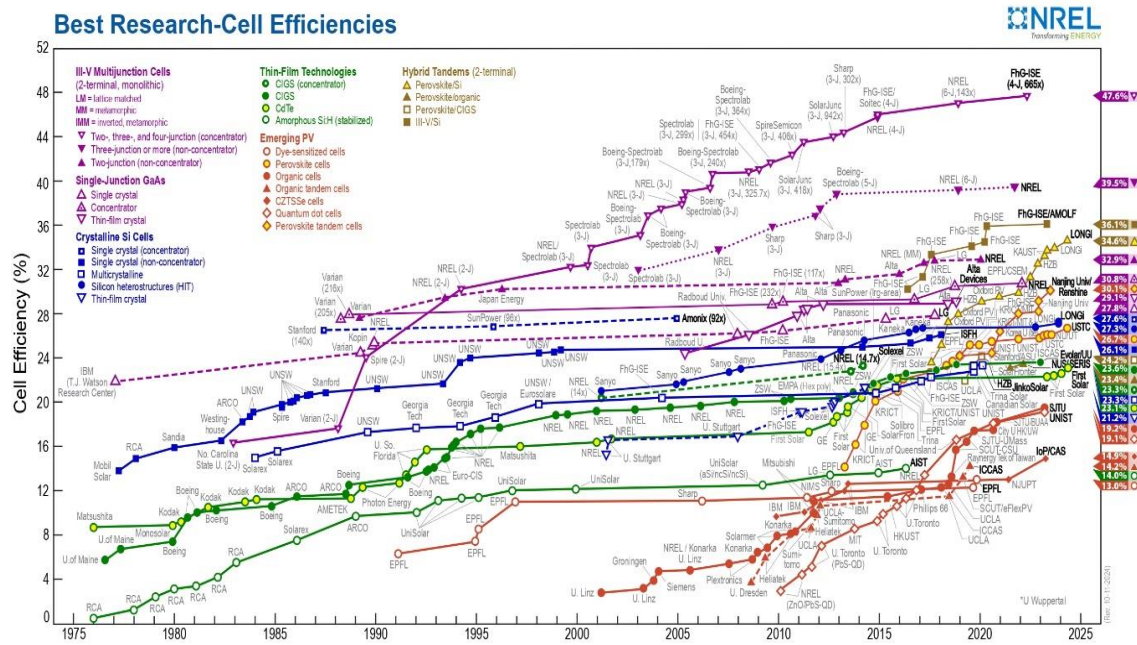
Yenilenebilir Enerji Kaynağı	Avantaj	Dezavantaj
Hidroelektrik	Ücretsiz ve sınırsız kaynak Düşük bakım maliyeti Güvenilirlik	Hava durumuna bağlı Yüksek kurulum maliyeti Doğal yaşam alanını değiştirme
Rüzgar	Ücretsiz ve sınırsız kaynak Temiz Düşük kurulum maliyeti	Yaşam alanları için yüksek gürültü Zayıf güvenilirlik Yüksek bakım maliyeti
Fotovoltaik	Ücretsiz ve sınırsız kaynak Temiz Düşük bakım maliyeti Basit kurulum Sessiz çalışma	Yüksek ön maliyet Gece vakti güvenilir olmama Hava durumuna bağlı Yüksek alan yerleşimi Yüksek depolama maliyeti

Hidroelektrik enerjisi sudan elektrik üretmenin yolu olarak tanımlanır. Gelişmekte olan ülkelerde en yaygın yenilenebilir enerji teknolojisi olarak bilinir. Bu sistemin

çalışabilmesi için bir su kaynağına yakın olması ve türbinlerin dönmesine yetecek kadar suyun yokuş aşağı akması gerekmektedir. Hidroelektrik santralinin kurulması ve bakımı için büyük bir sermayeye ihtiyaç duyulmaktadır.

Rüzgar enerjisi teknolojisi, rüzgar enerjisinin elektrik enerjisine dönüştürülmesidir ve çevre dostudur. Her yıl atmosfere milyonlarca ton CO₂ salan fosil yakıtlı enerji santralleriyle karşılaştırıldığında çevreye etkisi minimum düzeydedir. Maalesef ki, rüzgar türbinlerinin etrafındaki gürültü ve mekanik parçaların bakım maliyeti, rüzgar enerjisinin iki büyük sorunu olmaktadır.

Güneş pili, fotovoltaik endüstrisinin en temel birimidir ve güneş enerjisini elektrik enerjisine dönüştürür. Bu teknoloji, daha önce bahsedilen diğer yenilenebilir enerji türleriyle karşılaştırıldığında çevre dostu, sürdürülebilir ve kullanım kolaylığı gibi avantajlara sahiptir. İnorganik, organik ve hibrit güneş pilleri olmak üzere birçok fotovoltaik teknolojisi, son birkaç yılda çeşitli uygulama nedenleriyle geliştirilmektedir. Silikon tabanlı güneş pillerinin yüksek maliyetleri ve zorlu üretim süreçleri, yüksek dönüşüm oranlarına rağmen kullanımlarını sınırlamaktadır.



Şekil 1.2 NREL araştırma sonuçlarında güncel pil verimleri (Anonim, 2024)

Bu nedenle son yıllarda, uygun maliyetli ve basit üretim prosedürlerine sahip güneş pilleri üretimine odaklanılmıştır. Yeni ortaya çıkan güneş pilleri arasında boya

duyarlı güneş pilleri (DSSCs) etkili, düşük maliyetli ve yaygın olarak kullanılan tür olarak bilinmektedir. Şekil 1.2 Fotovoltaik teknolojisinde farklı güneş pilleri için ulaşılan güncel verim değerlerini göstermektedir.

Bu çalışmada, DSSC'lerin verimliliğini artırmak için farklı metal organik çerçeve (MOF) katkılı fotoanotlar geliştirilmiştir. Öncelikle fotoanot katkılama için optimizasyon çalışmaları yapılmış ve üretilen güneş pillerinin verimliliği Halide lamba, LED lamba ve güneş simülatörü altında ölçülmüştür. Yapılan optimizasyon çalışmaları sonucunda metal oksit kafes yapılı (MOF) katkılamalara ek olarak grafen oksit (GO) ile katkılamlar da yapılmıştır. DSSC'lerin fotoanotları hazırlanmasında Doktor Blade ve karşıt elektrotların hazırlanmasında dönel kaplama yöntemleri kullanılmıştır. Daha sonra kaynakçada sunulan mevcut DSSC performanslarıyla karşılaştırılmıştır.

2. TEORİK BİLGİ

2.1 Fotovoltaik Piller

Fotovoltaikler (PV) güneş ışığını doğrudan elektriğe dönüştüren sistemler olarak tanımlanır. Fotovoltaiklerin ortaya çıkışı, 1839 yılında Edmond Becquerel ile olmuştur. AgCl veya AgBr kaplanmış platin elektrotları asidik çözelti içerisinde ışığa maruz bırakarak, voltaj ile elektrik akımı oluşumunu “fotovoltaik etki” olarak tanımlamasına dayanır (Becquerel, 1839). 1877 yılında G.W. Adams ve R.E. Day tarafından, katı cisimlerde, ilk olarak selenyum kristalleri üzerinde gösterilmiştir (Adams ve Day, 1877). 1883 yılında Fritts, ince selenyum filmleri üreterek ilk "ince film" fotovoltaik aygıtını oluşturmuştur (Fritts, 1883).

1941 yılında, *p-n* eklemli güneş pillerinin Bell Laboratuvarları tarafından keşfedilmesi ve Russel Ohl tarafından ilkel bir silikon fotovoltaik cihazının tanımlanması ile modern fotovoltaiklerde dönüm noktası yaşanmıştır (Ohl, 1946). Elde edilen aygıt %1'in altında bir dönüşüm verimliliğine ve sınırlı bir çalışma ömrüne sahiptir. Ancak bu çalışma fotovoltaik aygıtın aksine “negatif ve pozitif” Si'un tanımlanmasından dolayı daha fazla dikkat çekmiştir. Bu çalışma ile yarı iletken özelliklerini kontrol etmede *p*-tipi ve *n*-tipi katkı maddelerinin rolü anlaşılmış ve mikroelektronik devrimini başlatmıştır (Green, 2002).

1950'lerin başlarına kadar Si'un kalitesinde iyileştirmeler ve farklı özellikte Si aygıtlar üzerine çalışmalar artarak devam etmiştir. Bell Laboratuvarı'nda Chapin, Fuller ve Pearson, Bell Labs diyotlarının ışığa maruz kaldığında önemli miktarda akım ve voltaj üretebildiğine dair gözlemler yapmışlardır. Çalışmalarının sonucu olarak silikon güneş pilini geliştirmişlerdir (Kazmerski, 1997). Bu güneş pilinin yaklaşık %6 verim ile öncekilerden daha verimli olduğu belirtilmiştir (Chapin vd., 1954).

Fotovoltaik piller, kullanılan malzeme ve üretim teknolojilerine göre genelde birinci, ikinci ve üçüncü nesil olarak sınıflandırılırlar. Fotovoltaik üretimine tek veya çok kristalli silikon tabanlı tek eklemli (single-junction) güneş pilleri hakimdir ve fotovoltaik pazarın yaklaşık %90'ını oluşturmaktadırlar (Sampaio ve Gonzalez, 2017). Bu tip tek eklemli silikon piller yaygın olarak birinci nesil olarak anılmaktadırlar (Bagnall ve Boreland, 2008). Silikon güneş pillerinin 2021 yılı verilerine göre en iyi güç dönüşüm

verimliliği yaklaşık %27'lere (Yoshikawa vd., 2017, Anonim, 2024) ulaşmasına rağmen, Si kristallerinin yüksek saflıkta olma gerekliliği (Kumar vd., 2020), yüksek maliyet ve çevre sorunlarına sebep olabilecek üretim teknolojileri gibi Si temelli güneş pillerinin çözülmesi gereken dezavantajları bulunmaktadır.

Birinci nesil fotovoltaiklerin yüksek maliyet ve çevresel sorunlarından dolayı 1970'lerden sonra alternatif olarak ikinci nesil teknoloji ortaya çıkmıştır. Yaygın olarak bakır indiyum galyum diselenid (CIGS), kadmiyum tellür (CdTe), bakır çinko kalay sülfür (CZTS) ve amorf silikon (a-Si) gibi malzemelerin ince filmlerinden üretilen bu ikinci nesil güneş pilleri daha az malzeme kullanmayı ve maliyet düşürmeyi amaçlayan tek eklemler olarak tanıtılmışlardır (Sampaio ve Gonzalez, 2017). Bunlarda kullanılan fotoaktif malzemeler genellikle doğrudan geniş bant aralığına sahip olmaları nedeniyle yüksek absorpsiyon katsayılarına sahip olmaları beklenir (Kumar vd., 2020). Buna ek olarak cam veya esnek bir alt tabaka üzerine film kaplama teknikleri kullanılarak 2 µm'den daha ince bir katman olarak üretilebilmeleri mümkündür (Shubbak, 2019). Bu nedenlerden dolayı ikinci nesil piller ince film güneş pilleri olarak da adlandırılırlar. CIGS ince filmler arasında en yüksek verim Nakamura ve arkadaşları tarafından %23.35 olarak raporlanmıştır (Nakamura vd., 2019). CdTe ince film pillerinde en yüksek verim First Solar şirketindedir ve ulaşılan en yüksek verim %21'dir (Green vd., 2021).

Bu ince filmlere ek olarak galyum arsenit (GaAs) ince film teknoloji türlerinden biri olmasına rağmen, III-V doğrudan bant aralıklı yarı iletken olarak FV sisteminin tanımında ayrı bir grup olarak da sınıflandırılabilir. Tek eklemler GaAs ince film güneş pilleri %29.1 ile tüm ince film teknolojisinde rekor verimi göstermiştir (Green vd., 2019).

Birinci ve ikinci nesil güneş pillerinin ortak özelliği, performanslarının, tek bant aralıklı cihazlar için Shockley-Queisser (SQ) limitini geçemeyecek olması olarak gösterilebilir. Teorik olarak, tek eklemler güneş pillerinin sınırlayıcı verimliliği ilk olarak Shockley ve Queisser tarafından termodinamik dengeyi varsayan ayrıntılı bir işleme hesaplanmıştır (Shockley ve Queisser, 1961). Yarı iletkenin bant aralığının üzerindeki tüm ışığın soğurulması ve uyarılmış elektron boşluk çiftlerinin yalnızca rekombinasyon ile bozunabilmesine dayanmakta olan ana varsayımlar mevcuttur. Shockley-Queisser verimliliği, 1.1 eV civarında optimal bir bant aralığı ile %30 civarında maksimum değere sahiptir (Shockley ve Queisser, 1961). Gelen radyasyon gerçek A.M. 1.5G güneş

spektrumu olarak alındığında, termodinamik verimlilik sınırı yaklaşık %33 olarak hesaplanmıştır (Andreani vd., 2019).

Birinci nesil güneş pilleri ile kıyaslandığında, ikinci nesil pillerde güneş ışığının absorpsiyonu çok daha yüksektir ancak zayıf yük taşıma, bu piller için sınırlayıcı bir faktör olmuştur (Kumar vd., 2020). Bunun yanında, örnek vermek gerekirse: CIGS temelli piller için küçük yüzey alanlı piller %22.8 verimine ulaşırken, ticari olarak temin edilen piller ise %16.1'lik bir verime ulaşmaktadırlar. Aradaki bu büyük verimlilik farkı ve seri üretimde meydana gelen indiyum arzı da maliyetin aniden yükselmesine sebep olmaktadır (Ramanujam ve Singh, 2017). Tüm bu durumlar, ikinci nesil fotovoltaik pillerin de ticarileşmesini kısıtlamıştır. Bu durum yeni nesil FV teknolojilerinin araştırılmasına yol açmıştır.

Üçüncü nesil güneş pilleri, p-n eklem yapısına bağlı olmadıkları için birinci ve ikinci nesil pillerden farklıdır. Oluşturulma amacı, güneş enerjisini daha geniş bir güneş enerjisi bandı üzerinden daha verimli, daha ucuz ve ticari olarak mevcut olan güneş pillerine alternatifler geliştirmektir. Üçüncü nesil güneş pilleri düşük maliyeti ve kolay üretimi gibi avantajları ve öncekilerden daha yüksek fotovoltaik performansları ile gelecek vaat etmektedir. Genellikle, üçüncü nesil piller, geleneksel yarı iletken silikon tabanlı güneş pillerinde gerekli olan p-n ekleme ihtiyacı duymayan, organik moleküler yapılar, duyarlaştırıcı boyalar, perovskit yapılar veya quantum nokta yapılar içeren güneş pillerinden oluşmaktadır (Swami, 2012). Üçüncü nesil teknolojilerin çoğunun temel vaadi, tek eklemlili güneş pillerinin termodinamik Shockley-Queisser limitinin aşılacağıdır. Birinci nesil kristal silikon pillerinde ve ikinci nesil a-Si, CdTe ve CIGS güneş pillerinde, yalnızca yarı iletken bant aralığına karşılık gelen dar bir dalga boyundaki fotonlar etkili bir şekilde soğurulurken, yarı iletken bant aralığından daha düşük enerjili fotonlar emilemez ve enerjileri taşıyıcı üretimi için kullanılamaz. Ancak, bant aralığından daha büyük enerjiye sahip fotonlar soğurulur, fazla enerji ısı olarak kaybedilir. Bu durum aygıtların voltaj üretimini olumsuz yönde etkiler (Sark vd., 2012). Üçüncü nesil pillerde yük ayrımı p-n ekleminde değil, bulk katmanında meydana gelmektedir. Bu özelliği sebebiyle bu kayıplardan kurtulmak ve teorik olarak verimi yükseltmek mümkün olabilmektedir.

Üçüncü nesil piller; boya duyarlı güneş pilleri (DSSC), organik ve polimerik güneş pilleri, kuantum nokta duyarlı güneş pilleri, perovskitler ve çok eklemlili (tandem)

pilller olmak üzere farklı sistemler içerir (Ananthakumar vd., 2019). Yöntem parametreleri değiştirilerek bu ışığa duyarlı malzemelerin istenen oranlarda optik ve elektronik özellikleri elde edilebilir (Babar vd., 2020). Nanokristal malzemelerin üretimi ve karakterizasyonunda son yıllarda gerçekleşen olağanüstü ilerleme, bu sistemler için yeni fırsatlar açmıştır. Bu iç içe geçen mezogözenekli yarı iletken yapılara dayanan aygıtlar, geleneksel aygıtlarla rekabet edecek yüksek güç dönüşüm verimlilikleri göstermiştir (Gratzel, 2003). Üçüncü nesil güneş pillerinin temel prensibi, optik absorpsiyon ve yük ayırma işlemlerini, ışık soğurucu malzeme olarak kullanılan duyarlılaştırıcının geniş bant aralığının, nanokristalin yarı iletken ile birleştirilmesidir.

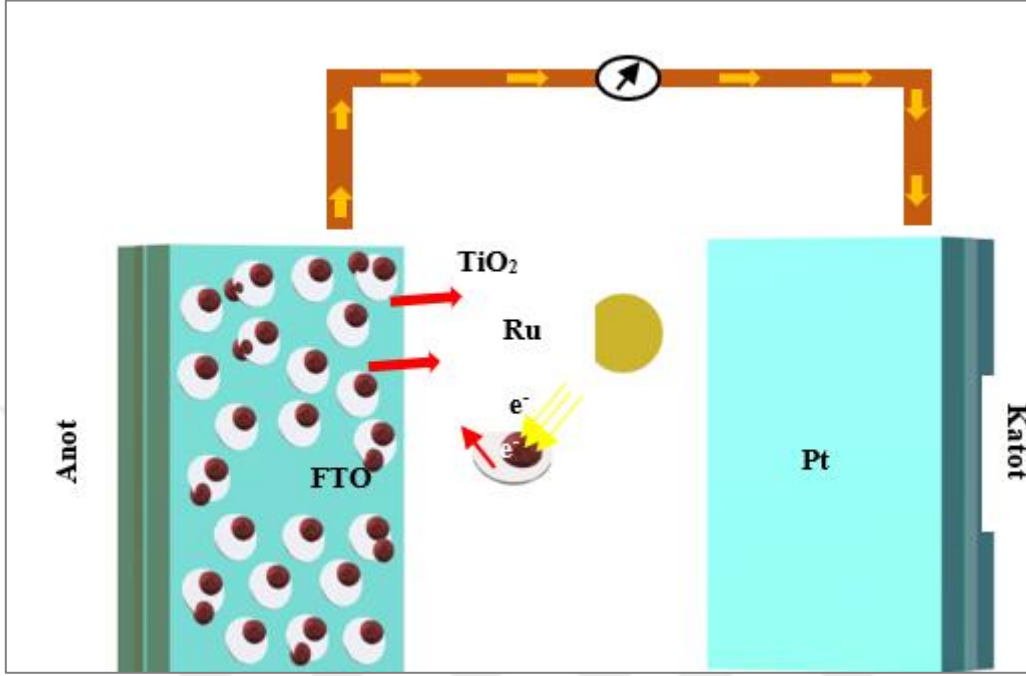
2.2 Boya Duyarlı Güneş Hücresi (DSSC)

DSSC güneş enerjisini elektrik enerjisine dönüştüren üçüncü nesil bir güneş pili çeşididir. Bu yeni gelişmiş güneş pili sınıfı, doğanın ışık enerjisini soğurmasını taklit etme biçiminden dolayı yapay fotosenteze benzetilebilir. DSSC 1991 yılında İsviçre'de École Polytechnique Fédérale de Lozan (EPFL)'de Prof. Michael Graetzel ve Dr Brian O'Regan tarafından icat edilmiştir, bu nedenle Graetzel hücresi olarak da bilinir (Bagher vd., 2015). DSSC, hem yapay hem de doğal ışığı farklı aydınlanma şartlarında elektrik enerjisine dönüştüren bir optoelektronik teknolojidir. DSSC, yarı iletken tabanlı (TiO_2) duyarlılaştırılmış fotoanot ile genellikle platin kaplı katot arasında bulunan redox elektrolitten oluşan bir fotoelektrokimyasal sistem bütünüdür. DSSC'nin birçok çekici özelliği vardır; üretimde geleneksel kaplama tekniklerini kullanmak basittir, yarı esnek ve yarı saydamdır, ve üretim süreçleri düşük maliyetlidir. Avrupa Birliği Fotovoltaik Yol Haritası'nda üçüncü nesil güneş pillerinin 2020 yılına kadar yenilenebilir elektrik üretimine önemli ölçüde katkıda bulunacağı öngörülmektedir (Bagher vd., 2015).

2.3 DSSC Temel Bileşenleri

Standart bir DSSC yapısı Şekil 2.1'de gösterilmektedir. DSSC, cam veya polimerik malzeme üzerine flor katkılı kalay oksit (FTO) gibi şeffaf iletken oksit (TCO) kaplı iki altlıktan oluşur. Bir TCO yarı iletken TiO_2 nanokristal yüzeyine adsorbe edilmiş duyarlılaştırıcıdan oluşan bir fotoanoddur. Diğer TCO ise elektrolit ortamını (genellikle

I_3^- / I^- çiftini içeren bir çözelti) sandviçleyen ince bir katalizör tabakası kaplanmış (örneğin platin) fotokatottan oluşur (Polo vd., 2004).



Şekil 2.1 DSSC yapının şematik gösterimi

2.4 DSSC Bileşenlerinin Özellikleri

DSSC geleneksel fotovoltaik hücrelerden oldukça farklı çalışma prensibine sahip, üçüncü nesil güneş hücreleri grubuna ait pillerden biridir. DSSC'ler 5 ana bileşenden oluşmaktadır.

1. Yarıiletken katman
2. Duyarlaştırıcı boyar madde
3. Redox çifti (I^- / I_3^-)
4. Elektrot (Platin)
5. Mekanik destek (Saydam iletken oksit (TCO) kaplı cam)

Çalışma elektrodu (anot): Boya duyarlaştırılmış güneş hücrelerinin negatif ucunu oluşturan çalışma elektrodu, TCO ile kaplı cam ve bu cam üzerine uygulanan yarı iletken tabakadan oluşmaktadır. Çalışma elektrodunda cam üzerine kaplanan TCO olarak florin katkılı kalay oksit (FTO) ya da indiyum katkılı kalay oksit (ITO) kullanılmaktadır. TCO ile kaplı camların dirençlerinin düşük olması, kızılötesi ve görünür bölge için şeffaf

olması gibi özellikleri nedeniyle opto-elektronik uygulamaların kullanımında önemli yer tutmaktadır. Yaygın kullanımlarının diğer bir nedeni ise yüksek sıcaklıklarda dirençli olmaları ve deney malzemesi olarak kullanım kolaylığı sağlamalarıdır. DSSC yapılarında yarıiletken katman olarak TiO_2 , SnO_2 , ZnO ve Nb_2O_5 kullanılabilir. Ancak doğada çokça bulunması, diğer yarıiletken metal oksitlere oranla daha ucuz olması, toksik olmaması ve kimyasal olarak kararlı yapıya sahip olması gibi özellikleri DSSC yapılarında TiO_2 'in daha çok tercih edilmesine neden olmaktadır. DSSC yapılarında TiO_2 'in üç önemli görevi bulunmaktadır (Gong vd., 2012). Bunlar;

- Duyarlaştırıcı boyanın yüzeye adsorbsiyonunu sağlaması
- Fotonlar tarafından uyarılıp boyadan gelen elektronu kabul etmesi
- Kabul edilen elektronları iletken tabakaya iletmesi olarak sıralanabilir (Bhagwat vd., 2017).

Karşıt elektrot (katot): Cam üzerine biriktirilen geçirgen, iletken ve ince film tabakası DSSC yapısının pozitif kutbu olan katodu oluşturmaktadır. Yapının bu kısmında genellikle iyodür/tri-iyodür (I^- / I_3^-) için iyi bir katalizör olan ve aynı zamanda metal olan platin (Pt) kullanılmaktadır (Tiwari vd., 2014).

DSSC yapının bu kısmında Pt'in yanısıra grafit veya polimerler de kullanılmaktadır. İndirgenme olayı bu kısımda meydana gelmektedir. Karşıt elektrodun diğer bir görevi ise foto-anottan gelen düşük enerjili elektronları toplamak ve elektrolitte I^- / I_3^- indirgenme olayını gerçekleştirmesidir (Lin, 2010).

Duyarlaştırıcı (boya): DSSC yapısında duyarlaştırıcının temel görevi yarıiletken katmana elektron sağlamaktır. Duyarlaştırıcı boya yarıiletken katmana kimyasal bağlarla bağlanmaktadır. Fotonlar boya içinde yer alan elektronları uyararak yarıiletkenin iletim bandına geçmesini sağlamaktadır (Kalyanasundaram, 2010). Yapılan çalışmalarda boya duyarlı güneş hücrelerinde en iyi performansı rutenyum (Ru), osmiyum (Os), siyanin ve kumarinler sağlamaktadır. Birçok DSSC uygulamasında kullanılan bu koordinasyon bileşikleri en iyi verim alınan boyalardır (Kalogirou, 2017). Ru boyalar yüksek oranda güneş ışınlarını soğurma ve yük transferi sağlamaktadır. Bu boyalar dalga boyu 400 ile 900 nm aralığında değişebilen fotonların absorbsiyonunu sağlamaktadır (Kosyachenko, 2011). Ru boyanın tüm bu avantajlarının yanında az bulunan bir metal olması, toksik olması ve maliyetinin yüksek olması gibi bazı dezavantajları da kullanımı noktasında son

zamanlarda araştırmacıların diğer bazı metal içermeyen organik boyalara yönelmesine neden olmuştur (Naik vd., 2017).

Elektrolit: DSSC yapısında boya moleküllerine elektron taşıma görevi yapan elektrolit, yapısında barındırdığı farklı iyonlarla indirgenme ve yükseltgenme olayını gerçekleştirmektedir. Çoğunlukla I^-/I_3^- redoks çiftinden oluşmaktadır. Elektrolitin temel görevi boya moleküllerinin kaybettiği elektronları tekrar Pt katalizörünün de yardımıyla duyarlaştııcı boyaya kazandırıp devrenin sürekli bir döngü içerisinde tamamlanmasını sağlamaktır. DSSC yapılarında sıklıkla kullanılan I^-/I_3^- çifti devrenin verimini doğrudan etkilemektedir (Tiwari vd., 2014).

2.5 DSSC Çalışma Prensipleri

DSSC'lerin performansları dört fotovoltaiik parametre ile analiz edilebilir. Bu parametreler;

1. Açık devre gerilimi (V_{oc}),
2. Kısa devre akımı ya da kısa devre akım yoğunluğu (J_{sc}),
3. Dolum faktörü (FF) ve
4. Güç dönüşüm verimliliği (η).

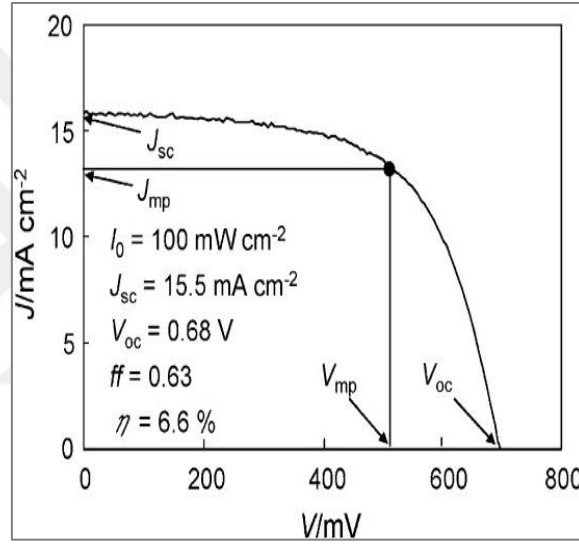
Bu parametreler standart A.M. 1.5 filtre güneş ışığı simüle eden kaynak altında (100 mW/cm^2) yapılan fotoakım yoğunluk- voltaj (J-V) eğrisinden elde edilir. Genellikle, J_{sc} , V_{oc} , maksimum güç (P_{max}) noktasındaki akım yoğunluğu (J_{max}), ve voltaj (V_{max}) parametreler belirlenir; bunlar kullanılarak dolum faktörü ve güç dönüşüm verimliliği hesaplanır. Standart bir J-V eğrisi, Şekil 2.2'de gösterilmektedir.

a. Açık devre gerilimi (V_{oc}): DSSC'nin maksimum voltaj çıkışıdır ve elektrotlar arasındaki potansiyel farkı ifade eder. Pilde akımın sıfır olduğu durumda ölçülen gerilim değeridir. Açık devre gerilimini etkileyen faktörler yüksek rekombinasyon direnci, uygun fotoanot malzemesi, kaliteli duyarlaştııcı boyalar ve iyi bir elektrolit kullanımı yardımıyla indirgenme-yükseltgenme tepkimeleridir.

b. Kısa devre fotoakım yoğunluğu (J_{sc}): DSSC'nin maksimum akım çıkışını ifade eder ve fotoanot yüzeyinde üretilen elektron akışını gösterir. DSSC pilde aydınlanma altında gerilimin sıfır olduğu durumda birim alan başına fotoakım yoğunluğu olup (mA/cm^2), J_{sc} ile gösterilir. Kısa devre fotoakım yoğunluğunu etkileyen etmenler yüksek

rekombinasyon direnci, etkili ışık Emilimi ve verimli elektron transferi sağlayan malzemeler kullanımı olarak sıralanabilir. Ayrıca, fotoanot ve boya duyarlaştırıcı arasındaki etkileşime, duyarlaştırıcı boyanın soğurma katsayısına bağlıdır. Bu nedenle, yüksek J_{sc} aşağıdaki özelliklerle ilişkilidir (Ooyoma ve Harima, 2012). Bunlar;

- Çok renkli (farklı dalgaboyu içeren) güneş ışığı alan boyaların yoğun ışık soğurma yetenekleri olmalıdır.
- Işıkla uyarılmış boyalardan fotoanot iletim bandına kadar yüksek elektron salınım verimi olmalıdır.
- Oksitli boyanın Γ^- ile verimli indirgenmesi gerekir.



Şekil 2.2 Bir DSSC yapının J-V grafiği

c. Dolum faktörü (FF): Dolum faktörü (FF) herhangi bir güneş pilinin performansının önemli bir göstergesidir. Güneş hücresinin maksimum güç noktasındaki (P_{max}) teorik maksimum güç ile elde edilen gerçek güç arasındaki oranı ifade eder. FF, güneş hücresinin verimliliğinin bir göstergesidir ve ideal olarak yüksek bir FF değeri, pilin güç dönüşüm kapasitesinin yüksek olduğunu gösterir. FF genellikle 0.7 (%70) civarında olmalıdır; bu değer, pilin iyi performanslı olduğunu ve düşük ohmik kayıpları, düşük rekombinasyon ve etkin enerji toplama özelliklerini gösterir. DSSC'deki dolum faktörünü anlamak için sayısız araştırma yapılmıştır, farklı güneş pili çeşitlerinin dolum faktörü değerleri Çizelge 2.1'de listelenmiştir. Yapılan çalışmalar, ZnO bazlı hücrelerin düşük (%30.6-49) FF değerine sahip olduğunu göstermektedir (Sugathan vd., 2015). Son

yıllarda yapılan çalışmalarda güneş pilleri dolum faktörünü yükseltmek için TiO₂ bazlı hücreler oluşturulmuştur. Bir pilin güç kaynağı olarak kalitesinin ölçüsü olan FF, matematiksel olarak maksimum gücün (P_{max}), açık devre gerilimi ile kısa devre akım yoğunluğu çarpımına oranıdır (Zhang, 2017).

$$FF = P_{max} / J_{sc} \times V_{oc} = J_{max} \times V_{max} / J_{sc} \times V_{oc} \quad (2.1)$$

Çizelge 2.1 Farklı güneş pili çeşitlerinin dolum faktörleri (Dobrzański vd., 2006)

Güneş Pili Çeşidi	Dolum Faktörü
Mono-Kristal Silikon	0.83–0.86
Poli-Kristal Silikon	0.87–0.89
Amorf Silikon	0.63–0.67
DSSC	0.30–0.72

Bir DSSC'nin verimliliğini artırmak için dolum faktörünü artırmaya yönelik çalışmalar önemlidir. Bu, daha iyi malzeme seçimleri, yüzey modifikasyonları, rekombinasyonun azaltılması ve ohmik kayıpların minimize edilmesi ile sağlanabilir.

d. Verim (η): Verim, güneş pilinin ışık enerjisini elektrik enerjisine dönüştürme kapasitesini ifade eder. Verim, güneş ışığının ne kadarının elektrik enerjisine dönüştürüldüğünü gösterir. Farklı pillerin güç dönüşüm performanslarını karşılaştırabilmek için önemli bir parametredir. Bir pilin verimi maksimum gücün (P_{max}), gelen ışık şiddetine (P_{in}) oranı ile tanımlanır.

$$\eta (\%) = P_{max} / P_{in} = J_{sc} \times V_{oc} \times FF / P_{in} \quad (2.2)$$

Verim, güneş hücresinin genel performansını özetler ve DSSC'lerin ne kadar etkili olduğunu gösterir. Tipik olarak, DSSC'lerin verimleri %7 ile %14 arasında değişir, ancak bu değer teknolojinin gelişimine ve malzeme iyileştirmelerine bağlı olarak artabilir. DSSC verimini arttırmak için bileşenlerle ilgili aşağıdaki hususlar dikkate alınabilir.

- Fotoanot Malzemesi:

Yüksek Kaliteli Malzemeler: Yüksek kaliteli ve uygun bant aralığına sahip fotoanot malzemeleri kullanmak, hem V_{oc} hem de J_{sc} 'yi ve verimi artırabilir. TiO₂ gibi yaygın malzemelerin yanı sıra, farklı metal oksitleri veya yeni malzemeler araştırılmaktadır.

Yüzey Modifikasyonları: Fotoanot yüzeyinin modifiye edilmesi (örneğin, karbon nanotüpler veya grafen kaplamaları kullanılarak) elektronların yüzeyde daha uzun süre kalmasını sağlayabilir ve verimliliği artırabilir.

- Duyarlaştırıcı Boya Seçimi ve Kaplama:

Verimli Duyarlaştırıcılar: Yüksek verimli boyalar, geniş bir spektrumda ışığı absorbe edebilir ve daha yüksek J_{sc} elde edilmesini sağlayabilir.

Kaplama Teknolojileri: Boya kaplama tekniklerinin iyileştirilmesi, daha etkili ışık emilimi ve daha iyi performans sağlayabilir.

- Elektrolit ve Karşı Elektrot:

Kaliteli Elektrolit: Elektrolitlerin özellikleri, elektron transferini etkileyebilir. Yüksek iletkenliğe sahip ve düşük dirençli elektrolitler, daha iyi J_{sc} sağlayabilir.

Karşı Elektrot Modifikasyonları: Karşı elektrotun iyileştirilmesi (örneğin, platin kaplaması gibi) rekombinasyon direncini artırabilir ve verimliliği artırabilir.

- Optimizasyon ve Yapısal Tasarım:

Yapısal İyileştirmeler: Fotoanot ve elektrot yapılarının optimize edilmesi, ışık emilimini ve elektron akışını artırabilir.

Modifikasyonlar: Anot ya da katot katkılama gibi modifikasyonlar, pilin genel performansını etkileyebilir ve daha yüksek verim elde edilmesini sağlayabilir.

2.6 DSSC Anotların Hazırlanma Yöntemleri

Farklı üretim teknikleri kullanılarak, atomların, moleküllerin veya iyonların, bir altlık üzerine ince bir tabaka halinde kaplanmasıyla oluşturulan ve kalınlıkları tipik olarak 1 μm civarında olan yarıiletken malzemelere ince film denir (Sönmezoğlu vd., 2012).

Üretim yöntemlerinde fiziksel biriktirme ve kimyasal biriktirme olmak üzere kullanılan iki yaygın biriktirme tekniği vardır. Fiziksel ve kimyasal biriktirme tekniklerinin alt başlıkları şu şekilde kategorize edilebilir:

- Fiziksel Depolama Yöntemleri
 - Buharlaştırma ile Depolama Yöntemleri
 - Termal Buharlaştırma
 - Elektron Demeti ile Buharlaştırma
 - Lazer Demeti ile Buharlaştırma

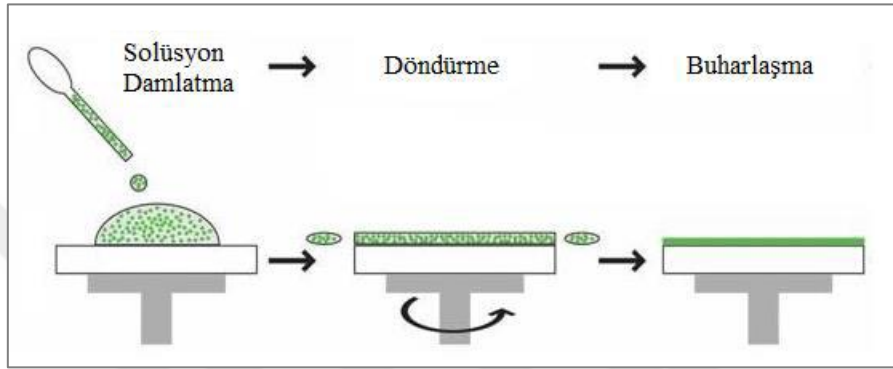
- Katodik Ark Buharlaştırma
- Moleküler Işın Epitaksi
- İyon Kaplama
- Saçtırma ile Biriktirme Yöntemleri
- Doğru Akım Saçtırma
- Radyo Frekansı Saçtırma
- Kimyasal Depolama Yöntemleri
- Sol-jel Tekniği
- Dönel Kaplama
- Daldırarak Kaplama
- Doktor Blade Kaplama
- Kimyasal Banyo ile Kaplama
- Sprey Piroliz Tekniği
- Kaplama
- Elektrokaplama
- Kimyasal Kaplama
- Kimyasal Buhar Kaplama
- Düşük Basıncılı Kimyasal Buhar Kaplama
- Atmosferik Basıncıta Kimyasal Buhar Kaplama
- Plazma Destekli Kimyasal Buhar Biriktirme
- Atomik Katman Kaplama (Nikitenkov, 2017).

Bu çalışmada katkısız ve katkılı boya duyarlı güneş pilleri için oluşturulan katotlar dönel kaplama yöntemi, anotlar doktor blade kaplama tekniğiyle üretilmiştir.

2.6.1 Dönel Kaplama Tekniği

Klein, 1988 yılında yaptığı çalışmada, dönel kaplama (spin coating) yönteminin Ebelmen tarafından 1846 yılında tesadüfen keşfedildiğini belirtmiştir. Sonrasında, Geffcken'in 1939 yılında dönel kaplama yöntemi ile SiO₂ altlık üzerine film büyütülebildiğini, ayrıca 1950'lerde Schott Glass tarafından kapsamlı olarak çalışılmaya başlandığını belirtmiştir (Klein, 1988). Kolay erişilebilir olması, basit yapısı ve düşük maliyeti sebebiyle yaygın olarak kullanılan bu yöntem ile, nanometreden mikrometreye

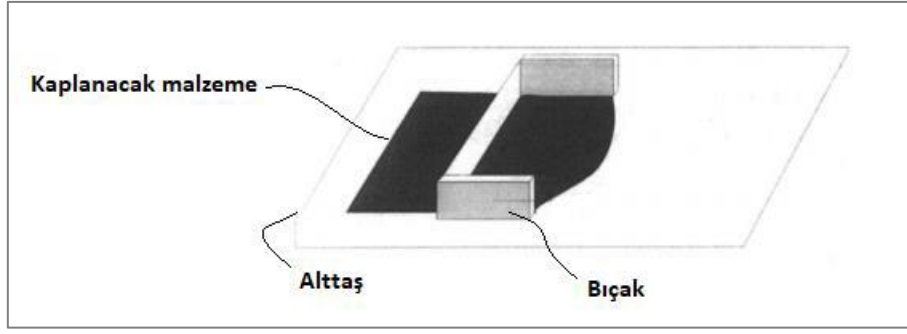
kadar değişen kalınlıklarda filmler büyütülebilir (Klein, 1988). Bu metotta, vakum ile sabit tutulan altlık üzerine solüsyon damlatılır ve altlık uygun hızda döndürülür. Merkezci kuvvetin etkisiyle damlatılan solüsyon altlık üzerine homojen biçimde yayılır ve fazla solüsyon altlık üzerinden atılır. Bu yöntem ile altlığın her noktasında aynı film kalınlığı elde edilebilir (Özdemir, 2013). Şekil 2.3’de dönel kaplama yönteminin aşamaları gösterilmiştir.



Şekil 2.3 Dönel kaplama (spin coating) yöntemi şematik gösterimi (Kandjani vd., 2015)

2.6.2 Doktor Blade Tekniği

Doktor Blade kaplama tekniği geniş yüzey alanlarına film kaplamak için yaygın olarak kullanılan yöntemlerden biridir. Bu teknik, 1940'lı yıllarda ilk olarak ince piezoelektrik malzemeler ve kapasitörler oluşturma tekniği olarak geliştirilmiştir. Bu teknikte, tüm katkı maddeleri (bağlayıcılar, dağıtıcılar veya plastikleştiriciler gibi) ile birlikte parçacıklardan oluşan, iyi karıştırılmış pasta, Şekil 2.4'te gösterildiği gibi bir altaş üzerine yerleştirilir. Bıçak veya cam çubuk ve altaş arasında sabit hareket sağlandığında, hazırlanan pasta altaş üzerinde ince bir tabaka oluşturmak üzere yayılır. İşlemin ardından oluşturulan film tavlama işlemine tabi tutulur. Tekrarlanabilirlik özelliğine sahip olan Doktor Blade kaplama tekniği ile hızlı ve farklı kalınlıklarda ince film üretmek mümkün olmaktadır. Oda sıcaklığında gerçekleştirilen bu yöntemde çevreye zararı olmayan çözücüler kullanılmaktadır. Doktor Blade kaplama tekniği kolay, basit ve ekonomik olmasının yanında, elektrokimyasal depolama, kimyasal banyo depolama, ve spreycaplama vb. ile karşılaştırıldığında çok daha hızlıdır (Aegerter ve Mennig, 2004).



Şekil 2.4 Doktor Blade kaplama tekniğinin şematik gösterimi (Aegerter ve Mennig, 2004)

2.7 Kaynak Bildirileri

DSSC teknolojisi, 1990'larda Michael Grätzel ve Brian O'Regan tarafından geliştirilmiştir. DSSC piller, güneş ışığını elektrik enerjisine dönüştüren düşük maliyetli ve esnek yapıları ile dikkat çekmektedir (Grätzel, 2001). Bu teknolojinin performansı, fotoanot malzemeleri, duyarlaştırıcı boya, elektrolit ve karşı elektrot gibi çeşitli bileşenlerin özelliklerine bağlıdır (Kariuki, 2015). Yapılan farklı çalışmalarda DSSC performansını artırmak için pilin bileşenlerinin fiziksel özellikleri incelenmiştir. Örneğin, Hara vd. (2003), NKX-2311, C343, NKX-2398, NKX-2388, NKX-2586 kodlarına sahip farklı kimyasal yapıya sahip kumarin boyalarını sentezlemişler, daha sonra sentezlenen her bir kumarin molekülü DSSC yapılarında duyarlaştırıcı boyar madde olarak kullanılmıştır. DSSC fabrikasyonunda 13 mm kalınlığında ve 0.25 cm² alana sahip TiO₂ fotoelektrot, elektrolit olarak ise 0.6 M 1,2-dimetil-3-n-propilimidazolyum iyot, 0.1 M 9 LiI ve 0.05 M I₂ kullanılmıştır. Sentezlenen kumarinler arasında, NKX-2311 boyasının duyarlaştırıcı olarak kullanıldığı pilden, 100 mA/cm² ışık altında alınan en yüksek verim %5.2 olarak ölçülmüştür.

Horiuchi vd. (2004), duyarlaştırıcı boya üzerine yaptıkları çalışmada verimi arttırmak için indolini duyarlaştırıcı boyar madde olarak ve N₃ rutenyum kökenli boyayı kontrol ve karşılaştırma amacıyla kullanmışlardır. Standart DSSC fabrikasyonunda, TiO₂ tabanlı anot ve redox elektrolit olarak 0.1 M LiI, 0.05 M I₂ ve 0.5 M 1,3 dimetil-3-imidazolyum iyot kullanmışlardır. Yapılan I-V ölçümleri ve hesaplamalar sonucunda, indolin kullanılan DSSC'nin verimi %6.1, N₃ rutenyum kökenli boya ile üretilen pilin verimi %6.3 olarak kaydedilmiştir.

Kong vd. (2007), DSSC yapıda duyarlaştırıcı olarak kullanmak için bir N-aril karbazol kısmı içeren bir grup organik boya geliştirip üretilen pilin verimini, aynı şartlarda N719 kullanılan pilin verimi ile kıyaslamışlardır. Solar simülatör altında N-aril karbazol içeren DSSC verimi %5.2, N719 kullanılan pil verimi %7.8 olarak ölçülmüş ve aynı koşullar altında N719 ile daha yüksek verim eldesi rapor edilmiştir.

Wang vd. (2008), yaptıkları çalışmalarında DSSC’de duyarlaştırıcı olarak kullanmak üzere NKX-2593, NKX-2807 ve NKX-2883 kumarin boyalarını sentezlemiştir. Sentezlenen kumarin boyalar kıyaslandığında, NKX-2883 kumarin boyasının en iyi performansı gösterdiği ve görünür ışık altında %7.6 ve UV ışık altında %6 güç dönüşüm verimine ulaştığı kaydedilmiştir.

Kuang vd. (2008), yaptıkları çalışmalarında D102, D149 ve D205 olarak isimlendirdikleri kimyasal yapıları farklı üç indolin boyası sentezlemişlerdir. Farklı duyarlaştırıcı kullanılan DSSC yapılarda TiO₂ anot ve iyonik sıvı elektrolit kullanmışlardır. Çalışmalar sonucunda, D205 adı verilen indolin boyasından en yüksek performans elde edilmiş, parametreler ve güç dönüşüm verimi sırasıyla Voc:696 mV, Jsc:4.44 mA/cm², FF: 0.781 ve η= %7.2 olarak rapor edilmiştir.

Sentetik duyarlaştırıcı boya yerine organik duyarlaştırıcı kullanan Zhang vd. (2008), yaptıkları çalışmada betalain pigmentlerini DSSC fabrikasyonunda kullanmışlardır. Öncelikle pigmentlere ait türevlerin görünür bölgede soğurma özellikleri incelenerek, sırasıyla 535 nm, 542 nm, 482 nm ve 424 nm dalga boylarında soğurma gösterdikleri kaydedilmiştir. Metoksypropiyonitril’i karşıt elektrot olarak kullanan araştırmada üretilen DSSC’ye ait parametreler Jsc ve Voc sırasıyla 2.42 mA/cm² ve 0.44 V olarak belirtilmiştir.

Bessho vd. (2010), kendi araştırmalarında D-π-A (donör-π-akseptör) yapıya sahip bulunan porfirin esaslı YD-2 boyasını sentezleyerek, TiO₂ fotoanot ile hazırlanan DSSC yapıda duyarlaştırıcı olarak kullanmışlardır. Çalışılan DSSC güç dönüşüm veriminin %11’e ulaştığı kaydedilmiştir.

Yella vd. (2011), benzer D-π-A (donör-π-akseptör) yapıya sahip çinko porfirin esaslı YD2-o-C8 boyasını tasarlamışlardır. Bu çalışmada pilin bileşenleri olarak TiO₂ fotoanot ve Co (II/III)-tris(bipiridil) elektrolit kullanılmıştır. Elde edilen DSSC’nin (standart aydınlanma altında) %12.3 güç dönüşüm verimine ulaştığı kaydedilmiştir.

Zhou vd. (2011), çalışmalarında DSSC yapıda kullanmak üzere yaprak, meyve, çiçek gibi doğal malzemelerden 20 farklı doğal duyarlaştırıcı boyar preparat sentezlemişlerdir. Yapılan ölçümler sonucunda hazırlanan pillerin Voc değerleri 0.38-0.69 V arasında ve Jsc değerleri 0.14-2.69 mA/cm² arasında değiştiği rapor edilmiştir. Mangostan pericabı bitki özünden elde edilen duyarlaştırıcı boya için en yüksek Voc (0.69 V) değeri kaydedilmiştir.

Chang ve Lo (2010), yaptıkları çalışmada pelin otu (*A. Absinthium*) ve mor lahanadan (*B. Oleracea*) klorofil ve antosiyanin içeren doğal boyar maddeler sentezlemişlerdir. Her iki boyar maddenin etonal çözeltileri ve bu çözeltilerin farklı hacimli karışımlarından kokteyl boya elde edilmiştir. Sentezlemeden sonra oluşturulan üç doğal boyanın güneş pili verimleri incelenmiştir. Klorofil, antosiyanin kullanılan pillerin güç dönüşüm verimleri sırasıyla %0.538 ve %0.75 olarak rapor edilmiştir. İki boya karışımını içeren kokteyl boya kullanılan pilin güç dönüşüm veriminin %1.29'a ulaştığı kaydedilmiştir.

Sönmezoğlu vd. 2014 yılında yaptıkları çalışmada ceviz meyvesinin dış kabuğunu kullanarak sıcak ekstraksiyon metodu ile juglon (*Juglans Regia L.*) doğal boyar maddesini sentezlemişlerdir. Hazırlanan TiO₂ tabanlı pilin solar simülatör (100 mW.cm⁻²) altında güç dönüşüm verimi %1.70 olarak rapor edilmiştir.

Gratzel vd. (2014), oluşturdukları boya duyarlı güneş pilinde porpirin esaslı duyarlaştırıcı boya kullanarak, pilin Voc, Jsc ve FF değerlerini sırasıyla 0.91 V, 18.1 mA/cm², 0.78 ve güç dönüşüm verimini %13 olarak rapor etmişlerdir.

Mathew vd. 2014 yılında yaptıkları çalışmada D-π-A (donör-π-akseptör) yapısını içeren porfirini duyarlaştırıcı boya, [Co(bpy)₃]^{+2/+3} redoks çiftini elektrolit olarak güneş pili üretiminde kullanarak % 13 güç dönüşüm verimi rapor etmişlerdir.

Danladi vd. (2016), DSSC yapısında Afrika bamyası (*Hibiskus sabdariffa*) ve Papaya (*Carica Papaya*) kullanmışlardır. Afrika bamyası bitki özü ile hazırlanan DSSC için Voc, Jsc, FF ve η değerleri sırasıyla, 0.470 V, 0.180 mAcm⁻², 0.552 ve %0.046 olarak belirlenmiştir. Papaya yapraklarından elde edilen bitki özü ile oluşturulan DSSC'nin güç dönüşüm verimi %0.022 olarak hesaplanmış ve Afrika bamyası ekstraktı ile oluşturulan güneş pilinin performansının daha iyi olduğu rapor edilmiştir.

Gençer İmer vd. (2017), piridin bazlı simetrik Schiff bazlı ligandı, Co(II), Ni(II) ve Pd(II) iyonları ile hazırlayarak; fourier dönüşümlü kızılötesi, UV-görünür bölge, kütle,

nükleer manyetik rezonans spektrumları, molar iletkenlik, manyetik duyarlılık ve termal analiz teknikleri ile materyal analizi yapmışlardır. İletkenlik sonuçlarının, tüm metal komplekslerinin elektrolitik olmayan doğasına işaret ettiğini bildirmişlerdir. UV spektrumları ve manyetik duyarlılık verileri, sentezlenen komplekslerin çift çekirdekli yapıda ve kare düzlem geometride olduğunu rapor etmişlerdir. Ayrıca, ligand ve metal komplekslerine dayalı DSSC üretilmiş ve bu aygıtların fotovoltaiik özellikleri de araştırılmıştır. Ligand ve Cu(II), Ni(II) ve Pd(II) metal komplekslerine dayalı DSSC cihazlarının solar dönüşüm verimliliklerini sırasıyla %0.484, %0.742, %0.328 ve %0.856 olarak bildirmişlerdir. Liganda dayalı fabrikasyon cihazların güç dönüştürme verimliliğinin geçiş metal kompleksinin dahil edilmesiyle geliştirilebileceğini belirtmişlerdir.

Sinha vd. (2018), mor lahana ve kırmızı pancar kökünden (*Beta vulgaris L. Var Rubra*) elde edilen antosiyanin ve betalain doğal boyaları ve bunların karışımlarını ZnO tabanlı foto anotları duyarlılaştırma işleminde kullanarak üç farklı DSSC üretmişlerdir. En yüksek verimi %0.382 olarak karışımdan elde edilen kokteyl boya ile hazırlanan DSSC için rapor etmişlerdir.

Duyarlaştırıcı boyanın soğurma özelliklerinin yanı sıra, fotoanot materyallerinin optik soğurma özellikleri ve bant aralıkları, güneş ışığının emilimi ve dolayısıyla verimlilik üzerindeki etkilerini belirlemektedir (Liu vd., 2016). Optik bant aralığı, fotoanotların ışığı ne kadar iyi emebileceğini ve enerji dönüşümünü etkileyen bir parametredir. Bu nedenle, metal katkılama yardımıyla fotoanot modifikasyonu sayesinde bant aralığı mühendisliği hakkında pek çok çalışma yapılmıştır.

Lee vd. (2009), geleneksel yöntemlerle sentezlenen Nb katkılı ve katkısız TiO₂ tozlarını darbeli lazer depolama tekniği (PLD) ile FTO camlar üzerine kaplayıp, Nb katkılı, katkısız TiO₂ ve saf FTO anotların DSSC verimine etkilerini incelemişlerdir. Nb katkılı fotoanot bileşene sahip pilin veriminin saf FTO ve katkısız fotoanot bileşenli pilin verimi ile kıyaslandığında sırasıyla, %21.2 ve %4.1 artış olduğunu tespit etmişlerdir.

Çakar vd. (2019), yaptıkları çalışmada farklı pH değerlerinde indigo karmin boya çözeltisini kullanarak hazırladıkları TiO₂ ve TiO₂/Ag fotoanot bileşenli güneş pilleri arasında, en yüksek güç dönüşüm verimi (%1.91) pH'ı 5.3 olan indigo karminli boya çözeltisi kullanılan TiO₂/Ag fotoanotu içeren DSSC'den elde etmişlerdir.

Meryem Bilici'nin 2019 yılında yaptığı tez çalışmasında; katkısız TiO₂ ile Nb katkılı TiO₂ filmler üretilmiştir. Nb katkılanmış fotoanotlar, katkısız fotoanotlara göre daha yüksek bir verime sahip olduğunu raporlamışlardır. Katkısız TiO₂ kaplı fotoanotların verimi %0.03 ve FF ise %10.22 olarak bulunmuştur. Nb katkılı TiO₂ fotoanotların verimi ise %0.13 ve FF ise %10.89 olarak belirtilmiştir. Nb katkılanmış DSSC'in veriminde artış olduğu yapılan tez çalışmasında gösterilmiştir.

Fotoanot modifikasyonunda iletkenliği artıran metallerle TiO₂ katkılamanın yanısıra, bulk yarı iletken duyarlaştırıcı boya adsorpsiyonu (tutunması) verimi artırmak için diğer önemli husustur. Boya tutunma kapasitesi, boyanın fotoanot malzemesine ne kadar iyi bağlı kaldığını belirler ve bu da güneş ışığının etkin bir şekilde emilimini etkiler (Nazeer vd., 2020). Bu durum, DSSC yapıların performansında kritik bir rol oynar. Boya tutunma kapasitesini artırmak için metal-organik kafes (MOF) yapılar en uygun adaylardan biridir. MOF yapıların geniş yüzey alanları ve yüksek porozite özellikleri ile güneş pilleri için fotoanot modifikasyonunda kullanılabilirlikleri rapor edilmiştir (Furukawa vd., 2013).

MOF yapılar adsorpsiyon özellikleri ile tanınır. BET (Brunauer-Emmett-Teller) yüzey alanı ölçüm yöntemi, bu tür malzemelerin yüzey alanını belirlemek için kullanılır. MOF yapıların BET yüzey alanı genellikle oldukça yüksektir (3000 m²/g); bu, malzemenin çok büyük bir yüzey alanına sahip olduğu anlamına gelir. Gözenek çapı ise genellikle 2 ila 3 nm arasındadır, fakat bu değer sentez koşullarına bağlı olarak değişebilir. Bu özellikler MOF yapıların gazların depolanma, ayrıştırma ve kataliz gibi uygulamalarda etkin olmasını sağlar (Gangu vd., 2016; Wang vd., 2021). Bunun yanısıra, MOF yapılar genel olarak düşük elektriksel iletkenliğe sahiptir, çünkü elektriksel iletkenliği artıran özellikler genellikle bu tür yapıların doğal bir parçası değildir. Ancak, bazı modifikasyonlar ile elektriksel iletkenliği artırmak mümkün olabilir.

Ali Uğur'un 2019 yılında yaptığı tez çalışmasında, katkısız TiO₂ ile MIL-101 ve *nano*-MIL-101 katkılı TiO₂ filmler üretilmiştir. İki farklı MOF yapı ile katkılı fotoanot bileşenli DSSC'lerin katkısız TiO₂ fotoanotlara göre daha yüksek verime sahip olduğunu raporlamışlardır. Hem MOF solüsyonu emdirerek fotoanot yüzey modifikasyonu, hem de toz MOF yapılar ve TiO₂ içeren pasta hazırlandıktan sonra, FTO camlar bu pasta ile kaplanıp katkılı fotoanotlar üretilmiştir. Her iki ayrı DSSC fabrikasyonunda katkılı TiO₂ fotoanotların DSSC verimini artırdığı tez çalışmasında gösterilmiştir.

He vd. (2020), MOF yapılar olarak UiO-66 ve ZIF-8 kullanmışlar ve RGO-TiO₂ sentezlemişlerdir. Bu çalışmada, MOF yapıların düşük elektriksel iletkenlik dezavantajını azaltmak için nisbeten yüksek iletkenliğe (10^{-2} - 10^{-3} S/cm) sahip RGO ortak katkılması yapılmıştır. BET yüzey alanının, fotoanotların yüzey etkileşim kapasitelerini belirleyerek, boya tutunma ve ışık emilimini etkilediği belirtilmiştir. Üretilen DSSC'nin kısa devre akımı, açık devre gerilimi, FF ve η sırasıyla 18.6 mA/cm², 682 mV, %0.608 ve %7.67 olarak bulunmuştur.

Bu bağlamda, DSSC pillerin verimliliğini artırma ihtiyacı, enerji kaynaklarının sürdürülebilirliği ve çevresel etkilerin azaltılması açısından büyük önem taşımaktadır. Geleneksel güneş pilleri yüksek maliyetler ve sınırlı performans sorunları ile karşı karşıyadır. DSSC teknolojisi, düşük maliyetli ve esnek yapısıyla bu sınırlamaları aşma potansiyeline sahiptir. DSSC teknolojisi, güneş enerjisinin elektrik enerjisine dönüştürülmesinde potansiyel bir alternatif olarak dikkat çekmektedir.

DSSC'lerin performansı, kullanılan fotoanot materyallerinin özelliklerine açıkça bağlıdır. Fotoanot, foton soğurma, boya tutunma ve elektron transferi gibi kritik işlevleri yerine getirir. Ancak, mevcut malzemelerin performansı genellikle çeşitli sınırlamalarla karşı karşıyadır. Bu sınırlamalar, optik soğurma kapasitesi, optik bant aralığı, boya tutunma kapasitesi, elektron yaşam ömrü ve rekombinasyon direnci gibi faktörlerden kaynaklanmaktadır. Bu nedenle, yeni malzemeler ve katkı bileşenleri ile performans iyileştirmeleri yapmak, bu teknolojinin ticari uygulanabilirliğini artırabilir. Çizelge 2.2 bu konuda yapılan önceki çalışmalarda farklı MOF yapıların DSSC'nin farklı bileşenlerinde uygulanması sonucu elde edilen fotovoltajik parametreleri göstermektedir.

Çizelge 2.2'den anlaşıldığı gibi, MOF ve GO esaslı malzemeler, yüksek yüzey alanları, çeşitli optik ve elektronik özellikleri ile son dönemde pek çok çalışmanın odağı olmuştur. Bu malzemelerin özellikle DSSC performansına etkilerini anlamak, yüksek verimliliğe sahip güneş pillerinin tasarımında önemli bir adımdır. Bu çalışma, farklı fotoanot malzemelerinin performansını detaylı bir şekilde değerlendirerek, DSSC teknolojisinin geliştirilmesine katkıda bulunmayı amaçlamaktadır. Ayrıca, elde edilen veriler, fotoanot malzemelerinin tasarımına ve optimizasyonuna ışık tutarak, böylece daha etkili ve ekonomik güneş enerjisi çözümlerine ulaşmak için öncülük edebilir. Çizelge 2.2'den anlaşıldığı gibi, MOF ve GO esaslı malzemeler, yüksek yüzey alanları, çeşitli optik ve elektronik özellikleri ile dikkat çekmektedir.

Çizelge 2.2 MOF katkılama ile yapılan referans çalışmalar

Bileşen	MOF Referans	$J_{sc} / \text{mA.cm}^{-2}$	V_{oc} / mV	FF	$\eta\%$
Fotoanot	ZIF-8 (Li vd., 2011)	10.28	753	0.69	5.34
	ZIF-8 (Yafeng vd., 2014)	10.89	789	0.74	6.35
	ZIF-8 (Gu vd., 2017)	14.39	897	0.73	9.42
	ZIF-8-3DGN (He vd., 2021)	20.90	681	0.62	8.77
	Cu-MOF (Kumar vd., 2020)	1.70	320	0.24	0.13
	UiO-66-RGO (He vd., 2020)	18.60	678	0.61	8.77
	Ni-MOF (Ramasubu vd., 2019)	27.32	624	0.52	8.85
	Co-NDC (Lee vd., 2015a)	2.56	630	0.63	1.12
	MIL-53-Al (Lopez vd., 2011)	0.0036	361	0.40	–
	Zn-MOF (Kundu vd., 2012)	–	–	–	0.15
	POM/MOF(Fe) (Zhang vd., 2018)	0.71	410	0.25	0.073
	MIL-125(Ti) (Chi vd., 2015)	19.10	660	0.55	7.10
	MIL-125(Ti) (Dou vd., 2016)	13.99	768	0.67	7.20
Duyarlaştırıcı	MOF-199 (Lee vd., 2014b)	1.25	490	0.43	0.26
	Ru-MOF (Lee vd., 2014c)	2.56	630	0.63	1.22
	Eu-MOF (Kaur vd., 2017)	20.00	449	0.46	2.30
	RuDCBPY-ZrMOF (Maza vd., 2016)	0.564	482	0.47	0.125
	RuDCBPY-ZrMOF (Spoerke vd., 2017)	8.50	521	0.48	0.0023
	Cu-MOF (Lee vd., 2014a)	1.95	480	0.51	0.46
Elektrolit	Mg-MOF (Bella vd., 2013)	12.60	690	0.55	4.80
	Al-MOG (Fan vd., 2014)	17.10	734	0.68	8.49
	Al-TBP-MOG (Dong vd., 2017)	17.08	704	0.70	8.25
Katot	Cu-MOF-PEDOT (Yang vd., 2021)	13.56	770	0.68	7.32
	MOF-525 (Chen vd., 2017)	16.14	800	0.70	8.91
	ZIF-8-PEDOT:PSS (Ahmed vd., 2018)	11.46	852	0.70	7.56
	ZIF-8 (Sun vd., 2016)	13.56	770	0.68	7.32
	ZIF-67 (Jing vd., 2016)	13.29	740	0.80	7.92
	ZIF-67 (Cui vd., 2016)	16.90	730	0.66	8.20
	ZIF-67 (Jian vd., 2018)	12.27	740	0.66	6.02
	Zn-TCPP (Tian vd., 2019)	12.95	690	0.61	5.48

Bu malzemelerin DSSC performansına etkilerini anlamak, yüksek verimliliğe sahip güneş pillerinin tasarımında önem taşımaktadır. Bu bağlamda, farklı fotoanot malzemelerinin performansını detaylı bir şekilde değerlendirerek, DSSC teknolojisinin geliştirilmesine katkıda bulunan çalışmalar önem kazanmaktadır. Ayrıca, elde edilen

veriler, fotoanot malzemelerinin tasarımına ve optimizasyonuna ışık tutarak, böylece daha etkili ve ekonomik güneş enerjisi çözümlerine ulaşmak için öncülük edebilir.

Bu tezin amacı, MOF-5, ZIF-67, MIL-101, *nano*-MIL-101, GO katkılı ve GO/MOF ortak katkılı fotoanot bileşenli DSSC performanslarını detaylı bir şekilde incelemektir. Optik soğurma ve bant aralığı, fotoanotların ışık emilimini ve enerji dönüşümünü doğrudan etkilerken, boya tutunma kapasitesi, elektron yaşam ömrü ve rekombinasyon direnci pil verimini etkileyen diğer önemli parametrelerdir.

Bu tez çalışmasında daha önce DSSC fotoanot bileşeninde kullanılmamış, farklı metal merkezleri ve organik ligandları ile dikkat çeken MOF-5, ZIF-67 yanısıra daha yüksek porosite ve stabiliteye sahip MIL-101 ve *nano*-MIL-101 yapıları, iyi elektriksel iletkenlik ve yüksek soğurma özellikleri ile öne çıkan GO katkı materyali olarak çalışılmıştır. MOF katkılı, GO katkılı fotoanotlara ek olarak, her iki malzemenin avantajlarını birleştirerek yüksek yüzey alanı, iyi ışık emilim ve yüksek rekombinasyon direnci sağlayarak pil performansını artırma potansiyeli sebebiyle GO/MOF ortak katkılı fotoanot bileşenli DSSC piller üretilmiş, tüm aygıtlar verimi etkileyen faktörler açısından detaylı olarak değerlendirilmiştir. Bu bağlamda, çeşitli fotoanot bileşenlerinin DSSC performansı üzerindeki etkilerini anlamak, daha verimli ve ekonomik güneş pilleri geliştirmek için öncülük etmek açısından bu tezin kaynakçaya çok büyük katkı sağlayacağı, fotovoltaik teknolojiler alanında kritik öneme sahip bilgiler sunacağı öngörülmektedir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 Sentez ve Fabrikasyon Sürecinde Kullanılan Malzemeler

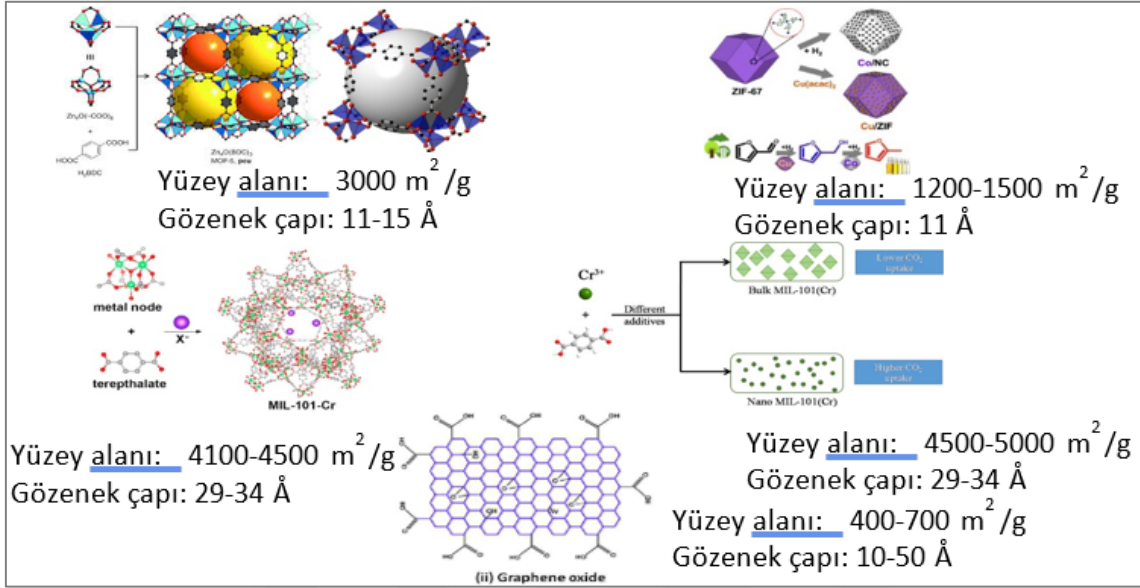
Deneilerin tüm aşamalarında kullanılan $<15 \Omega/\text{sq}$ tabaka direncine sahip katkılı flor kalay oksit (FTO) kaplı cam altlıklar Sigma-Aldrich 'ten satın alınmıştır. Temizlik kimyasalları olarak aseton (Sigma-Aldrich, 1.00014), trikloroetilen (Sigma-Aldrich, 1.00958), etanol (Sigma-Aldrich, 1.00983) ve deiyonize su kullanılmıştır. Titanyum (IV) oksit (TiO_2 , $<100 \text{ nm}$, nanopowder), titanyum (IV) klorid (TiCl_4 , Sigma-Aldrich, 280566), asetik asit (Merck, 1.00063), triton X 100 (Sigma-Aldrich, M1.08603), tampon çözelti-pH:4 (Carlo Erba, 486273), 2-propanol (Sigma-Aldrich, 1.00995) pasta hazırlama için kullanılmıştır. Katot fabrikasyonu için heksakloroplatinik asit (H_2PtCl_6 , Merck) kullanılmıştır. Anot duyarlaştırmak için Z907 Ru kökenli boya (M2002A1), metanol (Sigma-Aldrich, 1.06007) kullanılmıştır. Son olarak sıvı elektrolit (I^-/I_3^- , Solaronix, AN-50) kullanılmıştır.

Katkı maddeleri sentezi için: çinko asetat dihidrat ($\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), benzen-1,4-dikarboksilik asit (C_6H_4 -1,4- $(\text{CO}_2\text{H})_2$, BDC), trietilamin ($(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$), N,N-dimetilformamid ($\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$, DMF), kloroform (CHCl_3), grafit tozu, sülfürik asit (H_2SO_4 , ACS reagent, 95.0-98.0%), sodyum nitrat (NaNO_3), potasyum permanganat (KMnO_4 , ACS reaktifi, $\geq 99.0\%$), hidrojen peroksit (H_2O_2 , %35) ve hidroklorik asit (HCl , ACS reaktifi, %37), krom(III)nitrat nonahidrat ($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\geq 99.99\%$) Sigma-Aldrich'ten tedarik edilmiştir.

3.2 MOF Sentezi

Metal organik kafes yapılar, metal iyonlarının (M) poli-fonksiyonel organik moleküllere (ligand, L) bağlanarak, bir, iki veya üç boyutlu ağ oluşturmasıyla meydana gelen, kristalin yapıda, gözenekli koordinasyon polimerleridir (Li, 2009). Bu iki yapı birimiyle, organik ve inorganik gözenekli malzemelerin bazı özelliklerini birleştiren büyük yüzey alanına sahip, yapısal çeşitlilik, ayarlanabilir gözenek boyutu, kolay işlenebilirlik gibi özelliklere sahip iyi tanımlanmış yapılar elde etmek mümkündür. Bu durum, organik moleküllerin simetrisine ve metal iyonlarının koordinasyon sayısına

bağlıdır. Ligantların metal atomlarına bağlanma açısı, bağlanma uzunluğu ve bağlanma sıklığı MOF'un geometrisinde değişkenlik gösterir ve yüzey alanı, gözenek boyutu ve hacmi bu parametrelere bağlı olarak değişir (Li, 2009; Schneemann, 2014).



Şekil 3.1 Sentezlenen MOF yapıların ve GO'nin şematik gösterimi

Bu tez çalışmasında DSSC fotoanotların tasarımında kullanmak için sentezlenen MOF yapıların ve GO'nin şematik gösterimi Şekil 3.1'de verilmiştir (Eddaoudi vd., 2002; Malhotra vd., 2015; Zhao vd., 2018; Gyeong vd., 2020; Li vd., 2020). MOF yapıların ve GO'nin sentezleme aşamaları her katkı materyali için ayrı başlık altında aşağıda verilmiştir.

3.2.1 MOF-5 Sentezi

İlk olarak tereftalik asit ve trietilamin, 400 mL DMF içerisinde çözülmüştür. Daha sonra DMF içerisinde çözülmüş olan Zn(OAc)₂·2H₂O çözeltisi birinci çözeltiliye 15 dakika karıştırılarak ilave edilmiş ve karışım oda sıcaklığında 2.5 saat karıştırılmıştır. Bu sürenin sonunda çökelti süzölmüş ve gece boyunca DMF'de bırakılmıştır. Daha sonra katı kısım süzülerek ayrılmış ve CHCl₃ içerisinde bir süre bekletilerek tekrar süzölmüştür ve son olarak vakumlu fırında 80 °C'de kurutulmuştur (Tranchemontagne vd., 2008).

3.2.2 ZIF-67 Sentezi

ZIF-67, referans alınan yöntem (Aswani vd., 2011) kullanılarak sentezlenmiştir. Bu amaçla, 0.7 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ önce 60 mL $\text{MeOH-H}_2\text{O}$ (1:1) karışımında çözülmüştür. Daha sonra, 60 mL $\text{MeOH/H}_2\text{O}$ (1:1) karışımında 1.65 g 2-metilimidazol çözeltisi başlangıç karışımına kademeli olarak eklenmiştir. Son karışım oda sıcaklığında yaklaşık 45 dakika karıştırılmış, ardından katı fazın sıvı fazdan ayrılması için 24 saat bekletilmiştir. 24 saat sonra, katı filtrelenerek $\text{MeOH-H}_2\text{O}$ karışımıyla birkaç kez yıkanmıştır. Son olarak, ürün 80 °C'de vakumlu bir fırında 12 saat kurutulmuştur.

3.2.3 MIL-101 Sentezi

MIL-101(Cr) sentezi Gumus vd. (2020)'nin verdikleri yöntem ile hazırlanarak safsızlıklarından arındırılmıştır. $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (2.0 g, 5.0 mmol), tereftalik asit (0.83 g, 5.0 mmol) ve distile su (20.0 mL) sonikasyonda pH =2.58 değerine ulaşana kadar tutulmuştur. Ardından, hazırlanan karışım teflon haneli otoklav içerisine alınıp, 493 K sıcaklıkta olan etüv fırınında karıştırılmadan 18 saat boyunca bekletilmiştir. 18 saatin sonunda çıkartılıp oda sıcaklığına kadar soğumaya bırakılmıştır. Oda sıcaklığına gelen karışım 10 dakika boyunca 5000 rpm'de santrifüj edilerek katı kısım izole edilmiştir. Ayrılan katı kısım önce su ve daha sonra ise metanol ile yıkanmış ve daha sonra aseton içerisine alınmıştır. Bu işlemin ardından aseton içerisinde santrifüj (10 dk; 5000 rpm) yardımıyla ayrıştırılmıştır. Asetondan ayrıştırılan katı malzeme sonikatör kullanılarak DMF içerisinde 10 dakika boyunca 343 K sıcaklıkta, yağ banyosu içerisinde bir gece boyunca karıştırılmıştır. Süre sonunda oda sıcaklığına gelene kadar soğumaya bırakılmıştır. Ardından karışımdan MIL-101(Cr) kristalleri bir kez daha santrifüj işlemi (5000 rpm; 10 dakika) ile izole edilmiştir. İzole edilen kısım tekrar metanol ve aseton ile yıkandıktan sonra 323 K sıcaklıkta, 10^{-1} Torr vakum altında 12 saat boyunca kurutulmuştur. Son olarak sentezlenen MIL-101(Cr) tavlama işlemi için kuvars fırına bırakılmıştır. Tavlama işlemi için önce oda sıcaklığından 393 K sıcaklığa ulaşana kadar 2 saat fırında tutulmuştur. Ardından bu sıcaklıkta 3 saat boyunca (10^{-3} Torr) vakum altında tutulup Cr(III) merkezlerinin etrafındaki su ve çözücü moleküllerinin uzaklaştırılması sağlanmış ve MIL-101(Cr) aktive edilmiştir (Uğur, 2021).

3.2.4 *nano-MIL-101* Sentezi

Hidrotermal yöntem kullanılarak *nano-MIL-101*(Cr) sentezlenmiştir (Jiang vd., 2011). İlk olarak, suya (10 cm³, 555 mmol) tereftalik asit (0.33 mmol) ve Cr (NO₃)₃.9H₂O (0.33 mmol) ilave edilmiştir. Oluşturulan süspansiyon 1 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Bu işlemin ardından otojen basınç altında 180 °C'de 4 saat boyunca teflon haneli otoklavda ısıtılmıştır. Ardından soğumaya bırakılmıştır. Oda sıcaklığına geldikten sonra elde edilen karışım, yeniden kristalleşen tereftalik asidi uzaklaştırmak için Whatman filtre kâğıdı ile süzölmüştür. Malzeme santrifüje konarak 11 saat boyunca 11000 rpm'de bekletilmiştir. Bu işlemin ardından yeşil bir toz elde edilmiştir. Son olarak ürün etanol ile üç kez yıkanarak oda sıcaklığında kurutulmuştur.

3.2.5 Grafen Oksit (GO) Sentezi

GO'nun Hummers yöntemi kullanılarak hazırlandığı önceki çalışmalarda rapor edilmiştir (Marcano vd., 2010; Jirířková vd., 2022; Karataş ve Gülcan, 2024). Grafitin ön oksidasyonu olarak özetlenebilecek bu yöntemde, öncelikle grafit (5 g), konsantre H₂SO₄ (100 mL) ve NaNO₃ (2.5 g) sıcaklık 20 °C'nin altında tutularak 30 dakika boyunca karıştırılmıştır. Daha sonra karışıma 30 dakikalık bir sürede kademeli olarak KMnO₄ (15 g) ilave edilmiş ve bir saat daha karıştırılmıştır. Buna ek olarak karışım bir saat boyunca 45 °C'de karıştırılmıştır. Bu işlem sonrasında karışıma damıtılmış su (230 mL) ilave edilmiş ve 15 dakika boyunca kuvvetlice karıştırılmış, ardından 45 °C'de 30 dakika boyunca karıştırılmaya devam edilmiştir. Elde edilen karışıma distile su (600 mL) ve H₂O₂ (150 mL, %9) ilave edilip bir saat daha karıştırılmıştır. Son olarak elde edilen katı ürün süzölerek birkaç kez HCl (%5) ile yıkanmış ve 80 °C'de vakumlu bir fırında kurutulmuştur.

3.3 DSSC Yapıların Fabrikasyonu

3.3.1 Fotoanot Hazırlama

3.3.1.1 Optimizasyon Numuneleri Fotoanot Hazırlama

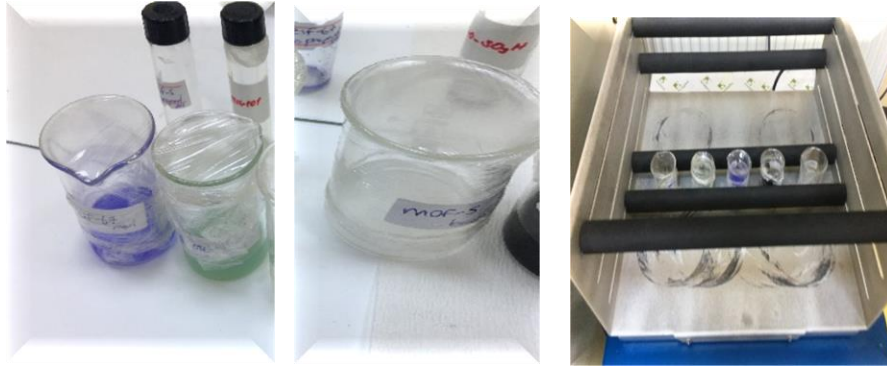
Bu bölümde hem MOF solusyonları emdirilerek yüzeyleri modifiye edilen ticari fotoanotlar, hem de katı MOF toz katkılı pastalar ile hazırlanan fotoanot bileşenli DSSC piller üretilmiştir. Altlık temizleme aşamasında, DSSC yapısında anot üretiminde kullanılacak FTO camlar beher içine yerleştirilerek 5 dakika boyunca aseton ile ultrasonik banyoda tutulmuş ve ardından deiyonize su ile yıkanmıştır. Temizlik işleminin ikinci aşamasında ise behere etanol katılarak 5 dakika sonike edilmiş ve deiyonize su ile yıkanarak 250 °C’de 15 dakika boyunca fırında bekletilerek kurutulmuştur (Şekil 3.2).



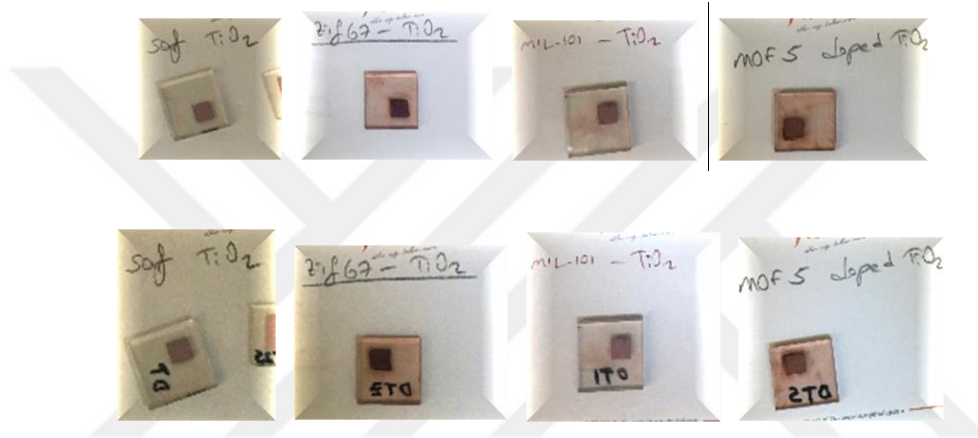
Şekil 3.2 FTO camların temizleme aşamaları

DSSC-1 Seti:

Ticari TiO₂ kaplı fotoanot camlar farklı beherlere konmuş MIL-101, MOF-5, ZIF-67 solüsyonları içine atılarak 75 rpm’de 1 saat ultrasonik cihazda tutulmuş daha sonra üzerleri streç ile kapatılarak 24 saat bekletilmiştir (Şekil 3.3). Çıkarıldıktan sonra 450 °C’de 30 dakika tavlama yapılmıştır. Böylece modifiye fotoanotlar duyarlılaştırmaya hazır hale gelmiştir (Şekil 3.4).



Şekil 3.3 MIL-101, MOF-5, ZIF-67 solüsyonları hazırlık aşaması



Şekil 3.4 DSSC-1 seti fotoanotların boya öncesi ve sonrası

DSSC-2 Seti:

Referans olarak katkısız fotoanot bileşenli DSSC için 100 mg TiO_2 tozuna 20 μL asetik asit, 2 damla triton, 20 μL tampon eklenmiş ve iyice karıştırılarak pasta yapılmıştır. Katkılı pasta hazırlamak için 90 mg TiO_2 'e 20 μL asetik asit, 2 damla triton, 20 μL tampon çözelti ve 10 mg ZIF-67 eklenerek ZIF-67 katkılı pasta hazırlanmıştır. Aynı prosedür 10 mg MIL-101 ve MOF-5 ile ayrı ayrı tekrarlandıktan sonra sırasıyla MIL-101 katkılı, MOF-5 katkılı pastalar kaplama için hazır hale getirilmiştir.

Hazırlanan katkılı ve katkısız pastalar önceden temizlenmiş FTO camların iletken yüzeylerine Doktor Blade yöntemi ile uygulanmış olup, ardından tüm filmler aynı koşullarda 450 $^{\circ}C$ 'de yaklaşık 30 dakika fırınlanmıştır (Şekil 3.5). Böylece, fotoanotlar duyarlılaştırma işlemi için hazırdır.



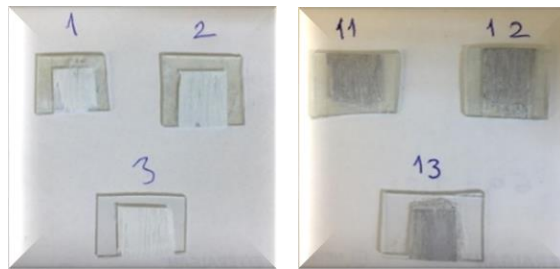
Şekil 3.5 DSSC-2 seti fotoanotları fırınlama sonrası görüntüleri

3.3.1.2 GO, MOF Katkılı ve GO/MOF Ortak Katkılı Fotoanot Hazırlama

Tezin ikinci kısmında MOF yapıların yanı sıra yüksek iletkenliğe sahip GO ile katkılı fotoanotlar hazırlanmıştır. MOF yapıların yüksek yüzey alanı ve GO oksitin nispeten iyi iletkenlik özelliklerinin birarada etkisini araştırmak için çalışılan her bir MOF yapı ve GO katkı molekülü olarak kullanılıp, GO/MOF ortak katkılı fotoanaotlar hazırlanmıştır.

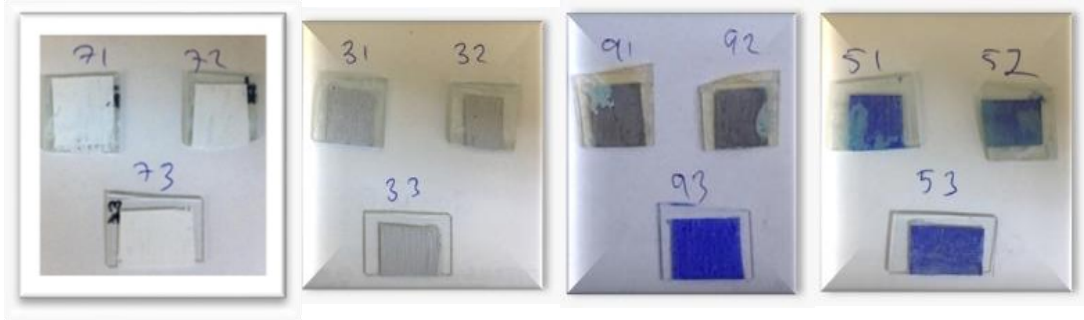
Öncelikle 100 mg TiO_2 (<100 nm, nanopowder)'e 20 μL asetik asit, 2 damla triton, 20 μL tampon çözelti (pH:4) eklenerek iyice karıştırılıp katkısız pasta hazırlanmıştır.

Daha sonra, GO katkılama için, 95 mg TiO_2 'ye 20 μL asetik asit, 2 damla triton, 20 μL tampon çözelti (pH:4) ve katkı malzemesi olarak 5 mg GO eklenerek katkıli karışım hazırlanmıştır (Şekil 3.6). Aynı prosedür katkı malzemesi değiştirilerek tekrarlanıp, MOF-5, MIL-101, *nano*-MIL-101 ve ZIF-67 iyice karıştırılarak katkıli pastalar elde edilmiştir.

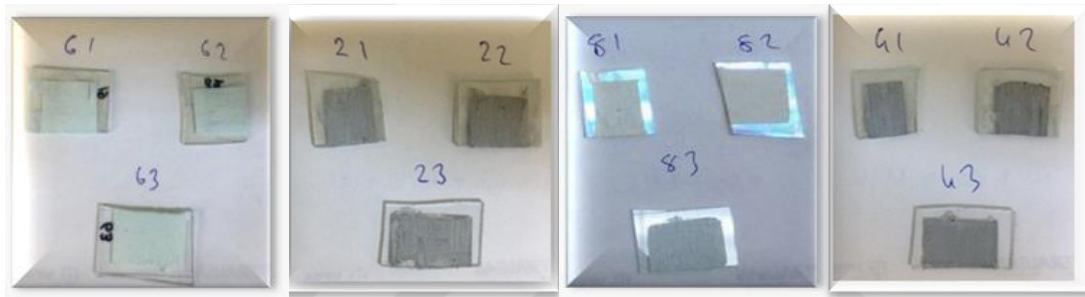


Şekil 3.6 FTO ve SLG üzerine kaplanmış katkısız, GO, katkıli TiO_2 filmler

GO/MOF-5 ortak katkılama için ise, 90 mg TiO_2 üzerine 20 μL asetik asit, 2 damla triton, 20 μL tampon çözelti ve 5 mg MOF-5, 5 mg GO eklenerek iyice ezilerek, GO/MOF-5 ortak katkıli pasta hazırlanmıştır (Şekil 3.6). Aynı prosedür MOF katkı malzemesini değiştirilerek tekrarlanıp, GO/MIL-101, GO/*nano*-MIL-101 ve GO/ZIF-67 ortak katkıli pastalar elde edilmiştir (Şekil 3.7 ve 3.8).



Şekil 3.7 FTO ve SLG üzerine kaplanmış MOF-5 katkılı, GO/MOF-5, ZIF-67 ve GO/ZIF-67 ortak katkılı TiO₂ filmler



Şekil 3.8 FTO ve SLG üzerine kaplanmış MIL-101, GO/MIL-101, *nano*-MIL-101 ve GO/*nano*-MIL-101 ortak katkılı filmler

Optimizasyon setlerinde bahsedilen temizleme adımları uygulanarak FTO ve cam altlıklar temizlenip, kaplama işlemi için hazır hale getirilmiştir. Biri yedek iki tane FTO ve bir tane SLG cam olmak üzere toplamda 3 ayrı altlık üzerine hazırlanan katkısız, GO katkılı, farklı MOF yapı katkılı ve GO/MOF ortak katkılı pastalar kaplanmıştır. Hazırlanan 10 farklı pastanın her biri toplamda 20 adet FTO ve 10 adet SLG altlık üzerine cam çubuk yardımıyla kaplanmıştır. Ardından tüm filmler kuartz tüp fırında 500 °C’de yaklaşık 30 dakika tavlansak fotoanotlar duyarlılaştırma işlemine hazır hale getirilmiştir.

3.3.2 Duyarlılaştırıcı Boya Hazırlama

DSSC yapısının fotoanot bileşenini boya ile duyarlılaştırmak için 10 mg Z907 Ru kökenli boya 25 mL metanolde 1 saat boyunca 450 rpm’de karıştırılmıştır. Homojen bir hal alan boyaya daldırılan fotoanot camlar bir gece karanlık ortamda bekletilmiştir. Katkılı ve katkısız tüm fotoanotlar duyarlılaştırıcı boya içinde bekletilerek boyanın tutunması sağlanmıştır (Şekil 3.9). Boyada bekleyen numuneler, boyanın TiO₂ içine iyice

nüfuz edebilmesi için ısıtıcı tabla üzerinde 100 °C’de ısıtılıp ardından tekrar soğumaya bırakılmıştır.



Şekil 3.9 Boya duyarlılaştırma sonrası katkısız ve katkılı numuneler

3.3.3 Katot Üretimi

Pt kaplı karşıt elektrotun hazırlanması için 10 mL propanol içerisine 21 mg H_2PtCl_6 eklenerek yaklaşık 2 saat manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Spin kaplama cihazına FTO camlar yerleştirilerek iletken yüzeyi hazırlanan karışım ile kaplanmıştır. Kaplama işlemlerin ardından camlar önceden 450 °C’ye kadar ısıtılmış olan fırında yaklaşık 1 saat tavllanmış ve böylece FTO altlığı yüzeyi Pt kaplanarak hazırlanan karşıt elektrotlar Şekil 3.10’da gösterilmiştir.



Şekil 3.10 DSSC yapılar için hazırlanan karşıt elektrot

3.3.4 Elektrolit Hazırlama ve DSSC Entegrasyonu

Duyarlılaştırma işleminin ardından fotoanot ve katotların kaplanan yüzeyleri içte kalacak şekilde birleştirilmiş ve arada kalan boşluğa indirgenme ve yükseltgenme olaylarını gerçekleştirmesi için sıvı elektrolit (I^-/I_3^-) enjekte edilmiştir.

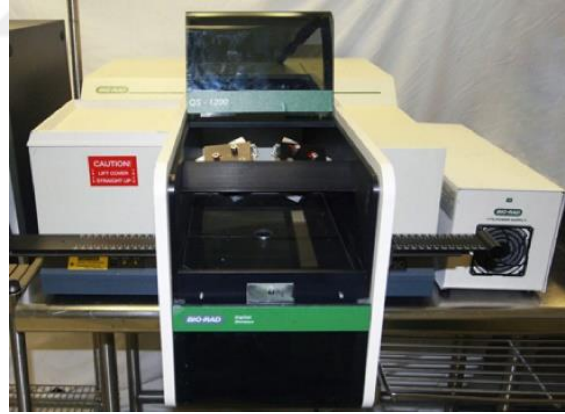
3.4 Karakterizasyon Metodları

3.4.1 Katkılı ve Katkısız Filmlerin Analizleri

3.4.1.1 FT-IR Analizi

FT-IR (Fourier Transform Infrared) spektroskopisi, bir numunenin infrared ışınlarını emme özelliklerini analiz ederek kimyasal bağları ve moleküler yapıyı belirleyen bir tekniktir. Bu yöntem, moleküllerin vibrasyonel ve rotasyonel hareketlerini inceleyerek, numunenin kimyasal bileşenleri hakkında bilgi sağlar.

FT-IR spektroskopisi, numuneden geçirdiği infrared ışınlarının frekans değişimlerini ölçerek, moleküller arasındaki kimyasal bağları ve fonksiyonel grupları tanımlar. Bu yöntem, moleküler yapı, bağ türleri ve bileşim hakkında detaylı bilgi verir, böylece malzeme bilimi, kimya, biyoloji ve çevre analizlerinde yaygın olarak kullanılır. Özellikle, numunelerin karakterizasyonu, saflık analizi ve bileşenlerin belirlenmesinde etkili bir araçtır.



Şekil 3.11 Bio Rad Win IR FT-IR Spektrometre cihazı

Sentezlenen MOF yapılar ile katkısız ve katkılı fotoanotların FT-IR ölçümleri Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Kimya Bölümü'nde bulunan Bio Rad Win IR FT-IR Spektrometre cihazı (Şekil 3.11) kullanılarak alındı. Katkısız ve katkılı TiO₂ numunelerin FT-IR ölçümleri 4000 cm⁻¹ ve 500 cm⁻¹ dalga sayısı aralığında alınmıştır.

3.4.1.2 UV-Vis Analizi

Soğurma ölçümleri UV-Vis spektrometre cihazıyla görünür bölgede katkılı ve saf TiO₂ kaplı filmler için yapıldı ve bu ölçümler sonucunda elde edilen optik bant aralığı grafikleri elde edildi. UV-Vis spektrofotometre ile ölçülen optik geçirgenlik (T) spektrumundan, d kalınlıklı bir ince film malzemenin optik soğurma (absorbsiyon) katsayısı Eşitlik 3.1;

$$\alpha = -\ln(T)/d \quad (3.1)$$

ile hesaplanır. Yarıiletkenlerde optik soğurma katsayısı ile optik bant enerjisi E_g arasında Eşitlik 3.2 ile verilen;

$$\alpha hv = B(hv - E_g)^{1/2} \quad (3.2)$$

ilişki vardır (El-Hagary, 2012).

Burada B bir sabit, hv ise gelen fotonun enerjisidir. Filmlerin optik bant aralığı enerjisi $(\alpha hv)^{1/2} - hv$ grafiğinde doğrusal bölgenin eğimi ile ya da, doğrusal kısma yapılan fitin yatay ekseni kestiği nokta ile belirlenebilir. Böylece, $(\alpha hv)^2=0$ olduğunda enerji eksenini kesen nokta yasak enerji aralığına karşılık gelmektedir (Rosenbluth ve Lewis, 1986; Miller vd., 1995; Chao, 2004; Sze ve Kwok, 2007; Antoniadou ve Lianos, 2009; Johannes vd., 2020).



Şekil 3.12 Shimadzu UV-2450 UV-Vis spektrofotometre cihazı

Bu çalışma için fabrikasyonu yapılan katkılı ve katkısız TiO₂ filmlerin optik geçirgenliğini ve optik bant aralığının değerini belirlemek için UV-Vis ölçümleri Shimadzu UV-2450 spektrometre ile alındı (Şekil 3.12). 300-900 nm aralığında 2 nm artışlarla yapılan ölçüm verileri yardımıyla filmlerin optik bant aralıkları belirlenmiştir.

3.4.1.3 XRD Analizi

X-ışını kırınımı (XRD), malzemenin içindeki yapısal özellikleri araştırmak için uygulanan bir yöntemdir. Kristal geometrisi, kristal düzlemleri, nano yapıların boyutları bu metot ile belirlenebilir. Gelen X-ışınları bir film veya toz malzeme üzerinde bilinen bir dereceye kadar kırılır. Ölçüm, önceden tanımlanmış bir tarama oranına sahip bir tarama yapılarak gerçekleştirilmektedir.



Şekil 3.13 Rigaku Ultima-IV XRD cihazı

Kristal düzlem ve açının yönünde bir eşleşme varsa grafikte bir tepe noktası (pik) belirir. Yüksek yoğunluklu dar pikler, yüksek kristal kalitesini gösterir. Bu karakterizasyon yöntemi ile filmlerde bulunan kimyasal bileşim, amorflik, tek veya çoklu kristallilik, kristal kusurları, katkı atomları, kristalografik yönelim, örgü parametreleri, tane boyutu vb. gibi birçok özellik incelenebilir.

Ortalama tanecik boyutu Debye-Scherrer formülü;

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (3.3)$$

ile hesaplanabilir. Burada D , ortalama kristal boyutu; K , Scherer sabiti; λ , dalga boyu; β , radian cinsinden FWHM değeri ve θ Bragg açısıdır.

Bu çalışmada, sentezlenen GO, MOF yapılar ile kaplanan katkılı ve katkısız TiO_2 filmlerin XRD ölçümleri Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvar'ında (Rigaku Ultima-IV X-Işını Kırınım Cihazı) Bragg açısı (2θ) $5-90^\circ$ aralığında, 4° /dakika hızında ve 0.02° adım aralığında taranarak alınmıştır. Ölçüm verileri yardımıyla filmlerin kristalografik özellikleri belirlenmiştir. Ayrıca kırınım deseni ve JCPDS (Birleşik Toz Kırınım Standartları Komitesi) kartları kullanılarak hiçbir numuneye zarar vermeden bilinmeyen malzemenin içeriğine ilişkin bilgi elde edilebilmektedir.

3.4.1.4 FE-SEM ve EDX Analizi

Filmlerin yüzey morfolojisini ve mikro yapı analizlerini incelemek için taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM) kullanıldı. Görüntüler Carl-Zeiss Sigma 300 FE-SEM cihazı (Şekil 3.14) ile 100 kX magnifikasyon değerlerinde farklı ölçeklerde alındı. DSSC pillerin katkılı fotoanotlarının elementel bileşimini analiz etmek için FE-SEM'e bağlanan dedektör (Oxford) tarafından enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDX) ölçümleri yapıldı.



Şekil 3.14 Carl-Zeiss Sigma 300 FE-SEM cihazı

3.4.2 Katkısız ve GO, MOF Katkılı, GO/MOF Ortak Katkılı DSSC Yapıların Karakterizasyonu

3.4.2.1 J-V Analizi

Pillerin fotovoltaik parametrelerini analiz için fabrikasyonun hemen ardından optimizasyon setlerinin J-V ölçümleri üç farklı ışık kaynağı altında -Halide (22 mW/cm^2), LED (20 mW/cm^2) ve Solar Simülatör- alınmıştır. GO, MOF katkılı ve GO/MOF ortak katkılı DSSC pillerin I-V ölçümleri Keithley 2400 Sourcemeter ve güneş simülatörü (Abet, LS10500, A.M. 1.5) ile 100 mW/cm^2 aydınlatma altında 0.27 cm^2 alanlı maske kullanılarak (Şekil.3.15) yapılmıştır.

Bu çalışmada güneş simülatörü, aynı kaynakmetre ile birleştirilerek bir I-V test istasyonu oluşturulmuştur. Kaynak ölçer voltajı kontrol eder ve karşılık gelen akım, gelen ışık altında ücretsiz yazılım (Kickstart) ile kaydedilir. Standartlaştırılmış ölçüm, A.M. 1.5, 1000 W/m^2 güneş ışığı simülasyonu altında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.15 Keithley 2400 ve Abet, LS10500 I-V ölçüm cihazı

3.4.2.2 EIS Analizi

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) aygıtın arayüzeyi üzerine uygulanan düşük AC voltajına karşı aygıtın akım tepkisi hakkında bilgi sağlayan bir tekniktir. Empedans ölçümleri potansiyostat cihazı (Gamry, 1000E, Şekil 3.16) kullanılarak elde edilmiş ve bu cihaza bağlı Gamry yazılımı ile analiz edilmiştir. Empedans ölçümü ile iki farklı türde grafik üretilebilir. Nyquist grafiği gerçek ve sanal

dirençleri temsili olarak gösterirken, Bode grafiği ise sistemin frekansa bağlı faz geçişlerini gösterir.



şekil 3.16 Gamry 1000E potansiyostat cihazı

Bu ölçümü kullanarak bir pilin performansını değerlendirebilmek için yapının bir fotoanot ve elektrolitli bir katot içermesi gerekir. Ölçüm frekansa bağlı olarak yapılır ve gerçek ve sanal direnç sonuçlarını verir. Tipik bir DSSC için model üç direnç içerir. Bunlar seri (R_s), yük transfer (R_{CT}) ve rekombinasyon (R_{REC}) dirençleridir. R_s , yüksek frekans bölgesinde gerçek eksen üzerindeki kesişme noktasına karşılık gelir. R_{CT} , ikinci kesişme noktaları ile arasındaki farka karşılık gelir. R_{REC} , gerçek eksenle kesişen ikinci ve üçüncü noktalar arasındaki farktır. Seçilen ölçüm frekansı bölgesi 0.1 mHz ila 1 MHz arasında değişir. Bu çalışmada fotoanotlar katkılıandığından dolayı rekombinasyon direncinin değişimi önem kazanmaktadır.



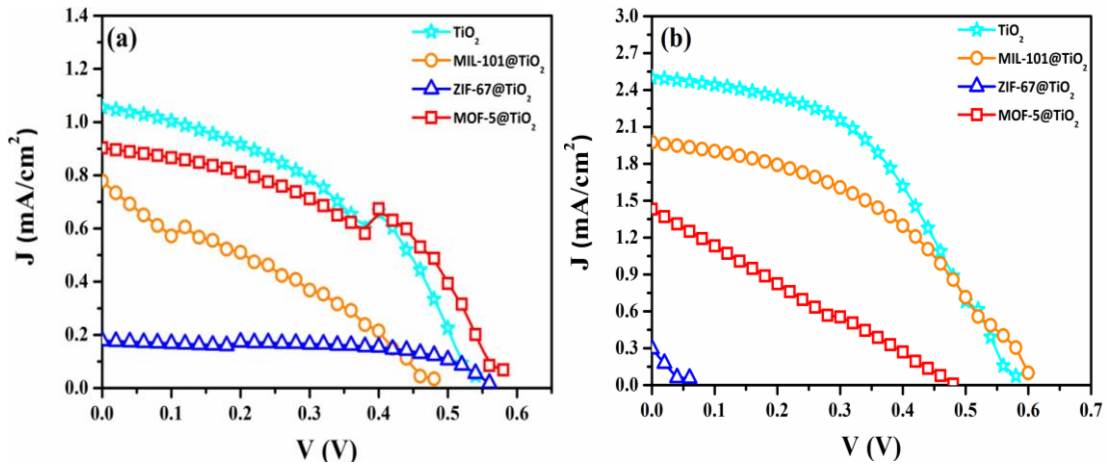
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1 Katkılı DSSC Optimizasyon J-V Karakteristikleri

Bu tez çalışması kapsamında, sentezlenen MOF yapıların öncelikle ışık duyarlılığı hakkında bilgi edinmek için numuneler hazırlandı. İki ayrı set halinde (4 adet ticari fotoanot (DSSC-1) ve 4 adet MOF katkılı macunla kaplanan fotoanot (DSSC-2) ile üretilen) toplamda 8 adet güneş pili hazırlandı ve deneme ölçümleri yapıldı. İlk aşamada ticari DSSC pillerin (DSSC-1) fotoanotlarına MOF solüsyonları emdirilerek halide (~22 mW/cm²) ve LED (~20 mW/cm²) lamba altında akım-gerilim ölçümleri alındı, Şekil 4.1’de farklı ışık kaynakları altında farklı MOF yapılar emdirilen fotoanotlarla hazırlanan pillerin J-V ölçümleri verilmiştir. Yapılan ölçüm sonuçlarına göre sentezlenen MOF yapılarla modifiye edilen anotlar kullanılarak üretilen numunelerin güneş pili karakteri gösterdiği belirlenmiştir. Ayrıca, tüm pillerin farklı ışık kaynakları altında PV parametreleri dolun faktörü ve verim değerleri sırasıyla Eşitlik 4.1 ve 4.2 yardımıyla hesaplanmış, V_{oc} , J_{sc} , FF, η değerleri Çizelge 4.1’de listelenmiştir.

$$FF = \frac{V_{max} \times J_{max}}{V_{oc} \times J_{sc}} \quad (4.1)$$

$$\eta = \frac{V_{max} \cdot J_{max}}{P_{gir}} = \frac{V_{oc} \cdot J_{sc} \cdot FF}{P_{gir}} \quad (4.2)$$



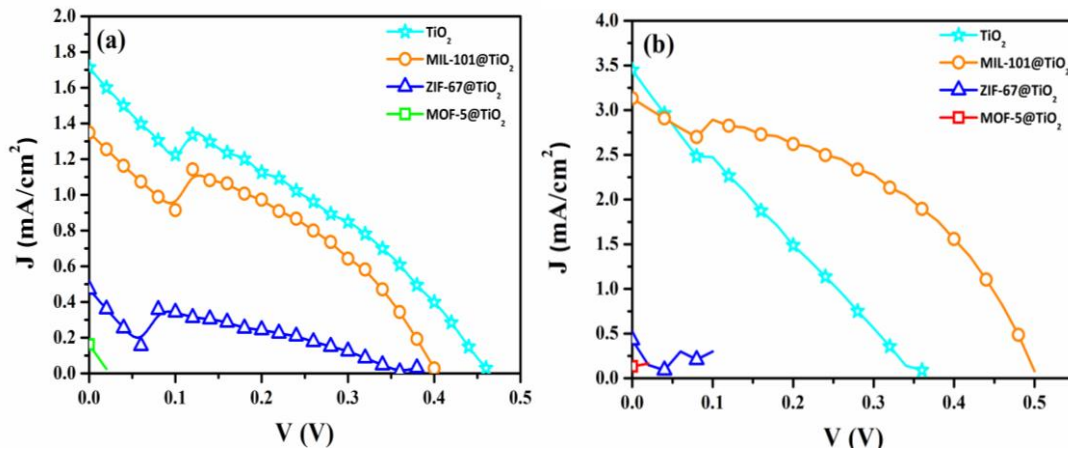
Şekil 4.1 DSSC-1 set (ticari) (a) halide ve (b) LED ışık altında J-V grafiği

Çizelge 4.1'den anlaşıldığı gibi, referans ve MOF emdirilen numunelerin verimleri düşük çıkmıştır. Bu düşük verimin başlıca nedeni, duyarlaştırıcı boyanın önceki kullanımlar sırasında oksidasyonu olabilir (Uğur, 2021). Ayrıca, MOF emdirilen anotlarla entegre edilen pillerden MOF-5 ile hazırlanan pil düşük bir verim artışı göstermiştir. Önceki çalışmalarda MIL-101 ile ciddi verim artışı rapor edilmesine rağmen (Uğur, 2021), bu çalışmada MIL-101 ve ZIF-67 ile çalışılan numunede verim çok düşüktür. Bunun nedeni, kaynağın enerjisinin düşük olması, emdirilen MOF yapıların yarıiletken gövdeye yeterince gömülmemesi, ya da ışıkla uyarılan fototelektronların FTO kontakta ulaşmadan gövde içinde rekombine olmasına bağlanabilir (Atılğan ve Yıldız, 2022).

Çizelge 4.1 Farklı fotoanot bileşenli DSSC yapıların halide altında PV parametreleri

HALIDE	FOTOANOT	J _{sc} (mA/cm ²)	V _{oc} (V)	FF	η
DSSC-1 TICARI	TiO ₂	1.01	0.54	0.466	1.16
	MIL-101@TiO ₂	0.78	0.48	0.306	0.52
	MOF-5@TiO ₂	0.90	0.58	0.498	1.18
	ZIF-67@TiO ₂	0.18	0.56	0.621	0.28
DSSC-2 LABMADE	TiO ₂	1.71	0.46	0.323	1.15
	MIL-101@TiO ₂	1.35	0.40	0.386	0.95
	MOF-5@TiO ₂	0.47	0.02	0.154	0.007
	ZIF-67@TiO ₂	0.16	0.36	0.295	0.08

Bu ön çalışmalar ışığında, yarıiletken gövde boyunca katkılamaı sağlamak için toz MOF yapılar ve TiO₂ ile macun hazırlanıp, cam çubuk yardımıyla bu macun FTO alttaş üzerine kaplanıp katkılı fotonotlar hazırlandı. Bu fotoanotlar ile DSSC entegre edildikten sonra farklı ışık kaynakları altında akım-gerilim ölçümleri alındı.



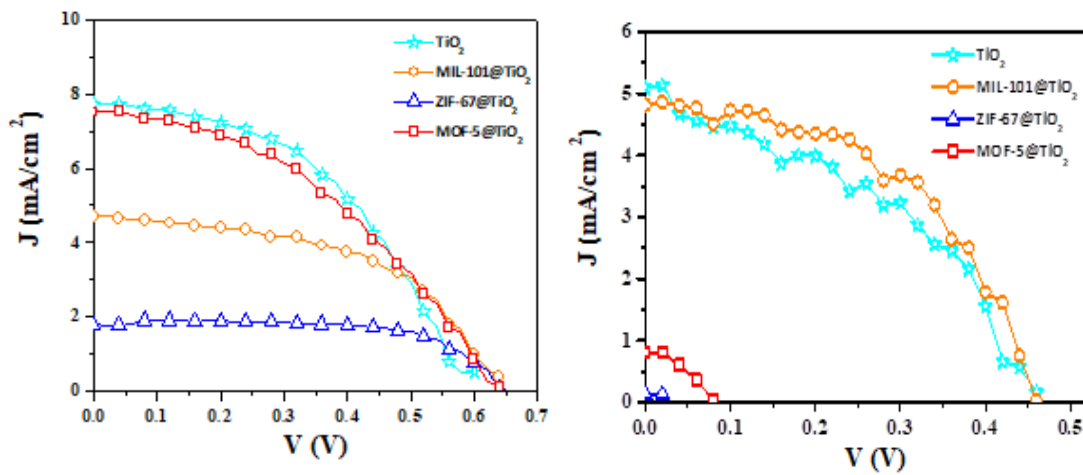
Şekil 4.2 DSSC-2 setin (a) halide ve (b) LED ışık altında J-V grafiği

Şekil 4.2’de katkılı fotoanotlarla hazırlanan DSSC-2 seti aygıtlarının farklı kaynaklar altında J-V grafikleri çizilmiştir. Aslında, MOF yapıların yüksek yüzey alanı ve kafesli yapısı duyarlaştırıcı boyanın tutunma kapasitesini artırır. Fakat Çizelge 4.2’de görüldüğü gibi katkılı pillerden elde edilen verim beklentinin altında kalmaktadır. Bunun nedeni MOF yapıların düşük iletkenlik özelliğinden kaynaklanabilir (He, 2020).

Çizelge 4.2 Farklı fotoanot bileşenli DSSC yapıların LED altında PV parametreleri

LED	FOTOANOT	J _{sc} (mA/cm ²)	V _{oc} (V)	FF %	η %
DSSC-1 TICARI	TiO ₂	2.59	0.58	0.469	3.52
	MIL-101@TiO ₂	1.98	0.62	0.427	2.62
	MOF-5@TiO ₂	1.43	0.48	0.244	0.84
	ZIF-67@TiO ₂	0.29	0.08	0.200	0.02
DSSC-2 LABMADE	TiO ₂	3.44	0.36	0.241	1.49
	MIL-101@TiO ₂	3.13	0.50	0.449	3.51
	MOF-5@TiO ₂	0.13	0.02	0.251	0.033
	ZIF-67@TiO ₂	0.43	0.10	0.698	0.15

Çizelge 4.1 ve Çizelge 4.2’de listelenen aynı numuneler için farklı ışık kaynakları altında verim değerleri karşılaştırıldığında, farklı sonuçlar görülmektedir. Bu sonuçlar, DSSC yapılarında fotoelektron üretim sürecinde ışık kaynağının önemli olduğunu göstermektedir. Bu nedenle, güneş pilinin standart bir kaynakla uyarılması, hem de solar simülasyon ile ölçüm alınıp verimler hesaplanmıştır. Laboratuvarımızda mevcut solar simülasyon kaynağı arızalı olduğundan, tüm numunelerin J-V ölçümleri solar simülasyon altında Fırat Üniversitesi’nde yapılmış ve Şekil 4.3’de J-V grafikleri verilmiştir. Çizelge 4.3’de solar simülasyon verilerinden hesaplanan PV parametreleri ve karşılaştırma amacıyla LED ve halide kaynak altındaki verim değerleri listelenmiştir.



Şekil 4.3 Solar simülasyon altında (a) DSSC-1 ve (b) DSSC-2 numunelerin J-V grafiği

Ayrıca, pillerin UV-Vis ölçümleri duyarlaştırma öncesi ve sonrası yapıldı ve katkı filmlerin soğurma özelliğinin daha iyi olduğu belirlendi. Buna rağmen, düşük verim değişimi nedeni MOF yapılarda iletkenliğin düşük olması kaynaklıdır. Bu sorunun çözümü için, daha iyi elektriksel özelliklere sahip olan GO kullanarak, GO katkı ve MOF/GO ortak katkı fotoanotlar hazırlandı, ve diğer bölümde farklı fotonotların pil verimine etkisi incelendi.

Çizelge 4.3 Solar simülatör altında farklı fotoanot bileşenli pillerin PV parametreleri

Solar simülatör	Fotoanot	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF	SUN S. η	HALIDE η	LED η
DSSC-1 TICARI	TiO₂	0.60	7.71	0.462	2.14	1.16	3.52
	MIL-101@TiO₂	0.64	4.69	0.517	1.55	0.52	2.62
	MOF-5@TiO₂	0.64	7.51	0.410	1.97	1.18	0.84
	ZIF-67@TiO₂	0.64	1.78	0.697	0.79	0.28	0.02
DSSC-2 LABMADE	TiO₂	0.46	5.09	0.414	0.97	1.15	3.51
	MIL-101@TiO₂	0.46	4.87	0.516	1.16	0.95	0.033
	MOF-5@TiO₂	0.08	0.81	0.373	0.024	0.007	0.15
	ZIF-67@TiO₂	---	---	---	---	---	---

Tüm bulgular ışığında ön çalışmaların değerlendirme sonuçları şöyle özetlenebilir: DSSC-1 sette, MOF yapılar emdirilen piller halide lamba altında güneş pili karakteri göstermiştir. LED lamba altında MIL-101 emdirilen fotoanot güneş pili karakteri sergilerken, ZIF-67 emdirilen aygıt fotodiyot özelliği göstermiştir. MOF katkı fotoanotlarla hazırlanan DSSC-2 sette, her iki kaynak altında MIL-101 katkı fotoanot referansa kıyasla verim artmışken, diğer iki MOF yapı (ZIF-67 ve MOF-5) katkı fotoanotlu cihazlar fotoelektrik etki göstermiştir. Solar simülatör altında alınan ölçümler diğer ışık kaynakları ile karşılaştırıldığında, benzer karakter göstermiştir. Farklı ışık kaynakları ile verim değerleri farklı olup, solar simülatörden alınan ölçümlerle farklı verim değerleri elde edilmiştir.

Yapılan ön çalışmalar ve alınan ölçümlerin değerlendirilmesi sonucunda MOF-5, MIL-101 ve ZIF-67'nin katkı materyali olarak kullanılabileceği anlaşılmıştır. Bu numunelere ek olarak *nano*-MIL-101 ile katkılama yapılmasının bu tez çalışmasına katkı sağlayacağı sonucuna ulaşılmıştır. MOF yapılar sayesinde boya tutunma kapasitesinin artmasına rağmen, zayıf iletkenlikleri nedeniyle verim beklentinin altındadır. Bu sorunun çözümü ve iletkenliği artırmak için, katkı malzemesi olarak GO kullanılmıştır.

Tüm bu sonuçlar ışığında, MOF yapılar ve GO ile ayrı ve ortak katkı fotoanotlar hazırlandıktan sonra, katkılamamanın pil verimine etkisini araştırmak amacıyla MOF ve GO

yapılar ile katkıli DSSC piller üretilip, J-V ölçümlerin sonuçları tezin takip eden bölümlerinde verilmiştir.

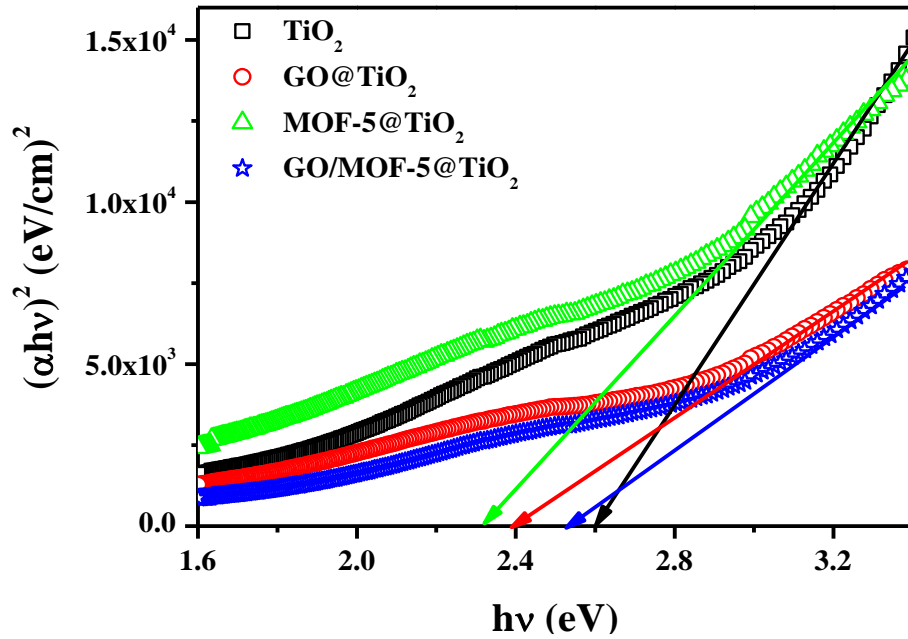
4.2 Saf ve Katkıli Anotların Karakteristikleri

4.2.1 MOF-5 ve GO/MOF-5 Katkıli Filmlerin Karakteristikleri

4.2.1.1 MOF-5@TiO₂ ve GO/MOF-5@TiO₂ Filmlerin Soğurma Karakteristikleri

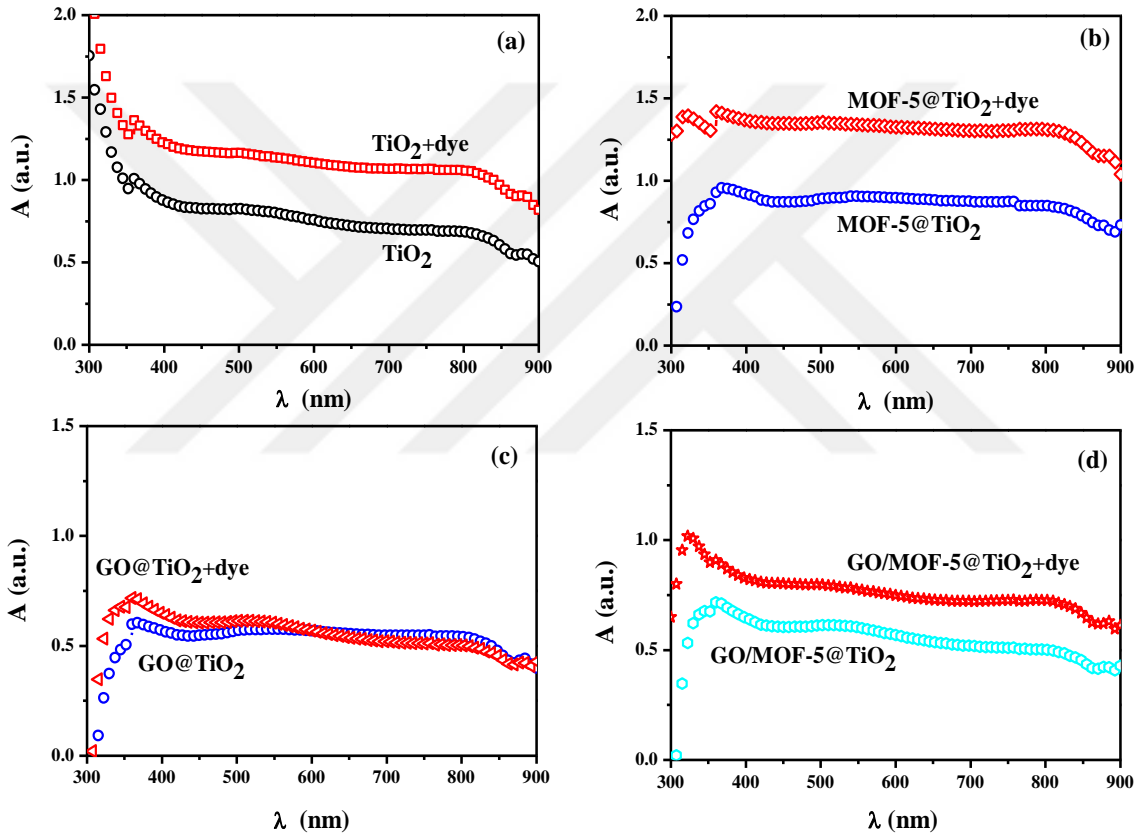
Saf ve katkıli numunelerin optik soğurma özelliklerini belirlemek amacıyla UV-Vis spektrofotometre kullanılarak soğurma ölçümleri yapıldı. FTO altlıklar üzerine biriktirilen katkısız ve katkıli TiO₂ filmlerinin soğurma verilerini kullanarak, tüm filmlerin optik bant aralığı (E_g) değerleri Tauc eşitliği yardımıyla belirlendi ve $(\alpha h\nu)^2$ ile $(h\nu)$ değerleri kullanılarak bir grafik çizildi; burada α soğurma katsayısı, $h\nu$ ise foton enerjisidir (AlHammad, 2021; Akdoğan vd., 2024).

Şekil 4.4'te verilen grafik yardımıyla, FTO altaş üzerindeki saf TiO₂, GO@TiO₂, MOF-5@TiO₂ ve MOF-5/GO@TiO₂ filmlerin E_g değerleri sırasıyla 2.603, 2.386, 2.311 ve 2.532 eV olarak hesaplandı.



Şekil 4.4 TiO₂, GO@TiO₂, MOF-5@TiO₂ ve GO/MOF-5@TiO₂ numunelerine ait optik bant aralığı grafiği

Şekil 4.5 (a-d)'de, duyarlaştırma öncesi ve sonrası fotoanotların (a) TiO_2 , (b) MOF-5@TiO_2 , (c) GO@TiO_2 ve (d) GO/MOF-5@TiO_2 soğurma spektrumları verilmiştir. Duyarlaştırılma sonrası, tüm boya yüklü fotoanotların soğurma spektrumu boya yüklü olmayan filmlerle karşılaştırıldığında daha yüksek yoğunluğa sahiptir. Bu, elektronların duyarlılaştırıcı boyanın LUMO seviyesinden TiO_2 'nin iletim bandına geçişlerini gösterir (Lü vd., 2010). Boya yüklü GO@TiO_2 numunesi, MOF katkılı boya yüklü diğer numunelerle karşılaştırıldığında soğurma şiddetinde daha düşük artış sergilemektedir.



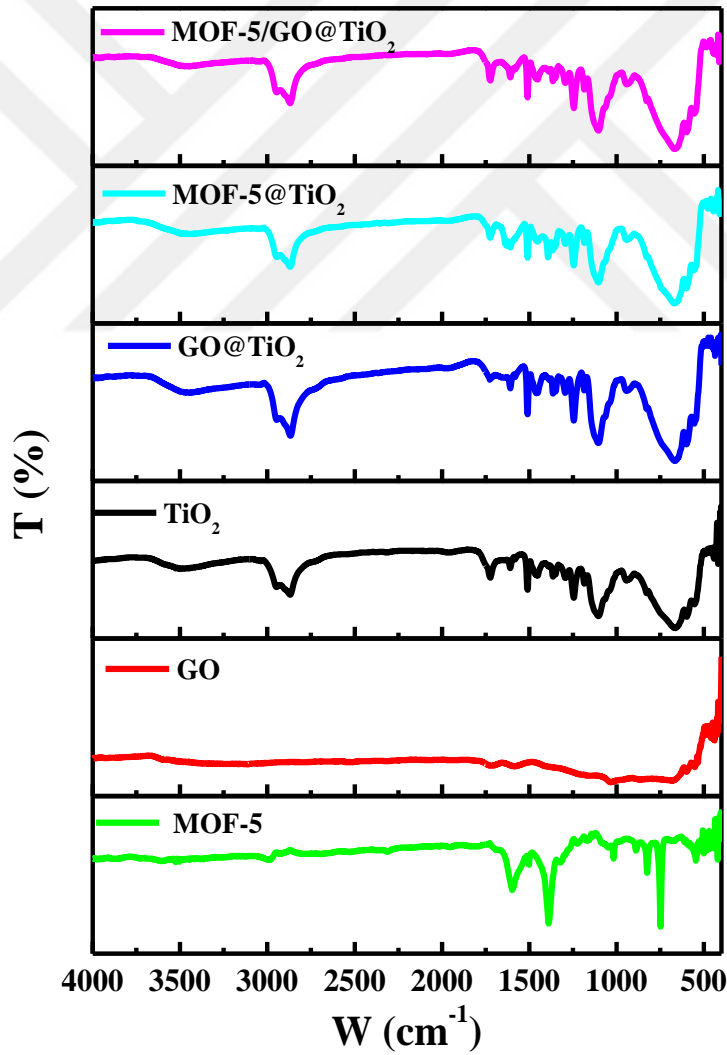
Şekil 4.5 (a) TiO_2 , (b) MOF-5@TiO_2 (c) GO@TiO_2 ve (d) GO/MOF-5@TiO_2 numunelerine ait duyarlaştırma öncesi ve sonrası soğurma spektrumları

Bunun yanında duyarlaştırılmış katkılı numuneler ile katkısız TiO_2 numunesi arasındaki soğurma spektrumundaki göreceli artış Şekil 4.5'de gösterilmektedir. Numuneler arasında, en yüksek soğurma boya ile duyarlaştırılmış MOF-5@TiO_2 fotoanoduna aittir. Soğurmadaki bu artış, moleküler yapılarıyla ilişkili olarak katkı maddesinin gözenekli yapısı sayesinde daha fazla boya molekülünün tutunduğunu

doğrulamaktadır (Gu vd., 2017). Bunun dışında TiO₂ matristeki nanoyapının yoğunluğu ve boyutundaki değişikliklere de atfedilebilir. Bu sebeple farklı moleküllerle katkılama yapılması duyarlılaşma sürecini destekler, yani fotoakımın yarı iletkene geçişini destekleyerek daha verimli bir DSSC cihazı elde edilmesini sağlamaktadır (He ve Wang, 2021).

4.2.1.2 MOF-5@TiO₂ ve GO/MOF-5@TiO₂ Filmlerin FT-IR Karakteristikleri

Katkısız, GO ve MOF-5 katkılı TiO₂ numunelerin FT-IR ölçümleri 4000 cm⁻¹ ve 500 cm⁻¹ dalgasayısı aralığında oda sıcaklığında alınmış ve Şekil 4.6'da verilmiştir.



Şekil 4.6 MOF-5, GO bileşikleri ve TiO₂, GO@TiO₂, MOF-5@TiO₂ ve GO/MOF-5@TiO₂ numunelerine ait FT-IR spektrumları

Ayrıca Çizelge 4.4 katkısız TiO₂ filmine ait FT-IR spektrum titreşimlerine ait bilgileri vermektedir. 3498 cm⁻¹'de yer alan ilk bant O-H gerilme titreşimine karşılık gelir. C-H gerilme ve C=O asimetrik gerilme titreşimlerine ait bantlar 2867 cm⁻¹ ve 1726 cm⁻¹ civarında gözlenmektedir (Abisharani vd., 2020). Ti-OH bükülme moduna karşılık gelen pik 1612 cm⁻¹, Ti-O gerilme moduna ait bant 1374-1384 cm⁻¹ ve Ti-O-O bükülme moduna ilişkin pik 670 cm⁻¹'de görülmektedir.

FT-IR spektrumunda 1296 cm⁻¹ ve 1247 cm⁻¹'de görülen pikler sırasıyla C-H bükülme ve C-H salınma titreşimlerine atfedilebilir (Abisharani vd., 2020). Ayrıca fabrikasyon yapılan filmlerin içeriğindeki mevcut triton X100 varlığına ilişkin bazı titreşimler FT-IR spektrumunda gözlenmiştir. Mevcut triton kaynaklı C-C gerilme, C-H₂ bükülme, C-H bükülme ve C-O-C gerilme titreşimleri sırasıyla 1609 cm⁻¹, 1501 cm⁻¹, 940 cm⁻¹ ve 1116 cm⁻¹ civarında yer almaktadır. Ayrıca FT-IR spektrumunda yer alan 1452 cm⁻¹ değerinde yer alan belirgin pik benzen halkasına ait titreşime karşılık gelmektedir (Banu vd., 2018). FT-IR spektrumunda katkı moleküllerin varlığından dolayı yeni bantların ortaya çıktığı tespit edilememiştir. Bunun nedeni katkılama oranının düşük olması nedeniyle, katkıya dair modların ana matrisin baskın pikleri altında gözlenememesi olabilir (Kaya vd., 2021). Bunun yanı sıra, MOF katkılı filmlerin FT-IR titreşimleri hidrojen bağlama nedeniyle katkısız filmin pik pozisyonuna göre hafif kayma sergilemekte, bu da katkı materyali MOF yapıların ana matris olan TiO₂ ile etkileşimini doğrulamaktadır (He ve Wang, 2021).

Çizelge 4.4 TiO₂ filmin FT-IR spektrum titreşimleri

Frekans (cm ⁻¹)	Bağ	Mod	Molekül Yapı
3498	O-H	Gerilme	TiO ₂ NP
2867	C-H	Gerilme	TiO ₂ NP
1726	C=O	Asimetrik gerilme	TiO ₂ NP
1618	C=O	Gerilme	Triton
1612	Ti-OH	Bükülme	TiO ₂ NP
1609	C-C	Gerilme	Triton
1501	C-H ₂	Bükülme	Triton
1452	Benzen halkası	Bükülme	Triton
1374-1384	Ti-O	Gerilme	TiO ₂ NP
1296	C-H	Bükülme	TiO ₂ NP
1247	C-H	Döndürme	TiO ₂ NP
1116	C-O-C	Gerilme	Triton
940	C-H	Bükülme	Triton
670	Ti-O-O	Bükülme	TiO ₂ NP

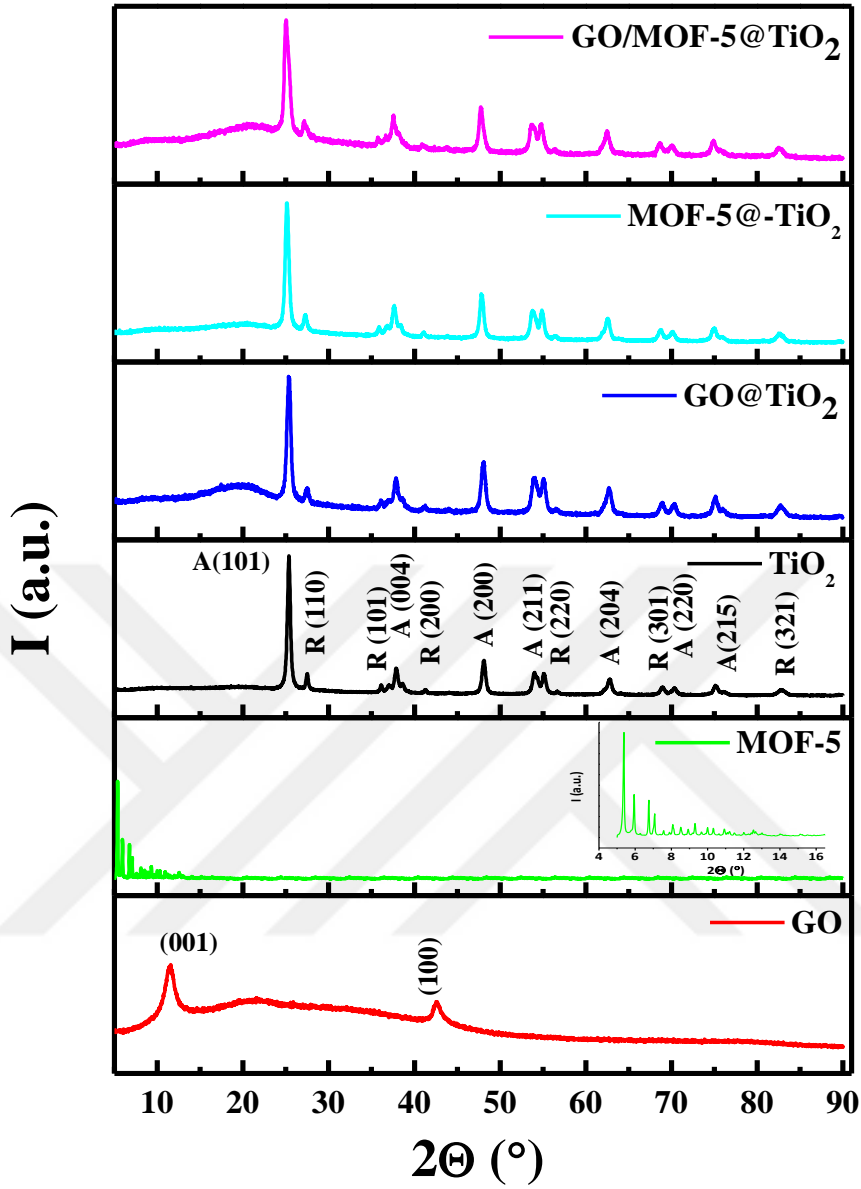
4.2.1.3 MOF-5@TiO₂ ve GO/MOF-5@TiO₂ Filmlerin XRD Karakteristikleri

MOF-5, GO, katkısız TiO₂, MOF-5 katkılı, GO katkılı ve GO/MOF-5 ortak katkılı numunelerin XRD desenleri sırasıyla Şekil 4.7'de gösterilmiştir. Saf ve katkılı TiO₂ numunelerinin XRD desenlerinin, TiO₂'nin anataz (ICDD kart no. 021-1272) ve rutil fazlarına (ICDD kart no. 021-1276) uygunluğu kaydedilmiştir. (101), (004), (200), (211), (204), (220) ve (215) Miller düzlemlerinin anataz fazına ilişkin pikler sırasıyla ~25.34°, ~37.85°, ~48.07°, ~55.06°, ~62.77°, ~70.31° ve ~75.05° Bragg açılarında kaydedilmiştir. Rutil fazı için (110), (101), (200), (220), (301) ve (321) düzlemlerinin kırınım pikleri sırasıyla ~27.46°, ~36.13°, ~38.64°, ~56.56°, ~68.87° ve ~82.78° konumlarında tespit edilmiştir. GO'ya ait (001) ve (100) miller düzlemleri ile ilişkili pikler sırasıyla ~11.48° ve ~42.55° derecelerinde belirlenmiştir (Vinodha vd., 2019).

XRD desenindeki karakteristik yayvan pik katkılı film içinde GO varlığını doğrulamaktadır (Silva Filho vd., 2020). MOF-5 bileşiğinin XRD deseni, çinko bazlı MOF-5 yapısının karakteristik Bragg yansımalarını sunmaktadır (Kukulka vd., 2019; Wang vd., 2019).

Ayrıca, katkılama işleminden sonra XRD desenlerinde dikkate değer bir farklılık olmadığı gibi, katkı moleküllerine ait herhangi yeni bir pik de oluşmamıştır. Bu durum, katkı malzemelerinin, TiO₂ matrisin kristal yapısını etkilemeden safsızlık gibi davrandığını doğrulamaktadır. Katkılamadan sonra, XRD desenindeki baskın pikin yarı maksimum genişliğinin arttığı gözlenmiş, bu da katkılamayla filmin kristal boyutundaki değişimin fiziksel nedenini açıklamaktadır (Abbasi vd., 2017).

Ortalama kristal boyutu, tüm numuneler için (101) düzleminin yarı yükseklikteki maksimumun genişlik değerleri kullanılarak Eşitlik 3.3'te verilen Debye-Scherrer denklemi ile hesaplanmıştır. Ortalama kristal boyutu TiO₂, MOF-5@TiO₂, GO@TiO₂ ve GO/MOF-5@TiO₂ numuneleri için sırasıyla 210.8, 167.5, 162.8 ve 146.0 Å olarak belirlenmiştir. Katkılamayla kristal boyutunun azalmasının nedeni (101) düzlemine ilişkin FWHM değerlerinin artmasından kaynaklanmaktadır. Bu durum, fotoanotları duyarlaştırma sırasında duyarlaştırıcının daha iyi yüklenmesine yol açarak boya yüklenme kapasitesinin ve soğurmanın artmasına neden olmuştur. Bu durumda, katkılı fotoanot bileşenli DSSC veriminin yükselmesi beklenmektedir.

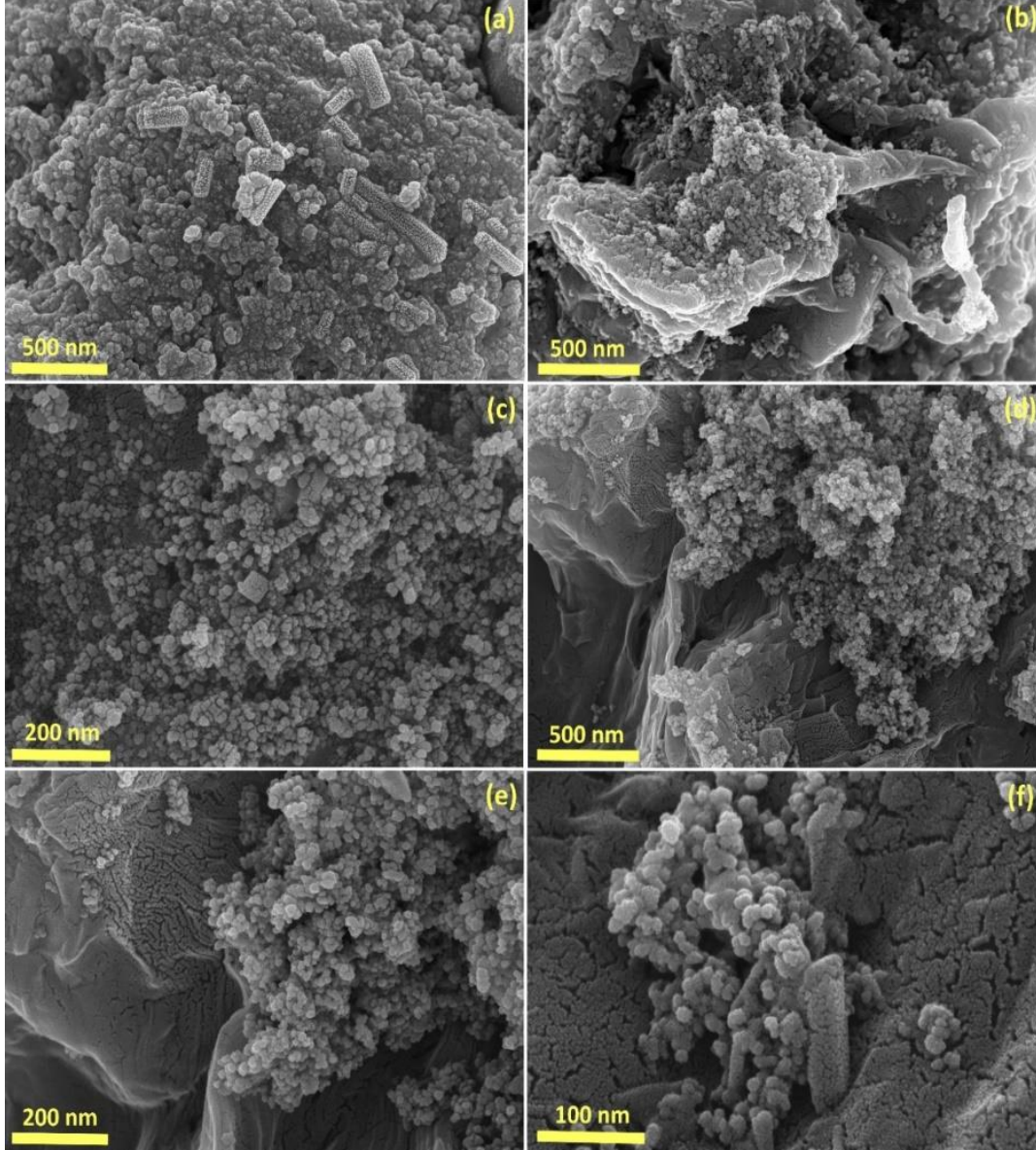


Şekil 4.7 MOF-5, GO bileşikleri ve TiO_2 , GO@TiO_2 , MOF-5@TiO_2 ve GO/MOF-5@TiO_2 numunelerine ait XRD desenleri

4.2.1.4 MOF-5@TiO_2 ve GO/MOF-5@TiO_2 Filmlerin FE-SEM/EDX Karakteristikleri

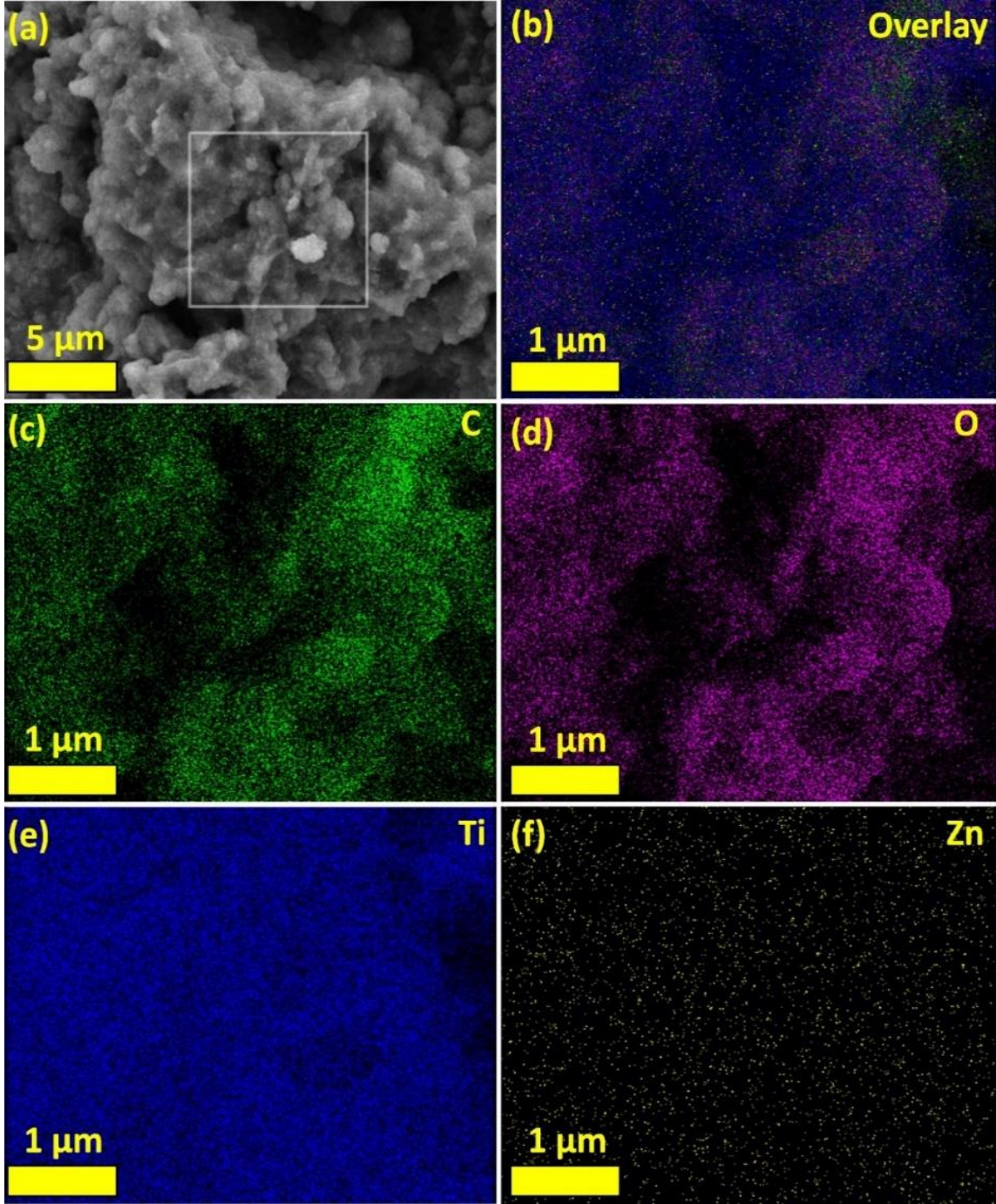
Saf ve katkılı TiO_2 filmlerinin yüzey morfolojisi FE-SEM kullanılarak 100, 200 ve 500 nm magnifikasyon altında analiz edildi. FE-SEM görüntüleri (Şekil 4.8), haritalama verileri (Şekil 4.9) ve EDX grafikleri (Şekil 4.10) ile örneklerin ve yapılan katkılamaların varlığı incelenmiştir. FE-SEM görüntülerinde farklı topografik bölgeler ve morfolojik yapılar katkıların varlığını ve TiO_2 filmi katkılama işleminin başarıyla

gerçekleştiğini göstermektedir. FE-SEM görüntülerinde GO ve MOF-5 içeren bölgeler görüntülenmeye çalışılmıştır. Filmlerin yüzey morfolojisinde nanoyapılı TiO_2 matrisin katkılama öncesi ve sonrası görüntülerinde, yüzeylerin tamamen kaplandığını ve katkılanan yapıların varlığını doğrulamaktadır.



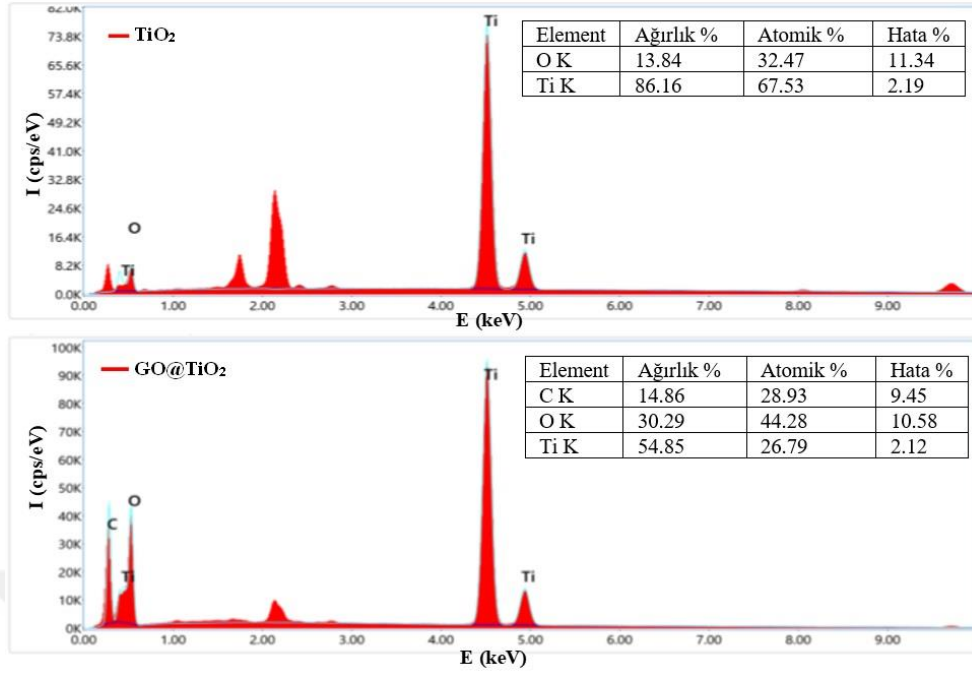
Şekil 4.8 (a) TiO_2 , (b) GO@TiO_2 , (c) MOF-5@TiO_2 ve (d-f) GO/MOF-5@TiO_2 numunelerine ait FE-SEM görüntüleri

Öte yandan ortak katkılı GO/MOF-5@TiO_2 fotoanotuna ait Şekil 4.9’da verilen FE-SEM/EDX haritalama görüntülerindeki elementel kompozisyonlar, C, O, Ti, Zn elementlerinin varlığını ve katkılama işleminin başarısını doğrulamaktadır.

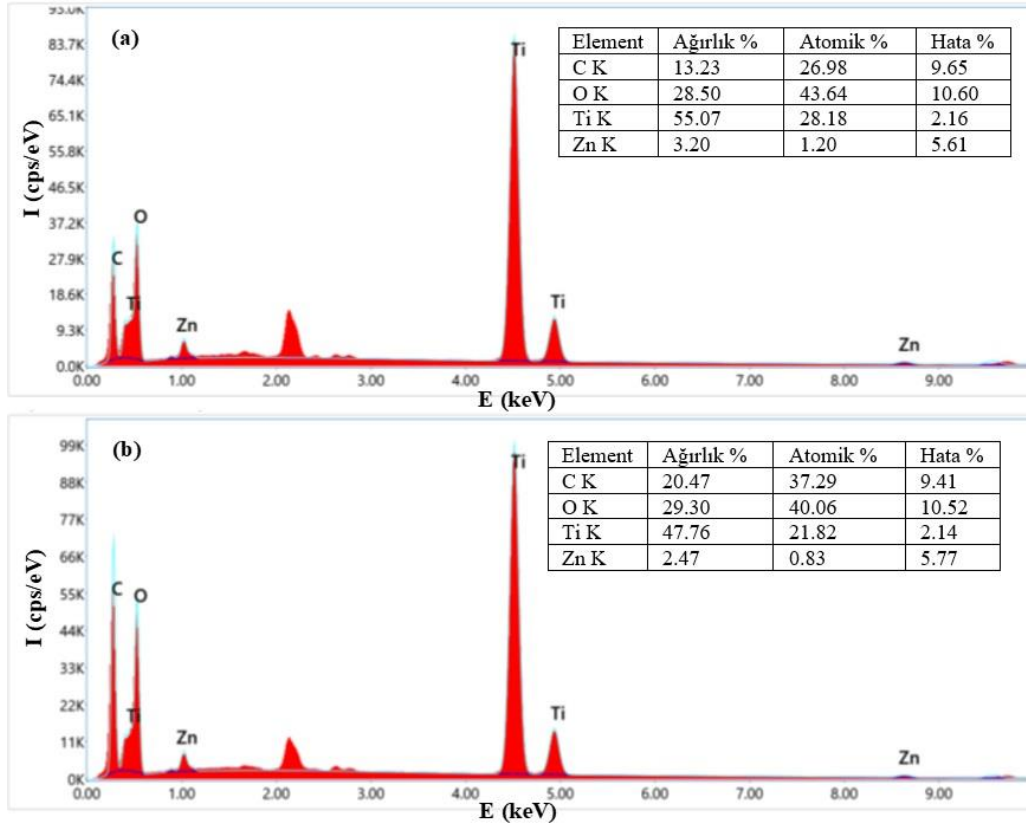


Şekil 4.9 GO/MOF-5@TiO₂ fotoanotuna ait (a) FE-SEM görüntüsü ve karşılık gelen (b-f) C, O, Ti, Zn elementel haritalama resimleri

Şekil 4.10 ve 4.11’de sırasıyla (a) TiO₂ ve (b) GO@TiO₂’ye ait FE-SEM/EDX spektrum analizi ve elementel içeriği ve (a) MOF-5@TiO₂ ve (b) GO/MOF-5@TiO₂’ye ait FE-SEM/EDX spektrum analizi ve elementel içeriği gösterilmektedir. Elementel içerik sonuçları XRD desenlerini desteklemektedir.



Şekil 4.10 (a) TiO₂ ve (b) GO@TiO₂'ye ait FE-SEM/EDX spektrum analizi ve elementel içeriği

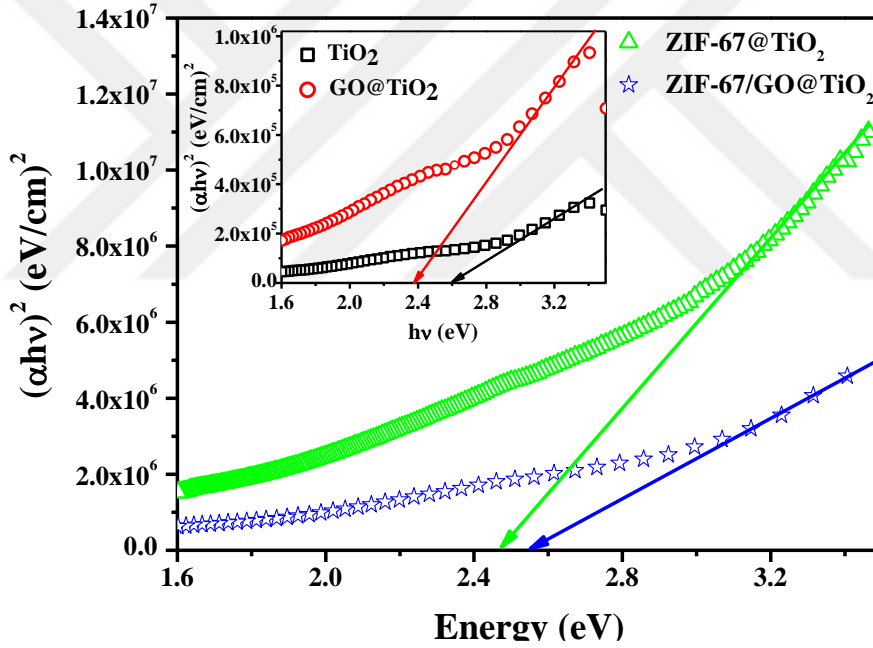


Şekil 4.11 (a) MOF-5@TiO₂ ve (b) GO/MOF-5@TiO₂'ye ait FE-SEM/EDX spektrum analizi ve elementel içeriği

4.2.2 ZIF-67 ve GO/ZIF-67 Katkılı Filmlerin Karakteristikleri

4.2.2.1 ZIF-67@TiO₂ ve GO/ZIF-67@TiO₂ Filmlerin Soğurma Karakteristikleri

Şekil 4.12’de verilen grafik ve Tauc eşitliği yardımıyla, TiO₂, GO@TiO₂, ZIF-67@TiO₂ ve GO/ZIF-67@TiO₂ filmlerin E_g değerleri sırasıyla 2.603, 2.386, 2.473 ve 2.554 eV olarak bulunmuştur. Optik bant aralıkları katkılama ile azalmış olmasına rağmen, hesaplanan optik bant aralığı değerleri fotovoltaik cihazlarda kullanıma uygundur. Farklı katkı maddeleri ile oluşan filmlerin optik bant aralığındaki bu değişiklik, çeşitli katkı maddelerinin dahil edilmesi ile ana matrisin enerji bandının bükülmesi ile açıklanabilir (Ozel vd., 2024).

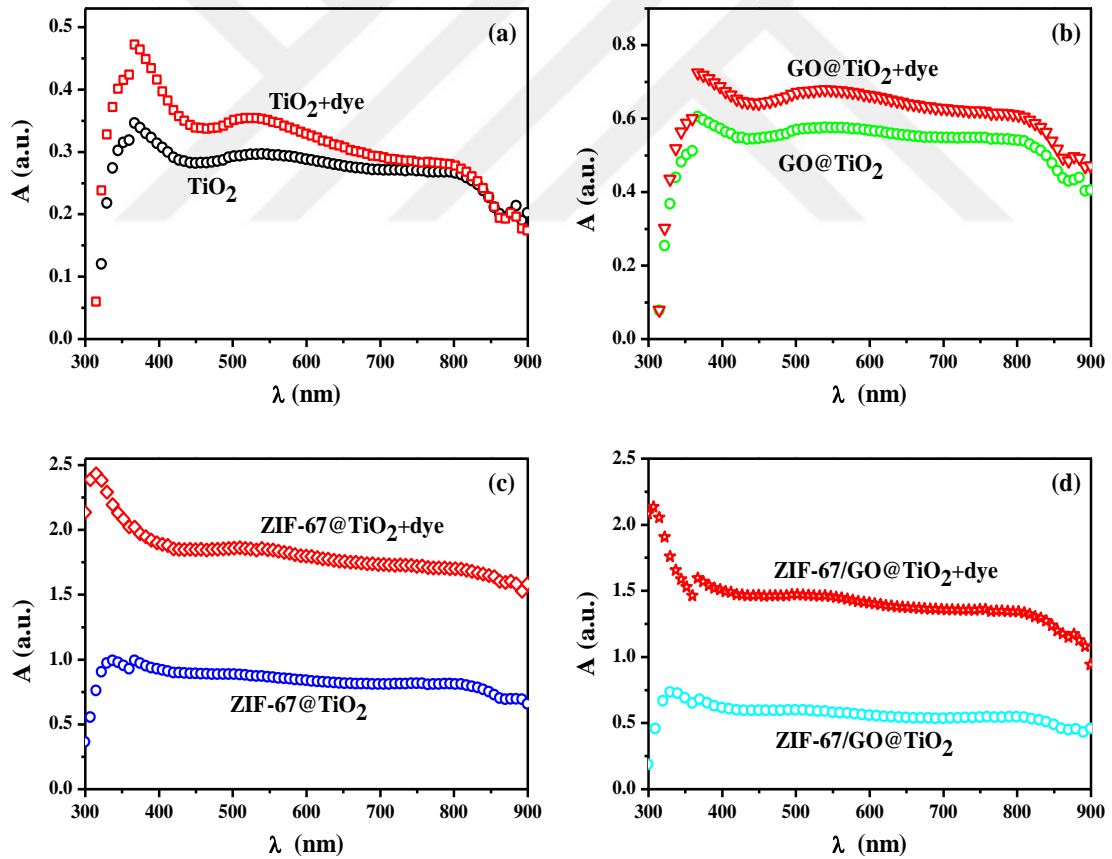


Şekil 4.12 TiO₂, GO@TiO₂, ZIF-67@TiO₂ ve GO/ZIF-67@TiO₂ numunelerine ait optik bant aralığı grafiği

Boya ile duyarlılaştırma öncesi ve sonrası fotoanotların soğurma spektrumları Şekil 4.13’te verilmiştir. Boya yüklenmeyen anotlar ile kıyaslandığında duyarlaştırılmış anotların soğurmaları daha yüksektir. Bu durum duyarlaştırıcı boyanın LUMO seviyesinden TiO₂’nin iletim bandına elektron geçişinin olduğunu kanıtlamaktadır (Kaur vd., 2017). Boya duyarlaştırılmış GO@TiO₂ fotoanotuna bakıldığında, duyarlaştırılmış

diğer fotoanotlara nazaran soğurma değeriinde daha az artış olduğu görülmüştür ki, bu beklenen bir sonuçtur (Chou vd., 2021).

Ayrıca boya ile duyarlaştırılmış katkıli numunelerin soğurmasında duyarlaştırılmış katkısız TiO₂ filmin soğurmasına göre ciddi bir artış görülmektedir. Bu fotoanotlar arasında en yoğun absorpsiyonu gösteren ZIF-67@TiO₂ fotoanotu olmuştur. Soğurmada bu artışın nedeni, katkı malzemesi ZIF-67 mezogözenekli moleköl yapısı sayesinde boya moleküllerinin daha fazla bağlanmış olmasından kaynaklanmaktadır (He ve Wang, 2021). Farklı moleküller ile yapılan katkılamların duyarlaştırma sürecini teşvik ettiği ve fotoanotun yarıiletkenine geçişini kolaylaştırdığı ve daha etkin bir pil performansı oluşturduğu tez içinde bölüm 4.2.1’de belirtilmişti. Daha yüksek absorpsiyon ışığın daha çok hapsedilmesine ve DSSC performansının artmasına yardımcı olmaktadır (Uğur vd., 2022).



Şekil 4.13 (a) TiO₂, (b) GO@TiO₂, (c) ZIF-67@TiO₂ ve (d) GO/ZIF-67@TiO₂ numunelerine ait duyarlaştırma öncesi ve sonrası soğurma spektrumları

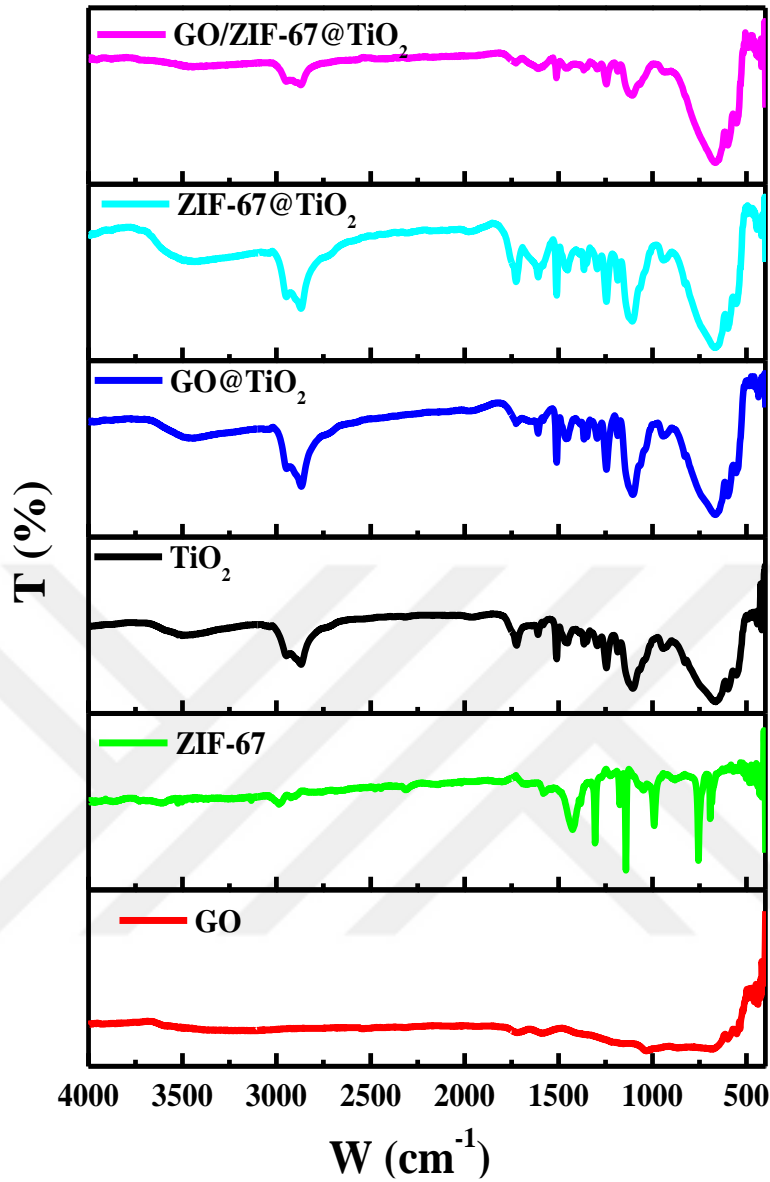
Soğurmadaki artış, DSSC aygıtının verimliliğini arttırmanın ön koşuludur. Daha yüksek soğurma ile daha fazla foton yakalama mümkündür, bu da DSSC performansının iyileştirilmesinde avantaj sağlamaktadır.

4.2.2.2 ZIF-67@TiO₂ ve GO/ZIF-67@TiO₂ Filmlerin FT-IR Karakteristikleri

ZIF-67, GO, saf ve ZIF-67, GO katkılı ve GO/ZIF-67 katkılı örneklerin FT-IR ölçümleri 4000 cm⁻¹ ile 500 cm⁻¹ dalga sayısı aralıklarında alınmıştır (Şekil 4.14). ZIF-67 ile ilgili bantlar 691, 753, 989, 1142, 1306, 1425, 1577, 2988 ve 3607 cm⁻¹'de gözlenmiştir. ZIF-67 yapısının FT-IR spektrumunda, 2988 cm⁻¹'deki tepe metil imidazolün alifatik C-H bağının gerilme titreşimini gösterirken, 1577 ve 1425 cm⁻¹'deki tepeler sırasıyla imidazolün C=N ve C=C gruplarıyla ilişkili olduğu görülmüştür. Bunun yanında 3607 cm⁻¹'deki geniş tepe noktası hidroksil gruplarıyla (O-H) ilişkilendirilmiştir (Lü vd., 2010; Xie vd., 2013; Zhang, 2017).

Öte yandan, GO yapının FT-IR spektrumu farklı oksijen içeren fonksiyonel gruplara karşılık gelen çeşitli emilim bantları göstermektedir. 3276 cm⁻¹'de merkezlenen geniş ve yoğun bant, O-H gerilme titreşimlerine atfedilirken, 1718 ve 1370 cm⁻¹'deki bantlar, sırasıyla karbonil ve karboksil gruplarının gerilme titreşimlerine, özellikle C=O ve O=C-O'ya karşılık geldiği belirtilmiştir (Hosseinian vd., 2017; Afkhami vd., 2022). 1586 cm⁻¹'deki bant, grafit zincirlerindeki C=C'nin iskelet titreşimlerine karşılık gelmektedir. 1165 ve 1038 cm⁻¹'deki tepe noktaları, sırasıyla epoksi C-O ve alkoksi C-OH gruplarının gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır (Song vd., 2014; Ossoon ve Bélanger, 2017).

ZIF-67, GO katkılanmış ve GO/ZIF-67 ile ortak katkılanmış numunelerin FT-IR spektrumları, katkısız filmin spektrumlarına dikkat çekici bir benzerlik göstermiştir. Bu durum katkılı yapıların herhangi bir yeni bantla sonuçlanmadığını göstermektedir. Bu durum katkılı malzemenin nispeten düşük katkılama konsantrasyonu nedeniyle konak matrisle ilişkili piklerin daha yüksek göreceli yoğunluğuna atfedilebilebilmektedir (Benhaliliba vd., 2022; Uğur vd., 2022). ZIF-67 katkılı filmlerin FT-IR titreşimleri, hidrojen bağının varlığına atfedilebilecek kaymalar kaydedilmiştir. Bu bulgular katkılama moleküllerinin TiO₂ nanopartikülleriyle etkileşimini ve katkılamanın gerçekleştiğini doğrulamaktır (Benhaoua vd., 2014; Atilgan ve Yildiz, 2022).



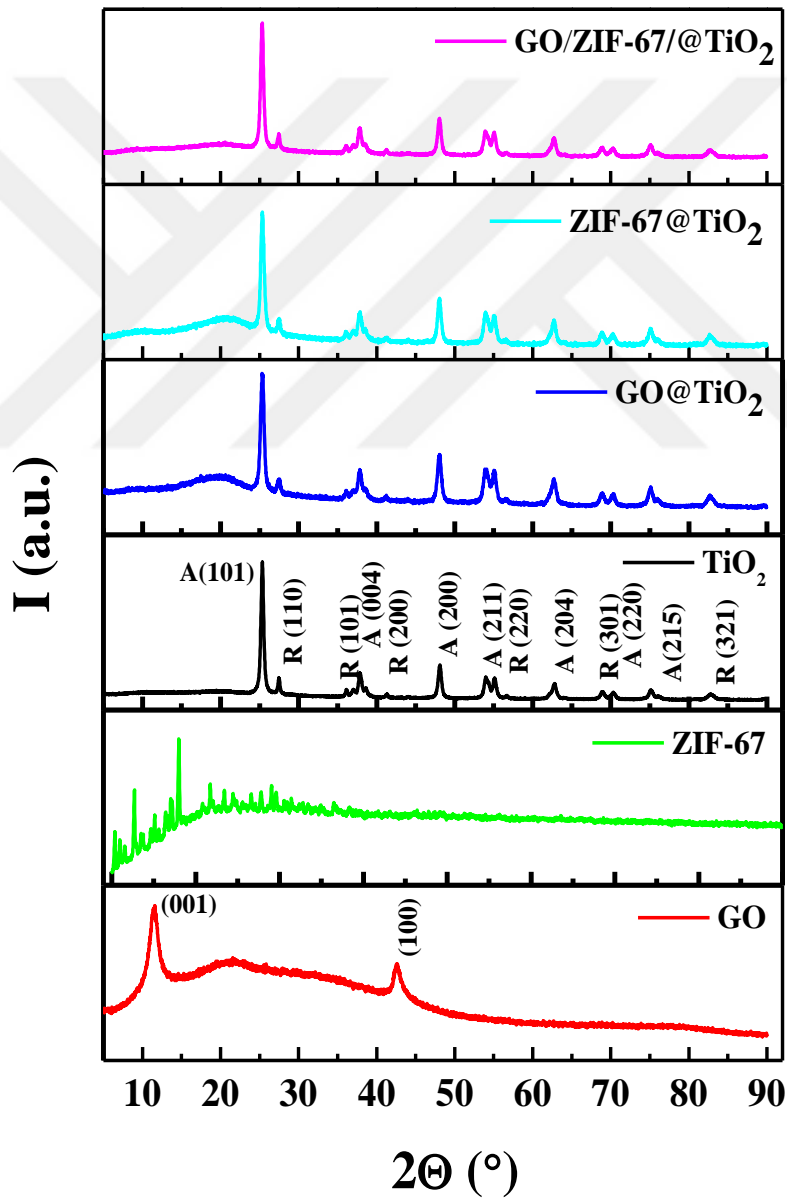
Şekil 4.14 ZIF-67, GO bileşikleri ve TiO_2 , GO@TiO_2 , ZIF-67@TiO_2 ve GO/ZIF-67@TiO_2 numunelerine ait FT-IR spektrumları

4.2.2.3 ZIF-67@TiO₂ ve GO/ZIF-67@TiO₂ Filmlerin XRD Karakteristikleri

Şekil 4.15, ZIF-67, GO, saf ve ZIF-67, GO katkılı ve GO/ZIF-67 ortak katkılı örneklerin XRD desenlerini sırasıyla göstermektedir. Kaynakçayla büyük ölçüde örtüşen ve karakteristik Bragg yansımalarını sunan ZIF-67'nin XRD deseni, ZIF-67 yapısının başarılı bir şekilde sentezlendiğini göstermektedir (Archana vd., 2013; Zhang vd., 2017). GO'nun XRD deseninde özellikle, 11.5° (002) düzlemine ait ve 42.5° 'de (101) düzlemine

ilişkin gözlenen düşük yoğunluklu 2θ yansımaları, GO'nun varlığını göstermektedir (CCDC no. #671073).

ZIF-67'nin XRD deseni, Co bazlı ZIF-67 yapısının karakteristik Bragg yansımalarını göstermektedir (Wang vd., 2017; Ediati vd., 2019). Katkılama sonrası, XRD deseninde katkılama moleküllerine ilişkin yeni pik varlığı tespit edilmemiştir. TiO₂ ve GO'nun XRD desenleri hakkında detaylı bilgi önceki bölümde verildiğinden burada bahsedilmemiş, grafikte ZIF-67 ve GO/ZIF-67 katkılı numuneler için karşılaştırma amaçlı verilmiştir.



Şekil 4.15 ZIF-67, GO bileşikleri ve TiO₂, GO@TiO₂, ZIF-67@TiO₂ ve GO/ZIF-67@TiO₂ numunelerine ait XRD desenleri

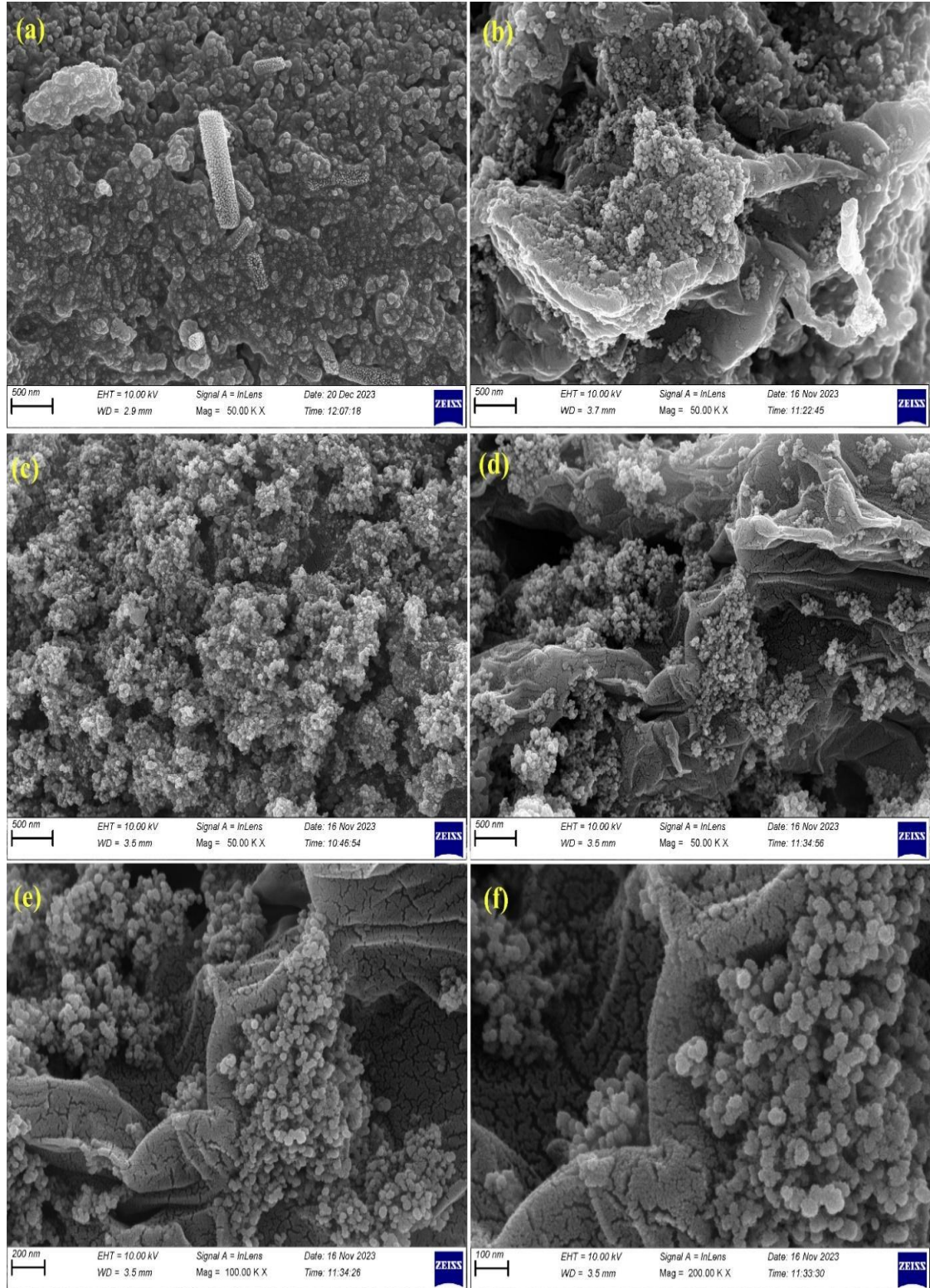
Ortalama kristal boyutu TiO_2 , GO@TiO_2 , ZIF-67@TiO_2 ve ZIF-67/GO@TiO_2 filmleri için sırasıyla 210.8, 162.8, 167.5 ve 193.7 Å olarak belirlenmiştir. Katkılamayla kristalit boyutunun azalması, daha fazla duyarlaştırıcı boyar molekülün yarıiletken tutunmasına ve soğurmanın artmasına neden olmuştur.

4.2.2.4 ZIF-67@TiO₂ ve GO/ZIF-67@TiO₂ Filmlerin FE-SEM/EDX Karakteristikleri

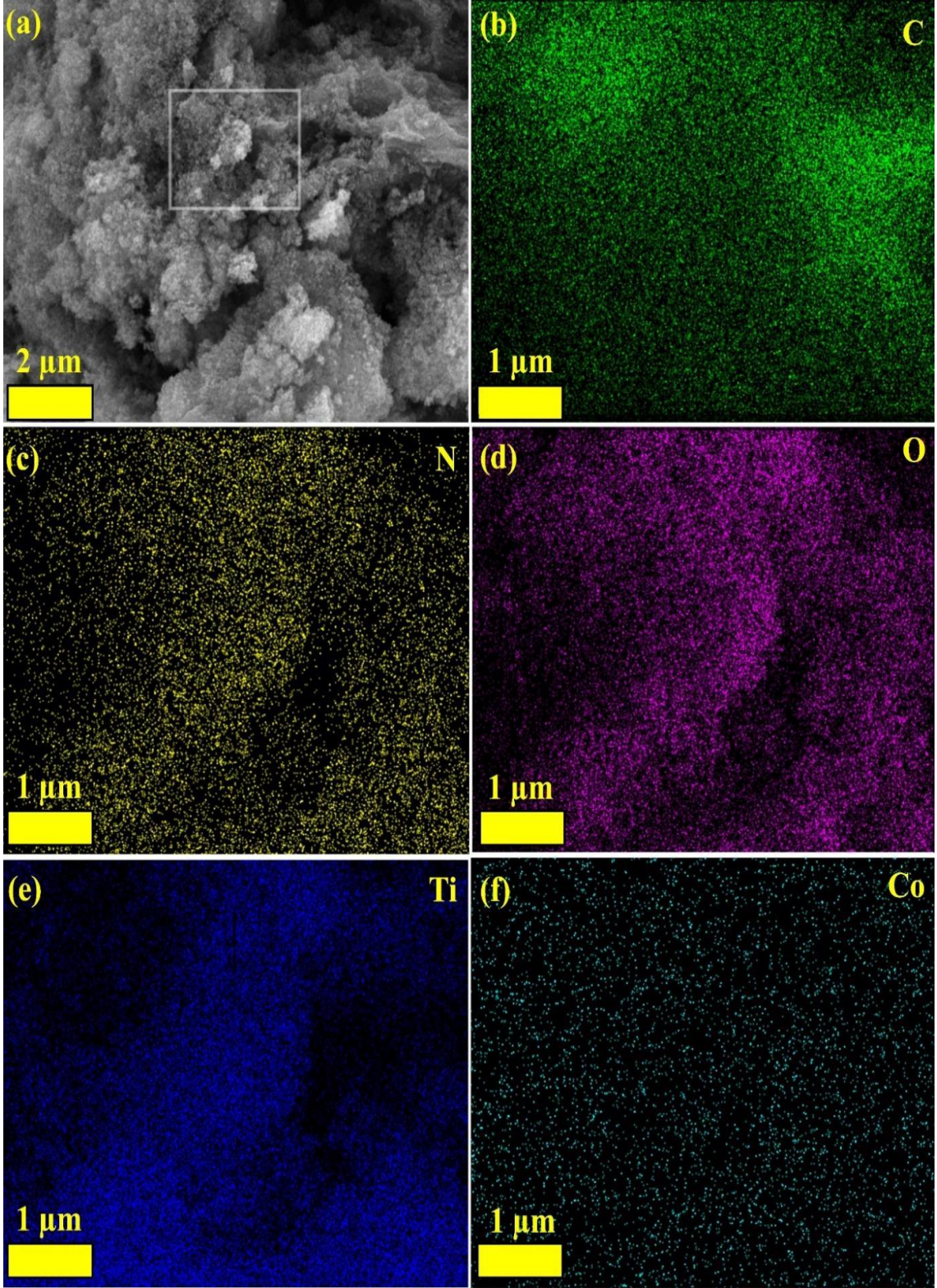
FE-SEM görüntüleri (Şekil 4.16), haritalama verileri (Şekil 4.17) ve EDX analiz spektrumları (Şekil 4.18) vasıtasıyla örneklerin ve yapılan katkılamaların varlığı incelenmiştir. FE-SEM görüntülerinde GO ve ZIF-67 içeren bölgeler görüntülenmeye çalışılmıştır. Filmlerin yüzey morfolojisinde nanoyapılı TiO_2 matrisin katkılama öncesi ve sonrası görüntülerinde, yüzeylerin neredeyse tamamen kaplandığı ve katkılanan yapıların varlığı doğrulanmaktadır.

Kaplanan katkısız ve katkılı filmlerin kalınlığını tahmin etmek için, kesitsel FE-SEM görüntüleri kullanılmış ve TiO_2 , GO@TiO_2 , ZIF-67@TiO_2 ve GO/ZIF-67@TiO_2 filmlerin kalınlığı sırasıyla ~46.77, 48.32, 24.25 ve 25.32 µm olarak belirlenmiştir.

GO/ZIF-67@TiO_2 filmin 2 µm ölçeğindeki FE-SEM görüntüsü Şekil 4.17 (a)'da sunulmuştur ve belirli bölgeden alınan haritalama görüntüleri, ZIF-67/GO@TiO_2 malzemesinin beklenen element bileşimini içerdiğini göstermektedir. Bu görüntülerde gözlenen yoğun noktalar, EDX spektrumlarında gözlenen tepe yoğunluklarıyla tam olarak hizalanmıştır.

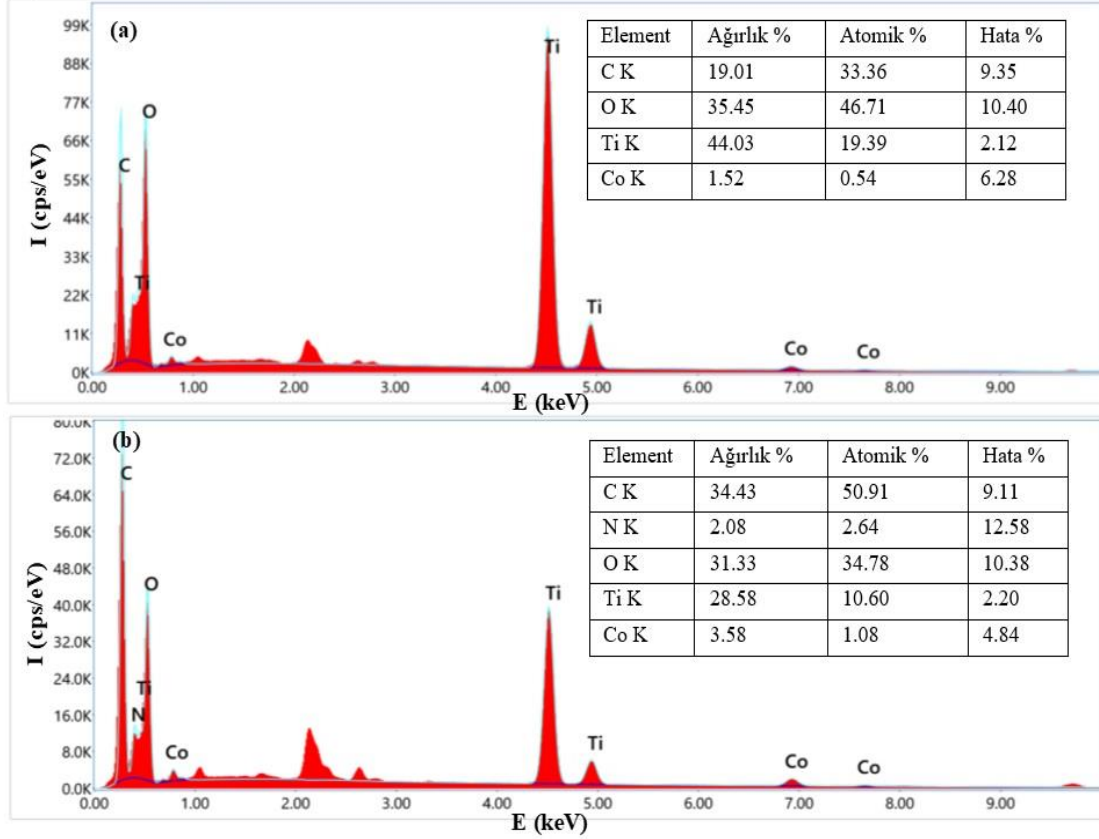


Şekil 4.16 (a) TiO₂, (b) GO@TiO₂, (c) ZIF-67@TiO₂ ve (d-f) GO/ZIF-67@TiO₂ numunelerine ait FE-SEM görüntüleri



Şekil 4.17 (a) GO/ZIF-67@TiO₂ fotoanotuna ait FE-SEM görüntüsü ve karşılık gelen (b-f) C, N, O, Ti, Co elementlerinin haritalama resimleri

ZIF-67 katkılı ve GO/ZIF-67 ortak katkılı numunelerin elementel bileşimleri, Şekil 4.18'de gösterildiği gibi EDX analizi yoluyla tanımlanmıştır. EDX sonuçları TiO₂ konak matrisde katkı bileşiklerinin varlığını ve katkılama işleminin başarılı bir şekilde uygulandığını doğrulamaktadır.

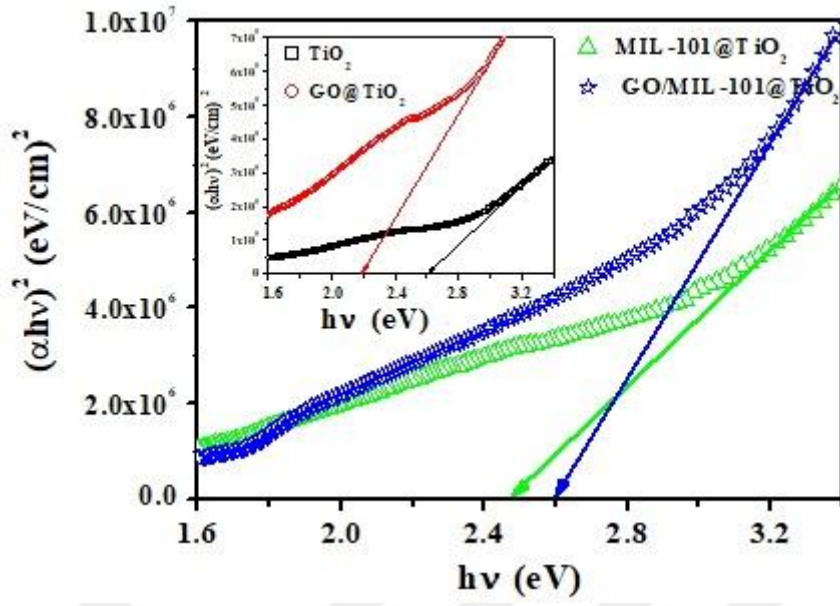


Şekil 4.18 (a) ZIF-67@TiO₂ ve (b) GO/ZIF-67@TiO₂'ye ait FE-SEM/EDX spektrum analizi ve elementel içeriği

4.2.3 MIL-101 ve GO/MIL-101 Katkılı Filmlerin Karakteristikleri

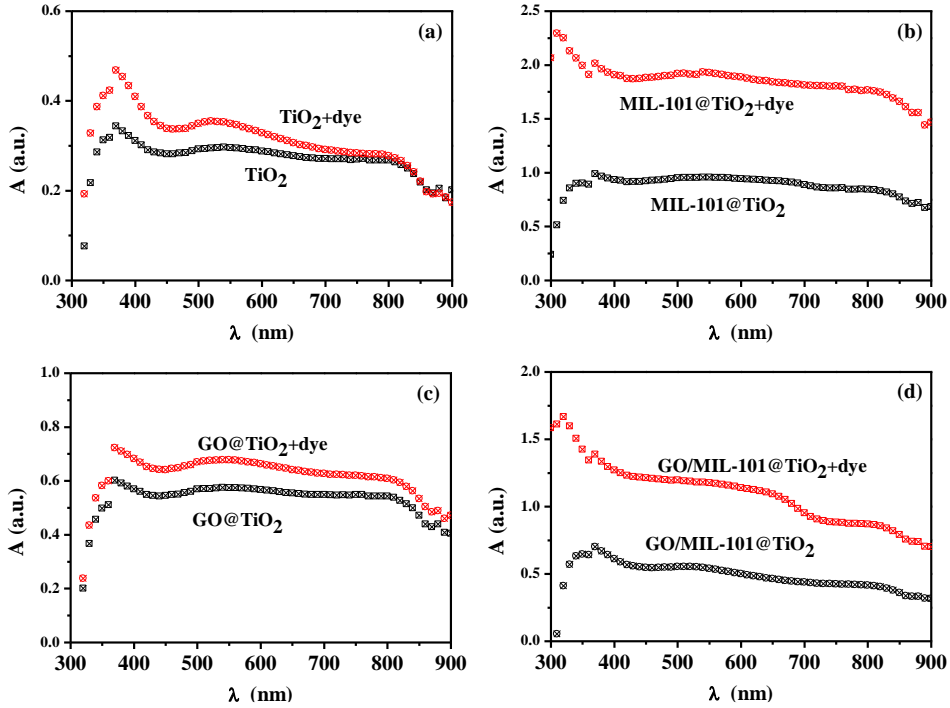
4.2.3.1 MIL-101 ve GO/MIL-101 Katkılı Filmlerin Soğurma Karakteristikleri

Şekil 4.19'da verilen saf ve katkılı filmlerin $(\alpha h\nu)^2 - (h\nu)$ grafiklerinde doğrusal kısımların fiti alınarak optik bant aralığı (E_g) değerleri hesaplandı. Bu değerler TiO₂, GO@TiO₂, MIL-101@TiO₂ ve GO/MIL-101@TiO₂ filmleri için sırasıyla 2.603, 2.386, 2.595 ve 2.474 eV olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.19 TiO₂, GO@TiO₂, MIL-101@TiO₂ ve GO/MIL-101@TiO₂ numunelerine ait optik bant aralığı grafikleri

Şekil 4.20’de boya ile duyarlaştırma öncesi ve sonrası (a) TiO₂, (b) MIL-101@TiO₂, (c) GO@TiO₂ ve (d) GO/MIL-101@TiO₂ fotoanotların soğurma spektrumları verilmiştir.

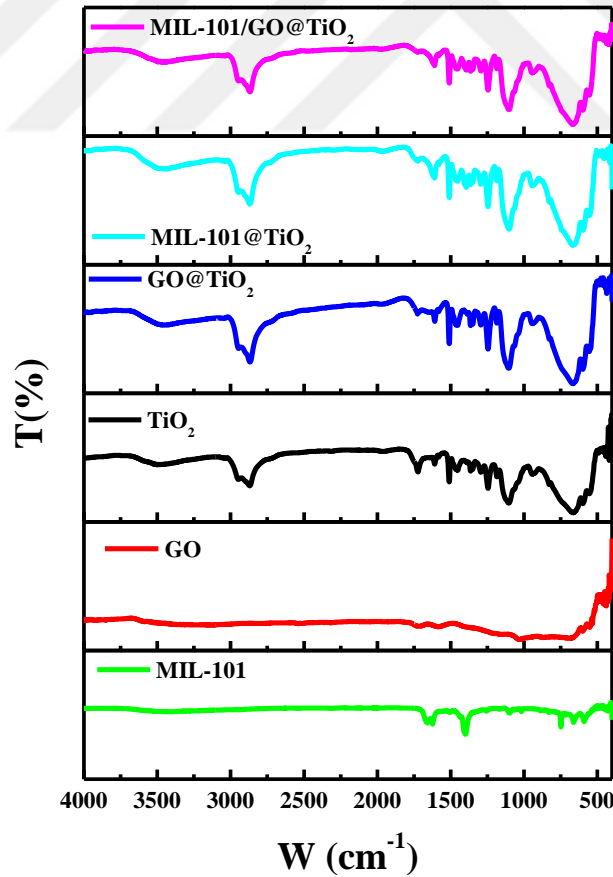


Şekil 4.20 (a) TiO₂, (b) MIL-101@TiO₂ (c) GO@TiO₂ ve (d) GO/MIL-101@TiO₂ numunelerine ait duyarlaştırma öncesi ve sonrası soğurma spektrumları

MIL-101 ve GO/MIL-101 katkılı filmler boya ile duyarlaştırmadan sonra, önceki MOF katkılı numuneler ile benzer soğurma karakteri göstermiştir. Duyarlaştırıcı boyaya maruz kalma sonrasında fotoanotların soğurma değeri artmıştır. Ayrıca, Şekil 4.20’de en yüksek soğurma MIL-101 katkılı duyarlı fotoanotta elde edilmiş, GO ilavesi sonrası beklendiği üzere bu yüksek soğurma değeri azalmıştır. MIL-101 ile katkılama yapılması duyarlılaşma sürecine ve daha verimli DSSC üretilmesine katkı sağlamaktadır (He ve Wang, 2021; Uğur vd., 2022).

4.2.3.2 MIL-101@TiO₂ ve GO/MIL-101@TiO₂ Filmlerin FT-IR Karakteristikleri

MIL-101, GO, saf ve MIL-101, GO katkılı ve GO/MIL-101 ortak katkılı örneklerin FT-IR spektrumları Şekil 4.21’de verilmiştir. Kaynaklara uyumlu olarak MIL-101’e ait bantlar 406, 592, 654, 757, 1399, 1627, 1668 cm⁻¹’de gözlenmiştir (Hong vd., 2009; Liang vd., 2013, Ertas vd., 2016).

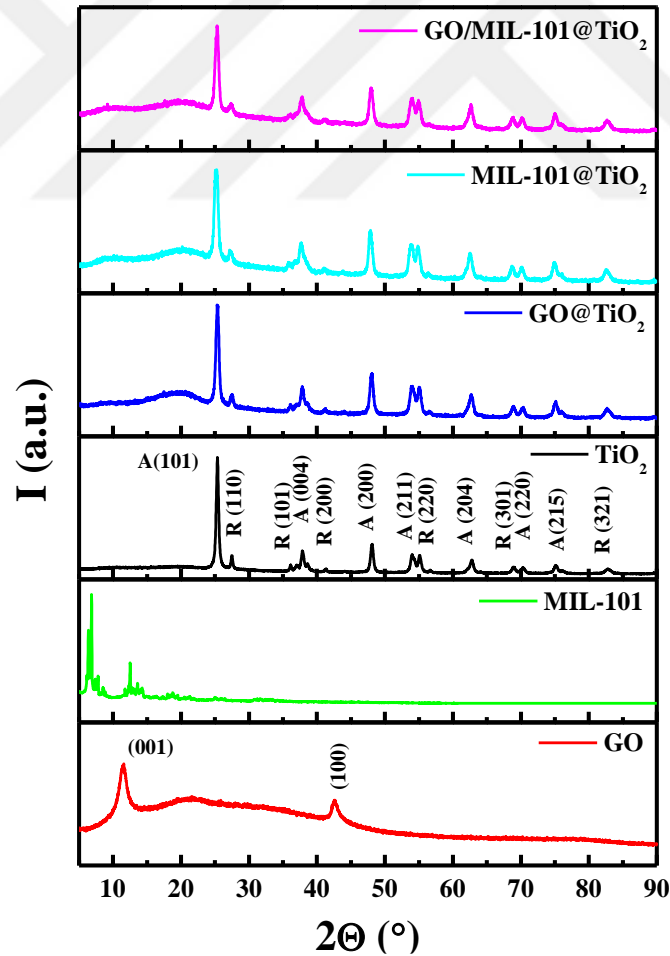


Şekil 4.21 MIL-101, GO bileşikleri ve TiO₂, GO@TiO₂, MIL-101@TiO₂ ve GO/MIL-101@TiO₂ numunelerine ait FT-IR spektrumları

MIL-101, GO katkılı ve GO/MIL-101 ortak katkılı numunelerin FT-IR spektrumları TiO₂ filmin spektrumu ile uyumludur ve MIL-101 ve GO katkı moleküllerine ilişkin yeni bant kaydedilmemiştir. Bu durum konak matrisle ilişkili piklerin yüksek yoğunluğuna ve nispeten düşük katkılama yoğunluğuna atfedilebilir. Katkılı filmlerin FT-IR spektrumlarında meydana gelen kayma katkı atomları ile TiO₂ matris arasında kimyasal etkileşimi ve katkılamanın stokiyometriye etkisini doğrulamaktadır (Benhaoua vd., 2014; Uğur vd., 2022).

4.2.3.3 MIL-101@TiO₂ ve GO/MIL-101@TiO₂ Filmlerin XRD Karakteristikleri

MIL-101, GO, katkısız TiO₂, MIL-101 katkılı, GO katkılı ve GO/ MIL-101 katkılı filmlerin XRD desenleri sırasıyla Şekil 4.22’de gösterilmektedir. MIL-101’in XRD deseni, krom bazlı MIL-101 yapısının karakteristik Bragg yansımaları ile uyumludur. (Bromberg vd., 2012; Ertas vd., 2015; Gumus vd., 2020).



Şekil 4.22 MIL-101, GO bileşikleri ve TiO₂, GO@TiO₂, MIL-101@TiO₂ ve GO/MIL-101@TiO₂ numunelerine ait XRD desenleri

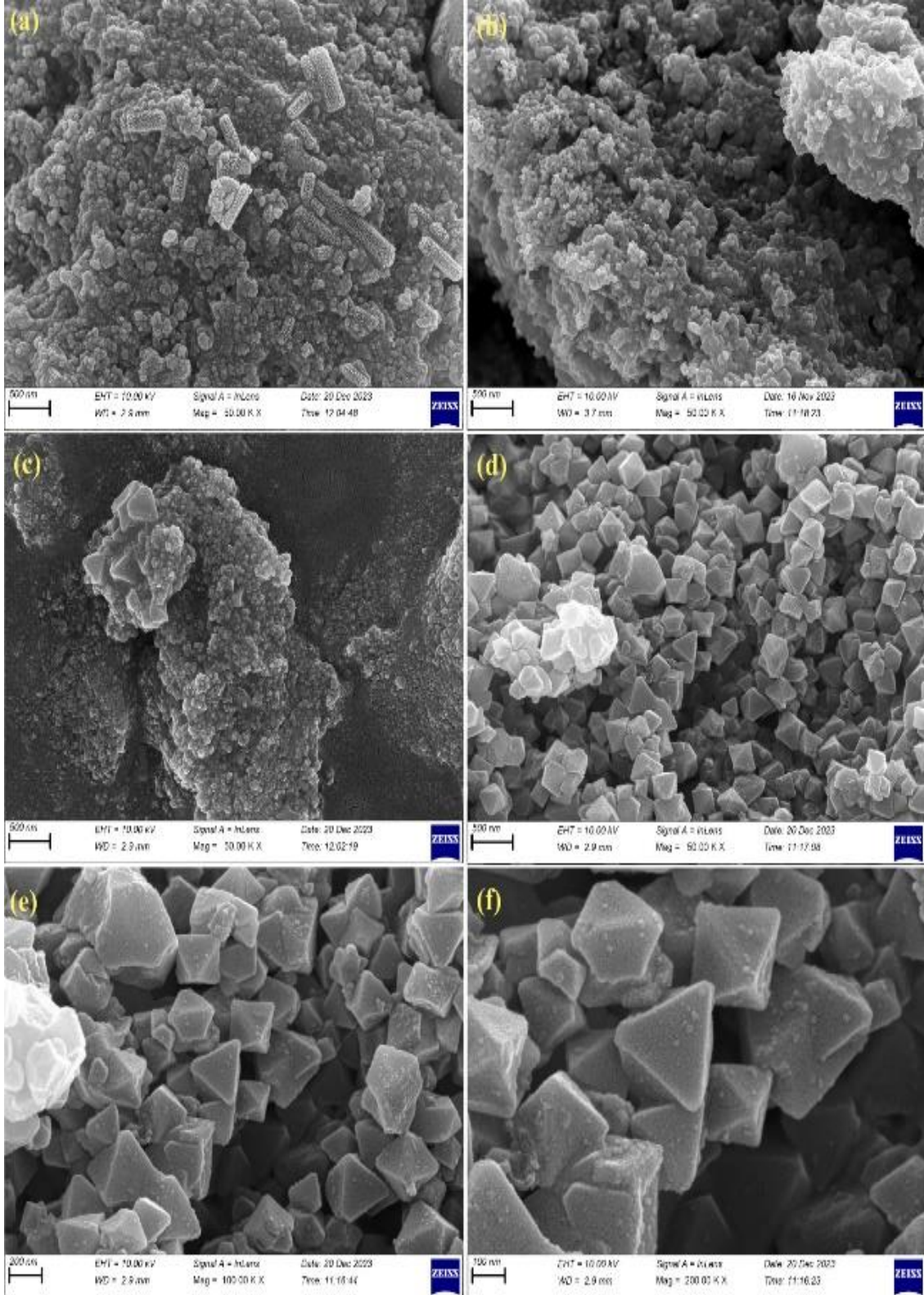
Bu tezin MOF-5 ve GO/MOF-5 katkılı filmlerin XRD karakteristikleri kısmında katkısız TiO₂ ve GO XRD karakteristiği hakkında detaylı bilgi verildiğinden burada bahsedilmemiş, grafikte MIL-101 ve GO/MIL-101 katkılı numuneler için karşılaştırma amaçlı verilmiştir. Katkılı filmlerin XRD deseninde katkı yapılarına ilişkin yeni pikler gözlenmemiştir. Düşük katkı konsantrasyonu nedeniyle katkı atomlarının kırınım şiddeti zayıf olduğundan, yüksek kırınım şiddetine sahip TiO₂ pikleri XRD deseninde baskın olmaktadır (Kaya vd., 2021; Uğur vd., 2022).

Katkılı filmlerin XRD deseninde piklerin genişliği artmaktadır, bu ortalama kristal boyutunda azalmaya neden olmaktadır. Ortalama kristal boyutu TiO₂, GO@TiO₂, MIL-101@TiO₂ ve GO/MIL-101@TiO₂ numunesi için sırasıyla 210.8, 162.8, 198.0 ve 139.2 Å olarak belirlenmiştir. Katkılama sonrasında Scherrer formülüyle hesaplanan nanoyapı kristalit boyutunun azalması, duyarlaştırıcı boya moleküllerinin daha iyi adsorblanmasını desteklemektedir. Boya moleküllerinin foton soğurma kabiliyetinin artması fotoanotun ışık hasatı performansının artmasına neden olmaktadır (He ve Wang, 2021).

4.2.3.4 MIL-101@TiO₂ ve GO/MIL-101@TiO₂ Filmlerin FE-SEM/EDX Karakteristikleri

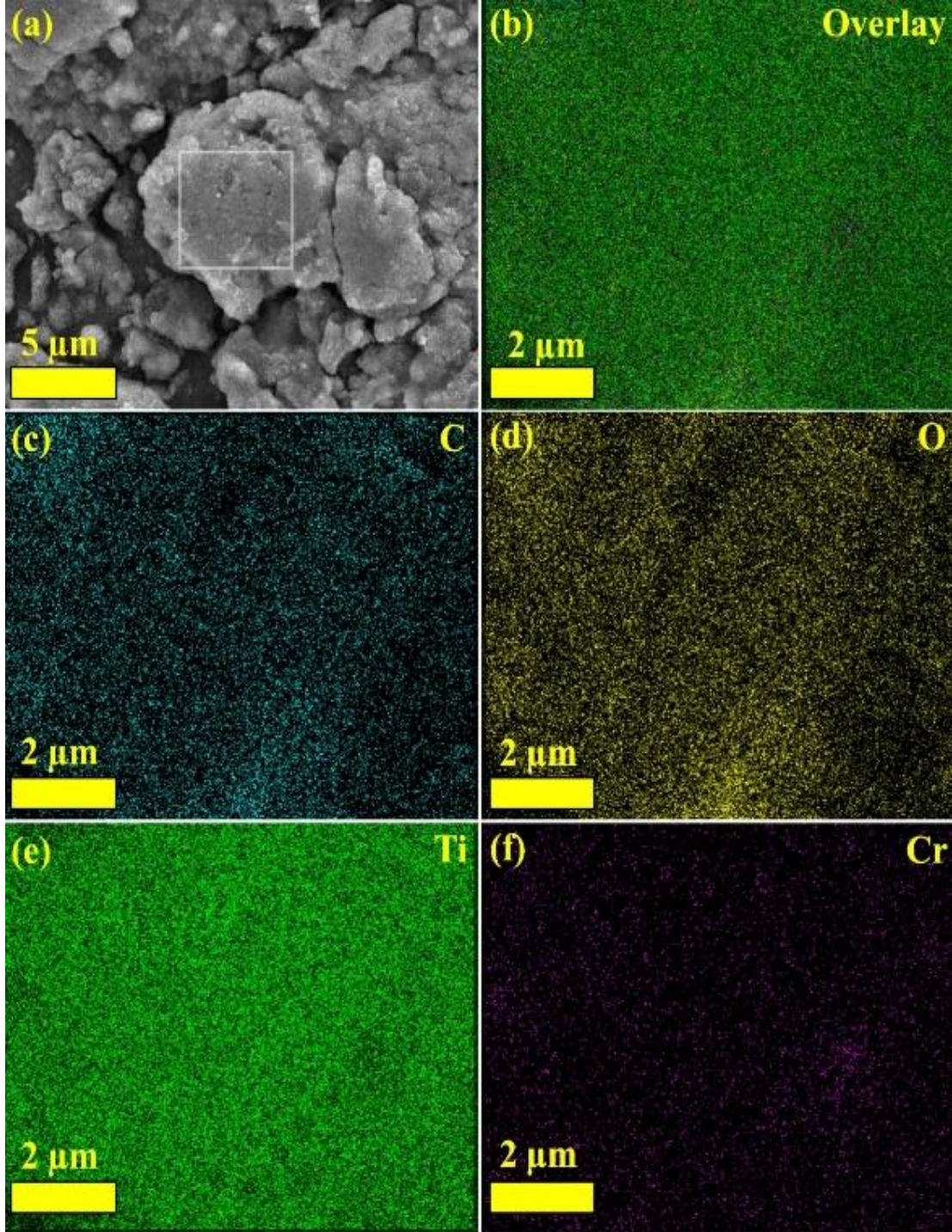
FE-SEM görüntüleri (Şekil 4.23), haritalama verileri (Şekil 4.24) ve EDX spektrumları (Şekil 4.25) vasıtasıyla katkısız ve katkılı örneklerin morfolojik özellikleri incelenmiş ve yapılan katkılama varlığı gözlemlenmiştir. FE-SEM görüntülerinde GO ve MIL-101 içeren bölgeler görüntülenmeye çalışılmıştır. Filmlerin yüzey morfolojisinde nanoyapılı TiO₂ matrisin katkılama öncesi ve sonrası görüntülerinde, yüzeylerin kaplandığı, katkılanan yapıların varlığı doğrulanmaktadır. Katkısız ve katkılı filmlerin kalınlığını belirlemek için, kesitsel FE-SEM görüntüleri alınarak TiO₂, GO@TiO₂, MIL-101@TiO₂ ve GO/MIL-101@TiO₂ filmlerin kalınlığı sırasıyla ~46.77, 48.32, 30.64 ve 35.00 µm olarak belirlenmiştir.

Şekil 4.24 (a)'da GO/MIL-101@TiO₂ malzemesinin 2 µm ölçeğindeki FE-SEM görüntüsü, ek olarak bu bölgeden alınan haritalama görüntüleri Şekil 4.24 (b-f)'de sunulmuştur.

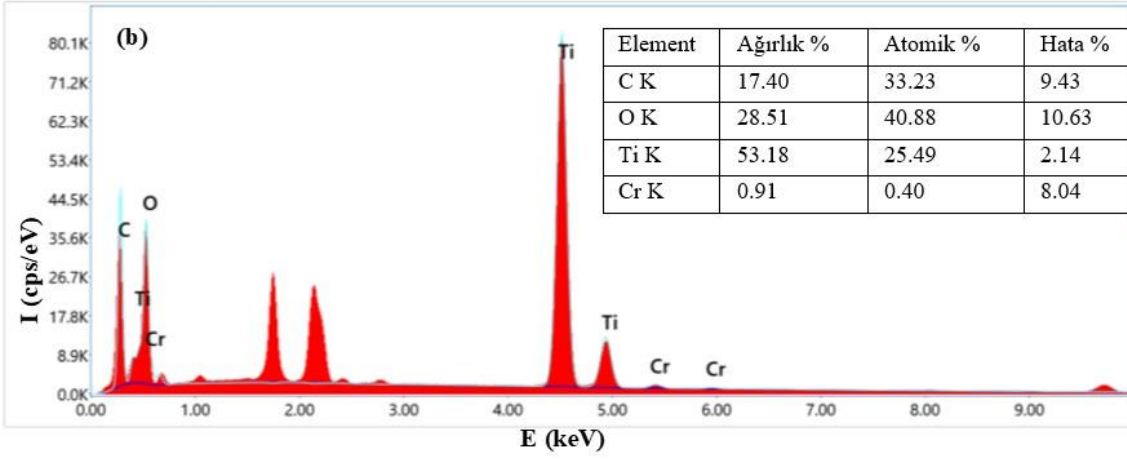
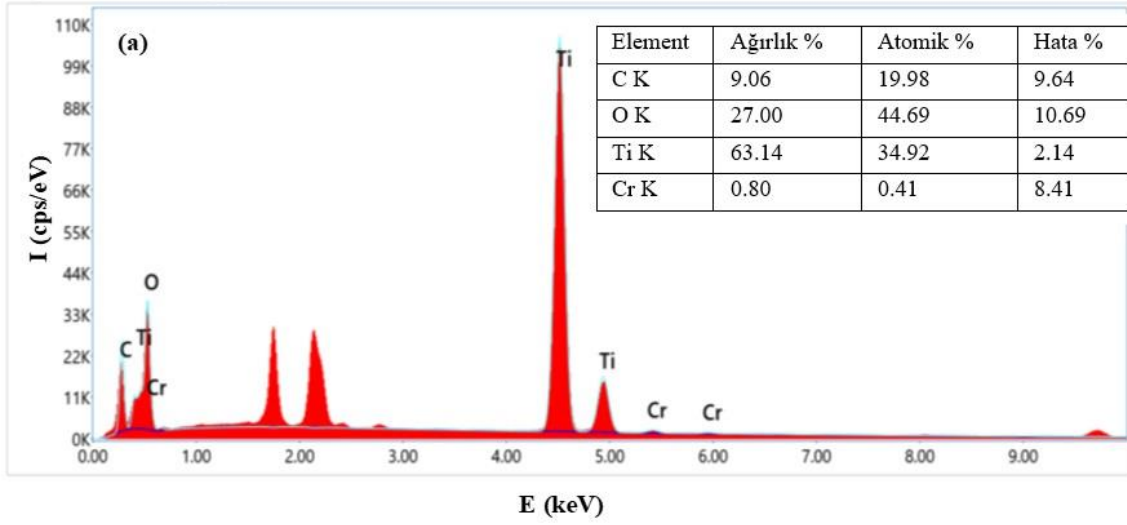


Şekil 4.23 (a) TiO_2 , (b) GO@TiO_2 , (c) MIL-101@TiO_2 ve (d-f) GO/MIL-101@TiO_2 numunelerine ait FE-SEM görüntüleri

Seçili bölgeden alınan haritalama görüntülerinde MIL-101/GO@TiO₂ filmin beklenen elementel bileşimi verilmiştir. TiO₂ konak matrisde katkı moleküllerinin varlığı ve katkılama işleminin başarılı bir şekilde uygulandığı filmlerin elementel bileşimini veren Şekil 4.25'te sunulan EDX analizi yardımıyla doğrulanmıştır.



Şekil 4.24 (a) GO/MIL-101@TiO₂ fotoanotuna ait FE-SEM görüntüsü ve karşılık gelen (b-f) C, O, Ti ve Cr elementlerine ait haritalama resimleri



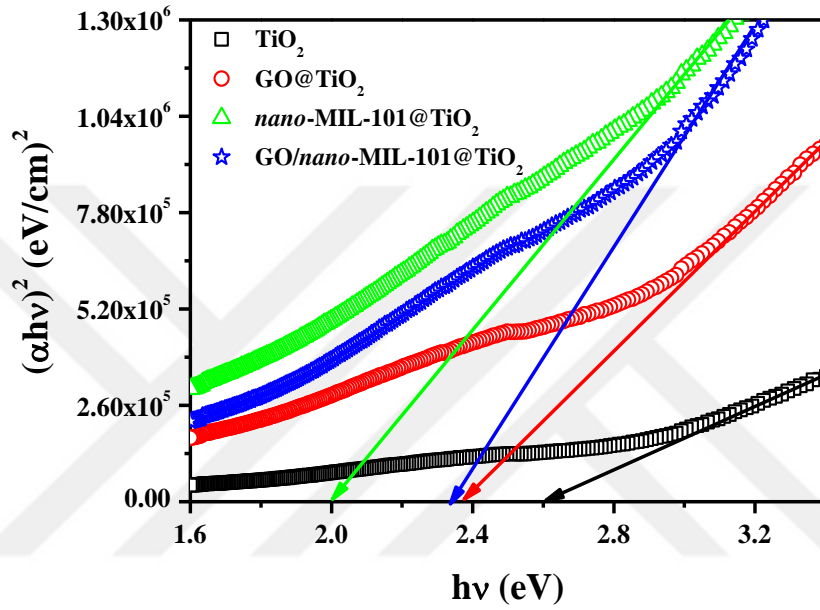
Şekil 4.25 (a) MIL-101@TiO₂ ve (b) GO/MIL-101@TiO₂'ye ait FE-SEM/EDX spektrum analizi ve elementel içeriği

4.2.4 GO/nano-MIL-101 ve nano-MIL-101 ve Katkılı Filmlerin Karakteristikleri

4.2.4.1 GO/nano-MIL-101 ve nano-MIL-101@TiO₂ Filmlerin Soğurma Karakteristikleri

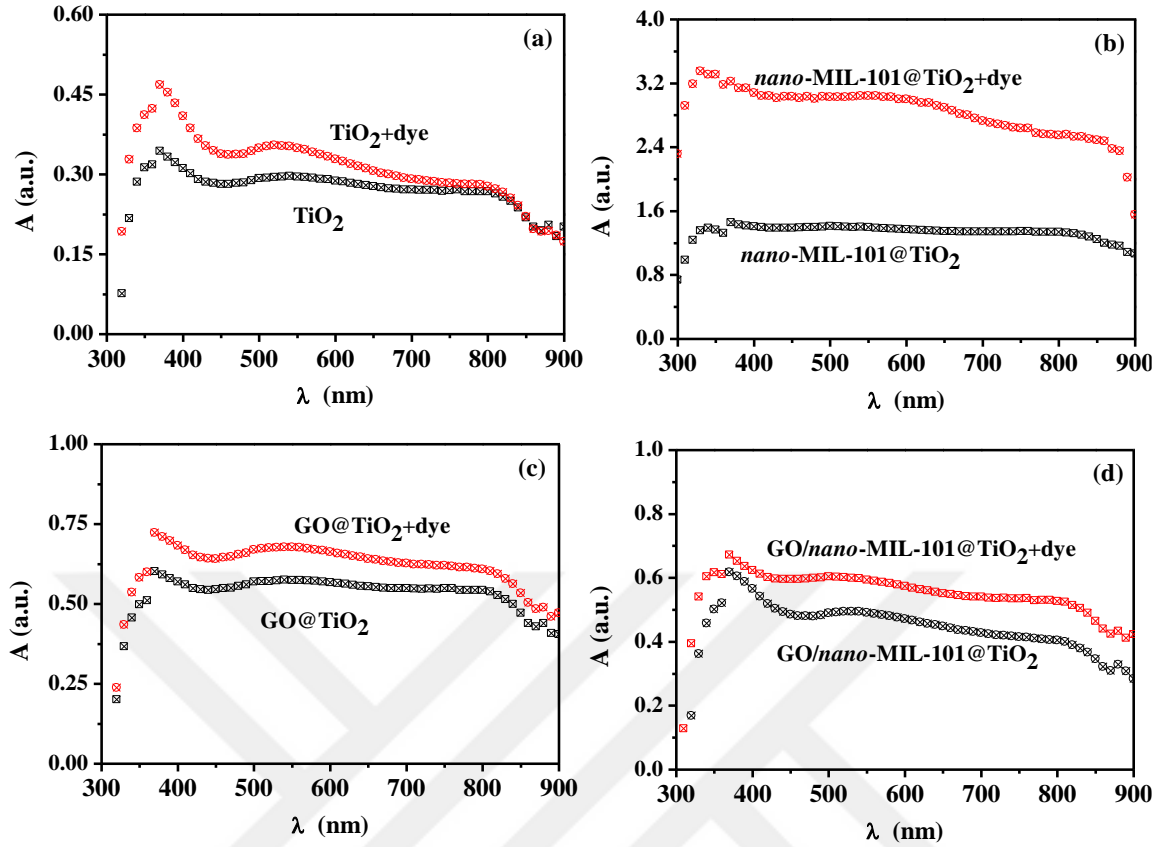
Şekil 4.26 katkısız, GO ve nano-MIL-101 katkılı, GO/nano-MIL-101 ortak katkılı fotoanotların Tauc grafiklerini göstermektedir. Önceki bölümde verilen katkısız (2.603 eV) ve GO katkılı (2.386 eV) filmlerin optik bant aralığı değerleri burada karşılaştırma için verilmiştir. Ek olarak, nano-MIL-101@TiO₂ ve GO/nano-MIL-101@TiO₂ filmleri E_g değerleri sırasıyla 2.002 ve 2.337 eV olarak hesaplanmıştır.

Şekil 4.27’de boyasız ve boya ile duyarlaştırılmış fotoanodların (a) TiO_2 , (b) $\text{nano-MIL-101@TiO}_2$, (c) GO@TiO_2 ve (d) $\text{GO/nano-MIL-101@TiO}_2$ ’nin soğurma spektrumları verilmiştir. Duyarlaştırma öncesi ve sonrası GO ve nano-MIL-101 katkı filmlerin soğurma değerleri saf fotoanotun soğurma değerine göre artmıştır. Soğurma değeri en yüksek fotoanot nano-MIL-101 katkıli olan numunedir, GO ve nano-MIL-101 ortak katkıli filmde soğurma nano-MIL-101 katkıli olana kıyasla azalmıştır.



Şekil 4.26 TiO_2 , GO@TiO_2 , $\text{nano-MIL-101@TiO}_2$ ve $\text{GO/nano-MIL-101@TiO}_2$ numunelerine ait optik bant aralığı grafiği

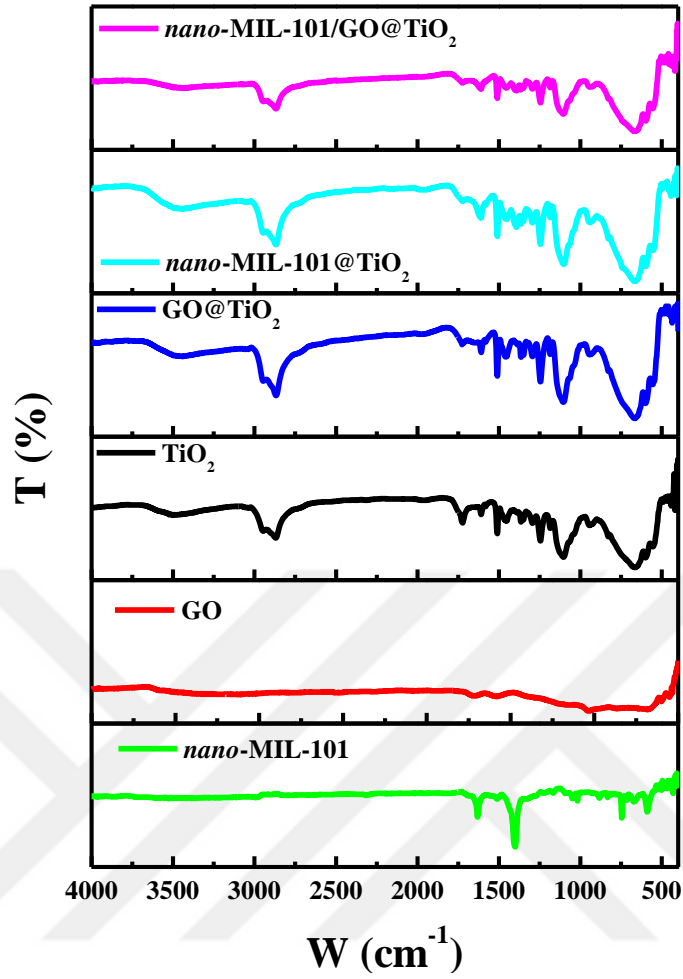
Beklendiği üzere, yüksek yüzey alanına sahip nano-MIL-101 duyarlaştırıcı boyanın yüklenme kapasitesini artırarak soğurmaya artırmıştır. Aslında bu artış, boya duyarlı güneş pillerinde fotoelektron üretimi ve daha yüksek kısa devre akımı sağlayabilir. MOF yapılarla fotoanot katkılama duyarlılaşma sürecini desteklemekte, yarıiletkenlere daha çok boya molekülü tutunmasını sağlamaktadır (He vd., 2020; AlHammad, 2021). Ayrıca, nano-MIL-101 katkıli filmin düşük optik bant aralığı değeri uyarılma enerjisinin düşük olmasını beraberinde getirmektedir. Hem düşük E_g değeri hem de daha fazla sayıda elektron-deşik çifti üretimini ve daha çok fotoelektronun iletme katılmasını sağlamaktadır (He ve Wang, 2021). Tüm bu etkilerin DSSC verimini artırması beklenmektedir.



Şekil 4.27 (a) TiO_2 , (b) $\text{nano-MIL-101@TiO}_2$, (c) GO@TiO_2 ve (d) $\text{GO/nano-MIL-101@TiO}_2$ numunelerine ait duyarlaştırma öncesi ve sonrası soğurma spektrumları

4.2.4.2 $\text{GO/nano-MIL-101@TiO}_2$ ve $\text{nano-MIL-101@TiO}_2$ Filmlerin FT-IR Karakteristikleri

GO , nano-MIL-101 ile katkılı ve GO/nano-MIL-101 ile ortak katkılı numunelerin FT-IR spektrumları Şekil 4.28’de verilmiştir. GO ve nano-MIL-101 FT-IR spektrumları kaynaklarda bildirilen sonuçlarla uyumludur (Ferey, 2005; Zhang vd., 2011; Ertas vd., 2016; Gumus vd., 2020). Numunelerin FT-IR spektrumlarında katkılama sonrasında yeni bantlar görülmemekle birlikte, katkısız TiO_2 filmin FT-IR spektrumu ile örtüşmektedir. Bu durum düşük katkı konsantrasyonundan kaynaklanmaktadır (Gencer Imer, 2016; Uğur vd., 2022). Ayrıca, katkılı filmlerin bant genişliği değişirken, bantların konumunda kayma kaydedilmiştir. Bu kaymaların nedeni, TiO_2 matrisle katkı molekülleri arasında kimyasal etkileşimlere ve yapıdaki sitokiyometrik değişimlere atfedilebilir (Gencer Imer, 2016; Kaya vd., 2021).



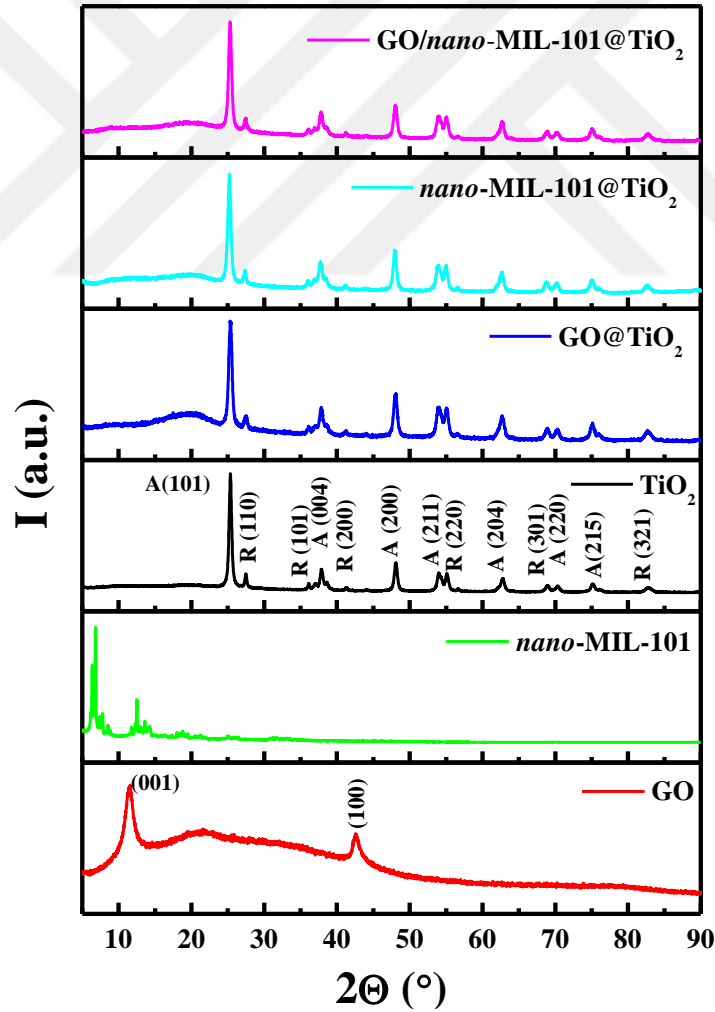
Şekil 4.28 GO, *nano*-MIL-101, bileşikleri, TiO₂, GO@TiO₂, *nano*-MIL-101@TiO₂ ve GO/*nano*-MIL-101@TiO₂ numunelerine ait FT-IR spektrumları

4.2.4.3 GO/*nano*-MIL-101@TiO₂ ve *nano*-MIL-101@TiO₂ Filmlerin XRD Karakteristikleri

GO, *nano*-MIL-101, GO, katkısız TiO₂, *nano*-MIL-101 katkılı, GO katkılı ve GO/*nano*-MIL-101 ortak katkılı anotların XRD desenleri sırasıyla Şekil 4.29'da gösterilmektedir. Sunulan *nano*-MIL-101'in XRD deseni, kaynaklarda raporlanan krom bazlı *nano*-MIL-101 yapısının karakteristik Bragg yansımaları ile uyumludur (Jiang vd., 2011; Kayal vd., 2015; Du vd., 2019). Katkılı *nano*-MIL-101@TiO₂ ve GO/*nano*-MIL-101@TiO₂ numunelerin XRD deseninde katkı materyallerine ilişkin kırınım piki tespit edilmemiştir ve katkısız filmin deseni ile örtüşmektedir. Katkılı filmlerde katkı konsantrasyonunun düşük olması nedeniyle kırınım piklerinin şiddeti düşük değerdedir.

Bu nedenle TiO₂ matrisin güçlü kırınım pikleri yanında çekinik kalmıştır. Bunun yanısıra katkılama sonrası kırınım desenindeki baskın pikin genişliğinin değişimi, katkı molekülleri ile TiO₂ arasında yapısal etkileşimi doğrulamaktadır (Chou vd., 2021; Uğur vd., 2022).

Ortalama kristal boyutu TiO₂, GO@TiO₂, *nano*-MIL-101@TiO₂ ve GO/*nano*-MIL-101@TiO₂ numuneleri için sırasıyla 210.8, 162.8, 167.0 ve 174.2 Å olarak belirlenmiştir. Katkılama sonrasında XRD piklerin FWHM değerleri artması sonucunda Scherrer formülü yardımıyla hesaplanan ortalama kristal boyutu değerlerinin azaldığı kaydedilmiştir. Bu sayede duyarlılaştırıcının yarıiletken tutunma yeteneği artmış ve bu durum foton soğurmasının iyileşmesini desteklemiştir (Kim vd., 2012; He ve Wang, 2021).



Şekil 4.29 GO, *nano*-MIL-101 bileşikleri ve TiO₂, GO@TiO₂, *nano*-MIL-101@TiO₂ ve GO/*nano*-MIL-101@TiO₂ numunelerine ait XRD desenleri

Saf, GO ve farklı MOF yapıları ile katkıli filmlerin XRD karakteristikleri Çizelge 4.5’de toplu olarak verilmiştir. Katkılamanın kristalografik özelliklere etkisini daha net görebilmek için, XRD deseninde yer alan (101) Miller indisli düzlem verileri kullanılarak Debye-Scherrer yöntemi ile hesaplanan kristalit boyutu, FWHM değerleri tüm filmler için listelenmiştir.

Çizelge 4.5 Katkıli fotoanotların XRD ölçümlerinden elde edilen 2θ , FWHM ve kristal boyutları

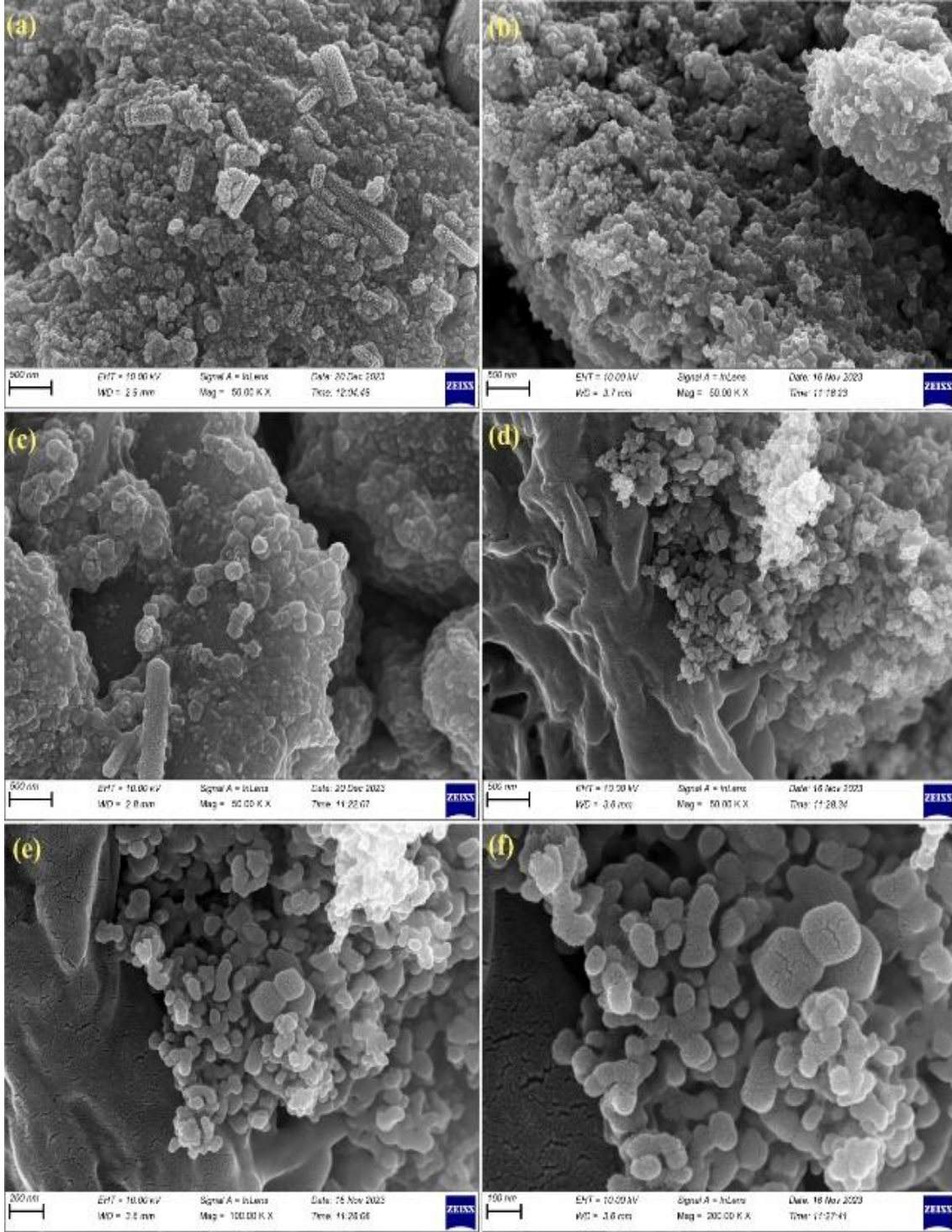
Fotoanot	2θ (°)	FWHM (°)	Kristal boyutu (Å)
TiO ₂	25.339	0.403	210.8
GO@TiO ₂	25.356	0.522	162.8
MOF-5@TiO ₂	25.346	0.508	167.5
GO-MOF-5@TiO ₂	24.964	0.580	146.0
ZIF-67@TiO ₂	25.346	0.508	167.5
GO-ZIF-67@TiO ₂	25.313	0.439	193.7
MIL-101@TiO ₂	25.019	0.429	198.0
GO-MIL-101@TiO ₂	25.314	0.611	139.2
nano-MIL-101@TiO ₂	25.035	0.510	167.0
GO-nano-MIL-101@TiO ₂	25.304	0.488	174.2

4.2.4.4 GO/nano-MIL-101@TiO₂ ve nano-MIL-101@TiO₂ Filmlerin FE-SEM/EDX Karakteristikleri

Saf ve katkıli filmlerin morfolojik özellikleri FE-SEM görüntüleri (Şekil 4.30), haritalama verileri (Şekil 4.31) ve EDX analiz spektrumları (Şekil 4.32) incelenmiştir. FE-SEM görüntülerinde GO ve nano-MIL-101 içeren bölgeler görüntülenmeye çalışılmıştır. Şekil 4.30’da verilen saf, nano-MIL-101 ve GO/nano-MIL-101 katkıli filmlerin yüzeylerinin tamamen kaplandığı, safsızlıkların varlığı görüntülenmektedir.

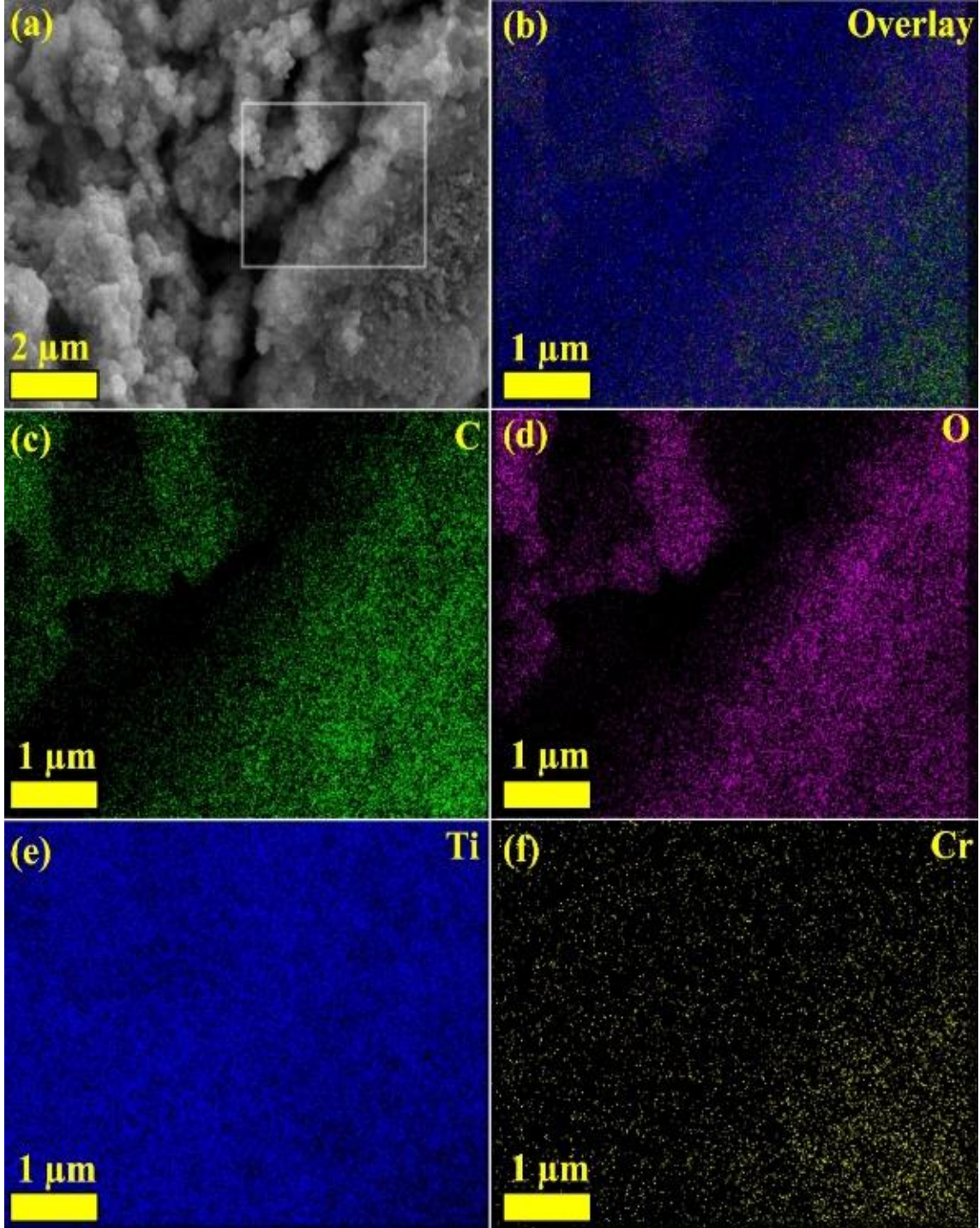
Kesitsel FE-SEM görüntüleri yardımıyla TiO₂, GO@TiO₂, nano-MIL-101@TiO₂ ve GO/nano-MIL-101@TiO₂ filmlerin kalınlığı sırasıyla ~46.77, 48.32, 89.70 ve 42.00 μm olarak belirlenmiştir.

Şekil 4.31 (a)’da GO/nano-MIL-101@TiO₂ filmin 2 μm ölçekli FE-SEM görüntüsü ve bu bölgeden alınan haritalama görüntüleri Şekil 4.31(b-f)’de verilmiştir. Seçili bölgeden alınan haritalama görüntülerinde GO/nano-MIL-101@TiO₂ filmin elementel bileşimi Şekil 4.32’de EDX analizi yardımıyla sunulmuştur.

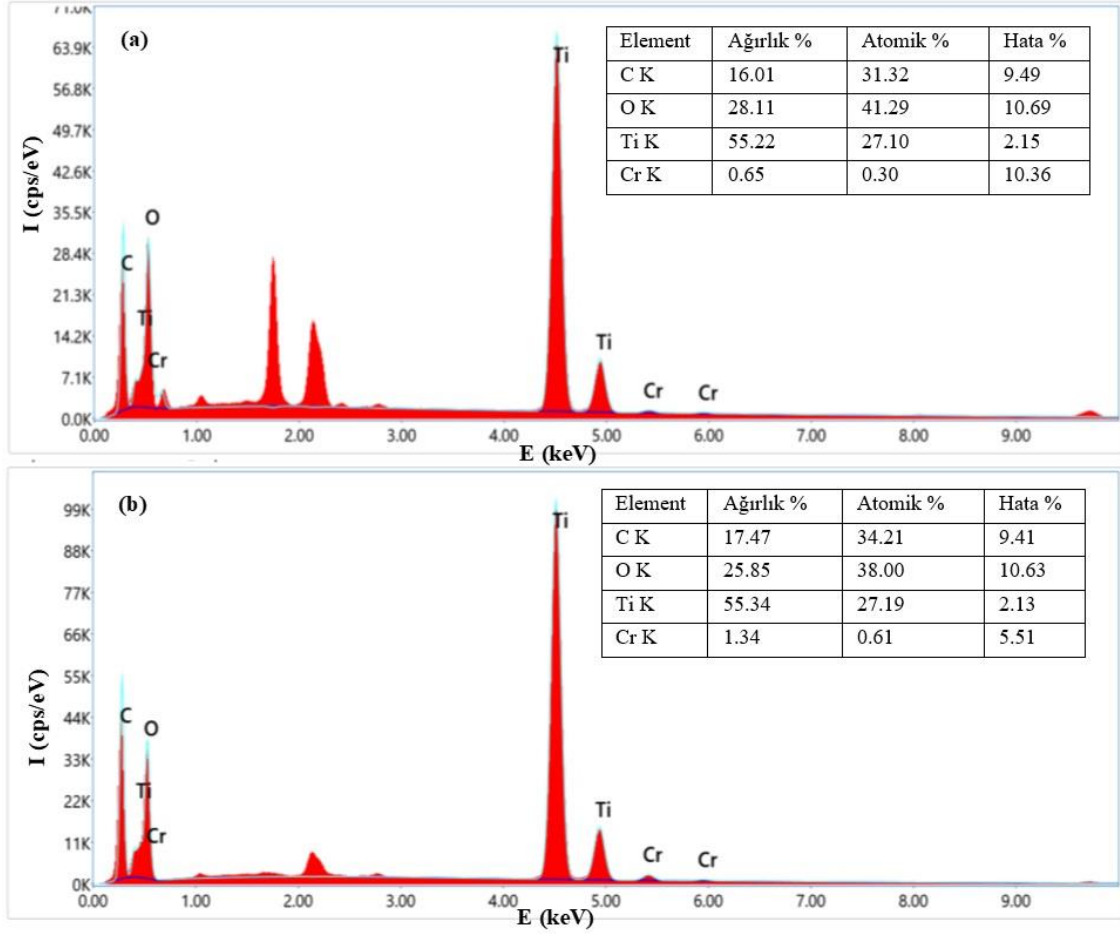


Şekil 4.30 (a) TiO₂, (b) GO@TiO₂, (c) nano-MIL-101@TiO₂ ve (d-f) GO/nano-MIL-101@TiO₂ numunelerine ait FE-SEM görüntüleri

EDX grafiklerinin iç kısmında verilen tabloda katkı malzemelerine ilişkin elementlerin % ağırlık ve % atomik oranları verilmiştir. EDX sonuçları TiO₂ konak matrisde katkı moleküllerinin içerdiği elementlerin varlığını ve dolayısıyla filmin başarılı olarak katkılandığını göstermektedir.



Şekil 4.31 (a) GO/nano-MIL-101@TiO₂ fotoanotuna ait FE-SEM görüntüsü ve karşılık gelen (b-f) C, O, Ti, Cr elementlerine ait haritalama resimleri



Şekil 4.32 (a) GO/nano-MIL-101@TiO₂ ve (b) nano-MIL-101@TiO₂ filmlere ait FE-SEM/EDX spektrum analizi ve elemental içeriği

4.3 Katkılı Fotoanot Bileşenli DSSC Yapıların Karakteristikleri

4.3.1 GO/MOF-5 ve MOF-5 Katkılı Fotoanot Bileşenli DSSC Yapıların Karakteristikleri

4.3.1.1 GO/MOF-5@TiO₂ ve MOF-5@TiO₂ Fotoanot Bileşenli Pillerin J-V Karakteristikleri

Çeşitli fotoanotlarla entegre DSSC pillerin akım yoğunluğu-gerilim karakteristiği Şekil 4.33'de gösterildiği gibi güneş pillerinin fotovoltaik performansını analiz etmek için gerçekleştirilmiştir. Farklı fotoanotlarla hazırlanan numune için J_{sc}, V_{oc}, FF ve η gibi temel fotovoltaik parametreleri belirlenmiştir. Çizelge 4.6'da saf TiO₂ anot ile üretilen

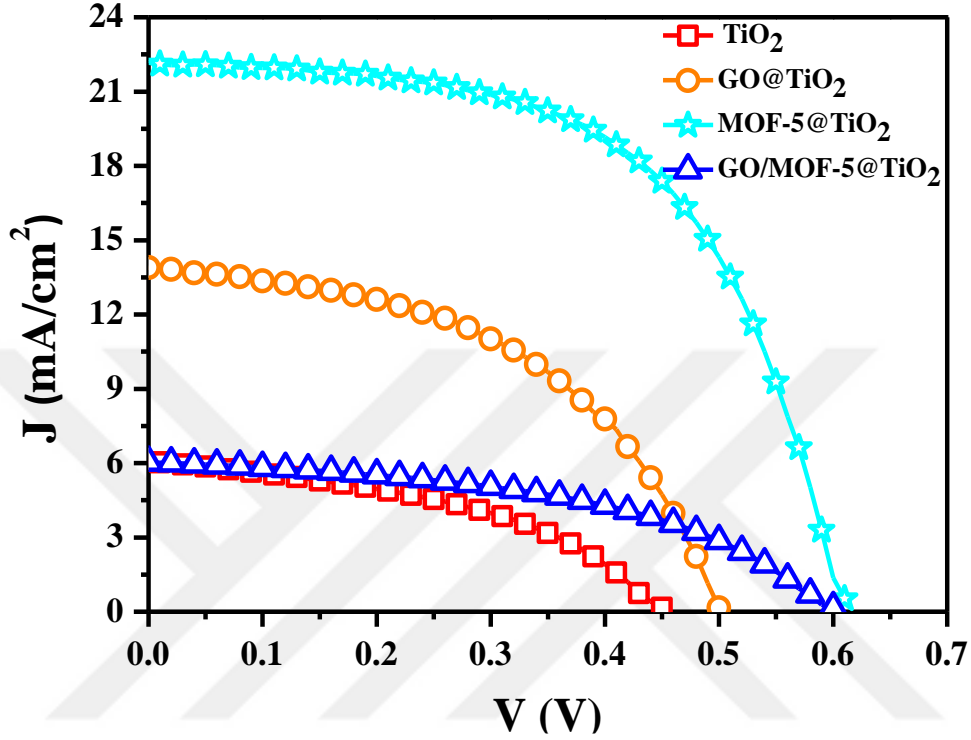
DSSC için J_{sc} ve V_{oc} değerleri sırasıyla 6.082 mA/cm^2 ve 0.450 V olarak belirlenmiştir. Düşük olan J_{sc} değeri, boya yüklü saf TiO_2 'in zayıf soğurma özelliği ile tutarlı olan fotoanotun boya sabitleme kapasitesi ile ilgilidir. Düşük V_{oc} , elektrolitin redoks potansiyeli seviyesine ve fotoanot/elektrolit arayüzünde meydana gelen yük rekombinasyon sürecine atfedilebilir (Kim vd., 2012; AlHammad, 2021; Atilgan ve Yildiz, 2022). Bu aynı zamanda yapıdaki kusurların varlığı nedeniyle karanlık akımın telafi edilememesi, TiO_2 filminin stokiyometrik yapısı ve kristal kalitesi ile ilişkilidir (He ve Wang, 2021; Uğur vd., 2022; Akdoğan vd., 2024). Varolan kusurlar elektronları yakalayarak cihazda performans kaybına neden olmaktadır. Fotoanotun katkılanması gibi alternatif bir yolla yapısal kusurlar giderilebilir veya konsantrasyonları azaltılabilir.

Bu nedenle öncelikle nispeten yüksek elektriksel iletkenliğe sahip GO ile fotoanot katkılanmıştır. Katkılı GO/ TiO_2 fotoanot kullanımı ile fotovoltaiik parametreler 13.894 mA/cm^2 ve 0.500 V değerine yükselmiştir. Bu artışın nedeni GO katkılama sayesinde elektron taşınmasının artması ve cihazın direncinin azalmasıdır (Chou vd., 2021; He ve Wang, 2021; Atilgan ve Yildiz, 2022).

MOF-5 molekülünün fotoanot için katkılama maddesi olarak kullanılması sonucunda, MOF-5@ TiO_2 fotoanodu kullanılan DSSC pil için J_{sc} ve V_{oc} değerleri sırasıyla 22.166 mA/cm^2 'ye ve 0.610 V 'ye yükselir. MOF-5@ TiO_2 fotoanot ile yapılan DSSC'nin J_{sc} değerindeki bu artış, boya yüklü MOF-5@ TiO_2 fotoanodunun yüksek absorpsiyon profiliyle uyumlu olan katkı maddesi tarafından daha fazla boya molekülünün adsorbe edilmesiyle ilişkilidir. V_{oc} değerindeki artış MOF-5 katkılama sonrası şönt direnç yardımıyla karanlık akımın telafi edilmesine ve elektron rekombinasyonunun bastırılmasına atfedilebilir (Kim vd., 2012; Liang vd., 2015; Atilgan ve Yildiz, 2022).

Beklentinin aksine, GO/MOF-5@ TiO_2 anot ile enetgre DSSC pilin her iki katkı molekülü ile birlikte ortak katkılandığında J_{sc} değeri 6.035 mA/cm^2 'ye düşmektedir ve V_{oc} değeri (0.600 V) hemen hemen aynı kalmaktadır. J_{sc} değerindeki çok küçük azalma, GO/MOF-5@ TiO_2 fotoanotunun düşük soğurma özelliği ile izah etmek mümkündür. Bu durum, boya yükleme kapasitesinin düşmesine ve ışıkla uyarılmış elektron yoğunluğunun azalmasına neden olur. Bu, GO/MOF-5 ortak katkılı fotoanotla üretilen DSSC pilin daha düşük J_{sc} değerini açıklar (Atli vd., 2021; Chou vd., 2021). Ayrıca, soğurmadaki azalmanın nedeni, farklı iki katkı materyalinin enerji seviyelerinin birbiriyle veya TiO_2 matrisiyle uyumsuzluğuna ya da MOF-5 ve GO katkılı filmlere kıyasla daha yüksek optik

bant aralığına bağlanabilir. Işıkla uyarılan fotoelektronlar büyük ihtimalle FTO katmanına ulaşmadan önce rekombine olurlar (Kim vd., 2012; Liang vd., 2015; Atilgan ve Yıldız, 2022).



Şekil 4.33 TiO₂, GO@TiO₂, MOF-5@TiO₂ ve GO/MOF-5@TiO₂ fotoanot bileşenli DSSC yapıların J-V grafiği

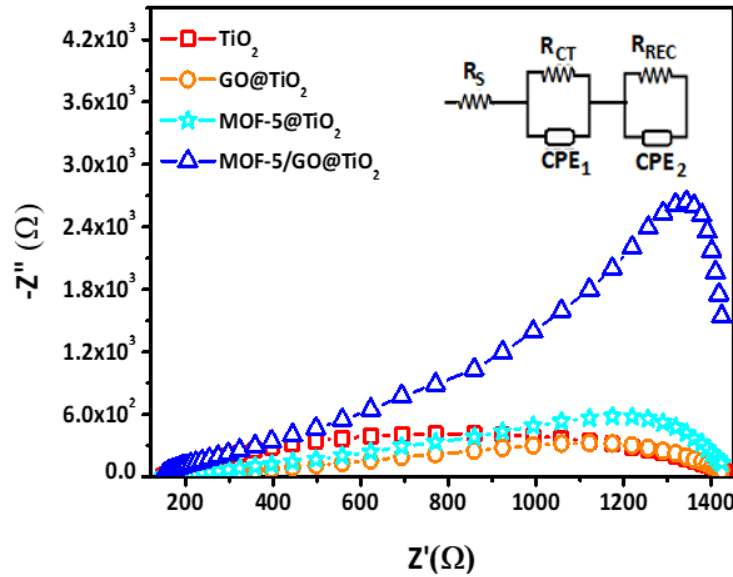
Ayrıca dolun faktörü (FF) değerleri TiO₂, GO@TiO₂, MOF-5@TiO₂ ve GO/MOF-5@TiO₂ için sırasıyla 0.437, 0.489, 0.580 ve 0.475'tir. Daha yüksek Voc değerine sahip olan MOF-5 katkılı fotoanot kullanılarak entegrasyonu yapılan DSSC için daha yüksek FF değeri elde edilmiştir. Çizelge 4.6 FF değerlerinin, farklı fotoanotlarla hazırlanan pillerin Voc değeriyle güçlü bir şekilde orantılı olduğu anlaşılmaktadır. Yüksek η değeri cihazların daha iyi performans gösterdiğinin bir göstergesidir ve η değerleri TiO₂, GO@TiO₂, MOF-5@TiO₂ ve GO/MOF-5@TiO₂ için sırasıyla %1.196, %3.397, %7.842 ve %1.719'dur. Daha iyi fotovoltaiik parametrelere sahip olan MOF-5@TiO₂ numunesi ile en yüksek güneş enerjisi dönüşüm verimi elde edilmiştir. GO@TiO₂, MOF-5@TiO₂ ve GO/MOF-5@TiO₂'nin verimliliğindeki artış, saf TiO₂'ye göre sırasıyla 1.84, 5.56 ve 0.44 kat daha yüksektir.

Çizelge 4.6 TiO_2 , GO@TiO_2 , MOF-5@TiO_2 ve GO/MOF-5@TiO_2 fotoanot bileşenli DSSC yapıların PV parametreleri

Fotoanot	E_g (eV)	J_{sc} (mA/cm^2)	V_{oc} (V)	FF (%)	η (%)
TiO_2	2.603	6.082	0.450	0.437	1.196
TiO_2	2.603	6.082	0.450	0.437	1.196
GO@TiO_2	2.386	13.894	0.500	0.489	3.397
MOF-5@TiO_2	2.311	22.166	0.610	0.580	7.842

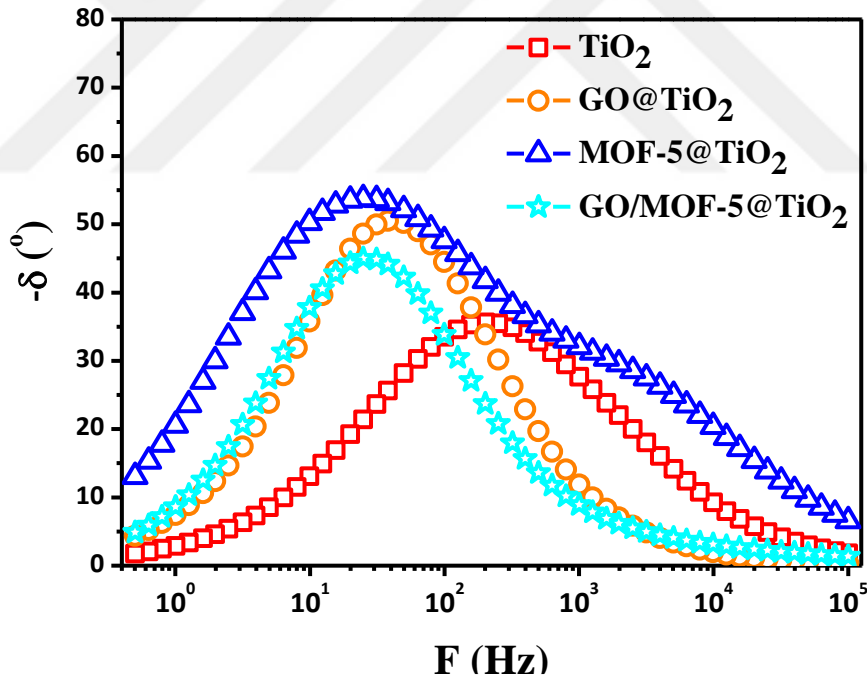
4.3.1.2 GO/MOF-5@TiO_2 ve MOF-5@TiO_2 Fotoanot Bileşenli Pillerin EIS Karakteristikleri

Farklı fotoanotlar ile hazırlanan DSSC pillerin yük transfer kinetiğini ve rekombinasyon sürecini analiz etmek için EIS ölçümleri yapıldı. Şekil 4.34 ve 4.35, EIS ölçümünden elde edilen Nyquist ve Bode grafiklerini göstermektedir. Şekil 4.34'ün içinde eşdeğer bir model çizilmiştir ve karşılık gelen parametreler Çizelge 4.7'de listelenmiştir. R_s , R_{CT} ve R_{REC} sırasıyla FTO kontakların seri direncine, karşıt elektrot/elektrolit ve fotoanot arayüzündeki yük aktarım direncine ve fotoanot/boya/elektrolit arayüzlerindeki rekombinasyon direncine karşılık gelir (Atlı ve Yıldız, 2022; Özel vd., 2024). Çizelge 4.7'den görüldüğü gibi farklı yapılarla katkılı fotoanotlara bağlı olarak değerler değişmektedir. R_s değerindeki değişiklik, FTO/ TiO_2 arayüz durumlarına ve cihazların FF değerine bağlanabilir.



Şekil 4.34 TiO_2 , GO@TiO_2 , MOF-5@TiO_2 ve MOF-5/GO@TiO_2 fotoanot bileşenli DSSC yapıların Nyquist grafiği

DSSC yapıların fabrikasyonunda aynı karşıt elektrot ve redoks elektroliti kullanıldığından, değişen fotoanot ile R_{CT} değerindeki değişiklik, fotoanot/FTO arayüzeyi ile ilişkilendirilebilir. Ancak R_{REC} değeri üretilen fotoanotlarla önemli ölçüde ilişkilidir. Katkısız TiO_2 fotoanot kullanılan pil için yüksek direnç değeri, fotoanot/elektrolit arayüzeyinde elektron taşınmasının düşük olduğunu gösterir (He ve Wang, 2021; Atılgan ve Yıldız, 2022). GO katkılamasından sonra grafen oksitin nispeten yüksek elektriksel iletkenliği nedeniyle R_{REC} değeri azalır. MOF-5@ TiO_2 cihazı en düşük R_{REC} değerine sahip olmasına rağmen, daha iyi fotovoltajik performansa sahiptir ve bu da yüksek boya yükleme kapasitesi nedeniyle fotoelektron üretiminin artmasına neden olur (AlHammad, 2021). MOF-5/GO@ TiO_2 cihazı için, Şekil 4.34'de görülen yarım daire daha büyük hale gelir. Bu, her iki katkı maddesinin eklenmesi sonrası R_{REC} değerinin büyüdüğünü, dolayısıyla elektron rekombinasyonunun bastırıldığını ve yüksek V_{OC} ile sonuçlandığını gösterir.



Şekil 4.35 TiO_2 , $GO@TiO_2$, $MOF-5@TiO_2$ ve $GO/MOF-5@TiO_2$ fotoanot bileşenli yapıların Bode grafiği

Farklı fotoanotlarla oluşturulmuş cihazlar için elektron rekombinasyon dinamiklerini detaylı araştırmak için elektron ömrü (τ) değerleri, Şekil 4.35'de verilen Bode grafiklerinden elde edilmiştir. τ değerleri $\tau=1/2\pi f_{max}$ ilişkisiyle hesaplanırken,

burada f_{max} , Çizelge 4.7'de listelenen Bode grafiğindeki en yüksek frekans değeridir. Katkılı cihazlar için f_{max} konumu daha düşük frekans değerine kayar, bu da katkılı cihazlar için daha uzun elektron ömrünü gösterir, nispeten yüksek V_{oc} sergileyerek yük rekombinasyonunu azaltır (Liang vd., 2015; Akdoğan vd., 2024). Yaşam ömrü değerleri cihaz performansı ile uyumlu ve literatürde bildirilen değerlerle tutarlıdır (Liang vd., 2015; He vd., 2020; Akdoğan vd., 2024). Elde edilen bulgular, MOF-5 ve GO moleküllerinin, DSSC pil verimliliğini ve cihazın performansını artırmak için fotoanotta katkı maddesi olarak kullanılabileceğini göstermektedir.

Çizelge 4.7 TiO_2 , $GO@TiO_2$, $MOF-5@TiO_2$ ve $GO/MOF-5@TiO_2$ fotoanot bileşenli DSSC yapıların EIS parametreleri

	η (%)	$R_S(\Omega cm^2)$	$R_{CT}(\Omega cm^2)$	$R_{REC}(\Omega cm^2)$	$f_{max}(Hz)$	$\tau_{bode}(ms)$
TiO_2	1.196	147.1	13.92	1300	200.9	0.79
$GO@TiO_2$	3.397	61.18	523.4	279	38.16	4.18
$MOF-5@TiO_2$	7.842	138.2	1430	35.06	24.93	6.38
$GO/MOF-5@TiO_2$	1.719	68.64	168.8	7390	32.83	5.09

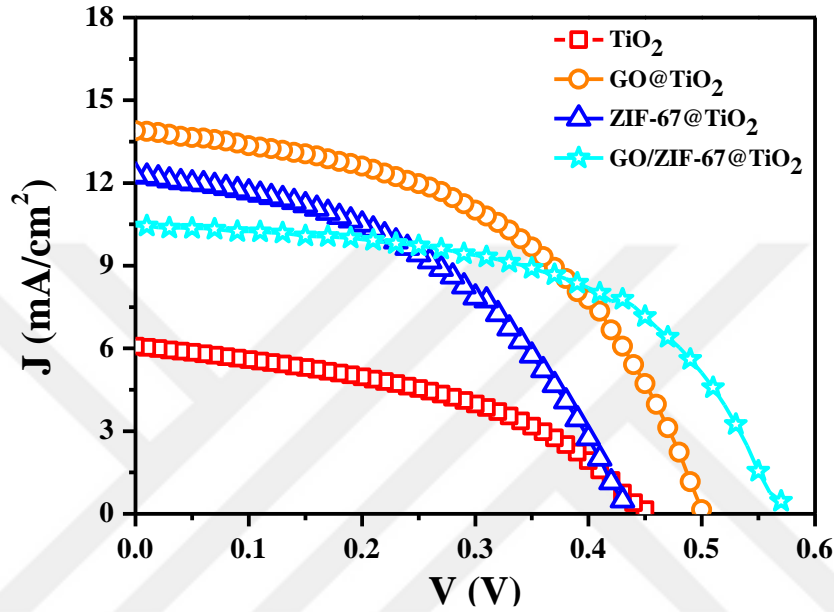
Tezin bu bölümünün devamında, farklı metal organik kafes yapılar kullanılarak katkılanan farklı fotoanotlarla hazırlanan DSSC cihazların performansı incelenmiştir. Bu amaçla katkı moleküllerinin pillerin PV ve EIS parametrelerine etkisinin analizinde gerekli olan katkısız TiO_2 ve $GO@TiO_2$ fotoanotlarla hazırlanan pillerin J-V karakteristikleri ve bunlara ait hesaplanan PV parametreleri ile, Nyquist ve Bode karakteristikleri ve bunlara ait hesaplanan EIS parametreleri her MOF yapı için ilgili grafik ve çizelgelerde karşılaştırma kolaylığı için verilmiş, fakat açıklamalar tekrarlanmamıştır.

4.3.2 ZIF-67 ve GO/ZIF-67 Katkılı Fotoanot Bileşenli DSSC Yapıların Karakteristikleri

4.3.2.1 GO/ZIF-67@TiO₂ ve ZIF-67@TiO₂ Fotoanot Bileşenli Pillerin J-V Karakteristikleri

Katkısız, GO, ZIF-67 katkılı ve GO/ZIF-67 ortak katkılı fotoanotlarla ile hazırlanan DSSC pillerin J-V karakteristikleri Şekil 4.36'da verilmiştir. Üretilen DSSC pillerin her biri için hesaplanan J_{sc} , V_{oc} , FF ve η parametreleri Çizelge 4.8'de

listelenmiştir. İkinci MOF yapı olarak fotoanot katkılama ZIF-67 metal organik kafes yapısı kullanılmıştır. ZIF-67 katkılanmasıyla, saf TiO_2 fotoanot ile karşılaştırıldığında J_{sc} değerinin önemli ölçüde arttığı, V_{oc} değerinin ise neredeyse değişmediği gözlenmiştir. ZIF-67@ TiO_2 fotoanot ile üretilen pilin PV parametreleri J_{sc} ve V_{oc} sırasıyla 12.267 mA/cm^2 ve 0.43 V olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.36 TiO_2 , GO@TiO_2 , ZIF-67@TiO_2 ve GO/ZIF-67@TiO_2 fotoanot bileşenli DSSC yapıların J-V grafiği

ZIF-67@ TiO_2 katkılı fotoanot bileşenli DSSC pilin J_{sc} değerindeki bu artış, katkı maddesinin daha fazla boya molekülünün adsorbe edilmesine izin vermesiyle açıklanabilir (He ve Wang, 2021). Bu, Şekil 4.10 (b)'de boya duyarlı ZIF-67@ TiO_2 fotoanodunun yüksek foton absorpsiyonu ile tutarlıdır. Başlangıçtaki beklentilere uyumlu olarak her iki molekülle ortak katkılıldığında GO/ZIF-67@TiO_2 pilin fotovoltaik parametreleri değişmiştir. Katkısız pilin PV parametrelerine göre V_{oc} değeri 0.57 ve J_{sc} değeri 10.446 mA/cm^2 'ye yükselmiştir. V_{oc} 'de gözlenen artış elektron rekombinasyonunun azalmasından kaynaklanmaktadır (Kim vd., 2012; Liang vd., 2015; Atılğan ve Yıldız, 2022). GO katkılı fotoanotla kıyaslandığında J_{sc} değerindeki azalma, Şekil 4.10 (d)'de gösterildiği gibi GO/ZIF-67@TiO_2 PA'nın optik absorpsiyonundaki azalmaya bağlanabilir. Duyarlaştırıcı boyanın tutunma kapasitesindeki kısmi azalma fotoelektron konsantrasyonunda düşüşe yol açmaktadır (Liang vd., 2015; Uğur vd.,

2022). Ek olarak, soğurmada görülen azalma muhtemelen katkı molekülleri ve TiO₂ matrisinin enerji seviyelerindeki kısmi uyumsuzluktan, ya da GO/ZIF-67@TiO₂ fotoanotun diğer katkılı fotoanotlara göre nispeten yüksek optik bant aralığından kaynaklanabilir. Bu durumda, ışıkla uyarılan fotoelektronların FTO kontağa ulaşmadan rekombine olması mümkündür (Atilgan ve Yildiz, 2022; Ozel vd., 2024).

Ayrıca ZIF-67@TiO₂ ve GO/ZIF-67@TiO₂ için dolum faktörü değerleri sırasıyla 0.457 ve 0.562 olarak hesaplanmıştır. GO/ZIF-67 ortak katkılı fotoanotla entegre edilen DSSC pil daha yüksek V_{oc} değeriyle ilişkili olarak en yüksek dolum faktörü değerine ulaşmıştır. Çizelge 4.8'de gösterildiği gibi, farklı fotoanot bileşenli DSSC pillerin FF değerleri ile Voc değerleri arasında güçlü bir bağlantı vardır. TiO₂, GO@TiO₂, ZIF-67@TiO₂ ve GO/ZIF-67@TiO₂ fotoanot bileşenli cihazlar için η değerleri sırasıyla %1.196, %3.397, %2.411 ve %3.571 olarak bulunmuştur. GO/ZIF-67@TiO₂ numunesi, en iyi fotovoltaik parametrelerle birlikte en yüksek güneş enerjisi dönüşüm verimliliğini sergilemiştir. Diğer GO/MOF yapı ortak katkılı numunelerden farklı olan bu sonucun nedeni ZIF-67 ve GO gözenek boyutlarının birbirine yakın olmasına bağlı olarak enerji seviyelerinde uyuma atfedilebilir (He vd., 2020; Atli vd., 2021). Ayrıca, GO@TiO₂, ZIF-67@TiO₂ ve GO/ZIF-67@TiO₂ numunelerinin verimliliğindeki artış oranı saf TiO₂ bileşenli pil veriminin sırasıyla 1.12, 1.02 ve 1.99 katıdır.

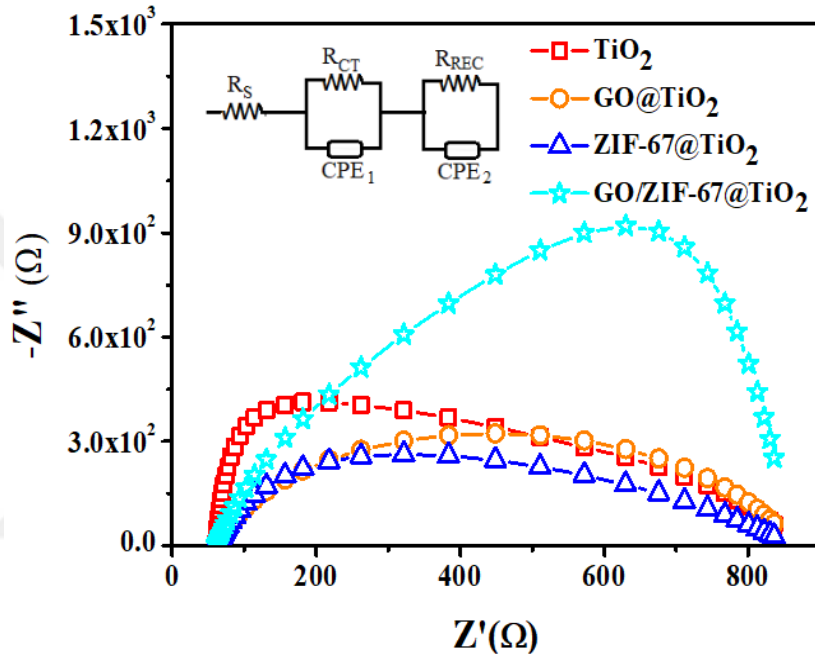
Çizelge 4.8 TiO₂, GO@TiO₂, ZIF-67@TiO₂ ve GO/ZIF-67@TiO₂ fotoanot bileşenli DSSC yapıların PV parametreleri

Fotoanot	E _g (eV)	J _{sc} (mA/cm ²)	V _{oc} (V)	FF (%)	η (%)
TiO ₂	2.603	6.082	0.450	0.437	1.196
GO@TiO ₂	2.386	13.894	0.500	0.489	3.397
ZIF-67@TiO ₂	2.473	12.267	0.430	0.457	2.411
GO/ZIF-67@TiO ₂	2.554	11.148	0.570	0.562	3.571

4.3.2.2 GO/ZIF-67@TiO₂ ve ZIF-67@TiO₂ Fotoanot Bileşenli Pillerin EIS Karakteristikleri

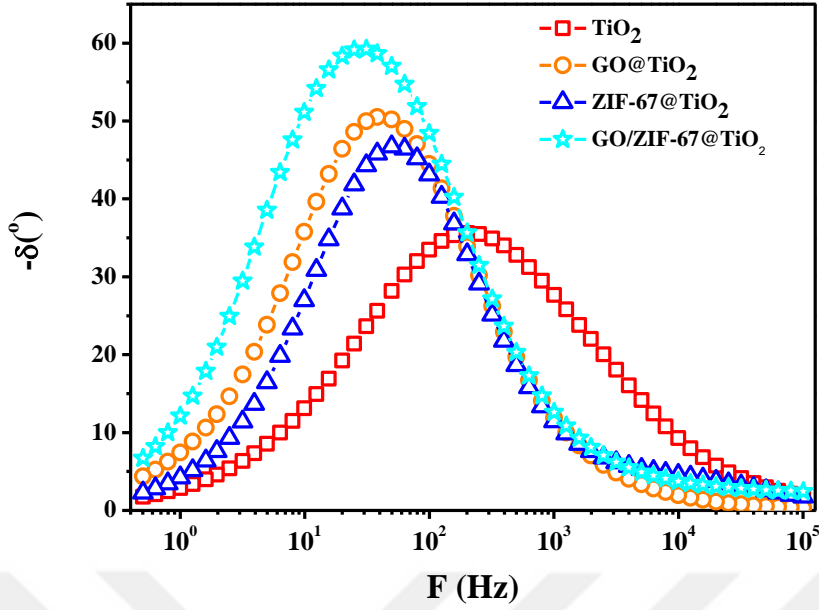
EIS ölçümlerinden elde edilen Nyquist grafiği (Şekil 4.37) ve Bode grafiği (Şekil 4.38) gösterilmiştir. R_s, R_{CT} ve R_{REC}, sırasıyla FTO kontağındaki seri direnç, karşıt elektrot/elektrolit ve fotoanot arayüzündeki yük transfer direnci ve fotoanot/boya/elektrolit arayüzlerindeki rekombinasyon direnci ile ilişkilidir (Atli ve Yildiz, 2022; Ozel vd., 2024). Çizelge 4.9'dan anlaşılacağı üzere EIS parametrelerinin değerleri kullanılan

farklı fotoanotlara bağlı olarak değişmektedir. R_{REC} değeri üretilen fotoanotlarla önemli ölçüde ilişkilidir. ZIF-67@TiO₂ fotoanot bileşenli DSSC cihazı, yüksek R_{REC} değerini gösterirken, katkılı fotoanotlar arasında iyi fotovoltaik performans sergilemiştir (AlHammad, 2021). Ortak katkılama yapılan GO/ZIF-67@TiO₂ fotoanot bileşenli pilin V_{oc} değerindeki artış fotoelektron rekombinasyonunda azalmanın göstergesidir (He ve Wang, 2021; Ozel vd., 2024).



Şekil 4.37 TiO₂, GO@TiO₂, ZIF-67@TiO₂ ve GO/ZIF-67@TiO₂ fotoanot bileşenli DSSC yapıların Nyquist grafiği

Farklı fotoanot bileşenleriyle bir araya getirilen pillerin Bode grafiklerinden hesaplanan elektron yaşam ömrü (τ), değerleri Çizelge 4.9'da listelenmiştir. Farklı katkılı fotoanot bileşenli DSSC pillerin f_{max} değerleri katkısız pilin değerinden net olarak düşük bulunmuştur. Katkılı cihazlarda düşük frekans (f_{max}) değeri daha uzun bir elektron yaşam ömrünü, daha düşük yük rekombinasyonunu göstermektedir. En yüksek elektron yaşam ömrü (5.37 ms) değerine sahip olan ZIF-67/GO ortak katkılı fotoanot içeren DSSC pil, beklentiye uygun olarak en yüksek verim değerine ulaşmıştır. Bu sonuçlar, ZIF-67 ve GO moleküllerinin, DSSC verimliliğini ve cihaz performansını artırma potansiyeli ile fotoanot katkılama işleminde kullanılabileceğini göstermektedir (Liang vd., 2015; Akdoğan vd., 2024).



Şekil 4.38 TiO_2 , GO@TiO_2 , ZIF-67@TiO_2 ve GO/ZIF-6@TiO_2 fotoanot bileşenli DSSC yapıların Bode grafiği

Çizelge 4.9 TiO_2 , GO@TiO_2 , ZIF-67@TiO_2 ve GO/ZIF-6@TiO_2 fotoanot bileşenli DSSC yapıların EIS parametreleri

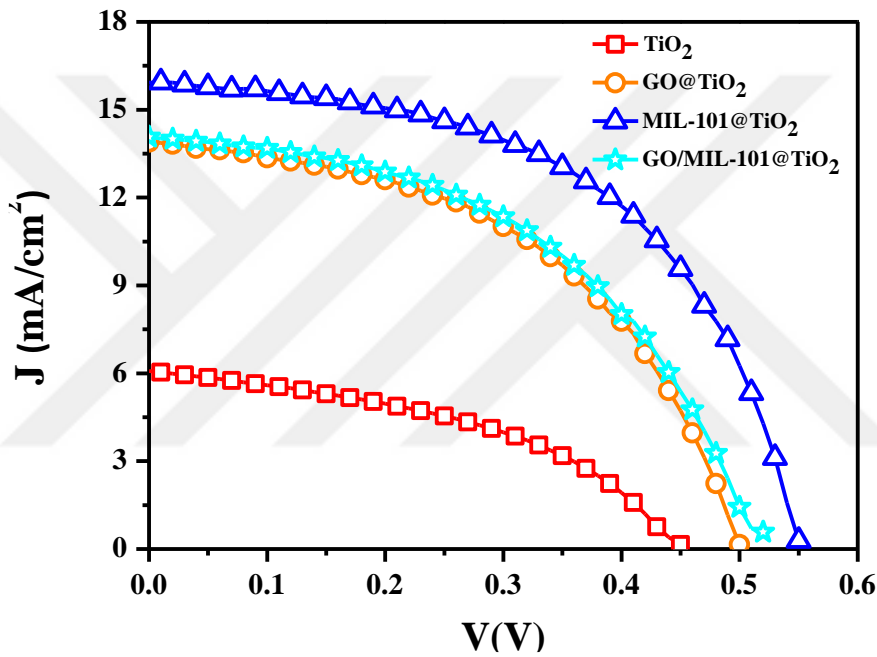
	η (%)	$R_s(\Omega\text{cm}^2)$	$R_{CT}(\Omega\text{cm}^2)$	$R_{REC}(\Omega\text{cm}^2)$	$f_{max}(\text{Hz})$	$\tau_{bode}(\text{ms})$
TiO_2	1.196	147.1	13.92	1300	200.9	0.79
GO@TiO_2	3.397	61.18	523.4	279	38.16	4.18
ZIF67@TiO_2	2.411	63.42	11.93	612.4	49.87	3.19
GO/ZIF67@TiO_2	3.571	58.09	2119	66.17	29.62	5.37

4.3.3 MIL-101 ve GO/MIL-101 Katkılı Fotoanot Bileşenli DSSC Yapıların Karakteristikleri

4.3.3.1 GO/MIL-101@TiO₂ ve MIL-101@TiO₂ Fotoanot Bileşenli Pillerin J-V Karakteristikleri

MIL-101, GO ve GO/MIL-101 katkıli fotoanotlar ile hazırlanan DSSC pillerin J-V karakteristikleri Şekil 4.39’da verilmiştir. DSSC cihazların belirlenen PV parametreleri Çizelge 4.10’da listelenmiştir. MIL-101 katkıli fotoanot ile üretilen MIL-101@TiO₂ pilinin J_{sc} ve V_{oc} değerleri sırasıyla 15.916 mA/cm² ve 0.55 V olarak elde edilmiştir. MIL-101@TiO₂ fotoanot bileşenli pilin J_{sc} değerindeki artış, katkı maddesinin varlığında daha fazla boya molekülünün adsorbe edilmesine atfedilebilir. GO/MIL-101@TiO₂

cihazında her iki katkı molekülü birlikte katkıldığında fotovoltaiik parametreler V_{oc} ve J_{sc} sırasıyla 0.52 V ve 14.063 mA/cm² değerine düşmüştür. V_{oc} değerindeki düşüş ortak katkıli fotoanotun matris kristal kalitesi, sitokiyometride oluşan değişim, arayüzeydeki rekombinasyon süreçleri ile ilgilidir (Kaur vd., 2017; Uğur vd., 2022). Aslında bu değerler Çizelge 4.10'da verilen değerler ile kıyaslandığında katkısız numune değerlerinden oldukça yüksek, GO katkıli olan pilin değerlerine yakındır. Bu sonuç beklentiyi karşılamaşının yanı sıra, DSSC pillerin parametrelerinde boya tutunma kapasitesinin önemini açıkça göstermektedir.



Şekil 4.39 TiO₂, GO@TiO₂, MIL-101@TiO₂ ve GO/MIL-101@TiO₂ fotoanot bileşenli DSSC yapıların J-V grafiği

Ek olarak, MIL-101@TiO₂ ve GO/MIL-101@TiO₂ için dolun faktörü değerleri sırasıyla 0.535 ve 0.479 olarak hesaplanmıştır. Beklendiği üzere yüksek V_{oc} değeri olan MIL-101 katkıli fotoanot ile entegre edilen DSSC pilin en yüksek FF değerine sahiptir. Bu ilişkiyi netleştirmek için Çizelge 4.10'da farklı fotoanotlar kullanılan DSSC pillerin FF değerleri ile V_{oc} değerleri listelenmiştir. GO@TiO₂, MIL-101@TiO₂ ve GO/MIL-101@TiO₂ fotoanotlar kullanılan pillerin η değerleri sırasıyla %3.397, %4.683 ve %3.503 olarak hesaplanmıştır. MIL-101@TiO₂ numunesi, en iyi fotovoltaiik parametrelerle en yüksek güç dönüşüm verimliliğini sergilemiştir. Ortak katkıli GO/MIL-101@TiO₂ fotoanot bileşenli pilin verimi GO katkıli ve MIL-101 katkıli verim değeri arasında bir

değer almıştır. Ayrıca, katkılı fotoanot bileşenli GO@TiO₂, MIL-101@TiO₂ ve MIL-101/GO@TiO₂ DSSC pillerin verimliliğindeki artış oranı sırasıyla 1.84, 2.92 ve 1.93 katı olarak belirlenmiştir.

Çizelge 4.10 TiO₂, GO@TiO₂, MIL-101@TiO₂ ve GO/MIL-101@TiO₂ fotoanot bileşenli DSSC yapıların PV parametreleri

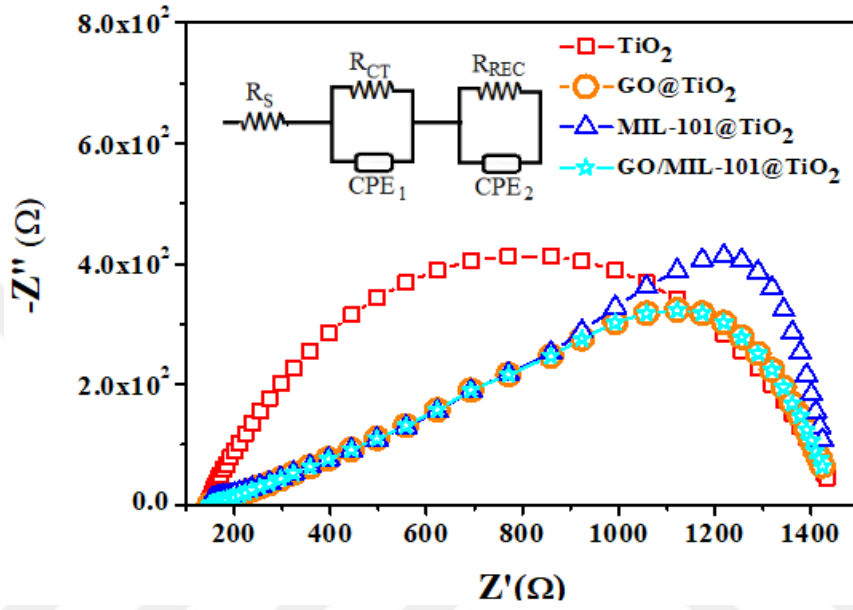
Fotoanot	E _g (eV)	J _{sc} (mA/cm ²)	V _{oc} (V)	FF (%)	η (%)
TiO ₂	2.603	6.082	0.450	0.437	1.196
GO@TiO ₂	2.386	13.894	0.500	0.489	3.397
MIL-101@TiO ₂	2.218	15.916	0.550	0.535	4.683
GO/MIL-101@TiO ₂	2.026	14.063	0.520	0.479	3.503

4.3.3.2 GO/MIL-101@TiO₂ ve MIL-101@TiO₂ Fotoanot Bileşenli Pillerin EIS Karakteristikleri

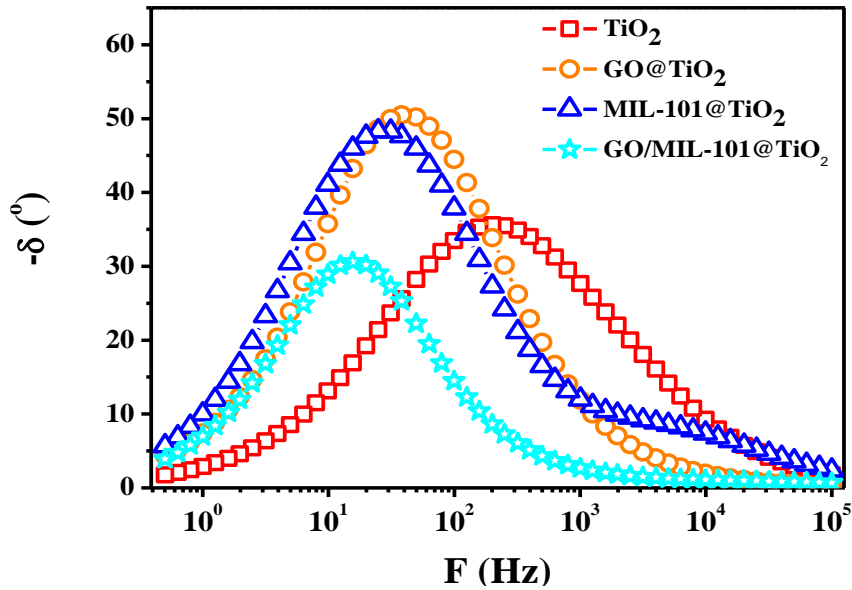
MIL-101 ve GO/MIL-101 katkılı fotoanot bileşenli DSSC pillerin EIS verilerinden çizilen Nyquist grafiği ve Bode grafiği sırasıyla Şekil 4.40 ve Şekil 4.41’de verilmiştir. Çizelge 4.11’den anlaşıldığı üzere R_s, R_{CT} ve R_{REC} dirençlerinin değerleri kullanılan farklı fotoanotlara bağlı olarak farklı değer almıştır. Çalışılan DSSC pillerin katkılanan fotoanot kaynaklı etki R_{REC} değerleriyle bağlantılıdır. Bilindiği gibi R_{REC} değeri büyük olduğunda rekombinasyon değeri düşüktür (Li vd., 2011; Spoerke vd., 2017; Atilgan ve Yildiz, 2022). Katkısız TiO₂-fotoanot ile hazırlanan pilin direnci yüksek, iletim verimi düşüktür. İletkenliği daha iyi olan GO ile katkılanan fotoanot içeren pilin R_{REC} değeri düşmüştür. Bu değer MIL-101 katkılamayla daha da azalmış olmasına rağmen, GO/MIL-101 ortak katkılı fotoanot bileşenli pilde aksi durum gözlenmiştir. Bunun nedeni fotoanot ve elektrolit arayüzeydeki rekombinasyon olayına bağlı olabilir (Maza vd., 2016; Tian vd., 2019).

Foton enerjisi sayesinde üretilen elektron-hol çiftlerinin rekombinasyon olayında önemli bir parametre olan elektron yaşam ömrü (τ) MIL-101@TiO₂ ve GO/MIL-101@TiO₂ fotoanot bileşenli DSSC yapıların Bode grafiğinden tespit edilen f_{max} değerleri kullanılarak hesaplanmış ve Çizelge 4.11’de listelenmiştir. Kaynaklarda bildirildiği gibi düşük frekans değeri daha uzun elektron yaşam ömrü değeri sağlamaktadır. Daha uzun yaşam ömrü ise güneş pili için daha fazla güç dönüşüm verimliliğini sağlar (Lee vd., 2015a; Lee vd., 2015b; Ramasubbu vd., 2019). Çizelge 4.11’de daha uzun elektron yaşam ömrü değeri MIL-101@TiO₂ fotoanotla hazırlanan DSSC’de elde edilmiştir.

Kaynakçayla uyumlu olarak, çalışılan set içinde en yüksek verim de MIL-101 katkılı DSSC yapıya aittir. En düşük elektron yaşam ömrü ve uyumlu olarak en düşük verim katkısız DSSC için elde edilmiştir. Bu sonuçlar, MIL-101 katkılama ve GO/MIL-101 ortak katkılama sayesinde DSSC verimini ve performansını artırmanın mümkün olduğunu doğrulamıştır.



Şekil 4.40 TiO₂, GO@TiO₂, MIL-101@TiO₂ ve GO/MIL-101@TiO₂ fotoanot bileşenli DSSC yapıların Nyquist grafiği



Şekil 4.41 TiO₂, GO@TiO₂, MIL-101@TiO₂ ve GO/MIL-101@TiO₂ fotoanot bileşenli DSSC yapıların Bode grafiği

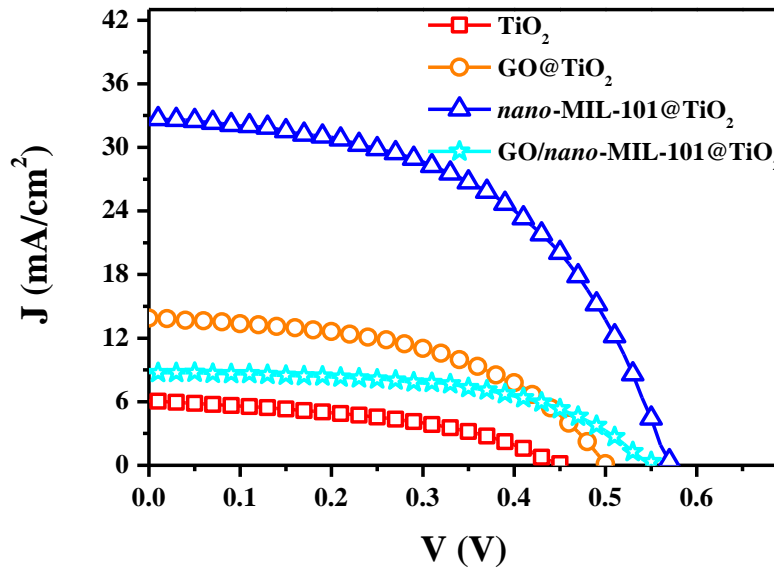
Çizelge 4.11 TiO_2 , GO@TiO_2 , MIL-101@TiO_2 ve GO/MIL-101@TiO_2 fotoanot bileşenli DSSC yapıların EIS parametreleri

	η (%)	$R_1(\Omega\text{cm}^2)$	$R_2(\Omega\text{cm}^2)$	$R_3(\Omega\text{cm}^2)$	$f_{max}(\text{Hz})$	$\tau_{bode}(\text{ms})$
TiO_2	1.196	147.1	13.92	1300	200.9	0.79
GO@TiO_2	3.397	61.18	523.4	279	38.16	4.18
MIL101@TiO_2	4.683	62.66	26.58	1030	19.95	7.98
GO/MIL101@TiO_2	3.503	65.90	528.00	3230	15.57	10.22

4.3.4 GO/nano-MIL-101 ve nano-MIL-101 Katkılı Fotoanot Bileşenli DSSC Yapıların Karakteristikleri

4.3.4.1 $\text{GO/nano-MIL-101@TiO}_2$ ve $\text{nano-MIL-101@TiO}_2$ Fotoanot Bileşenli Pillerin J-V Karakteristikleri

Şekil 4.42’de GO/nano-MIL-101 ve nano-MIL-101 fotoanot bileşenli DSSC pillerin J-V karakteristikleri verilmiş ve farklı fotoanotlarla hazırlanan piller için hesaplanan PV parametreleri Çizelge 4.12’de listelenmiştir. Katkılı $\text{nano-MIL-101@TiO}_2$ fotoanot ile üretilen pil için J_{SC} ve V_{OC} parametreleri sırasıyla 32.730 mA/cm^2 ve 0.57 V değerine ulaşmıştır.



Şekil 4.42 TiO_2 , GO@TiO_2 , $\text{nano-MIL-101@TiO}_2$ ve $\text{GO/nano-MIL-101@TiO}_2$ fotoanot bileşenli DSSC yapıların J-V grafiği

Daha yüksek yüzey alanına sahip *nano-MIL-101@TiO₂* katkıli fotoanot tabanlı DSSC'nin J_{sc} değerindeki artış, katkı maddesinin mezogözenekli yapısı sayesinde daha fazla boya molekölünün adsorbe edilmesiyle izah edilebilir. Her iki katkı molekölü ile ortak katkıli *GO/nano-MIL-101@TiO₂* cihazında fotovoltatik parametrelerden V_{oc} değeri 0.55 V'a artarken ve J_{sc} değeri 8.47 mA/cm²'ye düşmüştür.

Dolum faktörü ve verim değerleri sırasıyla *GO/nano-MIL-101@TiO₂* pil için 0.546 ve %2.694; *nano-MIL-101@TiO₂* pili için 0.516 ve %9.627 olarak elde edilmiştir. Bu sonuçlara göre, en yüksek güç dönüşüm verimi *nano-MIL-101@TiO₂* fotoanot bileşenli DSSC pil için kaydedilmiştir. Ayrıca, katkıli pillerin verimindeki artış oranı *GO@TiO₂*, *nano-MIL-101@TiO₂* ve *GO/nano-MIL-101@TiO₂* pilleri için sırasıyla yaklaşık 1.84, 7.04 ve 1.25 katı olarak hesaplanmıştır.

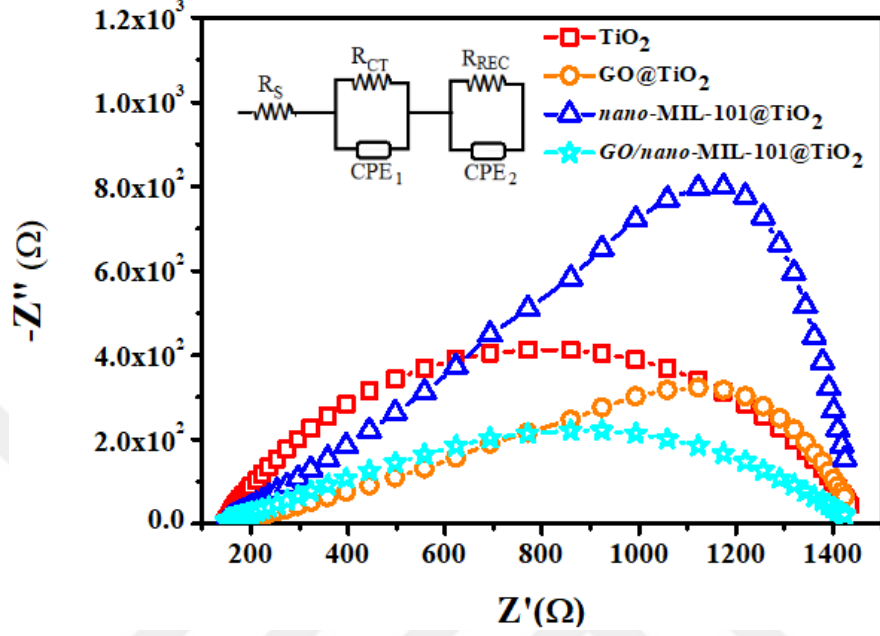
Çizelge 4.12 *TiO₂*, *GO@TiO₂*, *nano-MIL-101@TiO₂* ve *GO/nano-MIL-101@TiO₂* fotoanot bileşenli DSSC yapıların PV parametreleri

Fotoanot	E_g (eV)	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF (%)	η (%)
<i>TiO₂</i>	2.603	6.082	0.450	0.437	1.196
<i>GO@TiO₂</i>	2.386	13.894	0.500	0.489	3.397
<i>nano-MIL-101@TiO₂</i>	2.002	32.730	0.570	0.516	9.627
<i>GO/nano-MIL-101@TiO₂</i>	2.337	8.747	0.550	0.546	2.694

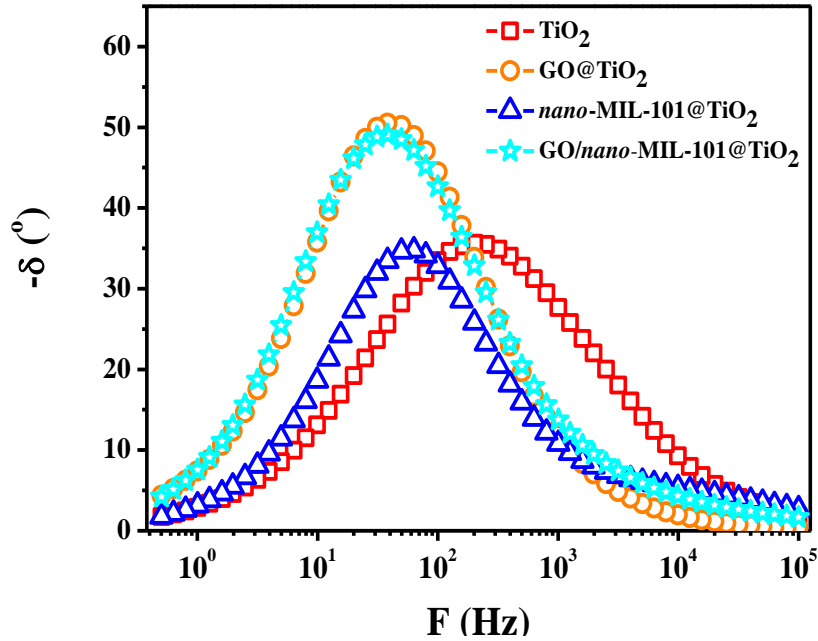
4.3.4.2 *GO/nano-MIL-101@TiO₂* ve *nano-MIL-101@TiO₂* Fotoanot Bileşenli Pillerin EIS Karakteristikleri

GO/nano-MIL-101 ve *nano-MIL-101* katkıli pillerin EIS ölçümlerinden çizilen Nyquist ve Bode grafikleri sırasıyla Şekil 4.43 ve Şekil 4.44'de verilmiştir. Katkıli fotoanot bileşenli DSSC'nin R_s , R_{CT} ve R_{REC} dirençleri, f_{max} ve elektron yaşam ömrü değerleri Çizelge 4.13'de verilmiştir. Rekombinasyon direnci, fotoanot yüzeyinde veya elektrolit ile temas eden bölgelerde elektronların geri dönüşüm (rekombinasyon) eğilimlerini yansıtır. Bu, elektronların fotoanot ve elektrolit arasında kaybolmasını veya etkin bir şekilde taşınmasını etkiler. *GO* ve *nano-MIL-101* katkıli fotoanotla üretilen DSSC pillerin R_{REC} değeri katkısız *TiO₂* tabanlı referans DSSC direnç değerinden çok düşük olmasına rağmen, *GO/nano-MIL-101* ortak katkıli fotoanotun kullanıldığı DSSC pilin direnç değeri hayli yüksektir. Yüksek rekombinasyon direnci, elektronların fotoanot yüzeyinde daha uzun süre kalmasını ve dolayısıyla daha az rekombinasyon yaşamasını

sağlar. Bu durum, DSSC'nin verimliliğini artırabilir çünkü elektronlar, daha uzun süre aktif kalarak enerji taşıyabilir ve daha etkin bir şekilde elektrik akımına katılabilir.



Şekil 4.43 TiO_2 , GO@TiO_2 , $\text{nano-MIL-101@TiO}_2$ ve $\text{GO/nano-MIL-101@TiO}_2$ fotoanot bileşenli DSSC yapıların Nyquist grafiği



Şekil 4.44 TiO_2 , GO@TiO_2 , $\text{nano-MIL-101@TiO}_2$ ve $\text{GO/nano-MIL-101@TiO}_2$ fotoanot bileşenli DSSC yapıların Bode grafiği

Katkılı fotoanot bileşenli DSSC'ler için elektron yaşam ömrü ile verim arası ilişki Çizelge 4.13'den anlaşılmaktadır. Kaynakçayla uyumlu olarak daha uzun elektron yaşam ömrü olan *nano-MIL-101* katkılı fotoanot bileşenli DSSC daha yüksek verime sahiptir. GO katkılı pille kıyaslandığında *GO/nano-MIL-101* ortak katkılı pil daha kısa yaşam ömrüne ve düşük verime sahiptir. Bu sonuçlar, DSSC fabrikasyonunda *nano-MIL-101* ve *GO/nano-MIL-101* katkılı fotoanot kullanarak pil verimini artırmanın mümkün olduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.13 TiO_2 , GO@TiO_2 , *nano-MIL-101@TiO₂* ve *GO/nano-MIL-101@TiO₂* fotoanot bileşenli DSSC yapıların EIS parametreleri

Fotoanot	η (%)	$R_S(\Omega\text{cm}^2)$	$R_{CT}(\Omega\text{cm}^2)$	$R_{REC}(\Omega\text{cm}^2)$	f_{\max} (Hz)	τ_{bode} (ms)
TiO_2	1.196	147.1	13.92	1300	200.9	0.79
GO@TiO_2	3.397	61.18	523.4	279	38.16	4.18
<i>nano-MIL-101@TiO₂</i>	9.627	67.35	16.14	598.6	63.34	10.05
<i>GO/nano-MIL-101@TiO₂</i>	2.694	130.8	65.29	1940	49.87	3.19

Farklı MOF yapılarla katkılı ve GO/MOF yapı ortak katkılı DSSC'lerin arasında en yüksek verime (9.627%) sahip olan *nano-MIL-101@TiO₂* pilidir. Aynı zamanda, katkisız DSSC yapının verimiyle kıyaslandığında güç dönüşüm veriminde 7.05 katlık en yüksek artış oranı yine *nano-MIL-101@TiO₂* pil için elde edilmiştir. Tüm katkılı piller içinde %1.719 ile en düşük verim ve 0.44 ile verim artış oranı değerleri *GO/MOF-5@TiO₂* pil için kaydedilmiştir.



5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu doktora tez çalışmasında amacına uygun olarak, DSSC pillerin verimliliğini artırmak için MOF-5, ZIF-67, MIL-101, *nano*-MIL-101, GO katkılı ve GO/MOF yapı ortak katkılı tasarlanmış fotoanotlar geliştirilmiştir. Tasarlanan fotoanot bileşenli DSSC performansları boya tutunma kapasitesi, soğurma özellikleri ve elektron iletimi gibi faktörler açısından detaylı bir şekilde incelenmiştir. Tez çalışması sonucunda elde edilen önemli bilimsel sonuçlar aşağıda sunulmuştur:

Tezin ilk aşamasında, katkı materyallerinin sentez ve karakterizasyonu başarıyla gerçekleştirilmiştir. Çalışılan MOF-5, ZIF-67, MIL-101 ve *nano*-MIL-101 yapılar düşük optik soğurma kapasitesine ve düşük iletkenliklerine rağmen yüksek yüzey alanına sahip olmaları, onları boya tutunma kapasitesi açısından öne çıkarmaktadır. Sentezlenen MOF yapılar arasında ZIF-67'nin yüzey alanı en düşüktür. Gözenek çapı MIL-101 ve *nano*-MIL-101 yapılarda diğer iki MOF yapıdan daha büyüktür. GO nispeten yüksek elektriksel iletimi nedeniyle katkı olarak kullanılmıştır.

Tezin ikinci aşamasında optimizasyon çalışmaları kapsamında iki farklı metotla 3 ayrı MOF yapı ile hazırlanan DSSC aygıtlar üretilmiş ve farklı ışık kaynakları altında fotovoltaiik özellikleri incelenmiştir. DSSC1 olarak tanımlanan sette ticari fotoanotlara MOF solüsyonları emdirilerek yüzey modifikasyonu yapılmış, DSSC2 sette MOF katkılı pastalar ile fotoanotlar hazırlanmıştır. Her iki sette numunelerin pil performansı çok iyi olmamasına rağmen ışık tepkileri mevcuttur. Ancak, DSSC2 setin nispeten daha iyi performansı ve ortak katkılama olanağı göz önüne alındığında çalışma katkılı pastalar kullanarak fotoanot tasarımı ile devam etmiştir.

Daha sonra MOF, GO ve GO/MOF ortak katkılı fotoanotlar geliştirilmiş ve öncelikle morfolojik, optik ve kristalografik analizleri yapılarak katkılamanın filmlerin fiziksel özelliklerine etkisi araştırılmıştır. FT-IR, XRD ölçümlerinde TiO₂ matrisin baskın olması nedeniyle katkı materyallerine ilişkin yeni pikler gözlenmemiştir. Kaplanan filmlerin nanokristalin yüzey morfolojisi FE-SEM ile, MOF yapıların elementel bileşimi FE-SEM/EDX ile incelenerek, katkılamanın varlığı gösterilmiştir. Tüm katkılı filmlerin optik soğurmaları katkısız olandan daha yüksek bulunmuştur. Nanoyapı nedeniyle yüzey alanı arttığından *nano*-MIL-101 katkılı filmin soğurma değeri en yüksek bulunmuştur.

Doktor Blade ile kaplanan katkılı ve ortak katkılı TiO₂ filmler yeterli soğurma, yeterince geniş optik bant aralığı, polikristalin yapısı ve düşük yüzey pürüzlülüğü sergilemektedir.

Tezin son bölümünde, farklı katkılı tasarlanan fotoanotların Pt katotla birleştirilmesiyle üretilen MOF veya GO katkılı, GO/MOF ortak katkılı DSSC cihazların performansları incelenmiştir. MOF yapılarının fotoanotlara eklenmesi, özellikle MIL-101 ve *nano*-MIL-101 yapılarında, optik soğurma kapasitelerini artırmıştır. Bu artış, daha geniş bir spektrumda ışık absorpsiyonu sağlayarak, hücrelerin genel verimliliğine katkıda bulunmuştur. Bant aralığı analizlerinde, MOF yapılarının ve GO katkısının, bant aralığını daraltarak, düşük enerjili fotonların da absorpsiyonuna olanak tanıdığı gözlemlenmiştir. Bu durum, özellikle düşük enerjili ışık koşullarında DSSC'lerin performansını artırmıştır.

MOF yapıların yüksek yüzey alanı, duyarlaştırıcı boya moleküllerinin tutunma kapasitesini artırmıştır. Çalışılan aygıtlar arasında *nano*-MIL-101@TiO₂ yapısının daha yüksek yüzey alanı sayesinde, diğer MOF yapılarından daha fazla boya molekülü tutabildiği ve bu durumun daha yüksek J_{sc} (32.730 mA/cm²), en düşük yüzey alanına sahip ZIF-67@TiO₂ yapısının en düşük J_{sc} (12.267 mA/cm²) değerleriyle sonuçlandığı tespit edilmiştir. GO ve GO/MOF ortak katkılı piller ise J_{sc} değerleri katkısız DSSC pilin (6.082 mA/cm²) değerinden daha yüksek bulunmuştur. GO'in nispeten daha iyi elektriksel özellikleri, DSSC pil performansını iyileştirmiştir.

EIS ölçümleri, GO katkısının elektron taşınmasını hızlandığı ve rekombinasyon sürecini daha azaltarak GO@TiO₂ pilin verimini artırdığı tespit edilmiştir. Yalnızca MOF katkılı fotoanot bileşenli pillerde en yüksek elektron yaşam ömrü 10.05 ms değeriyile *nano*-MIL-101@TiO₂ pilinde, en düşük elektron yaşam ömrü 3.19 ms ile ZIF-67@TiO₂ pilinde elde edilmiştir. Bu sonuç yüksek yüzey alanı ile yaşam ömrü ve pil verimi arasında ilişki olduğunu göstermiştir. GO/MOF ortak katkılı yapılarda, GO'nun iletkenlik özellikleri sayesinde elektronların daha etkin bir şekilde taşınımının sağlanması ve cihaz performansının artması beklentisi sadece GO/ZIF-67@TiO₂ pilinde tespit edilmiştir. Diğer MOF yapılar ile GO ortak katkılı olduğunda verim değerleri tekil MOF yapı katkılı pil verimine kıyasla düşmüştür. Bu sonuç, GO ve MOF ortak katkılı olduğunda yapı içindeki Fermi seviyesinin değişiminden kaynaklanmaktadır. Ölçülen düşük V_{oc} değerleri bu durumun kanıtı olarak değerlendirilmektedir.

Ayrıca, tekil katkılı ve GO/MOF ortak katkılı fotoanotların katkısız pile kıyasla daha yüksek verimlilik sağladığı bulunmuştur. Bu yapılar, yüksek boya tutunma kapasitesi, artırılmış optik soğurma ve yüksek elektron yaşam ömrü gibi özellikleri sayesinde, DSSC'lerin performansını belirgin şekilde artırmıştır. Çalışılan GO@TiO₂, MOF-5@TiO₂, ZIF-67@TiO₂, MIL-101@TiO₂, nano-MIL-101@TiO₂, GO/MOF-5@TiO₂, GO/ZIF-67@TiO₂, GO/MIL-101@TiO₂, GO/nano-MIL-101@TiO₂ verim değerleri katkısız pilin verim değerinden sırasıyla 1.84, 5.56, 0.44, 1.12, 1.02, 2.92, 1.93, 7.05, 1.25 kat yüksek olduğu tespit edilmiştir. Sonuç olarak, bu doktora tez çalışması, MOF ve GO katkılı fotoanotların DSSC aygıtların performansını artırmada büyük bir potansiyele sahip olduğunu göstermiştir. Gelecekte yapılacak çalışmalar, bu yapıları daha da geliştirerek, güneş enerjisinin daha etkin bir şekilde kullanılması için önemli katkılar sağlayabilir.

5.1 Gelecek Çalışmalar İçin Öneriler

Bu çalışma, DSSC konusunda hem akademik hem de ticari düzeyde keşfedilmeye devam edilebilir. Aşağıdaki konular daha fazla araştırma gerektirmektedir:

- MOF yapılarının kristal yapıları ve yüzey özellikleri, DSSC performansını doğrudan etkilediğinden, bu yapıların daha ileri düzeyde optimize edilebilir. Özellikle, nano boyuttaki MOF yapılarının geliştirilmesi ve yüzey modifikasyonlarının yapılması pil verimliliğini artırabilir.
- GO ve MOF yapılarının kombinasyonlarının, DSSC aygıt verimliliğini artırdığı bu çalışmada kanıtlanmıştır. Gelecekte, farklı MOF yapılarını ve GO türevlerini bir araya getirerek, daha yüksek verimlilikler elde etmek için yeni hibrit sistemlerin tasarlanabilir.
- Bu çalışmada kullanılan MOF ve GO yapılarının elektrolitler ve diğer DSSC bileşenleri ile uyumluluğu, cihaz performansı için kritik öneme sahiptir. Farklı elektrolit sistemleri ile bu yapıların etkileşimlerinin incelenmesi, verimliliği daha da artırmak için gelecekteki çalışmalara ışık tutacaktır.
- MOF ve GO/MOF yapıların, düşük sıcaklıkta uygulanabilirliği ve farklı yüzeylere kaplanabilme potansiyelleri incelenebilir. Bu yapılar, esnek DSSC'ler ve yeni nesil fotovoltaik cihazlar için umut verici adaylar olabilir.



KAYNAKLAR

- Abbasi, A. R., Karimi, M., Daasbjerg, K. (2017). Efficient removal of crystal violet and methylene blue from wastewater by ultrasound nanoparticles Cu-MOF in comparison with mechanochemical synthesis method. *Ultrason. Sonochem*, 37, 182–91.
- Abisharani, J. M., Dineshkumar, R., Devikala, S., Arthanareeswari, M., Ganesan, S. (2020). Influence of 2, 4-Diamino-6-Phenyl-1-3-5-triazine on bio synthesized TiO₂ dye-sensitized solar cell fabricated using poly (ethylene glycol) polymer electrolyte. *Materials Research Express*, 7(2), 025507.
- Adams, W. G., Day, R. E. (1877). IX. The action of light on selenium. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 167, 313–349.
- Aegerter, M. A., Mennig, M. (Eds.) (2004). *Sol-gel technologies for glass producers and users*. Springer US: Boston.
- Afkhami-Ardekani, M., Naimi-Jamal, M. R., Doaee, S., Rostamnia, S. (2022). Solvent-free mechanochemical preparation of metal-organic framework ZIF-67 impregnated by Pt nanoparticles for water purification. *Catalysts*, 13(1), 9.
- Ahmed, A.S., Xiang, W., Amiin, I.S., Zhao, X. (2018). Zeolitic-imidazolate-framework (ZIF-8)/PEDOT: PSS composite counter electrode for low cost and efficient dye-sensitized solar cells. *New J. Chem.*, 42, 17303–17310.
- Akdogan, N., Ortatepe, B., Atli, A., Disli, A., Erdogdu, Y., Yildiz, A. (2024). A joint theoretical and experimental study on a tetrazole-anchored bodipy-based dye at the surface of TiO₂ for dye-sensitized solar cell applications. *Phys. Status Solidi*, 221, 2300513.
- AlHammad, M. S. (2021). A hybrid photodiode for solar tracking systems. *Silicon*, 13, 243–50.
- Ananthakumar, S., Kumar, J. R., Babu, S. M. (2019). Third-generation solar cells: concept, materials and performance - an overview. *Emerging Nanostructured Materials for Energy and Environmental Science*, 305–339. doi:10.1007/978-3-030-04474-9_7.
- Andreani, L. C., Bozzola, A., Kowalczewski, P., Liscidini, M., Redorici, L. (2018). Silicon solar cells: toward the efficiency limits. *Advances in Physics: X*, 4(1), 1548305. doi:10.1080/23746149.2018.1548305
- Anonim. (2024). Best Research-Cell Efficiency Chart. Erişim tarihi: 20 Haziran 2024. Erişim adresi: <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>
- Antoniadou, M., Lianos, P. (2009). Near Ultraviolet and Visible light photoelectrochemical degradation of organic substances producing electricity and hydrogen. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 204(1), 69–74. doi:10.1016/j.jphotochem.2009.02.001
- Archana, P. S., Kumar, E. N., Vijila, C., Ramakrishna, S., Yusoff, M. M., Jose, R. (2013). Random nanowires of nickel doped TiO₂ with high surface area and electron mobility for high efficiency dye-sensitized solar cells. *Dalt. Trans.*, 42, 1024–32.
- Aswani, Y., Lee, H.-W., Tsao, H. N., Yi, C., Chandiran, A. K., Nazeeruddin, M. K., ... Gratzel, M. (2011). Porphyrin-sensitized solar cells with cobalt (II/III)-based redox electrolyte exceed 12 percent efficiency. *Science*, 334(6056), 629–634. doi:10.1126/science.1209688
- Atilgan, A., Yildiz, A. (2022). Ni-doped TiO₂/TiO₂ homojunction photoanodes for efficient dye-sensitized solar cells. *Int. J. Energy Res.*, 46, 14558-69.

- Atli, A., Sutcu, I., Kerem, Yildiz, Z., Yildiz, A. (2021). Optimizing deposition parameters of DSSCs composed of blue TiO₂. *IEEE J. Photovoltaics*, 11, 118-23.
- Atli, A., Yildiz, A. (2022). Hybrid TiO₂ nanorods combined with a buffer layer for dye-sensitized solar cells. *Appl. Sol. Energy*, 58, 323–9.
- Babar, F., Mehmood, U., Asghar, H., Mehdi, M. H., Khan, A. U. H., Khalid, H., Huda, N., Fatima, Z. (2020). Nanostructured photoanode materials and their deposition methods for efficient and economical third generation dye sensitized solar cells: A comprehensive review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 129, 109919.
- Bagher, A. M., Vahid, M. M. A., Mohsen, M. (2015). Types of solar cells and application. *American Journal of Optics and Photonics*, 3(5), 94-113.
- Bagnall, D. M., Boreland, M. (2008). Photovoltaic technologies. *Energy Policy*, 36(12), 4390–4396.
- Banu, V. R. N., Babu, V. R., Rajendran, S. (2018). Investigating the corrosion inhibition efficiency of surgical carbon steel instruments used in medical field. *International Research Journal of Pharmacy*, 8(12), 79–90. doi:10.7897/2230-8407.0812254
- Becquerel, A. E. (1839). On electric effects under the influence of solar radiation. *Comptes Rendus de l'Academie des Sciences*, 9, 711-714.
- Bella, F., Bongiovanni, R., Kumar, R. S., Kulandainathan, M. A., Stephan, A. M. (2013). Light cured networks containing metal organic frameworks as efficient and durable polymer electrolytes for dye-sensitized solar cells. *J. Mater. Chem. A*, 2013,1, 9033-9036. <https://doi.org/10.1039/C3TA12135F>
- Benhaliliba, M., Ben Ahmed, A., Kaleli, M., Meftah, S., E. (2022). Structural, optical, nonlinear optical, HUMO-LUMO properties and electrical characterization of Poly(3-hexylthiophene) (P3HT). *Opt. Mater*, 132, 2022, 112-782.
- Benhaoua, B., Rahal, A., Benramache, S. (2014). The structural, optical and electrical properties of nanocrystalline ZnO:Al thin films. *Superlattices Microstruct*, 68, 2014, 38–47.
- Bessho, T., Zakeeruddin, S. M., Yeh, C. Y., Diau, E. W. G., Gratzel, M. (2010). Highly efficient mesoscopic dye-sensitized solar cells based on donor-acceptor-substituted porphyrins. *Angew. Chem.*, 122, 6796- 6799.
- Bhagwat, S., Dani, R., Goswami, P., Kerawalla, M. A. K. (2017). Recent advances in optimization of photoanodes and counter electrodes of dye-sensitized solar cells. *Current Science*, 113(2), 228.
- Bilici, S. M. (2019). *Metal katkılı TiO₂ öncülleri kullanarak boya duyarlaştırılmış güneş hücresi üretimi ve analizi*, Yüksek lisans tezi. Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta, Türkiye.
- Bromberg, L., Diao, Y., Wu, H., Speakman, S. A., Hatton, T. A. (2012). Chromium (III) terephthalate metal organic framework (MIL-101): HF-free synthesis, structure, polyoxometalate composites, and catalytic properties. *Chemistry of Materials*, 24(9), 1664-1675.
- Chang, H., Lo, Y. J. (2010). Pomegranate leaves and mulberry fruit as natural sensitizers for dye-sensitized solar cells. *Solar Energy*, 84, 1833-7.
- Chao, Q. W. (2004). Bound states of the Klein–Gordon equation for ring-shaped Kratzer-type potential. *Chinese Physics*, 13(5), 575–578. doi:10.1088/1009-1963/13/5/002
- Chapin, D. M., Fuller, C. S., Pearson, G. L. (1954). Solar radiation into electrical power. *Journal of Applied Physics*, 25, 676–677.

- Chen, T. Y., Huang, Y. J., Li, C. T., Kung, C. W., Vittal, R., Ho, K. C. (2017). Metal-organic framework/sulfonated polythiophene on carbon cloth as a flexible counter electrode for dye-sensitized solar cells. *Nano Energy*, 32, 19–27.
- Chi, W. S., Roh, D. K., Lee, C. S., Kim, J. H. (2015) A shape-and morphology-controlled metal organic framework template for high-efficiency solid-state dye-sensitized solar cells. *J. Mater. Chem., A*, 3(43), 21599–21608. <https://doi.org/10.1039/c5ta06731f>
- Chou, H. T., Chen, S. T., Wang, C. H., Hsu, H. C., Kao, T. Y., Lin, Z. H. (2021). Bilayer structure of TiO₂/TiO₂-graphene for optimizing working electrode applied in dye sensitized solar cells. *IEEE Journal of Photovoltaics*, 11(5), 1236-1242.
- Cui, X., Xie, Z., Wang, Y. (2016) Novel CoS₂ embedded carbon nanocages by direct sulfurizing metal-organic frameworks for dye-sensitized solar cells. *Nanoscale*, 8(23),11984–11992. <https://doi.org/10.1039/c6nr03052a>
- Çakar, S., Atacan, K., Güy, N. (2019). Synthesis and characterizations of TiO₂/Ag photoanodes for used indigo carmine sensitizer based solar cells. *Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 15(1), 23-28.
- Danladi, E., Ahmad, M. S., Idodo, M., Danladi, E. B., Aungwa, F. (2016). Dye-sensitized solar cells using natural dyes extracted from roselle (*Hibiscus Sabdariffa*) flowers and pawpaw (*Carica Papaya*) leaves as sensitizers. *Journal of Energy and Natural Resources*, 5(1), 11-15.
- Dobrzański, L. A., Wosińska, L., Dołżańska, B., Drygała, A. (2006). Comparison of electrical characteristics of silicon solar cells. *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, 18(1-2), 215.
- Dong, Y. J., Rao, H. S., Cao, Y., Chen, H. Y., Kuang, D. B., Su, C. Y. (2017) In situ gelation of Al(III)- 4-tert-butylpyridine based metal-organic gel electrolyte for efficient quasi-solid-state dye-sensitized solar cells. *J Power Sources*, 343, 148–155. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.01.051>
- Dou, J., Li, Y., Xie, F., Ding, X., Wei, M. (2016) Metal-organic framework derived hierarchical porous anatase TiO₂ as a photoanode for dye-sensitized solar cell. *Cryst Growth Des*, 16(1), 121–125. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.5b01003>
- Du, P. D., Thanh, H. T. M., To, T. C., Thang, H. S., Tinh, M. X., Tuyen, T. N., Khieu, D. Q. (2019). Metal-organic framework MIL-101: synthesis and photocatalytic degradation of remazol black B dye. *Journal of Nanomaterials*, 2019(1), 6061275.
- Eddaoudi, M., Kim, J., Rosi, N., Vodak, D. T., Wachter, J., O’Keeffe, M., Yaghi, O. M. (2002). Systematic design of pore size and functionality in isorecticular MOFs and their application in methane storage. *Science*, 295-469.
- Ediati, R., Zulfa, L. L., Nugroho, K. A., Mukminin, A., Sulistiono, D. O., Nadjib, M., Kusumawati, Y. (2019). One-pot solvothermal synthesis and characterization of UiO-66/HKUST-1 composites. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 578(1), Article 012072. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/578/1/012072>
- El-Hagary, M., Emam-Ismail, M., Shaaban, E. R., El-Taher, A. (2012). Effect of γ -irradiation exposure on optical properties of chalcogenide glasses Se₇₀S_{30-x}Sb_x thin films. *Radiation Physics and Chemistry*, 81(10), 1572–1577. [doi:10.1016/j.radphyschem.2012.05.012](https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2012.05.012)
- Ertas, I. E., Gulcan, M., Bulut, A., Yurderi, M., Zahmakiran, M. (2015). Rhodium

- nanoparticles stabilized by sulfonic acid functionalized metal-organic framework for the selective hydrogenation of phenol to cyclohexanone. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 410, 209-220.
- Ertas, I. E., Gulcan, M., Bulut, A., Yurderi, M., & Zahmakiran, M. (2016). Metal-organic framework (MIL-101) stabilized ruthenium nanoparticles: Highly efficient catalytic material in the phenol hydrogenation. *Microporous and Mesoporous Materials*, 226, 94-103.
- Fan, J., Li, L., Rao, H. S., Yang, Q. L., Zhang, J., Chen, H. Y., Chen, L., Kuang, D. B., Su, C. Y. (2014) A novel metal-organic gel based electrolyte for efficient quasi-solid-state dye-sensitized solar cells. *J Mater Chem A*, 2(37), 15406–15413. <https://doi.org/10.1039/c4ta03120b>
- Ferey, G. (2005). A chromium terephthalate-based solid with unusually large pore volumes and surface area. *Science*, 309(5743), 2040–2042. doi:10.1126/science.1116275
- Fritts, C. E. (1883). New form of selenium cell. *American Journal of Science*, 26(156), 465–472.
- Furukawa, H., Cordova, K. E., O’Keeffe, M., Yaghi, O. M. (2013). The chemistry and applications of metal-organic frameworks. *Science*, 341(6149), 1230444–1230444. doi:10.1126/science.1230444
- Gangu, K. K., Maddila, S., Mukkamala, S. B., Jonnalagadda, S. B. (2016). A review on contemporary metal–organic framework materials *Inorganica Chim. Acta*, 446, 61–74.
- Gencer Imer, A. (2016). Investigation of Al doping concentration effect on the structural and optical properties of the nanostructured CdO thin film *Superlattices Microstruct*, 92, 278–84.
- Gençer Imer, A., Syan. R. H. B., Gülcan, M., Ocak. Y. S., Tombak, A. (2017). The novel pyridine based symmetrical Schiff base ligand and its transition metal complexes: synthesis, spectral definitions and application in dye sensitized solar cells (DSSCs). *J Mater Sci: Mater Electron*, 10, 29898–905.
- Gong, J., Liang, J., Sumathy, K. (2012). Review on dye-sensitized solar cells (DSSCs): fundamental concepts and novel materials. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(8), 5848-5860.
- Grätzel, M. (2001). Photoelectrochemical cells. *Nature*, 414(6861), 338–344. doi:10.1038/35104607.
- Gratzel, M. (2003). Dye-sensitized solar cells. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 4(2), 145–153.
- Gratzel, M., Mathew, S., Yella, A., Gao, P. (2014). Dye-sensitized solar cells with 13% efficiency achieved through the molecular engineering of porphyrin sensitizers. *Nature Chemistry*, 6, 242–247.
- Green, M. A. (2002). Photovoltaic principles. *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*, 14(1–2), 11–17.
- Green, M. A., Hishikawa, Y., Dunlop, E. D., Levi, D. H., Hohl-Ebinger, J., Yoshita, M., Ho-Baillie, A. W. Y. (2019). Solar cell efficiency tables (Version 53). *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 27(1), 3–12.
- Green, M. A., Dunlop, E. D., Hohl-Ebinger, J., Yoshita, M., Kopidakis, N., Hao, X. (2021). Solar cell efficiency tables (Version 58). *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 29(7), 657–667.
- Gu, A., Xiang, W., Wang, T., Gu, S., Zhao, X. (2017). Enhance photovoltaic

- performance of tris (2, 2'-bipyridine) cobalt (II)/(III) based dye-sensitized solar cells via modifying TiO₂ surface with metal-organic frameworks. *Sol. Energy*, 147, 126–132.
- Gumus, I., Karataş, Y., Gülcan, M. (2020). Silver nanoparticles stabilized by a metal-organic framework (MIL-101 (Cr)) as an efficient catalyst for imine production from the dehydrogenative coupling of alcohols and amines. *Catalysis Science & Technology*, 10(15), 4990-4999.
- Gyeong, L. J., Yoon, S., Yang, E., Hwa, L. J., Song, K., RiMoon, H., An, K. (2020). Structural evolution of ZIF-67-derived catalysts for furfural hydrogenation. *Journal of Catalysis*. doi:10.1016/j.jcat.2020.10.014.
- Hara, K., Kurashige, M., Dan-Oh, Y., Kasada, C., Shinpo, A., Suga, S., Sayama, K., Arakawa, H. (2003). Design of new coumarine dyes having thiophene moieties for highly efficient organic dye sensitized solar cells. *New Journal Of Chemistry*, 27(5), 783-785.
- He, Y., Zhang, Z., Wang, W., Fu, L. (2020). Metal organic frameworks derived high-performance photoanodes for DSSCs. *Journal of Alloys and Compounds*, 825, 154089.
- He, Y., Wang, W. (2021). ZIF-8 and three-dimensional graphene network assisted DSSCs with high performances. *J. Solid State Chem.*, 296, 121992.
- Hong, D. Y., Hwang, Y. K., Serre, C., Ferey, G., Chang, J. S. (2009). Porous chromium terephthalate MIL-101 with coordinatively unsaturated sites: surface functionalization, encapsulation, sorption and catalysis. *Advanced Functional Materials*, 19(10), 1537-1552.
- Horiuchi, T., Miura, H., Sumioka, K., Uchida, S. (2004). High efficiency of dye sensitized solar cells based on metal-free indoline dyes. *Journal of the American Chemical Society*, 126(39), 12218–12219.
- Hosseinian, A., Amjad, A., Hosseinzadeh-Khanmiri, R., Ghorbani-Kalhor, E., Babazadeh, M., Vessally, E. (2017). Nanocomposite of ZIF-67 metal-organic framework with reduced graphene oxide nanosheets for high-performance supercapacitor applications. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 28, 18040-18048.
- Jian, S. L., Huang, Y. J., Yeh, M. H., Ho, K. C. (2018) A zeolitic imidazolate framework-derived ZnSe/N-doped carbon cube hybrid electrocatalyst as the counter electrode for dye-sensitized solar cells. *J Mater Chem A* 6(12):5107–5118. <https://doi.org/10.1039/c8ta00968f>
- Jiang, D., Burrows, A. D., Edler, K. J. (2011). Size-controlled synthesis of MIL-101 (Cr) nanoparticles with enhanced selectivity for CO₂ over N₂. *Cryst. Eng. Comm.*, 13(23), 6916-6919.
- Jing, H., Song, X., Ren, S., Shi, Y., An, Y., Yang, Y., Feng, M., Ma, S., Hao, C. (2016) ZIF-67 derived nanostructures of Co/CoO and Co@N-doped graphitic carbon as counter electrode for highly efficient dye-sensitized solar cells. *Electrochim Acta*, 213, 252–259. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.07.129>
- Jiříčková, A., Jankovský, O., Sofer, Z., Sedmidubský, D. (2022). Synthesis and applications of graphene oxide. *Materials (Basel)*, 15, 920.
- Johannes, A. Z., Pingak, R. K., Bukit, M. (2020). Tauc Plot Software: Calculating energy gap values of organic materials based on Ultraviolet-Visible absorbance spectrum. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 823, 012030. doi:10.1088/1757-899x/823/1/012030

- Kalogirou, S. (2017). *McEvoy's Handbook of photovoltaics: fundamentals and applications* (1). Academic Press: United Kingdom.
- Kalyanasundaram, K. (2010). *Dye-sensitized solar cells*. EPFL Press: Lausanne.
- Kandjani, S. A., Mirershadi, S., Nikniaz, A. (2015). Inorganic–organic perovskite solar cells. solar cells - new approaches and reviews. *Intech Open Book Citation Index in Web of Science Core Collection (BKCI)*. doi:10.5772/58970
- Karataş, Y., Gülcan, M. (2024). Enhancing the catalytic activity of Pd nanoparticles in the hydrolysis of ethylenediamine-bisborane through sulfonation of graphene oxide as a solid support. *Int. J. Hydrogen Energy*, 67, 506–15.
- Kariuki, A. K. (2015). *Impact of information technology on organizational performance: case of population services Kenya* Ph. D. Thesis. Nairobi University School of Applied Sciences, Nairobi, Kenya.
- Kaur, R., Kim, K. H., Deep, A. (2017) A convenient electrolytic assembly of graphene-MOF composite thin film and its photoanodic application. *Appl Surf Sci*, 396, 1303–1309. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.11.150>
- Kaya, E., Uğur, A., Gencer Imer, A., Aycibin, M., Ocak, Y. S. (2021). Physical properties of ultrasonically spray deposited Yttrium-doped SnO₂ nanostructured films: supported by DFT study. *Applied Physics A*, 127(4). doi:10.1007/s00339-021-04460-6
- Kayal, S., Sun, B., Chakraborty, A. (2015). Study of metal-organic framework MIL-101 (Cr) for natural gas (methane) storage and compare with other MOFs (metal-organic frameworks). *Energy*, 91, 772-781.
- Kazmerski, L. L. (1997). Photovoltaics: A review of cell and module technologies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 1(1–2), 71–170.
- Kim, D. Y., Kim, J., Kim, J., Kim, A. Y., Lee, G., Kang, M. (2012). The photovoltaic efficiencies on dye sensitized solar cells assembled with nanoporous carbon/TiO₂ composites. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 18(1), 1-5.
- Klein, L. C. (1988). Sol gel technology for thin films, fibers, preforms, electronics, and specialty shapes. Noyes Publications: New Jersey, U.S.A.
- Kong, F. T., Dai, S. Y., Wang, K. J. (2007). Review of recent progress in dye sensitized solar cells. *Advances in Optoelectronics*, 1–13.
- Kosyachenko, L. A. (Ed.). (2011). *Solar cells - dye-sensitized devices*. InTech. Open Access: Ukraine. doi: 10.5772/1757
- Kuang, D., Uchida, S., Humphry-Baker, R., Zakeeruddin, S. M., Gratzel, M. (2008). Organic dye-sensitized ionic liquid based solar cells: Remarkable enhancement in performance through design of indoline sensitizers. *Angewandte Chemie International Edition*, 47, 1923-1927.
- Kukulka, W., Cendrowski, K., Michalkiewicz, B., Mijowska, E. (2019). MOF-5 derived carbon as material for CO₂ absorption. *RSC advances*, 9(32), 18527-18537.
- Kumar, D. K., Križ, J., Bennett, N., Chen, B., Upadhayaya, H., Reddy, K. R., Sadhu, V. (2020). Functionalized metal oxide nanoparticles for efficient dyesensitized solar cells (DSSCs): A review. *Materials Science for Energy Technologies*, 3, 472–481.
- Kundu, T., Sahoo, S. C., Banerjee, R. (2012) Solid-state thermolysis of anion induced metal-organic frameworks to ZnO microparticles with predefined morphologies: facile synthesis and solar cell studies. *Cryst Growth Des* 12(5):2572–2578. <https://doi.org/10.1021/cg300174f>
- Lee, S., Noh, J. H., Han, H. S., Yim, D. K., Kim, D. H., Lee, J.-K., Hong, K. S. (2009). Nb-doped TiO₂: a new compact layer material for TiO₂ Dye-sensitized solar cells.

- The Journal of Physical Chemistry C*, 113(16), 6878–6882.
doi:10.1021/jp9002017
- Lee, Y. R., Kim, J., Ahn, W. S. (2013). Synthesis of metal-organic frameworks. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 309, 1667-1630.
- Lee, D. Y., Shinde, D. V., Yoon, S. J., Cho, K. N., Lee, W., Shrestha, N. K., Han, S. H. (2014a) Cu-based metal-organic frameworks for photovoltaic application. *J Phys Chem C* 118(30):16328–16334. <https://doi.org/10.1021/jp4079663>
- Lee, D. Y., Shin, C. Y., Yoon, S. J., Lee, H. Y., Lee, W., Shrestha, N. K., Lee, J. K., Han, S. H. (2014b) Enhanced photovoltaic performance of Cu-based metal-organic frameworks sensitized solar cell by addition of carbon nanotubes. *Sci Rep* 4:3930. <https://doi.org/10.1038/srep03930>
- Lee, D. Y., Kim, E. K., Shin, C. Y., Shinde, D. V., Lee, W., Shrestha, N. K., Lee, J. K., Han, S. H. (2014c) Layer-by-layer deposition and photovoltaic property of Ru-based metal-organic frameworks. *RSC Adv* 4(23):12037–12042. <https://doi.org/10.1039/c4ra00397g>
- Lee, D.Y., Lim, I., Shin, C.Y., Patil, S.A., Lee, W., Shrestha, N.K., Lee, J.K., Han, S. H. (2015a). Facile interfacial charge transfer across hole doped cobalt-based MOFs/TiO₂ nano-hybrids making MOFs light harvesting active layers in solar cells. *J. Mater. Chem. A*, 3, 22669–22676.
- Lee, D. Y., Kim, E., Choi, M. H. (2015b). Technical and clinical aspects of cortisol as a biochemical marker of chronic stress. *BMB Reports*, 48(4), 209–216. doi:10.5483/bmbrep.2015.48.4.275
- Li, J. R., Kuppler, R. J. ve Zhou, H. C. (2009). Selective gas adsorption and separation in metal-organic frameworks. *Chemical Society Reviews*, 38 (5), 1477-1504.
- Li, D., Shustova, N. B., Martin, C. R., Taylor-Pashow, K., Seaman, J. C., Kaplan, D. I., Chernikov, R. (2020). Anion-exchanged and quaternary ammonium functionalized MIL-101-Cr metal-organic framework (MOF) for ReO₄⁻/TcO₄⁻ sequestration from groundwater. *Journal of Environmental Radioactivity*, 222, 106372. doi:10.1016/j.jenvrad.2020.106372.
- Li, Y., Pang, A., Wang, C., Wei, M. (2011) Metal-organic frameworks: promising materials for improving the open circuit voltage of dye-sensitized solar cells. *J Mater Chem*, 21(43), 17259–17264. <https://doi.org/10.1039/c1jm12754c>
- Liang, J., Zhang, G., Yang, J., Sun, W. and Shi, M. (2015). TiO₂ hierarchical nanostructures: hydrothermal fabrication and application in dye-sensitized solar cells. *AIP Adv.*, 5, 017141.
- Liang, Z., Marshall, M., Ng, C. H., Chaffee, A. L. (2013). Comparison of conventional and HF-free-synthesized MIL-101 for CO₂ adsorption separation and their water stabilities. *Energy & fuels*, 27(12), 7612-7618.
- Liu, J., Zhou, W., Liu, J., Fujimori, Y., Higashino, T., Imahori, H., Jiang, X., Zhao, J., Sakurai, T., Hattori, Y., Matsuda, W., Seki, S., Garlapati, S., K., Dasgupta, S., Redel, E., Sun, L., Woll, C. (2016). A new class of epitaxial porphyrin metal-organic framework thin films with extremely high photocarrier generation efficiency: promising materials for all-solid-state solar cells. *J Mater Chem A*, 4(33), 12739–12747. <https://doi.org/10.1039/c6ta04898f>
- Lin, H. (2010). A new sight towards dye-sensitized solar cells: Material and theoretical (1) (pp. 60-100). Trans Tech Publications: Switzerland.
- Lopez, H. A., Dhakshinamoorthy, A., Ferrer, B., Atienzar, P., Alvaro, M., Garcia, H. (2011). Photochemical response of commercial MOFs: Al₂(BDC)₃ and its use as

- active material in photovoltaic devices. *J Phys Chem C*, 115(45):22200–22206. <https://doi.org/10.1021/jp206919m>
- Lü, X., Mou, X., Wu, J., Zhang, D., Zhang, L., Huang, F., Xu, F. and Huang, S. (2010). Improved-performance dye-sensitized solar cells using Nb-doped TiO₂ electrodes: efficient electron injection and transfer. *Adv. Funct. Mater.*, 20, 509–15.
- Malhotra, B. D., Srivastava, S., Augustine, S. (2015). Biosensors for food toxin detection: carbon nanotubes and graphene. *MRS Proceedings*, 1725. doi:10.1557/opl.2015.165.
- Marcano, D. C., Kosynkin, D. V., Berlin, J. M., Sinitskii, A., Sun, Z., Slesarev, A., Alemany, L. B., Lu, W. and Tour, J. M. (2010). Improved synthesis of graphene oxide. *ACS Nano*, 4, 4806–14.
- Mathew, S., Yella, A., Gao, P., Humphry-Baker, R., Curchod, B.F., Ashari-Astani, N., Tavernelli, I., Rothlisberger, U., Nazeeruddin, M. K., Grätzel, M. (2014). Dye-sensitized solar cells with 13% efficiency achieved through the molecular engineering of porphyrin sensitizers. *Nature Chemistry*, 6(3), 242–247.
- Maza, W. A., Haring, A. J., Ahrenholtz, S. R., Epley, C. C., Lin, S. Y., Morris, A. J. (2016). Ruthenium(ii)- polypyridyl zirconium(iv) metal-organic frameworks as a new class of sensitized solar cells. *Chem Sci* 7(1):719–727. <https://doi.org/10.1039/c5sc01565k>
- Miller, W. L., King, D. W., Lin, J., Kester, D. R. (1995). Photochemical redox cycling of iron in coastal seawater. *Marine Chemistry*, 50(1-4), 63–77. doi:10.1016/0304-4203(95)00027
- Naik, P., Su, R., El-Shafei, A., Adhikari, A. V. (2017). Improved photovoltaic performances of Ru (II) complex sensitized DSSCs by co-sensitization of carbazole based chromophores. *Inorganic Chemistry Communications*, 241, 245.
- Nakamura, M., Yamaguchi, K., Kimoto, Y., Yasaki, Y., Kato, T., Sugimoto, H. (2019). Cd-Free Cu(In,Ga)(Se,S)₂ thin-film solar cell with record efficiency of 23.35%. *IEEE Journal of Photovoltaics*, 9(6), 1863–1867.
- Nazeer, M. (2020) New insights in prime roles of Indian subcontinent in nurture of global heating and hurricanes with review of the only window for their calamities control. *Open Access Library Journal*, 7: e6424. <https://doi.org/10.4236/oalib.1106424>
- Nikitenkov, N. (2017). Modern technologies for creating the thin-film systems and coatings. Open Access, InTech: Rijeka, Russia.
- Ohl, R. S. (1946). *Light sensitive electric device*. U.S. Patent (US2402662).
- Ooyama, Y., Harima, Y. (2012). Photophysical and electrochemical properties, and molecular structures of organic dyes for dye-sensitized solar cells. *Chemphyschem*, 13(18), 4032–80.
- Ossonon, B. D., Bélanger, D. (2017). Synthesis and characterization of sulfophenyl-functionalized reduced graphene oxide sheets. *RSC Advances*, 7(44), 27224–27234. doi:10.1039/c6ra28311j
- Ozel, K., Atilgan, A., Yildiz, A. (2024). Multi-layered blocking layers for dye sensitized solar cells. *J. Photochem. Photobiol. A Chem*, 448, 115297.
- Özdemirsoğlu, T. (2013). *Nötronlara maruz kalan ZnO:Al ince filmlerde optik modelin incelenmesi*, Yüksek lisans tezi. İstanbul Teknik Üniversitesi, Enerji Enstitüsü, Enerji Bilim ve Teknoloji Anabilim Dalı, İstanbul, Türkiye.
- Polo, A. S., Itokazu, M. K., Murakami, Iha, N. Y. (2004). Metal complex sensitizers in

- dye-sensitized solar cells. *Coordination Chemistry Reviews*, 248(13-14), 1343-1361.
- PWC. (2023). Türkiye elektrik piyasasına genel bakış. Available: <https://www.pwc.com.tr/tr/sectorler/enerji/turkiye-elektrik-piyasasina-genel-bakis-2023>
- Ramanujam, J., Singh, U. P. (2017). Copper indium gallium selenide based solar cells - A review. *Energy and Environmental Science*, 10(6), 1306–1319.
- Ramasubbu, V., Kumar, P. R., Mothi, E. M., Karuppasamy, K., Kim, H. S., Maiyalagan, T., Shajan, X. S. (2019). Highly interconnected porous TiO₂-Ni-MOF composite aerogel photoanodes for high power conversion efficiency in quasi-solid dye-sensitized solar cells. *Appl. Surf. Sci.*, 496, 143646.
- Rosenbluth, M. L., Lewis, N. S. (1986). Kinetic studies of carrier transport and recombination at the n-silicon methanol interface. *Journal of the American Chemical Society*, 108(16), 4689–4695. doi:10.1021/ja00276a001
- Sark, W. G. J. H. M., Meijerink, A., Schropp, R. E. I. (2012). Solar spectrum conversion for photovoltaics using nanoparticles. Fthenakis (ed.), third generation photovoltaics. Intech: Columbia, USA.
- Sampaio, P. G. V., Gonzalez, M. O. A. (2017). Photovoltaic solar energy: Conceptual framework. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 74, 590–601.
- Schneemann, A., Bon, V., Schwedler, I., Senkovska, I., Kaskel, S., Fischer, R. A. (2014). Flexible metal–organic frameworks. *Chemical Society Reviews*, 43, 6062-6096.
- Shockley, W., Queisser, H. J. (1961). Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells. *Journal of Applied Physics*, 32(3), 510–519.
- Shubbak, M. H. (2019). Advances in solar photovoltaics: Technology review and patent trends. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 115, 109383.
- Silva Filho, J. C., Venancio, E. C., Silva, S. C., Takiishi, H., Martinez, L. G. and Antunes, R. A. (2020). A thermal method for obtention of 2 to 3 reduced graphene oxide layers from graphene oxide. *SN Appl. Sci.*, 2, 1–8.
- Sinha, D., De, D., Goswami, D., Ayaz, A. (2018). Fabrication of DSSC with nanostructured ZnO photo anode and natural dye sensitizer. *Materials Today: Proceedings*, 5(1), 2056–2063.
- Song, J., Wang, X., Chang, C. T. (2014). Preparation and characterization of graphene oxide. *Journal of Nanomaterials*, 1–6. doi:10.1155/2014/276143
- Sönmezoğlu, S., Koç, M., Akın, S. (2012). İnce film üretim teknikleri. *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 28(5), 389-401.
- Sönmezoğlu, S., Akyürek, C., Akış, H. (2014). Modification of juglon dye as a sensitizer in dye-sensitized solar cells. *IET Optoelectronics*, 8(6), 270- 276.
- Spoerke, E. D., Small, L. J., Foster, M. E., Wheeler, J., Ullman, A. M., Stavila, V., Rodriguez, M., Allendorf, M. D. (2017) MOF-sensitized solar cells enabled by a pillared porphyrin framework. *J Phys Chem C*, 121(9), 4816–4824. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b11251>
- Sugathan, V., John, E., Sudhakar, K. (2015). Recent improvements in dye sensitized solar cells: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 52, 54– 64.
- Sun, X., Li, Y., Dou, J., Shen, D., Wei, M. (2016) Metal-organic frameworks derived carbon as a high-efficiency counter electrode for dye-sensitized solar cells. *J Power Sources*, 322, 93–98. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.05.025>
- Swami, R. (2012). Solar cell. *International Journal of Scientific And Research Publications*, 7(2), 1-5.

- Sze, S.M., Kwok, K. N. (2007). *Physics of semiconductor devices*. Third Edition, John Wiley & Sons Publication: Hoboken. doi:10.1002/0470068329
- Tian, Y. B., Wang, Y. Y., Chen, S. M., Gu, Z. G., Zhang, J. (2019). Epitaxial growth of highly transparent metal–porphyrin framework thin films for efficient bifacial dye-sensitized solar cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 12, 1078–1083.
- Tiwari, A., Sharon, M., Boukherroub, R. (2014). *Solar cell nanotechnology*. Wiley: USA.
- Tranchemontagne, D. J., Hunt, J. R., Yaghi, O. M. (2008). Room temperature synthesis of metal-organic frameworks: MOF-5, MOF-74, MOF-177, MOF-199, and IRMOF-0. *Tetrahedron*, 64, 8553–7.
- Uğur, A. (2021). Metal katkılı TiO₂ bileşenli boya duyarlı güneş hücrelerinin (DSSCs) üretimi ve parametrelerinin belirlenmesi, Doktora tezi. Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Van, Türkiye.
- Uğur, A., Gencer Imer, A., Gülcan, M., Kaya, E., Karatas, Y. (2022). Improved efficiency in dye sensitized solar cell (DSSC) by nano-MIL-101(Cr) impregnated photoanode. *Zeitschrift für Naturforsch. A.*, 77, 93–104.
- Uğur, A., Gencer Imer, A., Gülcan, M. (2022). Enhancement in the photovoltaic efficiency of dye-sensitized solar cell by doping TiO₂ with MIL-101 MOF structure. *Mater. Sci. Semicond. Process*, 150, 106951.
- Vinodha, G., Shima, P. D., Cindrella, L. (2019). Mesoporous magnetite nanoparticle-decorated graphene oxide nanosheets for efficient electrochemical detection of hydrazine. *J. Mater. Sci.*, 54, 4073–88.
- Wang, S. J., Alavi, M. A., Karizi, F. Z., Tehrani, A. A., Yan, X. W., Morsali, A., Hu, M. L. (2021). A pillar-layered metal-organic framework based on pinwheel trinuclear zinc-carboxylate clusters; synthesis and characterization. *Mater. Lett.*, 287, 129261.
- Wang, Z. S., Cui, Y., Dan-oh, Y., Kasada, C., Shinpo, A., Hara, K. (2008). Molecular design of coumarin dyes for stable and efficient organic dye-sensitized solar cells. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(43), 17011–17017.
- Wang, S., Ye, B., An, C., Wang, J., Li, Q., Guo, H., Zhang, J. (2019). Exploring the coordination effect of GO@MOF-5 as catalyst on thermal decomposition of ammonium perchlorate. *Nanoscale research letters*, 14(1), 345.
- Wang, Q., Gao, F., Xu, B., Cai, F., Zhan, F., Gao, F., Wang, Q. (2017). ZIF-67 derived amorphous CoNi₂S₄ nanocages with nanosheet arrays on the shell for a high-performance asymmetric supercapacitor. *Chemical Engineering Journal*, 327, 387-396.
- Xie, Y., Huang, N., You, S., Liu, Y., Sebo, B., Liang, L., Fang, X., Liu, W., Guo, S., Zhao, X. Z. (2013). Improved performance of dye-sensitized solar cells by trace amount Cr-doped TiO₂ photoelectrodes. *J. Power Sources*, 224, 168–73.
- Yafeng, L., Caiyun, C., Xun, S., Jie, D., Mingdeng, W. (2014) Metal-organic frameworks at interfaces in dye-sensitized solar cells. *Chemosuschem* 7(9):2469–2472. <https://doi.org/10.1002/cssc.201402143>
- Yang, A. N., Lin, J. T., Li, C. T. (2021). Electroactive and sustainable Cu-MOF/PEDOT composite electrocatalysts for multiple redox mediators and for high-performance dye-sensitized solar cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 13, 8435–8444.
- Yella, A., Lee, H. W., Tsao, H. N., Yi, C., Chandiran, A. K., Nazeeruddin, M. K., Diau, E. W., Yeh, C. Y., Zakeeruddin, S. M., Grätzel, M. (2011). Porphyrin-sensitized solar cells with cobalt (II/III)–based redox electrolyte exceed 12 percent

- efficiency. *Science*, 334(6056), 629–34.
- Yoshikawa, K., Kawasaki, H., Yoshida, W., Irie, T., Konishi, K., Nakano, K., Uto, T., Adachi, D., Kanematsu, M., Uzu, H., Yamamoto, K. (2017). Silicon heterojunction solar cell with interdigitated back contacts for a photoconversion efficiency over 26%. *Nature Energy*, 2(5), 1–8.
- Zhang, D., Lanier, S. M, Downing, J. A., Avent, J. L., Lumc, J., Mchalea, J. L. (2008). Betalain pigments for dye-sensitized solar cells. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 195(1), 72-80.
- Zhang, Z., Huang, S., Xian, S., Xi, H., Li, Z. (2011). Adsorption equilibrium and kinetics of CO₂ on chromium terephthalate MIL-101. *Energy & Fuels*, 25(2), 835-842.
- Zhang, S. T. (2017). *Study of fluorine-doped tin oxide (FTO) thin films for photovoltaics applications*, Doktora tezi. Institut Photovoltaïque D'île-De-France-Fransa.
- Zhang, Y., Zhou, N., Zhang, K., Yan, F. (2017). Plasmonic copper nanowire@TiO₂ nanostructures for improving the performance of dye-sensitized solar cells. *J. Power Sources*, 342, 292–300.
- Zhang, W., Li, W., He, X., Zhao, L., Chen, H., Zhang, L., Tian, P., Xin, Z., Fang, W., Zhang, F. (2018), Dendritic Fe-based polyoxometalates@metal–organic framework (MOFs) combined with ZnO as a novel photoanode in solar cells. *J Mater Sci Mater in Electronics*, 29(2):1623–1629. <https://doi.org/10.1007/s10854-017-8073-1>
- Zhao, T., Li, S. H., Shen, L., Wang, Y., Yang, X. Y. (2018). The sized controlled synthesis of MIL-101(Cr) with enhanced CO₂ adsorption property. *Inorganic Chemistry Communications*, 96, 47–51. doi:10.1016/j.inoche.2018.07.036.
- Zhou, H., Wu, L., Gao, Y., Ma, T. (2011). Dye-sensitized solar cells using 20 natural dyes as sensitizers. *Journal of Photochemistry and Photobiology A:Chemistry*, 219, 188-194.



ÖZ GEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı : Esra KAYA

Eğitim Bilgileri

Lisans

Üniversite : Anadolu Üniversitesi

Fakülte : Fen Fakültesi

Bölüm : Fizik

Mezuniyet Yılı : 2014

Yüksek Lisans

Üniversite : Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi

Enstitü : Fen Bilimleri

Anabilim Dalı : Fizik

Mezuniyet Yılı : 2019

Akademik Yayınlar

- Imer, A. G., Kaya, E., Ocak, Y.S. (2018). The effect of Yttrium doping concentration on the structural properties of SnO nanostructured films. **International Conference on Physical Chemistry and Functional Materials, PCFM'18 (pp. 68)**, Elazığ, Turkey.
- Kaya, E., Imer, A. G. (2019). Metal katkılama ile ince film optik enerji aralığının modifikasyonu. **5th International Conference on Engineering and Natural Sciences, ISPEC (pp. 451-458)**, Van, Türkiye.
- Kaya, E., Imer, A. G. (2019). Organik arayüzeyin Au/n-Si aygıtın engel yüksekliğine etkisi. **5th International Conference on Engineering and Natural Sciences, ISPEC (pp. 459-465)**, Van, Turkey.
- Kaya, E. (2019). *Ultrasonik püskürtme yöntemi ile üretilen Y:SnO₂ nanoyapılı filmlerin fiziksel özelliklerinin belirlenmesi*, Yüksek Lisans tezi. Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Van, Türkiye.
- Imer, A. G., Kaya, E., Dere, A., Al-Sehemi, A. G., Al-Ghamdi, A. A., Karabulut, A., Yakuphanoglu, F. (2020). Illumination impact on the electrical characteristics of Au/Sunset Yellow/n-Si/Au hybrid Schottky diode. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 31(17), 14665–14673. <https://doi.org/10.1007/s10854-020-04029-8>.
- Gencer Imer, A., Haji Mahmood, O., Kaya, E., Ocak, Y. S. (2021). The effect of tin doping level on the physical properties and photocatalytic degradation of cadmium oxide nanostructured film. *Materials Today: Proceedings*, 46, 6960–6965. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.03.271>.
- Kaya, E., Uğur, A., Gencer Imer, A., Aycibin, M., Ocak, Y. S. (2021). Physical properties of ultrasonically spray deposited Yttrium-doped SnO₂ nanostructured films: supported by DFT study. *Applied Physics A*, 127(4), 288. <https://doi.org/10.1007/s00339-021-04460-6>.

- Uğur, A., Imer, A. G., Kaya, E., Karataş, Y., Gülcan, M. (2022). Improved efficiency in dye sensitized solar cell (DSSC) by nano -MIL-101(Cr) impregnated photoanode. *Zeitschrift Für Naturforschung A*, 77(1), 93–104. <https://doi.org/10.1515/zna-2021-0175>.
- Kaya, E., Imer, A. G. (2023). MOF-5 katkılı ve katkısız TiO₂ fotoanot ile DSSC üretimi ve performansı. **2nd International Conference On Contemporary Academic Research, ICCAR (pp. 1-5)**, Konya, Türkiye.
- Gencer Imer, A., Dere, A., Kaya, E., Al-Sehemi, A. G., Dayan, O., Al-Ghamdi, A. A., Yakuphanoglu, F. (2023). The photodetection properties of a ruthenium electro-optic device for organic material-based device industry. *Optical Materials*, 142, 114085. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2023.114085>.
- Kaya, E., Gencer Imer, A., Gulcan, M. (2025). Metal organic framework (MOF-5) and graphene oxide (GO) derived photoanodes for an efficient dye-sensitized solar cells. *Journal of Power Sources*, 626, 235811. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2024.235811>
- Kaya, E., Gencer Imer, A., Gulcan, M. (2025). Metal Organic Framework (ZIF-67) and Graphene Oxide (GO) Based Photoanodes for an Efficient Dye-Sensitized Solar Cells. *Journal of Alloys and Compounds*, JALCOM-D-24-13335, (Under Review).

VAN YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
LİSANSÜSTÜ TEZ ORJİNALLİK RAPORU

Tarih: 13/11/2024

Tez Başlığı: Metal Organik Kafes Yapı Katkılı Boya Duyarlı Güneş Hücrelerinin (DSSCs) Üretimi ve Güneş Pili Parametrelerinin Belirlenmesi

Yukarıda başlığı belirtilen tez çalışmamın, kapak sayfası, giriş, ana bölümler ve sonuç bölümlerinden oluşan toplam 112 (yüz on iki) sayfalık kısmına ilişkin, 13/11/2024 tarihinde şahsım/tez danışmanım tarafından Turnitin adlı intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtrelemeler uygulanarak alınmış olan orijinallik raporuna göre tezimin benzerlik oranı % 9 (yüzde dokuz) dur.

Uygulanan filtreler aşağıda verilmiştir:

- Kabul ve onay sayfası hariç,
- Teşekkür hariç,
- İçindekiler hariç,
- Simge ve kısaltmalar hariç,
- Gereç ve yöntemler hariç,
- Kaynakça hariç,
- Alıntılar hariç,
- Tezden çıkan yayınlar hariç,
- 7 kelimedenden daha az örtüşme içeren metin kısımları hariç (Limit match size to 7 words)

Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Lisansüstü Tez Orijinallik Raporu Alınması ve Kullanılmasına İlişkin Yönergeyi inceledim ve bu yönergede belirtilen azami benzerlik oranlarına göre tez çalışmamın herhangi bir intihal içermediğini; aksinin tespit edileceği muhtemel durumda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi ve yukarıda vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim.

Gereğini bilgilerinize arz ederim.

13/11/2024

İmza

Adı Soyadı: Esra KAYA

Öğrenci No: 18910001358

Anabilim Dalı: Fizik A.B.D

Programı: Doktora

Statüsü: () Yüksek lisans

(X) Doktora

DANIŞMAN
UYGUNDUR

ENSTİTÜ ONAYI
UYGUNDUR

Prof. Dr. Arife GENÇER İMER

