



**METAL KATKILI TiO_2 ve İNDİRGENMİŞ GRAFEN
OKSİT TEMELLİ ELEKTROTLAR KULLANILARAK
BOYA DUYARLI GÜNEŞ HÜCRELERİNİN
ÜRETİLMESİ, KARAKTERİZASYONU ve
PERFORMANSLARININ İNCELENMESİ**

Berrak ÇALIŞKAN

Danışman: Prof. Dr. Enes ŞAYAN
Doktora Tezi
Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı
2024
(Her hakkı saklıdır.)

T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

**METAL KATKILI TiO_2 ve İNDİRGENMİŞ GRAFEN OKSİT TEMELLİ
ELEKTROTLAR KULLANILARAK BOYA DUYARLI GÜNEŞ HÜCRELERİNİN
ÜRETİLMESİ, KARAKTERİZASYONU ve PERFORMANSLARININ
İNCELENMESİ**

(Production, Characterization, and Performance Investigation of Dye-Sensitized Solar Cells
Using Metal-Doped TiO_2 and Reduced Graphene Oxide-Based Electrodes)

DOKTORA TEZİ

Berrak ÇALIŞKAN

Danışman: Prof. Dr. Enes ŞAYAN
İkinci Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Erdal İĞMAN

Erzurum
Eylül, 2024

T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü

TEZ KABUL VE ONAY TUTANAĞI

METAL KATKILI TiO₂ ve İNDİRGENMİŞ GRAFEN OKSİT TEMELLİ ELEKTROTTLAR
KULLANILARAK BOYA DUYARLI GÜNEŞ HÜCRELERİNİN ÜRETİLMESİ,
KARAKTERİZASYONU ve PERFORMANSLARININ İNCELENMESİ

Prof. Dr. Enes ŞAYAN danışmanlığında, Berrak ÇALIŞKAN tarafından hazırlanan bu çalışma, 11/09/2024 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Proses ve Reaktör Tasarımı Bilim Dalı'nda doktora tezi tezi olarak **oybirliği / ~~oy çokluğu~~** (7/0) ile kabul edilmiştir.

Jüri Başkanı:	Prof. Dr. Taner TEKİN <i>Atatürk Üniversitesi</i>	Aslı Islak İmzalıdır
Danışman:	Prof. Dr. Enes ŞAYAN <i>Atatürk Üniversitesi</i>	Aslı Islak İmzalıdır
Jüri Üyesi:	Prof. Dr. Tuba YETİM <i>Erzurum Teknik Üniversitesi</i>	Aslı Islak İmzalıdır
Jüri Üyesi:	Doç. Dr. Hikmet ÇİÇEK <i>Erzurum Teknik Üniversitesi</i>	Aslı Islak İmzalıdır
Jüri Üyesi:	Prof. Dr. Ensar OĞUZ <i>Atatürk Üniversitesi</i>	Aslı Islak İmzalıdır
Jüri Üyesi:	Prof. Dr. Abdulkadir ÖZER <i>Atatürk Üniversitesi</i>	Aslı Islak İmzalıdır
İkinci Tez Danışmanı	Dr. Öğr. Üyesi Erdal İĞMAN <i>Bayburt Üniversitesi</i>	Enstitü Yönetim Kurulunun/....../.... tarih ve sayılı kararı.

Bu tezin Atatürk Üniversitesi Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği'nin ilgili maddelerinde belirtilen şartları yerine getirdiğini onaylarım.

Prof.Dr. Saltuk Buğrahan CEYHUN

Bu çalışma BAP projesi kapsamında desteklenmiştir.

Aslı Islak İmzalıdır

Proje No:FDK-2021-8885

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan bildiriş, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.



FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Graduate School of Natural and
Applied Sciences

T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ REKTÖRLÜĞÜ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜ

ETİK BİLDİRİM VE İNTİHAL BEYAN FORMU

Doktora Tezi olarak *Prof. Dr. Enes ŞAYAN* danışmanlığında sunulan “Metal Katkılı TiO₂ ve İndirgenmiş Grafen Oksit Temelli Elektrotlar Kullanılarak Boya Duyarlı Güneş Hücrelerinin Üretilmesi, Karakterizasyonu ve Performanslarının İncelenmesi” başlıklı çalışmanın tarafımızdan bilimsel etik ilkelere uyularak yazıldığını, yararlanılan eserlerin kaynakçada gösterildiğini, Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından belirlenmiş olan Turnitin Programı benzerlik oranlarının aşılmadığını ve aşağıdaki oranlarda olduğunu beyan ederiz.

Tez Bölümleri	Tezin Benzerlik Oranı (%)	Maksimum Oran (%)
Giriş	4	30
Kuramsal Temeller	6	30
Materyal ve Metot	8	35
Araştırma Bulguları ve Tartışma	6	20
Sonuçlar ve Öneriler	0	20
Tezin Geneli	7	25

Not: Yedi kelimeye kadar benzerlikler ile Başlık, Kaynakça, İçindekiler, Teşekkür, Dizin ve Ekler kısımları tarama dışı bırakılabilir. Yukarıdaki azami benzerlik oranları yanında tek bir kaynaktan olan benzerlik oranlarının %5'den büyük olmaması gerekir.

Sunulan bilgilerin doğru olduğunu, aksi halde doğacak hukuki sorumlulukları kabul ettiğimizi beyan ederiz.

Tez Yazarı (Öğrenci)	Tez Danışmanı
Berrak ÇALIŞKAN	Prof. Dr. Enes ŞAYAN
13.9.2024	13.9.2024
İmza: Aslı Islak İmzalıdır	İmza: Aslı Islak İmzalıdır

* Tez ile ilgili YÖKTEZ’de yayınlamasına ilişkin bir engelleme var ise aşağıdaki alanı doldurunuz.

- ☐ Tezle ilgili patent başvurusu yapılması / patent alma sürecinin devam etmesi sebebiyle Enstitü Yönetim Kurulunun/....../.... tarih ve sayılı kararı ile teze erişim 2 (iki) yıl süreyle engellenmiştir.
- ☐ Enstitü Yönetim Kurulunun/....../.... tarih ve sayılı kararı ile teze erişim 6 (altı) ay süreyle engellenmiştir.

Not: Bu form, Tezin son şekline uygun olarak bilgisayar ortamında doldurulmalı, çıktısı imzalanıp Tezin sonuna eklenmelidir.

TEŞEKKÜR

Lisansüstü eğitimim ve akademik kariyerim boyunca çalışmalarına öncülük eden, her karşılaştığım güçlükte değerli fikirlerini paylaşan, yardım ve yönlendirmeleriyle her aşamada ilgisini ve desteğini esirgemeyen saygıdeğer tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Enes ŞAYAN’a minnet ve şükranlarımı sunuyorum.

Laboratuvar olanakları konusunda imkanlarını esirgemeyen Kimya Mühendisliği Bölüm Başkanı Prof. Dr. Taner TEKİN’e, desteklerini esirgemeyen Sayın Doç. Dr. Hakan KIZILTAŞ’a, laboratuvar ortamını beraber paylaştığım, desteğini esirgemeyen Sayın doktora öğrencisi Derya BİRHAN’a teşekkür ederim.

Güneş hücresi karakterizasyon ölçümleri için imkanlarını esirgemeyen Sayın Prof. Dr. Mutlu KUNDAKÇI’ya (Atatürk Üniversitesi), Sayın Prof. Dr. Fahrettin YAKUPHANOĞLU’na (Fırat Üniversitesi) ve Sayın doktora öğrencisi Hülya AKÇAY’a çok teşekkür ederim. Elektrokimyasal empedans analiz çalışmalarında laboratuvarında çalışmama imkân sağlayan Sayın Prof. Dr. Burak DİKİCİ’ye (Atatürk Üniversitesi) teşekkür ederim.

FDK-2021-8885 kodlu proje ile tez çalışmama maddi destek sunan Atatürk Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Koordinasyon Birimi’ne, YÖK-100/2000 Öncelikli Alanlar (Mikro-Nanoteknoloji Bilim Dalı) doktora burs programından dolayı, Yüksek Öğretim Kurulu (YÖK)’na, ‘TÜBİTAK 2211 Yurt İçi Lisansüstü Burs Programı’ kapsamında ‘TÜBİTAK 2211-C Öncelikli Alanlar Yurt İçi Doktora Burs Programı’ dahilinde maddi olarak destekleyen Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK)’na desteklerinden ötürü teşekkür ederim.

Beni bugünlere getiren ve yaşamımın şüphesiz en büyük hissedarları olan annem Billur BAŞAR ve merhum babam Münip BAŞAR’a; fedakârlıkları, sonsuz sabırları, maddi ve manevi desteklerinden dolayı minnettarlığımı ifade etmek istiyor ve sonsuz teşekkür ediyorum. Ayrıca desteklerini her zaman hissettiğim abim Öğr. Gör. Burak BAŞAR’a ve kardeşim Berat BAŞAR’a çok teşekkür ederim.

Son olarak doktora sürecim boyunca en çok fedakârlık gösteren, cesaretlendiren ve desteğini benden hiçbir zaman esirgemeyen, yükümü paylaşan hayat arkadaşım Halim ÇALIŞKAN’a ve sevgili kızım Duru ÇALIŞKAN’a sonsuz teşekkür ediyorum.

Berrak ÇALIŞKAN

ÖZET

DOKTORA TEZİ

METAL KATKILI TiO₂ ve İNDİRGENMİŞ GRAFEN OKSİT TEMELLİ ELEKTROTLAR KULLANILARAK BOYA DUYARLI GÜNEŞ HÜCRELERİNİN ÜRETİLMESİ, KARAKTERİZASYONU ve PERFORMANSLARININ İNCELENMESİ

Berrak ÇALIŞKAN

Danışman: Prof. Dr. Enes ŞAYAN

İkinci Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Erdal İÇMAN

Amaç: Bu tez çalışması kapsamında, boya duyarlı güneş hücreleri (BDGH) bileşenlerinden biri olan foto-anotta saf TiO₂'ye Ag⁺, Zn²⁺, Fe³⁺, Co²⁺, Ho³⁺, La³⁺, Er³⁺, Yb²⁺ katkılanması yapılarak güç dönüşüm verimliliğinin artırılması amaçlanmıştır. Ayrıca BDGH'lerinin bir diğer bileşeni olan foto-katotta Platine alternatif olarak GO-PVP ve rGO-PVP ve duyarlılaştırıcı olarak ise N-719 boyasına alternatif olabilecek hibiskus bitkisinden ekstrakte edilen doğal boya kullanılarak daha ucuz ve kolay bulunabilen malzemelerle güneş hücresi üretilmesi amaçlanmıştır.

Yöntem: BDGH'lerin bileşenlerinden birisi olan foto-anotta ilk olarak, manyetik saçtırma tekniği ile FTO taban malzemesi saf titanyum ince filmler hazırlanmış ve ardından anodizasyon yöntemiyle TiO₂ nano gözenekli yapılar oluşturulmuştur. Ayrıca, güç dönüşüm verimliliğine etkisini incelemek amacıyla %1 M (Ag⁺, Zn²⁺, Fe³⁺, Co²⁺, Ho³⁺, La³⁺, Er³⁺, Yb²⁺) katkılı TiO₂ nano-gözenekli yapılar oluşturulmuştur. İkinci olarak ise, sol-jel yöntemi ile sentezlenen saf TiO₂ pastaya farklı yüzde oranlarda (Ag⁺, Zn²⁺, Fe³⁺, Co²⁺, Ho³⁺, La³⁺, Er³⁺, Yb²⁺) katkılayarak 'Doctor Blade' yöntemi ile TiO₂ ince filmler oluşturulmuştur. BDGH'lerinin güç dönüşüm verimi üzerine TiCl₄ etkisini incelemek amacıyla 0.05 M TiCl₄ ile muamele edilmiş foto-anotların I-V ölçümleriyle güç dönüşüm verimi üzerine etkisi tespit edilmiştir. BDGH'lerin bir diğer bileşeni foto-katot için; GO-PVP ve rGO-PVP Hummers Yöntemi ile sentezlenerek FTO iletken taban malzemelerine 'Doctor Blade' tekniği ile uygulanmıştır. Hibiskus bitkisinden ekstrakte edilen boyalar ile N-719 boyası, UV-vis ve FTIR ile analiz edilmiştir. Sentezlenen foto-anotlar ve foto-katotların SEM-EDS, XPS, XRD, Raman, BET, UV-vis ve EIS teknikleriyle morfolojik, yapısal ve optiksel karakterize edilmiştir. Oluşturulan hücrelerin güç dönüşüm verimleri I-V ve IPCE teknikleriyle analiz edilmiştir.

Bulgular: Hazırlanan hücrelerden 1.0 La TiO₂ (TiCl₄)-N-rGO, 1.0 Ho TiO₂-N-rGO ve 1.0 Co TiO₂-N-rGO hücreleri için sırasıyla akım yoğunlukları 17,04 mA/cm², 17,8 mA/cm² ve 13,8 mA/cm² verimleri ise, %3,87, %2,87 ve %2,85 ile en yüksek güç dönüşüm verimliliği sergilemiştir. TiO₂-N-rGO hücresinin akım yoğunluğu 8,39 mA/cm², verimi %1,5 ve TiO₂ -N-Pt hücrenin akım yoğunluğu 2,13 mA/cm², verimi %1,5 olarak tespit edilmiştir. Hibiskus bitkisinden elde edilen boyanın kullanıldığı hücreler içerisinde en iyi verimi %0,25 ile TiO₂ (TiCl₄)-H-rGO hücresinden elde edilmiştir.

Sonuç: Üretilen tüm güneş hücrelerinin ışığa duyarlı olduğu belirlenmiştir. Katkılama güç dönüşüm verimi üzerinde olumlu etki ederken doğal boya olarak kullanılan hibiskus boyası güç dönüşüm verimi üzerinde zayıf kalmıştır. Fotovoltaik uygulamalar için, lantanit elementlerinin iyi bir seçenek olduğu ortaya konmuştur.

Anahtar Kelimeler: Boya duyarlı güneş hücreleri, indirgenmiş grafen oksit, lantanit katkılama, metal katkılama, sol-jel TiO₂, TiO₂ nanogözenek

Eylül 2024, 259 sayfa

ABSTRACT

DOCTORAL DISSERTATION

PRODUCTION, CHARACTERIZATION, AND PERFORMANCE INVESTIGATION OF DYE-SENSITIZED SOLAR CELLS USING METAL-DOPED TiO₂ AND REDUCED GRAPHENE OXIDE-BASED ELECTRODES

Berrak ÇALIŞKAN

Supervisor: Prof. Dr. Enes ŞAYAN

Co-supervisor: Assoc. Prof. Dr. Erdal İĞMAN

Purpose: Within the scope of this thesis, it is aimed to increase the power conversion efficiency of DSSCs by adding Ag⁺, Zn²⁺, Fe³⁺, Co²⁺, Ho³⁺, La³⁺, Er³⁺, Yb²⁺ to the pure TiO₂ in the photoanode, which is one of the components of the dye-sensitized solar cells (DSSCs). In addition, it is aimed to produce solar cell with cheaper and more readily available materials by using GO-PVP and rGO-PVP as alternative to Platinum in the photocathode, which is another component of DSSCs, and natural dye extracted from the hibiscus plant, which can be an alternative to N-719 dye as a sensitizer.

Method: In the photoanode, one of the components of DSSCs, firstly, pure titanium thin films were prepared on FTO base materials by magnetic sputtering technique and then TiO₂ nanoporous structures were formed by anodization method. Additionally, TiO₂ nanoporous structures doped with 1% M (Ag⁺, Zn²⁺, Fe³⁺, Co²⁺, Ho³⁺, La³⁺, Er³⁺, Yb²⁺) were formed in order to investigate its effect on power conversion efficiency. Secondly, TiO₂ thin films were formed by adding some metals and lanthanides such as Ag⁺, Zn²⁺, Fe³⁺, Co²⁺, Ho³⁺, La³⁺, Er³⁺, Yb²⁺ in different percent ratios to pure TiO₂ paste and TiO₂ synthesized by the sol-gel method. In order to investigate the effect of TiCl₄ on the power conversion efficiency of DSSCs, the photoanodes were treated with 0.05 M TiCl₄ and this effect was determined by I-V measurements. For the photo-cathode, which is another component of DSSCs; It was synthesized by GO-PVP and rGO-PVP Hummers Method and applied by 'Doctor Blade' technique for FTO conductive base materials. Dyes extracted from Hibiscus plants and N-719 dye were analyzed by UV-vis and FTIR. Morphological, structural and optical characteristics of the synthesized photo-anodes and photo-cathodes were characterized by SEM-EDS, XPS, XRD, Raman, BET, UV-vis and EIS techniques. The power conversion efficiencies of the generated cells were analyzed by I-V and IPCE techniques.

Findings: Among the prepared cells, 1.0 La TiO₂ (TiCl₄)-N-rGO, 1.0 Ho TiO₂-N-rGO and 1.0 Co TiO₂-N-rGO cells exhibited the highest power conversion efficiency with current densities of 17,04 mA/cm², 17,8 mA/cm² and 13,8 mA/cm² and efficiencies of 3,87%, 2,87% and 2,85%, respectively. The current density of the TiO₂-N-rGO cell was determined as 8,39 mA/cm² and its efficiency was 1,5%, and the current density of the TiO₂-N-Pt cell was determined as 2,13 mA/cm² and its efficiency was 1,5%. Among the cells where the dye obtained from the hibiscus plant was used, the best efficiency of 0,25% was obtained from the TiO₂ (TiCl₄)-H-rGO cell.

Results: It has been determined that all solar cells produced are light sensitive. While doping had a positive effect on the power conversion efficiency, hibiscus dye used as a natural dye had a weak effect on the power conversion efficiency. It has been shown that lanthanide elements are a good option for photovoltaic applications.

Keywords: Dye-sensitized solar cells, reduced graphene oxide, lanthanide doping, metal doping, sol-gel TiO₂, TiO₂ nanopore

September 2024, 259 pages

İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY TUTANAĞI.....	i
ETİK BİLDİRİM VE İNTİHAL BEYAN FORMU	ii
TEŞEKKÜR	iii
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
TABLolar DİZİNİ.....	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
KISALTMALAR VE SİMGELER DİZİNİ	xxi
GİRİŞ.....	1
KURAMSAL TEMELLER.....	7
Yenilenebilir Enerji Güneş Enerjisi	7
Fotovoltaik hücreler (güneş hücreleri)	8
Birinci nesil güneş hücreleri.....	13
İkinci nesil güneş hücreleri	14
Üçüncü nesil güneş hücreleri	15
Dördüncü nesil güneş hücreleri.....	17
Boya Duyarlı Güneş Hücresi (Grätzel Güneş Hücresi)	17
Boya Duyarlı Güneş Hücrelerinin Mevcut ve Gelecekteki Uygulamaları.....	19
Boya Duyarlı Güneş Hücresinin Çalışma Prensibi	22
Boya Duyarlı Güneş Hücresi Bileşenleri	24
Şeffaf iletken taban malzemeleri.....	25
Çalışma elektrot (Foto-anot)	26
İnce Film Üretim Teknikleri	31
Fiziksel buhar biriktirme (manyetik saçtırma yöntemi).....	31
Sol-Jel yöntemi ile TiO ₂ üretimi	32
Doctor blade yöntemi.....	33
TiO ₂ Nanotüp	34
TiO ₂ nanotüp oluşumu ve büyüme adımları	43
Boya (Duyarlılaştırıcı)	44
Elektrolit çözeltisi	52
Karşıt elektrot (foto-katot)	54

Boya Duyarlı Güneş Hücrelerinde Verimliliği Etkileyen Faktörler	65
Elektrotlar üzerinde elektron transferi	65
Yeniden birleşme kayıpları	65
Bant aralığı	65
TiO ₂ film morfolojisi	65
Diğer faktörler	66
Boya Duyarlı Güneş Hücrelerine Yabancı Atom Katkılanması	66
Güneş Spektrumu	74
Güneş Hücre Parametreleri	75
Açık devre voltajı (V _{OC})	76
Kısa devre akımı (I _{SC})	76
Kısa devre akım yoğunluğu (J _{SC})	76
Maksimum güç noktası (P _{max})	77
Doldurma faktörü (FF)	77
Güç dönüşüm verimliliği (PCE) (η)	78
Gelen Fotonun Elektrik Akımına Dönüşüm Verimi (Dış Kuantum Verimliliği-IPCE) ..	78
Elektrokimyasal Empedans Analizleri	79
MATERYAL ve YÖNTEM	82
DeneySEL Yöntem	82
BDGH'lerin Hazırlanmasında Kullanılan Kimyasal Malzemeler	83
Flor Katkılı Kalay Oksit (FTO) Taban Malzemelerinin Hazırlanması	84
Elektrolitin Hazırlanması	84
N-719 Boyar Madde Hazırlanması	84
Hibiskus Bitkisinden Boyar Madde Hazırlanması	85
Foto-Katotların (Karşıt Elektrot) Hazırlanması	86
Grafen oksit (GO) sentezi	86
Grafen oksit ince filmlerin hazırlanması	87
İndirgenmiş grafen oksit (rGO) sentezlenmesi	87
İndirgenmiş grafen oksit ince filmlerin hazırlanması	88
Foto-Anotların (Çalışma Elektrotları) Hazırlanması	88
FTO taban malzemeleri üzerine manyetik saçtırma tekniği ile titanyum filmlerin biriktirilmesi	88
Anodizasyon yöntemi ile FTO taban malzemesi üzerinde TiO ₂ nanotüp dizilerinin hazırlanması	91
Saf ve Katkılı TiO ₂ Çözeltilerinin Sol-Jel Yöntemi ile Sentezlenmesi	98

Güneş Hücrelerinin Oluşturulması.....	100
Karakterizasyon Teknikleri.....	104
Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDS)	105
X-Işın kırınımı (XRD)	106
X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS).....	107
Raman spektroskopisi	108
UV-VIS-NIR spektrometresi	108
Brunauer-emmett-teller (BET) analizi	109
Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR)	111
BDGH'lerin Karakterizasyon Teknikleri.....	111
Güneş simülatörü	111
Kuantum verimi (IPCE) ölçüm sistemi.....	112
Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS).....	113
ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA	114
TiO ₂ Nanogözeneklerin Morfolojik, Yapısal ve Optiksel Özelliklerinin Belirlenmesi	114
Taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntülerinin incelenmesi	114
Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi (EDS) Analizi.....	121
Foto-anot ve Foto-Katotta TiO ₂ Nanogözenek Kullanılan BDGH'lerin Fotovoltaik Parametrelerinin Hesaplanması (I-V Ölçümleri)	123
Foto-anot ve Foto-Katotta TiO ₂ Nanogözenek Kullanılan BDGH'lerin Gelen Fotonu Akıma Dönüştürme Verimi (IPCE)	129
Foto-anot ve Foto-Katotta TiO ₂ Nanogözenek Kullanılan BDGH'lerin Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) Analizi.....	129
Saf ve Katkılı (Metal ve Lantanit Elementleri) TiO ₂ filmlerin Morfolojik, Yapısal ve Optiksel Özelliklerinin Belirlenmesi.....	132
Taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntülerinin incelenmesi	132
Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi (EDS) Analizi.....	145
X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) Analizi.....	149
Raman Analizi.....	164
X - Işınımı Kırınımı (XRD) Analizi	166
Brunauer-Emmett-Teller (BET) Analizi	173
UV-Visible Spektrofotometre Ölçümleri ve Optiksel Analizi.....	179
Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) Analizi.....	190

Foto-anot Saf ve Katkılı TiO ₂ İnce Film Kullanılan BDGH'lerin Fotovoltaik Parametrelerinin Hesaplanması (I-V Ölçümleri)	191
Sol-jel Yöntemi ile Sentezlenen Saf ve Katkılı TiO ₂ Film Kullanılan BDGH'lerin Gelen Fotonu Akıma Dönüştürme Verimi (IPCE)	200
Foto-anot Saf ve Katkılı TiO ₂ İnce Film Kullanılan BDGH'lerin Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) Analizi	208
SONUÇLAR ve ÖNERİLER	213
KAYNAKLAR	218
ÖZGEÇMİŞ	234



TABLÖLAR DİZİNİ

Tablo 1. TiO ₂ 'nin Kristal Formlarının Yapısal Özellikleri	27
Tablo 2. Farklı Koşullar Altında Ti Film Üzerine Anodize Edilmiş TNT SEM Görüntüleri	39
Tablo 3. Foto-Katotta GO Kullanılan BDGH'lerinin Performanslarına İlişkin Birkaç Literatür Araştırması	58
Tablo 4. Foto-Katotta rGO Kullanılan BDGH'lerinin Performanslarına İlişkin Birkaç Literatür Araştırması	63
Tablo 5. Foto-Anotta Katkılama Yapılan BDGH'lerin Performans Parametreleri	71
Tablo 6. SEA, AM Derecelendirmesi ve Güneş Yoğunluğu Arasındaki Korelasyon	75
Tablo 7. Bu Tez Kapsamında Kullanılan Kimyasalların Listesi	83
Tablo 8. Manyetik Püskürtme Yöntemi İle Elde Edilen Ti Film Kalınlık Sonuçları	91
Tablo 9. BDGH'lerin Çalışma Elektrotunda Şeffaf TNT Yapıları Oluşturmak İçin Yapılmış Olan Anodizasyon Yönteminin Farklı Çalışma Şartları	95
Tablo 10. Foto-Anot ve Foto-Katotta TiO ₂ Nanogözenek Kullanılan BDGH'lerin Özellikleri	101
Tablo 11. Foto-Anotta Sol-Jel Yöntemi İle Sentezlenen TiO ₂ Kullanılan Katkısız BDGH'lerin Özellikleri	102
Tablo 12. Foto-Anotta Sol-Jel Yöntemi İle Sentezlenen TiO ₂ Kullanılan Metal Elementi Katkılı BDGH'lerin Özellikleri	102
Tablo 13. Foto-Anotta Sol-Jel Yöntemi İle Sentezlenen TiO ₂ Kullanılan Lantanit (Nadir Toprak Elementleri) Katkılı BDGH'lerin Özellikleri	102
Tablo 14. I-V Ölçümü Düşük Performans Gösteren BDGH'lerin Özellikleri	103
Tablo 16. Tablo 9'da Özellikleri Verilen TiO ₂ Nano Gözenek Yapılara Lantanit Elementlerinin Katkılandığı BDGH'lerinin Performans Sonuçları	125
Tablo 17. Tablo 9'da Özellikleri Verilen TiO ₂ Nano Gözenek Yapılara Metal Elementlerinin Katkılandığı BDGH'lerinin Performans Sonuçları	126
Tablo 18. Tablo 9'da Özellikleri Verilen Foto-Anotta Zn Katkılı, Foto-Katotta TiO ₂ Nano Gözenek Yapıların Kullanıldığı BDGH'lerinin Performans Sonuçları	127
Tablo 19. Tablo 9'da Özellikleri Verilen Foto-Anotta Fe Katkılı, Foto-Katotta TiO ₂ Nano Gözenek Yapıların Kullanıldığı BDGH'lerinin Performans Sonuçları	128

Tablo 20. Tablo 9'da Özellikleri Verilen TiO ₂ Nanogözenek Kullanılan BDGH'lerinin Direnç Değerleri.....	131
Tablo 21. Sol-Jel Yöntemi İle Sentezlenen Metal ve Lantanit Elementlerinin Yüzde Miktarları	167
Tablo 22. Foto-Anot Elektrotlarının β , 2 θ ve Kristal Boyutu Değerlerinin Belirlenmesi	173
Tablo 23. Saf TiO ₂ ve %1,0 M (Ag ⁺¹ , Zn ⁺² , Fe ⁺³ , Co ⁺² , Ho ⁺³ , La ⁺³ , Er ⁺³ , Yb ⁺²) Katkılı TiO ₂ Çalışma Elektrotlarının BET Analizine Göre Yapısal Özellikleri ve BDGH'lerinin Performanslarına Etkisi.....	178
Tablo 24. Foto-Anot Elektrotların Bant Aralığı Değerlerinin Belirlenmesi ve BDGH'lerinin Performasına Etkisi.....	180
Tablo 25. Tablo 11'de Özellikleri Verilen TiO ₂ İnce Filmlerin BDGH'sinin Performans Sonuçları	192
Tablo 26. Tablo 12'de Özellikleri Verilen TiO ₂ İnce Filmlerin BDGH'sinin Performans Sonuçları	194
Tablo 27. Tablo 13'de Özellikleri Verilen TiO ₂ İnce Filmlerin BDGH'sinin Performans Sonuçları	195
Tablo 28. TiCl ₄ ile Muamele Edilen BDGH'lerinin Performans Sonuçları	197
Tablo 29. Foto-Katotta Pt Kullanılan BDGH'lerinin Performans Sonuçları.....	197
Tablo 30. Saf ve Katkılı TiO ₂ Film Kullanılan BDGH'lerin Gelen Fotonu Akıma Dönüştürme Verimi (IPCE)	200
Tablo 31. Tablo 11,12 ve 13'de Özellikleri Verilen BDGH'lerinin Direnç Değerleri	211
Tablo 32. %1.0 M Ho TiO ₂ -N719-rGO BDGH Direnç Değerleri.....	211

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1. Dünya güneş enerji haritası.....	7
Şekil 2. Elektromanyetik spektrum	10
Şekil 3. Kurulu kapasite eğilimleri, IRENA'nın verilerine göre, yenilenebilir enerjilerin yıllar içindeki seyri.....	12
Şekil 4. Güneş hücresi, modül ve panele ait görünüm	12
Şekil 5. Birinci, İkinci ve Üçüncü Nesil Güneş Hücreleri.	13
Şekil 6. Tek kristal silisyum güneş paneli	14
Şekil 7. BDGH'ler ile kaplanmış SwissTech Kongre Merkezi Binası	20
Şekil 8. G24 boyaya duyarlı modül (solda) ve güç eğrisi şarj cihazı (sağda)	21
Şekil 9. BDGH'si entegreli sırt çantası ve spor çantası	21
Şekil 10. BDGH çalışma prensibinin şematik gösterimi.....	23
Şekil 11. Boya duyarlı güneş hücresi yapısı	24
Şekil 12. TiO_2 'nin kristal formları	29
Şekil 13. İnce film üretim teknikleri.	31
Şekil 14. Sol-jel işleminin şematik gösterimi.....	33
Şekil 15. Doctor Blade yöntemi görseli	34
Şekil 16. BDGH'sinin arka aydınlatma geometrisi.....	36
Şekil 17. Farklı anodizasyon süreleri içinde oluşturulan TNT'lerin SEM görüntüleri (a) N20 (b) N60 (c) N120 (d) N 240 (e) N360 (f) TNT numuneler için zaman- uzunluk eğrisi	37
Şekil 18. Farklı koşullar altında Ti film üzerine anodize edilmiş TNT SEM görüntüleri	38
Şekil 19. (a) TiO_2 -hava (b) TiO_2 -hava/ NH_3 (c) TiO_2 -hava/ NH_3 /hava (d) TiO_2 - NH_3 (e) TiO_2 - NH_3 /hava kalsinasyon şartlarına göre FESEM görüntüleri	40
Şekil 20. TiO_2 NT FESEM görüntüsü.....	40
Şekil 21. TiO_2 nano gözenekli film FESEM görüntüsü	41
Şekil 22. (A) %0,5, (B) %1, (C) %5 ve (D) %10 HF çözeltilerinde 5 dakika boyunca anotlama yoluyla hazırlanan TiO_2 nanogözeneklerinin SEM görüntüleri	42
Şekil 23. (L) 5 dakika, (M) 10 dakika ve (N) 20 dakika boyunca %5 HF'de anotlama yoluyla hazırlanan TiO_2 nano gözenekler	42
Şekil 24. a) Anodizasyon işleminin şematik gösterimi b) Flor iyonlu ve florsüz hazırlanmış elektrolitlerde Anodizasyon sonucu oluşan yapı	44

Şekil 25. TiO ₂ 'ye enjekte edilen N719 veya N3 boyasının içindeki elektronların HOMO-LUMO transferi	45
Şekil 26. N719 boyar maddesinin kimyasal yapısı	46
Şekil 27. BDGH'lere monte edilmeden önce çeşitli boyalar içeren çalışma elektrotları	47
Şekil 28. Antosiyonin kimyasal yapısı	51
Şekil 29. Grafen oksit ve grafenin yapısal görünüşleri.....	56
Şekil 30. Grafitten indirgenmiş grafen oksitin (rGO) hazırlanmasının şematik gösterimi	60
Şekil 31. Nadir toprak elementleri, üç değerlikli iyon boyutunun lantandan (La) skandiyuma (Sc) doğru azalmasıyla sıralanmıştır	68
Şekil 32. (a) saf (b) %0,5 ve (c) %1,0 Eu ⁺³ katkılı sol-jel yöntemi ile sentezlenen TiO ₂ numunelerin TEM analizi görüntüleri	69
Şekil 33. AM (hava kütlesi) derecelendirmesine karşı SEA	74
Şekil 34. BDGH farklı AM 1.5 değerlerindeki verimlilikleri	75
Şekil 35. Güneş hücresinin I-V eğrisi	76
Şekil 36. Doldurma faktörünün temsili grafiği	78
Şekil 37. Boya duyarlı güneş hücrelerinin empedans devre şeması	79
Şekil 38. Boya duyarlı güneş hücrelerinde empedans devrelerinin karşılık geldiği bölgeler	80
Şekil 39. Direnç (R), kapasitans (C) ve Nyquist'e uyan BDGH yapısının şematik diyagramı.....	80
Şekil 40. Hazırlanan N-719 boyar maddesi.....	84
Şekil 41. A: etüv öncesi B: etüv sonrası hibiskus boyaları	85
Şekil 42. Hibiskus boyar madde denemelerine ait görüntü.....	86
Şekil 43. GO sentezleme prosedürü	86
Şekil 44. FTO üzerine 'Doctor-Blade' yöntemi ile GO ince film uygulaması	87
Şekil 45. rGO sentezi için yapılan reflux işlemi görüntüsü	87
Şekil 46. 'Doctor Blade' uygulaması yapılmış rGO	88
Şekil 47. Manyetik saçtırma sistemi. (1) Altlık ısıtıcı PID kontrolcüsü (2) Bilgisayar açma/kapama butonu (3) DC güç kaynağı (4) Ana şalter (5) Başlatma durdurma butonları (6) Acil durdurma butonu (7) Kontrol ünitesinin monitörü (8) Plazma kontrol penceresi (9).....	89
Şekil 48. Manyetik Saçtırma yöntemi ile Titanyum kaplanan FTO.....	89
Şekil 49. 1 numaralı Ti biriktirme yapılan numunenin profilometre sonuçları.....	90
Şekil 50. 2 numaralı Ti biriktirme yapılan numunenin profilometre sonuçları.....	90
Şekil 51. 3 numaralı Ti biriktirme yapılan numunenin profilometre sonuçları.....	91

Şekil 52. Anodizasyon sistemi şematik gösterimi.....	97
Şekil 53. FTO taban malzemesi üzerinde TiO ₂ nanotüp üretim adımlarının şematik görünümü.....	97
Şekil 54. Farklı TiO ₂ pasta denemelerine ait görüntü	98
Şekil 55. Sol-jel yöntemi ile TiO ₂ pasta hazırlama prosedürü	99
Şekil 56. ‘Doctor Blade’ (Sıyırma Yöntemi) ile TiO ₂ kaplanması	99
Şekil 57. Sentezlenen saf ve katkılı TiO ₂ sol-jellerin görüntüsü	100
Şekil 58. Hibiskus ve N-719 duyarlılaştırıcıları kullanılarak hazırlanmış BDGH.....	100
Şekil 59. SEM cihazının iç görüntüsü	106
Şekil 60. XPS ile çekirdek düzeylerinden saçılan elektron enerjilerinin gösterimi	107
Şekil 61. UV-Vis spektrometresi şematik gösterimi	109
Şekil 62. Azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi	110
Şekil 63. Güneş simülatörü görseli.....	112
Şekil 64. Kuantum verimi ölçüm sisteminin görseli	113
Şekil 65. EIS sisteminin görseli	113
Şekil 66. Tablo 9’de özetlenen anodizasyon deneme yöntemlerine göre elde edilen SEM görüntüleri	115
Şekil 67. Anodizasyon denemelerinde varlıkları EDS ile kanıtlanan elementlerin ağırlık yüzdeleri ve atomik ağırlık yüzdeleri	121
Şekil 68. Tablo 9’da özellikleri verilen saf TiO ₂ nano gözenek BDGH J-V grafiği.....	124
Şekil 69. Tablo 9’da özellikleri verilen saf TiO ₂ nano gözenek BDGH P _{max} -V grafiği	124
Şekil 70. Tablo 9’da özellikleri verilen TiO ₂ nano gözenek yapılar lantanit elementlerinin katkılı olduğu BDGH’lerinin J-V grafiği	125
Şekil 71. Tablo 9’da özellikleri verilen TiO ₂ nano gözenek yapılar lantanit elementlerinin katkılı olduğu BDGH’lerinin P _{max} -V grafiği.....	125
Şekil 72. Tablo 9’da özellikleri verilen TiO ₂ nano gözenek yapılar metal elementlerinin katkılı olduğu BDGH’lerinin J-V grafiği	126
Şekil 73. Tablo 9’da özellikleri verilen TiO ₂ nano gözenek yapılar metal elementlerinin katkılı olduğu BDGH’lerinin P _{max} -V grafiği.....	126
Şekil 74. Tablo 9’da özellikleri verilen foto-anotta Zn katkılı, foto-katotta TiO ₂ nano gözenek yapıların kullanıldığı BDGH’lerinin J-V grafiği.....	127
Şekil 75. Tablo 9’da özellikleri verilen foto-anotta Fe katkılı, foto-katotta TiO ₂ nano gözenek yapıların kullanıldığı BDGH’lerinin J-V grafiği.....	127
Şekil 76. Tablo 9’da özellikleri verilen foto-anotta Fe katkılı, foto-katotta TiO ₂ nano gözenek yapıların kullanıldığı BDGH’lerinin P _{max} -V grafiği	128

Şekil 77. Tablo 9’da özellikleri verilen TiO ₂ nano gözenek kullanılan BDGH’lerinin Nyquist diyagramları	130
Şekil 78. Tablo 9’da özellikleri verilen TiO ₂ nano gözenek kullanılan BDGH’lerinin Devre Modeli.....	131
Şekil 79. Sol-jel yöntemi ile sentezlenen TiO ₂ nanopartiküllere ait SEM görüntü.....	133
Şekil 80. Saf ve farklı yüzde oranlarda metal ve lantanit elementleri (Ag ⁺¹ , Zn ⁺² , Fe ⁺³ , Co ⁺² , Ho ⁺³ , La ⁺³ , Er ⁺³ , Yb ⁺²) katkılı TiO ₂ çalışma elektrotlarına ait SEM görüntüleri	134
Şekil 81. FTO taban malzemesine ‘Doctor Blade’ tekniği ile uygulanan GO-PVP yapısına ait SEM görüntüsü.....	143
Şekil 82. FTO taban malzemesine ‘Doctor Blade’ tekniği ile uygulanan rGO-PVP yapısına ait SEM görüntüsü.....	144
Şekil 83. Farklı yüzde oranlarda (Ag ⁺¹ , Zn ⁺² , Fe ⁺³ , Co ⁺² , Ho ⁺³ , La ⁺³ , Er ⁺³ , Yb ⁺²) katkılı TiO ₂ çalışma elektrotların EDS ile kanıtlanan elementlerin ağırlık yüzdeleri ve atomik ağırlık yüzdeleri.....	145
Şekil 84. GO-PVP ve rGO-PVP foto-katot elektrotlarının EDS ile kanıtlanan elementlerin ağırlık yüzdeleri ve atomik ağırlık yüzdeleri.....	149
Şekil 85. Saf TiO ₂ foto-anotuna ait (a) genel spektrum (b) Ti 2p (c) O 1s bölgelerine ait XPS spektrumları.....	150
Şekil 86. %0,5 M, %1,0 M, %1,5 M Co ⁺² katkılı TiO ₂ foto-anotuna ait genel XPS spektrumları.....	151
Şekil 87. %0,5 M, %1,0 M, %1,5 M Co ⁺² katkılı TiO ₂ foto-anotuna ait Ti 2p XPS spektrumları.....	151
Şekil 88. %0,5 M, %1,0 M, %1,5 M Co ⁺² katkılı TiO ₂ foto-anotunun O 1s bölgelerine ait XPS spektrumları.....	152
Şekil 89. (a) %0,5 M, (b) %1,0 M, (c) %1,5 M Co ⁺² katkılı TiO ₂ foto-anotunun Co 2p bölgelerine ait XPS spektrumları.....	152
Şekil 90. %1,0 M Zn TiO ₂ foto-anotunun (a) genel spektrum (b) Ti 2p (c) O 1s ve (d) Zn 2p bölgelerine ait XPS spektrumları	153
Şekil 91. %1,0 M Fe TiO ₂ foto-anotunun (a) genel spektrum (b) Ti 2p (c) O 1s ve (d) Fe 2p bölgelerine ait XPS spektrumları.....	154
Şekil 92. %1,0 M La TiO ₂ foto-anotunun (a) genel spektrum (b) Ti 2p (c) O 1s ve (d) La 3d bölgelerine ait XPS spektrumları.....	155
Şekil 93. %0,5 M, %1,0 M, %1,5 M Er ⁺³ katkılı TiO ₂ foto-anotuna ait genel XPS spektrumları.....	156

Şekil 94. %0,5 M, %1,0 M, %1,5 M Er ⁺³ katkılı TiO ₂ foto-anotuna ait Ti 2p XPS spektrumları.....	156
Şekil 95. %0,5 M, %1,0 M, %1,5 M Er ⁺³ katkılı TiO ₂ foto-anotunun O 1s bölgelerine ait XPS spektrumları.....	157
Şekil 96. (a) 0,5 M, (b) %1,0 M, (c) %1,5 M Er ⁺³ katkılı TiO ₂ foto-anotunun Er 4d bölgelerine ait XPS spektrumları.....	157
Şekil 97. %0,5 M, %1,0 M, %1,5 M Ag ⁺¹ katkılı TiO ₂ foto-anotuna ait genel XPS spektrumları.....	158
Şekil 98. %0,5 M, %1,0 M, %1,5 M Ag ⁺¹ katkılı TiO ₂ foto-anotuna ait Ti 2p XPS spektrumları.....	158
Şekil 99. %0,5 M, %1,0 M, %1,5 M Ag ⁺¹ katkılı TiO ₂ foto-anotunun O 1s bölgelerine ait XPS spektrumları.....	159
Şekil 100. (a) %0,5 M, (b) %1,0 M, (c) %1,5 M Ag ⁺¹ katkılı TiO ₂ foto-anotunun Ag 3d bölgelerine ait XPS spektrumları	160
Şekil 101. %0,5 M, %1,0 M, %1,5 M Ho ⁺³ katkılı TiO ₂ foto-anotuna ait genel XPS spektrumları	161
Şekil 102. %0,5 M, %1,0 M, %1,5 M Ho ⁺³ katkılı TiO ₂ foto-anotuna ait Ti 2p XPS spektrumları	161
Şekil 103. %0,5 M, %1,0 M, %1,5 M Ho ⁺³ katkılı TiO ₂ foto-anotunun O 1s bölgelerine ait XPS spektrumları	162
Şekil 104. (a) %0,5 M, (b) %1,0 M, (c) %1,5 M Ho ⁺³ katkılı TiO ₂ foto-anotunun Ho 4d bölgelerine ait XPS spektrumları	162
Şekil 105. %1,0 M Yb TiO ₂ foto-anotunun (a) genel spektrum (b) Ti 2p (c) O 1s ve (d) Yb 4d bölgelerine ait XPS spektrumları	163
Şekil 106. GO-PVP ve rGO-PVP foto-katotlarının (a) genel spektrum (b) O 1s ve (c) C 1s bölgelerine ait XPS spektrumları	164
Şekil 107. BDGH'lerinde foto-katotta kullanılan GO-PVP ve rGO-PVP raman spektrumları	165
Şekil 108. Sol-Jel yöntemi ile sentezlenen TiO ₂ ve (%0,5 %1,0 ve %1,5 M Co ⁺²) katkılı TiO ₂ filmlerin XRD desenleri	167
Şekil 109. Sol-Jel yöntemi ile sentezlenen TiO ₂ ve (%0,5 %1,0 ve %1,5 M Ag ⁺¹) katkılı TiO ₂ filmlerin XRD desenleri	168
Şekil 110. Sol-Jel yöntemi ile sentezlenen TiO ₂ ve %1,0 M Fe ⁺³ katkılı TiO ₂ filmlerin XRD desenleri.....	168

Şekil 111. Sol-Jel yöntemi ile sentezlenen TiO_2 ve %1,0 M Zn^{+2} katkılı TiO_2 filmlerin XRD desenleri.....	169
Şekil 112. Sol-Jel yöntemi ile sentezlenen TiO_2 ve (%0,5 %1,0 ve %1,5 M Ho^{+3}) katkılı TiO_2 filmlerin XRD desenleri	169
Şekil 113. Sol-Jel yöntemi ile sentezlenen TiO_2 ve (%0,5 %1,0 ve %1,5 M Er^{+3}) katkılı TiO_2 filmlerin XRD desenleri	170
Şekil 114. Sol-Jel yöntemi ile sentezlenen TiO_2 ve %1,0 M La^{+3} katkılı TiO_2 filmlerin XRD desenleri.....	170
Şekil 115. Sol-Jel yöntemi ile sentezlenen TiO_2 ve %1,0 M Yb^{+2} katkılı TiO_2 filmlerin XRD desenleri.....	171
Şekil 116. FTO, GO-PVP/FTO ve rGO-PVP/FTO filmlerin XRD desenleri.....	172
Şekil 117. Saf TiO_2 (a) N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi (b) BJH gözenek boyutu dağılımı	174
Şekil 118. %1,0 M Zn^{+2} TiO_2 (a) N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi (b) BJH gözenek boyutu dağılımı	174
Şekil 119. %1,0 M Ag^{+1} TiO_2 (a) N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi (b) BJH gözenek boyutu dağılımı	174
Şekil 120. %1,0 M Co^{+2} TiO_2 (a) N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi (b) BJH gözenek boyutu dağılımı	175
Şekil 121. %1,0 M Fe^{+3} TiO_2 (a) N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi (b) BJH gözenek boyutu dağılımı	175
Şekil 122. %1,0 M Ho^{+3} TiO_2 (a) N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi (b) BJH gözenek boyutu dağılımı	175
Şekil 123. %1,0 M Er^{+3} TiO_2 (a) N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi (b) BJH gözenek boyutu dağılımı	176
Şekil 124. %1,0 M La^{+3} TiO_2 (a) N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi (b) BJH gözenek boyutu dağılımı	176
Şekil 125. %1,0 M Yb^{+2} TiO_2 (a) N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi (b) BJH gözenek boyutu dağılımı	176
Şekil 126. Sol-jel yöntemiyle sentezlenen saf TiO_2 foto-anot filme ait soğurum grafiği	181
Şekil 127. Sol-jel yöntemiyle sentezlenen saf TiO_2 foto-anot filme ait optik bant aralık grafiği	181
Şekil 128. Sol-jel yöntemiyle sentezlenen (%0,5 %1,0 ve %1,5 M Co^{+2}) katkılı TiO_2 foto-anot filme ait soğurum grafiği	181

Şekil 129. Sol-jel yöntemiyle sentezlenen (%0,5 %1,0 ve %1,5 M Co^{+2}) katkılı TiO_2 foto-anot filme ait optik bant aralık grafiği.....	182
Şekil 130. Sol-jel yöntemiyle sentezlenen %1,0 M Zn^{+2} katkılı TiO_2 foto-anot filme ait soğurum grafiği	182
Şekil 131. Sol-jel yöntemiyle sentezlenen %1,0 M Zn^{+2} katkılı TiO_2 foto-anot filme ait optik bant aralık grafiği.....	183
Şekil 132. Sol-jel yöntemiyle sentezlenen %1,0 M Fe^{+3} katkılı saf TiO_2 foto-anot filme ait soğurum grafiği	183
Şekil 133. Sol-jel yöntemiyle sentezlenen %1,0 M Fe^{+3} katkılı TiO_2 foto-anot filme ait optik bant aralık grafiği.....	184
Şekil 134. Sol-jel yöntemiyle sentezlenen (%0,5 %1,0 ve %1,5 M Ag^{+1}) katkılı TiO_2 foto-anot filme ait soğurum grafiği	184
Şekil 135. Sol-jel yöntemiyle sentezlenen (%0,5 %1,0 ve %1,5 M Ag^{+1}) katkılı TiO_2 foto-anot filme ait optik bant aralık grafiği.....	185
Şekil 136. Sol-jel yöntemiyle sentezlenen (%0,5 %1,0 ve %1,5 M Ho^{+3}) katkılı TiO_2 foto-anot filme ait soğurum grafiği	185
Şekil 137. Sol-jel yöntemiyle sentezlenen (%0,5 %1,0 ve %1,5 M Ho^{+3}) katkılı TiO_2 foto-anot filme ait optik bant aralık grafiği.....	186
Şekil 138. Sol-jel yöntemiyle sentezlenen (%0,5 %1,0 ve %1,5 M Er^{+3}) katkılı TiO_2 foto-anot filme ait soğurum grafiği	186
Şekil 139. Sol-jel yöntemiyle sentezlenen (%0,5 %1,0 ve %1,5 M Er^{+3}) katkılı TiO_2 foto-anot filme ait optik bant aralık grafiği.....	187
Şekil 140. Sol-jel yöntemiyle sentezlenen %1,0 M La^{+3} katkılı TiO_2 foto-anot filme ait soğurum grafiği	187
Şekil 141. Sol-jel yöntemiyle sentezlenen %1,0 M La^{+3} katkılı TiO_2 foto-anot filme ait optik bant aralık grafiği.....	188
Şekil 142. Sol-jel yöntemiyle sentezlenen %1,0 M Yb^{+2} katkılı TiO_2 foto-anot filme ait soğurum grafiği	188
Şekil 143. Sol-jel yöntemiyle sentezlenen %1,0 M Yb^{+2} katkılı TiO_2 foto-anot filme ait optik bant aralık grafiği.....	189
Şekil 144. (a) N-719 ve (b) hibiskus bitkisinden elde edilen boyaların absorbans spektrumu.....	189
Şekil 145. N-719 duyarlılaştırıcısına ait FTIR spektrumu	190
Şekil 146. Hibiskus duyarlılaştırıcısına ait FTIR spektrumu	191

Şekil 147. Tablo 11’de özellikleri verilen (a) katotta GO (b) katotta rGO kullanılan TiO_2 ince filmlere ait BDGH’lerin J-V grafiği	192
Şekil 148. Tablo 11’de özellikleri verilen (a) katotta GO (b) katotta rGO kullanılan TiO_2 ince filmlere ait BDGH’lerin P_{max} -V grafiği	192
Şekil 149. Tablo 12’de özellikleri verilen %0,5, %1,0 ve %1,5 M Co^{+2} , Ag^{+1} , Zn^{+2} , Fe^{+3} katkılı TiO_2 ince filmlere ait BDGH’lerin J-V grafiği	193
Şekil 150. Tablo 12’de özellikleri verilen %0,5, %1,0 ve %1,5 M Co^{+2} , Ag^{+1} , Zn^{+2} , Fe^{+3} katkılı TiO_2 ince filmlere ait BDGH’lerin P_{MAX} -V grafiği	193
Şekil 151. Tablo 13’de özellikleri verilen %0,5, %1,0 ve %1,5 M Ho^{+3} , Er^{+3} , La^{+3} , Yb^{+2} katkılı TiO_2 ince filmlere ait BDGH’lerin J-V grafiği	194
Şekil 152. Tablo 13’de özellikleri verilen %0,5, %1,0 ve %1,5 M Ho^{+3} , Er^{+3} , La^{+3} , Yb^{+2} katkılı TiO_2 ince filmlere ait BDGH’lerin P_{MAX} -V grafiği	195
Şekil 153. TiCl_4 ile muamele edilen BDGH’sinin J-V grafiği.....	196
Şekil 154. TiCl_4 ile muamele edilen BDGH’lerinin P_{MAX} -V grafiği	196
Şekil 155. Foto-katotta Pt kullanılan BDGH’lerinin P_{max} -V grafiği.....	197
Şekil 156. S-N-GO ve S-H-GO BDGH’lerinin foton-akım dönüşüm verimi.....	201
Şekil 157. Şekil 134: S-N-rGO ve S-H-rGO BDGH’lerinin foton-akım dönüşüm verimi	202
Şekil 158. 1.0 Co-N-rGO ve 1.0 Co-H-rGO BDGH’lerinin foton-akım dönüşüm verimi	202
Şekil 159. 0.5 Co-N-rGO ve 1.5 Co-N-rGO BDGH’lerinin foton-akım dönüşüm verimi	203
Şekil 160. 1.0 Ho-N-rGO ve 1.0 Ho-H-rGO BDGH’lerinin foton-akım dönüşüm verimi	203
Şekil 161. 0.5 Ho-N-rGO ve 1.5 Ho-N-rGO BDGH’lerinin foton-akım dönüşüm verimi	204
Şekil 162. 1.0 Zn-N-rGO ve 1.0 Zn-H-rGO BDGH’lerinin foton-akım dönüşüm verimi.....	204
Şekil 163. 1.0 Zn-N-rGO ve 1.0 Zn-H-rGO BDGH’lerinin foton-akım dönüşüm verimi.....	205
Şekil 164. 1.0 Ag-N-rGO ve 1.0 Ag-H-rGO BDGH’lerinin foton-akım dönüşüm verimi	205
Şekil 165. 0.5 Ag-N-rGO ve 1.5 Ag-N-rGO BDGH’lerinin foton-akım dönüşüm verimi	206
Şekil 166. 1.0 La-N-rGO ve 1.0 La-H-rGO BDGH’lerinin foton-akım dönüşüm verimi	206
Şekil 167. 1.0 Er-N-rGO ve 1.0 Er-H-rGO BDGH’lerinin foton-akım dönüşüm verimi	207
Şekil 168. 0.5 Er-N-rGO ve 1.5 Er-N-rGO BDGH’lerinin foton-akım dönüşüm verimi	207
Şekil 169. 1.0 Yb-N-rGO ve 1.0 Yb-H-rGO BDGH’lerinin foton-akım dönüşüm verimi	208
Şekil 170. Tablo 11’da özellikleri verilen TiO_2 ince filmlerin BDGH’lerinin Nyquist diyagramları	209
Şekil 171. Tablo 12’de özellikleri verilen TiO_2 ince filmlerin BDGH’lerinin Nyquist diyagramları	209
Şekil 172. Tablo 13’de özellikleri verilen TiO_2 ince filmlerin BDGH’lerinin Nyquist diyagramları	210

Şekil 173. a) Tablo 11,12 ve 13’de özellikleri verilen BDGH’lerinin Devre Modeli

b) %1.0 M Ho TiO₂-N719-rGO BDGH Devre Modeli210



KISALTMALAR VE SİMGELER DİZİNİ

Simgeler

%	: Yüzde
°	: Derece
°C	: Santigrat Derece
µm	: Mikro metre
A	: Amper
Å	: Angstrom
cm	: Santimetre
dk	: Dakika
e ⁻	: Elektron
eV	: Elektron volt
g	: Gram
Hz	: Hertz
kWh	: Kilowatt saat
L	: Litre
m	: Kütle
m	: Metre
M	: Molarite
mA	: Miliamper
mg	: Miligram
mL	: Mililitre
η	: Güç Dönüşüm Verimliliği
nm	: Nanometre
Pa	: Paskal
R	: Direnç
rpm	: Dakikadaki Devir Sayısı
s	: Saniye
t	: Zaman
TWh	: Terawatt saat
V	: Volt
W	: Watt

Z	: Empedans
Z'	: Gerçek Empedans
Z''	: Sanal Empedans
Z _n	: Çinko
λ	: Dalgaboyu
μm	: Mikrometre
Ω	: Ohm

Kısaltmalar

1D	: Tek Boyutlu
2D	: İki Boyutlu
3D	: Üç Boyutlu
AC	: Alternatif Akım
Ag	: Gümüş
BDGH	: Boya Duyarlı Güneş Hücresi
BET	: Brunauer-Emmett-Teller
BJH	: Barrett-Joyner-Halend
Co	: Kobalt
EDS	: Enerji Dağılımlı Spektroskopi
EG	: Etilen Glikol
EIS	: Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi
Er	: Erbiyum
Fe	: Demir
FF	: Doldurma Faktörü
FTIR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
FTO	: Flor Kalay Oksit
FWHM	: Yarı Maksimumdaki Pik Genişliği
GB	: gigabayt
GO	: Grafen Oksit
HF	: Hidrojen florür
Ho	: Holmiyum
IPCE	: Gelen Fotonun Elektrik Akımına Dönüşüm Verimi
ITO	: İndiyum Kalay oksit
Jsc	: Akım Yoğunluğu
La	: Lantan

NaF	: Sodyum Florür
NH ₄ F	: Amonyum Florür
O	: Oksijen
PCE	: Güç dönüşüm verimliliği
P _{max}	: Maksimum güç
Pt	: Platin
PVP	: Polivinilprolidin
rGO	: İndirgenmiş Grafen Oksit
SEM	: taramalı elektron mikroskobu
Ti	: Titanyum
TiCl ₄	: Titanyum Tetraklorür
TiO ₂	: Titanyumdioksit
TNT	: Titanyum nanotüp
UV	: ultraviyole
Voc	: Açık Devre Voltajı
XPS	: X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi
XRD	: X-Işını Kırınımı
Yb	: İterbiyum

GİRİŞ

Sanayi devriminden önce, insanların enerji ihtiyaçları oldukça sınırlıydı ve bu ihtiyaçlar genellikle güneş enerjisi veya odun yakma yoluyla karşılanıyordu. Ancak 19. yüzyılda, sanayi devriminin başlamasıyla birlikte bu durum hızla değişti. Bugünse, teknolojik ilerlemeler hayatımıza büyük ölçüde kolaylık sağlamaktadır. Elektrikli aletlerin ve cihazların yaygın kullanımıyla birlikte, enerji talebi de paralel olarak artmaktadır. Bu eğilim devam ederse, enerji ihtiyacının 2050 yılına kadar %50 oranında artacağı tahmin ediliyor. Bu enerji ihtiyacını karşılamak için, karbon temelli yakıtlar (fosil yakıtlar), nükleer santraller ve yenilenebilir enerji kaynakları seçenek olarak karşımıza çıkmaktadır. Sanayi Devrimi'nden bu yana kömür, petrol ve doğal gaz gibi fosil yakıtlar, dünya genelinde en çok kullanılan yenilenemeyen enerji kaynakları arasında yer almıştır. Sürdürülebilir olmayan enerji kaynakları, kömür, petrol ve yanıcı gaz gibi yüksek oranda karbon ve hidrojen içeren karışımlar içermektedir. Bu yakıtların yakılmasıyla birlikte tonlarca karbondioksit gazı açığa çıkmaktadır. Petrol bazlı yakıt kaynaklarının tükenmesi büyük bir endişe kaynağı olmaktadır ve aynı zamanda dünya atmosferine de onarılamaz zararlar vermektedir. Dolayısıyla bu yenilenebilir olmayan kaynaklar ozon tabakasının incilmesi, asit yağmurlarının artması ve sera etkisi ile ilişkilendirilmektedir. Nükleer santraller ise, enerji üretmek için çok sayıda santrale ihtiyaç duyarken, bu süreç uzun yıllar doğadan uzaklaştırılamayan ve canlı yaşamını olumsuz etkileyen nükleer atıkların oluşmasına yol açmaktadır. Yenilenemeyen kaynaklarla ilişkili olumsuz etkiler nedeniyle alternatif yenilenebilir enerji kaynaklarının gelecekteki uygulamaları büyük önem taşımaktadır (Kara 2014; Önen 2016; Katibi 2018; Tahir *et al.* 2019; Strange 2022; Spinelli *et al.* 2023)

Rüzgâr, hidroelektrik, biyoyakıtlar, jeotermal, güneş enerjisi vb. gibi yenilenebilir enerji kaynakları, geleneksel enerji kaynaklarına potansiyel alternatifler olarak kabul edilebilir ve her birinin kendi avantajları ve dezavantajları bulunmaktadır. Rüzgâr enerjisinin dezavantajları arasında birçok ülkede düşük rüzgâr bölgeleri ve ekipmanların nakliye zorlukları bulunmaktadır. Gelgitler genellikle düzenli olsa da hidroelektrik enerji talebine göre üretim yapamazlar. Jeotermal enerji ise, yeryüzünde eşit olarak dağılmamıştır. Enerji için biyoyakıt kullanımı ile gıda üretimi için biyoyakıt arasında rekabet bulunmaktadır (Richhariya *et al.* 2017; Kabir *et al.* 2019; Sen *et al.* 2023).

Toplumun sürdürülebilir kalkınmasını desteklemek için, sürdürülebilir, çevre dostu ve temiz enerji sağlayan teknolojilere ihtiyaç vardır. Yeryüzünde yaşamın başlangıcından beri elimizde mevcut olan güneş uzun yıllardır kullanılan bir enerji kaynağıdır. Güneş enerjisi, küresel enerji tüketimi taleplerini karşılama konusunda muazzam bir kapasiteye sahiptir. Aslında, bir saatte Dünya'ya ulaşan güneş enerjisi miktarı, insanlığın bir yıllık toplam enerji ihtiyacından daha fazladır. Ancak bu enerjinin tamamını kullanmak zordur ve daha verimli bir şekilde faydalanmak için kapsamlı araştırmalar gerekmektedir. Ayrıca güneş enerjisi üretim değişkenliği de temel sorunlardan biridir. Bilim insanları, çok eski zamanlardan beri güneş ışınlarının farklı enerji formlarına dönüştürülerek kullanılmasını sağlamak için Ar-Ge çalışmaları yapmaktadır. Güneş enerjisinin en büyük avantajı hem konutlarda hem de iş yerlerinde rahatça kullanılabilmesidir. Güneş ışınları, doğrudan faydalı ısı ve elektrik üretmek için kullanılabilir. Elektrik, en kolay elde edilebilen enerji türlerinden biridir (Sen *et al.* 2023; Yıldırım 2024).

Bir devletin mali ilerlemesi, tarım, makine ve savunma sektörlerinin büyümesi, gelişmesi ve iyileştirilmesinde esas olarak enerji sektörüne bağlı olduğu evrensel olarak kabul edilmektedir. Güvenilir bir enerji kaynağının toplumun günlük konfor beklentisini artırması beklenmektedir. Her ulus için vazgeçilmez olan modern endüstriyel ilerleme, elektriğe dayanmaktadır (Rahman *et al.* 2023). Bu nedenle, günümüzde bilim insanları ve mühendisler, ekonomik cihazlar kullanarak doğrudan güneş ışınımından elektrik üretmenin yollarını araştırıyorlar. Birkaç yıl önce, güneş ışınlarının elektriğe dönüştürülmesi düşük verimlilik ve yüksek yatırım maliyeti sebebiyle laboratuvarlarda yalnızca test edilen bir teknolojiydi. Sürekli bilimsel araştırmalar ve Ar-Ge faaliyetleri sayesinde, güneş fotovoltaik teknolojisi gelişerek kitlesel düzeyde benimsenmiş ve herkesin kullanımına açık hale gelmiştir (Kazmi *et al.* 2017; Richhariya *et al.* 2017).

Yenilenebilir enerji kaynaklarına erişim, birçok gelişmekte olan ülke için ayrıcalıklı bir trend olma yönünde devam etmektedir. İş gücünün azalması, ithal veya ihraç edilecek yakıt maliyetlerinin artması nedeniyle ülkeleri ithalat veya ihracattan ayıran, COVID-19 gibi bir krizde, güneş enerjisi gibi kolay erişilebilir enerji kaynaklarının önemi artmış durumdadır. Dolayısıyla dünya genelinde ve Türkiye’de yenilenebilir enerji kaynaklarının üretimdeki payının artırılması yönünde orta ve uzun vadeli planlar hazırlanmıştır (Sarkin 2022; Strange 2022).

Güneş enerjisinden doğrudan elektrik enerjisine dönüştürmede kullanılan fotovoltaik sistemler üzerine yapılan araştırmalar öncelikle üniversite de yürütülen laboratuvar çalışmaları ile başladıktan sonra enerji kaynaklarını doğru bir şekilde kullanma farkındalığı ile birlikte

büyük şirketlerin yatırım ve çalışmaları bu doğrultuda olmuştur. Fotovoltaik sistemler, mevcut elektrik enerjisi üretim yöntemleriyle kıyaslandığında daha pahalı olsa da önümüzdeki yıllarda sosyal maliyet göz önüne alındığında yenilenmeyen enerji kaynaklarına göre çok daha ekonomik olduğu söylenebilir (Demir 2019). Fotovoltaik teknoloji konusunda araştırmacılar hem akademide hem de endüstri laboratuvarlarında, cihaz verimliliğini artırmak ve daha pazarlanabilir, erişilebilir ve sentezlenmesi daha kolay alternatif malzemeler bulmak amacıyla sürekli olarak çeşitli yöntemler aramaktadır (Örnek 2012; Diprince 2023).

Fotovoltaik hücre teknolojileri tipik olarak üç tip üretim hücresi olarak sınıflandırılır ve her sınıf genellikle kullanılan malzeme tipine, imalat tekniğine ve oluşturulan bağlantı tipine bağlıdır (Hadi 2017). Bu nedenle 3 farklı jenerasyon güneş hücresi ortaya çıkmıştır. İlk jenerasyondan sonra gelen nesillerde, önceki neslin avantajlarını koruyarak dezavantajlarını gidermeye odaklanan geliştirmeleri içermektedir (Ünlü 2017).

Birinci nesil güneş hücrelerinin yüksek ilk yatırım maliyeti, hava durumuna bağlı verimliliğe sahip olması, yüksek kristallikte silikon üretmek için gereken yüksek sıcaklık işlemleri gibi dezavantajlar silikon bazlı güneş hücrelerine alternatif ikinci nesil hücrelerin gelişmesine yol açmıştır. İkinci nesil güneş hücreleri birinci nesille göre daha az verimli ancak üretmeleri daha ucuz olması onları rekabetçi hale getirmiştir. Yüksek verimlilikleri ve kararlılıkları nedeniyle birinci ve ikinci nesil güneş hücreleri uzun zamandır kullanımda olan teknolojilerdir. Fakat, bazı kritik dezavantajları bulunmaktadır. Silisyum tabanlı malzemeler kullanılan güneş hücreleri yüksek maliyetlidir ve çevreye atıldıklarında çevre dostu olarak görülmez. Bu sebeple, silisyum içermeyen, ekonomik ve çevre dostu güneş hücrelerine yönelik Ar-Ge çalışmaları büyük önem arz etmektedir. Daha yeni üçüncü nesil güneş hücreleri umut verici alternatifler olan, kuantum nokta güneş hücreleri, polimer güneş hücreleri, tandem güneş hücreleri, organik güneş hücreleri, perovskit güneş hücreleri ve boya duyarlı güneş hücrelerini (BDGH) içermektedir. (Hokemeir-Seim 2018; Bera *et al.* 2021).

Boya duyarlı güneş hücreleri (BDGH) enerji dönüşüm alanındaki temel ve bilimsel önemlerinden dolayı son yirmi yılda önemli bir araştırma konusu haline gelmiştir. Grätzel ve O'Regan's 1991' de %7,1 verimliliğe sahip ilk modern boya duyarlı güneş hücresini üretmişlerdir. 2014 yılında ise Dr. Grätzel'in araştırma grubu "Grätzel hücre" olarak isimlendirdiği hücreden %13 verim elde etmişlerdir (Bekleviçuyası 2018). Kolay bulunan malzemelerle düşük maliyette üretilebilen ve makul verimlilikle birleştiğinde umut verici bir aday hücre haline gelmiştir (Shalini *et al.* 2015). Ayrıca BDGH, düşük ışık yoğunluğunda bile verimli bir şekilde çalışarak akıllı ev, akıllı bina gibi yeni iç mekân uygulamalarında da kullanılması mümkündür (Hadi 2017; Liyanage 2018; Bera *et al.* 2021; Kim *et al.* 2022)

BDGH, p-n bağlantılı hücrelerden farklı olarak işlev gösteren bir ince film fotovoltaik kategorisindedir (Manz 2022). BDGH, temel olarak beş bileşenden oluşur: saydam iletken cam (TCO), yarı iletken metal oksit (foto-anot, çalışma elektrotu), duyarlılaştırıcı (boya), redoks elektroliti ve karşı elektrot (foto-katot). BDGH'lerinde daha yüksek verimlere ulaşabilmek ve daha rekabetçi hale getirebilmek için yeni yarıiletken malzemelerin keşfi ve sentez yöntemlerinin geliştirilmesi, yeni boyar maddelerin tasarlanması, elektrolitlerin iyileştirilmesi redoks çiftlerinin araştırılması, karşıt elektrotların optimize edilmesi ve yeni hücre yapılandırmalarının incelenmesi gibi alanlarda odaklanılmaktadır. BDGH'lerde kullanılacak çalışma elektrot (foto-anot) malzemesinin hem daha fazla boyayı absorplayabilecek büyük yüzey alanına sahip olması hem de elektrolit ortamında kararlı olması istenmektedir. Aynı zamanda BDGH'lerin hücre performansını artıran diğer faktörler arasında, düşük rekombinasyona ve daha yüksek elektron iletim hızına sahip olmaları bulunmaktadır. Bu tür özelliklere sahip çalışma elektrot malzemelerinin sentezi için metotlar geliştirmek son derece önemlidir (Gong 2016; Başaran 2022).

Nanoteknolojinin hızlı gelişimi, nanoyapıların ticarileşmesini sağlamakta ve bu da birçok uygulamanın ilerlemesini önemli ölçüde artırmaktadır (Zhang *et al.* 2016). BDGH'lerinde foto-anot ve foto-katotta nanoboyutta tasarlanmasının önemi büyüktür. Böylece geniş iç yüzey alanı ile güneşten gelen ışıktan daha fazlasını soğurabilmektedir. BDGH foto-anotta kullanılan TiO_2 'nin hücrenin güç dönüşüm verimi üzerinde yüzeye bağlanan boyar madde miktarı ile ilişkili olduğu için büyük etkisi bulunmaktadır (Seçkin 2010). 10 ile 400 nm arası TiO_2 nanopartikülleri, 1D (bir boyutlu) nanotüpler ve nanoteller, 100 nm'ye yaklaşan boyutlarda 2D (iki boyutlu) nanotabakalar ve 3D (üç boyutlu) gözenekli yapı malzemeleri içeren nanoyapılar, performans farklılıklarını doğrulamak için yoğun bir şekilde araştırılmaktadır. TiO_2 çalışma elektrotlarının hücre performansı büyük ölçüde yapının morfolojisine ve gözenekliliğine bağlı olduğu bulunmuştur (Yu *et al.* 2017). TiO_2 'nin fotokatalitik etkinliğini görünür bölgede artırmanın potansiyel çözümlerinden biri, optik absorpsiyonunu UV bölgesinden görünür ışık bölgesine kaydırarak daha fazla fotonun emilimini sağlamaktır. TiO_2 'nin fotokatalitik reaksiyonlarının verimliliğinin, bant aralığı enerji yapılarının modifikasyonu sayesinde önemli ölçüde katkılama yoluyla artırılacağı yaygın olarak kabul edilmektedir. TiO_2 'nin çeşitli metal veya lantanitlerle katkılanması, elektrik iletkenliğini artırır, elektron rekombinasyonunu azaltır ve elektron taşınmasını artırmaktadır.

BDGH'lerinde maliyeti düşürmenin yollarından bir tanesi kolay ve yaygın olarak bulunabilen malzemelerle hücrenin duyarlılaştırıcısını (boyasını) elde etmektir. BDGH'lerinde sentetik boyaların hassaslaştırıcı olarak kullanımı yüksek dayanıklılık ve daha iyi verimlilik

sağlar, ancak daha yüksek maliyet, bozulma eğilimi ve toksik malzemelerin kullanımı gibi çeşitli sınırlamalara sahiptirler. Antosiyanin, karotenoid, flavonoid ve klorofil gibi bitki pigmentlerini içeren doğal duyarlılaştırıcılar, ışığın emilmesi ve TiO_2 'nin iletim bandına yüklerin enjeksiyonu gibi kimyasal reaksiyonlardan sorumludur. Bu pigmentleri içeren boyalar, meyve, çiçek, yaprak, tohum, kabuk gibi doğal ürünlerden kolayca elde edilebilir ve BDGH'ler için duyarlılaştırıcı olarak uygun bir seçenek olabilir (Shalini *et al.* 2015).

Karşı elektrotta genellikle Pt kaplı filmler BDGH'lerinde kullanılmaktadır. Pt yüksek katalitik aktivite ve düşük dirence sahip olması BDGH'lerde kullanılabilmesi için gerekli olan temel özelliklere sahiptir. Fakat yüksek maliyetinden ötürü Pt alternatif olabilecek karbon bazlı nanomalzemelerin kullanıldığı bilinmektedir. Yenilenebilir enerji teknolojilerinde karbon türevli nanomalzemeler son derece önemli konuma sahiptir. Karbon nanotüpler, grafit, grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit; korozyona karşı yüksek dirençleri, iyi katalitik aktivite ve düşük maliyetleri, yüksek yüzey/hacim oranına sahip olmaları gibi avantajları nedeniyle karşı elektrot adayları olabilmektedir (Hadi 2017).

Bu tez çalışmasında yapay fotosentezin en başarılı yaklaşımı olan performansı artırılmış BDGH'leri için foto-anotlar geliştirme amaçlanmıştır. Tez çalışmasının ilk aşamasında foto-anotta kullanmak üzere flor katkılı kalay oksit (FTO) cam üzerine manyetik sıçratma tekniği ile titanyum kaplama yapılmıştır. Daha sonra anodizasyon yöntemi ile Ti kaplı FTO'larda nanoporoz (nano-gözenekli) yapılar oluşturulmuştur. Sentezlenen saf TiO_2 nanoporoz (nano-gözenekli) foto-anotların morfolojik yapıları taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve enerji dağılımlı spektroskopi (EDS) ile incelenmiştir. Oluşturulan foto-anotlar BDGH'lerine dönüştürülerek oluşan hücrenin fotovoltaiik özellikleri I-V ölçümleri ile belirlenmiştir. Güç dönüşüm verimliliğine etkisini incelemek amacıyla %1 M Holmiyum, Kobalt, Çinko, Demir, Lantan, Erbiyum, İterbiyum ve Gümüş (Ho^{+3} , Co^{+2} , Zn^{+2} , Fe^{+3} , La^{+3} , Er^{+3} , Yb^{+2} ve Ag^{+1}) katkılı TiO_2 nanoporoz (nano-gözenekli) yapılar oluşturulmuştur.

Tez çalışmasının ikinci aşamasında çalışma elektrotu (foto-anotta) sol-jel yöntemi ile sentezlenen TiO_2 'ye farklı yüzde oranlarda metal (Ag^{+1} , Zn^{+2} , Fe^{+3} , Co^{+2}) ve nadir toprak elementleri (lantanitler) (Ho^{+3} , La^{+3} , Er^{+3} , Yb^{+2}) katkılamanın I-V ölçümleri ile güç dönüşüm verimi üzerine etkisi tespit edilmiştir. N719 boyasına alternatif doğal hibiskus bitkisinden ekstrakt ile elde edilen boyayı hücrenin duyarlılaştırıcısı olarak kullanılmıştır. Bu boyalar UV-görünür bölge absorpsiyon spektroskopisi, Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) ile analiz edilmiştir. Boya duyarlı güneş hücrelerinde foto-katotta Pt'e alternatif olarak grafen yapılarından olan grafen oksit (GO) ve indirgenmiş grafen oksit (rGO) Hummers Yöntemi ile sentezlenerek FTO iletken taban malzemelerine 'Doctor Blade' tekniği ile

hazırlanarak BDGH'leri birleştirilmiştir. Sentezlenen foto-anotlar ve foto-katotların yapısal, morfolojik ve optiksel karakterizasyonu için taramalı elektron mikroskobu (SEM), enerji dağılımlı spektroskopi (EDS), X-ışını fotoelektron spektroskopi (XPS), X-ışınları kırınımı (XRD), Raman spektroskopisi, Yüzey Alanı Ölçümü (BET), UV-görünür bölge absorpsiyon spektroskopisi, gelen fotonun elektrik akımına dönüşüm verimi (IPCE) ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) teknikleri kullanılmıştır.

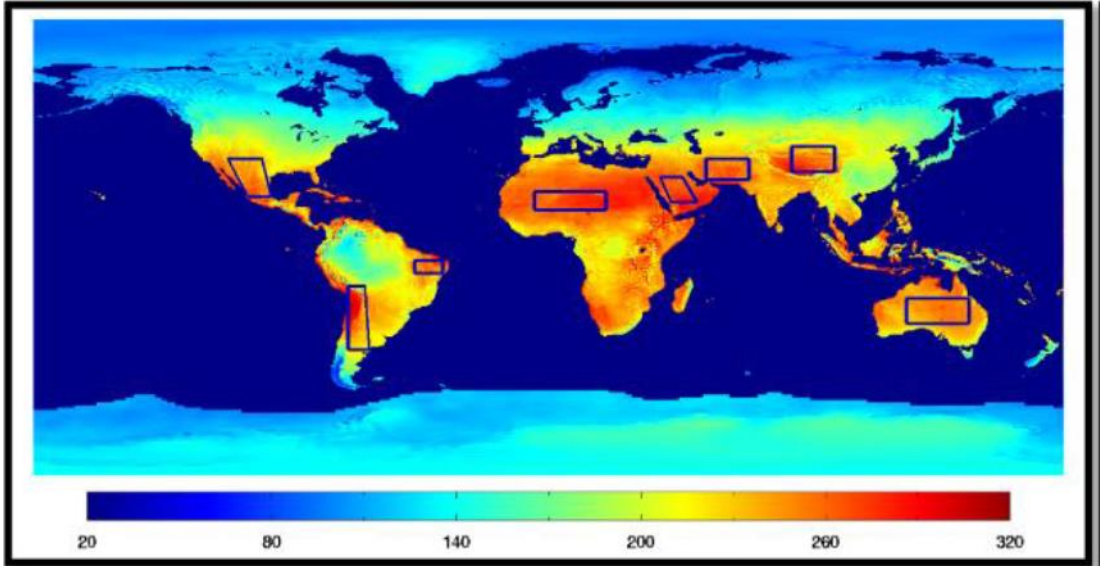
Tez çalışmasını zenginleştirmek ve üretilen BDGH'lerinin performanslarıyla karşılaştırmak amacıyla, foto-katotta manyetik saçtırma tekniği ile oluşturulan Pt kullanılarak güneş simülatörü ile yapılan I-V ölçümleriyle hücre performansları hesaplanmıştır. Ayrıca güç dönüşüm verimi %1,0 üzerinde olan hücrelerde $TiCl_4$ muamele ile etkisini incelemek amacıyla yeni hücreler oluşturularak I-V ölçümleriyle hücre performansları hesaplanmıştır. Bu tezde gerçekleştirilen çalışmaların, BDGH alanında faaliyet gösteren deneysel gruplara ve şirketlere, üretim sürecinden önce değerli öngörüler kazandıracağı düşünülmektedir.

KURAMSAL TEMELLER

Yenilenebilir Enerji Güneş Enerjisi

Küresel ısınma problemlerine ve sera gazlarını oluşturan karbondioksit emisyonuna neden olmayan sınırsız enerji kaynağı güneştir. Tüm enerji kaynaklarının ekolojik temeli güneş enerjisine dayanır. İnsanlık, binlerce yıldır çeşitli teknolojiler kullanarak güneşten yayılan ışık ve ısıyı içeren güneş enerjisini uygulamaktadır. Güneş enerjisi, güneş ışığını ısıya veya elektriğe dönüştüren bir enerji türüdür. Bu dönüşüm, fotovoltaiik veya fototermal mekanizmalarla diğer enerji türlerine çevrilebilir. Dünya, muazzam miktarda güneş enerjisi kaynağından yararlanmaktadır ve elektrik üretimi ve depolanması için uzun süredir bu kaynağı kullanma araştırmaları yapılmaktadır (Yuanhao 2011; Sarıca 2015; Katibi 2018; Kim *et al.* 2022).

Global Değişim Alman Danışma Kurulu (WBGU) tarafından oluşturulan raporlara göre, 2025 yılında dünya genelinde toplam elektrik üretimi 589 TWh olması beklenirken, 2040 yılına gelindiğinde ise güneş enerjisi üretiminin yıllık toplamı 4890 TWh'a ulaşabileceği öngörülmektedir (Önen 2016).



Şekil 1. Dünya güneş enerji haritası (W/m^2) (Demir 2022)

Şekil 1’de dünya güneş enerji potansiyel haritası gösterilmiştir. Güneş toplam $1,7 \times 10^5$ TW enerji üretmesine rağmen dünyaya ulaşan kısmı yaklaşık 600 TW büyüklüğündedir (Kara 2014). Türkiye’de yılda ortalama olarak yeryüzüne aldığı güneş ışığı miktarı, metrekare başına 1300 kWh’tir. Günlük olarak ise bu değer ortalama $3,6 \text{ kWh}/m^2$ ‘dir. Yıllık toplam güneşlenme

süresi ise 2640 saattir. Güneş enerjisi açısından Türkiye, çok elverişli bir coğrafi konumda bulunmaktadır. Oysa, ülkemiz şu anda bu potansiyelin sadece %0,002'sini kullanabilmektedir. Dünyadaki trendlere paralel olarak güneş enerjisi potansiyeli yüksek olan ülkemizde, fotovoltaik ile ilgili çalışmalar popüler hale gelmiş ve öncelikli alanlar arasında yer almaktadır (Çakar 2017; Yıldırım 2024).

Güneş, sürdürülebilir enerjinin en önemli kaynaklarından biri olmasının yanı sıra dünyanın tükenmez enerji kaynağıdır (Işıl 2014). Sürdürülebilirlik, "gelecek nesillerin gereksinimlerini karşılamayı tehlikeye sokmadan, bugünün ihtiyaçlarını karşılama" demektir. Sürdürülebilir enerji kaynakları kullanılarak tasarlanan cihazlar, bunların imalatında kullanılan malzeme ve bileşenlerin seçimi ile başlamaktadır. Güneş enerjisi gibi yenilenebilir enerji kaynaklarının geliştirilmesi ile birlikte sürdürülebilir temiz bir çevre oluşmasına büyük katkı sağlamaktadır. Enerji ve malzemelerin daha verimli kullanılmasını sağlayan bilim ve teknoloji, daha sürdürülebilir bir yol oluşturmanın temelini oluşturur (Richhariya *et al.* 2017; Spinelli *et al.* 2023).

Bir toplumun sürdürülebilirliği için en önemli unsurlardan biri, kaynakların kullanılabilirliği ile tüketimi arasındaki dengedir. Fakat modern uygarlığımız, doğal kaynakları büyük ölçüde tüketmektedir. Enerji arzı ve talebi arasındaki uçurumun her geçen gün artması nedeniyle küresel enerji krizi, dünyanın karşı karşıya olduğu kalıcı bir sorundur. Bu sorunu aşmak için, yenilenebilir enerji kaynakları arasında güneş enerjisi seçeneği en bol bulunan ve gelecek vadeden alternatif enerji kaynakları olarak değerlendirilebilir. Böylelikle enerjiye olan ihtiyacın karşılanabilmesi ve arz-talep dengesinin kurulması için enerji üretim çeşitliliği sağlanması gerekmektedir (Ulusoy 2015; Maver 2021; Sarkın 2022).

Güneş enerjisi, başlangıçta kol saatleri, hesap makineleri gibi cihazlarda kullanılırken zamanla kullanım alanı genişlemiştir. Daha sonra uzay çalışmalarında, uzay araçlarına enerji sağlamak için güneş hücreleri kullanılmıştır. Günümüzde güneş enerjisiyle çalışan güneş uçakları, elektrik santralleri, otomobiller ve benzeri birçok cihaz bulunmaktadır (Cao *et al.* 2021; Yalçın 2021).

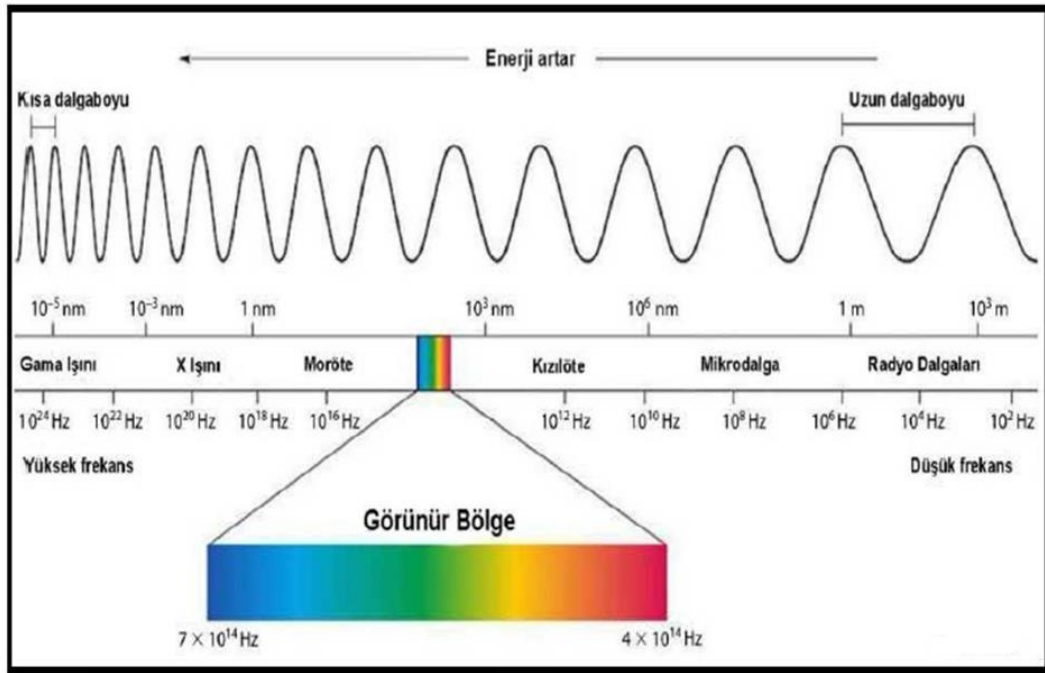
Fotovoltaik hücreler (güneş hücreleri)

"Foto" terimi ışığı, "voltaik" terimi ise elektriği ifade etmektedir. Işığa maruz kalınca elektrik enerjisi üreten yarı iletken teknolojisini kapsamaktadır. Bir fotovoltaik (PV) hücreye güneş ışığı çarptığında, emilen fotonlar hücredeki atomlardan elektronları serbest bırakır. Bu, salınan elektronlar hücreyi geçerken mevcut tüm elektron boşluklarının açılıp kapanmasını

sağlar. Bu fiziksel süreç, güneş ışığının elektriğe dönüştürülmesinden sorumludur ve "fotovoltaik etki" olarak adlandırılır (Abdulwahab 2023).

1839'da Edmond Becquerel, fotovoltaik etkiyi keşfetmiştir. Edmond Becquerel, sadece elektrolitik hücrelerin ışığa maruz kaldığında elektrik üretiminin arttığını gözlemlemiştir (Çetin 2013; Sarıca 2013; Manz 2022). Modern fotovoltaik araştırmalar 1950'lere kadar başlamamış olmasına rağmen, kayıtlar fotoiletkenlik ve genel fotoelektrokimyasal süreç deneylerine 1830'lara kadar uzanmaktadır. 1904 yılında 'ışığın kuantlardan' oluştuğunu açıkladığı fotovoltaik etki üzerine yaptığı kapsamlı teorik çalışmalarıyla Albert Einstein, 1921 yılında fotoelektrik olay üzerine yazdığı makale sayesinde Nobel Bilim Ödülü'nü kazanmıştır (Tutar 2019). Güneş ışığını elektrik enerjisine dönüştürmek için fotosentez reaksiyonlarını kullanma fikri, Melvin Calvin tarafından 1974'ten önce öne sürülmüştür (Hug *et al.* 2014; Boz 2015; Önen 2016).

Güneş hücrelerinde, fotonlardan elektrik üretimi, p-n eklem bölgesindeki optik olaylar sonucunda gerçekleşir. Bu olaylardan biri fotoiletkenlik, diğeri ise fotovoltaik olaydır. Uygun frekanstaki ışık altında kalan bir yarı iletkenin, elektriksel özelliklerinin ve iletkenliğinin değişmesine foto iletkenlik olayı denir. Foto iletkenlik olayının gerçekleşmesi için $E_g \leq E_f = h c / \lambda$ bağıntısının sağlanması gerekir. Belirtilen denklemde, h Planck sabiti, c ışık hızı ve λ ise yarı iletken üzerine gelen ışığın dalga boyunu belirtir. Yani, yarı iletken bir malzeme tarafından absorbe edilen ışığın enerjisi E , yarı iletkenin yasak bant aralığının E_g 'ye eşit ya da ondan büyük olduğu durumlarda gerçekleşen bir tepkidir. İkincisi ise p-n eklemelerinde gerçekleşen reaksiyon fotovoltaik olayıdır. Fotovoltaik olayın sonucunda oluşan akım da fotoakım olarak adlandırılır. Fotovoltaik etkinin gerçekleşmesi ve sonucunda fotoakım oluşturulması için p-n eklemesinin bir ışık demeti tarafından etkilenmesi gerekmektedir. Hücre yüzeyine gelen güneş ışınlarındaki fotonlar, fotovoltaik hücrenin negatif yüzeyindeki elektronlara enerji transferi yaparak onları harekete geçirir. Negatif yüzeyde bulunan eksi yüklü elektronlar ile pozitif yüzeyde bulunan pozitif yüklü oyuklar, iki yüzey arasında karşılıklı olarak buluşurlar. Bu olay p-n jonksiyon diye isimlendirilir. Eğer güneş enerjisi, hücrede kullanılan maddenin bant enerjisinden daha fazla ise, yani yeterli miktarda güneş enerjisi mevcut ise, elektronlar harekete geçer ve elektrik akımı oluşur. Bu tür fotovoltaik etkiler güneş hücresinin temelini oluşturmaktadır (Aşgın 2019; Demir 2022; Yavuz 2022).



Şekil 2. Elektromanyetik spektrum (Yalçın 2021)

Şekil 2’de elektromanyetik spektrum ve özellikleri gösterilmiştir. Elektromanyetik spektrum, dalga boylarına göre gamma ışınları, x ışınları, morötesi, görünür bölge, kızılötesi, mikrodalga ve radyo dalgaları olarak sıralanır. Dalga boyları küçükten büyüğe doğru sıralanırken, frekans değerleri ise büyükten küçüğe doğru bir düzende yer alır. Dalga boyu kısaltıldıkça, frekansı ve enerjisi artar. Güneş spektrumunun spektral dağılımı, Max Planck’ın 1901’de kendi adıyla adlandırdığı Planck yasası ile açıklanmıştır (Yalçın 2021).

Fotovoltaik bir cihaz olan güneş hücresi, belirli dalga boylarındaki fotonları elektrik enerjisine dönüştürmektedir. Güneş ışığının enerjisini doğrudan elektriğe dönüştüren cihazlardır (Çakar 2017; Katibi 2018; Tutar 2019; Manz 2022). İyi bir fotovoltaik hücre, üç temel özelliği bir araya getirir:

- Işığı absorbe etme kabiliyeti, bu sayede elektron-boşluk çiftleri veya eksitonlar üretme yeteneği
- Zıt yüklerin taşıyıcıları arasındaki yük ayrımı
- Enerji dönüşümünün ve elektrik üretiminin tamamlanabilmesi için yük taşıyıcılarının dış devreye ulaşması gerekmektedir (Sen *et al.* 2023).

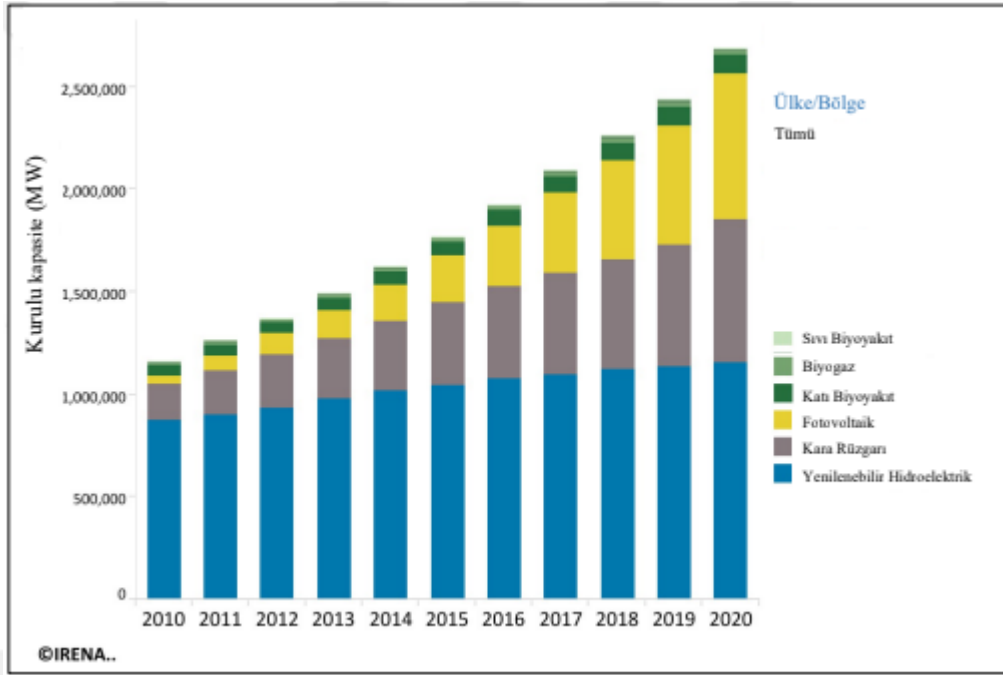
Fotovoltaik teknolojisi çok sayıda fayda sağlamakta ve büyük önem taşımaktadır. Güneş enerjisi, dünya çapında erişilebilen en önemli ve modern yenilenebilir enerji türü olarak kendini göstermektedir. Diğer elektrik üretim yöntemlerine kıyasla fotovoltaik sistemler, taşınabilirlik, kompaktlık ve yüksek uyarlanabilirlik gibi avantajlara sahiptir. Güneş enerjisi, kömür, petrol ve gaz kullanan geleneksel enerji santrallerine kıyasla yakıt maliyeti gerektirmez ve genellikle

daha düşük işletme ve bakım masraflarına sahiptir. Sonuç olarak, fotovoltaik sistemler güneş ışığı mevcut kaldığı sürece aralıksız enerji üretmeye devam edebilir (Abdulwahab 2023).

Bell Laboratuvarlarında Fuller, Chapin ve Pearson tarafından Si-fotovoltaik güneş hücresini keşfettikten sonra, araştırma çabaları Si karakterli fotovoltaiklerinin performanslarını ve pratikliğini geliştirilmeye yönelik odaklanılmıştır (Hokemeir-Seim 2018). Bunun sonucunda, 1955 yılında Bell laboratuvarlarında dış mekân kullanımı için tasarlanan ilk silisyum modül geliştirildi ve hemen uzay araçlarının güçlendirilmesi için kullanılmıştır (Hadi 2017). Silisyum tabanlı fotovoltaik hücreler, Amerikan Vanguard uydusunda 1958 yılında kullanılarak elektrik üretiminin ilk uygulaması gerçekleştirilmiştir (Önen 2016). Şu anda ise güneş hücreleri, uzay uydularında, hesap makinelerinde, evlerde ve endüstride güç kaynağı olarak kullanılmaktadır (Katibi 2018).

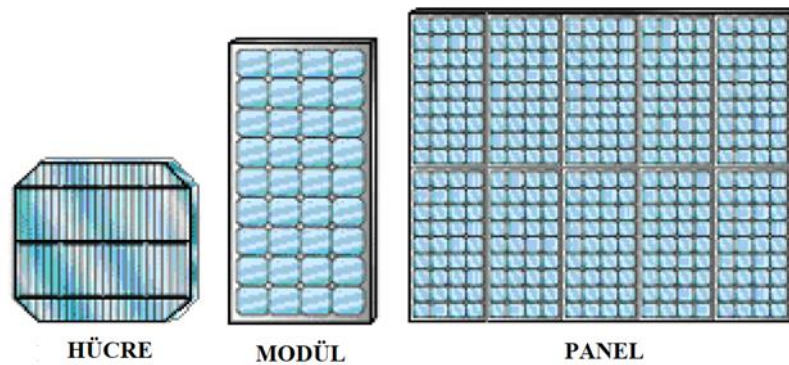
Güneş hücreleri yerleşimden uzak yerlerde elektrik şebekesinin olmadığı yerlerde ekonomik açıdan uygun bir şekilde kullanılabilir. Elektronik yardımcı ekipmanlar ile birlikte elektrikle çalışan tüm cihazlarda güç kaynağı ile kullanılabilmesi mümkündür. Türkiye’de haberleşme istasyonları, deniz fenerleri, orman gözetleme kuleleri, yol aydınlatmalarında, trafik ikaz ışıklarında, su pompalama sistemlerinde ve çeşitli üniversitelerin güç ihtiyaçlarının karşılanması için güneş hücreleri kullanılmaktadır (Demir 2011; Örnek 2012; Önen 2016).

Hücrelerin maliyeti, güneş hücresi konusunda önemli bir kısıtlama olarak öne çıkmaktadır. Şu anda güneş hücreleri üzerinde çalışan firmaların ana hedefi, elektrik ve doğalgaz şirketleriyle rekabet edebilmek için maliyeti 50 sente kadar azaltmaktır. 2050’de dünya enerji tüketiminin %15’i güneş enerjisiyle karşılanmayı hedeflemektedir (Altunpak 2022). Elektrik üretiminde güneş enerjisinin, rüzgâr ve hidroelektrikten şu anda daha düşük bir orana sahip olmasına rağmen, Avrupa İstatistik Ofisi (Eurostat) verilerine göre zaman içinde en hızlı büyüyen kaynak olduğu görülmektedir. Fotovoltaik teknolojisi, dünya genelinde giderek artan bir pazar hacmiyle önemli bir büyüme göstermektedir (Mutlu 2016). Fotovoltaiklerin, Uluslararası Yenilenebilir Enerji Ajansı (IRENA) tarafından sunulan verilere göre, yenilenebilir enerji teknolojileri arasında en hızlı ilerleyen sistem olduğu ortaya konmuştur. Şekil 3’te kurulu kapasite eğilimleri, IRENA’nın verilerine göre, yenilenebilir enerjilerin yıllar içindeki seyrini göstermektedir (Başaran 2022).



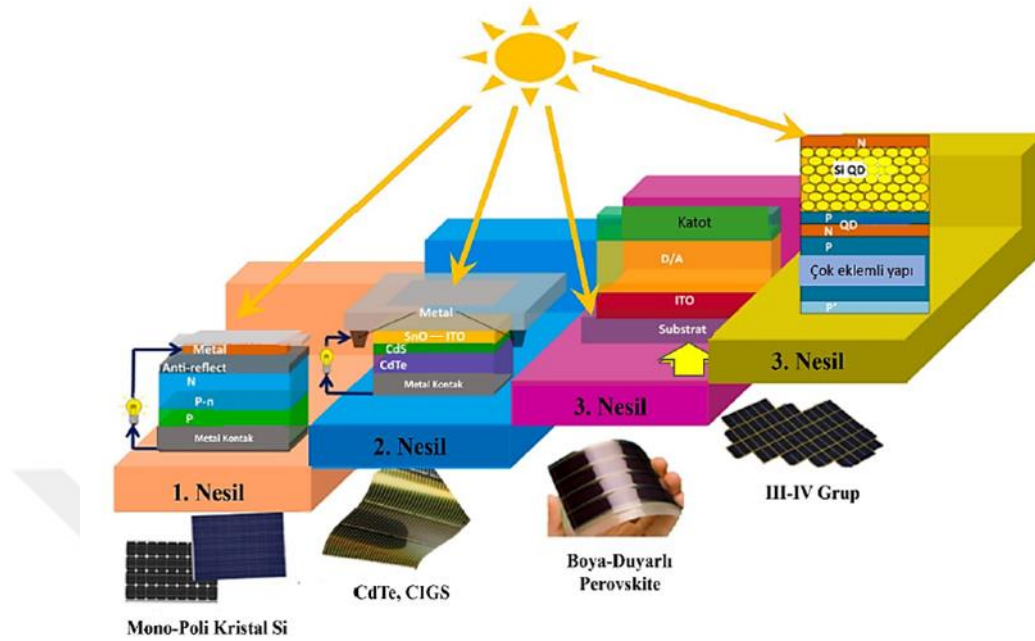
Şekil 3. Kurulu kapasite eğilimleri, IRENA'nın verilerine göre, yenilenebilir enerjilerin yıllar içindeki seyri (Başaran 2022)

Fotovoltaik paneller, fotovoltaik modüllerin; fotovoltaik modüller ise güneş hücrelerinin paralel veya seri olarak bağlanmasıyla oluşturulur. İki güneş hücresi paralel bağlanırsa voltaj değişmez, ancak akım iki katına çıkar; seri bağlandığında ise voltaj iki katına çıkarken akım sabit kalır. Fotovoltaik modüllerde gerilim 14-16 V, panellerde ise 12- 600 V arasında gerilim elde etmek mümkündür. Fotovoltaik modüller, zorlu dış ortam şartlarına dayanacak şekilde dizayn edilmiştir. Modüller, güneş hücreleri ve elektrik bağlantılarını dış etkenlerden koruyan bir kapsülleme ile korunur. Fotovoltaik ürünleri bir yapıya monte edebilecek veya eklenebilecek şekilde paneller olarak üretilmektedir. Panellerin içerisini birbirine bağlı birçok güneş hücresi oluşturmaktadır. Bu fotovoltaik sistemleri, pencere camlarına ve çatı kaplaması olarak yapı malzemeleri üzerine eklenerek kullanılmaya başlanmıştır. Ayrıca mimari olarak oldukça ilgi çekicidir (Bekleviçuyası 2018). Şekil 4'te güneş hücresi, modül ve panele ait temsili görünüm verilmiştir.



Şekil 4. Güneş hücresi, modül ve panele ait görünüm (Örnek 2012)

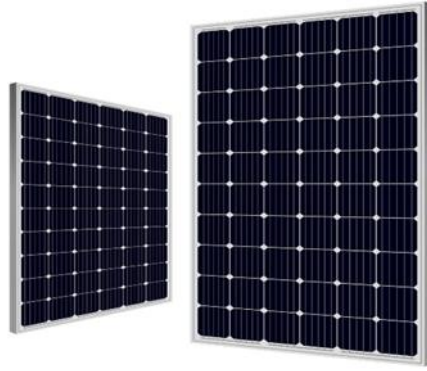
Malzeme ve üretim teknolojilerine bağlı olarak, fotovoltaik hücreler kronolojik olarak genellikle birinci, ikinci ve üçüncü nesil olarak sıralanır (Çetin 2013). Birinci, ikinci ve üçüncü nesil güneş hücrelerinin örnek formatları Şekil 5'te sunulmuştur.



Şekil 5. Birinci, İkinci ve Üçüncü Nesil Güneş Hücreleri (Yavuz 2022).

Birinci nesil güneş hücreleri

Güneş hücrelerinin ilk geliştirilen nesli, birinci nesil güneş hücreleri olarak bilinir. İnorganik bileşenlerden, temel olarak silisyum, germanyum ve kadmiyum tellürden yapılmıştır. Günümüzde hala fotovoltaik çalışmalarda kullanılan silisyum, kristal yapıda olması nedeniyle ve doğada en bol bulunan element olmasından dolayı daha çok tercih edilmiştir. Saf silisyum elde etmek için kullanılan yöntem, Chrozalski kristal çekme yöntemidir. Bu yöntemde, silisyum ark fırınlarında çeşitli kimyasal ve termal reaksiyonlara maruz bırakılarak işlenir. Bu çekme yönteminin bilinen en büyük dezavantajı yüksek maliyeti ve malzeme kaybının fazla olmasıdır. Tek kristal silisyum ve çok kristal silisyum güneş hücreleri, birinci nesil güneş hücreleri kategorisine dahildir. Yaklaşık olarak fotovoltaik pazarın %90'ını oluşturmaktadır. Şekil 6'da tek kristal silisyuma ait temsili güneş paneli gösterilmiştir (Demir 2011; Sarıca 2013; Demir 2019; Başaran 2022).



Şekil 6. Tek kristal silisyum güneş paneli (Demir 2019)

Silisyum malzemeli güneş hücreleri p ve n tipi silisyum tabakaların bir araya gelmesi ile oluşmaktadır. Ana katman genellikle metaldir ve üst katman, ışığı geri yansıtmayan metal ızgaralı elektrotlardan oluşur. N-tipi katmanda, saf silisyumun iletkenlik bandındaki boşluk sayısını artırmak için arsenik (As), fosfor (P) veya bizmut (B) gibi 5-değerli valans elektronlarına sahip atomlar katkı maddesi olarak eklenir (Demir 2022).

Bu hücreler, termodinamik olarak sınırlanan %31 ile %41 arasında bir verime sahip olmalarının yanı sıra güneş ışığının miktarından da etkilenmektedir (Ünlü 2017). İyi verimliliğe sahip oldukları için piyasaya hakimdirler. Ancak birinci nesil güneş hücreleri, nispeten daha yüksek bir verimlilikle birlikte pahalı üretim maliyetine sahiptir (Katibi 2018). Bundan dolayı yeni araştırmalara ihtiyaç duyulmaktadır.

İkinci nesil güneş hücreleri

İkinci nesil güneş hücreleri, kadmiyum tellür (CdTe), bakır çinko kalay sülfür (CZTS), plastik güneş hücreleri (moleküler ve polimerik), amorf silisyum (a-Si) gibi malzemelerle üretilen bu ince film teknolojileri daha az malzeme kullanmayı ve maliyeti düşürmeyi hedeflemektedir. Mono-bağlantı veya hetero-bağlantıya dayanan ince film fotovoltaik hücrelerin yapıları, mevcut ticari pazarda yaklaşık %15 oranında yer kaplamaktadır (Sarıca 2013; Hadi 2017; Wang 2017).

İkinci nesil güneş hücreleri kategorisinde yer alan amorf silisyum güneş hücreleri, binaların dış koruyucuları ve yarı saydam cam yüzeylerinde uygulanmaktadır (Sarıca 2013). İnce film fotovoltaik teknolojileri, malzeme ve üretim maliyetleri düşük olmasına rağmen birinci nesil teknolojilerden elde edilen verim daha düşüktür. Ayrıca dayanıklılık, malzeme bulunabilirliği ve malzeme toksisitesi (Cd, Te, Ga, Se vb.) gibi sorunları bulunmaktadır. Hücre ve modül arasındaki bu büyük verimlilik farkı ve seri üretim sırasında indiyum arzının daralması, maliyetin ani bir şekilde yükselmesine neden olmaktadır (Katibi 2018).

Hem birinci hem de ikinci nesil güneş hücrelerinin ortak özelliği, performanslarının tek bant aralıklı cihazlar için Shockley-Queisser (SQ) sınırını geçememesidir. İlk olarak, Shockley ve Queisser tarafından detaylı bir denge termodinamik süreci kullanılarak, bu tek bağlantılı güneş hücrelerinin sınırlayıcı verimliliği hesaplanmıştır. Temel varsayımlar, yarı iletkenin bant aralığının üzerindeki tüm ışığın emilimi ve uyarılmış elektron-boşluk çiftlerinin sadece rekombinasyon yoluyla bozulabileceği fikrine dayanmaktadır. Optimal bir bant aralığı olan yaklaşık 1,1 eV ile Shockley-Queisser verimliliği, %30 civarında bir maksimuma ulaşmaktadır. Termodinamik verimlilik sınırı, gerçek AM1.5G güneş spektrumu için yaklaşık olarak %33 olarak hesaplanmıştır. Tüm bu faktörler, ikinci nesil fotovoltaiklerin ticarileşmesini sınırlamış ve yeni nesil fotovoltaik teknolojilerinin keşfedilmesine öncülük etmiştir (Başaran 2022).

Üçüncü nesil güneş hücreleri

Üçüncü nesil güneş hücreleri, birinci ve ikinci nesil güneş hücrelerinin faydalarını birleştirmek için tasarlanmıştır (Ünlü 2017). Diğer güneş hücrelerinde olduğu üçüncü nesil güneş hücreleri, düşük üretim maliyetine sahipken yüksek güç dönüşüm verimliliği elde etme amacıyla geliştirilmiştir. Bununla birlikte, maliyeti birinci nesil güneş hücrelerinin altında tutmak için farklı faktörleri de dikkate almak önemlidir. Bu güneş hücreleri, Shockley-Queisser sınırını aşabilecek kapasiteye sahiptir (Demir 2022; Shah *et al.* 2023). P-n bağlantı tasarımına dayanmaktan ziyade, üçüncü nesil güneş hücreleri önceki iki nesilden farklı bir yaklaşım benimserler. Temel amaçları, daha geniş bir güneş enerjisi bandı üzerinden daha verimli, daha ucuz ve ticari olarak mevcut güneş hücrelerine toksisite olmadan alternatifler geliştirmektir (Hamrick 2018; Başaran 2022).

Üçüncü nesil güneş hücreleri, farklı sistemler içerir; bunlar arasında boyaya duyarlı güneş hücreleri, kuantum nokta duyarlı güneş hücreleri, organik ve polimerik güneş hücreleri, perovskitler, nanokristal yapıya sahip güneş hücreleri ve tandem (çok eklemlili) hücreler bulunmaktadır. Işığa duyarlı malzemelerin istenen optik ve elektronik özelliklerini elde etmek için işlem parametreleri değiştirilir veya modifiye edilir (Sarıca 2013; Başaran 2022).

Kuantum noktalar, nano yapıdaki yarıiletkenlerdir ve son derece üstün optoelektronik özelliklere sahiptirler. Boyutları değiştirilerek, kuantum fizik etkileri ayarlanabilir. Bu özellikler sayesinde, kuantum nokta güneş hücreleri, çoklu elektron-boşluk oluşumu, ayarlanabilir bant aralıkları ve basit üretim yöntemleri ile gelecekte büyük potansiyel taşımaktadırlar. Periyodik cetvelde III-V ve II-VI gruplarından türetilen kuantum noktaları (Quantum dot), önemli nano ölçekli yapı taşlarıdır. Bu grup bileşikler arasında CdTe, PbS, GaN, PbSe, ZnS, InGeAs gibi kuantum noktalar, çeşitli optik ve elektriksel özelliklere sahiptir (Sarıca 2013; Başaran 2022). Kuantum parçacıkların üretimi sırasında kristal boyutlarının

kontrol edilebilmesi, kuantum parçacık güneş hücreleri için önemli bir avantajdır. Bu kontrol edilen kristal boyutları, materyalin iletkenlik özelliğini de kontrol altında tutar. Bu kontrol mekanizması, güneş hücresi yapılarında kuantum parçacıkların kullanımını uygun hale getirir (Demir 2019). Boya duyarlı güneş hücreleriyle aynı yapıya sahip olan kuantum nokta güneş hücreleri, kuantum noktaları duyarlılaştırıcı olarak görev alır (Ünlü 2017).

Tandem (çok eklemli) hücreler, genellikle çok bağlantılı bir konseptte dayanarak birden fazla bant aralığının kullanıldığı için yüksek verimlilik elde edebilirler. Tandem hücrelerin yapısındaki her katman, farklı dalga boylarına duyarlı olacak şekilde özel olarak tasarlanmıştır. Bu sayede, daha geniş bir ışık spektrumundan yararlanmayı hedefleyen yapı, tek katmanlı güneş hücrelerine göre daha yüksek verim sağlamaktadır, çünkü daha fazla aktivite elde edilmektedir. Katmanlar, tandem hücrelerde hibrit yapılarla birlikte sadece organik veya inorganik yapılar olarak da meydana gelmektedir (Demir 2019).

Organik ve polimerik güneş hücrelerinin neredeyse tamamı, organik ışık emici tabakanın iki farklı elektrot arasına sıkıştırıldığı düzlemsel bir yapıya sahiptir. Bir elektrot (çoğunlukla yarı saydam) genellikle İndiyum-kalay oksit (ITO) ile kaplanır, ancak bazen ince bir metal tabaka da tercih edilmektedir. Diğer elektrotlar arasında alüminyum yaygın bir seçenekken kalsiyum, magnezyum, altın vb. çeşitli alternatifler de mevcuttur. Organik yarı iletkenler, inorganik yarı iletkenlere göre genellikle daha düşük maliyetlidir. 3D kristal kafesli kristalin inorganik bir yarı iletken, bireysel en düşük moleküler orbital (LUMO)'lar ve en yüksek moleküler orbital (HOMO)'lar malzeme boyunca bir iletken bandı (CB) ve bir valans bandı (VB) oluşturur. Bu durum, tipik olarak organik boya yarı iletkenlerinden önemli ölçüde farklılık gösterir; çünkü moleküller arasındaki etkileşimler, 3 boyutlu kristal yapılar oluşturacak kadar güçlü değildir. LUMO ve HOMO seviyeleri, bir iletken bandı (CB) ve bir valans bandı (VB) oluşturacak kadar güçlü bir etkileşime girmezler, bu nedenle düşük iletkenlik gösterebilirler. Bu nedenle yük aktarımı, bir bant içinde taşınmak yerine, yerel durumlar arasında atlayarak ilerler. Bu, organik ve polimerik yarı iletkenlerdeki yük taşıyıcı hareketliliğinin, genellikle inorganik yarı iletkenlerle kıyaslandığında düşük olduğu anlamına gelir. Ayrıca, organik yarıiletkenlerde dielektrik sabitinin düşük olması, yük ayrımını gerçekleştirmeyi zorlaştırmaktadır (Spanggaard and Krebs 2004).

Gustav Rose'un Ural Dağları'nda 1839'da yeni bir kalsiyum titanat (CaTiO_3) bazlı malzeme keşfetmesi ve buna Rus mineralog Lev von Perovski'den sonra "perovskit" adını vermesi, perovskit hücrelerin kökeni olduğu söylenmektedir. Perovskit malzemesi ilk olarak Miyasaka tarafından boyaya duyarlı güneş hücrelerinde (BDGH) duyarlılaştırıcı olarak kullanıldı ve ilk $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ – PSC'nin 2009 yılında %3,81 verimlilikle kullanıldığını

göstermiştir. 2014 yılında güç dönüşüm verimliliği (PCE) %13,2, şu anda ise %25,2'dir. Önemli bir ilerleme olarak, (KAUST, 2023) tarafından geliştirilen tandem perovskit/silikon güneş hücrelerinin verimliliği %33,7'lik bir rekora ulaşmıştır. CaTiO_3 bileşiği, genellikle ABX_3 moleküler yapısına sahip olan perovskit malzemenin kaynağıdır. Kübik kafes yuvalı oktahedral yapıları ve termal, benzersiz elektromanyetik ve optik özellikleri nedeniyle, perovskit malzemeleri büyük ilgi görmektedir (Elangovan *et al.* 2024).

Alternatif fotovoltaiklerin araştırılması, daha uygun maliyetli güneş enerjisi çözümleri arayışını gerektirmektedir; bu da daha basit üretim süreçlerini, azaltılmış enerji girişini ve hazır malzemelerin kullanımını içermektedir. BDGH'leri bu kategoride öncü olarak ortaya çıkmaktadır. Potansiyel olarak satın alınabilirlikleri, basit üretimlerinden ve dünyada bol miktarda bulunan malzemelerin kullanılmasından kaynaklanmaktadır. Bununla birlikte, BDGH'leri yenilenebilir enerji alanında gerçek anlamda oyun değiştirici olarak konumlandırmak için, araştırmaların bunların verimliliğini artırma ve malzeme maliyetlerini azaltma etrafında yoğunlaşması, böylece ekonomik uygulanabilirliğini ve yaygın şekilde benimsenmesini sağlaması gerekmektedir (Hamrick 2008; Lee 2015; Mutlu 2016; Frestone 2024).

Ticari öncesi aşamada bulunan üçüncü nesil fotovoltaik teknolojileri, şu anda mevcuttur ve geliştirilmeye devam edilmektedir. İnce film güneş hücrelerine göre, BDGH çalışmalarında elde edilen verim biraz daha düşüktür; ancak teorik olarak hesaplanan maliyet/performans oranı, fosil yakıtlardan enerji eldesiyle rekabet edecek düzeyde olduğu bulunmuştur (Demir 2019).

Dördüncü nesil güneş hücreleri

Şu anda sadece tasarım aşamasında olan bu hücreler, gelecekte üretilip kullanılması hedeflenen hücrelerdir. Bilim insanları, bitkilerin fotosentezi elektrik enerjisine dönüştürerek, onları doğal güneş hücreleri olarak kullanmak istemektedirler (Eden 2019).

Boya Duyarlı Güneş Hücresi (Grätzel Güneş Hücresi)

1960'ların sonlarında, UC Berkeley'de, ilk fonksiyonel BDGH'ler, fotosentez sürecini simüle etmek için kompakt bir tek kristal çinko oksit tabakası şeffaf iletken oksit (TCO) cam üzerine ZnO anotları ve ıspanak yapraklarından klorofil kullanılarak hassaslaştırıldı. BDGH teknolojisinin modern temelleri bu keşifle atılmıştır (Manz 2022). Organik boyalar, geniş bant aralıklı yarıiletkenlerin yüzeylerine adsorplanarak, onları görünür bölgeye duyarlı hale getirebilir. Görünür bölgeye duyarlı hale getirme, 19. yüzyılda fotoğraf tekniğinin geliştirilmesine dayanan bir temele sahiptir (Frestone 2024). Burada "hassaslaştırma" kelimesi,

boya moleküllerinin çinko oksidin yüzeyine kimyasal olarak emildiği anlamına gelmektedir. Güneş ışığı boya molekülünü uyardığında, yükünü çinko oksidin iletim bandına enjekte eder. Bu nedenle, BDGH aynı zamanda eksitonik güneş hücresi olarak bilinir. Sonraki takip eden yıllarda, çinko oksit tek kristallere dayalı çalışma elektrotların araştırmaları için çaba sarf edilmiştir. Ancak güç dönüşüm verimleri %1'den fazla olmamıştır. Çünkü, kompakt tek kristal çinko oksit tabakası yalnızca tek tabakalı boya moleküllerini absorbe edebilmektedir. İlerleyen yıllarda O'Regan *et al.* (1991) çalışma elektrotunda aktif tabaka olarak nano gözenekli kristal titanyum filmi ve hassaslaştırıcı olarak Rutenyum bazlı boyaları kullanmışlardır (Yuanhao 2011; Lin 2023). Bu buluş, İsviçre Federal Teknoloji Enstitüsü'nde Brian O'Regan ve Michael Gratzel tarafından geliştirilmiştir. Lozan, İsviçre'de 1991 yılında sinterlenmiş kolloidal titanyum dioksit parçacıklarının organik kromoforlarla boyanabileceğini ve böylece oluşan yapının elektrik üretebilen bir cihaz oluşturabileceğini keşfetmiş ve %7 güç dönüşüm verimi elde edilmiştir (Yılmaz 2022). Daha yüksek pürüzlülük faktörüne (gerçek yüzey alanı/geometrik yüzey alanı oranı) sahip nanogözenekli titanyum elektrot, boya yükleme miktarını büyük ölçüde artırmış ve ışık hasadı verimliliğini geliştirmiştir. Rutenyum kompleksi (N3)'nin güneş spektrumundaki fotonları yakalama yeteneğinin daha yüksek olması, önemli bir rol oynamıştır. Güneş ışığını alıp enerji üretebilen bir yapay yaprak geliştirmiştir. BDGH'leri, bitkilerin enerji üretme yöntemine dayalı olarak tasarlanmış olup, ayrı bir fotovoltaiik cihaz sınıfını temsil eder. Gratzel'in araştırma ekibi, iki yıl sonra dönüşüm verimliliğini %10,0'a kadar daha da artırmıştır. İlk göstergeler büyük umut vaat ederken, henüz verimlilik ve dayanıklılık gibi iki önemli soruna etkili çözümler bulunamamıştır. BDGH 'ler üzerine yapılan araştırmalar, buluşlarından bu yana, genellikle hücrelerin farklı bileşenlerine ayrı ayrı odaklanmıştır. Bu bileşenler arasında organik boyalar, elektrolitik taşıyıcılar, karşı elektrotlar ve yarı iletkenler bulunmaktadır. BDGH'lerinin mucidi Prof. Gratzel, 2009 yılında Balzan Ödülü'ne, 2010 yılında ise dünyanın en büyük teknoloji ödülü olan Milenyum Teknoloji Ödülü'ne layık görülmüştür (Hamrick 2008; Ünlü 2017; Strange 2022; Sekaran and Marimuthu 2024).

2014 yılında Grätzel'in ekibi tarafından yayınlanan bir çalışmada, porfirin bazlı boya kullanılarak hazırlanan boya duyarlı güneş hücresinin $V_{OC} = 0,91$ V, $J_{SC} = 18,1$ mA/cm², dolum faktörü $FF = 0,78$ ve güç dönüşüm veriminin %13 olduğu açıklanmıştır (Mathew *et al.* 2014). Aynı grubun organik-inorganik hibrit perovskit boya ile ürettikleri güneş hücresi çalışmasında ise verim değerinin %14,1 olduğu rapor edilmiştir (Burschka *et al.* 2013).

Biyomimikri, doğanın çözümlerinden esinlenerek karmaşık insan sorunlarına yönelik inovatif yaklaşımlar geliştiren bir disiplindir. Mevcut kaynakların farklı yöntemlerle nasıl kullanılabileceğini veya dönüştürülebileceğini anlamak için biyomimikri, sürdürülebilir bir

yaklaşım sunabilir. Güneş ışığını faydalı enerjiye dönüştürmek için bitkilerdeki fotosentetik süreci taklit etmeye çalışan biyomimetik sistem olarak en iyi örneklerinden biri olarak BDGH'leri gösterilmektedir (Pasche 2015; Strange 2022).

BDGH'lerini laboratuvar ölçeğinden çıkarak gerçek hayat uygulamasına dahil edebilecek birçok avantajlı özelliklere sahiptir. Bu üstün özellikler şunları içermektedir:

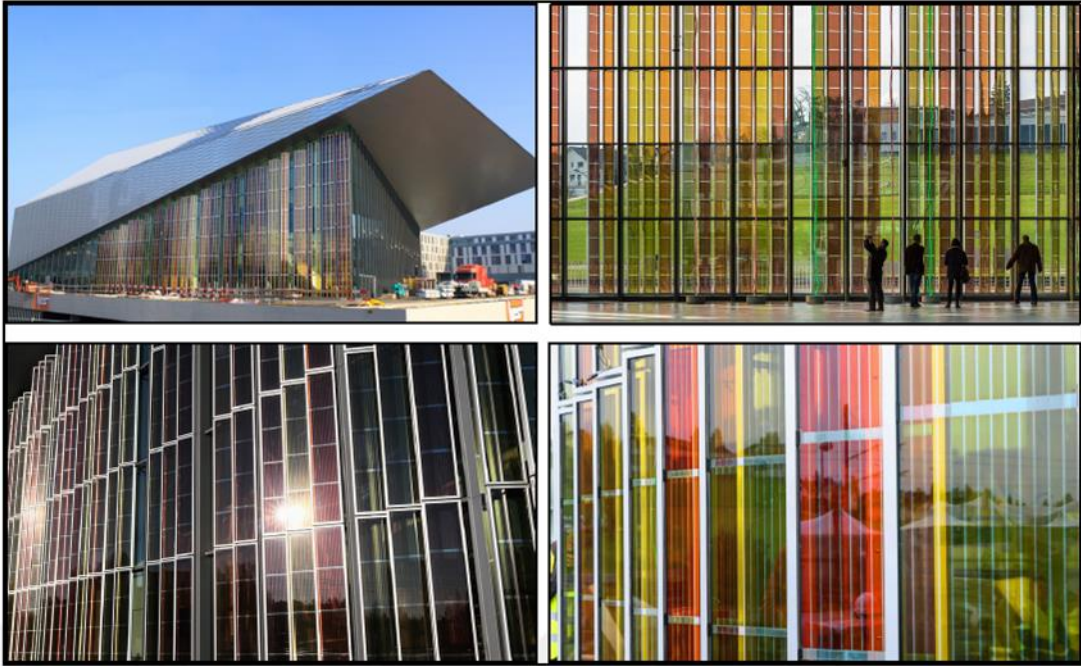
- i. Düşük üretim maliyeti
- ii. Düşük ışık koşullarında işlenebilirlik
- iii. Kirlenici olmayan yapıları
- iv. Şeffaflık
- v. Tasarımında esneklik
- vi. İç mekân aydınlatmasında veya düşük seviyelerde üstün performans
- vii. Binalara, otomobillere vs. kolay entegrasyon
- viii. Bir yıldan daha az kısa süre de geri ödeme süresi (Lee 2015; Ramelan *et al.* 2016; Hokemeir-Seim 2018; Katibi 2018; Su 2019; Bera *et al.* 2021).

Standart ışık koşulları altında (AM 1.5G), BDGH'lerin güç dönüşüm verimliliği, 1991'de %7'den 2021'de %13'e istikrarlı bir şekilde artmıştır. École Polytechnique fédérale de Lausanne (EPFL) araştırmacıları tarafından elde edilen verim NREL verimlilik tablosunda %13 ile en iyi sertifikalı verime ulaşarak, Japon Sharp şirketinin 2011'de elde ettiği %11,9'luk on yıllık dünya rekorunu geçmiştir (Başaran 2022).

Boya Duyarlı Güneş Hücrelerinin Mevcut ve Gelecekteki Uygulamaları

Enerjinin geleceği olarak öne çıkan BDGH, maliyet etkinliği ve artan dönüşüm verimliliği sayesinde dikkat çekmektedir. Geleneksel silisyum sistemlerine kıyasla, bu teknolojinin modül verimliliği daha düşük olmasına rağmen, watt başına maliyetlerinin üç ile dört kat daha düşük olduğu tahmin edilmektedir. Bunların yanı sıra şeffaflıkları, esneklikleri, uygunlukları ve hafiflikleri gibi özellikler, daha fazla gelişmelerini teşvik etmektedir. Bu cazip özellikleri, tasarımlarının yenilikçi olmasına olanak tanır ve farklı ürünlere entegrasyonları yeni ticari fırsatlar oluşturmaktadır. Cihazın absorpsiyon spektral tepkisi, iç mekân ışıkları (LED ve CFL) ile uyumlu olduğu için, BDGH iç mekân ışık fotovoltaik teknolojisinde umut verici bir aday olarak görülmektedir. Çünkü iç mekân şartlarında %30'a ulaşan performans sergilemiştir. İç mekân ışık BDGH'leri üzerinde, malzeme kompozisyonları ve performanslarını iyileştirmek amacıyla tanıtılan foto-anot modifikasyonları gibi birçok araştırma yapılmıştır (Shalini *et al.* 2015; Chappidi *et al.* 2024).

BDGH panellerinin, düşük ışıkta çalışma koşullarında ve daha yüksek sıcaklıklara maruz kaldığında ince film ve silisyum fotovoltaiik muadillerinden bile daha fazla elektrik sağladığı gösterilmiştir. Bu nedenle özellikle bina ve otomobil entegreli fotovoltaiikler, i mekân aydınlatma teknolojisinde potansiyel pazar liderleri haline gelmiştir. Pilot tesislerde geliştirilen BDGH'ler, Dyesol, G24i, Sony, Sharp, Konarka ve Heliatek gibi şirketler tarafından ticari olarak piyasaya sürülmektedir. Çift yüzeyi ışık toplama, estetik görünüm, yarı saydamlık ve uygun maliyetli kolay kurulum gibi avantajları sayesinde bina entegreli fotovoltaiik pencereler gibi çeşitli uygulamalarda kullanılmaktadır. Dünyanın ilk güneş penceresi olarak bilinen yapı, 2014 yılında SwissTech Kongre Merkezi'nin batı cephesine yerleştirilmiştir. Bu pencere, tahmini 2000 kWh yıllık güneş enerjisi üreten yaklaşık 1400 BDGH modülünden oluşmaktadır ve yaklaşık 200 metrekarelik bir fotoaktif alana sahiptir. şekil 7'de BDGH'ler ile kaplanmış SwissTech kongre merkezi binasının görüntüsü gösterilmiştir (Pasche 2015; Başaran 2022).



şekil 7. BDGH'ler ile kaplanmış SwissTech Kongre Merkezi Binası (İsviçre) (Pasche 2015)

Daha geniş bir bağlamda, bu modern cihazlar, merkezi bir elektrik şebekesine erişimi olmayan ve 1. ve 2. nesil güneş hücrelerinin yüksek n maliyetlerini karşılayamayan insanlar için düşük maliyetli bir alternatif sunarak ekonomik kalkınma için yeni fırsatlar oluşturmuştur. Ucuz, çok yönlü ve renkli olabilen BDGH'lerle, dekorasyon zevklerimize uygun ve alıştığımız yaşam tarzına sorunsuz bir şekilde uyan evre dostu araçlar tasarlama potansiyeli bulunmaktadır. Bunlara uzaktan kumandalar, bilgisayar klavyeleri, duman alarmları ve hatta çanta paketleri ve saatler gibi giyilebilir elektronik cihazlar da dahildir. 2020'de BDGH pazarı 100 milyon dolar olarak kaydedildi ve 2027'de bu rakamın 230 milyon doları geçmesi

beklenmektedir. Artan tüketici farkındalığı, iklimsel ve ekonomik nedenlerle, bu rakamların daha da hızla artacağını öngörülmektedir (Şenel 2022).

Solaronix (İsviçre) ve Dyesol (Avustralya), kaplamalar, otobüs kalkanları, teraslar ve yarı şeffaf pencere çerçeveleri inşa etmek için entegre prototipler geliştirmeye odaklanmıştır. Güneş panellerini giyilebilir teknoloji, e-okuyucular, kablosuz klavyeler ve TV sanal cihazları gibi ticari cihazlara entegre etmeyi hedefleyen prototipler geliştiren G24 Generation Company (İngiltere), çalışmalarını sürdürmektedir. Şekil 8'de gösterilen dünya çapındaki güç içbükey güneş enerjisi şarj cihazı, su geçirmez bir kaba yerleştirilmiş bir BDGH içermektedir ve herhangi bir harici donanıma takılabilir.



Şekil 8. G24 boyaya duyarlı modül (solda) ve güç eğrisi şarj cihazı (sağda) (Sekaran and Marimuthu 2024)

G24 faaliyetlerinden biri, Afrika'daki yoksul nüfuslara taşınabilir fotovoltaiik adaptörler sağlamak için Afrikalı girişimcilerle iş birliği yapmaktır. G24 Generation Corporation, Mascotte Industries Associations (MIA) ile iş birliği yaparak Ekim 2009'da doğrudan güneş ışığı altında 0,5 W elektrik üretebilen sırt çantası kapasiteli bir cihazı pazarlayan ilk şirket olmuştur. Hong Kong merkezli üretici olan MIA ile yapılan bu iş birliği, yenilikçi güneş enerjisi teknolojisinin sırt çantası sektörüne girişini temsil etmektedir. Şekil 9'da BDGH entegreli sırt ve spor çantası gösterilmiştir (Sekaran and Marimuthu 2024).



Şekil 9. BDGH'si entegreli sırt çantası ve spor çantası (Sekaran and Marimuthu 2024)

Stockholm merkezli İsveç firması EXEGER, kısa bir süre önce bisiklet kaskı ve kendi kendini şarj eden kulaklık gibi bir BDGH tarafından çalıştırılan ilk cihazı piyasaya sürmüştür.

Kulaklıkların gürültü azaltması nedeniyle 1989'da piyasaya sürülmesi ve 2004'te Bluetooth'un eklenmesiyle, kulaklık teknolojisinde gerçek bir çığır açan atılım olarak kabul edilen en yeni versiyonun ortaya çıkması sağlanmıştır (Sekaran and Marimuthu 2024).

Boya Duyarlı Güneş Hücresinin Çalışma Prensibi

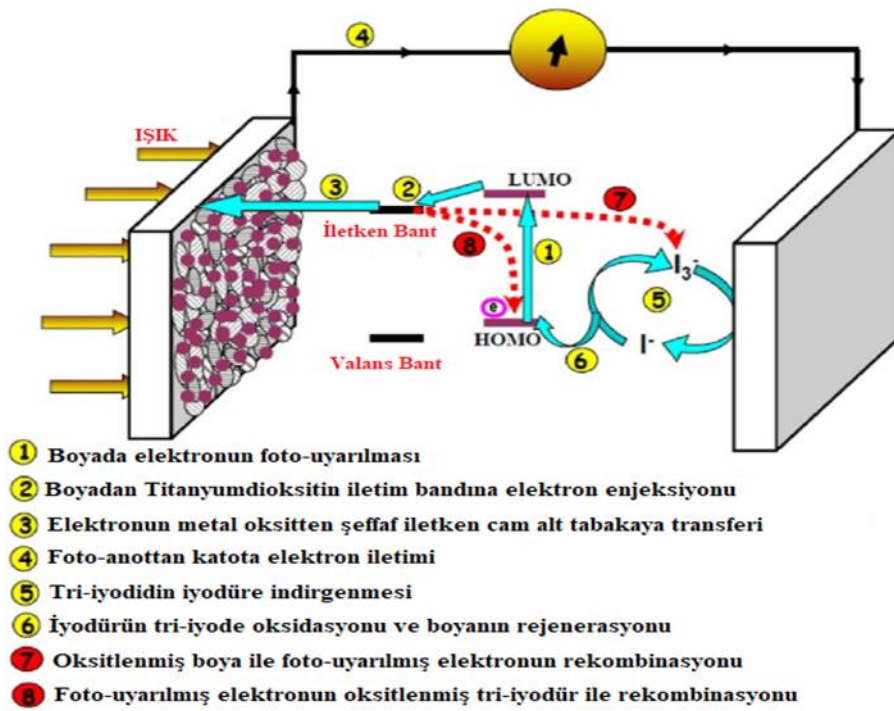
Güneş hücrelerinin çalışma prensibi, fotovoltaik hücre türlerine bağlı olarak farklılık gösterir. Bununla birlikte, tüm fotovoltaik cihazlar, güneş ışığını elektrik enerjisine dönüştürmek için elektriksel uyarım yoluyla radyasyon absorpsiyonu ve yük taşıyıcı ayrımı olarak aynı iki önemli adımdan geçmektedir (Pasche 2015). BDGH'sinin çalışma prensibi doğal fotosentez ile yakından ilişkilidir. Fotosentez, organizmanın depolaması veya kullanması için bir enerji kaynağı oluşturmak üzere fotonla uyarılan ışığı dönüştürme süreci olarak tanımlanır. Başlıca amacı, ışığı absorbe etmek, yükü ayırmak ve sonra yükü bir dizi içinde toplamaktır. Adım sayısının artırılması, bu parametrelerin artırılmasına ve böylece daha yüksek bir verimlilik elde edilmesine katkıda bulunur. Kimyasal reaksiyonlar, çalışmanın uygun bir şekilde açıklanmasını sağlar (Iqbal *et al.* 2019; Strange 2022).



Foto-akım üretim süreci, BDGH'de güneş ışığının fotonlarını yakalayan boya ile başlamaktadır. Bu aşamada, boya molekülleri foto-uyarılmış duruma (S^*) ulaşır (1). Ardından, foto-uyarılmış boya (S^*), TiO_2 'nin iletkenlik bandına bir elektron transfer eder (2). Yükseltgenmiş boya oluştuğunda (S^+), redoks ortamındaki I^- iyonları tarafından bir elektron alarak tekrar orijinal, nötr hale (S) indirgenir (3). Bu süreç, genellikle boya rejenerasyonu veya geri indirgenme olarak adlandırılır (4). Elektronlar, bağlı oldukları TiO_2 nanopartikül ağı boyunca hareket ederek saydam iletken okside (FTO) ulaşır. Sonrasında, elektronlar dış devre boyunca karşı elektroda doğru hareket etmeye devam eder (5). Karşı elektroda dış devreden gelen elektronlar vasıtasıyla, I_3 iyonu indirgenir ve dolayısıyla I^- iyonu yeniden üretilir (6) ve böylelikle kalıcı olmayan kimyasal reaksiyonlarla gerçekleşen devre tamamlanır. Elektrik enerjisinin ana özelliklerinden biri, elektronların hareketi sonucunda akımın oluşması ve

sağlanan elektrik alanı sayesinde voltaj elde edilmesidir (Işıl 2014; Kazmi *et al.* 2017; Demir 2019).

Doğada, bu süreç şu şekilde gerçekleşir: Bitkilerin yeşil kısımları ve yapraklarındaki kloroplast organellerinde, klorofil pigmentleri tarafından yakalanan güneş ışınları, karbondioksit ve su kullanılarak güneş enerjisiyle karbonhidrat (glukoz) ve oksijene dönüştürülür. Fotosentez sürecinden esinlenerek, BDGH geliştirilmiştir. Boya maddesinin ışığı absorbe etmesi sayesinde, BDGH sistemlerinde elektrik enerjisi üretimi sağlanır. Organik veya doğal boya moleküllerinin ışığı absorbe etmesi, geniş bant aralığına sahip yarıiletkenlerde değerlik bandından iletkenlik bandına elektron geçişine yol açar ve bu da BDGH sistemlerinde içeride elektron akışını sağlar (Mutlu 2016).



Şekil 10. BDGH çalışma prensibinin şematik gösterimi (Bera *et al.* 2021)

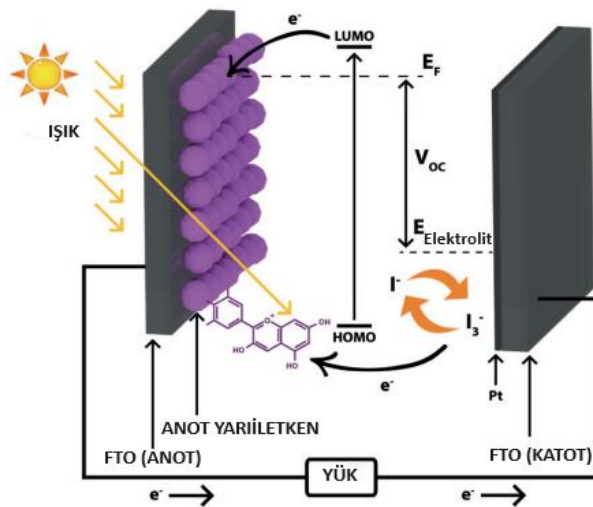
BDGH'sinin çalışma prensibinin şematik gösterimi Şekil 10'de verilmiştir. BDGH, işlevi çok sayıda arayüze dayanır. Boya duyarlılaştırıcıdan başlayarak, yük taşıyıcıları önce mezo gözenekli metal oksit tabakasına ve ardından iletken alt tabakaya aktarılmalıdır; bu süreçten sonra elektrolit ile karşı elektrota taşınmalıdır (Diprinç 2023). Güneş hücresi güneş ışığına maruz kaldığında, TiO_2 yüzeyine adsorbe edilen boya-molekül tabakası, bant aralığına yakın veya daha yüksek enerjilerle gelen fotonları emer. Sonuç olarak, boya molekülü tabakası, temel durumdaki en yüksek dolu moleküler orbitalden (HOMO) uyarılır ve uyarılmış durumdaki en düşük boş moleküler orbitale (LUMO) geçer. TiO_2 /boya arayüzünde elektronların dökülmesi, boyanın en düşük boş moleküler orbitalleri ile TiO_2 'nin iletim bandı arasındaki enerji farkının (ΔE) bir sonucudur ve bu süreç yük ayrımı ve toplama mekanizmasını

başlatır. Yarı iletken ve elektrolit arasındaki arayüzdeki boya molekülleri, BDGH'lerde taşıyıcı donör olarak işlev görürler; bu da uyarılmış elektronların yarı iletken yüzeyine ve deliklerin elektrolite taşınmasını sağlar. Yarı iletken ve elektrolit arasındaki arayüzdeki boya molekülleri, BDGH'lerde taşıyıcı donör olarak işlev görürler; bu da uyarılmış elektronların yarı iletken yüzeyine ve elektrolite taşınmasını sağlamaktadır (Sarica 2013; Hadi 2017).

Fotovoltaik olayın meydana gelmesi için, güneş ışığına maruz kalan malzemenin yasak bant genişliği, güneş ışınının spektrumuyla uyum içinde olmalıdır. Elektrik yüklerinin birbirinden ayrılmasına imkân tanıyacak niteliklere sahip bir yarı iletken malzeme de gerekmektedir. İki aşamadan oluşan fotovoltaik olayın ilk aşaması, elektron-boşluk çiftinin (yük taşıyıcı çift) oluşmasıdır; ikinci aşama ise bu çiftin birbirinden ayrılmasıdır. Fotovoltaik olay, güneş ışığının hücrenin üzerine düşmesiyle başlar ve bu süreç devam ettiği müddetçe devam eder. Foto-anotta kullanılacak yarı iletken kaplamanın nano yapıda olması yüksek yüzey alanına neden olacağı için oldukça önemlidir. Böylece boya molekülleri daha fazla absorplanabilecektir. Elektronların uyarılması açısından önemi oldukça büyüktür. Çünkü bu işlemler boya molekülleri vasıtasıyla gerçekleşmektedir (Noberi 2017; Diprince 2023).

Boya Duyarlı Güneş Hücresi Bileşenleri

BDGH, p-n bağlantılarından veya Schottky güneş pillerinden oldukça farklı işlev gören bir ince film fotovoltaik sınıfıdır ve güneş ışığını elektrokimyasal olarak enerjiye dönüştüren aygıtlardır. BDGH'lerindeki ana bileşenler, yük taşıma ve toplama için foto-anot (çalışma elektrotu), foto uyarma için adsorbe edilmiş bir boya, bir redoks elektroliti ve katalizör görevi gören yük enjeksiyonu için bir karşıt elektrot içermektedir (Hokemeir-Seim 2018; Katibi 2018; Manz 2022).



Şekil 11. Boya duyarlı güneş hücresi yapısı (Manz 2022)

Şekil 11’da BDGH’sinin yapısı gösterilmiştir. Standart bir BDGH, flor katkılı kalay oksit (FTO) üzerine boya ile adsorplanmış nanokristal TiO_2 ’yi foto-anot, Pt kaplı FTO ise karşı elektrot (foto-katot) ve katot ile anot arasında bir iyodür/triiyodür (I^-/I_3^-) çözeltisi içeren bir redoks elektrolitinden meydana gelen üç ana bileşene sahiptir (Liu 2011; Katibi 2018; Uğur 2021).

Şeffaf iletken taban malzemeleri

BDGH’leri genellikle şeffaf iletken malzeme tabakalarından meydana gelir. İletken taban malzemeleri, hücrenin anot ve katot kısımlarını meydana getirir. Elektronların ayrılması, yük transferi ve yüklerin yeniden birleşmesi, bu iletken camlar aracılığıyla gerçekleşir. Şeffaf bir iletken oksit (TCO) olan kalay oksit (SnO_2) ile kaplanarak, ışık geçirgenliğinin korunması ve iletkenliğin sağlanmasına olanak tanır. Fiziksel buhar biriktirme tekniği kullanılarak cam yüzeyine bir element katkılı kalay oksit kaplanır ve bu sayede saydam iletken bir tabaka oluşturulur, şeffaf iletken oksit kaplama sağlanır. Katkılanan elementin adına göre, TCO’lar isimlendirilir. Örneğin; galyum katkılı çinko oksit (GZO), İndiyum katkılı kalay oksit (ITO), Flor katkılı kalay oksit (FTO), Klor katkılı kalay oksit (CTO), Antimon katkılı kalay oksit (ATO), çift katmanlı camlar FTO/ITO, ITO/ SnO_2 vb. BDGH en yaygın olarak kullanılan taban malzemeleri, ITO veya FTO iletken camlardır (Seçkin 2010; Ulusoy 2015).

Bu iletken taban malzemeleri, yarı iletken ve katalizör kaplama için bir alan sağlamakla kalmaz, aynı zamanda akım toplama işlevini de yerine getirir. Taban malzemeleri, güneş ışığının hücrenin aktif alanına maksimum geçişine izin vermesi için oldukça şeffaf olması gerekir (şeffaflık>%80). Yüksek elektriksel iletkenlik, verimli yük transferini sağlamak ve enerji kaybını en aza indirmek için gereklidir. Bu iki özellik, taban malzemelerinin BDGH’lerin verimliliğinde önemli bir rol oynamaktadır (Mehmood 2015; Su 2019).

BDGH’lerin performansında hayati bir rol oynayan faktörlerden birisi de iletken taban malzemelerinin optik ve elektriksel özellikleridir. Yüksek ışık hasadı ve verimli elektron toplama için, foto-anotta spektrumun görünür-yakın kızılötesi bölgelerinde iletilen ışık ve yüksek iletkenliğe sahip bir taban malzemesi önemlidir. Ancak 10-20 $\Omega/sq.$ ’lik düşük dirençli hatta daha da düşük olması tercih edilir. FTO ve ITO güçlü taban malzeme teması, düşük elektrik direnci, görünür bölgede düşük absorpsiyon ve yüksek kızılötesi yansıtma gibi avantajlı özellikleri sebebiyle düz panel ekran, optoelektronik cihazlar, gaz sensörleri ve fotovoltaiikler de yaygın şekilde kullanılmaktadır (Hadi 2017; Sönmez 2018).

Mekanik bir alt tabaka olarak, plastik BDGH’de kullanılabilir. Belirli polimer malzemelerden yapılan plastik, polietilen tereftalat (PET) ve polietilen naftalat (PEN)

içermektedir. Esnekliği artırarak ve ağırlığı azaltarak, plastik yüzeylerin kullanılması güneş enerjisi cihazlarının çeşitli şekillerde üretilmesine ve farklı yüzeylere entegre edilmesine olanak tanımaktadır. Plastiklerin dezavantajları arasında, yüksek sıcaklıklarda kararlı olmama ve cam kadar iyi optik şeffaflığa sahip olmama bulunmaktadır. ITO-PET gibi plastik alt tabaka kullanılırken, BDGH'lerin %5,8 ile %8,1 arasında değişen verimleriyle bildirilen pres yöntemi, bilyeli öğütme, kaldırma yöntemi, kimyasal sinterleme ve elektrikli biriktirme gibi birkaç yarı iletken biriktirme yöntemi vardır. Tüm bu teknikler, plastiğin stabilitesini artırmak için işlemlerin düşük sıcaklıkta yapılmasını gerektirmektedir (Su 2019).

ITO, FTO'ya göre daha etkili olsa da hala bazı dezavantajlara sahiptir. Dünya genelinde sınırlı indiyum kaynakları ve organik güneş hücrelerinde polimer katmanlarına iyon difüzyonuna neden olan ITO, genel verimliliği azaltır. Ayrıca, ITO'nun yakın kızılötesi bölgedeki zayıf şeffaflığı, güneş enerjisi toplama yeteneklerini kısıtlar. ITO'nun asit veya baz koşullarında kararsızlığı ve kırılgenliği esnek organik fotovoltailer için uygulanmasını da sınırlar (Wang 2013). BDGH uygulamalarında FTO daha fazla tercih edilir. BDGH'lerin çoğu, 550 nm'de %80 geçirgenlik ve 8-15 Ω/sq dirençli FTO cam alt tabakaları kullanılarak oluşturulmuştur (Ulusoy 2015).

Literatürde bazı çalışmalar BDGH'sinde kullanılan FTO veya ITO taban malzemesinin güç dönüşüm verimliliği üzerine etkisini incelemiştir. Örneğin; Gözel (2021) çalışmasında foto-anotta ITO/TiO₂ pasta, katotta Pt/ITO duyarlılaştırıcı olarak ise karşılaştırmak amacıyla N3 ve Quercetin Cu(II) kompleksi kullanmıştır. Referans (N3) boya ile hazırlanan güneş hücresinin ölçüm sonuçları Voc:0.76 V, Jsc: 1.055 mA/cm², FF:0.25, η : %0.199 olarak ölçülmüştür. Quercetin Cu(II) kompleksi ile hazırlanan güneş hücresinde ise; Voc:0.6 V, Jsc: 0.438 mA/cm², FF:0.35, η : %0.093 olarak ölçülmüştür. Hazırlanan iki güneş hücresinde de güç dönüşüm verimliliği beklenilenin aksine oldukça düşük çıkmıştır. TiO₂ nanoparçacıklarını kalsine etmek için 450-500⁰ C sıcaklıklarda kalsinasyon gerekmektedir. Kalsinasyon sonucunda ITO'nun tabaka direnci arttığı için verimliliği olumsuz etkilemiştir. Oysa, FTO'lar 500⁰C sıcaklığa kadar stabil kalabilmektedir. Hem termal direnç kararlılığı hem de iletkenlik açısından BDGH'lerinde FTO tercih edilmesi önemli etkenler arasındadır.

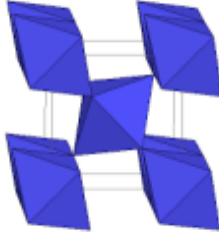
Çalışma elektrot (Foto-anot)

Çalışma elektrodu genellikle, şeffaf bir iletken cam plaka üzerine p-tipi veya n-tipi ince bir yarı iletken malzeme tabakası biriktirilmesiyle oluşturulur. TCO taban malzemesi üzerinde biriken geniş bant aralıklı metal oksit yarı iletkenler, geniş yüzey alanlarına sahip oldukları için BDGH foto-anotları için ideal bileşenlerdir, çünkü ışığa duyarlılaştırıcıları tutmak için daha fazla alan sağlamaktadırlar. Nanometre boyutundaki küçük kristal dizilerinden oluşan bu yarı

iletken oksit filmler, kompakt versiyonlarıyla karşılaştırıldığında, daha düşük bir temel iletkenliğe sahip olan mezoparçacıklı yarı iletken filmleri oluşturur. TiO_2 , güneş hücrelerinde fotovoltaik özellikleri açısından diğer yarı iletken metal oksitlerinden ZnO , ZrO_2 , SnO_2 , Fe_2O_3 , CeO_2 , SrTiO_3 , Nb_2O_5 vb. daha belirgin bir şekilde öne çıkmaktadır. Çünkü hızlı yük taşıyıcı enjeksiyon hızı, anot taban malzemesinde hızlı elektron toplama sağlar, bu da önemli bir avantajdır (Çetin 2013; Hadi 2017; Sen *et al.* 2023).

Periyodik cetveldeki IV. Grup ve VI. Grup elementlerinden gelen titanyum ve oksijen, TiO_2 olarak bilinen yarı iletken bir malzemeyi oluştururlar. TiO_2 , rutil, anataz ve brokit adı verilen üç ana kristal polimorf ile mevcuttur. Anataz ve rutil yapıları, TiO_2 'nin, her bir Ti 4+ iyonunun altı O 2- iyonu ile çevrildiği bir düzenlemeye sahiptir. Kristal yapılar, TiO_6 oktahedral zincirlerinin düzenlenmesiyle tanımlanır ve her bir oktahedralin şekli ile distorsiyonu, farklı özelliklerin ortaya çıkmasına neden olur. Rutil yapısına göre, anataz yapısındaki oktahedronlar daha fazla distorsiyona maruz kalmıştır. Ti-Ti mesafesi bakımından, anataz yapısında rutile göre daha uzun olduğu ve Ti-O mesafesinin daha kısa olduğu bilinmektedir. Rutil yapısında, her bir oktahedron on tane komşu oktahedronla temas halindedir. Her bir oktahedronun, anataz yapısında sekiz komşusu olduğu bilinmektedir. Anataz ve rutil arasındaki bu farklılıklar, TiO_2 'nin elektronik bant yapılarını etkiler. Rutil fazı yüksek sıcaklıklarda karardır, ancak nanoboyutta anataz ve brokit fazları daha yaygın olarak bulunmaktadır (Eden 2019). Anatazın kenar paylaşımı bulunmamakla birlikte, her oktahedron başına dört köşe paylaşılır. Tetragonal kristal yapısıyla, anataz, köşe paylaşımı aracılığıyla birbirine bağlanan oktahedralardan oluşan zikzak şeklindeki zincirleri içerir. Brokit yapısında, oktahedraların hem kenarları hem de köşeleri paylaşmasıyla birlikte, ortorombik bir yapı meydana gelir. TiO_2 'nin kristal formlarının kütesel özellikleri Tablo 1'de sunulmaktadır (Maver 2021).

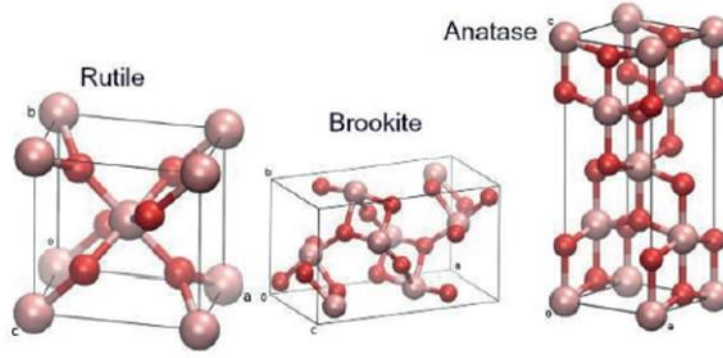
Tablo 1. TiO_2 'nin Kristal Formlarının Yapısal Özellikleri (Eden 2019; Maver 2021).

Özellikler	Kristal Formları		
	Anataz	Rutil	Brokit
Kristal yapıları	Tetragonal	Tetragonal	Rombohedral
Şematik gösterim			

Tablo 1. (devamı)

Fotoğraf			
Kafes sabitleri (nm)	$a = b = 0.37842$ $c = 0.95146$	$a = b = 0.45937$ $c = 0.29581$	$a = 0.916$ $b = 0.543$ $c = 0.513$
Birim hücre hacmi (nm³)	0.1363	0.0624	0.2576
Birim hücre başına Ti atomu (Z)	4	2	8
Hacim/Molekül	34,061 Å ³	31,2160 Å ³	32,172 Å ³
Yoğunluk (g/cm³)	3.83	4.24	3.17
Erime noktası (°C)	Rutile dönüşüyor (700°C - 1000°C)	1870	Rutile dönüşüyor (450°C - 700°C)
Bant aralığı (eV)	3.20	3.0	3.26

Anataz formu, daha geniş bir yüzey alanı, yüksek adsorpsiyon gücü, termal stabilite, daha yüksek hidroksilasyon derecesi ve rutil formuna kıyasla daha yüksek aktivite sağlayan faydalı bant konumu nedeniyle fotokatalitik reaksiyonlar için en uygun olan formudur (Maver 2021). Brokit fazı, sadece düşük sıcaklıklarda kararlı olduğu için, pratikte genellikle tercih edilmez. Kimyasal kararlılığı yüksek olan rutil fazı, yüksek kalsinasyon sıcaklıklarında üretilmektedir. Anataz fazı için literatürde 2,86 ila 3,34 eV arasında değişen bant aralığı değerleri görülmektedir. Bu farklılık, içerdiği safsızlıklar, sentezin stokiyometrisi ve kristal boyutu gibi faktörlere bağlanmıştır (Ünlü 2017). Çalışmalar, ideal bir güneş hücresi için bant aralığı 1,1 ila 1,7 eV olan malzemelerin tercih edilmesi gerektiğini göstermektedir (Boz 2015). Rutil faz, termodinamik açıdan oda sıcaklığında en kararlı faz olmasına rağmen, daha yüksek iletken bant kenar enerjisine sahip olduğu için (rutilde 3,0 eV, anatazda ise 3,2 eV), anataz genellikle tercih edilir. Bu, anatazın Fermi seviyesinin 100 mV olduğunu belirtir. Bu durum, BDGH'lerde daha yüksek açık devre gerilimine (Voc) neden olur. Anataz, yüksek bir yüzey alanına sahip olması nedeniyle verimli boya yüklemesini kolaylaştırır ve böylece BDGH'lerin daha yüksek performans göstermesine olanak tanır. Ayrıca pratik olmayan bir sentez sürecine sahip olduğu için, brokit formu genellikle BDGH'ler için tavsiye edilmez (Seçkin 2010; Kara 2014; Hadi 2017; Wang 2017). Şekil 12'de TiO₂'ye ait farklı kristal formları gösterilmiştir.



Şekil 12. TiO₂'nin kristal formları (Manz 2022)

TiO₂, yüksek bant aralığı nedeniyle (~400-700 nm), görünür ışık bölgesinin tamamını yansıtarak beyaz bir görünüm almaktadır (Alsaedi 2017; Hadi 2017). Optik özellikleri incelendiğinde, rutilin absorpsiyon kenarı en düşük enerjide bulunur ve bunu daha geniş bir bant aralığına sahip olan anataz ve brokit takip etmektedir. 500 ile 750 nm arasında, anatazın absorpsiyon katsayısı nispeten düşüktür ve yaklaşık 510 nm'nin altındaki dalga boylarında, brokitin absorpsiyon katsayısı anatazinkine karşılaştırıldığında daha yüksektir (Başaran 2022).

Fujishima ve Honda'nın 1972'de TiO₂'nin UV ışını altında fotokatalitik etkinliğini keşfetmeleri, TiO₂ ile ilgili araştırmalarda önemli bir artışa sebep olmuştur (Noberi 2017). TiO₂, optik devrelerde ışığı yansıtmayan kaplamalar, termokromik ve elektrokromik devre elemanları, gaz sensörleri, kendi kendini temizleyen malzemeler, güneş kremi, diş macunu ve boya gibi geniş kullanım alanlarına sahiptir. Ayrıca sensörler, süper kapasitörler, fotovoltaiik uygulamalar gibi gelecek vaat eden çalışmalarda da yerini almıştır (Szkoda *et al.* 2016; Hadi 2017; Noberi 2017). BDGH sisteminde, çeşitli geniş bant aralıklı yarı iletken seçenekleri arasında, TiO₂ ucuz, bol, toksik olmaması ve iyi kimyasal stabiliteye sahip olması nedeniyle en verimli malzemelerdir ve elektrot yüzeyinde boyanın kimyasal olarak soğurulması için geniş bir yüzey alanı sağlayan, gözenekli bir TiO₂ filmi daha çok tercih edilmektedir (Khamwannah 2015; Shalini *et al.* 2015). TiO₂ ilk olarak Brian O'Regan ve Michael Grätzel tarafından 1991 yılında yayınlanan 'A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films' yayınlarında pahalı silisyum güneş hücrelerine alternatif olarak tanıtılmıştır (O'Regan and Grätzel 1991). Bu hücrede TiO₂ boya adsorpsiyonu için bir yüzey alanı oluşturmak ve elektron alıcısı olarak işlev gören uyarılmış boya, elektrot ile iletken cam arasındaki teması sağlayarak akım akışını kolaylaştırmaktadır (Demir 2022).

TiO₂ parçacıklarının elektrot üzerindeki farklı boyutları, güneş enerjisi dönüşümü üzerinde değişik etkilere sahiptir. Örneğin, 20 nm ile 30 nm arasındaki küçük boyutlu TiO₂ parçacıkları, ışık geçirgenliğini artırarak daha fazla boyayı absorbe edebilir. Bununla birlikte,

300 nm ile 400 nm arasındaki büyük boyutlu TiO₂ parçacıkları, ışığın saçılmasını artırarak gelen ışığın daha iyi kullanılmasını sağlayabilir (Wang 2017).

BDGH'lerin temel bileşeni, fotojenlenmiş elektronların uyarılmış boya moleküllerinden toplama ve elektroduna aktarılmasından sorumlu olan çalışma elektrotudur (foto-anot). Elektronların hızlı taşınması, yük rekombinasyon oranının düşmesine ve güç dönüşüm verimliliğinin (PCE) artmasına neden olur. Yarı iletken nanomalzemelerin özelliklerinin foto-anot uygulamalarına uyacak şekilde adapte edilmesi, BDGH'lerin gelişimi için önemli bir adım olmuş ve bu, güneş enerjisi araştırmalarında büyük ilgi çekmiştir. Yarı iletken foto-anot nanomalzemeleri, yüksek yüzey alanı nedeniyle daha fazla boya emilimini, etkili foton hasadını ve hızlı yük taşınmasını kolaylaştırarak BDGH'lerin PCE'sini artırabilir. Yarı iletken malzemelerin özelliklerini iyileştirmek için önerilen çeşitli yaklaşımlar arasında, katkılama, yüzey modifikasyonu ve hibrit yarıiletken nanomateryallerin kullanımı bulunmaktadır. 0-D (sıfır boyutlu) TiO₂ nanopartikülleri, uzun yıllardır temel yapı olarak çalışılmış olmasına rağmen, hala boyut, morfoloji ve kristal form gibi özelliklerin farklı sentez yöntemleriyle araştırılması önemlidir. Nanotüpler, nanoteller ve nanoçubuklar gibi 1-D (bir boyutlu) nanoyapıları veya TiO₂ nanoparçacıklarının ve 1-D nanoyapının kombinasyonunu uygulamak mümkündür. Bu, boya adsorpsiyonu için daha yüksek yüzey alanı ve hızlı elektron taşınması sağlayarak hücre performansını artırması mümkündür (Seçkin 2010; Khamwannah 2015; Yu *et al.* 2017; Ngidi *et al.* 2022).

BDGH'lerinde foto-anotun PCE iyileştirmede çok önemli rol oynadığı düşünülmektedir. İdeal foto-anotun özellikleri aşağıda sıralanmıştır:

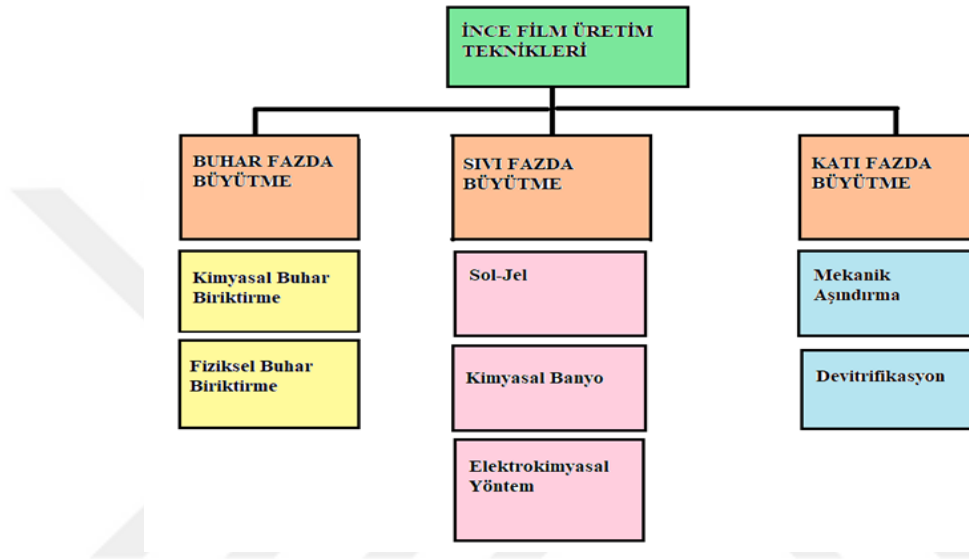
- i. Geniş yüzey alanına sahip
- ii. Yüksek şeffalık
- iii. Elektrolit ile reaktivite olmaması
- iv. Yüksek elektron hareketliliği
- v. Boya molekülünün yapısı, uygun enerji seviyelerine sahip LUMO seviyesinden oluşur.

Ayrıca, büyük bant aralığı ve olumsuz kusur durumlarından kaynaklanan kendi kendine rekombinasyon etkileri, cihazın PCE'sini olumsuz etkilemektedir. Titanyumun foto tepkisini geliştirmek için TiO₂'nin katkılanması ve morfoloji modifikasyonu bu iki yöntem yaygın olarak uygulanmaktadır. Bundan dolayı, nadir toprak elementleri (lantanitler) ile katkılama, metal ve metal olmayan iyonlarla katkılama, ya da birlikte katkılama, yüzey modifikasyonu gibi çeşitli yaklaşımlarla TiO₂ bant aralığı değiştirilmektedir. Lantanitler, kısmen doldurulmuş 4f orbitalleri ve boş 5d orbitalleri nedeniyle, çeşitli katkı maddeleri arasında yarı iletken oksitlerin

optik ve elektriksel özelliklerini iyileştirmek için uygun katkı maddeleri olarak düşünülmektedir (Chappidi *et al.* 2024).

İnce Film Üretim Teknikleri

TCO'ların iletken tarafına TiO_2 ince filmleri hazırlamak için birçok yöntem vardır: sol-jel yöntemi, fiziksel buhar biriktirme (PVD), kimyasal buhar biriktirme (CVD), sıvı faz biriktirme, döndürerek kaplama yöntemi, 'Doctor Blade' yöntemi ve serigrafi baskı teknolojisi vb. (Zhang *et al.* 2014). Şekil 13'de ince film üretim teknikleri şematize edilerek verilmiştir.



Şekil 13. İnce film üretim teknikleri (Uzal 2019).

Fiziksel buhar biriktirme (manyetik saçtırma yöntemi)

Fiziksel buhar biriktirme yöntemi, buharlaştırma ve saçtırma olarak adlandırılan iki farklı prosese ayrılır. Manyetik alanda saçtırma işlemi sıklıkla kullanılan yöntemler arasındadır. Bu yöntemde kaplanacak malzeme (alttaş) ve target, belirli bir mesafede ve uygun konumlarda yer alacak şekilde bir vakum tankına yerleştirilir. Mıknatıslık özelliğine sahip hedef malzeme (kaplanacak malzeme), magnetron olarak adlandırılan bölüme yerleştirilir. Vakum sağlandıktan sonra, Ar (Argon) gazı ortama verilir. Bu sistemde, Ar gazı plazma gazı olarak işlev görür. Ar tercih edilmesinin nedenlerinden biri, Ar bir soy gaz olması ve dolayısıyla çevredeki atomlar veya moleküllerle reaksiyona girmemesidir. Diğeri ise, Ar büyük bir atom olması ve bu nedenle çarptığı yüzeydeki atomları kazıma yeteneğine sahip olmasıdır. Verilen Ar gazındaki atomların sadece küçük bir kısmı birbirleriyle çarpıştıklarında, elektron kaybederek elektron (e^-) ve Ar^+ iyonunu oluştururlar. Bu elektrik yüklü parçacıklar, magnetronun manyetik alanına yakalanır ve hedef malzeme doğru hareket etmeye başlar. Bu süreçte, ilerleyen elektron (e^-) ve Ar^+ iyonu, önlerine gelen diğeri Ar atomlarına çarpıp onların da iyonlaşmasına neden olurlar. Elektron (e^-) ve Ar^+ iyonları, manyetik alan içinde bir araya gelerek bir plazma oluştururlar. Bu aşamada,

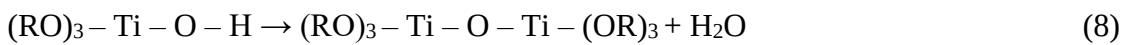
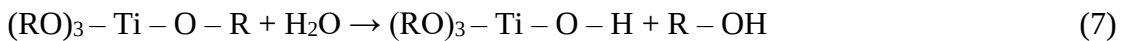
magnetrona yaklaşmayan negatif yüklü elektronlar (e^-), ancak pozitif yüklü Ar^+ iyonları manyetik alanın etkisiyle hedef yüzeyine hızla çarparlar. Çarpmanın etkisiyle hedef malzemenin yüzeyinden kopan atomlar, pozitif yüklüdür ve alttaşın yerleştirildiği yüzeye doğru hareket ederler. Bu atomlar, alttaş yüzeyine tutunarak üst üste yerleşir ve ince bir film oluştururlar. Homojen yapıdaki ve yüksek kalitedeki filmler, bu tür kaplamalarda başarıyla üretilir. Yöntemin dezavantajları arasında, kaplama kalınlığının sınırlı olması ve yüksek maliyet bulunmaktadır. RF (Radio Frequency) veya DC (Direct Current), manyetik alan sıçratma yönteminde güç kaynağı olarak tercih edilebilecek seçenekler arasındadır. DC ile yapılacak kaplamalarda, hedef malzemenin iletken olması gerekmektedir. RF ile yapılacak kaplamalarda ise iletken, yarı iletken veya dielektrik malzemelerin kaplanması mümkündür. Manyetik saçtırma tekniği, cam kaplamalar, ekranlar ve fotovoltaiik dahil çok sayıda hem araştırma laboratuvarlarında hem de endüstride kullanılmaktadır (Ürper 2014; Uzal 2019; Yıldız 2023; Tran 2024).

Bu tez çalışmasının ilk aşamasında, BDGH'sinin foto-anot kısmında şeffaf titanyum nanotüp yapıları elde etmek amacıyla manyetik saçtırma tekniği kullanarak FTO taban malzemesi üzerine titanyum kaplama yapılmıştır.

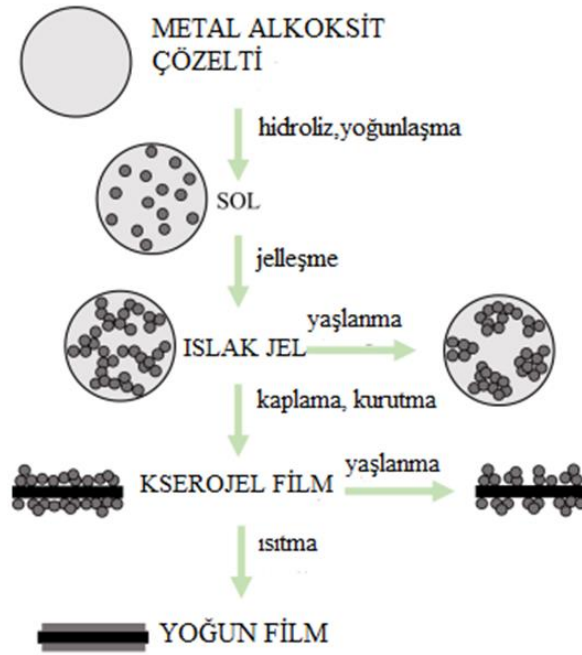
Sol-Jel yöntemi ile TiO_2 üretimi

Farklı sentez yöntemleriyle TiO_2 yapısının üretimi mümkündür. Fiziksel ve kimyasal buhar biriktirme, doğrudan oksidasyon yöntemi, hidrotermal, solvotermal, sonokimyasal yöntem, mikrodalga yöntemi ve sol-jel yöntemi bunlardan bazılarıdır (Erekler 2019).

Sol-jel yönteminde, sol genellikle inorganik metal tuzlarının veya metal organik bileşiklerin (metal alkoksitler vb.) hidroliziyle oluşturulur ve bu süspansiyon kolloidal yapıdadır. Sıvı sol, polimerleştirme ve çözücünün uzaklaştırılması sonrasında katı jel haline dönüşür. Sol-jel yöntemi, titanyum öncülünün hidrolizi sonucu TiO_2 nanomalzemelerinin sentezlenmesi için kullanılabilir. Bu yöntemde genellikle titanyum (IV) alkoksidin asit kataliziyle hidrolizi gerçekleşir ve ardından kondenzasyon meydana gelir. Kimyasal bir yöntem olan sol-jel, başlangıç malzemesi olarak hazırlanan kimyasal bir solüsyonun jele dönüşmesini içermektedir. Şekil 14'te sol-jel işleminin aşamaları gösterilmiştir (Ünlü 2017; Arslan 2018).



Düşük hidroliz oranı, düşük su miktarı ve reaksiyon karışımındaki titanyum alkoksit miktarının fazlalığı, Ti-O-Ti zincirinin oluşumunu etkileyen faktörlerdir.



Şekil 14. Sol-jel işleminin şematik gösterimi (Maver 2021)

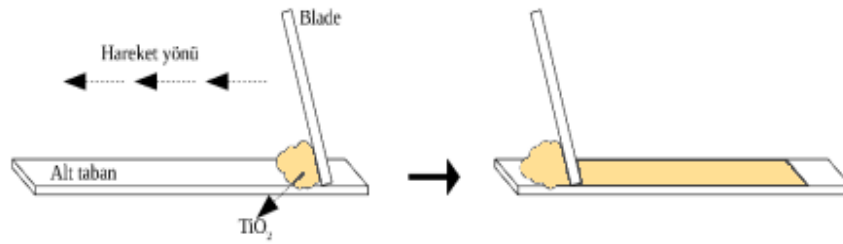
Optik ve fotonik özelliklere sahip ileri teknoloji uygulamalarında kullanılan çeşitli malzemeler, sol-jel yöntemi ile geliştirilmiştir. Lazer hasar dirençli filmler, organik atıkların ayrışması, otomobil camları için renkli kaplamalar, 2D ve 3D kristal fotonik malzemeler, renkli TV kontrast artırıcı, hidrojen oluşturma ve fotovoltaiik teknoloji gibi birçok endüstriyel ve bilimsel uygulamada geniş bir kullanım alanına sahiptir. Her işlemden olduğu gibi bu yöntemde bazı avantaj ve dezavantajları bulunmaktadır (Çetin 2013). Nano boyutlu tozların üretimi kolayca gerçekleştirilebilmesi, basit ekipmanların yeterli olması, hazırlandığı ortamdan etkilenmemesi, elde edilen ürünün saflığının yüksek olması, kaplama yapıldığı takdirde, kaplanan ürünlerdeki kaplama kalitesi ve homojenitesi her bir noktada aynı olması, %90'a kadar gözenekli yapı oluşturulabilmesi ve fazla enerji gerektirmemesi gibi birçok avantajları bulunmaktadır. Dezavantajları olarak ise, kullanılan başlangıç malzemesinin insan sağlığı açısından zararlı olması, birkaç tabakalı film üretilmesi nispeten zaman alması ve oluşturulan çözeltinin ömrünün kısa olması söylenebilir (Ürper 2014; Noberi 2017; Arslan 2018).

Tezin ikinci aşamasında foto-anotta sol-jel yöntemi ile farklı yüzde oranlarda metal elementi ve lantanit elementleri katkılı TiO_2 sentezlenip FTO üzerine 'Doctor Blade' tekniği ile uygulanarak BDGH'leri oluşturulup performansları araştırılmıştır

Doctor blade yöntemi

'Doctor Blade' tekniği, geniş bölgelerin 1 mikrometreden daha kalın filmlerle kaplanmasında sıklıkla tercih edilen bir yöntemdir. Vakumlu buharlaştırma veya döndürmeli kaplamalarla karşılaştırıldığında bu yöntem daha düşük maliyetli olmaktadır (Ramos-

Hernandez *et al.* 2023). Yüksek viskoziteye sahip süspansiyonlar kaplama malzemesi olarak kullanılmaktadır. Bu süspansiyonlar, bağlayıcılar ve nanokristalleri içeren heterojen karışımlar olup macun olarak adlandırılır. Kaplama malzemesi (macun) hazırlandıktan sonra alt tabakaya dökülerek ayarlanabilir ve istenen kalınlıkta ince film oluşturulur. Bu yöntemde kalınlığın kontrol edilmesi, basit ve ekonomik olması ayrıca uygulanabilir olması avantajları olarak görülmektedir. Ancak üretilen ince filmin homojenlik sorunları ve düşük üretim hızına sahip olması olumsuz yönleridir. Şekil 15'te 'Doctor Blade' yöntemi görseli gösterilmektedir (Mathew *et al.* 2014).



Şekil 15. Doctor Blade yöntemi görseli (Mathew *et al.* 2014)

TiO₂ Nanotüp

TiO₂ nanotüpleri (TNT), çeşitli yöntemlerle hazırlanabilen tek boyutlu (1D) nanoyapılardır. Düşük maliyetli üretim, yüksek yüzey/hacim oranları ve eksenel yön boyunca yük taşımayı kolaylaştıran boru şeklindeki uzun yapıları nedeniyle tercih edilmektedir (Bohac *et al.* 2021).

TNT yapıları, Ti taban malzemelerinin veya Ti ince filmlerinin elektrokimyasal anotlama (anodizasyon yöntemi), şablon sentezi ve hidrotermal sentez gibi çeşitli yöntemlerle hazırlanabilmektedir (Pausova *et al.* 2017).

Anodizasyon yöntemiyle elde edilen TNT'ler, son derece düzenli bir yapıya sahiptir. Ayrıca sürekli bağlantı noktalarına ve açık uçlara sahiptirler. Bu nedenle, bu yapılar saçılan fotonların iletimini kolaylaştırır ve elektronların hızlı transferine önemli katkı sağlar. TNT'lerin içi boş yapısı, geniş bir iç yüzey alanı sağlar ve bu da diğer nanomalzemelerle doldurularak kullanılabilen geniş bir ışık tepkisi ve daha fazla boya yüklemesi üretmek için olanak tanır. Yüzey iyileştirmesi için çeşitli stratejiler uygulanmıştır. Anataz TNT'lerin yüzey alanı, katkı maddeleri ile birlikte kullanıldığında performanslarını artırma eğilimindedir (Asif Javed *et al.* 2014; Eden 2019). Titanyum levhalarda yapılan anodizasyon işleminde TNT oluşumunu etkileyen birçok etmen bulunmaktadır. Elektrolit çözelti tipi, çalışma sıcaklığı, uygulanan voltaj, katot malzemesi ve süre gibi birçok durum etkilemektedir. Anodizasyonu etkileyen faktörler üzerine birçok çalışma yapılmıştır.

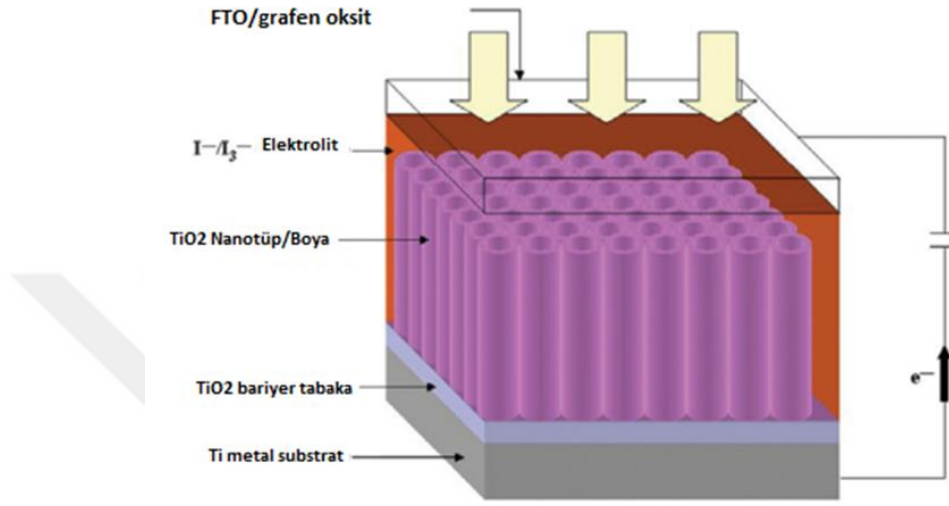
Seçkin (2010) çalışmasında BDGH için anotta titanyum plakalar üzerine TNT büyütürerek farklı kalınlıklardaki TNT'lerin hücre verimine etkisi gözlemlenmiştir. Sonuç olarak, 3,5 µm, 7 µm ve 12 µm kalınlığında TNT filmleri büyütülmüştür. BDGH'leri arka yüzeyden (katot yüzeyinden) aydınlatılmıştır. TNT filminin kalınlığı arttıkça, kısa devre akımında ve verimde ciddi bir artış gözlemlenmiştir. 12 µm kalınlıkta nanotüp filmi içeren hücrelerde %4,17 verim değerine ulaşılmıştır.

Anodizasyon sistemi, içerisinde anot ve katot bulunan elektrolit ile bunlara bağlı bir doğru akım (DC) güç kaynağı kullanılarak oluşturulmaktadır. Anot olarak genellikle titanyum levha, katot olarak ise Pt kullanılmaktadır. Elektrolit içine yerleştirilen anot ve katot, güç uygulandığında elektronların elektrolit malzemedan anot yönüne doğru hareket etmesine neden olur. Elektrolit içindeki oksijen iyonları ile etkileşime giren yüzeyden ayrılan metal atomları, oksidasyon reaksiyonu sonucunda metal oksit oluşumuna neden olur. Sabit voltaj veya sabit akım kullanılarak, anodizasyon işlemi gerçekleştirilir. Anodizasyon koşullarından olan çözelti bileşimi, voltaj, süre ve karşıt elektrot gibi birçok parametre, büyütülen nanotüplerin yapısı ve morfolojisini etkilemektedir. Örneğin elektrolit çözeltisinden geliştirilen ilk tür, HF içeren asidik elektrolitlerdir. Bu çözeltiden, çapları 10-100 nanometre arasında değişen ve 0-600 nm derinliğe sahip tüpler elde edilebilir. Fakat genellikle HF içeren elektrolit çözeltisi kullanılan anodizasyon işlemlerinde, tüplerin şekilleri çok düzenli olmaz. Anodizasyonun hızlı gerçekleşmesine rağmen, kimyasal çözünmenin aşırı hızlı olması nedeniyle tüp boyları sınırlı kalmaktadır (Seçkin 2010; Eden 2019).

Birçok çalışmada, florür iyonları içeren elektrolite batırılmış bir titanyum metal plakası, anodizasyon yöntemiyle yüksek derecede düzenli TNT dizilerinin büyümesi üzerine yapılmaktadır. Güneş hücreleri veya elektrokromik pencereler gibi pratik uygulamalarda, doğrudan şeffaf, iletken alt tabaka üzerine oluşturulan yarı şeffaf TiO₂ tabakaları daha sık tercih edilmektedir (Szkoda *et al.* 2016; Bohac *et al.* 2021; Cizmar *et al.* 2021).

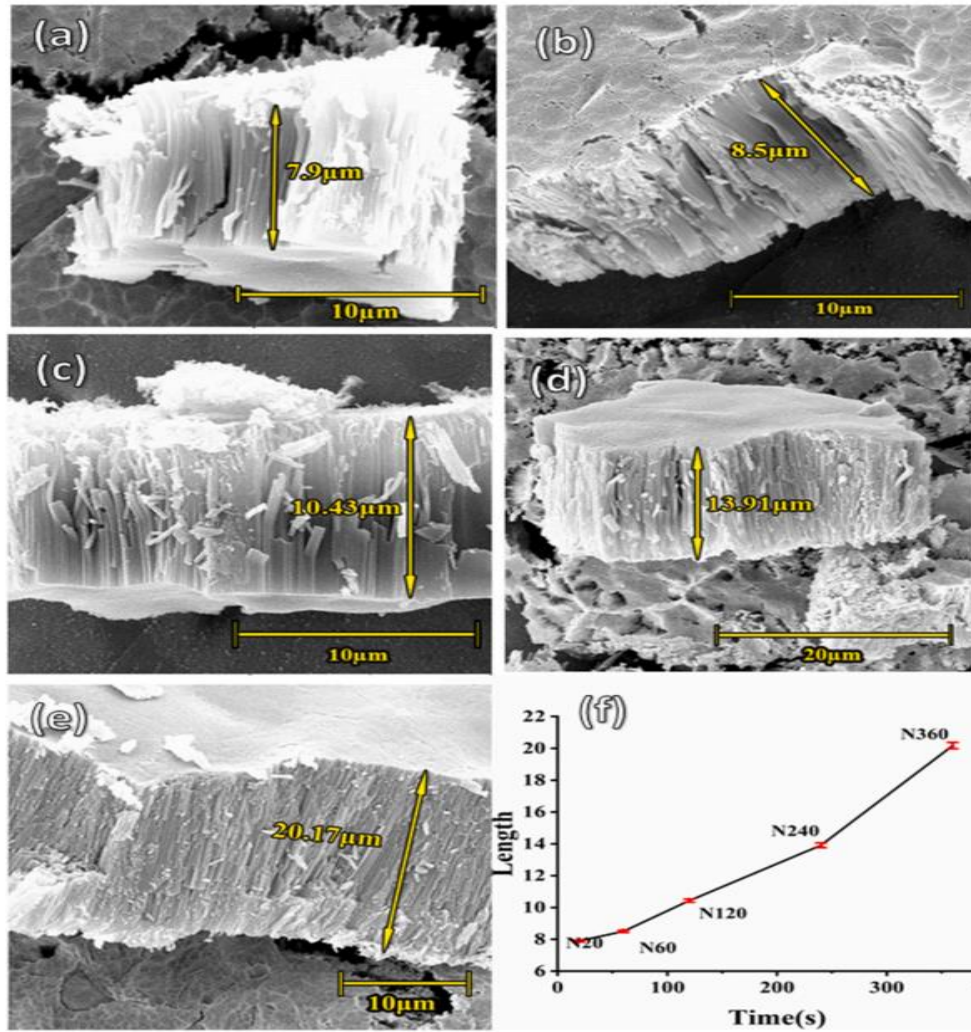
TNT sistemlerde, titanyum levhalar üzerine üretilen TNT'ler foto-katot yüzeyinden, cam taban malzemesi üzerinde üretilen TNT'ler hücrenin ön yüzeyinden (foto-anot) aydınlatılmaktadır (Seçkin 2010). BDGH üretiminde titanyum levha üzerine anodize edilmiş bir TNT kullanılıyorsa buna arka taraf aydınlatma modu denmektedir. Şekil 16'da arka aydınlatma geometrisi gösterilmiştir. BDGH'lerde arka taraf aydınlatma modu, güneş hücresinin PCE artırılması için engel olmaktadır. Çünkü redoks elektrolitindeki iyodür ve triiyodür, yakın UV spektrumundaki ışığı ve karşı elektrotun kısmen ışığı yansıtmaktadır (Asif Javed *et al.* 2014). Arka taraf aydınlatma modunda hücrede bulunan elektrolit foto-anota ulaşabilmek için elektronlar daha fazla yol katetmesine dolayısıyla elektron kaybına sebep

olacaktır. Bu nedenden dolayı, arka yüzeyden aydınlatılan BDGH'lerinin ön yüzeyden aydınlatılanlar kadar verimli olabilmesi için ekstra özelliklere sahip olması gerekmektedir. Bu sorunun üstesinden gelebilmek için, fiziksel tekniklerden örneğin manyetik saçtırma tekniği kullanarak farklı TCO'lar üzerine titanyum ince filmler (RF veya DC püskürtme yoluyla) biriktirildikten sonra elektrokimyasal anotlama (anodizasyon) yöntemiyle şeffaf TNT'lere dönüştürülebilir (Wang *et al.* 2013; Szkoda *et al.* 2016; Bjajac *et al.* 2019).



Şekil 16. BDGH'sinin arka aydınlatma geometrisi (Asif Javed *et al.* 2014)

Yavarzadeh *et al.* (2024) çalışmasında anodizasyon süresinin TNT uzunluğu ve arkadan aydınlatmalı BDGH fotovoltaiik parametreleri üzerindeki etkisi araştırılmıştır. BDGH'si foto-anotta Ti levha üzerine büyütülen TNT'ler boya olarak N719 ve foto-katotta ise Pt kaplı FTO olarak oluşturulmuştur. Foto-katot aydınlatmalı BDGH'de foto-anot olarak TNT'lerin PCE, TNT'lerin uzunluğunun 10,43 μm olduğu 120 dakikalık anodizasyon sırasında %2,40 maksimum verime ulaşmıştır. Anodizasyon süresinin artırılmasının bir sonucu olarak, daha fazla boya molekülünün yüklenmesi için daha fazla yüzey alanının mevcut olacağı tespit edilmiştir. Bununla birlikte, anodizasyon süresinin 120 dakikadan 360 dakikaya artırılması, nanotüplerin uzunluğunu 10,43 mikrondan 20,17 mikrona yükseltmiştir. Şekil 17'de TNT'lerin SEM görüntüleri gösterilmiştir. Sonuç olarak, burada arka aydınlatma kullanılan BDGH'lerdeki foto-anot olarak kullanılan TNT'lerin üretimi için anodizasyon süresi kritik bir parametre olarak değerlendirilebilir.



Şekil 17. Farklı anodizasyon süreleri içinde oluşturulan TNT'lerin SEM görüntüleri (a) N20 (b) N60 (c) N120 (d) N 240 (e) N360 (f) TNT numuneler için zaman-uzunluk eğrisi (Yavarzadeh *et al.* 2024)

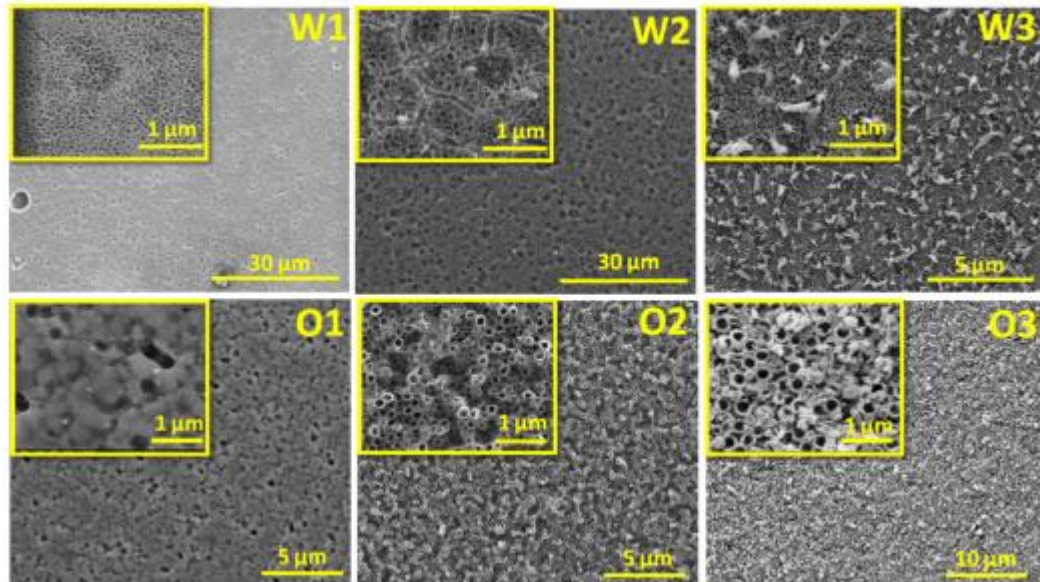
Eden (2019) çalışmasında ZnO nanoçubuk/TNT hibrit kompoziti BDGH foto-anotta kullanmıştır. TiO_2 levha üzerine 30 V ve 3 saat şartlarında anodik oksidasyon ve üzerine hidrotermal yöntemler ile ZnO nanoçubukları kompozit oluşturulmuştur. Boyar madde olarak N719 ve katotta ise FTO/Pt kullanılmıştır. 50 °C, 70 °C, 90 °C, 110 °C ve 130 °C sıcaklıklarında hazırlanmış olan BGDH en yüksek verim 130 °C için %1,67, doldurma faktörü %56, V_{oc} 0.68 V, J_{sc} 5.6 mA/cm² olarak belirlenmiştir. Sonuçlar saf TNT'lere kıyasla ZnO ile kompozit oluşturmanın TiO_2 ve ZnO arasındaki sinerjik etki ve rekombinasyonu baskılamasından dolayı yaklaşık iki kat arttığı şeklinde değerlendirilmiştir.

Ön taraf aydınlatmasını sağlamak için, şeffaf bir üst elektrotun içinde TNT dizileri bulunmalıdır. TCO camına püskürtülerek bir Ti tabakası büyütülmesi ve ardından tüm Ti'nin tüketilmesine kadar anotlama yapılması, bunun gerçekleştirilmesi için bir yöntemdir. Bu yöntemin dezavantajları olarak birkaç nm boyutunda Ti tabakasının kalınlığının sınırlı olmasıdır. Ayrıca TCO camın kalsinasyon sıcaklığını 530 °C ile sınırlar dolayısıyla düzenli

TNT dizileri elde etmek için yeterli değildir. Yüksek sıcaklıklarda kalsinasyon, TNT dizilerinin doğrudan büyütüldüğü TCO'nun bozulmasına veya TNT dizi filminin kopmasına veya çökmesine yol açma eğilimindedirler. Ayrıca, yüksek dirençli nispeten kalın rutil yapıli bariyer tabakasının büyümesine neden olur ve BDGH'nin performansına zarar veren TNT dizilerinin TCO camından potansiyel olarak soyulmasına yol açmaktadır (Kim 2011).

Titanyum filmin kalitesi ve bunu takip eden anodizasyon koşulları, TNT oluşum süreci için kritik öneme sahiptir. Bununla birlikte, biriktirme sıcaklığı, film kalınlığı ve biriktirme yöntemi, hepsi film kalitesini etkiler ve bu da anodizasyon sürecini etkilemektedir. Anodizasyon yoluyla TNT dizilerini hazırlamak için başlangıç taban malzemesi olarak Ti filmlerin kalitesi ve bunların taban malzemesine yapışması üretimde anahtar faktörlerdir (Chen *et al.* 2011).

Tablo 2’de farklı koşullar altında Ti film üzerine anodize edilmiş TNT SEM görüntüleri verilen çalışmada Szkoda *et al.* (2016), şeffaf TNT’ler elde etmek için manyetik saçırma yöntemiyle Ti kaplama yapılan elektrot üzerine çeşitli anodizasyon şartlarında düzenli TNT’ler elde etmeyi amaçlamıştır. Sonuç olarak, titanyum bir su çözeltisi içinde anotlanırken, TiO_2 filmleri oldukça gözenekli hale gelirken, etilen-glikol bazlı bir elektrolit içinde gerçekleştirilen elektrokimyasal anotlamada yüksek düzeyde düzenli nanotüplerin oluştuğu gözlenmiştir. Aşağıdaki Şekil 18’de farklı koşullar altında Ti film üzerine anodize edilmiş TNT SEM görüntüleri gösterilmiştir.

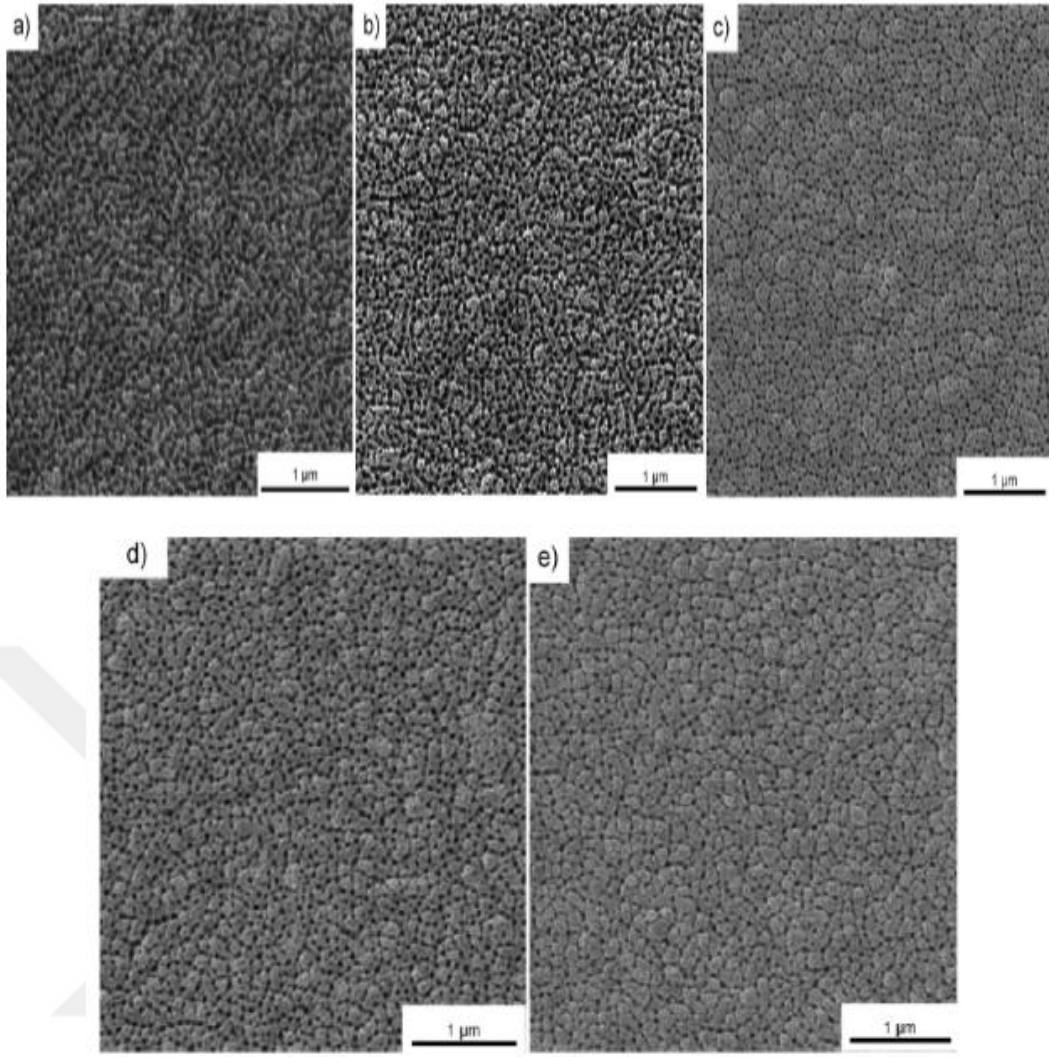


Şekil 18. Farklı koşullar altında Ti film üzerine anodize edilmiş TNT SEM görüntüleri (Szkoda *et al.* 2016)

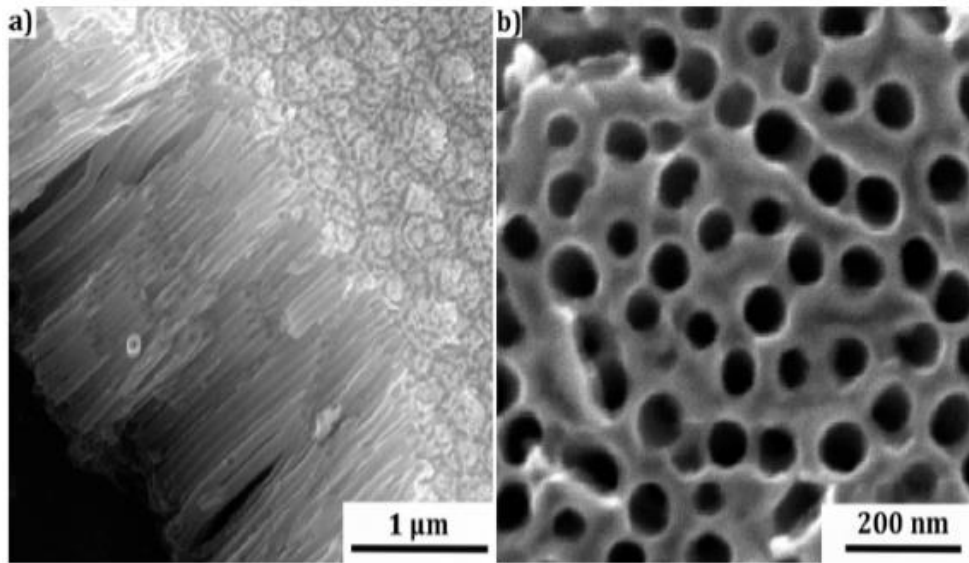
Tablo 2. Farklı Koşullar Altında Ti Film Üzerine Anodize Edilmiş TNT SEM Görüntüleri

No	Elektrolit Çözeltilisi	Reaksiyon Voltajı (V)	Reaksiyon Süresi (h)	Sıcaklık (°C)
W1	0,5% HF + 0.07% asetik asit su içinde	20	2	23
W2	0,5% HF + 0.07% asetik asit su içinde	15	2	23
W3	0,5% HF + 0.07% asetik asit su içinde	15	2	23
O1	0,27 M NH ₄ F/1 M H ₃ PO ₄ /10% H ₂ O/90% etilen glikol	40	2	23
O2	0,27 M NH ₄ F/1 M H ₃ PO ₄ /10% H ₂ O/90% etilen glikol	40	3	23
O3	0,27 M NH ₄ F/1.5 M laktik asit/1 M H ₃ PO ₄ /10% H ₂ O/90% etilen glikol	40	3	50

Bjelajac *et al.* (2019) çalışmasında saf titanyum hedef kullanılarak FTO camı üzerine RF magnetron püskürtme ile elde edilmiştir. Biriktirmeden önce, numune merkezinde 10x10 mm² bir kaplanmış alan elde etmek için FTO cam taban malzemesi üzerine bir gölge maskesi uygulanmıştır. Püskürtme odası önce $\sim 2 \times 10^{-4}$ Pa taban basıncına kadar vakuma alınmıştır. Saf argon 5 sccm akışında 0,5 Pa çalışma basıncı 60 W RF gücünde 1 saat boyunca oda sıcaklığında kaplama işlemi gerçekleştirilmiştir. Anodizasyon aşamasında; püskürtülen titanyum filmler, katot olarak platin kullanılarak ağırlıkça %0,3 NH₄F ve %2 su içeren etilen glikol içinde anodize edilmiştir. Elektrotlar birbirinden 20 mm uzakta tutulmuş ve voltaj 60 V ayarlanmıştır. 10 dakikalık anodizasyondan sonra şeffaf filmler elde edilmiş ve bunun üzerine numuneler suyla iyice durulanarak ve 24 saat havada kurumaya bırakılmıştır. Kurutulan numuneler daha sonra tek başına havada (numune TiO₂-hava) veya ardından amonyak (TiO₂-Hava/NH₃) veya sadece amonyak (TiO₂-NH₃) içinde veya amonyak sonra havada (TiO₂-NH₃/Hava) veya önce havada, sonra amonyak içinde ve son olarak tekrar havada (TiO₂-Hava/NH₃/Hava) bu şekilde farklı kalsinasyon işlemleri uygulanmıştır. Tüm kalsinasyon işlemleri 450 °C 30 dk boyunca 8°C/dk ısıtma hızıyla gerçekleştirilmiştir. Şekil 19 ve 20’de numunelere ait FESEM görüntüleri gösterilmiştir.



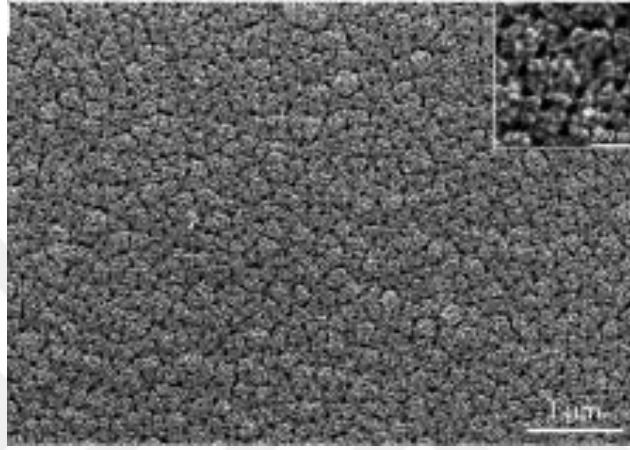
Şekil 19. (a) TiO_2 -hava (b) TiO_2 -hava/ NH_3 (c) TiO_2 -hava/ NH_3 /hava (d) TiO_2 - NH_3 (e) TiO_2 - NH_3 /hava kalsinasyon şartlarına göre FESEM görüntüleri (Bjelajac *et al.* 2019)



Şekil 20. TiO_2 NT FESEM görüntüsü (Bjelajac *et al.* 2019)

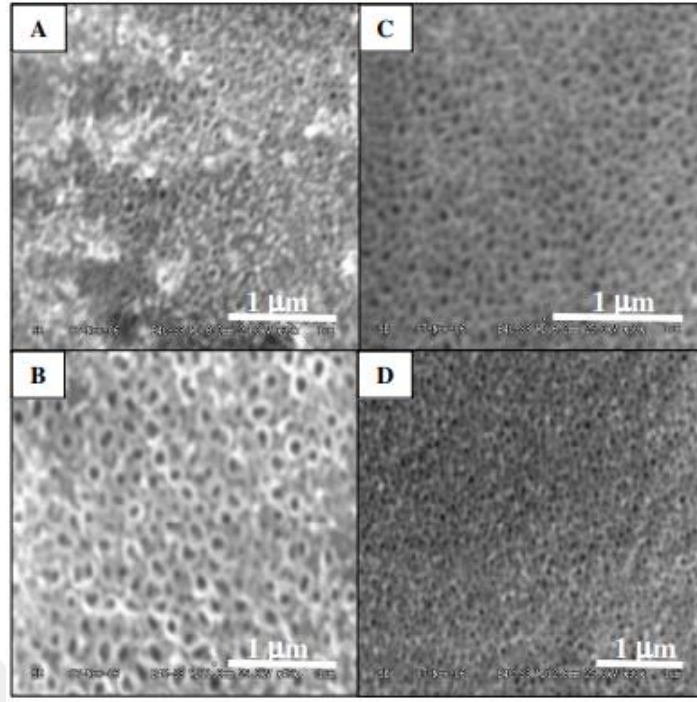
Çırak (2020) çalışmasında TiO_2 nano gözenekli filmi, püskürtmeli Ti katmanı ile anodizasyon yoluyla sentezlemiştir. Ti filmleri, FTO cam üzerine DC saçırma ile biriktirilmiş

ve şeffaf bir TiO₂ nano gözenekli film (TN) elde etmek için anodize edilmiştir. Ti püskürtme işlemi, Ar gazı akışı 50 sccm ve 10 mTorr basınç altında, 2,2 W/cm² ışık yoğunluğuyla ve 350°C sıcaklığında 4 saat boyunca gerçekleştirilmiştir. Ti biriktirilmiş FTO anot ve Pt katot, etilen glikol çözeltisinde ağırlıkça %0,4 NH₄F ve ağırlıkça %5 su içeren elektrolitle doldurulmuş bir elektrokimyasal hücreye daldırılmıştır. Anodizasyon işlemi, FTO üzerindeki Ti filmi 30 V altında tamamen şeffaf bir TiO₂ nano gözenekli katmana dönüşene kadar gerçekleştirilmiştir. Şekil 21’de elde edilen TiO₂ nano gözenekli filmin FESEM görüntüsü gösterilmiştir.



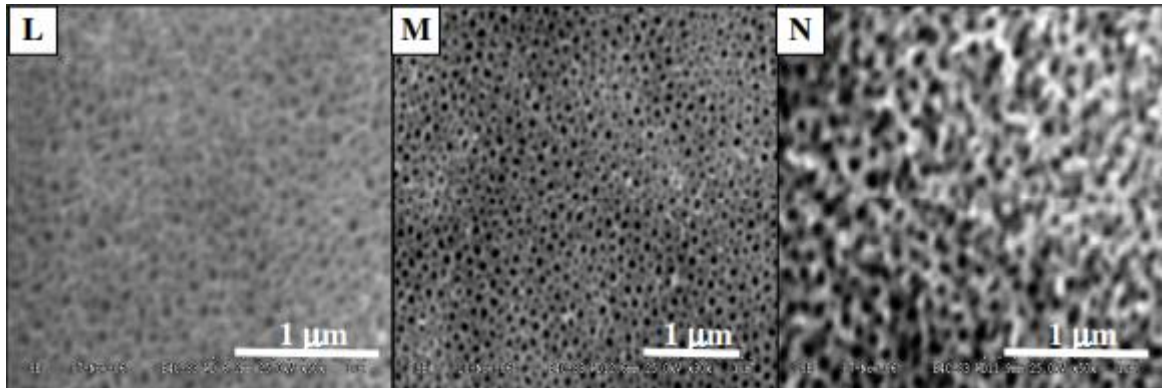
Şekil 21. TiO₂ nano gözenekli film FESEM görüntüsü (Çırak 2020)

Chatterjee *et al.* (2007) TiO₂ nano gözenekler elektrokimyasal anodizasyon yöntemiyle hazırlanmıştır. HF elektrolit çözeltisi ile doldurulmuş bir elektrokimyasal hücrede anot olarak titanyum, katot olarak platin kullanılmıştır. Nanoyapılar, %0,5-10 HF konsantrasyonları ve 5-30 dk anodizasyon süreleri dahil olmak üzere değişen fiziksel koşullar altında sentezlenmiştir. Ortaya çıkan nanogözenek yapıları SEM ile karakterize edilmiştir.



Şekil 22. (A) %0,5, (B) %1, (C) %5 ve (D) %10 HF çözeltilerinde 5 dakika boyunca anotlama yoluyla hazırlanan TiO₂ nanogözeneklerinin SEM görüntüleri (Chatterjee *et al.* 2007)

Şekil 22, 5 dk boyunca sabit potansiyel uygulanmasıyla geliştirilen TiO₂ nanogözenek yapılarını göstermektedir. Eloksal süresi sabit tutularak, nanoyapıları elde etmek için HF konsantrasyonu değiştirilmiştir. HF konsantrasyonundaki kademeli bir artışla (%0,5'ten %10'a) nanogözeneklerin çapı, yaklaşık 100 nm çaptan 50 nm'ye kadar kademeli olarak azaldığı gözlenmiştir. Nanoyapıların morfolojisi, HF konsantrasyonundaki değişikliklerle birlikte dönüşüme uğradığı tespit edilmiştir. Düşük HF konsantrasyonlarında, nanogözenekler farklı bir tüp yapısı sergilemiştir. Daha yüksek HF konsantrasyonlarında oluşan nanoyapılar, birbirine bağlı duvarlara sahip gözenekler oluşturmuştur. Sonuçlar, nanogözenek boyutlarının HF konsantrasyonunun kontrol edilmesiyle değiştirilebileceğini göstermektedir.



Şekil 23. (L) 5 dakika, (M) 10 dakika ve (N) 20 dakika boyunca %5 HF'de anotlama yoluyla hazırlanan TiO₂ nano gözenekler (Chatterjee *et al.* 2007)

Şekil 23'e göre uzun anodizasyon süreleri, nano-gözenek yapılarının birleşmesi ile sonuçlanırken (N), daha kısa anodizasyon sürelerinde, farklı nano-gözenekler (L ve M) elde edilmiştir. Sonuç olarak, TiO₂ nanoyapılarının gözenek boyutu anodizasyon sırasındaki elektrolit konsantrasyonundan etkilendiği, nano gözeneklerin morfolojisi ve dağılımı hem elektrolit konsantrasyonundan hem de anodizasyon süresinden etkilenmiştir.

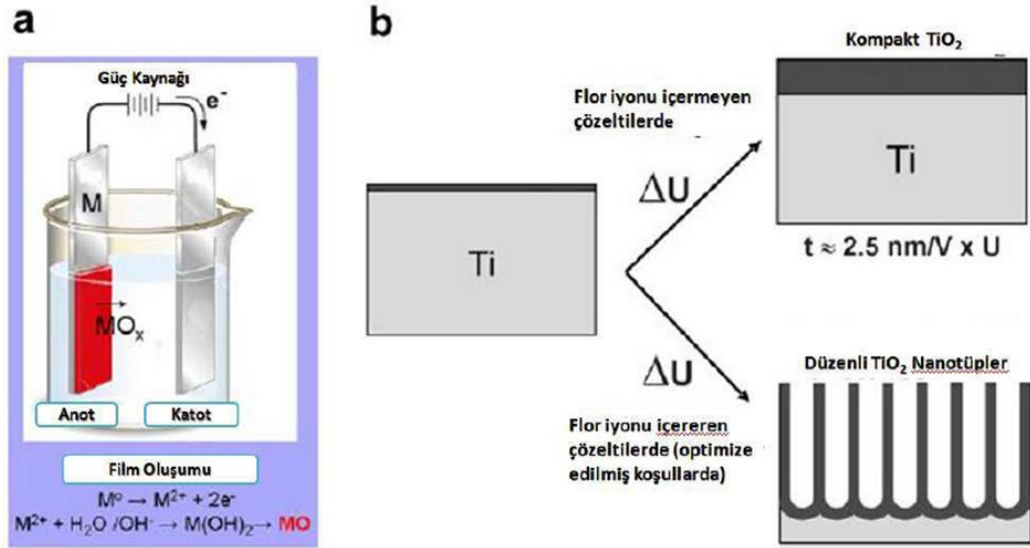
Bu tezin ilk aşamasında foto-anot için manyetik saçırma ile titanyum kaplama yapılan FTO üzerine şeffaf TNT'ler üretmek amacıyla anodizasyon yöntemi kullanılmıştır. BDGH'lerinde ön yüzeyden aydınlatma yapmak amacıyla şeffaf çalışma elektrot tercih edilmiştir.

TiO₂ nanotüp oluşumu ve büyüme adımları

Titanyum yüzeyindeki anodik oksidasyon sırasında meydana gelen kimyasal reaksiyonlar şunlardır:



Anodizasyon sürecinde, metal/oksit arayüzeyinde oksit metalin içine doğru büyürken, aynı zamanda tüp tabanlarından elektrik alan destekli kimyasal çözünme de gerçekleşir. Anodizasyonun başlangıcında, bir bariyer tabakası oluşur ve bu durum, akım hızının hızla azalmasına neden olur. İkinci aşamada ise nano ölçekli gözenekler oluşur ve bu aşamada akımda bir artış gözlenir. Sonraki aşamada, akım dengelenir ve sabit bir kalınlıkta bariyer tabakasıyla tüplerin büyümesi başlar. Ayrıca, kimyasal çözünme de gözlemlenir. Kimyasal çözünme, tüplerin duvarlarından ve ağızlarından çözünme sürecini içerir. Tüplerin büyümesi için, nanotüp büyüme hızının kimyasal çözünme hızından daha yüksek olması gerekmektedir. Nanotüp büyüme hızı ile kimyasal çözünme hızı eşitlendiğinde, anodizasyon ne kadar uzatılırsa uzatılsın daha derin tüpler elde edilemez (Eden 2019).



Şekil 24. a) Anodizasyon işleminin şematik gösterimi b) Flor iyonlu ve florsüz hazırlanmış elektrolitlerde Anodizasyon sonucu oluşan yapı (Seçkin 2010; Eden 2019)

Şekil 24'de anodizasyon işleminde elektrolitte Flor iyonlu ve flor iyon olmadan oluşabilecek anodizasyon yapıları gösterilmiştir. Eğer elektrolit çözeltisi flor iyonları içeriyorsa, yapılan anodizasyonun akım-zaman eğrileri farklılık gösterebilir. Elektrolit içinde florür iyonları bulunmayan anodik oksidasyon işlemi sonucunda, metal yüzeyinde yoğun bir oksit tabakası oluşur. Bu aşamada metal, O²⁻ ve OH⁻ iyonları ile reaksiyona girer ve yüzeyde bir oksit filmi oluşur. Sonunda TiF⁻⁶ oluşmaktadır. Bu yapılar TiO₂ kafes yapılarının içerisine girerek oksit tabakasının çözünmesini sağlar. İlk aşamada, metal yüzeyinde bir pasif oksit film meydana gelir. Bu film, metalin hızlı bir şekilde çözünmesini önler. Dolayısıyla, oksit tabakasının oluşma hızı, çözünme hızından daha yüksek olmalıdır ve bu tür elektrolitler tercih edilmelidir (Eden 2019).

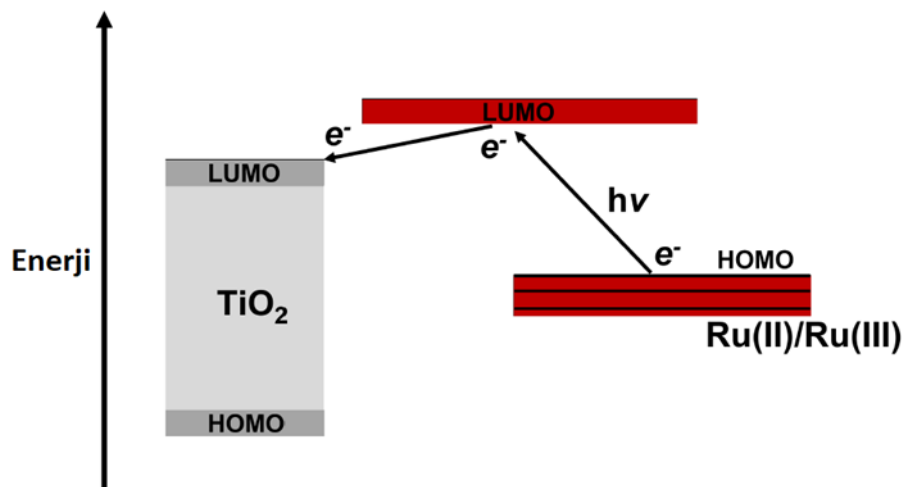
Boya (Duyarlılaştırıcı)

BDGH performansı, büyük ölçüde duyarlılaştırıcı olarak kullanılan boya türüne bağlıdır. BDGH'sinde ışığın emilmesi, TiO₂ mimarisine gömülü hassaslaştırıcı aracılığıyla sağlanır. Güneş radyasyonunu absorbe ederek, hücrenin verimliliğini arttırmada kritik bir rol oynar. BDGH verimliliği, seçilen boyanın özelliklerine oldukça bağlıdır. Boyanın güneş ışınlarına, atmosfer koşullarına ve diğer doğal etkenlere dayanıklı olması, ilk akla gelen özellikler arasındadır. Boyanın temel ve öncelikli özelliği, güneş ışınlarını maksimum düzeyde absorbe edebilme yeteneğidir. Boya, güneş ışınlarını ne kadar etkili bir şekilde nüfuz ederse, o kadar fazla elektronla etkileşime girer ve dolayısıyla verimi artırır (Çetin 2013).

BDGH için, sentetik ve doğal boyalar gibi çeşitli ışığa duyarlılaştırıcılar araştırılmaktadır. Organik boyalar ve sentetik boyalar (organometalik) şeklinde

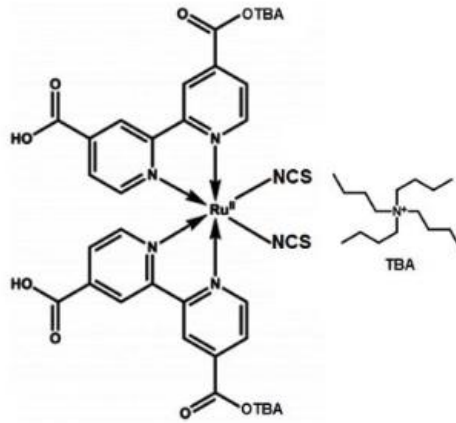
sınıflandırılabilir. Organik boyalar, çeşitli organik maddeler içerirken, organometalik boyalar yapılarında geçiş metalleri bulundurulur. Hem dönüşüm verimi hem de uzun vadeli kararlılık açısından en iyi fotovoltaiik performans, şimdiye kadar Grätzel grubu tarafından geliştirilen Rutenyum (Ru) polipiridil kompleksleri ile elde edilmiştir. N3, N719 ve "black" boyalar, N-tipi boyalar olarak bilinir ve bu boyalar, uzun yıllardır bu hücre sınıfı için standart olarak kabul edilmiştir. Ru-bipiridil bileşikler, genellikle verimlilik ve stabilite bakımından en uygun hassaslaştırıcılar olarak öne çıkar. Stabilite, mükemmel elektron enjeksiyonu, güneş spektrumunun görünür aralığında daha yüksek absorpsiyon ve elektronların pürüzsüz bir şekilde enjeksiyonu ve taşınması gibi birçok özellik, bu boyaların avantajları arasında yer almaktadır. Bu boyaların ana avantajı, fotoelektrik yükünün TiO_2 'ye enjekte edildiği metal-ligand yük transfer geçişine sahip olmalarıdır. Yüksek foto dönüşüm verimliliğine rağmen, rutenyum bazlı boyaların hazırlıkları çok aşamalı ve zaman alıcıdır. Rutenyum, aynı zamanda nadir bulunan bir metaldir ve bu nedenle maliyeti yüksektir. Rutenyum bazlı organometalik boyalara alternatif olarak, düşük maliyetli ancak etkili boyaların arayışı devam etmektedir (Hamrick 2008; Shalini *et al.* 2015; Mutlu 2016; Katibi 2018; Bera *et al.* 2021; Aduroja 2022; Kim *et al.* 2022).

1991'de Dr. Grätzel'in BDGH'sini geliştirmesinden bu yana, özellikle de Ru(II) polipiridil bazlı boyaların kullanımı, cihazın foton dönüşüm verimliliği için en uygun standart boya duyarlılaştırıcı moleküller olduğu kanıtlanmıştır. Zamanla, bu karmaşık moleküller, BDGH yeteneklerindeki belirli gelişmelere en uygun şekilde adapte olacak şekilde tasarlandı: N749 boyası, daha uzun dalga boylarındaki ışığı absorbe edecek şekilde özelleştirildi, Z907 boyası ise daha uzun süreli stabilite sağlayacak şekilde tasarlandı. Ancak, BDGH'lerde güvenilir kontrol için sıkça kullanılan standart boyalar N719 ve N3 boyalarıdır (Diprince 2023).



Şekil 25. TiO_2 'ye enjekte edilen N719 veya N3 boyasının içindeki elektronların HOMO-LUMO transferi (Diprince 2023)

Şekil 25’de N719 veya N3 boyası ile hassaslaştırılmış TiO_2 ’nin HOMO-LUMO transferi gösterilmiştir. Elektronlar, boya duyarlılaştırıcıdaki HOMO bandından TiO_2 ’nin LUMO bandına (daha düşük enerji seviyesine sahip olanına) taşınır. TiO_2 ’nin bant aralığı enerjisi, rekombinasyonu etkili bir şekilde önlemek için yeterince büyüktür. Aydınlatma altında, bir foton katmana girer ve bir boya molekülüyle etkileşime girer. Bipiridil ligantları, nanokristalin metal okside ve iletken elektroda bağlandığında, uyarılmış elektronları metal oksit iletim bandından (LUMO) iletken bir taban malzemesine aktarır veya doğrudan iletken taban malzemesi boyunca yayılır (Diprince 2023).



Şekil 26. N719 boyar maddesinin kimyasal yapısı (Eden 2019)

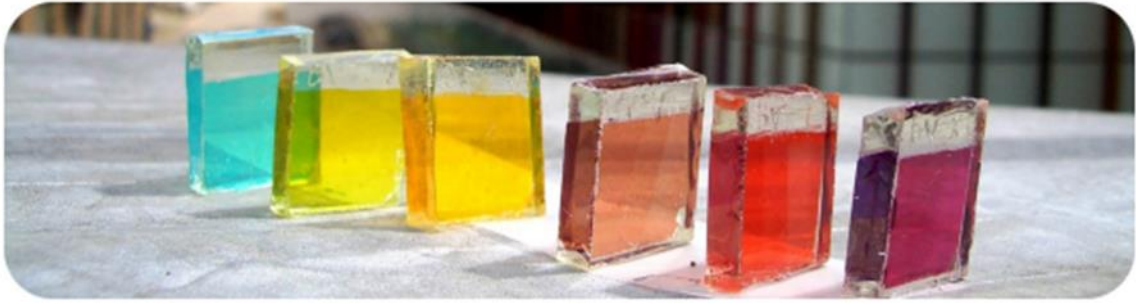
Şekil 26’da Rutenyum (Ru) bazlı N719 boyasının kimyasal yapısı gösterilmiştir. Ru bazlı boyaların $-\text{COOH}$ grubunun TiO_2 ile esterleştirilmesi sırasında, hidroksilden anoda proton transferi gerçekleşir ve bu, BDGH performansını iki temel yoldan etkiler. İlk olarak, pozitif yüklü bir TiO_2 tabakası meydana gelir ve bu, hücrenin açık devre voltajını azaltan Fermi seviyesinin aşağı yönlü bir kaymasına sebep olur. Sonrasında, yüklü yüzey, ek boya moleküllerinin adsorpsiyonunu artırarak sonuç olarak I_{sc} ’yi artırır. Sonuç olarak, anot yüzeyine güçlü bir şekilde bağlanan bir boya elde edilir ve bu nedenle sentetik olarak üretilen boyaların protonasyon derecesi, I_{sc} ’deki artışı V_{oc} ’daki karşılık gelen düşüşle dengelemektedir (Manz 2022).

Anoda adsorbe edilen hassaslaştırıcı molekülün absorpsiyon spektrumuna göre, enerjik bir fotonun absorpsiyonu değişebilir. Boyaların absorpsiyonu ve elektron transferinin gerçekleşebilmesi için aşağıdaki fotofiziksel ve fotokimyasal özelliklere sahip olmaları gerekmektedir (Manz 2022). Verimli bir boya, BDGH uygulamaları için aşağıdaki özelliklere sahip olmalıdır:

- Boya, ışığın hem görünür hem de yakın kızılötesi spektrumundan etkili bir şekilde absorbe etmelidir.

- ii. Metal oksitlerin yarı iletken film üzerine adsorbe edilmesi için boya ile güçlü bir etkileşim sağlanmalıdır.
- iii. (HOMO en yüksek işgal edilen moleküler orbital anlamına gelir) Boyanın enerji seviyeleri, metal oksit ve elektrolit enerji seviyeleriyle uyumlu olmalıdır: (LUMO)boya > (CB)metal oksit; (HOMO)boya < (HOMO)elektrolit.
- iv. Ticarileştirme için en büyük zorluk olan uzun çalışma süreleri için, boyanın yüksek kimyasal, ısı ve ışık stabilitesine sahip olması gerekmektedir.
- v. Boyanın elektrokimyasal ve termal olarak daha kararlı olabilmesi için, birçok devir döngüsüne dayanabilir olması önemlidir.
- vi. Boya molekülleri, yüzeye düzenli bir şekilde bağlanmalı ve yüzeyde yığılmamalıdır.
- vii. Hem ekonomik hem de çevre için dost olması, tercih edilen bir özelliktir (Liu 2011; Mutlu 2016; Katibi 2018; Bera *et al.* 2021).

Şekil 27’de BDGH bileşenlerinden biri olan çalışma elektrotlarının çeşitli boyalarla muamele sonrası görüntüleri gösterilmiştir.



Şekil 27. BDGH'lere monte edilmeden önce çeşitli boyalar içeren çalışma elektrotları (Pasche 2015)

İnorganik veya metal içeren hassaslaştırıcılar, mevcut güneş hücrelerinin ışık emici bileşenleri olarak yaygın bir şekilde kullanılır. Nadir toprak metalleri olarak bilinen bu metaller genellikle pahalıdır, ancak düşük maliyetli doğal kaynaklarıyla yenilenebilir enerji kavramıyla uyumlu değildir. Mevcut metal boyalara ucuz bir alternatif olarak, metal içermeyen organik bileşiklerin kullanılması üzerine araştırmalar yapılmaktadır (Mehmood 2015).

Organik boyalar (doğal boyalar)

Enerji üretmek için doğal yapraklarda fotosentezi taklit eden BDGH'lerinin doğaya zararlı olabilecek malzemelerden yapılmış bileşenleri de bulunmaktadır. Bu sorunları ele almak için, bilim insanları güneş hücrelerinin verimliliğini artırmak ve çevre dostu olmalarını sağlamak için çalışmaktadırlar (Kim *et al.* 2022). Bu sebepten dolayı, birçok araştırmacı son

zamanlarda cihaz performansını artırmaya yardımcı olabilecek ve bu güneş hücre teknolojisinin laboratuvarın ötesinde pratik ve gerçek kullanıma olanak tanıyan yeni ve verimli hassaslaştırıcıların geliştirilmesine odaklanmıştır (Katibi 2018).

Doğal boyalar, metal kompleksi duyarlılaştırıcıların yüksek maliyetini düşürmek amacıyla, basit ekstraksiyon işlemiyle pahalı kimyasal sentez işlemlerinin yerini almaktadır. Doğal boyalar, bol miktarda bulunmaları, kirletici olmaması, herhangi bir arıtma ve saflaştırma gerektirmemesi, kolayca çıkarılabilmeleri, güvenli olmaları ve çevreye zarar vermemeleri nedeniyle önemlidir. Karmaşık bir üretim yöntemi gerektiren metal kompleksi hassaslaştırıcılarla karşılaştırıldığında, doğal hassaslaştırıcılar basit etanol, aseton, metanol veya su ekstraksiyon prosesiyle hazırlanmaktadır. Dolayısıyla üretilen boya ile karşılaştırıldığında maliyet açısından daha uygundur. Bu boyalar, antosiyanin, beta-karotenoidler, flavonoid, karotenoid ve klorofil pigmentleri şeklinde bulunmaktadır. Doğal kaynaklar arasında meyveler, çiçekler, kökler, yapraklar ve bakteriler, kırmızı, turuncu, sarı, yeşil, mavi, çivit mavisinden mora kadar görünür elektromanyetik spektrumun çeşitli renklerini gösterdiği ve BDGH'ler için çeşitli pigmentler sunduğu görülmüştür (Shalini *et al.* 2015; Ünlü 2017; Richhariya *et al.* 2017; Iqbal *et al.* 2019; Tutar 2019; Arı 2023).

Boyanın yapısı, BDGH'nin kararlılığını, performansını ve verimliliğini belirgin bir şekilde etkilemektedir. Özellikle pigmentin yapısındaki daha uzun R grubu, pigment moleküllerinin TiO_2 yüzeyine bağlanmasında sterik engel oluşturarak bu duruma neden olmaktadır. Doğal boyanın ekstraksiyonunda seçilen çözücü tipi, BDGH'nin stabilitesi ve performansı üzerinde önemli bir faktördür. Boya ekstraktındaki pigment molekülleri, boya iskeleti ile TiO_2 yüzeyi arasında daha kısa bir mesafeye sahip olmalıdır. Bu, ekstraktan TiO_2 yüzeyine daha etkili bir elektron transferini sağlayabilir ve bu da BDGH'nin dönüşüm verimliliğinin artmasına katkıda bulunabilir (Shalini *et al.* 2015). Doğal boyalar, TiO_2 yüzeyi, Ti (IV) ile kompleks yapabilen birçok oksit veya hidroksit grubuna sahip olmalı, yarı iletkenin iletim bandına etkili elektron enjeksiyonu ve maksimum görünür bölge emilimine sahip olmalıdır (Ünlü 2017; Bekleviçuyası 2018; Iqbal *et al.* 2019).

Doğal boya bazlı BDGH'lerin verimliliği, TiO_2 yüzeyiyle boya moleküllerinin etkileşimi ve aynı zamanda boyanın maksimum absorpsiyon katsayısı ile de ilişkilendirilmiştir. TiO_2 ve boya molekülleri arasındaki etkileşimin artırılmasıyla gerçekleştirilen iyileştirilmiş yük aktarımı, daha yüksek verimliliğe yol açabilir. Boyanın bant aralığına uygun ışığın düşürülmesiyle, boya maddesinin valans bandındaki elektronlar iletim bandına geçer. Yarıiletken malzemelerin anot tabakası olarak kullanıldığında, boyaların iletkenlik bandı,

mümkün olan en yakın seviyede yarıiletken malzemenin iletkenlik bandı ile eşleşmelidir; böylece bant arası geçişlerde elektron kaybı en aza indirgenmiş olur (Shalini *et al.* 2015).

Boyalar genellikle 24 saatlik bir ıslatma süresinden sonra, TiO₂ foto-anodu yüzeyine kimyasal bağlanma yoluyla adsorbe edilirler. Doğal boyalar ile hassaslaştırılan BDGH'lerin Ru bazlı BDGH'lerine göre daha düşük verim sergilemelerinin sebebi güneş ışığı altında çabuk bozulmalarından kaynaklanmaktadır (Ünlü 2017; Hokemeir-Seim 2018). Sınırlı foton absorpsiyonu nedeniyle Ru bazlı boyalardan önemli ölçüde daha düşük performans vermelerine rağmen, şu ana kadar belirli özelliklere sahip organik boya grupları sentezlenmiş ve verimli güneş dönüşümü sağladıkları bulunmuştur (Mehmood 2015; Katibi 2018; Bera *et al.* 2021; Strange 2022; Sekaron and Marimuthu 2024).

BDGH'lerinde duyarlılaştırıcı olarak doğal boyaların kullanıldığı birkaç literatür araştırması aşağıda sunulmuştur.

Yadav *et al.* (2022) çalışmasında TiO₂ nanoçubuk bazlı BDGH 'leri farklı karşı elektrotlara sahip ebegümeci boyası kullanılarak birleştirilmiştir. Güneş hücresi performansı üzerinde karbon, grafit ve altın gibi çeşitli karşı elektrotların rolünü anlamak için çalışmalar yapılmıştır. BDGH'lerin enerji dönüşüm verimliliği (η), karşı elektrot malzemeleri karbon, grafit ve altına büyük ölçüde bağlı olduğu ve ölçülen verimlilikler sırasıyla %0,07, %0,10 ve %0,23 olarak belirlenmiştir.

Cesur (2019) çalışmasında kadıntuzluğu (*Berberis vulgaris*) bitkisinden elde ettiği duyarlılaştırıcıyı boya duyarlı güneş hücresinde kullanmıştır. Boyanın TiO₂'ye adsorbe olması için 18 saat boya içerisinde bekletilmiştir. Foto katotta ise Pt kaplı FTO kullanılarak hücre bileşenleri birleştirilmiştir. Fotovoltaik parametreleri (J_{sc} (mA/cm²), V_{oc} (V), FF, η) kadıntuzluğu meyvesi ve kökü için sırasıyla şu şekildedir: 5,47, 0,574, 0,64, %2,01 ve 7,46, 0,583, 0,54, %2,35.

Iman *et al.* (2024) çalışmasında Akdeniz zeytin yapraklarından metanol ile ekstraksiyon yaptığı boyayı güneş hücresinde kullanmış ve boya ekstraksiyon işlemi sırasında farklı kuruma sürelerinin, üretilen güneş hücrelerin verimliliği üzerindeki etkisine odaklanılmıştır. Ayrıca farklı iletken taban malzemelerinin FTO ve ITO oluşturulan hücrelerin I-V özellikleri araştırılmıştır. FTO/TiO₂/OLDS1 konfigürasyonu, 0,662 mA/cm² kısa devre akım yoğunluğu ve 0,642 açık devre voltajıyla birlikte yaklaşık 0,73'lük yüksek doldurma faktörü (FF) ve %0,31'lik verimlilik dahil olmak üzere olağanüstü özellikler sergilediği şeklinde değerlendirilmiştir.

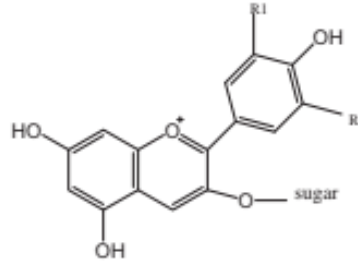
Aslan (2024) çalışmasında *Rhamnus tinctoria* tohumlarından, *Rubia fruticosa* meyvelerinden ve *Pinus pinea* kabuğundan soxhlet ve ultrasonik yöntemle ekstrakte edilen doğal boyalar, TiO_2 bazlı BDGH'lerde duyarlılaştırıcı olarak kullanılmıştır. *Rhamnus tinctoria* tohumlarından soxhlet yöntemiyle ekstrakte edilen boya ile duyarlı hale getirilen BDGH, en yüksek ($\eta = 0,47$) hücre performansını göstermiştir. Bu durum Soxhlet yöntemiyle ekstrakte edilen emodin boyasındaki karbonil ve/veya hidroksil gruplarının TiO_2 yüzeyi ile güçlü etkileşimi ve görünür bölgede daha geniş bir dalga boyu aralığında absorpsiyon davranışı ile açıklanmıştır. Boyaları çıkarmak için kullanılan ekstraksiyon yönteminin BDGH'lerin verimliliği üzerinde büyük bir etkisinin olduğu gösterilmiştir.

Erdoğan *et al.* (2024) çalışmasında botanik örnekleri *Ligustrum vulgare* meyveleri, *Juniperus sabina* meyveleri ve *Papaver rhoeas* yaprakları Türkiye'nin Kırşehir bölgesinden elde edilmiştir. BDGH'ler üretmek amacıyla *Ligustrum vulgare* meyvesinden (M1), *Juniperus sabina* meyvesinden (M6) ve *Papaver rhoeas* yaprağından (M9) doğal boya duyarlılaştırıcılar elde etmek için etkili bir ekstraksiyon stratejisi tasarlanmıştır. *Ligustrum vulgare* meyvesi, *Juniperus sabina* meyvesi ve *Papaver rhoeas* yaprağından ekstrakte edilen boyalarla BDGH'lerden elde edilen güç dönüşüm verimliliği (PCE) sırasıyla %0,48, %0,55 ve %0,42 olarak elde edilmiştir.

Bazı çalışmalarda sentezlenen boyaların kararlılığını tespit etmek amaçlanmıştır. Örneğin; Tutar (2019) çalışmasında şekeriboyası (*Phytolacca americana*) bitkisinin salkım ve meyvelerinden ekstraksiyon yöntemi ile elde ettiği boyayı duyarlılaştırıcı olarak kullanmıştır. Hücrenin anot kısmında TiO_2 macunu katot kısmında ise Pt kaplanmış FTO kullanılmıştır. Şekeriboya bitkisinin meyvesinden %2,97, salkımından ise %3,04 verim elde edilmiştir. Anotlar, boyayla adsorplanmış bir şekilde, simüle edilmiş güneş ışığı altında 120 saat boyunca bırakılmıştır. Foto anotların renklerinin solduğu gözlemlenen numunelerin PCE meyvesi için %1,86, salkımı için ise %2,09 olarak tespit edilmiştir.

Yuan *et al.* (2024) çalışmasında Antosiyaninleri, BDGH üretiminde duyarlılaştırıcı olarak kullanılmak üzere bir solvent ekstraksiyon yöntemiyle doğal bir boya kaynağı olan yaban mersinden elde edilmiştir. Antosiyaninlerin ekstraksiyonunda asetonitril, tert-bütanol, etanol ve aseton gibi çözücüler kullanıldı ve bunların BDGH'lerin performansına etkileri incelenmiştir. Hazırlanan foto-anotlar farklı sürelerde boyaya daldırılmıştır. Karşıt elektrotta Pt kaplı ITO kullanılmıştır. Sonuç olarak yaban mersinden tert-bütanol içerisinde 12 saat süreyle ekstrakte edilen boyaya sahip BDGH'lerin en iyi verimliliği göstermiştir. Tert-bütanol, yaban mersinden ekstrakte edilen antosiyaninlerle BDGH'lerin üretimi için %0,45 verimlilik ve %68,20 doldurma faktörü ile en iyi ekstraksiyon solventi olduğu tespit edilmiştir.

Antosiyoninlerce zengin kırmızı, mor ve mavi renk veren meyve veya bitkilerden elde edilen boyalar BDGH için daha fazla tercih edilmektedir. Çünkü antosiyonin içeren boyaların yapısında karboksil ve hidroksil grupları bulunduğu için TiO_2 'ye çok iyi tutunabilmektedir (Önen 2016). Bu bilgiden yola çıkarak bu tez çalışmasında hazırlanan hücrelerde boya olarak N719 boyası ve hücre performansları karşılaştırmak amacıyla Hibiskus bitkisinin yapraklarından elde edilen boya kullanılmıştır. Şekil 28'de antosiyonin kimyasal yapısı verilmiştir. Hibiskus bitkisinin kullanıldığı çalışmalara birkaç örnek aşağıda verilecektir.



Şekil 28. Antosiyonin kimyasal yapısı (Abdou *et al.* 2013)

Ahmad *et al.* (2022) çalışmasında BDGH'sinde Altın (Au) nanopartiküllerini uygulayarak hücrenin optik özelliklerini ve ışık Emilimini artırması beklenmiştir. Taze Hibiscus Rosa-Sinensis çiçekleri, BDGH'de daha yüksek ışık Emilimi sağlamak için iyi adaylardan biri olarak görülmüştür. Au nanoparçacık, elektron aktarım hızını artırmak üzere boya ile TiO_2 arasında bir ortam görevi görebildiği için seçilmiştir. BDGH'deki Hibiskus boyası %0,14'lük bir verime ulaşmıştır. Ancak Au nanopartiküller eklendikçe verimlilik %0,000178'e düşmüştür. BDGH'nin performansındaki düşüş TiO_2 aktif bölgelerinin daha büyük ve çok az etkili altın nanopartikülleri tarafından gölgelenmesi ve bloke edilmesinden kaynaklandığı şeklinde yorumlanmıştır. Bununla birlikte, Hibiskus boyasının DSSC için ışığa duyarlılaştırıcı olarak hazırlanması, ticarileştirilmiş standart boya N719 ile neredeyse benzer dalga boyuna sahip olması nedeniyle yüksek performansa sahip gibi görünen umut verici bir stratejidir.

Abdou *et al.* (2013) çalışmalarında BDGH'lerde duyarlılaştırıcı olarak görev yapmak üzere bazı doğal pigmentlerin yanı sıra sentetik boyaların kullanımını ele almaktadır. Hibiskus çiçeklerinden ekstrakte edilen antosiyonin boyası, piyasada satılan tekstil boyası Remazole Red RB-133 (RR) ve 7 metil kumarin bazlı merosiyanin benzeri boya test edilmiştir. BDGH üretilmiştir ve bunların dönüşüm verimliliği (η), antosiyonin, RR ve kumarin boyaları için sırasıyla %0,27, %0,14 ve %0,001 olarak elde edilmiştir.

BDGH'lerinde bulunan foto-anot bileşeninin tabaka kalınlığı da hücre performansı üzerinde etkilidir. Bunun etkisini araştırmak amacıyla bazı çalışmalarda incelenmiştir. Ramelon *et al.* (2016) çalışmasında Nanoyapılı TiO_2 'ye BDGH'sinde ışığa duyarlılaştırıcı olarak

Hibiskus'tan (*Hibiscus rosa sinensis* L.) ekstrakte edilen antosiyanin üretilmiştir. Bu araştırmada nanoyapılı TiO₂ tozu 600 °C sıcaklıkta tavlandıktan sonra sol-jel yöntemiyle hazırlanmıştır. Birkaç farklı kalınlıkta TiO₂ üretilmiş ve TiO₂ fotoanodu elde etmek amacıyla 24 saat boyunca antosiyanin içerisine daldırılmıştır. Sonuçlar, $4,75 \pm 0,8$ µm TiO₂ katman kalınlığına sahip numunenin en yüksek verime sahip olduğunu göstermiştir. I_{sc} 0,000080 (A), V_{oc} 0,389463 (V), FF 0,335 ve η (%) $3,0 \times 10^{-3}$ olarak elde edilmiştir. Sonuç olarak tabaka kalınlığının artmasının antosiyanin emilimini önemli ölçüde artırmadığı görülmüştür.

Elektrolit çözeltisi

Elektrolit, oksitlenmiş boya moleküllerini yeniden oluşturmak ve foto-anot ile foto-katot arasındaki devreyi tamamlamak amacıyla kullanılır. Sıvı, katı ve yarı katı hal elektrolitler, geleneksel BDGH'lerde yaygın olarak kullanılan üç elektrolit çeşididir (Hadi 2017). BDGH'nin mezogözenekli malzemesinde dağılarak iç elektrik iyonu iletkenliğini sağlayan elektrolit, önemli bir bileşendir (Shalini *et al.* 2015).

Elektrolit çözeltisinde meydana gelen redoks tepkimeleri (indirgenme ve oksidasyon), boya tarafından kaybedilen elektronların geri kazanılmasını sağlayarak elektrik devresinin tamamlanmasını destekler. Elektrolit çözelti, karşı elektrotlar arasında iletkenliğin sürekliliğini sağlar. Temel amacı, sürekli uyarılmış olaylar için boyanın yeniden oluşturulması için karşı elektrotta enjekte edilen yükü redoks çifti aracılığıyla HOMO seviyesine taşımaktır. Elektronların doğru bir şekilde taşınması, BDGH'lerde verimliliği doğrudan etkileyen bir faktördür (Bekleviçuyulası 2018; Gözel 2021).

Genellikle bir elektrolit çözeltisi, bir çözücü, bir redoks çifti, katkı maddeleri, katyonlar ve iyonik sıvılardan oluşur. İyi bir elektrolit çözeltisinde olması gereken özellikler aşağıda verilmektedir:

- i. Redoks çifti, oksitlenmiş boyayı etkili bir şekilde yeniden oluşturabilmelidir.
- ii. Seçilen elektrolitin uzun vadeli stabilitesi olmalıdır.
- iii. Elektrolit, diğer güneş hücre bileşenlerine kıyasla koroziv olmamalıdır.
- iv. Elektrotlar arasında yük taşıyıcıların hızlı difüzyonuna izin vermelidir.
- v. Elektrolitin absorpsiyon spektrumu, boyanınkinden farklı olmalıdır,
- vi. Yüksek kaynama noktasına ve dielektrik özelliklere sahip olmalıdır.
- vii. Çok düşük viskoziteye ve buhar basıncına sahip olmalıdır.
- viii. Görünür bölgede belirgin bir absorpsiyon sergilememelidir.
- ix. Hücrenin diğer bileşenlerine karşı inert olmalıdır.

- x. Boyanın bozulmasına veya oksit yüzeyinden desorpsiyonuna sebep olmamalıdır (Bera *et al.* 2021; Başaran 2022; Demir 2022).

İlk BDGH'de Michael Grätzel ve Brian O'Regan tarafından kullanılan organik sıvı elektrolit, lityum iyodür/iyot (LiI/I_2) içermekteydi (O'Regan and Grätzel 1991). İyodür/triiyodür (I^-/I_3^-) redoks çifti, şimdiye kadar yükseltgenmiş boyanın yeniden oluşum sürecinde en etkili redoks kabul edilmiştir. Çünkü, TCO filmlerine yavaş penetrasyon, hızlı boya rejenerasyonu ve BDGH için düşük rekombinasyon kayıpları gibi avantajlara sahiptir. Bu sebeple, Grätzel tipi güneş hücrelerinde kullanılan elektrolit genellikle, iyodür/triiyodür (I^-/I_3^-) redoks çiftini içermektedir (Sönmez 2018). BDGH için elektrolit olarak görev yapabilen bir redoks çifti, çözünürlük özelliğine sahip olmalıdır. Bu tür çiftlere örnek olarak I^-/I_3^- , Co(II)/Co(III) veya $\text{SCN}^-/\text{SCN}_2^-$ gösterilebilir (Bera *et al.* 2021; Sen *et al.* 2023).

Sıvı elektrolitlerin temel gereksinimleri, yük taşıyıcı taşıma direncini minimumda tutmak için hem kimyasal hem de fiziksel kararlılık ile düşük viskozitedir. Günümüzde, sıvı elektrolitler diğer elektrolit sınıflarıyla karşılaştırıldığında birçok avantaja sahiptir. Kolay hazırlanma, yüksek iletkenlik ve elektrolitler ile elektrotlar arasında daha iyi arayüz ıslatma özelliği gibi avantajlar bulunmaktadır. Bu nedenle, BDGH'lerde hala en yaygın kullanılan taşıma ortamları sıvı elektrolitlerdir (Su 2019).

BDGH'lerin sıvı elektrolit çözeltisine katkı maddeleri eklemek fotovoltaiik performansını artırmak için önemli rol oynar. Redoks çifti potansiyeli, iletim bandı kenarı ve rekombinasyon kinetiği, küçük bir katkı maddesi ilavesiyle değiştirilebilir ve bu, BDGH'nin temel fotovoltaiik faktörlerini etkileyebilir. Katkı maddeleri arasında katyonlar ve nitrojen içeren heterosiklik bileşikler bulunur; bu bileşiklerden biri olan 4-tert-Butylpyridine (TBP), en yaygın kullanılan katkı maddelerinden biridir ve 1993 yılında BDGH'lerde ilk kez kullanılmıştır. TBP kullanmanın en büyük avantajı, özellikle TiO_2 'nin daha yüksek enerji seviyelerine ve artan elektron ömrüne doğru iletim bandı kenarı kayması sayesinde BDGH'lerin V_{OC} 'sini önemli ölçüde artırmasıdır. Ayrıca, TiO_2 mezogözenekli matrisinin delik ve elektron taşıma katmanlarını değiştirerek cihazın Kısa Devre Akımını (I_{sc}) artırmaktadır. Bununla birlikte, lityum iyonları (Li^+) veya guanidinyum ($\text{C}(\text{NH}_2)^{3+}$) gibi katyon tipi katkı maddelerinin eklenmesinin etkisi, katyonlar bağlandığında iletim bandı kenarının daha düşük enerjilere doğru kayması sonucunda J_{sc} 'nin artırılmasına atfedilebilir. TiO_2 yüzeyi ve bant kenar kayması, oksitlenmiş boyadan iletim bandına daha etkili bir elektron enjeksiyonunu mümkün kılar. Anyonik tuzlar arasında lityum iyodür (LiI) ve 1-metil-3-propilimidazolyum iyodür (PMII) gibi bulunanlar, iyonik sıvıların iletkenliğini artırır ve aynı zamanda bu sıvıların ortak yük transfer ara maddeleri ve kristal büyüme inhibitörleri olarak da rol oynar (Diprince 2023).

Karşıt elektrot (foto-katot)

Karşıt elektrot genellikle, BDGH'lerde kullanılan redoks tabanlı elektrolit sistemine büyük ölçüde destek sağlayan şeffaf bir iletken taban malzemesi ve birkaç on nanometrelik bir katalizör filminden oluşur (Hadi 2017). Karşıt elektrot yüksek katalitik performanslı, iyi iletken ve redoks çiftine karşı düşük gerilim sergilemelidir. Ek olarak, karşıt elektrotun ışık absorpsiyonunun artması için gelen ışığı foto-anota doğru yansıtarak bir ayna gibi davranması gerekmektedir (Sönmez 2018; Erekler 2019). Genellikle, karşıt elektrotta kullanılan materyal, seri direnci (R_s) ile ilişkilendirilen dolum faktörünü (FF) etkileyebilmektedir (Ünlü 2017).

En yaygın kullanılan karşı elektrot, yüksek PCE, yüksek geçirgenliğe sahip, yüksek yüzey alanlı, yüksek katalitik aktiviteye ve iletkenliğe sahip olan platin (Pt) elektrottur. Elektrolit sistemi içindeki triiyodürlerin azaltılması için mükemmel elektrokatalitik aktiviteye sahip olduğu için Pt, yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Elektrodpozisyon, buhar biriktirme, serigrafi ve püskürtme gibi çeşitli yöntemler, Pt karşı elektrotunun hazırlanmasında kullanılabilir. Pt kaynağı az olan dolayısıyla çok pahalı bir malzeme olması ve sıvı elektrolit için korozyona sebep olması gibi sakıncaları bulunmaktadır. Bu da Pt'nin BDGH'lerin ticari üretimi için kullanımını sınırlamaktadır (Su 2019). Saf Pt katot malzemesi olarak kullanımını alternatif malzemelerle değiştirmek için birçok araştırma yapılmıştır. Karşı elektrotlar için hazırlananlar arasında, genellikle Au veya Ag gibi asil metallerin ince tabakaları, şeffaf cam taban malzemeler üzerine kaplanır. Bununla birlikte, karşıt elektrotlar yapmak için düşük maliyetli iletken karbonlu malzemeleri kullanmayı bilim insanları denemektedirler (Hamrick 2008; Bera *et al.* 2021; Stephen 2021). BDGH'ler için yüksek performanslı elektrotlar üretmek için karbon bazlı malzemeler, karbon siyahı, karbon vulcan, karbon nanofiberler, aktif karbon, karbon nanotüpler, grafen veya bu malzemelerin kombinasyonları da kullanılmaktadır. Ayrıca, grafitle aktive edilmiş karbon ve karbon siyahı-grafit gibi malzemeler de tercih edilmektedir. İletken polimerler, alaşımlar, metal sülfürler, metal nitrürler ve metal selenitler gibi malzemeler, geleneksel bir Pt katodunun yerine katot malzemeleri olarak kullanılmıştır (Önen 2016; Sarker *et al.* 2017; Abdulwahab 2023; Rahman and Ahmadipour 2024).

Grafen gibi iki boyutlu karbon nanomalzemeleri, eşsiz özelliklerinden dolayı malzeme bilimde araştırmacılar tarafından dikkat çekmektedir (Wang 2013). Dolayısıyla optoelektronik, elektronik ve fotovoltaiik alanlarda kullanılmaktadır (Li *et al.* 2012; Demir 2022).

Bu tez çalışmasında BDGH'sinin karşı elektrotunda pahalı Pt malzemesine alternatif olabilecek Hummer's Yöntemi ile sentezlenerek FTO taban malzemesine 'Doctor Blade' uygulaması ile hazırlanan grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit kullanılmıştır.

Grafenin özellikleri

Grafen, Geim ve Novoselov'un Nobel Ödülü aldıktan sonra ön plana çıkan, pek çok sektörde araştırma konusu olan bir iki boyutlu karbon allotropudur. Karbonun ^{12}C , ^{13}C ve ^{14}C olmak üzere üç farklı izotopu bulunmaktadır ve bu izotoplar, $(1s)^2(2s)^2(2p)^2$ elektron dizilimine sahiptir. Karbon atomunun $(1s^2)$ elektronlarının bağlanmaya katkısı olmamasıyla birlikte, bu elektronların enerji düzeyi ile diğer elektronların enerji düzeyleri arasındaki belirgin fark, karbonun çeşitli yapılar oluşturabilmesini sağlar (Agin 2013). Brillouin bölgesindeki değerlik ve iletim bantlarının kesişimi nedeniyle, grafen sıfır bant aralıklı yarı iletken olarak sınıflandırılır. Grafen petek yapılı, sp^2 bağlı karbondan oluşan $1,42\text{\AA}$ kalınlığındaki büyük bir tek katmanlı tabakadır. Tek atom kalınlığına sahip olan ve iki boyutlu (2D) bir malzeme olan grafen, tüm görünür ışık spektrumu boyunca %97,7 geçirgenlik gösterir. Grafen, ultraviyole (UV) bölgesinden uzun dalga boyundaki kızılötesi (IR) bölgeye kadar düz bir geçirgenlik spektrumu sağlar, bu da içinden geçen fotonların geniş bir aralığını iletebilir. Grafenin ambipolar elektrik alanı ve oda sıcaklığında mikron altı mesafelerde balistik taşıma gibi özelliklerinin yanı sıra elastik olarak %20'ye kadar esneyebildiği belirlenmiştir. Grafenin bu özellikleri, gelecekteki elektronik cihazlar için umut vaat eden bir aday olduğunu göstermektedir (Das *et al.* 2014; Yin *et al.* 2014; Czerniak-Reczulski *et al.* 2015; Abdulwahab 2023; Thulasi *et al.* 2023).

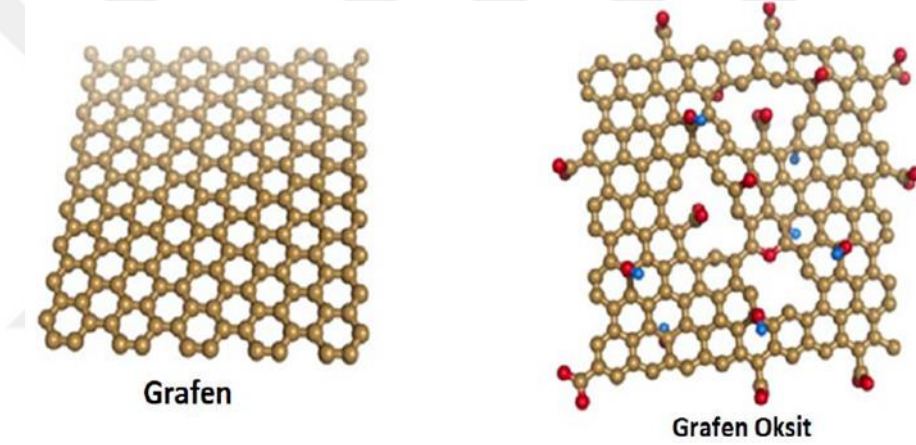
Grafen bazlı malzemeler, organik, perovskit, boyaya duyarlı ve inorganik güneş hücresi türlerinde, elverişli opto-elektronik özellikleri sayesinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Grafenin çeşitli güneş hücreleri üzerinde uygulanmasının temel avantajları şunlardır:

- i. Güneş hücrelerine, UV'den uzak IR bölgelerine kadar olan geniş foton enerjisi aralıklarını indüklemek için grafen bir pencere görevi görür.
- ii. Elektrokimyasal hibrit hücrelerin arayüzündeki kinetik, yüksek yük transferini (CT) sergiler.
- iii. Sağlam bir mimariye sahip olması, esnek bir cihazın üretilmesini mümkün kılar.
- iv. Isı dağılımını artıran bir özellik sunar.
- v. Elektrokatalitik aktiviteleri, BDGH gibi elektrokimyasal güneş hücrelerinin verimliliğini artırmada önemli bir rol oynar, çünkü sıvı/katı arayüzü elektron transferi için bir yol görevi görür (Das *et al.* 2014; Rui *et al.* 2018).

Grafen türevlerinden grafen oksit (GO) ve indirgenmiş grafen oksit (rGO), güneş hücresinin farklı yönlerinde malzemelerin, elektrotlar (anot ve katot), taşıyıcı (hem elektron hem de boşluk) taşıma katmanları, aktif katmanlara katkı maddeleri ve koruyucu katmanlar vb. potansiyel olarak uygulanabileceği bulunmuştur (Nandi *et al.* 2019).

Grafen oksit

Grafit tabakalarının oksitlenerek ayrıldığı tek katmanlı bir form olan grafen oksit, grafitin oksitlenmiş halidir. Grafen oksit (GO), hidrofilik oksijenli grafen levhalarından oluşan ve bazal düzlemleri ile kenarlarında oksijen fonksiyonel grupları bulunduran, grafenin en yaygın kullanılan türevidir. Grafenin büyük miktarlarda üretilmesi için öne çıkan bir yöntem, grafitten kimyasal proseslerle elde edilen GO farklı yöntemlerle indirgenmesidir. Şekil 29'da grafen oksit ve grafenin yapısal görünümü gösterilmiştir. GO, Brodie (1859), Staudenmaier (1898) veya Hummers (1958) yöntemleri veya bu yöntemlerin çeşitli varyasyonları kullanılarak sentezlenebilir. Bu üç yöntem, grafitin değişen derecelerde oksidasyonunu içerir. Brodie ve Staudenmaier yöntemleri, grafitin oksidasyonu için potasyum klorat (KClO_3) ve nitrik asit (HNO_3) karışımını kullanırken, Hummers yöntemi grafitin potasyum permanganat (KMnO_4) ve sülfürik asit (H_2SO_4) ile oksitlenmesini içerir (Rui *et al.* 2018; Taş 2018).



Şekil 29. Grafen oksit ve grafenin yapısal görünümü (Taş 2018)

Hummer's ve Offeman, 1957'de H_2SO_4 ve KMnO_4 'un bir karışımıyla gerçekleştirilen daha etkili ve güvenilir bir yöntem geliştirmiş ve bu yöntem "Hummer's Yöntemi" olarak adlandırılmıştır. "Hummer's Yöntemi", özellikle 2007 yılından itibaren grafit oksit üretiminde oldukça yaygın bir şekilde kullanılmıştır, çeşitli değişikliklerle "Modifiye Hummer's Yöntemi" olarak tanımlanmıştır (Agin 2013). İki temel avantajıyla bu yöntem öne çıkar; ucuz grafit hammaddesi kullanılarak etkili bir üretim sağlanması ve üretilen grafitin hidrofilik olması sayesinde stabil çözeltiler hazırlanabilmesidir (Taş 2018).

Litertürde BDGH'lerinde karşı elektrotta GO yapıları CVD yöntemi, Hummers yöntemi ile sentezlendikten sonra taban malzemesine dönel kaplama yöntemi, sprey kaplama yöntemi veya 'Doctor Blade' yöntemi ile ince film hazırlanarak kullanıldığına dair birçok çalışma yer almaktadır. Tablo 3'te bu çalışmalara birkaç örnek verilmektedir.

Cruz *et al.* (2012) çalışmasında grafen oksit nanoplateletlerden grafen bazlı filmler hazırlayarak bunların BDGH'lerde foto-katot olarak kullanımı araştırılmıştır. Grafen bazlı foto-katotların üretimi için GO'nun (AGO örnekleri) veya kimyasal olarak indirgenmiş GO'nun (ARGO örnekleri) FTO cam levhalar üzerine spreyleneceği ve ardından termal kalsinasyon işlemi uygulanmıştır. Foto-anotta TiO_2 pasta 'Doctor Blade' tekniği ile FTO uygulanmıştır. Hücrenin aktif alanı $0,6 \text{ cm}^2$ 'dir. Duyarlılaştırıcı olarak ise N719 kullanılmıştır. ARGO ve AGO için performans sonuçları; V_{oc} (V), J_{sc} (mAcm^{-2}), FF ve η (%) değerleri sırasıyla; 0,73, 8,08, 0,44, 2,54 ve 0,72, 8,11, 0,46, 2,64 olarak belirlenmiştir. Katalitik olarak yüksek derecede aktif karşı elektrotlar, GO nanoplateletlerin spreyleneceğinden ve ardından inert bir atmosfer altında kalsine edilmesiyle üretim ile, aktivite katalitik bölgelerini korurken, grafen tabakalarının elektrik iletkenliğini büyük ölçüde artırmıştır. Sonuç olarak, biriktirmeden önce grafen nanoplateletlerin ön indirgeme ihtiyacı ortadan kalmış ve foto-katot üretimini önemli ölçüde basitleştirdiği şeklinde değerlendirilmiştir.

Tablo 3. Foto-Katotta GO Kullanılan BDGH'lerinin Performanslarına İlişkin Birkaç Literatür Araştırması

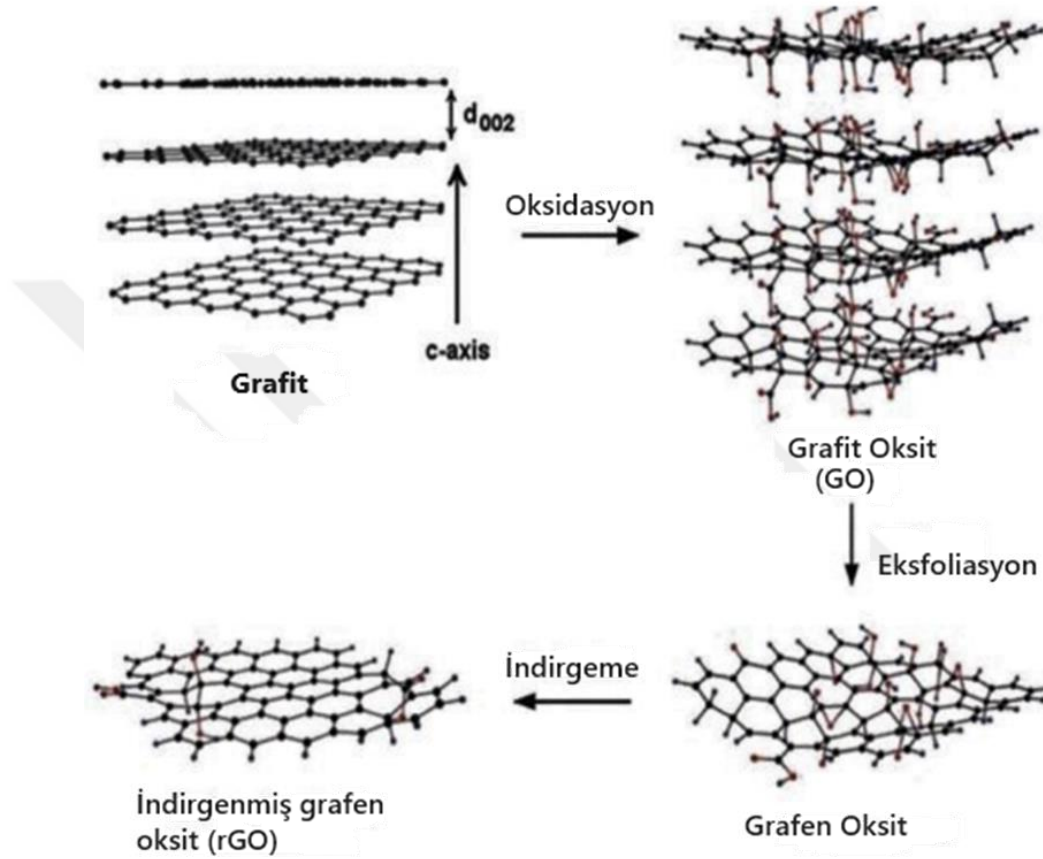
No	Foto-Anot	Boya	Foto-Katot	Elektrolit	Hücre aktif alanı (cm ²)	J _{SC} (mAcm ⁻²)	V _{OC} (V)	FF	η (%)	Referans
1	TiO ₂ /FTO	N719	GO rGO	0,1M LiClO ₄ , 10.10 ⁻³ M LiI and 1.10 ⁻³ M I ₂ asetonitril içerisinde	-	3,58 7,20	0,46 0,55	0,27 0,29	0,44 0,89	(Gemeiner <i>et al.</i> 2020)
2	TiO ₂ /FTO (TiCl ₄ muamele edilmiş)	N719	Grafen	3-metoksipropiyonitril içerisinde 0,3 M 1,2-dimetil-3-propilimidazolyum iyodür, 0,5 M LiI, 0,05 M I ₂ ve 0,5 M 4-tert-butilpiridin	0,25	3,68	0,65	0,58	1,37	(Duan <i>et al.</i> 2013)
3	TiO ₂ /FTO (TiCl ₄ muamele edilmiş)	N719	G1 G2 G3 G4 G5 G6 G4/Ag2	10 mM LiI, 1,0 mM I ₂ , 0,1 M LiClO ₄ asetonitril içerisinde	0,36	4,79 5,60 6,18 6,42 4,32 3,71 7,03	0,58 0,61 0,58 0,61 0,61 0,58 0,71	0,54 0,53 0,60 0,60 0,46 0,51 0,68	1,5 1,83 2,15 2,35 1,22 1,11 3,44	(Kumar <i>et al.</i> 2018)
4	TiO ₂ /FTO (TiCl ₄ muamele edilmiş)	N719	GO2-450 GO3-450 GO4-450 GO2-350 GO3-350 GO4-350	İyodür/triiyodür	-	6,14 7,29 11,83 6,43 12,36 10,69	0,533 0,722 0,738 0,724 0,726 0,728	0,244 0,165 0,61 0,303 0,188 0,317	0,79 0,84 1,42 1,45 1,69 2,47	(Mohammadnejad <i>et al.</i> 2024)

Tablo 3. (devamı)

5	TiO ₂ /FTO (TiCl ₄ muamele edilmiş)	N719	GO SRGO	1-butıl-3- metilimidazoliumiyodür (0,5M), lityum iyodür (0,1 M), İyot (0,05 M), guanidintiyosiyanat (0,1 M) ve ter-butılpiridin (0,5 M) asetonitril.	0,36	10,83	0,69	0,45	3,38	(Nagavolu <i>et al.</i> 2016)
						12,20	0,72	0,44	3,96	
6	TNT	N719	Grafen	0,5 M Na ₂ S, 2,0 M S ve 0,2 M KCl (polisülfüt)	0,25	1,316	0,55	0,31	0,26	(Shen <i>et al.</i> 2013)
7	TiO ₂ /FTO (TiCl ₄ muamele edilmiş)	Jamun	Kolloidal grafit	İyodin/İyodür	-	7,84	0,45	0,31	1,09	(Sikder <i>et al.</i> 2023)
		Siyah erik				3,63	0,48	0,32	0,55	
		Böğürtlen				2,96	0,45	0,29	0,38	
8	TiO ₂ /FTO	N719	GO	3-metoksipropiyonitril içinde; 0,6 M 1-bütıl-3- metilimidazoyum iyodür, 0,1 M 4-tert-bütılpiridin, 0,01 M iyot, 0,1 M lityum iyodür	0,196	6,06	0,71	0,39	0,85	Bu tez
		Hibiskus				0,57	0,57	0,76	0,13	

İndirgenmiş grafit oksit (rGO)

Grafen oksitin indirgenmesi işlemi, oksijen içeren grupların parçalanmasıyla grafen oksidin yalnızca karbon içeren bir forma dönüşmesi olarak açıklanabilir. İndirgenmiş grafen oksit, tamamen indirgenmemiş bir ürün olarak karakterize edilir ve grafen ile grafen oksit (GO) arasında bir ara durumdur. Şekil 30'da grafitten indirgenmiş grafen oksit hazırlanmasının şeması gösterilmiştir.



Şekil 30. Grafitten indirgenmiş grafen oksitin (rGO) hazırlanmasının şematik gösterimi (Diez-Pascual 2021)

Oksijen bağları, rGO üzerinde sp^3 hibridizasyonunu oluşturur ve oksijen atomlarının karbon atomlarına göre daha yüksek elektronegatifliği nedeniyle, rGO yük akışının negatif oksijen atomları ve pozitif yüklü karbon ağı oluşturduğu katkılı bir yarı iletken haline gelir. Ancak, rGO'nun kontrol edilebilir yarı iletken davranışını anlamak hala büyük bir zorluktur. Genellikle, rGO'nun bant aralığı oksidasyon seviyesiyle artar. Sp^2 karbon atomlarının sp^3 karbon atomlarına oranını indirgeme kimyası ile ayarlamak, bant aralığını değiştirmek için etkili bir stratejidir (Chen *et al.* 2012). Kimyasal indirgeme, termal kalsinasyon, mikrodalga, çok adımlı indirgeme ve ışık etkisi gibi yöntemler kullanılarak grafen oksit indirgenebilir. Grafen oksitin indirgenmesi, kahverengiden siyaha bir renk değişimiyle belirginleşir ve oksijen içeren grupların uzaklaşmasıyla aglomerasyona yol açar. Öte yandan, çözeltinin rengindeki değişim, iletkenliğin artması ve oksijen oranının azalması indirgeme işleminin ne ölçüde

gerçekleştirildiğini belirlemekte önemli birer göstergedir. İndirgenmiş grafen oksit genellikle iki aşamada sentezlenir: İlk olarak, Hummer yöntemi veya Modifiye Hummer yöntemleri kullanılarak grafen oksidin hazırlanması, daha sonra genellikle 1–10 mikron aralıkta boyutlarda indirgenmiş grafen oksit tabakalarının elde edilmesi için hidrazin, sülfür içeren indirgeyici ajanlar ve borhidridler gibi bir indirgeyici madde kullanılarak grafen oksidin indirgenmesi şeklindedir. Literatürde rGO hazırlanma yönteminin etkisi, kalsinasyon sıcaklığının etkisi, katkı maddelerinin etkisi gibi bir çok uygulama BDGH'lerinde denenerek çalışmalar yapılmıştır. Tablo 4'te karşı elektrotta indirgenmiş grafen oksit (rGO) kullanıldığı BDGH'lerinin performanslarına ilişkin birkaç literatür araştırması sunulmuştur (Rui *et al.* 2018; Taş 2018; Abdulwahab 2023).

Rahman *et al.* (2018-a) çalışmasında kalsinasyon sıcaklıklarının BDGH PCE üzerine etkisini incelemiş, Au katkılı rGO'nun farklı sıcaklıklarda kalsinasyon işleminin verim üzerine etkisini değerlendirmiştir. Elektrotların direnç ve taşıyıcı ömrü 120 °C üzerinde olumsuz etkilendiğini gözlemlenmiştir.

Benzer olarak Mustaffa *et al.* (2020) çalışmasında Ag-rGO filmleri BDGH'sinde karşı elektrot olarak kullanılmıştır. Ag-rGO'nun kalsinasyon sıcaklığının Ag rGO'nun özelliklerine ve BDGH performans parametrelerine etkisi araştırılmıştır. Ag-rGO üzerindeki kalsinasyon işleminin Ag rGO/elektrolit arayüzünün yük transfer direncini azalttığı ve sonuç olarak BDGH'nin performansını arttırdığı bulunmuştur. 350°C'de tavllanmış numuneyi kullanan BDGH, 14,36Ω olan elektrolit/Ag-rGO arayüzündeki en küçük yük aktarım direnci nedeniyle %1,302 olan en yüksek PCE göstermiştir.

Ma *et al.* (2020) çalışmasında BDGH'leri için rGO ve hizalanmış karbon nanotüpler (ACNT) geliştirmişlerdir. Alt katman olarak ACNT, rGO için geçiş bir katman olarak ayrılmıştır. Burada rGO katalitik katman görevi görmüştür. Grafenin karşı elektrotta topaklanma sorununun çözümü için yüzey aktif maddeler eklenmiştir. CPC-rGO olarak kodlanan katyonik yüzey aktif madde setilpiridinyum klorür (CPC) işlevselleştirilmiş rGO, en iyi performansı sergilemiştir.

Qui *et al.* (2014) BDGH'sinde karşı elektrotta sentezlenen rGO damla döküm yöntemiyle hazırlandıktan sonra ısıtma işlemi uygulanmıştır. Elde edilen rGO karşı elektrotları hidrazin hidrat miktarına göre rGO, rGO-0,1, rGO-0,2 ve rGO-0,3 olarak adlandırılmıştır. 0,3 mg hidrazin hidrat (%2,62) içeren rGO karşı elektrotlarına dayanan BDGH'lerin η 'sı, hidrazin hidrat içermeyen rGO karşı elektrotuna (%1,83) göre %43,2 daha yüksek çıkmıştır. rGO karşı elektrotlarını temel alan BDGH'lerin performansı, Pt karşı elektrotunu temel alan BDGH'den hala düşük olmasına rağmen, grafenin iyi elektriksel iletkenliği, benzersiz kristal yapısı ve

kimyasal stabilitesi nedeniyle BDGH'lerde karşı elektrot olarak kullanılma potansiyelinin büyük olabileceği yönünde yorumlanmıştır.

Salleh *et al.* (2022) NiS-rGO, değiştirilmiş Hummers yöntemi ile döndürülerek kaplama tekniği destekli olarak hazırlanmış ve BDGH'de foto-katod olarak uygulanmıştır. Tiyoüre (TU) konsantrasyonunun BDGH performansı üzerindeki etkisi araştırılmıştır. 1,20 M TU ile hazırlanan NiS-rGO karşıt elektrot uygulayan cihaz %1,42 ile en yüksek η performansını sergilemiştir. Bunun nedeni, bu cihazın sırasıyla 0,44 ve 4,09 Ω değerleri ile en düşük R_b ve R_{ct} değerlerine sahip olması ve 1,20 M TU ile hazırlanan numunenin en yüksek indirgeme akımına (J) sahip olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.



Tablo 4. Foto-Katotta rGO Kullanılan BDGH'lerinin Performanslarına İlişkin Birkaç Literatür Araştırması

No	Foto-Anot	Boya	Foto-Katot	Elektrolit	Hücre aktif alanı (cm ²)	J _{sc} (mAcm ⁻²)	V _{oc} (V)	FF	η (%)	Referans
1	TiO ₂ /ITO	-	rGO/ITO	0.5 M LiI/0.05 M I ₂ /0.5 M TBP asetonitril içerisinde	0,23	0,77	0,613	0,192	0,090	(Rahman <i>et al.</i> 2017)
2	TiO ₂ /FTO	N719	rGO/FTO	0,50 mol L ⁻¹ LiI, 0,10 mol L ⁻¹ 4-tert-butilpiridin, 0,05 mol L ⁻¹ I ₂ ve asetonitril-propenil karbonat	0,16	5,76	0,68	0,42	1,66	(Mao <i>et al.</i> 2023)
3	TiO ₂ /ITO	N719	% 2 Au rGO/ITO	5 M LiI/0.05 M I ₂ /0.5 M TBP asetonitril içerisinde	0,23	0,989	0,692	0,25	0,175	(Rahman <i>et al.</i> 2018b)
4	TiO ₂ /ITO	N719	% 2 Au rGO/ITO kalsinasyon sıcaklığı 100 °C	0.5 M LiI/0.05 M I ₂ /0.5 M TBP asetonitril içerisinde	0,23	0,349	0,572	0,340	0,068	(Rahman <i>et al.</i> 2018a)
			110 °C			0,308	0,476	0,345	0,051	
			120 °C			0,510	0,568	0,340	0,134	
			130 °C			0,716	0,490	0,206	0,072	
			140 °C			0,773	0,553	0,234	0,100	
5	TiO ₂ /FTO (TiCl ₄ muamele edilmiş)	N719	ACNT	0,6 M 1-bütıl-3-metilimidazolyum iyodür (BMLL), 0,05 M I ₂ , çözücü asetonitrildir.	0,25	0,71 ±0,01	7,35±0,11	59,87±0,36	3,14±0,012	(Ma <i>et al.</i> 2020)
			ACNT+ rGO			0,71 ±0,01	7,35±0,11	59,87±0,49	3,14±0,013	
						0,70 ±0,009	8,46±0,15	60,48±0,72	3,56±0,017	
			ACNT+CPC/ rGO			0,71 ±0,011	8,80±0,16	62,79±0,96	3,90±0,019	
						0,69 ±0,01	8,20±0,15	58,67±0,42	3,33±0,014	
			ACNT+Triton X-100/ rGO							

Tablo 4. (devamı)

ACNT+SDBS/ rGO										
6	TiO ₂ /ITO	N719	Ppy/rGO/ ITO/Al folyo	iyodolit	-	2,15	0,75	0,36	0,6	(Ibrahim <i>et al.</i> 2021)
	SiO ₂ /Ag/ TiO ₂					3,62	0,72	0,44	1,2	
7	TiO ₂ /FTO	N719	rGO	Sıvı elektrolit	0,14	6,544	0,658	0,424	1,826	(Qui <i>et al.</i> 2014)
			rGO-0.1			8,669	0,597	0,444	2,299	
			rGO-0.2			9,125	0,681	0,399	2,481	
			rGO-0.3			9,475	0,684	0,405	2,622	
			Pt			8,769	0,704	0,720	4,446	
8	TiO ₂ /ITO	N719	0.06 M NiCl ₂	iyodolit	0,23	7,39 ± 0,08	0,74 ± 0,06	0,19	1,04 ± 0,01	(Salleh <i>et al.</i> 2020)
9	TiO ₂ /FTO	N719	rGO	3-metoksipropiyonitril içinde; 0,6 M 1-bütıl-3- metilimidazoyum iyodür, 0,1 M 4-tert-bütılpiridin, 0,01 M iyot, 0,1 M lityum iyodür	0,196	8,39	0,69	0,51	1,5	Bu tez
		Hibiskus				0,95	0,56	0,55	0,15	
10	TiO ₂ /FTO	N719	Pt			2,13	0,74	0,99	1,5	
11	TiO ₂ (TiCl ₄)/FTO					1,61	0,78	0,99	0,72	

Boya Duyarlı Güneş Hücrelerinde Verimliliği Etkileyen Faktörler

Elektrotlar üzerinde elektron transferi

Elektron transferi, BDGH'lerinde rastgele hareketlerle gerçekleşmektedir. Elektronların oluşumu sırasında, karşı elektroda ulaşırken tuzaklarda kayıplar yaşanmaktadır. Yapı içindeki hatalar ve film morfolojisi, difüzyon mesafesini etkileyerek elektronun ortamda kalma zamanını değiştirmektedir. Yüksek verimli güneş hücreleri için, elektronun yaşam süresinden çok daha kısa bir ortalama taşınım zamanı ve film kalınlığından daha büyük bir difüzyon mesafesi gereklidir (Seçkin 2010).

Yeniden birleşme kayıpları

BDGH çalışırken, akım üreten proseslerin yanı sıra elektron kaybına neden olan bir dizi yan reaksiyon da meydana gelmektedir. Yeniden birleşme reaksiyonları olarak bilinen bu reaksiyonlar, elektron kayıplarına sebep olur ve bu da güneş hücre verimliliğinin düşmesine neden olur (Seçkin 2010).

Bant aralığı

Hücre verimliliğini belirleyen diğer bir etken, boya duyarlı güneş hücrenin yarı iletken yapının bant kenarlarının, özellikle valans ve iletim bandı pozisyonlarıdır. İletim bandına bir elektron enjekte etmek için, TiO_2 'nin, boya molekülünün en düşük uyarılmış seviyesi ile uyumlu olmalıdır. Yüksek iletim bandı kenarı enerjisi, elektron enjeksiyonunu zorlaştırır, bu nedenle düşük bant kenarı enerjileri tercih edilir. Elektron enjeksiyonunu kolaylaştıran bir faktör de düşük bant enerjisidir. Hücrenin teorik maksimum açık devre potansiyeli olan V_{OC} , bant aralığında düşüş gösterir ve bu da hücrenin maksimum gücünü azaltıcı bir etkiye neden olur. Bu nedenle, yarı iletkenin bant aralığını seçerken, hücrenin çalışması sırasındaki diğer parametreler ve çeşitli özellikleri de dikkate alınmalıdır (Seçkin 2010).

TiO_2 film morfolojisi

Filmin morfolojisi, TiO_2 'nin özelliklerini etkileyen önemli bir faktördür ve bu, BDGH'lerinde elektron transferi için kritik bir öneme sahiptir. Rutil yapısı, ışık saçma özelliklerinin anataz formuna göre iyi olmasına rağmen, %25 daha az yüzey alanı ve %35 daha az boya absorplama kapasitesine sahiptir. Yapılan çalışmalar, rutil formundaki TiO_2 'deki elektron transferinin anataz formundaki TiO_2 'ye göre daha yavaş gerçekleştiğini belirlemiştir. Elektron transferinin yavaşlamasının sebebi, rutil yapısının çubuklu olmasıdır; bu, partiküller arasındaki etkileşimin az olmasına yol açar ve difüzyon mesafesini kısaltır (Seçkin 2010). Anataz fazı daha yüksek iletim bandı enerjisine sahip olduğu için BDGH'lerinde tercih

edilmektedir. Bu iletim bandı sayesinde daha yüksek açık devre voltajı (V_{oc}) ve fermi enerji seviyesi meydana gelmektedir (Erekler 2019).

Diğer faktörler

Elektriksel verimlilik, sistemde gelen güneş ışığının yoğunluğu ve süresinin yanı sıra fotovoltaik hücrenin kalitesine, kullanılan malzemelere ve bileşenlere de bağlıdır (Noberi 2017). Hatta yüzeydeki küçük bir kirlenmiş bölge, elektrik akımının maksimum veriminde %50'ye kadar bir azalmaya sebep olabilir (Grätzel 2005). Güneş hücrelerinin işletme şartlarında çalışma sıcaklıkları değişebilir. Güneş hücrelerinin çalışma sıcaklığı, hücrenin yapıldığı yarıiletken malzemeye, hava koşullarına ve çevresel etkilere bağlıdır. Sıcaklık artışı, V_{oc} ve FF'nin azalmasına neden olmaktadır (Önen 2016). Organik malzemeler dış ortamdan oldukça etkilenir. Bu etki, hücrenin performansını ve ömrünü azaltır. Bu sebeple, ileri teknolojik ortamlarda hücre yapımı son derece önemlidir. Dış ortam koşullarından yapım ve hücre karakterizasyonu sırasında oluşacak etkilerden hücreyi korumak için, hücreler nemsiz ve oksijensiz ortamlarda, örneğin glovebox veya ultra temiz koşullarda üretilmelidir (Örnek 2012).

Elektrolitin, BDGH etkisi büyüktür. Elektrolitin sıvı formda olması gerektiği gibi, jel veya katı redoks elektrolitinin kullanılması durumunda, yetersiz iyon transfer hızı hücre veriminde önemli düşüşlere neden olabilir. Hücrelerden modüle gidildikçe ve büyüdükçe, verimlerde önemli düşüşler yaşanır. Bu durumun nedeni, hücrelerin büyüdükçe elektronların iletken cam üzerinde kat ettiği yol ile birlikte kayıpların artmasıdır. Bu sebeple, yüksek verimli hücreler genellikle $0,20-0,40 \text{ cm}^2$ arasında aktif alanlar kullanılarak üretilmektedir (Seçkin 2010).

BDGH'lerindeki çalışma elektrotunun yüzey alanını artırmanın bir yolu da $TiCl_4$ ile muamele ettirmektir. $TiCl_4$ işlemi, yüzey pürüzlülüğünü artırarak daha fazla boya adsorpsiyonuna imkân sağlamaktadır. Böylece ışık ile uyarılan hassaslaştırıcının TiO_2 iletim bandına daha verimli bir şekilde yük taşınımı sağlanmaktadır (Wang and Lin 2012).

Boya Duyarlı Güneş Hücrelerine Yabancı Atom Katkılanması

Yarı iletkenlerde boşluk (hole) ve elektron olarak iki tür taşıyıcı bulunmaktadır. Bir elektron değerlik bandından ayrıldığında, kafes içinde yüksek hareketlilik sergileyen ve boşluk olarak bilinen pozitif yüklü bir yarı parçacık meydana gelir. Bu sebeple, yarı iletkenlerin iletkenliği metallerin iletkenliğinden biraz daha karmaşıktır ve elektronlarla birlikte boşlukların da katkı sağladığı iletkenlik toplamını temsil eder. Katkılama terimi, malzemeye boşluk veya elektron katabilen eser miktarlarda (genellikle ppb veya ppt düzeninde) elementlerin eklenmesini ifade etmektedir. Bu, yarıiletken kristalinin atomlarının arasına uygun işlemler

yapılarak eklenmesi işlemidir. Katkılama, iletkenliği büyük ölçüde etkilemektedir. Çünkü, kafese serbest yük taşıyıcıları eklenir, bu da n veya p tipi katkılama ile konsantrasyonu artırmaktadır (Manz 2022).

Katkılama, yarıiletkenlerin iletkenliğini artırmak için kullanılan bir yöntemdir. Bu işlem, yarıiletkenin elektriksel özelliklerini önemli ölçüde değiştirir ve sonuç olarak katkı yarıiletkenler elde edilir. Bu da iletkenliklerine ve katkılanan malzemeye göre n tipi ve p tipi yarıiletkenlerin sentezlenmesini sağlar (Aşgın 2019).

TiO₂'nin yasak bant aralığının geniş olması nedeniyle, yalnızca 420 nm'deki ultraviyole ışığını soğurabilirken, güneş ışığının çoğu (%70'i) görünür ışık spektrumunda bulunmaktadır. Bu durum, güneş hücre uygulamalarında TiO₂ malzemesinin verimini oldukça azaltmaktadır. Görünür ışığı soğurabilecek şekilde yasak bant aralığı değerini düşürmek gerekmektedir. Bu amaçla, TiO₂ yapısına yabancı atomların eklenmesi veya yer değiştirilmesi gibi birçok çalışma yapılmıştır, böylece yasak bant enerjisi düşürülmeye çalışılmıştır (Kara 2014). Nanoparçacık ilaveli TiO₂ yarıiletkeni kullanılarak pürüzlü yapılar yüzey alanında oluşturulur. Bu pürüzlü yapılar, TiO₂'nin duyarlaştırıcı ile etkileşen alan miktarını artırır. Bu durumda, güneşten soğurulan foton miktarı arttırılır ve bu, boyanın HOMO seviyesinden LUMO'ya geçen elektron miktarının artmasına neden olur. Bu da akım miktarında büyük bir artış sağlar ve sonuç olarak verimlilik artar (Önen 2016; Sadikin *et al.* 2019; Bohac *et al.* 2021).

TiO₂'nin elektronik özelliklerini değiştirmenin etkili bir stratejisi, katkı maddelerini kullanmaktır. Yani, yabancı maddelerin TiO₂ kafesine bilinçli olarak eklenmesidir. Katkılama işlemi, Ti⁴⁺ katyonlarının veya O²⁻ anyonlarının değiştirilmesi ile gerçekleştirilebilir. Tipik olarak, katyonik katkı maddeleri metallerden oluşurken, anyonik katkı maddeleri metal içermez. İletim bandının alt kenarı Ti⁴⁺ 3d bantlarından oluştuğundan, Ti⁴⁺'nın farklı bir katyonla değiştirilmesinin iletim bant yapısını büyük ölçüde etkilemesi beklenir. Valans bandının üst kenarı, O²⁻ 2p bantlarından meydana gelir ve O²⁻ 'nin başka bir anyonla değiştirilmesi, valans bandının enerjisini değiştirebilir. Katkı maddesinin atom yarıçapı, kafes bozulmasını önlemek ve cihazın performansını engelleyebilecek yeni kusurların ortaya çıkmasını engellemek için değiştirdiği iyon ile çok farklı olmamalıdır. Ti atomlarına bağlı olan boya molekülleri, Ti'nin başka bir katyonla değiştirilmesi durumunda boya ve katkı maddesi arasındaki farklı bağlanma kuvvetlerini veya katkı maddesinin oksijen boşluklarını etkileyerek boya adsorpsiyonunu da etkileyebilir. Katkı maddeleri genellikle TiO₂ nanopartiküllerinin büyümesini engelleyerek daha küçük partiküllerin oluşmasına katkıda bulunur. Bu durum, genellikle faydalıdır çünkü daha küçük parçacıklardan oluşan düzenekler, büyük parçacık düzeneklerine göre mezogözenekli TiO₂ hacmi başına daha büyük bir yüzey alanına sahiptir.

Artan yüzey alanı, daha fazla boya barındırır, bu da daha yüksek ışık Emilimi ve akım yoğunluğuna neden olur. Yüksek ışık Emiliminin önemli bir avantajı, fotovoltaik cihazlarda daha ince filmlerin kullanılabilmesidir. Bu, rekombinasyonun azalmasına neden olur ve hem J_{SC} hem de V_{OC} için avantaj sağlar. Yaygın olarak kullanılan bir yöntem, TiO_2 öncül çözeltisiyle bir katkı öncüsünün karıştırılmasıdır. Sol-jel, hidrotermal, solvotermal, atomik katman biriktirme, sprej pirolizi, sonokimyasal, elektrokimyasal biriktirme, mikrodalga ve elektrospinning yöntemlerinde bu yaklaşım kullanılabilir (Roose *et al.* 2015).

Optoelektronik malzemelerde optik özelliklerinin en üst düzeye çıkarılması için nadir toprak elementlerinin (lantanitler) kullanılması her zaman önemli bir odak noktası olmuştur (Qi *et al.* 2023). Lantanit serisindeki lantanitlerin özellikleri benzerdir, ancak her biri farklıdır. Lantanit serisi, nadir toprak elementleri olarak anılsa da bu elementler aslında nadir olarak bulunmazlar (Arslan 2018). Nadir toprak elementi olarak bilinen seryum (Ce) aslında kurşun, kalay veya bakırdan bile daha fazladır. En düşük miktarda bulunan tülyum (Tm), iyottan daha yaygındır. Avustralya, Çin ve Moğolistan'daki büyük rezervlere ek olarak, düzenli olarak eklenen önemli rezervler yeni keşiflerin yanı sıra mevcut cevher yataklarının genişletilmesiyle oluşmaktadır.

57 La Lanthanum 138.906	58 Ce Cerium 140.115	59 Pr Praseodymium 140.908	60 Nd Neodymium 144.24	61 Pm Promethium 144.913		
62 Sm Samarium 150.36	63 Eu Europium 151.966	64 Gd Gadolinium 157.25	65 Tb Terbium 158.925	66 Dy Dysprosium 162.50		
67 Ho Holmium 164.930	39 Y Yttrium 88.906	68 Er Erbium 167.26	69 Tm Thulium 168.934	70 Yb Ytterbium 173.04	71 Lu Lutetium 174.967	21 Sc Scandium 44.956

Şekil 31. Nadir toprak elementleri, üç değerlikli iyon boyutunun lantandan (La) skandiyuma (Sc) doğru azalmasıyla sıralanmıştır (Behrsing *et al.* 2024)

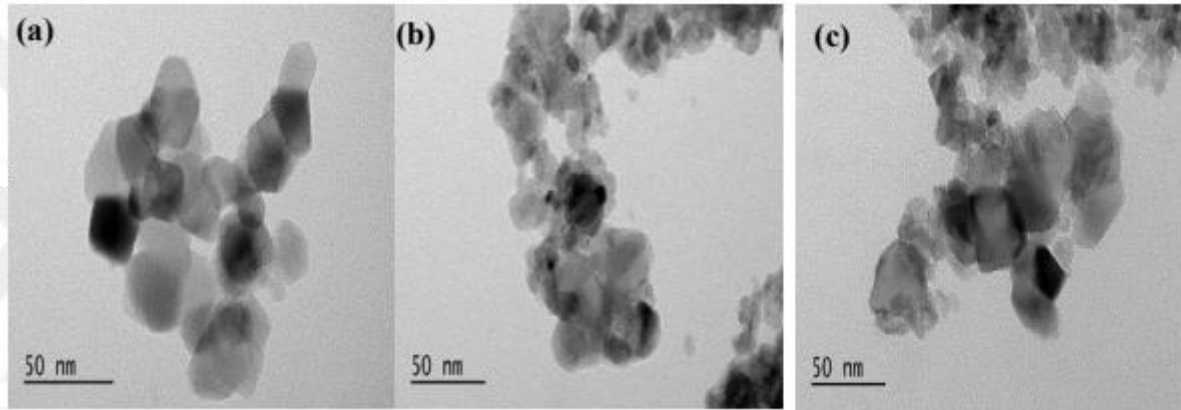
Lantanitler 17 elementten oluşan homojen bir gruptur. Şekil 31’de periyodik cetvelde bulunan 17 lantanit elementi gösterilmiştir. Ayrıca yer kabuğunda nispeten küçük konsantrasyonlarda (10-300 ppm) ve her zaman karışımlar halinde geniş bir alana dağılmıştır. Dünya genelinde yılda yaklaşık 120.000 ton eşdeğer nadir toprak oksit kullanılsa da petrol parçalama katalizörlerindeki aktif çekirdeklerden, aydınlatma cihazlarına, motorizasyonda kullanılan yüksek performanslı mıknatıslara kadar modern yaşamın hemen hemen her alanında gereklidirler (elektrikli araçlar, rüzgâr türbinleri, sabit disk sürücüler) ayrıca ses uygulamaları,

lazerler, telekomünikasyon, sıcaklık sensörleri, biyomedikal analizler, görüntüleme ve tarım için de önemlidirler. Nadir toprak elementleri, kendilerine özgü elektronik yapılarından kaynaklanan spesifik kimyasal, optik ve manyetik özelliklere sahiptirler (Bünzli and Kong 2013; Behrsing *et al.* 2024; Matakane *et al.* 2024)

Lantanitler, yukarı-aşağı dönüşüm olaylarına neden olarak, BDGH'lerinde UV ve IR bölgelerinin aktif olmasını sağlarlar. Güneş hücresinde, lantanitlerin TiO_2 yarı iletken malzemesine katılınması, hücrenin performansında olumlu bir gelişme sağlamaktadır (Sönmez 2018).

Lantanit iyonlarının küçük miktarlarda eklenmesi, TiO_2 nanopartiküllerinin yapısı ve morfolojisini önemli ölçüde etkileyebilir (Arslan 2018). Literatürde BDGH'lerinde TiO_2 fotoanotuna lantanit iyonlarının katılama yapıldığı çalışmalardan bazı örnekler verilmiştir:

Arslan (2018) BDGH'sinde TiO_2 foto-anotunda saf, %0,5 M ve %1,0 M Eu^{+3} katkılı sol-jel yöntemi ile sentezlenmiştir. Sonuç olarak, foto-katotta Pt kullanılan saf hücreye göre %1,0 M Eu^{+3} katkılama yapılığında hücrede verim değerinin %27,2 artış olduğu görülmüştür. Şekil 32'de saf ve katkılı numunelerin TEM görüntüleri gösterilmiştir. TiO_2 'ye Eu^{+3} katkısı, tane boyutunda küçülme ile sonuçlanarak (Şekil 32), boyanın yapışacağı aktif yüzey alanını artırarak ışığın daha etkili bir şekilde absorbe edilmesini sağlamıştır. Ayrıca, Eu^{+3} 'ün aşağı dönüşüm lüminesans özelliği, ultraviyole ışığını görünür ışığa dönüştürerek, görünür bölgedeki absorpsiyon artışına katkıda bulunmuş olabileceği şeklinde yorumlanmıştır.



Şekil 32. (a) saf (b) %0,5 ve (c) %1,0 Eu^{+3} katkılı sol-jel yöntemi ile sentezlenen TiO_2 numunelerin TEM analizi görüntüleri (Arslan 2018)

Bilgiç (2019) çalışmasında anotta sol-jel yöntemi ile sentezledikleri Pr^{+3} katkılı ve saf TiO_2 , katotta Pt ve duyarlılaştırıcı olarak ise N719 kullandıkları BDGH üretmişlerdir. Fotovoltaik sonuçları; J_{sc} (mA/cm^2), V_{oc} (V), FF ve η değerleri saf için sırasıyla; 18,3, 0,63, 0,46, 5,40 ve katkılı için; 22,1, 0,65, 0,43, 6,20 olarak hesaplanmıştır. Katılama akım yoğunluğu (J_{sc}) değerinde artışa sebep olduğu dolayısıyla güç dönüşüm verimliliğini artırdığı

şeklinde değerlendirilmiştir. BDGH’inde foto-anotta katkılarının yapıldığı çalışmalar Tablo 5’te gösterilmiştir.



Tablo 5. Foto-Anotta Katkılama Yapılan BDGH'lerin Performans Parametreleri

No	Katkı maddesi	Boya	Elektrolit	Foto-katot	Jsc (mA/cm ²)	V _{OC} (V)	FF	η (%)	Referans
1	TiO ₂ (saf)	N719	I ⁻ /I ₃ ⁻	Pt	6,31	1,1	0,61	4,46	(Ünlü 2017)
	Fe		Redoks çifti		8,37	0,9	0,35	2,74	
	Ni				3,23	0,9	0,54	1,72	
	Co				6,87	1,2	0,59	4,85	
	Zn				7,85	1,0	0,52	4,49	
2	%1 V ₂ O ₅ /TiO ₂	N719	Iodolyte 750	Pt	3,976	0,57	0,64	1,25	(Erekler 2019)
	%3 V ₂ O ₅ /TiO ₂				0,752	0,35	0,47	0,13	
	%5 V ₂ O ₅ /TiO ₂				0,255	0,26	0,43	0,03	
3	Mg-TiO ₂ 1 katmanlı	N719	I ⁻ /I ₃ ⁻ Redoks çifti	Grafen	2,14	0,73	0,70	1,10	(Khan <i>et al.</i> 2019)
	Mg-TiO ₂ 3 katmanlı				2,31	0,72	0,74	1,23	
	Mg-TiO ₂ 5 katmanlı				2,26	0,72	0,77	1,25	
	Mg-TiO ₂ 7 katmanlı				3,02	0,83	0,67	1,68	
4	TiO ₂	N3	Iyodür elektrolit	Pt	2,15	0,54	0,41	0,48	(Sakthivel <i>et al.</i> 2017)
	1%Ag: TiO ₂				2,68	0,59	0,45	0,72	
	2%Ag: TiO ₂				4,63	0,65	0,42	1,29	
	3%Ag: TiO ₂				5,75	0,55	0,48	1,54	
	4%Ag: TiO ₂				4,11	0,66	0,55	1,51	
5	TiO ₂	N719	-	Pt	-	0,20	0,64	0,0073	(Anisa <i>et al.</i> 2023)
	TiO ₂ +Mg4%				-	0,23	0,63	0,0302	
	TiO ₂ +Mg5%				-	0,41	0,95	0,069	
	TiO ₂ +Mg6%				-	0,36	0,49	0,0186	

Tablo 5. (devamı)

	TiO ₂ +Al4%				-	0,42	1,89	0,205	
	TiO ₂ +Al5%				-	0,59	0,44	0,415	
	TiO ₂ +Al6%				-	0,54	0,38	0,275	
6	TiO ₂	N719	Iyot elektrolit	Pt	9,93	0,67	65,13	4,30	(Oviedo <i>et al.</i> 2023)
	Fe-TiO ₂				13,68	0,66	61,95	5,58	
	P25				12,20	0,66	62,98	5,07	
7	%1,0 M Co TiO ₂	N719	3-metoksipropiyonitril içinde; 0,6 M 1-bütil-3- metilimidazoyum iyodür, 0,1 M 4-tert- bütilpiridin, 0,01 M iyot, 0,1 M lityum iyodür	rGO	13,8	0,77	0,53	2,85	Bu tez
	%1,0 M Ag TiO ₂				12,22	0,71	0,51	2,24	
	%1,0 M Ho TiO ₂				17,8	0,77	0,41	2,87	
	%1,0 M Er TiO ₂				13	0,75	0,49	2,42	
	%1,0 M La TiO ₂				9,08	0,75	0,53	1,85	
	%1,0 M Yb TiO ₂				5	0,77	0,53	1,04	
	%1,0 M La TiO ₂ (TiCl ₄ muamele edilmiş)				17,04	0,75	0,58	3,78	

Uğur (2021) yapmış olduğu çalışmada, foto-anotta MIL-101(Cr) ve nano-MIL-101(Cr) katkılı MOF yapıları ile katkılama yapmıştır. Foto-katotta ise Pt kaplı FTO ve ayrıca boya olarak da N907 kullanmıştır. Çalışma kapsamında, BDGH'lerde katkılamanın hücrenin verimine etkisi incelenmiştir. Çalışma sonucunda, BDGH'lerin optoelektronik özelliklerinin katkısız hücreye göre iyileştiği gösterilmiştir. Nano-MIL101@DSSC2 hücrenin verim değeri, referans hücreden 1,71 kat, MIL101@DSSC1 hücre verimi referans hücreden 2,65 kat yüksek olduğu gösterilmiştir.

Hamdani *et al.* (2022) çalışmasında nanotüp yapıları hidrotermal ve nanopartiküllerin sol-jel yöntemi ile sentezlediği TiO₂ morfolojisinin nanotüpler/nanoparçacık bazlı boyaya duyarlı güneş hücrelerinin fotovoltaiik performansları incelenmiştir. %100 NT'li NP00 hücresinin Voc=0,562 V, Jsc=2,81 mA/cm², FF=0.40 ve güç dönüşüm verimliliği %0,63 ile en düşük parametrelere sahip olduğu görülmüştür. Hücrelere NP miktarları eklenerek NT fraksiyonu azaltıldığında, Voc, Jsc ve η = %1,59'luk en iyi verim ile Voc=0,661 V, Jsc = 6,15 mA/cm² ile NP80 hücresi için maksimum değerlere ulaşana kadar artışı saptanmıştır. Ancak NP içeriği %90'a ulaştığında (NP90 hücresi), Voc = 0,646 V, Jsc=6,10 mA/cm² ve η =%1,53 ile fotovoltaiik parametrelerde hafif bir gerileme olmuştur. Bu hücreler için elde edilen FF değerleri nispeten düşük çıkmıştır.

Katkılama oranı da performans üzerine etkiye sahiptir. Katkılama miktarını artırmak verim değerini artıracak veya azaltmak verim değerini düşüreceği anlamını taşımamaktadır. Örneğin Şenel (2022) çalışmasında katkısız ve Niyobyum (Nb) katkılı TiO₂ ince filmler, FTO kaplı cam taban üzerine daldırarak kaplama yöntemi ile üretilmiştir. Katkılama, %1, %3, %5 ve %7 hacim oranlarında yapılmıştır. Karşıt elektrot olarak Pt film, doktor blade yöntemi ile FTO kaplı cam taban üzerinde elde edilmiştir. Boya olarak ise N719 kullanılmıştır. En yüksek verim %4,68 ile %3 Nb katkılı TiO₂ engelleyici katman film kullanılan BDGH'sinden elde edilmiştir.

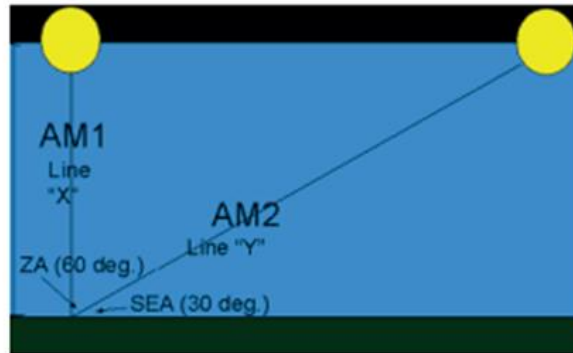
Bu tez çalışmasında, üretilen BDGH'lerinin foto-anot kısmında öncelikle manyetik saçırma tekniği ile Ti kaplanan FTO taban malzemesine anodizasyon tekniği ile katkısız ve lantanit ve metal element katkılı düzgün dizilimli, sıralı ve şeffaf nanotüplerin sentezlenmesi hedeflenmiştir. Bu foto-anotları BDGH'sinde I-V analizi ile test edilmiştir. Üretilen BDGH'ler çalışmıştır. Fakat istenilen düzeyde yüksek performanslı sonuçlar elde edemediğimiz için B planı oluşturulmuştur. Önceki çalışmalardan BDGH'lerinde katkılamanın avantajları göz önünde bulundurularak bu aşamada sol-jel yöntemi ile sentezlenen TiO₂ pastalara farklı yüzde oranlarda metal elementlerinden Kobalt (Co⁺²), Çinko (Zn⁺²), Demir (Fe⁺²), Gümüş (Ag⁺¹) ayrıca, lantanit elementlerinden Holmiyum (Ho⁺³), Lantan (La⁺³), Erbiyum (Er⁺³) ve İtebiyum

(Yb⁺³) katkılması gerçekleştirilerek BDGH üretilerek hücre performansları değerlendirilmiştir.

Güneş Spektrumu

Planck dağılımına göre, 5800 K sıcaklığındaki bir siyah cisim güneş ışınları olarak kabul edilir. Işık, CO₂ tarafından uzak kızılötesi bölgede, UV ve görünür bölgelerde ise O₂, O₃, N₂O ve CH₄ tarafından, ayrıca su buharı tarafından orta kızılötesi bölgede absorbe edilir. Güneşli ve açık bir havada, öğle vaktinde, genellikle global olarak kabul edilen A.M.1.5. değeri yaklaşık 1000 W/m² seviyesindedir. Bu değer aynı zamanda, standart bir şekilde 1.5 atmosfer kalınlığına denk gelir (Yalçın 2021).

Güneş spektrumu, zaman ve Dünya'nın coğrafi konumu ile değişen dalga boylarına karşı güneş yoğunluğunun (W/m²) bir grafiğidir. Güneş hücreleri ve diğer cihazların ölçümlerinin doğruluğunu sağlamak için, karasal kullanım için iki standartlaştırılmış güneş spektrumu tanımlanmıştır: AM1.5 Global ve AM1.5 Direct. AM, "atmosferik kütlenin" kısaltmasıdır ve bir fotonun Dünya yüzeyine ulaşmak için atmosferden geçmesi gereken yolun bir ölçüsüdür. Fotonun belirli bir güneş azimut açısında geçmesi gereken atmosfer miktarının, güneşin zirvede olduğu atmosfer miktarına oranı olarak tanımlanır. Bu oran, güneş ışığının atmosferdeki yolculuğunun ne kadar uzun olduğunu gösterir. Diğer bir ifadeyle, AM (90°) = 1 ve AM(~0°) >> 1 (Manz 2022). Şekil 33'de AM (hava kütlesi) derecelendirmesine karşı SEA gösterilmiştir. Standart test koşullarında gerçekleştirilmesi gereken ölçümlerle, güneş hücre verimliliği belirlenir. Bu ölçümler, AM 1,5 ($\theta = 48,19^\circ$) spektral dağılımı ve 1000 W/m² ışıyım şiddeti altında yapılırken, hücre sıcaklığı da 25 °C'ye ayarlanır. Ölçümler, güneş hücreleri ilgili olarak ya doğal güneş ışığı altında ya da güneş simülatör cihazları kullanılarak yapılır (Sönmez 2018).

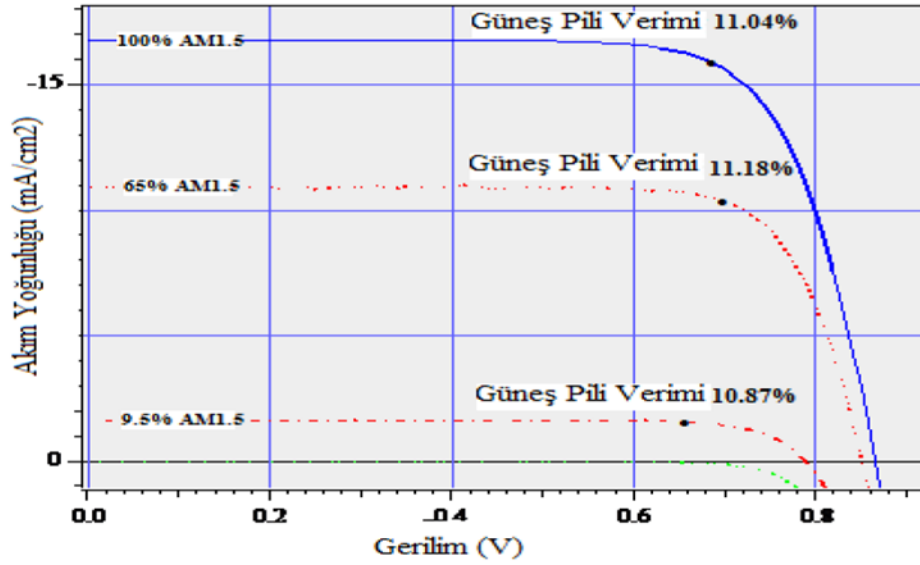


Şekil 33. AM (hava kütlesi) derecelendirmesine karşı SEA (Manz 2022)

Güneş ile ufuk arasındaki açı, güneş yükselme açısı (SEA) olarak adlandırılır ve bazı SEA, AM değerleri ve W/m^2 cinsinden karşılık gelen güneş güneşlenme değerleri (deneysel olarak belirlenmiştir) aşağıda Tablo 6’da sunulmuştur (Manz 2022).

Tablo 6. SEA, AM Derecelendirmesi ve Güneş Yoğunluğu Arasındaki Korelasyon

SEA ⁰	90	75	60	45	30	20	15	10	5	1	0
AM	1.00	1.03	1.15	1.41	1.99	2.90	3.81	5.59	10.30	26.30	38.00
W/m ²	1040	1030	1000	930	840	710	620	470	260	56	20



Şekil 34. BDGH farklı AM 1.5 değerlerindeki verimlilikleri (Grätzel 2005; Sarıca 2013)

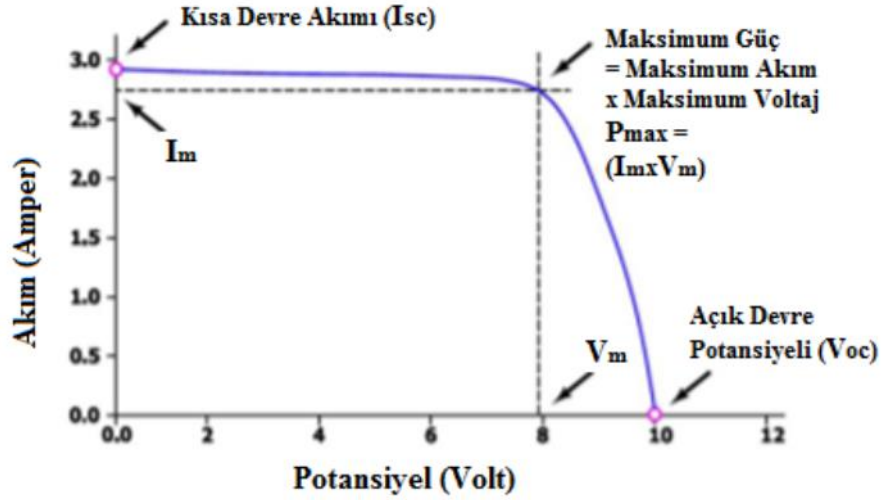
Grätzel (2005) farklı ışık yoğunluklarında bir BDGH foto akım yoğunluğu-voltaj eğrisi Şekil 34’de gösterilmiştir. %100 AM 1,5 güneş ışığında dönüşüm verimliliği %11,04 iken, %65 güneş ışığında %11,18'e yükseldiğini çalışmasında göstermiştir.

Güneş Hücre Parametreleri

Güneş hücresinin etkinliği, güneş ışığını elektriğe ne kadar etkili bir şekilde dönüştürebildiğiyle ölçülür. Bir hücrenin akım-voltaj (IV) davranışı, simüle edilmiş güneş aydınlatması altında karakterize edilir (Pasche 2015). BDGH’leri ışık olmadığı zaman akım üretmediği için bir diyot gibi davranmaktadır. Işık şiddeti ile akım yoğunluğu ve akım artmaktadır. Ancak potansiyelin artması durumunda akımda düşüş meydana gelmektedir (Arslan 2018).

Güneş hücrelerinin çalışma karakteristiklerini belirlemek için sıkça kullanılan bir yöntem, akım yoğunluğu-voltaj (J-V) ölçümüdür. J-V eğrisinden ölçülen BDGH performansının beş temel parametresi vardır. Bunlar, açık devre voltajı (V_{OC}), kısa devre akımı (J_{SC}), doldurma faktörü (FF), maksimum güç noktası (P_{max}) ve genel fotoelektrik dönüşüm

verimliliği (η veya PCE). Şekil 35’de bir BDGH I-V eğrisi gösterilmektedir (Katibi 2018; Su 2019).



Şekil 35. Güneş hücresinin I-V eğrisi (Sönmez 2018)

Bir hücrenin performansını karakterize eden temel parametreler aşağıda tartışılmaktadır.

Açık devre voltajı (V_{OC})

Volt (V) cinsinden ölçülen V_{OC} , güneş hücresinden akım geçmediğinde elde edilebilecek maksimum voltajdır ve cihazdan geçen net akım sıfır olduğunda oluşmaktadır. TiO_2 'deki elektronun fermi seviyesi ile elektrolitin redoks potansiyeli arasındaki boşlukla ilgilidir. Açık devre gerilimi (V_{OC}), güneş hücresinin alanı ile bağlantılı değildir ve genellikle aynı aydınlatma ve sıcaklık koşulları altında sabit kalır. Özellikle karanlık akım, V_{OC} azaltan en önemli faktördür ve elde edebileceğimiz en yüksek gerilim seviyesidir. V_{OC} etkileyen faktörler ise elektrolit, yarı iletken malzeme ve kullanılan boyadır (Su 2019; Şen 2022).

Kısa devre akımı (I_{SC})

I_{SC} , bir hücrede voltaj sıfır olduğunda (yani güneş hücresi kısa devreye alındığında) geçen maksimum akımdır. Bu parametre, hücreden çıkarılabilecek yük taşıyıcılarının sayısının bir göstergesidir ve genellikle miliamper (mA) biriminde verilir. Kullanılan boya türü, elektrolit ve sıcaklık gibi faktörler kısa devre akımını etkilemektedir (Pasche 2015; Katibi 2018; Demir 2022).

Kısa devre akım yoğunluğu (J_{SC})

Kısa devre durumunda veya iki kontak arasındaki gerilim farkının sıfır olduğu zaman ölçülen akım yoğunluğu değeri, hücre verimi açısından daha belirleyicidir. Güneş hücresinin performansını belirlemek için kullanılan bu parametre, maksimum çıkış akımının aktif hücre

alanına oranıyla belirlenir (Şen 2022). Geniş güneş spektrumunda boyaların yoğun ışık emilimi, etkili elektron enjeksiyonu ve verimli boya rejenerasyonu, yüksek bir J_{SC} ile ilişkilidir. Hassaslaştırıcı ile TiO_2 arasındaki etkileşim ve hassaslaştırıcının absorpsiyon katsayısı, J_{SC} üzerinde belirleyici bir faktördür.

Maksimum güç noktası (P_{max})

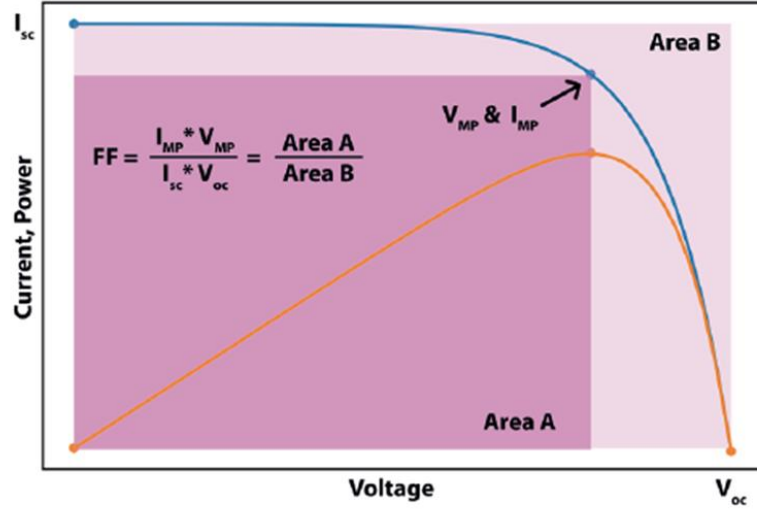
Güç, güneş hücrelerinde uygulanan gerilim ve potansiyelde oluşan akımın çarpımı olarak hesaplanır; bu hesaplanan güç eğrisinin en yüksek noktası, maksimum güç noktası olarak adlandırılır (Mutlu 2016).

Doldurma faktörü (FF)

FF, elektriksel (ohmik) ve elektrokimyasal (aşırı gerilim) kayıpları, hücrenin çalışma sürecinde meydana gelen enerji kayıplarını göstermektedir. Güneş hücrelerinden alınabilecek maksimum gücün I_{SC} ve V_{OC} 'un çarpımına oranıdır. Aşağıdaki denklemle tanımlanır:

$$FF = \frac{V_{MAX} I_{MAX}}{V_{OC} I_{SC}} = \frac{P_{MAX}}{V_{OC} I_{SC}} \quad (12)$$

FF, bu denklemin tüm unsurlarından etkilenir. V_{OC} 'un düşük olması, elektron boşluğu ayrışma oranının zayıf olduğunu, I_{SC} 'nin düşük olması ise yüksek bir rekombinasyon oranını gösterir. Bu nedenle, doldurma faktörünün optimize edilmesi zordur. Genellikle, tipik ticari güneş hücreleri FF açısından 0,7'nin üzerinde bir değere sahiptir; bununla birlikte, orta dereceli hücreler genellikle 0,4 ile 0,85 arasında bir FF'ye sahip olabilir. Düşük bir FF, güneş hücresi içinde önemli bir direnç olduğunu veya taşıyıcıların hareketliliğinin düşük olduğunu işaret eder (Pasche 2015). FF, bir fotovoltaiik hücrenin güç kaynağı olarak ne kadar etkili olduğunu gösteren bir parametredir. Yüksek bir dolum faktörü, güneş hücre performansının başarılı olduğunu işaret eder (Seçkin 2010; Sönmez 2018; Yavuz 2022). Şekil 36'da doldurma faktörünün temsili grafiği gösterilmiştir.



Şekil 36. Doldurma faktörünün temsili grafiği (Manz 2022)

Güç dönüşüm verimliliği (PCE) (η)

Güneş hücre cihazlarında en belirleyici faktör verimlilik (Hoskins 2011). BDGH ticarileşme potansiyelini sınırlayan faktörlerden biri, verimlilik seviyeleridir.

$$\eta = \frac{I_{sc} \times V_{oc} \times FF}{P_{in}} \times 100 \quad (13)$$

$$PCE = \frac{P_{MAX}}{P_{in}} = \frac{I_{sc} V_{oc} FF}{P_{in}} \quad (14)$$

P_{in} , burada gelen ışığın gücünü temsil eder ve V_{oc} ve I_{sc} ile güç dönüşüm verimliliği doğrudan ilişkilidir (Katibi 2018; Şenel 2022).

Gelen Fotonun Elektrik Akımına Dönüşüm Verimi (Dış Kuantum Verimliliği-IPCE)

Güneş hücrelerinin performansını değerlendirirken kullanılan kritik parametrelerden biri de dış kuantum verimliliği ya da gelen fotonun elektrik akımına dönüşüm verimliliği (IPCE)'dir (Kara 2014; Mutlu 2016). Güneş hücresine düşen fotonların ne kadarının elektriksel yüke dönüştüğünün bir göstergesidir. Başka bir ifadeyle, bu oran hücreye düşen foton sayısının, hücreden alınan yük miktarına bölünmesiyle elde edilir (Arslan 2018). Dış devredeki kuantum yük enjeksiyonu ve elektron toplama verimliliğinden oluşan ışık toplama verimliliğine ve elektron transfer verimine bağlıdır (Patni *et al.* 2020). IPCE ölçümlerinin amacı, hücreye düşen ışığın hangi dalga boyu aralıklarında daha fazla akıma dönüştüğünü belirlemektir. IPCE değeri, güneş hücresinin monokromatik ışıkla aydınlatılması ve bunun sonucunda üretilen foto-akımın ölçülmesiyle tespit edilir (Önen 2016; Demir 2019; Dıprince 2023).

$$IPCE = LHE \times \Phi_{inj} \times \eta_{coll} = 1240 (J_{sc} / \lambda \phi) \quad (15)$$

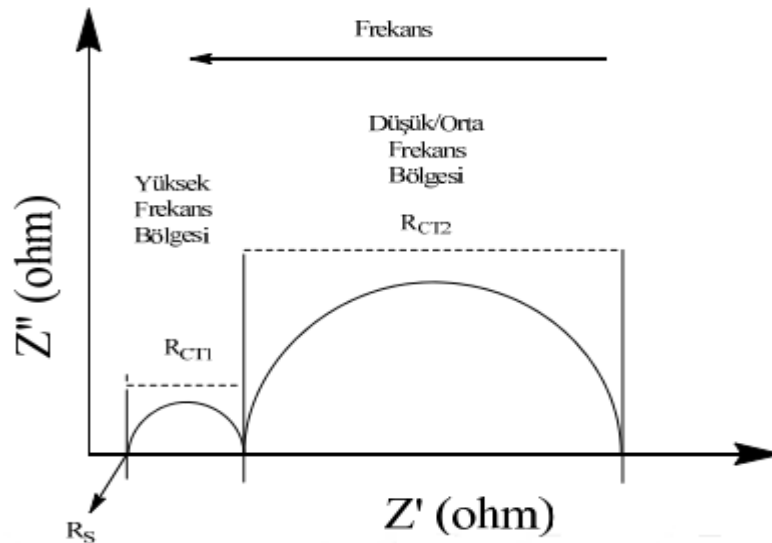
LHE: ışık toplama verimliliği, Φ_{inj} : boya molekülleri uyarıldığında, yarı-iletken oksidin iletim bandına elektron enjeksiyonu için gereken kuantum verimliliği, η_{coll} : elektron toplama verimliliği, λ : dalga boyu (nm), ϕ : gelen ışık akısı

Ayrıca IPCE aşağıdaki formül ile de hesaplanabilir: (Arslan 2018)

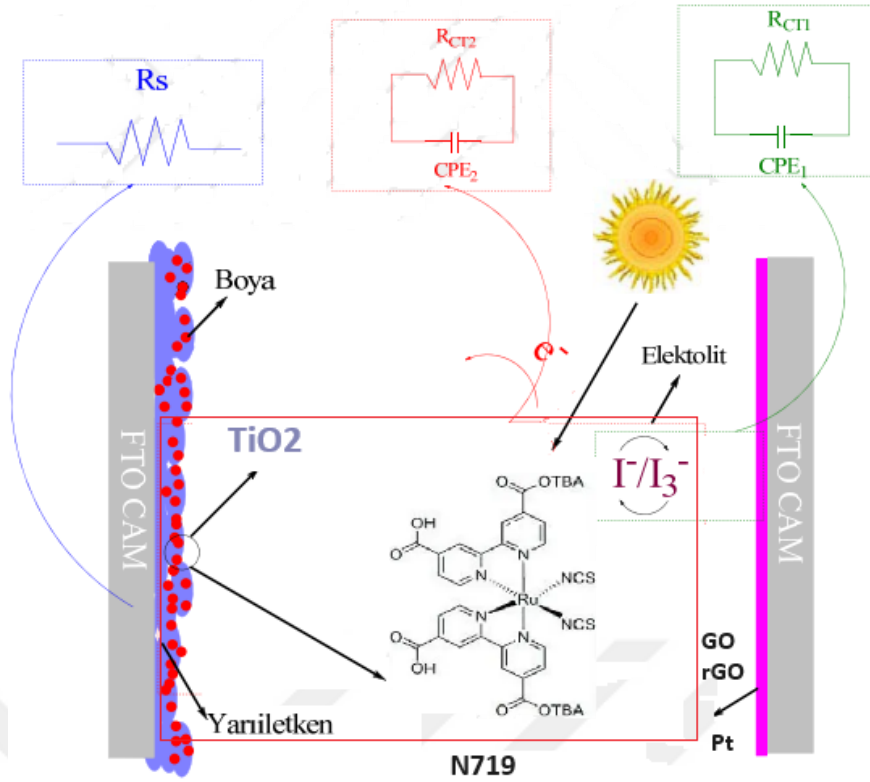
$$IPCE = \frac{1240 \times J_{sc}}{\lambda \times P_{in}} = \frac{\text{toplanan elektron } (\lambda)}{\text{gelen foton } (\lambda)} \quad (16)$$

Elektrokimyasal Empedans Analizleri

Bir elektrik akımının yönü ve genliği periyodik olarak değişir ise bu akım alternatif akım olarak değerlendirilir. Alternatif akım teorisindeki direncin karşılığı ise empedans değeri olarak bilinmektedir. BDGH'lerin elektronik yapısını ve çalışma performansını incelemek için kullanılan tekniklerden bir tanesi de elektrokimyasal empedans ölçüm tekniğidir (Eden 2019). Elektrokimyasal analizi ile hücrelerin direnç özellikleri ve iletkenlikleri belirlenerek hücre verimi üzerine etkisi incelenmektedir. BDGH'lerinde teorik empedans grafiği ve elde edilen dirençler Şekil 37'de gösterilmiştir. Şekil 38'de görüldüğü gibi, R_s direnci TCO cam taban malzemesinin oluşan direnci, R_{CT1} direnci elektrolit ve karşıt elektrot arasındaki direnci ve R_{CT2} direnci ise yarıiletken/boya/elektrolit arayüzündeki direnci ifade etmektedir. Ayrıca bu dirençlerin güneş hücreleri üzerindeki gösterimi Şekil 36'de verilmiştir. R_s direnci; kullanılan TCO taban malzemesinin cinsine ve özelliklerine, taban malzemesi üzerine yapılan kaplamanın (foto-anotun) özelliğine, kalınlığına ve homojenliğine bağlı olmaktadır. R_{CT1} direnci, TCO taban malzemesi özelliğine, elektrolit türüne ve elektrolitin elektron rekombinasyon seviyesine göre değişir. R_{CT2} direnci ise, kaplama kalınlığı ve homojenliğine, elektrolitin özelliğine, kullanılan boyanın ve yarıiletkenin türüne bağlı olarak değişiklik göstermektedir (Çakar 2017; Siddick *et al.* 2018).

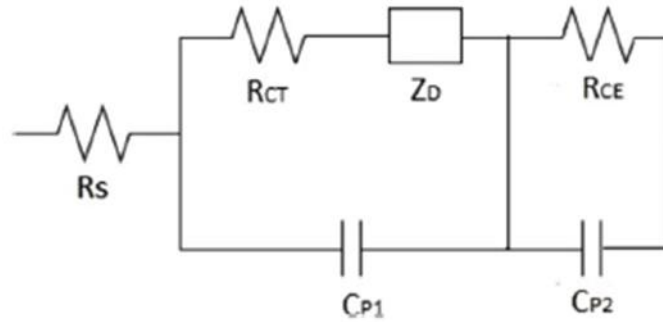


Şekil 37. Boya duyarlı güneş hücrelerinin empedans devre şeması (Çakar 2017)



Şekil 38. Boya duyarlı güneş hücrelerinde empedans devrelerinin karşılık geldiği bölgeler (Çakar 2017)

Arayüzlerde gerçekleşen süreçlerin ve bu süreçlerin sistemin fiziksel özelliklerinde (kristalografik, mekanik, bileşim, elektriksel) yol açtığı değişimlerin anlaşılmasında empedans spektroskopisi önemli bir rol oynar. Bu teknik, polarizasyonun elektriksel özelliklerdeki değişimini inceleyerek sistemin elektriksel iletkenliğine dair bilgi sağlar (Alami *et al.* 2019).



Şekil 39. Direnç (R), kapasitans (C) ve Nyquist'e uyan BDGH yapısının şematik diyagramı (Siddick *et al.* 2018)

Empedans ölçümlerinin fit edilmesi durumunda bir BDGH'inde oluşabilecek şematik diyagram Şekil 39'da gösterilmiştir.

Bir güneş hücresinin dinamik cevabı yükün taşınması, yükün depolanması, elektron ve boşluk rekombinasyonu ve arayüzdeki yük aktarımı sürecine dayanmaktadır. Süreçlerin her biri

kendi spesifik durulma zamanlarına sahip olduğu için, BDGH ölçümleri genellikle mHz'den MHz'ye kadar bir frekans aralığında yapılmaktadır (Kıymaz 2019).

I-V ölçümleri, güneş hücrelerindeki elektron taşınımı ve rekombinasyon oranları hakkında sınırlı bilgi sunmaktadır. Yük transfer kinetiğini anlamak için EIS gibi dinamik bir tekniğe ihtiyaç vardır. Bu tez çalışmasında hazırlanan BDGH'lerin cihazın performansı üzerine etkisi ve direnç özelliklerinin incelenmesi amacıyla, hücrelerin EIS ölçümleri ile test edilmiştir.



MATERYAL ve YÖNTEM

Deneysel Yöntem

Bu tez çalışmasında BDGH'lerin bileşenlerinden birisi olan çalışma elektrotu (foto-anot) iki farklı şekilde hazırlanmıştır:

- i. İlk olarak, manyetik saçtırma tekniği ile FTO taban malzemelerine saf titanyum ince filmler hazırlanmış ve ardından anodizasyon yöntemiyle TiO_2 nano gözenekli yapılar oluşturulmuştur. Ayrıca, güç dönüşüm verimliliğine etkisini incelemek amacıyla %1,0 M (Ag^{+1} , Zn^{+2} , Fe^{+3} , Co^{+2} , Ho^{+3} , La^{+3} , Er^{+3} , Yb^{+2}) katkılı TiO_2 nanoporoz (nano-gözenekli) yapılar oluşturulmuş ve I-V ölçümleri ile güç dönüşüm verimi üzerine etkisi tespit edilmiştir.
- ii. İkinci olarak ise, sol-jel yöntemi ile sentezlenen saf TiO_2 pasta ve TiO_2 'ye farklı yüzde oranlarda metal (Ag^{+1} , Zn^{+2} , Fe^{+3} , Co^{+2}) ve nadir toprak elementleri (lantanidler) (Ho^{+3} , La^{+3} , Er^{+3} , Yb^{+2}) katkılayarak FTO taban malzemelerine 'Doctor Blade' tekniği ile ince filmler oluşturulmuş I-V ölçümleriyle güç dönüşüm verimi üzerine etkisi tespit edilmiştir.
- iii. Son olarak güç dönüşüm verimi %1,0 üzerinde çıkan hücrelerde TiCl_4 etkisini incelemek amacıyla I-V ve IPCE ölçümleriyle güç dönüşüm verimi üzerine etkisi tespit edilmiştir.

BDGH'lerin bir diğer bileşeni olan foto-katot için de;

- i. Pt'e alternatif olarak grafen yapılarından olan grafen oksit (GO) ve
- ii. İndirgenmiş grafen oksit (rGO) Hummers Yöntemi ile sentezlenerek

FTO iletken taban malzemelerine 'Doctor Blade' tekniği ile uygulanmıştır.

Işığa duyarlılaştırıcı olarak N-719 boyasına alternatif doğal boya olarak kurutulmuş Hibiskus bitkisinin yapraklarından ekstrakte edilen boya kullanılmıştır. Bu boyalar UV-görünür bölge absorpsiyon spektroskopisi, Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) ile analiz edilmiştir.

Sentezlenen foto-anotlar ve foto-katotların yapısal, morfolojik ve optiksel karakterizasyonu için taramalı elektron mikroskobu (SEM), enerji dağılımlı spektroskopi (EDS), X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), X-ışınları kırınımı (XRD), Raman spektroskopisi, Yüzey Alanı Ölçümü (BET), UV-görünür bölge absorpsiyon spektroskopisi

yöntemleri ile analiz edilmiştir. Oluşturulan tüm BDGH'lerin güç dönüşüm performanslarını değerlendirmek amacıyla güneş simülatörü ile I-V ölçümleri, gelen fotonun elektrik akımına dönüşüm verimi (IPCE) ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) teknikleri kullanılmıştır. Kullanılan malzemeler ve gerçekleştirilen karakterizasyonlarla ilgili tüm ayrıntılar, aşağıdaki başlıklarda sunulmuştur.

BDGH'lerin Hazırlanmasında Kullanılan Kimyasal Malzemeler

Bu tez kapsamında kullanılan kimyasalların listesi Tablo 7'de verilmiştir.

Tablo 7. Bu Tez Kapsamında Kullanılan Kimyasalların Listesi

Kimyasal Adı	Markası	Kullanım Yeri
Flor Katkılı Kalay Oksit Cam (FTO)	Sigma-Aldrich	Foto-anot ve foto-katot elektrot taban malzemeleri
2-propanol	Merck	FTO yıkama
Etanol (Etil alkol)-C ₂ H ₆ O	İsolab	FTO temizleme ve foto-anot hazırlama
3-metoksipropiyonitril-C ₄ H ₇ NO	Sigma-Aldrich	Elektrolit hazırlama
1-bütil-3-metilimidazoyum iyodür	Sigma-Aldrich	
4-tert-bütilpiridin	Acros Organics	
İyot-I ₂	İsolab	
Lityum iyodür hidrat	Acros Organics	
N-719(Di-tetrabütilamoniyum cis-bis(izotiyosiyano)bis(2,2'-bipiridil-4,4'-dikarboksilato)rutenyum(II)	Sigma-Aldrich	Duyarlılaştırıcı
Grafit tozu	Sigma-Aldrich	Foto-katot hazırlama
Sülfürik Asit-H ₂ SO ₄	İsolab	
Sodyum Nitrat-NaNO ₃	İsolab	
Potasyum permanganat-KMnO ₄	Merck	
Hidrojen Peroksit-H ₂ O ₂	İsolab	
SDS (sodyum dodesil sülfat)	Sigma-Aldrich	
Polivinilpirolidon-PVP	Sigma-Aldrich	
Asetik asit-C ₂ H ₄ O ₂	Sigma-Aldrich	Foto-anot hazırlama
Dimetilformamid-DMF	Merck	
Amonyum Florür-NH ₄ F	Merck	
Fosforik asit- H ₃ PO ₄	İsolab	
Etilen glikol (EG)-C ₂ H ₆ O ₂	İsolab	
Titanyum (IV) tetraizopropoksit (TTIP)-C ₁₂ H ₂₈ O ₄ Ti	Sigma-Aldrich	
P25 TiO ₂	Degussa	
TiO ₂ tozu-TiO ₂	Sigma-Aldrich	
Triton-X 100	Afg Bioscience LLC	

Tablo 7. (devamı)

Erbiyum (III) nitrat penta hidrat	Acros Organics
Holmiyum (III) nitrat penta hidrat	Alfa Aesar
Kobalt (II) klorid hegzahidrat	Alfa Aesar
Gümüş nitrat-AgNO ₃	Sigma-Aldrich
Lantanyum (III) nitrat hegzahidrat	Acros Organics
İterbiyum (III) nitrat hidrat-N ₃ O ₉ Yb	abcr
Demir (III) nitrat nanohidrat	Sigma-Aldrich
Çinko nitrat hegzahidrat-N ₂ O ₆ Zn	abcr

Flor Katkılı Kalay Oksit (FTO) Taban Malzemelerinin Hazırlanması

BDGH'lerin alt tabakası olarak FTO iletken camlar kullanılmıştır. Kullanılan FTO'lar 1,5 cm x 2 cm x 2.2 mm boyutlarında 10 ohm/sq dirence sahiptir. Camlar önce deterjanlı su ile yıkanıp durulanmış, daha sonra sırasıyla de-iyonize su ve etanol içinde ultrasonik titreşimli temizleme cihazında 10 dk boyunca bekletilmiştir. Ardından deiyonize su ile durulanan camlar 75° C'de etüvde kurutulmuştur (Gümüş 2019).

Elektrolitin Hazırlanması

BDGH'lerinde sıvı elektrolit kullanılmıştır. Sıvı elektrolit çözeltisi, 3-metoksipropiyonitril çözücüsü içinde; 0,6 M 1-bütül-3-metilimidazoyum iyodür, 0,1 M 4-tert-bütülpiridin, 0,01 M iyot ve 0,1 M lityum iyodür hidratın çözülmesi ve ardından 2 saat boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırılmasıyla hazırlanmıştır.

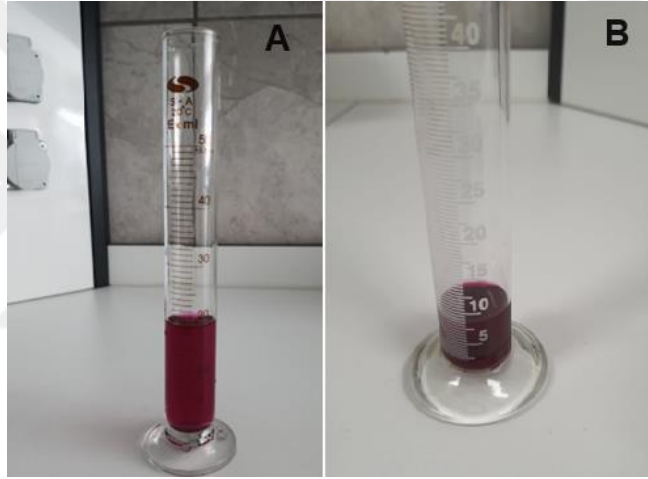
N-719 Boyar Madde Hazırlanması

Ru tabanlı N-719 boyar madde, TiO₂ pastaların ve TiO₂ nano-gözeneklerin duyarlılaştırılmasında kullanılmıştır. N-719 boya çözeltisi 5x10⁻⁴ M'lık etanol içerisinde 1 saat manyetik karıştırıcıda karıştırılmasıyla elde edilmiştir. Boya molekülleri, foto-anotlara işlenmek üzere 24 saat boyunca karanlık bir ortamda bekletilmiştir. Şekil 40'da hazırlanan N-719 boyar madde gösterilmiştir.

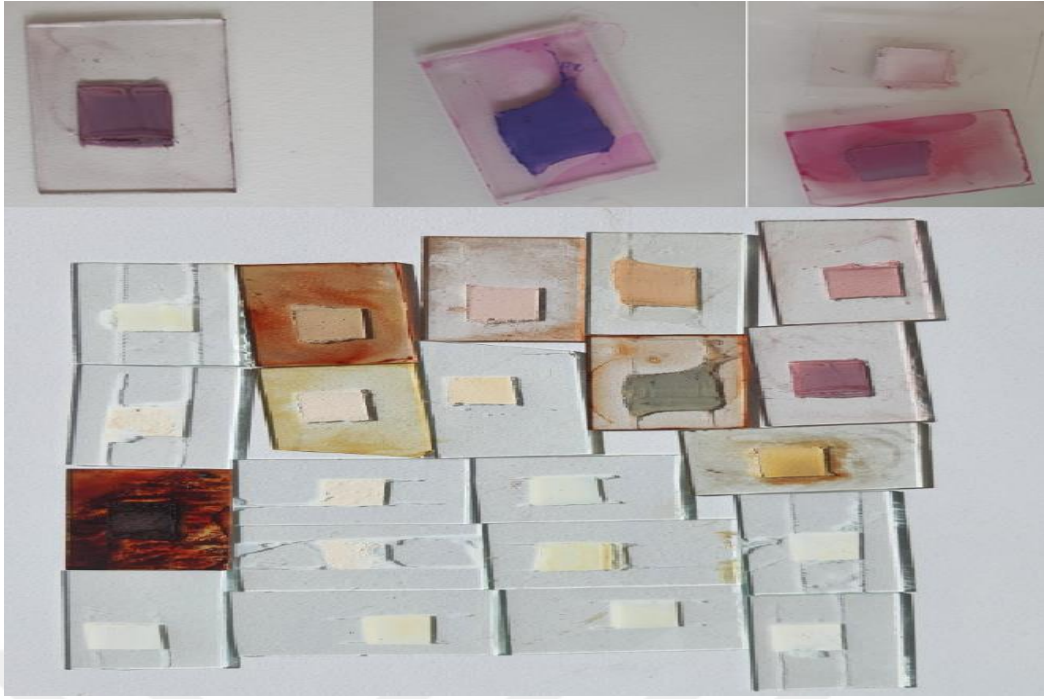
**Şekil 40.** Hazırlanan N-719 boyar maddesi

Hibiskus Bitkisinden Boyar Madde Hazırlanması

Hibiskus bitkisinden boyar madde elde etmek için üç farklı yöntem denenmiş bu yöntemlerle elde edilen boyalar hazırlanan TiO_2 pastalarda 24 saat bekletilerek TiO_2 'ye en yoğun renk veren yöntemi kullanmaya karar verilmiştir. İlk olarak 10 ml etanol içerisinde 15 g hibiskus 24 saat bekletilerek süzölmüştür. İkinci olarak her bir gram hibiskus için etanol: asetik asit: su 10:5:10 (hacim ml %) oranlarıyla hazırlanmıştır. Üçüncü olarak ise tez çalışmasında kullanılan metot şu şekildedir: Hibiskus yaprakları üzerindeki toz ve kirlerin uzaklaştırılması için de-iyonize su ile yıkandıktan sonra kurutulmuştur. Daha sonra boyutları küçöltmek için öğötmöştür. 20 ml etanol içerisinde 2 g hibiskus 24 saat bekletildikten sonra süzölmöştür. Ardından 60°C 'de etöv cihazında 6 ml'ye kadar konsantre edilmiştir. Etöv öncesi ve sonrası ekstrakte edilen hibiskus Şekil 41'de gösterilmiştir. Yapılan denemelere ait görseller Şekil 42'da verilmiştir (Taya *et al.* 2016; Richhariya and Kumar 2018).



Şekil 41. A: etöv öncesi B: etöv sonrası hibiskus boyaları

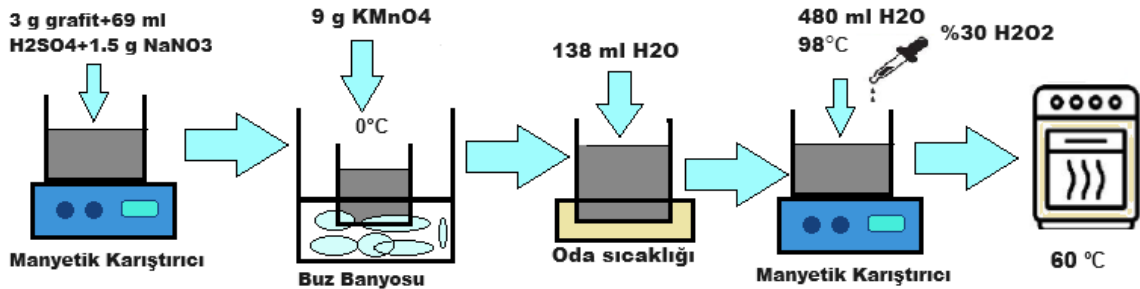


Şekil 42. Hibiskus boyar madde denemelerine ait görüntü

Foto-Katotların (Karşıt Elektrot) Hazırlanması

Grafen oksit (GO) sentezi

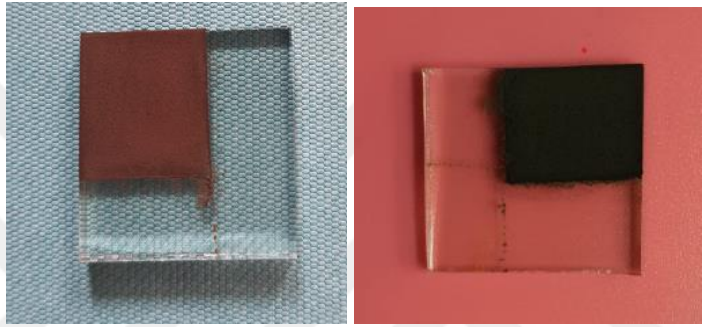
Grafen oksit, Hummers Yöntemine göre sentezlenmiştir. 3 g grafit tozu, 69 mL H_2SO_4 ve 1,5 g $NaNO_3$ erlen içerisinde karıştırılmıştır. Çözelti sıcaklığının $0\text{ }^{\circ}C$ 'ye inmesi için çözeltinin hazırlandığı erlen bir buz banyosu içerisine yerleştirilmiştir. Sıcaklık $0\text{ }^{\circ}C$ düştükten sonra 3'er g $KMnO_4$ toplam 9 g olacak şekilde çözelti içerisine ilave edilmiştir. $KMnO_4$ ilavesi bittikten sonra çözelti buz banyosu içerisinden çıkarılarak sıcaklığının oda sıcaklığına gelene kadar bekletilmiştir. Daha sonra 138 ml de-iyonize su ilavesi yapılmış ve ardından $98\text{ }^{\circ}C$ 'de 15 dakika karıştırıldıktan sonra 480 ml de-iyonize su ilavesi yapılmıştır. Çözeltinin rengi kahverengiden sarıya dönüşüne kadar %30'luk H_2O_2 damlatılarak oksitleme işlemi tamamlanmıştır. pH dengesini sağlamak amacıyla, pH değeri 7 olana kadar elde edilen grafen oksit birkaç kez de-iyonize su ile yıkanmıştır. Ardından çözelti süzülerek $60\text{ }^{\circ}C$ 'lik etüvde kurutulmuştur (Birhan 2019). Şekil 43'de GO sentezleme prosedürü gösterilmiştir.



Şekil 43. GO sentezleme prosedürü

Grafen oksit ince filmlerin hazırlanması

Hummers Yöntemine göre sentezlenen grafen oksitten 0,44 g, %1,0 (w/w) SDS (sodyum dodesil sülfat) ve 20 ml de-iyonize su 1 saat ultrasonik olarak dispers edilmiştir. Daha sonra manyetik karıştırıcıda 1 saat karıştırılmıştır. Grafen-PVP ince filmi için, macunda grafenin yeniden toplanmasını önlemek için %1,0 (w/w) PVP ilave edildi ve 1 saat daha karıştırıldı. Grafen-PVP pasta 50 °C de kontrollü bir şekilde kurumaya bırakılmıştır. Son olarak, grafen-PVP macunu, temizlenmiş FTO taban malzemeleri dört kenarı polimer bant ile 1 cm²'lik bir alan olacak şekilde bantlandıktan sonra 'Doctor Blade' yöntemi ile kaplanarak ve 350 °C'de 15 dk tavlannmıştır (Li *et al.* 2012). Şekil 44'de FTO üzerine 'Doctor-Blade' yöntemi ile Grafen Oksit ince film uygulaması gösterilmiştir.



Şekil 44. FTO üzerine 'Doctor-Blade' yöntemi ile GO ince film uygulaması

İndirgenmiş grafen oksit (rGO) sentezlenmesi

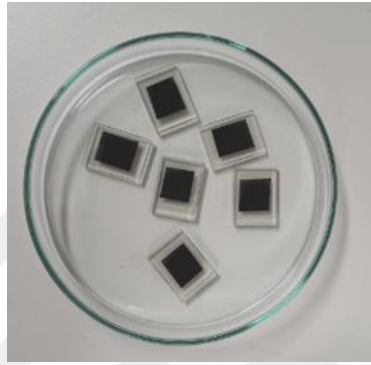
400 ml DMF içerisinde 0,8 g grafen oksit tozu ultrasonikasyonda çözündürüldükten sonra 6 saat reflux işlemi gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan çözelti süzöldükten sonra etanol ve de-iyonize su ile yıkanarak 60 °C'lik etüvde kurutulmuştur (Birhan 2019). Şekil 45'de reflux işlemine ait görüntü gösterilmiştir.



Şekil 45. rGO sentezi için yapılan reflux işlemi görüntüsü

İndirgenmiş grafen oksit ince filmlerin hazırlanması

Sentezlenen rGO 0,22 g, %1 (w/w) SDS (sodyum dodesil sülfat) ve 10 ml de-iyonize su 1 saat ultrasonik olarak dispers edilmiştir. Daha sonra manyetik karıştırıcıda 1 saat karıştırılmıştır. rGO ince filmi için, macunda grafenin yeniden toplanmasını önlemek için % 1,0 (w/w) PVP ilave edildi ve 1 saat daha karıştırıldı. rGO pasta 50 °C de kontrollü bir şekilde kurumaya bırakılmıştır. Son olarak, rGO macunu, temizlenmiş FTO taban malzemeleri dört kenarı polimer bant ile 1 cm²'lik bir alan olacak şekilde bantlandıktan sonra 'Doctor Blade' yöntemi ile kaplanarak 350 °C'de 15 dk tavlansmıştır (Li *et al.* 2019). Şekil 46'da uygulaması yapılan ince film rGO gösterilmiştir.



Şekil 46. 'Doctor Blade' uygulaması yapılmış rGO

Foto-Anotların (Çalışma Elektrotları) Hazırlanması

FTO taban malzemeleri üzerine manyetik saçtırma tekniği ile titanyum filmlerin biriktirilmesi

Manyetik saçtırma tekniği, kaplama yapılacak altlık malzemenin vakumlu bir kabine yerleştirilip, yüksek enerji ile iyonize reaktif gazlardan oluşan plazma ile kaplanmasını içerir. Bu teknik, katı haldeki hedef malzemenin yüksek enerji ile plazma durumuna getirilip, kaplanacak malzemenin yüzeyine kontrollü bir şekilde yapıştırılması süreci esasına dayanmaktadır. BDGH'lerinin foto-anotunda şeffaf TiO₂ nano-gözenekler elde etmek amacıyla anodizasyon tekniğinden önce FTO üzerine saf titanyum ince film kaplamanın yapılması gerekmektedir. Bunun için manyetik saçtırma tekniği ile FTO iletken cam üzerine 3 µm kalınlığında saf titanyum filmler elde edilmesi hedeflenmiştir. Deneysel çalışmalar, Şekil 47'de gösterilen Doğu Anadolu Yüksek Teknoloji Araştırma Merkezi (DAYTAM) ISO 7 sınıfındaki temiz odasında bulunan ve Vaksis şirketinden temin edilen PVD MIDAS 3M saçtırma sistemi ile gerçekleştirilmiştir. Sistemin görseli şekilde verilmiştir. Manyetik saçtırma tekniğinde, Ti filmler 99.99 % saflıkta Ti targetten DC ve RF Manyetik Saçtırma kullanılarak FTO cam üzerine 3 farklı deneme sonucunda 3 µm titanyum film kalınlığına ulaşılmıştır.



Şekil 47. Manyetik saçırma sistemi. (1) Altlık ısıtıcı PID kontrolcüsü (2) Bilgisayar açma/kapama butonu (3) DC güç kaynağı (4) Ana şalter (5) Başlatma durdurma butonları (6) Acil durdurma butonu (7) Kontrol ünitesinin monitörü (8) Plazma kontrol penceresi (9) (Yıldız 2023)

Biriktirme Deneme 1: Püskürtme odası, argon gazı verilmeden önce 6.2×10^{-2} Torr basınca kadar pompalandı. Püskürtme işlemi saf Argon gazında (100 sccm) çalıştırıldı. RF 'de pozisyon set %35, anlık pozisyon %100, basınç set 5×10^{-3} de, çalışma basıncı 120 W ve sıcaklık 200°C de tutulmuştur. Titanyum biriktirme süresi de 310 dk olarak belirlenmiştir.

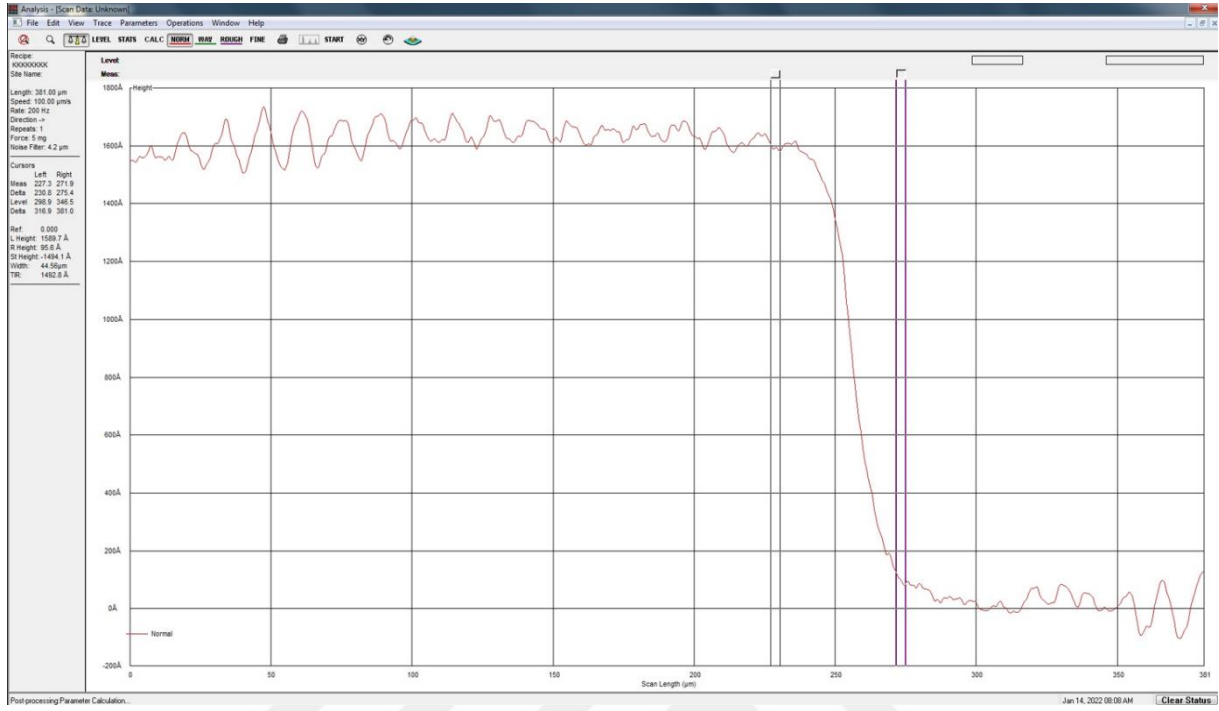
Biriktirme Deneme 2: Püskürtme odası, argon gazı verilmeden önce 6.4×10^{-3} Torr basınca kadar pompalandı. Püskürtme işlemi saf Argon gazında (75 sccm) çalıştırıldı. DC 'de pozisyon set %35, anlık pozisyon %100, basınç set 5×10^{-3} de ve çalışma basıncı 100 W da tutulmuştur. Titanyum biriktirme süresi de 60 dk olarak belirlenmiştir.

Biriktirme Deneme 3: Püskürtme odası, argon gazı verilmeden önce 6.4×10^{-3} Torr basınca kadar pompalandı. Püskürtme işlemi saf Argon gazında (75 sccm) çalıştırıldı. DC 'de pozisyon set %35, anlık pozisyon %100, basınç set 5×10^{-3} de ve çalışma basıncı 100 W da tutulmuştur. Titanyum biriktirme süresi de 7,5 saat olarak belirlenmiştir. Şekil 48'de $3 \mu\text{m}$ titanyum film kalınlığına ulaşılan Ti kaplı FTO görüntüsü gösterilmiştir.

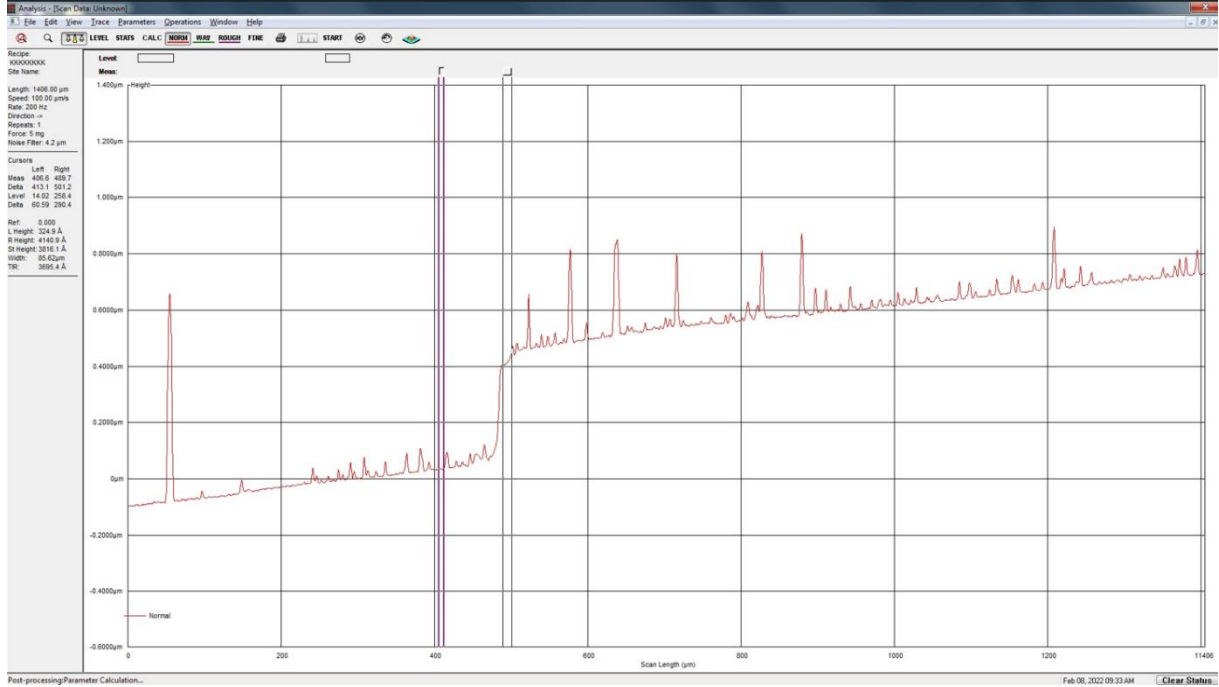


Şekil 48. Manyetik Saçırma yöntemi ile Titanyum kaplanan FTO

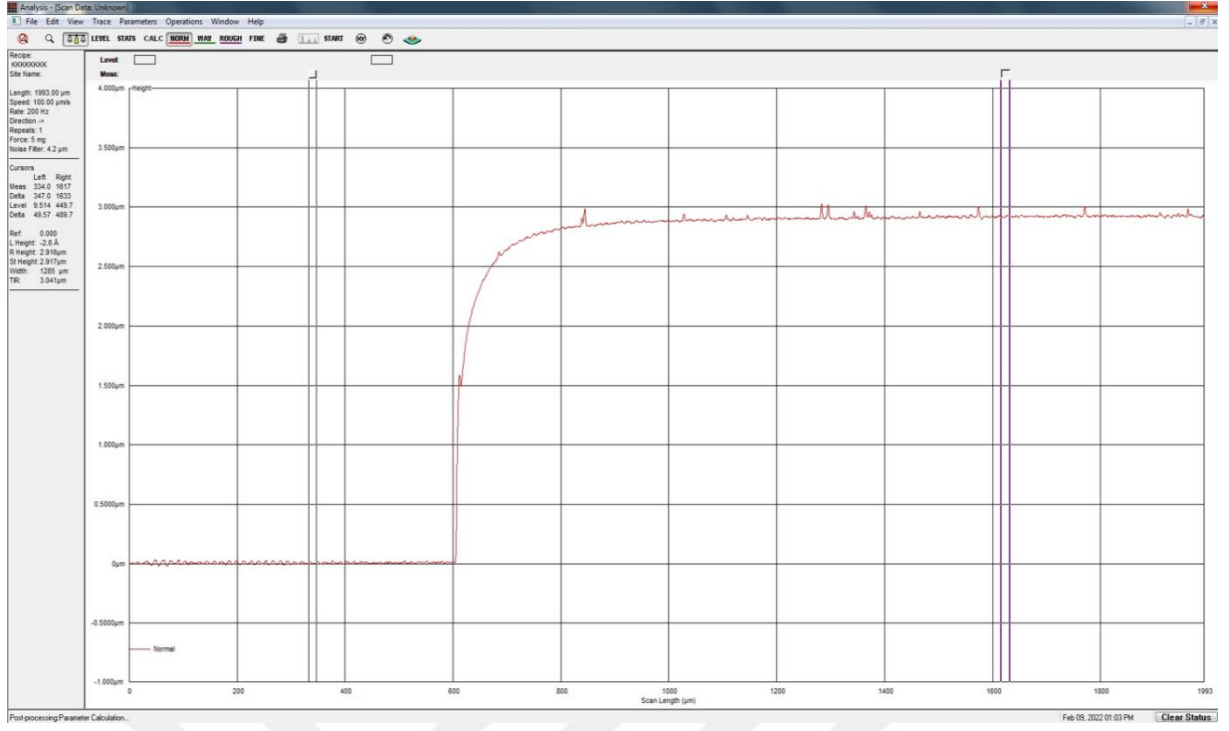
Biriktirme yapılan ince Ti film kalınlıkları Dokunarak Taramalı Profilometre (Kla Tencor Stylus Profiler P7) cihazı ile ölçülmüştür. Aşağıda Şekil 49, 50 ve 51’de sonuçları verilmiştir.



Şekil 49. 1 numaralı Ti biriktirme yapılan numunenin profilometre sonuçları



Şekil 50. 2 numaralı Ti biriktirme yapılan numunenin profilometre sonuçları



Şekil 51. 3 numaralı Ti biriktirme yapılan numunenin profilometre sonuçları

Tablo 8. Manyetik Püskürtme Yöntemi ile Elde Edilen Ti Film Kalınlık Sonuçları

Biriktirme Deneme No	Ti Film Kalınlığı
1	0.149 µm
2	0.382 µm
3	2.917 µm

Farklı Manyetik Saçırma (VAKSIS Sputter) cihazında 100 nm kalınlığında saf titanyum kaplama yapılmıştır. Kaplama şartları: Argon 16.4 sccm, 200 W, valf pozisyon %100 basınç 2,9 mTorr, sıcaklık 200 °C, kaplama hızı 0.6, dönme hızı 10, kaplama süresi 30 dk olarak belirlenmiştir. Bu şartlarda oluşturulan numuneler anodizasyon işleminin 10, 11 ve 12. denemelerinde kullanılmıştır.

Anodizasyon yöntemi ile FTO taban malzemesi üzerinde TiO₂ nanotüp dizilerinin hazırlanması

Ti film biriktirme işleminde yaklaşık 3 µm kalınlığına ulaşan Biriktirme Deneme 3 örneklerine TiO₂ nanotüp üretmek amacıyla farklı şartlarda anodizasyon işlemi uygulanmıştır.

Anodizasyon Deneme 1’de, Ti biriktirme yapılan taban malzemesi, 0,14 M NH₄F ve 0,5 M fosforik asit (H₃PO₄) içeren 400 ml’lik çözeltiye daldırıldı. Anotta Ti kaplı FTO, katotta ise Pt kullanılan sistemde anot ve katot arası mesafe 2 cm de tutulmuştur. FTO’da Ti filmi anotlamak için 20 V’luk voltaj 500 rpm manyetik karıştırma hızında uygulanmıştır.

Anodizasyon süresi 1 saat olarak belirlenmiştir. Numune, deiyonize su ile yıkanıp, etüvde 105 °C sıcaklıkta 1 saat kurutulduktan sonra, anataz TiO₂ 500 °C de 3 saat kalsinasyon yapılmıştır.

Anodizasyon Deneme 2’de, Ti biriktirme yapılan taban malzemesi, 0,14 M NaF ve 0,5 M fosforik asit içeren 400 ml’lik çözeltiye daldırıldı. Anotta Ti kaplı FTO, katotta ise Pt kullanılan sistemde anot ve katot arası mesafe 3 cm de tutulmuştur. FTO’da Ti filmi anotlamak için 20 V’luk voltaj 100 rpm manyetik karıştırma hızında uygulanmıştır. Anodizasyon süresi 1 saat olarak belirlenmiştir. Numune, deiyonize su ile yıkanıp, etüvde 105 °C sıcaklıkta 1 saat kurutulduktan sonra, anataz TiO₂ 500 °C de 3 saat kalsinasyon yapılarak elde edilmiştir.

Anodizasyon Deneme 3’de, Ti biriktirme yapılan taban malzemesi, %0,6 (w/w) NH₄F ve %2 (vol) H₂O içeren 100 ml’lik etilen glikol çözeltisine daldırıldı. Anotta Ti kaplı FTO, katotta Pt kullanılan sistemde anot ve katot arası mesafe 4 cm de tutulmuştur. FTO’da Ti filmi anotlamak için 30 V’luk voltaj 100 rpm manyetik karıştırma hızında uygulanmıştır. Anodizasyon süresi 1,5 saat olarak belirlenmiştir. Numuneler deiyonize su ile yıkanıp, sonra oda sıcaklığında 1,5 saat kurutulduktan sonra, anataz TiO₂ 450 °C de 2 saat kalsinasyon yapılarak elde edilmiştir.

Anodizasyon Deneme 4’de, Ti biriktirme yapılan taban malzemesi, %0,6 (w/w) NH₄F, %2 (vol) H₂O içeren 100 ml’lik etilen glikol çözeltisine daldırıldı. Anotta Ti kaplı FTO katotta Pt kullanılan sistemde anot ve katot arası mesafe 4 cm de tutulmuştur. FTO’da Ti filmi anotlamak için 30 V’luk voltaj 100 rpm manyetik karıştırma hızında uygulanmıştır. Anodizasyon süresi 3 saat olarak belirlenmiştir. Numuneler deiyonize suda yıkandıktan sonra 1,5 saat oda sıcaklığında kurutulduktan sonra, anataz TiO₂ 450 °C de 2 saat kalsinasyon yapılarak elde edilmiştir. BDGH’lerinde TiO₂ nanogözenekleri oluştururken bu prosedür kullanılmıştır.

Anodizasyon Deneme 5’de, Ti biriktirme yapılan taban malzemesi, 0,27 M NH₄F, 1 M fosforik asit (H₃PO₄), %10 (vol) H₂O ve %90 (vol) etilen glikol içeren 100 ml’lik çözeltiye daldırıldı. Anotta Ti kaplı FTO katotta Pt kullanılan sistemde anot ve katot arası mesafe 3,5 cm de tutulmuştur. FTO’da Ti filmi anotlamak için 30 V’luk voltaj 100 rpm manyetik karıştırma hızında uygulanmıştır. Anodizasyon süresi 4 saat olarak belirlenmiştir. Numuneler deiyonize suda yıkandıktan sonra oda sıcaklığında 30 dk kurutulduktan sonra, anataz TiO₂ 450 °C 2 saat de kalsinasyon yapılarak elde edilmiştir.

Anodizasyon Deneme 6’da Ti biriktirme yapılan taban malzemesi, 0,27 M NH₄F, 1 M fosforik asit (H₃PO₄), %10 (vol) H₂O ve %90 (vol) etilen glikol içeren 100 ml’lik çözeltiye daldırıldı. Anotta Ti kaplı FTO katotta Pt kullanılan sistemde anot ve katot arası mesafe 3,5 cm de tutulmuştur. FTO’da Ti filmi anotlamak için 30 V’luk voltaj 250 rpm manyetik karıştırma

hızında uygulanmıştır. Anodizasyon süresi 3 saat olarak belirlenmiştir. Numuneler deiyonize suda yıkandıktan sonra, oda sıcaklığında 95 dk kurutulduktan sonra, anataz TiO_2 450 °C de 2 saat kalsinasyon yapılarak elde edilmiştir.

Anodizasyon Deneme 7’de Ti biriktirme yapılan taban malzemesi, %0,6 (w/w) NH_4F , %2 (vol) H_2O içeren 100 ml’lik etilen glikol çözeltisine daldırıldı. Anotta Ti kaplı FTO katotta Pt kullanılan sistemde anot ve katot arası mesafe 3 cm de tutulmuştur. FTO’da Ti filmi anotlamak için 30 V’luk voltaj 250 rpm manyetik karıştırma hızında uygulanmıştır. Anodizasyon süresi 75 dk olarak belirlenmiştir. Numuneler deiyonize suda yıkandıktan sonra 30 dk oda sıcaklığında kurutulduktan sonra, anataz TiO_2 450 °C de 2 saat kalsinasyon yapılarak elde edilmiştir.

Anodizasyon Deneme 8’de Ti biriktirme yapılan taban malzemesi, EG: NH_4F : H_2O ağırlıkça 97,7:0,3:2 oranlarında 80 ml çözelti hazırlanmıştır. Anotta Ti kaplı FTO katotta Pt kullanılan sistemde anot ve katot arası mesafe 3,5 cm de tutulmuştur. FTO’da Ti filmi anotlamak için 30 V’luk voltaj 100 rpm manyetik karıştırma hızında uygulanmıştır. Anodizasyon süresi 40 dk olarak belirlenmiştir. Numuneler 2-propanol ve deiyonize suda yıkandıktan sonra 30 dk oda sıcaklığında kurutulduktan sonra, anataz TiO_2 450 °C de 4 saat kalsinasyon yapılarak elde edilmiştir.

Anodizasyon Deneme 9’de Ti biriktirme yapılan taban malzemesi, EG: NH_4F : H_2O ağırlıkça 97,7:0,3:2 oranlarında 80 ml çözelti hazırlanmıştır. Anotta Ti kaplı FTO katotta Pt kullanılan sistemde anot ve katot arası mesafe 3,5 cm de tutulmuştur. FTO’da Ti filmi anotlamak için 30 V’luk voltaj 100 rpm manyetik karıştırma hızında uygulanmıştır. Anodizasyon süresi 10 dk olarak belirlenmiştir. Numuneler 2-propanol ve deiyonize suda yıkandıktan sonra 30 dk oda sıcaklığında kurutulduktan sonra, anataz TiO_2 450 °C de 4 saat kalsinasyon yapılarak elde edilmiştir.

Anodizasyon Deneme 10’da Ti biriktirme yapılan taban malzemesi, 0,2 M NH_4F , %2 (vol) H_2O 80 ml’lik etilen glikol içeren çözeltisine daldırıldı. Anotta Ti kaplı FTO katotta Pt kullanılan sistemde anot ve katot arası mesafe 2 cm de tutulmuştur. FTO’da Ti filmi anotlamak için 30 V’luk voltaj 100 rpm manyetik karıştırma hızında uygulanmıştır. Anodizasyon süresi 1 saat olarak belirlenmiştir. Numuneler 2-propanol ve deiyonize suda yıkandıktan sonra oda sıcaklığında kurutulduktan sonra, anataz TiO_2 450 °C 2 saat de kalsinasyon yapılarak elde edilmiştir.

Anodizasyon Deneme 11’da 100 nm kalınlığında Ti biriktirme yapılan taban malzemesi, 0,2 M NH_4F , %2 (vol) H_2O 80 ml’lik etilen glikol içeren çözeltisine daldırıldı. Anotta Ti kaplı FTO katotta Pt kullanılan sistemde anot ve katot arası mesafe 2 cm de tutulmuştur. FTO’da Ti

filmi anotlamak için 30 V'luk voltaj 300 rpm manyetik karıştırma hızında uygulanmıştır. Anodizasyon süresi 10 dk olarak belirlenmiştir. Numuneler deiyonize suda yıkandıktan sonra oda sıcaklığında kurutulduktan sonra, anataz TiO_2 450 $^{\circ}\text{C}$ de 2 saat kalsinasyon yapılarak elde edilmiştir.

Anodizasyon Deneme 12'de 100 nm kalınlığında Ti biriktirme yapılan taban malzemesi, 0,2 M NH_4F , %2 (vol) H_2O 80 ml'lik etilen glikol içeren çözeltisine daldırıldı. Anotta Ti kaplı FTO katotta Pt kullanılan sistemde anot ve katot arası mesafe 2 cm de tutulmuştur. FTO'da Ti filmi anotlamak için 30 V'luk voltaj 300 rpm manyetik karıştırma hızında uygulanmıştır. Anodizasyon süresi 5 dk olarak belirlenmiştir. Numuneler deiyonize suda yıkandıktan sonra oda sıcaklığında kurutulduktan sonra, anataz TiO_2 450 $^{\circ}\text{C}$ de 2 saat kalsinasyon yapılarak elde edilmiştir.

Anodizasyon Deneme 13'de 100 nm kalınlığında Ti biriktirme yapılan taban malzemesi, 0,2 M NH_4F , %2 (vol) H_2O 80 ml'lik etilen glikol içeren çözeltisine daldırıldı. Anotta Ti kaplı FTO katotta Pt kullanılan sistemde anot ve katot arası mesafe 2 cm de tutulmuştur. FTO'da Ti filmi anotlamak için 30 V'luk voltaj 300 rpm manyetik karıştırma hızında uygulanmıştır. Anodizasyon süresi 15 dk olarak belirlenmiştir. Numuneler deiyonize suda yıkandıktan sonra oda sıcaklığında kurutulduktan sonra, anataz TiO_2 450 $^{\circ}\text{C}$ de 2 saat kalsinasyon yapılarak elde edilmiştir.

BDGH'lerin çalışma elektrotunda şeffaf TNT yapıları oluşturmak için yapılmış olan anodizasyon yönteminin farklı çalışma şartları aşağıdaki Tablo 9'da özetlenmiştir:

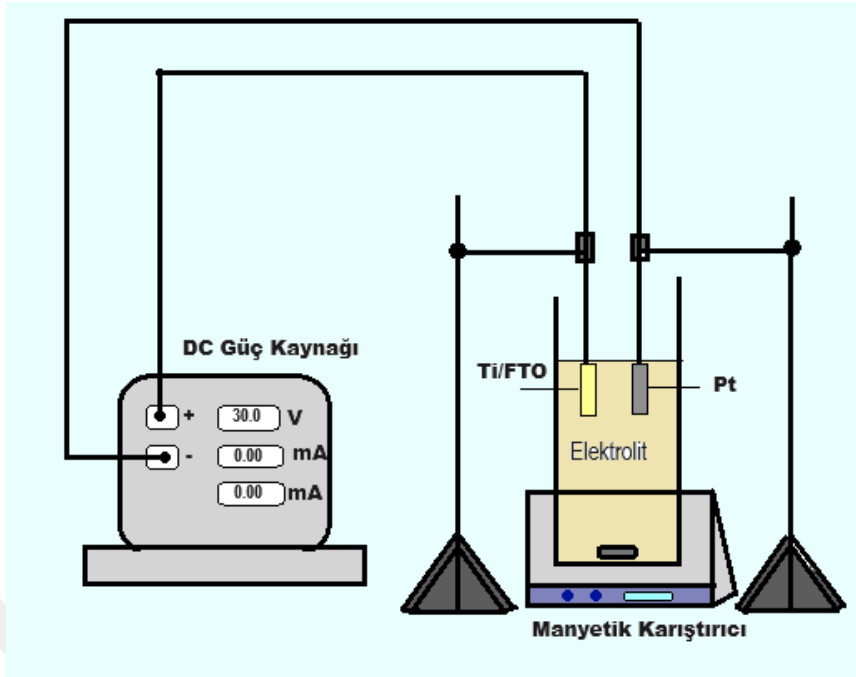
Tablo 9. BDGH'lerin Çalışma Elektrotunda Şeffaf TNT Yapıları Oluşturmak İçin Yapılmış Olan Anodizasyon Yönteminin Farklı Çalışma Şartları

Deneme no	Ti Kalınlık	Anodizasyon çözeltisi	Çalışma voltajı (V)	Anodizasyon süresi	Anot ve katot arası mesafe (cm)	Karıştırma hızı (rpm)	Kalsinasyon sıcaklığı ve süresi
1	3 µm	0,14 M NH ₄ F, 0,5 M H ₃ PO ₄ 400 ml'lik çözelti	20	1 saat	2	500	500 °C 3 Saat
2	3 µm	0,14 M NaF, 0,5 M H ₃ PO ₄ 400 ml'lik çözelti	20	1 saat	3	100	500 °C 3 Saat
3	3 µm	%0,6 (w/w) NH ₄ F, %2 (vol) H ₂ O 100 ml'lik EG çözelti	30	1,5 saat	4	100	450 °C 2 Saat
4	3 µm	%0,6 (w/w) NH ₄ F, %2 (vol) H ₂ O 100 ml'lik EG çözelti	30	3 saat	4	100	450 °C 2 Saat
5	3 µm	0,27 M NH ₄ F, 1 M H ₃ PO ₄ , %10 (vol) H ₂ O ve %90 (vol) EG 100 ml'lik çözelti	30	4 saat	3,5	100	450 °C 2 Saat
6	3 µm	0,27 M NH ₄ F, 1 M H ₃ PO ₄ , %10 (vol) H ₂ O ve %90 (vol) EG 100 ml'lik çözelti	30	3 saat	3,5	250	450 °C 2 Saat
7	3 µm	%0,6 (w/w) NH ₄ F, %2 (vol) H ₂ O 100 ml'lik EG çözelti	30	75 dk	3	250	450 °C 2 Saat
8	3 µm	EG: NH ₄ F: H ₂ O ağırlıkça 97,7:0,3:2 80 ml çözelti	30	40 dk	3,5	100	450 °C 4 Saat

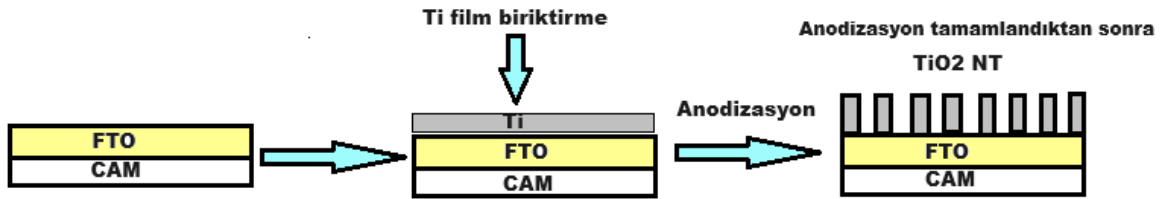
Tablo 9. (devamı)

9	3 µm	EG: NH ₄ F: H ₂ O ağırlıkça 97,7:0,3:2 80 ml çözelti	30	10 dk	3,5	100	450 °C 4 Saat
10	3 µm	0,2 M NH ₄ F, %2 (vol) H ₂ O 80 ml'lik EG çözelti	30	1 saat	2	100	450 °C 2 Saat
11	100 nm	0,2 M NH ₄ F, %2 (vol) H ₂ O 80 ml'lik EG çözelti	30	10 dk	2	300	450 °C 2 Saat
12	100 nm	0,2 M NH ₄ F, %2 (vol) H ₂ O 80 ml'lik EG çözelti	30	5 dk	2	300	450 °C 2 Saat
13	100 nm	0,2 M NH ₄ F, %2 (vol) H ₂ O 80 ml'lik EG çözelti	30	15 dk	2	300	450 °C 2 Saat

Şekil 52’de anodizasyon düzeneği ve Şekil 53’de ise şeffaf TNT üretimi için gerçekleştirilen adımlar şematik gösterilmiştir.



Şekil 52. Anodizasyon sistemi şematik gösterimi



Şekil 53. FTO taban malzemesi üzerinde TiO_2 nanotüp üretim adımlarının şematik görünümü

Titanyum folyo ve levha anodizasyonu üzerine birçok bilim insanı kapsamlı çalışmalar yapmıştır. Ancak son zamanlarda bu çalışmalar, ince titanyum filmlerin fonksiyonel taban malzemesi üzerine biriktirilmesine doğru genişletilmiştir. Çünkü opak titanyum filmler, bazı optik-elektrik cihazların, özellikle de elektrokromik cihazlar veya şeffaf TCO elektrotlarının gerekli olduğu güneş hücrelerinin kullanımını sınırlamaktadır. Titanyum filmin kalitesi ve takip eden anotlama koşulları, TNT oluşum süreci açısından büyük önem taşımaktadır. Taban malzemesi ve titanyum filmlerin stres uyumu, biriktirme yöntemi, kaplama sıcaklığı ve filmlerin kalınlığı gibi tüm faktörler, filmler üzerinde etkili olup anodizasyon sürecini de etkilemektedir. Anodizasyon yöntemiyle TNT dizilerini hazırlarken, başlangıç taban malzemesi olarak titanyum filmlerin kalitesi ve taban malzemesine yapışmaları, üretim sürecinde önemli rol oynamaktadır. Bu tez çalışmasında şeffaf TNT dizilerinin düzgün sıralı, yüzeye dik şekilde oluşturulması hedeflenmiştir. Bu süreci etkileyen birçok parametre olduğu

için çalışma prosedürünü optimize edebilmek için birçok deneme yapılması gerekmektedir. Bu tezin araştırma bulguları ve tartışma bölümlerinde verilen SEM görüntülerinde şeffaf TNT'ler yerine şeffaf TiO₂ nanogözenek (nano poroz) yapıların oluştuğu gösterilmiştir.

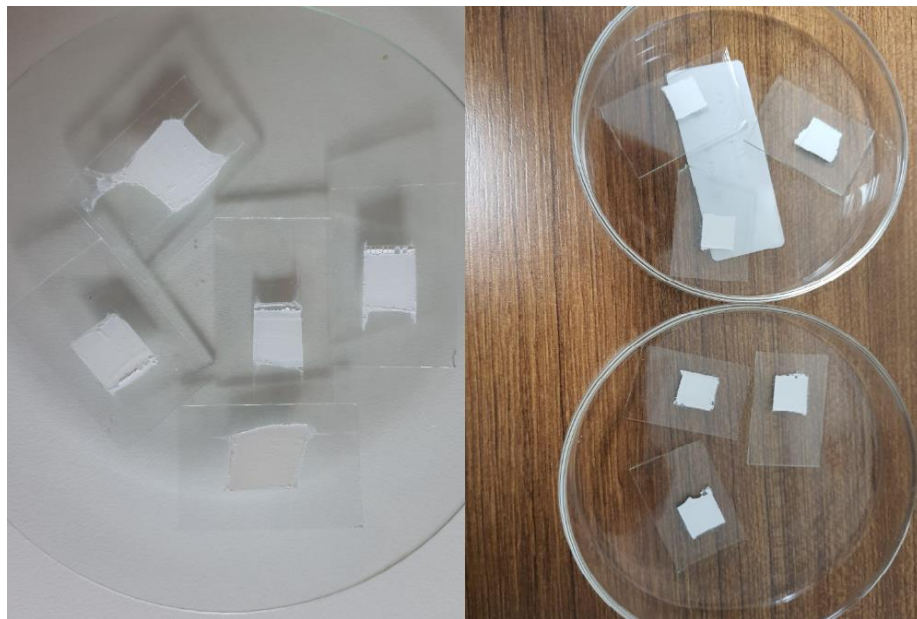
Saf ve Katkılı TiO₂ Çözeltilerinin Sol-Jel Yöntemi ile Sentezlenmesi

Çalışma elektrotunda şeffaf TiO₂ nanogözeneklerin kullanıldığı BDGH'lerinde istenilen düzeyde güç dönüşüm verimliliği elde edilemediği için alternatif olarak foto-anotta TiO₂ pasta kullanılmıştır. TiO₂ pasta hazırlamak için birak deneme yapılmıştır. Yüzeyde pürüzsüz şekilde uygulanabilecek, yüzeyden akmayacak dolayısıyla yüzeye en iyi tutunan metodu bulmak için farklı yöntemler denenmiştir. Aşağıda TiO₂ pasta hazırlamak için kullanılan yöntemler verilmiştir:

Deneme 1: 3,8 ml etanol ve 0,16 ml titanyum (IV) tetraizopropoksit 30 dk manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Daha sonra 1 g Degusa P25 TiO₂ tozu eklenerek 10 dk karıştırılır. FTO yüzeyi temizlendikten sonra 'Doctor Blade' tekniği uygulandıktan sonra 120 °C'de 10 dk kurutulur. Ardından 450 °C'de 1 saat kalsinasyon yapılmıştır.

Deneme 2: 3 g TiO₂ tozu 3 ml 0,035 M asetik asit ile mortar havanda ezildikten sonra yüzeyi temizlenen FTO taban malzemesine 'Doctor Blade' tekniği ile uygulandıktan sonra 45 dk 450 °C'de kalsinasyon yapılmıştır.

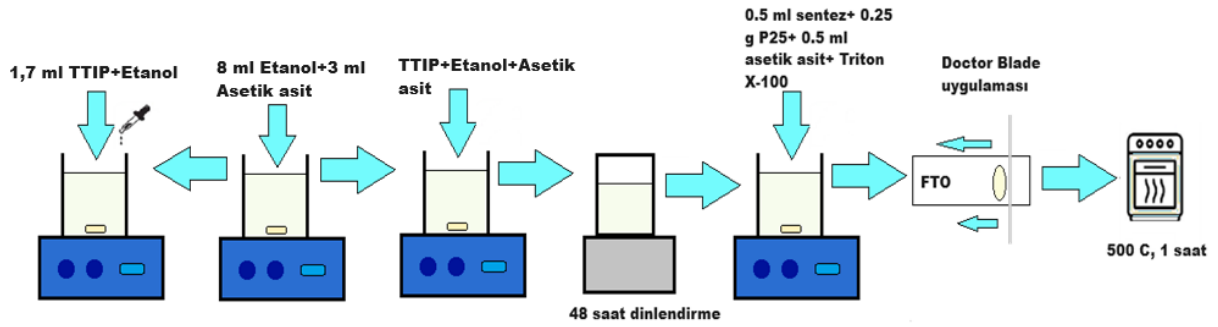
Deneme 3: 0,24 g TiO₂ tozu 4 ml etanol içerisinde çözülerek hazırlanmıştır. Yüzeyi temizlenen FTO taban malzemesine 'Doctor Blade' tekniği ile uygulandıktan sonra 450 °C'de 1 saat kalsinasyon yapılmıştır. şekil 54'de farklı metotlarda denemeler yapılan TiO₂ pastanın 'Doctor Blade' uygulaması gösterilmiştir.



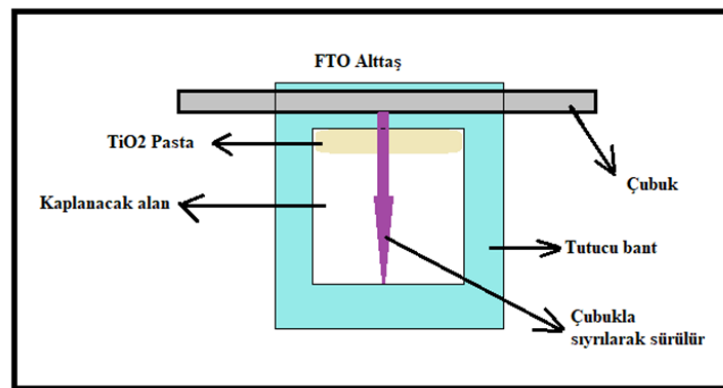
şekil 54. Farklı TiO₂ pasta denemelerine ait görüntü

Tez çalışmasında kullandığımız sol-jel yöntemi ile sentezlenen TiO_2 pasta yöntemi şöyledir:

Saf ve katkılı TiO_2 sentezler iki aşamada yapılmıştır. İlk aşamasında 1,7 ml titanyum tetra izopropoksit (TTIP) etanol içerisinde karıştırılmıştır. İkinci aşamasında 8 ml etanol ve 3 ml asetik asit konularak ilk aşamada hazırlanan karışıma damla damla ilave edilmiştir. Katkılı TiO_2 sentezler için bu aşamada katılanacak element % M miktarı kadar belirlenerek eklenmiştir. Daha sonra bu karışım karıştırıldıktan sonra 48 saat dinlendirmeye bırakılmıştır. TiO_2 pastaların hazırlanması aşamasında 0,5 ml 48 saat dinlendirilmiş sentez, 0,25 g P25 TiO_2 tozu, 0,5 ml asetik asit ve birkaç damla Triton-X 100 konulmuştur. Oluşturulan karışım manyetik karıştırıcıda karıştırıldıktan sonra elde edilen TiO_2 pasta temizlenmiş olan FTO taban malzemesi dört kenarı polimer bant ile 1 cm^2 'lik bir alan olacak şekilde bantlandıktan sonra 'Doctor Blade' tekniği ile uygulanmıştır. Ardından 500 $^{\circ}\text{C}$ 'de 1 saat kalsinasyon yapılmıştır. Şekil 55'de sol-jel yöntemi ile TiO_2 macun hazırlama prosedürü, Şekil 56'de Doctor Blade' ile TiO_2 Kaplanması ve Şekil 57'de sentezlenen saf ve katkılı TiO_2 sol-jeller gösterilmiştir.



Şekil 55. Sol-jel yöntemi ile TiO_2 pasta hazırlama prosedürü



Şekil 56. 'Doctor Blade' (Sıyırma Yöntemi) ile TiO_2 kaplanması



Şekil 57. Sentezlenen saf ve katkılı TiO_2 sol-jellerin görüntüsü

Güneş Hücrelerinin Oluşturulması

N-719 veya hibiskustan elde edilen duyarlılaştırıcılar ile adsorplanmış foto-anotlar üzerine sıvı elektrolit damlatıldıktan sonra GO veya rGO ile kaplanmış foto-katotlar yüzeyleri birbirine bakacak şekilde sandviç geometrisinde klipslenmiştir. Foto-anot ve foto-katot arasına 60 μm kalınlığındaki dolgu maddesi Surlyn yerleştirilmiştir. İki elektrotun bir kısmı I-V, EIS ve IPCE ölçümleri için boş bırakılmıştır. Şekil 58’de Hibiskus ve N-719 duyarlılaştırıcıları kullanılarak hazırlanmış BDGH’leri gösterilmiştir.

BDGH’lerinin performans testleri, akım-gerilim (I-V) eğrileri, Keithley 2400 cihazı ile gerilim uygulanmış ve belirli aralıklarda akım değerleri kaydedilerek AM 1.5 G standardında filtre kullanılan 100 mW/cm^2 aydınlatma koşullarında HelioSim CL60 solar simülatör kullanılarak oluşturulmuştur. Bu değerler kullanılarak, J_{SC} , V_{OC} , FF, P_{MAX} ve η değerleri hesaplanmıştır. EIS ölçümlerinde kullanılan potansiyostat/galvanostat (Gamry PCI14/750) $10^{-2} - 10^5$ Hz frekans aralığında 10 mV AC kullanılarak bulunmuştur. Böylece BDGH’lerinin yük değerlerini ve rekombinasyon süreci hakkında bilgi sağlanmıştır. Kuantum verimliliği (IPCE) BDGH’leri için duyarlılığı belirlenmesi için ışığın hangi dalga boylarında çalıştığının belirlenmesi için önemli bir parametredir.



Şekil 58. Hibiskus ve N-719 duyarlılaştırıcıları kullanılarak hazırlanmış BDGH

BDGH'lerinde foto-anot veya foto-katotta TiO₂ nano gözenek yapılarını hazırlama aşamasında anodizasyon deneme 4 prosedürü kullanılmıştır. Katkılama oranları %1,0 M oranında katkılanması yapılacak elemente göre hesaplanarak çözeltiye eklenmiştir. Bu tez çalışmasında hazırlanmış olan BDGH'lerin özellikleri aşağıdaki Tablo 10, 11, 12 ve 13'de özetlenmiştir.

Tablo 10. Foto-Anot ve Foto-Katotta TiO₂ Nanogözenek Kullanılan BDGH'lerin Özellikleri

Hücre No	Hücre Kodu	Foto-anot	Boya	Foto-katot
1	Saf Anodize-N-rGO	Saf Anodizasyon	N-719	rGO
2	Ho Anodize-N-rGO	%1.0 M Ho-TiO ₂ Anodizasyon	N-719	rGO
3	Co Anodize-N-rGO	%1.0 M Co-TiO ₂ Anodizasyon	N-719	rGO
4	Zn Anodize-N-rGO	%1.0 M Zn-TiO ₂ Anodizasyon	N-719	rGO
5	Fe Anodize-N-rGO	%1.0 M Fe-TiO ₂ Anodizasyon	N-719	rGO
6	La Anodize-N-rGO	%1.0 M La-TiO ₂ Anodizasyon	N-719	rGO
7	Er Anodize-N-rGO	%1.0 M Er-TiO ₂ Anodizasyon	N-719	rGO
8	Yb Anodize-N-rGO	%1.0 M Yb-TiO ₂ Anodizasyon	N-719	rGO
9	Ag Anodize-N-rGO	%1.0 M Ag-TiO ₂ Anodizasyon	N-719	rGO
10	Zn TiO ₂ -N-Saf Anodize	%1.0 M Zn TiO ₂	N-719	Saf TiO ₂ Anodizasyon
11	Zn TiO ₂ -H-Saf Anodize	%1.0 M Zn TiO ₂	Hibiskus	Saf TiO ₂ Anodizasyon
12	Zn Anodize-N-Saf Anodize	%1.0 M Zn-TiO ₂ Anodizasyon	N-719	Saf TiO ₂ Anodizasyon
13	Fe TiO ₂ -N-Saf Anodize	%1.0 M Fe-TiO ₂	N-719	Saf TiO ₂ Anodizasyon
14	Fe TiO ₂ -H-Saf Anodize	%1.0 M Fe-TiO ₂	Hibiskus	Saf TiO ₂ Anodizasyon
15	Fe Anodize-N-Saf Anodize	%1.0 M Fe-TiO ₂ Anodizasyon	N-719	Saf TiO ₂ Anodizasyon

Tablo 11. Foto-Anotta Sol-Jel Yöntemi ile Sentezlenen TiO₂ Kullanılan Katkısız BDGH'lerin Özellikleri

Hücre No	Hücre Kodu	Foto-anot	Boya	Foto-katot
1	TiO ₂ -N-GO	Saf TiO ₂	N-719	GO
2	TiO ₂ -H-GO	Saf TiO ₂	Hibiskus	GO
3	TiO ₂ -N-rGO	Saf TiO ₂	N-719	rGO
4	TiO ₂ -H-rGO	Saf TiO ₂	Hibiskus	rGO

Tablo 12. Foto-Anotta Sol-Jel Yöntemi ile Sentezlenen TiO₂ Kullanılan Metal Elementi Katkılı BDGH'lerin Özellikleri

Hücre No	Hücre Kodu	Foto-anot	Boya	Foto-katot
1	0.5 Co TiO ₂ -N-rGO	%0.5 M Co TiO ₂	N-719	rGO
2	1.0 Co TiO ₂ -N-rGO	%1.0 M Co TiO ₂	N-719	rGO
3	1.5 Co TiO ₂ -N-rGO	%1.5 M Co TiO ₂	N-719	rGO
4	1.0 Co TiO ₂ -H-rGO	%1.0 M Co TiO ₂	Hibiskus	rGO
5	0.5 Ag TiO ₂ -N-rGO	%0.5 M Ag TiO ₂	N-719	rGO
6	1.0 Ag TiO ₂ -N-rGO	%1.0 M Ag TiO ₂	N-719	rGO
7	1.5 Ag TiO ₂ -N-rGO	%1.5 M Ag TiO ₂	N-719	rGO
8	1.0 Ag TiO ₂ -H-rGO	%1.0 M Ag TiO ₂	Hibiskus	rGO
9	1.0 Zn TiO ₂ -N-rGO	%1.0 M Zn TiO ₂	N-719	rGO
10	1.0 Zn TiO ₂ -H-rGO	%1.0 M Zn TiO ₂	Hibiskus	rGO
11	1.0 Fe TiO ₂ -N-rGO	%1.0 M Fe TiO ₂	N-719	rGO
12	1.0 Fe TiO ₂ -H-rGO	%1.0 M Fe TiO ₂	Hibiskus	rGO

Tablo 13. Foto-Anotta Sol-Jel Yöntemi ile Sentezlenen TiO₂ Kullanılan Lantanit (Nadir Toprak Elementleri) Katkılı BDGH'lerin Özellikleri

Hücre No	Hücre Kodu	Foto-anot	Boya	Foto-katot
1	0.5 Ho TiO ₂ -N-rGO	%0.5 M Ho TiO ₂	N-719	rGO
2	1.0 Ho TiO ₂ -N-rGO	%1.0 M Ho TiO ₂	N-719	rGO
3	1.5 Ho TiO ₂ -N-rGO	%1.5 M Ho TiO ₂	N-719	rGO
4	1.0 Ho TiO ₂ -H-rGO	%1.0 M Ho TiO ₂	Hibiskus	rGO
5	0.5 Er TiO ₂ -N-rGO	%0.5 M Er TiO ₂	N-719	rGO
6	1.0 Er TiO ₂ -N-rGO	%1.0 M Er TiO ₂	N-719	rGO
7	1.5 Er TiO ₂ -N-rGO	%1.5 M Er TiO ₂	N-719	rGO
8	1.0 Er TiO ₂ -H-rGO	%1.0 M Er TiO ₂	Hibiskus	rGO
9	1.0 La TiO ₂ -N-rGO	%1.0 M La TiO ₂	N-719	rGO
10	1.0 La TiO ₂ -H-rGO	%1.0 M La TiO ₂	Hibiskus	rGO
11	1.0 Yb TiO ₂ -N-rGO	%1.0 M Yb TiO ₂	N-719	rGO
12	1.0 Yb TiO ₂ -H-rGO	%1.0 M Yb TiO ₂	Hibiskus	rGO

Tez çalışmasında hazırlanan bazı güneş hücreleri güneş simülatöründe ışıktaki tepki vermesine yani çalışmasına rağmen çok düşük performans değerleri sergilemiştir. Güneş hücresinden ziyade bir diyot (yalnızca tek yönde akım geçiren devre elemanı) gibi özellik gösteren numunelerin özellikleri Tablo 14’de listelenmiştir.

Tablo 14. I-V Ölçümü Düşük Performans Gösteren BDGH’lerin Özellikleri

Hücre No	Foto-Anot	Hazırlanma Prosedürü	Boya	Foto-katot
1	Titanyum levhaya anodizasyon (TNT)	0,14 M NaF, 0,5 M Fosforik asit 400 ml çözelti hazırlanmıştır. 20 V, 500 rpm karıştırma hızında 1 saat anodizasyona tabi tutulmuştur. Katotta Pt tel kullanılmıştır. Anot ile katot arası mesafe 2 cm tutulmuştur. Anodizasyondan sonra titanyum levha (1 cm x 2 cm x 2 mm) de-iyonize su ile yıkandıktan sonra 500 °C’de 3 saat tavlama yapılmıştır.	N-719	GO
2	Titanyum levhaya %1,0 M Ho^{+3} katkılı Anodizasyon (Ho^{+3} -TNT)	%1,0 M Ho^{+3} ilavesi yapılarak 1 numaralı hücre için uygulanan prosedür uygulanmıştır.	N-719	GO
3	TiO_2 ince film (Dip coating)	50 ml etanol ile 4,4 ml TTIP 1 saat ve 10 ml asetik asit ile 5,06 ml H_2O 1 saat karıştırılmıştır. Bu iki karışım birleştirildikten sonra 3 saat karıştırılmıştır. Bu karışım FTO üzerine dip coating metodu ile uygulandıktan sonra 500 °C’de 3 saat tavlama yapılmıştır.	N-719	GO
4	%1,0 M Ho^{+3} TiO_2 ince film (dip coating)	%1,0 M Ho^{+3} ilavesi yapılarak 3 numaralı hücre için uygulanan prosedür uygulanmıştır.	N-719	GO
5	Ti saçırma yapılan FTO anodizasyon (katkısız)	0,6 g NH_4F , 2 ml H_2O , 98 ml Etilen glikol çözelti hazırlanmıştır. 30 V, 100 rpm de 1,5 saat anodizasyon yapılmıştır. 450 °C’de 2 saat tavlama yapılmıştır.	N-719	GO
6	Saf TiO_2	3,8 ml etanol ve 0,16 ml TTIP 30 dk karıştırılmıştır. 1 g Degusa P25 TiO_2 tozu eklenerek 10 dk karıştırılmıştır. FTO üzerine ‘Doctor Blade’ uygulandıktan sonra 120 °C’de 10 dk ısıtıcı üzerinde bekletilmiştir. Ardından 450 °C’de 1 saat tavlama yapılmıştır.	N-719	GO
7	%0,5 M Co^{+2} TiO_2	%0,5 M Co^{+2} ilavesi yapılarak 6 numaralı hücre için uygulanan prosedür uygulanmıştır.	N-719	GO
8	Ti saçırma yapılan FTO üzerine TiO_2 pasta	Manyetik saçırma yöntemi ile titanyum saçırma yapılmış olan FTO üzerine 6 numaralı hücre için uygulanan prosedür uygulanarak ‘Doctor Blade’ yapılmıştır.	N-719	GO

Tablo 14. (devamı)

9	Ti saçırtma yapılan FTO üzerine %0,5 M Co ⁺² TiO ₂ pasta	Manyetik saçırtma yöntemi ile titanyum saçırtma yapılmış olan FTO üzerine %0,5 M Co ⁺² katkılama yapılan 6 numaralı hücre için uygulanan prosedür uygulanarak 'Doctor Blade' yapılmıştır.	N-719	GO
10	Ti saçırtma yapılan FTO üzerine TiO ₂ pasta	Manyetik saçırtma yöntemi ile titanyum saçırtma yapılmış olan FTO üzerine 6 numaralı hücre için uygulanan prosedür uygulanarak 'Doctor Blade' yapılmıştır.	Hibiskus	GO
11	Ti saçırtma yapılan FTO üzerine %0,5 M Co ⁺² TiO ₂ pasta	Manyetik saçırtma yöntemi ile titanyum saçırtma yapılmış olan FTO üzerine %0,5 M Co ⁺² katkılama yapılan 6 numaralı hücre için uygulanan prosedür uygulanarak 'Doctor Blade' yapılmıştır.	Hibiskus	GO
12	Ti saçırtma yapılan FTO üzerine TiO ₂ pasta	TiO ₂ pasta 0,24 g TiO ₂ tozu 4 ml etanolde çözülerek Ti kaplı FTO yüzeye uygulanmıştır. Ardından 450 °C'de 1 saat tavlannmıştır. Hibiskus 1 boyası ise 15 g hibiskus 10 ml etanol içerisinde 24 saat bekletilerek süzöldükten sonra kullanılmıştır.	Hibiskus 1	GO
13	Ti saçırtma yapılan FTO üzerine TiO ₂ pasta	Foto-anot 12 numaralı hücre için aynı prosedür kullanılmıştır. Etanol: asetik asit: H ₂ O 10:5:10 (hacim ml %) oranlarında hazırlanarak 24 saat hibiskus bekletilmiş süzölerek kullanılmıştır.	Hibiskus 2	GO
14	Ti saçırtma yapılan FTO üzerine TiO ₂ pasta	Foto-anot 12 numaralı hücre için aynı prosedür kullanılmıştır.	N-719	GO
15	Saf TiO ₂	TiO ₂ pasta 0,24 g TiO ₂ tozu 4 ml etanolde çözölerek yüzeye uygulanmıştır. Ardından 450 °C'de 1 saat tavlannmıştır.	Hibiskus 1	GO
16	Saf TiO ₂	Foto-anot 15 numaralı hücre için aynı prosedür kullanılmıştır.	Hibiskus 2	GO
17	Saf TiO ₂	Foto-anot 15 numaralı hücre için aynı prosedür kullanılmıştır.	N-719	GO

Karakterizasyon Teknikleri

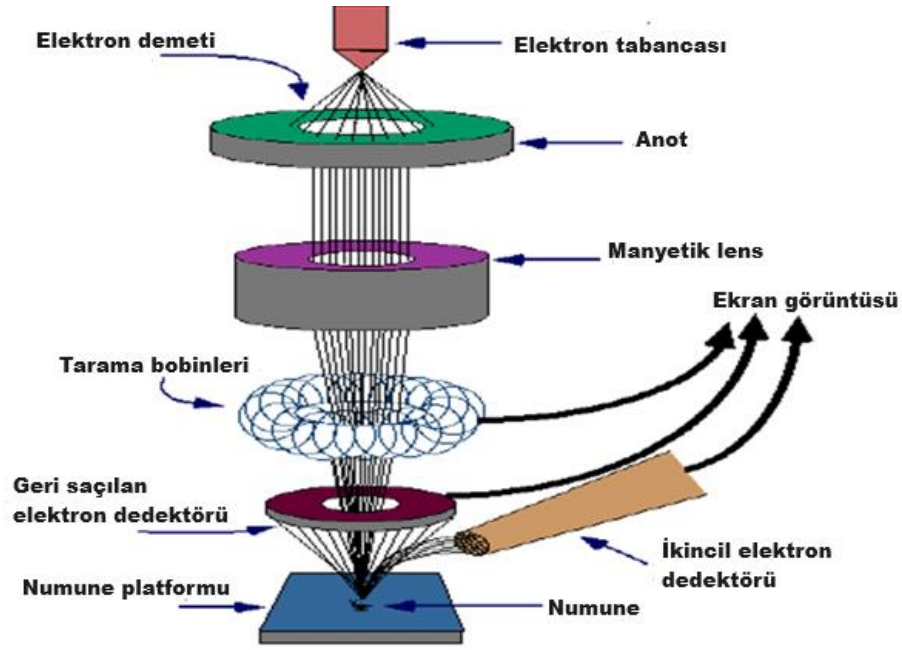
Bu tez çalışmasında BDGH'lerin foto-anot ve foto-katot analizleri için taramalı elektron mikroskobu (SEM), enerji dağılımlı spektroskopisi (EDS), X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), X-ışınları kırınımı (XRD), Raman spektroskopisi, Yüzey Alanı Ölçümü (BET), UV-görünür bölge absorpsiyon spektroskopisi teknikleri kullanılmıştır. Hazırlanan N-719 ve Hibiskus duyarlılaştırıcıların analizleri UV-görünür bölge absorpsiyon spektroskopisi, Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) ile yapılmıştır. Ayrıca oluşturulan BDGH'lerinin performans ölçümleri için güneş simölatörü ile Akım-Voltaj (I-V) ölçümleri, gelen fotonun elektrik akımına dönüşüm verimi (IPCE) ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS)

teknikleri kullanılmıştır. Gerçekleştirilen analizlere ait detaylar, aşağıda belirtilen başlıklar altında verilmiştir.

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDS)

SEM görüntüsü, numune yüzeyinin elektron demeti ile taratılması ve yüksek voltajla hızlandırılmış elektronların numune üzerine odaklanmasıyla elde edilir. Numune, gözlem aşamasına yerleştirildikten sonra cihazın tepesindeki elektron tabancası, yüksek konsantrasyonlu bir elektron demeti yayarak işlemi başlatır. Bu demet, cihazın elektromanyetik merceği ve tarama bobinlerini geçerek numuneye yönlendirilir. Bu esnada, numuneden geri saçılan X-ışınları ve diğer elektronlar tespit edilir. Geri saçılan elektronlar ve ikincil elektronlar, yüzeyin detaylı 3 boyutlu görüntüsünü oluşturan dedektörler tarafından algılanır. Şekil 59'da SEM cihazının iç görüntüsü gösterilmiştir (Önen 2016; Alsaedi 2017; Ekmekçi 2018).

EDS, bir numunenin elementel analizini veya kimyasal bileşimini belirlemek için kullanılan bir analiz yöntemidir. Bu teknik, SEM cihazına adapte edilen bir parça ile entegre edilmiş olup, uyarım kaynağı olarak yüksek enerjili elektronları kullanır. EDS dedektörü, numune içinde bulunan çeşitli elementlerin X-ışını karakteristiklerini enerji spektrumunda ayırmakla görevlidir. Numune içindeki elementlerin piklerinin altındaki alanlar, elementlerin numunedeki yüzdesiyle orantılıdır. Bu, elementlerin miktarının belirlenmesine olanak sağlar. Bu sayede elementlerin kimyasal bileşim haritaları kalitatif ve kantitatif olarak belirlenebilmektedir (Alsaedi 2017; Ekmekçi 2018; Aziz 2019; Başaran 2022). Bu tez çalışması için SEM/EDS analizi Atatürk Üniversitesi Doğu Anadolu Yüksek Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi (DAYTAM) bünyesinde bulunan Zeiss Sigma 300 ve Erzurum Teknik Üniversitesi (YÜTAM) bünyesinde bulunan Quanta FEG 250 model cihazlarda gerçekleştirilmiştir.



Şekil 59. SEM cihazının iç görüntüsü (Önen 2016; Yıldız 2023)

X-Işın kırınımı (XRD)

Laue, Friedrich ve Knipping tarafından 1912'de başlatılan kristallerin X-ışını kırınımı (XRD) üzerine araştırması, kristalli malzemelerin incelenmesinde yeni olanaklar açmıştır. Tane boyutu, dalga boyu ve kırınım modeli verilerini elde etmek için X-ışını kırınım yöntemi önemli bir prosedürdür (Alsaedi 2017). XRD tepe konumu ile kafes parametreleri, uzay grubu, makro gerilimler, kimyasal bileşim veya niteliksel faz analizi araştırılabilir. Pik yoğunluğuna bağlı olarak kristal yapı (atomik konumlar, sıcaklık faktörü veya doluluk) ile doku, ortalama partikül boyutu ve niceliksel faz analizleri hakkında bilgi elde edilebilir (Epp 2016).

Bir XRD cihazının ana bileşenleri arasında numune tutucu, X-ışını tüpü ve X-ışını dedektörü bulunmaktadır. XRD çalışma prensibi şöyledir; katot ışını tüpü tarafından üretilen monokromatik X-ışınlarının ($0,5-2 \text{ \AA}$) kolimatörden geçtikten sonra numuneye yönlendirilir. Böylece bu numunede yapıcı girişim oluşmaktadır. Yapıcı girişim, Bragg Yasası'na uygun koşullar sağlandığında meydana gelmektedir. Bu yasa, elektromanyetik radyasyonun dalga boyu, kırılma açısı ve kristalli bir örnekteki kafes aralığı arasındaki ilişkiyi tanımlar.

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (17)$$

Eşitlik (17)'ye göre; λ , X-ışınlarının dalga boyunu (nm), d , kristal düzlemleri arasındaki mesafeyi (nm), n , bir tamsayıyı ve θ , kırınım açısını (rad) ifade etmektedir (Ekmekçi 2018).

Eşitlik (18) de bulunan Debye-Scherrer Denklemi ile numunenin kristal boyutunu hesaplayabiliriz. Bu denklemde; X-ışınlarının dalga boyunu (nm), K , şekil faktörünü, θ ,

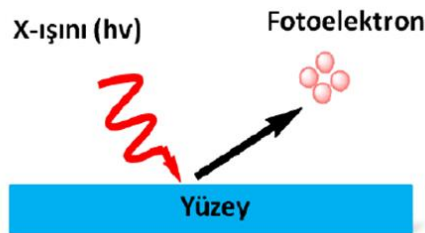
kırınım açısını (rad), β , ilgili piklerin FWHM değerlerini (rad) ifade etmektedir (Rais and Warti 2022).

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (18)$$

Bu tez çalışması için XRD analizi Atatürk Üniversitesi Doğu Anadolu Yüksek Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi (DAYTAM) bünyesinde bulunan PANalytical Empyrean markalı cihazda gerçekleştirilmiştir.

X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS)

XPS, 10 nm'den küçük ölçekteki yüzey özelliklerini incelemek için önemli bir yöntemdir ve neredeyse tüm bilim ve mühendislik alanlarında geniş bir şekilde kullanılmaktadır. XPS, elektronik, korozyon, kataliz, biyotıp, nanomalzemeler (boyutu ~1-100 nm aralığında), cevher işleme, otomotiv ve havacılık vb. gibi çeşitli alanlarda yüzey analizinde kullanılmaktadır. XPS tekniği, numunelerin yüzeydeki atomik bileşimin yüzde dağılımı, yüzeyin kimyasal bileşimi, yapısı ve arayüzünün bilgisi, stokiyometrik oranları, kaplama kalınlığı konularında bilgi sağlamaktadır. XPS çalışma prensibi; incelenen numunenin yüzeyindeki atomların, filtresiz Mg K α veya Al K α ışınları ile maruz kalmaları sonucu kinetik enerjileri ile yüzeyden saçılmalarına dayanır. XPS, numunenin X ışınlarına maruz bırakıldığı ve malzemenin yüzey atomlarının farklı enerji seviyelerinden dışarı atılan fotoelektronların kinetik enerjilerini ölçmek için kullanılan yarı küresel bir analizörle gerçekleştirilen bir Ultra Yüksek Vakum (UHV) tekniğidir. Bir atomun belirli bir enerji seviyesindeki bir elektronun bağlanma enerjisinde (BE) Fermi seviyesine göre bir değişiklik, yani kimyasal kayma, oksidasyon durumu veya çekirdek etrafındaki elektronik yük dağılımı nedeniyle değişmektedir. Şekil 60'da XPS ile çekirdek düzeylerinden saçılan elektron enerjilerinin gösterimi gösterilmiştir. XPS tekniği ile elde edilen enerji spektrumundaki piklerin yoğunluğuna ve konumu dayanarak numunenin kimyasal yapısı hakkında bilgi elde edilir (Krishna and Philip 2022).



Şekil 60. XPS ile çekirdek düzeylerinden saçılan elektron enerjilerinin gösterimi (Demir 2019)

Bu tez çalışması için XPS analizi Atatürk Üniversitesi Doğu Anadolu Yüksek Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi (DAYTAM) bünyesinde bulunan SPCEs-Flex markalı cihazda gerçekleştirilmiştir.

Raman spektroskopisi

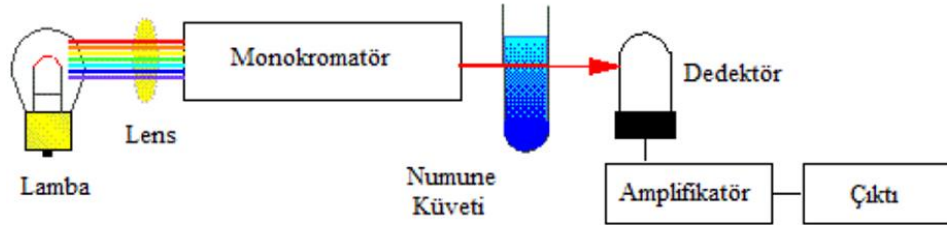
Raman spektroskopisi analitik kimya, biyokimya, tıp ve malzeme karakterizasyonu gibi alanlarda sıkça kullanılan yöntem haline gelmiştir (Mulvaney and Keating 2000). Lazer ışınları gibi güçlü bir ışık kaynağının bir numune ile etkileşimi sonucunda belirli bir açıdan saçılan ışığın ölçülmesi temeline dayanan Raman spektroskopisi, titreşim spektroskopisinin bir türüdür. Işık madde ile etkileşime girdiğinde, ışığın salınımlı elektromanyetik (EM) alanı, maddedeki yük dağılımını bozarak enerji ve momentum alışverişine yol açabilir ve maddeyi değiştirilmiş bir durumda bırakabilir. Örneğin; sıvı ve gazlardaki elektronik uyarılmalar ve moleküler titreşimler veya dönme-titreşimler (ro-titreşimler), katılardaki elektronik uyarılmalar ve plazmalardaki elektron-plazma salınımları bulunmaktadır (Jones *et al.* 2019). FTIR spektroskopisinin tamamlayıcısı bir teknik olan Raman analizi, ışığın bir malzemede bulunan kimyasal bağlarla etkileşmesi prensibine dayanmaktadır. Bu teknik, yüksek yoğunluklu bir lazer ışık kaynağından gelen ışığın molekül tarafından saçılması esasına dayanır. Numunenin kimyasal bağ yapısına göre, gelen ışıktan farklı dalga boylarında karakteristik ışık saçılır; bu süreç Raman saçılması (Raman kayması) olarak adlandırılır. Molekül ile etkileşime giren ışığın dalga boyunun saçılan ışığın dalga boyundan daha büyük (Stokes) veya daha küçük (Anti-Stokes) olması, bir fark oluşturur. Bu fark sayesinde, molekülün titreşim enerji seviyeleri hakkında bilgi elde edilebilir. Saçılan bu ışınlar, dalga boyu-şiddet Raman spektrumu grafiğinde belirgin pikler meydana getirir (Demiralay 2023).

Bu tez çalışması için Raman Spektroskopisi analizi Atatürk Üniversitesi Doğu Anadolu Yüksek Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi (DAYTAM) bünyesinde bulunan WITech Alpha 300R markalı cihazda gerçekleştirilmiştir.

UV-VIS-NIR spektrometresi

UV-Vis analizi, numuneye belirli bir dalga boyu aralığında ışın gönderilerek geçirgenlik veya absorbans ölçülmesi amacıyla kullanılır. Yakın ultraviyole (UV) ve görünür (vis) aralığındaki elektromanyetik spektrum, yaklaşık 150-400 kJ mol⁻¹lük bir enerji içerir. Elektronları temel halden uyarılmış hale getirmek için ışık enerjisi kullanılır. Spektrum, ışığın absorpsiyon frekansı ya da dalga boyu fonksiyonu olarak ölçüldüğünde elde edilmektedir. UV-visible spektrumunda bir boyarmadde, renk tonlarına ait pikleri belirgin dalga boylarında göstermektedir. Doğal boyaların ekstraktından elde edilen spektrumlar, içerdikleri farklı

boyaların türlerine göre UV ve görünür bölgede değişen pikler sergilemektedir. UV-Vis spektroskopisi, elektronik uyarım spektrumlarını karakterize ederek rekombinasyon/yük transfer oranı hakkında bilgi sağlamanın yanı sıra, boyanın TiO₂ fotoanot tarafından absorbe edilme miktarını belirler. Bu nedenle, absorpsiyon spektroskopisi, BDGH cihazlarının hazırlanmasında son derece kullanışlı bir analitik kimya yöntemidir (Bekleviçuyulası 2018; Kıymaz 2019). Şekil 61’de UV-Vis Spektrometresi şematik gösterimi gösterilmiştir.



Şekil 61. UV-Vis spektrometresi şematik gösterimi (Aşgın 2019)

Sentezlenen foto-anotların yasak enerji aralıklarını hesaplanabilmesi için UV-VIS-NIR Spektrometresi önemli bir analiz yöntemidir. Yarıiletken malzemelerin yasak enerji aralığını belirlemek için çeşitli yöntemler vardır, bunlardan biri de optik metodu kullanarak temel absorpsiyon spektrumundan yararlanmaktır. Yarıiletken malzemelerin yasak enerji aralığını belirlemek için temel absorpsiyon spektrumuyla çizilen $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ değişim grafiği kullanılır. Bu değişimin lineer bölümünün doğrusunun $h\nu$ eksenini $(\alpha h\nu)^2=0$ noktasında kestiği enerji değeri, yarıiletkenin yasak enerji aralığını belirtir. Yasak enerji aralıkları:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^m \quad (19)$$

Eşitlik 19’da $h\nu$; foton enerjisi, α ; soğurma katsayısı, E_g ; Yasak Enerji Aralığı, $n=1/2$ (direkt geçişler için) ve A ; sabittir. m değeri 2 ise materyal dolaylı bant aralığına, eğer $1/2$ ise materyal doğrudan bant aralığına sahiptir (Darcan 2022).

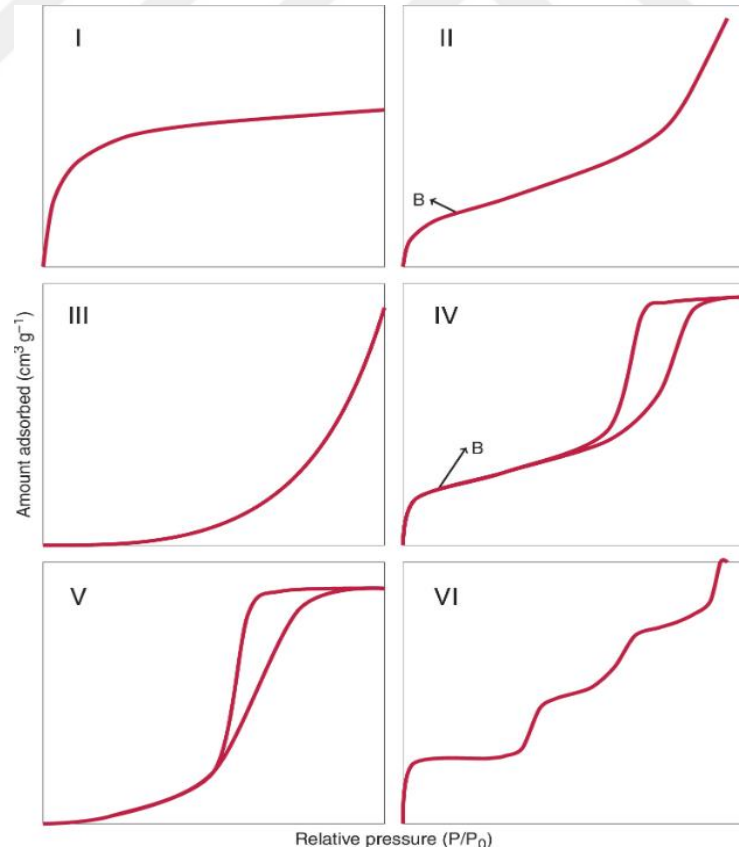
Bu tez çalışması için UV-VIS-NIR Spektrometresi analizi Atatürk Üniversitesi Doğu Anadolu Yüksek Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi (DAYTAM) bünyesinde bulunan Shimadzu UV-3600 Plus markalı cihazda gerçekleştirilmiştir.

Brunauer-emmett-teller (BET) analizi

Gaz molekülleri ve katı parçacıklar arasındaki Van der Waals etkileşimlerine dayanan gaz fizisorpsiyonu yöntemi, heterojen yapıların performansını belirleyen gözenek boyutu dağılımı, özgül yüzey alanı ve gözenek hacmi gibi önemli morfolojik özellikleri belirlemek için kullanılmaktadır. Çok katmanlı bir adsorpsiyon modeli olan BET teorisi, Langmuir'in tek katmanlı moleküler adsorpsiyon modelinin geliştirilmiş halidir. Langmuir'in, BET teorisi tarafından ele alınan varsayımları şu şekildedir:

- ✓ Gaz molekülleri fiziksel olarak bir katı üzerinde katmanlar halinde sonsuza kadar adsorbe edilir.
- ✓ Farklı adsorpsiyon katmanları etkileşime girmez.
- ✓ Teori her katmana uygulanabilir.

BET yüzey alanı analizinde, genellikle N_2 kullanılır çünkü yüksek saflıkta bulunur ve çoğu katı maddeyle güçlü etkileşim gösterir. Gaz ve katı fazlar arasındaki etkileşim genellikle zayıf olduğundan, belirgin miktarda adsorpsiyon elde edebilmek için yüzey sıvı azot kullanılarak soğutulur. Daha sonra, bilinen miktarlarda N_2 gazı adım adım numune hücrelerine salınır. Kısmi vakum koşulları oluşturularak atmosferik basınçtan daha düşük bağıl basınçlar elde edilir. Doyma basıncına ulaşıldıktan sonra, basınçtaki herhangi bir artış adsorpsiyonun devam etmesini sağlamaz. Hassas basınç transdüserleri, adsorpsiyon sürecinden kaynaklanan basınç değişikliklerini izler. Adsorpsiyon katmanları oluşturulduktan sonra, numune nitrojen atmosferinden çıkarılır ve adsorbe edilen nitrojenin serbest bırakılması ve ölçülmesi için ısıtılır. Toplanan veriler, bağıl basıncın bir fonksiyonu olarak adsorbe edilen gaz miktarını gösteren bir BET izotermi biçiminde görüntülenir. Azot fizisorpsiyon izotermi altı tipe ayrılır. Şekil 62’de altı tip azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi gösterilmiştir (Hwang 2011).



Şekil 62. Azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi (Bardestani *et al.* 2019)

İzotermiilerden Tip I, dar mikrogözenekleri olan katılarda, Tip II, gözeneksiz ya da çoğunlukla makro gözeneklere sahip katılarda, Tip IV, mikro ve mezo gözenekleri birlikte

bulunduran katılarda bulunur. Başlangıçtaki eğimin sıfır olduğu Tip III ve V izotermi, zayıf adsorbent-adsorbat etkileşimini gösterir. Bu tür etkileşimlerde, katı maddenin yüzey alanı belirlenemez.

Bu tez çalışmasında BDGH'lerin foto-anotta kullanılan sol-jel yöntemi ile sentezlenen TiO_2 'ye katkılama yapmanın yüzey alanını nasıl değiştirebileceğini tespit etmek amacıyla BET yüzey alanı ölçümü yapılmıştır. Bunun için Atatürk Üniversitesi Doğu Anadolu Yüksek Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi (DAYTAM) bünyesinde bulunan Malvern Zetasizer Nano ZSP cihazında gerçekleştirilmiştir.

Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR)

Kızılötesi (IR) veya Fourier dönüşümü kızılötesi (FTIR) spektroskopisi, organik bileşiklerin (katı, sıvı ve gaz formlarında) fonksiyonel gruplarını belirlenmesini sağlayan yöntemdir. Kızılötesi spektroskopi moleküler titreşimleri araştırmaktadır. Titreşim ve dönme seviyelerindeki değişimler, molekül yapısında IR spektroskopisi kullanılarak spektrum şeklinde kaydedilir. Fonksiyonel gruplar, fonksiyonel grupların temel titreşimlerine karşılık gelen karakteristik kızılötesi soğurma bantlarıyla ilişkilendirilmektedir (Berthomieu and Hinerwadel 2009).

Sentezlenen N-719 ve hibiskus bitkisinden ekstrakte edilen boyalarının yüzey fonksiyonel grupları belirlemek için FTIR analizi, Atatürk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü'nde Perkin Elmer SPCEtrum One cihazında $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ aralığında IR spektrumları elde edilmiştir.

BDGH'lerin Karakterizasyon Teknikleri

Güneş simülatörü

Fotovoltaik cihazların akım-gerilim (I-V) eğrisi, kısa devre akımı (I_{SC}), açık devre gerilimi (V_{OC}) doldurma faktörü (FF) ve maksimum güç (P_{MAX}) gibi karakteristik değerlerinin gerçek atmosferik koşullar altında belirlenmesi çok önemlidir. Performanslarını değerlendirmek için fotovoltaik cihazlar, 1000 W/m^2 ışıınım, AM (hava kütlesi) 1,5 spektrumu ve $25\text{ }^\circ\text{C}$ cihaz sıcaklığına karşılık gelen Standart Test Koşulları (STC) adı verilen şartlara göre derecelendirilir. I-V ölçümü dış ortamda doğal güneş ışığı altında veya kapalı laboratuvar ortamında güneş simülatörü yardımıyla gerçekleştirilir. Dış ortamda doğal güneş ışığı altında güneş ışıınının yoğunluğu ve spektral dağılımı, coğrafi konum, yılın günü, saat, atmosferin bileşimi, iklim koşulları, rakım ve hava koşullarının değişimi gibi faktörler nedeniyle tercih edilmemektedir. Güneş simülatörleri güneş ışığı yoğunluğuna benzer spektral ve optik kompozisyon sağlayan araçlardır. Bu araçların temel amacı, güneş hücrelerini ve fotovoltaik

panelleri kontrollü laboratuvar koşullarında test etmektir. Doğal güneş ışığı ve yapay ışık arasındaki yoğunluk ve spektral bileşen farklarından dolayı, ksenon ark lambaları filtrelerle modifiye edilerek doğal güneş ışığı spektrumu elde edilir (Esen *et al.* 2017).

Hazırlanan BDGH'lerinin performans testleri, akım-gerilim (I-V) eğrileri, Atatürk Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü'nde bulunan Keithley 2400 cihazı ile gerilim uygulanmış ve belirli aralıklarda akım değerleri kaydedilerek AM 1.5 G standardında filtre kullanılan 100 mW/cm^2 aydınlatma koşullarında HelioSim CL60 solar simülatör kullanılarak oluşturulmuştur. Şekil 63'de güneş simülatör görseli gösterilmiştir.



Şekil 63. Güneş simülatörü görseli

Kuantum verimi (IPCE) ölçüm sistemi

Kuantum verimi BDGH'lerinin performansını belirleyen bir diğer önemli analiz yöntemidir. Elektrik akımına dönüşüm verimi olarak adlandırılan IPCE ölçümleri, düşük ışınım şiddetindeki monokromatik ışık altında gelen fotonların 300-700 nm dalga boyu aralığında incelenmesini sağlamaktadır. Hazırlanan BDGH'lerinin kuantum verimi, Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü'nde bulunan Sciencetech firmasına ait PTS-2-QE model kuantum verimi ölçüm sistemi ile ölçülmüştür. Şekil 64'de kuantum verimi ölçüm sistemi görseli gösterilmiştir.



Şekil 64. Kuantum verimi ölçüm sisteminin görseli

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS)

EIS ölçümü, sıvı elektrolit güneş hücrelerinin eşdeğer devresini dirençler ve kondansatörlerin birleşimi olarak tanımlar. Bu ölçüm, karanlık ortamda alternatif akımla güneş hücresinin iç dirençlerini tespit etmeyi amaçlar. Arayüzeylerdeki yük transferi sürecinde oluşan rekombinasyonun varlığı, EIS analizinde bulunan iç direnç değerlerine dayanarak değerlendirilebilir (Kutlu 2015).

EIS, frekansın bir fonksiyonu olarak küçük AC voltaj genliklerinin uygulanmasına verilen akım tepkilerini ölçmek için kullanılan kararlı ve yaygın tercih edilen bir yöntemdir. EIS, test edilen sistemde çok az bozulmalara neden olmaktadır. Bu nedenle bu yöntem, elektrokimyasal ve foto-elektrokimyasal süreçlerin kinetiğinin incelenmesi, örneğin BDGH'lerinde göze çarpan elektronik ve iyonik süreçlerin aydınlatılmasında kullanılmaktadır. Empedansı ölçmek için standart prosedür genellikle belirli frekanslarda küçük ölçekli sinüzoidal voltaj uygulanmasını ve ortaya çıkan akımın izlenmesini içermektedir. Empedansın gerçek kısmı (Z') X ekseninde, hayali kısmı (Z'') ise Y ekseninde çizilmektedir (Hadi 2017).

Hazırlanan BDGH'lerinin EIS analizi, Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesinde bulunan Gamry PCI14/750 model sistem ile yapılmıştır. Şekil 65'de EIS ölçüm sisteminin görseli gösterilmiştir.



Şekil 65. EIS sisteminin görseli

ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

TiO₂ Nanogözeneklerin Morfolojik, Yapısal ve Optiksel Özelliklerinin Belirlenmesi

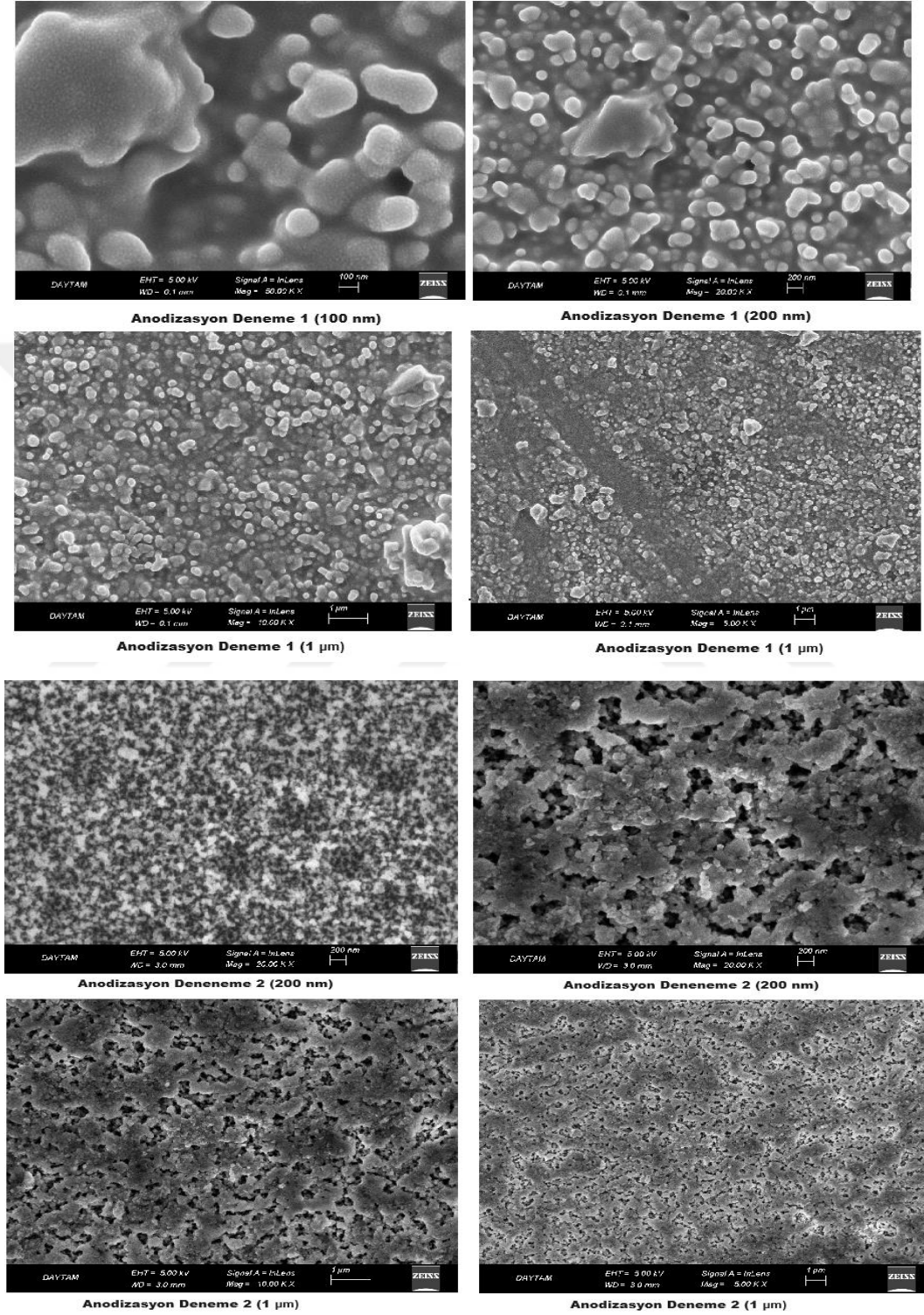
Taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntülerinin incelenmesi

Fiziksel yöntemlerden biri olan manyetik saçtırma ile Ti ince filmler çeşitli taban malzemeleri üzerine biriktirilebilir ve sonrasında elektrokimyasal anotlama ile şeffaf TNT'lere dönüştürülebilir. İyi sıralanmış, düzenli ve şeffaf TNT'leri elde etmek için kontrollü sentez ve tekrarlanabilirliği nedeniyle anodizasyon yöntemi seçilmiştir. Bu tez çalışmasında, FTO taban malzemesi üzerine manyetik saçtırma sistemi kullanılarak Ti ince filmler oluşturulmuş ve bu filmler anodizasyon yöntemi ile şeffaf TNT'ler elde edilmesi hedeflenmiştir. FTO taban malzemesi üzerine Ti ince film numunelerinden TNT elde etmek amacıyla elektrolit çözeltisi, süre, voltaj gibi değişen parametre şartlarında anodize edilmiştir. Yapılan çalışmalarda, manyetik saçtırma yönteminde argon gaz basıncı, püskürtme gücü ve alt tabaka sıcaklığı gibi biriktirme parametrelerinin anodize edilmiş filmin morfolojisini etkilediği tespit edilmiştir (Chappanda *et al.* 2015). TNT dizilerini anodizasyon yoluyla hazırlamak için başlangıç taban malzemesi malzemeleri olarak, titanyum filmin kalitesi ve sonrasında uygulanan anotlama koşulları (çözelti bileşimi, süre, katot, voltaj, anot-katot arası mesafe) TNT oluşum süreci için kritik öneme sahiptir. Ayrıca, taban malzemesi ve titanyum filmlerin stres uyumu, biriktirme tipi kaplama sıcaklığı ve filmlerin kalınlığı gibi faktörler, filmleri ve dolayısıyla anodizasyon sürecini etkilemektedir (Tang *et al.* 2008; Krumpmann *et al.* 2017).

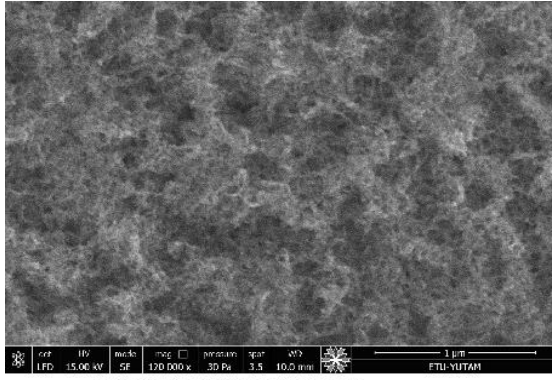
Bu tez çalışmasında elde edilen SEM görüntülerinden de görüleceği gibi FTO üzerine şeffaf, yüksek derecede düzenli sıralı, açık gözenekli, yüzeye dikey olarak sıralanmış, dış çapı yaklaşık 100 nm olan TNT'ler üretebilmek için manyetik saçtırma tekniği ile yapılan biriktirme şartlarını ve anodizasyon şartlarını optimize edebilmek için denemeler yapmaya devam edilmesi gerekmektedir. Çünkü manyetik saçtırma ve anodizasyon tekniğinde TNT morfolojisini etkileyebilecek çok sayıda parametre olması daha fazla denemeler yapılması gerektiğini göstermektedir. Şekil 66'de ki SEM görüntüleri incelendiğinde TNT'lerden ziyade TiO₂ nano gözeneklerin olduğu gözlemlenmiştir. Chatterjee (2007) ve Çırak (2020)'nin çalışmalarında olduğu gibi bu tez çalışmasında da nano ölçekte düzensiz boşluklu ve gözenekli yapılar oluşmuştur. Şekil 66'da verilen SEM görüntüleri incelendiğinde, oluşan bu gözenek çaplarının büyüklüğünü, saçtırma tekniğinde uygulanan çalışma şartları ve anodizasyon prosedüründe uygulanan voltaj, çözelti tipi, süre, karıştırma hızı ve katot gibi parametreler

etkilemektedir. SEM görüntülerinden, anodizasyon süresinin 40 dk ve altındaki süreler için daha kapalı gözenekli yapılar oluştuğu görülmektedir.

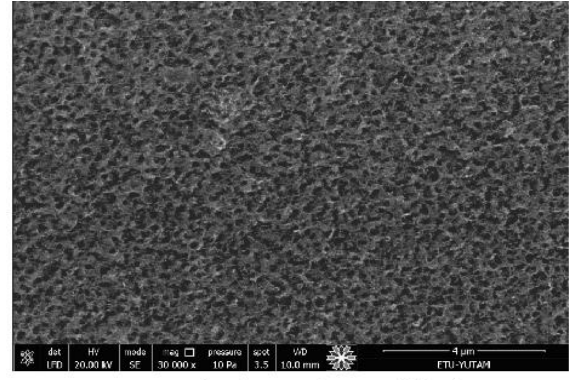
Tablo 9’da özetlenen anodizasyon yöntemi şartlarına göre elde edilen SEM görüntüleri Şekil 66’da verilmiştir.



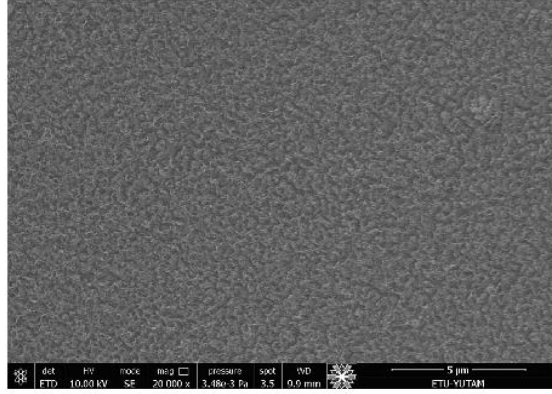
Şekil 66. Tablo 9’de özetlenen anodizasyon deneme yöntemlerine göre elde edilen SEM görüntüleri



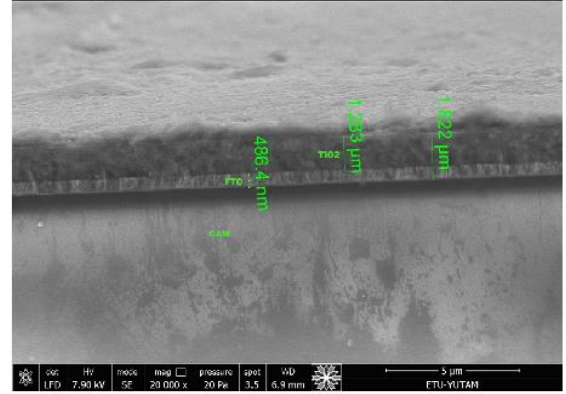
Anodizasyon Deneme 3 (1 µm)



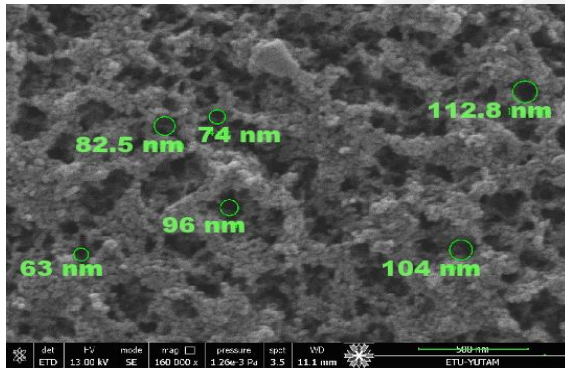
Anodizasyon Deneme 3 (4 µm)



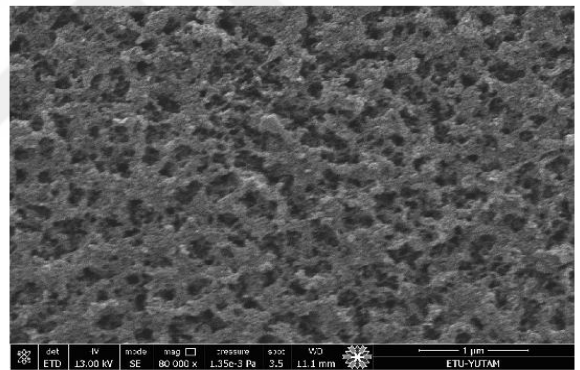
Anodizasyon Deneme 3 (5 µm)



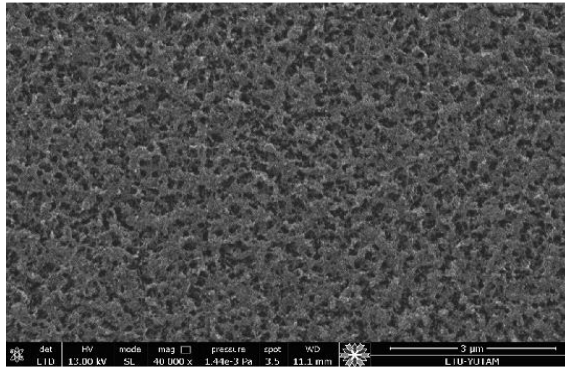
Anodizasyon Deneme 3 (5 µm) Yan Kesit



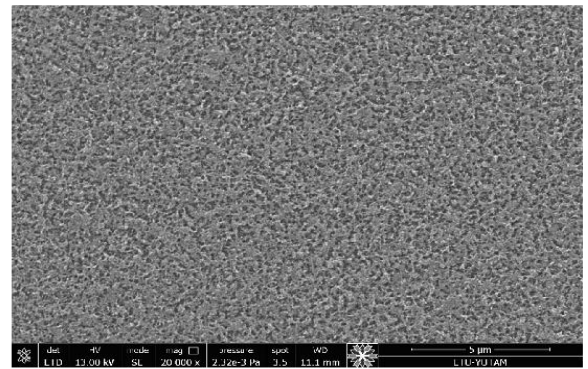
Anodizasyon Deneme 4 (500 nm)



Anodizasyon Deneme 4 (1 µm)

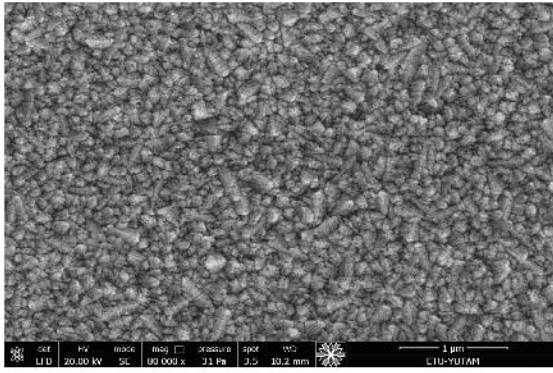


Anodizasyon Deneme 4 (3 µm)

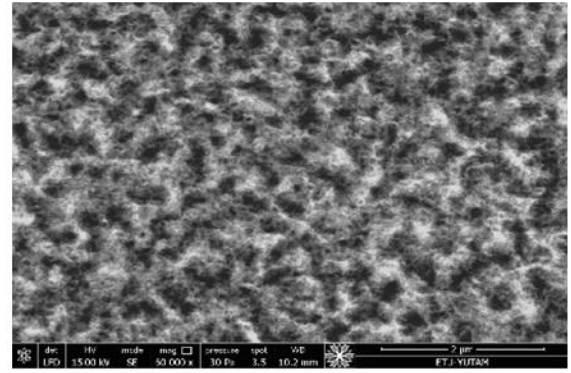


Anodizasyon Deneme 4 (5 µm)

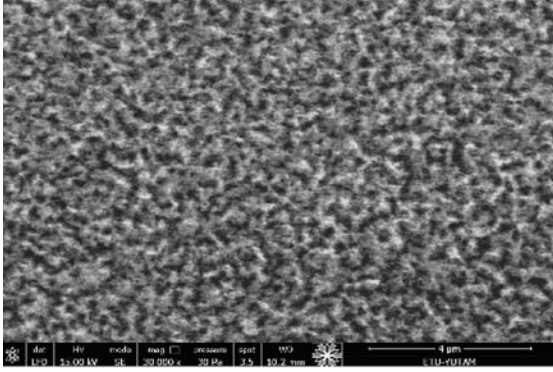
Şekil 67. Tablo 9’da özetlenen anodizasyon deneme yöntemlerine göre elde edilen SEM görüntüleri (devamı)



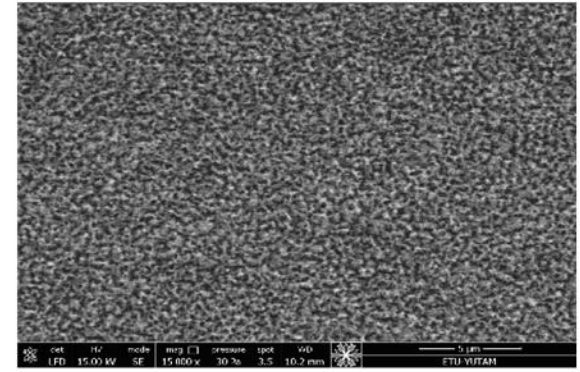
Anodizasyon Deneme 5 (1 µm)



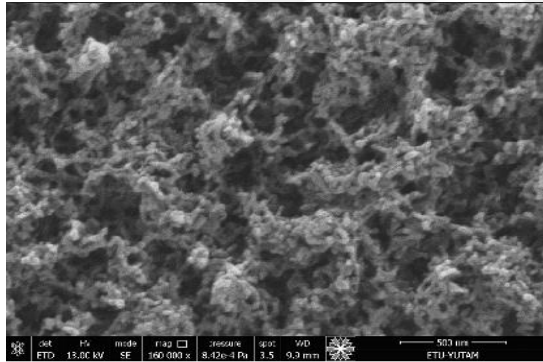
Anodizasyon Deneme 5 (2 µm)



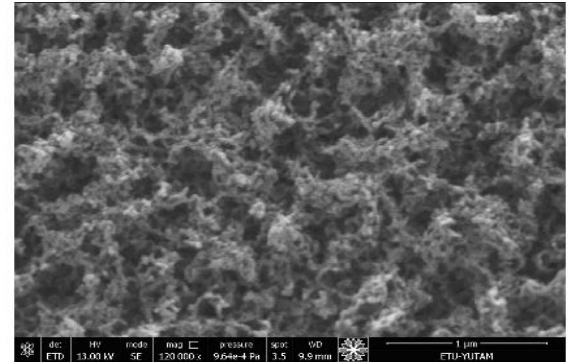
Anodizasyon Deneme 5 (4 µm)



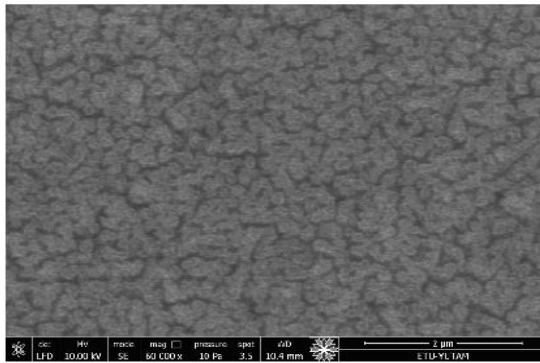
Anodizasyon Deneme 5 (5 µm)



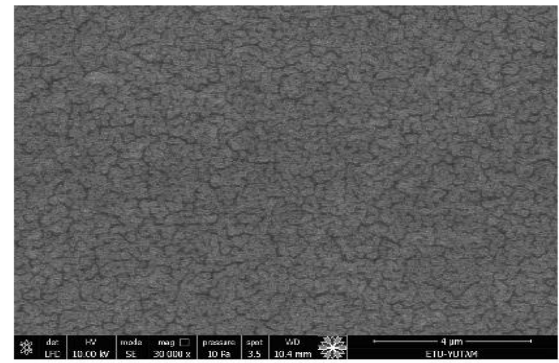
Anodizasyon Deneme 6 (500 nm)



Anodizasyon Deneme 6 (1 µm)

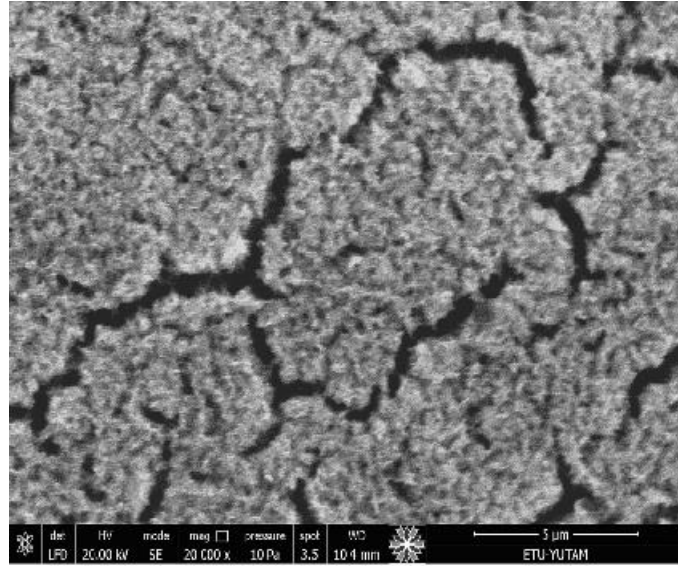


Anodizasyon Deneme 6 (2 µm)

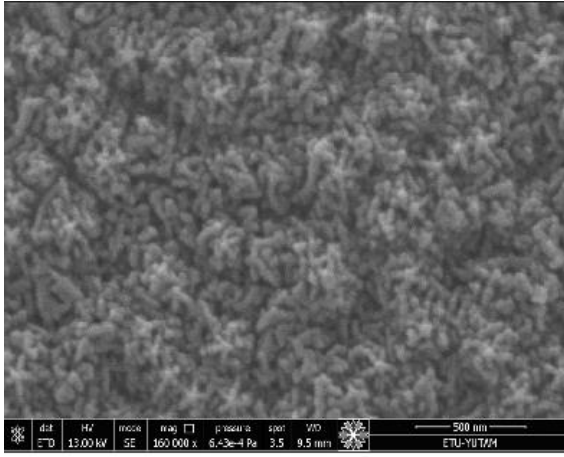


Anodizasyon Deneme 6 (4 µm)

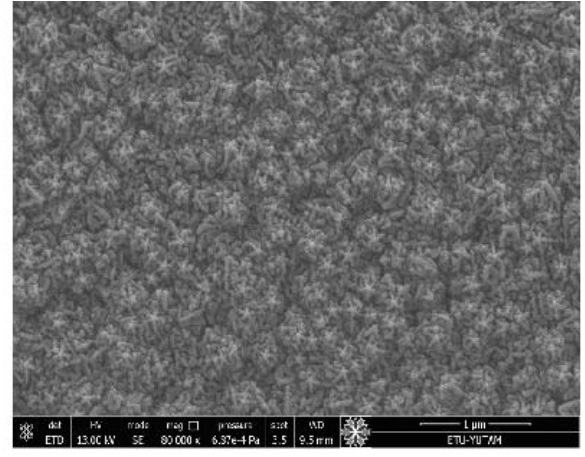
Şekil 68. Tablo 9’da özetlenen anodizasyon deneme yöntemlerine göre elde edilen SEM görüntüleri (devamı)



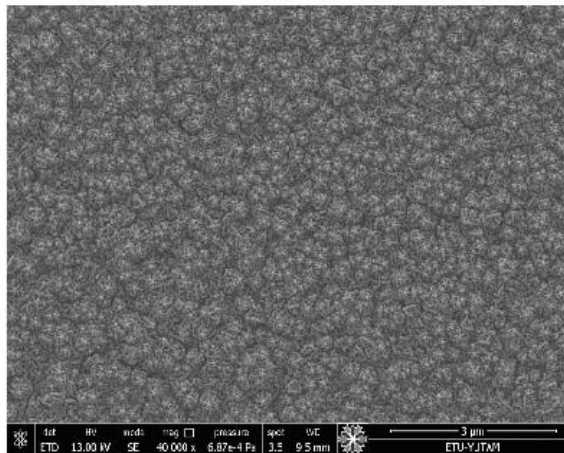
Anodizasyon Deneme 7 (5 μ m)



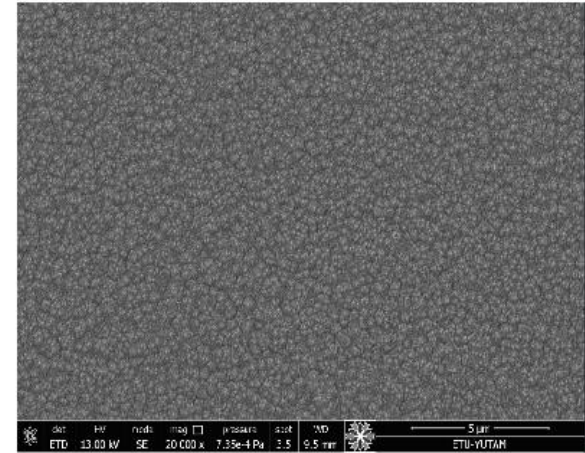
Anodizasyon Deneme 8 (500 nm)



Anodizasyon Deneme 8 (1 μ m)

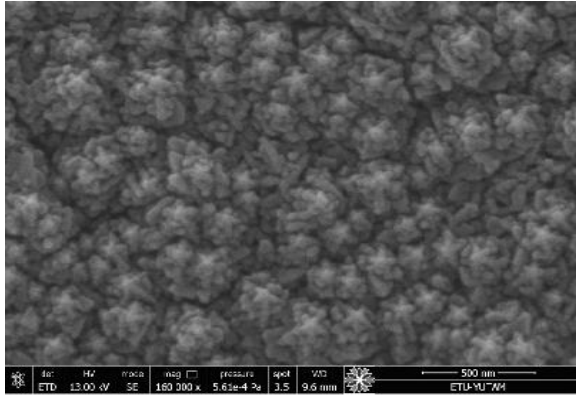


Anodizasyon Deneme 8 (3 μ m)

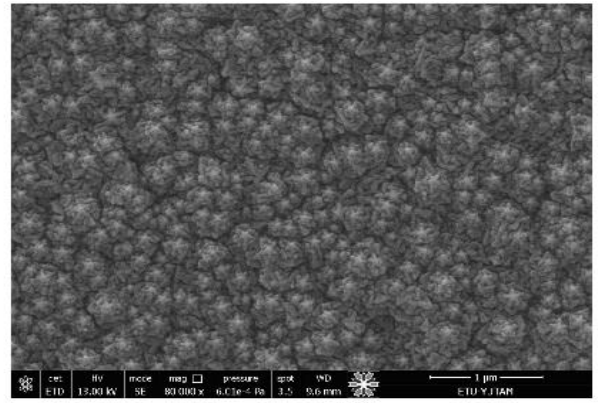


Anodizasyon Deneme 8 (5 μ m)

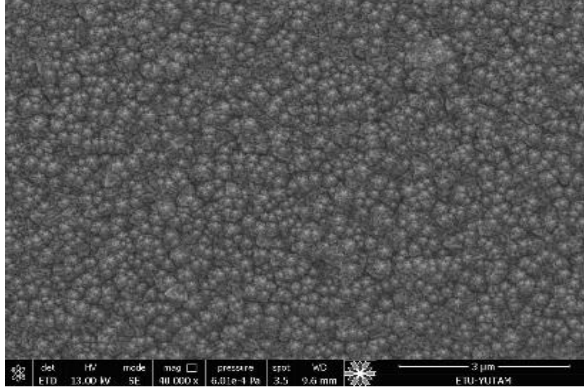
Şekil 69. Tablo 9’da özetlenen anodizasyon deneme yöntemlerine göre elde edilen SEM görüntüleri (devamı)



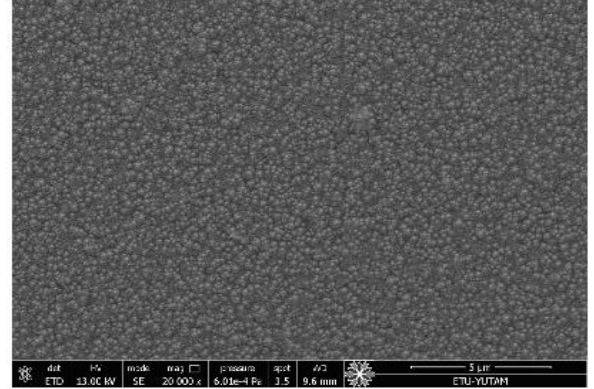
Anodizasyon Deneme 9 (500 nm)



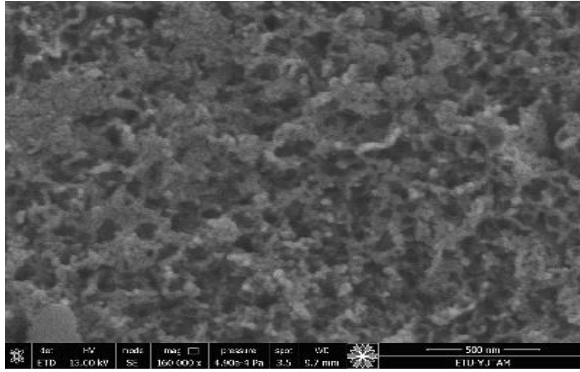
Anodizasyon Deneme 9 (1 µm)



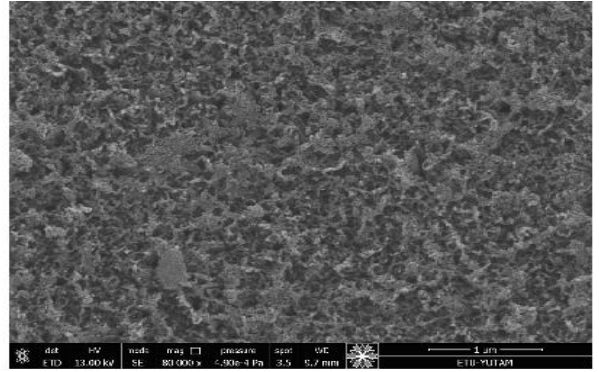
Anodizasyon Deneme 9 (3 µm)



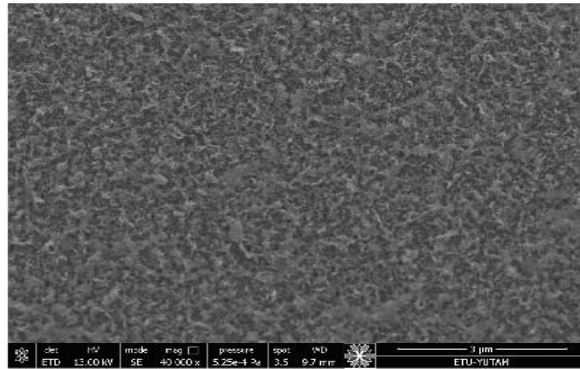
Anodizasyon Deneme 9 (5 µm)



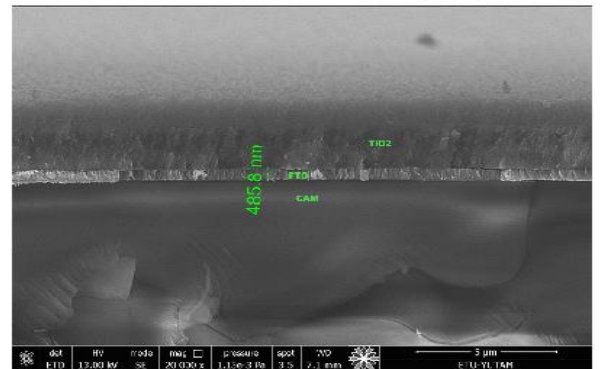
Anodizasyon Deneme 10 (500 nm)



Anodizasyon Deneme 10 (1 µm)

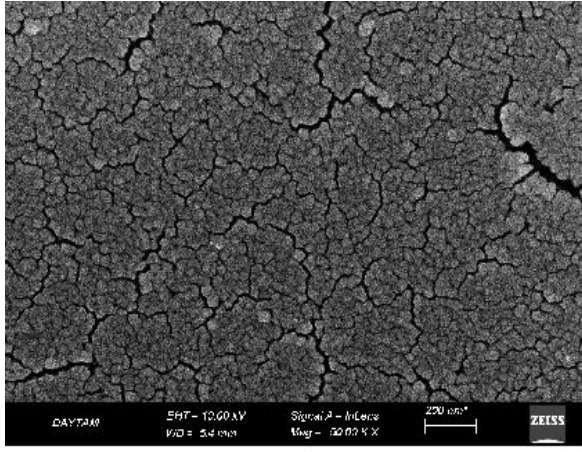


Anodizasyon Deneme 10 (3 µm)

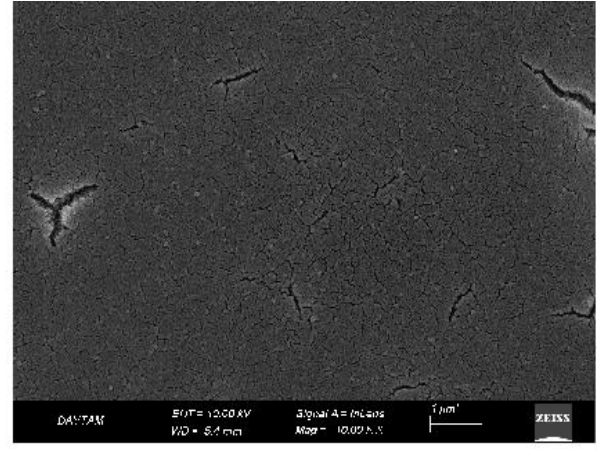


Anodizasyon Deneme 10 (5 µm) Yan Kesit

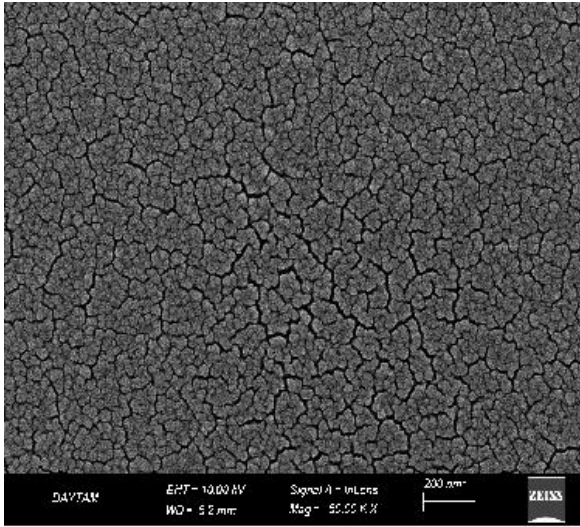
Şekil 70. Tablo 9’da özetlenen anodizasyon deneme yöntemlerine göre elde edilen SEM görüntüleri (devamı)



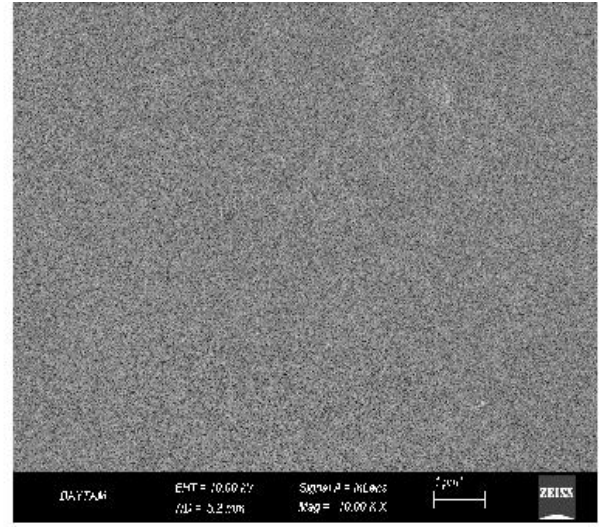
Anodizasyon Deneme 11 (200 nm)



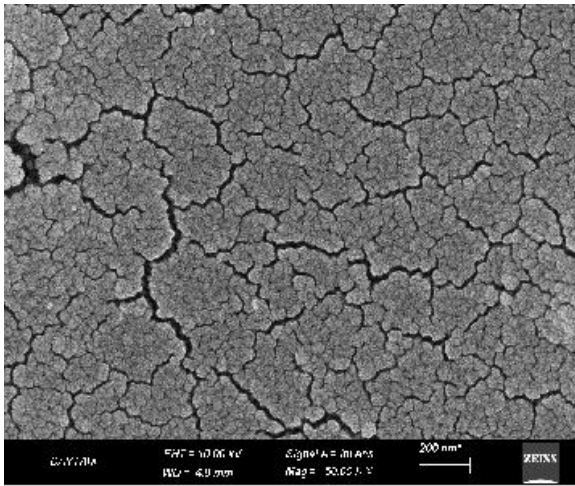
Anodizasyon Deneme 11 (1 μm)



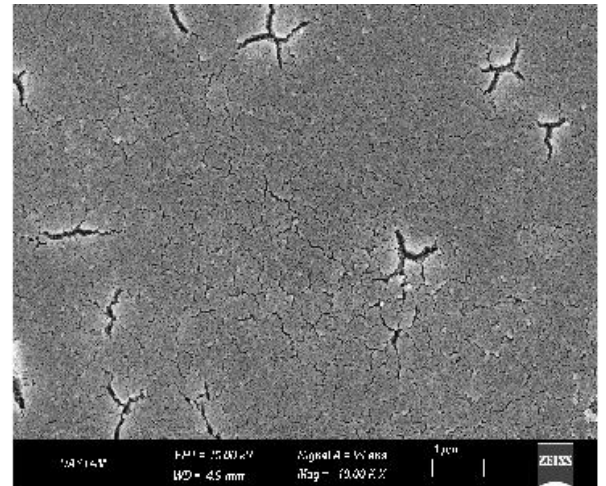
Anodizasyon Deneme 12 (200 nm)



Anodizasyon Deneme 12 (1 μm)



Anodizasyon Deneme 13 (200 nm)



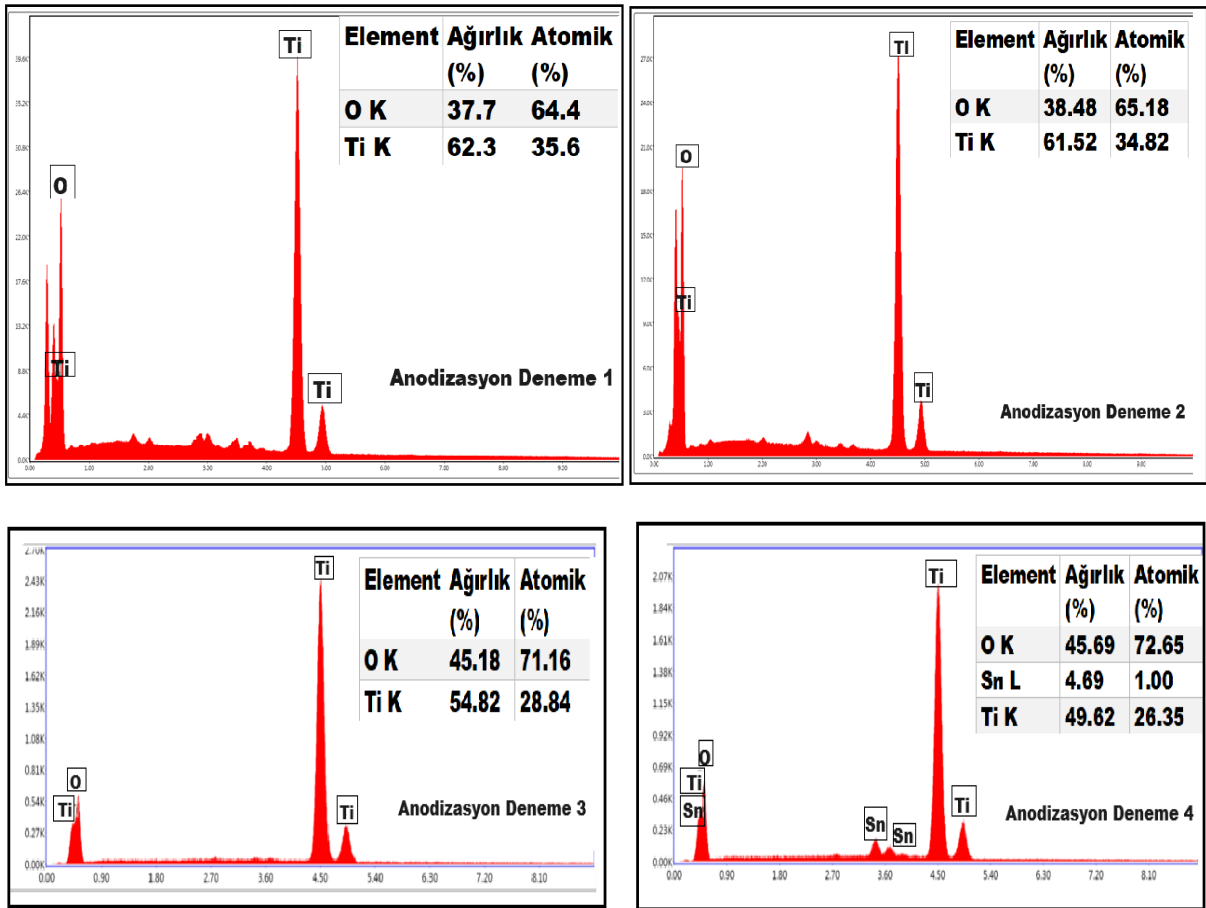
Anodizasyon Deneme 13 (1 μm)

Şekil 71. Tablo 9’da özetlenen anodizasyon deneme yöntemlerine göre elde edilen SEM görüntüleri (devamı)

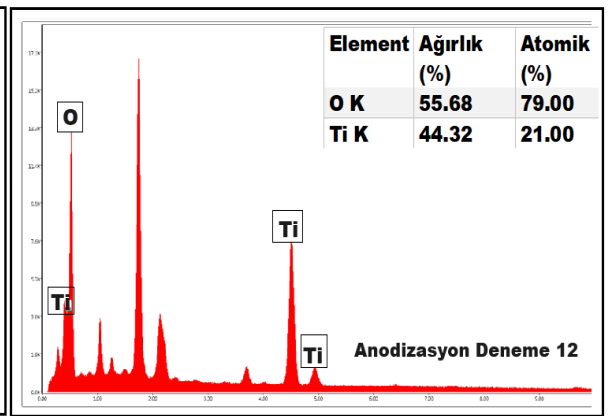
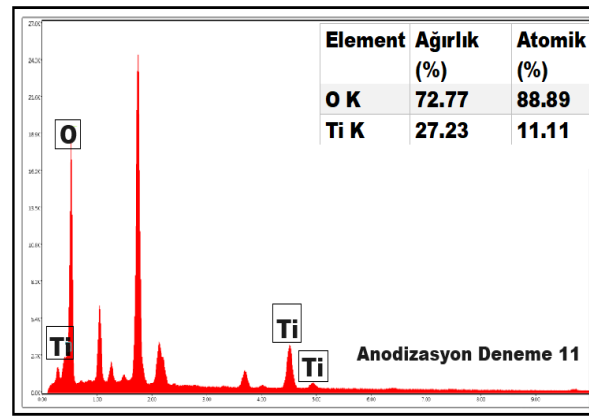
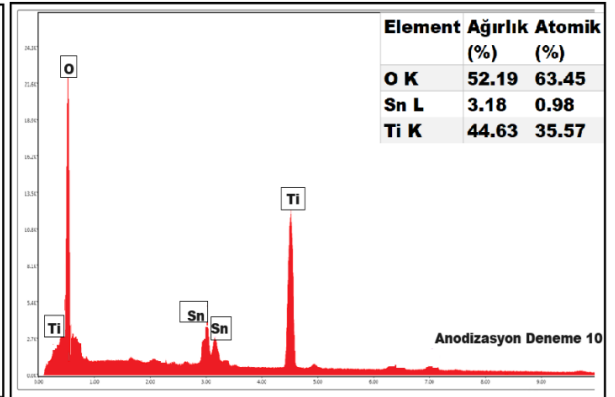
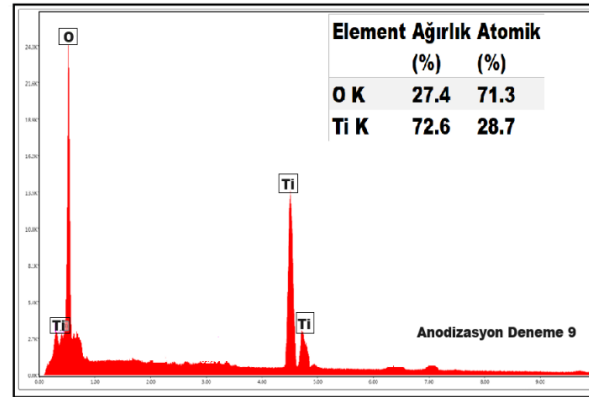
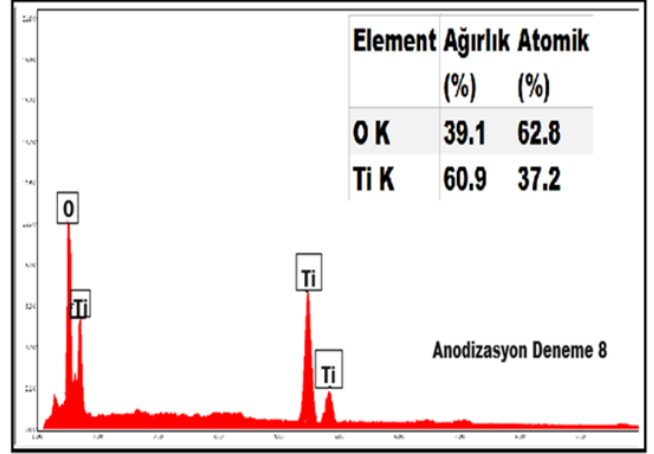
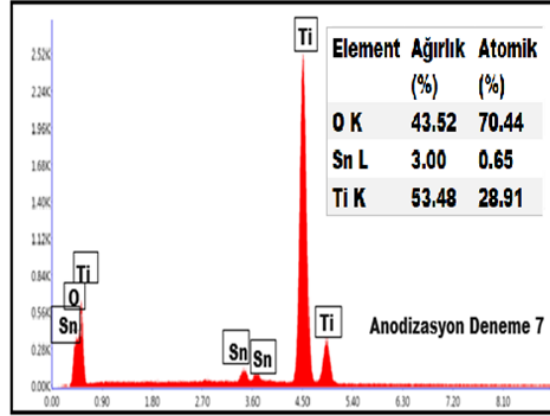
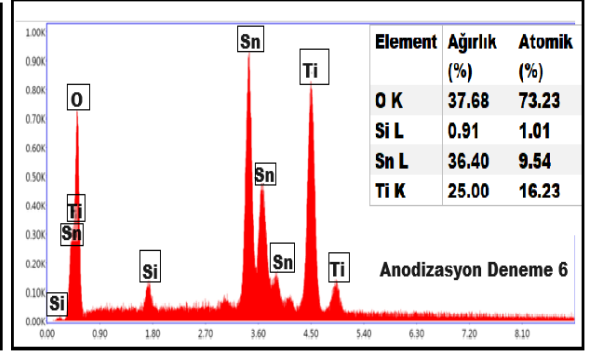
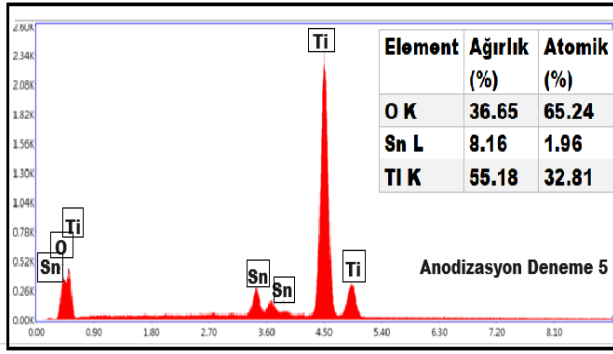
Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi (EDS) Analizi

EDS ölçümü ile yapılan yapısal karakterizasyon, bir malzemenin içindeki elementlerin belirlenmesini ve bu elementlerin ağırlık ve atomik olarak yüzdesel birleşim oranlarının tespit edilmesini sağlar. Ti/FTO elektrodunun Tablo 9'da belirtilen anodizasyon yöntemlerine göre elde edilen numuneleri üzerinde EDS analizi yapılmış ve yüzeydeki elementler ile yapısındaki olası safsızlıklar araştırılmıştır.

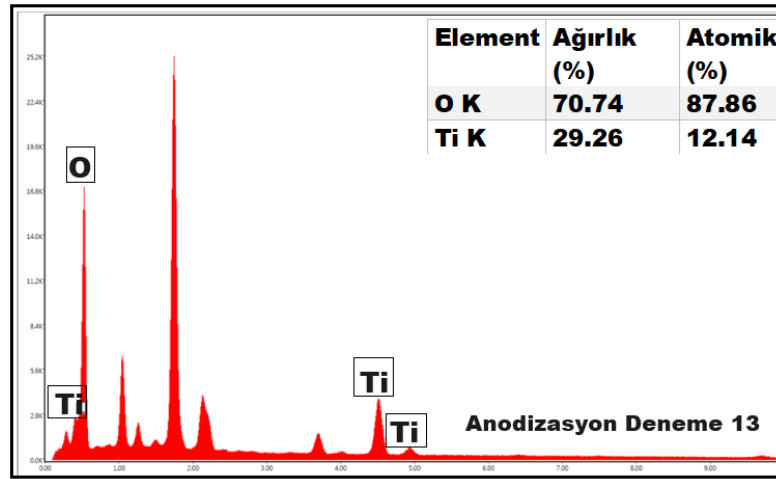
Elde edilen EDS sonucunda varlıkları kanıtlanan elementlerin ağırlık yüzdeleri ve atomik ağırlık yüzdeleri de yapılan analiz sonucunda Şekil 67'de gösterildiği gibi belirlenmiştir. Şekilde düşey eksen saniye başına uyarılan foton sayısını (enerji seviyesi) (count, cps), yatay eksen ise enerjiyi (keV) göstermektedir.



Şekil 67. Anodizasyon denemelerinde varlıkları EDS ile kanıtlanan elementlerin ağırlık yüzdeleri ve atomik ağırlık yüzdeleri



Şekil 72. Anodizasyon denemelerinde varlıkları EDS ile kanıtlanan elementlerin ağırlık yüzdeleri ve atomik ağırlık yüzdeleri (devamı)



Şekil 73. Anodizasyon denemelerinde varlıkları EDS ile kanıtlanan elementlerin ağırlık yüzdeleri ve atomik ağırlık yüzdeleri (devamı)

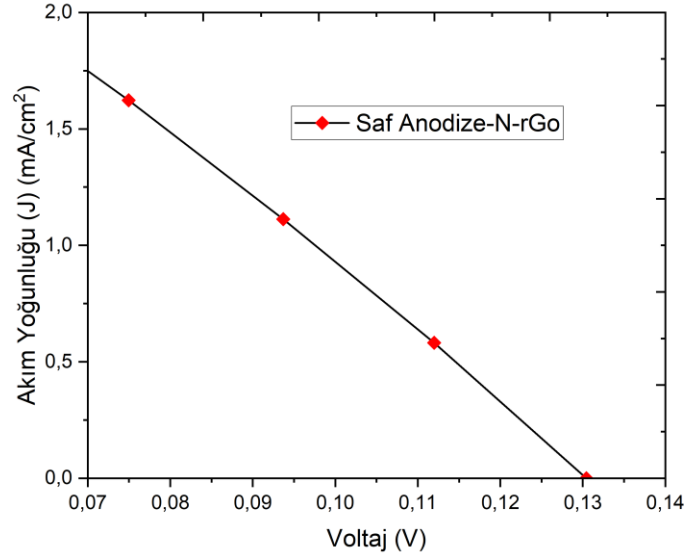
Şekil 67’de bulunan EDS analizi spektrumları incelendiğinde anodizasyonun 1. 2. ve 3. denemesinde 1 ve 1,5 saatlik anodizasyon süresinde sadece Ti ve O için pikler elde edilmiştir. Anodizasyon deneme 4, 5 ve 6 da anodizasyon süreleri 3 ve 4 saat olduğu durumlarda Ti ve O piklerinin yanında FTO (Flor katkılı kalay oksit cam) taban malzemesinden kaynaklı Sn ve Si pikleri de gözlenmiştir. Anodizasyon süresi uzadıkça FTO üzerine kaplı Ti zamanla yüzeyden aşınmaya ve soyulmaya başlamıştır. Amacımız şeffaf elektrotlar elde etmek olduğu için yapılan çalışmalarda Iraj *et al.* (2017), Szkoda *et al.* (2016) ve Wang *et al.* (2017) göz önünde bulundurularak yüzeyden soyulmasında herhangi bir yanlışlık olmayacağı düşünülmüştür. Anodizasyon deneme 7 ile 4’te kullanılan çözelti aynı olmasına ve süresinin de 4’e göre daha az olmasına rağmen karıştırma hızı 100 rpm’den 250 rpm çıkarılması yüzeyden Ti kaybolmaya başladığı dolayısıyla FTO’nun Sn kaplamasının ortaya çıkmasından dolayı Sn ait az oranda da olsa pik oluşmuştur. Deneme 8 ve 9 da anodizasyon süreleri 40 ve 10 dk olduğu için sadece Ti ve O ait pikler gözlenmiştir. Anodizasyon denemesi 10, 11, 12 ve 13’te aynı çözeltiler kullanılmıştır. 11, 12 ve 13’te 5, 10 ve 15 dk’lık sürelerde sadece Ti ve O piki 10. denemede ise süre 1 saat olduğu için Ti ve O ilave Sn ait pik de görülmüştür.

EDS spektrumunda Ti, O ve FTO taban malzemesi dışındaki elementlerin piklerinin olmaması, sentezlenen elektrotun safsızlıktan arındırılmış olduğunu ve anodizasyon yöntemiyle Ti/FTO elektrotun başarıyla sentezlendiğini doğrulamaktadır.

Foto-anot ve Foto-Katotta TiO₂ Nanogözenek Kullanılan BDGH’lerin Fotovoltaik Parametrelerinin Hesaplanması (I-V Ölçümleri)

Tablo 9’da özellikleri verilen BDGH’lerinin I-V ölçümleri Keithley 2400 cihazı ile gerilim uygulanmış ve belirli aralıklarda akım değerleri kaydedilerek AM 1.5 G standardında filtre kullanılan 100 mW/cm² aydınlatma koşullarında ve oda sıcaklığında HelioSim CL60 solar

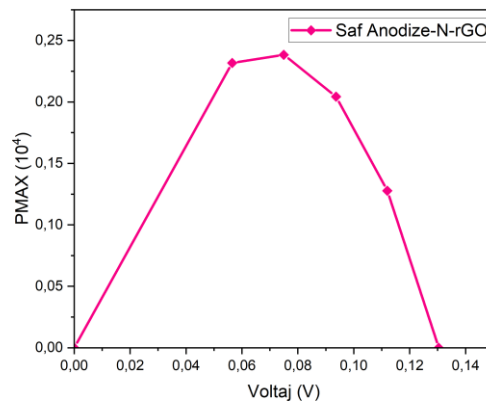
simülâtör kullanılarak oluşturulmuştur. Tablo 9’da özellikleri verilen BDGH’lerinin Akım yoğunluğu (J)-Voltaj (V) grafikleri Şekil 68, 70, 72, 74 ve 75’te verilmektedir. Ayrıca Tablo 15,16,17,18 ve 19’da BDGH’lerinin performans sonuçları verilmektedir.



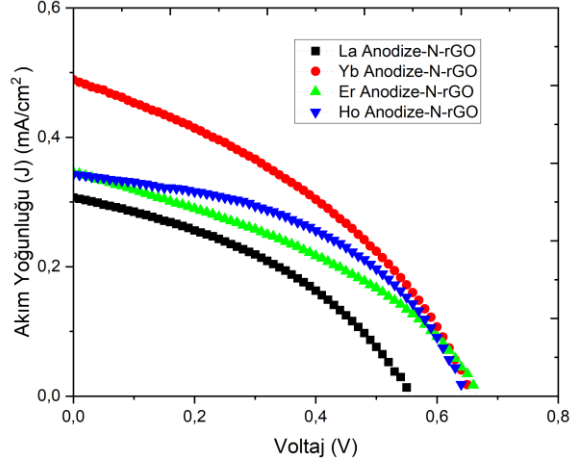
Şekil 74. Tablo 9’da özellikleri verilen saf TiO₂ nano gözenek BDGH J-V grafiği

Tablo 15. Tablo 9’da Özellikleri Verilen Saf TiO₂ Nano Gözenek BDGH’sinin Performans Sonuçları

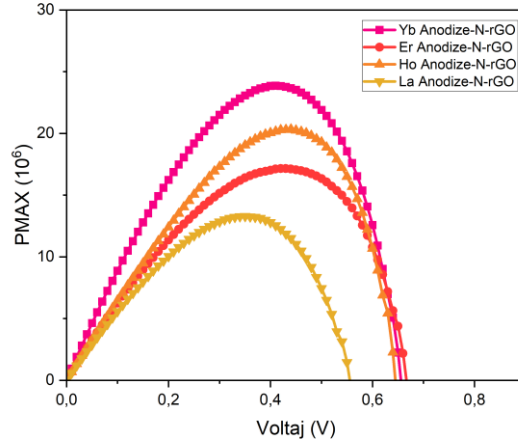
Hücre Kodu	V _{OC} (V)	J _{SC} (mA/cm ²)	P _{MAX}	FF	PCE (η) (%)
Saf Anodize-N-rGO	0,13	1,73	2,04x10 ⁻⁴	0,87	0,12



Şekil 75. Tablo 9’da özellikleri verilen saf TiO₂ nano gözenek BDGH Pmax-V grafiği



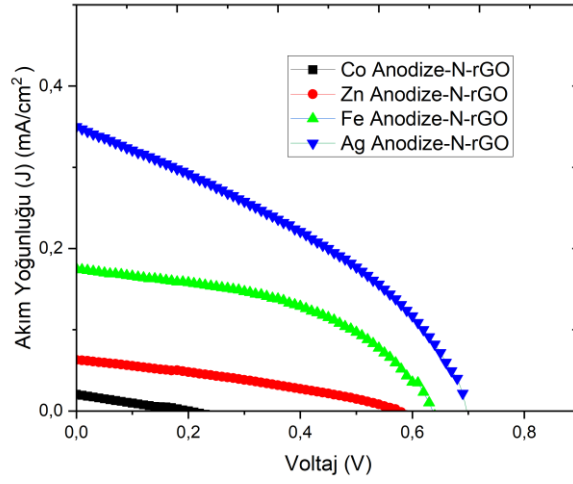
Şekil 76. Tablo 9’da özellikleri verilen TiO_2 nano gözenek yapılara lantanit elementlerinin katkılıandığı BDGH’lerinin J-V grafiği



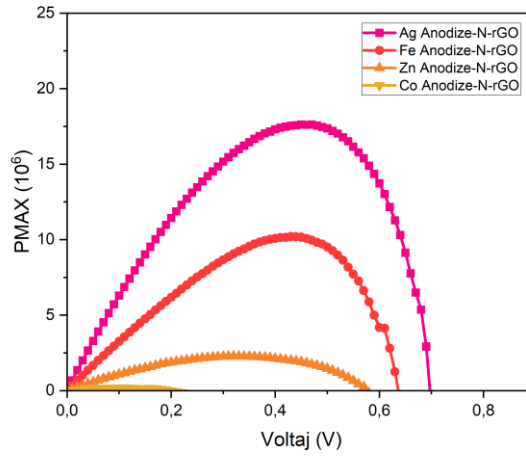
Şekil 77. Tablo 9’da özellikleri verilen TiO_2 nano gözenek yapılara lantanit elementlerinin katkılıandığı BDGH’lerinin Pmax-V grafiği

Tablo 16. Tablo 9’da Özellikleri Verilen TiO_2 Nano Gözenek Yapılara Lantanit Elementlerinin Katkılıandığı BDGH’lerinin Performans Sonuçları

Hücre Kodu	V_{OC} (V)	J_{SC} (mA/cm ²)	P_{MAX}	FF	PCE (η) (%)
Yb Anodize-N-rGO	0,65	0,49	0,024	0,75	0,12
Er Anodize-N-rGO	0,66	0,35	0,02	0,75	0,09
Ho Anodize-N-rGO	0,64	0,34	0,02	0,92	0,1
La Anodize-N-rGO	0,55	0,31	0,013	0,79	0,07



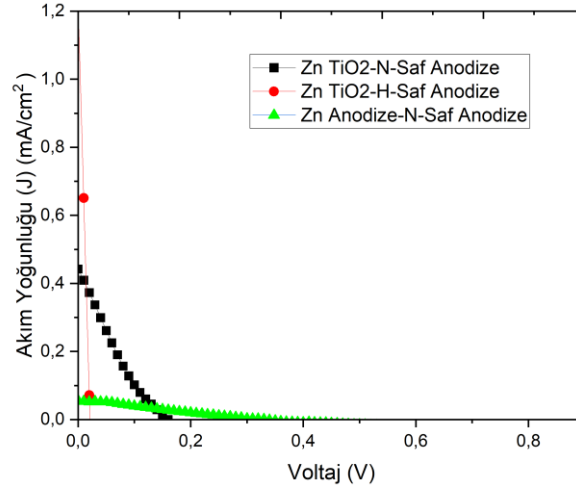
Şekil 78. Tablo 9’da özellikleri verilen TiO_2 nano gözenek yapılara metal elementlerinin katkılıandığı BDGH’lerinin J-V grafiği



Şekil 79. Tablo 9’da özellikleri verilen TiO_2 nano gözenek yapılara metal elementlerinin katkılıandığı BDGH’lerinin Pmax-V grafiği

Tablo 17. Tablo 9’da Özellikleri Verilen TiO_2 Nano Gözenek Yapılara Metal Elementlerinin Katkılıandığı BDGH’lerinin Performans Sonuçları

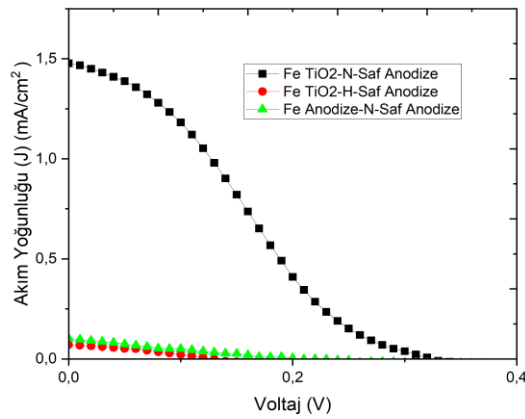
Hücre Kodu	V_{OC} (V)	J_{SC} (mA/cm ²)	P_{MAX}	FF	PCE (η) (%)
Ag Anodize-N-rGO	0,69	0,35	0,02	0,73	0,09
Fe Anodize-N-rGO	0,63	0,175	0,01	0,92	0,052
Zn Anodize-N-rGO	0,57	0,063	0,0023	0,63	0,012
Co Anodize-N-rGO	0,2	0,021	$1,2 \times 10^{-7}$	0,58	0,001



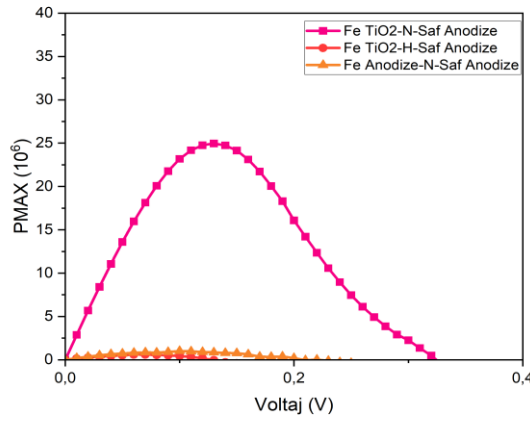
Şekil 80. Tablo 9’da özellikleri verilen foto-anotta Zn katkılı, foto-katotta TiO₂ nano gözenek yapıların kullanıldığı BDGH’lerinin J-V grafiği

Tablo 18. Tablo 9’da Özellikleri Verilen Foto-Anotta Zn Katkılı, Foto-Katotta TiO₂ Nano Gözenek Yapıların Kullanıldığı BDGH’lerinin Performans Sonuçları

Hücre Kodu	V _{OC} (V)	J _{SC} (mA/cm ²)	P _{MAX}	FF	PCE (η) (%)
Zn TiO ₂ -N-Saf Anodize	0,15	0,442	0,0026	0,4	0,013
Zn TiO ₂ -H-Saf Anodize	0,02	1,2	0,0013	0,52	0,0065
Zn Anodize-N-Saf Anodize	0,33	0,06	8,74x10 ⁻⁴	0,48	0,0045



Şekil 81. Tablo 9’da özellikleri verilen foto-anotta Fe katkılı, foto-katotta TiO₂ nano gözenek yapıların kullanıldığı BDGH’lerinin J-V grafiği



Şekil 82. Tablo 9’da özellikleri verilen foto-anotta Fe katkılı, foto-katotta TiO₂ nano gözenek yapıların kullanıldığı BDGH’lerinin Pmax-V grafiği

Tablo 19. Tablo 9’da Özellikleri Verilen Foto-Anotta Fe Katkılı, Foto-Katotta TiO₂ Nano Gözenek Yapıların Kullanıldığı BDGH’lerinin Performans Sonuçları

Hücre Kodu	V _{OC} (V)	J _{SC} (mA/cm ²)	P _{MAX}	FF	PCE (η) (%)
Fe TiO ₂ -N-Saf Anodize	0,32	1,48	0,025	0,53	0,13
Fe TiO ₂ -H-Saf Anodize	0,12	0,071	5,96x10 ⁻⁴	0,7	0,003
Fe Anodize-N-Saf Anodize	0,2	0,103	0,001	0,49	0,0051

Foto-katotta rGO kullanılan BDGH’lerinin performanslarını karşılaştırdığımız da Saf Anodize-N-rGO hücrenin akım yoğunluğu katkılılara göre daha yüksek elde edilmiştir. Katkılama TiO₂’nin oksijen boşluklarının konsantrasyonu artırmasına dolayısıyla rekombinasyonu baskılayan uzay yükü bölgesinin daralmasına sebep olabilmektedir. Bir güneş pilindeki V_{OC} değeri, kullanılan yarı iletken malzemenin bant aralığı ile yaklaşık olarak doğru orantılıdır. Bu nedenle, geniş bant aralığına sahip yarı iletkenler daha yüksek V_{OC} değerlerine ulaşabilir. Katkılama yapılması saf BDGH’lerine göre V_{OC} değerinde bir artışa sebep olmuştur. TiO₂ nano gözeneklere lantanit iyonları katkılanan hücrelerin verim değerleri metal iyonu katkılaması yapılanlara oranla daha yüksek çıkmıştır.

Foto-katotta anodizasyon yapılarak elde edilen elektrotlarla hazırlanan hücrelerin güç dönüşüm verimliği zayıf kalmıştır. BDGH’lerinde foto-anot güç dönüşüm verimi üzerine etkisi çok fazla etkili olmaktadır. Çünkü ışık ilk olarak (şeffaf elektrotlarda) foto-anota düştüğü için BDGH’nin çalışma başlangıcı bu kısmında meydana gelmektedir. Çalışma döngüsü foto-anottan başlayarak devam etmektedir.

BDGH’lerinde akım yoğunluğunu artıran etmenlerden biriside foto-anot elektrotunun yüzey alanı duyarlılaştırıcıyı çok iyi absorbe etmesi gerekmektedir. Anodizasyon yöntemi ile elde edilen TiO₂ nano gözeneklerin yüzeyi 24 saat boyayı beklettikten sonra boyanın absorbe

etme kabiliyetinin zayıf olduğu izlenmiştir. Buradan yola çıkarak farklı alternatiflerle boyayı daha fazla çalışma elektrotuna absorbe edebileceğimiz foto-anotlar geliştirme çalışmaları yapılmıştır.

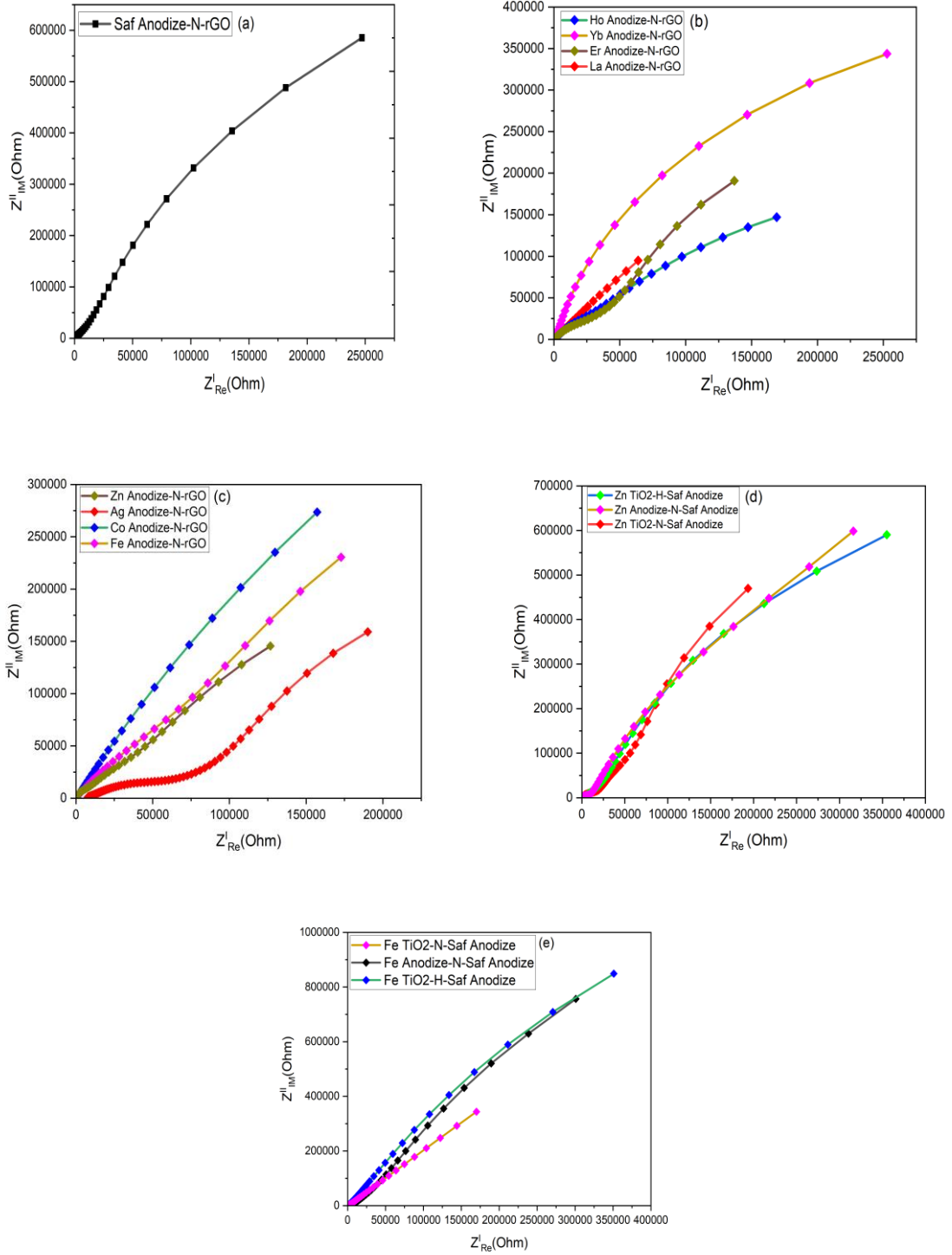
Foto-anot ve Foto-Katotta TiO₂ Nanogözenek Kullanılan BDGH'lerin Gelen Fotonu Akıma Dönüştürme Verimi (IPCE)

Foto-anot ve foto-katotta TiO₂ nanogözenek kullanılan BDGH'lerin IPCE ölçümleri alınırken cihaz zayıf sinyal uyarısı verdiği için ölçümler alınamamıştır. I-V ölçüm sonuçlarından numunelerin güneş dönüşüm verimliliği de düşük çıkması bu durumu destekler niteliktedir.

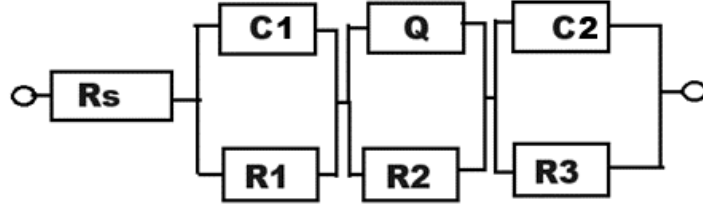
Foto-anot ve Foto-Katotta TiO₂ Nanogözenek Kullanılan BDGH'lerin Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) Analizi

I-V ölçümü, güneş hücrelerinde elektron taşınımı ve rekombinasyon oranları hakkında sınırlı bilgi verirken, yük transfer kinetiğini ve iç elektronik yapısını daha iyi anlamak için dinamik bir teknik olan EIS kullanılmaktadır. EIS ölçümleri ile fiziksel modeller ve eşdeğer devreler aracılığıyla test edilerek sağlanmaktadır. Empedans analizi ile Nyquist diyagramında, Zreal (bileşen) ve Zim (hayali bileşen) olmak üzere iki bileşeni bulunmaktadır.

BDGH'lerinin EIS analizi oda sıcaklığında, karanlık koşullar altında 10⁻²-10⁵ Hz aralığında potansiyostat/galvanostat ile gerçekleştirilmiştir. Uygulanan ön gerilim, alternatif akım (AC) genliği 10 mV olan BDGH'lerin Voc ayarlanmıştır. Elde edilen EIS spektrum sonuçları cihazın kendi yazılımı ile simüle edilerek Nyquist diyagramlarına en iyi uyumu sağlayan uygun eşdeğer devreye yerleştirilmiştir. Her bir eleman için eşdeğer devre modelinde ki direnç değerleri EC-Lab yazılım programı ile belirlenmiş ve Tablo 20'de gösterilmiştir. Şekil 77'de Tablo 9'da özellikleri verilen TiO₂ nano gözenek kullanılan BDGH'lerinin Nyquist diyagramları gösterilmektedir.



Şekil 83. Tablo 9’da özellikleri verilen TiO_2 nano gözenek kullanılan BDGH’lerinin Nyquist diyagramları



Şekil 84. Tablo 9’da özellikleri verilen TiO_2 nano gözenek kullanılan BDGH’lerinin Devre Modeli

Tablo 20. Tablo 9’da Özellikleri Verilen TiO_2 Nanogözenek Kullanılan BDGH’lerinin Direnç Değerleri

Hücre Kodu	R_s (Ω)	C_1 (μF)	R_1 (10^6) (Ω)	Q (10^{-6})	R_2 (10^5) (Ω)	C_2 (μF)	R_3 (10^6) (Ω)
Saf Anodize-N-rGO	36,80	25,16	0,018	13,56	2,56	48,9	0,0056
La Anodize-N-rGO	67,23	10,83	0,017	48,61	1,52637	13,06	0,0057
Ho Anodize-N-rGO	44,51	17,59	0,32	13,12	0,65168	73,36	0,0045
Yb Anodize-N-rGO	35,92	29,23	0,018	15,92	3,26543	49,06	0,0057
Er Anodize-N-rGO	54,2	61,27	0,17	13,93	0,15926	64,53	0,0050
Ag Anodize-N-rGO	11,53	64,65	0,29	12,17	0,36330	49,0	0,0053
Co Anodize-N-rGO	26,46	58,45	0,0033	11,13	5,07747	19,85	1,523
Fe Anodize-N-rGO	12,38	25,49	0,0090	17,48	0,76730	50,62	0,4763
Zn Anozide-N-rGO	38,54	62,57	0,981	28,27	0,45713	20,97	0,702
Zn TiO_2 -N-Saf Anozide	11,9	12,18	0,206	30,33	0,16855	18,13	1,19
Zn TiO_2 -H-Saf Anozide	38,3	27,3	0,975	21,36	0,18235	47,4	1,251
Zn Anodize-N-Saf Anodize	16,67	27,37	2,131	7,138	0,37035	29,28	0,000013
Fe TiO_2 -N-Saf Anozide	14,57	21,58	2,72	24,94	0,81497	20,38	1,523
Fe TiO_2 -H-Saf Anozide	22,56	6,15	0,0090	13,44	0,73514	17,15	2,648
Fe Anodize-N-Saf Anodize	34,02	21,3	0,028	13,7	13,4	22,59	0,00003

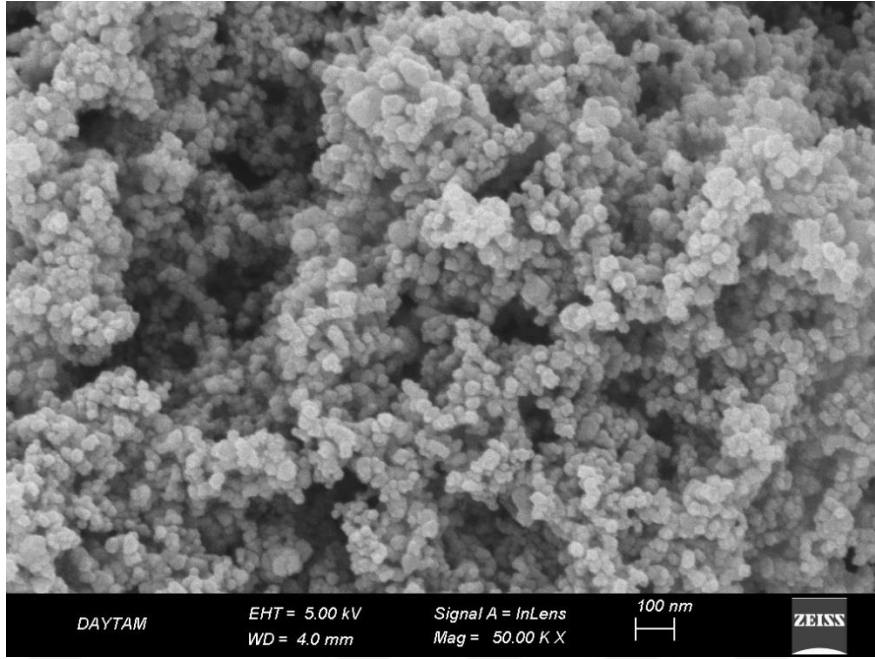
EIS analizi BDGH’lerin yük taşınımının ve elektron-hole rekombinasyonunun kinetiğini araştırmak için kullanılmaktadır. BDGH’lerine uyum sağlayan Şekil 78’de gösterilen

eşdeğer devre modeli Lohar *et al.* (2020) çalışmasıyla uyum sağlamaktadır. Görüldüğü üzere düşük frekans aralığında doğrusal çizgiden, yüksek frekanslarda yarım daire yapma eğilimdedir. Yarım dairenin genişliği, Faraday tepkimeleriyle oluşan elektroaktif numunelerin yüzeyindeki yük transfer direnci ilerlemesini ortaya koymuştur. Daha küçük yarım daire sergileyen numuneler daha güçlü elektron taşınımı ve daha düşük yük transfer direnci sağlamaktadır. BDGH'leri için etkili bir absorpsiyon malzemesi olarak işlev görmesi için daha güçlü elektron taşınımı gerçekleştirmesi gerekmektedir. Daha düşük yük transfer direnci ise, numunenin daha yüksek elektron üretimi yapmasının, önemli ölçüde daha fazla foto dönüşüm verimi elde edilmesiyle ilgili olmaktadır (Panneer *et al.* 2023). Devrede geçen R_s seri direnci, TCO camının tabaka direnci ve elektrolitin hücrenin temas direnci dahil olmak üzere seri direnci ifade etmektedir. $C//R1$ FTO/ TiO_2 /Elektrolit, $Q//R2$ Elektrolit ve $C//R3$ FTO/RGO/Elektrolit direncini temsil etmektedir. C elemanları, arayüzeylerde kapasitif sabit faz elemanlarını temsil etmektedir. Direnç değerleri ne kadar düşük olursa ara yüzeyde tekrar birleşmenin daha düşük olacağını göstermektedir. Ayrıca iletkenliğinde daha iyi olduğu anlamına gelmektedir.

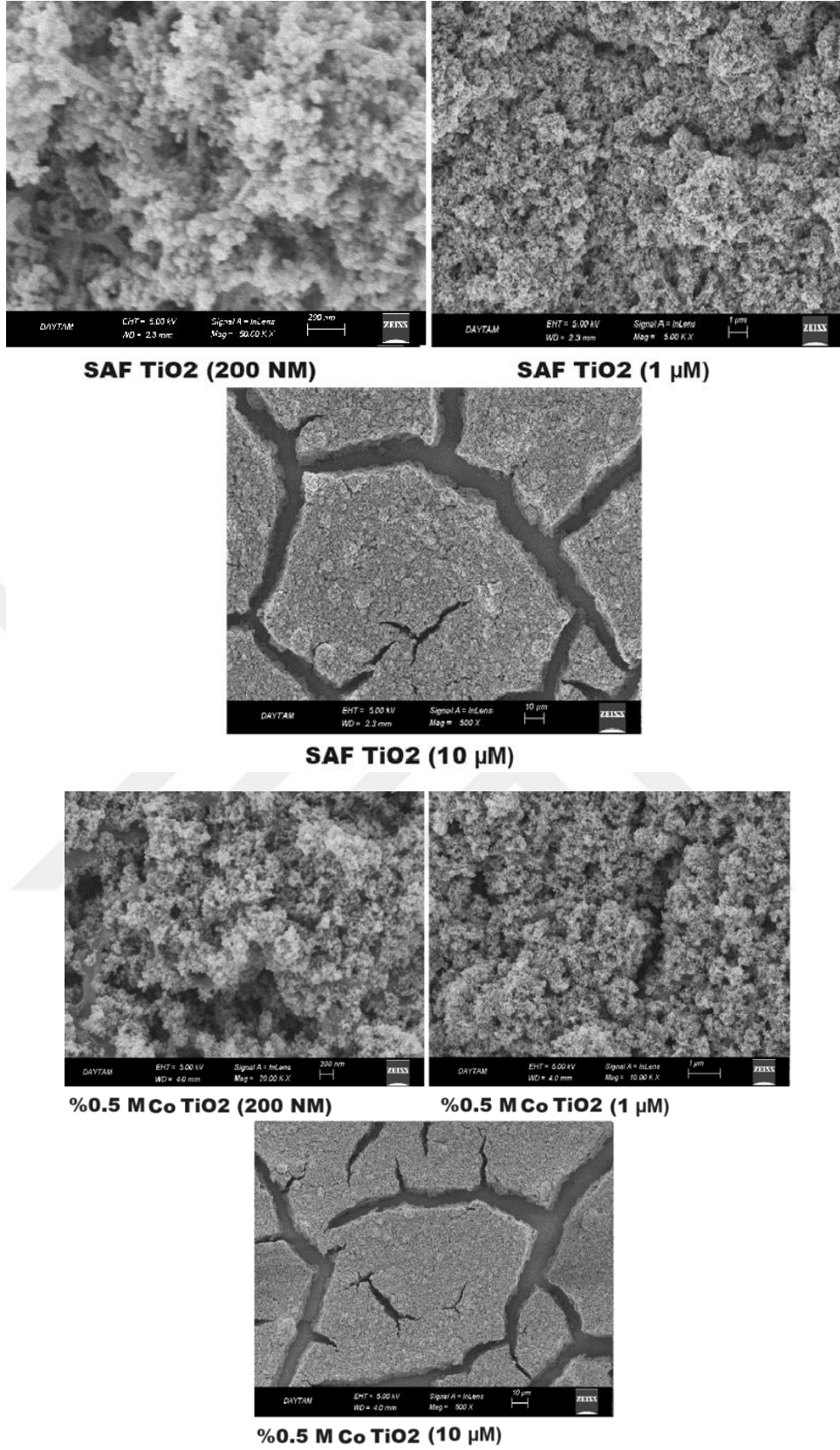
Saf ve Katkılı (Metal ve Lantanit Elementleri) TiO_2 filmlerin Morfolojik, Yapısal ve Optiksel Özelliklerinin Belirlenmesi

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntülerinin incelenmesi

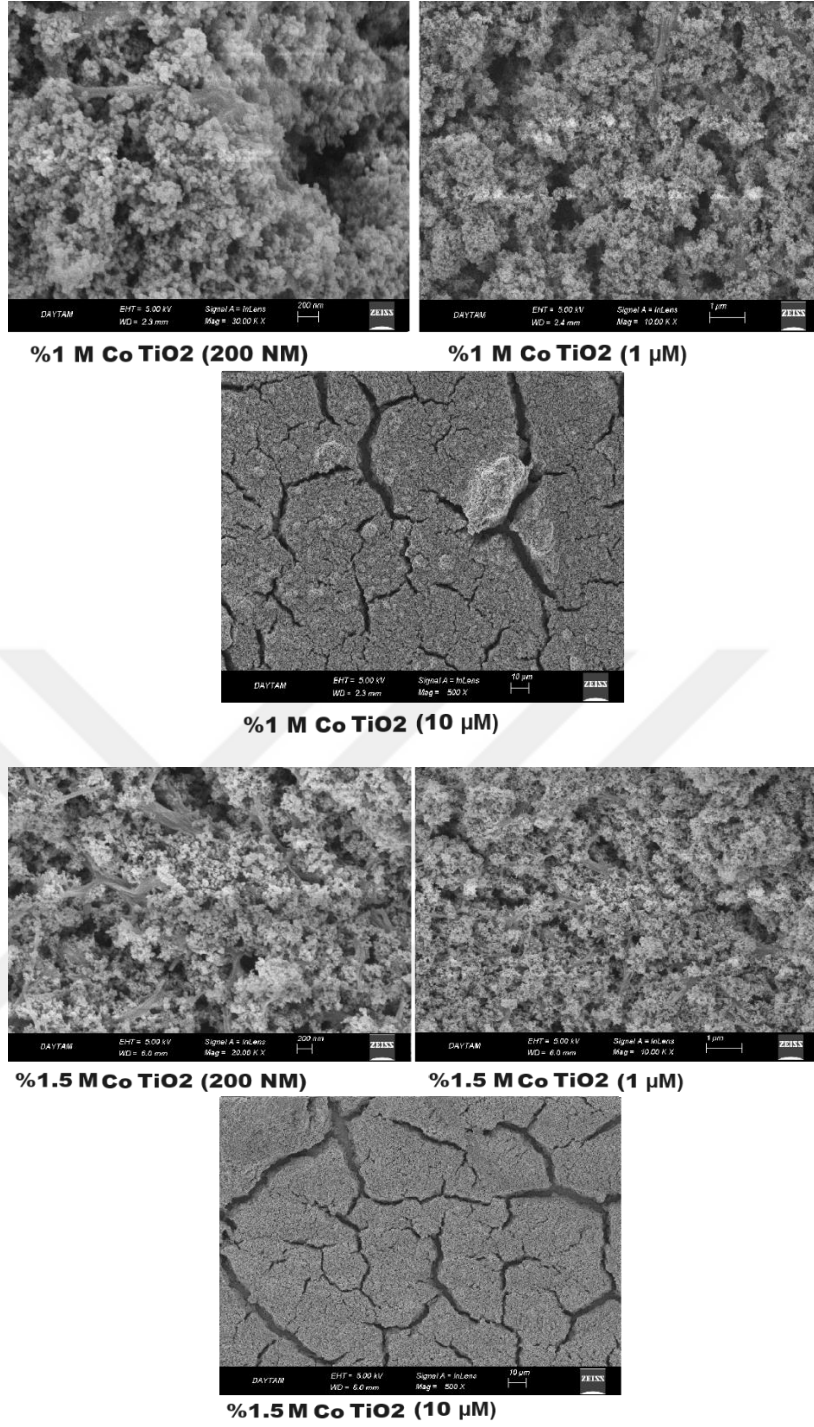
Tez çalışmasının ikinci aşamasında FTO taban malzemesi üzerine 'Doctor Blade' yöntemiyle uygulanan sol-jel yöntemi ile sentezlenen saf ve farklı yüzde oranlarda metal ve lantanit elementleri (Ag^{+1} , Zn^{+2} , Fe^{+3} , Co^{+2} , Ho^{+3} , La^{+3} , Er^{+3} , Yb^{+2}) katkılı TiO_2 çalışma elektrotlarına ait SEM görüntüleri Şekil 80'de verilmektedir. Şekil 79'da P25 kullanıldığı sol-jel yöntemi ile sentezlenen FTO yüzeyinde oluşturulan TiO_2 nanopartiküllere ait SEM görüntüsü verilmektedir.



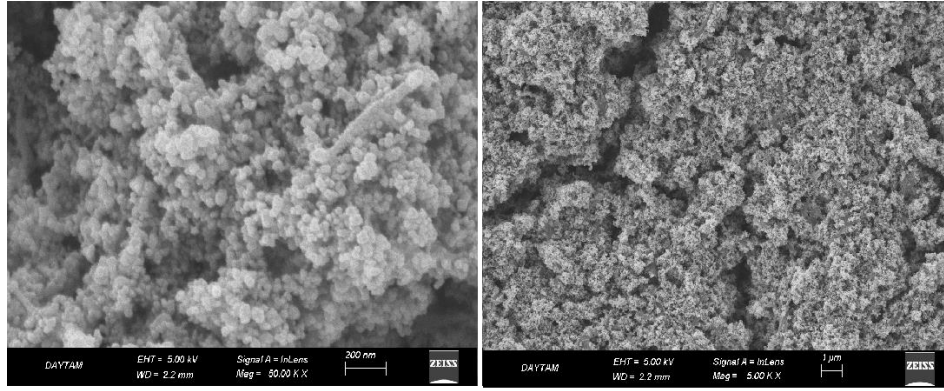
Şekil 85. Sol-jel yöntemi ile sentezlenen TiO₂ nanopartiküllere ait SEM görüntü (100 nm)



Şekil 86. Saf ve farklı yüzde oranlarda metal ve lantanit elementleri (Ag^{+1} , Zn^{+2} , Fe^{+3} , Co^{+2} , Ho^{+3} , La^{+3} , Er^{+3} , Yb^{+2}) katkı TiO_2 çalışma elektrotlarına ait SEM görüntüleri

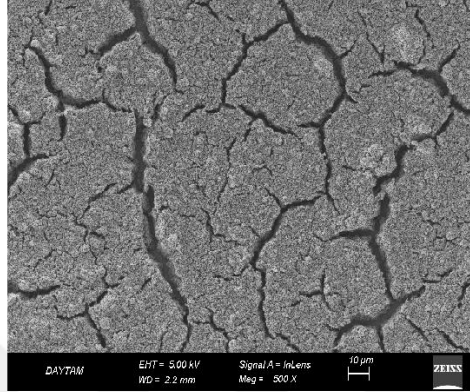


Şekil 87. Saf ve farklı yüzde oranlarda metal ve lantanit elementleri (Ag^{+1} , Zn^{+2} , Fe^{+3} , Co^{+2} , Ho^{+3} , La^{+3} , Er^{+3} , Yb^{+2}) katkı TiO_2 çalışma elektrotlarına ait SEM görüntüleri (devamı)

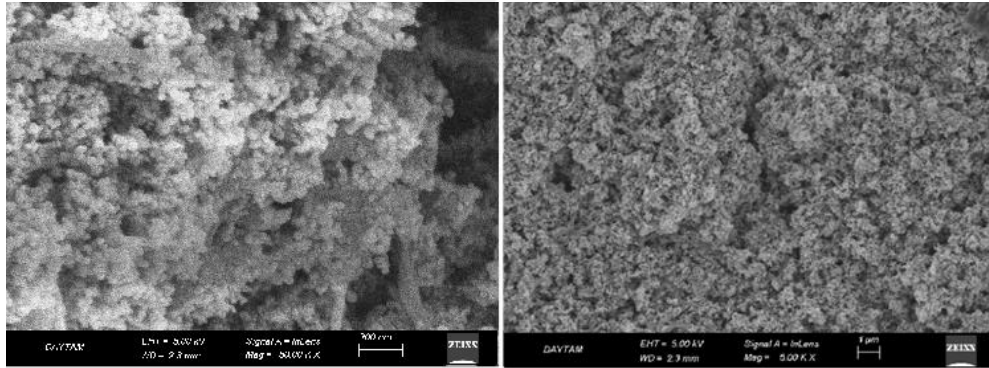


%1.0 M Zn TiO₂ (200 NM)

%1.0 M Zn TiO₂ (1 μM)

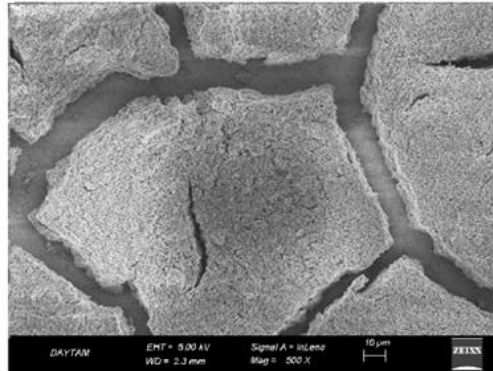


%1.0 M Zn TiO₂ (10 μM)



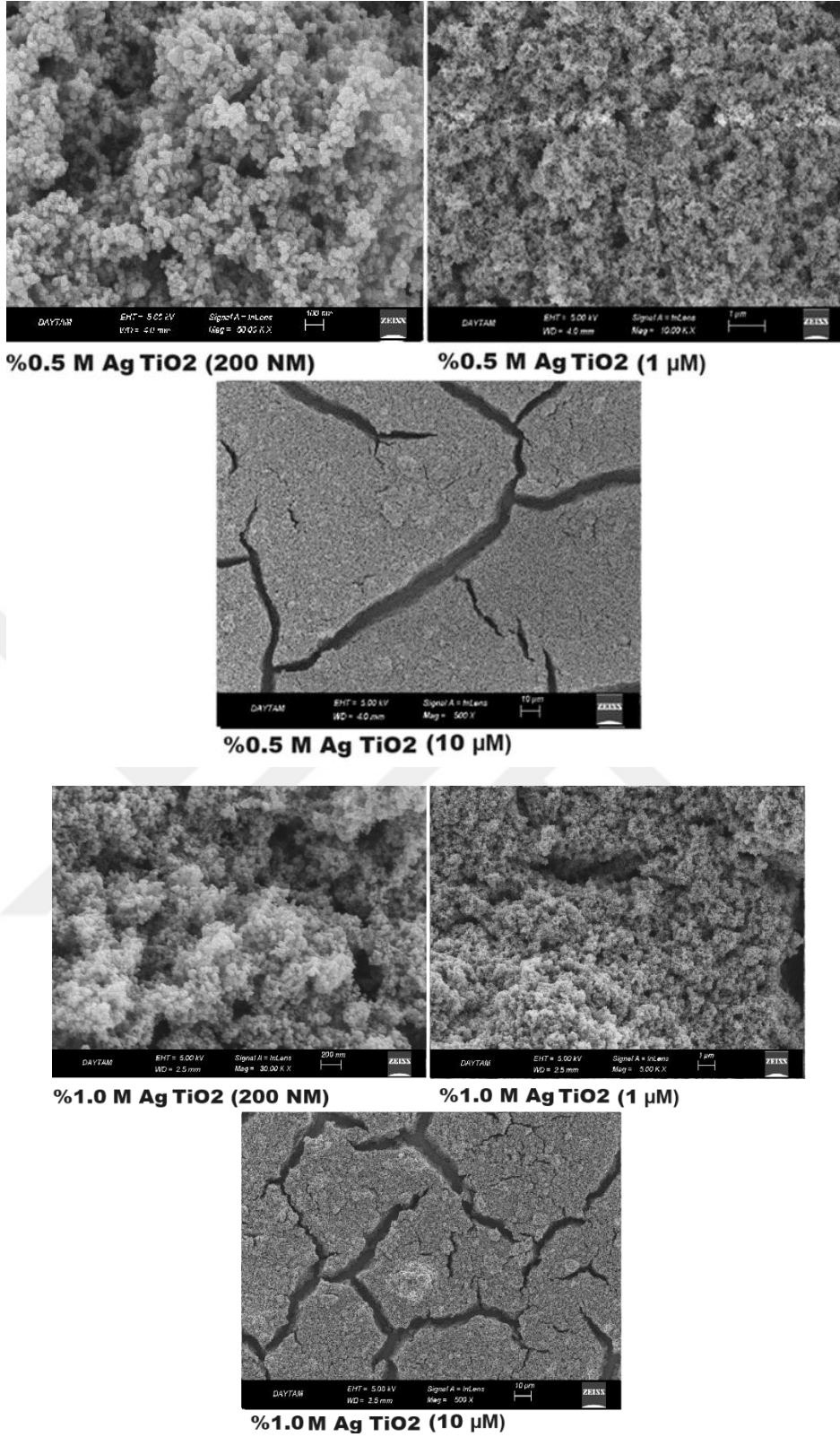
%1.0 M Fe TiO₂ (200 NM)

%1.0 M Fe TiO₂ (1 μM)

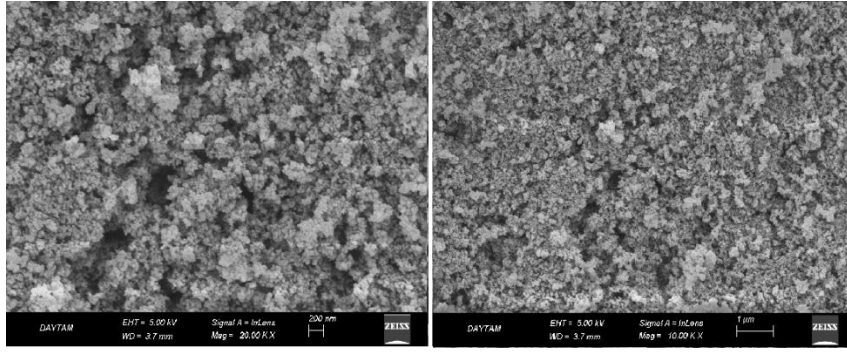


%1.0 M Fe TiO₂ (10 μM)

Şekil 88. Saf ve farklı yüzde oranlarda metal ve lantanit elementleri (Ag^{+1} , Zn^{+2} , Fe^{+3} , Co^{+2} , Ho^{+3} , La^{+3} , Er^{+3} , Yb^{+2}) katkıli TiO_2 çalışma elektrotlarına ait SEM görüntüleri (devamı)

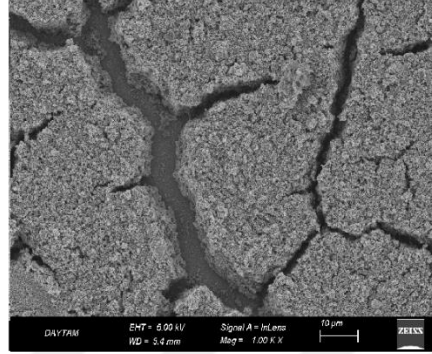


Şekil 89. Saf ve farklı yüzde oranlarda metal ve lantanit elementleri (Ag^{+1} , Zn^{+2} , Fe^{+3} , Co^{+2} , Ho^{+3} , La^{+3} , Er^{+3} , Yb^{+2}) katkılı TiO_2 çalışma elektrotlarına ait SEM görüntüleri (devamı)

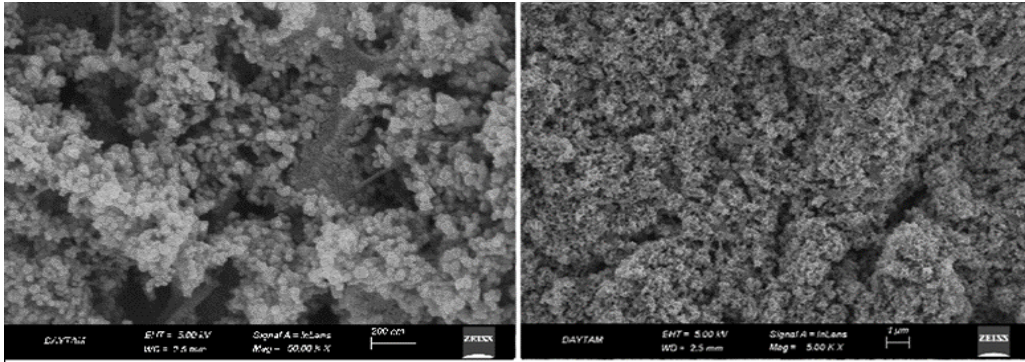


%1.5 M Ag TiO2 (200 NM)

%1.5 M Ag TiO2 (1 µM)

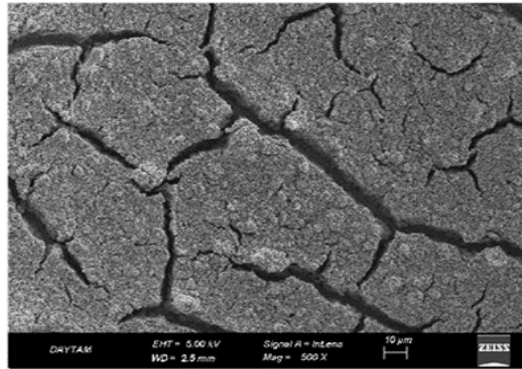


%1.5 M Ag TiO2 (10 µM)



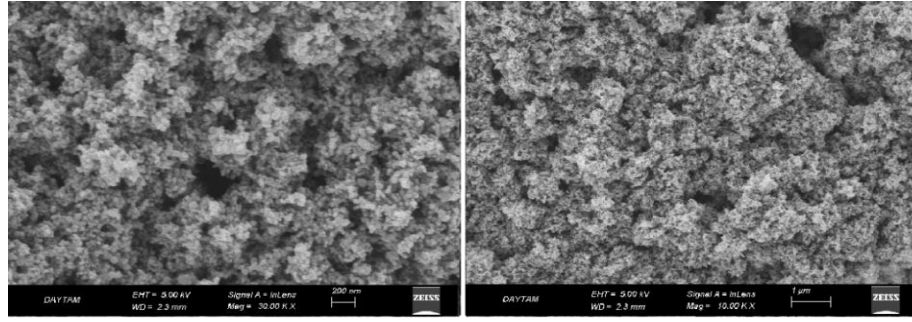
%0.5 M Ho TiO2 (200 NM)

%0.5 M Ho TiO2 (1 µM)



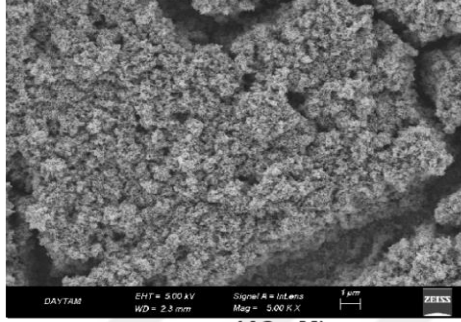
%0.5 M Ho TiO2 (10 µM)

Şekil 90. Saf ve farklı yüzde oranlarda metal ve lantanit elementleri (Ag^{+1} , Zn^{+2} , Fe^{+3} , Co^{+2} , Ho^{+3} , La^{+3} , Er^{+3} , Yb^{+2}) katkılı TiO_2 çalışma elektrotlarına ait SEM görüntüleri (devamı)

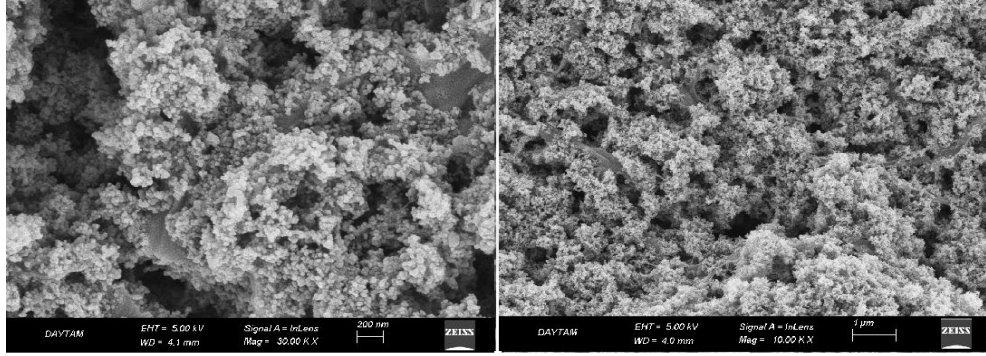


%1.0 M Ho TiO₂ (200 NM)

%1.0 M Ho TiO₂ (1 μM)

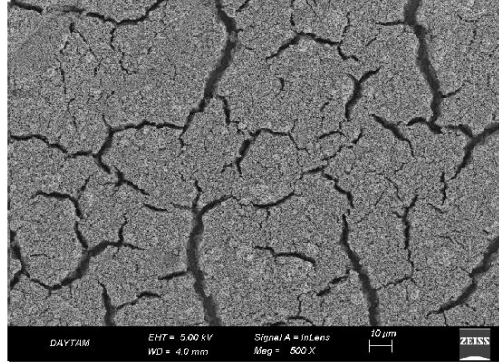


%1.0 M Ho TiO₂ (10 μM)



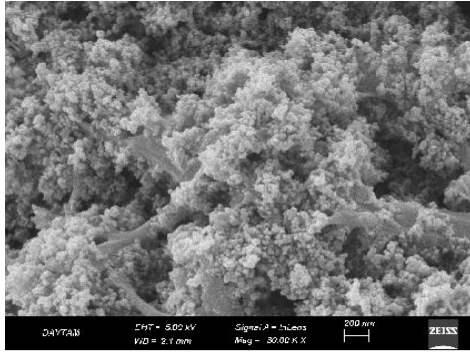
%1.5 M Ho TiO₂ (200 NM)

%1.5 M Ho TiO₂ (1 μM)

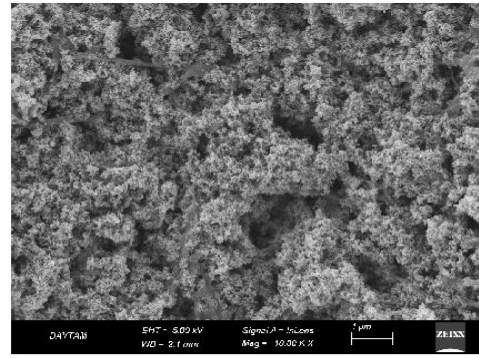


%1.5 M Ho TiO₂ (10 μM)

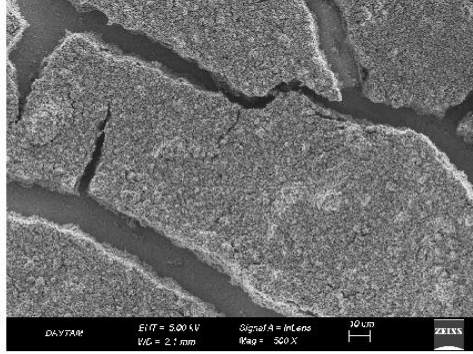
Şekil 80. Saf ve farklı yüzde oranlarda metal ve lantanit elementleri (Ag^{+1} , Zn^{+2} , Fe^{+3} , Co^{+2} , Ho^{+3} , La^{+3} , Er^{+3} , Yb^{+2}) katkılı TiO_2 çalışma elektrotlarına ait SEM görüntüleri (devamı)



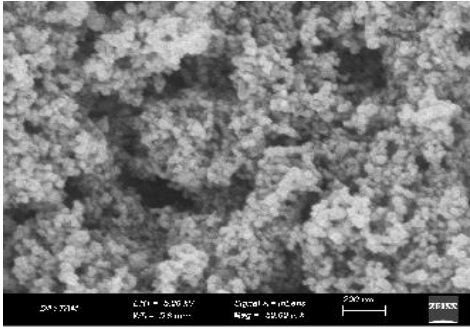
%1.0 M La TiO₂ (200 NM)



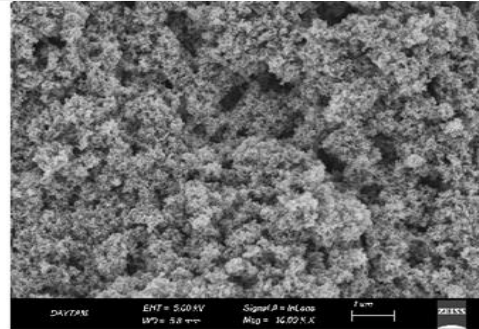
%1.0 M La TiO₂ (1 μM)



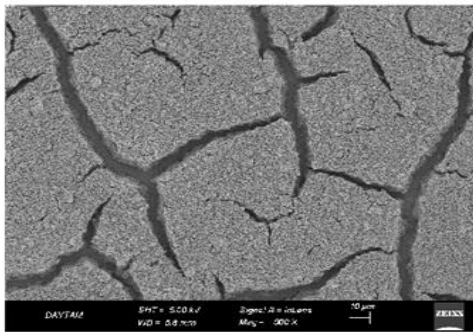
%1 M La TiO₂ (10 μM)



%0.5 M Er TiO₂ (200 NM)

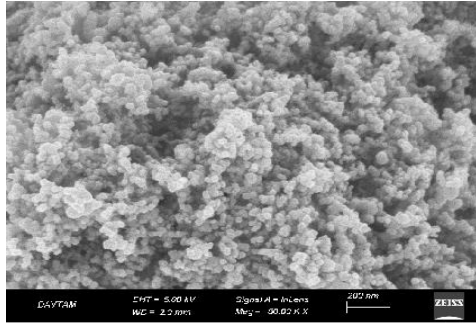


%0.5 M Er TiO₂ (1 μM)

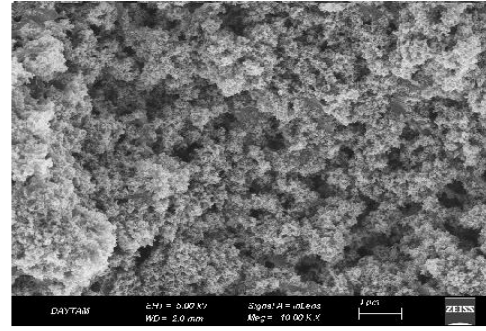


%0.5 M Er TiO₂ (10 μM)

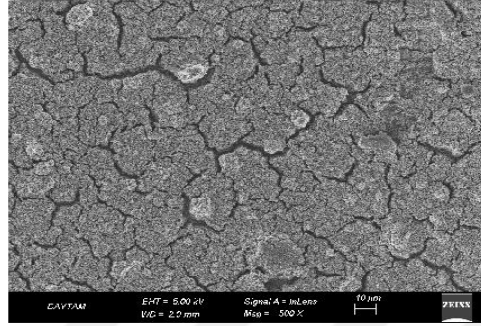
Şekil 91. Saf ve farklı yüzde oranlarda metal ve lantanit elementleri (Ag^{+1} , Zn^{+2} , Fe^{+3} , Co^{+2} , Ho^{+3} , La^{+3} , Er^{+3} , Yb^{+2}) katkılı TiO_2 çalışma elektrotlarına ait SEM görüntüleri (devamı)



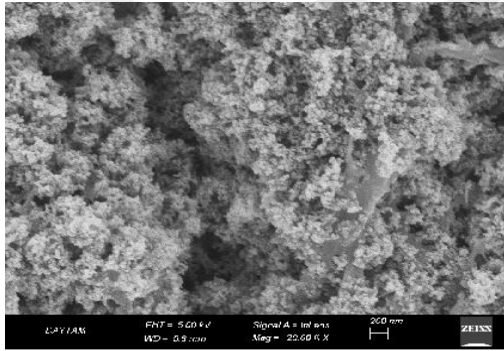
%1.0 M Er TiO₂ (200 NM)



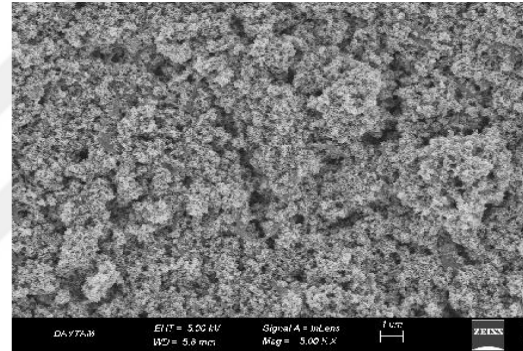
%1.0 M Er TiO₂ (1 µM)



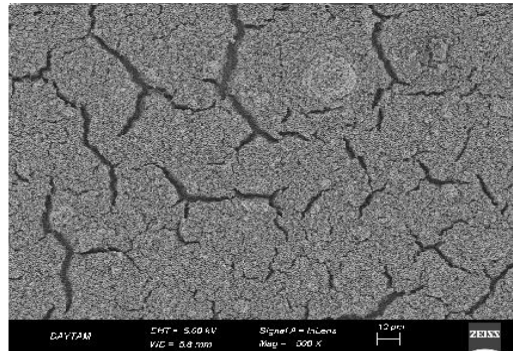
%1.0 M Er TiO₂ (10 µM)



%1.5 M Er TiO₂ (200 NM)

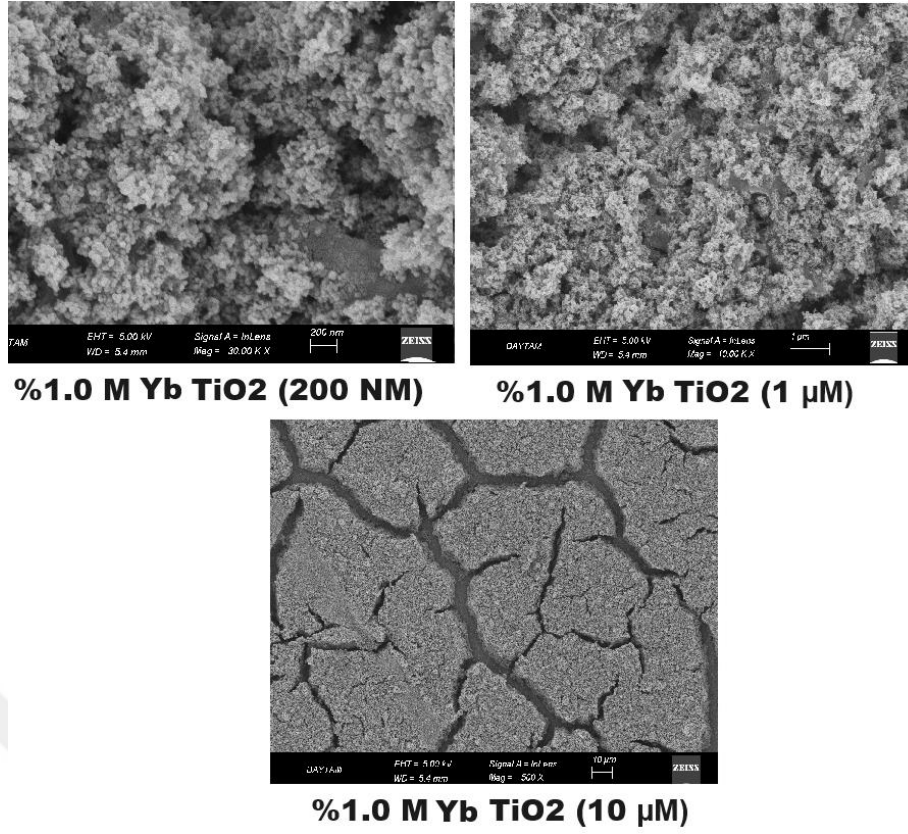


%1.5 M Er TiO₂ (1 µM)



%1.5 M Er TiO₂ (10 µM)

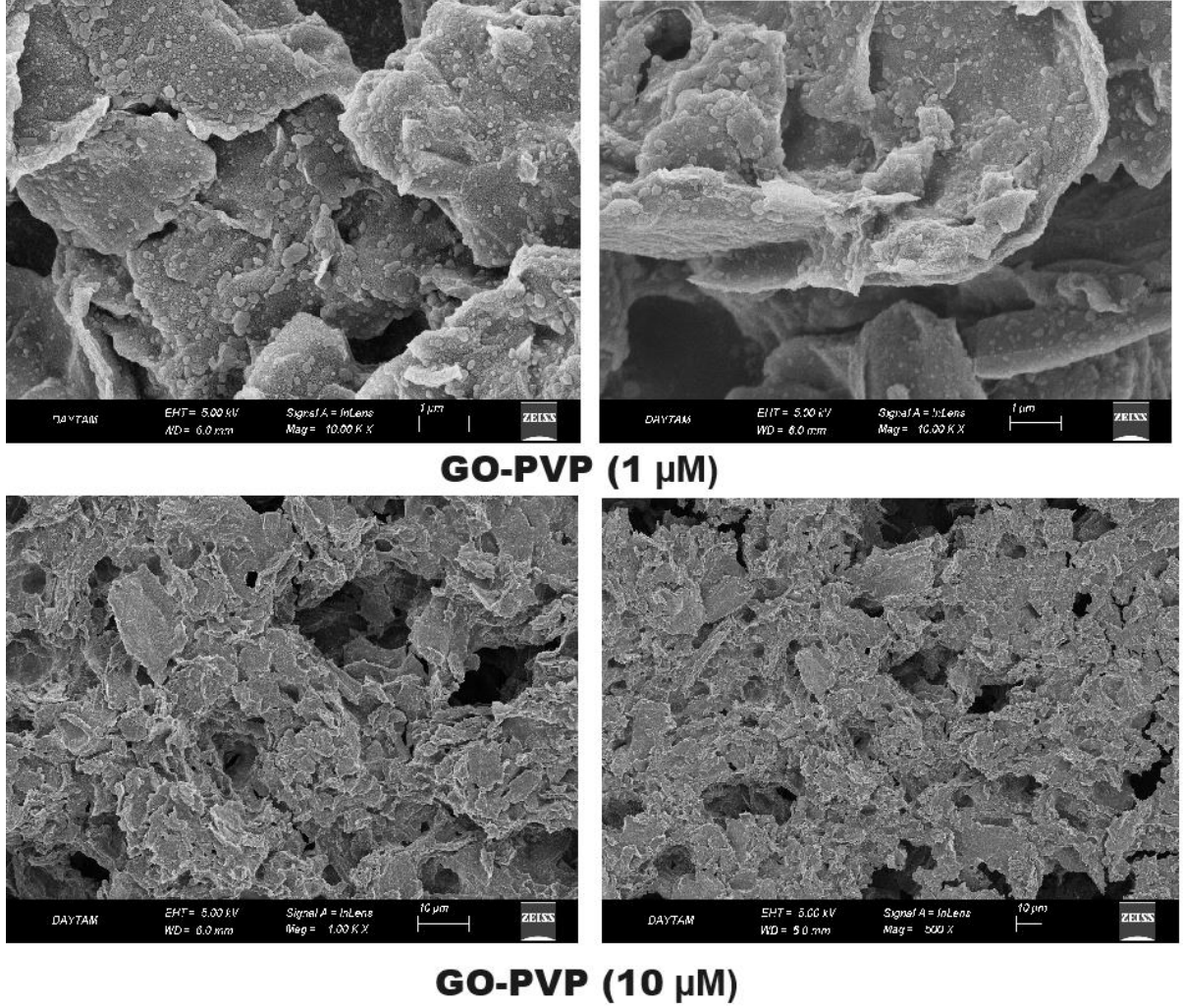
Şekil 92. Saf ve farklı yüzde oranlarda metal ve lantanit elementleri (Ag^{+1} , Zn^{+2} , Fe^{+3} , Co^{+2} , Ho^{+3} , La^{+3} , Er^{+3} , Yb^{+2}) katkılı TiO_2 çalışma elektrotlarına ait SEM görüntüleri (devamı)



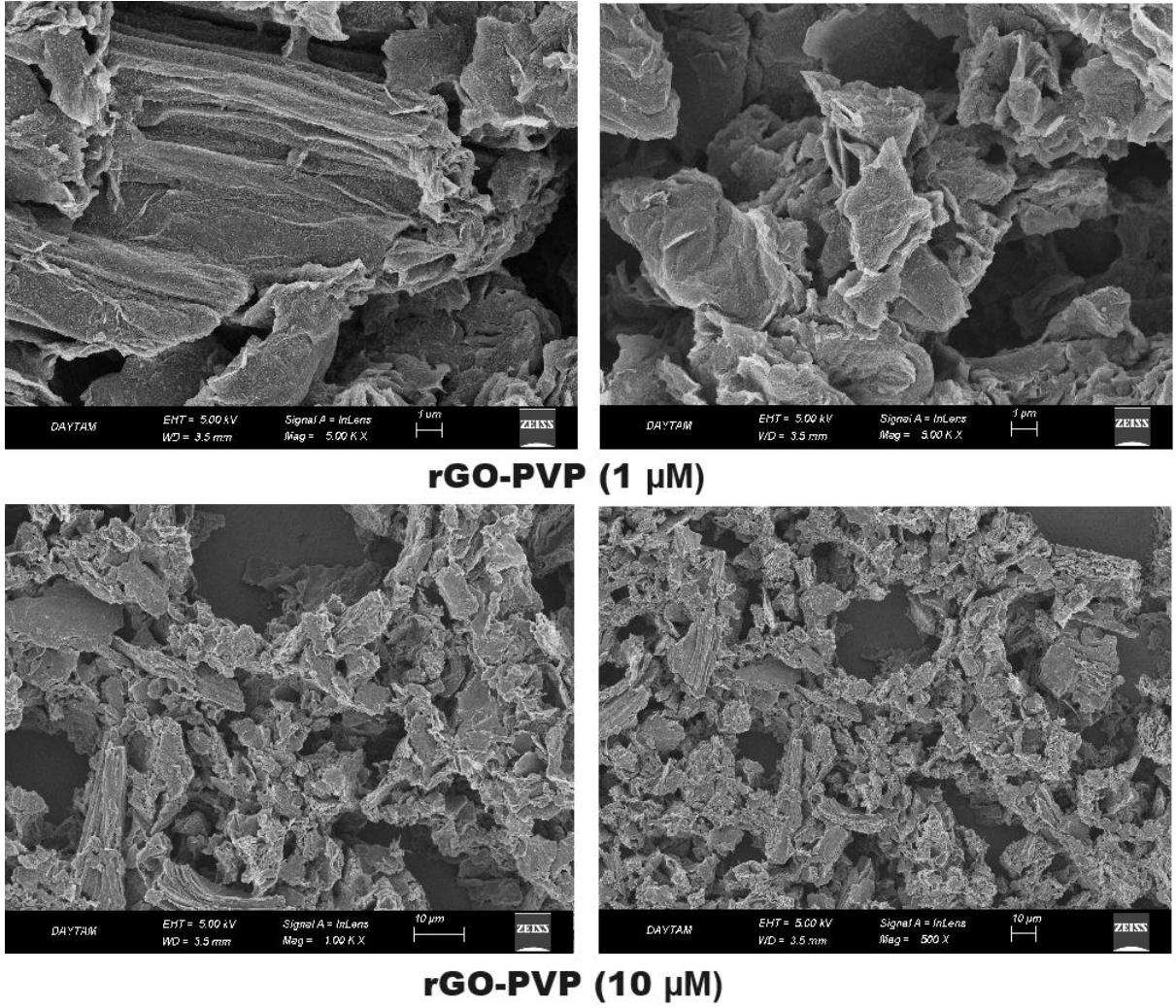
Şekil 93. Saf ve farklı yüzde oranlarda metal ve lantanit elementleri (Ag^{+1} , Zn^{+2} , Fe^{+3} , Co^{+2} , Ho^{+3} , La^{+3} , Er^{+3} , Yb^{+2}) katkılı TiO_2 çalışma elektrotlarına ait SEM görüntüleri (devamı)

FTO taban malzemesi yüzeyine kaplama yapılan saf ve katkılı TiO_2 pastaların nano boyutta kristal yapılara sahip olduğu XRD analizi ile desteklenmiştir. Bu çalışmada TiO_2 (P25-Degussa) tozu macun yapımında kullanılmıştır. P25 özelliği olan küresel parçacık kümelerden oluşmaktadır (Sikhwihilu *et al.* 2009; Dissanayake *et al.* 2020). Küresel yapıların morfolojisi katkılanan her elementle birlikte farklı karakteristik yapılara dönüştüğü gözlemlenmiştir. Filmlerin kalitesini ve dolayısıyla BDGH'lerin verimini etkileyen parametrelerden biriside, filmlerde oluşan mikro çatlaklar, pastadaki TiO_2 partiküllerinin kümelenmesi ve kaplamadaki TiO_2 partikülleri ile iletken cam arasındaki zayıf ara yüzler yer almaktadır. Kalsinasyon sürecinde organik maddelerin uzaklaştırılması sırasında çatlakların oluştuğu düşünülmektedir. Kalsinasyon süreci sonrasında kaplamayı oluşturan tanelerin gözenekli yapısını, yani porlarını koruduğu gözlemlenmiştir. Filmin yüzeyinde kümelenmelerin ve çatlakların ortaya çıkması, rekombinasyon kayıplarından dolayı TiO_2 nanopartikülleri arasındaki elektriksel bağlantıyı azaltabilir dolayısıyla elektron kayıplarına yol açabilmektedir. Saf TiO_2 ile katkılı TiO_2 'lerin yüzey morfolojileri incelendiğinde katkılama çatlaklıkların azalmasına ve homojenliğin artmasına katkı sağladığı söylenebilir. Çatlakların yüzeyde azalması, boyanın daha iyi yerleşmesini sağlamakta ve bu da verim artışına katkıda bulunmaktadır. Ayrıca, homojenlik arttıkça ve çatlaklar azaldıkça, elektronların saçılması azalmakta ve bu da ortalama serbest yollarının uzamasına neden olmaktadır (Bilgiç 2019; Ereker 2019).

BDGH'lerin karşıt elektrotunda Hummers yöntemi ile sentezlenerek FTO taban malzemesine 'Doctor Blade' tekniği ile uygulanan GO-PVP ve RGO-PVP yapılarının yüzey morfolojilerini incelemek amacıyla Şekil 81 ve Şekil 82'de gösterilen SEM analizinden yararlanılmıştır.



Şekil 94. FTO taban malzemesine 'Doctor Blade' tekniği ile uygulanan GO-PVP yapısına ait SEM görüntüsü



Şekil 95. FTO taban malzemesine ‘Doctor Blade’ tekniği ile uygulanan rGO-PVP yapısına ait SEM görüntüsü

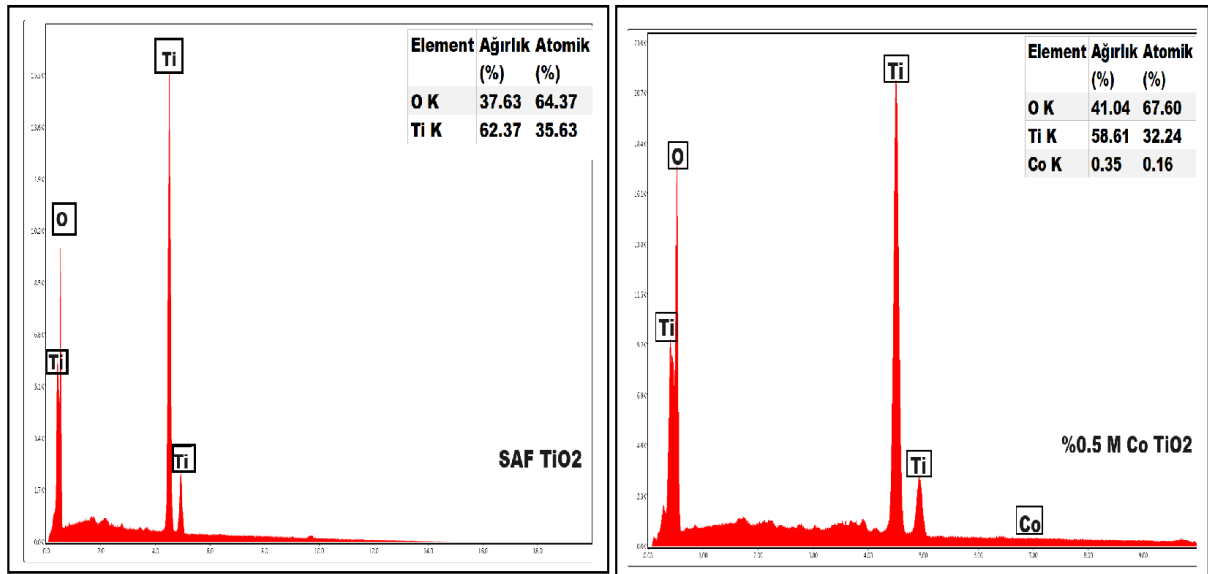
Şekil 81 ve 82’teki SEM görüntüleri incelendiğinde literatürle uyumlu olarak, GO yapılarının birkaç katman halinde veya bazen dağınık (düzensiz) şekilde üst üste geldiği görülmektedir. GO nano tabakaları, rastgele toplanmış ve buruşmuş ince tabakalardan oluşuyordu; bu kırışıklıklar ve kıvrımlar yüzeyde de gözlemlendi. Kırışıklıkların ve kıvrımların oluşumu, grafendeki kusurların yanı sıra, oksidasyondan sonra oksijen içeren grupların dahil edilmesiyle grafenin düzlemsel yapısının tahrip olmasından dolayı gerçekleştiği düşünülmektedir. EDS elementel analizi sonucu ile düşünüldüğü zaman yapı içerisinde C ve O yanı sıra PVP’den kaynaklanan elementlerinde varlığı yüzeyde başka yapılarında oluştuğunu ispatlamaktadır. GO tozunun SEM morfolojisi kırışık benzeri desenlerin görünümlü pullarını temsil eder. Buna karşılık, GO-PVP kompleksi katmanı, GO pullarının yoğun bir şekilde paketlenmiş ve GO’nun nispeten düzlemsel yapısına yerleşmiş şekilde düzenini gösterir ve pulların tüm hacimde rastgele ve düzgün bir şekilde dağıtılmasına yardımcı olur (Saini *et al.* 2019).

GO ile PVP polimeri arasındaki uyumluluk, kovalent bağlarından kaynaklanmaktadır. GO 'in katmanlı, pürüzsüz ve tekdüze yapısı yerine PVP ile birlikte hem GO hem de rGO'da yığılmış yapı birden fazla tek katmana bölünmüş oldu. Fonksiyonel gruplar arasındaki eşit olmayan bağlanma nedeniyle monolitik katmanda yalnızca küçük miktarda katlanmış yapı ortaya çıktı. (Şekil 81 ve 82) (Heidari *et al.* 2018; Zhang *et al.* 2021).

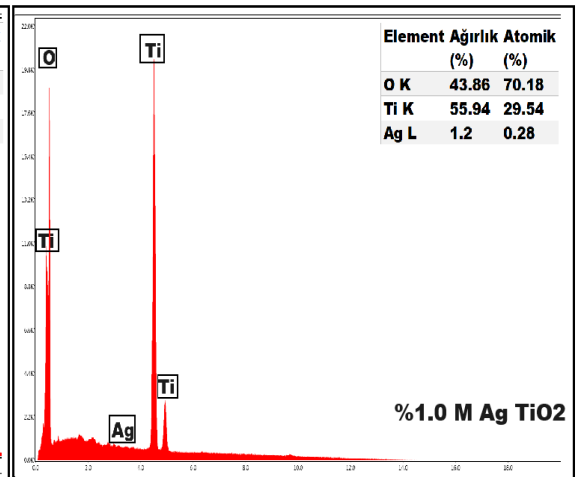
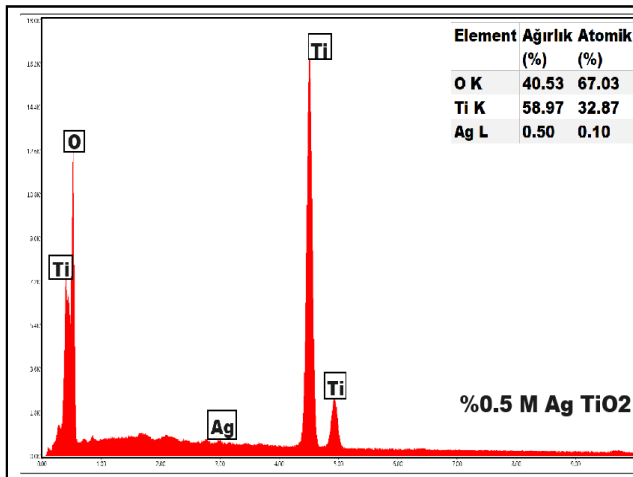
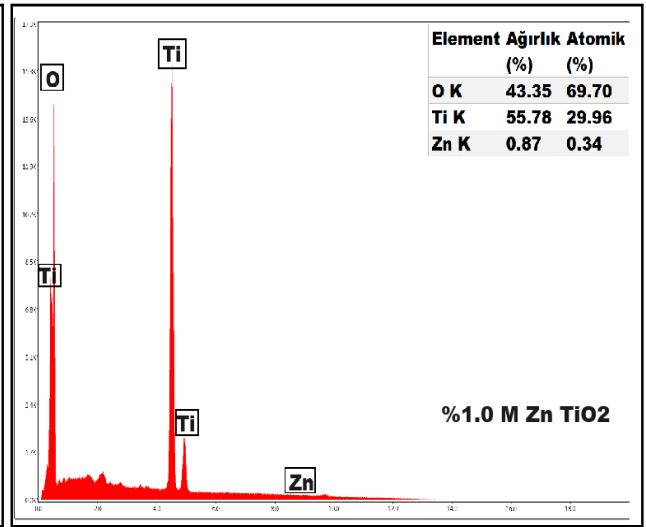
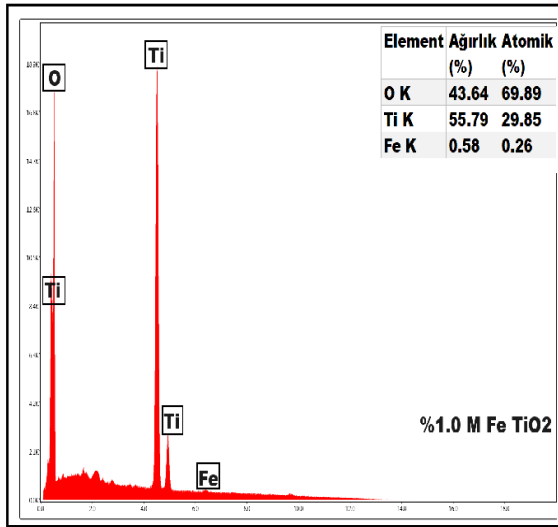
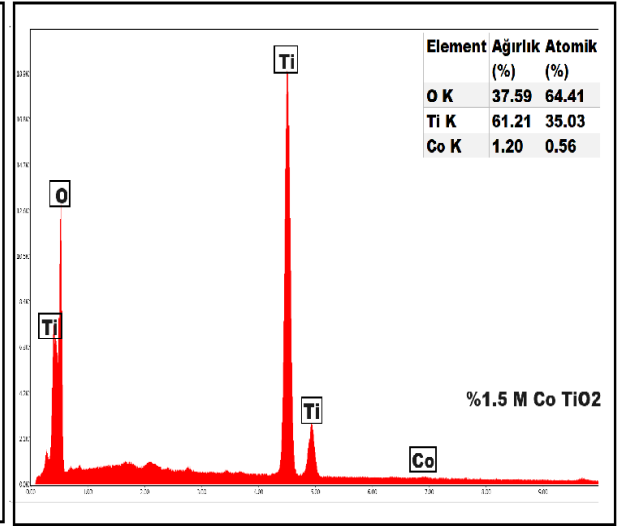
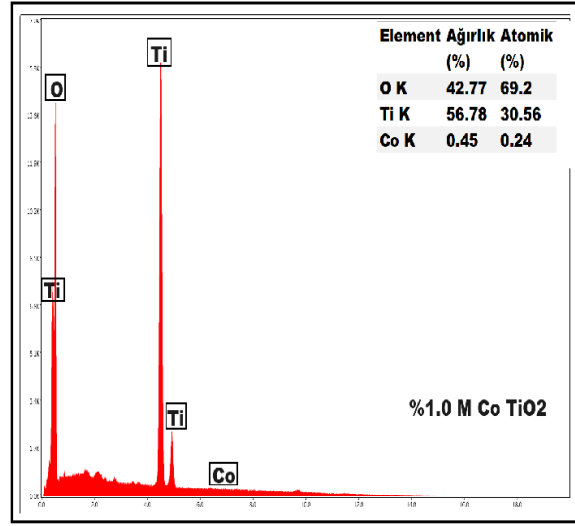
rGO'da dalgalanmalar ve kırışıklıklara sahip kabarık bir morfolojiye sahiptir. 2D kristal yapısı nedeniyle grafenin termodinamik stabilitesini sürdürmek için dalgalanma çok önemlidir (Gong *et al.* 2015).

Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi (EDS) Analizi

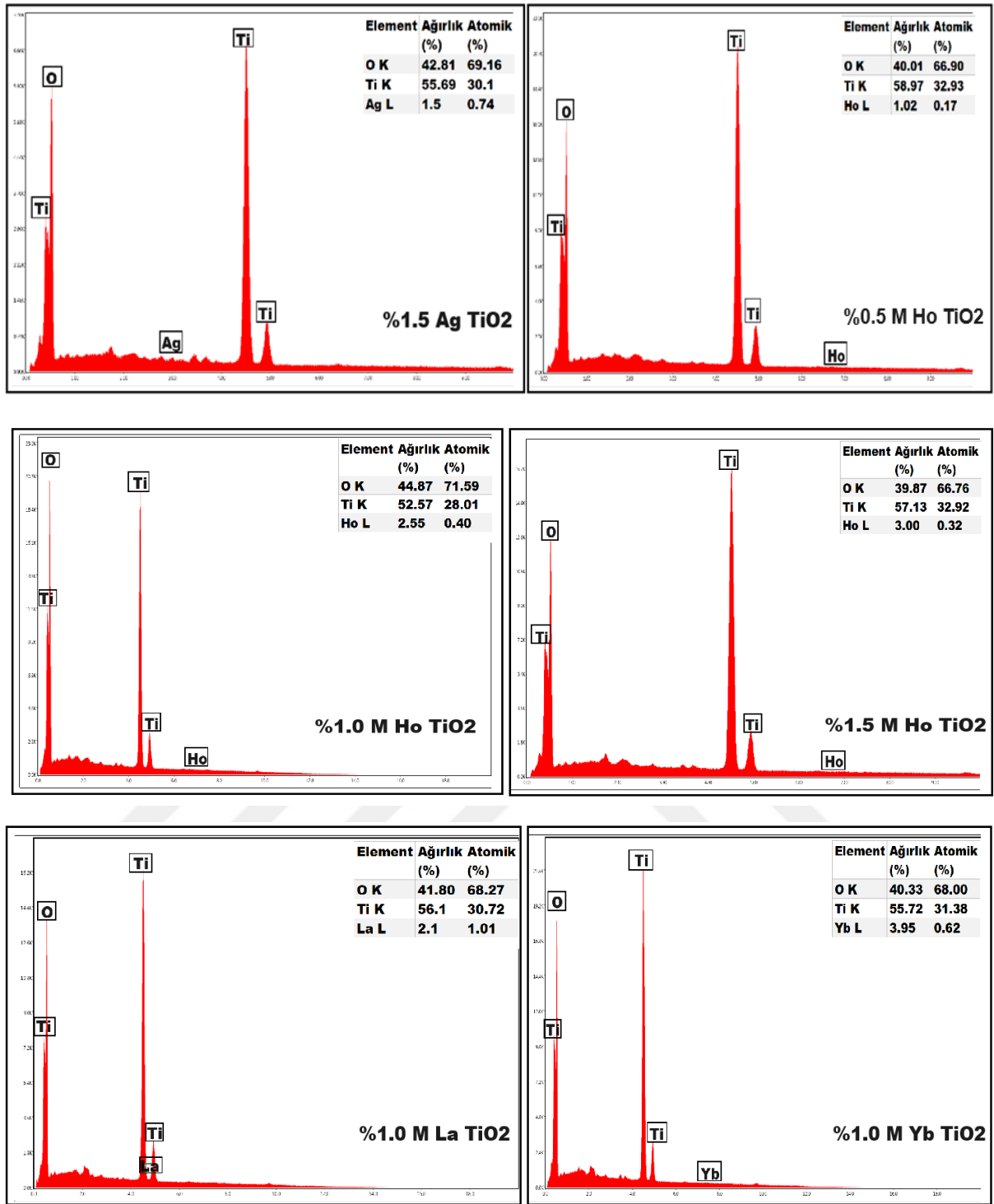
Nanokompozit bir malzemede hangi elementlerin bulunduğu ve bu elementlerin yüzde oranları, EDS ölçümü gibi yapısal karakterizasyon yöntemi kullanılarak belirlenebilir. Bu amaçla sol-jel yöntemi ile sentezlenen saf ve farklı yüzde oranlarda (Ag^{+1} , Zn^{+2} , Fe^{+3} , Co^{+2} , Ho^{+3} , La^{+3} , Er^{+3} , Yb^{+2}) katkılı TiO_2 foto-anot elektrotlarının (çalışma elektrotların) ve Hummers yöntemi ile sentezlenen GO-PVP ve rGO-PVP foto-katot elektrotlarının EDS analizi ile yüzeyde bulunan elementlerin tespiti ve yapısında herhangi bir safsızlık olup olmadığı incelenmiştir.



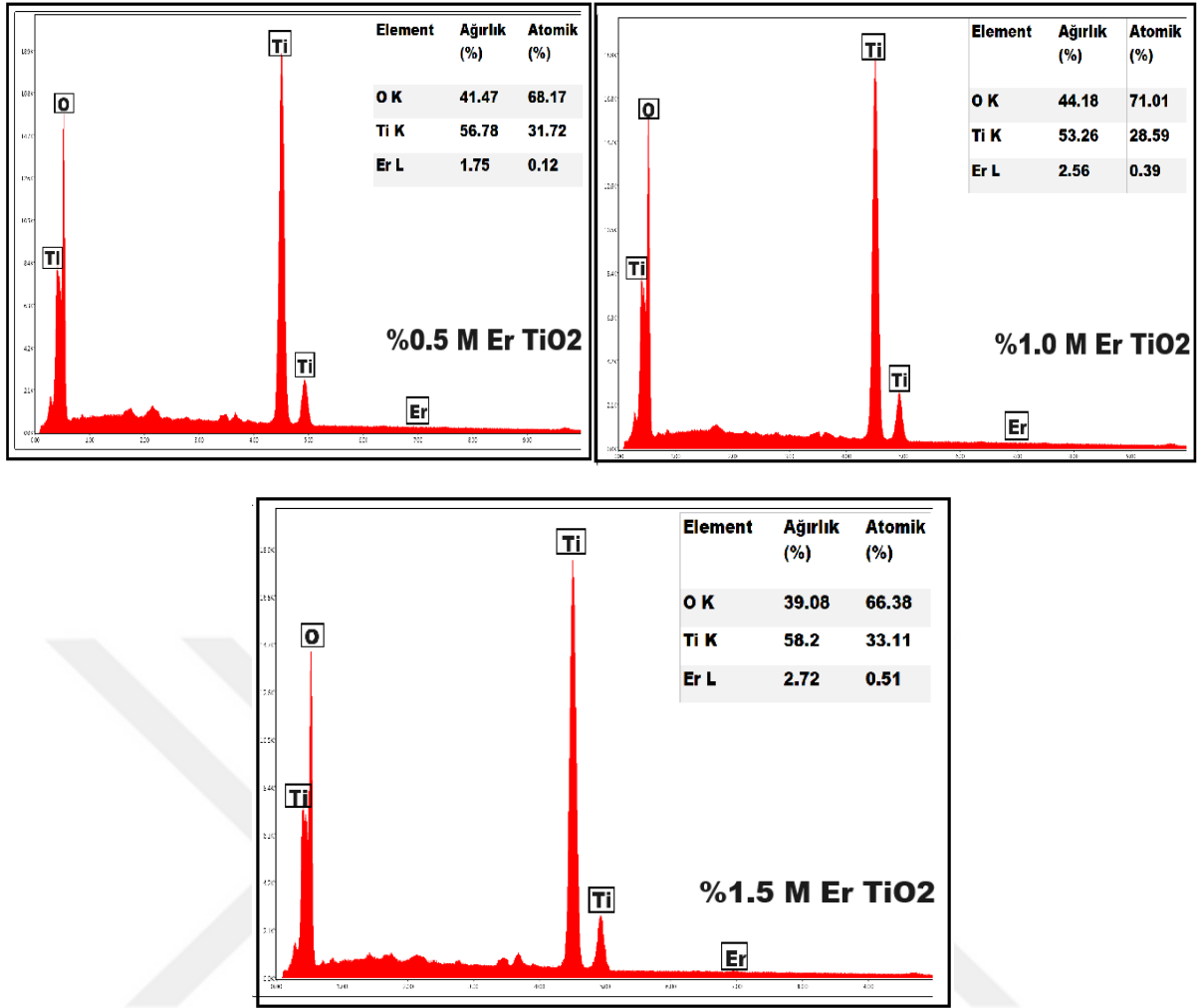
Şekil 96. Farklı yüzde oranlarda (Ag^{+1} , Zn^{+2} , Fe^{+3} , Co^{+2} , Ho^{+3} , La^{+3} , Er^{+3} , Yb^{+2}) katkılı TiO_2 çalışma elektrotların EDS ile kanıtlanan elementlerin ağırlık yüzdeleri ve atomik ağırlık yüzdeleri



Şekil 97. Farklı yüzde oranlarda (Ag^{+1} , Zn^{+2} , Fe^{+3} , Co^{+2} , Ho^{+3} , La^{+3} , Er^{+3} , Yb^{+2}) katkı TiO_2 çalışma elektrotların EDS ile kanıtlanan elementlerin ağırlık yüzdeleri ve atomik ağırlık yüzdeleri (devamı)

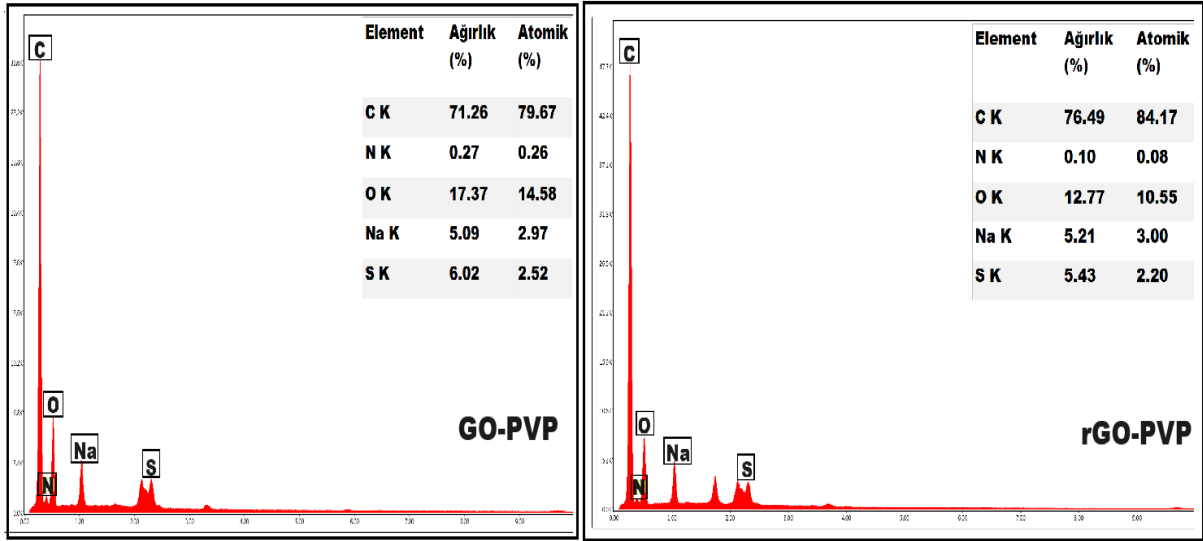


Şekil 98. Farklı yüzde oranlarda (Ag^{+1} , Zn^{+2} , Fe^{+3} , Co^{+2} , Ho^{+3} , La^{+3} , Er^{+3} , Yb^{+2}) katkı TiO_2 çalışma elektrotların EDS ile kanıtlanan elementlerin ağırlık yüzdeleri ve atomik yüzdeleri (devamı)



Şekil 99. Farklı yüzde oranlarda (Ag^{+1} , Zn^{+2} , Fe^{+3} , Co^{+2} , Ho^{+3} , La^{+3} , Er^{+3} , Yb^{+2}) katkılı TiO_2 çalışma elektrotların EDS ile kanıtlanan elementlerin ağırlık yüzdeleri ve atomik ağırlık yüzdeleri (devamı)

Şekil 83’de sol-jel yöntemiyle farklı yüzde oranlarda (Ag^{+1} , Zn^{+2} , Fe^{+3} , Co^{+2} , Ho^{+3} , La^{+3} , Er^{+3} , Yb^{+2}) TiO_2 ’ye katılan elementlerin varlığı ağırlık yüzdeleri ve atomik ağırlık oranlarıyla birlikte verilmiştir. Şekilde düşey eksen saniye başına uyarılan foton sayısını (enerji seviyesi) (count, cps), yatay eksen ise enerjiyi (keV) göstermektedir. Katılan elementlerin varlıkları böylece doğrulanmış olup XPS ile de desteklenmiştir.

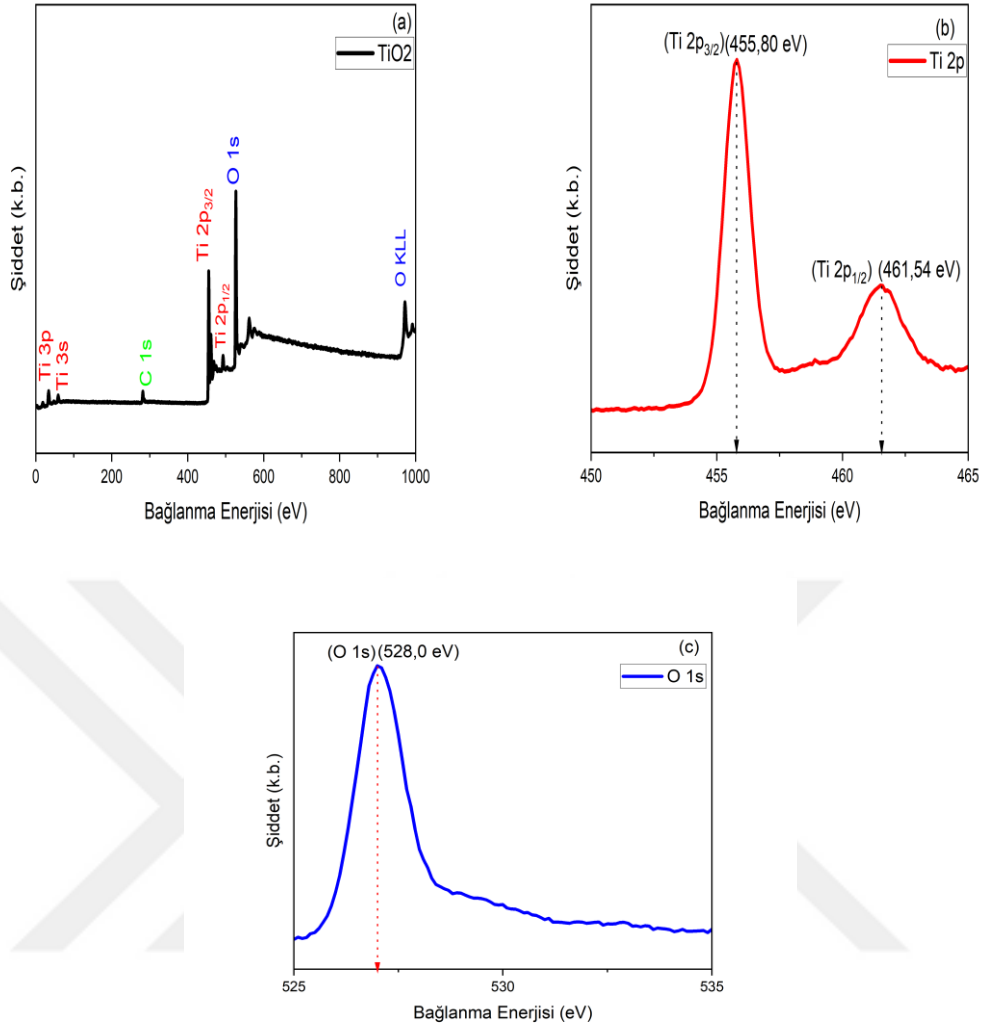


Şekil 100. GO-PVP ve rGO-PVP foto-katot elektrotlarının EDS ile kanıtlanan elementlerin ağırlık yüzdeleri ve atomik ağırlık yüzdeleri

Şekil 84’de Hummers yöntemiyle sentezlenen GO-PVP ve rGO-PVP foto-katot elektrotlarının EDS ile kanıtlanan elementlerin ağırlık yüzdeleri ve atomik ağırlık yüzdeleri verilmiştir. GO ve rGO’dan kaynaklanan C ve O elementleri ayrıca PVP’den kaynaklanan N, sentezleme aşamasında kullanılan SDS’den gelen Na ve S elementleri de bulunmaktadır. O miktarının GO’da %17,37 iken indirgenmiş grafen oksitte %12,77’ye düşmesi indirgenme işleminin başarılı gerçekleştiğini göstermektedir. XPS analiziyle de bu sonuçlar desteklenmiştir.

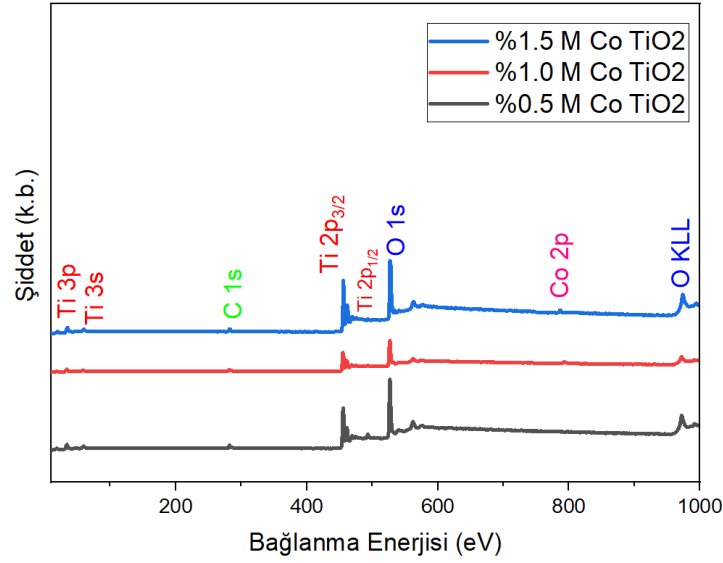
X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) Analizi

Sol-jel yöntemi ile sentezlenen saf ve farklı yüzde oranlarda (Ag^{+1} , Zn^{+2} , Fe^{+3} , Co^{+2} , Ho^{+3} , La^{+3} , Er^{+3} , Yb^{+2}) katkılı TiO_2 foto-anot elektrotlarının (çalışma elektrotların) ve Hummers yöntemi ile sentezlenen GO-PVP ve rGO-PVP foto-katot elektrotlarının kimyasal bileşimi ve elementlerin değerlik durumlarını tespit etmek amacıyla XPS analizi gerçekleştirilmiştir. Her elementin periyodik tabloda yer alan iç kabuklarındaki elektronlarının bağlanma enerjileri farklı olduğu için kinetik enerji farkı dikkate alınarak yapılan XPS analizi sonucunda kalitatif analiz elde edilmektedir. Şekil 85’de saf TiO_2 foto-anotuna ait XPS analiz sonuçları verilmektedir.



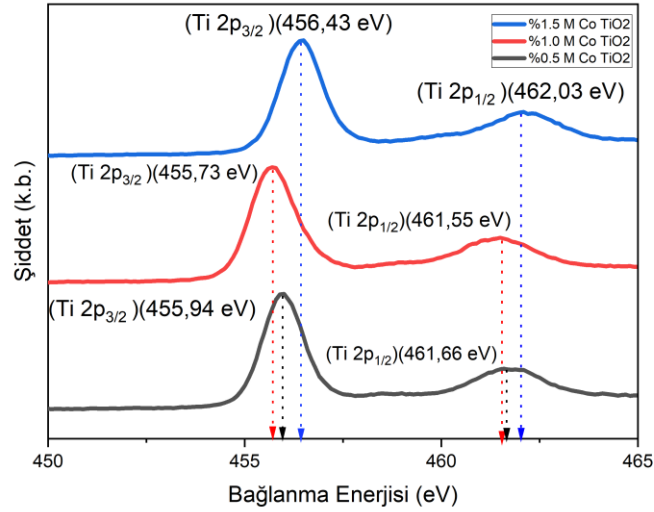
Şekil 101. Saf TiO₂ foto-anotuna ait (a) genel spektrum (b) Ti 2p (c) O 1s bölgelerine ait XPS spektrumları

Şekil 85 (a) saf TiO₂'ye ait genel spektrumda Ti, O ve C pikleri dışında başka elementlere ait piklerin yer almaması sentezlenen foto-anotun kirlilik içermediğini göstermektedir. C1s pikinin varlığı, çevredeki mevcut karbon varlığına bağlanabilir (Mousa *et al.* 2018). Şekil 85 (b)'de Ti 2p XPS analizi verilmiştir. Ti 'un bağlanma enerjileri 2p_{3/2} ve 2p_{1/2} için sırasıyla 455,80 eV, 461,54 eV Ti'un karakteristik iki tepe noktası olduğu görülmektedir ve literatürle uyumlu olarak Ti⁴⁺ ile uyuşmakta ve saf TiO₂ yapısına karşılık gelmektedir (Ji *et al.* 2020). Şekil 85 (c)'de TiO₂ yapısında oksijen varlığını desteklemek için alınan oksijen bölgesindeki XPS analizinde karakteristik O1s (Ti⁴⁺) kafes oksijeni (OL: Ti–O) olduğu 528,0 eV bağlanma enerjisine karşılık gelen pik izlenmektedir (Ren *et al.* 2015; Gorgani *et al.* 2020).



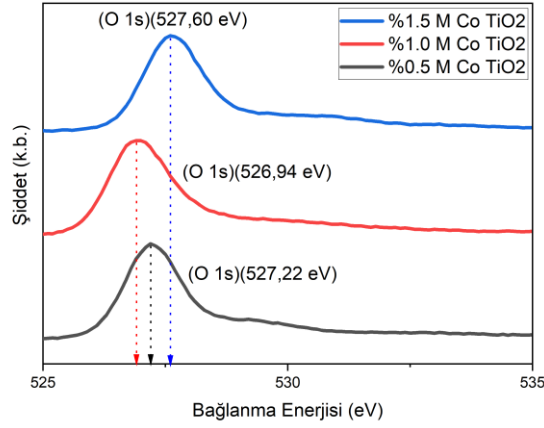
Şekil 102. %0,5 M, %1,0 M, %1,5 M Co^{+2} katkılı TiO_2 foto-anotuna ait genel XPS spektrumları

Şekil 86’da %0,5 M, %1,0 M, %1,5 M Co^{+2} katkılı TiO_2 foto-anotunun genel spektrumunda Ti, O, Co ve C pikleri dışında başka elementlere ait piklerin yer almaması sentezlenen foto-anotun kirlilik içermediğini göstermektedir. C1s pikinin varlığı, çevredeki mevcut karbon varlığına bağlanabilir (Mousa *et al.* 2018).



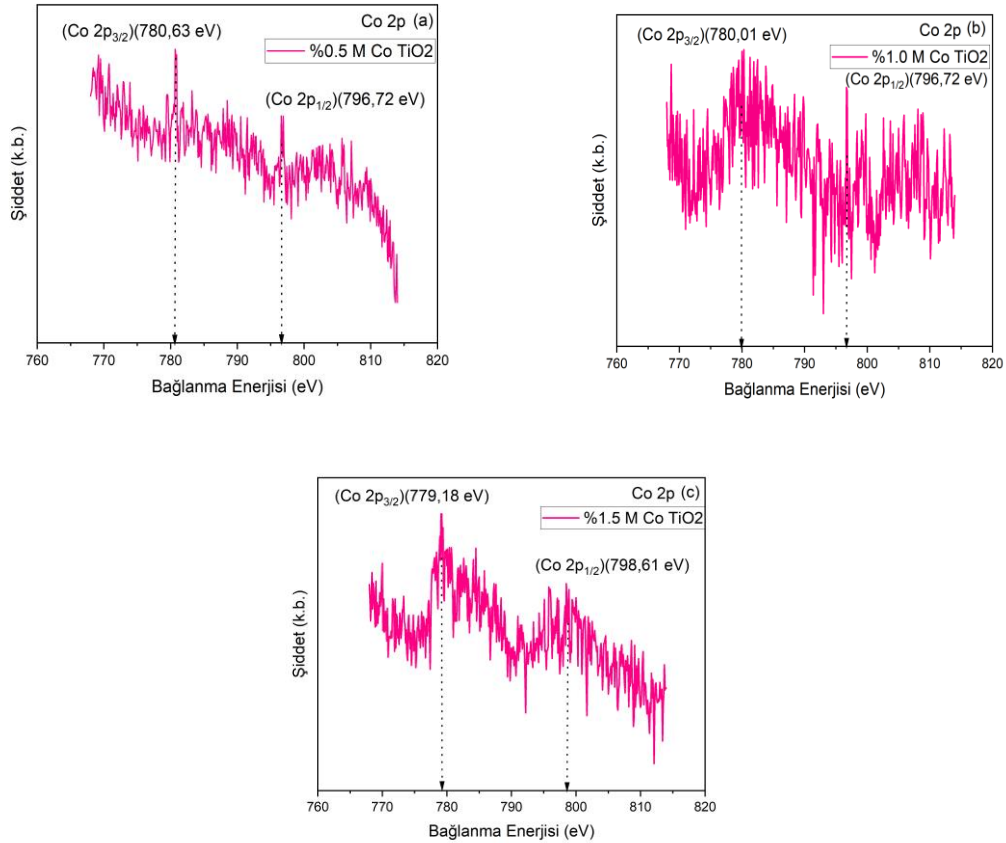
Şekil 103. %0,5 M, %1,0 M, %1,5 M Co^{+2} katkılı TiO_2 foto-anotuna ait Ti 2p XPS spektrumları

Şekil 87’de Ti 2p XPS analizi verilmiştir. Ti ‘un bağlanma enerjileri $2p_{3/2}$ ve $2p_{1/2}$ için katkılama oranları %0,5M-%1,5 M arasında değiştikçe Ti ‘un iki tepe noktasında çok az miktar saf TiO_2 ’ye göre farklılıklar olduğu görülmektedir.



Şekil 104. %0,5 M, %1,0 M, %1,5 M Co^{+2} katkılı TiO_2 foto-anotunun O 1s bölgelerine ait XPS spektrumları

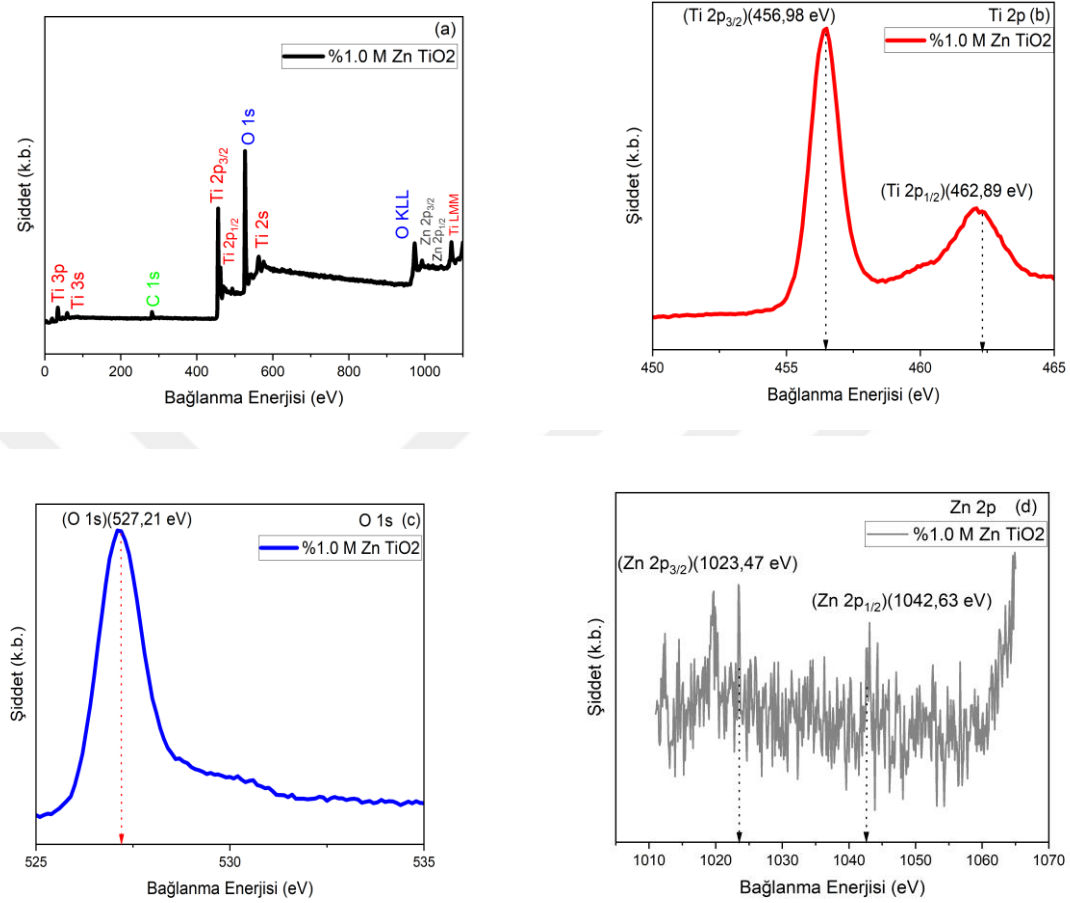
Şekil 88’de TiO_2 yapısında oksijen varlığını desteklemek için alınan oksijen bölgesindeki XPS analizinde karakteristik O1s için pik noktasında katkılama oranları %0,5M-%1,5 M arasında değişikçe farklılıklar olduğu görülmektedir.



Şekil 105. (a) %0,5 M, (b) %1,0 M, (c) %1,5 M Co^{+2} katkılı TiO_2 foto-anotunun Co 2p bölgelerine ait XPS spektrumları

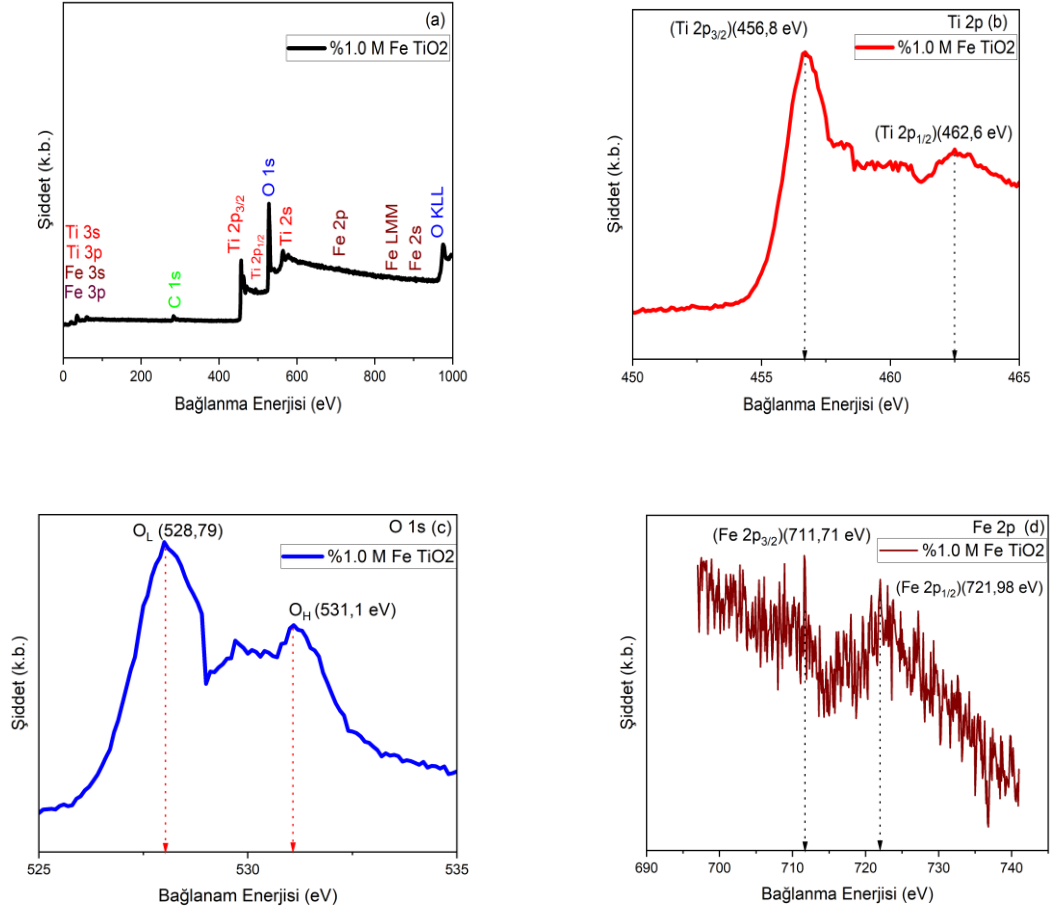
Şekil 89’da gösterilen %0,5 M, %1,0 M ve %1,5 M Co^{+2} katkılı TiO_2 foto-anot elektrotunun Co 2p bölgelerine ait XPS spektrumları verilmektedir. Literatürde yer alan Co^{+2}

oksidasyonuna karşılık gelen ikili Co 2p_{3/2} de 780,64 eV, Co 2p_{1/2} de 796,59 eV civarında gözlemlenen bağlanma enerjilerine uyumlu olduğu gözlenmiştir (Wang *et al.* 2018; Krishnapriya *et al.* 2021).



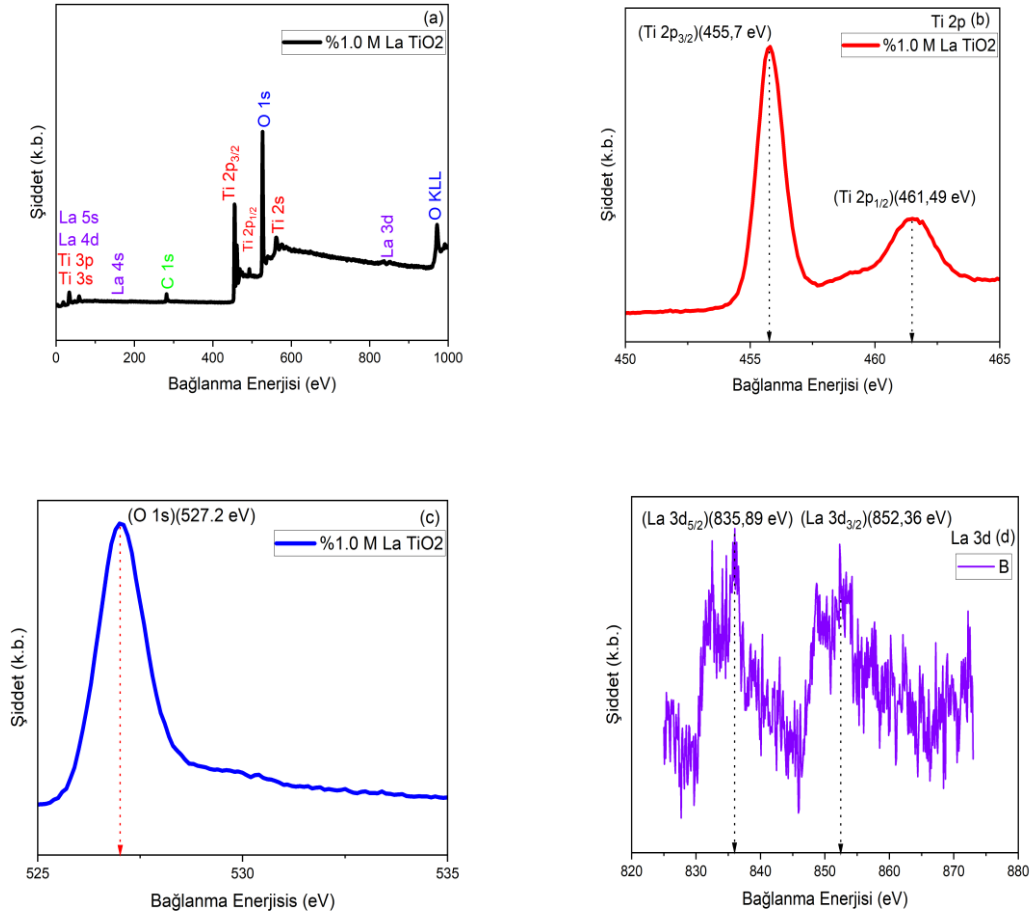
Şekil 106. %1,0 M Zn TiO₂ foto-anotunun (a) genel spektrum (b) Ti 2p (c) O 1s ve (d) Zn 2p bölgelerine ait XPS spektrumları

Şekil 90’da %1,0 M Zn TiO₂ foto-anotunun (a) genel spektrum (b) Ti 2p (c) O 1s ve (d) Zn 2p bölgelerine ait XPS spektrumları verilmektedir. (a)’da görüldüğü gibi Ti 2p, O 1s ve Zn 2p dışında sadece ortam koşullarından oluştuğu düşünülen C 1s pikleri görülmektedir. (b)’de Ti 2p’nin yüksek çözünürlüklü spektrumlarında 456,98 eV ve 462,89 eV’de iki tepe ve bu da elektrotta Ti⁴⁺ türlerinin bulunduğunu göstermektedir. (c)’de Ti-O bağından gelen O 1s 527,21 eV bağlanma enerjisi görülmüştür. (e)’de Zn 2p’nin yüksek çözünürlüklü spektrumlarında, Zn 2p_{3/2} de 1023.47 eV ve Zn 2p_{1/2} 1042.63’te iki tepe gözlemlenir ve bu da Zn⁺² elementinin Zn²⁺ formunda olduğunu göstermektedir (Du *et al.* 2018; Santhi *et al.* 2022).



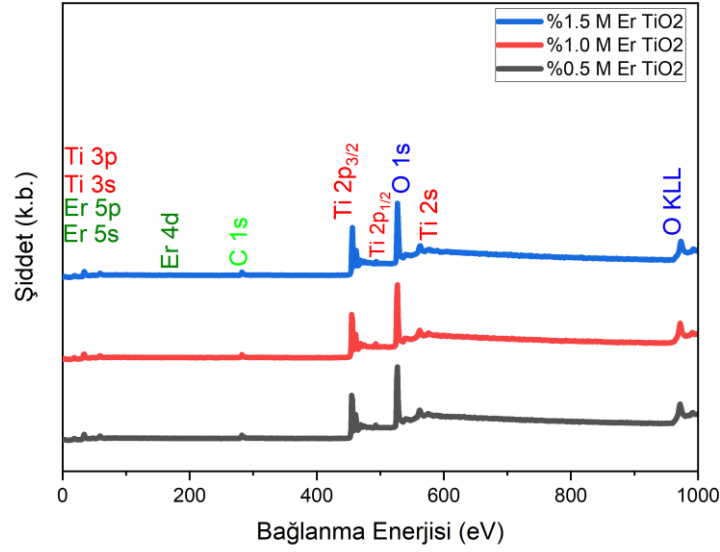
Şekil 107. %1,0 M Fe TiO₂ foto-anotunun (a) genel spektrum (b) Ti 2p (c) O 1s ve (d) Fe 2p bölgelerine ait XPS spektrumları

Şekil 91 (a)'da %1,0 M Fe⁺³ TiO₂ XPS analizi verilmiştir. Ti ve O'nun açıkça tanımlandığını, Fe-TiO₂ nanoyapıları için ise Fe'nin de tespit edilebildiğini göstermiştir. Yüzeyde ortam koşullarından gelen bir karbon zirvesi de görülmüştür (Matias *et al.* 2022). (Şekil 91 (b)'de Ti 2p XPS analizi verilmiştir. Ti 'un bağlanma enerjileri 2p_{3/2} ve 2p_{1/2} için sırasıyla 456,6 eV, 466,6 eV Ti'un karakteristik iki tepe noktası olduğu görülmektedir ve literatürle uyumlu olarak Ti⁴⁺ ile uyuşmakta ve Fe⁺³ katkılı TiO₂ yapısına karşılık gelmektedir (He *et al.* 2019). Şekil 91 (c)'de O 1s için literatüre çok yakın bağlanma enerjileriyle; TiO₂ kafeslerindeki (OL) ve yüzey hidroksil gruplarındaki (OH) Ti-O bağlarına atfedilen sırasıyla 528,78 eV ve 531,1 eV'deki iki tane pik vermiştir (Zhu *et al.* 2019). Şekil 91 (d)'de kısmi tarama bölgesi için Fe³⁺ varlığı yine literatüre benzer bağlanma enerjileriyle 711,71 eV ve 721,98 eV'deki iki tepe, Fe 2p_{3/2} ve Fe 2p_{1/2} 'ye atfedilmektedir (He *et al.* 2019; Zhu *et al.* 2019).



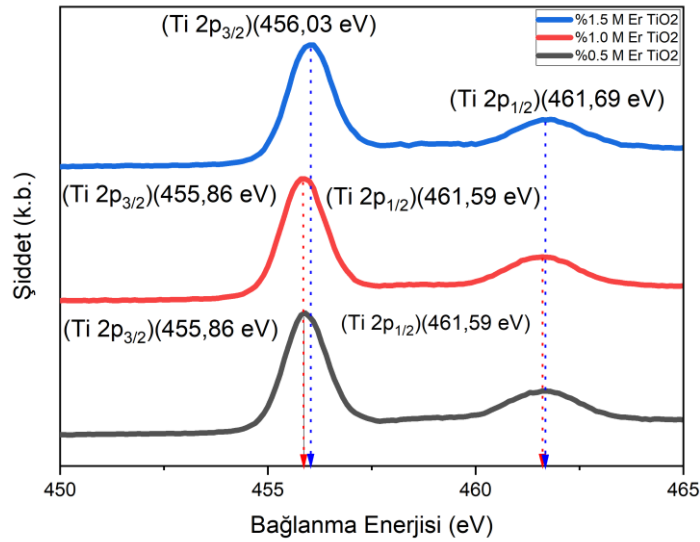
Şekil 108. %1,0 M La TiO₂ foto-anotunun (a) genel spektrum (b) Ti 2p (c) O 1s ve (d) La 3d bölgelerine ait XPS spektrumları

Şekil 92 (a)'da %1,0 M La⁺³ TiO₂ foto-anotuna ait genel XPS spektrumu verilmiştir. Ti ve O'nun açıkça görüldüğü, La-TiO₂ nanoyapıları için ise La'nın da tespit edilebildiğini göstermiştir. Şekil 92 (b)'de Ti 2p XPS analizi verilmiştir. Ti 'un bağlanma enerjileri 2p_{3/2} ve 2p_{1/2} için sırasıyla 455,7 eV, 461,49 eV Ti'un iki tepe noktası olduğu görülmektedir. Şekil 92 (c)'de TiO₂ yapısında oksijen varlığını desteklemek için alınan oksijen bölgesindeki XPS analizinde karakteristik O1s (Ti⁴⁺) kafes oksijeni (OL: Ti-O) olduğu 527,2 eV bağlanma enerjisine karşılık gelen pik izlenmektedir. Şekil 83 (d) kısmi tarama bölgesi için La⁺³ varlığı La 3d_{5/2} ve La 3d_{3/2} için sırasıyla, 834,09 eV, 847,59 eV pikleri Liu *et al.* (2020) ile benzerlik göstermektedir. La'nın Ti-O-La bağı TiO₂'ye katkılандığını göstermektedir.



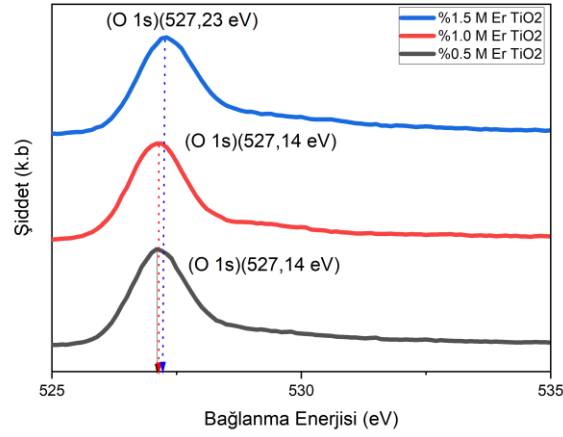
Şekil 109. %0,5 M, %1,0 M, %1,5 M Er^{+3} katkılı TiO_2 foto-anotuna ait genel XPS spektrumları

Şekil 93’de %0,5 M, %1,0 M, %1,5 M Er^{+3} katkılı TiO_2 foto-anotunun genel spektrumunda Ti, O, Er ve C pikleri dışında başka elementlere ait piklerin yer almaması sentezlenen foto-anotun kirlilik içermediğini göstermektedir. C1s pikinin varlığı, çevredeki mevcut karbon varlığına bağlanabilir (Mousa *et al.* 2018).



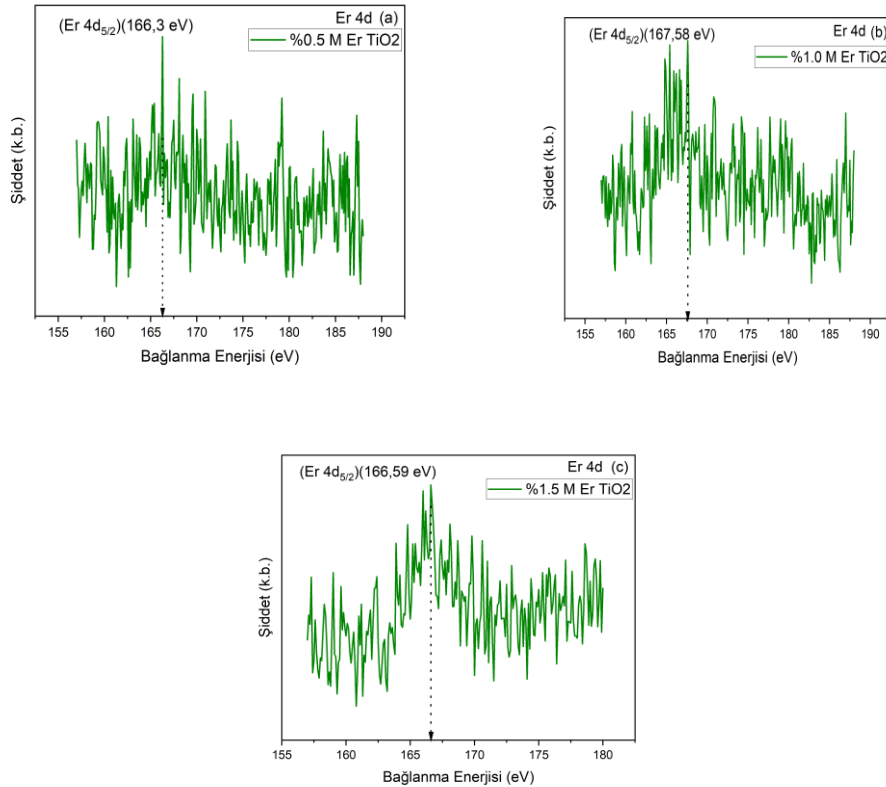
Şekil 110. %0,5 M, %1,0 M, %1,5 M Er^{+3} katkılı TiO_2 foto-anotuna ait Ti 2p XPS spektrumları

Şekil 94’de Ti 2p XPS analizi verilmiştir. Ti ‘un bağlanma enerjileri $2p_{3/2}$ ve $2p_{1/2}$ için katkılama oranları %0,5M ve %1,0 M için aynı olmuştur. Ancak %1,5 M katkılamada bağlanma enerjisi çok az sağa doğru kayma olduğu görülmektedir.



Şekil 111. %0,5 M, %1,0 M, %1,5 M Er^{+3} katkılı TiO_2 foto-anotunun O 1s bölgelerine ait XPS spektrumları

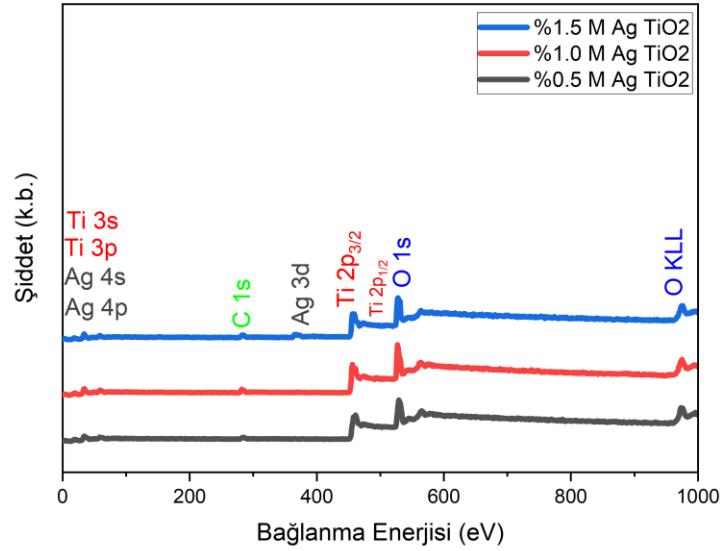
Şekil 95’de TiO_2 yapısında oksijen varlığını desteklemek için alınan oksijen bölgesindeki XPS analizinde karakteristik O1s için pik noktasında katkılama oranları %0,5M ve %1,0 M için aynı olmuştur. Ancak %1,5 M katkılama oranında bağlanma enerjisi çok az sağa doğru kayma olduğu görülmektedir.



Şekil 112. (a) 0,5 M, (b) %1,0 M, (c) %1,5 M Er^{+3} katkılı TiO_2 foto-anotunun Er 4d bölgelerine ait XPS spektrumları

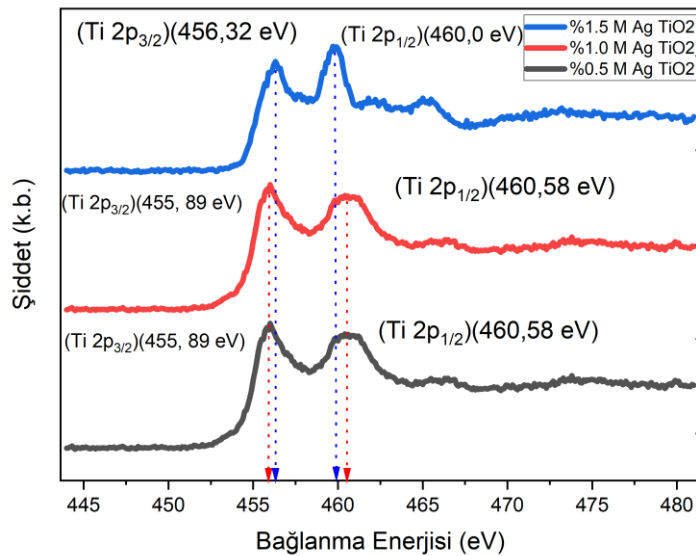
Şekil 96’da %0,5-%1,5 M Er^{+3} TiO_2 ’lere ait XPS grafikleri gösterilmiştir. Literatürde Er $4d_{5/2}$ piki 168,0 eV ve 166,1 eV bağlanma enerjisine denk geldiği tespit edilmiştir (Ren *et*

al. 2020; Sompalli *et al.* 2020). Başka bir çalışmada, Er^{+3} piki, bağlanma enerjileri 167,9 eV ve 169,7 eV, muhtemelen Er_2O_3 ve diğer Er^{+3} türlerinin, örneğin $\text{Er}(\text{OH})_x$ 'in varlığını gösterdiği şeklinde değerlendirilmiştir (Mazierski *et al.* 2020). Diğer bir çalışmada ise Er 4d bölgesi tespit edilmiş ancak eğri uydurma basit bir iş olmadığı çünkü Er 4d fotoelektron bölgesi bu noktada tam olarak tanımlanamayan çiftler ve karmaşık bir yapı olduğu şeklinde değerlendirilmiştir (Sedik *et al.* 2017).



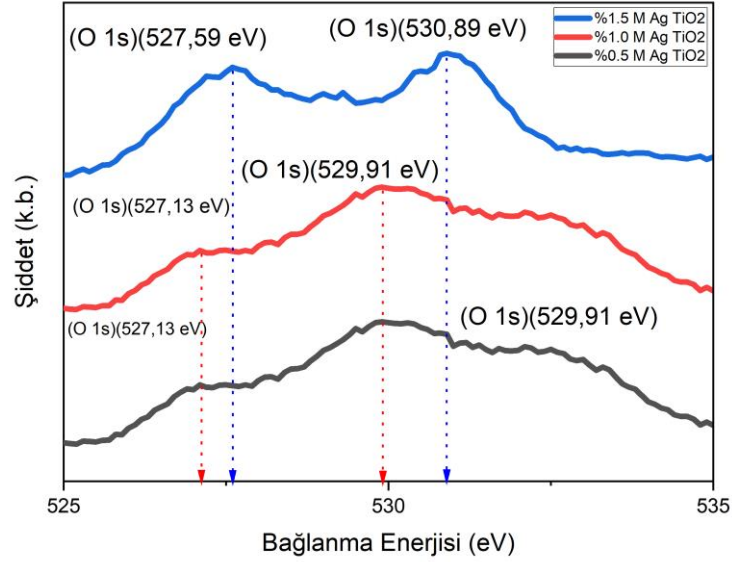
Şekil 113. %0,5 M, %1,0 M, %1,5 M Ag^{+1} katkılı TiO_2 foto-anotuna ait genel XPS spektrumları

Şekil 97’de %0,5 M, %1,0 M, %1,5 M Ag^{+1} katkılı TiO_2 foto-anotuna ait genel XPS spektrumları verilmiştir. Ti 2p, O 1s, C 1s ve Ag 3d dışında başka elementler bulunmamaktadır. Karbon varlığı ortamdan kaynaklandığı düşünülmektedir.



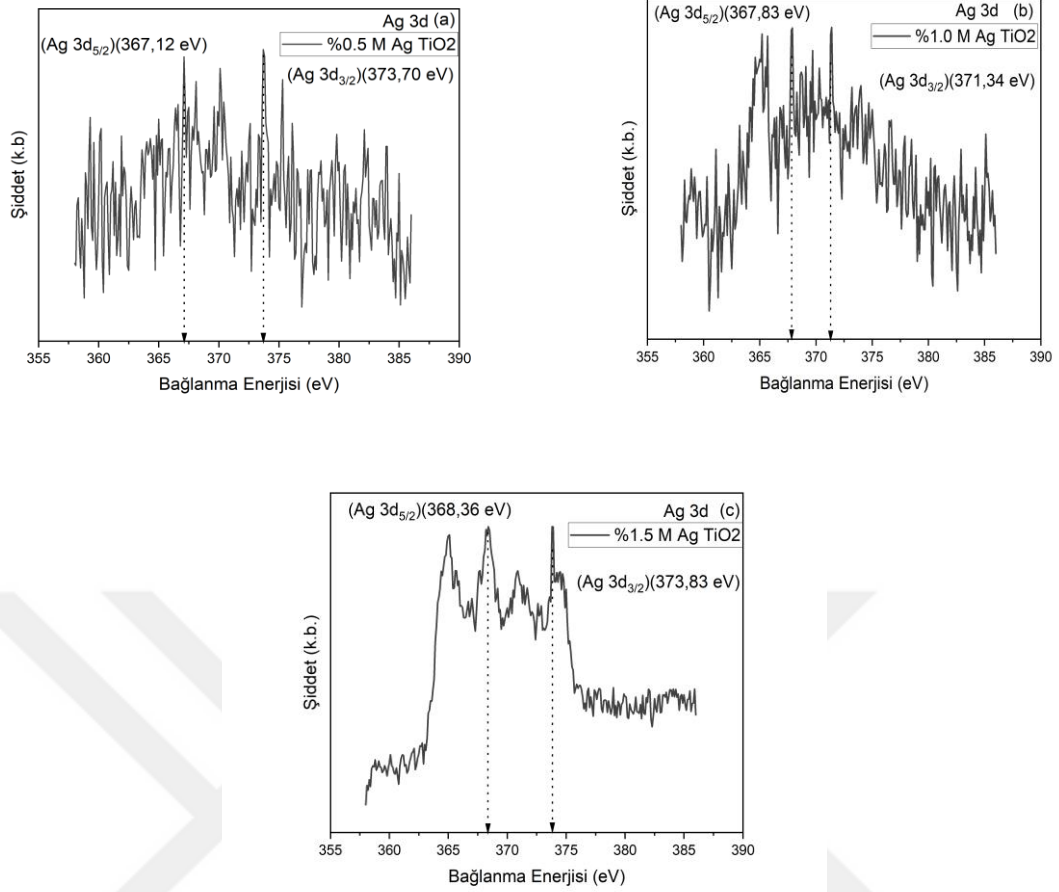
Şekil 114. %0,5 M, %1,0 M, %1,5 M Ag^{+1} katkılı TiO_2 foto-anotuna ait Ti 2p XPS spektrumları

Şekil 98’de %0,5 M, %1,0 M, %1,5 M Ag^{+1} katkılı TiO_2 foto-anotuna ait Ti 2p kısmi XPS spektrumları verilmektedir. Literatürde, Ti^{+4} için karakteristik olan Ti 2p_{1/2} ve Ti 2p_{3/2}’nin 465,3 eV ve 459,6 eV’deki yoğunluklarıyla iki tepe olduğu belirtilmiştir. %0,5 M Ag TiO_2 ile %1,0 M Ag TiO_2 aynı değerler gözlenmiştir. %1,5 M Ag TiO_2 için pikler bir miktar sağa doğru kaymıştır (Singh *et al.* 2020).



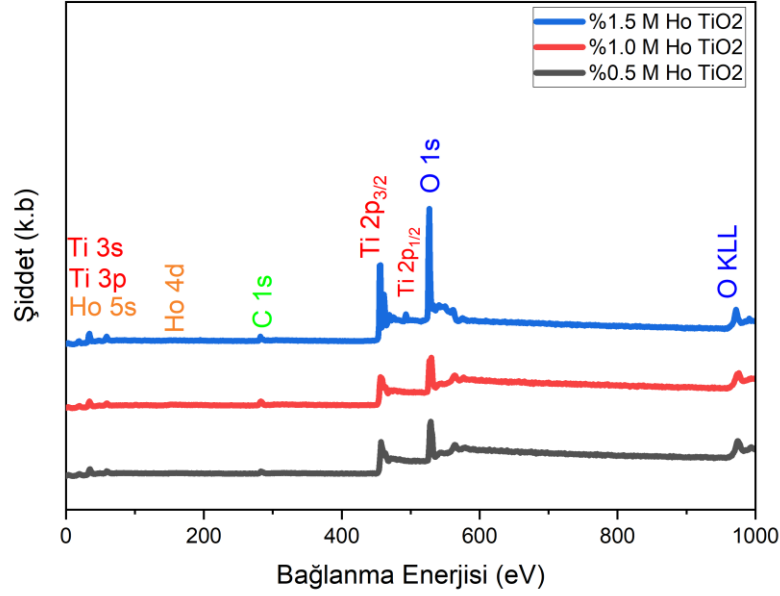
Şekil 115. %0,5 M, %1,0 M, %1,5 M Ag^{+1} katkılı TiO_2 foto-anotunun O 1s bölgelerine ait XPS spektrumları

Şekil 99’da TiO_2 yapısında oksijen varlığını desteklemek için alınan oksijen bölgesindeki XPS analizinde karakteristik O1s için pik noktasında katkılama oranları %0,5M ve %1,0 M için aynı olmuştur. O1s bölgesinde, 529-530 eV’lik en yüksek yoğun zirve, anatazdaki kafes oksijenine (Ti-O-Ti) atfedilirken, 527 eV’de iyi çözülmüş zirve Ag^{+1} katkılı numuneler için gözlemlenmiştir. Bu da farklı bir kimyasal ortamda oksijen iyonlarının varlığını doğrulamıştır (Santoz *et al.* 2015).



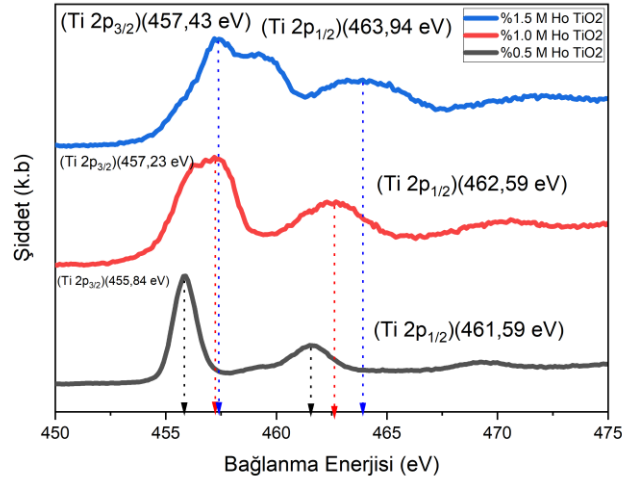
Şekil 116. (a) %0,5 M, (b) %1,0 M, (c) %1,5 M Ag^{+1} katkılı TiO_2 foto-anotunun Ag 3d bölgelerine ait XPS spektrumları

Şekil 100’de %0,5-%1,5 M Ag^{+1} TiO_2 ’lere ait XPS grafikleri gösterilmiştir. Literatürde Ag 3d ikili bölünmesi olan Ag $3d_{5/2}$ piki 367,2 eV ve Ag $3d_{3/2}$ 373,2 eV bağlanma enerjisine benzer geldiği tespit edilmiştir. Bu çalışmada %1,0 M ve %1,5 M Ag^{+1} katkılı foto-anotunda bu değerleri elde ettik (Ma *et al.* 2017; Singh *et al.* 2020).



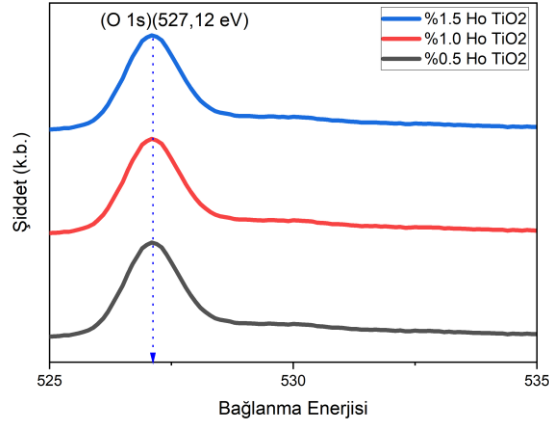
Şekil 117. %0,5 M, %1,0 M, %1,5 M Ho^{+3} katkılı TiO_2 foto-anotuna ait genel XPS spektrumları

Şekil 101’de %0,5 M, %1,0 M, %1,5 M Ho^{+3} katkılı TiO_2 foto-anotunun genel spektrumunda Ti, O, Ho ve C pikleri dışında başka elementlere ait piklerin yer almaması sentezlenen foto-anotun kirlilik içermediğini göstermektedir. C1s pikinin varlığı, çevredeki mevcut karbon varlığına bağlanabilir (Mousa *et al.* 2018).



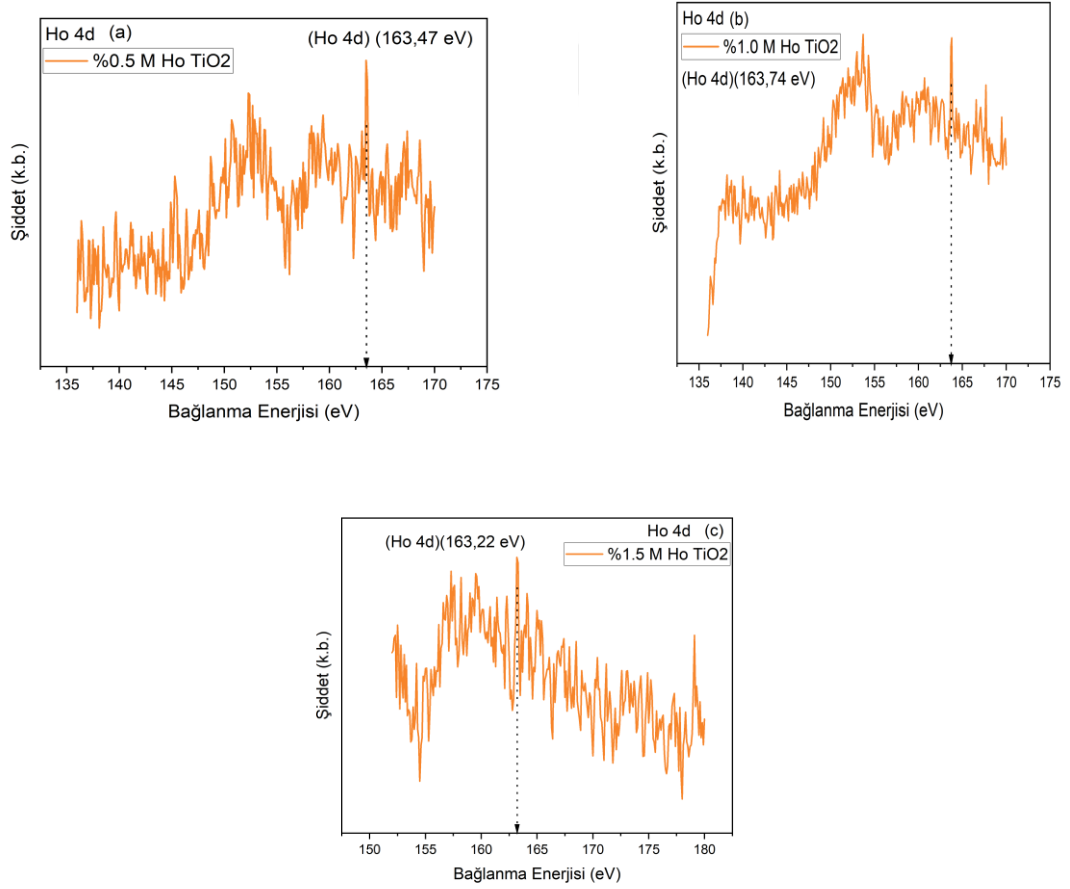
Şekil 118. %0,5 M, %1,0 M, %1,5 M Ho^{+3} katkılı TiO_2 foto-anotuna ait Ti 2p XPS spektrumları

Şekil 102’de Ti 2p XPS analizi verilmiştir. Ti ‘un bağlanma enerjileri $2p_{3/2}$ ve $2p_{1/2}$ için her bir katkılama oranları için çok küçük farklılıklar içermektedir.



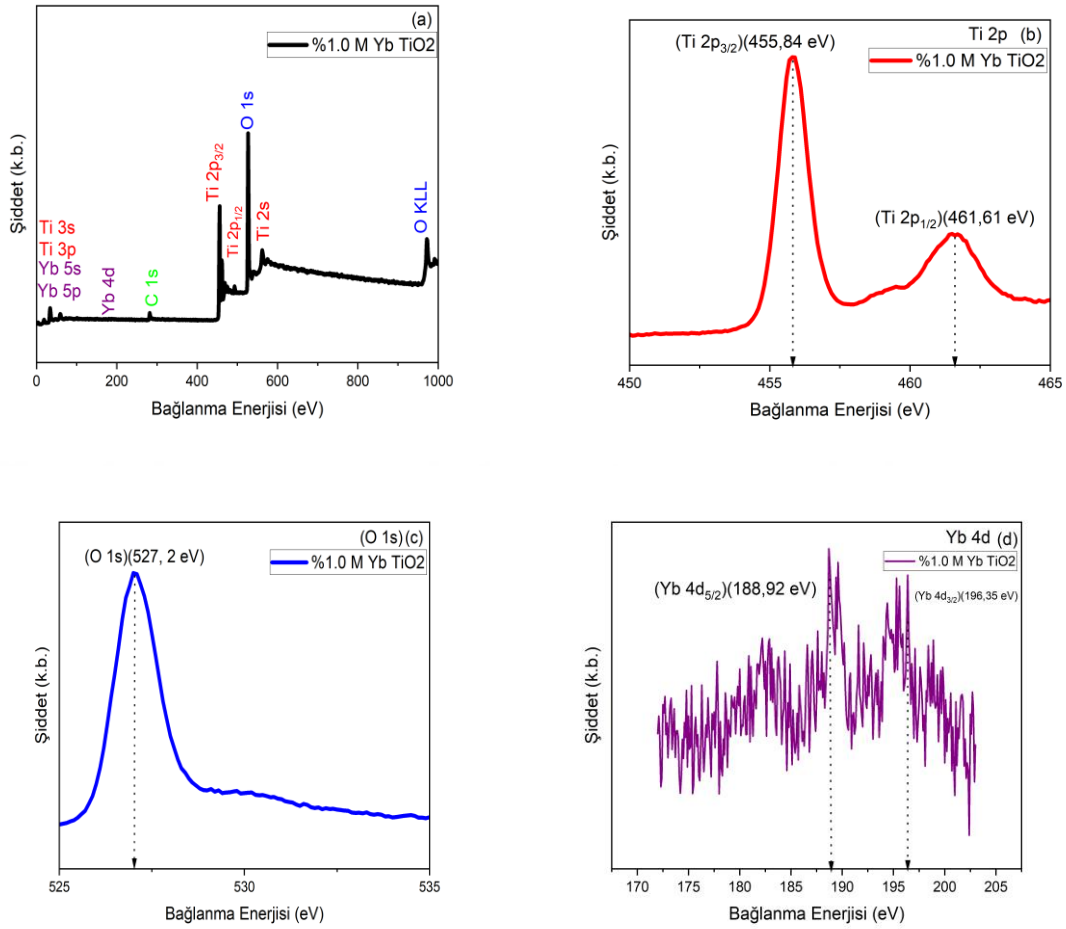
Şekil 119. %0,5 M, %1,0 M, %1,5 M Ho^{+3} katkılı TiO_2 foto-anotunun O 1s bölgelerine ait XPS spektrumları

Şekil 103’de TiO_2 yapısında oksijen varlığını desteklemek için alınan oksijen bölgesindeki XPS analizinde karakteristik O1s için pik noktasında tüm katkılama oranları için 527,12 eV bağlanma enerjisi olduğunu gözlenmektedir.



Şekil 120. (a) %0,5 M, (b) %1,0 M, (c) %1,5 M Ho^{+3} katkılı TiO_2 foto-anotunun Ho 4d bölgelerine ait XPS spektrumları

Şekil 104’de %0,5, %1,0 ve %1,5 M Ho⁺³ TiO₂ foto-anotunda literatürde yer alan 163,6 Ev bağlanma enerjisine karşılık gelen pike benzer geldikleri görülmektedir (Zhang *et al.* 2018).

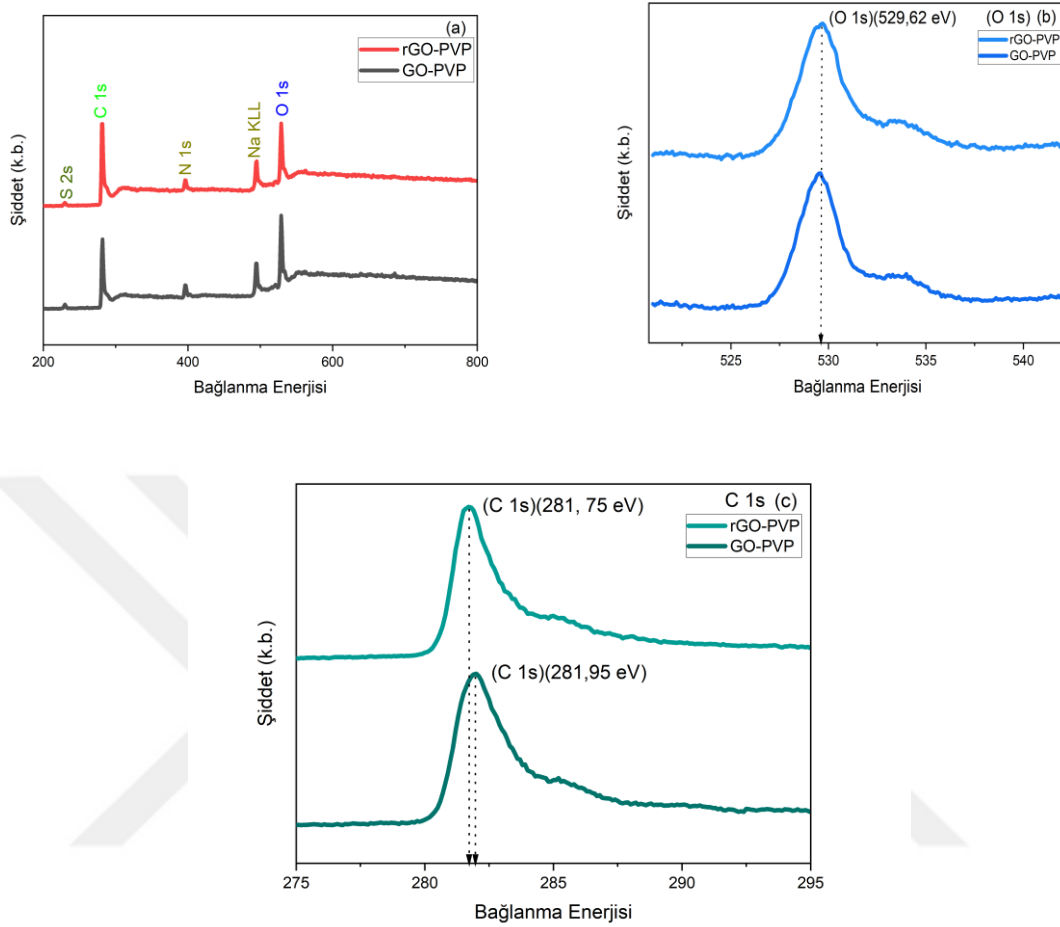


Şekil 121. %1,0 M Yb TiO₂ foto-anotunun (a) genel spektrum (b) Ti 2p (c) O 1s ve (d) Yb 4d bölgelerine ait XPS spektrumları

Şekil 105 (a)’da %1 M Yb TiO₂ elektrotuna ait XPS genel spektrumları verilmiştir. 188,92 eV Yd 4d, yaklaşık 456 eV Ti 2p, 527,0 eV O 1s pikleri doğrulanmıştır. Şekil 105 (b)’de 455,84 eV ve 461,61 eV’deki pikler sırasıyla Ti 2p_{3/2} ve Ti 2p_{1/2}’ye atanmıştır, bu da elde edilen örnekteki Ti’nin ana değerliğinin +4 olduğunu göstermektedir. Şekil 105 (c)’de O 1s piki 527,2 ev ve (d)’de Yd 4d’nin 188,92 eV’de Yb 4d_{5/2} ve 196,35 eV’de Yb 4d_{3/2}’nin zirveleri Yb³⁺’nin varlığını kanıtlamaktadır (Zhang *et al.* 2015; Jiang *et al.* 2017).

BDGH’lerinin foto-katod elektrotunda kullanılan GO-PVP ve rGO-PVP için yapılan XPS analizleri Şekil 106’da verilmiştir. Şekil 106 (a) GO-PVP genel spektrum (b) O 1s ve (c) C 1s spektrumları verilmektedir. Genel spektrum da PVP kaynaklı S 2s ve Na 1s pikleri görülmektedir. rGO’da bulunan O 1s piki indirgenmeden kaynaklı şiddetinden düşüş olmuştur. Şekil 106 (b) O 1s 529,62 eV bağlanma enerjisi olduğu (c)’ de ise C 1s kısmi taramasında GO

ve rGO'nun bağlanma enerjilerinin birbirine çok yakın olduğu görülmektedir (Hong *et al.* 2015; Hao *et al.* 2016).



Şekil 122. GO-PVP ve rGO-PVP foto-katotlarının (a) genel spektrum (b) O 1s ve (c) C 1s bölgelerine ait XPS spektrumları

Raman Analizi

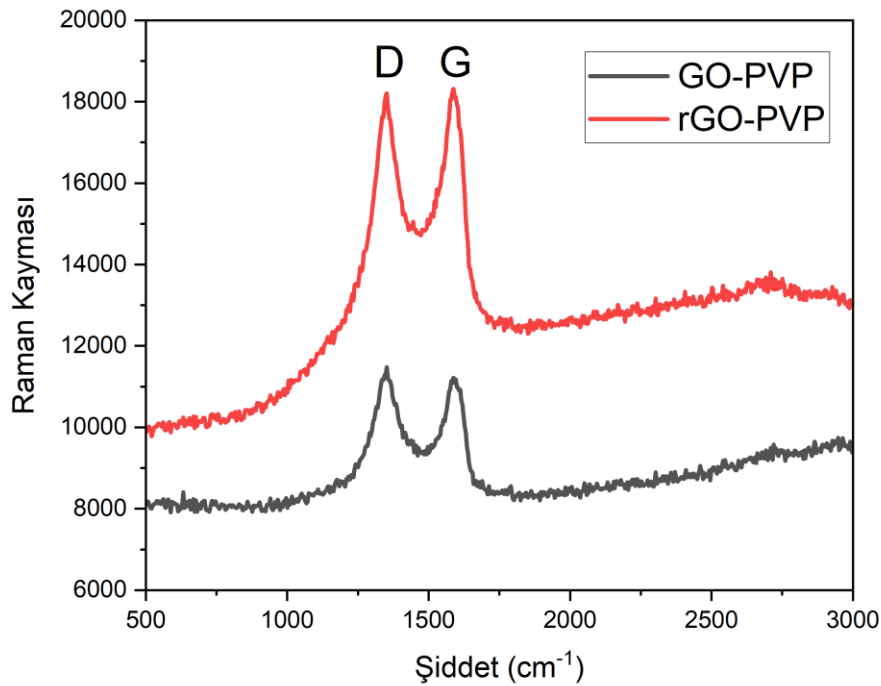
BDGH'lerinin foto-katod kısmında kullanılan GO ve rGO için Raman analizi uygulanmıştır. Karbon nanomalzemelerde amorf ve kristalize bölgelerin yanı sıra yapısal kusurların belirlenmesi ve elektronik özelliklerini araştırmak için Raman spektroskopisi oldukça güçlü bir yöntemdir (Gong *et al.* 2015). GO ve rGO kalitesi ve tabaka sayısı hakkında bilgi edinmek için bantların pozisyonu, şiddeti ve oranı incelenmektedir. Hummers yöntemi ile sentezlenen GO yapısına FTO üzerine 'Doctor Blade' uygulamasından önce sentez aşamasında ağırlıkça %1,0 oranda PVP katkılanması yapılmıştır. Polivinilpirolidon (PVP), kimyasal stabilitesi, mükemmel optik, mekanik ve elektriksel özellikleri, mükemmel şeffaflığı, kolay işlenmesi ve toksik olmaması ve polar solventlerdeki çözünürlüğü nedeniyle GO ile nanokompozit birleşik oluşturduğunda GO özelliklerindeki iyileşme sağlaması nedeniyle oldukça önemli bir polimerdir. PVP, uzun zincire bağlı bir N-vinilpirrolidon monomeri ile iyi

tanımlanmış bir yapıya sahip olan ve yeni nanokompozit filmler oluşturmak için diğer polimerlerde kopolimer olarak kullanılabilen sentetik bir polimerdir (Saini *et al.* 2019).

Karbon malzemelerin düzeni veya düzensizlik derecesini karakterize etmek için I_D/I_G yoğunluk oranı hesaplanmaktadır. I_D/I_G ne kadar yüksek olursa, karbonun düzensizlik derecesi de o kadar büyük olduğu anlamına gelmektedir (Gong *et al.* 2015).

Potara *et al.* (2022) çalışmasında PVP ve GO arasındaki etkileşimleri daha iyi anlamak için Raman spektrumlarını ayırmıştır. Bant yoğunluğu kullanılarak I_D/I_G oranı hesapmış ve PVP'nin GO nanoflakelerinin yüzeyine adsorpsiyonu, D bandının 1355 cm^{-1} 'den 1345 cm^{-1} 'e spektral kaymasına ve I_D/I_G oranının 1,03'ten 1,19'a arttığını tespit edilmiştir. D bandının daha düşük enerjilere doğru spektral kayması, grafen halkalarının π -elektronlarının delokalizasyonu ile bağlantılı olduğunu, PVP-GO nanokompozitlerinde I_D/I_G oranının artmasının GO'nun karbon kafesinde daha fazla sayıda kusur olduğunu göstermiştir.

Gong *et al.* 2015 çalışmasında rGO için I_D/I_G oranının 1.32 iken PVP-rGO için bu oranın 0.82 düştüğü tespit edilmiştir. Bu, PVP'nin rGO'nun yüzeyine adsorbe edildiğini ve PVP-rGO'nun tespit edilen kusur yoğunluğunu etkilediği şeklinde değerlendirilmiştir.



Şekil 123. BDGH'lerinde foto-katotta kullanılan GO-PVP ve rGO-PVP raman spektrumları

Şekil 107'de BDGH'lerinde foto-katotta kullanılan GO-PVP ve rGO-PVP Raman spektrumları verilmektedir. Spektrumlar incelendiğinde iki karakteristik pik D ve G görülmektedir. D (A_{1g} simetrisi, düzlem-dışı titreşim modu, düzensiz) ve G (E_{2g} simetrisi,

düzlem-içi titreşim modu, grafitik) bantlarına ait pikleri temsil etmektedir. GO ve rGO için özellikle G (grafitik) ve D'nin (düzensizlik) iki karakteristik Raman zirvesi görülmektedir.

A1g simetrisine sahip j noktası fotonlarının nefes alma modundan oluşan D titreşim bandı, GO-PVP ve rGO-PVP için sırasıyla 1348,30 ve 1356,40 cm^{-1} 'de görülmektedir. Ayrıca, E2g fononlarının sp² karbon tarafından birinci dereceden saçılımından elde edilen G titreşim bandı, GO için 1592,02 ve rGO-PVP için 1584,15 cm^{-1} 'de tespit edilmiştir. GO-PVP ve rGO-PVP yapısal düzensizliğini tespit etmek için D bandı ve G bandı pik şiddetlerinin oranı tespit edilmiştir. GO-PVP için I_D/I_G oranı 1,03 iken rGO-PVP için 0,97 olarak bulunmuştur. Sonuçlar literatür ile uyumlu olduğu tespit edilmiştir (Heidari *et al.* 2018; Ghosh *et al.* 2024).

Grafen oksitin sentezinde, grafitin oksidasyonu sırasında grafit tabaka katmanına oksijen içeren fonksiyonel gruplar yerleşmiştir ve bu da tabakalar arasındaki boşluğun artmasına sebep olmuştur. Böylece karbon bazlı düzlemde düzensiz yapı ve çok çeşitli kusurlar üretilmiş oldu. PVP/GO'da D zirvesi ve G zirvesinin yoğunluğu yakın olmuştur. Bunun nedeni, PVP polimer zincirindeki güçlü polar amid grubunun GO'daki oksijen içeren grupla birleşimi sebep olabilir. C O esneme titreşimi, D zirvesinin yukarı doğru genişlemesi nedeniyle meydana geldiği düşünülmektedir (Zhang *et al.* 2021). rGO-PVP'de I_D/I_G daha düşük olmasının nedeni PVP nanoparçacıklarının eklenmesiyle düzlem içi sp² konjuge karbon kafesindeki bir artışa bağlanmıştır. rGO'da indirgenme işlemiyle GO'den oksijen gruplarının uzaklaştırılmasıyla grafenin orijinal katman yapısına geri dönmesiyle rGO-PVP 'de D ve G pikleri yoğunluk farkı GO-PVP'ye göre daha azdır (Gong *et al.* 2015).

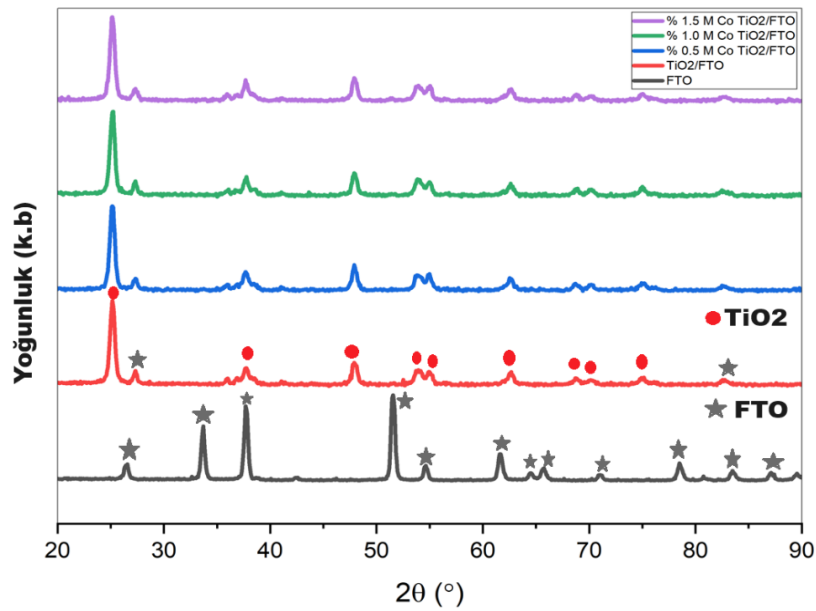
X - Işınımı Kırınımı (XRD) Analizi

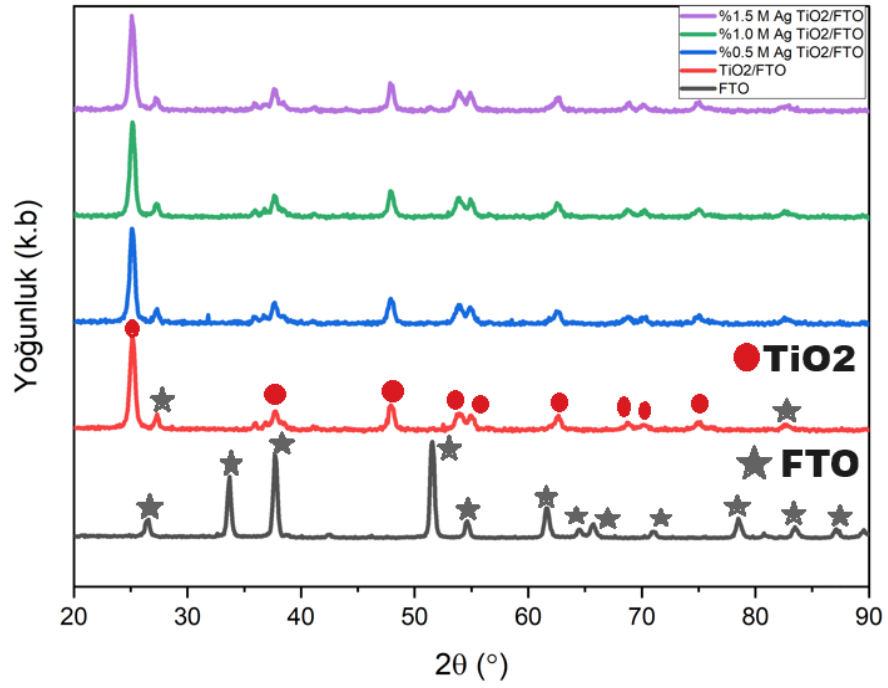
Sol-jel yöntemiyle üretilen saf ve farklı yüzde oranlarda metal (Ag^{+1} , Zn^{+2} , Fe^{+3} , Co^{+2}) ve lantanit elementleri (Ho^{+3} , La^{+3} , Er^{+3} , Yb^{+2}) katkılı TiO_2 filmlerin ve Hummers yöntemi ile sentezlenen GO-PVP ve rGO-PVP numunelerinin içerdiği fazlarının, kristal yapılarının ve tane boyutlarının tespit edilmesi amacı ile XRD analizi uygulanmıştır.

BDGH'lerinde foto-anotta öncelikle %1,0 M oranında metal ve lantanit elementi katkılayarak güç dönüşüm verimi üzerine etkisi değerlendirilmiştir. Nispeten sonucu iyi çıkan element için yüzde değerleri değiştirilerek fotovoltaiik hücrelerin güç dönüşüm verimi üzerine etkisi tekrar değerlendirilmiştir. BDGH'sinin foto-anot kısmında kullanılan sol-jel yöntemi ile sentezlenen anot elektrotların yüzdeleri Tablo 21'de verilmektedir.

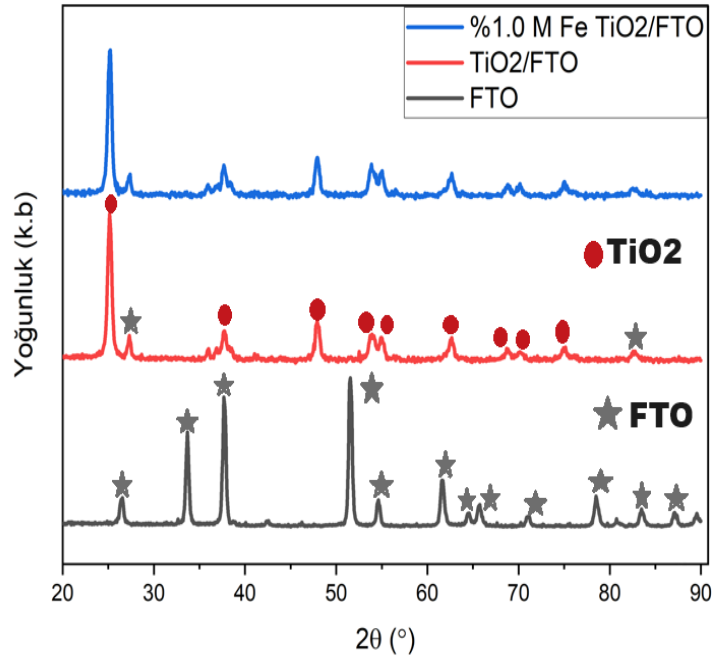
Tablo 21. Sol-Jel Yöntemi ile Sentezlenen Metal ve Lantanit Elementlerinin Yüzde Miktarları

Foto-anot sayısı	Özelliği
1	Saf TiO ₂
2	%0,5 M Co ⁺² TiO ₂
3	%1,0 M Co ⁺² TiO ₂
4	%1,5 M Co ⁺² TiO ₂
5	%1,0 M Zn ⁺² TiO ₂
6	%1,0 M Fe ⁺³ TiO ₂
7	%0,5 M Ag ⁺¹ TiO ₂
8	%1,0 M Ag ⁺¹ TiO ₂
9	%1,5 M Ag ⁺¹ TiO ₂
10	%0,5 M Ho ⁺³ TiO ₂
11	%1,0 M Ho ⁺³ TiO ₂
12	%1,5 M Ho ⁺³ TiO ₂
13	%1,0 M La ⁺³ TiO ₂
14	%0,5 M Er ⁺³ TiO ₂
15	%1,0 M Er ⁺³ TiO ₂
16	%1,5 M Er ⁺³ TiO ₂
17	%1,0 M Yb ⁺² TiO ₂

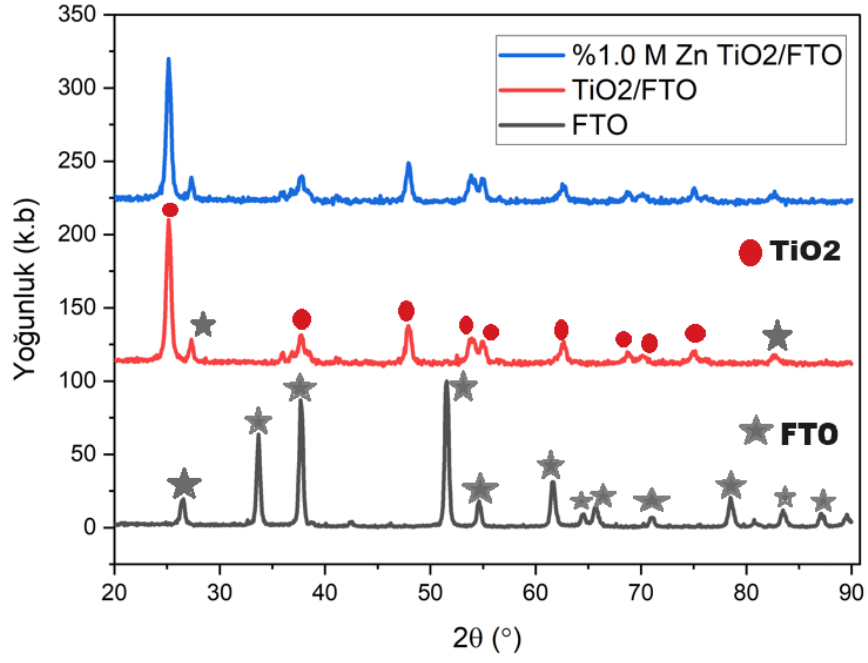
**Şekil 124.** Sol-Jel yöntemi ile sentezlenen TiO₂ ve (%0,5 %1,0 ve %1,5 M Co⁺²) katkılı TiO₂ filmlerin XRD desenleri



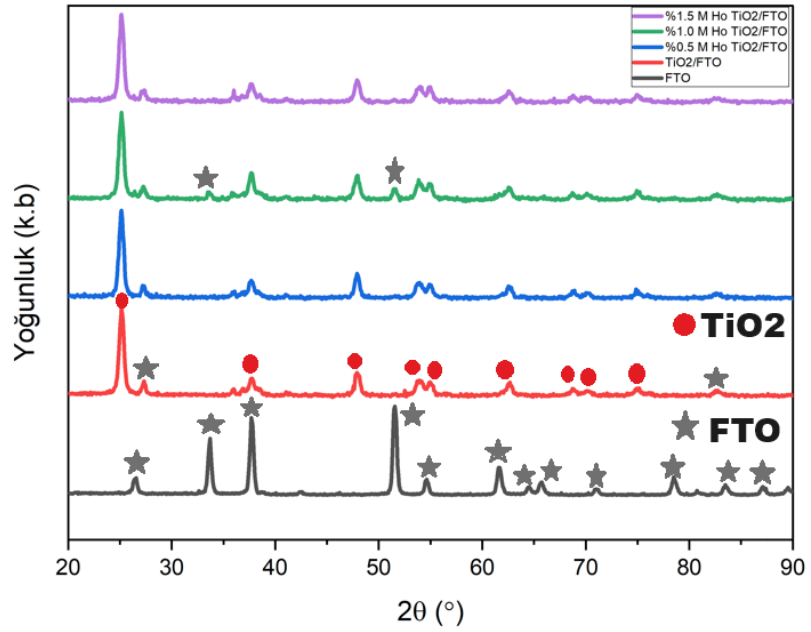
Şekil 125. Sol-Jel yöntemi ile sentezlenen TiO_2 ve ($\%0,5$ $\%1,0$ ve $\%1,5$ M Ag^{+1}) katkılı TiO_2 filmlerin XRD desenleri



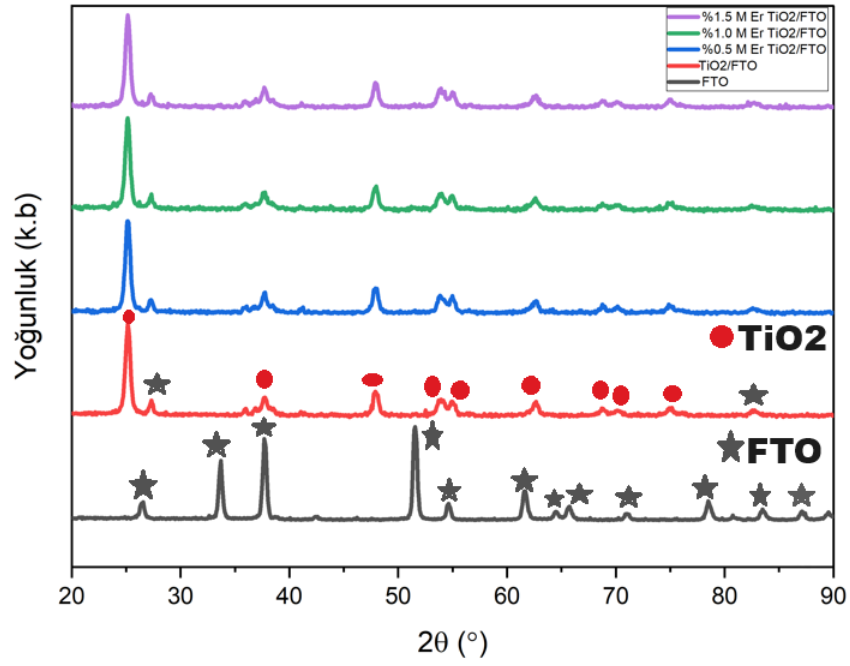
Şekil 126. Sol-Jel yöntemi ile sentezlenen TiO_2 ve $\%1,0$ M Fe^{+3} katkılı TiO_2 filmlerin XRD desenleri



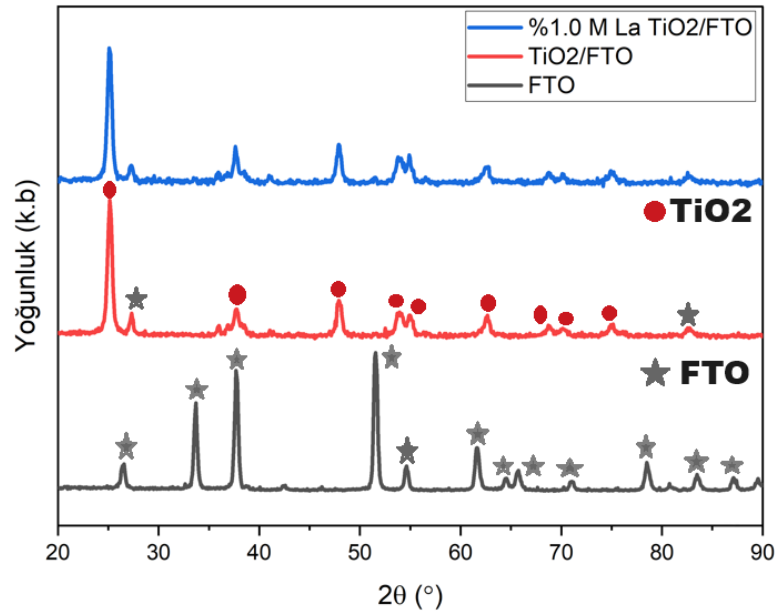
Şekil 127. Sol-Jel yöntemi ile sentezlenen TiO₂ ve %1,0 M Zn⁺² katkılı TiO₂ filmlerin XRD desenleri



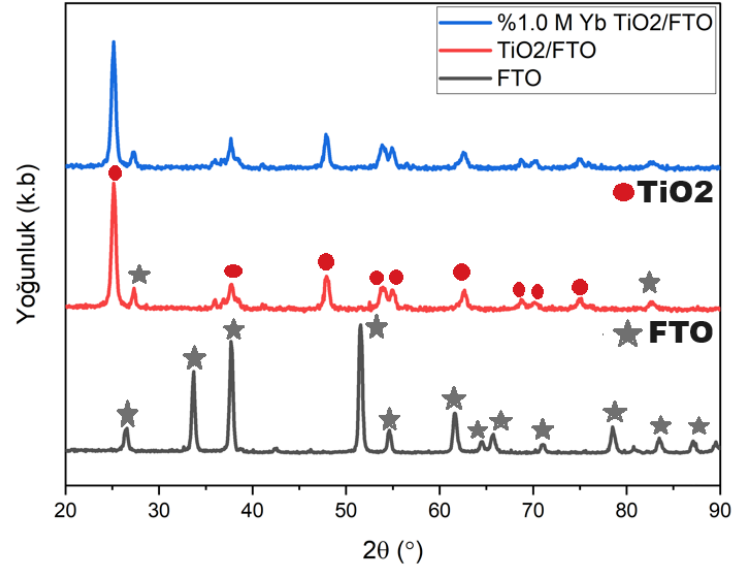
Şekil 128. Sol-Jel yöntemi ile sentezlenen TiO₂ ve (%0,5 %1,0 ve %1,5 M Ho⁺³) katkılı TiO₂ filmlerin XRD desenleri



Şekil 129. Sol-Jel yöntemi ile sentezlenen TiO_2 ve (%0,5 %1,0 ve %1,5 M Er^{+3}) katkılı TiO_2 filmlerin XRD desenleri



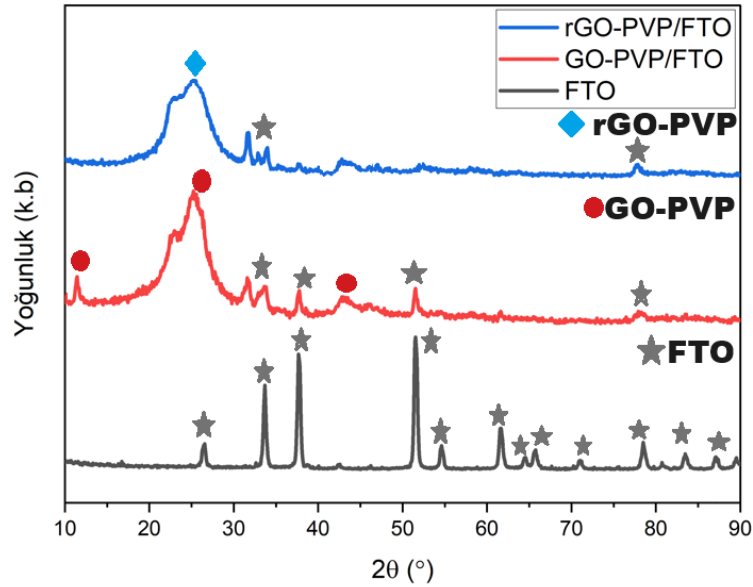
Şekil 130. Sol-Jel yöntemi ile sentezlenen TiO_2 ve %1,0 M La^{+3} katkılı TiO_2 filmlerin XRD desenleri



Şekil 131. Sol-Jel yöntemi ile sentezlenen TiO_2 ve %1,0 M Yb^{+2} katkılı TiO_2 filmlerin XRD desenleri

FTO XRD analizi için dörtgen SnO_2 yapısının (110), (101), (200), (211), (220), (310), (301) ve (321) ve şiddet değerleri ise sırasıyla; 27° , 34° , 38° , 52° , 55° , 62° , 66° , 79° düzlemleriyle iyi uyum içinde [JCPDS kartı No. 041–1445] olan sekiz farklı tepe noktasının olduğu görülmektedir (Asl and Rozati 2019). (Asl and Rozati (2019) çalışmasında 80° kadar XRD grafiğinde gösterilmiştir.) Sol-Jel yöntemi ile sentezlenen TiO_2 ve farklı yüzde oranlarda sentezlenen Ag^{+1} , Zn^{+2} , Fe^{+3} , Co^{+2} , Ho^{+3} , La^{+3} , Er^{+3} , Yb^{+2} katkılı TiO_2 'ler FTO taban malzemesi üzerinde hazırlanarak ince film XRD analizi yapılmıştır. Katkılı ve saf TiO_2 XRD modeli, tüm yoğunluk tepe noktalarının sırasıyla (101), (004), (200) (105), (211) (204), (116), (220) ve (215) kristal düzlemlerine ve şiddet değerleri ise sırasıyla; 25° , 38° , 48° , 54° , 55° , 63° , 69° , 70° , 75° karşılık gelmektedir. Bu, tetragonal yapıya ait olan katkılı ve saf TiO_2 ince filmlerinin [JCPDS Kart No 21-1272] anataz fazının oluşumunu göstermektedir (Mohammed *et al.* 2018). ((Asl and Rozati (2019) çalışmasında 80° kadar XRD grafiğinde gösterilmiştir.) TiO_2/FTO ait XRD kırınım desenlerinde FTO'ya aitte az şiddetli pikler görülmektedir. Katkılı TiO_2 ince filmlerinin XRD deseninde mevcut olan tüm tepe noktaları, saf TiO_2 'lerin XRD desenine benzer olan anataz fazının karakteristik kırınım tepe noktalarını görülmektedir (Endarko and Adawiyah 2019; Manikandan *et al.* 2020). XRD desenlerinde, katkılanan elementlere ait tepe noktalarının gözlemlenmemesi, elementlerin yoğunluğunun algılama seviyesine göre çok düşük olduğunu göstermiştir. Ayrıca bu durum, bu elementlerin TiO_2 'in kristal yapısına atomik olarak katıldığını ve numunelerde herhangi bir safsızlık bulunmadığını göstermektedir. Katkılama oranı %1,5'a yükseldikçe, pik şiddetlerinde biraz da olsa azalma ve genişleme meydana gelmiştir. TiO_2 'nin kristal kafesine katkılama iyonlarının eklenmesi, sistemde gerilim oluşturur ve bu da kristal

simetrisinin azalmasına yol açmaktadır. XRD analizinden elde edilen sonuçlar ve gözlemlenen pikler, literatürde belirtilenlerle uyumlu bulunmaktadır. Başka kirlilik ve safsızlıklarının bulunmaması FTO üzerine saf ve katkılı TiO₂ ince filmlerinin başarılı şekilde uygulandığını göstermektedir.



Şekil 132. FTO, GO-PVP/FTO ve rGO-PVP/FTO filmlerin XRD desenleri

Hummers yöntemi ile sentezlenen GO ve daha sonra indirgenme işlemine tabi tutulan rGO FTO taban malzemesi üzerine ‘Doctor Blade’ yapılmadan önce nanokompozit foto-katot oluşturmak amacıyla PVP eklemesi yapılmıştır. GO iki kırınım zirvesi gösterir; biri 11°’de çok belirgin, (001) düzlemine karşılık gelmesi gereken tepe PVP etkisiyle zayıf tepe oluşturmuştur. Ayrıca diğeri (2θ) 43°’de çok zayıf bir tepe (002) düzlemine karşılık gelmektedir. PVP-GO zirvesi ise 27° (2θ) gözlenmektedir (Ghosh *et al.* 2024). rGO-PVP tek kırınım zirvesi görünmektedir. 23°’de çok belirgin rGO-PVP görülmektedir (Heidari *et al.* 2018; Ma *et al.* 2020).

Daha önceden eşitlik (18)’de verilmiş olan Debye-Scherrer formülünden yararlanarak ‘Doctor Blade’ yöntemi ile FTO üzerine uygulanmış sol-jel yöntemi ile sentezlenen saf TiO₂ ve metal ve lantanit elementleri katkılı TiO₂ yapılarının kristal boyutları hesaplanmıştır.

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (18)$$

Debye-Scherrer denkleminde, D kristal boyutu hesaplanmaktadır. Bu formülde; k parçacık şekil faktörünü (küresel parçacıklar için 0,9), β ise ilgili kristalin seçili kırınım pikinin yarı pik yükseklik genişliğini (FWHM) ifade eder. λ ışık kaynağının dalga boyunu (0.15406 nm), θ ise seçili kırınım pikinin maksimum pik şiddetine karşılık gelen 2θ değerindeki Bragg

açısını temsil eder. Origin programı kullanılarak hesaplanan değerler denklemde yerine yazılarak hesaplanmış ve Tablo 22’de verilmiştir.

Tablo 22. Foto-Anot Elektrotlarının β , 2θ ve Kristal Boyutu Değerlerinin Belirlenmesi

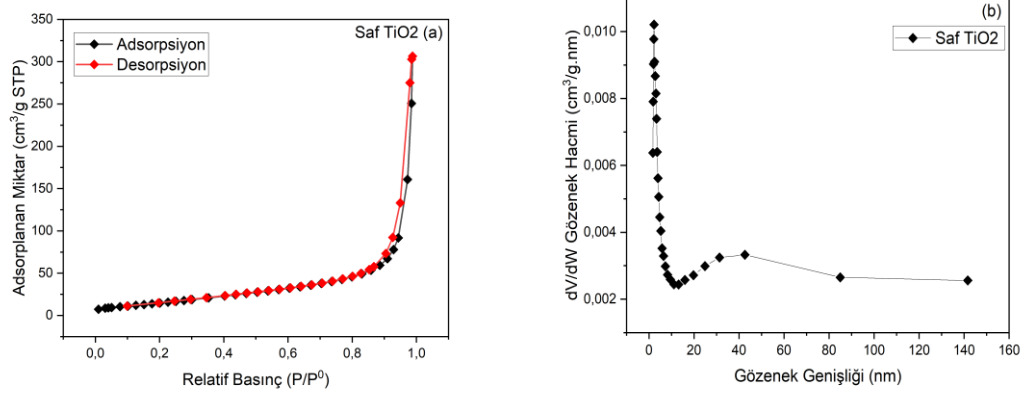
Foto-anot elektrotları	B(Yarı Yükseklik Genişliği) (FWHM) (radyan)	2θ (Derece)	Kristal Büyüklük (D) (nm)
Saf TiO ₂	0,55	25,10	16,59
%0,5 M Co TiO ₂	0,58	25,04	16,02
%1,0 M Co TiO ₂	0,59	25,04	15,36
%1,5 M Co TiO ₂	0,63	25,03	14,45
%1,0 M Zn TiO ₂	0,59	25,04	15,30
%1,0 M Fe TiO ₂	0,55	25,03	15,71
%0,5 M Ag TiO ₂	0,53	25,01	16,25
%1,0 M Ag TiO ₂	0,60	25,04	15,02
%1,5 M Ag TiO ₂	0,64	25,05	14,36
%0,5 M Ho TiO ₂	0,58	25,04	15,57
%1,0 M Ho TiO ₂	0,61	25,04	14,87
%1,5 M Ho TiO ₂	0,67	25,05	13,62
%1,0 M La TiO ₂	0,6	25,03	15,10
%0,5 M Er TiO ₂	0,58	25,04	15,52
%1,0 M Er TiO ₂	0,60	25,04	14,71
%1,5 M Er TiO ₂	0,62	25,04	14,69
%1,0 M Yb TiO ₂	0,6	25,06	15,14

Yapılan hesaplamalar sonucu katkılamanın kristal boyutu D değerlerini azalttığını, FWHM değerinde ise artmasına sebep olduğu söylenebilir. 2θ değerinde ise bir miktar değişim gözlemlenmiştir. Kristal büyüklüğündeki azalma, soğurumun meydana geldiği boya molekülleri için daha fazla spesifik tutunma yüzeyi oluşturmaktadır.

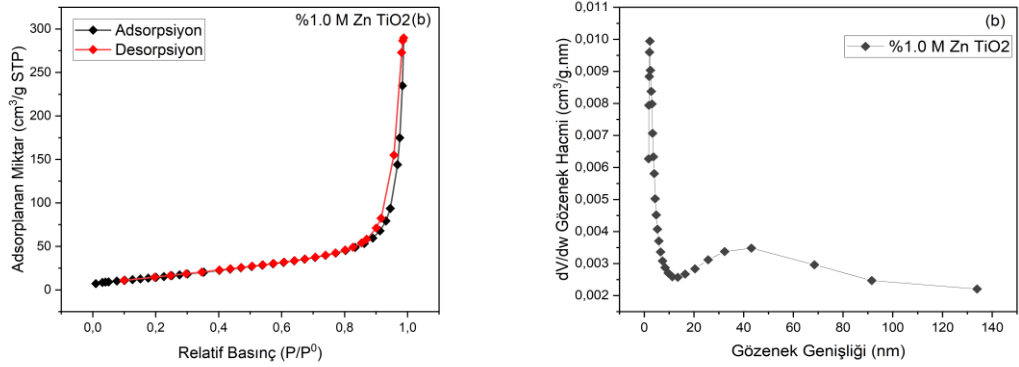
Brunauer-Emmett-Teller (BET) Analizi

BDGH'lerinde boyanın adsorbe edildiği yer yarı iletkenin yüzeyidir ve adsorbe edilen boyanın miktarı kullanılan yarı iletkenin veya kompozit malzemenin yüzey alanına bağlıdır (Ramakrish et al. 2020). Genel olarak, BDGH'lerin iyi PCE özellikleri (kısa devre akım yoğunluğu (J_{sc}), ve foto-akım verimliliği (η)) boya ve elektrolitin etkili bir şekilde dağıtılmasına izin veren foto-anot TiO₂ filminin optimum gözenekliliğinden kaynaklanmaktadır. Ayrıca, TiO₂ parçacıklarının yüksek özgül yüzey alanı, ışık toplayan hassaslaştırıcının yüksek adsorpsiyonunu sağlamaktadır (Tasic et al. 2018). BDGH'lerin çalışma elektrotlarında kullanılan saf TiO₂ ve %1,0 M Ag⁺, Zn²⁺, Fe³⁺, Co²⁺, Ho³⁺, La³⁺, Er³⁺,

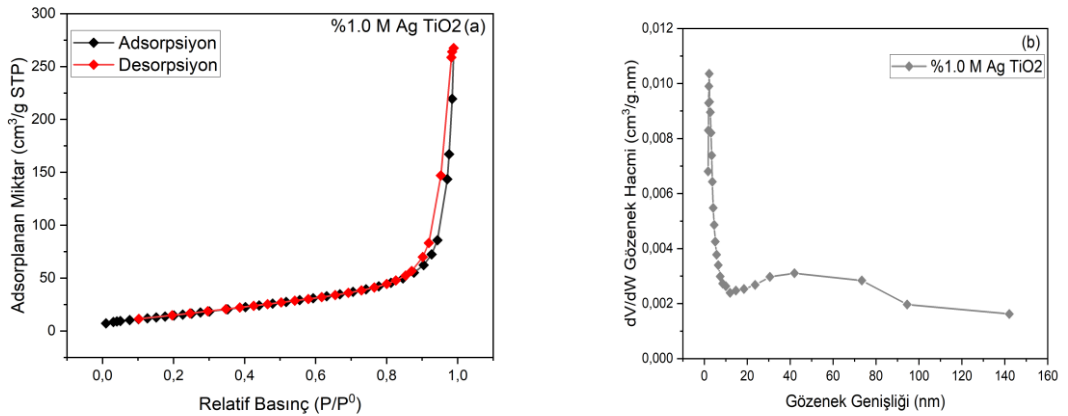
Yb^{+2} katkılı TiO_2 'lerin BET yüzey alanı ve gözenek boyutu dağılımı N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ile araştırılmıştır. Katkılamanın yüzey alanını ve gözenek boyutunu nasıl değiştirdiğini tespit amacıyla BET analizi yapılmıştır.



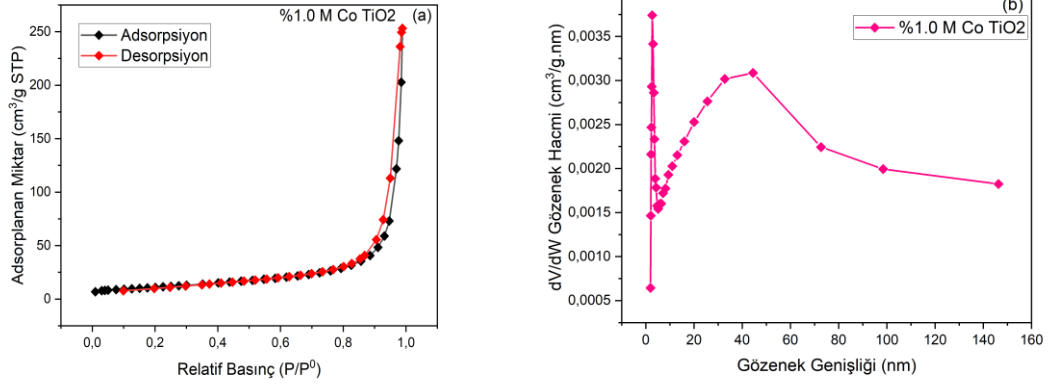
Şekil 133. Saf TiO_2 (a) N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi (b) BJH gözenek boyutu dağılımı



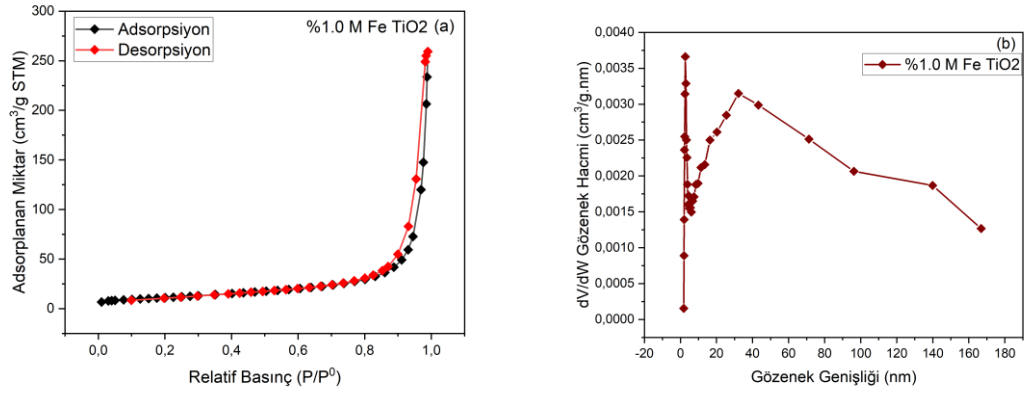
Şekil 134. %1,0 M Zn^{+2} TiO_2 (a) N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi (b) BJH gözenek boyutu dağılımı



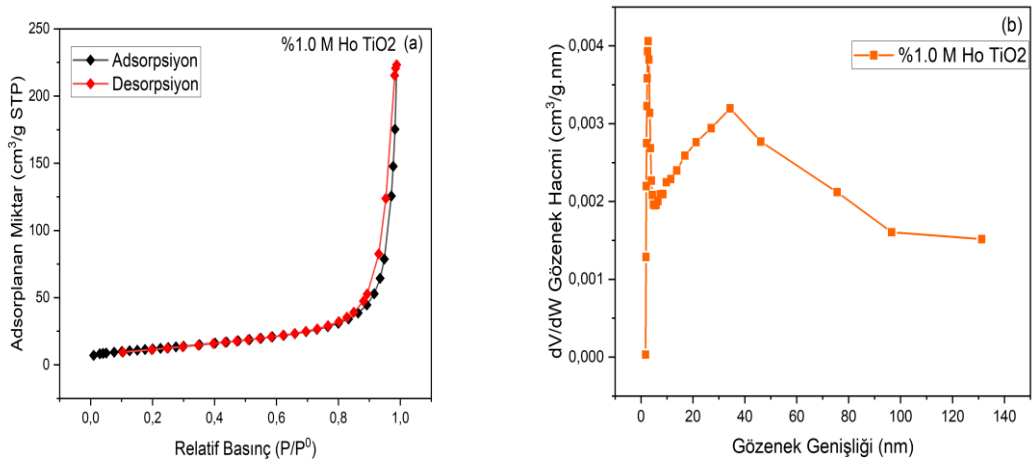
Şekil 135. %1,0 M Ag^{+1} TiO_2 (a) N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi (b) BJH gözenek boyutu dağılımı



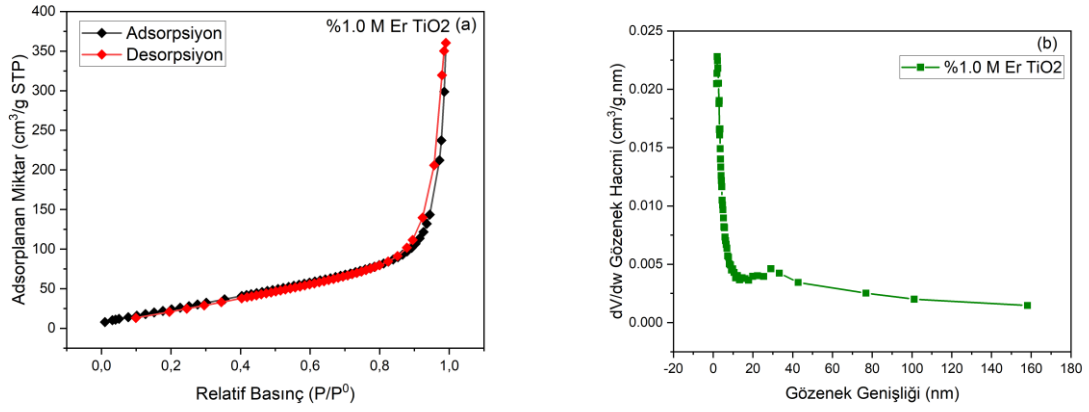
Şekil 136. %1,0 M Co²⁺ TiO₂ (a) N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi (b) BJH gözenek boyutu dağılımı



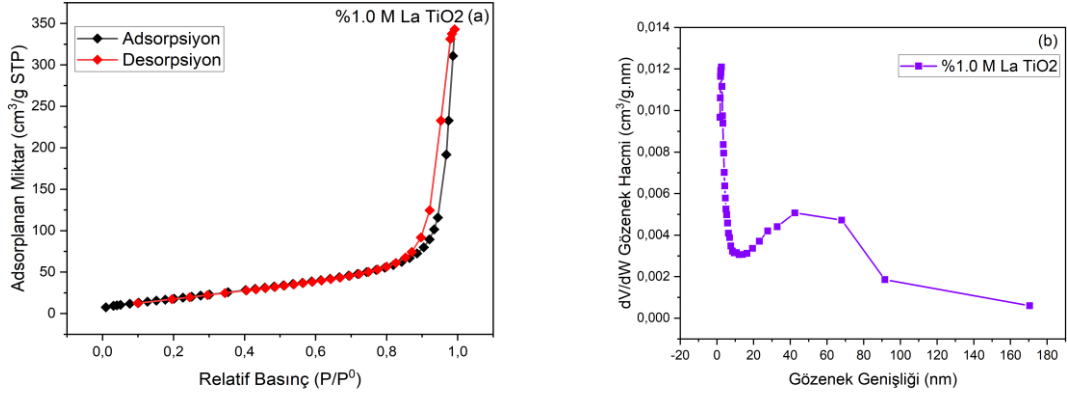
Şekil 137. %1,0 M Fe³⁺ TiO₂ (a) N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi (b) BJH gözenek boyutu dağılımı



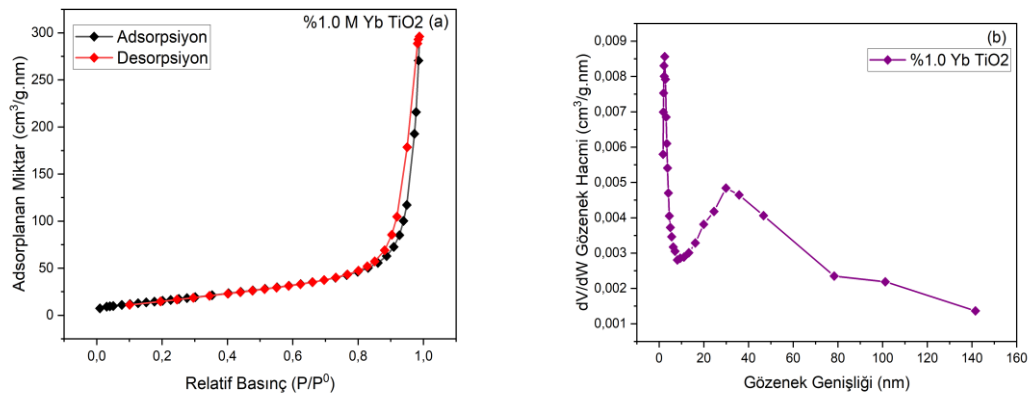
Şekil 138. %1,0 M Ho³⁺ TiO₂ (a) N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi (b) BJH gözenek boyutu dağılımı



Şekil 139. %1,0 M Er⁺³ TiO₂ (a) N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi (b) BJH gözenek boyutu dağılımı



Şekil 140. %1,0 M La⁺³ TiO₂ (a) N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi (b) BJH gözenek boyutu dağılımı



Şekil 141. %1,0 M Yb⁺² TiO₂ (a) N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi (b) BJH gözenek boyutu dağılımı

Şekil 117-125'de saf TiO₂ ve %1,0 M Ag⁺¹, Zn⁺², Fe⁺³, Co⁺², Ho⁺³, La⁺³, Er⁺³, Yb⁺² katkı TiO₂'lerin azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi verilmiştir. Foto-anotların yüzey alanları N₂ atmosferinde karakterize edilmiştir. Grafikler gözenek boyutu dağılımı, Barrett–

Joyner–Halenda (BJH) yöntemi kullanılarak çizilmiştir. Altı farklı tip azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi arasında, foto-anotların izotermi, tip H2 histerezis döngülerine sahip Tip-IV izotermi ile uyum sağlamaktadır. Bu izoterm türünde, yapıda mezogözeneklerin bulunduğu görülmektedir. Mezogözenekli yapı, elektrokimyasal reaksiyon süreci sırasında elektrolitin difüzyonu ve iletimi için uygun olmaktadır (Xie *et al.* 2019). Büyük yüzey alanına ve dar gözenek boyutu dağılımına sahip TiO₂ nanoyapıları, BDGH'de foto-anot olarak kullanıldığında daha fazla boya yüklenmesine ve daha verimli elektrolit sızmasına yardımcı olmaktadır. Bunlar, yük iletiminin iyileştirilmesine yardımcı olacak ve dolayısıyla BDGH'deki güç dönüşüm verimliliğinin artırılması için iki önemli faktördür (Ramakrishnan *et al.* 2020). Yüksek yüzey alanı boya adsorpsiyonu için daha fazla yer sağlayabilirken, hızlı fotoelektron transfer kanalı devreyi tamamlamak için fotojenlenmiş elektron transferini artırmaktadır (Shalan *et al.* 2013). TiO₂'nin özgül yüzey alanı, katkılama ile artması durumunda, katkılamanın TiO₂ yüzeyindeki dispersiyonunun, fotokatalitik ve adsorpsiyon aktif bölgelerinin iyileştirildiğini göstermektedir. Bu nedenle, TiO₂' katkılamanın bazı elementler için BDGH'lerde boya alımını iyileştireceği ve ışık emilimini artıracığı, dolayısıyla foto verimliliğinin artacağı beklenmektedir. BDGH'lerin güç dönüşüm verimliliği (I-V) analizinde saf TiO₂'ye bazı elementleri katkılamanın güç dönüşüm verimi üzerinde olumlu etki ederken bazı elementlerde olumsuz etkilendiğini gözlemlenmiştir. Tablo 23, çalışma elektrotlarının yapısal özelliklerinin sayısal bir değerlendirmesini ve BDGH'lerinin performansına etkisini içermektedir. Foto-anotların yüzey alanları %1,0 M metal ve lantanit elementlerinin eklenmesiyle değişiklik göstermektedir. Tablo 23'e göre, 1.0 Ho TiO₂-N-rGO kodlu hücrenin en yüksek yüzey alanına, akım yoğunluğuna ve dönüşüm verimine sahip olduğu görülmektedir.

TiO₂ parçacığının yüzey alanı ve boyutunun yük taşıma özellikleri üzerindeki etkisi yapılan çalışmalarda kanıtlanmıştır. Bu nedenle, TiO₂ ağıyla birlikte elektron taşınımı, parçacık boyutunun ortalama serbest yol üzerindeki etkisiyle değişmektedir. Daha büyük partikül boyutu hem uzun yolculuk mesafesi hem de daha az çarpışma olasılığı sağlar. Ayrıca, yüzey alanı bir elektrolit ile temas ettiğinde rekombinasyon üzerinde güçlü bir etki yapar. Bu doğrultuda, yüksek rekombinasyon direnci, düşük taşıma direnci ve düşük kimyasal kapasitansa sahip en büyük TiO₂ parçacıkları, en uzun difüzyon uzunluğuna ve sonuç olarak daha yüksek etkinliğe sahip olmalıdır. TiO₂ nanopartikül çalışma elektrotunda, tüm ağın ışık hasat etme yeteneğini belirleyen TiO₂'nin morfolojik faktörleri ile partikül boyutunun yönlendirdiği yük toplama verimliliği arasında bir denge olması gerektiği anlaşılmaktadır (Park *et al.* 2013).

Tablo 23. Saf TiO₂ ve %1,0 M (Ag⁺¹, Zn⁺², Fe⁺³, Co⁺², Ho⁺³, La⁺³, Er⁺³, Yb⁺²) Katkılı TiO₂ Çalışma Elektrotlarının BET Analizine Göre Yapısal Özellikleri ve BDGH'lerinin Performanslarına Etkisi

Çalışma Elektrotu	BET Yüzey Alanı (m ² /g)	Ortalama Partikül Boyutu (nm)	Adsorpsiyon Gözenek Hacmi (BJH) (cm ³ /g)	Desorpsiyon Gözenek Hacmi (BJH) (cm ³ /g)	Adsorpsiyon Gözenek Boyutu (BJH) (nm)	Desorpsiyon Gözenek Boyutu (BJH) (nm)	Hücre Kodu	J _{SC} (mA/cm ²)	PCE (η) (%)
Saf TiO ₂	58,54	102,5	0,447	0,448	23,88	22,84	TiO ₂ -N-GO	6,06	0,85
							TiO ₂ -H-GO	0,57	0,13
							TiO ₂ -N-rGO	8,39	1,5
							TiO ₂ -H-rGO	0,95	0,15
%1,0 M Zn TiO ₂	36,79	163,09	0,390	0,390	35,88	30,38	1.0 Zn TiO ₂ -N-rGO	1,5	0,48
							1.0 Zn TiO ₂ -H-rGO	0,42	0,08
%1,0 M Ag TiO ₂	60,15	99,75	0,473	0,474	24,63	23,83	1.0 Ag TiO ₂ -N-rGO	12,2	2,24
							1.0 Ag TiO ₂ -H-rGO	0,59	0,12
%1 M Co TiO ₂	73,82	81,28	0,528	0,530	22,24	21,24	1.0 Co TiO ₂ -N-rGO	13,8	2,85
							1.0 Co TiO ₂ -H-rGO	0,54	0,13
%1,0 M Fe TiO ₂	36,07	54,01	0,400	0,400	36,38	31,48	1.0 Fe TiO ₂ -N-rGO	1,73	0,49
							1.0 Fe TiO ₂ -H-rGO	0,12	0,034
%1,0 M Ho TiO ₂	111,07	166,32	0,550	0,558	16,37	15,66	1.0 Ho TiO ₂ -N-rGO	17,8	2,87
							1.0 Ho TiO ₂ -H-rGO	0,86	0,15
%1,0 M Er TiO ₂	60,61	98,98	0,457	0,456	24,08	22,49	1.0 Er TiO ₂ -N-rGO	13,0	2,42
							1.0 Er TiO ₂ -H-rGO	0,63	0,15
%1,0 M La TiO ₂	59,78	100,37	0,412	0,412	22,41	21,90	1.0 La TiO ₂ -N-rGO	9,08	1,85
							1.0 La TiO ₂ -H-rGO	0,54	0,14
%1,0 M Yb TiO ₂	38,85	154,45	0,344	0,344	30,06	27,40	1.0 Yb TiO ₂ -N-rGO	5,0	1,04
							1.0 Yb TiO ₂ -H-rGO	0,53	0,14

UV-Visible Spektrofotometre Ölçümleri ve Optiksel Analizi

Ultra-viyole (UV) ve görünür (Visible) bölgede optik özelliklerinin tayini için Tablo 20’da özellikleri verilmiş olan sol-jel yöntemi ile sentezlenen saf TiO₂, metal ve lantanit elementleri katkılı TiO₂ ince filmlerin 300-700 nm aralığında soğurma ölçümleri değerlendirilmiştir. Grafikler incelendiğinde katkılamanın soğurma özelliklerini değiştirdiği gözlenmektedir. Ayrıca TiO₂’ye katkılama ile birlikte yasak bant aralıklarındaki değişim $(\alpha h\nu)^2$ – Bant Aralığı (Foton enerjisi-eV) grafiğinden yararlanarak belirlenmiştir.

Saf ve katkılı TiO₂ ince filmlerin bant aralığı (E_g)’si Eşitlik 19’da verilmiş olan Tauc eşitliği hesaplanmaktadır. UV-VIS Spektrofotometresinden alınan sonuçlar doğrultusunda dalga boyundan enerji, soğurma verilerinden de soğurma katsayısı hesaplanmaktadır.

$$E_g = h\nu \text{ dir. } \nu = c/\lambda \text{ (} h = 6,62.10^{-34} \text{ js, } c = 2.999.10^8 \text{ m/s (ışık hızı))}$$

$$E_g = \frac{1240 \text{ eV}}{\lambda}$$

Beer-Lambert kanununa göre; $I/I_0 = e^{-\alpha L}$ I:geçen ışığın yoğunluğu, I_0 : gelen ışığın yoğunluğu, L soğurmanın olduğu yerde ışığın izlediği yol ve α malzemenin soğurma katsayısıdır. Bu formülden yola çıkarak;

$$\alpha = A. \frac{1}{0,4343 \times L} = 2,303 \frac{A}{L}$$

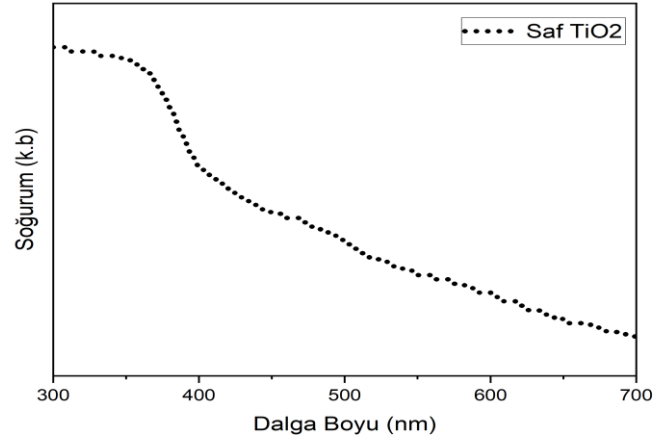
$(\alpha h\nu)^{1/n} = (2,303. \frac{A}{L} h\nu)^{1/n}$ olmaktadır. Tauc çizim metodunda x eksenine bant aralığı (foton enerjisi- $h\nu$) çizilirken y eksenine ise $(\alpha h\nu)^2$ çizilmektedir. Grafikteki oluşan eğri üzerinden $\alpha=0$ olan yere yani lineer bölgeye teğet olacak şekilde doğrusal eğim çizilerek x eksenini kestiği noktadan bant değeri (E_g) değeri belirlenmektedir (Gümüş 2019).

Saf ve katkılı TiO₂’lerin emiliminin UV bölgesinde daha fazla, görünür bölgede ise daha az olduğu spektrumlarda açıkça görülmektedir. Malzemelerin enerji aralığı, katkı maddesinin oluşturduğu kristal kusurlarına göre değişiklik gösterir. Bunun yanı sıra, parçacık boyutu, safsızlık merkezleri, mikro-zorlanma, malzemenin ışık Emilimi, oksijen boşlukları, yer değiştirme yoğunluğu ve film kalınlığı gibi birçok faktörden etkilenmektedir. Tablo 24’de foto-anotların bant değerleri verilmektedir. Bu sonuçlar, aynı element üzerinde katkılama miktarının artışı ile E_g değerlerinin düştüğünü göstermektedir. E_g değerlerindeki bu düşüş daha fazla foton soğurmalarını sağlayarak optik özelliklerinin gelişmesine sebep olmaktadır. Aynı zamanda bu düşüş, düşük enerjili fotonların da fotoreaksiyon için soğurulduğunu ifade etmektedir. Nano ölçekli boyut değişiklikleri, optik özellikleri doğrudan etkiler. Küçük boyutlarda meydana gelen kuantum sınırlama etkisi, hazırlanan filmlerin enerji aralığında alt seviyelerin oluşmasını

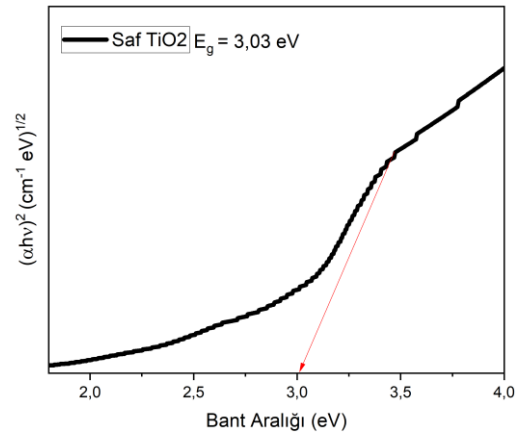
sağlar ve bu seviyeler ayrışmalara neden olur. Bu nedenle, değişen boyutlar farklı bant aralığı değerlerine neden olmuştur (Siraj *et al.* 2011; Yathisha and Arthoba Nayaka 2018; Güngör 2019).

Tablo 24. Foto-Anot Elektrotların Bant Aralığı Değerlerinin Belirlenmesi ve BDGH'lerinin Performasına Etkisi

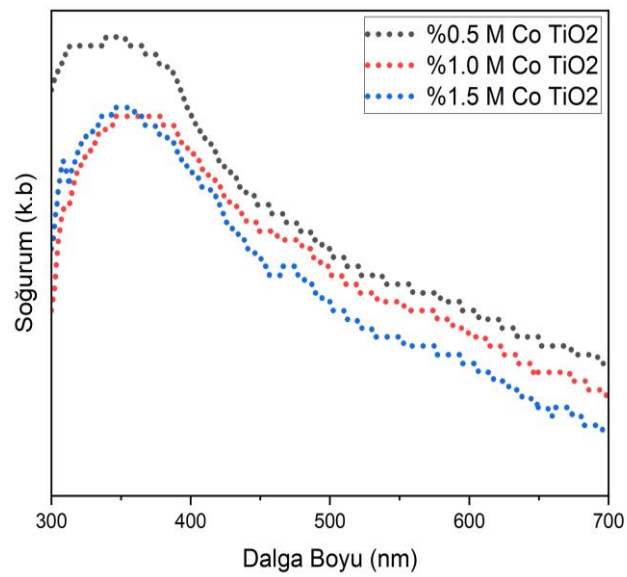
Foto-anot Elektrotları	Bant Aralığı (eV)	Hücre Kodu	J _{sc} (mA/cm ²)	PCE (η)
Saf TiO ₂	3,03	TiO ₂ -N-GO	6,06	0,85
		TiO ₂ -H-GO	0,57	0,13
		TiO ₂ -N-rGO	8,39	1,5
		TiO ₂ -H-rGO	0,95	0,15
%0,5 M Co ⁺² TiO ₂	2,22	0.5 Co TiO ₂ -N-rGO	11,3	1,70
%1,0 M Co ⁺² TiO ₂	2,08	1.0 Co TiO ₂ -N-rGO	13,8	2,85
		1.0 Co TiO ₂ -H-rGO	0,54	0,13
%1,5 M Co ⁺² TiO ₂	1,98	1.5 Co TiO ₂ -N-rGO	13,3	2,01
%1,0 M Zn ⁺² TiO ₂	2,34	1.0 Zn TiO ₂ -N-rGO	1,5	0,48
		1.0 Zn TiO ₂ -H-rGO	0,42	0,08
%1,0 M Fe ⁺³ TiO ₂	2,28	1.0 Fe TiO ₂ -N-rGO	1,73	0,49
		1.0 Fe TiO ₂ -H-rGO	0,12	0,034
%0,5 M Ag ⁺¹ TiO ₂	2,06	0.5 Ag TiO ₂ -N-rGO	12,5	2,08
%1,0 M Ag ⁺¹ TiO ₂	1,99	1.0 Ag TiO ₂ -N-rGO	12,2	2,24
		1.0 Ag TiO ₂ -H-rGO	0,59	0,12
%1,5 M Ag ⁺¹ TiO ₂	1,84	1.5 Ag TiO ₂ -N-rGO	14,0	2,36
%0,5 M Ho ⁺³ TiO ₂	2,24	0.5 Ho TiO ₂ -N-rGO	11,6	1,71
%1,0 M Ho ⁺³ TiO ₂	2,22	1.0 Ho TiO ₂ -N-rGO	17,8	2,87
		1.0 Ho TiO ₂ -H-rGO	0,86	0,15
%1,5 M Ho ⁺³ TiO ₂	2,16	1.5 Ho TiO ₂ -N-rGO	11,6	2,25
%1,0 M La ⁺³ TiO ₂	2,29	1.0 La TiO ₂ -N-rGO	9,08	1,85
		1.0 La TiO ₂ -H-rGO	0,54	0,14
%0,5 M Er ⁺³ TiO ₂	2,55	0.5 Er TiO ₂ -N-rGO	5,92	1,17
%1,0 M Er ⁺³ TiO ₂	2,25	1.0 Er TiO ₂ -N-rGO	13	2,42
		1.0 Er TiO ₂ -H-rGO	0,63	0,15
%1,5 M Er ⁺³ TiO ₂	2,18	1.5 Er TiO ₂ -N-rGO	12,64	2,44
%1,0 M Yb ⁺² TiO ₂	2,45	1.0 Yb TiO ₂ -N-rGO	5,0	1,04
		1.0 Yb TiO ₂ -H-rGO	0,53	0,14



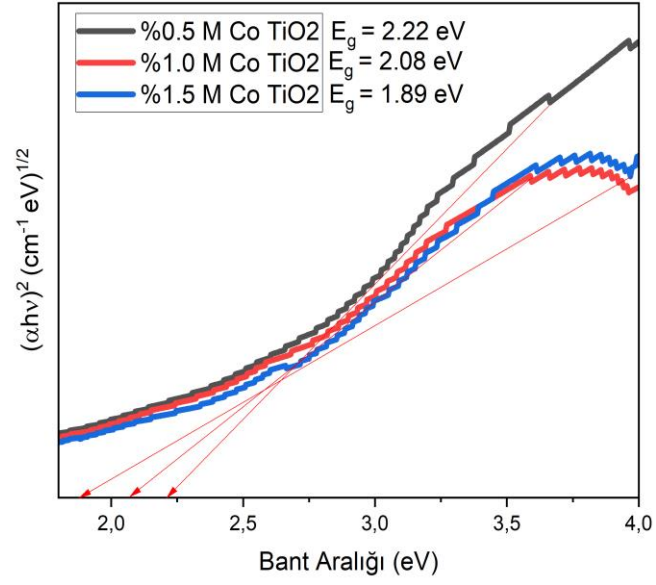
Şekil 142. Sol-jel yöntemiyle sentezlenen saf TiO₂ foto-anot filme ait soğurum grafiği



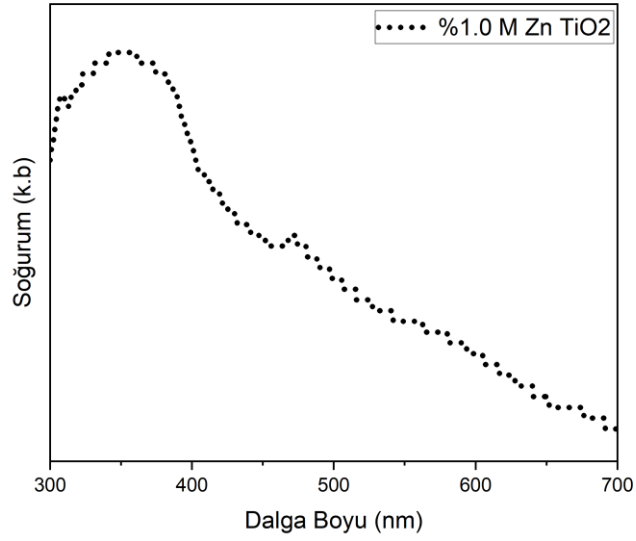
Şekil 143. Sol-jel yöntemiyle sentezlenen saf TiO₂ foto-anot filme ait optik bant aralık grafiği



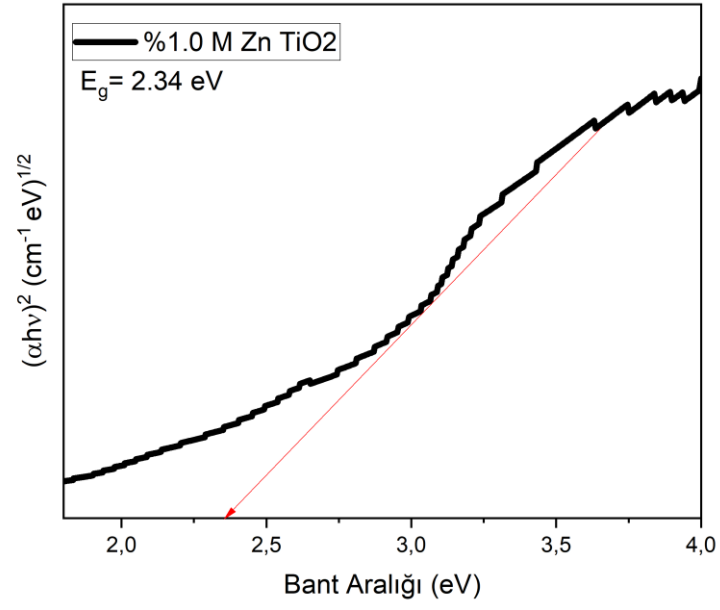
Şekil 144. Sol-jel yöntemiyle sentezlenen (%0,5 %1,0 ve %1,5 M Co²⁺) katkılı TiO₂ foto-anot filme ait soğurum grafiği



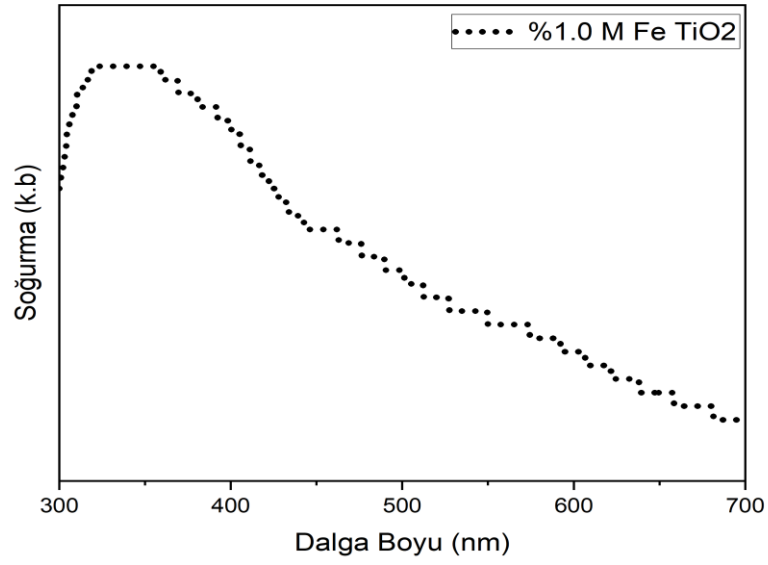
Şekil 145. Sol-jel yöntemiyle sentezlenen (%0,5 %1,0 ve %1,5 M Co^{+2}) katkılı TiO_2 foto-anot filme ait optik bant aralık grafiği



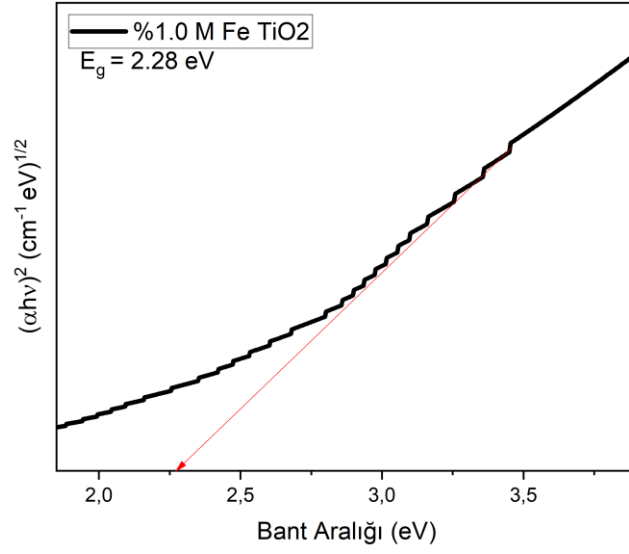
Şekil 146. Sol-jel yöntemiyle sentezlenen %1,0 M Zn^{+2} katkılı TiO_2 foto-anot filme ait soğurum grafiği



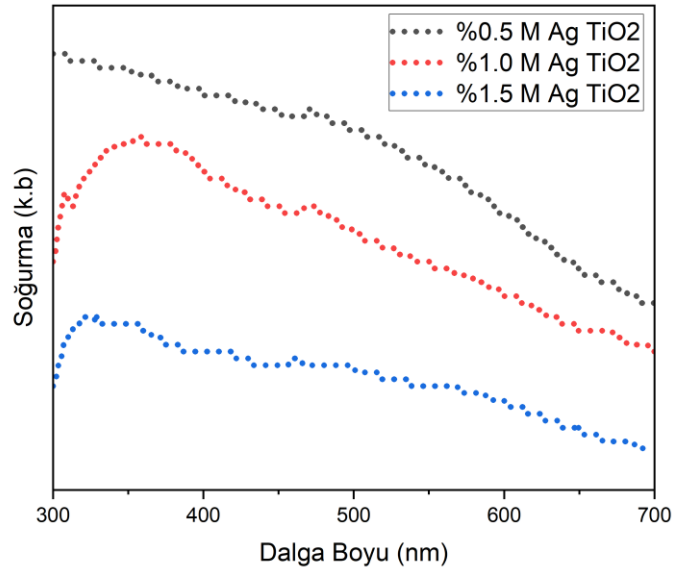
Şekil 147. Sol-jel yöntemiyle sentezlenen %1,0 M Zn^{+2} katkılı TiO_2 foto-anot filme ait optik bant aralık grafiği



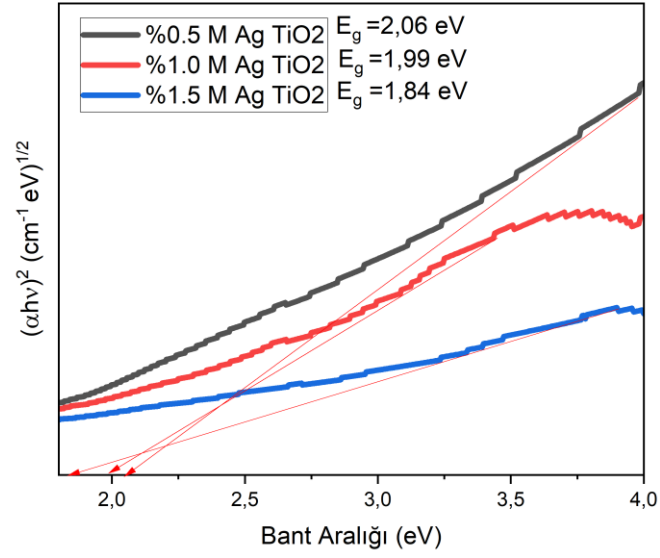
Şekil 148. Sol-jel yöntemiyle sentezlenen %1,0 M Fe^{+3} katkılı saf TiO_2 foto-anot filme ait soğurum grafiği



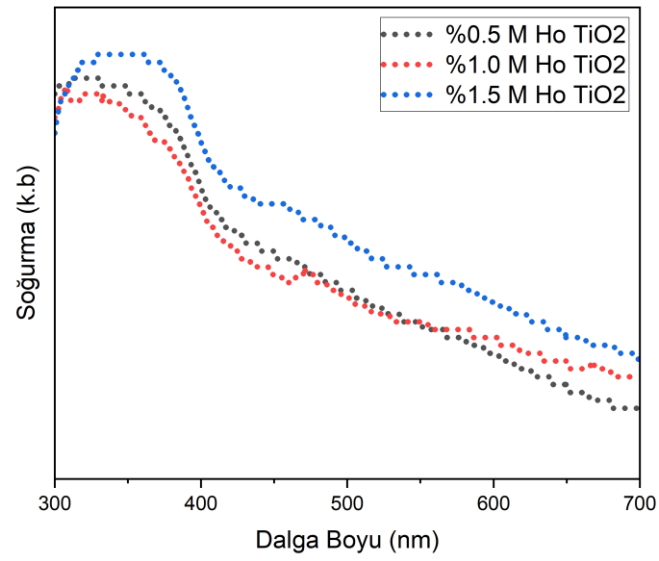
Şekil 149. Sol-jel yöntemiyle sentezlenen %1,0 M Fe^{+3} katkılı TiO_2 foto-anot filme ait optik bant aralık grafiği



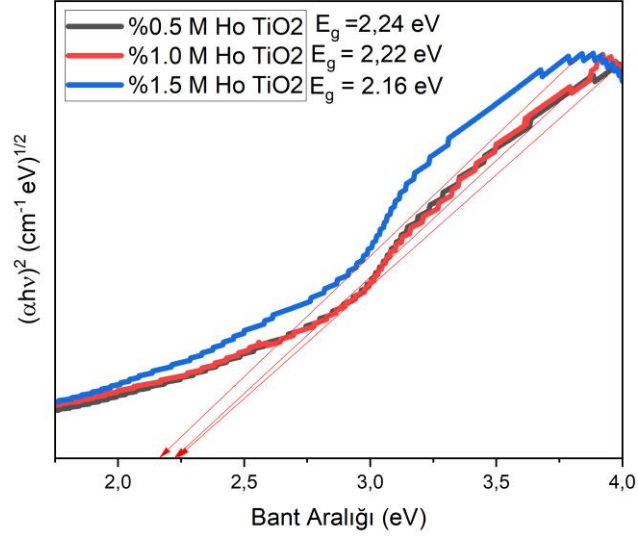
Şekil 150. Sol-jel yöntemiyle sentezlenen (%0,5 %1,0 ve %1,5 M Ag^{+1}) katkılı TiO_2 foto-anot filme ait soğurum grafiği



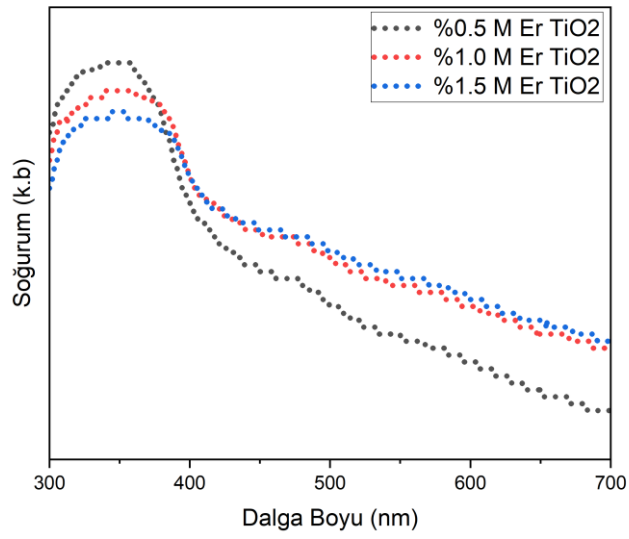
Şekil 151. Sol-jel yöntemiyle sentezlenen (%0,5 %1,0 ve %1,5 M Ag⁺) katkılı TiO₂ foto-anot filme ait optik bant aralık grafiği



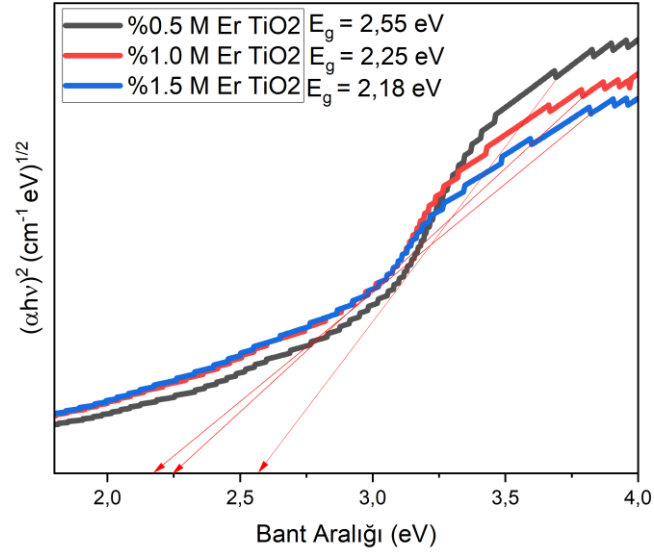
Şekil 152. Sol-jel yöntemiyle sentezlenen (%0,5 %1,0 ve %1,5 M Ho⁺³) katkılı TiO₂ foto-anot filme ait soğurma grafiği



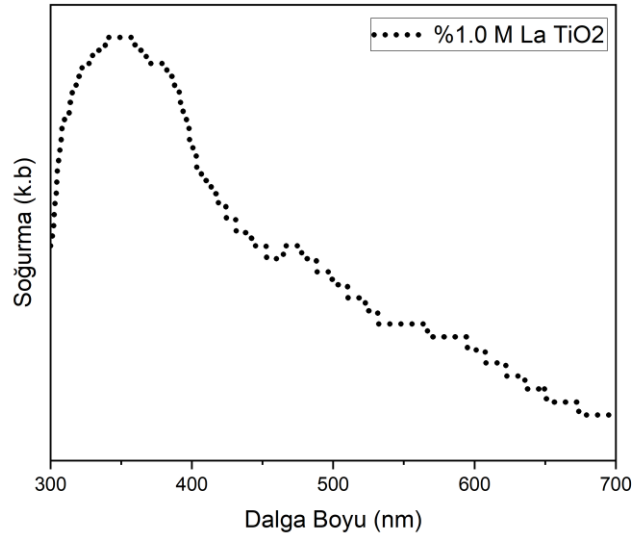
Şekil 153. Sol-jel yöntemiyle sentezlenen (%0,5 %1,0 ve %1,5 M Ho⁺³) katkılı TiO₂ foto-anot filme ait optik bant aralık grafiği



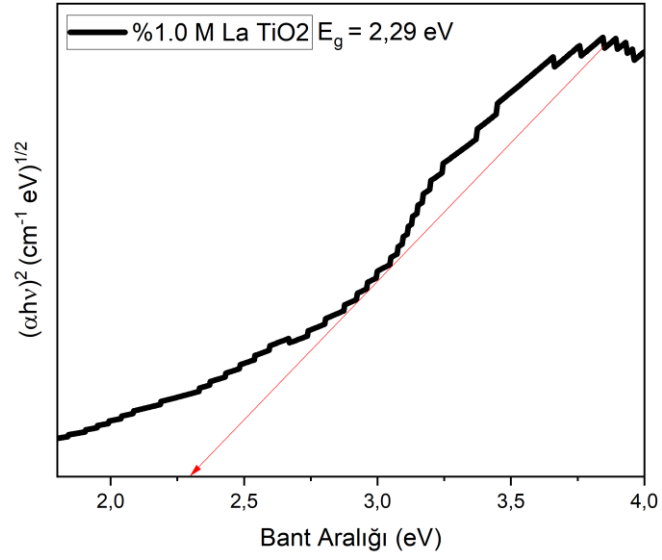
Şekil 154. Sol-jel yöntemiyle sentezlenen (%0,5 %1,0 ve %1,5 M Er⁺³) katkılı TiO₂ foto-anot filme ait soğurum grafiği



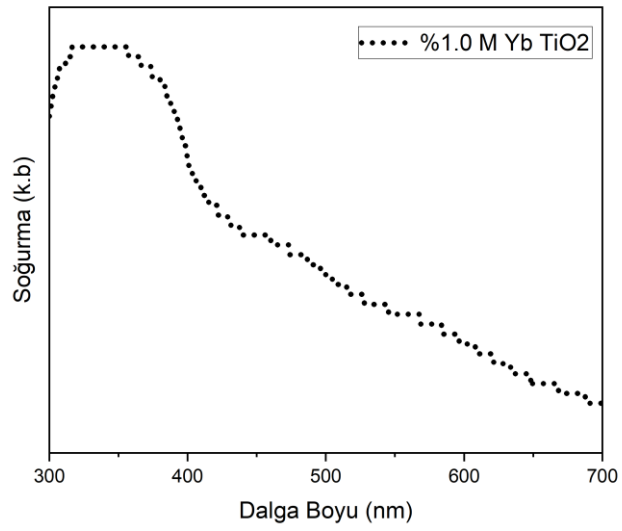
Şekil 155. Sol-jel yöntemiyle sentezlenen (%0,5 %1,0 ve %1,5 M Er⁺³) katkılı TiO₂ foto-anot filme ait optik bant aralık grafiği



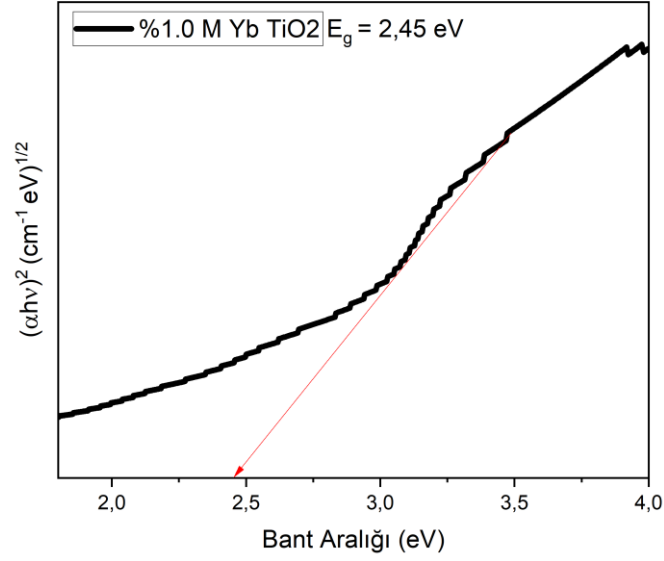
Şekil 156. Sol-jel yöntemiyle sentezlenen %1,0 M La⁺³ katkılı TiO₂ foto-anot filme ait soğurum grafiği



Şekil 157. Sol-jel yöntemiyle sentezlenen %1,0 M La^{+3} katkılı TiO_2 foto-anot filme ait optik bant aralık grafiği

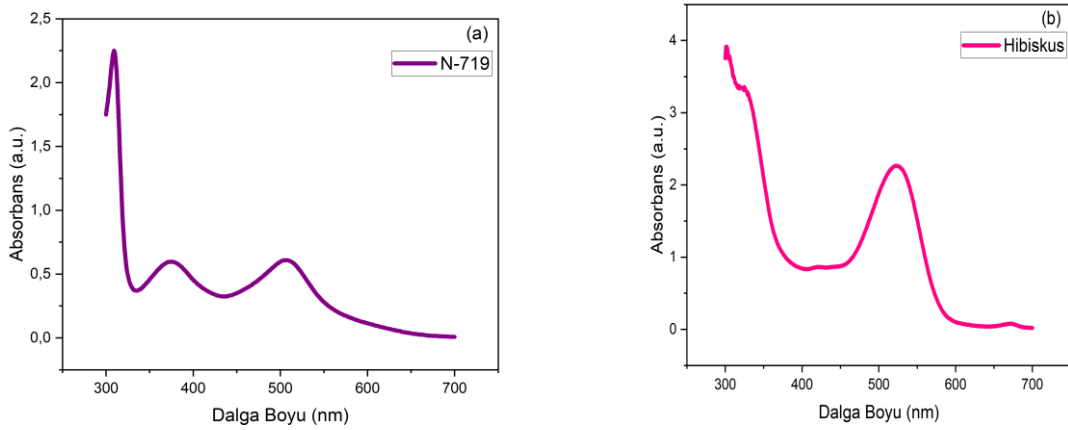


Şekil 158. Sol-jel yöntemiyle sentezlenen %1,0 M Yb^{+2} katkılı TiO_2 foto-anot filme ait soğurum grafiği



Şekil 159. Sol-jel yöntemiyle sentezlenen %1,0 M Yb⁺² katkılı TiO₂ foto-anot filme ait optik bant aralık grafiği

N-719 ve hibiskus bitkisinden ekstrakte edilerek elde edilen duyarlılaştırıcıların sıvı hallerinin spektrofotometrik analizi yapılmıştır. Numunelere ait optik soğurma spektrumları ölçülmüş ve Şekil 144 (a) ve (b)'de verilmiştir.



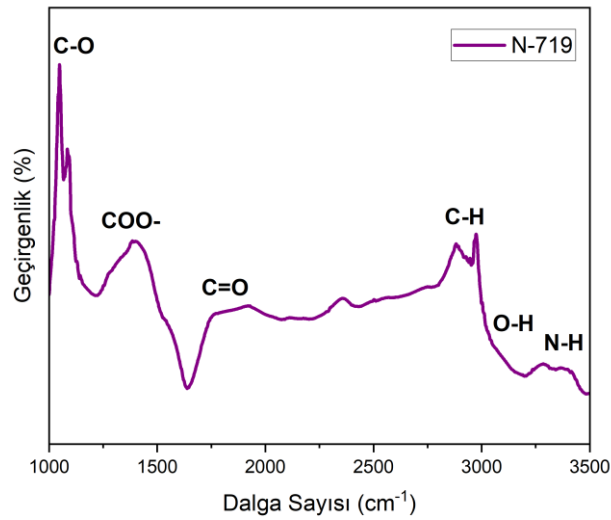
Şekil 160. (a) N-719 ve (b) hibiskus bitkisinden elde edilen boyaların absorbans spektrumu

N-719 ve hibiskus bitkisinden elde edilen duyarlılaştırıcıların ultra-viyole (300–400 nm), görünür (400–700 nm) ve yakın-kızıl ötesi (70 –900 nm) bölgelerindeki soğurma grafikleri Şekil 144'da verilmektedir. Şekil 144 (a)' görüldüğü üzere N-719 boyasının absorbans spektrumu 300-400 ve 500-600 nm dalga boyu arasında görünür ve yakın UV bölgelerini kapsayan hibiskus boyasına kıyasla daha geniş bir aralıkta gelişmiş soğurma yapmaktadır ki bu aralık literatür ile uyumludur (Hocevar *et al.* 2010; Nguyen *et al.* 2011; Toor *et al.* 2016; Kharkwal and Dhawan 2024). Şekil 144 (b)' görüldüğü üzere antosiyonun pigmenti

barındıran hibiskus boyasının absorbans spektrumu 500-600 nm dalga boyu arasında yaklaşık 520 nm’de görünür bölgede daha belirgin pik vermiştir. Bu aralık literatürle uyumludur (Abdou *et al.* 2013; Ramelan *et al.* 2016; Cao *et al.* 2021; Ahmad *et al.* 2022). N-719 boyası, dalga boyu genişliğinin antosiyonun pigmenti bulunan hibiskus boyasından daha fazla olması, gelen ışığın kullanımını iyileştirmektedir. Bu da gelişmiş foto akım üretimi ve güç dönüştürme verimliliği (PCE) ile sonuçlanmaktadır.

Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) Analizi

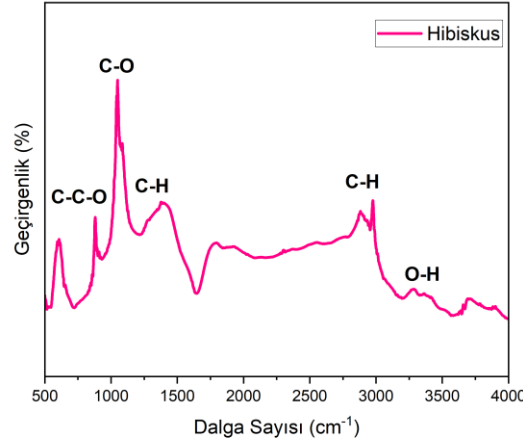
N-719 ve hibiskus bitkisinden ekstrakte edilerek elde edilen duyarlılaştırıcıların sıvı hallerinin bağ yapısını analiz etmek için FTIR analizi yapılmıştır.



Şekil 161. N-719 duyarlılaştırıcısına ait FTIR spektrumu

N-719 boyasının 3500-1000 cm^{-1} arasındaki dalga sayılarındaki Fourier dönüşümü kızılötesi test sonuçlarına dayanarak, geçirgenlik tepeleri, Şekil 145’de görülebilen çeşitli fonksiyonel bağları gösteren değişken dalga boylarında elde edilmiştir. N719 boyasının test edilmesinde geçirgenlik pikleri 3399 cm^{-1} dalga boyunda olup N-H fonksiyonel grubunu temsil etmektedir. Yaklaşık 2971 cm^{-1} ’deki bandın varlığı C–H bağının gerilmesinden kaynaklanmaktadır. COO– simetrik gerilme yaklaşık 1365 cm^{-1} dalga boyunda bulunmaktadır (Paramitha *et al.* 2024). C=O ve -OH grubu varlığına karşılık gelen sırasıyla 1600–1750 cm^{-1} ve 3000-3250 cm^{-1} bölgelerinde tepe noktaları ve C–O grubu titreşimlerine bağlı olarak yaklaşık 1072 cm^{-1} ’de bir pik ortaya çıkmıştır (Arifin *et al.* 2017; Wanwong *et al.* 2018; Pujiarti *et al.* 2019).

Doğal boyaların foto elektrot ince filmine etkili adsorpsiyon için aktif fonksiyonel gruplara sahip olması beklenmektedir. Antosiyanin pigmenti içeren hibiskus boyasının 4000-500 cm^{-1} arasındaki dalga sayılarındaki FTIR analizi Şekil 146'da gösterilmektedir.

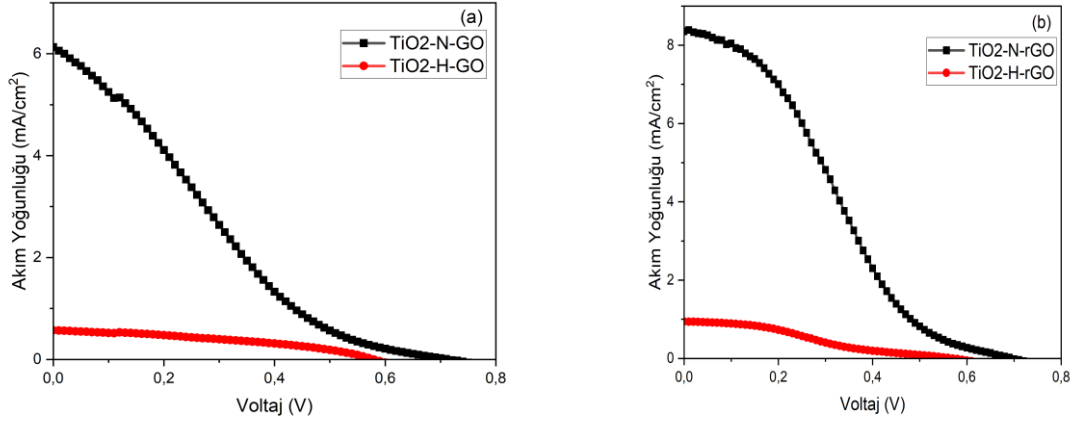


Şekil 162. Hibiskus duyarlılaştırıcısına ait FTIR spektrumu

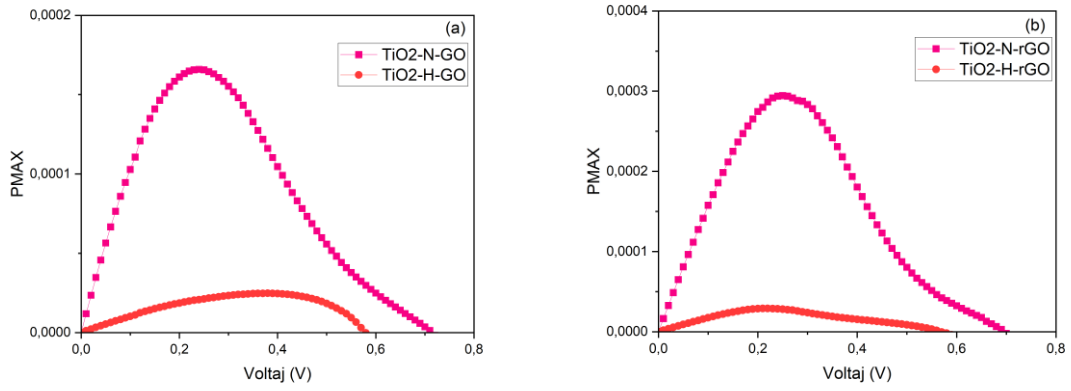
Şekil 146 hibiskus boya ekstratının FTIR spektrumunu göstermektedir. Grafikten, yaklaşık 3300 cm^{-1} 'de hidroksil ($-\text{OH}$) ve 1049 cm^{-1} 'de karbonil ($-\text{CO}$) içerdiği görülebilir (Mensah-Darkwa *et al.* 2021). 881 cm^{-1} 'de tepe noktasının C–O–C alifatik ester gerilmesinden ve 1362 cm^{-1} 'de ve 2961 cm^{-1} 'de C–H düzlem içi eğilme titreşiminden kaynaklanmaktadır (Yadav *et al.* 2022; Archana *et al.* 2019). BDGH'lerinde, ilgi duyulan fonksiyonel gruplar OH ve C=O'dur çünkü bunlar, boyanın HOMO'sundan LUMO'suna elektronların foto-anotun iletim bandına enjekte edilmesine olanak sağlamak için foto-anot malzemesine tutunan gruplar olarak görev yaparlar (Mensah-Darkwa *et al.* 2021). N-719 ve hibiskus bitkisinden ekstrakte edilerek hazırlanan duyarlılaştırıcıların her ikisinde etanol çözücüsünde hazırlandığı için spektrumlarında benzerlik olduğu görülmektedir

Foto-anot Saf ve Katkılı TiO_2 İnce Film Kullanılan BDGH'lerin Fotovoltaik Parametrelerinin Hesaplanması (I-V Ölçümleri)

Tablo 11, 12 ve 13'de özellikleri verilen BDGH'lerinin I-V ölçümleri Keithley 2400 cihazı ile gerilim uygulanmış ve belirli aralıklarda akım değerleri kaydedilerek AM 1.5 G standardında filtre kullanılan 100 mW/cm^2 aydınlatma koşullarında ve oda sıcaklığında HelioSim CL60 solar simülatör kullanılarak oluşturulmuştur. BDGH'lerinin Akım yoğunluğu (J)-Voltaj (V) grafikleri Şekil 147,149 ve 151'de verilmektedir. Ayrıca Tablo 25, 26 ve 27'de BDGH'lerinin performans sonuçları verilmiştir.



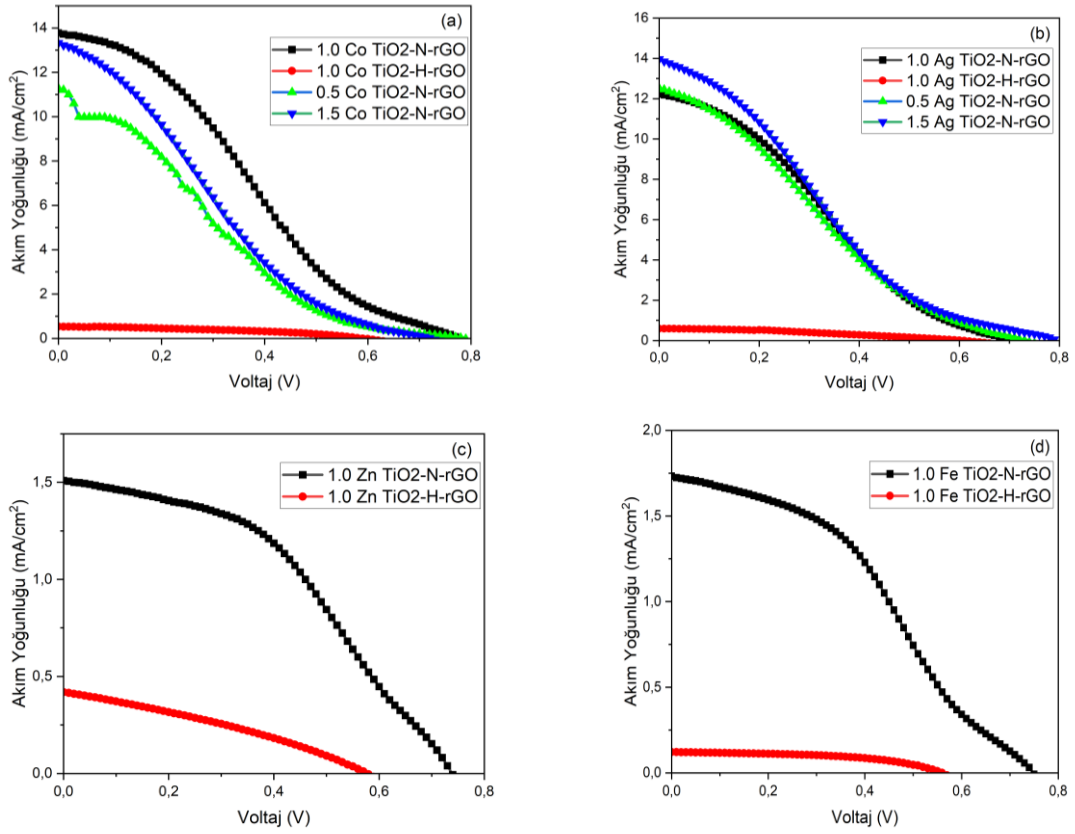
Şekil 163. Tablo 11’de özellikleri verilen (a) katotta GO (b) katotta rGO kullanılan TiO₂ ince filmlere ait BDGH’lerin J-V grafiği



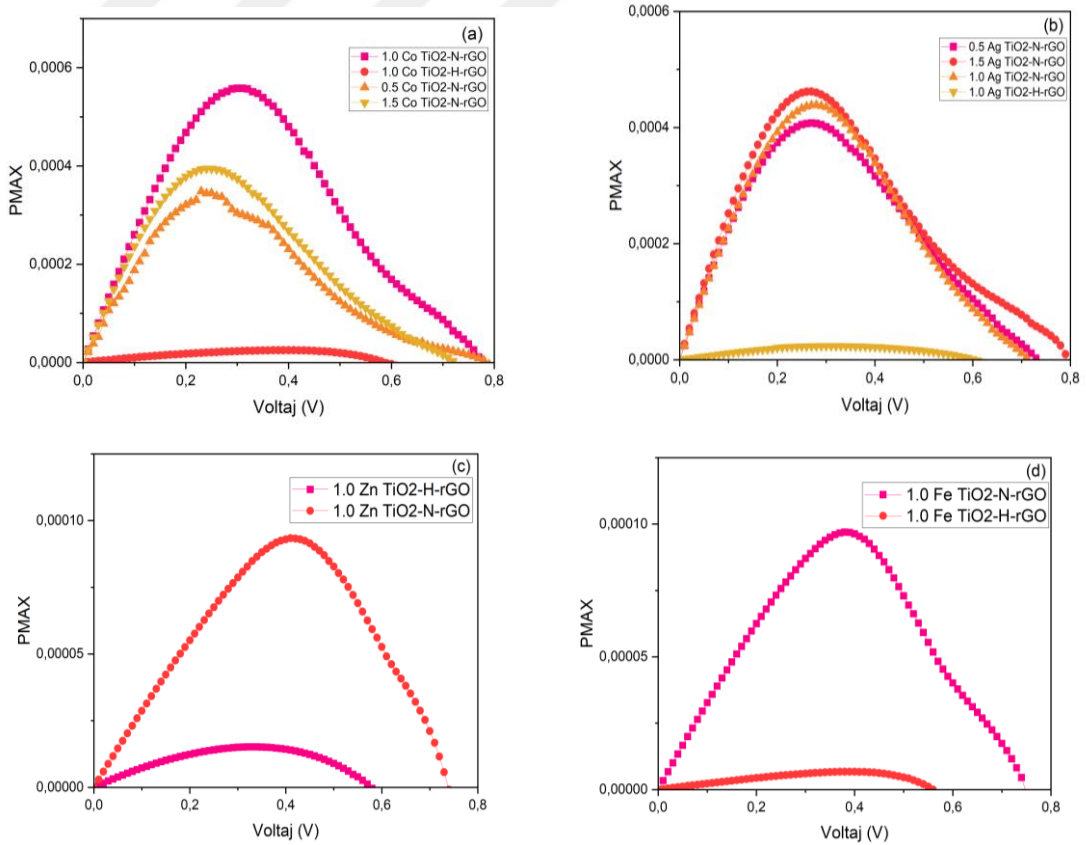
Şekil 164. Tablo 11’de özellikleri verilen (a) katotta GO (b) katotta rGO kullanılan TiO₂ ince filmlere ait BDGH’lerin Pmax-V grafiği

Tablo 25. Tablo 11’de Özellikleri Verilen TiO₂ İnce Filmlerin BDGH’sinin Performans Sonuçları

Hücre Kodu	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA/cm ²)	P _{MAX}	FF	PCE (η) (%)
TiO ₂ -N-GO	0,71	6,06	0,17	0,39	0,85
TiO ₂ -H-GO	0,57	0,57	0,03	0,76	0,13
TiO ₂ -N-rGO	0,69	8,39	0,3	0,51	1,5
TiO ₂ -H-rGO	0,56	0,95	0,03	0,55	0,15



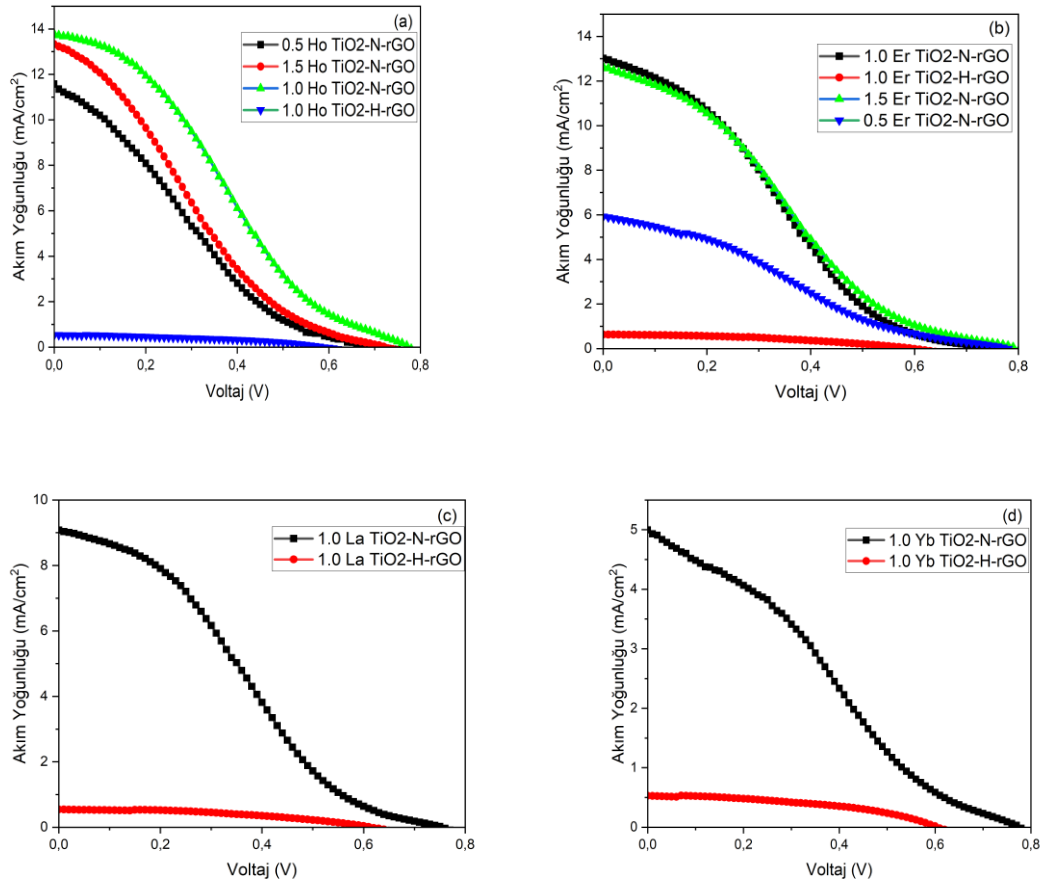
Şekil 165. Tablo 12’de özellikleri verilen %0,5, %1,0 ve %1,5 M Co^{+2} , Ag^{+1} , Zn^{+2} , Fe^{+3} katkılı TiO_2 ince filmlere ait BDGH’lerin J-V grafiği



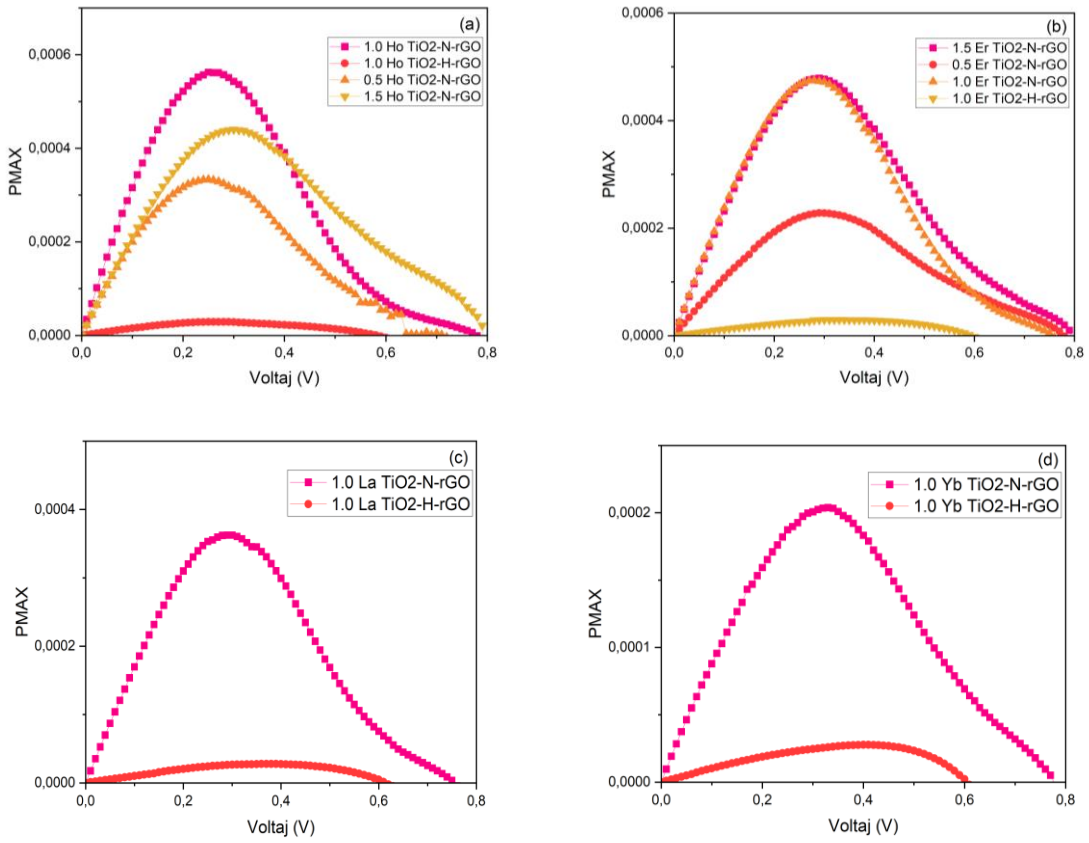
Şekil 166. Tablo 12’de özellikleri verilen %0,5, %1,0 ve %1,5 M Co^{+2} , Ag^{+1} , Zn^{+2} , Fe^{+3} katkılı TiO_2 ince filmlere ait BDGH’lerin P_{MAX} -V grafiği

Tablo 26. Tablo 12’de Özellikleri Verilen TiO₂ İnce Filmlerin BDGH’sinin Performans Sonuçları

Hücre Kodu	V _{OC} (V)	J _{SC} (mA/cm ²)	P _{MAX}	FF	PCE (η) (%)
0.5 Co TiO ₂ -N-rGO	0,78	11,3	0,34	0,38	1,70
1.0 Co TiO ₂ -N-rGO	0,77	13,8	0,56	0,53	2,85
1.5 Co TiO ₂ -N-rGO	0,72	13,3	0,4	0,41	2,01
1.0 Co TiO ₂ -H-rGO	0,58	0,54	0,025	0,80	0,13
0.5 Ag TiO ₂ -N-rGO	0,73	12,5	0,41	0,45	2,08
1.0 Ag TiO ₂ -N-rGO	0,71	12,2	0,44	0,51	2,24
1.5 Ag TiO ₂ -N-rGO	0,79	14,0	0,46	0,42	2,36
1.0 Ag TiO ₂ -H-rGO	0,6	0,59	0,024	0,66	0,12
1.0 Zn TiO ₂ -N-rGO	0,73	1,5	0,093	0,84	0,48
1.0 Zn TiO ₂ -H-rGO	0,57	0,42	0,02	0,63	0,08
1.0 Fe TiO ₂ -N-rGO	0,74	1,73	0,1	0,76	0,49
1.0 Fe TiO ₂ -H-rGO	0,56	0,12	0,007	0,95	0,034



Şekil 167. Tablo 13’de özellikleri verilen %0,5, %1,0 ve %1,5 M Ho³⁺, Er³⁺, La³⁺, Yb²⁺ katkılı TiO₂ ince filmlere ait BDGH’lerin J-V grafiği

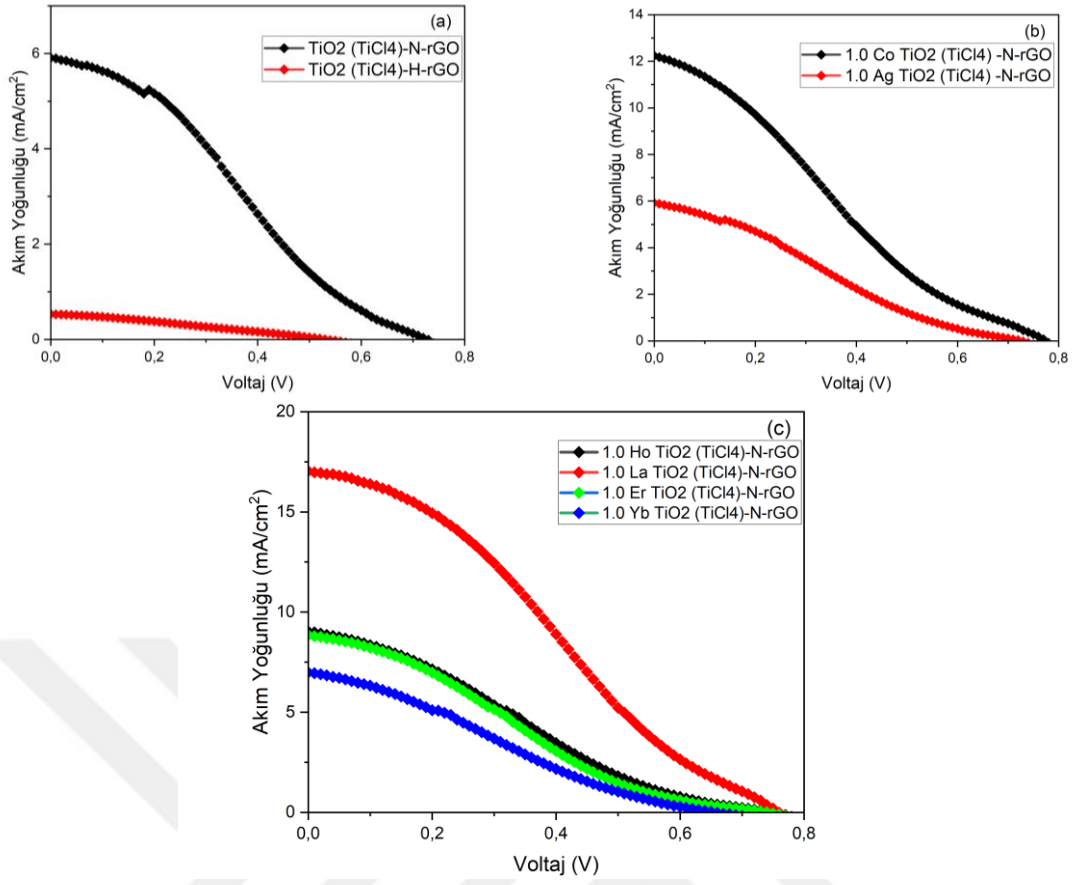


Şekil 168. Tablo 13’de özellikleri verilen %0,5, %1,0 ve %1,5 M Ho³⁺, Er³⁺, La³⁺, Yb²⁺ katkılı TiO₂ ince filmlere ait BDGH’lerin P_{MAX}-V grafiği

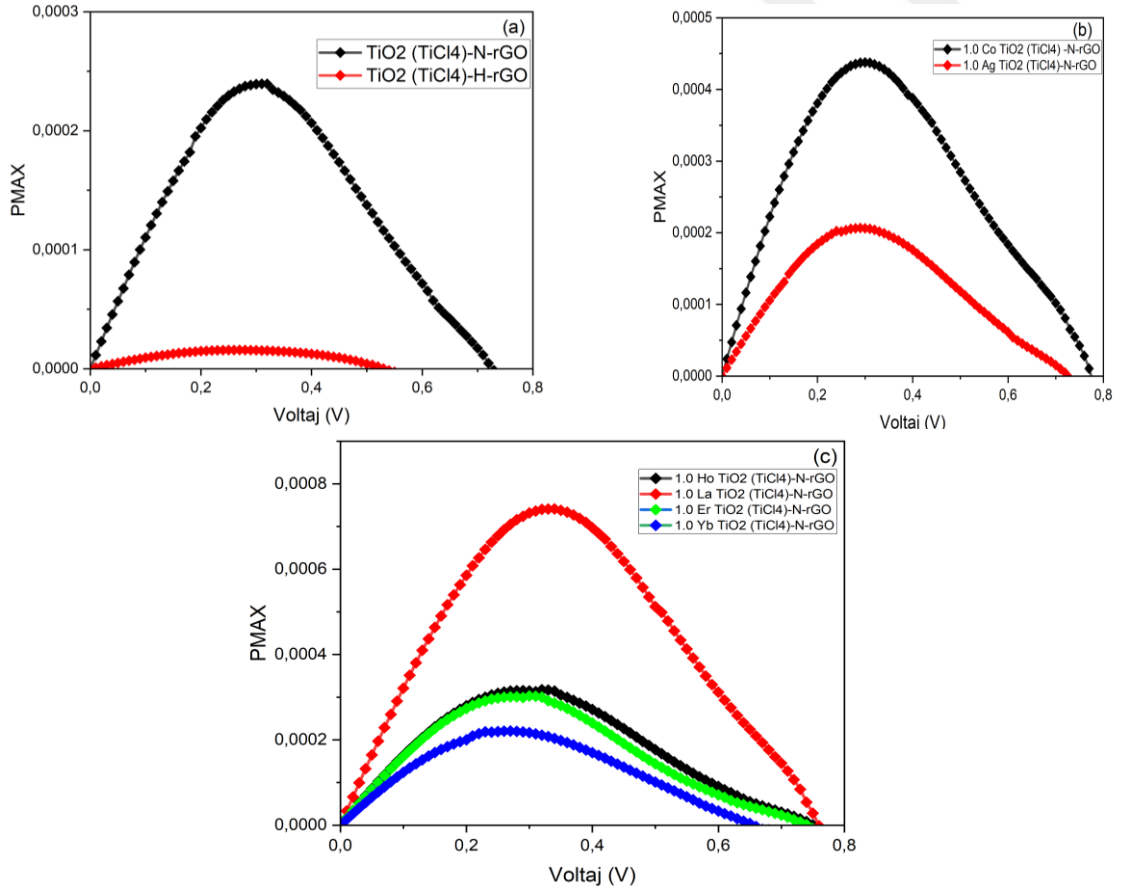
Tablo 27. Tablo 13’de Özellikleri Verilen TiO₂ İnce Filmlerin BDGH’sinin Performans Sonuçları

Hücre Kodu	V _{OC} (V)	J _{SC} (mA/cm ²)	P _{MAX}	FF	PCE (η) (%)
0.5 Ho TiO₂-N-rGO	0,71	11,6	0,33	0,41	1,71
1.0 Ho TiO₂-N-rGO	0,77	17,8	0,56	0,41	2,87
1.5 Ho TiO₂-N-rGO	0,79	11,6	0,44	0,48	2,25
1.0 Ho TiO₂-H-rGO	0,58	0,86	0,03	0,59	0,15
0.5 Er TiO₂-N-rGO	0,77	5,92	0,23	0,50	1,17
1.0 Er TiO₂-N-rGO	0,75	13	0,48	0,49	2,42
1.5 Er TiO₂-N-rGO	0,79	12,64	0,48	0,48	2,44
1.0 Er TiO₂-H-rGO	0,59	0,63	0,03	0,79	0,15
1.0 La TiO₂-N-rGO	0,75	9,08	0,36	0,53	1,85
1.0 La TiO₂-H-rGO	0,61	0,54	0,03	0,84	0,14
1.0 Yb TiO₂-N-rGO	0,77	5,0	0,20	0,53	1,04
1.0 Yb TiO₂-H-rGO	0,6	0,53	0,03	0,87	0,14

Güç dönüşüm verimi %1,0 üzerinde çıkan hücrelerde TiCl₄ etkisini incelemek amacıyla temizlenmiş FTO taban malzemesine 0,05 M TiCl₄ damlatılarak 70 °C’de 50 dk bekletildikten sonra sol-jel ile sentezlenen macunlar ‘Doctor Blade’ yöntemiyle uygulanarak 500 °C ‘de 1 saat kalsine edilmiştir.



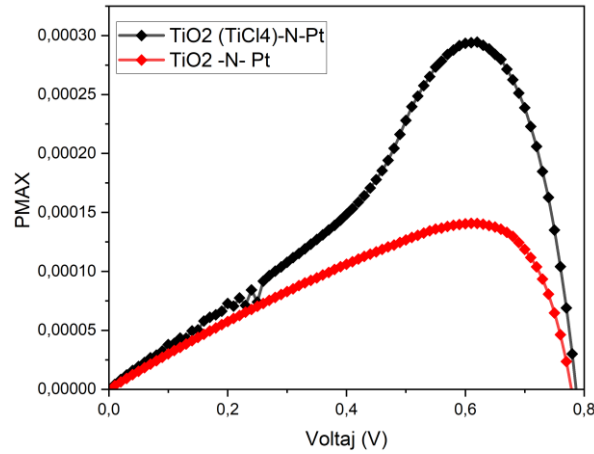
Şekil 169. TiCl₄ ile muamele edilen BDGH'sinin J-V grafiği



Şekil 170. TiCl₄ ile muamele edilen BDGH'lerinin P_{MAX}-V grafiği

Tablo 28. TiCl₄ ile Muamele Edilen BDGH'lerinin Performans Sonuçları

Hücre Kodu	V _{OC} (V)	J _{SC} (mA/cm ²)	P _{MAX}	FF	PCE (η) (%)
TiO ₂ (TiCl ₄)-N-rGO	0,72	5,91	0,00024	0,56	1,22
TiO ₂ (TiCl ₄)-H-rGO	0,53	0,53	1,58 x 10 ⁻⁵	0,56	0,25
1.0 Co TiO ₂ (TiCl ₄)-N-rGO	0,77	12,24	0,00044	0,46	2,23
1.0 Ag TiO ₂ (TiCl ₄)-N-rGO	0,72	5,93	0,00021	0,48	1,05
1.0 Ho TiO ₂ (TiCl ₄)-N-rGO	0,75	9,03	0,00032	0,47	1,62
1.0 La TiO ₂ (TiCl ₄)-N-rGO	0,75	17,04	0,00074	0,58	3,78
1.0 Er TiO ₂ (TiCl ₄)-N-rGO	0,74	8,85	0,00030	0,46	1,55
1.0 Yb TiO ₂ (TiCl ₄)-N-rGO	0,65	6,99	0,00022	0,49	1.13

**Şekil 171.** Foto-katotta Pt kullanılan BDGH'lerinin Pmax-V grafiği**Tablo 29.** Foto-Katotta Pt Kullanılan BDGH'lerinin Performans Sonuçları

Hücre Kodu	V _{OC} (V)	J _{SC} (mA/cm ²)	P _{MAX}	FF	PCE (η) (%)
TiO ₂ (TiCl ₄)-N-Pt	0,78	1,61	1,41 x 10 ⁻⁴	0,99	0,72
TiO ₂ -N-Pt	0,74	2,13	2,95 x 10 ⁻⁴	0,99	1,5

Tablo 25'den elde edilen sonuçlara göre foto-katotta GO yerine rGO daha yüksek akım yoğunluğu (J_{SC}), dolayısıyla daha yüksek güç dönüşüm verimliliği sağlamıştır. Hibiskus bitkisinden elde edilen verim N-719'a göre zayıf kalmıştır. %0,5, %1,0 ve %1,5 M Co⁺², Ag⁺¹, Zn⁺², Fe⁺³ katkılı TiO₂ ince filmlerle oluşturulan BDGH'lerinden Co⁺² ve Ag⁺¹ katkılı foto-anotlar saf TiO₂'ye kıyasla kayda değer artış olurken, Zn⁺² ve Fe⁺³ katkılı foto-anotlar saf

TiO₂'ye kıyasla zayıf kalmıştır. Co⁺² ve Ag⁺¹ için katkı oranını %1,0 'den %1,5'a yükseldiğinde verim değerinde azalma meydana gelmiştir. Metal elementi katkılı BDGH'lerden 1.0 Co TiO₂-N-rGO hücresi %2,85 verimle en iyi performansı sergilemiştir. FF değeri genellikle 0,4 ile 0,85 arasında olan BDGH'ler orta dereceli hücre sınıfında kabul edilmektedir.

TiO₂-N-GO hücresinde 0,39 FF ve 0.5 Co TiO₂-N-rGO hücresinde ise 0,38 FF ile nispeten düşük çıkmıştır. Dolayısıyla bu hücre içerisinde önemli bir direnç olduğunu veya taşıyıcıların hareketliliğinin düşük olduğunu işaret etmektedir. Karşıt elektrotta grafen oksitin indirgenmiş grafen oksitle kıyasla daha düşük verim elde edince hazırlanan hücrelerde karşıt elektrot malzemesi olarak rGO kullanmaya karar verilmiştir. TiO₂-N-GO hücresinin verimi %0,85 iken TiO₂-N-rGO hücresinin verimi %1,5 ile %76 daha yüksek çıkmıştır. Çünkü GO yalıtıkana yakın yarı iletken özellik gösterirken, rGO yüksek iletkenliğe sahiptir. Ayrıca rGO spesifik yüzey alanı GO kıyasla daha yüksektir. Şekil 152'e göre hesaplanan hücre performansı değerleri Tablo 27'de verilmiştir. Lantanit elementleri BDGH'lerinde metal elementlerine göre daha iyi performans göstermektedir. Lantanit elementleri, elektron-hole çiftinin rekombinasyonunu azaltan 4f elektron konfigürasyonuna sahip olması ve TiO₂ kristal yüzeylerindeki organik taban malzemelerinin kimyasal adsorpsiyonunu ilerletebilmesi dolayısıyla ışık hasadı yeteneğini geliştirebilmesi gibi özelliklere sahiptir (Akman *et al.* 2020).

Bir hücrede akım yoğunluğu ne kadar yüksek olursa güç dönüşüm verimi de o derece yüksek olmaktadır. Oluşturulan BDGH'lerinin birçoğu FF orta dereceli hücre grubunda yer almıştır. FF değerinin düşük olması hücrede daha fazla rekombinasyon oluştuğunu ve elektrolit ile karşı elektrot ara yüzeyinde kusurlu bölge sayısının fazla olmasına, yük transfer direncine atfedilmektedir.

TiO₂ nanopartiküllerinin foto-anot olarak pratik uygulamaları, yüksek elektron-hole çifti rekombinasyon oranı ve düşük elektron taşınmasıyla ortaya çıkan düşük kuantum verimi nedeniyle sınırlı olmaktadır. Bu sorunlarla başa çıkmanın etkili yöntemlerinden biri, elektron boşluğu kümelerinin malzeme/matristeki kristal deformitelerini veya boşluk durumlarını şekillendirerek etkili bir şekilde izole edilmesini ve bu şekilde kuantum veriminin ve elektron taşınmasının yükseltilmesini sağlayan katkılama prosedürünü uygulamak olacaktır. Lantanit elementi katkılı BDGH'lerden 1.0 Ho TiO₂-N-rGO hücresi %2,87 verimle en iyi performansı sergilemiştir. TiO₂-N-rGO hücresinin verimi %1,5 iken 1.0 Ho TiO₂-N-rGO hücresi %2,87 verimle %91 artış sağlamıştır.

Lantanitlerde de Ho⁺³ için katkı oranını %1,0 'den %1,5'a yükseldiğinde verim değeri azalma meydana gelirken Er⁺³ için çok az bir artış gözlenmiştir. Bu da Er⁺³ 'de V_{OC} değerindeki hafif artıştan dolayı meydana gelmesinden kaynaklanmaktadır. Metal ve Lantanit elementi

katkılı hücrelerin hepsinde Hibiskus bitkisinden elde edilen boya ile duyarlılaştırılan hücrelerin verimleri çok zayıf kalmıştır. N-719 duyarlılaştırıcısındaki geniş bant aralığı BDGH'lerin yüzeyindeki kusurları yük rekombinasyonundan azaltmaktadır. BDGH verimi yüksek olan hücrelerin Voc değerleri daha yüksek olmaktadır. Çünkü, ışığın daha yüksek yük çekme verimliliği ve daha az yük rekombinasyonu ince film konfigürasyonun önemini göstermektedir.

Bir güneş hücresinde J_{SC} ve Voc, aygıtta kullanılan malzemeye ve güneş ışığının şiddetine göre değişebilir. Yüksek şiddetli güneş ışığı, serbest elektron ve boşluk çiftlerinin yüksek yoğunlukta meydana gelmesini sağlar ve bu da Voc'nin artmasına neden olur. Voc, akıma logaritmik olarak bağlıdır, bu nedenle Voc'deki artış, I_{SC} 'deki artışa göre daha düşük gerçekleşir. Voc hücrede kullanılan yarı iletkenin bant aralığıyla yaklaşık doğru orantılı olmaktadır. Dolayısıyla geniş bant aralığına sahip yarıiletken malzeme kullanılan hücrenin Voc değeri daha yüksek olacaktır. J_{SC} ise boya ile duyarlılaştırılmış TiO_2 malzemesinin güneş spektrumundan aldığı fotonların, TiO_2 'nin yasak bant aralığını geçerek serbest bırakılan elektronların miktarına bağlıdır.

SEM görüntüleri incelendiğinde, saf ve katkılı TiO_2 foto-anotlarının morfolojik özelliklerinde katkilama işlemi ile iyileşme olduğu görülmektedir. Katkilama, çatlakların azalmasını ve homojenliğin artmasını sağlamaktadır. Yüzeydeki çatlakların azalması, boyanın daha iyi bir şekilde yerleşmesini sağlamakta ve bu da verim artışına katkıda bulunmaktadır. Ek olarak, çatlaklar azaldıkça ve homojenlik arttıkça elektronların saçılması azalmakta ve bu durum ortalama serbest yolların uzamasına yol açmaktadır.

BDGH'lerde rekombinasyon kayıplarının zorluğunun üstesinden gelmede yüzey pasifleştirmenin önemi büyüktür. Ayrıca, elektrotların yüzey durumlarının yoğunluğunu azaltarak ve yük ayrımını artırarak yüzey pasifleştirme, BDGH'lerin verimliliğini artırmada önemli bir rol oynamaktadır. Bu amaçla bazı çalışmalarda, TiO_2 yüzeyine 'Doctor Blade' uygulamasının hem öncesinde hem de sonrasında $TiCl_4$ uygulanmaktadır. $TiCl_4$ konsantrasyonu da BDGH'lerinin performans sonuçları üzerine önemli parametrelerden birisidir. Literatürde bazı çalışmalarda $TiCl_4$ 'ün konsantrasyonun hücre performansı üzerine etkisi incelenmiştir (Lee *et al.* 2012; Mahajan *et al.* 2023). Bu tez çalışmasında, 'Doctor Blade' uygulamasından önce FTO'lar 0.05 M $TiCl_4$ ile muamele edilmiştir. Tablo 28'de $TiCl_4$ ile muamele edilen BDGH'lerinin performans sonuçları gösterilmiştir. $TiCl_4$ ile muamele edilen hücrelerin performanslarında bazı hücrelerde olumlu etki görülürken, bazılarında ise düşüş gözlemlenmiştir. Olumlu etki görülen hücreler içerisinde TiO_2 -H-rGO, 1.0 La TiO_2 -N-rGO ve 1.0 Yb TiO_2 -N-rGO bulunmaktadır. BDGH'lerde mezogözenekli TiO_2 tabakası üzerinde yüzey pasifleştirme için $TiCl_4$ 'ün uygulanması, üretilen hücreler içerisinde, en yüksek %3,78 verim

ile, %1,0 M La katkılı boya olarak N719, katotta ise rGO bileşenleri ile oluşturulan hücreden (1.0 La TiO₂ (TiCl₄)-N-rGO) elde edilmiştir.

BDGH'lerin foto-katot bölümünde kullanılan, Hummers yöntemiyle sentezlenen GO yapısının kusurlu olması, Pt göre elektrokatalitik aktivitesinin düşük kalması, grafenin hidrofobik yapısından dolayı alttaş yüzeye tutunma kabiliyetinin düşük olması, karşı elektrot/elektrolit arasında ara yüzey durumunun oluşması, grafen çözülmediği ve çözücü içerisinde yeterince dağılmadığı için kümeleşme sorunu nedeniyle alttaş yüzeyinde homojen dağılım sağlamamaktadır. Bu sebepler FF düşük kalmasına yük transfer dirençlerinin yüksek değerlere çıkmasına sebep olduğu için Pt karşı elektrotlu hücrelere göre daha düşük güç dönüşüm verimliliği göstermektedir. Tablo 29'da foto-katotta Pt kullanılan BDGH'lerinin performans sonuçları verilmiştir. İndirgenmiş grafen oksitin foto-katotta kullanıldığı hücrenin verimi ile Pt kullanıldığı hücrenin verimi %1,5 ile aynı çıkmıştır. İndirgenmiş grafen oksit, grafen oksite göre daha iletken olması bu duruma sebep gösterilebilir. rGO iyi elektronik taşıma özelliğine ve yüksek yüzey/hacim oranına sahiptir (Thulasi *et al.* 2023). Kısacası, bir güneş hücresinin verimliliği her bir parçasının optimizasyonuna bağlı olmaktadır.

Sol-jel Yöntemi ile Sentezlenen Saf ve Katkılı TiO₂ Film Kullanılan BDGH'lerin Gelen Fotonu Akıma Dönüştürme Verimi (IPCE)

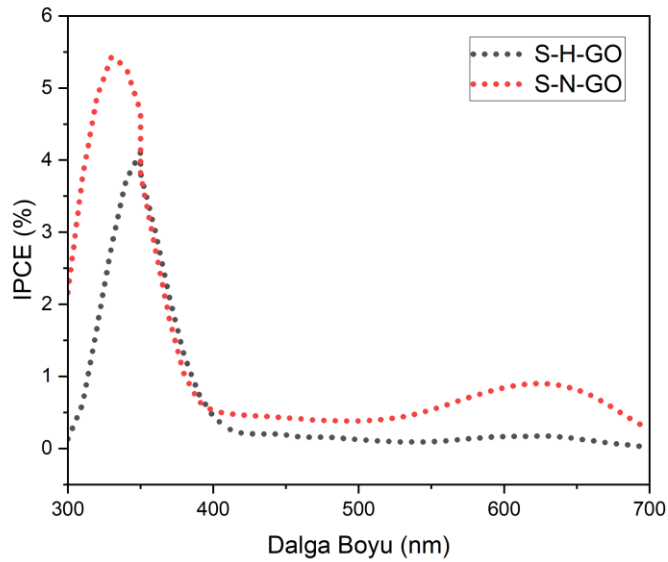
Saf ve katkılı BDGH'lerin fotovoltaiik özelliklerini ayrıntılı bir şekilde incelemek amacıyla gelen fotonu akıma dönüştürme ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Bir güneş hücresinin monokromatik ışık altında UV ve görünür bölgelerde (300-700 nm) aktif yüzeyine gelen foton sayısına göre ürettiği elektron sayısını ölçen IPCE, BDGH'nin performansı hakkında önemli bilgiler sağlamaktadır.

Tablo 30. Saf ve Katkılı TiO₂ Film Kullanılan BDGH'lerin Gelen Fotonu Akıma Dönüştürme Verimi (IPCE)

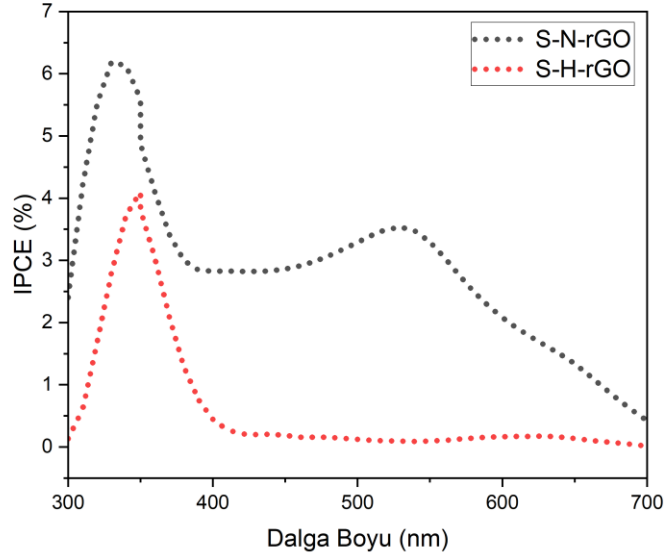
Hücre No	Hücre Bileşenleri	Hücre Kodu	IPCE (%)
1	Saf TiO ₂ -N719-GO	S-N-GO	5,4
2	Saf TiO ₂ -Hibiskus-GO	S-H-GO	4,04
3	Saf TiO ₂ -N719-rGO	S-N-rGO	6,15
4	Saf TiO ₂ -Hibiskus-rGO	S-H-rGO	4,09
5	%1,0 M Co TiO ₂ -N719-rGO	1.0 Co-N- rGO	16,0
6	%1,0 M Co TiO ₂ -Hibiskus-rGO	1.0 Co-H- rGO	4,23
7	%0,5 M Co TiO ₂ -N719-rGO	0.5 Co-N- rGO	6,18
8	%1,5 M Co TiO ₂ -N719-rGO	1.5 Co-N- rGO	6,67
9	%1,0 M Ho TiO ₂ -N719-rGO	1.0 Ho-N- rGO	24,3
10	%1,0 M Ho TiO ₂ -Hibiskus-rGO	1.0 Ho-H- rGO	3,19

Tablo 30. (devamı)

11	%0,5 M Ho TiO ₂ -N719-rGO	0.5 Ho-N- rGO	7,5
12	%1,5 M Ho TiO ₂ -N719-rGO	1.5 Ho-N- rGO	13,32
13	%1,0 M Zn TiO ₂ -N719-rGO	1.0 Zn-N- rGO	3,39
14	%1,0 M Zn TiO ₂ -Hibiskus-rGO	1.0 Zn-H- rGO	1,11
15	%1,0 M Fe TiO ₂ -N719-rGO	1.0 Fe-N- rGO	4,1
16	%1,0 M Fe TiO ₂ -Hibiskus-rGO	1.0 Fe-H- rGO	1,15
17	%1,0 M Ag TiO ₂ -N719-rGO	1.0 Ag-N- rGO	17,86
18	%1,0 M Ag TiO ₂ -Hibiskus-rGO	1.0 Ag-H- rGO	3,97
19	%0,5 M Ag TiO ₂ -N719-rGO	0.5 Ag-N- rGO	12,00
20	%1,5 M Ag TiO ₂ -N719-rGO	1.5 Ag-N- rGO	15,00
21	%1,0 M La TiO ₂ -N719-rGO	1.0 La-N- rGO	10,4
22	%1,0 M La TiO ₂ -Hibiskus-rGO	1.0 La-H- rGO	3,2
23	%1,0 M Er TiO ₂ -N719-rGO	1.0 Er-N- rGO	17,69
24	%1,0 M Er TiO ₂ -Hibiskus-rGO	1.0 Er-H- rGO	5,44
25	%0,5 M Er TiO ₂ -N719-rGO	0.5 Er-N- rGO	10,0
26	%1,5 M Er TiO ₂ -N719-rGO	1.5 Er-N- rGO	11,0
27	%1,0 M Yb TiO ₂ -N719-rGO	1.0 Yb-N- rGO	12,14
28	%1,0 M Yb TiO ₂ -Hibiskus-rGO	1.0 Yb-H- rGO	6,2

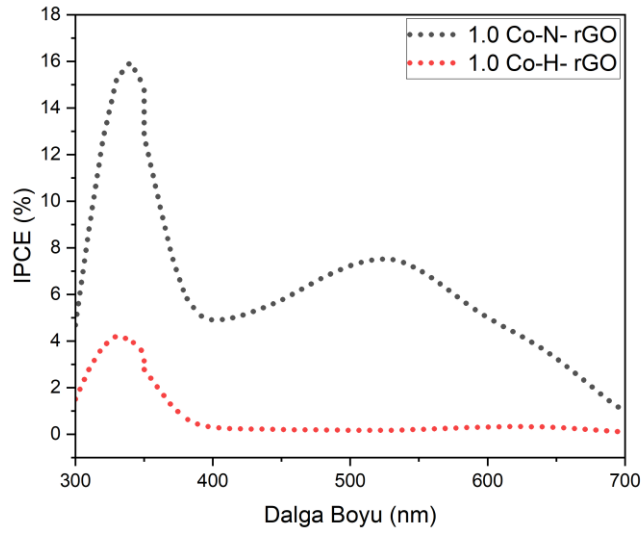
**Şekil 172.** S-N-GO ve S-H-GO BDGH'lerinin foton-akım dönüşüm verimi

S-H-GO hücre kodlu BDGH'si 300-400 nm arasında soğurum yaptığı ve en yüksek verimi 349 nm %4,04, S-N-GO hücrenin 330 nm %5,4 olduğu Şekil 156'da görülmektedir.



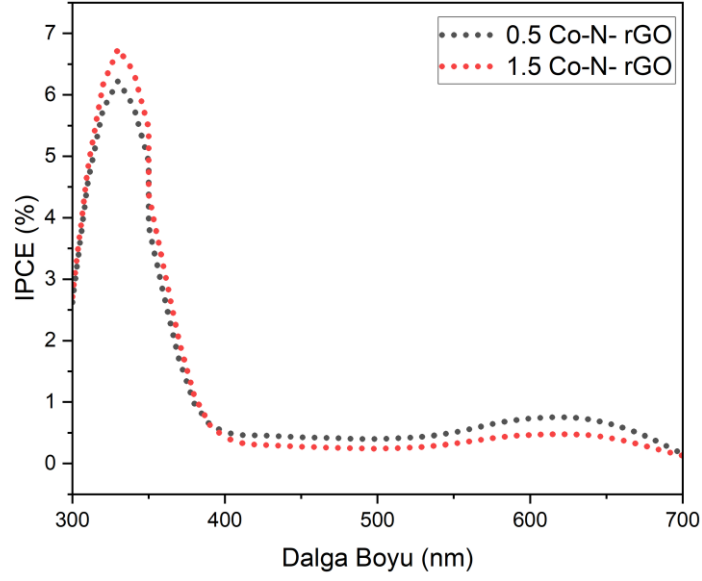
Şekil 173. Şekil 134: S-N-rGO ve S-H-rGO BDGH'lerinin foton-akım dönüşüm verimi

S-H-rGO hücre kodlu BDGH'si 300-400 nm arasında soğurum yaptığı ve en yüksek verimi 350 nm %4,09, S-N-rGO hücrenin 334 nm %6,15 olduğu Şekil 157'de görülmektedir.



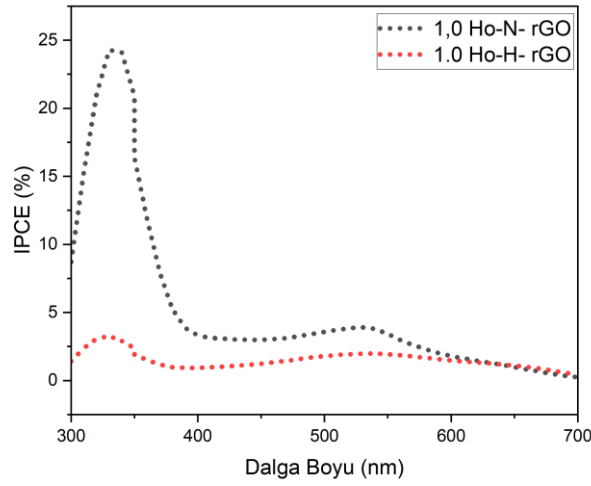
Şekil 174. 1.0 Co-N-rGO ve 1.0 Co-H-rGO BDGH'lerinin foton-akım dönüşüm verimi

1.0 Co-N-rGO hücre kodlu BDGH'si 300-400 nm arasında soğurum yaptığı ve en yüksek verimi 340 nm %16,0, 1.0 Co-H-rGO hücrenin 332 nm %4,23 olduğu Şekil 158'de görülmektedir.



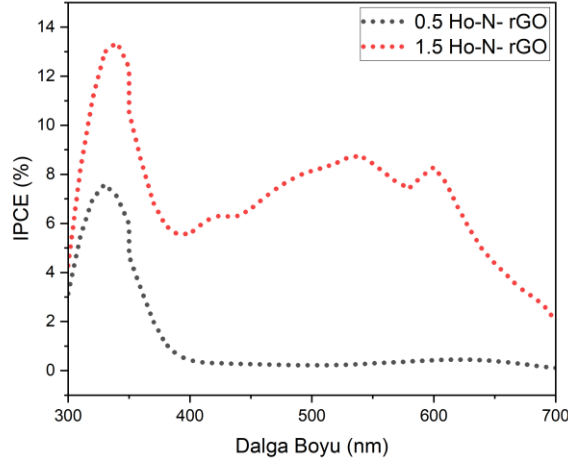
Şekil 175. 0.5 Co-N-rGO ve 1.5 Co-N-rGO BDGH'lerinin foton-akım dönüşüm verimi

0.5 Co-N-rGO hücre kodlu BDGH'si 300-400 nm arasında soğurum yaptığı ve en yüksek verimi 329 nm %6,18, 1.5 Co-N-rGO hücrenin 329 nm %6,67 olduğu Şekil 159'da görülmektedir.



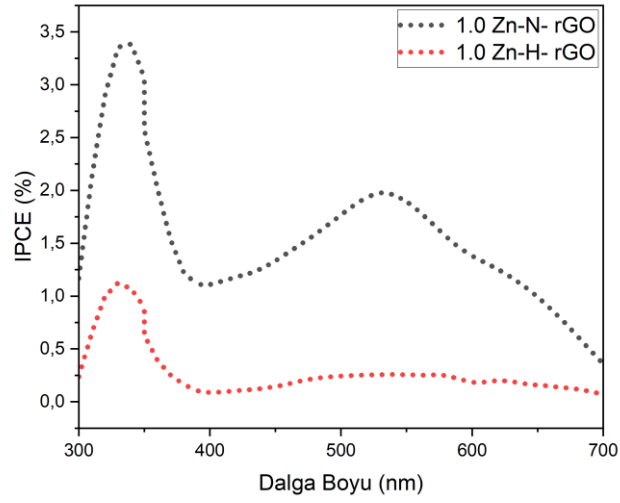
Şekil 176. 1.0 Ho-N-rGO ve 1.0 Ho-H-rGO BDGH'lerinin foton-akım dönüşüm verimi

1.0 Ho-N-rGO hücre kodlu BDGH'si 300-400 nm arasında soğurum yaptığı ve en yüksek verimi 330 nm %24,3, 1.0 Ho-H-rGO hücrenin 330 nm %3,19 olduğu Şekil 160'da görülmektedir.



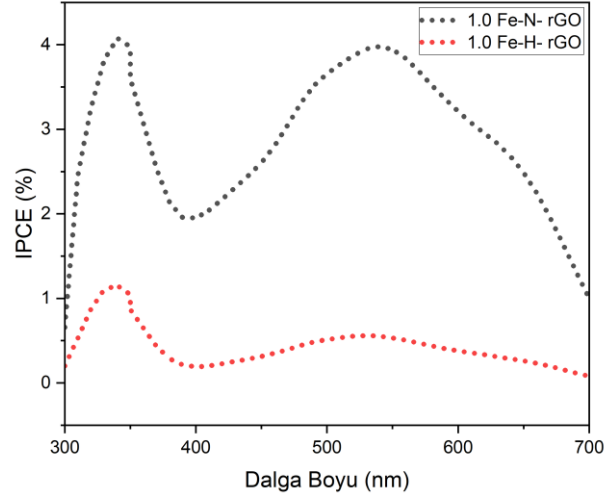
Şekil 177. 0.5 Ho-N-rGO ve 1.5 Ho-N-rGO BDGH'lerinin foton-akım dönüşüm verimi

0.5 Ho-N-rGO hücre kodlu BDGH'si 300-400 nm arasında soğurum yaptığı ve en yüksek verimi 327 nm %7,5, 1.5 Ho-N-rGO hücrenin 340 nm %13,32 olduğu Şekil 161'de görülmektedir.



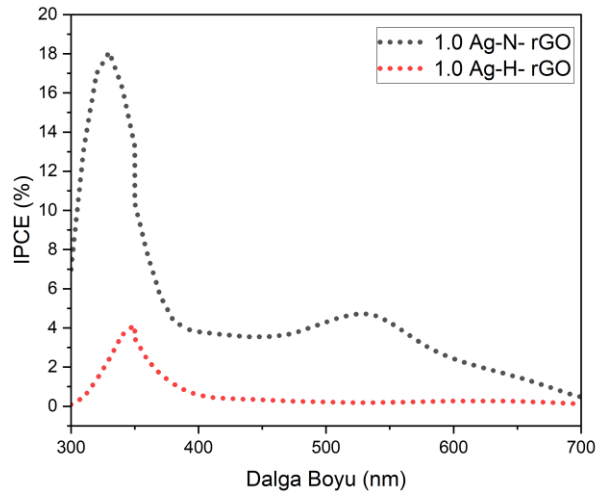
Şekil 178. 1.0 Zn-N-rGO ve 1.0 Zn-H-rGO BDGH'lerinin foton-akım dönüşüm verimi

1.0 Zn-N-rGO hücre kodlu BDGH'si 300-400 nm arasında soğurum yaptığı ve en yüksek verimi 337 nm %3,39, 1.0 Zn-H-rGO hücrenin 329 nm %1,11 olduğu Şekil 162'da görülmektedir.



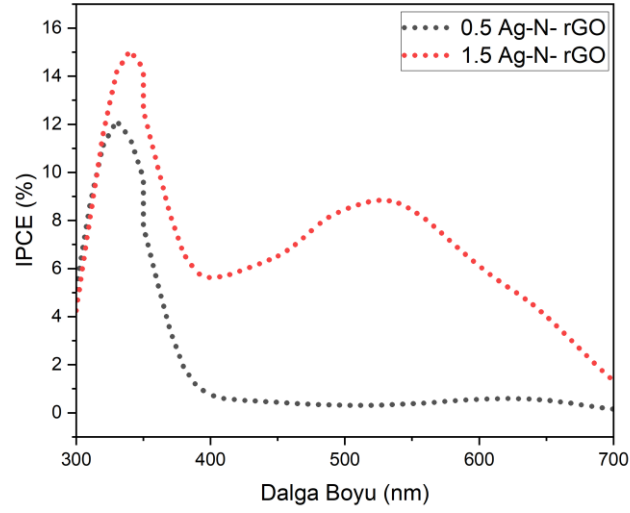
Şekil 179. 1.0 Zn-N-rGO ve 1.0 Zn-H-rGO BDGH'lerinin foton-akım dönüşüm verimi

1.0 Fe-N-rGO hücre kodlu BDGH'si 300-400 nm arasında soğurum yaptığı ve en yüksek verimi 340 nm %4,1, 1.0 Fe-H-rGO hücrenin 340 nm %1,15 olduğu Şekil 163'da görülmektedir.



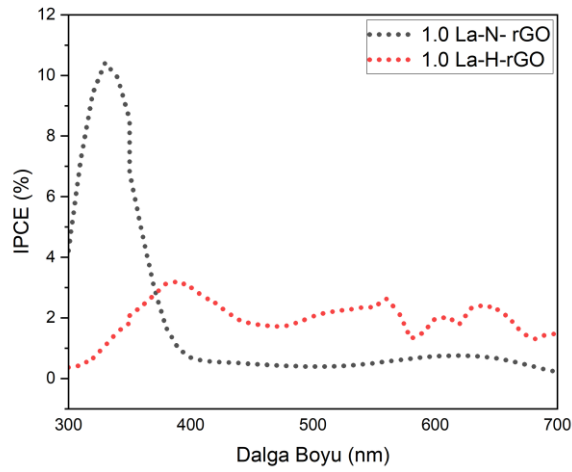
Şekil 180. 1.0 Ag-N-rGO ve 1.0 Ag-H-rGO BDGH'lerinin foton-akım dönüşüm verimi

Ag-N-rGO hücre kodlu BDGH'si 300-400 nm arasında soğurum yaptığı ve en yüksek verimi 328 nm %17,86, 1.0 Ag-H-rGO hücrenin 347 nm %3,97 olduğu Şekil 164'de görülmektedir.



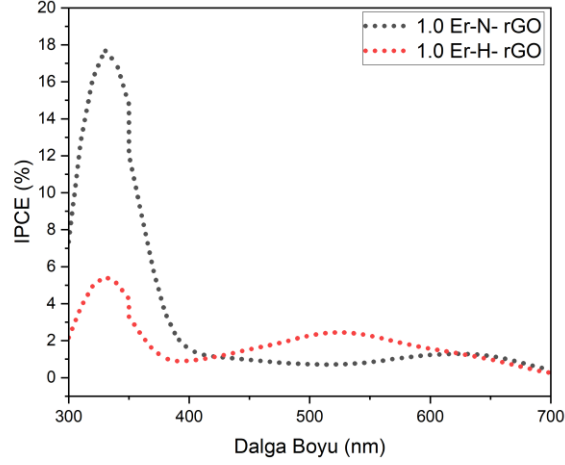
Şekil 181. 0.5 Ag-N-rGO ve 1.5 Ag-N-rGO BDGH'lerinin foton-akım dönüşüm verimi

0.5 Ag-N-rGO hücre kodlu BDGH'si 300-400 nm arasında soğurum yaptığı ve en yüksek verimi 341 nm %15,0, 1.5 Ag-N-rGO hücrenin 332 nm %12,0 olduğu Şekil 165'de görülmektedir.



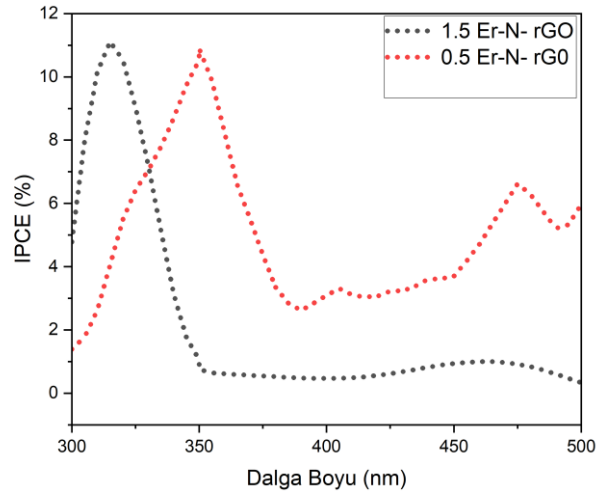
Şekil 182. 1.0 La-N-rGO ve 1.0 La-H-rGO BDGH'lerinin foton-akım dönüşüm verimi

1.0 La-N-rGO hücre kodlu BDGH'si 300-400 nm arasında soğurum yaptığı ve en yüksek verimi 328 nm %10,4 1.0 La-H-rGO hücrenin 386 nm %3,2 olduğu Şekil 166'da görülmektedir.



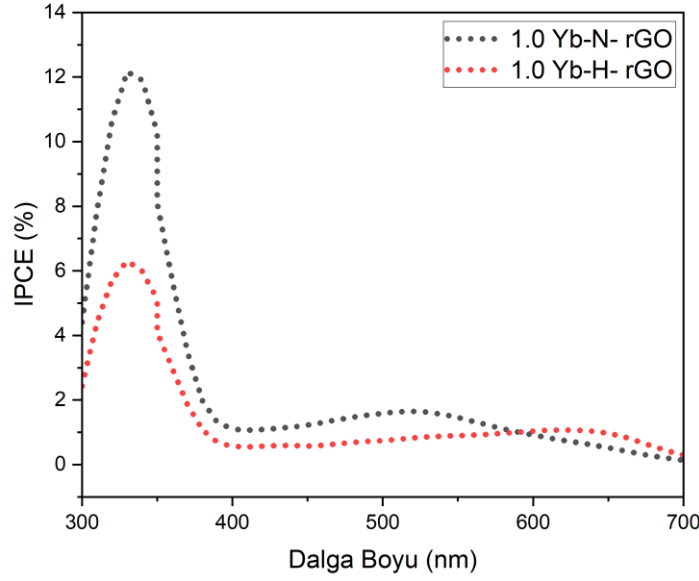
Şekil 183. 1.0 Er-N-rGO ve 1.0 Er-H-rGO BDGH'lerinin foton-akım dönüşüm verimi

Er-N-rGO hücre kodlu BDGH'si 300-400 nm arasında soğurum yaptığı ve en yüksek verimi 330 nm %17,69 1.0 Er-H-rGO hücrenin 330 nm %5,44 olduğu Şekil 167'de görülmektedir.



Şekil 184. 0.5 Er-N-rGO ve 1.5 Er-N-rGO BDGH'lerinin foton-akım dönüşüm verimi

0.5 Er-N-rGO hücre kodlu BDGH'si 300-400 nm arasında soğurum yaptığı ve en yüksek verimi 350 nm %10,0, 1.5 Er-N-rGO hücrenin 316 nm %11,0 olduğu Şekil 168'de görülmektedir.



Şekil 185. 1.0 Yb-N-rGO ve 1.0 Yb-H-rGO BDGH'lerinin foton-akım dönüşüm verimi

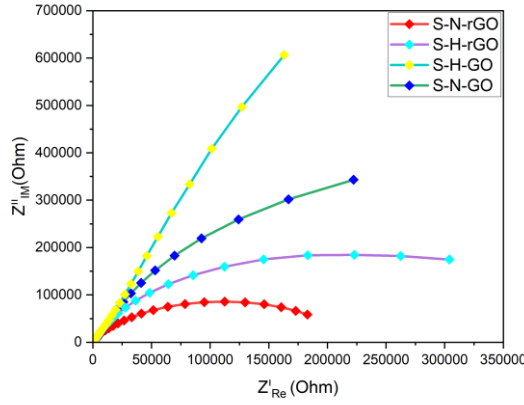
1.0 Yb-N-rGO hücre kodlu BDGH'si 300-400 nm arasında soğurum yaptığı ve en yüksek verimi 330 nm %12,14 1.0 Yb-H-rGO hücrenin 330 nm %6,2 olduğu Şekil 169'de görülmektedir.

Grafiklerde sonuçları gösterilen BDGH aygıtları için en yüksek değer %1,0 Ho^{+3} katkılı numune için elde edilmiştir ve bu değerler BDGH verimlilik (I-V) karakterizasyon ölçümlerini doğrular nitelikte ve uyum içindedir. Oluşturulan BDGH'leri genellikle 300-400 nm dalga boyunda görünür ışığa karşı yüksek bir tepki göstermiştir. Bunun yanı sıra, yakın kızılötesi dalga boyu bölgesinde, IPCE yanıtı zayıf olarak ortaya çıktığı için bazı numuneler için o aralık gösterilmemiştir. Yukarıdaki bölgelerde kuantum verimlilik kayıplarının bir sebebi de hollerin ve elektronların rekombinasyonuna yol açan kusurlar (tuzak durumları) olabilir. Ayrıca, sonuçlardan anlaşıldığı gibi katkılama ile BDGH üzerine gelen fotonların daha etkili bir şekilde akıma dönüşmesi sağlanmıştır. Ayrıca hibiskus bitkisinden elde edilen boyaya göre N-719 boyasının kullanıldığı hücrelerde daha etkili IPCE değerleriyle sonuçlanmıştır.

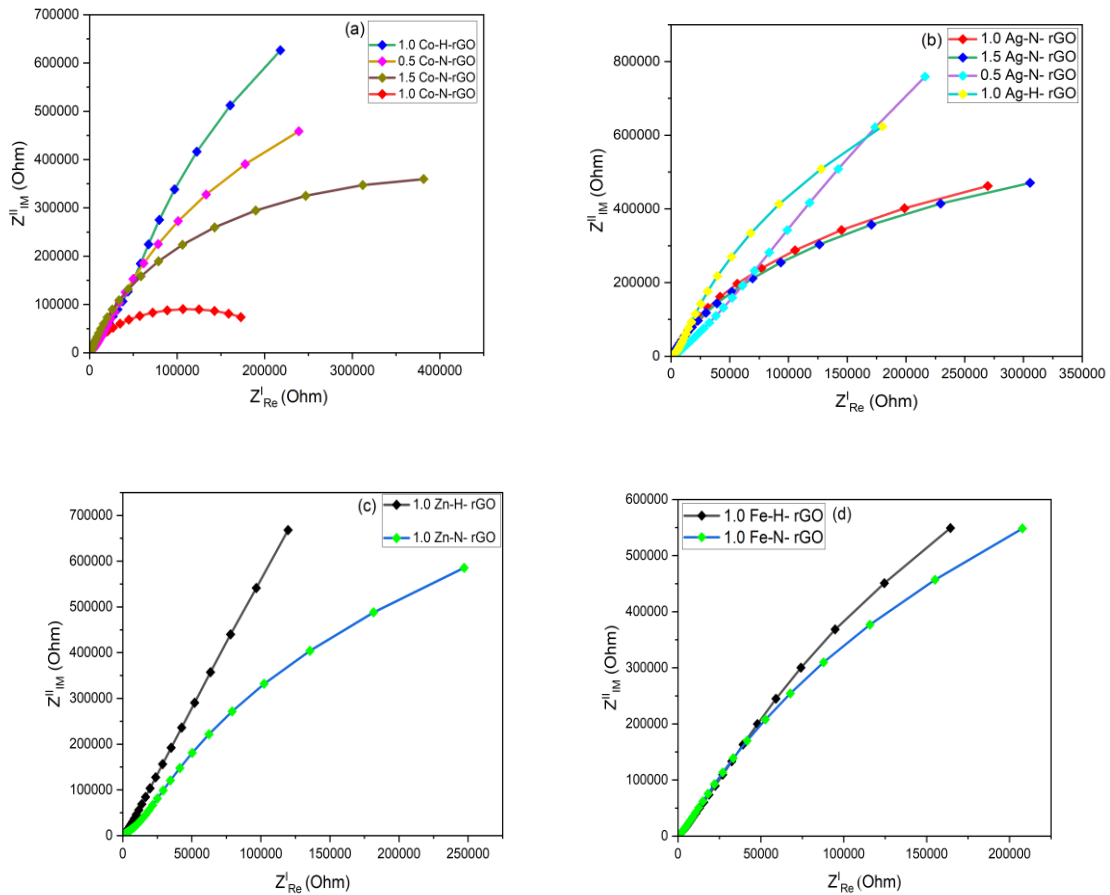
Foto-anot Saf ve Katkılı TiO_2 İnce Film Kullanılan BDGH'lerin Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) Analizi

Tablo 11, 12 ve 13'de özellikleri verilen BDGH'lerinin yük aktarma mekanizmasını tespit etmek amacıyla EIS analizi yapılmıştır. BDGH'lerinin EIS analizi oda sıcaklığında, karanlık koşullar altında 10^{-2} - 10^5 Hz aralığında potansiyostat/galvanostat ile gerçekleştirilmiştir. Uygulanan ön gerilim, alternatif akım (AC) genliği 10 mV olan BDGH'lerin Voc ayarlanmıştır. Elde edilen EIS spektrum sonuçları cihazın kendi yazılımı ile

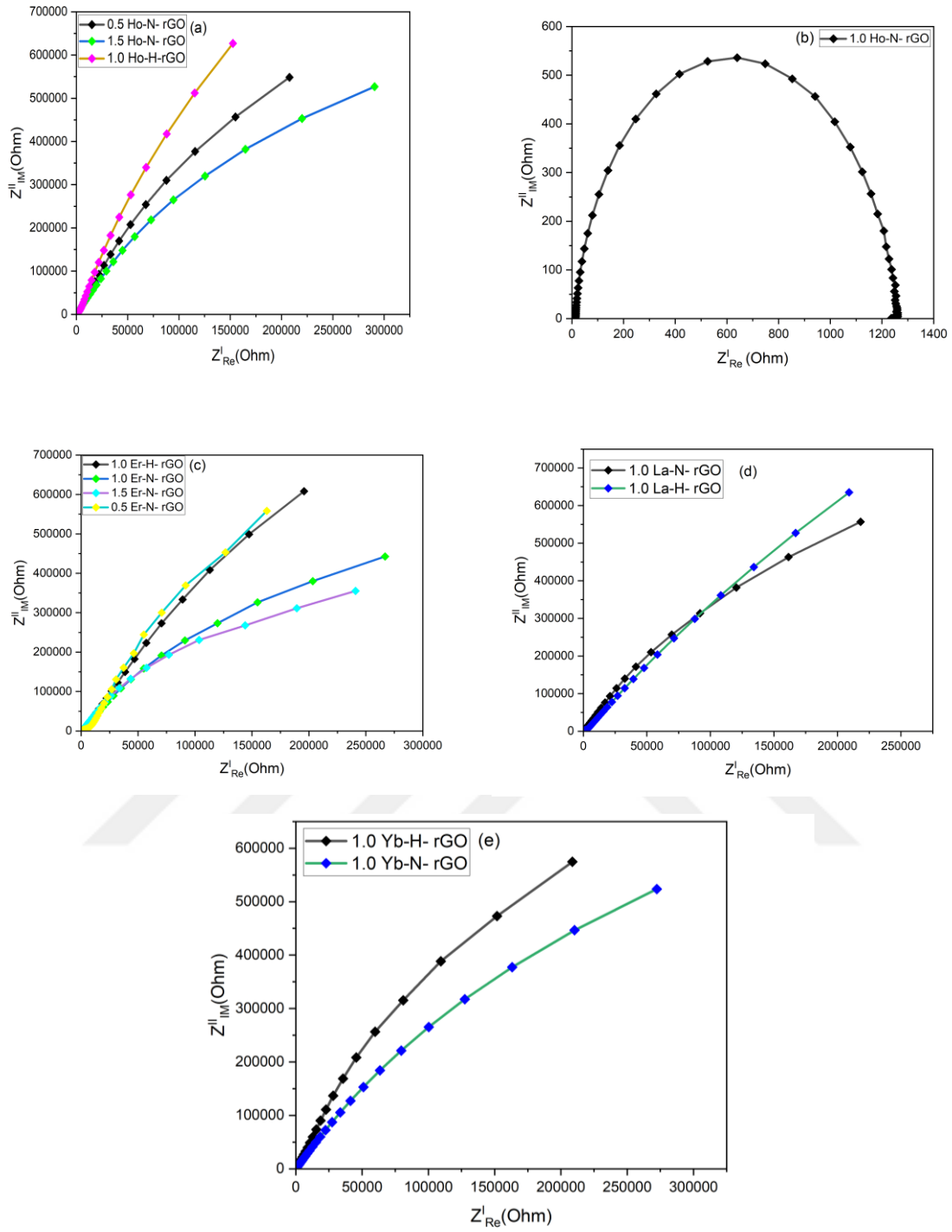
simüle edilerek Nyquist diyagramlarına en iyi uyumu sağlayan uygun eşdeğer devreye yerleştirilmiştir. Her bir eleman için eşdeğer devre modelinde ki direnç değerleri EC-Lab yazılım programı ile belirlenmiş ve Tablo 31 ve 32’de gösterilmiştir



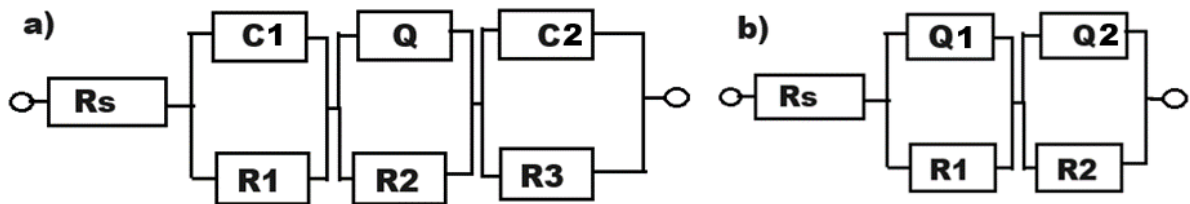
Şekil 186. Tablo 11’da özellikleri verilen TiO_2 ince filmlerin BDGH’lerinin Nyquist diyagramları



Şekil 187. Tablo 12’de özellikleri verilen TiO_2 ince filmlerin BDGH’lerinin Nyquist diyagramları



Şekil 188. Tablo 13’de özellikleri verilen TiO_2 ince filmlerin BDGH’lerinin Nyquist diyagramları



Şekil 189. a) Tablo 11,12 ve 13’de özellikleri verilen BDGH’lerinin Devre Modeli b) %1.0 M $\text{Ho TiO}_2\text{-N719-rGO}$ BDGH Devre Modeli

Şekil 173 a’da gösterilen devre modelinde geçen R_s seri direnci, TCO camının tabaka direnci ve elektrolitin hücrenin temas direnci dahil olmak üzere seri direnci ifade etmektedir. $C1//R1$ FTO/ TiO_2 /Elektrolit, $Q//R2$ Elektrolit ve $C2//R3$ FTO/RGO/Elektrolit direncini temsil etmektedir. C ve Q elemanları, arayüzeylerde kapasitif sabit faz elemanlarını temsil etmektedir.

Tablo 31. Tablo 11, 12 ve 13’de Özellikleri Verilen BDGH’lerinin Direnç Değerleri

Hücre Kodu	R_s (Ω)	$C1$ (μF)	$R1$ (10^3) (Ω)	Q (10^{-6})	$R2$ (10^3) (Ω)	$C2$ (μF)	$R3$ (10^6) (Ω)
S-N-GO	14,2	21,92	22,9	21,13	63,2	46,04	0,121
S-H-GO	17,71	17,72	0282	45,21	14,1	30, 69	0,672
S-N-rGO	10,07	37,09	0,091	18,06	441,7	27,44	0,0005
S-H-rGO	12,06	24,05	0,017	31,33	43,7	20,28	0,0009
0.5 Co-N-rGO	11,64	31,54	0,017	24,28	30,8	56,86	0,167
1.0 Co-N-rGO	9,323	46,39	0,0535	39,05	50,9	29,88	0,170
1.0 Co-H-rGO	21,45	45,31	0,037	15,75	19,5	30,73	0,051
1.5 Co-N-rGO	10,94	38,69	0,105	38,54	12,6	46,54	0,123
0.5 Ag-N-rGO	19,32	22,79	1,082	35,47	9,3	10,21	0,012
1.0 Ag-N-rGO	17,02	20,85	0,616	18,22	8,3	7,386	0,0007
1.0 Ag-H-rGO	23,91	18,12	0,607	12,9	6,9	18,96	0,03713
1.5 Ag-N-rGO	11,81	13,62	4,094	28,15	10,0	24,31	1,013
1.0 Zn-N-rGO	12,2	47,67	0,310	17,19	1,5	35,58	0,0118
1.0 Zn-H-rGO	11,91	22,93	2,122	33,74	92,8	27,52	0,016
1.0 Fe-N-rGO	11,02	57,43	0,237	27,73	20,1	25,83	1,625
1.0 Fe-H-rGO	18,57	41,68	0,362	22,29	12,7	22,56	1,799
0.5 Ho-N-rGO	16,12	26,14	0,725	20,14	38,8	62,57	1,825
1.0 Ho-H-rGO	18,84	33,16	4,965	16,59	27,4	18,45	0,935
1.5 Ho-N-rGO	13,74	41,21	0,234	29,88	36,9	44,06	0,972
0.5 Er-N-rGO	12,09	34,13	0,460	23,55	3,4	12,07	0,0003
1.0 Er-N-rGO	12,97	42,14	17,888	16,54	3,0	24,04	0,0002
1.0 Er-H-rGO	23,52	40,41	2,504	19,11	5,8	32,75	0,0002
1.5 Er-N-rGO	11,31	43,54	1,784	10,78	11,1	23,35	0,0005
1.0 La-N-rGO	8,165	27,09	12,278	41,79	20,3	64,76	0,0401
1.0 La-H-rGO	13,3	19,13	1,893	9,867	21,0	32,41	0,0112
1.0 Yb-N-rGO	9,996	19,34	2,189	38,41	10,7	23,37	1,602
1.0 Yb-H-rGO	10,35	17,95	9,913	22,88	2,25	42,81	2,117

Tablo 32. %1.0 M Ho TiO_2 -N719-rGO BDGH Direnç Değerleri

Hücre Kodu	R_s (Ω)	$Q1$	$R1$ (Ω)	$Q2$ (10^{-6})	$R2$ (Ω)
1.0 Ho-N-rGO	8,33	2,602	7620	15,24	1245

Fotoelektrokimyasal güneş hücrelerinden BDGH'lerinde meydana gelen iyonik ve elektronik aktiviteler de dahil olmak üzere fotoelektrokimyasal süreçlerin kinetiğini kapsamlı bir şekilde araştırmak için EIS analizi kullanılmaktadır. BDGH'lerine uyum sağlayan eşdeğer devre modeli Ezema *et al.* (2016) ve Lohar *et al.* (2020) çalışmalarıyla uyum sağlamaktadır.

Lohar *et al.* (2020) çalışmasında EIS ölçümlerini hem aydınlık altında hem de karanlık ortamda yapmıştır. Çalışmasında ışıkla aydınlanma arttıkça yük transfer direncinin azaldığını tespit etmiştir. Bu azalmanın, ışığın aydınlatılmasından sonra ara yüzde yüklerin oluşmasından kaynaklandığı şeklinde değerlendirilmiştir. Çözeltinin direnci, fotonların aydınlatılmasından sonra azaldığı gözlemlenmiştir. Bu azalma ise, ışığın aydınlatılmasından sonra yük taşıyıcılarının oluşumundan kaynaklandığı şeklinde yorumlanmıştır. Bir BDGH'de FTO/TiO₂/boya/elektrolit, TiO₂/boya/elektrolit ve elektrolit/rGO/FTO olmak üzere üç ana arayüz bulunmaktadır. Bu arayüzler sırasıyla R1, R2 ve R3 ile temsil edilir. Son olarak, hücrenin seri direnci R_s ile gösterilir ve bu, yarım dairelerin başlangıç noktasını kaydıran parametredir (Teetsoponet *et al.* 2012). Hücrelerin seri dirençleri katkılama ile birlikte değişiklik göstermiştir fakat bu değişiklik çok fazla değildir. Karanlık ortamda EIS analizinin yapılması yük taşıyıcıları azaltmadığı için direnç değerlerinin de yüksek olduğu düşünülmektedir. Şekil 170'de S-N-rGO, Şekil 171 a'da 1.0 Co-N-rGO hücreleri diğer hücrelere kıyasla daha düşük yük transfer direnci göstermektedir. Dolayısıyla daha yüksek iletkenlik sağlamaktadır. Tüm bu hücrelerin içerisinde en düşük yük transfer direncini Şekil 172 b'de görüldüğü gibi 1.0 Ho-N-rGO hücresi göstermiştir. Dolayısıyla yüksek katalitik aktiviteye ve daha iyi yük aktarım kabiliyetine sahip olduğunu ispatlamıştır. 1.0 Ho-N-rGO hücresinin Şekil 172 b'de görüldüğü üzere diğer hücrelerden daha farklı çıkmıştır. Bu hücrenin güç verimliliği de TiCl₄ muamelesiz olarak %2,87 ile en iyi performansı göstermiştir. Şekil 173 b'de devre modeli gösterilen 1.0 Ho-N-rGO hücresinin eşdeğer devre elemanlarının şu anlamları vardır: R_s seri direnç veya bir çözelti direncidir, R1//Q1 TiO₂/boya/elektrolit arayüzünde empedansı temsil ederken, karşıt elektrot/elektrolit arayüzünde empedans R2//Q2 ile temsil edilir. Empedansın gerçek kısmı R1 ve R2 ile temsil edilirken sabit faz elemanı (CPE) Q1 ve Q2 ile temsil edilmektedir (Ezema *et al.* 2016). Güneş hücresi verimliliği açısından yük transfer direnci önemli bir faktördür.

SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Temiz ve yenilenebilir enerji sektöründeki çözümlerden biri olan, üçüncü nesil güneş hücresi teknolojilerinden boya duyarlı güneş hücreleri hala gelişme aşamasında ve yavaş yavaş ticarileşme yolunda adım atmaktadır. Geniş ölçekte pazarlanabilirlik açısından uygun hale gelebilmesi için verimlilikle birlikte üretim maliyetlerinin düşürülmesi de yer almaktadır. Bu tez kapsamında boya duyarlı güneş hücreleri için bileşenlerinden birisi olan foto-anotların (çalışma elektrotları) geliştirilmesi amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda iki farklı yöntem kullanılmıştır. İlk yöntem de FTO taban malzemesi üzerine manyetik sıçratma tekniği ile titanyum kaplama yapılmıştır. Daha sonra anodizasyon yöntemi ile Ti kaplı FTO'larda nanoporoz (nano-gözenekli) yapılar oluşturulmuştur. Oluşturulan nano-gözenekli yapılara metal ve lantanit elementlerinden %1 M (Ho^{+3} , Co^{+2} , Zn^{+2} , Fe^{+3} , La^{+3} , Er^{+3} , Yb^{+2} ve Ag^{+1}) katkılama yapılmıştır. İkinci yöntemde ise sol-jel yöntemi ile sentezlenen TiO_2 'ye farklı yüzde oranlarda metal (Ag^{+1} , Zn^{+2} , Fe^{+3} , Co^{+2}) ve nadir toprak elementleri (Ho^{+3} , La^{+3} , Er^{+3} , Yb^{+2}) katkılamanın güç dönüşüm verimi üzerine etkisi tespit edilmiştir. TiO_2 'ye katkılama ile TiO_2 'nin yapısı, morfolojisi ve optik özellikleri değişeceği için spesifik yüzey alanını artırmak suretiyle boya yükleme kapasitesini artırarak akım yoğunluğunun artırılması hedeflenmiştir. Boya duyarlı güneş hücrelerinin bir diğer bileşeni olan duyarlılaştırıcı (boya) için N-719 ticari boyasına alternatif olabilecek daha ucuz, çevre dostu hibiskus bitkisinden ekstrakte edilen boya da hücreler de duyarlılaştırıcı olarak denenmiştir. N-719 boyası, ticari olarak üretilen bir metal organik kompleks boya olup, oldukça karmaşık bir kimyasal üretim sürecine sahip olduğu için genellikle pahalıdır. Hibiskus bitkisinden elde edilen doğal boya ise daha basit bir ekstraksiyon yöntemiyle elde edilir ve doğal kaynaklardan sağlandığı için genellikle daha ucuzdur. Sonuç olarak, N-719 boyası genellikle hibiskus bitkisinden elde edilen boyaya kıyasla daha pahalıdır. Foto-katot (karşı elektrot) ise boya duyarlı güneş hücrelerinde en çok tercih edilen ve pahalı olan Pt alternatif olabilecek grafen yapılarından GO ve rGO kullanmanın verim üzerine etkisi incelenmiştir. Grafen, önemli üstün özelliklere sahip yenilikçi bir malzeme olmasına rağmen, platin, nadir bulunan değerli bir metal olup, madenciliği ve işlenmesi zor ve maliyetli olduğundan günümüzde hala çok daha pahalı bir malzemedir. Grafen ise karbon atomlarından oluşan bir yapı olduğundan hammadde olarak ucuzdur, ancak üretim süreçleri henüz tam olarak yaygınlaşmadığı için biraz maliyetli olabilir. Yine de platin, mevcut piyasa değerine göre grafene kıyasla genellikle daha pahalıdır. Dolayısıyla boya duyarlı güneş hücrelerinde, boya da N-719 ticari boyasına alternatif hibiskus, foto-katotta ise Platine alternatif olarak grafen yapılar

kullanılarak daha ucuz ve kolay bulunabilen malzemelerle güneş hücresi üretimi amaçlanmıştır. Tez çalışmasından çıkan sonuçlar aşağıda maddeler halinde özetlenmiştir:

- ✓ FTO taban malzemesi üzerine şeffaf, düzgün sıralı ve yüzeye dikey olarak sıralanmış TNT'ler elde edebilmek için; manyetik saçtırma tekniği ile oluşturulan kaplamanın kalınlığı, tekdüzeliği, mikro yapısı ve kalitesi önemli rol oynamaktadır. Aynı zamanda anodizasyon çalışma parametrelerinin her birisinin de ayrı ayrı optimize edilebilmesi gerekmektedir.
- ✓ TiO_2 nano-gözenekli foto-anot yapıların SEM görüntüleri incelendiğinde ortalama 88 nm boyutlarında çapa sahip gözeneklerin oluştuğu tespit edilmiştir.
- ✓ EDS analizinde foto-anot yüzeyindeki elementler ile yapısındaki olası safsızlıklar araştırıldı ve olması gereken (Ti, O, Sn) elementler dışında başka pike rastlanmaması, elektrotun herhangi bir kirlilik içermediğini ve elektrotun başarıyla sentezlendiğini doğrulamaktadır.
- ✓ Foto-anot ve foto-katotta TiO_2 nanogözenek kullanılan BDGH'lerin performans sonuçları incelendiğinde, Saf Anodize-N-rGO hücresi %0,12 PCE ve 1,73 (mA/cm^2) J_{sc} , Fe TiO_2 -N-Saf Anodize hücresinde %0,13 PCE ve 1,48 (mA/cm^2) J_{sc} en iyi performansı sergilemiştir. Voc değerlerinde ise katkılama ile birlikte artış görülmüştür.
- ✓ Foto-anot ve foto-katotta TiO_2 nanogözenek kullanılan BDGH'lerin EIS analizi sonucunda EC-Lab yazılım programıyla fit edilen eğrilerin eş değer devre modeli literatürle uyumlu bir şekilde desteklenmiştir.
- ✓ Sol-jel yöntemiyle sentezlenen FTO taban malzemesi üzerine 'Doctor Blade' uygulaması yapılan TiO_2 nanopartiküllerin SEM görüntüleri incelendiğinde katkılama ile birlikte çatlaklıkların yüzeyde azaldığı görülmektedir. Böylece homojenliğin artmasıyla boyanın yerleşmesi daha iyi olmakta, elektronların saçılması azalmakta ve ortalama serbest yolun uzamasına neden olduğu için de verim artışına sebep olduğu fotovoltaiik performans analizleriyle kanıtlanmıştır.
- ✓ Sol-jel yöntemi ile sentezlenen saf ve farklı yüzde oranlarda katkılı TiO_2 foto-anot elektrotlarının ve Hummers yöntemi ile sentezlenen GO-PVP ve rGO-PVP foto-katot elektrotlarının kimyasal bileşimi ve elementlerin değerlik durumlarını tespit etmek amacıyla XPS analizi gerçekleştirilmiştir. Tüm elektrotlara hem genel tarama hem de kısmi tarama yapılmıştır. Tüm elektrotlara ait pikler literatürle desteklenmiştir. EDS analiziyle de katkılama yapılan elementlerin (Ag^{+1} , Zn^{+2} , Fe^{+3} , Co^{+2} , Ho^{+3} , La^{+3} , Er^{+3} , Yb^{+2}) varlığı doğrulanmıştır. Elektrotlarda başka safsızlıkların olmaması başarı ile sentezlendiğini doğrular niteliktedir.

- ✓ Foto-katotta kullanılan FTO üzerine ‘Doctor Blade’ uygulaması yapılan GO-PVP ve rGO-PVP elektrotların Raman analizi sonucunda iki karakteristik pik D ve G görülmüştür. D titreşim bandı, GO-PVP ve rGO-PVP için sırasıyla 1348,30 ve 1356,40 cm^{-1} ’de, G titreşim bandı, GO için 1592,02 ve rGO-PVP için 1584,15 cm^{-1} ’de tespit edilmiştir. Ayrıca, GO-PVP için I_D/I_G oranı 1,03 iken rGO-PVP için 0,97 olarak bulunmuştur.
- ✓ XRD analizi ile Ag^{+1} , Zn^{+2} , Fe^{+3} , Co^{+2} , Ho^{+3} , La^{+3} , Er^{+3} , Yb^{+2} katkılı TiO_2 filmlerin ve karşı elektrotta kullanılan kristal yapılarını ve tane boyutları tespit edilmiştir. FTO taban malzemesinin dörtgen SnO_2 yapısının [JCPDS kartı No. 041–1445] ile uyumlu olduğu, sol-jel yöntemi ile sentezlenen saf TiO_2 ve Ag^{+1} , Zn^{+2} , Fe^{+3} , Co^{+2} , Ho^{+3} , La^{+3} , Er^{+3} , Yb^{+2} katkılı TiO_2 ’lerin [JCPDS Kart No 21-1272] anataz fazıyla uyumlu olduğu kanıtlanmıştır. Foto-katot GO-PVP ve rGO-PVP filmlere ait XRD deseninde oluşan piklerin literatür ile uyumlu olduğu kanıtlanmıştır.
- ✓ Debye-Scherrer formülüyle yapılan hesaplamalar sonucu, katkılamanın kristal boyutu D değerlerini azalttığı, FWHM değerini ise bir miktar artırdığı ve 2 θ değerinde ise çok az değişim olduğu gözlemlenmiştir. Foto-anot elektrotlarının kristal büyüklükleri katkılama ile birlikte azalmış ve ortalama 15-16 nm büyüklüğünde bulunmuştur. Küçülen kristaller, soğurum sürecine dahil olan boya moleküllerine tutunacak (adsorplanacak) daha fazla spesifik alan sağlamış olacaktır.
- ✓ Foto-anotta kullanılan saf TiO_2 ve %1,0 M Ag^{+1} , Zn^{+2} , Fe^{+3} , Co^{+2} , Ho^{+3} , La^{+3} , Er^{+3} , Yb^{+2} katkılı TiO_2 ’ler için katkılamanın yüzey alanını ve gözenek boyutunu nasıl değiştirdiğini tespit etmek amacıyla BET analizi yapılmıştır. Foto-anotların izotermi, tip H2 histerezis döngülerine sahip Tip-IV izotermi ile uyum sağlayarak yapıda mezogözeneklerin bulunduğu kanıtlanmıştır. Büyük yüzey alanına ve dar gözenek boyutu dağılımına sahip TiO_2 nanoyapıları, BDGH’de foto-anot olarak kullanıldığında daha fazla boya yüklenmesine ve daha verimli elektrolit sızmasına yardımcı olmaktadır. %1.0 M Ho TiO_2 hücresi 111,07 m^2/g yüzey alanı, 166,32 nm ortalama partikül boyutu ve 16,37 nm gözenek boyutuna sahiptir. Diğer foto-anotlara kıyasla güç dönüşüm verimliliği daha iyi çıkan hücre olması bu durumu kanıtlar niteliktedir.
- ✓ TiO_2 ’ye katkılama yapmanın yasak bant aralığındaki değişimi tespit etmek amacıyla UV-Visible Spektrofotometre analizi yapılmıştır. Katkılama ile birlikte bant aralığı değerinde düşüş gözlemlenmiştir. Bant aralığındaki bu düşüş foto-

anotun daha fazla foton soğurmalarını sağlayarak optik özelliklerinin gelişmesine sebep olmaktadır.

- ✓ Duyarlılaştırıcı olarak kullanılan N-719 boyası ve hibiskus bitkisinden ekstrakte edilerek elde edilen boyaların sıvı hallerinin spektrofotometrik analizi yapılmıştır. Hibiskus boyasının absorbans spektrumu 500-600 nm dalga boyu arasında yaklaşık 520 nm’de görünür bölgede daha belirgin pik vermiştir. N-719 boyasının absorbans spektrumu 300-400 ve 500-600 nm dalga boyu arasında görünür ve yakın UV bölgelerini kapsayan hibiskus boyasına kıyasla daha geniş bir aralıkta gelişmiş soğurum yaptığı kanıtlanmıştır.
- ✓ Duyarlılaştırıcı olarak kullanılan N-719 boyası ve hibiskus bitkisinden ekstrakte edilerek elde edilen boyaların sıvı hallerinin bağ yapısını analiz etmek için FTIR analizi yapılmıştır. Her iki boyanın spektrum grafikleri de literatürle uyumlu olduğu kanıtlanmıştır.
- ✓ Güneş hücreleri oluşturulduktan sonra boyada herhangi bir renk değişimi gözlenmemiştir. Bu durum, boyanın foto-anota fiziksel olarak adsorplandığını göstermektedir.
- ✓ Foto-anot saf ve katkılı TiO_2 ince film kullanılan BDGH’lerin fotovoltaiik parametreleri incelendiğinde TiO_2 -N-GO hücresinin akım yoğunluğu $6,06 \text{ mA/cm}^2$, %0,85 PCE iken katotta rGO kullanılan TiO_2 -N-rGO hücresinin $8,39 \text{ mA/cm}^2$, %1,5 PCE sergilemiştir. Katotta Pt kullanılan TiO_2 -N-Pt hücrenin akım yoğunluğu $2,13 \text{ mA/cm}^2$ düşmesine rağmen PCE değeri %1,5 da kalmıştır. Bu hücrenin Voc ve FF faktörlerinin yüksek çıkmasının etkilemiş olabileceği düşünülmektedir. Metal katkılı hücrelerden en iyi performansı 1.0 Co TiO_2 -N-rGO hücresi $13,8 \text{ mA/cm}^2$ akım yoğunluğu ve %2,85 güç dönüşüm verimliliği sergilemiştir. Lantanit elementleri katkılı hücrelerden en iyi performansı 1.0 Ho TiO_2 -N-rGO hücresi $17,8 \text{ mA/cm}^2$ akım yoğunluğu ve %2,87 güç dönüşüm verimliliği sergilemiştir. Hibiskus bitkisinden elde edilen boyanın kullanıldığı hücreler içerisinde en iyi verimi %0,25 ile TiO_2 (TiCl_4)-H-rGO hücresinden elde edilmiştir. En yüksek akım yoğunluğunu ise $0,95 \text{ mA/cm}^2$ ile TiO_2 -H-rGO hücresinden elde edilmiştir. TiCl_4 muamelesi yapılan hücrelerden en iyi performansı $17,04 \text{ mA/cm}^2$ akım yoğunluğu ve %3,78 verimle 1.0 La TiO_2 (TiCl_4)-N-rGO hücresinden elde edilmiştir.
- ✓ Fotovoltaiik özelliklerini ayrıntılı bir şekilde incelemek amacıyla gelen fotonu akıma dönüştürme (IPCE) ölçümleri yapılan BDGH’lerden en iyi verim %24,3 ile 1.0 Ho-N- rGO hücresinden elde edilmiştir. IPCE elde edilen sonuçlar I-V

karakterizasyon ölçümlerini doğrular nitelikte ve uyum içinde olduğu kanıtlanmıştır.

- ✓ Foto-anot saf ve katkılı TiO_2 ince film kullanılan BDGH'lerin EIS analizi yapılmıştır. Elde edilen EIS spektrum sonuçları cihazın kendi yazılımı ile simüle edilerek Nyquist diyagramlarına en iyi uyumu sağlayan uygun eşdeğer devreye yerleştirilmiş ve eş değer devre modeli literatürle desteklenmiştir. Hücrelerin içerisinde en düşük yük transfer direncini 1.0 Ho-N-rGO hücresi göstermiştir. Yüksek katalitik aktiviyete ve daha iyi yük aktarım kabiliyetine sahip olduğunu ispatlamıştır. Bu hücrenin güç verimliliği de TiCl_4 muamelesiz olarak %2,87 ile en iyi performansı göstermiştir.

Bu tez çalışması kapsamında elde edilen sonuçların bu alanda gelecekte yapılacak çalışmalara örnek olacağı düşünülmektedir. Foto-anotta farklı katkılama oranları veya eş katkılamlar yaparak farklı doğal duyarlılaştırıcılar ile BDGH'lerinin daha da yüksek performanslara ulaşabileceği öngörülmektedir. Nano ölçekte yapılan çalışmalar için ortamın ve malzemelerin temizliği önemli faktörlerden birisidir. Dolayısıyla temiz oda şartlarında hücrelerin hazırlanması istenilen pil performansı hedefine ulaşma noktasında önemli olmaktadır. Daha yüksek verimli hücreler üretilebilmesi için çalışmaların temiz oda şartlarında yapılması önerilmektedir.

KAYNAKLAR

- 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. *SPCEtrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular SPCEtroscopy*, 115, 202–207.
- Abdulwahab, S.B., 2023. Synthesis Of Graphene-Based Platinum Composite Counter Electrode for Efficient Dye Sensitized Solar Cell. MS Thesis, Kwara State University, Malete, Nigeria.
- Aduroja, O., 2022. Synthesis, Characterization, and Optical Activities of Rhodamine Derivatives with Application in Dye Sensitized Solar Cell. PHD Thesis, Morgan State University.
- Agin, Ç., 2013. Fiziksel ve Kimyasal Yöntemlerle Nano Boyutlu Grafit Tabakaların Eldesi ve İletken Kompozit Uygulamalarında Kullanımı. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul Üniversitesi, İstanbul.
- Ahmad, S. N., Yahaya, N. A., Bahsan, R., Rozali, S. 2022. A Study on the Effect of Gold Nanoparticles for Dye Sensitized Solar Cell Using Hibiscus Rosa-Sinensis as Photosensitizer. *International Journal of Integrated Engineering*, 14(5), 238–244.
- Akman, E., Akin, S., Ozturk, T., Gulveren, B., Sonmezoglu, S., 2020. Europium and Terbium Lanthanide Ions Co-Doping in TiO₂ Photoanode to Synchronously Improve Light-Harvesting and Open-Circuit Voltage for Highefficiency Dye-Sensitized Solar Cells. *Solar Energy*, 202, 227–237.
- Alami, A. H., Aokal, K., Zhang, D., Taieb, A., Faraj, M., Alhammadi, A., Ashraf, J. M., Soudan, B., El Hajjar, J., Irimia-Vladu, M. 2019. Low-Cost Dye-Sensitized Solar Cells with Ball-Milled Tellurium-Doped Graphene as Counter Electrodes and A Natural Sensitizer Dye. *International Journal of Energy Research*, 43(11), 5824–5833.
- Alsaedi, A., 2017. Titanium Dioxide (TiO₂) Dye-Sensitized Solar Cells. MS Thesis, Morgan State University.
- Altunpak, M. F., 2022. ACO₂S₄ Üçlü Metal Sülfürlerin Mikrodalga Yöntemi ile Sentezlenmesi, Optimizasyonu ve Boya Duyarlı Güneş Hücrelerinde Karşıt Elektrot Olarak Kullanılması. Yüksek Lisans Tezi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Bolu Abant İzzet Baysal Üniversitesi, Bolu.
- Anisa, S. D. N., Nurosyid, F., Iriani, Y., Puspitasari, N. D., Riyadi, U. 2023. Doping of Magnesium and Aluminum Ions on TiO₂ as Photoanode Using The Doctor Blade Method to Increase DSSC Efficiency. *Journal of Physics: Conference Series*, 2556(1).
- Archana, K. M., Yogalakshmi, D., Rajagopal, R., 2019. Application of Green Synthesized Nanocrystalline CuI in The Removal of Aqueous Mn(VII) And Cr(VI) Ions. *Springer Nature Switzerland*, 1(522).
- Arı, D.A., 2023. ZnWSe₂ Alaşımların Üretimi ve Boya Duyarlı Güneş Hücresinde Karşıt Elektrot Uygulaması. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi.
- Arifin, Z., Soeparman, S., Widhiyanuriyawan, D., Suyitno, S., 2017. Performance Enhancement of Dye-Sensitized Solar Cells Using a Natural Sensitizer. *International*

- Arslan, H., 2018. Evropiyum (Eu^{+3}) Katkılı TiO_2 İnce Filmlerin Sentezi Karakterizasyonu ve Boya Duyarlı Güneş Piliinde Foto-Anot Olarak Kullanımı. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Selçuk Üniversitesi, Konya.
- Asif Javed, H. M., Que, W., He, Z. 2014. Anatase TiO_2 Nanotubes as Photoanode for Dye-Sensitized Solar Cells. In Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 14, 1085-1098.
- Asl, H. Z., Rozati, S. M. 2019. High-Quality Spray-Deposited Fluorine-Doped Tin Oxide: Effect of Film Thickness on Structural, Morphological, Electrical, and Optical Properties. Applied Physics A: Materials Science and Processing, 125(10).
- Aslan, F. 2024. New Natural Dyes Extracted by Ultrasonic And Soxhlet Method: Effect On Dye-Sensitized Solar Cell Photovoltaic Performance. Optical and Quantum Electronics, 56(4).
- Aşgın, M., 2019. Grafen Tabanlı Demir Sülfür (FeS_2) İnce Film Yarıiletkeninin Sentezlenerek Yapısal Optiksel Karakterizasyonunun Yapılması ve Boya ile Duyarlı Güneş Hücrelerinde Karşıt Elektrot Olarak Kullanılması. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yalova Üniversitesi, Yalova.
- Aziz, N. B., 2019. Study On Natural Dye Extract From Melastoma Malabathricum And Nanostructured TiO_2 As Components In Dye-Sensitized Solar Cells. PHD Thesis, University of Malaya, Kuala Lumpur.
- Bardestani, R., Patience, G. S., Kaliaguine, S. 2019. Experimental Methods in Chemical Engineering: Specific Surface Area and Pore Size Distribution Measurements—BET, BJH, and DFT. In Canadian Journal of Chemical Engineering, 97, 2781-2791.
- Başaran, Z.S., 2022. Elektrokimyasal Olarak İndirgenmiş Grafen Oksit (Ergo)- TiO_2 Nanokompozit Elektrotların Hazırlanması ve Boya Duyarlı Güneş Pillerinde (DSSC'lerde) Fotoanot Olarak Kullanılması. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze Teknik Üniversitesi, Gebze.
- Behrsing, T., Blair, V. L., Jaroschik, F., Deacon, G. B., Junk, P. C. 2024. Rare Earths—The Answer to Everything. In Molecules, 29.
- Bekleviçuyası, S., 2018. Boya Duyarlı Güneş Hücrelerinde Kullanılmak Üzere Doğal Boya Üretimi. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- Bera, S., Sengupta, D., Roy, S., Mukherjee, K. 2021. Research into Dye-Sensitized Solar Cells: A Review Highlighting Progress in India. Journal of Physics: Energy, 3.
- Berthomieu, C., Hienerwadel, R. 2009. Fourier transform infrared (FTIR) sPCEtroscopy. In Photosynthesis Research, 101, 157-170.
- Bilgiç, B., 2019. Praseodymium (Pr^{+3}) Katkılı TiO_2 Filmlerin Boya Duyarlı Güneş Piliinde Foto-Anot Olarak Uygulanması. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Selçuk Üniversitesi, Konya.
- Birhan, D., 2019. Grafen Katkılı Nanokompozit Fotokatalizörlerin Üretimi, Karakterizasyonu, Termal, Fotokatalitik, Antibakteriyel ve Mekanik Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Atatürk Üniversitesi. Erzurum.
- Bjelajac, A., Petrović, R., Popović, M., Rakočević, Z., Socol, G., Mihailescu, I. N., Janačković, D. 2019. Doping of TiO_2 Nanotubes with Nitrogen by Annealing in Ammonia for Visible Light Activation: Influence of Pre- and Post-Annealing in Air. Thin Solid Films, 692.

- Bohač, M., Čižmar, T., Kojić, V., Marčec, J., Juraić, K., Grčić, I., Gajović, A. 2021. Novel, Simple and Low-Cost Preparation of Ba-Modified TiO₂ Nanotubes for Diclofenac Degradation Under UV/Vis Radiation. *Nanomaterials*, 11(10).
- Burschka, J., Pellet, N., Moon, S. J., Humphry-Baker, R., Gao, P., Nazeeruddin, M. K., Grätzel, M. 2013. Sequential Deposition as A Route to High-Performance Perovskite-Sensitized Solar Cells. *Nature*, 499(7458), 316–319.
- Bünzli, J.-C. G., Kong, H. (2013). Rare-Earth Luminescence View Project.
- Cao, C., Yang, T., Chen, G. 2021. Hibiscus Leachate Dye-Based Low-Cost and Flexible Dye-Sensitized Solar Cell Prepared by Screen Printing. *Materials*, 14(11).
- Cesur, M., 2019. Boya Duyarlı Güneş Pillerinde Berberis Vulgaris Ekstraktlarının Fotoduyarlastırıcı Olarak Kullanımlarının İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya Üniversitesi, Sakarya.
- Chappanda, K. N., Smith, Y. R., Rieth, L. W., Tathireddy, P., Misra, M., Mohanty, S. K. 2015. Effect of Sputtering Parameters on The Morphology of TiO₂ Nanotubes Synthesized from Thin Ti Film on Si Substrate. *IEEE Transactions on Nanotechnology*, 14(1), 18–25.
- Chappidi, V. R., Sessaiah, K. V., Madduri, S., Raavi, S. S. K. 2024. Rare-Earth-Doped TiO₂ Photoanode DSSCs for Indoor Photovoltaics: A Comparative Study. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 35(7).
- Chatterjee, S., Ginzberg, M., Gersten, B. 2007. Effect of Anodization Conditions on the Synthesis of TiO₂ Nanopores.
- Chen, C., Long, M., Xia, M., Zhang, C., Cai, W. 2012. Reduction of Graphene Oxide by an In-Situ Photoelectrochemical Method in A Dye-Sensitized Solar Cell Assembly. *Nanoscale Research Letters*, 7, 1–5.
- Chen, X., Wang, J. S., Li, H. Y., Huang, K. L., Sun, G. S. 2011. Characterization of TiO₂ Nanotube Arrays Prepared via Anodization of Titanium Films Deposited by DC Magnetron Sputtering. *Research on Chemical Intermediates*, 37(2–5), 441–448.
- Čižmar, T., Grčić, I., Boháč, M., Razum, M., Pavić, L., Gajović, A. 2021. Dual Use of Copper-Modified TiO₂ Nanotube Arrays as Material for Photocatalytic NH₃ Degradation and Relative Humidity Sensing. *Coatings*, 11(12).
- Cruz, R., Pacheco Tanaka, D. A., Mendes, A. 2012. Reduced Graphene Oxide Films as Transparent Counter-Electrodes for Dye-Sensitized Solar Cells. *Solar Energy*, 86(2), 716–724.
- Czerniak-Reczulska, M., Niedzielska, A., Jędrzejczak, A. 2015. Graphene as a Material for Solar Cells Applications. *Advances in Materials Science*, 15(4), 67–81.
- Çakar, S., 2017. Yeni Yaklaşımlarla Tanin Esaslı Boya Duyarlı Güneş Pillerinin Geliştirilmesi. Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya Üniversitesi, Sakarya.
- Çetin, S., 2013. Nb₂O₅ ve Nb₂O₅ Tabanlı ince Filmlerin Karakterizasyonu ve Güneş Pili Üretimi. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Dumlupınar Üniversitesi, Kütahya.
- Çırak, B. B. (2020). Fabrication and Characterization of Transparent Cr-Decorated TiO₂ Nanoporous Electrode for Enhanced Photo-Electrocatalytic Performance. *Vacuum*, 177.
- Darcan, N., 2022. Ca-Mn Katkılandırılmış TiO₂ Esaslı Nano Yapılı İnce Filmlerin Yüzey Morfolojisi ve Optik Özellikleri. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fırat Üniversitesi, Elâzığ.

- Das, S., Sudhagar, P., Kang, Y. S., Choi, W. 2014. Graphene Synthesis and Application for Solar Cells. In Journal of Materials Research, 29, 299-319.
- Demir, A., 2022. Kompozit Yarı İletken Fotoanotların Boya Duyarlı Hibrit Güneş Pili Performansına Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fırat Üniversitesi, Elazığ.
- Demir, E., 2019. Boya Duyarlı Güneş Pilleri için Yeni Nesil Nanomalzemelerin Sentezi, Karakterizasyonu ve Uygulamaları. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kütahya Dumlupınar Üniversitesi, Kütahya.
- Demir, O., 2011. Çok Cidarlı Karbon Nanotüp ve TiO₂ Tabaka İlavesinin P3HT:PCBM Organik Güneş Pillerinin Performansına Etkileri. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Selçuk Üniversitesi, Konya.
- Demiralay, K., 2023. Manyetik Sıçratma Yöntemiyle Üretilmiş CrN/BN İnce Film Kaplamaların Yapısal ve Mekanik Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- Díez-Pascual, A. M. (2021). Polymers Development of Graphene-Based Polymeric Nanocomposites: A Brief Overview.
- Diprince, M. K. M., 2023. Implementing Solvothermally Synthesized Carbon Nanodots into Dye-Sensitized Solar Cells to Enhance External Quantum Efficiency in The Ultraviolet. MS Thesis, The Creighton University, Omaha.
- Dissanayake, M. A. K. L., Senthuran, & S., Senadeera, G. K. R. 2020. Efficiency Enhancement in Dye-Sensitized Solar Cells Using Hierarchical TiO₂ Submicron Size Spheres as A Light Scattering Layer. Journal of Solid State Electrochemistry, 24, 2261–2269.
- Du, Y., Zhao, L., Chen, H., Huang, Z., He, X., Fang, W., Li, W., Zhang, F., Wang, G. 2018. Synthesis and Enhanced Visible Light-induced Photocatalytic Activity of a Hierarchical Porous Biomimetic N/Zn–TiO₂@NH₂-MIL-125 Photocatalyst. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 29(23), 20356–20366.
- Duan, X., Gao, Z., Chang, J., Wu, D., Ma, P., He, J., Xu, F., Gao, S., Jiang, K. 2013. CoS₂-Graphene Composite as Efficient Catalytic Counter Electrode for Dye-sensitized Solar Cell. Electrochimica Acta, 114, 173–179.
- Eden, Ç., 2019. Farklı Sıcaklıklarda Sentezlenen TiO₂ /ZnO Nanokompozit Yapıların Karakterizasyonu ve Boya Duyarlı Güneş Pili Performanslarının İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi, Erzincan.
- Ekmekçi, M., 2018. Nanomateryaller Kullanımıyla Organik Güneş Hücrelerinin Üretimi, Karakterizasyonları ve Güneş Enerjisi Santrallerinin Kurulumu. Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ege Üniversitesi, İzmir.
- Elangovan, N. K., Kannadasan, R., Beenarani, B. B., Alsharif, M. H., Kim, M. K., Hasan Inamul, Z. 2024. Recent Developments in Perovskite Materials, Fabrication Techniques, Band Gap Engineering, and The Stability of Perovskite Solar Cells. Energy Reports, 11, 1171–1190.
- Endarko, E., Adawiyah, S. R., 2019. Experimental Study of TiO₂ Nanoparticles Fabrication by Sol-gel and Co-precipitation Methods for TiO₂/SnO₂ Composite Thin Film as Photoanode. Jurnal Ilmu Dasar 20(1).
- Epp, J. 2016. X-Ray Diffraction (XRD) Techniques for Materials Characterization. In Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods, 81-124.
- Erdoğan, M., Atılğan, A., Erdoğan, Y., Yıldız, A. 2024. Natural Dyes Extracted from Ligustrum Vulgare, Juniperus Sabina, and Papaver Rhoeas for Novel DSSC

Applications. Materials Letters, 358.

- Erekler, D., 2019. Vanadyum Pentaoksit Fotoanot Malzemesinin Nanokristal TiO₂ Tabanlı Güneş Pillerinin Fotovoltaik Özelliklerine Etkisi. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kütahya Dumlupınar Üniversitesi, Kütahya.
- Esen, V., Sağlam, Ş., Oral, B. 2017. Light Sources of Solar Simulators for Photovoltaic Devices: A Review. In Renewable and Sustainable Energy Reviews, 77, 1240-1250.
- Ezema, C. G., Nwanya, A. C., Ezema, B. E., Patil, B. H., Bulakhe, R. N., Ukoha, P. O., Lokhande, C. D., Maaza, M., Ezema, F., 2016. Photo-Electrochemical Studies of Chemically Deposited Nanocrystalline Meso-porous n-type TiO₂ Thin Films for Dye-sensitized Solar Cell (DSSC) Using Simple Synthesized Azo Dye. Applied Physics A Materials Science Processing, 122:435.
- Firestone, E. J., 2024. Influence of Ligand Exchange on Copper Redox Shuttles in Dye-Sensitized Solar Cells. PHD Thesis, Michigan State University.
- Gemeiner, P., Homola, T., Hatala, M., Mikula, M. 2020. Low-Temperature Hydrogen Plasma Reduction of Graphene Oxide Counter Electrodes For Printed Dye-Sensitized Solar Cells. Nanocon Conference Proceedings - International Conference on Nanomaterials, 210–214.
- Ghosh, T. N., Bhunia, A. K., Pradhan, S. S., Samui, R., Saha, S., Saha, S. C. 2024. 2D Nanomaterial–Polymer Composite: Optical And Structural Properties Along with Room Temperature Enhanced Dielectric Response and Magnetic Behaviour of Graphene Oxide Doped Polyvinylpyrrolidone Nanocomposites. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 35(17).
- Gong, J., 2016. Experimental and Theoretical Studies of Nanostructured Electrodes for Use in Dye-Sensitized Solar Cells. PHD Thesis, Fargo, North Dakota.
- Gong, Y., Li, D., Fu, Q., Pan, C. 2015. Influence of Graphene Microstructures on Electrochemical Performance for Supercapacitors. Progress in Natural Science: Materials International, 25(5), 379–385.
- Gorgani, M., Kaleji, B. K. 2020. Structural, Photocatalytic and Surface Analysis of Nb/Ag Codoped TiO₂ Mesoporous Nanoparticles. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 96(3), 728–741.
- Gözel, M., 2021. Quercetin Cu(II) Kompleksi İle Duyarlaştırılmış TiO₂ Tabanlı Boya Duyarlı Güneş Pillerinin Fabrikasyonu ve Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Batman Üniversitesi, Batman.
- Grätzel, M. (2005). Mesoscopic Solar Cells for Electricity and Hydrogen Production from Sunlight. In Chemistry Letters, 34, 8-13.
- Gümüş, M., 2019. Holmium (Ho⁺³) Katkılı TiO₂ Filmler Kullanılarak Boya Duyarlı Güneş Pillerinin Üretimi ve Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Selçuk Üniversitesi, Konya.
- Güngör, E. 2019. Zn:CuO Heteroyapıların Yapısal, Optik, Fotoluminesans ve İletim Özellikleri. Nevşehir Bilim ve Teknoloji Dergisi, 8(1), 1–13.
- Hadi, A. A., 2017. Laser Processing of TiO₂ Films on ITO-glass for Dye-sensitized Solar Cells. PHD Thesis, The University of Manchester.
- Hamdani, K., Belhousse, S., Tighilt, F. Z., Lasmi, K., Chaumont, D., Sam, S. 2022. Impedance Investigation of TiO₂ Nanotubes/Nanoparticles-Based Dye-Sensitized Solar Cells. Journal of Materials Research, 37(2), 500–508.

- Hamrick, T.R., 2008. Characterization of Key Performance Parameters in Dye Sensitized Solar Cells Using a Designed Experiment. MS Thesis, West Virginia University, Morgantown.
- Hao, Y., Wang, X., Shen, J., Yuan, J., Wang, A. J., Niu, L., Huang, S. 2016. One-pot Synthesis of Single-Crystal Pt Nanoplates Uniformly Deposited on Reduced Graphene Oxide, and Their High Activity and Stability on The Electrocalalytic Oxidation of Methanol. *Nanotechnology*, 27(14).
- He, L., Zhang, Y., Zheng, Y., Jia, Q., Shan, S., Dong, Y. 2019. Degradation of Tetracycline by a Novel MIL-101(Fe)/TiO₂ Composite with Persulfate. *Journal of Porous Materials*, 26(6), 1839–1850.
- Heidari, B., Majdabadi, A., Naji, L., Ghamsari, M. S., Fakharan, Z., Salmani, S. 2018. Synergetic Effect of Ag/PVP on Nonlinear Optical Characteristic of Rgo Transparent Thin Films. *Optical and Quantum Electronics*, 50(7).
- Hocevar, M., Krasovec, U. O., Berginc, M., Topic, M., 2010. One Step Preparation of TiO₂ Layer for High Efficiency Dye-sensitized Solar Cell. In *Acta Chim. Slov*, 57.
- Hokemeir-Seim, P. J., 2018. Effects of Heat Treatment Conditions On Morphology, Optical Properties, and Performance of TiO₂ In Dye Sensitized Solar Cells. MS Thesis, Michigan Technological University.
- Hong, L., Hao, Y., Yang, Y., Yuan, J., Niu, L. 2015. Synthesis of Graphene-Supported One-Dimensional Nanoporous Pt Based Catalysts, and Their Enhanced Performance on Methanol Electro-Oxidation. *Nanotechnology*, 26(4).
- Hoskins, A. R., 2011. Effects of Dye Structure in Dye Sensitized Solar Cells. PHD Thesis, Idaho State University.
- Hug, H., Bader, M., Mair, P., Glatzel, T. 2014. Biophotovoltaics: Natural Pigments in Dye-Sensitized Solar Cells. *Applied Energy*, 115, 216–225.
- Hwang, N., Barron, A. R. 2011. BET Surface Area Analysis of Nanoparticles. OpenStax-CNX.
- Ibrahim, I., Lim, H. N., Wan, N. W. K., Huang, N. M., Lim, S. P., Busayaporn, W., Nakajima, H. (2021). Plasmonic Silver Sandwich Structured Photoanode and Reflective Counter Electrode Enhancing Power Conversion Efficiency of Dye-Sensitized Solar Cell. *Solar Energy*, 215, 403–409.
- Iman, R. N., Harrabi, K., Younas, M., Mekki, A. 2024. Fabrication of Efficient Natural Dye-Sensitized Solar Cells Using Mediterranean Olive Leaves as Natural Dye Sensitizer. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 450.
- Iqbal, M. Z., Ali, S. R., Khan, S. 2019. Progress in Dye Sensitized Solar Cell by Incorporating Natural Photosensitizers. In *Solar Energy*, 181, 490-509.
- Iraj, M., Kolahdouz, M., Asl-Soleimani, E., Esmaeili, E., Kolahdouz, Z. 2016. TiO₂ Nanotube Formation by Ti Film Anodization and Their Transport Properties for Dye-Sensitized Solar Cells. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 27(6), 6496–6501.
- Işıl, Ö., 2014. Bazı Perilen Temelli Bileşiklerin Sentezi ve Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Selçuk Üniversitesi, Konya.
- Ji, T., Wu, D., Zhang, x., Zhao, Y. Xu, K. 2022. The TiO₂ Filmswith Sandwich-Type Polyoxometalates in Dye Sensitized Solar Cells with Electron Recombination Decreasing and Dye Adsorption Increasing, *Journal of Coordination Chemistry*, 75(3-4), 457-471.
- Jiang, X., Li, C., Liu, S., Zhang, F., You, F., Yao, C. 2017. The Synthesis and Characterization

- of Ytterbium-Doped TiO₂ Hollow Spheres with Enhanced Visible-Light Photocatalytic Activity. *RSC Advances*, 7(40), 24598–24606.
- Jones, R. R., Hooper, D. C., Zhang, L., Wolverson, D., Valev, V. K. 2019. Raman Techniques: Fundamentals and Frontiers. In *Nanoscale Research Letters*, 14
- Kabir, F., Sakib, S. N., Matin, N. 2019. Stability Study of Natural Green Dye Based DSSC. *Optik*, 181, 458–464.
- Kara, A., 2014. Katkılı Boya Duyarlı Güneş Pillerinin Elektronik Özelliklerinin Hesaplanması. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi, Rize.
- Katibi, M. T., 2018. Study of Performance of TiO₂-Based Dye Sensitized Solar Cells Using Plant Extracts as Photosensitizers. MS Thesis, College of Pure and Applied Science, Kwara State University, Malete.
- Kazmi, S. A., Hameed, S., Ahmed, A. S., Arshad, M., Azam, A. 2017. Electrical and Optical Properties of Graphene-TiO₂ nanocomposite and Its Applications in Dye Sensitized Solar Cells (DSSC). *Journal of Alloys and Compounds*, 691, 659–665.
- Khamwannah, J., 2015. Design and Fabrication of Efficient Electrodes for Dye Sensitized Solar Cells. PHD Thesis, University of California, San Diego.
- Khan, M. I., Farooq, W. A., Saleem, M., Bhatti, K. A., Atif, M., Hanif, A. 2019. Phase Change, Band Gap Energy and Electrical Resistivity of Mg Doped TiO₂ Multilayer Thin Films for Dye Sensitized Solar Cells Applications. *Ceramics International*, 45(17), 21436–21439.
- Kharkwal, D., Dhawan, A. 2024. Enhanced Performance of Dye-Sensitized Solar Cells by Mixing of Metal-Complex Dyes. *Journal of Electronic Materials*.
- Kıymaz, A., 2019. Düzenli TiO₂ Nanoyapıların Fotoanot Olarak Kullanıldığı Katı Hal Boya Duyarlı Güneş Hücrelerinde Yük Transfer İncelemeleri. Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ege Üniversitesi, İzmir.
- Kim, C., 2011. Dye-Sensitized Solar Cells Based On Free-Standing TiO₂ Nanotube Arrays. PHD Thesis, State University of New York.
- Kim, J. H., Kim, D. H., So, J. H., Koo, H. J. 2022. Toward Eco-Friendly Dye-Sensitized Solar Cells (DSSCs): Natural Dyes and Aqueous Electrolytes. *Energies*, 15.
- Krishna, D. N. G., Philip, J. 2022. Review on Surface-Characterization Applications of X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS): Recent Developments and Challenges. In *Applied Surface Science Advances*, 12.
- Krishnapriya, R., Nizamudeen, C., Saini, B., Mozumder, M. S., Sharma, R. K., Mourad, A. H. I. 2021. MOF-derived Co²⁺-doped TiO₂ Nanoparticles as Photoanodes for Dye-Sensitized Solar Cells. *Scientific Reports*, 11(1).
- Krumpmann, A., Dervaux, J., Derue, L., Douhéret, O., Lazzaroni, R., Snyders, R., Decroly, A. 2017. Influence of a Sputtered Compact TiO₂ Layer on The Properties of TiO₂ Nanotube Photoanodes for Solid-State DSSCs. *Materials and Design*, 120, 298–306.
- Kumar, S., Singh, R., Mahajan, A., Bedi, R. K., Saxena, V., Aswal, D. K. 2018. Optimized Reduction of Graphite Oxide for Highly Exfoliated Silver Nanoparticles Anchored Graphene Sheets for Dye Sensitized Solar Cell Applications. *Electrochimica Acta*, 265, 131–139.
- Kutlu, N., 2015. Nb Katkılı Boya Duyarlı Güneş Gözellerinin Üretimi ve Karakterizasyonu. Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Süleyman Demirel Üniversitesi, Isparta.

- Lee, S., Ahn, K., Zhu, K., Neale, N., Frank, A., 2012. Effects of TiCl_4 Treatment of Nanoporous TiO_2 Films on Morphology, Light Harvesting, and Charge-Carrier Dynamics in Dye-Sensitized Solar Cells. *The Journal of Physical Chemistry*. 116, 21285-21290.
- Lee, W., 2015. Light Harvesting through Next Generation Solar Cells: Dye-Sensitized Solar Cell and Plasmonic Solar Cell. PHD Thesis, University of California, Santa Barbara, USA.
- Li, Z. Y., Shaheer Akhtar, M., Hee Kuk, J., Kong, B. S., Yang, O. B. 2012. Graphene Application as A Counter Electrode Material for Dye-Sensitized Solar Cell. *Materials Letters*, 86, 96–99.
- Lin, G., 2023. Liquid Junction Photoelectrochemical Cell For Direct Solar Energy Storage. PHD Thesis, University Of Massachusetts.
- Liu, B., 2011. Titanium Dioxide Nanostructures for Photovoltaics and Photocatalysis. PHD Thesis, The University of Minnesota.
- Liu, X., Yang, J., Hu, L., Shen, Q., Li, Q., Liu, X., Jia, H., Xue, J. 2020. {001}/{101} Facets Co-Exposed TiO_2 Microsheet Arrays with Lanthanum Doping for Enhancing Photocatalytic CO_2 Reduction. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 31(21), 19464–19474.
- Liyanage, N. P., 2018. Solar-To-Electric Dye-Sensitized Solar Cells (Dscs) with Thieno [3,4-B] Pyrazine as An Electron Deficient II-Bridge and Solar-To-Fuel Catalytic Reduction of CO_2 With Rhenium-Pyridyl-Nhcs. PHD Thesis, The University of Mississippi.
- Lohar, G. M., Rupnawar, D. V., Shejawal, R. V., Fulari, A. V., 2020. Preparation of Natural Dyes from *Salvia* and *Spathodea* for TiO_2 -Based Dye-Sensitized Solar Cells (Dsscs) and Their Electrochemical Impedance SPCEtoscopic Study Under Light and Dark Conditions. *Bull. Mater. Sci.*, 43:236.
- Ma, C., Wang, X., Luo, H., Zhang, D. 2017. Synthesis of Ag/ TiO_2 Core–Shell Nanowires with Enhanced Stability of Photocatalytic Activity. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 28(14), 10715–10719.
- Ma, J., Osei Lartey, P., Guo, K., Liu, J., Ren, M., Zhao, Y., Yang, Y., 2020. Exfoliating Two-Dimensional Materials into Few Layers Via Optimized Environmentally-Friendly Ternary Solvents. *Nanotechnology*, 31(4).
- Ma, J., Yang, H.-L., Ren, W.-H. 2020. Functionalized Reduced Graphene Oxide Loaded Aligned Carbon Nanotube Layer Used as Counter Electrode for Dye-Sensitized Solar Cells. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 20(3), 1749–1755.
- Mahajan, U., Prajapat, K., Sahu, K., Ghosh, P., Shirage, P., Dhonde, M., 2023. Unveiling The Impact of TiCl_4 Surface Passivation on Dye-Sensitized Solar Cells: Enhancing Charge Transfer Kinetics and Power Conversion Efficiency. *J Mater Sci: Mater Electron*, 34.
- Manikandan, K., Thirugnanasundar, A., Jafar Ahamed, A. J. A., 2020. The Investigation on Structural, Optical and Morphological Behavior of Pure and Co-Doped TiO_2 Nanoparticles Developed Via Sol-Gel Approach for Biological Activity. *Materials Research Express*, 6(12).
- Manz, N.B., 2022. Optimizing The Combination of Natural Pigments for Co-Sensitization of Panchromatic TiO_2 Dye Sensitized Solar Cells. MS Thesis, New Mexico Institute of Mining and Technology, Socorro, New Mexico.
- Mao, W., Wei, L., Xu, X., Zhao, L., Liu, J., Zhang, Z. 2023. One-step Hydrothermal Preparation of Bi-Functional NiS_2 /Reduced Graphene Oxide Composite Electrode Material for Dye-Sensitized Solar Cells and Supercapacitors. *International Journal of Hydrogen Energy*,

- Matakane, M., Mokoena, T. P., Kroon, R. E., Mofokeng, S. J., Mhlono, M. R. 2024. Robust Upconversion Luminescence Of $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ Co-Doped TiO_2 Nanophosphors Manifested by Crystallinity. *Journal of Molecular Structure*, 1305.
- Mathew, S., Yella, A., Gao, P., Humphry-Baker, R., Curchod, B. F. E., 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.
- Matias, M. L., Pimentel, A., Reis-Machado, A. S., Rodrigues, J., Deuermeier, J., Fortunato, E., Martins, R., Nunes, D. 2022. Enhanced Fe- TiO_2 Solar Photocatalysts on Porous Platforms for Water Purification. *Nanomaterials*, 12(6).
- Maver, K., 2021. Sn-modified TiO_2 Thin Film Photocatalysts Prepared by Lowtemperature Sol-Gel Processing. Graduate School, University of Nova Gorica.
- Mazierski, P., Mikolajczyk, A., Grzyb, T., Caicedo, P. N. A., Wei, Z., Kowalska, E., Pinto, H. P., Zaleska-Medynska, A., Nadolna, J. 2020. On The Excitation Mechanism of Visible Responsible Er- TiO_2 System Proved by Experimental and Theoretical Investigations for Boosting Photocatalytic Activity. *Applied Surface Science*, 527.
- Mehmood, U., 2015. Development of New Dye Sensitized Materials for Solar Cell Applications. PHD Thesis, King Fahd University of Petroleum & Minerals, Dhahran, Saudi Arabia.
- Mensah-Darkwa, K., Agyemang, F. O., Yeboah, D., Akromah, S., 2021. Dye-sensitized Solar Cells Based on Graphene Oxide and Natural Plant Dye Extract. *Materials Today: Proceedings*, 38, 514–521.
- Mohammadnejad, S., Mohammadi, M. R., Ghartavol, H. M., Askari, M. 2024. Lithium-Functionalized Graphene Oxide With A Low Load of Pt As an Efficient Counter Electrode for Dye-Sensitized Solar Cells. *Journal of Applied Electrochemistry*, 54(2), 275–287.
- Mohammed, A. H. M., Park, J., Ozturk, A., 2018. Synthesis of Photocatalytic Titanium Dioxide Nanopowders Using Different Acid Catalysts. *International Journal of Mechanical and Production Engineering*, 6(10), 2320-2092.
- Mousa, M. A., Khairy, M., Mohamed, H. M. 2018. Dye-Sensitized Solar Cells Based on an N-Doped TiO_2 and TiO_2 -Graphene Composite Electrode. *Journal of Electronic Materials*, 47(10), 6241–6250.
- Mulvaney, S. P., Keating, C. D. 2000. Raman SPCEtroscopy. In *Analytical Chemistry*. 72.
- Mustaffa, N., Rahman, M. Y. A., Umar, A. A. 2020. Dye-sensitized Solar Cell Utilizing Silver Doped Reduced Graphene Oxide Films Counter Electrode: Influence of Annealing Temperature on Its Performance. *Arabian Journal of Chemistry*, 13(1), 3383–3390.
- Mutlu, S., 2016. Biyo-Malzeme Duyarlı Güneş Pili. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi, Karaman.
- Nagavolu, C., Susmitha, K., Raghavender, M., Giribabu, L., Bhanu Sankara Rao, K., Smith, C. T. G., Mills, C. A., Silva, S. R. P., Srikanth, V. V. S. S. 2016. Pt-Free Spray Coated Reduced Graphene Oxide Counter Electrodes for Dye Sensitized Solar Cells. *Solar Energy*, 137, 143–147.
- Nandi, R., Sinha, S., Heo, J., Kim, S. H., Nandi, D. K. 2019. Recent Progress in Graphene Research for the Solar Cell Application. In *Carbon Nanostructures*, 81–111.

- Ngidi, N. P. D., Muchuweni, E., Nyamori, V. O. 2022. Synthesis and Characterisation of Heteroatom-Doped Reduced Graphene Oxide/Bismuth Oxide Nanocomposites and Their Application as Photoanodes in DSSCs. *RSC Advances*, 12(4), 2462–2472.
- Nguyen, P. T., Lam, B. X. T., Andersen, A. R., Hansen, P. E., Lund, T., 2011. Photovoltaic Performance and Characteristics of Dye-Sensitized Solar Cells Prepared with The N719 Thermal Degradation Products [Ru(LH)₂(NCS)(4- tert-butylpyridine)][N(Bu)₄] and [Ru(LH)₂(NCS)(1- methylbenzimidazole)][N(Bu)₄]. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 16, 2533–2539.
- Noberi, C., 2017. Farklı Uygulama Alanları İçin Nano Boyutta Bor Esaslı Malzemelerin Sentez ve Karakterizasyonu. Doktora tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- O'Regan B, Grätzel M. A., 1991. Low-cost, High-Efficiency Solar-Cell Based on Dyesensitized Colloidal TiO₂ Films. *Nature*, 40(353), 737-739.
- Oviedo, A. M., Truong Thi, H., Van, Q. C., Nguyen, H. H. 2023. Physicochemical Properties of Fe-Doped TiO₂ and The Application in Dye-Sensitized Solar Cells. *Optical Materials*, 137.
- Önen, T., 2016. Yeni Türdeki Jellerin Boya Duyarlı Güneş Pillerinde Kullanılması. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bozok Üniversitesi, Yozgat.
- Örnek, O., 2012. İletken Polimer Tabanlı Hibrit Güneş Pili Üretimi ve Karakterizasyonu. Doktora Tezi, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Gebze.
- Panneer, N. K., Venkatraman, C., Bachan, N., Wilson, J. J., Edwin, M. A., Jesudasan, A. R., Joseph, M. S. 2023. Ecofriendly Sol-Gel-Derived Dye-Sensitized Solar Cells With Aluminium-Doped Tin Oxide Photoanode. *Environmental Science and Pollution Research*, 30(21), 60524–60537.
- Paramitha, T., Munika1, D. A., Saputra, D. R., Nisa, S. S., Purwanto, A., Supriyanto, A., Widiyandari, H., Aliwarga, H. K., 2024. Application of Rice Husk as A Carbon Source for Substitution of Sensitizer and Counter Electrode Material in Dye-Sensitized Solar Cells. 14th International Symposium on Modern Optics and Its Applications, 2696.
- Park, K., Zhang, Q., Myers, D., Cao, G. 2013. Charge Transport Properties in TiO₂ Network With Different Particle Sizes for Dye Sensitized Solar Cells. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 5(3), 1044–1052.
- Pasche, A., 2015. Doping Plasmon-Enhanced TiO₂ with Zirconia To Improve Solar Energy Harvesting In Dye-Sensitized Solar Cells. MS Thesis, The University of Western Ontario, London, Ontario, Canada.
- Patni, N., G. Pillai, S., Sharma, P. 2020. Effect of Using Betalain, Anthocyanin and Chlorophyll Dyes Together as A Sensitizer on Enhancing The Efficiency of Dye-Sensitized Solar Cell. *International Journal of Energy Research*, 44(13), 10846–10859.
- Paušová, Š., Kment, Š., Zlámál, M., Baudys, M., Hubička, Z., Krýsa, J. 2017. Transparent Nanotubular TiO₂ Photoanodes Grown Directly on FTO Substrates. *Molecules*, 22(5).
- Potara, M., Suarasan, S., Craciun, A. M., Focsan, M., Hada, A. M., Astilean, S. 2022. Probing Polyvinylpyrrolidone-Passivated Graphene Oxide Nanoflakes As Contrast Agents Inside Tissue-Like Phantoms Via Multimodal Confocal Microscopy. *Talanta*, 247.
- Pujiarti, H., Hidayet R., Wulandari, P., 2019. Enhanced Efficiency in Dye-Sensitized Solar Cell by Localized Surface Plasmon Resonance Effect of Gold Nanoparticles. *Journal of Nonlinear Optical Physics & Materials*, 28(3).

- Qi, P., Cong, Y., Yu, L., Ge, X., Hao, C., Wang, F., Yang, Z., Zhan, J., He, L. 2023. Research on the Progress of Ce^{3+} , Tb^{3+} Co-Activated Phosphate Luminescent Materials Prepared by Hydrothermal Method. *Journal of Physics: Conference Series*, 2430(1).
- Qiu, L., Zhang, H., Wang, W., Chen, Y., Wang, R. 2014. Effects of Hydrazine Hydrate Treatment on the Performance of Reduced graphene Oxide Film as Counter Electrode in Dye-Sensitized Solar Cells. *Applied Surface Science*, 319(1), 339–343.
- Rahman, M. Y. A., Ahmadipour, M., 2024. Platinum-free Materials as Cathode for Dye-Sensitized Solar Cells: A Brief Review. *Bull. Mater. Sci*, 47:45.
- Rahman, M. Y. A., Sulaiman, A. S., Umar, A. A. 2018a. Effect of Annealing Temperature of Gold Doped Reduced Graphene Oxide Counter Electrode on the Performance of Dye-Sensitized Solar Cell. *International Journal of Electrochemical Science*, 13, 5620–5629.
- Rahman, M. Y. A., Sulaiman, A. S., Umar, A. A. 2018b. Dye-sensitized Solar Cell Utilizing Gold Doped Reduced Graphene Oxide Films Counter Electrode. *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, 21(2), 113–117.
- Rahman, M. Y. A., Sulaiman, A. S., Umar, A. A., Salleh, M. M. 2017. Dye-sensitized Solar Cell (DSSC) Utilizing Reduced Graphene Oxide (rGO) films Counter Electrode: Effect Of Graphene Oxide (GO) Content. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 1674–1678.
- Rahman, S., Haleem, A., Siddiq, M., Hussain, M. K., Qamar, S., Hameed, S., Waris, M. 2023. Research on Dye Sensitized Solar Cells: Recent Advancement toward the Various Constituents of Dye Sensitized Solar Cells for Efficiency Enhancement and Future ProsPCETs. In *RSC Advances*, Royal Society of Chemistry, 13, 19508–19529
- Rais, A., Warti, Y. 2022. Analysis of DSSC (dye sensitized solar cell) and Characterization of ZnO-TiO_2 Semiconductor Using Method Sol-Gel as A Material Solar Cell. *Journal of Physics: Conference Series*, 2193(1).
- Ramakrishnan, V. M., Muthukumarasamy, N., Balraju, P., Pitchaiya, S., Velauthapillai, D., Pugazhendhi, A., 2020. Transformation of TiO_2 Nanoparticles to Nanotubes by Simple Solvothermal Route and Its Performance As Dye-Sensitized Solar Cell (DSSC) Photoanode. *International journal of hydrogen energy*. 45, 15441-15452.
- Ramelan, A. H., Wahyuningsih, S., Rosyida, N. A., Supriyanto, E., Saputro, S., Hanif, Q. A., Rinawati, L. 2016. Anthocyanin Extracted from Hibiscus (*Hibiscus rosa sinensis* L.) as a Photosensitizer on Nanostructured- TiO_2 Dye Sensitized Solar Cells. *AIP Conference Proceedings*, 1710.
- Ramos-Hernández, R., Pérez-Gutiérrez, E., Calvo, F. D., Beristain, M. F., Cerón, M., Percino, M. J. 2023. Solvent Effect on Small-Molecule Thin Film Formation Deposited Using the Doctor Blade Technique. *Coatings*, 13(2).
- Ren, R., Wen, Z., Cui, S., Hou, Y., Guo, X., Chen, J. 2015. Controllable Synthesis and Tunable Photocatalytic Properties Of Ti^{3+} -Doped TiO_2 . *Scientific Reports*, 5.
- Ren, Y., Han, Y., Li, Z., Liu, X., Zhu, S., Liang, Y., Yeung, K. W. K., Wu, S. 2020. Ce and Er Co-doped TiO_2 for Rapid Bacteria- Killing Using Visible Light. *Bioactive Materials*, 5(2), 201–209.
- Richhariya, G., Kumar, A. 2018. Fabrication and Characterization of Mixed Dye: Natural and Synthetic Organic Dye. *Optical Materials*, 79, 296–301.
- Richhariya, G., Kumar, A., Tekasakul, P., Gupta, B. 2017. Natural Dyes for Dye Sensitized Solar Cell: A Review. In *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 69, 05–718.
- Roose, B., Pathak, S., Steiner, U. 2015. Doping of TiO_2 for Sensitized Solar Cells. In *Chemical*

- Rui, L., Yingjie, Q., Yingjin, S., Kehan, S., Chuan, L. 2018. Enhanced Efficiency of Dye-sensitized Solar Cells Using rGO@TiO₂ Nanotube Hybrids. *Chem. Res. Chin. Univ.*, 34(2), 269–273.
- Sadikin, S. N., Rahman, M. Y. A., Umar, A. A., Aziz, T. H. T. 2019. Improvement of Dye-Sensitized Solar Cell Performance by Utilizing Graphene-Coated TiO₂ Films Photoanode. *Superlattices and Microstructures*, 128, 92–98.
- Saini, P., Sharma, B., Singh, M., Tandon, R. P., Singh, S. P., Mahapatro, A. K. 2019. Electrical Properties of Self Sustained Layer of Graphene Oxide and Polyvinylpyridine Composite. *Integrated Ferroelectrics*, 202(1), 197–203.
- Sakthivel, T., Ashok Kumar, K., Ramanathan, R., Senthilselvan, J., Jagannathan, K. 2017. Silver doped TiO₂ Nano Crystallites for Dye-Sensitized Solar cell (DSSC) Applications. *Materials Research Express*, 4(12).
- Salleh, S. A., Rahman, M. Y. A., Aziz, T. H. T. 2022. Dye-sensitized Solar Cell Using Nickel Sulfide-Reduced Graphene Oxide Counter Electrode: Effect of Sulphur Content. *Inorganic Chemistry Communications*, 135.
- Salleh, S. A., Rahman, M. Y. A., Yumni, Z., Aziz, T. H. T. 2020. Nickel Sulphide-Reduced Graphene Oxide Composites as Counter Electrode for Dye-Sensitized Solar Cells: Influence of Nickel Chloride Concentration. *Arabian Journal of Chemistry*, 13(4), 5191–5197.
- Santhi, K., Ponnusamy, S., Harish, S., Navaneethan, M. 2022. A Facile Synthesis of Zn-doped TiO₂ Nanostructures for Enhanced Photocatalytic Performance. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 33(12), 9798–9813
- Santos, L. M., Machado, W. A., França, M. D., Borges, K. A., Paniago, R. M., Patrocínio, A. O. T., Machado, A. E. H. 2015. Structural Characterization of Ag-doped TiO₂ with Enhanced Photocatalytic Activity. *RSC Advances*, 5(125), 103752–103759.
- Sarıca, H., 2013. Farklı Morfolojilerde Cdo ve Zno Elektrodların Sentez, Karakterizasyonu ve Organik Boya Esaslı Güneş Pillerinde Uygulamaları. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ege Üniversitesi, İzmir.
- Sarker, S., Lee, K. S., Seo, H. W., Jin, Y. K., Kim, D. M. 2017. Reduced Graphene Oxide for Pt-Free Counter Electrodes of Dye-Sensitized Solar Cells. *Solar Energy*, 158, 42–48.
- Sarkın, A.S., 2022. Fotovoltaik Panellerde Verim Artırıcı Nano Yapılı Kaplamalar. Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Marmara Üniversitesi, İstanbul.
- Seçkin, E., 2010. Titanyum Anodizasyonu Yöntemi ile Boyar Maddeli Güneş Pili Hücresi Üretilmesi ve Verim Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul Teknik Üniversitesi.
- Sedik, A., Ferrara, A. M., Carapeto, A. P., Bellal, B., Trari, M., Outemzabet, R. 2017. Characterization of TiO₂ Films Obtained by A Wet Chemical Process. *Journal of Electrical Engineering*, 68(7), 31–36.
- Sekaran, P. D., Marimuthu, R. 2024. An Extensive Analysis of Dye-Sensitized Solar Cell (DSSC). *Brazilian Journal of Physics*, 54(1).
- Sen, A., Putra, M. H., Biswas, A. K., Behera, A. K., Groß, A. 2023. Insight on the Choice of Sensitizers/Dyes for Dye Sensitized Solar Cells: A Review. In *Dyes and Pigments*, 213.
- Shah, N., Shah, A. A., Leung, P. K., Khan, S., Sun, K., Zhu, X., Liao, Q. 2023. A Review of Third Generation Solar Cells. In *Processes*, 11.

- Shalan, A. E., Rashad, M. M., Yu, Y., Lira-Cantú, M., Abdel-Mottaleb, M. S. A. 2013. Controlling The Microstructure and Properties of Titania Nanopowders for High Efficiency Dye Sensitized Solar Cells. *Electrochimica Acta*, 89, 469–478.
- Shalini, S., Balasundara Prabhu, R., Prasanna, S., Mallick, T. K., Senthilarasu, S. 2015. Review on Natural Dye Sensitized Solar Cells: Operation, Materials and Methods. In *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 51, 1306-1325.
- Shen, T., Shen, Y., Ma, X., Gao, W., Cao, M., Gu, F., Wang, L. 2013. Preparation of Graphene Films and Their Applications in Dye-Sensitized Solar Cells. *Key Engineering Materials*, 538, 332–336.
- Siddick, S. Z., Lai, C. W., Juan, J. C. 2018. An Investigation of The Dye-Sensitized Solar Cell Performance Using Graphene-Titania (Trgo) Photoanode with Conventional Dye and Natural Green Chlorophyll Dye. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 74, 267–276.
- Sikder, A., Ghann, W., Jani, M. R., Islam, M. T., Ahmed, S., Rahman, M. M., Patwary, M. A. M., Kazi, M., Islam, J., Chowdhury, F. I., Yousuf, M. A., Rabbani, M. M., Shariare, M. H., Uddin, J. 2023. Characterization and Comparison of DSSCs Fabricated with Black Natural Dyes Extracted from Jamun, Black Plum, and Blackberry. *Energies*, 16(20).
- Sikhwivhilu, L. M., Sinha Ray, S., Coville, N. J. 2009. Influence of Bases on Hydrothermal Synthesis of Titanate Nanostructures. *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, 94(4), 963–973.
- Singh, S. V., Kumar, M. P., Anantharaj, S., Mukherjee, B., Kundu, S., Pal, B. N. 2020. Direct Evidence of an Efficient Plasmon-Induced Hot-Electron Transfer at an in Situ Grown Ag/TiO₂ Interface for Highly Enhanced Solar H₂ Generation. *ACS Applied Energy Materials*, 3(2), 1821–1830.
- Siraj, K., Khaleeq-Ur-Rahman, M., Hussain, S. I., Rafique, M. S., Anjum, S. 2011. Effect of Deposition Temperature on Structural, Surface, Optical and Magnetic Properties of Pulsed Laser Deposited Al-Doped CdO Thin Films. *Journal of Alloys and Compounds*, 509(24), 6756–6762.
- Sompalli, N. K., Das, A., Syamal De, S., Mohan, A. M., Deivasigamani, P. 2020. Mesoporous Monolith Designs of Mixed Phased Titania Codoped Sm³⁺/Er³⁺ Composites: A Super Responsive Visible Light Photocatalysts for Organic Pollutant Clean-Up. *Applied Surface Science*, 504.
- Sönmez, M., 2018. Ono, Onno Tipi İmin Bileşikleri – Heteronükleer Komplekslerinin Sentezi ve Fotovoltaik Özelliklerinin Belirlenmesi. Doktora tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara Üniversitesi, Ankara.
- Spanggaard, H., Krebs, F. C. 2004. A Brief History of The Development of Organic and Polymeric Photovoltaics. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 83(2–3), 125–146.
- Spinelli, G., Freitag, M., Benesperi, I. 2023. What is Necessary to Fill the Technological Gap to Design Sustainable Dye-Sensitized Solar Cells? In *Sustainable Energy and Fuels*, Royal Society of Chemistry, 7 (916), 916-927.
- Stephen, H. C., 2021. Chemical Vapor Deposition of Transparent Conducting Oxide Nanostructures on Various Substrates for Solar Cell Applications. MS Thesis, Sam Houston State University, Huntsville, Texas.
- Strange, E. B., 2022. Integration of Silica-based Materials Within a Dye-Sensitized Solar Cell. MS Thesis, University of Central Oklahoma, Edmond, Oklahoma.
- Su, R., 2019. Molecular Engineering of Ruthenium-based Sensitizers and Metal-Free Organic

Sensitizers with Panchromatic Chromophores for Highly Efficient Dye-Sensitized Solar Cells. PHD Thesis, North Carolina State University, Raleigh.

- Szkoda, M., Lisowska-Oleksiak, A., Grochowska, K., Skowroński, Ł., Karczewski, J., Siuzdak, K. 2016. Semi-transparent Ordered TiO₂ nanostructures Prepared by Anodization of Titanium Thin Films Deposited onto the FTO Substrate. *Applied Surface Science*, 381, 36–41.
- Şen, B., 2022. Perovskit Sentezi, Perovskit ve Boya Duyarlı Güneş Hücresi Üretimi ve Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ege Üniversitesi, İzmir.
- Şenel, M., 2022. Nb Katkılı TiO₂ İnce Filmlerin Üretilmesi ve Boya Duyarlı Güneş Hücrelerine Uygulanması. Doktora Tezi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Eskişehir Teknik Üniversitesi, Eskişehir.
- Tahir, D., Abidin, R. H., Gareso, P. L. 2019. High Efficiency Dye Sensitized Solar Cell from Tectona Grandis and red Crysanthemum Morifolium as a Sensitizer. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 279(1).
- Tang, Y. X., Tao, J., Zhang, Y. Y., Wu, T., Tao, H. J., Bao, Z. G. 2008. Preparation and Characterization of TiO₂ Nanotube Arrays via Anodization of Titanium Films Deposited on FTO Conducting Glass at Room Temperature. *Wuli Huaxue Xuebao/ Acta Physico - Chimica Sinica*, 24(12), 2191–2197.
- Tasić, N., Stanojević, Z. M., Branković, Z., Žunić, M., Lačnjevac, U., Gilić, M., Novaković, T., Branković, G. 2018. Mesoporous TiO₂ Spheres as A Photoanodic Material in Dye-Sensitized Solar Cells. *Processing and Application of Ceramics*, 12(4), 374–382.
- Taş, M., 2018. Polimer Esaslı Güneş Pili Uygulamaları İçin Grafen İçeren Nanokompozit Elektrotların Geliştirilmesi. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa Teknik Üniversitesi, Bursa.
- Taya, S., Saleh, H., Taya, S. A., El-Agez, T. M., Al-Mogiar, H. A., Ghamri, H. S., Abdel-Latif, M. S. 2016. Solar Cells Sensitized with the Extracts of Hibiscus Sabdariffa and Rosa Damascena Flowers Organic Light Emitting Diode View Project Solar Cells Sensitized with the Extracts of Hibiscus Sabdariffa and Rosa Damascena Flowers, 6.
- Teesetsopon, P., Kumar, S., Dutta, J., 2012. Photoelectrode Optimization of Zinc Oxide Nanoparticle Based Dye-Sensitized Solar Cell by Thermal Treatment. *International Journal of Electrochemical Science*, 7, 4988-4999.
- Thulasi, S., Arunprasad, V., Karthik, P. S., Elatharasan, G., Senthil, P., Rajamanickam, A. T. 2023. Design and Fabrication of High Performance Photoanode of Fe₂(MoO₄)₃/rGO Hybrid Composites for Triiodide Reduction in Dye-Sensitized Solar Cells. *Journal of Cluster Science*, 34(1), 349–357.
- Toor, R. A., Sayyad, M. H., Nasr, N., Sajjad, S., Shah, S. A. A., Manzoor, T., 2016. Efficiency Enhancement of Dye Sensitized Solar Cells with a Low Cost Co-Adsorbant in N719 Dye. *International Journal of Sustainable Energy and Environmental Research*, 5(4), 46–50.
- Tran, T., 2024. Ion-Beam-Assisted Deposition of Transparent Conductive Thin Films: On The Way Toward Replacing Indium Tin Oxide. PHD Thesis, Michigan State University.
- Tutar. Ö. F., 2019. Phylotacca Americana Bitkisinden Elde Edilen Pigmentlerin Boya Duyarlı Güneş Pillerinde Kullanımlarının İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya Üniversitesi, Sakarya.
- Uğur, A., 2021. Metal Katkılı TiO₂ Bileşenli Boya Duyarlı Güneş Hücrelerinin (DSSCs) Üretimi ve Parametrelerinin Belirlenmesi. Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Van

- Ulusoy, T.K., 2015. Development of Photoanodes for Performance Enhanced Dye Sensitized Solar Cells. MS Thesis, Bilkent University.
- Uzal, T. E., 2019. TiO₂/ZnO Çift Katmanlı Yapıların Yapısal, Optik ve Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Necmettin Erbakan Üniversitesi, Konya.
- Ünlü, B., 2017. Boya Duyarlı Güneş Pilleri İçin Ditizon Metal Kompleks Boyalar Geliştirilmesi. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya Üniversitesi, Sakarya.
- Ürper, O., 2014. Tek Duvarlı Karbon Nanotüplerin Organik Güneş Pillerinde Elektrot Malzemesi Olarak Kullanılması. Yüksek Lisans Tezi, Enerji Enstitüsü, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- Wang, D., 2017. Food Dyes Based Dye-Sensitized Solar Cells. MS Thesis, Michigan Technological University.
- Wang, H., 2013. Synthesis of Graphene and Its Applications for Dye Sensitized Solar Cells. PHD Thesis, Michigan Technological University.
- Wang, H., Liang, W., Zhang, W., Zhou, D. 2017. Photoelectric Performance of TiO₂ Nanotube Array Film of Highly Transparent vs Nontransparent on FTO Glass. Materials Science in Semiconductor Processing, 71, 50–53.
- Wang, J., Lin, Z. 2012. Dye-sensitized TiO₂ Nanotube Solar Cells: Rational Structural and Surface Engineering on TiO₂ Nanotubes. In Chemistry - An Asian Journal, 7, 2754-2762.
- Wang, J., Wang, H., Li, H., Wu, J. 2013. Synthesis and Characterization of TiO₂ Nanotube Film on Fluorine-Doped Tin Oxide Glass. Thin Solid Films, 544, 276–280.
- Wang, L., Qi, T., Wang, J., Zhang, S., Xiao, H., Ma, Y. 2018. Uniform Dispersion of Cobalt Nanoparticles over Nonporous TiO₂ with Low Activation Energy for Magnesium Sulfate Recovery in A Novel Magnesia-Based Desulfurization Process. Journal of Hazardous Materials, 342, 579–588.
- Wanwong, S., Sangkhun, W., Wootthikanokkhan, J., 2018. The Effect of Co-Sensitization Methods Between N719 and Boron Dipyrromethene Triads on Dyesensitized Solar Cell Performance. RSC Adv., 8.
- Xie, F., Wang, J., Li, Y., Dou, J., Wei, M. 2019. One-Step Synthesis of Hierarchical SnO₂/TiO₂ Composite Hollow Microspheres as an Efficient Scattering Layer for Dye-Sensitized Solar Cells. Electrochimica Acta, 296, 142–148.
- Yadav, S. C., Sharma, A., Devan, R. S., Shirage, P. M. 2022. Role of Different Counter Electrodes on Performance of TiO₂ Based Dye-Sensitized Solar Cell (DSSC) Fabricated With Dye Extracted From Hibiscus Sabdariffa As Sensitizer. Optical Materials, 124.
- Yalçın, G., 2021. TiO₂ Yüzeyine Sn, Ca, Mg ve Al Atomlarının Eklenmesi İle Oluşturulan Kristal Yapıların Boya Duyarlı Güneş Hücrelerine Uygunluklarının Yoğunluk Fonksiyon Teorisi Kullanılarak İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Adıyaman Üniversitesi, Adıyaman.
- Yathisha, R. O., Arthoba Nayaka, Y. 2018. Structural, Optical and Electrical Properties Of Zinc Incorporated Copper Oxide Nanoparticles: Doping Effect of Zn. Journal of Materials Science, 53(1), 678–691.
- Yavarzadeh, M., Nasirpouri, F., Foruzin, L. J., Pourandarjani, A. 2024. Photocurrent Response

- Loss of Dye Sensitized Solar Cells Owing to Top Surface Nanograss Growth and Bundling of Anodic TiO₂ Nanotubes. *Heliyon*, 10(2).
- Yavuz, Ç., 2022. Yarı İletken Nanomateryallerin Fotokatalitik- Elektrokimyasal Hidrojen Üretiminde ve Boya Duyarlı Güneş Hücrelerinde Kullanımı. Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ege Üniversitesi, İzmir.
- Yıldırım, F.N., 2024. Türkiye’de ‘Boya Duyarlı Güneş Pili’ Konusunda Yapılmış Tezlerin Derlemesi. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi.
- Yıldız, F., 2023. Nano Yapılı CuO ve Cu₂O Geçiş Metal Oksitlerin Görünür Bölgede Fotodedektör Uygulaması. Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Atatürk Üniversitesi. Erzurum.
- Yılmaz, G., 2022. Katkılı ZnO’nun Fotokatalitik Performansı ve Boya Duyarlı Güneş Hücresinde Fotoanod Olarak Uygulaması. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ege Üniversitesi, İzmir.
- Yin, Z., Zhu, J., He, Q., Cao, X., Tan, C., Chen, H., Yan, Q., Zhang, H. 2014. Graphene-Based Materials for Solar Cell Applications. In *Advanced Energy Materials*, 4.
- Yu, X., Lin, D., Li, P., Su, Z. 2017. Recent Advances in the Synthesis and Energy Applications Of TiO₂-Graphene Nanohybrids. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 172, 252–269.
- Yuan, Z. S., Wu, T. C., Yang, J. K., Tsai, J. K. Meen, T. H. 2024. Impact of Various Solvents on Extraction of Anthocyanins from Blueberry for Use in Dye-sensitized Solar Cells. *Sensors and Materials*, 36(3), 1179–1186.
- Yuanhao, W., 2011. Novel-structure Dye-sensitized Solar Cells Based on Highly Ordered Titania Nanotube Arrays. PHD Thesis, The Hong Kong Polytechnic University.
- Zhang, H., Wang, W., Liu, H., Wang, R., Chen, Y., Wang, Z. 2014. Effects of TiO₂ Film Thickness on Photovoltaic Properties of Dye-Sensitized Solar Cell and Its Enhanced Performance by Graphene Combination. *Materials Research Bulletin*, 49(1), 126–131.
- Zhang, J., Liu, Z., Zhang, L., Ma, J., Sun, D., Zhang, D., Liu, J., Bai, H., Wang, B. 2021. Preparation of Polyvinylpyrrolidone/Graphene Oxide/Epoxy Resin Composite Coatings and The Study on Their Anticorrosion Performance. *Journal of Applied Polymer Science*, 138(25).
- Zhang, J., Xu, L. J., Zhu, Z. Q., Liu, Q. J. 2015. Synthesis and Properties of (Yb, N)-TiO₂ Photocatalyst for Degradation of Methylene Blue (MB) under Visible Light Irradiation. *Materials Research Bulletin*, 70, 358–364.
- Zhang, L., Li, X., Wang, M., He, Y., Chai, L., Huang, J., Wang, H., Wu, X., Lai, Y. 2016. Highly Flexible and Porous Nanoparticle-Loaded Films for Dye Removal by Graphene Oxide-Fungus Interaction. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 8(50), 34638–34647.
- Zhang, Z., Li, D., Shi, W., Liu, Y., Zhang, Y., Liu, Y., Gao, H., Mao, Y. 2018. A New Up-conversion Material of Ho³⁺-Yb³⁺-Mg²⁺ Tri-doped TiO₂ and Its Applications to Perovskite Solar Cells. *Nanoscale Research Letters*, 13.
- Zhu, X., Xu, H., Yao, Y., Liu, H., Wang, J., Pu, Y., Feng, W., Chen, S. 2019. Effects of Ag⁰-Modification and Fe³⁺-Doping on the Structural, Optical and Photocatalytic Properties of TiO₂. *RSC Advances*, 9(68), 40003–40012.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler
Adı Soyadı: Berrak ÇALIŞKAN
Doğum tarihi:
Doğum Yeri:
Uyruğu:
Adres:
Tel:
E-mail:
Eğitim
Lise:
Lisans:
Yüksek lisans:
Doktora:
Yabancı Dil Bilgisi
Üye Olunan Mesleki Kuruluşlar
Tezden Üretilmiş Yayınlar