

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**PHYLOTACCA AMERICANA BİTKİSİNDEN ELDE
EDİLEN PİGMENTLERİN BOYA DUYARLI GÜNEŞ
PİLLERİNDE KULLANIMLARININ İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ömer Faruk TUTAR

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA
Enstitü Bilim Dalı : ANALİTİK KİMYA
Tez Danışmanı : Doç. Dr. İlkay ŞİŞMAN

Haziran 2019

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

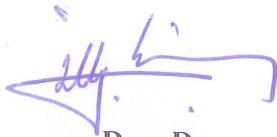
PHYLOTACCA AMERICANA BİTKİSİNDEN ELDE
EDİLEN PİGMENTLERİN BOYA DUYARLI GÜNEŞ
PİLLERİNDE KULLANIMLARININ İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Ömer Faruk TUTAR

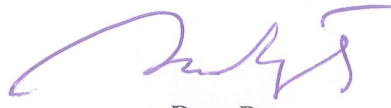
Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Enstitü Bilim Dalı : ANALİTİK KİMYA

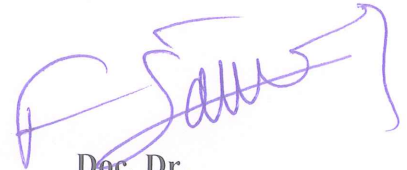
Bu tez 19/06/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği / oyçokluğu ile kabul edilmiştir.



Doç. Dr.
İlçay ŞİŞMAN
Jüri Başkanı



Doç. Dr.
Mehmet NEBİOĞLU
Üye



Doç. Dr.
Fatih SÖNMEZ
Üye

BEYAN

Tez içindeki tüm verilerin akademik kurallar çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, görsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uygun şekilde sunulduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezde yer alan verilerin bu üniversite veya başka bir üniversitede herhangi bir tez çalışmasında kullanılmadığını beyan ederim.

Ömer Faruk TUTAR

TEŞEKKÜR

Tez çalıőmam sırasında kıymetli bilgi, birikim ve tecrübeleri ile bana yol gösterici ve destek olan, her koőulda ilgisini ve önerilerini esirgemeyen değerli danıőman hocam Sayın Doç. Dr. İlkey ŞİŞMAN'a sonsuz teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Bu tez çalışmasında bana yardımcı olan Prof. Dr. Ahmet TUTAR'a, Doç. Dr. Mehmet NEBİOĞLU'na, teşekkür ederim.

Çalıőmalarım boyunca yardımlarını esirgemeyen değerli hocalarım ve arkadaşlarım Arő. Gör. Dr. Emre GÜZEL'e, Dr. Raőit Fikret YILMAZ'a, Dr. Yadięar ADİLOĞLU'na, Dr. Barıő SEÇKİN'e, Arő. Gör. Yavuz DERİN'e, Veysel DURMAZ'a, Akın ÖZDEMİR'e Büőra ALBAYRAK'a, Zahid ul İSLAM'a, teőekkürlerimi sunarım.

Bu günlere gelmemde büyük pay sahibi olan, yaőamım boyunca maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen ve koőulsuz yanımda olan aileme, annem Nurően TUTAR'a, babam Prof. Dr. Ahmet TUTAR'a, eőim Bahar TUTAR'a sonsuz teőekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR	i
İÇİNDEKİLER	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	iv
ŞEKİLLER LİSTESİ	vi
TABLolar LİSTESİ	vii
ÖZET	viii
SUMMARY	ix
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ	1
BÖLÜM 2.	
GÜNEŞ PİLLERİNİN TARİHSEL GELİŞİMİ	5
2.1. Güneş Pillerinin Tarihçesi	5
2.2. Boya Duyarlı Güneş Pillerinin Çalışma Prensibi	7
2.3. Boya Duyarlı Güneş Filmlerinin Bileşenleri.....	9
2.3.1. Yarı iletken metal oksit film.....	10
2.3.2. Elektrolit çözeltisi.....	10
2.3.3. Boyar maddeler (duyarlaştırıcılar).....	11
2.3.4. Karşıt elektrot.....	12
BÖLÜM 3.	
MATERYAL VE METOT	13
3.1. Materyal.....	13
3.2. Yöntem	14
3.2.1. Kullanılan cihazlar.....	14

3.2.2. Boyar maddelerin ekstaksiyonu	14
3.2.3. Boya duyarlı güneş pillerini oluşturan tabakaların hazırlanması.....	15
3.2.3.1. Cam alt tabakaların temizlenmesi.....	15
3.2.3.2. TiO ₂ yarı iletken tabakasının hazırlanması.....	15
3.2.3.3. Boya adsorplanması.....	16
3.2.3.4. Karşıt elektrot üretimi.....	16
BÖLÜM 4.	
ARAŞTIRMA BULGULARI	17
4.1. Doğal Boyaların Optik ve Yapısal Karakterizasyonu.....	17
4.2. Doğal Boyaların Elektrokimyasal Özellikleri.....	20
4.3. BDGP'lerin Fotovoltaik Performansı.....	21
4.4. BDGP'lerin Stabilitesi.....	25
BÖLÜM 5.	
TARTIŞMA VE SONUÇ.....	29
KAYNAKLAR	31
ÖZGEÇMİŞ	36

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

μm	: Mikrometre
BDGP	: Boya duyarlı güneş pili
CV	: Dönüşümlü voltametri
DI	: Deiyonize su
E_{0-0}	: Bant aralığı enerjisi
EIS	: Elektrokimyasal empedans spektroskopisi
eV	: Elektron volt
f	: Frekans
FF	: Doluluk faktörü
FT-IR	: Fourier Transform-İnfrared Spektroskopisi
FTO	: Flor katkılı kalay oksit F:SnO ₂
GDV	: Güç dönüşüm verimi
H ₂ PtCl ₆	: Hekzakloroplatinik Asit
HCl	: Hidroklorik Asit
HOMO	: En yüksek enerjili dolu moleküler orbital
$h\nu$: Işık (foton)
Hz	: Hertz
Γ/I_3^-	: İyodür/triiyodür redoks çifti
IPCE	: Foton-akım verimi oranı
J _{sc}	: Kısa devre akımı
J-V	: Akım-voltaj
LUMO	: En düşük enerjili boş moleküler orbital
mA	: Mili amper
NHE	: Normal hidrojen elektrot
nm	: Nanometre
Pt	: Platin

ŞBM	: Şekerciboyası meyvesi
ŞBS	: Şekerciboyası salkımı
TBABF ₄	: Tetrabütülamonyum Tetrafloroborat
TCO	: Şeffaf iletken Oksit
TiCl ₄	: Titanyum Tetraklorür
TiO ₂	: Titanyum Dioksit
UV-Vis	: Ultraviyola-görünür bölge
Voc	: Açık devre potansiyeli
η	: Pil verimi
$\lambda_{\text{baş}}$: Absorpsiyon başlangıç dalga boyu
λ_{maks}	: Absorpsiyon maksimum dalga boyu
Ω	: Ohm
τ_e	: Elektron ömrü

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1.	Boya duyarlı güneş pillerinin çalışma prensibinin şematik gösterimi.....	8
Şekil 3.1.	Şekerciboyası bitkisinin meyve ve salkım kısımları.....	13
Şekil 4.1.	ŞBM ve ŞMS boyaalarının çözelti (düz çizgiler) ve TiO ₂ filmi üzerindeki (kesikli çizgiler) spektrumları.....	18
Şekil 4.2.	Betalain molekülünün genel yapısı.....	19
Şekil 4.3.	Kurutulmuş ekstraktların FT-IR spektrumları.....	19
Şekil 4.4.	Doğal boyaaların 1. (düz çizgiler) ve 5. (noktalı çizgiler) tarama sonundaki dönüşümlü voltamogramları.....	20
Şekil 4.5.	Doğal boyaaların, TiO ₂ ve elektrolitin (I ⁻ /I ₃ ⁻) enerji seviyeleri.....	21
Şekil 4.6.	N719'dan imal edilmiş BDGP'nin J-V eğrisi.....	22
Şekil 4.7.	Doğal boyalardan üretilmiş BDGP'lerin J-V eğrileri.....	24
Şekil 4.8.	Doğal boyalardan üretilmiş BDGP'lerin IPCE eğrileri.....	24
Şekil 4.9.	BDGP'lerin Nyquist (a) and Bode (b) grafikleri.....	25
Şekil 4.10.	Güneş ışığına maruz bırakılan TiO ₂ üzerindeki doğal boyaaların absorpsiyon spektrumları.....	26
Şekil 4.11.	120 saate kadar ışına maruz bırakılan BDGP'lerin belli periyotlarda ölçülen verimleri.....	27
Şekil 4.12.	BDGP'lerin 120 saatlik ışına sonrası oluşan J-V eğrileri.....	27
Şekil 4.13.	Doğal boyaalarla duyarlaştırılmış fotoanotların ışına maruz bırakılmaları sonucunda dijital fotoğrafları.....	28

TABLolar LİSTESİ

Tablo 4.1.	Doğal boyaların optik ve elektokimyasal özellikleri.....	17
Tablo 4.2.	Doğal boyalardan yapılan BDGP'lerin fotovoltaiik parametreleri	22
Tablo 4.3.	BDGP'lerin 120 saatlik ışımaya sonrası fotovoltaiik parametreleri..	27



ÖZET

Anahtar kelimeler: Yenilenebilir enerji, doğal boyalar, betalain, boya duyarlı güneş pilleri, kararlılık.

Şekerciboyası bitkisinin (*Phytolacca americana*) meyvesinden (ŞBM) ve salkımından (ŞBS) ekstrakte edilen doğal boyalar, boya duyarlı güneş pillerinde (BDGP) fotoduyarlaştırıcı olarak kullanılmıştır. Tüm ekstraktlar saflaştırma ya da stabilizör eklenmesi gibi herhangi bir modifikasyon yapılmaksızın kullanılmıştır. Betalain ve prebetanin, ŞBM ve ŞBS ekstraktları için ana bileşikler olarak tespit edilmiştir. ŞBM ve ŞBS'nin ışın kullanım kapasitesine katkı sağlayan geniş absorpsiyon spektrumları verdikleri belirlenmiştir. BDGP'lerde yapılan testlerde en yüksek güç dönüşüm verimini (GDV) (% 3,04) ŞBS'nin gösterdiği ve bu verimi de ŞBM'nin (% 2,97) takip ettiği tespit edilmiştir. Öte yandan 120 saat boyunca güneş ışığına maruz bırakılan BDGP'lerin başlangıç verimlerine göre verimlerini ŞBM ve ŞBS için sırasıyla % 63 ve % 69 düzeylerinde korudukları gözlemlenmiştir.

INVESTIGATION OF PIGMENTS EXTRACTED FROM PHYTOLACCA AMERICANA PLANT FOR APPLICATIONS IN DYE-SENSITIZED SOLAR CELLS

SUMMARY

Keywords: Renewable energy, natural dyes, Betalain; dye-sensitized solar cells; photostability

Natural dyes extracted from fruit (FPA) and stalk (SPA) of pokeweed (*Phytolacca americana*) were used as photosensitizers for dye-sensitized solar cells (DSSCs). All the extracts were employed without any modifications, such as purifications or addition of stabilizers. Betalain and prebetanin were identified as the main components for FPA and SPA extracts. SPA and FPA displayed broader absorption spectra, which is beneficial to light harvesting capability. When tested in DSSCs, the highest power conversion efficiency (PCE) of 3.04% is obtained by SPA, and this followed by PCEs of 2.97, for FPA. On the other hand, after 120 h of sunlight irradiation, FPA and SPA retained the PCE values as 63% and 69% of the initial efficiencies.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

İnsanlığın var oluşundan günümüze kadar geçen zaman içinde evrenin vazgeçilmez en temel unsurlardan biri de enerjidir. Enerji insan için hayati derecede önceliğe sahiptir. Günümüzde gelişen teknoloji ile beraber sanayileşme ve dünya nüfusundaki hızlı artış beraberinde enerjiye duyulan ihtiyacı hızla arttırmaktadır. Günümüz koşullarında enerji en temel ihtiyaçlarımız arasında ilk sıralarda gelmektedir ve enerjisiz hayat neredeyse mümkün değildir. Dünyanın enerji gereksinimi her geçen gün artmaktadır. Buna karşılık bu ihtiyacı karşılayan fosil yakıt rezervleri ise yıllar içinde tükenmektedir. Yapılan bir araştırmaya göre 2000 yılına göre 2030 yılında dünyanın enerji ihtiyacı % 70 oranında artacaktır (Li ve ark., 2006). İnsanın sürekli enerjiye olan ihtiyacı, yeni enerji kaynakları arayışına sebep olmuştur.

Bilindiği üzere dünyamızda tüketilen enerjinin büyük bir kısmı petrol, doğal gaz ve kömür gibi fosil yakıtlardan sağlanmaktadır. Buna karşın, petrol ve doğal gaz rezervlerinin sırasıyla 2006 yılı itibariyle 40 ve 60 yıllık ömürleri kalmış durumdadır (Li ve ark., 2006). Üstelik bu yakıtların tüketiminin sebep olduğu küresel ısınma neticesinde iklim değişiklikleri ve doğal felaketler giderek artmaktadır. Örneğin, fosil yakıtların kullanılmasıyla sera gazları ve küresel ısınma gibi istenmeyen durumlar ortaya çıkmaktadır. Fosil yakıtlara alternatif olarak kullanılan nükleer enerji kaynaklarının toplumsal, çevresel ve ekonomik açıdan yüksek maliyetli oluşu ülkeleri kendi kaynaklarını daha etkin biçimde kullanmaya yöneltmiştir. Bilhassa, gelişen teknoloji ile beraber ortaya çıkan ihtiyaçlarımızdan dolayı, insanoğlu enerji üretimi ile ilgili bilimsel araştırmalarını, alternatif ve yenilenebilir enerji kaynaklarına yöneltmiştir.

Yenilenebilir enerji; insanoğluna ve doğaya zarar vermemesi sebebiyle ekolojik olarak vasıflandırılır, mevcut doğal kaynakların kullanımıyla tekrar tekrar

üretilebilen, sürdürülebilir enerji kaynağıdır. Yenilebilir enerji kaynakları petrol, kömür ve doğalgaz gibi fosil yakıtlara kıyasla üretimleri esnasında çok düşük seviyede CO₂ ürettikleri için çevreye yaptıkları olumsuz etki oldukça azdır. Fosil enerji kaynaklarının giderek tükenmesiyle, doğa dostu yenilenebilir enerji kaynaklarının önemi daha da artmaktadır. Başka bir deyişle günümüz dünyasında hem çevreci hem de sürdürülebilir enerji teknolojisinin geliştirilmesi zorunlu hale gelmektedir.

Ülkelerin, kendi vatandaşlarına ve dünya üzerinde yaşayan tüm canlılara daha yaşanabilir bir dünya sunabilmek için, öz kaynaklarından daha fazla enerji üretmeye yönelmeleri gerekmektedir. Enerjiden yararlanmak çağdaş bir insan hakkıdır. Bu nedenle, enerjinin tüm tüketicilere yeterli, kaliteli, sürekli, düşük maliyetli ve sürdürülebilir bir şekilde sunulması temel bir enerji politikası olmalıdır. Bu noktada doğanın tüm insanlığa adil ve eşitlikçi davrandığı yenilenebilir enerji kaynakları olan güneş ve rüzgâr kaynaklarından üretilen enerji, tüm insanlığın istifadesine sunulmalıdır. Enerji üretiminde ağırlık; yerli ve yenilenebilir enerji kaynaklarına verilmelidir. Enerji planlamaları, ulusal ve kamusal çıkarların korunmasını ve topluma yararın arttırılmasını, vatandaşların ucuz, devamlı ve güvenilir enerjiye kolaylıkla ulaşabilmesini hedeflemelidir.

Maalesef, ülkemiz yenilenebilir enerji üretiminde dünya standartlarının çok altında kalmış durumdadır. Hâlbuki ülkemiz, coğrafi konumu itibariyle yenilenebilir enerji kaynaklarının üretimine fazlasıyla elverişlidir. Özellikle de güneş, rüzgâr ve jeotermal ve hidroelektrik enerji üretimi üzerinde çalışmalar yapıldığı takdirde bu enerji türlerinden fazlasıyla faydalanılabilir.

Ülkemizin gelişmişlik düzeyini artırmak, enerjiye harcanan maliyetin azalması için yenilenebilir enerjiye önem verilmesi gerekmektedir. Çünkü fosil yakıtların giderek azalması yenilenebilir enerji kaynaklarını ülkeler için altın değerinde yapmıştır. Üstelik yenilenebilir enerjilerin doğaya zararlarının olmaması da bu enerjilerin cazipliğini arttırmaktadır. Türkiye şu an ve gelecek için yenilenebilir enerjilerden faydalanmak için daha fazla proje üretip, doğal kaynaklarından yenilenebilir enerji

üretmeye başlarsa, ülkemizin gelişmişlik seviyesi artacak ve çevreyi temiz tutarak bugünlere ve gelecek nesillerimize daha yaşanabilir bir ülke sunulacaktır.

Söz konusu enerji kaynaklarından biri olan hidrolik enerjisi yenilenebilir enerji kaynakları arasında en çok kullanılan enerji kaynağıdır. Hidroelektrik enerji, kaynağını akarsulardan alır. Amaç, nehirler üzerinde barajlar inşa ederek suyu büyük rezervuarlarda biriktirmek ve suyun potansiyel enerjisinden yararlanarak elektrik enerjisi üretmektir. Suyun akışı ile beraber oluşan kinetik enerji, inşa edilen barajlardaki türbinleri döndürerek elektrik enerjisine çevrilir. Hidroelektrik enerji tesisleri, suyun akış gücünün fazla olduğu yüksek konumlara inşa edildiği takdirde, üretim verimi yüksek olacaktır. Fakat bu enerji çeşidinin inşaat süresinin uzunluğu, yatırım maliyetinin yüksek oluşu ve yapıldığı yerdeki doğal yapıyı bozması gibi dezavantajları vardır. Jeotermal enerji ise kaynağı yeraltı suları olan yenilebilir bir enerji türüdür. Yer kabuğunun çeşitli derinliklerinde birikmiş olan ve sıcaklığı yeryüzü sıcaklığının üzerinde olan sıcak suyun kullanılmasıyla elde edilir. Diğer bir yenilenebilir enerji kaynağı olan rüzgâr gücünün teknoloji sayesinde önceden tahmin edilebilir olmasıyla birlikte bu yenilenebilir enerji türüne ilgi giderek artmış ve kullanımı daha etkin halde gelmiştir. Hidroelektrik enerjide olduğu gibi yüksek konumlara inşa edilen rüzgâr türbinleriyle havadan elde edilen kinetik enerji elektrik enerjisine çevrilmektedir.

Söz konusu yenilenebilir enerji kaynaklarından en dikkat çeken enerji kaynağı şüphesiz güneştir. Güneş enerjisini elektrik enerjisine dönüştürmek, doğal enerji kaynakları arasında enerjiyi çevirmede en uygun ve en çevreci yoldur. Çünkü Uluslararası Enerji Ajansı'na (IEA) göre, yeryüzüne 90 dakikada vuran güneş ışığı, tüm dünyanın bir yıllık enerji ihtiyacını karşılayacak miktardadır. Başka bir deyişle güneş enerjisini elektrik enerjisine çeviren güneş pilleri sayesinde yeryüzüne ulaşan güneş ışığının sadece % 0,1'inin kullanılması halinde bile dünyamızın ihtiyacı olan enerji karşılanabilmektedir (Gratzel, 2001). Nitekim IEA'ya göre 2050 yılında küresel elektrik enerjisi üretiminin % 11 gibi bir oranının güneş enerjisinden sağlanacağı öngörülmektedir. Bunun açık bir göstergesi olarak, başta Çin, ABD ve Japonya olmak üzere 2013 yılına göre 2014 yılında güneş enerjisi için yapılan

yatırımlar dünya genelinde % 25 oranında artmıştır. Güneş enerjisinde oldukça ileri seviyede olan Almanya, 2014 yılı sonunda güneş enerjisi kurulu gücünü 38200 MW' a çıkarmış durumdayken güneş kuşağı içinde yer alan ülkemizde yaklaşık 50 MW gücünde güneş santrali bulunmaktadır. Bilindiği üzere güneş enerjisi ülkemizde çoğunlukla sularının ısıtılmasında kullanılmaktadır. Oysa petrol ve doğal gaz bakımından büyük oranda dışa bağımlı olan ülkemizde söz konusu enerji kaynaklarına alternatif olarak güneş enerjisinden elektrik üretimi üzerine dönüşüm sağlandığı takdirde hem ekonomik hem de çevresel bakımdan olumlu kazanımlar elde edilecektir.

Tez çalışması kapsamında şekeriboyası bitkisinden (*Phytolacca americana*) ekstraksiyon yoluyla elde edilen pigmentlerin boya duyarlı güneş pillerinde (BDGP) fotoduyarlaştırıcı olarak kullanımları incelenmiştir. Günümüzde ticarileşen güneş pilleri, içerdikleri silisyumun hem pahalı hem de üretiminde toksik kimyasalların kullanılmasından dolayı dezavantajlıdır. Oysa bitki, meyve ya da sebze gibi doğal kaynaklardan elde edilen boya ya da pigmentlerden üretilecek olan BDGP'lerin hem metal içermemeleri hem de doğal olmalarından dolayı çevreci ve ekonomik güneş pilleri üretimi için alternatif fotoduyarlaştırıcı olarak kullanılabilirler. Gıda endüstrisinde kullanımı yaygın olan söz konusu bitkiden elde edilen pigmentlerin bildiğimiz kadarıyla BDGP'lerde kullanımına dair herhangi bir çalışma literatürde mevcut değildir. Tez kapsamında çeşitli çözücülerle bitkinin gövde ya da salkım kısımları ve meyveleri ekstrakte edilerek pigment çözeltileri elde edilmiştir. Pigmentlerin UV-Vis ve FT-IR spektrofotometrik yöntemleriyle yapıları aydınlatılmıştır. HOMO-LUMO enerji seviyeleri ise dönüşümlü voltametri (CV) tekniğiyle belirlenmiştir. Daha sonra söz konusu pigmentlerle duyarlaştırılan BDGP'ler üretilmiştir. Söz konusu BDGP'lerin fotovoltaiik performansları % güç dönüşüm verimi (GDV), % akım verimine ışığın oranı (% IPCE) ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) teknikleriyle belirlenmiştir.

BÖLÜM 2. GÜNEŞ PİLLERİNİN TARİHSEL GELİŞİMİ

2.1. Güneş Pillerinin Tarihçesi

Dünya üzerinde bulunan enerji formları arasında en sürdürülebilir ve yenilenebilir olan birincil kaynak güneş enerjisidir. Güneş ışığı; ısı, fotosentez enerjisi veya elektrik enerjisi gibi çeşitli enerji formlarına dönüşebilmektedir.

Biri anot biri katot olmak üzere iki zıt kutuptan oluşan ve güneşten gelen ışınları elektrik enerjisine dönüştüren cihazlara, güneş pili veya fotovoltaik cihaz denir. Güneş ışıklarını kullanarak elektrik enerjisine dönüştüren fotovoltaik piller, temiz enerjinin üretilmesinde, yenilenebilir ve sürdürülebilir kaynaklar arasında ümit veren aygıtlardandır (Green, 2000; Yamaguchi, 2001).

Fransız fizikçi Alexandre Edmond Becquerel, 1839 yılında yaptığı denemeler ile güneş ışıklarından yararlanarak elektrolit içerisinde bulunan anot ve katot arasındaki gerilim farklılıklarını gözlemlemiş ve fotovoltaik oluşumu somut bir şekilde ilk kez ortaya koymuştur (Prevenslik, 2003).

Adams ve Day, 1876 yılında selenyum (Se) kristalinde fotovoltaik olayı gözlemlemiş ve katı maddelerin de fotovoltaik etki oluşturabileceğini ispatlamıştır. Fritts, 1883 yılında, Se kristallerini ince altın tabakasıyla kaplayarak % 1,1 verime sahip bir fotovoltaik hücre üretmiştir. Sonraki yıllarda fotovoltaik etkiler Cu-CuO ile hazırlanan ince film yapılarında da gözlenmiştir (Würfel, 2005).

Albert Einstein, 1904 yılında fotovoltaik etki ile ilgili yaptığı kapsamlı teorik çalışmalar ile 1921 yılında Nobel bilim ödülünün sahibi olmuştur. Einstein'ın bu

teorik çalışmaları, Robert Millikan tarafından da denenmiş ve 1932 yılında Cd-Se yapısında fotovoltaik etkinin gözlemlendiğini açıklamıştır (Akman ve ark., 2013).

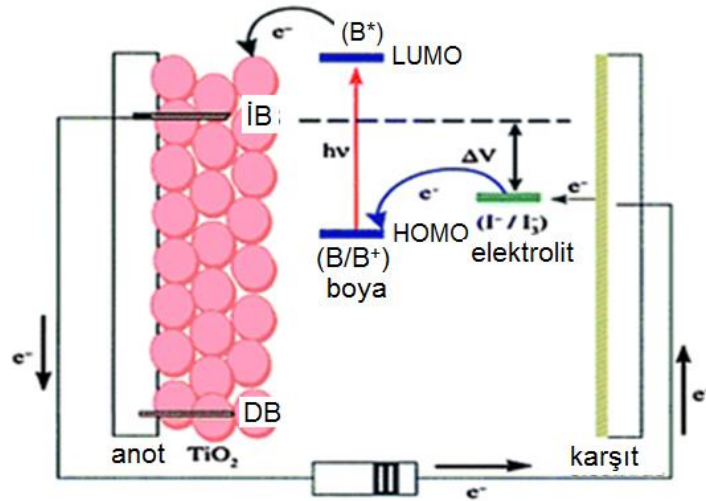
Güneş ışınlarının doğrudan kullanılmasıyla endüstriyel anlamda ilk kez enerji üretimi 1954 yılında silikon kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Chapin ve ark., 1954). Bu pilden % 6 verim elde edilmiştir ve o dönemde oldukça büyük ilgi görmüştür (Würfel, 2005). Silisyum kullanılarak üretilen fotovoltaik hücrelerden elektrik üretiminin ilk teknik uygulaması ise 1958 yılında Amerikan Vanguard-I uydusunda uygulanmıştır. Uzay çalışmalarında fotovoltaik hücre teknolojisinin kullanılması, fotovoltaik hücre teknolojisinin gelişmesinde önemli etki etmiş ve 1960'ların başında verimleri % 15'lere ulaşmıştır. 1985 yılında verimleri % 20'yi aşan yüksek verimli silikon güneş pilleri üretilmiştir (Akman ve ark., 2013). Fakat silikon içerikli olan güneş pillerinin maliyetinin yüksek olması, güneş pilleri yapımında kullanılan malzemelerin kaynak sıkıntısının olması, tabiata ve canlı hayatına zararlı olması gibi dezavantajları bilim insanlarını daha düşük maliyetli güneş pillerini araştırmaya yöneltmiştir.

Boya duyarlı güneş pilleri (BDGP), ilk kez Alman bilim adamı Prof. Dr. Michael Gratzel tarafından 1991 yılında İsviçre Federal Teknolojileri Enstitüsünde, silikon güneş pillerine alternatif olarak nano kristal yapıdaki TiO_2 kullanılarak geliştirilmiştir (O'Regan ve Gratzel, 1991). Daha sonra yine Michael Gratzel, 2000 yılında ince film halindeki TiO_2 içeren boyar maddeli güneş pili üretmiştir. Yapılan bu çalışmada BDGP'nin verimi % 10 olarak bulunmuştur (Gratzel, 2000).Boya duyarlı güneş pilleri, bitkilerdeki fotosentez olayının taklidi gibidir (Sauvage ve ark., 2010). Fotosentez esnasında gerçekleşen ışın absorpsiyonu ve elektron transferleri BDGP'lerde de aynı şekilde gerçekleşmektedir. BDGP'ler görünür bölge dalga boyları olan 350 ile 750 nm dalga boyu aralıklarındaki ışıkları absorplar (Tran ve ark., 2017).

2.2. Boya Duyarlı Güneş Pillerinin Çalışma Prensibi

Boya duyarlı güneş pillerinin çalışma prensibi, doğadaki fotosentez olayına benzer şekildedir (Sauvage ve ark., 2010). Klorofil pigmentleri tarafından yakalanan güneş ışıkları canlı yeşil bitkilerin yapraklarında bulunan kloroplast organelinde, CO₂ gazını, suyla karbonhidrat (glikoz) ve oksijene çevirir. BDGP’de, fotosentezde gerçekleşen bu temel durum örnek alınarak gerçekleştirilmektedir. BDGP’de boya molekülleri absorpladıkları ışık yardımıyla, pozitif ve negatif yük taşıyıcıları arasında enerji üretimi gerçekleşir.

Klasik bir BDGP, cam veya optik geçirgenliği olan flor katkılı kalay oksit (FTO) gibi karşılıklı 2 tane şeffaf iletken oksit (TCO) ile hazırlanır (Hagfeldt, 1995; Gratzel, 2000). Birinci TCO tabakası, nanokristal yarıiletken elektrotun (çoğunlukla TiO₂ yapılı) yüzeyine tutunmuş boyar maddelerden oluşan çalışma elektrodu ya da anot (working electrode), elektron transferini sağlayan elektrolit (I⁻/I₃⁻) ve genellikle platinin kullanıldığı karşıt elektrottan ya da katottan (counter electrode) meydana gelmektedir. BDGP’lerin çalışma prensibini Şekil 2.1’de verilen görselle açıklarsak; güneş ışınları ilk olarak optik geçirgenliği yüksek olan FTO’dan geçerek cam yüzeye kaplanmış TiO₂ üzerine adsorplanmış fotoduyarlaştırıcılara (boyar maddelere) ulaşır. Gelen güneş ışınları boyar malzeme tarafından absorplanır ve fotonlar boya malzemesindeki elektronları uyarırlar. Uyarılan elektronlar TiO₂ moleküllerinin iletim bandına ulaşırlar. İletim bandındaki bu elektron difüzyon yoluyla FTO’ya ulaşır. Sonra FTO’dan iletken bant üzerinden elektron devreye ulaşır. Alınan bu elektron, karşıt elektrota (platin kaplı FTO) ulaşır ve I⁻/I₃⁻ iyon çözeltisinde indirgenme gerçekleşir. Elektron kaybetmiş olan boya molekülü ise başlangıç durumuna dönmek için I⁻/I₃⁻ çözeltisinden bir elektron alır ve sistem döngüsü tamamlanmış olur (Matsui, 2004; Polo ve Iha, 2006; Chaoyan ve ark., 2007; Zhang ve ark., 2008; Chang ve Lo, 2010; Zhou ve ark., 2011; Park ve ark., 2013).



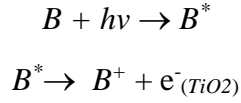
Şekil 2.1. Boya duyarlı güneş pillerinin çalışma prensibinin şematik gösterimi (Thomas ve ark., 2014)

BDGP sisteminde kullanılan, karşıt elektrot, dış devreden gelen elektronların tekrar redoks işlemini sağlayan elektrolit sıvısına iletilmesini sağlamaktır. Elektrolit olarak adlandırılan ve genellikle içerisinde I^-/I_3^- iyonları bulunan çözelti anod ve karşıt elektrotun arasına ilave edilir (Polo ve ark., 2004). BDGP'ler için elektronik iletkenliği sağlayan ve yüzeyinde nano boyutta parçacıklar içeren oksit tabaka önemlidir. ZnO ve SnO₂ oksitler geniş bant aralığına sahip olmasına rağmen, düşük maliyetli olması, elektriksel ve optiksel özelliğinin uygun olması ve üretiminin kolay olmasından dolayı en çok tercih edilen malzeme TiO₂'dir (Tennakone ve ark., 1999; Sayama ve ark., 1998).

Boya duyarlı güneş pilinden kaliteli bir fotovoltaik enerji elde edebilmek için pil içinde gerçekleşen kimyasal reaksiyonları adım adım takip etmek, elektron yük transfer mekanizmasını ve oluşan kinetik süreçleri bilmek gerekmektedir.

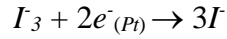
BDGP düzeneğinin belli bir dalga boyunda gelen ışığa maruz kalması neticesinde aşağıdaki sıra ile reaksiyonlar meydana gelir. Öncelikle anottaki (veya fotoanottaki) boya molekülü (B), üzerine gelen ışık ($h\nu$) ile uyarılmış hale (B^*) geçer. Daha sonra uyarılan boya elektronunu metal oksidin (TiO₂) iletim bandına aktarır (Mirshra ve ark., 2009; Thomas ve ark., 2014) (Şekil 2.1.).

Anot:

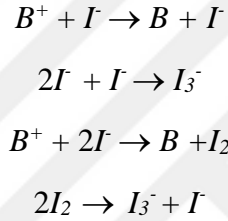


Daha sonra metal oksitteki elektron karşıit elektroda (veya katot) giderek elektrolitin indirgenmesini sağlar.

Katot:

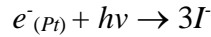


Bu esnada yükseltgenmiş boya ile elektrolit arasında aşağıdaki reaksiyonlar gerçekleşir.



Yapısı gereği boya duyarlı güneş pillerinde herhangi bir kimyasal üretim veya kayıp söz konusu değildir. Bundan dolayı oksitlenen boyalar tekrar eski hallerine dönüp yeniden uyarılarak elektron vermeye devam ederler.

Hücre:



Öte yandan elektrolit, hem elektron aldığı hem de verdiği için değişmeden ortamda kalır (Pelet ve ark., 2000; Boschloo ve Hagfeldt, 2009).

2.3. Boya Duyarlı Güneş Filmlerinin Bileşenleri

Boya duyarlı güneş pilleri, yarıiletken metal oksit film, duyarlaştırıcı boya, karşıit elektrot ve elektrolitten oluşur.

2.3.1. Yarıiletken metal oksit film

Yarıiletken metal oksit film, boya duyarlı güneş pillerinin negatif ucunu (anot) oluşturur. Bu kısımda saydam iletken oksit ince film kaplı iletken cam (TCO) ve yarıiletken katman (TiO_2) bulunur. Boya duyarlı güneş pillerinde kullanılacak yarıiletken oksit filmde genellikle görünür bölgede saydamlık sağlamak için geniş bant aralığı ve uyarılması halinde foto-korozyona karşı kararlılık olması istenir. BDGP'lerde kullanılan yarıiletken oksitler titanyum dioksit (TiO_2) (Haiying, 2004; Greg, 1998), çinko oksit (ZnO) (Law, 2005; Doh, 2011), niyobyum oksit (Nb_2O_5) (Toru, 2012) ve kalay dioksit (SnO_2) (Tosun, 2012) gibi malzemelerdir. Fakat düşük maliyetli olması, piyasada bol miktarda bulunması, toksik yapıda olmaması ve diğer yarıiletken oksitlerden daha yüksek performans göstermesinden dolayı en çok tercih edilen yarıiletken oksit, geniş bant aralıklı TiO_2 ($E_g \approx 3,2$ eV) olmuştur (Nwanya, 2011). TiO_2 'nin boya duyarlı güneş pillerinde üç ana görevi vardır. Bunlardan ilki, boyanın adsorplanabilmesi için yüzey alanı oluşturmak, ikincisi, uyarılan boyadan gelen elektronu kabul etmek ve üçüncüsü ise gelen elektronun iletken cam yüzeye iletimini sağlamaktır.

2.3.2. Elektrolit çözeltisi

Elektrolit içerisinde farklı iyonlar barındıran yükseltgenme ve indirgenmenin gerçekleştiği iletken sıvıdır. Boya duyarlı güneş pillerinin düzenli olarak çalışabilmesi için elektrolit tarafından boyar maddeye düzenli olarak elektron transferi sağlanması gerekmektedir. Boya duyarlı güneş pillerinde en çok kullanılan elektrolit, karışık elektrot ile fotoelektrot arasındaki elektron transferini sağlayan I^-/I_3^- (iyodür/tri-iyodür) redoks çiftidir. Elektrolitteki elektron transferi, iyot-iyodür dönüşümü ile sağlanmaktadır.

Boya duyarlı güneş pillerinde kullanılan elektrolitin yükseltgenme ve indirgenme sırasında kararlı yapıda olması, hızlı elektron transferi için redoks çiftlerinin hızlı şekilde indirgenip yükseltgenmesi, redoks potansiyelinin, termodinamik olarak

boyanın redoks potansiyeli ile uyumlu olması ve boya duyarlı güneş pillerinin diğer kısımları ile reaksiyona girmemesi gibi bazı temel özellikler aranmaktadır.

Boya duyarlı güneş hücrelerinde kullanılan elektrolitlerin bazı dezavantajları vardır. Bunlardan biri elektrolitlerin sıvı formlarda kullanılmasıdır. Sıvı haldeki elektrolitlerde sıcaklık değişimlerine bağlı olarak kararlılık problemleri ortaya çıkmaktadır. Düşük sıcaklıklarda elektrolit donabilir, güç üretimi durabilir ve potansiyel olarak fiziksel sorunlar oluşabilir. Yüksek sıcaklıklarda ise sıvı elektrolitte genleşme olabilir ve bu da üretilen panellerde hasarlar meydana getirebilir (Gratzel, 2001). Bu ve bunun gibi problemlerin üstesinden gelmek amacıyla araştırmalar sıvı elektrolitler yerine katı organik çözeltiler ve bunların karışımlarından oluşan yeni katı elektrolitler üzerine gerçekleştirilmektedir. Gratzel ve arkadaşlarının yaptıkları bir araştırmada üç farklı katının belli miktarda karıştırılmasıyla mükemmel kararlılık ve verim sağlanan eriyik bir elektrolitin elde edildiği bildirilmiştir (Deb, 2015).

2.3.3. Boyar maddeler (duyarlaştırıcılar)

Şüphesiz bir BDGP'nin fotovoltaiik performansı duyarlaştırıcı olarak adlandırılan ışın absorplayan boyaya bağlıdır (Abdou, 2013). Bir diğer ifade ile duyarlaştırıcıların, boya duyarlı güneş pillerindeki rolü, görünür ışığı soğurma ve kimyasal bağlar ile bağlandığı yarıiletken katmana (TiO_2) elektron sağlamaktır.

N719 ve N3 şeklinde adlandırılan rutenyum içeren boyalardan elde edilen BDGP'ler oldukça yüksek verimler göstermektedirler (Lai ve ark., 2008). Ancak bu boyaların rutenyumun nadir bir metal oluşundan dolayı pahalı olmaları, düşük sentez verimleri ve metal kirliliğine sebebiyet vermeleri gibi dezavantajları onların BDGP'lerde kullanımını kısıtlamaktadır (Huang ve ark., 2016). Bu noktada doğal boyalar ekonomik ve çevre dostu özelliklerinden dolayı metal içeren boyalara alternatif olabilirler. Öte yandan doğal boyalardan elde edilen BDGP'lerin en önemli dezavantajı ise güç ya da enerji dönüşüm verimlerinin düşük olmasıdır (Chang ve ark., 2010). Ancak verimlerinin boyaların maliyetine oranı metal içeren boyalara göre yüksektir (Furukawa ve ark., 2009).

Doğal boyalardaki başka bir problem ise ışın altında kolayca bozulmalarıdır (Dumbrava ve ark., 2012). Bu problemin çözümü için genellikle elde edilen ekstraktlara antioksidan eklenme işlemleri yapılmaktadır (Dumbrava ve ark., 2012). Ancak söz konusu işlemler BDGP üretiminde maliyeti artırmaktadır. Literatürde herhangi bir müdahale olmadan ışın altında doğal boyaların kararlılıklarının tespit edildiği çalışmalar oldukça az sayıdadır (Calogero ve ark., 2012; Fernando ve ark., 2008).

Etkin bir boyar maddenin görünür bölgede gelen ışığı yoğun soğurması, yarıiletken yüzeyine güçlü tutunabilmesini ve yarıiletken iletim bandı içine etkili elektron transferi gerçekleştirmesi beklenir (Tokumoto, 1999). Yüze tutunan boya moleküllerinin ışığa maruz bırakıldığında uzun süre dayanabilmesi ve yeterince kararlı olması gibi bazı özelliklere de sahip olması istenmektedir (Hagfeldt, 2000).

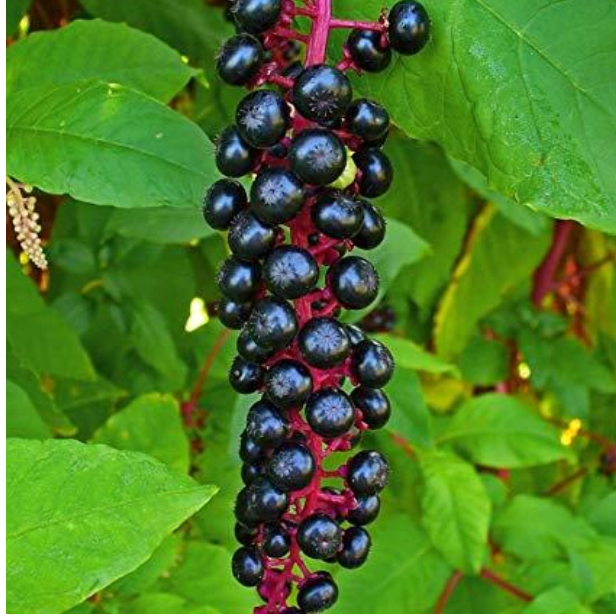
2.3.4. Karşıt elektrot

Karşıt elektrot, dış devreden gelen elektrotların redoks elektrolitine dönmesi için kullanılan bir transfer aracıdır. Karşıt elektrotların güneş pilleri üzerinden fotoakımı taşımak için iyi iletkenlik ve redoks çiftlerinin indirgenmesi için düşük gerilim sergilemeleri istenmektedir. Genellikle, BDGP'lerde tercih edilen karşıt elektrotlarda aranılan diğer özellikler ise yüksek değişim akım yoğunluğuna ve düşük yük transfer direncine sahip olmalarıdır. Platin (Pt), I_3^- indirgenmesi için uygun bir katalizör olmasından dolayı çok tercih edilir. Son zamanlarda, BDGP'de karşıt elektrot olarak kullanılabilecek ve düşük maliyetiyle platine alternatif olabilecek malzemeler arasında güçlü mekanik dayanımı, yüksek elektrik ve ısı iletkenliği, geniş yüzey alanı ve yüksek optik geçirgenliği özellikleriyle grafen öne çıkmaktadır (Akman ve ark., 2013).

BÖLÜM 3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

Tez çalışması kapsamında şekeriboyası (*Phytolacca americana*) bitkisinin meyvelerinden ve salkımından ekstraksiyon yolu ile elde edilen pigmentler fotoduyarlaştırıcı olarak TiO₂ üzerine adsorbe edilmiş ve bunlardan boya duyarlı güneş pilleri (BDGP'ler) üretilmiştir (Şekil 3.1). Tüm ekstraktlar saflaştırma ya da stabilizör eklenmesi gibi herhangi bir modifikasyon yapılmaksızın kullanılmıştır. Ekstrakte edilen pigmentlerin karakterizasyonları ve onlardan üretilen pillerin fotoelektrokimyasal testleri ile ilgili kısımlar alt bölümlerde detaylı bir şekilde açıklanmıştır.



Şekil 3.1. Şekeriboyası bitkisinin meyve ve salkım kısımları

3.2. Yöntem

3.2.1. Kullanılan cihazlar

Tüm elektrokimyasal çalışmalar için PARSTAT 2273 model potansiyostat/galvanostat (Princeton Applied Research) kullanılmıştır. Potansiyostat, elektrokimyasal işlemlerde referans elektrota göre çalışma elektrotunun potansiyelini ayarlayan bir elektronik cihazdır. Ekstraktlardaki fonksiyonel grupları analiz etmek için Perkin-Elmer FT-IR spektrofotometresi kullanılmıştır. UV-Vis spektrumları Shimadzu UV 2600 marka spektrofotometrede alınmıştır. BDGP'lerin fotovoltaiik karakterizasyonu ($J-V$), yukarıda belirtilen potansiyostat/galvanostat kullanılarak, bir güneş simülatörünün (96000, Newport, ABD) AM 1,5G aydınlatması altında ($100 \text{ mWcm}^{-2} = 1$ güneş) yapılmıştır. Boyaların en yüksek enerjili dolu moleküler orbitallerinin (HOMO) ve en düşük enerjili boş moleküler orbitallerinin (LUMO) enerji seviyeleri ise potansiyostat aracılığıyla gerçekleştirilen dönüşümlü voltametri (CV) tekniğiyle tespit edilmiştir. Foto-akım dönüşüm verimliliği (IPCE) spektrumları monokromatör (74004, Oriel, ABD) kullanılarak kaydedilmiştir. Fotovoltaiik ölçümler sırasında BDGP yüzeyine siyah bir maske ($0,196 \text{ cm}^2$) konularak anot yüzeyi haricinde başka yerlerden ışık girişi engellenmiştir. BDGP'lerin elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ise karanlık koşullar altında, oda sıcaklığında ve $0,1-10^5$ Hz aralığında gerçekleştirilmiştir.

3.2.2. Boyar maddelerin ekstaksiyonu

Phytolacca americana, bilinen ismi ile şekeriboyası bitkisi, ana vatanı Amerika olup, bu tez çalışmasında Sakarya ili Hendek ilçesi çevresinde kendiliğinden yetişmiş bitkilerden toplanarak laboratuvar ortamına getirilmiştir. Laboratuvarda bitkinin meyveleri salkımlarından ayrılmıştır. Bitkinin meyveleri ve salkımları ayrı ayrı saf su ile yıkanarak, 40°C 'de kurutulmuştur. Daha sonra kurutulan şekeriboyası meyvelerinden 15 gram tartılarak, hazırlanan 200 mL'lik % 90'lık etanol çözeltisi içinde bir parçalayıcı yardımıyla öğütülerek küçük parçalar haline getirilmiştir. Bu bitkiye ait salkımlar öğütme işlemi uygulanmaksızın 200 mL'lik % 90'lık etanol

içinde bekletilmiştir. Ekstraksiyon işlemi oda sıcaklığında 3 gün sürmüştür. Elde edilen ekstraktlardaki katı tortular süzülerek saf boya çözeltisi elde edilmiştir. Boyar maddelerin yapıları, FT-IR ve UV-Vis spektroskopisi teknikleriyle aydınlatılmıştır.

3.2.3. Boya duyarlı güneş pillerini oluşturan tabakaların hazırlanması

3.2.3.1. Cam alt tabakaların temizlenmesi

Boya duyarlı güneş pillerinin performansını etkilediğinden dolayı alt tabakaları oluşturan flor katkılanmış kalay oksit (FTO) kaplı camların temizliği oldukça önemlidir. Bundan dolayı kullanılan tabakaların temizliğine dikkat edilmelidir. Bu çalışmada ince film tabakası olarak Solaronix, (TCO22-15, $15 \Omega \text{ cm}^{-2}$) marka FTO kaplı camlar kullanılmıştır. 16 x 25 mm boyutlarında kesilen camlar, sırasıyla 0,1 M HCl, aseton ve izopropanol içerisinde ultrasonik işlemle temizlenmiş ve daha sonra deiyonize su (DI) ve etanol ile yıkanmıştır.

3.2.3.2. TiO₂ yarı iletken tabakasının hazırlanması

Kurutulduktan sonra, alt tabakanın iletken yüzeyine $0,196 \text{ cm}^2$ 'lik alan ve yaklaşık 50 μm derinliğe sahip bir yapışkan bant (Scotch™, 3M) uygulanmıştır. Bant kaplı substratlar, 70°C'de 30 dakika boyunca 0,04 M'lik sulu TiCl₄ çözeltisinde bekletilmiş ve DI ile durulanıp kurumaya bırakılmıştır. Daha sonra, bu alt tabaka üzerine bir TiO₂ macunu (Solaronix Ti-Nanoxide T/SP) cam baget yardımıyla homojen şekilde doctor blade yöntemi ile tatbik (yayma) edilmiştir. Bir süre beklenildikten sonra üzerindeki bant çıkarılmış ve TiO₂ kaplı film düzenli sıcaklık artışları ile 500°C'ye çıkarılmış ve bu sıcaklıkta 30 dakika boyunca tavlanma işlemine tabi tutulmuştur. TiO₂ kaplı filmler oda sıcaklığına gelinceye kadar beklenmiş ve çift katmanlı TiO₂ film elde etmek için yayma ve ısıtma işlemleri tekrarlanmıştır. Çift katmanlı TiO₂ filmin ortama kalınlığı profilometre cihazı (KLA Tencor P6) ile yaklaşık 12 μm olarak ölçülmüştür. Son olarak TiO₂ filmi oda sıcaklığına soğutulmuş, tekrardan 70°C'de 30 dakika boyunca 0,04 M'lik sulu TiCl₄ çözeltisinde bekletilmiş ve 30 dakika 500°C'de tavlanmıştır.

3.2.3.3. Boya adsorplanması

Bu aşamada bölüm 3.2.3.2.'de bahsedildiği şekliyle hazırlanan TiO₂ kaplı fotoanotlar, 80°C'ye kadar ısıtılarak, şekeriboyasının meyvelerinden ve sapından ekstrakte edilen boyar maddelere daldırılmış ve oda sıcaklığında 18 saat bekletilmiştir. Süre sonunda boya içerisindeki camlar etanol ile yıkanarak TiO₂ yüzeyine tutunmayan boya molekülleri uzaklaştırılmış ve oda sıcaklığında kurumaya bırakılmıştır. Böylelikle BDGP'lerin elektrot kısmının hazırlanması tamamlanmıştır.

3.2.3.4. Karşıt elektrot üretimi

BDGP'de karşıt elektrot olarak, H₂PtCl₆ çözeltisi (Platisol T, Solaronix) üzerine damlatılmış ve 450°C'ye kızdırılarak Pt kaplanmış FTO kaplı cam substratlar kullanılmıştır. Fotoanot ve karşıt elektrot arasında oluşabilecek kısa devreyi önlemek için seperatör olarak polimerden yapılmış ayırıcı (Solaronix, Meltonix 1170-25) ve bir elektrolit (Solaronix, Iodolyte HI-30) kullanılarak fotoanot ve karşıt elektrot fotovoltaiik testler için 100°C'de preslenerek sandviç yapıda birleştirilmiştir.

BÖLÜM 4. ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1. Doğal Boyaların Optik ve Yapısal Karakterizasyonu

Ekstrakte edilen doğal boya çözeltilerinin absorpsiyon spektrumları, boya­ların optik özelliklerini belirlemek için alınmış ve Tablo 4.1.'de de ilgili özellikler listelenmiştir. Şekil 4.1. incelendiğinde şekeriboyası meyvesi (ŞBM) ve salkımı (ŞBS) ekstraktlarının sırasıyla 540 ve 539 nm dalga boylarında absorpsiyon pik maksimumları verdikleri görülmektedir. Şekeriboyası meyvesinin başlıca bileşeninin bir betalain (Şekil 4.2.) olan prebetanin olduğu bilinmektedir (Schliemann ve ark., 1996). Buna karşın söz konusu bitkinin salkımları ise prebetaninin yanı sıra baskın olarak bir betanidin türevi (betanidin 5 O-[(5''-O-E-feruloyl)-2'-O-β-d-apiofuranosyl]-β-d-glucopyranoside) içerir. Tez kapsamında elde edilen absorpsiyon değerlerinin literatürdeki şekeriboyasının absorpsiyon değerleri ile uyum içinde olduğu söylenebilir (Schliemann ve ark., 1996). Ayrıca ŞBS ekstraktında yaklaşık 665 nm'de görülen küçük absorpsiyon piki ise klorofil için karakteristiktir ve ekstraktın klorofil içerdiğini göstermektedir.

Tablo 4.1. Doğal boya­ların optik ve elektrokimyasal özellikleri

Boya	λ_{maks} (nm) ^a	$\lambda_{\text{baş}}$ (nm) ^b	λ_{maks} (nm) ^c	HOMO (V vs. NHE) ^d	E_{0-0} (eV) ^e	LUMO (V vs. NHE) ^f
ŞBM	540	623	552	1,07	1,99	- 0,92
ŞBS	539	617	549	0,67	2,01	- 1,34

^a Boya çözeltilisinin maksimum absorpsiyon dalga boyu (λ_{maks}).

^b Boya çözeltilisinin başlangıç absorpsiyon dalga boyu ($\lambda_{\text{baş}}$).

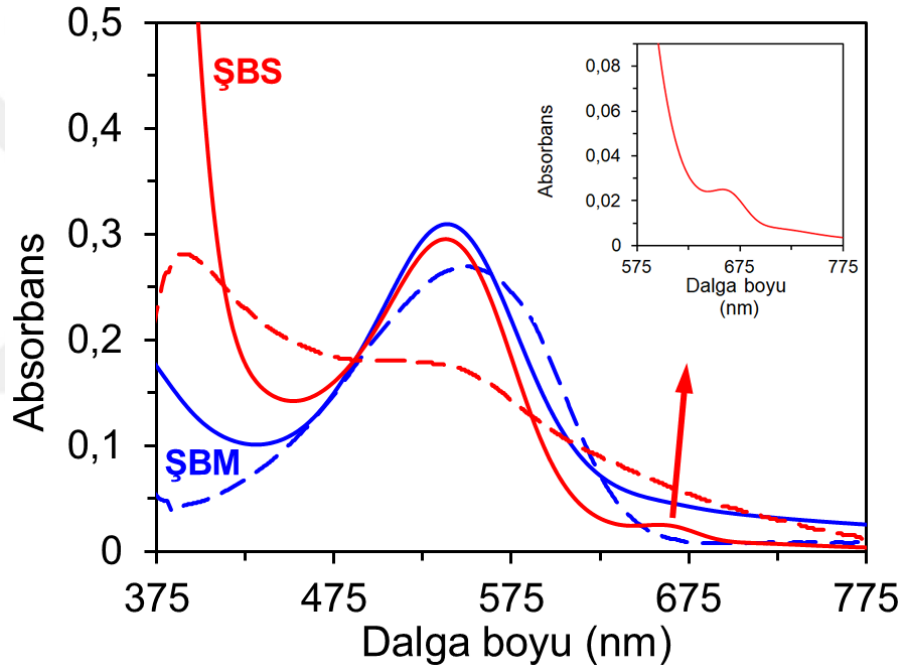
^c TiO₂ filmine adsorbe olan boyanın maksimum absorpsiyon dalga boyu (λ_{maks}).

^d HOMO seviyesi O₁ pikinin $E_{1/2}$ 'sinden hesaplandı. Fc/Fc⁺'nin $E_{1/2}$ 'si 0,35 V (vs. Pt disk) olarak bulundu. Buna göre O₁ pik potansiyelinden 0,35 V çıkarıldı ve çıkan değere Fc/Fc⁺'nin normal hidrojen elektroda (NHE) göre değeri olan 0,63 V eklendi.

^e E_{0-0} (bant aralığı enerjisi) $E_{0-0} = 1240/\lambda_{\text{baş}}$ eşitliğinden hesaplandı.

^f LUMO değeri $\text{LUMO} = \text{HOMO} - E_{0-0}$ eşitliğinden bulundu.

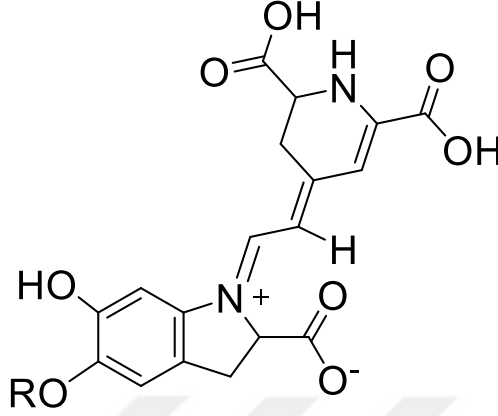
İki boyanın TiO_2 üzerindeki absorpsiyon spektrumları ise Şekil 4.1.'deki kesikli çizgilerle gösterilmektedir. Bu ölçümlerde, çift katmanlı TiO_2 içeren anot yerine tek katmanlı TiO_2 içeren anot kullanılmıştır. ŞBM ve ŞBS moleküllerinin absorpsiyon maksimumları çözelti halindeki absorpsiyon spektrumlarına göre sırasıyla 12 ve 10 nm kadar uzun dalga boyuna (kırmızıya) kaymıştır. Bu durum, betalain moleküllerindeki karboksilik fonksiyonel gruplar ile TiO_2 film arasındaki etkileşimden kaynaklanmaktadır (Calogero ve ark., 2010). (Soni ve ark., 2015). Çünkü söz konusu etkileşim neticesinde molekülün konjügasyonu artar ve böylece molekülün enerji seviyesinde azalma meydana gelir.



Şekil 4.1. ŞBM ve ŞMS boyalarının çözelti (düz çizgiler) ve TiO_2 filmi üzerindeki (kesikli çizgiler) spektrumları

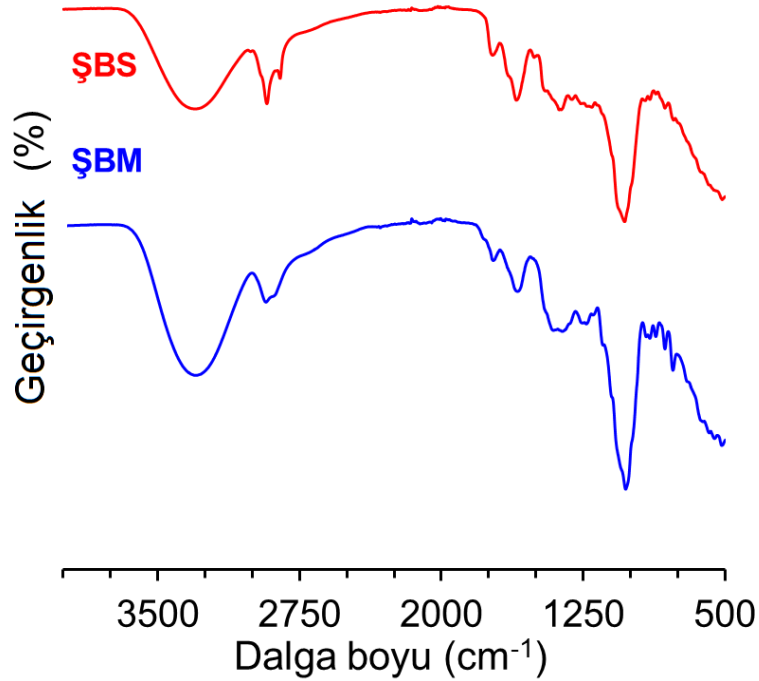
Şekerciboyasının meyve ve salkım kısımlarının kurutulmuş ekstraktlarının FT-IR spektrumları Şekil 4.3.'de verilmiştir. ŞBM ve ŞBS ekstraktlarının benzer spektral yapıya sahip oldukları görülmektedir. FT-IR spektrumlarına göre bu ekstraktlar $-OH$ gruplarına (3306 cm^{-1}), aromatik $-CH$ gerilme titreşimine (2925 cm^{-1}), $C=O$ grubu gerilme titreşimine (1724 cm^{-1}), aromatik halka titreşimine (1598 cm^{-1}), aromatik $C=C$ bağına (1449 cm^{-1}), CH gruplarına (1410 cm^{-1}), $S=O$ ve $C-O-S$ gruplarına (1255 ve 815 cm^{-1}), $C-O$ gerilmesine (1228 cm^{-1}), $C-O$ bağına (1022 cm^{-1}) ve 1,2- disubstituted benzenoid halkasına sahiptirler. (Cai ve ark., 1998; Huang ve ark., 2003; Ramamoorthy ve ark., 2016; Kumar ve ark., 2017). 1724 ve 775 cm^{-1} arasındaki

piklerin birçoğu betalain fonksiyonel gruplarına karşılık gelmektedir (Cai ve ark., 1998).



Şekil 4.2. Betalain molekülünün genel yapısı

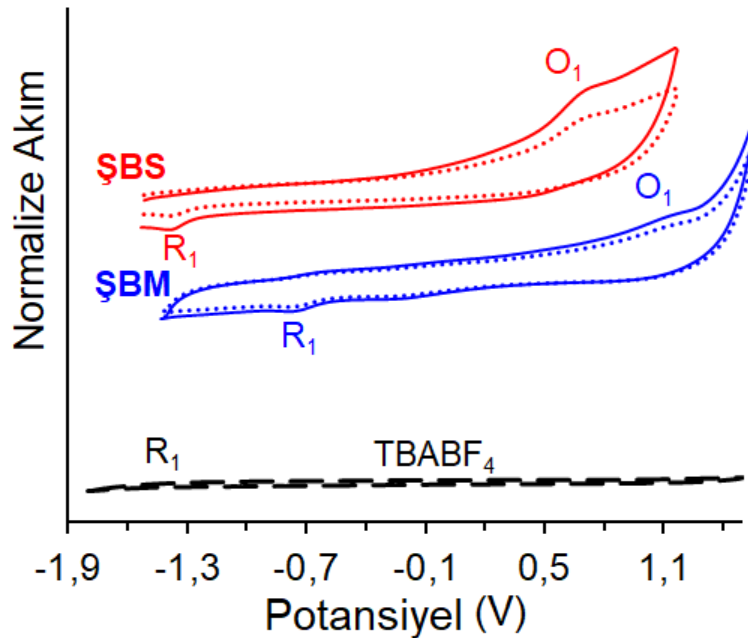
Diğer yandan, ŞBS ve ŞBM ekstraktlarının FT-IR spektrumlarındaki 1255 ve 812 cm^{-1} 'deki pik şiddetleri kıyaslandığında ŞBM'deki piklerin ŞBS'dekiler göre daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu da ŞBS ekstraktındaki prebetanin miktarının ŞBM'ye göre daha az olduğunu açıkça göstermektedir.



Şekil 4.3. Kurutulmuş ekstraktların FT-IR spektrumları

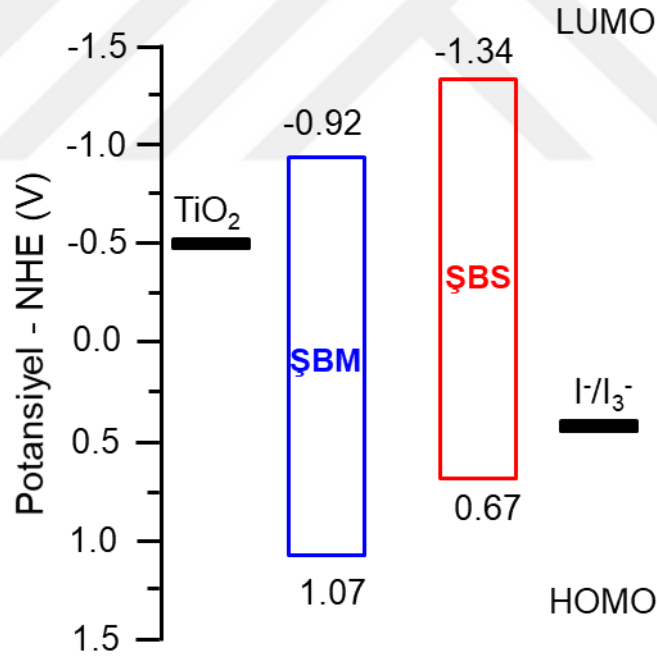
4.2. Doğal Boyaların Elektrokimyasal Özellikleri

Doğal boyaın elektrokimyasal özelliklerini, redoks kararlılıklarını ve boya moleküllerinin uyarılmış halden yarıiletkenin (TiO_2) iletkenlik bandına elektron transfer kabiliyetlerini ve elektron kabul etme kapasiteleri (rejenerasyon) dönüşümlü voltametri ile incelendi. Şekil 4.4.'te gösterilen dönüşümlü voltamogramlara (CV) ve optik özelliklere göre moleküllerin normal hidrojen elektroda (NHE) karşı yükseltgenme (oksidasyon) potansiyelleri ve HOMO-LUMO enerji seviyeleri Tablo 4.2.'de verilmiştir. Karşılaştırma amacıyla kör çözelti olarak sadece TBABF_4 içeren çözeltinin voltamogramı ilgili şeklin altında sunulmaktadır. Her iki doğal boyanın birer tane oksidasyon (O_1) ve redüksiyon (R_1) piki verdiği ve söz konusu piklerin dönüşümsüz olduğu görülmektedir. Redoks kararlılığının BDGP'lerin sürdürülebilirliği için gerekli olduğu bilinmektedir (Velusamy ve ark., 2015). Şekil incelendiğinde, CV eğrilerinin 5 döngüden sonra neredeyse hiç değişmediği ve bu yüzden söz konusu boyaın redoks kararlılıklarının oldukça iyi seviyelerde olduğu anlaşılmaktadır (Wu ve Zhu, 2013).



Şekil 4.4. Doğal boyaın 1. (düz çizgiler) ve 5. (noktalı çizgiler) tarama sonundaki dönüşümlü voltamogramları

Doğal boyaların HOMO ve LUMO enerji seviyeleri, oksidasyon potansiyelleri ve optik bant boşluklarından yararlanarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlara dayanarak, her iki boyanın da HOMO ve LUMO enerji seviyelerini gösteren diyagram, Şekil 4.4.'te sunulmuştur. Boyaların LUMO'su, etkili elektron transferi (enjeksiyon) elde etmek için NHE'ye göre, TiO_2 'nin iletkenlik bandından daha negatif olmalıdır (Ooyama ve Harima, 2012). Öte yandan, etkin bir boya rejerasyonu için, boyanın HOMO'su elektrolitin (I^-/I_3^-) redoks potansiyelinden en az 0,2-0,3 V daha pozitif olmalıdır (Ooyama ve Harima, 2012). Açıkça görülmektedir ki, tüm boyaların HOMO seviyeleri, elektrolitin potansiyelinden (NHE'ye göre 0,4 V) yeterince pozitifdir. Bu da oksitlenmiş boyaların elektrolit tarafından tekrar kazanılmasını mümkün kılar. Benzer şekilde boyaların LUMO seviyeleri, TiO_2 'nin iletkenlik bandına (NHE'ye göre -0,5 V) göre yeterince negatif olup, elektron enjeksiyon işleminin termodinamik olarak mümkün olduğu görülmektedir.

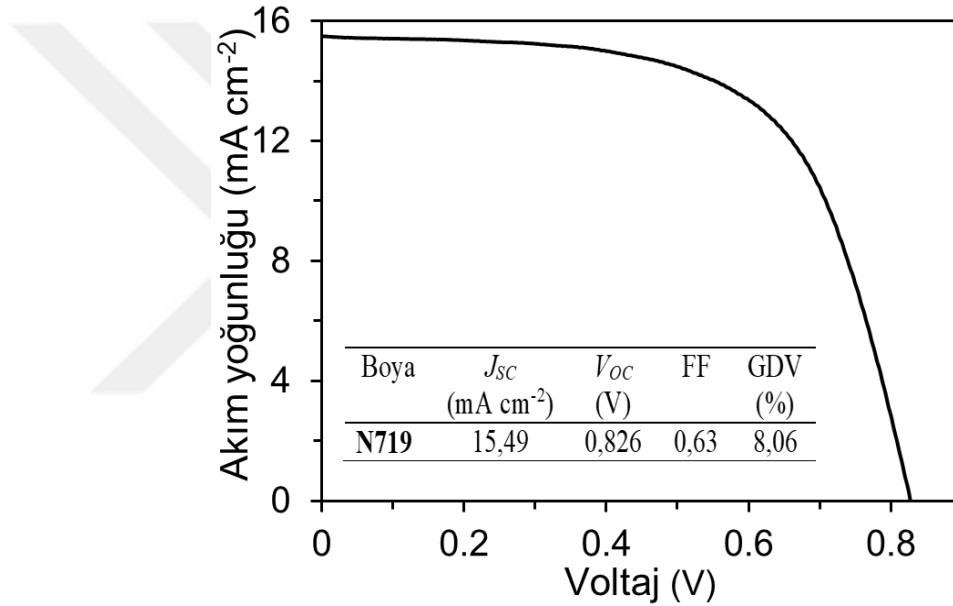


Şekil 4.5. Doğal boyaların, TiO_2 ve elektrolitin (I^-/I_3^-) enerji seviyeleri.

4.3. BDGP'lerin Fotovoltaik Performansı

Sırasıyla N719 ve doğal boyalardan hazırlanan BDGP'lerinin $J-V$ eğrileri Şekil 4.6. ve Şekil 4.7.'de gösterilmektedir. Doğal boyaların söz konusu eğrilerinden elde edilen

fotovoltaik parametreleri ise Tablo 4.2.'de sunulmaktadır. Her bir boya için verilen fotovoltaik sonuçlar aslında söz konusu boyadan elde edilen en az 3 BDGP'nin fotovoltaik sonuçlarının ortalamasıdır. % IPCE eğrileri de Şekil 4.8.'de gösterilmektedir. Karşılaştırma amacıyla Boya içermeyen TiO₂ güneş pilinin fotovoltaik performansı da test edilmiştir. Kısa devre fotoakım yoğunluğu (J_{SC}), açık devre gerilimi (V_{OC}) ve hücrelerin dolum faktörü (FF) sırasıyla 8,61 ve 8,93 mA cm⁻², 0,632 ve 0,608 V ve 0,53 ve 0,57 FF şeklinde elde edilmiştir. Doğal boyaların genel güç ya da enerji dönüşüm verimleri (GDV) % 2,97 ve % 3,04'e karşılık gelirken, ticari N719 boyası ile hazırlanan BDGP için bu değer % 8,06 olarak ölçülmüştür.



Şekil 4.6. N719'dan imal edilmiş BDGP'nin J - V eğrisi

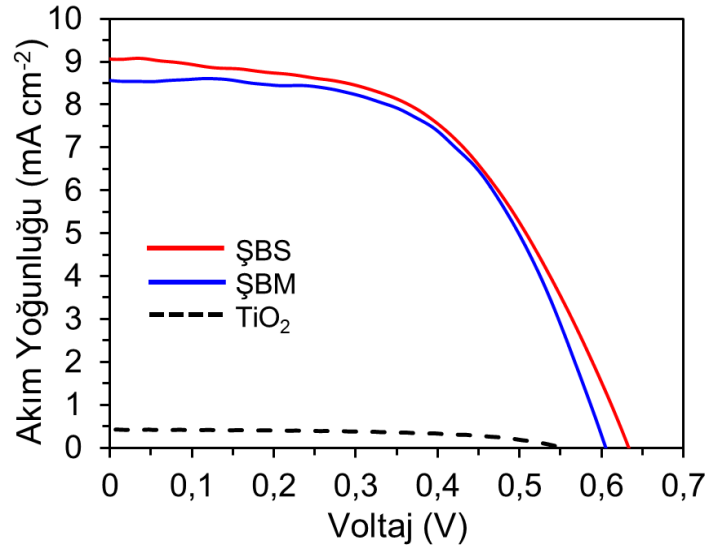
Tablo 4.2. Doğal boyalardan yapılan BDGP'lerin fotovoltaik parametreleri

Boya	IPCE eğrisinden elde edilen akım yoğunluğu (mA cm ⁻²)	J_{SC} (mA cm ⁻²)	V_{OC} (V)	FF	GDV (%)
ŞBM	8,61	8,57	0,608	0,57	2,97
ŞBS	8,93	9,08	0,632	0,53	3,04

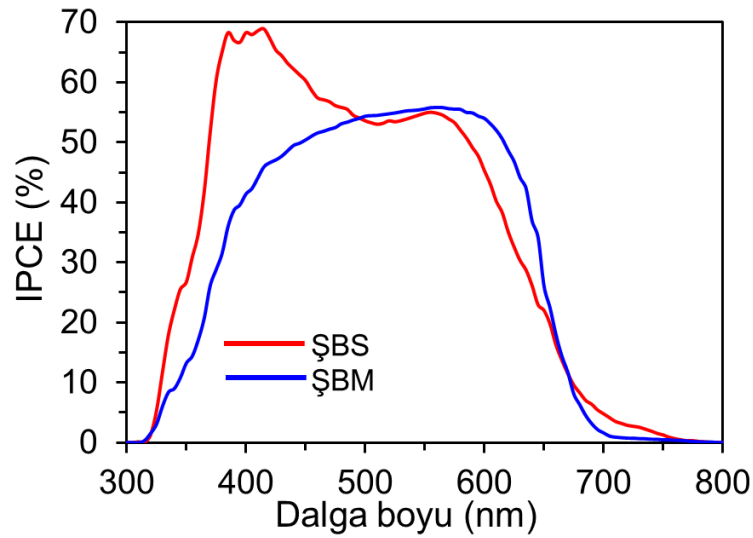
Doğal boyaların N719 boyasına kıyasla daha düşük verimleri, doğal boya molekülleri üzerindeki pozitif yüklü N⁺'nın ışık altında boyaların uyarılan elektronlarının durulmasını (rekombinasyon) hızlandırmasından kaynaklanıyor olabilir (Kisserwan ve ark., 2012). Cihaz performanslarını optimize etmek için, TiO₂ kaplı anotlar ayrıca saf metanol, saf etanol, %10-20 deionize su içeren etanol ve pH 1,0 ve 4,0'da asitlendirilmiş etanol çözeltileri gibi farklı çözelti şartlarında boya molekülleriyle

kaplanmış ve bunlardan da BDGP'ler üretilmiştir. Ancak, bu şartlarda üretilen pillerin deney kısmında ekstrakte edilen boyalarla hazırlanan BDGP'lere göre daha düşük performans gösterdiği bulunmuştur. Ayrıca, GDV, TiO₂ fotoanotun boya çözeltisine daldırma süresinin bir fonksiyonu olarak incelenmiştir. Buna göre 3 saatlik daldırma süresi ile üretilen pillerin GDV değerlerinin maksimum GDV'lerin % 75 ile 84'ü arasında olduğu görülmüştür. 16 ile 20 saat gibi sürelerde ise ulaşılan değerlerin neredeyse aynı kalmalarına rağmen 20 saatten daha uzun süreli daldırma neticesinde ise verimlerde düşmeler görülmüştür. Bu durum 20 saatten daha uzun sürelerde elektrot yüzeyinde boya moleküllerinin fazla birikmesinden dolayı agregasyon olduğunun açık bir delilidir (Ambre ve ark., 2013). Bu nedenle, boyalar için en uygun daldırma süresi 18 saat olarak belirlenmiştir. ŞBS, ŞBM'ye göre biraz daha yüksek fotovoltaik performans göstermiştir. Bunun ŞBS'deki klorofilden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Boyalardan elde edilen BDGP'lerin IPCE spektrumları Şekil 4.8.'de gösterilmiştir. ŞBM ve ŞBS için başlangıç dalga boyları sırasıyla 670 ve 680 nm'dedir. BDGP'lerin IPCE spektrumlarının aynı boyaların TiO₂ filmi üzerindeki absorpsiyon davranışları ile iyi bir uyum içinde olduğu söylenebilir. Açıkça, ŞBS ile hazırlanan BDGP'lerin IPCE değeri (420 nm'de % 69 ve 560 nm'de % 55), ŞBM (565 nm'de % 56) ile hazırlananlara kıyasla daha yüksektir. Beklendiği gibi, IPCE spektrumlarından entegre edilmiş J_{sc} değerleri, $J-V$ analizinden elde edilen değerlere yakındır (Tablo 4.2.). Sonuç olarak, IPCE sonuçları fotovoltaik sonuçların güvenilir olduğunu göstermektedir.



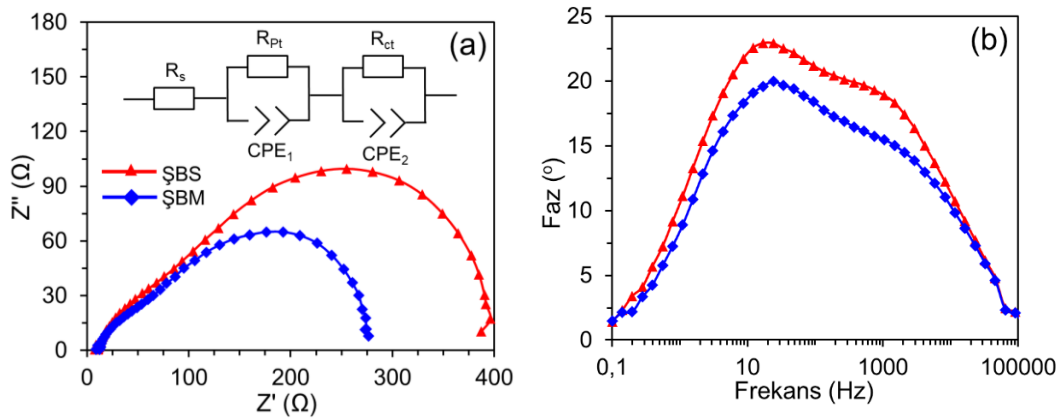
Şekil 4.7. Doğal boyalardan üretilmiş BDGP'lerin $J-V$ eğrileri



Şekil 4.8 Doğal boyalardan üretilmiş BDGP'lerin IPCE eğrileri

TiO₂/boya/elektrolit ve Pt karşıt elektrot/elektrolit olmak üzere iki ara yüzde yük transferleri EIS tekniği ile - 0,55 V'ta gerçekleştirildi. Nyquist ve Bode grafikleri ve BDGP'leri için eşdeğer devre Şekil 4.9.'da gösterilmektedir. Nyquist grafikleri, sırasıyla yüksek ve düşük frekanslarda (ya da düşük ve yüksek dirençlerde) biri küçük diğeri büyük olan iki adet yarım çember içermektedir. Ayrıca her iki grafikte de seriler direnci (R_s) mevcuttur. Bu çemberler sırasıyla, Pt karşıt elektrot/elektrolit (R_{Pt}) ve TiO₂/boya/elektrolit (R_{ct}) ara yüzlerindeki yük transfer dirençlerine karşılık gelmektedirler. Açıkçası, BDGP'ler benzer R_s (9,1 ve 10,5 Ω) ve R_{Pt} (45,6 ve 78,2 Ω)

değerleri göstermektedir. Bu durum, aynı elektrot malzemesi ve aynı elektrolit kullanılmasından kaynaklanıyor olabilir. Bilindiği üzere, karanlık şartlar altında TiO_2 'den taşınan elektronlar elektrolitle reaksiyona girer. Bu esnada Pt karşıt elektrotta ise I^- oksitlenerek I_3^- dönüşür. Buna göre ŞBM'ye göre ŞBS'de elde edilen büyük R_{ct} , TiO_2 'ye aktarılan elektronun dış devre yerine elektrolitteki elektron alıcısına (I_3^-) gitmesinin (elektron rekombinasyonu) ŞBM'dekine göre daha çok baskılandığını ve bunun neticesinde de daha büyük voltaj meydana geldiğini açıkça göstermektedir. Nitekim R_{ct} , değerleri arasındaki ŞBS (269,3 Ω) > ŞBM (208,1 Ω) şeklindeki sıralama V_{oc} değerleri arasındaki ŞBS (0,632 V) > ŞBM (0,608 V) şeklindeki sıralamayla uyum halindedir. Bode eğrilerinde (Şekil 4.9.b) düşük frekanstaki pikler TiO_2 /boya/elektrolit ara yüzündeki elektronların transfer prosesleriyle ilgilidir. Söz konusu piklerden frekansı daha düşük olanı ŞBS'ye aittir. Buna göre ŞBS'nin elektron yaşam ömrü ŞBM'den büyüktür. Başka bir deyişle söz konusu boyalardan elde edilen BDGP'lerin elektron yaşam ömürleri ile V_{oc} 'leri doğru orantılıdır.



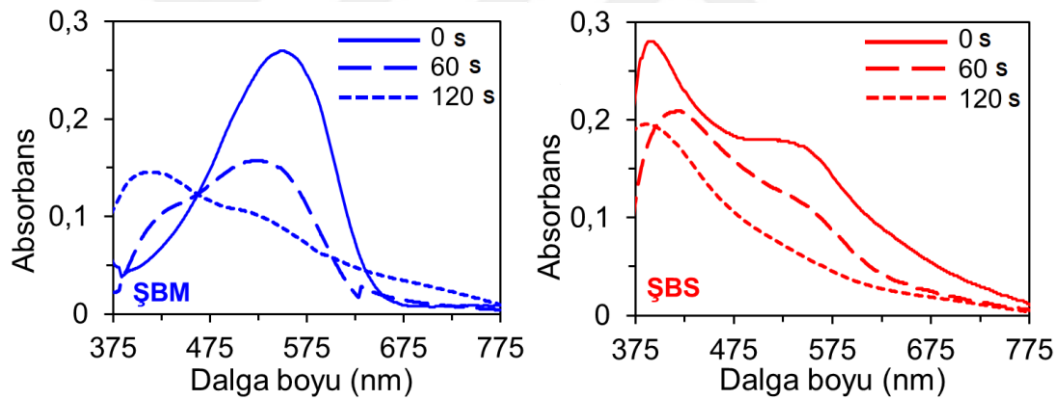
Şekil 4.9. BDGP'lerin Nyquist (a) and Bode (b) grafikleri.

4.4. BDGP'lerin kararlılıkları

Fotoanot üzerindeki duyarlaştırıcının güneş ışığına maruz kaldıktan sonra renginin solması doğal boyaların düşük fotokararlılığının kanıtıdır. Bu da muhtemelen TiO_2 'nin katalitik bozundurma etkisinden kaynaklanmaktadır (Calogero ve ark., 2010; Dumbra ve ark., 2012). Diğer bir ifade ile, bir fotokatalizör olan TiO_2 , güneş ışığını absorplar ve yakınında bulunan boyayı parçalayan serbest radikaller meydana getirir

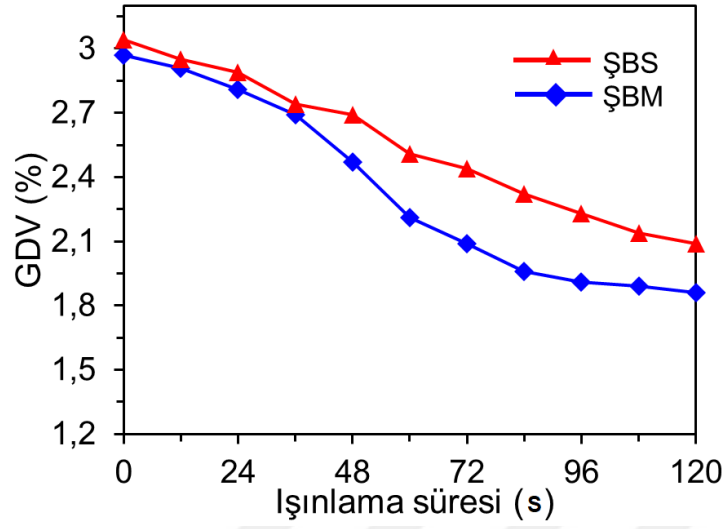
(Prabavathy ve ark., 2017). Her iki boyanın da fotokararlılığını inceleyebilmek için TiO_2 fotoanotu üzerindeki absorpsiyon spektrumları, simülatör kullanılarak belli ışınlama sürelerinden sonra kaydedildi.

Simüle edilmiş güneş ışığına maruz kalan doğal boya adsorbe edilmiş TiO_2 üzerindeki boyaların zamanla meydana gelen spektral değişiklikleri Şekil 4.10.'da gösterilmektedir. ŞBM ve ŞBS'nin absorpsiyonları, simüle edilmiş güneş ışığına 120 saat maruz kaldıktan sonra neredeyse kaybolmuştur. ŞBM ve ŞBS'nin ışımaya maruz kaldıktan sonra fotokatalitik bozulması fotoanot renginin solmasıyla da doğrulanmıştır. Söz konusu fotokatalitik bozunmalar TiO_2 üzerindeki boyaların renklerinin solması ya da açılmasıyla da rahatlıkla görülmektedir (Şekil 4.13.). Bu fotokararlılık testleri sonucu ŞBM ve ŞBS'nin sürdürülebilir BDGP uygulamalarına elverişli olmadıkları görülmüştür.

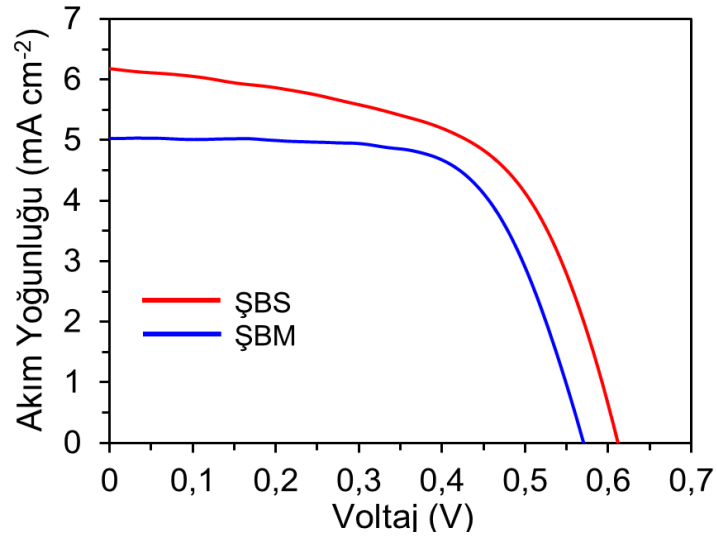


Şekil 4.10. Güneş ışığına maruz bırakılan TiO_2 üzerindeki doğal boyaların absorpsiyon spektrumları

Şekil 4.11., doğal boya duyarlı güneş pillerinin zamana bağlı olarak GDV değişimlerini göstermektedir. 120 saat ışığa maruz kaldıktan sonra $J-V$ eğrileri ve buna karşılık gelen fotovoltaik parametreler sırasıyla Şekil 4.12.'de ve Tablo 4.3.'te verilmiştir. ŞBM ve ŞBS'li BDGP'lerin güneş pili performansları 120 sonunda belirgin bir şekilde düşmüştür (sırasıyla % 37 ve % 31). Bu da Şekil 4.10.'daki sonuçları doğrulamaktadır. Bu sonuçlar fotokararlılığın boyanın moleküler yapısına bağlı olduğunu göstermektedir. Bu durumun ayrıntılı bir şekilde sebebinin anlaşılması için *in vitro* şartlarda boyaların antioksidan aktivitelerinin analizi gerekmektedir. Ancak böyle bir çalışma, bu tez kapsamı dışındadır.



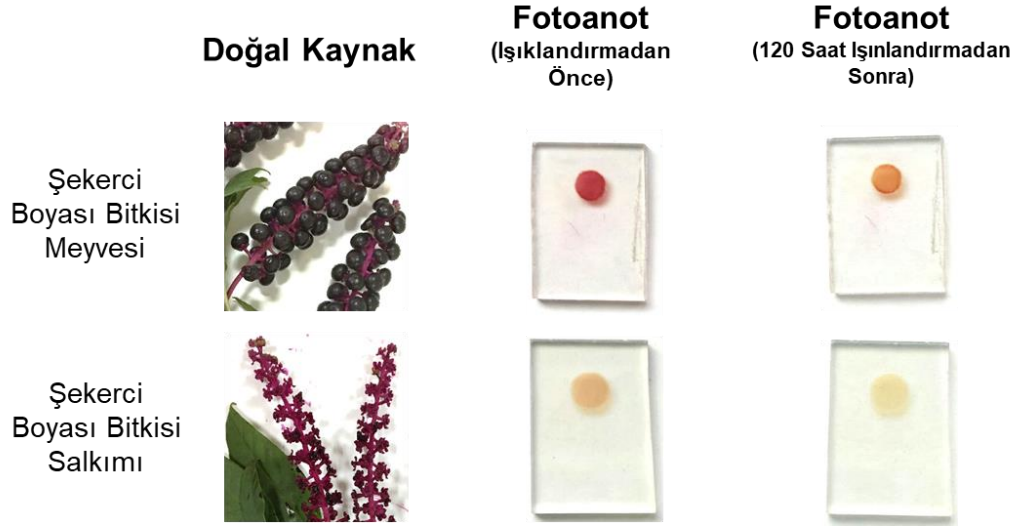
Şekil 4.11. 120 saate kadar ışına maruz bırakılan BDGP'lerin belli periyotlarda ölçülen verimleri.



Şekil 4.12. BDGP'lerin 120 saatlik ışına sonrası oluşan $J-V$ eğrileri

Tablo 4.3. BDGP'lerin 120 saatlik ışına sonrası fotovoltaik parametreleri

Boya	J_{sc} (mA cm ⁻²)	V_{oc} (V)	FF	GDV (%)
ŞBM	5,02	0,570	0,65	1,86
ŞBS	6,21	0,612	0,55	2,09



Şekil 4.13. Doğal boyalarla duyarlaştırılmış fotoanotların ışına maruz bırakılmaları sonucunda dijital fotoğrafları.

BÖLÜM 5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Söz konusu proje kapsamında ticari silikon ve metal içerikli sentetik boyalara göre hem ekonomik hem de çevre dostu olan doğal boyalarla BDGP üretimi ve testleri gerçekleştirilmiştir. Doğal boya kaynakları olarak seçilen şekeriboyası bitkisinin meyve ve salkım kısımları ile henüz BDGP üretimi ile ilgili literatürde bir çalışma söz konusu değildir.

Bu iki çıkış noktası çerçevesinde öncelikle doğal boyaların ekstraksiyonu ve yapı analizleri gerçekleştirilmiştir. Buna göre şekeriboyası meyvesinde ve şekeriboyası salkımında başlıca betalain bileşenlerinin sırasıyla prebetanin ve betanidin türevi olduğu tespit edilmiştir.

Söz konusu doğal boyalardan yapılan BDGP'ler içinde en yüksek verimi (% 3,04), absorpsiyon spektrumu en geniş olan betanidin türevinin sağladığı tespit edilmiştir.

Yapılan optik ve elektrokimyasal çalışmalar sonucunda meyveler ve salkımlardan elde edilen ekstraktlar ile orta derecede fotovoltaik performanslı, düşük maliyetli ve çevre dostu BDGP'ler için söz konusu doğal boyaların uygun olabilecekleri ortaya konmuştur.

Ancak uzun süreli ışına maruz kalan BDGP'lerin fotovoltaik performanslarının belirgin bir şekilde düşmesi betalain içeren söz konusu doğal boyaların sürdürülebilir güneş pilleri için uygun duyarlaştırıcılar olmadıklarını göstermiştir. Öte yandan doğada sürdürülebilir güneş pilleri için çok sayıda doğal boya insanoğlu tarafından keşfedilmeyi beklemektedir.

Tez kapsamında yapılan çalışmalar uluslararası bilimsel bir dergide yayımlanmıştır (Güzel ve ark., 2018).



KAYNAKLAR

- Akman, E., Akın, S., Karanfil, G., Sönmezoğlu, S., 2017. Organik Güneş Pilleri. Trakya Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi. Trakya Univ J Sci, 14(1): 1-30.
- Abdou, E.M., Hafez, H.S., Bakir, E., Abdel-Mottaleb, M.S.A. 2013. Photostability of Low Cost Dye-Sensitized Solar Cells Based on Natural and Synthetic Dyes. Spectrochim. Acta A 115, 202–207.
- Ambre, R.B., Chang, G.F., Zanwar, M.R., Yao, C.F., Diao, E.W.G., Hung, C.H. 2013. New Dual Donor-Acceptor (2d–2a) Porphyrin Sensitizers for Stable and Cost-Effective Dyesensitized Solar Cells. Chem. Asian J. 8 (9), 2144–2153.
- Boschloo, G., Hagfeldt, A. 2009. Characteristics of The Iodide/Triiodide Redox Mediator in Dye-Sensitized Solar Cells. Acc. Chem. Res., 42, 1819–1826.
- Calogero, G., Di Marco, G. 2008. Red Sicilian Orange and Purple Eggplant Fruits as Natural Sensitizers for Dye-Sensitized Solar Cells. Sol. Energ. Mat. Sol. C. 92 (11), 1341–1346
- Calogero, G., Di Marco, G., Cazzanti, S., Caramori, S., Argazzi, R., Di Carlo, A., Bignozzi, C.A. 2010. Efficient Dye-Sensitized Solar Cells Using Red Turnip and Purple Wild Sicilian Prickly Pear Fruits. Int. J. Mol. Sci. 11 (1), 254–267.
- Cai, Y.Z., Sun, M., Wu, H.X., Huang, R.H., Corke, H. 1998. Characterization and Quantification of Betacyanin Pigments from Diverse Amaranthus Species. J. Agr. Food Chem. 46 (6), 2063–2070.
- Chapin, D. M., Fuller, C. S., Pearson, G. L. 1954. A New Silicon P-N Junction Photocell for Converting Solar Radiation into Electrical Power. J. Appl. Phys., 25, 676.
- Chaoyan, L., Yang, X., Chen, R., Pan, J., Tian, H., Zhu, H., Wang, X., Hagfeldt A. Sun, L. 2007. Anthraquinone Dyes as Photosensitizers for Dyesensitized Solar Cells. Solar Energy Materials and Solar Cells, 91, 1863-1871.
- Chang, H., Lo, Y.J. 2010. Pomegranate Leaves and Mulberry Fruit as Natural Sensitizers for Dye-Sensitized Solar Cells. Solar Energy, 84, 1833-1837.

- Chang, H., Wu, H.M., Chen, T.L., Huang, K.D., Jwo, C.S., Lo, Y.J. 2010. Dye-Sensitized Solar Cell Using Natural Dyes Extracted from Spinach and Ipomoea. *J. Alloy. Compd.* 495 (2), 606–610.
- Deb, S.K. 2005. Dye-Sensitized TiO₂ Thin-Film Solar Cell Research at the National Renewable Energy Laboratory (Nrel), *Solar Energy Materials Solar Cells.* 88, 1-10.
- Doh Jg., Man Gk., Nam Gp., Kang Jk. 2011. Enhanced Photocurrent and Photo Voltage of Dye Sensitized Solar Cells with TiO₂ Film Deposited on Indium – Doped Zinc Oxide Substrate. Available at: [Http://Www.Electrochem.Org/DI/Ma/202/Pdfs/0897.Pdf](http://Www.Electrochem.Org/DI/Ma/202/Pdfs/0897.Pdf).
- Dumbrava, A., Enache, I., Oprea, C.I., Georgescu, A., Girtu, M.A. 2012. Toward A More Efficient Utilisation of Betalains as Pigments for Dye-Sensitized Solar Cells. *Dig. J. Nanomater. Bios.* 7 (1), 339–351.
- Güzel, E., Arslan, B.S., Durmaz, V., Cesur, M., Tutar, Ö.F., Sarı, T., İşleyen, M., Nebioğlu, M., Şişman, İ. 2018. Photovoltaic performance and photostability of anthocyanins, isoquinoline alkaloids and betalains as natural sensitizers for DSSCs. *Solar Energy* 173, 34-41.
- Fernando, J.M.R.C., Senadeera, G.K.R. 2008. Natural Anthocyanins as Photosensitizers for Dye-Sensitized Solar Devices. *Curr. Sci.* 95 (5), 663–666.
- Furukawa, S., Iino, H., Iwamoto, T., Kukita, K., Yamauchi, S. 2009. Characteristics of Dye-Sensitized Solar Cells Using Natural Dye. *Thin Solid Films* 518 (2), 526–529.
- Green Ma. 2000. Photovoltaics: Technology Overview. *Energy Policy*, 28: 989-998.
- Greg Ps., Grätzel M. 1998. Demonstrating Electron Transfer and Nanotechnology: A Natural Dye–Sensitized Nanocrystalline Energy Converter. *J. Chem. Edu.* 75: 752-756.
- Grätzel, M. 2001. Photoelectrochemical Cells. *Nature.* 414(15), 338-344.
- Grätzel M. 2000. Perspectives For Dye-Sensitized Nanocrystalline Solar Cells. *Prog. Photovoltaic Res. Applic.* 8: 171–185.
- Hagfeldt, A., Boschloo, G., Sun, L., Kloo, L., Pettersson, H. 2010. Dye-Sensitized Solar Cells. *Chem. Rev.* 110, 6595–6663.
- Hagfeldt A. Ve Grätzel M. 1995. Light-Induced Redox Reactions in Nanocrystalline Systems. *Chem. Rev.* 95: 49–68.

- Haiying W. 2004. Dye Sensitized Solar Cell. Literature Seminar, Department of Chemistry, University of Alabama Nov. 23rd. Available at: <http://Www.Docstoc.Com/Docs/26772993/Dye-Sensitized-Solar-Cells>.
- Huang, H.L., Chen, H.J., Long, J., Wang, G., Tan, S.T. 2016. Novel D-A- Π -A Organic Dyes Based on 3-Dimensional Triarylamine and Benzothiadiazole Derivatives for High-Performance Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Power Sources* 326, 438–446.
- Huang, R.H., Du, Y.M., Yang, J.H., Fan, L.H. 2003. Influence of Functional Groups on The in Vitro Anticoagulant Activity of Chitosan Sulfate. *Carbohydr. Res.* 338 (6), 483–489.
- Kumar, S.N.A., Ritesh, S.K., Sharmila, G., Muthukumaran, C. 2017. Extraction Optimization and Characterization of Water Soluble Red Purple Pigment from Floral Bracts of Bougainvillea Glabra. *Arab. J. Chem.* 10, S2145–S2150.
- Kisserwan, H., Kamar, A., Shoker, T., Ghaddar, T.H. 2012. Photophysical Properties of New Cyclometalated Ruthenium Complexes and Their Use in Dye Sensitized Solar Cells. *Dalton T.* 41 (35), 10643–10651.
- Lai, W.H., Su, Y.H., Teoh, L.G., Hon, M.H. 2008. Commercial and Natural Dyes as Photosensitizers for A Water-Based Dye-Sensitized Solar Cell Loaded with Gold Nanoparticles. *J. Photoch. Photobio. A* 195 (2–3), 307–313.
- Law M., Greene Le., Johnson Jr., Saykally R., Yang P. 2005. Nanowire Dyesensitized Solar Cells. *Nat. Mat.*, 4: 455-459.
- Li, B., Wang, L., Kang, B., Wang, P., Qiu, Y. 2006. Review of Recent Progress in Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells. *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, 90, 549–573.
- Matsu1, H. 2004. Application of an Ionic Liquid-Based Electrolyte to A 100 Mm X 100 Mm Sized Dye-Sensitized Solar Cell. *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry*, 164, 129-135.
- Mishra, A., Fischer, M.K.R. Bauerle, P. 2009. Metal-Free Organic Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells: From Structure: Property Relationships to Design Rules. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 48, 2474 – 2499.
- Nwanya Ac., Ezema F1., Ejikeme Pm. 2011. Dyed Sensitized Solar Cells: A Technically and Economically Alternative Concept to P-N Junction Photovoltaic Devices. *International Journal Of The Physical Sciences*, 6.
- O'regan B., Grätzel M. 1991. A Low-Cost, High-Efficiency Solar Cell Based on Dye-Sensitized Colloidal TiO₂ Films. *Nature*, 353: 737-739.

- Ooyama, Y., Harima, Y. 2012. Photophysical and Electrochemical Properties, and Molecular Structures of Organic Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells. *Chemphyschem* 13 (18), 4032–4080.
- Park, K.H., Kimb, T.Y., Park, J.Y., Jind, E.M., Yime, S.H., Choif, D.Y., Lee, J.W. 2013. Adsorption Characteristics of Gardenia Yellow as Natural Photosensitizer for Dyesensitized Solar Cells. *Dyes and Pigments*, 96, 595-601.
- Pelet, S., Moser, J.E., Gratzel, M. 2000. Cooperative Effect of Adsorbed Cations and Iodide on the Interception of Back Electron Transfer in the Dye Sensitization of Nanocrystalline TiO₂. *J. Phys. Chem. B*, 104, 1791–1795.
- Prevenslik, T.A. 2003. Cavitation Induced Becquerel Effect. *Ultrasonics*, 41, 323-327.
- Polo, A.S., Iha, N.Y.M. 2006. Blue Sensitizers for Solar Cells: Natural Dyes from Calafate and Jaboticaba. *Solar Energy Materials Solar Cells*, 90, 1936-1944.
- Polo, A.S., Itokazu, M.K., Iha, N.Y.M. 2004. Metal Complex Sensitizers in Dye sensitized Solar Cells. *Coordination Chemistry Reviews*, 248, 1343-1361.
- Prabavathy, N., Shalini, S., Balasundaraprabhu, R., Velauthapillai, D., Prasanna, S., Muthukumarasamy, N. 2017. Enhancement in the Photostability of Natural Dyes for Dye-Sensitized Solar Cell (Dssc) Applications: A Review. *Int. J. Energy Res.* 41 (10), 1372–1396.
- Ramamoorthy, R., Radha, N., Maheswari, G., Anandan, S., Manoharan, S., Williams, R.V. 2016. Betalain and Anthocyanin Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Appl. Electrochem.* 46 (9), 929–941.
- Sauvage, F., Di Fonzo, F., Bassi, A.L., Casari, C.S., Russo, V., Divitini, G., Ducati, C., Bottani, C.E., Comte, P., Graetzel, M. 2010. Hierarchical TiO₂ Photoanode for Dyesensitized Solar Cells. *Nano Lett.* 10 (7), 2562–2567.
- Sayama, K., Suguhara, H., Arakawa, H. 1998. Photoelectrochemical Properties of A Porous Nb₂O₅ Electrode Sensitized by A Ruthenium Dye. *Chemistry of Materials*, 10, 3825-3832
- Schliemann, W., Joy, R.W., Komamine, A., Metzger, J.W., Nimtz, M., Wray, V., Strack, D. 1996. Betacyanins from Plants And Cell Cultures of *Phytolacca Americana*. *Phytochemistry* 42 (4), 1039–1046.
- Soni, S.S., Fadadu, K.B., Vaghasiya, J.V., Solanki, B.G., Sonigara, K.K., Singh, A., Das, D., Iyer, P.K. 2015. Improved Molecular Architecture Of D-Pi-A Carbazole Dyes: 9% Pce with a Cobalt Redox Shuttle in Dye Sensitized Solar Cells. *J. Mater. Chem. A* 3 (43), 21664–21671.

- Tennakone, K., Kumara, G.R.R., Kottegoda, I.R.M., Perera, V.S.P. 1999. *Chemical Communications*, 35, 15-16.
- Thomas, S., Deepak, T.G., Anjusree, G.S., Arun, T.A., Nair, S.V., Nair, A.S. 2014. A Review on Counter Electrode Materials in Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Mater. Chem. A*, 2, 4474-4490.
- Toru A., Shigeki K., Syunpei N., Tatsunori K. 2012. Performance Improvement of a Tin(II) Dioxide-Modified Electrode for The Dye-Sensitized Solar Cell by the Addition of Zinc(II) Oxide and Niobium(V) Oxide. *Inorganica Chimica Acta*. <http://Dx.Doi.Org/10.1016/J.İca.2012.10.033>.
- Tosun Bs., Feist Rk., Gunawan A., Mkhoyan Ka., Campbell Sa., Aydil Es. 2012. Improving The Damp-Heat Stability of Copper Indium Gallium Diselenide Solar Cells with a Semicrystalline Tin Dioxide Overlayer. *Solar Energy Materials Solar Cells*, 101: 270–276.
- Tokumoto, M.S., Pulcinelli, S.H., Santilli, C.V., Craievich, C.V. 1999. Saxs Study of The Kinetics of Formation Of ZnO Colloidal Suspensions. *J. Non-Cryst. Solids*. 247, 176–182.
- Tran, V.H., Ambade, R.B., Ambade, S.B., Lee, S.H., Lee, I.H. 2017. Low-Temperature Solution-Processed SnO₂ Nanoparticles as a Cathode Buffer Layer for Inverted Organic Solar Cells. *Acs Appl. Mater. Inter.*, 9, 1645-1653.
- Velusamy, M., Thomas, K.R.J., Lin, J.T., Hsu, Y.C., Ho, K.C. 2005. Organic Dyes Incorporating Low-Band-Gap Chromophores for Dye-Sensitized Solar Cells. *Org. Lett.* 7 (10), 1899–1902.
- Wu, Y.Z., Zhu, W.H. 2013. Organic Sensitizers from D-Pi-A To D-A-Pi-A: Effect of The Internal Electron-Withdrawing Units on Molecular Absorption, Energy Levels and Photovoltaic Performances. *Chem. Soc. Rev.* 42 (5), 2039–2058.
- Würfel, P. 2005. *Physics of Solar Cells: from Principles to New Concepts*, Wiley, Weinheim.
- Yamaguchi M. 2001. Present Status and Prospects of Photovoltaic Technologies in Japan. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 5: 113-135.
- 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, 72-80.
- Zhou, Z., 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.

ÖZGEÇMİŞ

Ömer Faruk TUTAR, 11 Ağustos 1993 yılında Sakarya'da doğdu. İlköğrenimini Tokat'ta, orta ve lise öğrenimini Sakarya'da tamamladı. 2011 yılında başladığı İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Bölümünü 2016 yılında bitirdi. Aynı yıl Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Analitik Kimya Anabilim dalında yüksek lisans öğrenimine başladı. Şu anda özel bir şirkette çalışan Ömer Faruk TUTAR evlidir.