

**BİYOFLORESANS MALZEME ESASLI BOYA-
DUYARLI GÜNEŞ HÜCRELERİNİN
GELİŞTİRİLMESİ**

HanifeARSLAN

Yüksek Lisans Tezi

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Prof. Dr. Savaş SÖNMEZOĞLU

Aralık-2018

**T.C.
KARAMANOĞLU MEHMETBEY ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BİYOFLORESANS MALZEME ESASLI
BOYA-DUYARLI GÜNEŞ HÜCRELERİNİN GELİŞTİRİLMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Hanife ARSLAN**

Ana Bilim Dalı: Metalurji ve Malzeme Mühendisliği

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Savaş SÖNMEZOĞLU

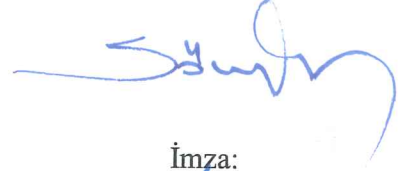
KARAMAN 2018

TEZ ONAYI

Hanife ARSLAN tarafından hazırlanan “**Biyofloresans Malzeme Esash Boya-Duyarlı Güneş Hücrelerinin Geliştirilmesi**” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Ana Bilim Dalı’nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman:

(Prof. Dr. Savaş SÖNMEZOĞLU)



Jüri Üyeleri:

Doç. Dr. Faruk ÖZEL

İmza:



Doç. Dr. Sabriye AÇIKGÖZ



Dr. Öğr. Üyesi Mücahit YILMAZ



Dr. Öğr. Üyesi Yakup ULUSU



Tez Savunma Tarihi: 20 / 12 / 2018

Yukarıdaki sonucu onaylarım



Doç. Dr. Kamil ARI
Enstitü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu tezin yazılmasında bilimsel ahlak kurallarına uyulduğunu, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezin içerdığı yenilik ve sonuçların başka bir yerden alınmadığını, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, tezin herhangi bir kısmının bu üniversite veya başka bir üniversitedeki başka bir tez çalışması olarak sunulmadığını beyan ederim.



(İmza)

Hanife ARSLAN

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

BİYOFLÖRESANS MALZEME ESASLI BOYA-DUYARLI GÜNEŞ HÜCRELERİNİN GELİŞTİRİLMESİ

Hanife ARSLAN

Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Ana Bilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Savaş SÖNMEZOĞLU

Aralık, 2018, 87 sayfa

Tez çalışmasında, yeşil floresans protein (GFP) ve onun farklı renklerdeki; cyan/turkuaz (Aquamarine), mavi (BFP₂), kırmızı (mCherry), uzak-kırmızı (RFP675), safir/mavi (sapphire), sarı (YFP) floresans protein türevlerinin ekspresyon, indüksiyon ve saflaştırma işlemlerinden sonra UV-Vis spektroskopisi ve SDS-PAGE (Sodyum dodesil sülfat poliakrilamit jel elektroforezi) cihazları ile nitel ve nicel analizleri yapılmıştır. Soğurum ve uyarılma değerlerinden güneş ışığı spektrumundaki görünür ışığın (300-700 nm) tüm proteinler tarafından soğurulabileceği tespit edilmiş, böylece bu proteinlerin boya duyarlı güneş hücrelerinde (BDGH) duyarlaştırıcı boya olarak kullanılabilme potansiyelinin olduğu anlaşılmıştır. Ardından, sentezlenen bu floresans proteinler ve karışımları (iki veya daha fazla proteinin bir araya getirilmesi) BDGH'lerde yaygın bir şekilde boyar madde olarak kullanılan Rutenyum (Ru) metal katkılı sentetik boyaların (N719) yerine kullanılmışlardır. Üretilen BDGH'lerin akım yoğunluğu-gerilim (J-V), gelen fotonu akıma dönüştürme verimi (IPCE), açık devre voltaj bozunumu (OCVD), empedans spektroskopisi (EIS) ölçümleri yapılarak fotovoltaiik karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir. GFP duyarlı BDGH'lerde en yüksek güneş hücresi dönüşüm verimliliği (η) (%0,108) ve açık devre akım yoğunluğu (J_{sc}) (0,323 mA/cm²) değerleri elde edilmiştir. Bu sonuçlardan, GFP boyaların diğer varyantlarına kıyasla yarı iletken oksit tabaka yüzeyine daha verimli tutunabildiği yorumlanmıştır. Benzer şekilde IPCE ve OCVD ölçümlerinden de en iyi sonuçlar GFP duyarlı BDGH'den elde edilmiştir. GFP ve türevlerinin karışım yapılarak duyarlaştırıcı olarak kullanıldığı hücrelerin fotovoltaiik özellikleri incelendiğinde bunların arasından GFP+Sapphire en yüksek J_{sc} (0,628 mA/cm²) ve η (%0,206) değerlerini göstermiştir. GFP molekülünün floresans özelliği sapphire moleküllerinin ışık soğurumunu artırarak bu numunedeki foto-akım değerinin daha yüksek çıkmasına neden olduğu düşünülmüştür. Tüm bunlara ek olarak, N719 boyası ile GFP+N719 ve GFP+Sapphire +N719 karışımları kullanılarak BDGH'ler üretilmiş ve J-V, IPCE, OCVD analiz sonuçlarından en yüksek güneş hücresi performansını GFP+Sapphire+N719 duyarlı hücre göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: GFP ve varyantları, biyo-flüoresans proteinler, boya-duyarlı güneş hücreleri.

ABSTRACT

Ms Thesis

DEVELOPMENT OF BIOFLUORESCENCE MATERIAL BASED DYE-SENSITIZED SOLAR CELLS

HanifeARSLAN

**Karamanoğlu Mehmetbey University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Metallurgical and Materials Engineering**

Supervisor: Prof. Dr. Savaş SÖNMEZOĞLU

December, 2018, 87 pages

In this thesis study, after expression, induction and purification of green fluorescent protein (GFP) and its different colors fluorescence protein derivatives such as cyan / turquoise (Aquamarine), blue (BFP₂), red (mCherry), far-red (RFP675), sapphire / blue (sapphire), yellow (YFP) were subjected to qualitative and quantitative analysis by UV-Vis spectroscopy and SDS-PAGE (Sodium dodecyl sulfate polyacrylamide gel electrophoresis) devices. From the absorbance and excitation values, it was found that the visible light in the sunlight spectrum (300-700 nm) could be absorbed by all proteins, so that these proteins had the potential to be used as sensitizing dye in dye-sensitized solar cells (DSSC). Subsequently, these synthesized fluorescent proteins and their mixtures (combining two or more proteins) were used in place of Ruthenium (Ru) metal doped synthetic dyes (N719), which are commonly used as sensitizers in DSSCs. The photovoltaic characterizations of the produced DSSCs were carried out by measuring the current density-voltage (J-V), incident photon conversion efficiency (IPCE), open circuit voltage decay (OCVD), impedance spectroscopy (EIS). The highest solar cell conversion efficiency (η) (0.108%) and open circuit current density (J_{SC}) (0.323 mA/cm²) were obtained in GFP sensitized DSSCs. These results indicate that GFP dyes can be more efficiently adhering on the surface of the semiconductor oxide layer compared to other variants. Similarly, the best results from IPCE and OCVD measurements were obtained from GFP-sensitized DSSCs. GFP+Sapphire showed the highest J_{SC} (0.628 mA/cm²) and η (0.206 %) values between the GFP and its derivatives as a sensitizer. The fluorescence property of the GFP molecule was thought to increase the light absorption of the sapphire molecules, resulting in a higher photo-current value in this sample. In addition to all these, DSSCs were produced using GFP+N719 and GFP+Sapphire+N719 mixtures with N719 dye and the highest solar cell performance from J-V, IPCE, OCVD analysis results showed GFP+ Sapphire+ N719 sensitized cells.

Keywords: GFP and variants, bio-fluorescent proteins, dye-sensitized solar cells.

ÖNSÖZ

Bu çalışmanın gerçekleştirilmesinde, değerli bilgilerini paylaşan, kendisine ne zaman danışılrsa zamanını ayırıp sabırla ve büyük bir ilgiyle faydalı olabilmek için elinden gelenin fazlasını sunan öğrencisi olmaktan onur duyduğum tez danışmanım sayın, Prof. Dr. Savaş SÖNMEZOĞLU' na teşekkürü bir borç bilirim.

Ayrıca proteinlerin üretim ve karakterizasyon çalışmalarında yardımcı olan bu konudaki tecrübelerini esirgemen sayın Prof. Dr. İsa GÖKÇE'ye ve Rızvan İMAMOĞLU'na teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar çalışmalarında, güneş pili yapımında ve karakterizasyonunda yardımcı olan Arş. Gör. Seçkin AKIN, Dr. Mahir GÜLEN, ve Uzm. Erdi AKMAN arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Tez çalışmamıza 114Z956 no'lu proje ile maddi destek sağlayan Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma kurumuna (TÜBİTAK) teşekkür ederim.

Son olarak bana güvenen, inanan ve bilimsel çalışmalarımı önemseyen CANIM AİLEME teşekkürü bir borç bilirim.



(İmza)

Hanife ARSLAN

Karaman-2018

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
ABSTRACT.....	ii
ÖNSÖZ	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ÇİZELGELER DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	ix
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI	6
2.1. Boya Duyarlı Güneş Hücreleri	6
2.1.1. BDGH Temel Bileşenleri.....	6
2.2. Floresans Proteinli Boyalar (GFP ve varyantları).....	13
2.2.1 GFP, Ds RED ve Varyantları.....	16
2.2.2. Ds Red ve mCherry.....	17
2.4. BDGH Çalışma Prensibi	20
2.4.1. BDGH 'de Elektron Transferi	21
2.4.2. BDGH 'de Verimlilik Parametreleri	23
2.5. GFP ve Varyantları ile Duyarlaştırılmış BDGH.....	24
3. MATERYAL VE METOT	30
3.1 GFP ve Varyantlarının Üretimi ve Optimizasyonu	30
3.1.1. Floresans Proteinlerin Soğurum ve Fotoluminesans Ölçümleri	33
3.2. TiO ₂ /Protein Etkileşim Özelliklerinin İyileştirilmesi Çalışmaları.....	33
3.2.1. TiO ₂ filmlerin GFP ile Duyarlaştırma İşlemi	36
3.2.2. Bağlayıcı Kimyasallar Kullanılarak Yapılan Kaplama Optimizasyonu	38
3.2.3. Proteinlerin Yapısında Organik Bileşik Kullanılarak Yapılan Optimizasyon	40
3.2.4. Uygun Konsantrasyon Miktar Tayini için Optimizasyon Çalışmaları	41
3.3. BDGH'lerin Üretilmesi ve Optimizasyonu	42
4. BULGULAR.....	46
4.1. Üretilen Floresans Proteinlerin Nitel ve Nicel Analizleri.....	46
4.1.1. UV-Vis Spektroskopisi ve Elektroforez ile Karakterizasyonu	46

4.1.2. Soğurma ve Fotolüminesans Özelliklerinin Belirlenmesi	47
4.2. TiO ₂ /Protein Etkileşimi Optimizasyon Çalışmalarının Değerlendirilmesi.....	52
4.2.1. Boya Tutunma Deneyi ve Elde Edilen Sonuçların Yorumlanması	52
4.2.2. Fotoindüklenmiş Elektron Transfer (Photoinduced Electron Transfer, PET) Ölçümleri	56
4.3. Üretilen BDGH 'lerin Fotovoltaik Karakterizasyonu.....	58
4.3.1. GFP ve Varyantları ile Duyarlaştırılmış BDGH'lerin J-V Karakterizasyonu	58
4.3.2. GFP ve Varyantları ile Duyarlaştırılan BDGH'lerin IPCE Karakterizasyonu	60
4.3.3. GFP ve Varyantları ile Duyarlaştırılan BDGH'lerin Açık Devre Voltaj Bozunumu Karakterizasyonu	60
4.3.4. GFP ve Varyantları ile Duyarlaştırılan BDGH'lerin Empedans Spektroskopisi Ölçümleri	62
4.3.5. GFP ve Varyantlarının Karıştırılmasıyla Duyarlaştırılan BDGH'lerin J-V Karakterizasyonu	63
4.3.6. GFP ve Varyantlarının Karıştırılmasıyla Duyarlaştırılan BDGH'lerin IPCE Karakterizasyonu	65
4.3.7. GFP ve Varyantlarının Karıştırılmasıyla Üretilen BDGH'lerin Açık Devre Voltaj Bozunumu Karakterizasyonu.....	66
4.3.8. GFP ve Varyantlarının Karıştırılmasıyla Duyarlaştırılan BDGH'lerin EIS Ölçümleri	66
4.3.9. N719, GFP/N719 ve GFP+Sapphire/N719 ile Duyarlaştırılan BDGH'lerin J-V Karakterizasyonu	67
4.3.10. N719, GFP/N719 ve GFP+Sapphire/N719 ile Duyarlaştırılan BDGH'lerin IPCE Karakterizasyonu	68
4.3.11. N719, GFP/N719 ve GFP+Sapphire/N719 ile Duyarlaştırılan BDGH'lerin Açık Devre Voltaj Bozunumu Karakterizasyonu	69
4.3.12. N719, GFP/N719 ve GFP+Sapphire/N719 ile Duyarlaştırılan BDGH'lerin EIS Ölçümleri	70
4.4. GFP ve GFP+Sapphire Karışımı ile Duyarlaştırılan BDGH'lerin Yaşam Ömrü (Stabilite) Karakterizasyonu	71
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	73
KAYNAKLAR	76
ÖZGEÇMİŞ	85

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
Çizelge 2.1. GFP varyantları ve özellikleri	16
Çizelge 3.1. Floresans proteinlerin sahip olduğu mutasyonlar	31
Çizelge 3.2. TiO ₂ /GFP arayüzey etkileşiminin optimizasyon çalışması analiz sonuçları	37
Çizelge 3.3. Karışım yapılan protein çözeltileri ve isimleri	44
Çizelge 4.1. Üretilen farklı floresans proteinlerin nicel analizi için gerekli olan molekül ağırlığı ve ekstinksiyon (molar oluşum) katsayıları	47
Çizelge 4.2. Saflaştırılan floresans proteinlerin soğurum, uyarılma ve emisyon değerleri	51
Çizelge 4.3. TiO ₂ /GFP arayüzey etkileşiminin optimizasyon çalışması analiz sonuçları	54
Çizelge 4.4. Numunelerin bozunum parametreleri ve elektron transfer oranları. 1τ ve 2τ: Farklı fit bölgelerinden hesaplanan yaşamömrüleri, <<τ: Ortalama yaşamömrü, kET: Elektron transfer oranı	58
Çizelge 4.5. GFP ve varyantları ile duyarlaştırılmış BDGH'lerin fotovoltaiik parametreleri	59
Çizelge 4.6. GFP ve varyantları ile duyarlaştırılmış BDGH 'lerin EIS eğrilerinden elde edilen elektrokimyasal kinetikler	63
Çizelge 4.7. GFP ve varyantlarının karışımları ile duyarlaştırılmış BDGH'lerin fotovoltaiik parametreleri.....	65
Çizelge 4.8. GFP ve varyantlarının karıştırılmasıyla duyarlaştırılan BDGH'lerin EIS eğrilerinden elde edilen elektrokimyasal kinetikler	67
Çizelge 4.9. N719, GFP/N719 ve GFP+Sapphire/N719 ile Duyarlaştırılan BDGH'lerin fotovoltaiik parametreleri.....	68
Çizelge 4.10. N719, GFP/N719 ve GFP+Sapphire/N719 ile Duyarlaştırılan BDGH'lerin EIS eğrilerinden elde edilen elektrokimyasal kinetikler	71

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1. BDGH aygıtı şematik gösterimi (Honda ve Yanagida, 2013).....	7
Şekil 2.2. Floresans Proteinler	14
Şekil 2.3. DoğalGFP kromoforunun oluşum mekanizması (Day ve ark., 2009).....	15
Şekil 2.4. GFP proteinin ve kromoforunun 3 boyutlu kristal yapısının gösterilmesi (Deo & Daunert, 2001).....	15
Şekil 2.5. GFP varyantlarını oluşturan mutasyon haritasının GFP proteinin segmentleri üzerinde gösterilmesi (Day ve Davidson 2009).....	17
Şekil 2.6. DsRED den üretilmiş mCherry proteinin ve kromoforun 3 boyutlu kristal yapısının gösterilmesi (Piston ve ark., 2018).....	18
Şekil 2.7. BDGH 'de elektron transfer basamaklarını gösteren şematik diyagram (Kalyanasundaram, 2010).....	21
Şekil 2.8. BDGH akım yoğunluğu-voltaj eğrisi	24
Şekil 2.9. GFP ve varyantları ile duyarlaştırılmış BDGH şematik gösterimi.....	25
Şekil 3.1. GFP varyantlarının florofor bölgesini oluşturan mutasyonlardan bazılarının gösterimi (Creemers vd. 2000).	31
Şekil 3.2. Kullanılan Sartorius Biostat A Plus Biyoreaktör Sistemi (a) İndüklemeyen önce GFP üretilen biyoreaktörün görüntüsü (b) Arabinoz ile indüklemeyen sora GFP üretilen biyoreaktörün görüntüsü.....	32
Şekil 3.3. Üretilen farklı renkteki Floresans Proteinlerin UV ışığı altındaki görüntüsü: (1) GFP, (2) BFP ₂ , (3) Sapphire, (4) Aquamarine, (5) YFP, (6) mCherry, (7) RFP675	32
Şekil 3.4. Fotoluminesans cihazının (a) genel görünümü, (b) içten görünümü ve(c) ölçümü yapılacak olan numunenin tutucu bölmeye yerleştirilmesi.	33
Şekil 3.5. (a) Boş FTO altta, (b) FTO yüzeyine TiO ₂ kaplı film	35
Şekil 3.6. TiO ₂ filmin TiCl ₄ çözeltisi ile yüzey modifikasyon işlemi	35
Şekil 3.7. Sentezlenen iyodür bazlı elektrolit sıvısının görüntüsü	36
Şekil 3.8. (a) Döndürerek kaplama yöntemi ile TiO ₂ yüzeyine GFP kaplama işlemi, (b) TiO ₂ yüzeyine kaplanmış GFP.....	36
Şekil 3.9. GFP duyarlaştırıcı boya ve TiO ₂ filmi (a) Daldırma işlemi öncesi, (b) Daldırma işlemi sırası, (c) Karanlık ortamda bekleme işlemi, (d) Proses tamamlandıktan sonra GFP kaplı TiO ₂ filmi.	37
Şekil 3.10. (a-b) GFP çözelti içerisinde bekletilen TiO ₂ filmi (c) Kaplama sonrası GFP ile duyarlaştırılmış TiO ₂ filminin görüntüsü.....	39
Şekil 3.11. (a) MPA ile Kaplanmış ve (b) GFP ile duyarlaştırılmış TiO ₂ filminin görüntüsü	39
Şekil 3.12. (a) Döndürerek kaplama yöntemi ile yüzeyine silane kaplanmış TiO ₂ film, (b) Kaplama sonrası GFP ile duyarlaştırılmış TiO ₂ filminin görüntüsü	40
Şekil 3.13. Tris kimyasal bileşiğinin kullanıldığı GFP ile duyarlaştırılmış TiO ₂ filminin görüntüsü	41
Şekil 3.14. Farklı konsantrasyonlarda GFP çözeltisi ile duyarlaştırılmışTiO ₂ filminin görüntüsü	41
Şekil 3.15. BDGH 'de kullanılmak üzere hazırlanan foto-anotların görüntüsü (1: Sapphire, 2:YFP, 3:mCherry, 4: RFP675, 5:Aquamarine, 6: GFP, 7: BFP ₂).....	43
Şekil 3.16. Üretilen BDGH 'nin görüntüsü	43
Şekil 3.17. GFP ve N719 boya kullanılarak duyarlaştırılan TiO ₂ film.....	45
Şekil 3.18. GFP+Sapphire ve N719 boya kullanılarak duyarlaştırılan TiO ₂ film	45

Şekil 4.1. Üretilen farklı floresans proteinlerin UV-Vis spektroskopisi (220-700 nm arası).....	46
Şekil 4.2. Fotoluminesans ölçümlerinde kullanılan quartz küvet.....	47
Şekil 4.3. GFP için (a) soğurum, (b) uyarılma, (c) emisyon grafiği.....	48
Şekil 4.4. RFP675 için (a) soğurum, (b) uyarılma, (c) emisyon grafiği.....	48
Şekil 4.5. BFP2 için (a) soğurum, (b) uyarılma, (c) emisyon grafiği.....	49
Şekil 4.6. Sapphire için (a) soğurum, (b) uyarılma, (c) emisyon grafiği.....	49
Şekil 4.7. Aquamarine için (a) soğurum, (b) uyarılma, (c) emisyon grafiği.....	50
Şekil 4.8. YFP için (a) soğurum, (b) uyarılma, (c) emisyon grafiği.....	50
Şekil 4.9. mCherry için (a) soğurum, (b) uyarılma, (c) emisyon grafiği.....	51
Şekil 4.10. (a) NaOH çözeltisi, (b) NaOH çözeltisi içerisinde film yüzeyinden boya sökme işlemi.....	52
Şekil 4.11. Kalibrasyon eğrisinin oluşturulması için kullanılan farklı konsantrasyonlardaki GFP çözeltilerinin (a) genel spektrum, (b) hesaplamalarda kullanılan baskın piklerin spektrumu (İç şekil kalibrasyon eğrisini ve denklemini göstermektedir).....	53
Şekil 4.12. Mikroskop camı ve TiO ₂ tabakası üzerinde duyarlaştırıcı proteinlerin bozunum parametreleri. (—) double–exponansiyel fit eğrisini göstermektedir.....	57
Şekil 4.13. GFP ve varyantları ile duyarlaştırılmış BDGH’nin J-V grafiği.....	59
Şekil 4.14. GFP ve varyantları ile duyarlaştırılan BDGH’lerin IPCE grafiği.....	60
Şekil 4.15. GFP ve varyantları ile duyarlaştırılan BDGH’lerin (a) OCVD eğrileri ve (b) elektron yaşam ömrü profilleri.....	62
Şekil 4.16. GFP ve varyantları ile duyarlaştırılmış BDGH’lerin Nyquist elektrokimyasal empedans spektroskopileri.....	63
Şekil 4.17. GFP ve varyantlarının karışımları ile duyarlaştırılmış BDGH’lerin J-V grafiği.....	64
Şekil 4.18. GFP ve varyantlarının karıştırılmasıyla duyarlaştırılmış BDGH’lerin IPCE grafiği.....	65
Şekil 4.19. GFP ve varyantlarının karıştırılmasıyla duyarlaştırılan BDGH’lerin (a) OCVD eğrileri ve (b) elektron yaşam ömrü profilleri.....	66
Şekil 4.20. GFP ve varyantlarının karıştırılmasıyla duyarlaştırılan BDGH’lerin Nyquist elektrokimyasal empedans spektroskopileri.....	67
Şekil 4.21. N719, GFP/N719 ve GFP+Sapphire/N719 ile Duyarlaştırılan BDGH’lerin J-V grafiği.....	68
Şekil 4.22. N719, GFP/N719 ve GFP+Sapphire/N719 ile Duyarlaştırılan BDGH’lerin IPCE grafiği.....	69
Şekil 4.23. N719, GFP+N719 ve GFP+Sapphire+ N719 kullanılarak üretilen BDGH’lerin (a) OCVD eğrileri ve (b) elektron yaşamömrü profilleri.....	70
Şekil 4.24. N719, GFP/N719 ve GFP+Sapphire/N719 ile Duyarlaştırılan BDGH’lerin Nyquist elektrokimyasal empedans spektroskopileri.....	70
Şekil 4.25. GFP ve GFP+Sapphire (1 nolu karışım) duyarlı BDGH’lere ait yaşlandırma test grafikleri a) Akım Yoğunluğu, b) Açık Devre Gerilimi, c) Dolum Faktörü, d) Verimlilik (S: Saat, G:Gün).	72

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
Ω	Ohm
λ	Dalga boyu
c	Işık hızı
h	Planck sabiti
ν	Işık frekansı
η	Güneş hücresi dönüşüm verimliliği
$^{\circ}\text{C}$	Santigrat derece

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
Aquamarine	Cyan/turkuaz floresans protein
BDGH	Boya duyarlı güneş hücresi
BFP2	Mavifloresans protein
EIS	Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi
FF	Dolum faktörü
FTO	Florlu kalay oksit
GFP	Yeşilfloresans protein
IPCE	Gelen foton akıma dönüşüm verimi
ITO	İndiyumlu kalay oksit
J_{sc}	Kısa devre akım yoğunluğu
mCherry	Kırmızı floresans protein
ml	Mililitre
NaOH	Sodyum hidroksit
nm	Nanometre
OCVD	Açık devre voltaj bozunumu
Pt	Platin
R_{CT}	Yük transfer direnci
RFP675	Uzak-kırmızı floresans protein
R_s	Seri direnç
Ru	Rutentum
Sapphire	Safir/mavi floresans protein
TiCl₄	Titanyum tetraklorür
TiO₂	Titanyum dioksit
UV	Ultraviyole
Voc	Açık devre voltajı
YFP	Sarı floresans protein
TCO	Şeffaf iletken oksit
CE	Karşı elektrot

1. GİRİŞ

Enerji ve onun dönüşümü hayatımızda kritik bir rol alarak ekonomik ve toplumsal refahla bağlantılı her sektörü doğrudan etkilemektedir. Kişi başına düşen enerji tüketimi genellikle ekonomik ve insan sağlığı ile ilişkilidir. Enerji, hemen hemen insanoğlunun her faaliyetinde kullanılmaktadır: Ulaşım, ev kullanımı, tarım, endüstri ve imalat, hizmet, binalar ve daha fazlası. 2020'li yıllarda 619×10^{18} J seviyelerinde olan dünya enerji tüketimi 2035 yılına kadar artış gösterip 770×10^{18} J seviyelerine yükselmesi beklenmektedir (Energy Information Administration (EIA), 2016).

Enerji ihtiyacımızın %85'inden fazlası fosil yakıtlardan (örneğin kömür, petrol, doğalgaz) karşılanmaktadır. Fosil yakıtların bu denli yoğun bir şekilde kullanılması son derece zararlı kirleticilerin (örneğin, azot oksitleri, karbon monoksit, hidrokarbonlar) ve sera gazlarının (örneğin karbon dioksit, metan) emisyonuna yol açmaktadır. Bu sebeple enerji üretimi ve dönüşümü karşılaştığımız çevresel zorluklarda çok büyük pay sahibidir. Sonuç olarak, alternatif enerji dönüşümü yöntemleri için önemli bir ihtiyaç vardır.

Yenilenebilir enerji sistemlerini desteklemek için gerekli olan ekonomik ve politik mekanizmalar hızla gelişmektedir. Yenilenebilir enerjiye geçiş, zararlı gazların emisyonlarının azaltılmasına, böylece gelecekteki aşırı hava ve iklim etkilerini sınırlandırmamıza ve enerjinin güvenilir, zamanında ve düşük maliyetli bir şekilde teslim edilmesini sağlamaya yardımcı olacaktır. Yenilenebilir enerjiler, doğası gereği sürekli olarak yenilenen ve doğrudan güneşten (örneğin termal, foto-kimyasal ve foto-elektrik gibi), dolaylı olarak güneşten (örneğin rüzgar, hidroelektrik ve biyokütle içinde depolanan fotosentetik enerji) ya da çevrenin diğer doğal hareketleri ve mekanizmalarından (jeotermal ve gel-git enerjisi gibi) elde edilen enerji kaynaklarıdır (Ellabban ve ark., 2014).

Güneş enerjisi, dünyanın fosil yakıtlara olan bağımlılığını azaltabilecek en güçlü aday olarak görülmektedir (Grätzel, 2001). Dünyaya güneşten yılda 3×10^{24} J karşılık gelen güneş ışıını yayılır. Bu da dünya yüzeyinin sadece %0,17'lik kısmı %10'luk verimliliğe sahip güneş hücreleri ile kaplansaydı, şu anda var olan enerji ihtiyacımızın karşılayacağı anlamına gelmektedir (Grätzel, 2001).

Güneş enerjisi üretimi, fotovoltaik sistemler ya da yaygın kullanılan adıyla güneş hücreleri üzerinden elektrik sağlamak için güneş enerjisinin kullanılması anlamına gelmektedir. Güneş hücreleri güneş enerjisini doğrudan elektriğe çevirirler. Bir güneş hücresinin temel yapı bloğu, yarı iletken teknolojidir.

Bugüne kadar üç nesil güneş hücresi geliştirilmiştir. Birinci nesil güneş hücreleri, silisyum (Si) tabanlı olup 1954'te Bell Laboratuvarları'nda Chaplin, Fuller ve Pearson tarafından icat edilmiştir. Si güneş hücreleri dünyada ticarileştirilen tüm güneş panellerinin yaklaşık %80'ini oluşturmaktadır. Ancak, Si'nin kumdan uygun forma getirilmesi pahalı ve zahmetli bir süreç olduğu için bu hücrelere alternatif olarak ikinci nesil güneş hücreleri geliştirilmiştir. İnce film teknolojisine dayanan ikinci nesil güneş hücreleri birkaç mikrometre (μm) kalınlığındaki yarı-iletken malzemelerden üretilmektedir. Temel olarak iki tipik örnek vardır: Bakır indiyum di-selenür (CuInSe_2) ve kadmiyum tellür (CdTe) (Sharma, ve ark., 2017). CuInSe_2 ve CdTe ince film güneş hücreleri doğada nadir bulunan In ve toksik bir metal olan Cd içermesinden dolayı çok fazla tercih edilmemektedir. İkinci nesil güneş hücreleri, güneş enerjisi maliyetini birinci nesil güneş hücrelerine nazaran 3.5 \$ / Watt'dan 1.0 \$ / Watt'a düşürmesine rağmen, güneş enerjisinin maliyeti hala fosil enerjinin maliyetinden daha yüksektir. Aynı zamanda Shockley-Queisser verimlilik sınırı nedeniyle de birinci nesil ve ikinci nesil güneş hücrelerinin en yüksek verimlilik değeri teoride %31 ile sınırlıdır (Richards, 2006).

Güneş enerjisinin, maliyetini düşürme girişimleri üçüncü nesil güneş hücreleri üzerinde yoğun bir araştırmaya yol açmıştır (Sharma ve ark., 2017; Gonçalves, ve ark., 2008). Üçüncü nesil; boya duyarlı güneş hücreleri (BDGH), organik ve kuantum nokta güneş hücrelerini kapsamaktadır. 1991 yılında Graetzel ve O'Regan tarafından icat edilen BDGH doğada bol bulunan düşük maliyetli ve çevre dostu materyaller içermesi sebebiyle çok fazla dikkat çekmiştir (O'regan, ve Grätzel, 1991). Ayrıca, diğer ince film hücrelerinden farklı olarak, BDGH, dağınık güneş ışığını ve floresans ışığını soğurabilir; bu da BDGH'nin bulutlu havalarda ve düşük ışık koşullarında bile çalışabileceği anlamına gelir (Klinger, ve ark., 2012).

BDGH genel olarak, foto-elektrot (çalışma elektrodu), foto-katot (karşıt elektrot), boya, elektrolit ve iletken oksit kaplı saydam cam bileşenlerinden oluşur. Foto-anot ya da çalışma elektrodu, iletken cam üzerine yerleştirilen nano-yapılı yarı iletken oksittir.

Foto-anot, düşük enerjili fotonların toplanmasını sağlar. Foto-anotta en yaygın kullanılan yarı-iletken malzeme TiO_2 (anataz bant aralığı 3,2 eV) daha az sıklıkla kullanılan ZnO veya SnO_2 nanopartikülleridir (Sharma, ve ark., 2017). TiO_2 toksik değildir ve doğada bol bulunur ve ayrıca ışık saçılması için geniş doğal bir soğurucu yüzey alanına sahiptir. Sıvı elektrolitin uçucu olmaması, yüksek termal ve kimyasal kararlılık ve mükemmel iyonik iletkenlik gibi avantajlar özelliklere sahip olması istenmektedir. Bu gereksinimleri karşıladığı gerekçesiyle BDGH'lerde I^-/I_3^- redoks çiftleri tercih edilmektedir. BDGH'nin karşıt elektrot olarak tercih edilen kısmı ise, kararlı olması, yüksek iletkenliğe ve yüksek elektro-katalitik aktivitesi gibi özelliklere sahip olması sebebiyle en çok tercih edilen malzeme platin (Pt)'dir. Boya BDGH'lerde güneş ışığının toplanmasından sorumludur. Yarı iletken oksit yüzeyinde kimyasal olarak adsorbe edilir. BDGH'lerde boyaların bu önemli katkılarına bağlı olarak, yeni boyaların sentezine ve incelenmesine çok fazla çaba harcanmaktadır. Boyar maddenin, güneş spektrumunun geniş bir aralığını soğurması, kolay sentezlenebilmesi, toksik elementler içermemesi, düşük maliyetli olması, yüksek molar soğurum katsayısına sahip olması, yarı iletken malzemenin yüzeyine iyi tutunabilmesi gibi özelliklere sahip olması gerekmektedir, böylece dünya yüzeyine ulaşan ışık daha etkin soğurularak verimliliği en üst düzeye çıkabilecektir. Boyalar BDGH'lerin kritik bileşenidir bu yüzden üzerinde çok yoğun çalışmalar yapılmaktadır.

BDGH'lerde kullanılan boyalar iki türe ayrılır: yapılarına göre organik ve inorganik boyalardır. İnorganik boya esaslı türler arasında polipridiller (O'Regan ve ark., 1991), porfirinler (Kay, 1993; Cherian ve ark., 2000), ftalosiyeninler (Komori ve ark., 2003), kumarinler (Hara ve ark., 2003), indolinler (Horiuchi ve ark., 2004), konjüge polimerler (Gebeyehu ark., 2002) ve perilenler (Ferrere ve ark., 2002) yer almaktadır. Ancak, bu boyar maddeler istenilen verimlilikte olmayıp soğurma aralığı bakımından dar aralığa sahiplerdir. Organik yapıda boyar maddeler ise pigmentler içeren bitkilerden, alglerden ve bakterilerden elde edilerek güneş hücrelerinde denenmektedirler. Ancak, bu doğal boyar maddelerin kimyasal çözeltiler veya uzun süreli sıcak su (yaklaşık 50 °C'de 24 saat) yardımıyla ekstrasyon işlemine maruz bırakılması organik yapıdaki boyar maddelerin zarar görebilme riski ve istenmeyen diğer boyar maddelerin de ekstrasyon sıvısına geçebilme ihtimalini doğurmaktadır. Organik boyar maddelerdeki klorofilin karbonil, hidroksil gruplarındansa alkil grupları içeriyor olmasından dolayı, metal oksit

yarı iletken TiO_2 ile yeterli bağlanma sağlanamamakta ve elde edilen güneş Hücrelerinin verimliliğini ciddi oranda düşürmektedir (Hao ve ark., 2006).

Bunların yanında, farklı canlılardan elde edilen ve yine biyo-DGP'lerde boyar madde olarak kullanılan Fotosistem-I ve Fotosistem-II gibi bazı yapılar ise yapısında hem pigment hemde protein içerirken, bakteriyorodopsin ve C-phyococyanin gibi yapılar ise sadece protein içermektedir. Pigment-protein yapısı taşıyan boyar maddelerden elde edilen biyo-DGP'lerin verimlilik değerleri pigmentlerin sahip olduğu dezavantajlardan dolayı sadece protein taşıyanlara oranla oldukça düşüktür. Pigment-protein yapısı taşıyanlara kıyasla, sadece protein yapısı taşıyan sistemlerin kendilerine birçok avantaj sağlayan önemli fiziksel özelliklere sahiptirler (Chirgwandi vd. 2008):

- Güneş spektrumuna uygun bölgelerde (yakın-UV, görünür, IR, yakın-IR veya uzak-IR) son derece yüksek soğurma (absorplama) ve sönmüleme (extinction) katsayısına sahip olması,
- Yüksek akım taşıma yeteneği ve çok iyi taşıyıcı mobilite özelliği,
- Yapısında kolay yük akışına izin vermesi yani hem yarı-iletken ile hem de elektrolit ile uyumlu elektron transferi özelliğe sahip olması,
- Yüksek ışıma yetenekleri ve renk çeşitliliği,
- Stokes kaymasının yüksek olması (Bu özellik, fotovoltaiik aygıtlarda yeniden birleşme gibi kayıpları en aza indirmektedir),
- Floresans oluşumu için amino asit yapısından farklı herhangi başka bir gruba ihtiyaç duyulmaması,
- Oda sıcaklığında kaplanabilmesi,

gibi nedenlerden dolayı BDGH çalışmalarında biyolojik materyallerin önemi giderek artmaktadır.

Bu çalışmada, güneş pili yapımında boya olarak kullanılmak üzere sentezlenen GFP ve farklı renklerdeki varyant proteinleri (Aquamarine, BFP₂, mCherry, RFP675, sapphire), YFP) ve karışımları kullanılarak verimliliğin ve yaşam ömrünün arttırıldığı biyo-boyarmadde duyarlı güneş pillerinin (Biyo-BDGP) üretilmesi ve boyarmadde olarak kullanımları araştırılmıştır. Tüm bu bahsedilenler ışığında tez çalışmamızın içeriği aşağıda verilen basamaklardan oluşmaktadır:

1. GFP ve onun farklı renklerdeki Aquamarine, BFP₂, mCherry, RFP675, Sapphire, YFP türevlerinin sentezlenerek nitel ve nicel analizlerinin yapılması.
2. Temel protein olan GFP'nin yarı iletken oksit tabaka üzerine etkin şekilde tutunmasını sağlamak için optimizasyon çalışmalarının yapılarak en verimli yöntemin belirlenmesi.
3. GFP ve türevlerinin duyarlaştırıcı olarak kullanıldığı BDGH'ler üretilerek fotovoltaiik karakterizasyonlarının yapılması ve en iyi pil performansı sergileyen floresans proteinin tespit edilmesi.
4. GFP ve varyantlarından oluşturulan altı adet farklı karışımın duyarlaştırıcı olarak kullanıldığı BDGH'lerin fotovoltaiik karakterizasyonlarının yapılarak en iyi pil performansı sergileyen karışımın tespit edilmesi.
5. Son olarak üçüncü ve dördüncü şıktaki en yüksek pil performansı gösteren boyaların N719 sentetik boyası ile karışımları yapılarak bunların duyarlaştırıcı olarak kullanıldığını BDGH'lerin fotovoltaiik karakterizasyonlarının yapılması.

2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI

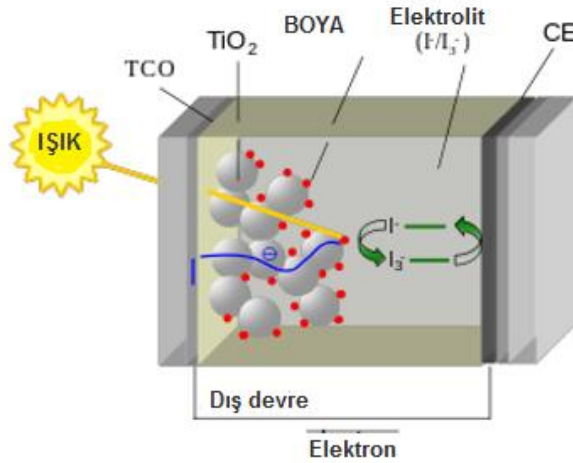
2.1. Boya Duyarlı Güneş Hücreleri

Gratzel ve O'Regan, 1991 yılında yayınladıkları bir çalışma ile boya duyarlı titanya nanokristal güneş hücresi (ya da boya duyarlı güneş hücresi, kısaca BDGH veya Gratzel hücresi) duyurmuşlardır (O'Regan ve ark., 1991). Foto-reseptör ve yük taşıyıcıların farklı bileşenler tarafından gerçekleştirildiği BDGH'lerde çalışma prensibi bitkilerde fotosentez işleminde klorofilin fotonları emdiği daha sonra yük transferinin gerçekleştiği işleme benzer şekildedir. Bu bir yarı iletkenin her iki işlevi de üstlendiği geleneksel güneş hücrelerinden farklı bir sistemdir. Bu fonksiyonların ayrılması hammaddelerin daha düşük saflıkta kullanılabilmesine yol açmakta ve sonuç olarak BDGH'leri düşük maliyetli bir alternatif haline getirmektedir. Bileşenlerinin üretimleri esnasında herhangi bir vakum işlemine de gerek duyulmayan BDGH'lerde, kolayca düşük maliyetli paneller üretebilir.

Kısacası, BDGH'ler tüm diğer güneş hücre tiplerine kıyasla üstün özelliklere sahiptir, çünkü elektron ve boşluk (hole) taşınması ve aynı zamanda ışık soğurumu dahil her görev hücredeki farklı materyallerle kontrol edilir (Hardin ve ark., 2012).

2.1.1. BDGH Temel Bileşenleri

Tipik bir BDGH FTO cam alttaşı üzerinde büyütülen 10-12 μm kalınlığa ve % 50 - 60 oranında gözenekliliğe sahip TiO_2 (anataz) nanopartikül /nanoyapı, foto-hassaslaştırıcı (boya) tabakası, foto-katot (karşıt elektrot) ve elektrolit bileşenlerinden oluşmaktadır. Şekil 2.1 BDGH 'nin temel bileşenlerini göstermektedir.



Şekil 2.1. BDGH aygıtı şematik gösterimi (Honda ve ark., 2013)

Saydam İletken Oksit Cam

Saydam iletken camlar, nispeten düşük maliyet, kolay bulunabilir olmaları ve elektromanyetik spektrumun görünür ve yakın kızılötesi bölgelerinde yüksek optik saydamlıklarından dolayı BDGH'lerde altlık malzeme olarak yaygın olarak kullanılır. Cam altlığın bir yüzeyine ince oksit formunda iletken kaplama (film) büyütülür. Bu kısım üzerine gelen güneş ışığının hücre içerisine girmesine izin verirken bir yandan dış devreye elektron taşıyıcıları ilettiği için hücre verimi üzerinde önemi büyüktür. En yaygın kullanılanları Flor katkılı kalay oksit (FTO, $\text{SnO}_2 \cdot \text{F}$) ya da İndiyum katkılı kalay oksit (ITO, $\text{In}_2\text{O}_3 : \text{SnO}_2$) kaplı camlardır.

ITO filmlerinin geçirgenliği, görülebilen bölgede %80'in üzerindedir ve levha direnci yaklaşık $18 \Omega/\text{cm}^2$ buna karşın FTO filmleri daha düşük bir $8,5 \Omega/\text{cm}^2$ 'lik direnç ile yaklaşık %75'lik bir geçirgenlik göstermektedir (Sima, ve ark., 2010). In'un nadir bulunan element olmasının yanı sıra FTO camların ısı işlemlere karşı dayanıklılığı, ekonomik oluşu vb. gibi özelliklerinden dolayı ITO camlara karşı avantajları bulunmaktadır.

Yarı-iletken Oksit Malzemesi

BDGH'lerin performansında boya ile duyarlaştırılmış geniş bant aralıklı yarı-iletken oksit tabakası kritik bir faktördür. BDGH'lerde iletken alt tabakaya elektron aktarım aracı olarak görev yapan TiO_2 , ZnO , SnO_2 , Nb_2O_5 , WO_3 , Ta_2O_5 , CdSe , CdTe ve CdS gibi yarı-iletken malzeme grupları kullanılabilir (Akın ve ark., 2017; Gong ve ark., 2012; Rashad ve ark., 2014; Kao ve ark., 2013; Ye ve ark., 2015). Bunların arasından

düşük maliyeti, bol bulunması, toksik olmayan elementler içermesi ve biyo-uyumluluk gibi üstün özellikleri nedeniyle TiO_2 , BDGH'ler için en mükemmel seçenek olmuştur. Ayrıca diğer yarı-iletken oksitlerden daha yüksek performans sergilemektedirler (Green ve ark., 2005; Fukai ve ark., 2007; Keis ve ark., 2002). Toksik olmayan ve düşük maliyetli TiO_2 , aynı zamanda kimyasal kararlılığa da sahiptir. Ayrıca, TiO_2 ince film foto-elektrodunun hazırlanması, TiO_2 kolloidal çözeltisinin (veya macunun) hazırlanarak saydam iletken oksit cam üzerinde kaplandığı ve ardından $450-500^\circ\text{C}$ 'de sinterleme yapıldığı çok basit bir işlemdir. Bu işlem ile yaklaşık $10\ \mu\text{m}$ kalınlığında bir TiO_2 filmi üretilir. Film, ortalama büyüklüğü $10-30\ \text{nm}$ olan TiO_2 nano-partiküllerinin bulunduğu nano-poröz yapıdadır. Böylece bu gözenekli yapısı sayesinde TiO_2 filminin gerçek yüzey alanı, görünürdeki yüzey alanıyla karşılaştırıldığında büyür, çünkü pürüzlülük faktörü (rf) 1000'den büyüktür, yani $10\ \mu\text{m}$ kalınlığa sahip $1\ \text{cm}^2$ TiO_2 filminin gerçek bir yüzey alanı $1000\ \text{cm}^2$ 'dir. Bu nedenle, film yüzeyine üzerine adsorbe edilen boya miktarı, nano-gözenekli TiO_2 filminin gözenekli olması durumunda önemli ölçüde arttırılabilir.

TiO_2 'nin anataz formu geniş bant aralığı, yüzey alanı, gözenekliliği, gözenek çapı, şeffaflığı ve film kalınlığının optimizasyonu vb. gibi avantajları ile öne çıkmaktadır (Kay, A., ve Grätzel, M. 1996; Yang, D., ve ark., 2009; Gong, X. Q., ve Selloni, A. 2005) BDGH'lerde TiO_2 'nin rutil ve anataz filmlerin karşılaştırıldığı bir çalışmada (Park, 2010) açık devre voltaj (V_{OC}) değerlerinin hemen hemen aynı olduğu ($730\ \text{mV}$), bununla birlikte rutil esaslı BDGH'nin kısa devre akım yoğunluğu (J_{SC}) değeri ($10,6\ \text{mA cm}^{-2}$) anataz bazlı olandan ($14\ \text{mA cm}^{-2}$) yaklaşık %30 daha düşük olduğu tespit edilmiştir. Böylece, rutil ve anataz tabanlı BDGH'lerden elde edilen enerji dönüşüm verimlilik değerleri sırasıyla %5,6 ve %7,1 olarak hesaplanmıştır. Yapılan çalışmada rutil ve anataz bazlı BDGH'lerin J_{SC} değerleri arasındaki farkın TiO_2 yüzeyinde adsorbe edilen farklı boya miktarları nedeniyle olduğu vurgulanmıştır. Yine aynı çalışmada taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile foto-anotlar incelenerek rutil filmin yüzey alanının anataz filminkinden yaklaşık %25 daha düşük olduğu görülmüştür (Park ve ark., 2010).

BDGH'lerin verimliliğini etkileyen en önemli faktörlerden biri, TiO_2 elektrodu boyunca elektron taşınması işlemidir. Daha yüksek elektron mobilitesinin BDGH verimini arttırdığı tespit edilmiştir. Bunun yanı sıra, TiO_2 'den iletken cam alt-tabakaya elektron

transferlerinin engelleyen şarj rekombinasyon işlemleri, BDGH 'lerin performansını azaltan bir diğer faktördür. Bu nedenle, BDGH 'lerde daha yüksek verimler elde edebilmek için, çalışma elektrotunda (TiO_2) ışıkla uyarılmış olan elektronların hızlı taşınması ve yük rekombinasyon işlemlerinin bastırılması gerekmektedir (Chindaduang ve ark., 2009).

Bununla birlikte yapılan araştırmalar, ZnO ve SnO_2 temelli BDGH 'lerin, TiO_2 'ye göre daha düşük verimliliğe sahip olduğunu göstermiştir (Keis, ve ark., 2002; Fukai, ve ark., 2007).

Karşıt Elektrot

BDGH'lerde karşıt elektrot üç işlemi gerçekleştirmektedir: (i) dış devreden üzerine gelen elektronları toplayarak hücre içerisine aktarılmasını sağlar (ii) redoks iyonlarının bulunduğu elektrolit ortamına aktardığı elektronlar vasıtasıyla yükseltgenmiş redoks çiftini indirgeyerek boya molekülünün yenilenmesini sağlar (iii) güneş ışığından daha etkin faydalanabilmek için ayna gibi görev yaparak hücre tarafından soğrulmayan ışığı yeniden hücre üzerine yansıtır (Wu ve ark., 2014). Bu bahsedilen temel işlemlerin ışığında BDGH'lerde kullanılacak olan ideal bir karşıt elektrot malzemesinin şu özelliklere sahip olması istenmektedir: yüksek katalitik aktivite, yüksek iletkenlik, yüksek yansıtma, düşük maliyetli, yüksek yüzey alanı, ideal kalınlık, kimyasal, elektro-kimyasal ve mekanik kararlılık, korozyon direnci, redoks çift elektrolitinin potansiyeline uyan enerji seviyesi ve şeffaf iletken camın yüzeyine iyi tutunabilmesi (Thomas ve ark., 2014). İdeal bir karşıt elektrot malzemesi için 550 nm dalga boyunda %80 yüksek yansıtma, $<20 \Omega \text{ sq}^{-1}$ seri direnci (R_S) ve $2-3 \Omega \text{ cm}^2$ yük transfer direnci (R_{CT}) parametreleri belirlenmiştir (Trancik ve ark., 2008).

Etkili bir karşıt elektrot, iyi bir iletkenliğe sahip olmalı ve redoks çiftinin indirgenmesi için yüksek elektro-katalitik aktivite sergilemelidir. Tek başına ITO veya FTO camları kullanıldığı zaman indirgeme reaksiyonu ($\text{I}_3^- + 2e^- \rightarrow 3\text{I}^-$) çok yavaş gerçekleşmektedir (Papageorgiou ve ark., 1997; Hauch ve ark., 2001). Bu yüzden yük aktarım aşırı-gerilimini en aza indirmek ve reaksiyonu hızlandırmak için şeffaf iletken camların yüzeylerine kaplama işlemi uygulanır. Yukarıda sayılan malzeme seçim kriterlerine dayanarak BDGH'lerde karşıt elektrot malzemesi olarak sıklıkla Pt tercih edilmektedir (Akın ve ark., 2017; Öztürk ve ark., 2017). Pt yüksek sıcaklıklarda kararlılık, iyi elektriksel ve ısı

iletkenlik, yüksek optiksel geçirgenlik, düşük yük transfer direnci, yüksek korozyon vb. gibi önemli özelliklere sahiptir (Thomas ve ark., 2014).

Ayrıca literatürde Pt'ne alternatif olarak; karbon ailesine ait siyah karbon, karbon nanotüpler , grafen ve fullerener (Murakami ve ark., 2008), iletken polimer malzemelerden PEDOT (Çarbaş ve ark., 2017), polianilin (Taş ve ark., 2017; Taş ve ark., 2016) ve inorganik malzeme gruplarından metal karbürler, nitritler, oksitler ve sülfürler ve üçlü/dörtlü/beşli kalkojenit yapılar vb. gibi çalışmalar bulunmaktadır (Yun, ve ark., 2014).

Elektrolit

BDGH'lerde elektrolitler, üzerine ışık fotonu düşürüldükten sonra kopan elektronlarının yarı-iletkenin iletim bandına aktarılmasıyla kararsız hale gelen boyanın yenilenmesinde ve karşı elektroda yük taşıma işlemi için kullanılırlar.

Elektrolitlerin kapasitörler, süperkapasitörler, elektrolitik hücreler, yakıt hücreleri ve hücrelerdeki rolü hep aynıdır. Bir çift elektrot arasında yük taşıyıcılarının taşınması için ortam olarak görev yapmaktır (Xu ve ark., 2004).

BDGH 'lerde kullanılacak olan elektrolitlerin seçiminde bazı kritik özellikler bulunmaktadır (Wu ve ark., 2008; Ardo ve ark., 2009) Bunlar:

- 1) Elektrolitler, foto anot ve karşı elektrot arasında yük taşıyıcıları taşıyabilmelidir. Ayrıca boya, TiO_2 ' nin iletim bandına elektronlarını vererek yükseltgendikten sonra hızlı bir şekilde taban durumuna geçebilmelidir.
- 2) Elektrolitler, yük taşıyıcılarının hızlı yayılmasını sağlamalı (yüksek iletkenlik) ve gözenekli yarı-iletken tabaka ve karşı elektrot arasında iyi bir ara yüzey teması yaratmalıdır. Sıvı elektrolitlerde kullanılan çözücünün elektrolit kayıplarının önlenmesi için buharlaşmasının ve sızıntısının düşük olması gerekmektedir.
- 3) Elektrolitlerin uzun süreli kimyasal, termal, optik, elektro-kimyasal ve ara yüzey kararlılıkları olmalı ve boyaların yüzeyden kopmasına ve bozulmasına neden olmamalıdır.
- 4) Elektrolitler görünür ışık aralığında önemli oranda soğurum gerçekleştirmemelidirler.

BDGH 'lerde kullanılan elektrolitler sıvı elektrolitler (Yu ve ark., 2011), yarı-katı elektrolitler (Wu ve ark., 2008) ve katı hal elektrolitler (Li ve ark., 2006) olmak üzere üç sınıfa ayrılır.

Sıvı elektrolitler, kolay hazırlama, yüksek iletkenlik, düşük viskozite ve elektrolitler ile elektrotlar arasında iyi ara yüz ıslatma gibi önemli özelliklere sahiptir ve dolayısıyla BDGH 'leri için yüksek dönüşüm verimliliğine sahip olmasını sağlamaktadırlar (Yu ve ark., 2011) BDGH' lerde sıvı elektrolit olarak I^-/I_3^- , Br^-/Br_2 , $SeCN^-/(SeCN)_3^-$, $SCN^-/(SCN)_3^-$, $Co(II)/(III)$ -polipiridin redoks çiftlerini içeren sıvı elektrolitler kullanılmaktadır (Hagfeldt ve ark., 2010; Yu ve ark., 2011).

Bunların arasından I^-/I_3^- çifti hızlı boya yenilenmesi ve yavaş elektron rekombinasyonu sağlar. Ayrıca iyi bir çözünürlüğe, yüksek iletkenliğe ve daha az ışık soğurumuna sahiptir. Gözenekli yarı iletken filmde uygun penetrasyon yeteneğine ve uzun süreli kararlılığa sahip olduğu kanıtlanmıştır. Bu önemli özellikleri sayesinde I^-/I_3^- çifti, BDGH 'lerinde sıklıkla tercih edilen redoks çifti olmaktadır (Boschloo ve ark., 2009).

Boyalar (Duyarlaştırıcı Malzeme)

Duyarlaştırıcı boya, BDGH'de güneş ışığının yakalanmasından sorumludur. BDGH'deki boyaların oynadığı önemli rolden dolayı, bilim insanları yeni boyaların sentezlenmesi ve incelenmesi üzerine çok fazla çaba harcamaktadırlar.

BDGH teknolojisinde kullanılacak olan boyaların işlev görebilmesi için bazı şartları taşınması gerekmektedir: TiO_2 iletim bandına etkili elektron iletimini sağlamak ve elektrolit tarafından liç edilmesini önlemek amacıyla karboksilik veya fosfonik asit gibi bağlanma grupları vasıtasıyla TiO_2 'ye kuvvetli bir şekilde bağlanmalıdırlar. TiO_2 'ye etkili bir yük iletimi için boyanın LUMO seviyesinin yeterince yüksek olması ve aynı zamanda oksitlenmiş olan boyanın verimli rejenerasyonu için HOMO seviyesinin enerjisinin de yeterince düşük olması gerekir. Boyadan TiO_2 'ye elektron aktarımı, boyanın kararlı olduğu taban durumuna geçmesinden hızlı olmalıdır. İdeal bir boya, elektromanyetik spektrumun görünür veya yakın-IR bölgesinde güçlü bir şekilde güneş ışınımını soğurmalıdır (Robertson, 2006).

BDGH 'de kullanılan boyalar göre organik ve inorganik olmak üzere iki türe ayrılır. İnorganik boyalar arasında, Rutenyum (Ru) ve Osmiyum (Os) polipridil kompleksleri, metal porfirin, ftalosiyanın ve inorganik kuantum noktaları gibi metal kompleksi, organik boya ise doğal ve sentetik organik boyaları içerir.

İnorganik Boyalar

Son yıllarda, yüksek maliyetleri ve zahmetli saflaştırma işlemleri olsa da, Ru metal tabanlı boyalardan yüksek değerler ile en iyi sonuçlar elde edilmiştir. BDGH'lerde duyarlaştırıcı olarak kullanılan Ru tabanlı (N3 ve N719) ve siyah Ru boyalar ile, sırasıyla %11,2 ve %10,4'e kadar hücre dönüşüm verimlerine ulaşılmıştır (Nazeeruddin, ve ark., 2001; Nazeeruddin, ve ark., 2005).

Ru tabanlı boyalar şu anda BDGH üretimi için en iyi boyalar olarak kabul edilmektedir. Bununla birlikte, soy metal olan Ru sınırlı bir kaynaktır ve bu sebeple pahalıdır. Ru'un yüksek fiyatı nedeniyle, Bakır (Cu) ve Çinko (Zn) gibi diğer metallerde Ru'a alternatif olarak çalışılmıştır (Alibabaei ve ark., 2010).

Organik Boyalar

Organik boyaların düşük maliyet, yüksek soğurum katsayısı, çeşitli moleküler yapılarla çalışılmasına olanak sunması ve redoks potansiyelinin kolay kontrolü vb. gibi üstün özellikleri vardır. BDGH uygulamalarında metal içermeyen, daha ucuz ve yüksek verimli organik boyalar elde etmek için araştırmalar yapılmaktadır.

Son zamanlarda, kumarin, merosiyanin, siyanin, indolin, hemisiyanin, trifenil, dialkylanilin, fenotiyazin, tetrahidrokinolin ve karbazol bazlı boyalarla yapılan BDGH'lerde % 5–9'a varan verimlilik değerlerine ulaşmıştır.

Chen ve ark. (2005), ise üç farklı organik boyaları karışım tarzı hazırlayarak BDGH'de kullanmışlardır. Bu çalışmada karışım olarak kullanılan organik boyaların tek kullanılanlara göre daha yüksek ve daha geniş foto-akım spektrumu ile sonuçlandığını göstermişlerdir. Boya çözeltilerinin bileşenlerini optimize ederek, organik boyaların ortaklaşa kullanılmasına dayanan BDGH için %6,5' lik bir güç dönüşüm verimliliği elde etmişlerdir (Chen ve ark., 2005).

Organik boyalar kullanılarak duyarlaştırılmış BDGH'ler metal kompleksleri ile hazırlananlara göre daha düşük güç dönüşüm verimliliğine sahiptirler.

Doğal Boyalar

BDGH'lerde yaygın olarak kullanılan yüksek maliyetli Ru komplekslerinin doğada sınırlı kaynaklar olması sebebiyle uzun yıllar kullanımda ortaya çıkacak olan tedarik sorunlarından dolayı alternatif duyarlaştırıcılara ihtiyaç vardır. Bu nedenle düşük maliyetli olması, toksik

olmaması ve biyo-uyumlu olmalarından dolayı doğal boyaların alternatif duyarlaştırıcılar olarak kullanımı popüler bir konu haline gelmiştir. Çeşitli çiçekler, meyveler ve sebzeler uygun duyarlaştırıcılar olarak test edilmişlerdir.

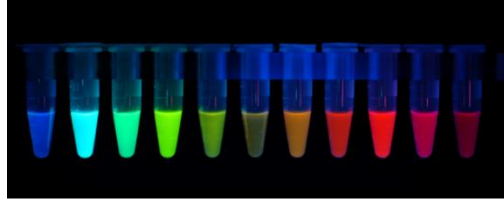
Antosiyanin, birçok çiçek, meyve ve sebzelerin renginden sorumlu olan doğal olarak oluşan fenolik bir gruptur. Antosiyaninlerin gelen ışığı soğurarak elektronlara dönüştürme yeteneklerinden dolayı çok fazla ilgi çekerek BDGH uygulamalarında araştırmalar yapılmıştır. Akın ve ark.'nın 2016 yılında yaptıkları bir çalışmada çeşitli bitkilerden ekstrakte edilmiş dokuz farklı (Quercetin, alizarin, siyanin, luteolin, klorofil, emodin, beta karoten, antosiyanin ve juglon) doğal boyaları BDGH uygulamalarında foto-duyarlaştırıcı olarak kullanmışlardır (Akın ve ark., 2016). Yaptıkları güneş hücre verimlilik ölçümleri sonuçlarından %0,3 ve %1,87 arasında değişen değerleri bulmuşlardır. Bu doğal boyaların arasında en yüksek verimi (%1,87) antosiyanin boyasından elde etmişlerdir. Boya yükleme (dye loading) ölçümlerinde antosiyanin boyasının TiO_2 yüzeyine daha fazla miktarda tutunduğunu göstermişlerdir.

Cherepy ve ark. 1997 yılındaki çalışmalarında böğürtlenlerden elde edilen flavonoid antosiyanin boyalarını kullanarak oluşturdukları BDGH'nin % 0,56' lık bir verim ile güneş ışığını elektrik enerjisine dönüştürdüğünü rapor etmişlerdir. Aynı hücrelerden 0,4-0,5 V_{oc} 1,5-2,2 mA/cm^2 J_{sc} değerleri bulmuşlardır (Cherepy ve ark., 1997).

Ancak, bu doğal boyar maddelerin kimyasal çözeltiler veya uzun süreli sıcak su (yaklaşık 50 °C'de 24 saat) yardımıyla ekstrasyon işlemine maruz bırakılması organik yapıdaki boyar maddelerin zarar görebilme riski ve istenmeyen diğer boyarmaddelerin de ekstrasyon sıvısına geçebilme ihtimalini doğurmaktadır. Bunun yanında, bu tür doğal boyar maddelerdeki klorofilin karbonil, hidroksil gruplarındansa alkil grupları içeriyor olmasından dolayı, metal oksit yarıiletken TiO_2 ile yeterli bağlanma sağlanamamakta ve elde edilen güneş hücrelerinin verimliliğini ciddi oranda düşürmektedir (Hao ve ark., 2006).

2.2. Floresans Proteinli Boyalar (GFP ve varyantları)

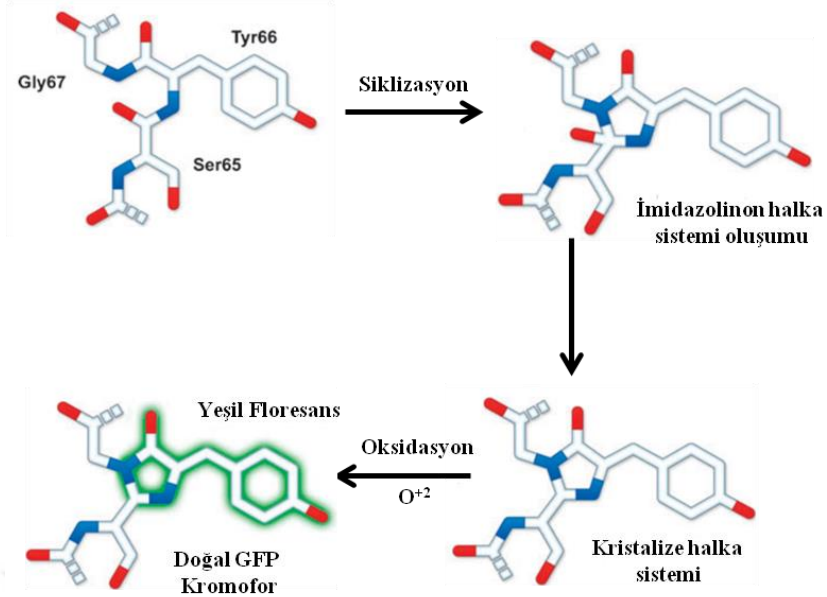
Keşfedilen ilk floresans protein yeşil floresans protein (GFP) dir. Farklı renklerdeki diğer birçok farklı floresans protein (kırmızı, cyan, sarı ve diğer versiyonları), GFP'nin mutasyona uğramasıyla oluşturulmuştur.



Şekil 2.2. Floresans Proteinler

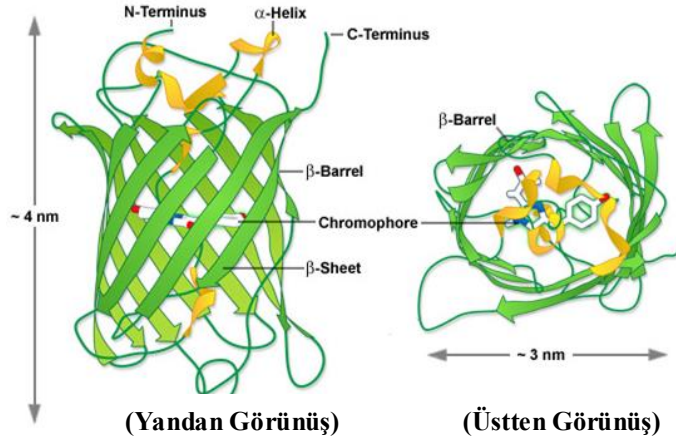
GFP 1962 yılında Shimomura ve ark. tarafından *Aequorea victoria* isimli Pasifik Kuzeybatı denizanasından aequorine'e eşlik eden bir protein olarak keşfedilmiştir (Shimomura ve ark., 1962; Tsien, 1998). Asıl görevi enerji transferiyle aequorinin mavi kimyasal ışıldamasını yeşil floresans ışığa dönüştürmektir.

GFP ortaya çıktıktan kısa bir süre içerisinde biyokimya ve hücre biyoloji alanlarında üzerinde en çok çalışılan proteinlerden biri haline gelmiştir. Bu proteinin sadece amino asitlerden meydana gelen kromoforu sayesinde UV ışığı altında parlak ve görünür bir floresansa sahip olması çok önemli hale getirmiştir. Bu önemin en büyük kanıtı 2008 yılında bu proteini bulan ve çalışan üç bilim adamının Nobel ödülü almalarıdır (Şekil 2.3). GFP'nin üretimi sırasında kromoforun oluşumunu tanımlayan en popüler model verilmiştir. Bu mekanizma Ser65 karboksil karbonunu Gly67 amino nitrojen atomuna yakın konumlandıran bir dizi burulma peptidi ve yan zincir bağı ayarlamalarına sahiptir. GFP proteininin kromofomu 65, 66 ve 67 numaralı amino asitleri olan Serin-Tirozin-Glisin'nin oluşturmuş olduğu p-hidroksibenzilidenimidazolinonen molekülüdür (Şekil 2.3). Bu protein içerisinde floresans oluşumu için amino asit yapısından farklı herhangi başka bir gruba ihtiyaç duyulmamaktadır.



Şekil 2.3. Doğal GFP kromoforunun oluşum mekanizması (Day ve ark., 2009).

GFP proteini tipik bir β -barrel (beta-fiçı) yapısına sahiptir. β yapının bir kafes gibi çevrelediği ortadaki α -heliks kromoforu meydana getiren üç aminoasitten oluşan tripeptidi içermektedir. Proteinin katlanması esnasında bu üç amino asit siklizasyon reaksiyonu meydana getirerek kromofor molekülünü oluştururlar (Şekil 2.4).



Şekil 2.4. GFP proteinin ve kromoforunun 3 boyutlu kristal yapısının gösterilmesi (Deo & Daunert, 2001).

Pek çok farklı varyantlara sahip olan GFP molekülünün optiksel, fotoluminesans ve elektriksel özellikleri bazı bilim adamları tarafından incelenmiştir (Jain vd. 2006; Muller ve Anderson 2007). Bu çalışmalarda, dar bant aralığına ve güneş spektrum aralığının geniş bir bölümünde soğurma özelliğine sahip olduğundan dolayı güneş hücreleri uygulamalarında çekici bir özelliğe sahip olduğu belirtilmiştir. Ayrıca, fotoluminesans karakteristiği, yüksek

akım taşıma yeteneği ve çok iyi taşıyıcı mobilitesi ile OLED uygulamaları için potansiyel bir aday olduğunu göstermiştir (Sonmezoglu ve ark., 2012). Yapılan elektriksel çalışmalar ise bu molekülün yapısında kolay yük akışına izin verdiği yani yarı-iletken bir özelliğe sahip olduğu belirtilmiştir (Jain ve ark., 2006). GFP molekülünün varyantlarından biri olan S65T varyantının, literatürde kullanılan diğer varyantlarından daha iyi fotolüminesans ve elektriksel özelliklerine sahip olduğu bulunmuştur (Creemers ve ark., 2000.)

GFP floresans mikroskopisi çalışmalarında önemli bir yer tutmuştur. Bu protein ayrıca floresans özelliği sayesinde optik biyosensör yapımında ve çalışmalarında kullanılmaktadır. Yukarıdaki tüm özelliklerin yanı sıra GFP'nin sahip olduğu potansiyeller bu proteini biyokimya, biyofizik, moleküler biyoloji ve hücre biyolojisi çalışmaları için mükemmel bir araç haline getirmiştir.

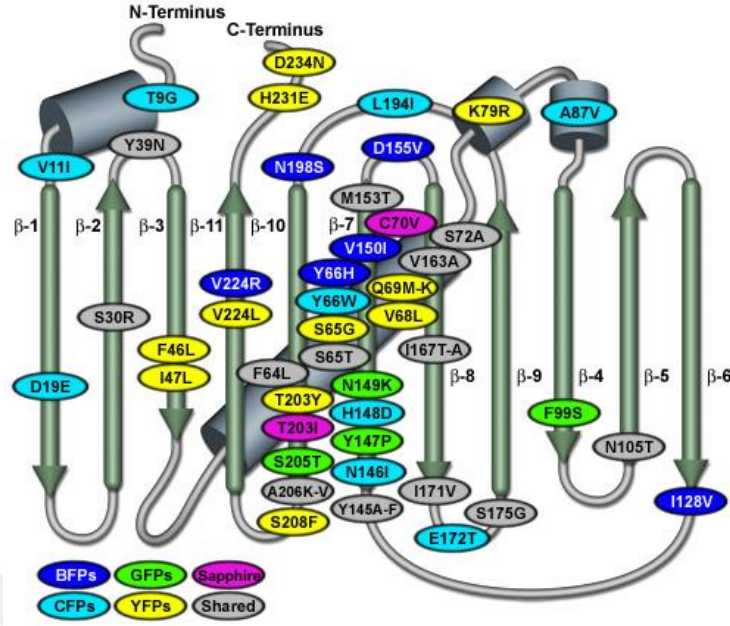
2.2.1 GFP, Ds RED ve Varyantları

Vahşi tip GFP, düşük floresans yoğunluğu, birden çok soğurum ve emisyon, protein ekspresyonu ve tam floresans arasında dört saatlik gecikme süresi gibi dezavantajlara sahiptir (Kumar ve ark., 2016). Bu problemler, GFP mutantlarının geliştirilmesi ile çözülmüştür. Çizelge 2.1'de GFP'nin varyantları ve özellikleri verilmiştir. GFP varyantları gen sekansında mutasyonlar yapılarak elde edilmektedir. Şekil 2.5'de varyant GFP'lerin değiştirilen amino asit dizileri şematik olarak gösterilmektedir.

Çizelge 2.1. GFP varyantları ve özellikleri

Mutant*	Mutasyon	Uyarılma (nm)	Işıma (nm)
mCherry	S65T	587	610
RFP675	K9T, M44Q, K69H, F84W, S148H, S165T, D166A	598	675
YFP	M167L, L181F ve R203Y	517	530
Aquamarine	M153T,V163A,S175G A206K	420	474
BFP2	T65S ve H148G	399	454
Sapphire	S72A, Y145F, T203I	399	511

*: mCherry: kırmızı floresans protein, YFP: sarı floresans protein, Aquamarine: Cyan (turkuaz) floresans protein, BFP2: mavi floresans protein, Sapphire: safir (mavi) floresans protein, RFP675: uzak-kırmızı floresans protein



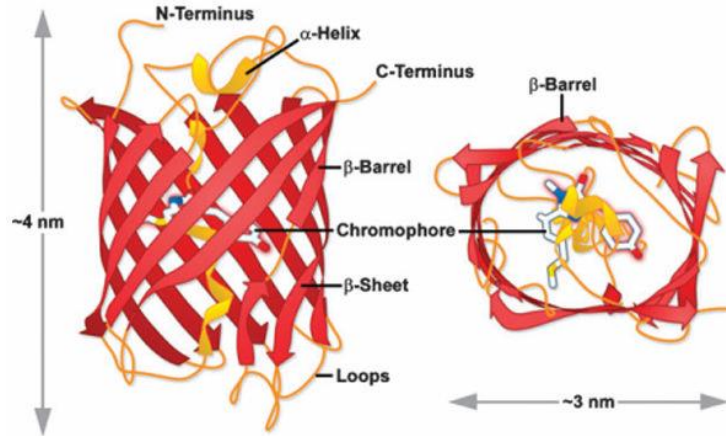
Şekil 2.5. GFP varyantlarını oluşturan mutasyon haritasının GFP proteinin segmentleri üzerinde gösterilmesi (Day ve Davidson 2009).

2.2.2. Ds Red ve mCherry

2000'li yılların başlarında deniz mercanı (*Discosoma*) familyasından floresans özellik gösteren proteinler klonlanmış ve karakterizasyonu yapılmış ve bunlardan bazıları görüntüleme uygulamaları için optimize edilmiştir. Mercan familyasına ait ilk tanımlanan floresans protein *Discosoma striata*'dan izole edilen ve orjinal adı drFP583 olan ancak yaygın olarak DsRed olarak adlandırılan proteindir (Gross ve ark., 2000). DsRed, *Discosoma* cinsi bir mercandan klonlanmış olan ve *Aequorea victoria* adlı denizanasından izole edilmiş olan yeşil floresans proteini (GFP) ile homoloji gösteren parlak kırmızı bir floresans proteindir (Baird ve ark., 2000). DsRed, 28 kDa büyüklüğündedir ve mercan oral diski çevresindeki kırmızı renkten sorumludur. DsRed proteininin ekspresyonu, bir görüntüleme ve proteinler için bir füzyon bileşeni olarak kullanımı açısından oldukça fazla ilgi çekmiştir. Bu proteinin, ekstrem pH ve ışık gücü bozulmasına karşı dirençli olduğu rapor edilmiştir (Bevis ve Glick, 2002). Olgunlaşması tamamlanmış DsRed, hücrelerde eksprese edildiğinde uyarılmış halde 558 nm'de ve emisyon halinde 583 nm'de maksimum pik vermektedir (Gross ve ark., 2000). DsRed proteininde ışımı sağlayan ve GFP'deki rezidülerine tekabül eden aminoasitler sırası ile Tyr-67, Gly-68, Arg-95 ve Glu-215 amino asitleridir (Bevis ve Glick, 2002). Biyofiziksel ve X-ray kristalografi çalışmaları ile DsRed'in stabil bir tetramer formunda olduğu ve her bir monomerinin GFP ile yapısal olarak oldukça benzer olduğu belirlenmiştir. Bu özellikleri ile DsRed, özellikle GFP ve türevlerini de içeren çok-renkli

floresans görüntüleme denemeleri için ideal bir adaydır (Campbell ve ark., 2002). Tüm bu olumlu yönlere rağmen DsRed' de iki farklı olumsuz nokta bulunmaktadır. Bunlardan biri güçlü oligomerizasyon diğeri ise yavaş olgunlaşmadır (Bevis ve Glick, 2002).

Yukarda bahsedilen olumsuz kullanımının önüne geçmek için Tsien' in laboratuvarında mCherry adlı kırmızı floresans protein üretilmiştir (Shaner ve ark., 2004). mCherry, sıvıların akış takibinden görüntülemeye kadar, molekül ve hücre bileşenleri ile birleştirildiğinde ise marker olarak biyoteknoloji alanında kullanılabilen ikinci nesil kırmızı floresans bir proteindir. mCherry, DsRed proteininden türetilen mRFP1 (monomeric red fluorescent protein) deki gerçekleştirilen mutasyonlar sonucu oluşan altı yeni monomerik gruptan biridir (Gross ve ark., 2000; Shaner ve ark., 2004). mCherry, mFruit olarak bir başlıkta toplanan bu yeni renk grupları arasında en çok tercih edilenlerden biridir. Diğer monomerik türevlere göre daha parlak ve fotostabil olduğu, 5-15 dk gibi kısa bir sürede olgunlaştığı ve translasyondan hemen sonra görüntülemeye olanak sağladığı için tercih edilmektedir. Bu protein 610 nm'de emisyon yaparak pik vermektedir (Gross ve ark., 2000; Morozova ve ark., 2010).



Şekil 2.6. DsRED den üretilmiş mCherry proteinin ve kromoforun 3 boyutlu kristal yapısının gösterilmesi (Piston ve ark., 2018)

Far ve Near Red Floresans Proteinler

Far-Red (FR) floresans proteinleri 600 nm'den yukarıda ışıma ve 650 nm'den yukarıda emisyon yaptığı için birkaç nedenle ilgi çekici hale gelmiştir. İlk olarak hemoglobinler 600 nm'den yukarıda absorpsiyon gerektirdiğinden dolayı hayvansal derin dokuların görüntülenmesinde önemlidirler. İkinci olarak ise FR proteinler near-red ve turuncu FP ile eş zamanlı olarak görüntülenebilmektedir ve bu özellik çok-renkli görüntüleme açısından

önemlidir. Üçüncü neden ise çoğu floresans proteinin, maksimum ışıma dalga boyunun yukarıdaki dalga boylarındaki ışıma etkinlikleri keskin bir şekilde azalmakta iken, sadece FR floresans proteinler 600 nm dalga boyunun yukarısında absorpsiyon verdikleri için, akış sitometrisi, Floresans-Aktif Hücre Ayırma (FACS) ve diğer lazer konfokal mikroskoplarında kullanılan standart 633-640 nm kırmızı lazerler için kullanılabilirler (Morozova ve ark., 2010). mKate, mKate2, mPlum ve mNeptune gibi tanımlanmış bazı FR floresans proteinler vardır. Ancak bunların ışıma/emisyon değerleri 600/650 nm'den küçüktür. Bu değerler için uygun bir varyant (611/646 nm) E2-Crimson ise tetramer yapıdadır ve agregasyon nedeniyle tek bir protein ile birleştirilmeye elverişli değildir. Yani E2-Crimson'un mikroskopide kullanımı organeller ile sınırlı kalmıştır (Shcherbakova ve Verkhusha, 2013).

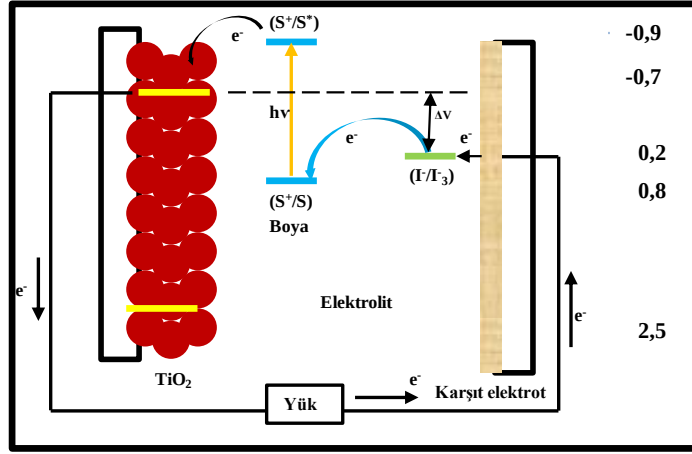
TagFP635 (mKate) deniz anemonu (denizşakayığı) *Entacmaea quadricolor*'den üretilen monomer yapıda bir far-red floresans proteindir. Bu protein uyarılma/emisyon için maksimum pik yaptığı dalga boyları olan 588/635 nm'de parlak bir floresansa sahiptir. mKate 27 kDa büyüklüğünde, 37 °C'de hızlı bir olgunlaşma gösteren ve yüksek bir fotostabiliteye sahip proteindir (Shcherbo vd. 2007). Morozova ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada bir FR protein olan mKate kalıp olarak kullanılmış ve yapılan bölgeye özgü ve rastgele mutasyonlar ile TagRFP657 adlı bir monomerik varyant üretilmiştir. Bu varyant mKate'in K9T, M44Q, K69H, F84W, S148H, S165T, D166A, M167L, L181F ve R203Y adlı 10 substitüsyonunu içermektedir (Morozova ve ark., 2010). Ayrıca TagRFP657 yapısında, mKate proteinine göre 30nm'lik genişletilmiş Stokes kayması bulunmaktadır (Piatkevich ve ark., 2013). Karakterizasyonu yapılan bu proteinin 611 nm'de maksimum ışıma ve 657 nm'de maksimum emisyon yaptığı tanımlanmıştır. Yüksek pH'larda kalıp alınan mKate'den daha dirençli, 1,8 kat daha fotostabil ve 2,5 kat daha parlak olduğu belirlenmiştir. Yakın kızılötesi proteinler in vivo görüntüleme sistemleri için yüksek talep görmektedirler. Bakteriyal fitokromlardan elde edilen farklı spektral özellikte birçok yakın kızılötesi protein (iRFP670, iRFP682, iRFP702 ve iRFP720) geliştirilmiştir (Shcherbakova ve Verkhusha, 2013). iRFP'ler memeli hücrelerinde ve dokularında yüksek parlaklık gösterirler ve uzun süreli çalışmalar için uygundur. Özellikle iRFP670 ve iRFP720 proteinleri ile yapılan çalışmalarda canlı hücreler ve fare üzerinde iki renkli görüntüleme elde edilmiştir. Hücre içinde yüksek stabiliteye sahip olma, düşük toksik etki gösterme ve ekstra biliverdin-kromofor ilavesini gerektirmemesi nedeniyle iRFP'ler uygulama açısından

avantajlara sahiptirler. Özellikle parlaklık ve fotostabilite açısından diğer klasik fitokrom türevli floresans proteinlere göre üstün özellik gösterirler.

Fotosentetik bir bakteri olan *Rhodopseudomonas palustris*'a ait bakteriofitokrom RpBphP2 proteini 710 nm ile uyarıldığında 725 nm dalga boyunda zayıf floresans özellik gösterir. Floresans özelliğın geliştirilmesi için ilk olarak RpBphP2 proteini PAS ve GAF dışındaki diğer domainlerinden kesilerek ayrılır ve D202H mutasyonu gerçekleştirilir. RpBphP2-PAS-GAF/D202H mutantına ait bazı aminoasitlerin (S13L, A92T, V104I, V114I, E161K, Y193K, F198Y, D202T, I203V, Y258F, A283V, K288T ve N290Y) substitüsyonu ile nihai mutant elde edilir ve bu varyant iRFP (infra-Red Fluorescent Protein) olarak adlandırılır (Filonov ve ark., 2012).

2.4. BDGH Çalışma Prensibi

Işık fotonlarının BDGH üzerine düşürölmesiyle uyarılan boya tabakasının elektronları, HOMO seviyesinden LUMO seviyesine geçerler, ardından elektronlar LUMO seviyesinden yarı-iletken oksit tabakasının iletim bandına enjekte edilirler ve böylece boya okside halde bırakılmış olur. Elektronlarını kaybederek oksitlenmiş olan boya, elektrolitten elektron transferi ile orijinal haline getirilir ve bu işleme, boya rejenerasyonu denilmektedir. Elektrolit ile boyanın rejenerasyonu sayesinde iletim bandında enjekte edilen elektronun oksitlenmiş boya tarafından geri kazanılması engellenir. Genellikle Pt kaplama ile oluşturulan karşıt elektrot üzerinden gelen elektronlar ile iyodürün (I^-) oksidasyonu ile tri-iyodür (I_3^-) oluşturulur. Tri-iyodürün iyodüre dönüşümü ile de hücre döngüsü tamamlanmış olur. Bu elektronların harici devreye aktarılmasıyla da elektrik devresi tamamlanır. Güneş benzeticisi aydınlatması altında (AM 1,5) metal oksit içinde yapının fermi seviyesi ile elektrolitin redoks potansiyeli arasındaki fark kadar bir voltaj oluşturulur (Hagfeldt ve ark., 2010; Grätzel ve ark., 2003).



Şekil 2.7. BDGH 'de elektron transfer basamaklarını gösteren şematik diyagram (Kalyanasundaram, 2010)

2.4.1. BDGH 'de Elektron Transferi

BDGH 'lerin görünür ışığa maruz kalması, Şekil 2.7’de kısaca açıklanan ve aşağıda anlatılan kimyasal reaksiyon basamaklarından oluşmaktadır:

1. Fotonların soğurumu ile boyada elektron uyarımı ve elektron enjeksiyonu

Işığa maruz bırakılan boya üzerine gelen fotonları soğurur. Boya, enerjisi HOMO-LUMO enerji aralığı ile eşleşen ışık fotonlarını soğurur, bu durum uyarılmış boya molekülünün oluşumuna yol açar (yani HOMO'dan LUMO'ya elektron geçişi). Uyarılan boya molekülü, taban durumuna geri dönebilir veya yarı-iletken iletim bandına (TiO_2) elektron enjekte ederek okside duruma geçer. Fakat, yarı-iletken tabakanın iletim bandına elektron enjeksiyonu reaksiyonun çok daha hızlı olduğu bilinmektedir ve bu işlem için zaman aralığının femtosaniye ile pikosaniye aralığında olduğu bulunmuştur (Asbury ve ark., 1999) (Benkö ve ark., 2002). İletim bandına enjekte edilen elektronlar mikro-milisaniye aralığında foto-anot elektrodunda toplanır. Oksitlenmiş boya ise nanosaniye aralığında yeniden elektron alarak taban durumuna geçer. BDGH 'de elektron yük taşıma ve rekombinasyon süreçleri taşıyıcı difüzyon uzunluğu (L_n) ile belirlenir. Difüzyon uzunluğu ölçüde ışık yoğunluğundan bağımsızdır ve L_n değerleri 5-20 μm arasında değişir (Archer, (2008).

2. Karşı Elektrotta Gerçekleşen Reaksiyonlar

Karşı elektrottaki reaksiyonlar, esas olarak, foto-anot ve karşı elektrot arasındaki elektronu transfer etmek için kullanılan elektrolit içerisindeki redoks türlerine bağlıdır.

Tipik olarak BDGH 'de bulunan elektrolit, organik sıvı çözücü içinde çözülmüş I^-/I_3^- redoks türlerinden oluşur. Elektrolitin ana işlevi, elektrolit içindeki elektron vericisi olan iyodür (I^-) ile oksitlenmiş boyanın rejenerasyonudur. İyodürün oksidasyonu I_3^- iyonları üretir. Ardından, I_3^- dış yükten karşıt elektrot üzerine gelen elektronları alarak yenilenerek I^- 'ü oluşturur. Boya yenilenmesi için kullanılan I_3^- 'ün indirgenmesi aşağıdaki reaksiyona göre gerçekleşir:



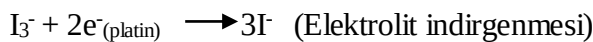
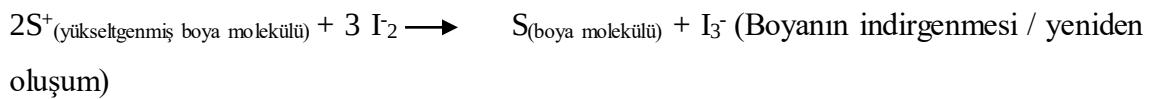
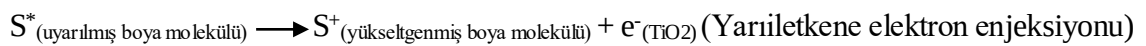
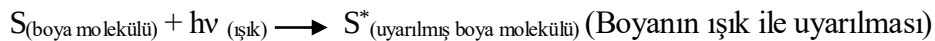
Reaksiyonun hızlı gerçekleşmesi için karşıt elektrot katalitik olarak aktif olmalı ve aşırı potansiyeli azaltmalıdır. Reaksiyonun transfer direncinin (R_{CT}) artmasına yol açan aşırı potansiyel belirli akım yoğunluğunda reaksiyonu devam ettirmek için gereklidir. Karşıt elektrotta önemli miktardaki elektron kaybını önlemek için R_{CT} , 1Ω cm olmalıdır (Hagfeldt ve ark., 2010). Karşıt elektrot ve elektrolit arasındaki etkili bir elektron transferi, seri direnci (R_s) azaltır ve böylece dolum faktörünü (FF) artırarak hücre dönüşüm verimliliğinin yükselmesine sebep olur (Yin ve ark., 2011; Chen ve ark., 2010; Park ve ark., 2006).

3. Rekombinasyonlar

Elektrolit veya oksitlenmiş boya molekülünün kaybettiği elektronları ile tekrar birleşmesi BDGH 'lerde en sık oluşan rekombinasyon reaksiyonlarıdır. Bu işlem aynı zamanda geri elektron transferi olarak da bilinir. BDGH 'lerde iki olası rekombinasyon mekanizması bulunmaktadır: TiO_2 'de iletim bant elektronlarının oksitlenmiş boya molekülü ve elektrolit içindeki redoks iyonları ile doğrudan rekombinasyonu. Boya molekülü ile rekombinasyon mikro-milisaniye aralığında iken elektrolit ile rekombinasyon milisaniye civarındadır. Her iki rekombinasyonda TiO_2 / boya / elektrolit arayüzünde gerçekleşir.

4. BDGH 'de Gerçekleşen Genel Reaksiyonlar

BDGH üzerine ışığın düşürülmesi sonucu çalışma elektrodu (anot) ve karşıt elektrot (katot) taraflarında aşağıdaki reaksiyonlar gerçekleşir ve bunun sonucunda elektrik akımı elde edilir (Omar, A., ve Abdullah, H. 2014).



2.4.2. BDGH 'de Verimlilik Parametreleri

BDGH 'lerin genel performansını belirlemek için kullanılan bazı parametreler monokromatik ışık kaynağı altında ölçülür ve değerlendirilir.

Bunlar arasında en önemlileri: (1) BDGH 'nin güneş ışığından elektrik enerjisi dönüşüm verimliliği aşağıda verilen eşitlik yardımıyla belirlenebilir:

$$P_{\max}/P_{\text{in}} = I_{\text{SC}} \times V_{\text{OC}} \times FF / P_{\text{in}} \quad (2.2)$$

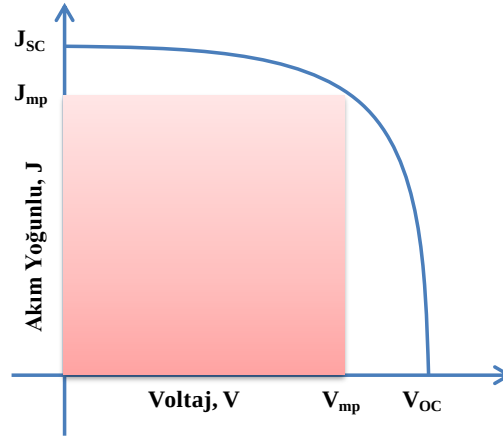
Burada $P_{\max}$ elde edilebilir maksimum güç, P_{in} gelen ışığın şiddeti, J_{SC}/A kısa devrede ölçülen foto- akım yoğunluğu, V_{OC} açık devrede ölçülen foto-voltaj ve FF güneş hücrelerinin dolum faktörüdür (Hagfeldt ve ark., 2010). Fotovoltaik parametre ölçümü genellikle standart ışınlama koşulu altında yapılır ($100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$, AM 1.5). FF , 0 ile 1 arasında değerler alır ve BDGH'nin çalışması sırasında meydana gelen elektriksel (Omik) ve elektrokimyasal (aşırı gerilim) kayıpları yansıtır. Difüzyon ve elektron transferi için aşırı gerilimi azaltmanın yanı sıra şant direncini arttırmak ve seri direnci azaltmak daha yüksek bir FF değerine yol açacak ve bu sayede daha yüksek verim elde edilecektir (Wu ve ark., 2015).

Ayrıca, güneş ışığından elektrik enerjisi dönüşüm verimliliği aşağıda verilen 3 terim yardımıyla da bulunabilir:

$$\eta = \eta_{\text{abs}} \times \eta_{\text{inj}} \times \eta_{\text{coll}} \quad (2.3)$$

Burada η_{abs} boya tarafından ışık soğurumunun verimliliği, η_{inj} uyarılmış boyanın yük enjeksiyonunun verimliliği ve η_{coll} elektrotlarda yük toplama verimliliğidir (Thomas ve ark., 2014).

Şekil 2.8'de fotovoltaik parametreleri belirlemede kullanılan akım yoğunluğu voltaj eğrisi verilmiştir.



Şekil 2.8. BDGH akım yoğunluğu-voltaj eğrisi

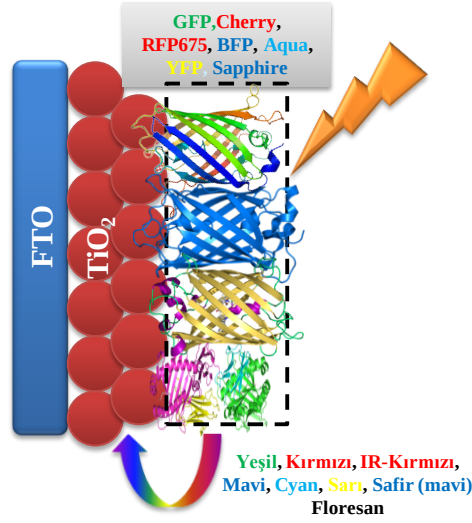
(2) Diğer önemli bir parametre de "harici kuantum verimliliği" (external quantum efficiency, EQE) ya da "gelen fotonun akıma dönüşüm verimliliği" (incident photon to current conversion efficiency, IPCE) hücre üzerine düşürülen ışık fotonların yüzde kaç oranında dış devrede üretilen elektronlara dönüştüğünün bir göstergesidir. IPCE dalgaboyunun fonksiyonu olarak aşağıdaki gibi ifade edilebilir:

$$\begin{aligned} \text{IPCE} &= \text{LHE}(\lambda) \Phi_{\text{inj}} \eta_{\text{coll}} = 1240 (J_{\text{SC}} / \lambda \phi) \\ &= 1240 (J_{\text{SC}} / \lambda P_{\text{in}}) \end{aligned} \quad (2.4)$$

Burada, LHE (Light Harvesting Efficiency) dalga boyu λ (nm) ışık toplama verimliliği, Φ_{inj} uyarılmış duyarlaştırıcıdan yarı-iletken oksidin iletim bandın enjekte edilen elektronların kuantum verimliliği, η_{coll} elektronların yük toplama verimi ve P_{in} güç yoğunluğudur.

2.5. GFP ve Varyantları ile Duyarlaştırılmış BDGH

Proje çalışmamızda pahalı, zaman alıcı sentez ve saflaştırma prosedürleri içeren boyalara alternatif olarak yenilenebilir, düşük maliyetli ve biyo-bozunur olan GFP ve varyantlarını BDGH'de foto-duyarlaştırıcı olarak kullanılması araştırıldı. Bu amaçla, BDGH'de TiO_2 'yi duyarlaştırmak için yaygın olarak kullanılan Ru katkılı sentetik boyanın yerini GFP ve varyantları (Aquamarine, BFP2, mCherry, RFP675, Sapphire, YFP) almıştır (Şekil 2.9).



Şekil 2.9. GFP ve varyantları ile duyarlaştırılmış BDGH şematik gösterimi

İlk kez 1991 yılında Orgean ve Graetzel gözenekli nanokristal yapıları TiO_2 üreterek rutenyum bazlı boyalarla boya duyarlı güneş hücrelerini ortaya çıkarmışlardır. Bu hücrelerden %7 verimlilik elde etmişlerdir (Orgean ve Graetzel 1991).

Nazeerruddin ve arkadaşları 1993 yılında N_3 adı verilen boyayı bulmuşlardır (Nazeerruddin ve ark., 1993).

Michael Grätzel, 2000 yılında ince film teknolojisi kullanarak TiO_2 temelli boya madde ile duyarlaştırılmış güneş hücrelerini üretmiştir. Bu çalışmada BDGH'nin verimi %10 olarak rapor edilmiştir. (Grätzel, 2000).

BDGH'ler basit üretim teknolojisi, geniş sıcaklık aralığı ve düşük ortam koşullarında çalışma kabiliyeti gibi pek çok avantaja sahip olmasına rağmen bir takım dezavantajlara da sahiptir. Bu dezavantajlar; çalışma ömrü ve duyarlaştırıcı olarak kullanılan boya içeriğinde bulunan zehirli kimyasal bileşenlerdir (rutenyum elementi) (Gratzel, 2001). Bu sebeple bilimsel çalışmalar biyo duyarlaştırıcılar üzerinde yoğunlaşmaktadır, biyo duyarlaştırıcı güneş hücrelerinde duyarlılık, proteinler, klorofiller gibi ışığa duyarlı biyomoleküllerle sağlanır (Weiss ve ark., 2014; Chang ve ark., 2008). Güneş hücresi uygulaması için duyarlaştırıcı, kararlı sıcaklığa sahip ve uzun süre fonksiyonsuz aktiviteyi korumalı ve güneş ışığını verimli bir şekilde absorbe ederek foto kaynaklı yük üretme özelliğine sahip olmalıdır. BDGH'lerde foto duyarlıştırıcı olarak da bilinen doğal pigmentler, metal komplekslere dayanan boyaların benzer performanslarına ve stabiliteye erişme potansiyeline sahiptir.

Literatürde de bu pigmentler ve klorofiller gibi ışığa duyarlı biyo moleküllerin kullanıldığı çalışmalar mevcuttur ve aşağıda bu çalışmalara bazı örnekler verilmiştir.

Cherapy ve çalışma arkadaşları tarafından, 1997 yılında, boyar madde olarak antosiyanin içeren böğürtlen kullanarak BDGPH'i elde etmişler ve fotovoltaiik performansını incelemişlerdir (Cherapy ve ark.,1997).

Hao ve çalışma arkadaşları 2006 yılında yaptıkları çalışmalarında; Siyah pirinç (black rice) ve bazı çiçek türlerini kullanarak BDGH'lerde boya olarak kullanmıştır. Elde edilen sonuçlarına göre en iyi fotovoltaiik etkiyi siyah pirinç boyar maddesiyle yapılan hücre göstermiştir. Alınan ölçüm değerleri V_{OC} : 0,551 V, I_{SC} : 1,142mA, P_m : 327 μ W ve doluluk oranı 0,52 olarak rapor edilmiştir (Haove ark.,2006).

Calogero ve çalışma arkadaşları 2008 yılında yaptıkları çalışmalarında; Doğal boyar madde olarak kırmızı Sicilya portakalı (Red Sicilian Orange) ve mor patlıcan (Purple Eggplant) kullanılarak BDGH üretmiştir. Boyar madde olarak kırmızı portakal suyu kullanılarak üretilen BDGH'den verim (AM 1,5 aydınlatma altında) η : % 0,66, J_{SC} :3,84 mA/cm², V_{OC} :0,340 V ve doluluk oranı 0,50'dir. Soyulmuş patlıcan kabuğundan elde edilen boyar madde kullanılarak yapılan boyar maddeli güneş hücrelerinde ise J_{SC} : 3,40 mA/cm², V_{OC} : 0,350 V ve doluluk oranı 0,40 olarak elde edilmiştir (Calogero ve ark., 2008).

Zhou ve çalışma arkadaşları 2011 yılında yaptıkları çalışmalarında; Çiçek, yaprak, meyve, geleneksel Çin ilaçları ve içecekleri gibi doğal malzemelerden izole edilen yirmi farklı doğal boyayı BDGH'lerde boyar madde olarak kullanmışlardır. Bu boyalara dayalı güneş Hücrelerinin fotovoltaiik performansı V_{oc} : 0,337 ile 0,689 V aralığında ve J_{sc} : 0,14 ile 2,69 mA.cm⁻² aralığında değişen değerlere sahip olduğu görülmüştür. En yüksek V_{oc} değeri 0,686 V ve η : % 1,17 (Zhou ve ark. 2011).

Yukarıda da belirtildiği gibi boyar maddeli güneş hücrelerinde kullanılmak amacıyla çok çeşitli boyarmadde sentezi gerçekleştirilmiş ve çalışmalar rapor edilmiştir, metal içermeyen boyarmaddelerin (doğal boyalar) metal kompleks boyalara göre daha büyük absorbsiyon katsayısına sahip olduğu görülmüştür. Ayrıca dar soğurma band aralığına sahip metal içermeyen boyarmaddeler hücrelerin doluluk oranını ve verimliliğini arttırdığı literatürden bilinmektedir (Zhou ve ark. 2011). Ancak, daha önce de

bahsettildiği gibi bu doğal boyların organik yapısının zarar görebilme riski ve yarı-iletken TiO₂ yüzeyi ile yeterli bağlanma sağlanamaması gibi dezavantajları bulunmaktadır (Hao ve ark., 2006).

Floresans proteinler, özellikle GFP, bazı önemli özelliklere sahiptirler (Chirgwandi ve ark., 2008); a) Güneş spektrumuna uygun bölgelerde (yakın-UV, görünür, IR, yakın-IR veya uzak-IR) son derece yüksek soğurma (absorplama) ve sönümlleme (excitation) katsayısına sahip olması, b) Yüksek akım taşıma yeteneği ve çok iyi taşıyıcı mobilite özelliği, c) Yapısında kolay yük akışına izin vermesi yani hem yarı-iletken ile hem de elektrolit ile uyumlu elektron transferi özelliğe sahip olması, d) Yüksek ışıma yetenekleri ve renk çeşitliliği, f) Floresans oluşumu için amino asit yapısından farklı herhangi başka bir gruba ihtiyaç duyulmaması, g) Oda sıcaklığında kaplanabilmesidir.

Chuang ve arkadaşları 2009 yılında yaptıkları çalışmalarında; ZnCl₂ ile katalize GFP kromoforu ve 1H-imidazol-5-karbaldehid arasındaki tek adımlı yoğunlaşma işlemi ile, kırmızı Kaede kromoforunu ve türevlerini sentezlemişlerdir. Kaede, taşlı mercan *Trachyphyllia geoffroyi*'den izole edilen yeni bir floresans proteindir. UV ışınımını altında kırmızı kromofora dönüştürülebilir, yeşil kromofor iskelesi olan His 62-Tyr 63-Gly 64 tripeptidini içerir. Kaede, yeşil floresansı ortaya çıkarmak için kullanılan ışımanın foto-dönüşümü tetiklememesi gibi bir özelliğe sahiptir bu sayede, foto-dönüşüm uygun bir UV ışınımı ayarlanması ile seçici olarak gerçekleştirilebilir. Bu çalışmada tek aşamalı yoğunlaşma yoluyla GFP kromoforundan kırmızı Kaede kromoforunu (1a) ve farklı fonksiyon gruplar kullanılarak 1b, 1c, 1d 2, 3 olarak adlandırdıkları türevlerini sentetik yöntem kullanarak sentezlemişlerdir. Bunların arasında 1a'nın % 3,4'lük bir güç dönüşüm verimliliği ile güneş hücrelerinde uygun bir boya adayı olabileceğini göstermişlerdir (Chuang ve ark., 2009).

Fu ve arkadaşları 2014 yılında yaptıkları çalışmalarında; İki tipik mor bakteriden yakın kızılötesi soğurumlu dört pigment-protein kompleksleri (PPC'ler, iki tip LH2, LH4 ve RC) elde ederek BDGH 'lerde boyar madde olarak kullanmışlardır. TiO₂ filmin yüzeyindeki LH2'nin doygunluk adsorpsiyon miktarını 72 saat içinde 0,146 µg BChl

cm⁻² olarak bulmuşlardır. LH₂ ile duyarlaştırılmış güneş hücrelerinden bugüne kadar yapılmış olan LHC duyarlı güneş hücrelerinden iki kat daha yüksek (I_{sc}= 1,46 mAcm⁻², η= % 0,49), aynı zamanda RC ile duyarlaştırdıkları güneş hücreleri ise bugüne kadar

yapılan emsallerinden üç kat daha yüksek ($I_{SC} = 1,24 \text{ mAcm}^{-2}$, $\eta = \% 0,57$) kısa devre akım ve güç dönüşüm verimliliği değerlerini vermiştir (Fu ve ark., 2014).

Janfaza ve arkadaşları 2014 yılında yaptıkları çalışmalarında; *Halobacterium salinarum*'un mor membranında bulunan bir protein olan bacteriorhodopsin'i BDGH 'lerde foto-duyarlaştırıcı olarak kullanmışlardır. Etkili bir şekilde TiO_2 nanopartikülleri üzerine tutunan bakteriorhodopsin ile üretilen BDGH 'nin fotovoltaiik özellikleri incelenmiştir. AM 1.5 ışınımı altında alınan J-V ölçüm sonuçları; I_{SC} : $0,28 \text{ mA.cm}^{-2}$, V_{OC} : $0,51 \text{ V}$, V_{FF} : $0,62$, η : $\% 0,09$ olarak bildirilmiştir. Buna ilave olarak maliyeti azaltmak için Pt karşı elektrot yerine karbon elektrot kullanılarak ölçümler tekrarlanmış ve sonuçta V_{OC} : $0,52 \text{ V}$, I_{SC} : $0,21 \text{ mA.cm}^{-2}$ değerlerini bulmuşlardır (Janfaza ve ark., 2014).

Mohammadpour ve arkadaşları 2015 yılında yaptıkları çalışmalarında; ilk defa bacteriorhodopsin (bR) ve GFP'yi birlikte eş-duyarlaştırıcı olarak kullanarak biyo-duyarlı güneş hücrelerini üretmişlerdir. Bacteriorhodopsin, transmembran protein gibi *Halobacterium salinarum* içinde ışık enerjili bir proton pompa gibi davranır ve ışık enerjisini bir proton gradyanına dönüştürür. GFP ise bR'nin soğurum bölgesinde floresans oluşturma duyarlılığını genişletmesi sayesinde ışık soğurum miktarını arttırarak kısa devre akımını artırabilir. Güneş hücresi karakterizasyon sonucunda bR/GFP eş-duyarlaştırıcılı hücreden V_{OC} ve I_{SC} değerlerini sırasıyla 680 mV ve $1,2 \text{ mA.cm}^{-2}$ olarak bulmuşlardır (Mohammadpour ve ark., 2015).

Deepankumar ve arkadaşları 2016 yılında yaptıkları çalışmalarında; BDGH 'ler için pahalı, sentetik boyalara bir alternatif olarak zehirsiz, yenilenebilir, düşük maliyetli ve tamamen biyo-bozunabilir foto-duyarlaştırıcı üretme olasılığını araştırmışlardır. Bu kapsamda, genişleyen genetik kod yaklaşımıyla GFP varyantını (GFP dopa) BDGH'de biyo-duyarlaştırıcı olarak kullanmışlardır. GFP dopa proteinin TiO_2 yüzeyine daha iyi tutunduğunu göstermişlerdir (Deepankumar ve ark., 2016)

Yukarıda da belirtildiği gibi literatürde özellikle GFP proteini ile ilgili güneş hücre çalışmaları bulunmakla beraber farklı renklerdeki floresans proteinin BDGH'lerde kullanımı ile ilgili çalışmaya çok az yer verilmiştir. Tüm bu literatürlerin ışığında, önerilen proje ile farklı renklerdeki floresans proteinlerin (Yeşil, Mavi, Kırmızı, Sarı, Turkuaz (cyan), yakın-IR) avantajları kullanılarak biyo-boyarmadde duyarlı güneş

hücreleri (BDGH) araştırılmaktadır. BDGH üretimi için kullanılacak olan UV, görünür, IR, yakın-IR ve uzak-IR bölgelerinde son derece yüksek soğurma (absorplama) ve sönümleme katsayısına sahip olan floresans proteinler ve bunların kokteylleri sayesinde güneş spektrumunun geniş bir bölgesinden yararlanabilen bir yapı oluşturulacak ve fotovoltaik aygıt verimine etkisinin incelenmesi planlanmıştır.



3. MATERYAL VE METOT

Tez çalışmasının deneysel kısmını;

- Biyoreaktör ortamında GFP ve farklı renklerdeki varyantlarının üretilmesi, (GaziOsmanpaşa Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Biyomühendislik Bölümünde görevli, Prof. Dr. İsa Gökçe ve ekibi tarafından gerçekleştirilmiştir).
- Üretilen proteinlerin en iyi hangi koşullarda TiO_2 yüzeyine tutabildiğini belirlemek için optimize çalışmaları yapılarak uygun deneysel parametrelerin belirlenmesi,
- Optimize edilen TiO_2 /protein yapısı kullanılarak BDGH'lerin üretilmesi ve fotovoltaiik karakterizasyonu yapılması gibi alt başlıklara ayırabiliriz.

Yapılan tüm çalışmalar ve elde edilen sonuçlar aşağıda başlıklar halinde adım adım verilmiştir.

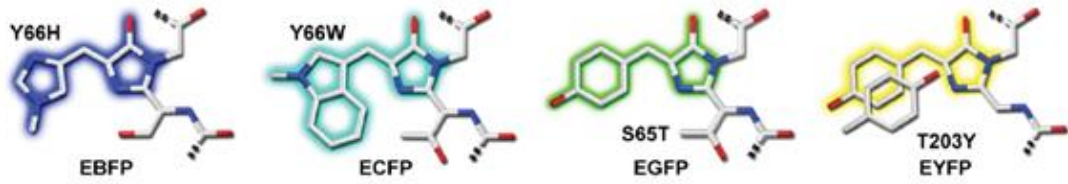
3.1 GFP ve Varyantlarının Üretimi ve Optimizasyonu

GFP' nin Varyantlarının Üretilmesi

Farklı renkteki GFP proteinleri florofor bölgedeki veya bu bölge ile etkileşerek floroforu değiştirebilecek bir takım amino asitlerin mutasyonla değiştirilmesiyle elde edilebilmektedir. Bu mutasyonların bazılarını gerçekleştirmek için Stratagen firması tarafından piyasaya sunulan QuikChange site directed mutagenesis (Nokta mutasyonu) tekniği kullanılmıştır. Aşağıda belirtildiği gibi bazı renkteki floresans proteinlerin üretiminde yönlendirilmiş nokta mutasyonları tekniği pratik ve ekonomik olmayacağından bu proteinleri içeren değişik plazmidler (bakteri, maya veya memeli hayvan hücresi plazmidleri) Addgene veya Clontech firmalarından temin edildikten sonra pBAD ya da pET28 vektörüne klonlanmıştır. Farklı renkteki ve farklı cinsteki floresans proteinler için plazmidlerin moleküler manipülasyonları yapıldıktan sonra üretim ve saflaştırma işlemleri yukarda GFP proteini için açıklanan şekilde gerçekleştirilmektedir.

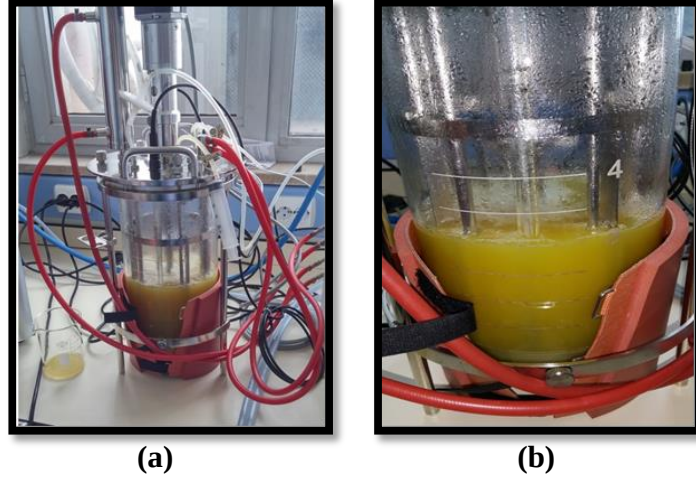
Çizelge 3.1. Floresans proteinlerin sahip olduğu mutasyonlar

Varyant GFP	Plazmid ve Protein	Mutasyon	Uyarılma (nm)	Işıma (nm)
Yeşil	pETGFP (GFP)	F64L, S65T	488	507
Mavi	Blue /UV: mTaqBF2	TaqRFP R69K/C179A, N23D/P131T/M151T/G175S/ D213N/K214N, I 174 A	399	454
Mavi	Blue /UV: Sapphire (pKT0150)	yGFP with S72A, Y145F, T203I	399	511
Cyan (turkuaz)	Cyan: Aquamarine (pPROEX Aqua)	T65S ve H148G	420	474
Sarı	Yellow	M153T,V163A,S175G A206K	517	530
Kırmızı	Red, mCherry		587	610
Far Red	Far Red: RFP675	mKate' in K9T, M44Q, K69H, F84W, S148H, S165T, D166A, M167L, L181F ve R203Y	598	675
Near Red	Near Red: iRFP720		702	720



Şekil 3.1. GFP varyantlarının florofor bölgesini oluşturan mutasyonlardan bazılarının gösterimi (Creemers vd. 2000).

Tez kapsamında önce küçük ölçekte (shake flask) üretilen GFP ve varyantlarının büyük ölçekte üretimi 5 L'lik çalışma hacmine sahip Sartorius Biostat A Plus Biyoreaktör Sistemi'nde gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.2). pET ve pBAD ekspresyon sistemlerinde klonlanmış halde olan ve ekspresyon amacıyla *E.coli* BL21 AI veya *E. coli* BL21 pLysE hücreleri uygun plazmid vektör kullanılarak transforme edilen stok hücreler ilk olarak katı besiyerine aktarılmıştır. Sonraki basamakta hücreler katı besiyerinden 4 ml LB içeren tüplere aktarıldıktan sonra bu kültür 50 ml LB içeren erlende 1 gece inkübe edilmiştir. Gecelik kültür 1:10 oranında uygun antibiyotiği içeren (ampisilin veya kanamisin) 3L LB bulunan biyoreaktörde inoküle edilmiştir.



Şekil 3.2. Kullanılan Sartorius Biostat A Plus Biyoreaktör Sistemi (a) İndüklemeyen önce GFP üretilen biyoreaktörün görüntüsü (b) Arabinox ile indüklemeyen sora GFP üretilen biyoreaktörün görüntüsü

Biyoreaktör belirlenen işletme koşullarında (37°C, 200 rpm, pH7.0 ve %30 doymuş oksijen) çalıştırılmak üzere kontrol sistemine istenen değerler girilmiştir ve sıcaklık ve karıştırma hızlarının kontrolleri aktif hale getirilmiştir. 50 ml LB sıvı ortamda çoğaltılan hücreler biyoreaktöre aşılanmıştır. Hücre konsantrasyon $OD_{600} = 1,5-2,00$ değerine ulaştığında son konsantrasyonu 1 mM olacak şekilde arabinox ilave edilerek kültür indüklenmiştir. Arabinox ilavesi 1. ve 2. saatin sonlarında 1500 µg/ml olacak şekilde tekrarlanmıştır. Toplamda 6000 µg/ml arabinox ile indüklemeyen yapılmıştır. 4 saat indüklemeyen ardından hücreler 8000 rpm de 8 dakikada 250 ml'lik santrifüj tüplerinde toplanmıştır.

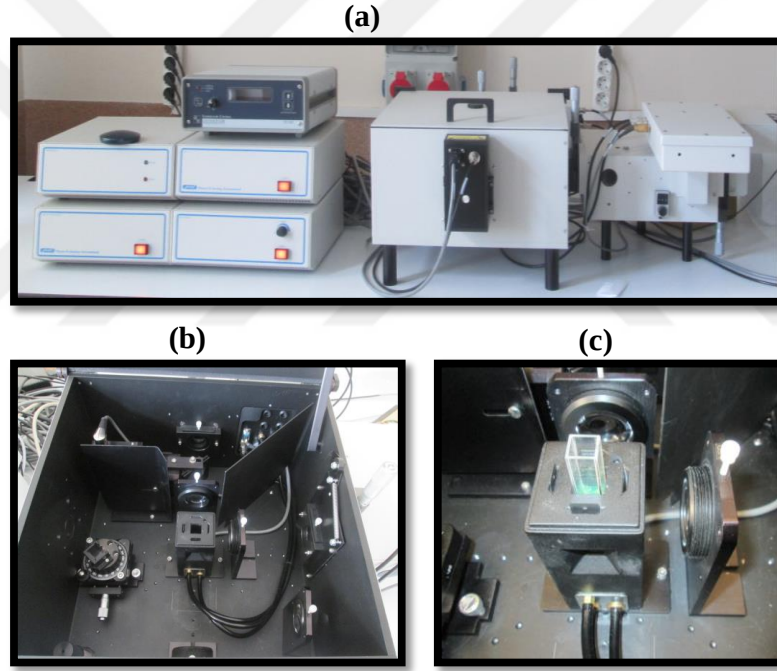
Şekil 3.3'de yukarıda üretim basamakları anlatılan ve BDGH'de duyarlaştırıcı olarak kullanılan saf floresans proteininin UV ışığı altındaki görüntüsü verilmiştir. Görüntüde verilen proteinlerden her bir renk farklı protein varyantını göstermektedir: Yeşil renkli GFP, mavi renkli (BFP₂), safir/mavi renkli (Sapphire), cyan /turkuaz renkli (Aquamarine), sarı renkli (YFP), kırmızı renkli(mCherry) ve uzak kırmızı renkli (RFP675).



Şekil 3.3. Üretilen farklı renkteki Floresans Proteinlerin UV ışığı altındaki görüntüsü: (1) GFP, (2) BFP₂, (3) Sapphire, (4) Aquamarine, (5) YFP, (6) mCherry, (7) RFP675

3.1.1. Floresans Proteinlerin Soğurum ve Fotolüminesans Ölçümleri

Aquamarine, BFP₂, GFP, mCherry, RFP675, Sapphire, YFP proteinlerinin soğurum (absorbans), emisyon (emission) ve uyarılma (excitation) ölçümleri alınarak özellikleri incelenmiştir. Proteinlerin soğurum ölçümleri DeNovixNanoDrop, emisyon ve uyarılma ölçümleri ise yüksek güç Xenon lamba içeren PTI QuantaMaster 30 fotolüminesans spektrometre cihazlarıyla (Dalga boyu çözünürlüğü 0,022 nm, dalga boyu hassasiyeti +/- 0,02 nm ve pulse aralığı 1-2 μ s) gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.4). Tüm ölçümlerimiz oda sıcaklığında alınmıştır. Fotolüminesans ölçümlerine başlamadan önce proteinlerin yoğun olmasından kaynaklı olarak ölçüm sonuçlarında gürültüler oluşması ve net pikler elde edilememesinden dolayı her bir protein Tris-HCl çözeltisi ile seyreltilmiştir.



Şekil 3.4. Fotolüminesans cihazının (a) genel görünümü, (b) içten görünümü ve(c) ölçümü yapılacak olan numunenin tutucu bölmeye yerleştirilmesi.

3.2. TiO₂/Protein Etkileşim Özelliklerinin İyileştirilmesi Çalışmaları

Proteinlerin TiO₂/protein ara yüzey etkileşiminin incelenmesi ve tutunma miktarı için en etkili koşulları belirleyebilmek için bir takım optimizasyon çalışmaları yapılmıştır. Yapılan bu çalışmalar aşağıda basamaklar halinde verilmiştir:

- Kaplama prosedürü belirlenmesi,
- Film yüzeyi morfolojisi,

- Tutunma süresi,
- Tutunma sıcaklığı ve ortam koşulları,
- Farklı kimyasal bağlayıcıların kullanılması
- Son olarak protein yapısında organik bileşiklerin değiştirilmesi

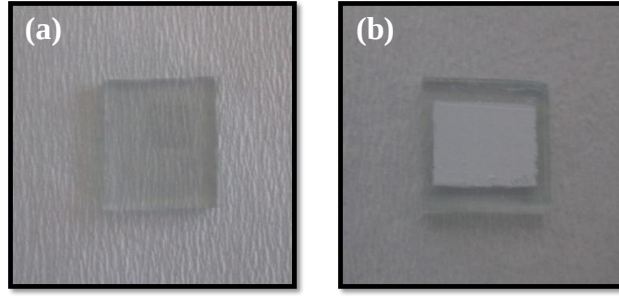
gibi parametrelerin optimizasyon süreçleri çalışmaları yapılmıştır. TiO_2 yüzeyine floresans proteinli duyarlaştıcıların en iyi tutunmanın sağlandığı koşullar ve parametreler belirlenmiştir. Proteinlerin TiO_2 yarı-iletken malzemesi ile etkileşiminin incelenmesi ve optimum koşulların belirlenmesi için gerçekleştirilen boya tutunma deneme çalışmaları en genel protein olan GFP kullanılarak yapılmıştır.

Kullanılacak alttaşların temizlenmesi:

Alttaşların temizliği üretilen filmlerin kalitesini etkilediği için oldukça önemlidir. Kullanılacak olan alttaş; yağdan ve kirden arındırılması için ultrasonik su banyosunda sırasıyla saf su, etanol, aceton ve son olarak saf su da bir süre bekletilmiştir. Ultrasonik banyodan sonra alttaşlar steril etüv ortamında kurutulmuş ve kaplama işlemine hazır hale getirilmiştir.

TiO_2 pastanın hazırlanması ve film eldesi:

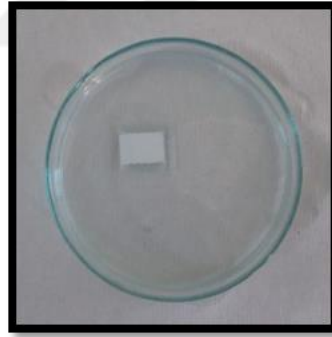
TiO_2 nanotozunu sürülebilir bir form haline getirmek için tozlar bir miktar etanol ile 20 dk boyunca karıştırılıp hazırlandıktan sonra FTO yüzeyinde belirlenen kısma dökülerek ve yuvarlak cam çubuk kullanılarak doctor blading yöntemiyle homojen bir şekilde dağıtılmıştır (Şekil 3.5). TiO_2 filmleri hazırlamak üzere, belirlenen alan dahilinde Scotch 3M yapışkan bant FTO'nun yüzeyine yapıştırılmıştır. Oda sıcaklığında bir süre kuruması beklenen filmler daha sonra 120°C 'lik bir hot plate üzerinde 5 dk süre ile kurumaya bırakılmıştır. Film içerisindeki çözücü uzaklaştırıldıktan sonra, film yüzeyinde oluşabilecek çatlakları engellemek için sırasıyla 150°C 'de 5 dk, 250°C 'de 10 dk, 350°C 'de 15 dk ve 450°C 'de 30 dk art arda tavlama işlemleri uygulanmıştır.



Şekil 3.5. (a) Boş FTO alttaş, (b) FTO yüzeyine TiO_2 kaplı film

TiCl_4 çözeltisinin hazırlanması ve TiO_2 yüzeyine uygulanması:

Hazırlanan TiO_2 pastaların yüzey morfolojisinin boya tutunumuna etkisini incelemek amacıyla yapılan optimizasyon çalışmalarından biri literatürde sıklıkla kullanılan TiCl_4 ile yüzeyin aşındırılması (texture) işlemidir. 1M TiCl_4 çözeltisi glovebox ortamında ve de-iyonize su içerisinde hazırlanmış olup bu stok çözelti 40 mM'ye seyreltilerek nihai çözelti elde edilmiştir. Tavlanmış olan TiO_2 pastalar bu çözelti içerisine daldırılmış ve kapalı bir kap içinde 30 dk süreyle 70°C sıcaklıktaki bir fırında bekletilmiştir (Şekil 3.6). Kaplama işlemi sonrasında filmler de-iyonize su ile yıkanarak kurutulduktan sonra, yeniden 500°C 'de 30 dakika boyunca tavlanmıştır.



Şekil 3.6. TiO_2 filmin TiCl_4 çözeltisi ile yüzey modifikasyon işlemi

Elektrolit Sentezi

Elektron döngüsünün sağlanabilmesi için gerekli olan redoks tepkimesinin gerçekleştiği sıvı elektrolit 0.01 M iyot, 0.6 M 1-bütil-3-metilimidazoyum iyodür, 0.1 M 4-tert-bütilpiridin ve 0.1 M lityum iyodür hidrat 3-metoksipropiyonitril solüsyonu içerisinde çözündürülerek karanlık ortamda 1 saat boyunca karıştırılmıştır (Şekil 3.7).



Şekil 3.7. Sentezlenen iyodür bazlı elektrolit sıvısının görüntüsü

3.2.1. TiO₂ filmlerin GFP ile Duyarlaştırma İşlemi

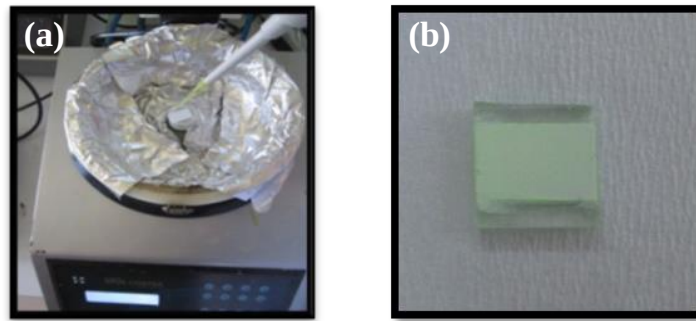
Döndürerek ve Daldırma Yöntemi ile Kaplama Optimizasyonu

Hazırlanan TiO₂ filmlerin optimum boya tutma potansiyelinin belirlenmesi amacıyla yapılan optimizasyon çalışması GFP'nin yüzeye kaplama işlemidir.

Bu amaçla GFP, TiO₂ filmlerin yüzeyine;

- Döndürerek kaplama (spincoating) ve
- Daldırma yöntemleri ile ayrı ayrı kaplanmıştır.

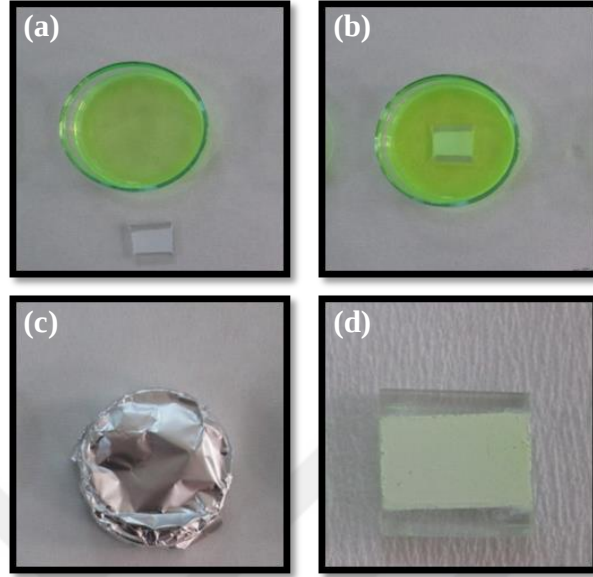
Döndürerek kaplama yönteminde filmler 2000 rpm döndürme hızında, 20 sn süre ile 40 kat olarak 8 mg/ml konsantrasyona sahip GFP (10 µl/kat) ile kaplanmıştır (Şekil 3.8).



Şekil 3.8. (a) Döndürerek kaplama yöntemi ile TiO₂ yüzeyine GFP kaplama işlemi, (b) TiO₂ yüzeyine kaplanmış GFP.

Daldırma yönteminde ise üretilen filmler GFP çözeltisi içerisine karanlık bir ortamda farklı sürelerde (5 saat ve 24 saat) bekletilerek bekleme süresinin optimizasyonu da gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.9). Gerek döndürerek kaplama gerekse daldırma yöntemlerinde uygun ortam şartlarının belirlenmesi amacıyla TiO₂ filmler farklı bekleme sıcaklıklarına (oda sıcaklığı ve +4°C) tabi tutularak optimize edilmiştir. Bununla birlikte, termodinamik dengesizlik oluşturarak elektrot yüzeyine tutunmayı

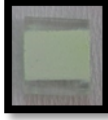
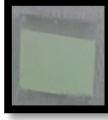
arttırmak amacıyla filmlere sıcaklık uygulaması (oda sıcaklığı ve +50°C) da gerçekleştirilen optimizasyon çalışmaları arasındadır.

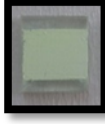
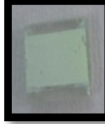
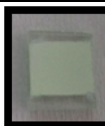
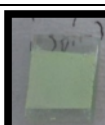


Şekil 3.9. GFP duyarlaştırıcı boya ve TiO₂ filmi (a) Daldırma işlemi öncesi, (b) Daldırma işlemi sırasında, (c) Karanlık ortamda bekleme işlemi, (d) Proses tamamlandıktan sonra GFP kaplı TiO₂ filmi

Çizelge 3.2'de döndürmeli ve daldırma yöntemleri ile TiO₂ yüzeyine GFP tutunması için yapılan tüm optimizasyon çalışmaları özet olarak verilmiştir.

Çizelge 3.2. TiO₂/GFP arayüzey etkileşiminin optimizasyon çalışması analiz sonuçları

TiO ₂ Film	Kaplama Prosedürü	Yüzey Modifikasyonu	Film Sıcaklığı (°C)	Ortam Sıcaklığı (°C)	Kaplama Süresi (saat)	TiO ₂ /GFP Elektrot
	Boyaya Daldırma	—	Oda Sıcaklığı	+4	24	
	Boyaya Daldırma	—	+50	+4	24	
	Boyaya Daldırma	—	Oda Sıcaklığı	Oda Sıcaklığı	5	
	Boyaya Daldırma	—	+50	Oda Sıcaklığı	5	

	Boyaya Daldırma	TiCl ₄	Oda Sıcaklığı	+4	24	
	Boyaya Daldırma	TiCl ₄	+50	+4	24	
	Boyaya Daldırma	TiCl ₄	Oda Sıcaklığı	Oda Sıcaklığı	5	
	Boyaya Daldırma	TiCl ₄	+50	Oda Sıcaklığı	5	
	Döndürerek Kaplama	TiCl ₄	Oda Sıcaklığı	+4	—	
	Döndürerek Kaplama	TiCl ₄	Oda Sıcaklığı	Oda Sıcaklığı	—	
	Döndürerek Kaplama	—	Oda Sıcaklığı	+4	—	
	Döndürerek Kaplama	—	Oda Sıcaklığı	Oda Sıcaklığı	—	

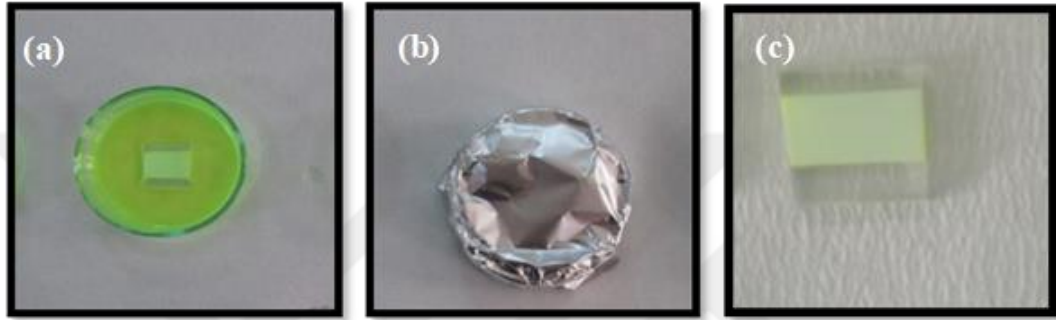
3.2.2. Bağlayıcı Kimyasallar Kullanılarak Yapılan Kaplama Optimizasyonu

Bir önceki bölümde bahsedilen çalışmalarda tutunma miktarları yapılan TiO₂/GFP arayüzey etkileşiminin optimizasyon çalışması neticesinde istenilen düzeylerde olmadığı anlaşılarak TiO₂ ve protein etkileşimini arttırma çalışmaları bağlayıcı kimyasallar (3-(Aminopropil) trietoksisilan (Silane), TetraetilOrtosilikat (TEOS) ve 3-Merkaptopropionik asit (3MPA)) kullanılarak boyanma tutunma optimizasyon çalışmaları yapılmıştır.

Yapılan bu çalışmalara aşağıda yer verilmektedir.

TEOS Bağlayıcısının Kullanılması

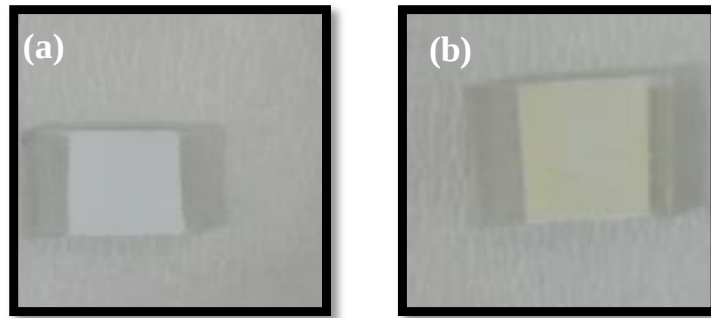
Hazırlanan TiO_2 filmlerin yüzeyine Tetraetilortosilikat (TEOS) kimyasal bağlayıcısı döndürerek kaplama (spincoating) yöntemi ile kaplanmıştır. Döndürerek kaplama yönteminde filmler 2000 rpm döndürme hızında 6 kat TEOS ile kaplanmıştır ve ardından azot gazı ile kurutulmuştur. Daha sonra filmler duyarlaştırma işlemi için GFP çözeltisi içerisinde karanlık bir ortamda 18 saat bekletilerek kaplama işlemi gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.10)



Şekil 3.10. (a-b) GFP çözelti içerisinde bekletilen TiO_2 filmi (c) Kaplama sonrası GFP ile duyarlaştırılmış TiO_2 filminin görüntüsü

3MPA Bağlayıcısının Kullanılması

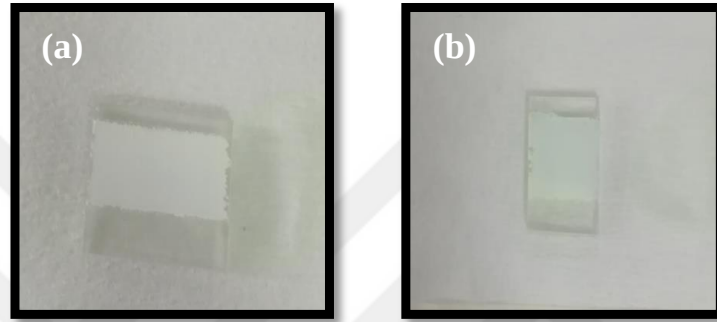
Hazırlanan TiO_2 yüzeyine 3-Merkaptopropionik asit (3MPA) bağlayıcısının kaplanması 1:9 oranında hazırlanan 3MPA ve etanol çözeltisi içerisinde 18 saat bekletilerek yapılmıştır. Sürenin sonunda çözelti içerisinde alman filmler etanol çözeltisi ile yıkanarak azot gazı ile kurutulmuştur (Şekil 3.11a). Daha sonra duyarlaştırma işlemi için GFP çözeltisi içerisinde karanlık bir ortamda 18 saat bekletilmiştir (Şekil 3.11b).



Şekil 3.11. (a) MPA ile Kaplanmış ve (b) GFP ile duyarlaştırılmış TiO_2 filminin görüntüsü

Silane Bağlayıcısının Kullanılması

Hazırlanan TiO_2 filmlerin yüzeyine 3-Aminopropil trietoksisilan (Silane) kimyasal bağlayıcısı döndürerek kaplama (spincoating) yöntemi ile kaplanmıştır. Döndürerek kaplama yönteminde belirli oranlarda karıştırılan silane ve etanol çözeltisi 10 kat olacak şekilde kaplanmıştır ve ardından azot gazı ile kurutulmuştur (Şekil 3.12a). Daha sonra filmler duyarlaştırma işlemi için GFP çözeltisi içerisinde karanlık bir ortamda 18 saat bekletilmiştir (Şekil 3.12b).



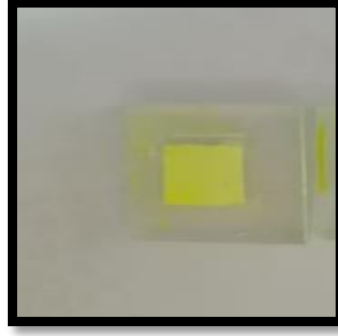
Şekil 3.12. (a) Döndürerek kaplama yöntemi ile yüzeyine silane kaplanmış TiO_2 film, (b) Kaplama sonrası GFP ile duyarlaştırılmış TiO_2 filminin görüntüsü

3.2.3. Proteinlerin Yapısında Organik Bileşik Kullanılarak Yapılan Optimizasyon

Bir önceki bölümlerde anlatılan bağlayıcı kimyasallar ile optimizasyon çalışmaları üzerine yapılan karakterizasyon çalışmaları neticesinde de arzu edilen tutunma miktarı yeterli olmadığı anlaşılarak proteinlerin yapısındaki NaH_2PO_4 yerine tris yada diğer adıyla tris (Hidroksimetil) Aminometanorganik bileşiği kullanılarak denemeler yapılmıştır.

Karakterizasyon çalışmalarından elde edilen veriler değerlendirildiğinde tris bileşiği kullanıldığında hedeflenen tutunmanın olduğu gözlemlenmiş ve çalışmalara proteinlerin yapısında tris organik bileşiği kullanılarak devam edilmiştir

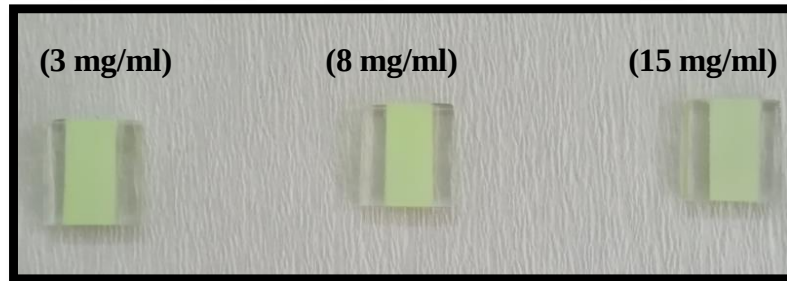
Yine bu aşamada da yapılması gereken temel prosedürler; FTO cam alttaşı temizliği, TiO_2 pasta hazırlanarak ince filmlerin oluşturulması ve TiO_2 yüzeyine TiCl_4 uygulaması işlemleri önceki bölümlerde anlatıldığı şekilde tekrar edilmiştir. Daha sonra TiO_2 ince filmler duyarlaştırma işlemi için yapısında tris kimyasal bileşiğinin kullanıldığı GFP çözeltisi içerisinde karanlık bir ortamda 18 saat bekletilmiştir (Şekil 3.13).



Şekil 3.13. Tris kimyasal bileşiğinin kullanıldığı GFP ile duyarlaştırılmış TiO_2 filminin görüntüsü

3.2.4. Uygun Konsantrasyon Miktar Tayini için Optimizasyon Çalışmaları

Tris organik bileşiği kullanılarak yeterli tutunmadığının olduğu gözlenmiş ve ardından konsantrasyon çalışmalarına geçilmiştir. Bu optimizasyonun yapılmasındaki temel sebep ise TiO_2 yüzeyine hangi miktarda en uygun tutunmanın gerçekleştiğini tayin etmektir. Deneyler farklı konsantrasyonlarda GFP çözeltileri (3 mg/ml, 8 mg/ml, 15 mg/ml) kullanılarak yapılmıştır. TiO_2 ince filmler duyarlaştırma işlemi için farklı konsantrasyonlarda GFP çözeltisi içerisinde karanlık bir ortamda 18 saat bekletilmiştir (Şekil 3.14).



Şekil 3.14. Farklı konsantrasyonlarda GFP çözeltisi ile duyarlaştırılmış TiO_2 filminin görüntüsü

Konsantrasyon çalışması sonucu yapılan karakterizasyon çalışmaları sonuçları değerlendirilerek en uygun konsantrasyonun 3mg/ml olduğuna karar verilmiştir ve tüm GFP ve varyantları tayin edilen bu konsantrasyon üzerinden TiO_2 yüzeyine kaplanmıştır.

3.3. BDGH'lerin Üretilmesi ve Optimizasyonu

Önceki bölümlerde TiO_2 yüzeyine tutunma optimizasyonları neticesinde nihai olarak proteinlerin yapısındaki NaH_2PO_4 yerine tris organik bileşiği ve 3 mg/ml konsantrasyonda GFP ve varyantlarının kullanılmasına karar verilmiştir. Bu kısımda ise üretilen TiO_2 /protein (duyarlaştırıcı) foto-anot, Pt karşıt elektrot ve iyodür elektrolit kullanılarak standart BDGH 'ler üretilecek ve karakterizasyon çalışmaları yapılarak en iyi güneş hücre performansının hangi protein ile elde edildiği belirlenecektir.

Bu bölümde yapılan BDGH optimizasyon çalışmalarını da üç alt başlığa ayırabiliriz:

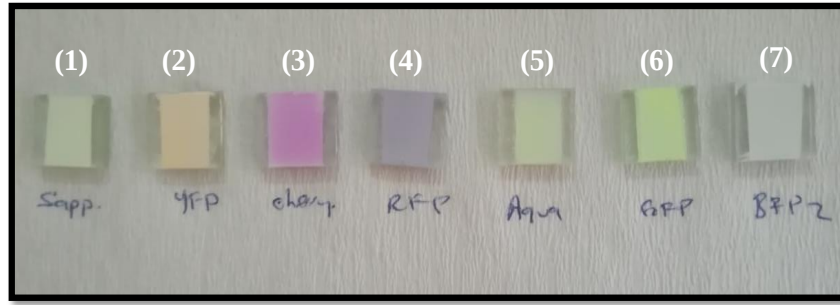
- i) Sentezlenen floresans proteinler kullanılarak BDGH 'lerin üretilmesi ve güneş hücre karakterizasyon analizlerinin yapılması,
- ii) Floresans proteinlerin karıştırılarak (Karışım yapılarak) BDGH 'lerin üretilmesi ve güneş hücre karakterizasyon analizlerinin yapılması,
- iii) Birinci şıktaki en iyi verimliliğe sahip protein ile ikinci şıktaki en iyi verimliliğe sahip protein karışımı Rubipiridil katkılı boya (N719) ile karıştırılarak BDGH 'lerin üretilmesi ve güneş hücre karakterizasyon analizlerinin yapılması,

Aşağıdaki bölümlerde anlatılan foto-anot hazırlama süreci tüm çalışmalarda ortaktır: TiO_2 filmlerin hazırlama işlemi bölüm 3.2'de anlatıldığı gibi yapılmaktadır. Daha sonra hazırlanan TiO_2 filmler protein çözeltileri içerisinde karanlık ortamda 18 saat bekletilerek duyarlaştırma işlemi ve foto-anot üretimleri gerçekleştirilmiştir.

Kullanılan sıvı elektrolit tüm BDGH 'ler için ortaktır ve sentez işlemleri bölüm 3.2'de anlatılmıştır.

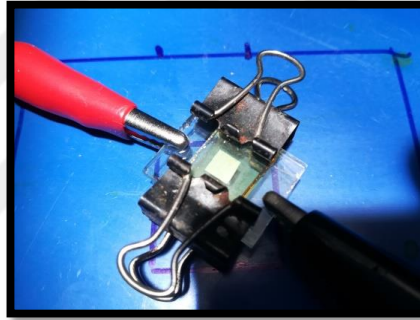
i) Sentezlenen floresans proteinler kullanılarak BDGH 'lerin üretilmesi

BDGH 'lerin üretimi için öncelikle FTO/ TiO_2 /Protein(duyarlaştırıcı) yapıları hazırlanmıştır. Bunun için TiO_2 filmi 7 farklı protein (Aquamarine, BFP₂, GFP, mCherry, RFP675, Sapphire, YFP) kullanılarak duyarlaştırılmıştır. Şekil 3.15'de GFP ve varyantları ile duyarlaştırılarak hazırlanan foto-anotlar görülmektedir.



Şekil 3.15. BDGH 'de kullanılmak üzere hazırlanan foto-anotların görüntüsü (1: Sapphire, 2:YFP, 3:mCherry, 4: RFP675, 5:Aquamarine, 6: GFP, 7: BFP₂)

BDGH'ler şekil 3.15'de görüldüğü gibi hazırlanan fotoanotlar ile karşıt elektrot olan FTO/Pt ile birleştirildikten sonra bu iki tabaka arasına sıvı elektrolit enjekte edilerek hazırlanmıştır (Şekil 3.16).



Şekil 3.16. Üretilen BDGH 'nin görüntüsü

ii) Floresans proteinlerin karıştırılarak (Karışım yapılarak) BDGH'lerin üretilmesi

Bu aşamada BDGH üretimi optimizasyon çalışmalarında ise yukarıda verilen floresans proteinler birbirleriyle karıştırılarak yeni karışımlar oluşturulmuştur. Hazırlanan yeni karışımlar çizelge 3.3'de verilmiştir. Hazırlanan bu protein karışımı çözeltileri daha sonra TiO₂ filmleri duyarlaştırma için kullanılacak ve foto-anot yapısı oluşturulmuştur (Çizelge 3.3). Daha sonra elde edilen bu foto-anotların kullanıldığı, FTO/Pt karşıt elektrot ve iyodür sıvı elektrolitin kullanıldığı BDGH'ler üretilerek fotovoltaiik özellikleri incelenmiştir.

Çizelge 3.3. Karışım yapılan protein çözeltileri ve isimleri

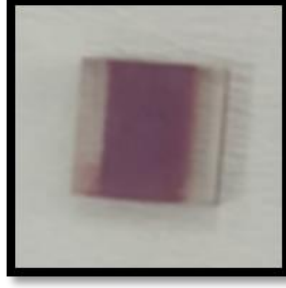
Karışım (Kokteyl) Yapılan Proteinler					
					
GFP+Sapphire	GFP+Aquamarine	GFP+mCherry	GFP+RFP675+Aquamarine	YFP+RFP+RFP675	GFP+BFP2+YFP+RFP
Karışım Proteinleri ile Duyarlaştırılan TiO ₂ filmler					
					

iii-) En yüksek verimliliğe sahip olan protein çözeltilerinin N719 boya ile BDGH 'lerin üretilmesi

İlk şıkta (sentezlenen floresans proteinler kullanılarak BDGH 'lerin üretilmesi) üretilen BDGH 'lerin fotovoltaiik analizler sonucu en yüksek güneş hücre dönüşüm verimliliği GFP proteinin kullanıldığı BDGH 'den elde edilmiştir. İkinci şıkta (floresans proteinlerin karıştırılarak BDGH 'lerin üretilmesi) üretilen BDGH 'lerin fotovoltaiik analizler sonucu en yüksek güneş hücre dönüşüm verimliliği GFP+Sapphire proteinin karışımının kullanıldığı BDGH'den elde edilmiştir. Bu aşamada ise ilk iki şıkta en yüksek verimliliğe sahip protein çözeltileri ile duyarlaştırılan TiO₂ filmler daha sonra N719 boyanın içerisinde de duyarlaştırılarak N719 boya ile proteinlerin karışımı yapılmıştır.

GFP ve N719 boya karışımı ve TiO₂'lerin duyarlaştırılması

TiO₂ filmler ilk olarak GFP protein çözeltisi içerisinde karanlık bir ortamda 18 saat bekletilmiştir. Sürenin sonunda çıkartılan filmlerin üzerine döndürmeli kaplama yöntemi ile 6 kat TEOS atılıp kurutulduktan sonra N719 boya çözeltisi içerisinde karanlık bir ortamda 18 saat bekletilerek foto-anot hazırlanmıştır (Şekil 3.17). Bu foto-anotların kullanıldığı BDGH 'ler üretilerek fotovoltaiik ölçümleri yapılmıştır.



Şekil 3.17. GFP ve N719 boya kullanılarak duyarlaştırılan TiO_2 film

(GFP+Sapphire) ve N719 boya karışımı ile TiO_2 'lerin duyarlaştırılması

TiO_2 filmler ilk olarak GFP+Sapphire proteinleri karışımı çözeltisi içerisinde karanlık bir ortamda 18 saat bekletilmiştir. Sürenin sonunda çıkartılan filmlerin üzerine döndürmeli kaplama yöntemi ile 6 kat TEOS atılıp kurutulduktan sonra N719 boya çözeltisi içerisinde karanlık bir ortamda 18 saat bekletilerek foto-anot hazırlanmıştır (Şekil 3.18). Bu foto-anotların kullanıldığı BDGH 'ler üretilerek fotovoltaiik ölçümleri yapılmıştır.



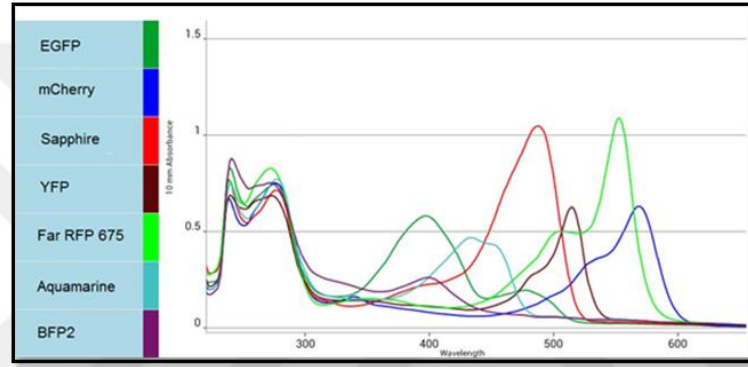
Şekil 3.18. GFP+Sapphire ve N719 boya kullanılarak duyarlaştırılan TiO_2 film

4. BULGULAR

4.1. Üretilen Floresans Proteinlerin Nitel ve Nicel Analizleri

4.1.1. UV-Vis Spektroskopisi ve Elektrophorez ile Karakterizasyonu

Proteinlerin ekspresyon, indüksiyon ve saflaştırma uygulamaları gerçekleştirildikten sonra bu proteinlerin UV-Vis Spektroskopisi analizi gerçekleştirilmiştir. Protein örneklerinin DeNovix NanoDrop cihazı kullanılarak mikro ve makro hacimlerde protein örneklerinin 220-700 nm dalga boyları arasında spektral analizi yapılmıştır (Şekil 4.1).



Şekil 4.1. Üretilen farklı floresans proteinlerin UV-Vis spektroskopisi (220-700 nm arası)

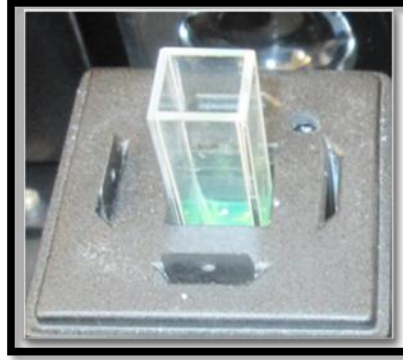
Üretilen proteinlerin kantitatif analizi hem DeNovix NanoDrop hemde Carry 50 UV spektrofotometre kullanılarak ölçülen 280 nm'deki soğurum değerleri Lambert-Beer kanuna göre (Çizelge 4.1'de verilen molar oluşum katsayıları ve moleküler ağırlıkları kullanılarak) hesaplanmıştır. Çizelgede verilen değerler proteinlerin amino asit dizileri girilerek ExPASy ProtParam (<http://web.expasy.org/protparam/>) kullanılarak hesap edilmiştir.

Çizelge 4.1. Üretilen farklı floresans proteinlerin nicel analizi için gerekli olan molekül ağırlığı ve ekstinksiyon (molar oluşum) katsayıları

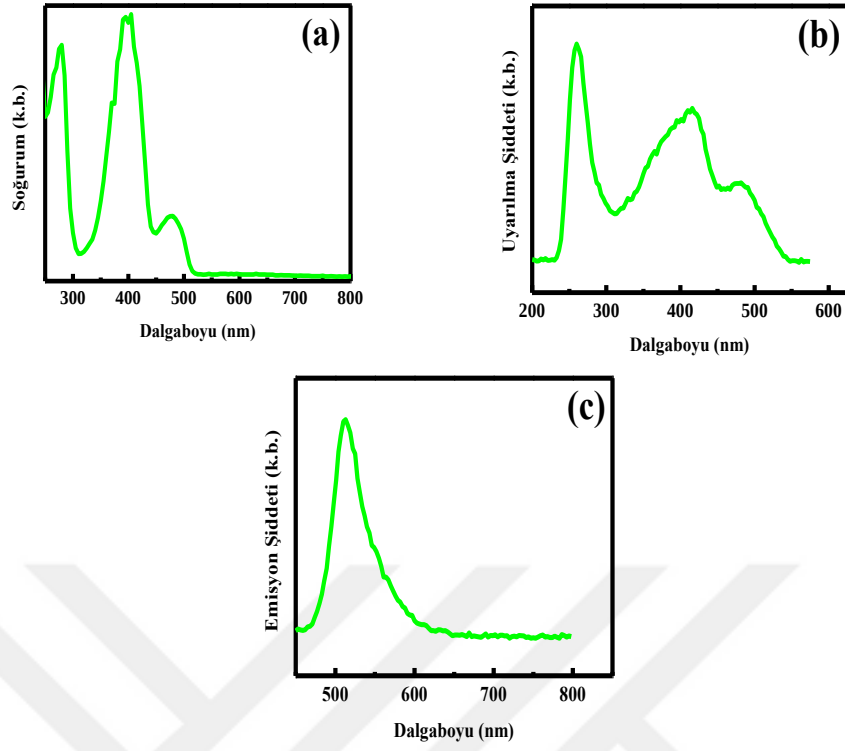
Proteinin Adı	Molekül Ağırlığı	Ekstinksiyon (Molar oluşum) Katsayısı(280nm)
Aquamarine	26905,4 Da	Ext. coefficient 100900 M ⁻¹ cm ⁻¹
BFP2	30619,6 Da	Ext. coefficient 31985 M ⁻¹ cm ⁻¹
GFP	28889,5 Da	Ext. coefficient 22015 M ⁻¹ cm ⁻¹
mCherry	100732,1 Da	Ext. coefficient 34380 M ⁻¹ cm ⁻¹
RFP675	27776,6 Da	Ext. coefficient 34380 M ⁻¹ cm ⁻¹
Sapphire	30841,7 Da	Ext. coefficient 21890 M ⁻¹ cm ⁻¹
YFP	19396,6 Da	Ext. coefficient 13410 M ⁻¹ cm ⁻¹

4.1.2. Soğurma ve Fotolüminesans Özelliklerinin Belirlenmesi

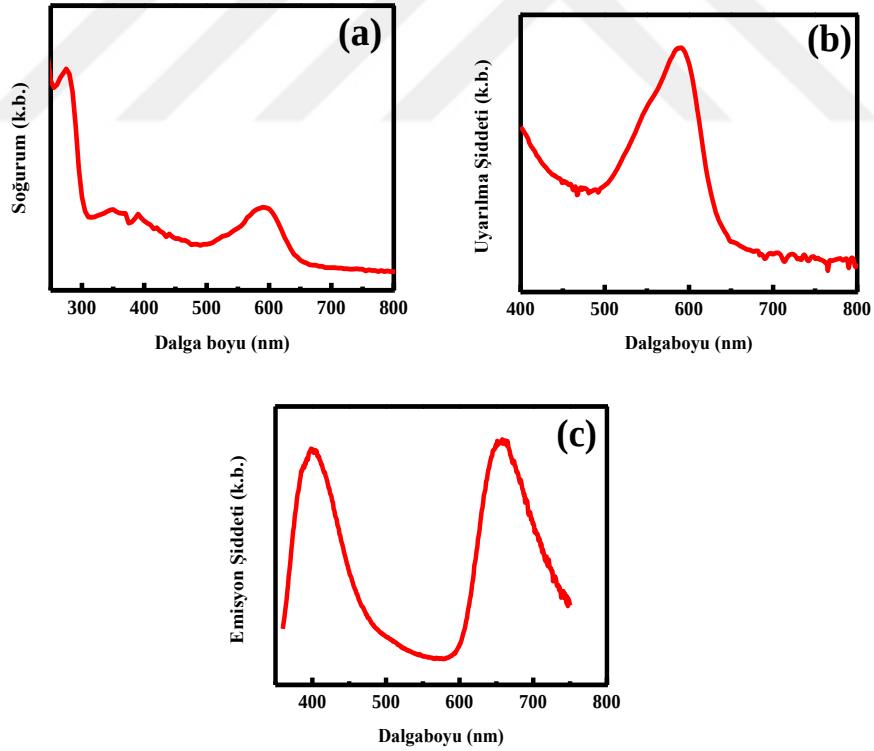
Fotolüminesans ölçümlerine başlamadan önce proteinlerin yoğun olmasından kaynaklı olarak ölçüm sonuçlarında gürültüler oluşması ve net pikler elde edilememesinden dolayı her bir protein seyreltilerek ölçümleri alınmıştır. Proteinleri seyreltme işlemi (Tris-HCl) çözeltisi kullanılmıştır. Bu işlemde 900µl Tris-HCl çözeltisi ile 100µl protein quartz tüp içerisinde karıştırılmıştır ve ölçümler bu şekilde alınmıştır (Şekil 4.2). Soğurma ölçümleri de aynı seyreltme koşulları altında gerçekleştirilmiştir.



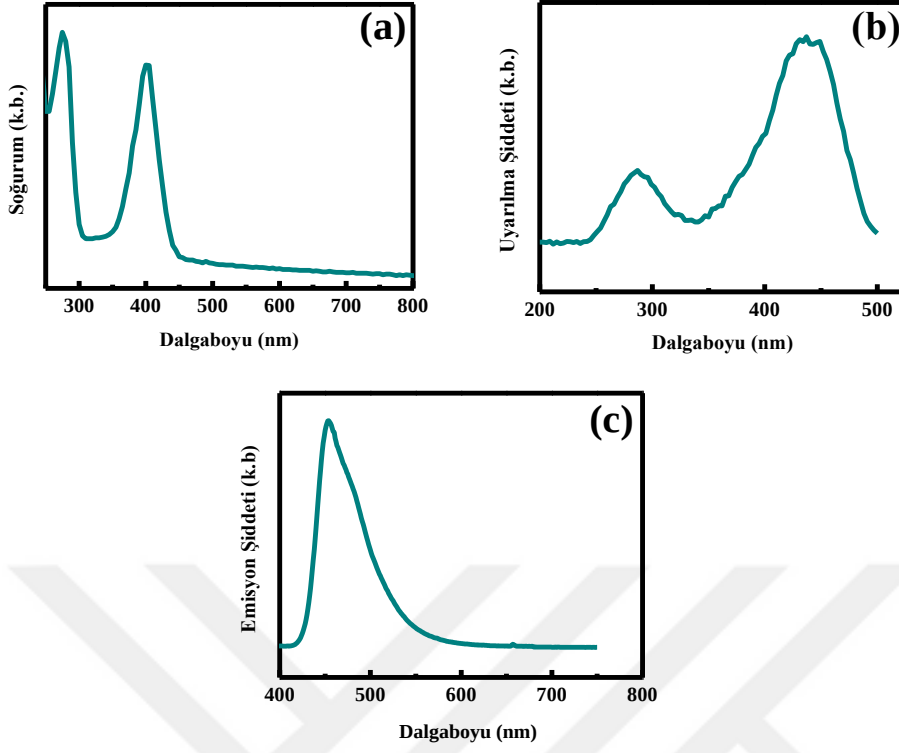
Şekil 4.2. Fotolüminesans ölçümlerinde kullanılan quartz küvet



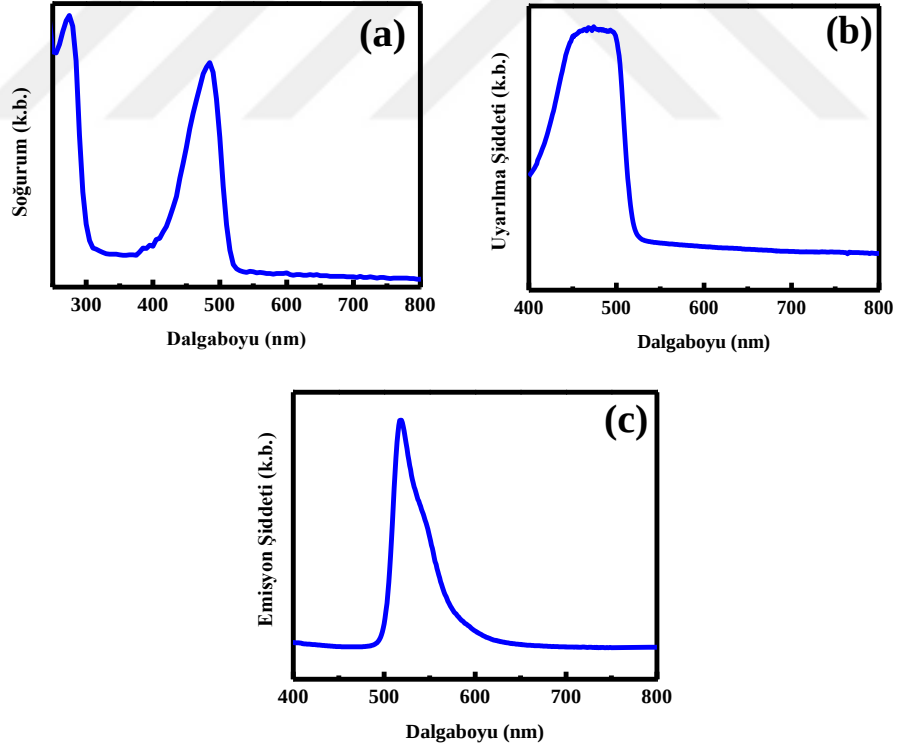
Şekil 4.3. GFP için (a) soğurum, (b) uyarılma, (c) emisyon grafiği



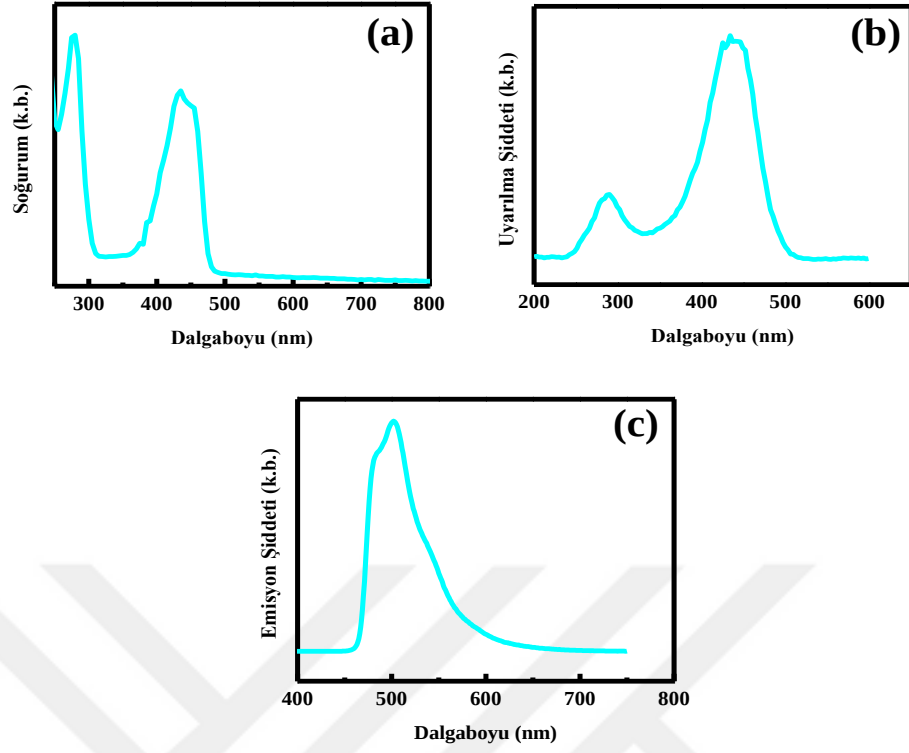
Şekil 4.4. RFP675 için (a) soğurum, (b) uyarılma, (c) emisyon grafiği



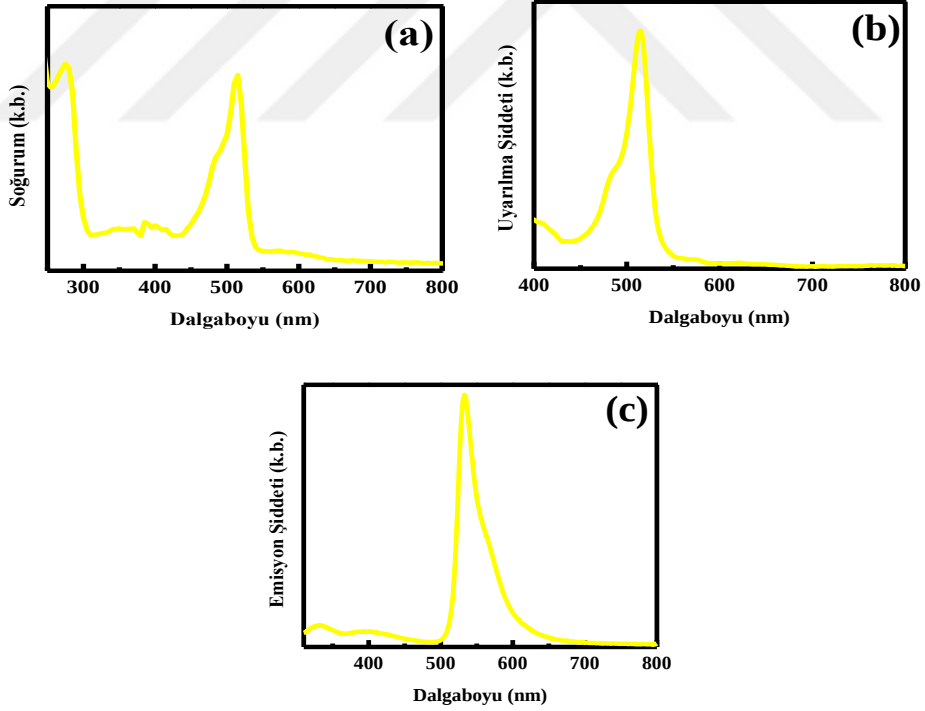
Şekil 4.5. BFP2 için (a) soğurum, (b) uyarılma, (c) emisyon grafiği



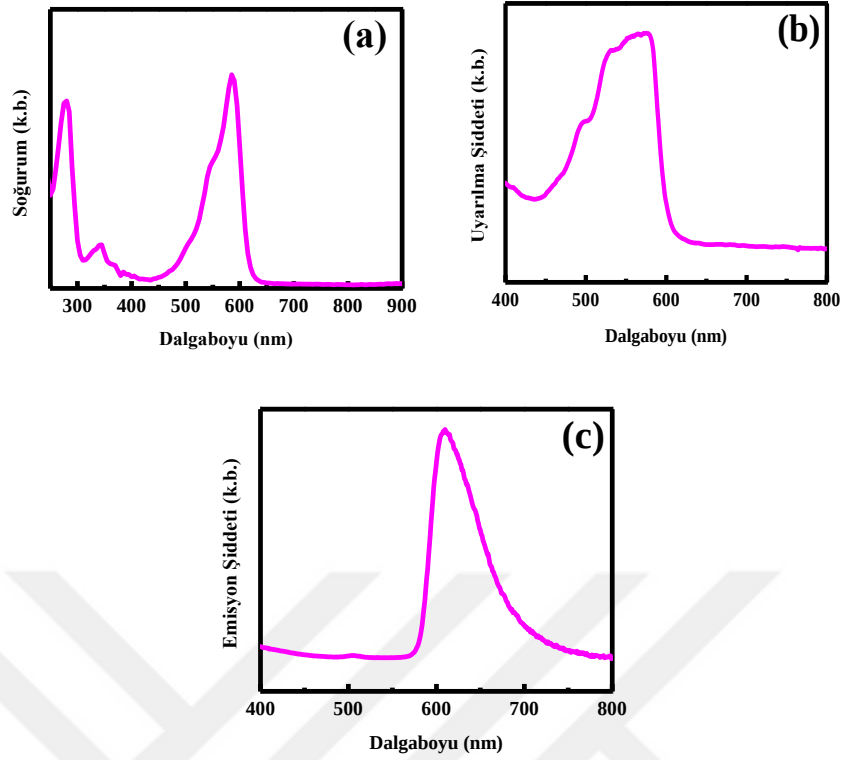
Şekil 4.6. Sapphire için (a) soğurum, (b) uyarılma, (c) emisyon grafiği



Şekil 4.7. Aquamarine için (a) soğurum, (b) uyarılma, (c) emisyon grafiği



Şekil 4.8. YFP için (a) soğurum, (b) uyarılma, (c) emisyon grafiği



Şekil 4.9. mCherry için (a) soğurum, (b) uyarılma, (c) emisyon grafiği

Çizelge 4.2. Saflaştırılan floresans proteinlerin soğurum, uyarılma ve emisyon değerleri

Protein	Soğurum (nm)	Uyarılma (nm)	Emisyon (nm)
Aquamarine	279-440	290, 436	502
BFP2	277-401	287-439	454
GFP	278-398-481	260-416-482	513
mCherry	279-343-588	567	610
RFP675	274-592	589	401-657
Sapphire	274-483	472	518
YFP	277-515	515	533

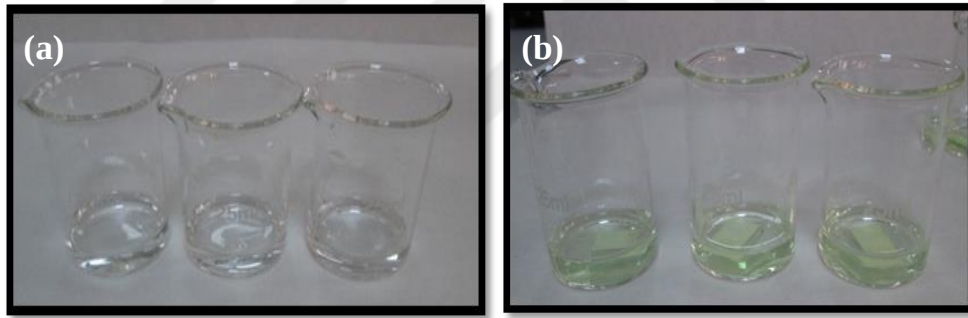
Emisyon verileri dikkate alındığında (şekil 4.3-4.9) istenilen farklı renklerde floresans özelliklere sahip proteinlerin üretilerek saflaştırıldığı görülmektedir. Ayrıca, soğurum ve uyarılma değerleri incelendiğinde ise güneş spektrumundaki görünür ışığın (400 - 700 nm) tüm proteinler tarafından kolaylıkla soğurulabileceği tespit edilmiştir. Bu durum, proteinlerin güneş hücrelerinde boyar madde olarak kullanılabileceğini desteklemektedir. Bunların yanında, proteinler için çizelge 4.2'de elde edilen uyarılma ve emisyon değerleri literatürdeki teorik verilerle uyumludur.

4.2. TiO₂/Protein Etkileşimi Optimizasyon Çalışmalarının Değerlendirilmesi

4.2.1. Boya Tutunma Deneyi ve Elde Edilen Sonuçların Yorumlanması

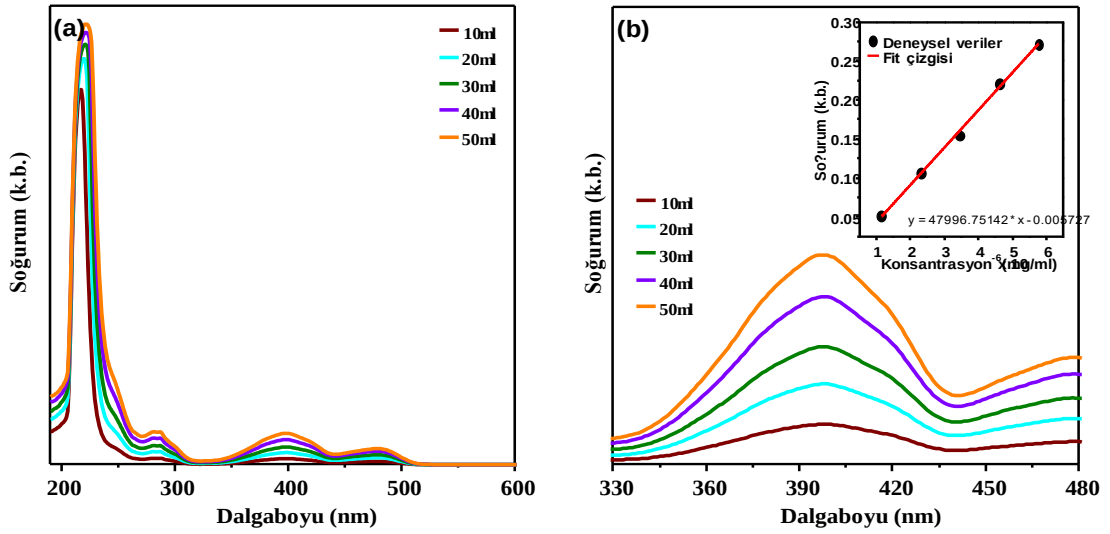
Bu bölümde TiO₂/GFP proteinine yönelik gerçekleştirilen optimizasyon çalışmaları neticesinde elde edilen sonuçların yorumlanması ile TiO₂ yüzeyine floresans proteinlerinin hangi yöntemle daha iyi tutunabildiğinin tespiti yapılmıştır. Bunu anlayabilmek için TiO₂ yüzeyinde tutunan GFP'nin tutunma miktar tayini yapılmıştır:

Foto-anot tabakası üzerinde tutunan boya miktarının (molar soğurum katsayısı) belirlenmesi amacıyla boyaya zarar vermeden yüzeyden kalkmasını sağlayan çeşitli hidroksil çözeltileri kullanılmaktadır (NaOH, Bu₄NOH gibi). Bu çalışmada GFP duyarlaştırıcıların TiO₂ yüzeyinden sökülmesi amacıyla 10 mM konsantrasyonunda NaOH çözeltisi de-iyonize su ortamında hazırlanmıştır. Daha sonra hazırlanan filmler aynı miktarlardaki NaOH çözeltisi (5 ml) içerisinde aynı sürelerde (1 saat) bekletilerek GFP duyarlaştırıcısının film yüzeyinden tamamen kalkması sağlanmıştır (Şekil 4.10).



Şekil 4.10. (a) NaOH çözeltisi, (b) NaOH çözeltisi içerisinde film yüzeyinden boya sökme işlemi

Daha sonra boya adsorblanmış çözeltilerin UV-vis spektrofotometresi ile yapılmıştır. Hesaplamalar için öncelikle farklı konsantrasyonlarda duyarlaştırıcı içeren NaOH çözeltisinin $y=mx+n$ (y =absorbans, x =konsantrasyon) doğru denkleminde bir kalibrasyon eğrisi çizilmiştir (Şekil 4.11) ve sonrasında $A_n = \epsilon_n \times C_n \times l$ temel eşitliğinden türetilen aşağıdaki eşitlikler yardımı ile molar soğurum katsayıları (ϵ_n) hesaplanmıştır (Çizelge 4.3).



Şekil 4.11. Kalibrasyon eğrisinin oluşturulması için kullanılan farklı konsantrasyonlardaki GFP çözeltilerinin (a) genel spektrum, (b) hesaplamalarda kullanılan baskın piklerin spektrumu (İç şekil kalibrasyon eğrisini ve denklemini göstermektedir)

Yüzeyden sökülen boyaların konsantrasyon tayininde kullanılan eşitlik:

$$\frac{A_n - n}{m} = C_n \quad (4.1)$$

n kesim noktasıdır. A_n değerinin belirlenmesinde Şekil 4.11'de verilen soğurma spektrumunda ~ 398 nm' deki baskın pik değerleri kullanılmıştır.

Boyanın molar soğurma katsayısının belirlendiği eşitlik: (4.2)

$$\frac{A_n}{l \times C_n} = \epsilon_n$$

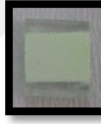
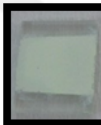
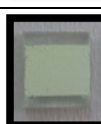
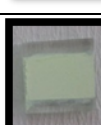
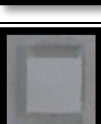
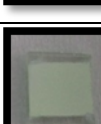
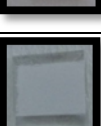
Burada; A_n boyanın absorbansı, C_n boyanın konsantrasyonu, l küvetin uzunluğu (1 cm) ve ϵ_n molar soğurma katsayısıdır.

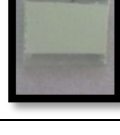
Çizelge 4.3 incelendiğinde ϵ_n değerlerinin döndürerek kaplama yapılan numunelerde ($4.706 - 4.654 \times 10^4 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ arasında) boyaya daldırma yöntemi ile kaplanan numunelere göre ($4.618 - 4.666 \times 10^4 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ arasında) daha yüksek olduğu dikkat çekmektedir. Bu sonuçlar ışığında daldırma yönteminde boyanın film yüzeyindeki açık uçlarla bağ yapabildiği ancak film içerisine yeteri kadar giremediği ve benzer şekilde döndürerek kaplama yöntemi sırasında yüzey üzerinde oluşan merkezci kuvvetin etkisi ile duyarlaştırıcı boyanın film içerisine daha iyi difüz edebildiği öngörülmektedir.

Gerek daldırma gerekse döndürerek kaplama yöntemlerinde yüzey modifikasyonunun etkisi incelendiğinde ise film yüzeyinin TiCl_4 ile modifiye edilmesiyle ϵ_n değerlerinin

arttığı görülmektedir. BDGH üretim sürecinde sıklıkla kullanılan bir yöntem olan TiO_2 yüzeyinin TiCl_4 ile modifikasyonu bilindiği gibi film yüzeyindeki poroziteyi arttırmakta ve daha fazla boyanın yüzeye tutunabilmesi için yüzey özelliklerini iyileştirmektedir (Sedghi ve ark., 2013; Lee ve ark., 2012). Benzer şekilde GFP moleküllerinin de TiCl_4 modifikasyonundan etkilendiği görülmektedir.

Çizelge 4.3. TiO_2 /GFP arayüzey etkileşiminin optimizasyon çalışması analiz sonuçları

TiO ₂ Film	Kaplama Prosedürü	Yüzey Modifikasyonu	Film Sıcaklığı (°C)	Ortam Sıcaklığı (°C)	Kaplam a Süresi (saat)	TiO ₂ /GFP Elektrot	$\epsilon_n \times 10^4$ (M ⁻¹ .cm ⁻¹)
	Boyaya Daldırma	—	Oda Sıcaklığı	+4	24		4.657
	Boyaya Daldırma	—	+50	+4	24		4.642
	Boyaya Daldırma	—	Oda Sıcaklığı	Oda Sıcaklığı	5		4.625
	Boyaya Daldırma	—	+50	Oda Sıcaklığı	5		4.618
	Boyaya Daldırma	TiCl ₄	Oda Sıcaklığı	+4	24		4.666
	Boyaya Daldırma	TiCl ₄	+50	+4	24		4.658
	Boyaya Daldırma	TiCl ₄	Oda Sıcaklığı	Oda Sıcaklığı	5		4.643
	Boyaya Daldırma	TiCl ₄	+50	Oda Sıcaklığı	5		4.637
	Döndürerek Kaplama	TiCl ₄	Oda Sıcaklığı	+4	—		4.699

	Döndürerek Kaplama	TiCl ₄	Oda Sıcaklığı	Oda Sıcaklığı	—		4.706
	Döndürerek Kaplama	—	Oda Sıcaklığı	+4	—		4.683
	Döndürerek Kaplama	—	Oda Sıcaklığı	Oda Sıcaklığı	—		4.654

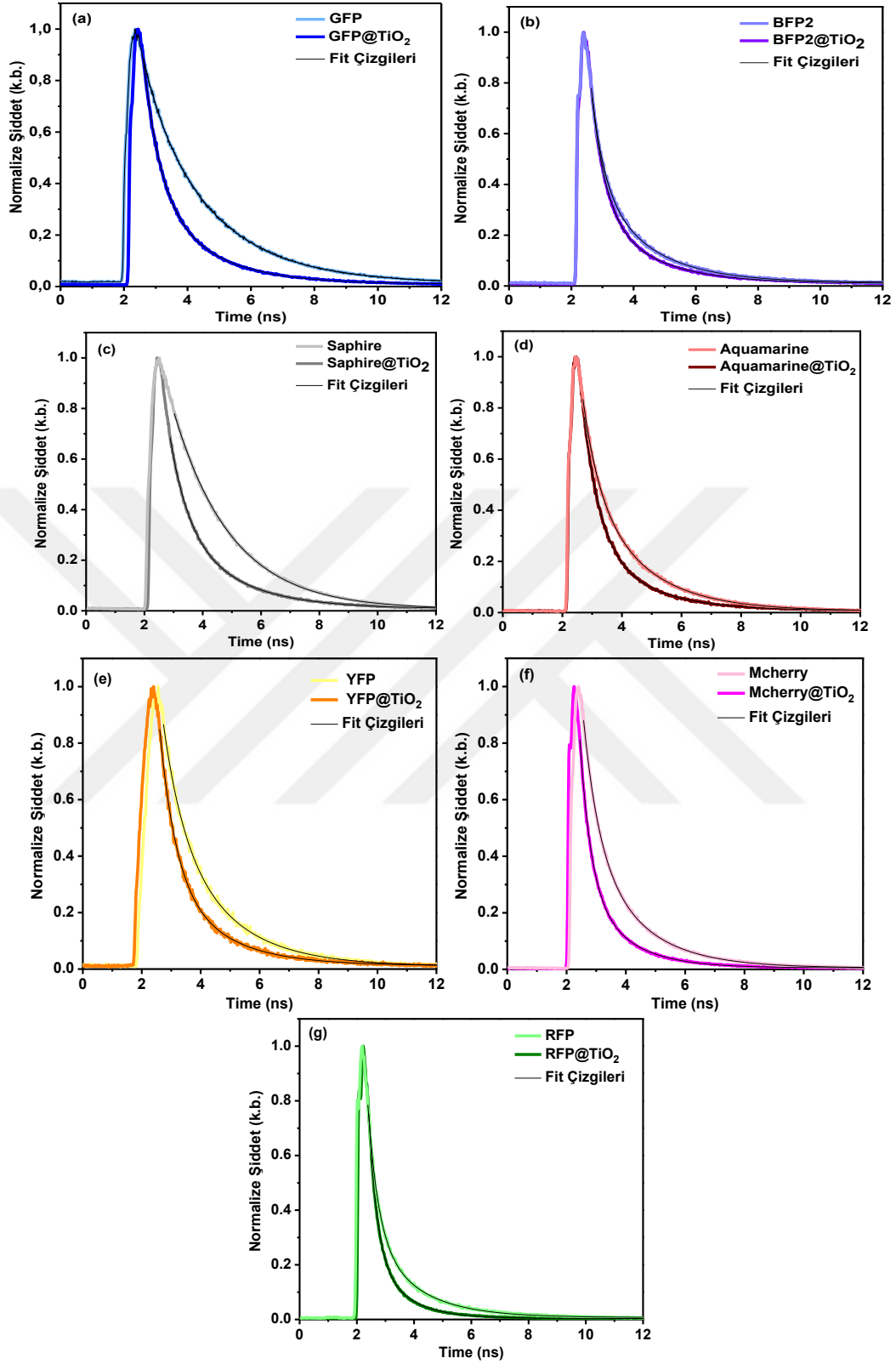
Diğer taraftan film sıcaklığının ve ortam sıcaklığının boya tutunma performansına belirgin bir etkisinin olmadığı çizelge 4.3’de görülmektedir. Tüm sıcaklık parametreleri genel olarak değerlendirildiğinde oda sıcaklığında gerçekleştirilen işlemlerin daha başarılı sonuçlar verdiği görülmektedir. Bu durum +50 °C sıcaklıktaki filmlerin GFP çözeltilisine daldırılmasıyla mevcut sıcaklığın boyanın yapısını bozmuş olabileceği öngörülmektedir. Benzer şekilde, +4 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen kaplama yönteminde, düşük sıcaklıklarda boya moleküllerinin difüzyon hızının düşmesi ile yüzeyde biriken boya miktarının da düştüğü literatürdeki çalışmalarda rapor edilmiştir (Sauvage ve ark., 2011; El-Sayed ve ark., 2011; Rattanaphani ve ark., 2007).

Kaplama süresinin optimizasyon sonuçları incelendiğinde boyaya daldırma yönteminde beklenildiği gibi 24 saat süre ile yapılan kaplamaların daha yüksek boya tutma kabiliyeti sergilediği görülmektedir. Bu optimizasyon sürecinde daha uzun süreler için bir çalışma yapılmamış olup gerek organik tabanlı gerekse inorganik tabanlı boyaların 24 saatten sonra yüzeyde biriktiği ancak kimyasal olarak bir bağ kurmadığı ve doyum noktasına ulaştığı literatürdeki çalışmalardan bilinmektedir (Mohammadpour ve ark., 2016; Mohammadpour ve ark., 2015). Döndürerek kaplama işleminin anlık olması sebebi ile bu yöntem sırasında kaplama süresi ile ilgili bir optimizasyon çalışması yapılamamıştır.

4.2.2. Fotoindüklenmiş Elektron Transfer (Photoinduced Electron Transfer, PET) Ölçümleri

PET analizlerini gerçekleştirmek için tüm proteinler belirlenen kaplama prosesine uygun olarak eşit koşullarda TiO_2 filmleri üzerine döndürerek kaplama yöntemi ile kaplanmıştır. PET analizlerinden elde edilen zamana bağlı bozunum şiddetleri Şekil 4.12’de verilmiştir. Bozunum grafikleri yardımıyla hesaplanan elektron transfer oranları (k_{ET}) da çizelge 4.4’de paylaşılmıştır. Çizelge 4.4’de verilen protein ve protein adsorblanmış TiO_2 (protein@ TiO_2) numunelerinin ortalama floresans yaşamömrü, $\langle\tau\rangle$, değerleri karşılaştırılmış ve bozunum parametreleri double-eksponansiyel fit modeli ile analiz edilmiştir.

Ortalama yaşam ömürleri incelendiğinde tüm numuneler için protein@ TiO_2 yaşam ömürlerinin protein yaşam ömürlerinden daha düşük olduğu dikkat çekmektedir. Bu durum proteinden TiO_2 yarıiletkenine doğru gerçekleşen enerji transfer mekanizmasına atfedilebilir. Literatürde rapor edilen benzer çalışmalarda da yarıiletken üzerine adsorblanmış boya moleküllerinin benzer etkiyi gösterdiği görülmektedir (Piotrwiak, 2013; Green 2004; Ateş Sönmezoğlu, v.d., 2016; Akın, v.d., 2016). Güneş hücrelerinde verimliliği doğrudan etkileyen en önemli olaylardan biri olan elektron transfer kinetiği ise PET analizlerinden elde edilen k_{ET} değerleri ile analiz edilebilir. k_{ET} değerleri incelendiğinde elektron transfer oranının $\text{BFP2@TiO}_2 < \text{YFP@TiO}_2 < \text{Sapphire@TiO}_2 < \text{Aquamarine@TiO}_2 < \text{mcherry@TiO}_2 < \text{GFP@TiO}_2 < \text{RFP675@TiO}_2$ şeklinde sıralandığı görülmektedir. Bu durumda en düşük k_{ET} değeri 0.006 ns^{-1} ile BFP2@TiO_2 yapısına, en yüksek k_{ET} değeri 0.229 ns^{-1} ile RFP@TiO_2 yapısına aittir.



Şekil 4.12. Mikroskop camı ve TiO_2 tabakası üzerinde duyarlaştırmacı proteinlerin bozunum parametreleri. (—) double-exponansiyel fit eğrisini göstermektedir

Çizelge 4.4. Numunelerin bozunum parametreleri ve elektron transfer oranları. τ_1 ve τ_2 : Farklı fit bölgelerinden hesaplanan yaşamömrüleri, $\langle\tau\rangle$: Ortalama yaşamömrü, k_{ET} : Elektron transfer oranı

Numune	τ_1 (ns)	τ_2 (ns)	$\langle\tau\rangle$ (ns)	k_{ET} (ns ⁻¹)
GFP	2.230	0.771	2.140	-
GFP@TiO ₂	2.179	0.663	1.728	0.111
BFP2	2.235	0.611	1.761	-
BFP2@TiO ₂	1.986	0.604	1.744	0.006
Saphire	2.145	1.100	2.081	-
Saphire@TiO ₂	2.266	0.741	1.843	0.062
Aquamarine	2.019	0.682	1.805	-
Aquamarine@TiO ₂	2.035	0.627	1.586	0.077
YFP	2.058	0.774	1.837	-
YFP@TiO ₂	2.320	0.706	1.776	0.019
Mcherry	1.952	0.681	1.664	-
Mcherry@TiO ₂	1.871	0.574	1.421	0.103
RFP675	2.100	0.596	1.692	-
RFP675@TiO ₂	1.702	0.506	1.220	0.229

4.3. Üretilen BDGH 'lerin Fotovoltaik Karakterizasyonu

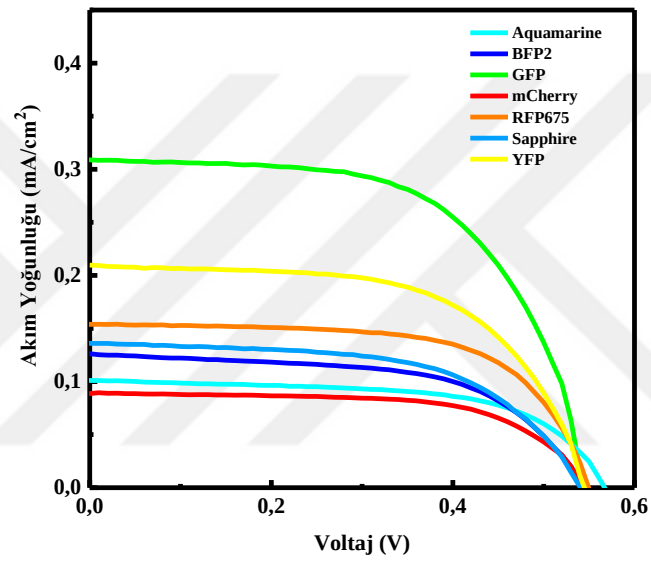
Güneş hücresi performans ölçümlerimiz 3 ayrı kısımda gerçekleştirilmiştir.

- 1- GFP ve varyantları ile duyarlaştırılmış BDGH'lerin J-V, IPCE, Voc decay ve Voc decay-life time ölçümleri analiz edilmiştir.
- 2- GFP ve varyantları karıştırılmasıyla duyarlaştırılmış BDGH'lerin J-V, IPCE, Vocdecay ve Vocdecay-life time ölçümleri analiz edilmiştir.
- 3- 1. ve 2. maddeden en iyi hücre verimlilik performansı gösteren yapıların N719 ile birlikte karıştırılmasıyla duyarlaştırılmış BDGH'lerin J-V, IPCE, Vocdecay ve Vocdecay-life time ölçümleri analiz edilmiştir.

4.3.1. GFP ve Varyantları ile Duyarlaştırılmış BDGH'lerin J-V Karakterizasyonu

GFP ve varyantlarının boyar madde olarak kullanıldığı BDGH'lerin güneş hücre performanslarını analiz etmek amacıyla J-V ölçümleri 1000 W/m² ışık gücü olan güneş benzeticisi altında ölçülmüştür. BGDH'lerin verimlilik değerlerinin hesaplaması J-V grafiğinden Jsc, Jmp, Voc ve Vmp belirlenerek denklem 2.9. ile hesaplanır.

Şekil 4.13’ de, GFP ve varyantlarının duyarlaştırıcı olarak kullanıldığı güneş hücrelerinin akım yoğunluğu-gerilim grafikleri verilmiştir. GFP ve varyantlarının tek başına duyarlaştırıcı olarak kullanıldığı yapının fotovoltaik özelliklerine bakıldığı zaman en yüksek J_{SC} değerine sahip olan hücrenin GFP olduğu görülmektedir. Diğer proteinlerin GFP’ye göre J_{SC} akımının daha düşük olmasının sebebi, görünür spektrum aralığında daha düşük emisyonu sahip olması ile ilişkili olabilir (Mohammadpour ve ark., 2016). Bu da GFP’nin J_{SC} değerinin diğer proteinlere nazaran daha yüksek çıkmasının nedeni GFP’nin TiO_2 ’e adsorblanmasının daha iyi olması anlamına gelmektedir.(Fu ve ark., 2014).



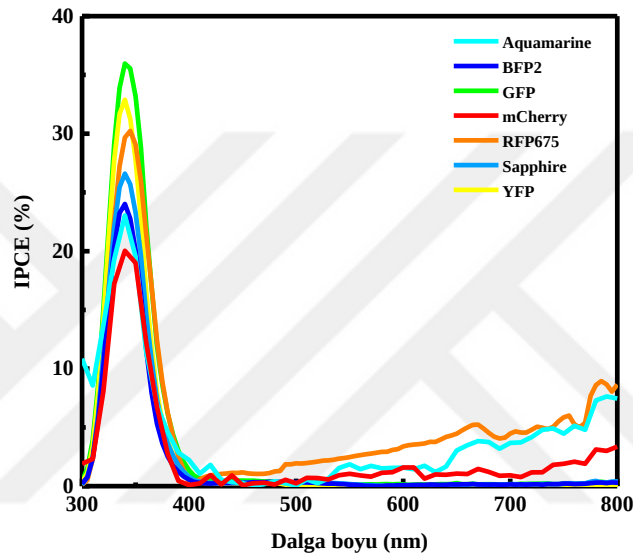
Şekil 4.13. GFP ve varyantları ile duyarlaştırılmış BDGH’nin J-V grafiği

Çizelge 4.5. GFP ve varyantları ile duyarlaştırılmış BDGH’lerin fotovoltaik parametreleri

Protein	$J_{SC}(mA/cm^2)$	V_{OC} (V)	FF	η (%)
Aquamarine	0,101	0,57	0,611	0,035
BFP2	0,126	0,54	0,586	0,039
GFP	0,323	0,55	0,608	0,108
mCherry	0,088	0,54	0,648	0,031
RFP675	0,110	0,57	0,638	0,040
Sapphire	0,135	0,54	0,581	0,042
YFP	0,259	0,54	0,595	0,083

4.3.2. GFP ve Varyantları ile Duyarlaştırılan BDGH'lerin IPCE Karakterizasyonu

GFP ve varyantları kullanılarak duyarlaştırılan BDGH'lere ait foton akım dönüşüm verimi (IPCE) grafikleri aşağıda verilmiştir. BDGH'lere ait IPCE grafikleri, UV ve görünür bölgelerde (300-700 nm) aktif alana gelen fotonların ne kadarının elektron kopardığının ve buna bağlı olarak akım oluşturduğu hakkında bilgi verilmektedir. Proteinlerin genel olarak 300-400 nm arasında soğurum yaptığı ve en yüksek verimi 340 nm %35,9 olduğu Şekil 4.14'de görülmektedir.



Şekil 4.14. GFP ve varyantları ile duyarlaştırılan BDGH'lerin IPCE grafiği

4.3.3. GFP ve Varyantları ile Duyarlaştırılan BDGH'lerin Açık Devre Voltaj Bozunumu Karakterizasyonu

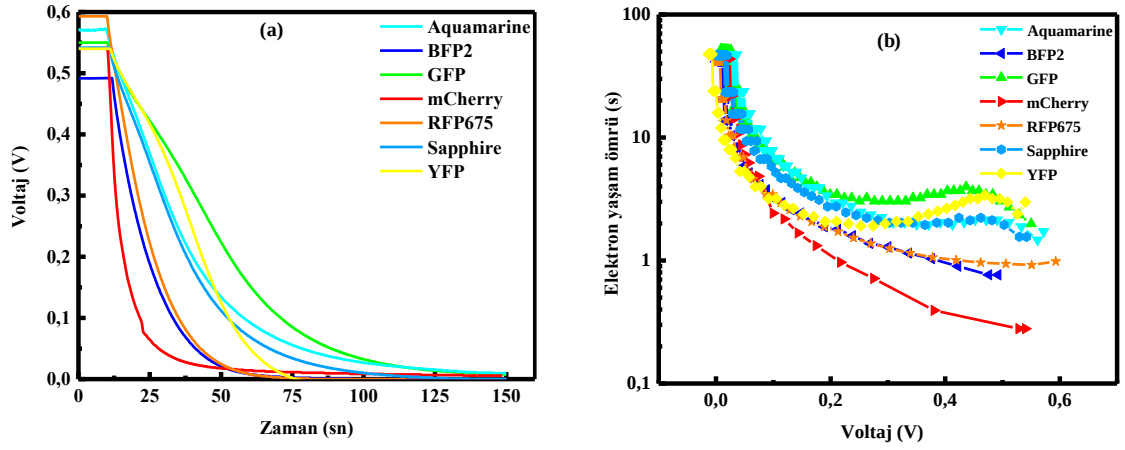
Açık devre voltaj bozunumu (OCVD) deneyi, cihazın güneş ışınımı altında sabit durum dengesine getirilip ve ardından ışık kapatılıp 150 s süresince analiz edilmiştir. Elde edilen veriler Şekil 4.15'de verilmiştir. Işık kaynağının açık olduğu durumda yük toplama ile yük kayıpları arasındaki denge sağlanmış olur, ışık kaynağının kapalı olduğu durumda elektron rekombinasyonu ve yoğunluğunun azalmasından dolayı Voc'de bozulmalar meydana gelir.

Elektronların yaşam ömrü ile elektronların rekombinasyonu ters orantılıdır. Bunu yanında OCVD eğrisi de elektron yaşam ömrü ile ters orantılıdır. Farklı yaşam ömrü OCVD eğrisinden aşağıda verilen denklem kullanılarak hesaplanmaktadır.

$$\tau_e = \frac{k_B T}{q} \left(\frac{dV_{oc}}{dt} \right)^{-1} \quad (4.3)$$

Denklemden gösterilen $k_B T$ termal enerji e ise temel yük olarak ifade edilmektedir. Değişkenlik gösteren voltaj değerlerine göre hesaplanan hücreler için yaşam ömrü eğrileri Şekil 4.15’de verilmiştir. BDGH’lerde karşıt elektrot ve elektrolit her hücre için aynı malzemeler kullanılmıştır. Ancak aralarındaki tek fark boyar maddenin farklı olmasıdır.

Şekil 4.15b’de verilen GFP ve varyantları kullanılarak oluşturulan pillerin elektron yaşamömrüleri değerlendirildiğinde $GFP > YFP > Aqua > Sapphire > RFP675 > BFP2 > Cherry$ olarak değişmektedir. En yüksek elektron yaşam ömrü değeri GFP duyarlı güneş hücre göstermiştir. Bu durum, boyar madde olarak kullanılan duyarlaştırıcılardaki fonksiyonel grupların sterik özellikleri ve büyüklüklerinin, boya/ TiO_2 fotoelektrot arayüzündeki rekombinasyon prosesi üzerindeki etkisi ile açıklanabilir. Örneğin, hacimli (bulkly) bir donör fonksiyonel grubun duyarlaştırıcı yapısına girmesi, elektron-delik çiftlerinin rekombinasyonunu (yok oluşunu) önemli ölçüde baskılayabilir ve böylece TiO_2 yarıiletkeninin Fermi seviyesini yükseltebilir. Bunun sonucunda, hem elektronun yaşam ömrü uzarken hemde V_{oc} de artış gözlenecektir. (Mohammadpour ve ark., 2015). Deneysel sonuçları dikkatlice incelendiğinde, GFP yapısındaki grupların arayüzde meydana gelen elektron-delik rekombinasyonlarını azalttığı ve böylece daha yüksek açık devre potansiyeli olduğu net olarak görülmektedir. OCVD ölçümleri J-V eğrileri ve IPCE analizleri birbirleriyle paralellik göstermektedir.



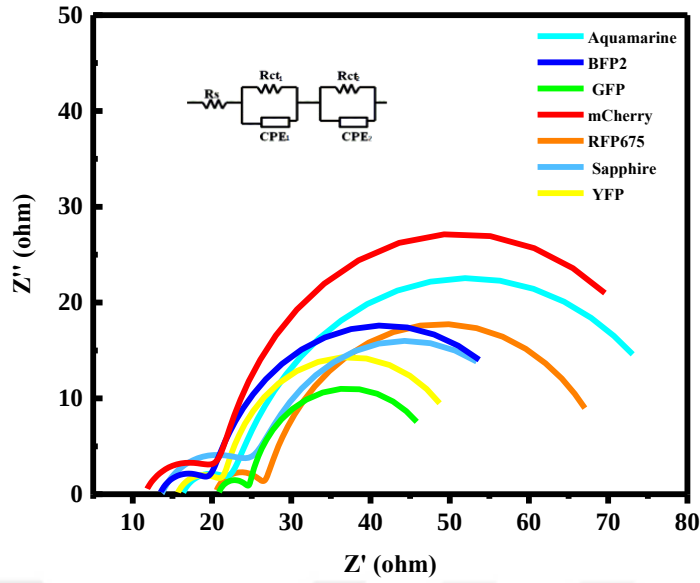
Şekil 4.15. GFP ve varyantları ile duyarlaştırılan BDGH'lerin (a) OCVD eğrileri ve (b) elektron yaşam ömrü profilleri

4.3.4. GFP ve Varyantları ile Duyarlaştırılan BDGH'lerin Empedans Spektroskopisi Ölçümleri

Empedans spektroskopisi (EIS), BDGH'de oluşan, TiO_2 /boya/elektrolit, FTO/ TiO_2 veya elektrolit/Pt-karşı elektrot arayüzey süreçlerini incelemek için tasarlanmış bir elektrokimyasal yöntemdir.

Bu nedenle, sadece floresans proteini, protein karışımları ve N719, N719+GFP ve N719+GFP+Sapphire yapısına sahip fotoanotların EIS ölçümleri yapılmıştır. Alınan EIS ölçümlerinin Nyquist çizimleri şekil 4.16'de verilmiştir. Nyquist eğrilerine karşılık gelen fit edilerek elde edilen eşdeğer devre Şekil 4.16'nın iç kısmında verilmiştir. Devrede verilen R_s , Ohmik seri dirençtir. R_{ct1} elektrolit/Pt-karşı elektrot ara yüzeyinde meydana gelen elektron transfer direncidir. R_{ct2} , TiO_2 /dye/elektrolit ara yüzeyinde meydana gelen dirençtir.

Çizelge 4.6'da görüldüğü gibi, GFP ve varyantları ile duyarlaştırılan hücrelerin R_s , R_{ct1} ve R_{ct2} değerleri verilmiştir. R_s değerleri, $1,14 \times 10^1 \Omega$ ile $2,08 \times 10^1 \Omega$ arasında değişmektedir. EIS ölçümlerinden elde edilen sonuçlar J_{sc} değerleriyle paralellik göstermektedir.



Şekil 4.16. GFP ve varyantları ile duyarlaştırılmış BDGH'lerin Nyquist elektrokimyasal empedans spktroskopileri

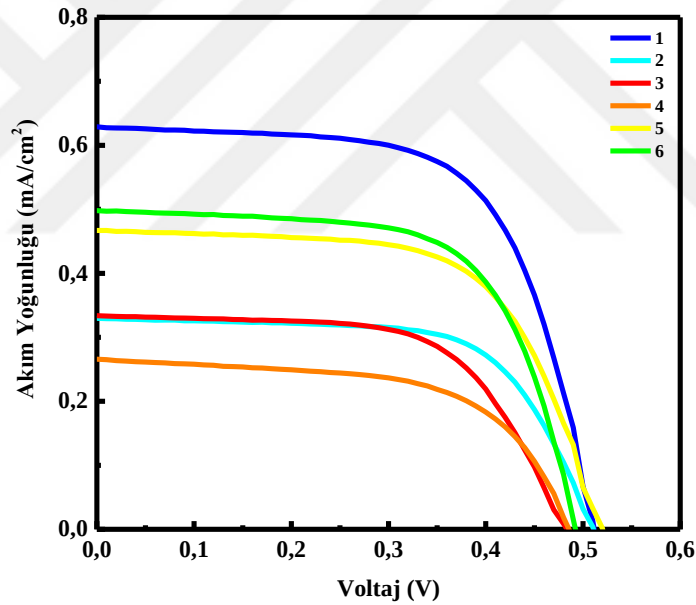
Çizelge 4.6. GFP ve varyantları ile duyarlaştırılmış BDGH 'lerin EIS eğrilerinden elde edilen elektrokimyasal kinetikler

Protein	$R_s(\text{Ohm})$	$R_{ct1}(\text{Ohm})$	$R_{ct2}(\text{Ohm})$	$J_{sc}(\text{mA/cm}^2)$
Aquamarine	$1,62 \times 10^1$	$6,19 \times 10^0$	$5,09 \times 10^1$	0,101
BFP2	$1,34 \times 10^1$	$6,56 \times 10^0$	$4,34 \times 10^1$	0,126
GFP	$2,08 \times 10^1$	$3,91 \times 10^0$	$2,49 \times 10^1$	0,323
mCherry	$1,14 \times 10^1$	$9,83 \times 10^0$	$4,93 \times 10^1$	0,088
RFP675	$2,05 \times 10^1$	$6,38 \times 10^0$	$4,00 \times 10^1$	0,110
Sapphire	$1,36 \times 10^1$	$1,22 \times 10^1$	$3,77 \times 10^1$	0,135
YFP	$1,56 \times 10^1$	$6,12 \times 10^0$	$3,14 \times 10^1$	0.259

4.3.5. GFP ve Varyantlarının Karıştırılmasıyla Duyarlaştırılan BDGH'lerin J-V Karakterizasyonu

GFP ve varyantlarının karışımı deneyi yukarıda belirttiğimiz ölçüm şartları altında alınmıştır. Karışım hazırlanmasında güneş ışığının spektral aralığının uzaması ve güneş ışığının büyük bir bölümünü oluşturan görünür ışık bölgesinin yoğun olması dikkate alınmıştır. Böylece, ışık soğurum miktarının artması (light harvesting) ile yüksek verimli güneş hücrelerinin elde edilmesi planlanmıştır. Bu doğrultuda, farklı proteinlerin bir araya getirilmesi ile 6 adet karışım şu şekilde oluşturulmuştur: **1:** GFP+Sapphire, **2:** GFP+Aquamarine, **3:**GFP+mCherry, **4:** GFP+Aquamarine+RFP675,

5:YFP+mCherry+ RFP675, 6:GFP+BFP2+YFP+mCherry Şekil 4.17’de, GFP ve varyantlarının karışımlarının duyarlaştırıcı olarak kullanıldığı güneş hücrelerinin akım yoğunluğu-gerilim grafikleri verilmiştir. Çizelge 4.7’ de protein karışımlarının duyarlaştırıcı olarak kullanıldığı yapının fotovoltaiik özelliklerine bakıldığı zaman en yüksek Jsc değerine sahip olan hücrelerin 1 (GFP+Sapphire) olduğu görülmektedir. Bu aynı zamanda GFP ve Sapphire ile birlikte duyarlaştırılan nanokristalin TiO₂’in görünür bölgedeki hassasiyetini, tamamlayıcı soğurum ölçümleri ile birlikte, BDGH’lerin fotovoltaiik performansını arttırmak için etkili bir yaklaşım olduğunu göstermektedir. Bu yaklaşım ise, daha uzun dalga boylarında daha fazla fotonun elektronlara dönüştürülmesine yol açan emilim bölgesini etkili bir şekilde genişletir buna ek olarak, GFP’nin floresans spektrumları, Sapphire’in molekülleri tarafından ışık emilimini artırabilir ve bu da geliştirilmiş foto-akım ile sonuçlanır (Mohammadpour ve ark. 2016).



Şekil 4.17. GFP ve varyantlarının karışımları ile duyarlaştırılmış BDGH’lerin J-V grafiği

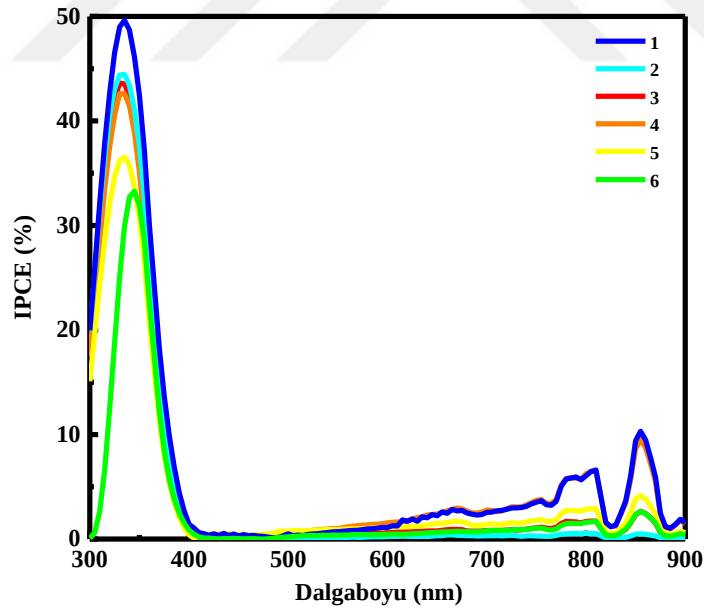
Çizelge 4.7. GFP ve varyantlarının karışımları ile duyarlaştırılmış BDGH'lerin fotovoltaiik parametreleri

Protein*	J_{SC} (mA/cm ²)	V_{OC} (V)	FF	η (%)
1	0,628	0.510	0.645	0,206
2	0,329	0,510	0,654	0,110
3	0,333	0,480	0,624	0,100
4	0,265	0,490	0,590	0,076
5	0,467	0,520	0,630	0,153
6	0,498	0,490	0,652	0,159

*1:GFP+Sapphire, 2: GFP+Aquamarine, 3:GFP+mCherry 4: GFP+Aquamarine+RFP675, 5:YFP+mCherry+RFP675, 6:GFP+BFP2+ YFP+mCherry

4.3.6. GFP ve Varyantlarının Karıştırılmasıyla Duyarlaştırılan BDGH'lerin IPCE Karakterizasyonu

Karışım proteinlerin genel olarak 300-400 nm arasında soğurum yaptığı ve en yüksek verimi 334 nm %49,5 olduğu Şekil 4.18'de görülmektedir.

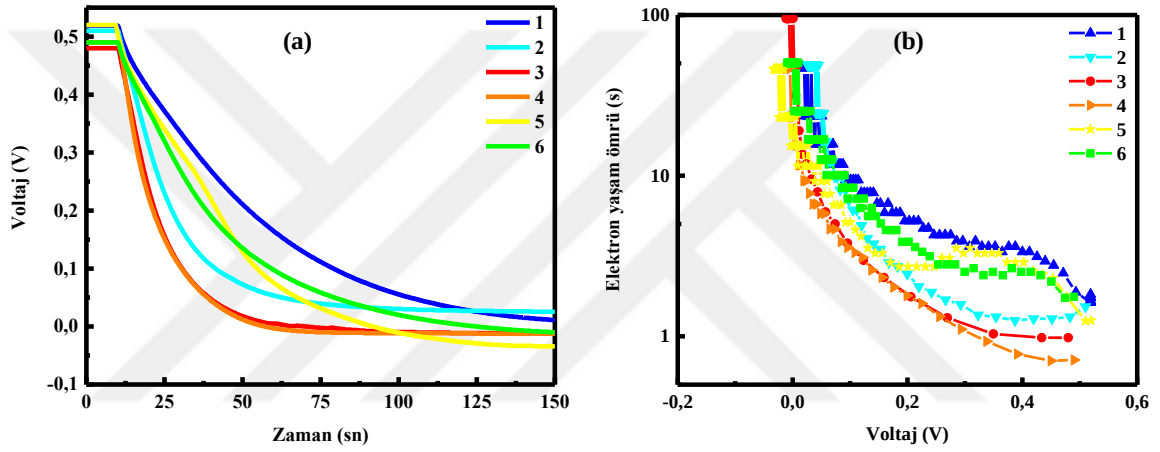


Şekil 4.18. GFP ve varyantlarının karıştırılmasıyla duyarlaştırılmış BDGH'lerin IPCE grafiği

*1:GFP+Sapphire, 2: GFP+Aquamarine, 3:GFP+mCherry 4: GFP+Aquamarine+RFP675, 5:YFP+mCherry+RFP675, 6:GFP+BFP2+ YFP+mCherry

4.3.7. GFP ve Varyantlarının Karıştırılmasıyla Üretilen BDGH'lerin Açık Devre Voltaj Bozunumu Karakterizasyonu

Şekil 4.19'de verilen protein karışımları kullanılarak oluşturulan hücrelerin elektron yaşam ömürleri değerlendirildiğinde $1>5>6>2>3>4$ olarak değişmektedir. En yüksek elektron yaşam ömrü değeri 1 numaralı karışım proteini göstermiştir. Bu durum GFP+Sapphire diğer yapılara göre çok daha uzun elektron yaşamömrü olduğunu göstermektedir aynı zamanda foto-elektrotlarda yarı-fermi enerjisi seviyesinin daha büyük değerlere ulaşmasına yol açmış olabilir (Mohammad pour ve ark., 2015). OCVD ölçümleri JV eğrileri ve IPCE analizleri birbirleriyle paralellik göstermektedir.



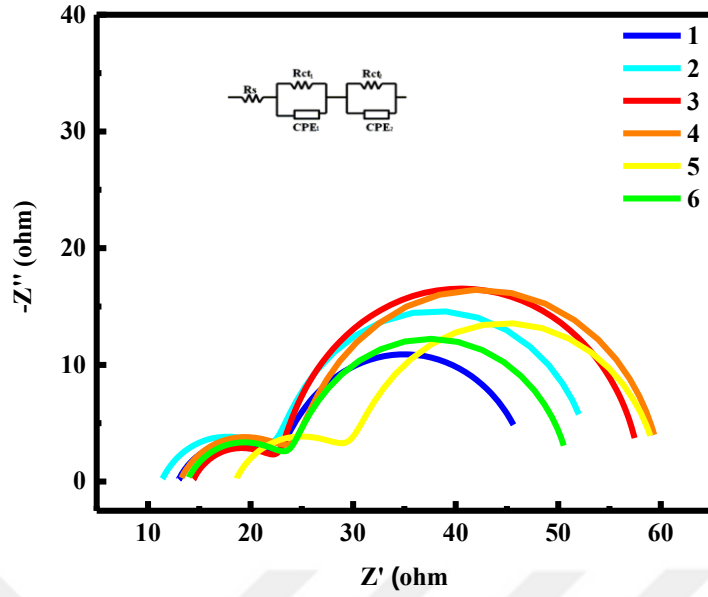
Şekil 4.19. GFP ve varyantlarının karıştırılmasıyla duyarlaştırılan BDGH 'lerin (a) OCVD eğrileri ve (b) elektron yaşam ömrü profilleri

*1:GFP+Sapphire, 2: GFP+Aquamarine, 3:GFP+mCherry 4: GFP+Aquamarine+RFP675, 5:YFP+mCherry+RFP675, 6:GFP+BFP2+ YFP+mCherry

4.3.8. GFP ve Varyantlarının Karıştırılmasıyla Duyarlaştırılan BDGH'lerin EIS Ölçümleri

Şekil 4.20'deki Nyquist eğrileri eş değer devre ile fit edilerek elde edilen R_s , R_{ct1} ve R_{ct2} çizelge 4.8'de verilmiştir.

Çizelge 4.8'de görüldüğü gibi, GFP ve varyantları karıştırılarak üretilen hücrelerin R_s , R_{ct1} ve R_{ct2} değerleri verilmiştir. Çizelge 4.8'de verilen R_s değerleri, $1,12 \times 10^1 \Omega$ ve $1,84 \times 10^1 \Omega$ arasında R_{ct2} değerleri, $3,52 \times 10^1 \Omega$ ve $2,41 \times 10^1 \Omega$ arasında değişim göstermektedir.



Şekil 4.20. GFP ve varyantlarının karıştırılmasıyla duyarlaştırılan BDGH'lerin Nyquist elektrokimyasal empedans spektroskopileri

*1:GFP+Sapphire, 2: GFP+Aquamarine, 3:GFP+mCherry 4: GFP+Aquamarine+RFP675, 5:YFP+mCherry+RFP675, 6:GFP+BFP2+ YFP+mCherry

Çizelge 4.8. GFP ve varyantlarının karıştırılmasıyla duyarlaştırılan BDGH'lerin EIS eğrilerinden elde edilen elektrokimyasal kinetikler

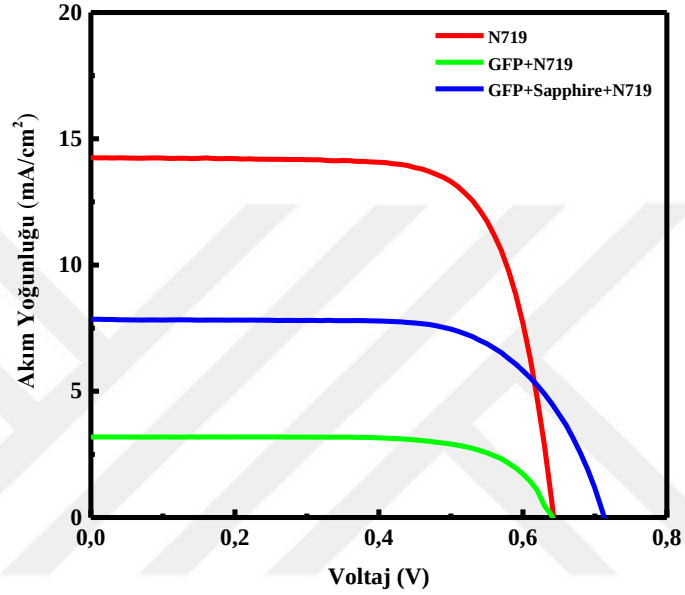
Protein*	Rs	Rct ₁	Rct ₂	J _{sc} (mA/cm ²)
1	1,29×10 ¹	1,02×10 ¹	2,41×10 ¹	0,628
2	1,12×10 ¹	1,19×10 ¹	3,02×10 ¹	0,329
3	1,43×10 ¹	8,96×10 ⁰	3,47×10 ¹	0,333
4	1,30×10 ¹	1,18×10 ¹	3,52×10 ¹	0,265
5	1,84×10 ¹	1,20×10 ¹	2,92×10 ¹	0,467
6	1,37×10 ¹	1,05×10 ¹	2,69×10 ¹	0,498

*1: GFP+Sapphire, 2: GFP+Aquamarine, 3:GFP+RFP, 4: GFP+Aquamarine+RFP675, 5:YFP+mCherry+ RFP675, 6: GFP+BFP2+ YFP+mCherry

4.3.9. N719, GFP/N719 ve GFP+Sapphire/N719 ile Duyarlaştırılan BDGH'lerin J-V Karakterizasyonu

Şekil. 4.21'de N719 ile eş duyarlaştırılmasıyla üretilmiş yapıların BDGH 'de boyar madde olarak kullanıldığı güneş hücrelerinin J-V grafiği verilmiştir. GFP, varyantları ve karışımları kullanılarak duyarlaştırılan BDGH'ler, N719 duyarlı BDGH yapılarına göre fotovoltajik değerlerinin daha düşük olduğu Çizelge 4.9'da görülmektedir. Akım değerlerinin düşük olmasının nedeni, floresans proteinlerinin güneş spektrumunda

görünür bölgede soğurum yapan (400-700 nm arasında) N719 boyar maddesinin soğurduğu alandan daha dar bir soğuruma sahip olmasından kaynaklanmaktadır. Bunun yanı sıra UV bölgenin yanında görünür bölgede de soğurma yapan N719 boyar maddesinin, GFP+Sapphire yapısı ile birlikte kullanılarak üretilen güneş hücrelerisinin açık devre geriliminde bir artış gözlenirken bunun tam aksine akım yoğunluğunda bir azalma görülmektedir.



Şekil 4.21. N719, GFP/N719 ve GFP+Sapphire/N719 ile Duyarlaştırılan BDGH'lerin J-V grafiği

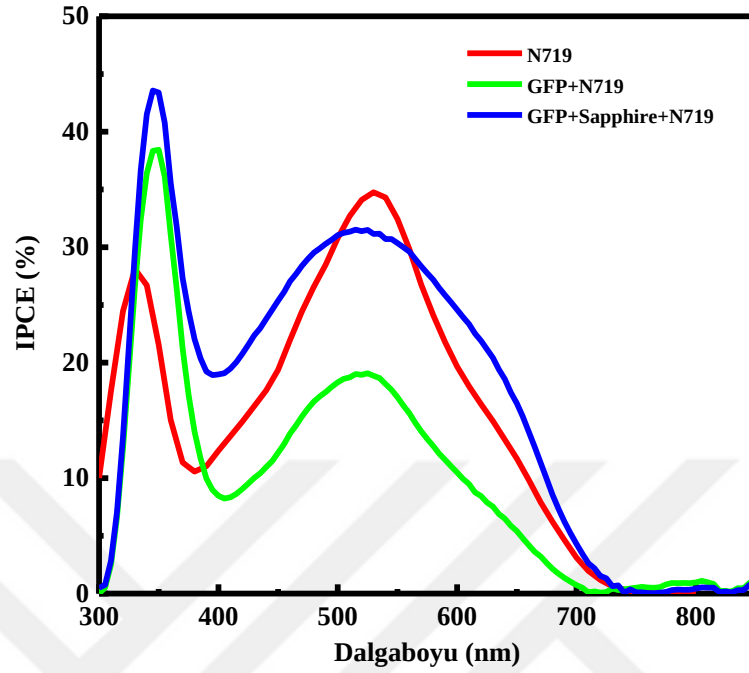
Çizelge 4.9. N719, GFP/N719 ve GFP+Sapphire/N719 ile Duyarlaştırılan BDGH'lerin fotovoltaiik parametreleri

Proteinler	J _{SC} (mA/cm ²)	V _{OC} (V)	FF	η (%)
GFP+Sapphire+N719	7,964	0,710	0,684	3,868
GFP+N719	3,187	0,640	0,715	1,459
N719	14,25	0,640	0,732	6,680

4.3.10. N719, GFP/N719 ve GFP+Sapphire/N719 ile Duyarlaştırılan BDGH'lerin IPCE Karakterizasyonu

Şekil 4.22'de N719, GFP/N719 ve GFP+Sapphire/N719 ile duyarlaştırılan BDGH'lerin 300-400 nm ve 400-740 nm aralığında soğurum yaptığı ve en yüksek veriminin 347 nm'de %43,5 nm ve 530 nm'de %34.7 olduğu görülmektedir. IPCE sonuçları ve J-V

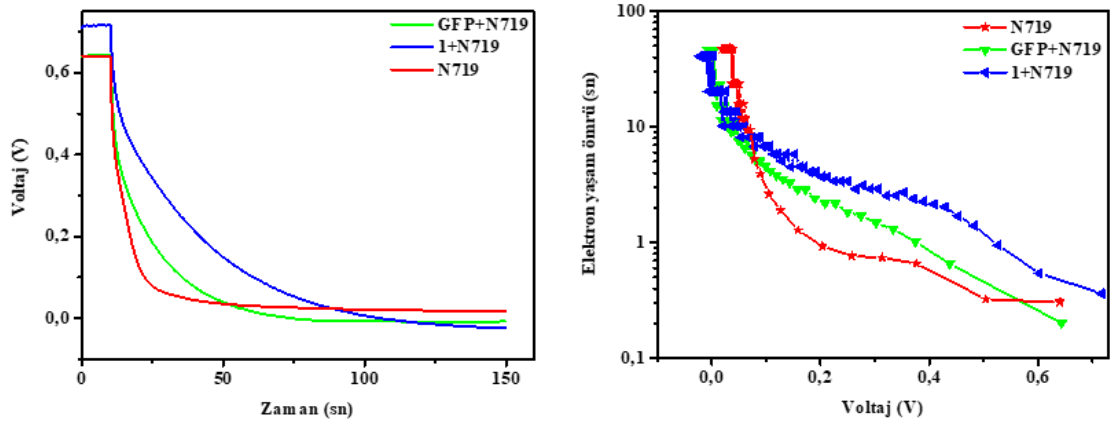
analizlerinden elde edilen J_{SC} birlikte değerlendirildiğinde birbirine paralel sıralama değişiklikleri görülmektedir.



Şekil 4.22. N719, GFP/N719 ve GFP+Sapphire/N719 ile Duyarlaştırılan BDGH'lerin IPCE grafiği

4.3.11. N719, GFP/N719 ve GFP+Sapphire/N719 ile Duyarlaştırılan BDGH'lerin Açık Devre Voltaj Bozunumu Karakterizasyonu

Şekil 4.23'da verilen N719, GFP/N719 ve GFP+Sapphire/N719 ile oluşturulan yapının elektron yaşam ömürleri $GFP+Sapphire+N719 > GFP+N719 > N719$ olarak değişmektedir. En yüksek τ değeri GFP+Sapphire+N719 göstermiştir. Bu da GFP+Sapphire proteininin N719 tarafından kaplanmamış TiO_2 nanopartiküllerinin yüzeyindeki boşlukları doldurabileceğini gösterir, bu da daha uzun elektron ömrüne ve N719/GFP+Sapphire fotoelektrotlarında daha büyük açık devre voltajına neden olur (Mohammadpour ve ark., 2016).

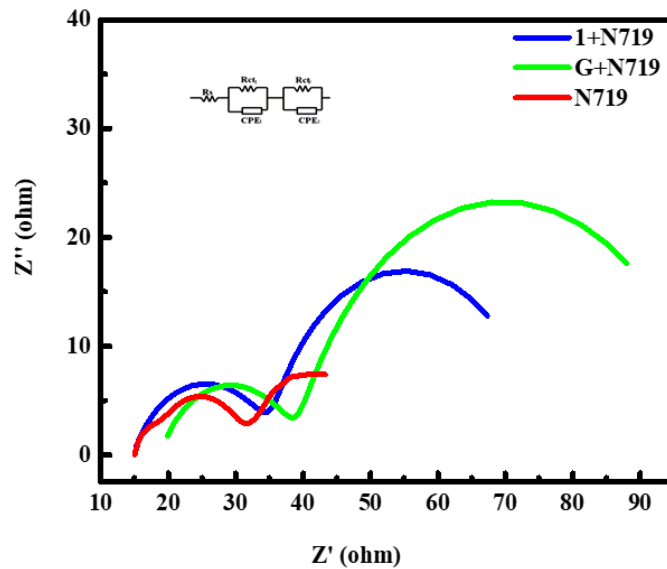


Şekil 4.23. N719, GFP+N719 ve GFP+Sapphire+ N719 kullanılarak üretilen BDGH'lerin (a) OCVD eğrileri ve (b) elektron yaşamömrü profilleri

4.3.12. N719, GFP/N719 ve GFP+Sapphire/N719 ile Duyarlaştırılan BDGH'lerin EIS Ölçümleri

Şekil 4.24'deki Nyquist eğrileri eş değer devre ile fit edilerek elde edilen R_s , R_{ct1} ve R_{ct2} çizelge 4.10'da verilmiştir.

Çizelge 4.10'da görüldüğü gibi, GFP ve varyantları ile duyarlaştırılan BDGH'lerin R_s , R_{ct1} ve R_{ct2} değerleri verilmiştir. R_s değerleri, $1,50 \times 10^1 \Omega$ ve $1,98 \times 10^1 \Omega$ arasında R_{ct2} değerleri, $1,13 \times 10^1 \Omega$ ve $5,45 \times 10^1 \Omega$ arasında değişim göstermektedir EIS ölçümlerinden elde edilen sonuçlar J_{sc} değerleriyle paralellik göstermektedir.



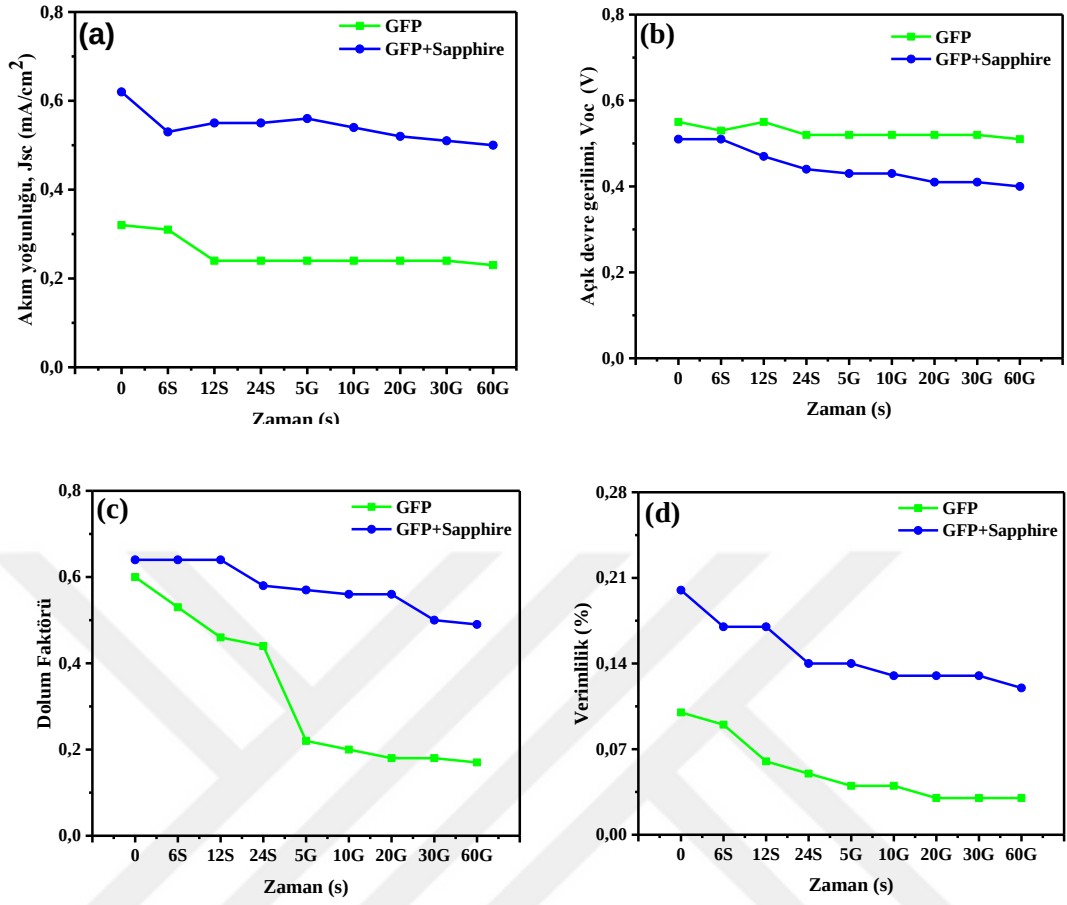
Şekil 4.24. N719, GFP/N719 ve GFP+Sapphire/N719 ile Duyarlaştırılan BDGH'lerin Nyquist elektrokimyasal empedans spektroskopileri

Çizelge 4.10. N719, GFP/N719 ve GFP+Sapphire/N719 ile Duyarlaştırılan BDGH’lerin EIS eğrilerinden elde edilen elektrokimyasal kinetikler

Protein	Rs(Ohm)	Rct ₁ (Ohm)	Rct ₂ (Ohm)	J _{SC} (mA/cm ²)
GFP+Sapphire+N719	1,53×10 ¹	1,91×10 ¹	3,28×10 ¹	7,964
GFP+N719	1,98×10 ¹	1,35×10 ¹	5,45×10 ¹	3,187
N719	1,50×10 ¹	1,69×10 ¹	1,13×10 ¹	14,25

4.4. GFP ve GFP+Sapphire Karışımı ile Duyarlaştırılan BDGH’lerin Yaşam Ömrü (Stabilite) Karakterizasyonu

Uzun süreli yaşam ömrü (long-term stability), güneş hücrelerinin ticarileşmesi yani endüstriyel uygulamasını belirleyen kritik parametrelerden biridir. Bu nedenle, en yüksek verimlerin elde edildiği GFP ve GFP+Sapphire karışımı tabanlı BDGH’lerin oda sıcaklığında ve yaklaşık %25 nispi nem şartlarında yaşlandırma testleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen fotovoltaiik veriler Şekil 4.25’de özetlenmiştir. GFP tabanlı güneş hücrelerinde, test süresi boyunca J_{SC} ve V_{OC} değerlerinde çok az bir düşüş gözlemlenirken, aksine dolum faktöründe yaklaşık %65 civarında bir ciddi azalma gözlemlenmektedir. Bunun yanında, GFP dayalı güneş hücrelerinin verimlilik değerlerinde 60 gün sonrasında yaklaşık %70 kayıp olduğu tespit edilmiştir. Bu azalmanın sebebi elektrolitin buharlaşması sonucu azalmasına, Pt/FTO arayüzündeki deformasyona atfedilebilir. Buna rağmen, floresans özellik gösteren proteinlerin, daha sık kullanılan biyolojik tabanlı doğal boya komplekslerine göre çok daha üstün bir fotostabiliteye sahip olduğu görülmektedir. GFP+Sapphire karışımı tabanlı güneş hücrelerinin de benzer bir fotostabilite sergilediği gözlemlenmiştir. Bu hücrelerde de GFP tabanlı güneş hücrelerinde olduğu gibi 12 saat sonrasında dolum faktöründe düşüşün başladığı, ancak, GFP’nin tersine karışım ile yapılan hücrelerin verimlilik değerinde 60 gün sonrasında yaklaşık %40 civarında bir azalma olduğu tespit edilmiştir. Sonuç olarak, karışımların tekli floresans özellik gösteren proteinlere göre daha stabil olduğu görülmektedir.



Şekil 4.25. GFP ve GFP+Sapphire (1 nolu karışım) duyarlı BDGH'lere ait yaşlandırma test grafikleri a) Akım Yoğunluğu, b) Açık Devre Gerilimi, c) Dolum Faktörü, d) Verimlilik (S: Saat, G:Gün).

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

GFP ve farklı renklerdeki YFP, Aqua, BFP₂, Cherry, RFP675 ve Sapphire varyant proteinlerinin üretim/optimizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Üretilen ve saflaştırılan floresan proteinlerin optik özelliklerinin belirlenmesi amacıyla; nicel/nitel analizler ile soğurum ve fotoluminesans analizleri yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar gerek protein özellikleri gerekse bu proteinlerin BDGH uygulamalarında boyar madde olarak kullanılabilirliği açısından yorumlanarak uygun olduğu sonucuna varılmıştır. Ayrıca üretilen proteinlerin güneş hücrelerinde duyarlaştırıcı potansiyelinin araştırılması amacıyla TiO₂/protein etkileşimi dye loading (boya tutunma) deneyleri ile analiz edilmiştir. Bu kapsamda uygun kaplama prosedürü, film yüzeyinin optimizasyonu, tutunma süresi, tutunma sıcaklığı ve ortam koşulları gibi parametrelerin optimizasyonu gerçekleştirilmiştir.

Güneş hücrelerinde duyarlaştırıcı proteinlerin etkileşime girdiği bir diğer bileşen olan elektrolit ile arasındaki etkileşimin (bir bozunum olup olmadığı) incelenmesi amacıyla protein/elektrolit yapısı farklı elektrolit konsantrasyonları için optik analizler yardımıyla test edilmiştir. Optimize edilen TiO₂/protein yapısının elektron transfer kinetiklerinin incelenerek çalışma elektrotu olarak kullanılabilirliğinin araştırılması amacıyla fotoindüklenmiş elektron transfer (photoinduced electron transfer, PET) ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

Bu çalışmalara ilave olarak Silane, TEOS ve 3MPA gibi bağlayıcı kimyasallar kullanılarak TiO₂/protein (duyarlaştırıcı) etkileşimi yani proteinli boyaların tutunma deneyleri ile analiz edilmiştir. Bağlayıcı kimyasallar ile de yeterli tutunmanın olmadığı gözlemlenerek proteinlerin yapısındaki Na₂HPO₄/NaH₂PO₄ yerine tris organik bileşegi kullanılarak denemeler yapılmıştır. Tris kullanıldığında hedeflenen tutunmanın olduğu gözlemlenmiş ve çalışmalara proteinlerin yapısında tris bileşegi kullanılarak devam edilmiştir.

Son olarak yapı içerisine tris bileşeginin kullanıldığı proteinlerin hangi konsantrasyonda TiO₂ yüzeyine daha iyi tutunabileceğini de belirleyebilmek için farklı konsantrasyonlarda GFP kullanılarak (3 mg/ml, 8 mg/ml, 15 mg/ml) denemeler

yapılmıştır. En iyi sonuçların 3mg/ml konsantrasyonda GFP kullanıldığında elde edildiği anlaşılmıştır.

Tüm bu çalışmaların sonucu birlikte değerlendirildiğinde;

- İlk olarak BDGH yapımı için kullanılan Floresan proteinlerin içerisinde bulunduğu çözeltide tampon olarak $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{NaH}_2\text{PO}_4$ yerine Tris kullanılması,
 - FTO cam üzerine kaplanmış olan TiO_2 yarı-iletken oksit tabakası üzerine TiCl_4 uygulanması,
 - Yapının protein çözeltileri içerisinde karanlık bir ortamda 24 saat bekletilmesi ile BDGH 'lerin üretimleri gerçekleştirilmiştir.
- Sentezlenen floresan proteinler kullanılarak;

- i) BDGH 'ler üretilmiş ve güneş hücre karakterizasyon analizleri (IPCE, Vocdecay, Empedance ve I-V ölçümleri) yapılmıştır.
- ii) Floresan proteinler karıştırılarak (kokteyl yapılarak) BDGH 'ler üretilmiş ve güneş hücre karakterizasyon analizleri (IPCE, Voc decay, Empedance ve I-V ölçümleri) yapılmıştır.
- iii) Birinci şıktaki en iyi verimliliğe sahip protein ile ikinci şıktaki en iyi verimliliğe sahip protein karışımı N719 ile karıştırılarak BDGH 'ler üretilmiş ve güneş Hücre karakterizasyon analizleri (IPCE, Voc decay, Empedance ve I-V ölçümleri) yapılmıştır.

Yukarıda verilen şıklardaki üretimleri yapılan fotovoltaiik karakterizasyon sonuçlarına bakıldığında birinci şıktaki sıralamanın GFP>YFP>Aquamarine >Sapphire>RFP675>BFP2>mCherry şeklinde değiştiği yani en yüksek hücre performansı GFP kullanılarak üretilen BDGH'de görülmüştür. İkinci şıktaki yani GFP ve varyantlarının kokteyl yapılarak duyarlaştırıcı olarak kullanıldığı güneş hücrelerinde ise en yüksek J_{SC} değeri GFP+Sapphire karışımı kullanıldığında elde edilmiştir. Üçünü şıktaki ise N719 boya, GFP+N719 ve GFP+Sapphire+N719 karışımları kullanılarak BDGH 'ler üretilmiş yapılan analiz sonuçlarından en yüksek performansın GFP+Sapphire+N719 karışımının sergilemiştir.

1990'lı yıllardan günümüze BDGH 'ler ile ilgili çalışmalarda hüneş hücrelerine ait bütün yönler detaylı olarak araştırılıp geliştirilerek BDGH'ler iyileştirilmiştir. Şu anda dünya çapında BDGH araştırmalarında yüzlerce araştırma grubu bulunmakta çalışmakta ve hergün yeni yöntemler ve yeni boyalar ortaya konulmaktadır. Bunların bazıları verimi istenilen düzeyde artırmakta ancak bazılarının ise bu amaçla birçok yönden geliştirilmesi gerekmektedir. Bu tez araştırmasında kullandığımız GFP, dsRED (mCherry) ve bu iki proteinden türetilen farklı renkteki varyantlarının ve bu proteinlerden kombine edilen kokteyllerinin BDGH'lerde kullanılabilirliği araştırılmış ancak GFP ve varyantlarının duyarlaştırıcı olarak kullanıldığı BDGH 'lerin verimliliklerinin daha da iyileştirilmesi ve geliştirilmesi gerektiği sonucu ortaya çıkmıştır. Olası verimlilik artırımları bir şekilde bir karışım boyasının karmaşık kullanımıyla (gerekirse GFP ve farklı boyaların beraber kullanımı) elektron ve redoks çifti arasındaki istenmeyen elektron rekombinasyonunun daha iyi kontrolü ile gerçekleştirilebilir. Doğal boyarmaddelerin ve farklı floresan ve farklı proteinlerin BDGH'lerle birlikte kullanımı ile ilgili olasılıklar umut verici görünmektedir. Bu çalışmada gerçekleştirilen gibi toksik olmayan doğal malzemeler kullanılarak yapılan çalışmalarla günümüzde çevreyi korumak için gerçekleştirilen mücadeleler BDGH konseptini başta olmak üzere tüm yenilenebilir enerji üretim çalışmalarını daha da ileriye taşımaktadır.

KAYNAKLAR

- Akın, S., Açıkgöz, S., Gülen, M., Akyürek, C., ve Sönmezoğlu, S. 2016. Investigation of The Photoinduced Electron Injection Processes for Natural Dye-Sensitized Solar Cells: The Impact of Anchoring Groups. *RSC Advances*, 6(88), 85125-85134.
- Akın, S., Erol, E., ve Sonmezoglu, S. 2017. Enhancing the Electron Transfer and Band Potential Tuning with Long-Term Stability of ZnO Based Dye-Sensitized Solar Cells by Gallium and Tellurium as Dual-Doping. *Electrochimica Acta*, 225, 243-254.
- Akın, S., Ulusu, Y., Waller, H., Lakey, J. H., ve Sonmezoglu, S. 2017. Insight into Interface Engineering At TiO_2 /Dye Through Molecularly Functionalized Caf1 Biopolymer. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 6(2), 1825-1836.
- Alibabaei, L., Wang, M., Giovannetti, R., Teuscher, J., Di Censo, D., Moser, J. E., ve Grätzel, M. 2010. Application of Cu (II) And Zn (II) Coproporphyrins as Sensitizers for Thin Film Dye Sensitized Solar Cells. *Energy & Environmental Science*, 3(7), 956-961.
- Archer, M. D. 2008. Nanostructured and Photoelectrochemical Systems for Solar Photon Conversion. *Imperial College Press*.
- Ardo, S., ve Meyer, G. J. 2009. Photodriven Heterogeneous Charge Transfer with Transition-Metal Compounds Anchored to TiO_2 Semiconductor Surfaces. *Chemical Society Reviews*, 38(1), 115-164.
- Asbury, J. B., Ellingson, R. J., Ghosh, H. N., Ferrere, S., Nozik, A. J., ve Lian, T. 1999. Femtosecond IR Study of Excited-State Relaxation and Electron-Injection Dynamics of $\text{Ru}(\text{Dcbpy})_2(\text{NCS})_2$ In Solution and on Nanocrystalline TiO_2 and Al_2O_3 Thin Films. *The Journal of Physical Chemistry B*, 103(16), 3110-3119.
- Ateş Sönmezoğlu, Ö., Akın, S., Terzi, B., Mutlu, S., ve Sönmezoğlu, S. 2016. An Effective Approach for High-Efficiency Photoelectrochemical Solar Cells by Using Bifunctional DNA Molecules Modified Photoanode. *Advanced Functional Materials*, 26, 8776.
- Baird, G. S., Zacharias, D. A., ve Tsien, R. Y. 2000. Biochemistry, Mutagenesis, And Oligomerization of Dsred, A Red Fluorescent Protein From Coral. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 97(22), 11984-11989.
- Benkö, G., Kallioinen, J., Korppi-Tommola, J. E., Yartsev, A. P., ve Sundström, V. 2002. Photoinduced Ultrafast Dye-to-Semiconductor Electron Injection from Nonthermalized and Thermalized Donor States. *Journal of The American Chemical Society*, 124(3), 489-493.
- Bevis, B. J., ve Glick, B. S. 2002. Rapidly Maturing Variants Of The Discosoma Red Fluorescent Protein (Dsred). *Nature biotechnology*, 20(1), 83.

- Boschloo, G., ve Hagfeldt, A. 2009. Characteristics of The Iodide/Triiodide Redox Mediator in Dye-Sensitized Solar Cells. *Accounts of Chemical Research*, 42(11), 1819-1826.
- Calogero, G.,ve Di Marco, G. 2008. Red Sicilian Orange And Purple Eggplant Fruits As Natural Sensitizers for Dye-Sensitized Solar Cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 92(11), 1341-1346.
- Campbell, R. E., Tour, O., Palmer, A. E., Steinbach, P. A., Baird, G. S., Zacharias, D. A., ve Tsien, R. Y. 2002. A Monomeric Red Fluorescent Protein. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 99(12), 7877-7882.,
- Chang, J. W. W., ve Chan, P. W. H. 2008. Highly Efficient Ruthenium (II) Porphyrin Catalyzed Amidation of Aldehydes. *Angewandte Chemie International Edition*, 47(6), 1138-1140.
- Chen, C. M., Chen, C. H., ve Wei, T. C. 2010. Chemical Deposition of Platinum on Metallic Sheets as Counterelectrodes For Dye-Sensitized Solar Cells. *Electrochimica Acta*, 55(5), 1687-1695.
- Chen, Y., Zeng, Z., Li, C., Wang, W., Wang, X., ve Zhang, B. 2005. Highly Efficient Co-Sensitization of Nanocrystalline TiO₂ Electrodes With Plural Organic Dyes. *New Journal Of Chemistry*, 29(6), 773-776.
- Cherepy, N. J., Smestad, G. P., Grätzel, M., ve Zhang, J. Z. 1997. Ultrafast Electron Injection: Implications For a Photoelectrochemical Cell Utilizing an Anthocyanin Dye-Sensitized TiO₂ Nanocrystalline Electrode. *The Journal of Physical Chemistry B*, 101(45), 9342-9351.
- Cherian, S., ve Wamser, C. C. 2000. Adsorption And Photoactivity of Tetra (4-Carboxyphenyl) Porphyrin (TCPP) On Nanoparticulate Tio₂. *The Journal of Physical Chemistry B*, 104(15), 3624-3629.
- Chindaduang, A., Duangkaew, P., Pratontep, S., ve Tumcharern, G. 2009. Structural, Optical And Photovoltaic Properties of Zno-Mwcnts Electrodes. *Journal of Microscopy Society of Thailand*, 23(1), 115-118.
- Chirgwandi, Z. G., Panas, I., Johansson, L. G., Nordin, B., Willander, M., Winkler, D., ve Ågren, H. 2008. Properties of A Biophotovoltaic Nanodevice. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(48), 18717-18721.
- Chuang, W. T., Chen, B. S., Chen, K. Y., Hsieh, C. C.,ve Chou, P. T. 2009. Fluorescent Protein Red Kaede Chromophore; One-Step, High-Yield Synthesis And Potential Application For Solar Cells. *Chemical Communications*, (45), 6982-6984.
- Creemers, T. M. H., Lock, A. J., Subramaniam, V., Jovin, T. M., ve Voelker, S. 2000. Photophysics And Optical Switching in Green Fluorescent Protein Mutants. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 97(7), 2974-2978.

- Çarbas, B. B., Gülen, M., Tolu, M. C., ve Sonmezoglu, S. 2017. Hydrogen Sulphate-Based Ionic Liquid-Assisted Electro-Polymerization of PEDOT Catalyst Material for High-Efficiency Photoelectrochemical Solar Cells. *Scientific Reports*, 7(1), 11672.
- Day, R. N., ve Davidson, M. W. 2009. The Fluorescent Protein Palette: Tools for Cellular Imaging. *Chemical Society Reviews*, 38(10), 2887-2921.
- Deepankumar, K., George, A., Krishna Priya, G., Ilamaran, M., Kamini, N. R., Senthil, T. S., ve Ayyadurai, N. 2016. Next Generation Designed Protein As A Photosensitizer For Biophotovoltaics Prepared By Expanding the Genetic Code. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 5(1), 72-77.
- Ellabban, O., Abu-Rub, H., ve Blaabjerg, F. 2014. Renewable Energy Resources: Current Status, Future Prospects and Their Enabling Technology. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 39, 748-764.
- El-Sayed, G. O., Aly, H. M., ve Hussein, S. H. M. 2011. Removal of Acrylic Dye Blue-5G From Aqueous Solution By Adsorption On Activated Carbon Prepared From Maize Cops. *International Journal of Research in Chemistry and Environment*, 1(2), 132.
- Ferrere, S., ve Gregg, B. A. 2002. New Perylenes for Dye Sensitization Of TiO_2 . *New Journal of Chemistry*, 26(9), 1155-1160.
- Filonov, G. S., Krumholz, A., Xia, J., Yao, J., Wang, L. V., ve Verkhusha, V. V. 2012. Deep-Tissue Photoacoustic Tomography of A Genetically Encoded Near-Infrared Fluorescent Probe. *Angewandte Chemie International Edition*, 51(6), 1448-1451.
- Fu, Q., Zhao, C., Yang, S., ve Wu, J. 2014. The Photoelectric Performance of Dye-Sensitized Solar Cells Fabricated by Assembling Pigment-Protein Complexes of Purple Bacteria on Nanocrystalline Photoelectrode. *Materials Letters*, 129, 195-197.
- Fukai, Y., Kondo, Y., Mori, S. ve Suzuki, E., 2007. Highly Efficient Dye-Sensitized SnO_2 Solar Cells Having Sufficient Electron Diffusion Length. *Electrochemistry Communications*, 9(7), 1439-1443.
- Gebeyehu, D., Brabec, C. J., ve Sariciftci, N. S. 2002. Solid-State Organic/Inorganic Hybrid Solar Cells Based On Conjugated Polymers And Dye-Sensitized TiO_2 Electrodes. *Thin Solid Films*, 403, 271-274.
- Gonçalves, L. M., de Zea Bermudez, V., Ribeiro, H. A., ve Mendes, A. M. 2008. Dye-Sensitized Solar Cells: A Safe Bet for The Future. *Energy & Environmental Science*, 1(6), 655-667.
- Gong, J., Liang, J., ve Sumathy, K. 2012. Review on Dye-Sensitized Solar Cells (DSSCs): Fundamental Concepts and Novel Materials. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(8), 5848-5860

- Gong, X. Q., ve Selloni, A. 2005. Reactivity of anatase TiO₂ Nanoparticles: the Role of the Minority (001) Surface. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(42), 19560-19562.
- Grätzel, M. 2000. Perspectives For Dye-Sensitized Nanocrystalline Solar Cells. *Progress In Photovoltaics. Research And Applications*, 8(1), 171-185.
- Grätzel, M. 2001. Photoelectrochemical Cells. *Nature*, 414(6861), 338.
- Grätzel, M. 2003. Dye-Sensitized Solar Cells. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 4(2), 145-153.
- Green, A. N., Palomares, E., Haque, S. A., Kroon, J. M., ve Durrant, J. R. 2005. Charge Transport Versus Recombination in Dye-Sensitized Solar Cells Employing Nanocrystalline TiO₂ and SnO₂ films. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(25), 12525-12533.
- Green, M. A. 2004. Third Generation Photovoltaics. *Advanced solar energy conversion. Physics Today*, 5, 71.
- Gross, L. A., Baird, G. S., Hoffman, R. C., Baldrige, K. K., ve Tsien, R. Y. 2000. The Structure of The Chromophore Within Dsred, A Red Fluorescent Protein From Coral. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 97(22), 11990-11995.
- Hagfeldt, A., Boschloo, G., Sun, L., Kloo, L., ve Pettersson, H. 2010. Dye-Sensitized Solar Cells. *Chemical Reviews*, 110(11), 6595-6663.
- Hao, S., Wu, J., Huang, Y., ve Lin, J. 2006. Natural Dyes as Photosensitizers For Dye-Sensitized Solar Cell. *Solar energy*, 80(2), 209-214.
- Hara, K., Sato, T., Katoh, R., Furube, A., Ohga, Y., Shinpo, A., ve Arakawa, H. 2003. Molecular Design of Coumarin Dyes for Efficient Dye-Sensitized Solar Cells. *The Journal of Physical Chemistry B*, 107(2), 597-606.
- Hardin, B. E., Snaith, H. J., ve McGehee, M. D. 2012. The Renaissance of Dye-Sensitized Solar Cells. *Nature Photonics*, 6(3), 162.
- Hauch, A., ve Georg, A. 2001. Diffusion In The Electrolyte and Charge-Transfer Reaction at The Platinum Electrode in Dye-Sensitized Solar Cells. *Electrochimica Acta*, 46(22), 3457-3466.
- Honda, M., Yanagida, M., Han, L., ve Miyano, K. 2013. X-Ray Characterization of Dye Adsorption in Coadsorbed Dye-Sensitized Solar Cells. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(33), 17033-17038.
- Horiuchi, T., Miura, H., Sumioka, K., ve Uchida, S. 2004. High Efficiency of Dye-Sensitized Solar Cells Based on Metal-Free Indoline Dyes. *Journal of the American Chemical Society*, 126(39), 12218-12219.

- Jain, V., Bhattacharjya, G., Tej, A., Suman, C. K., Gurunath, R., Mazhari, B., ve Iyer, S. S. K. 2006. Study Of Optical And Electrical Properties Of Imidazolin-5-One Molecules For Optoelectronic Applications. *In Proceedings of ASID*, 244.
- Kalyanasundaram, K. 2010. Dye-Sensitized Solar Cells. *EPFL Press*.
- Kao, M. C., Chen, H. Z., ve Young, S. L. 2013. Improved Energy Conversion Efficiency of TiO_2 Thin Films Modified with Ta_2O_5 in Dye-Sensitized Solar Cells. *Japanese Journal of Applied Physics*, 52(1S), 01AD04.
- Kay, A., ve Grätzel, M. 1996. Low Cost Photovoltaic Modules Based on Dye Sensitized Nanocrystalline Titanium Dioxide and Carbon Powder. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 44(1), 99-117.
- Keis, K., Bauer, C., Boschloo, G., Hagfeldt, A., Westermarck, K., Rensmo, H. ve Siegbahn, H. 2002. Nanostructured ZnO Electrodes for Dye-Sensitized Solar Cell Applications. *Journal of Photochemistry and photobiology A: Chemistry*, 148(1), 57-64]
- Klinger, C., Patel, Y., ve Postma, H. W. C. 2012. Carbon Nanotube Solar Cells. *Plos One*, 7(5), E37806.
- Komori, T., ve Amao, Y. 2003. Dye-Sensitized Solar Cell With The Near-Infrared Sensitization of Aluminum Phthalocyanine. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 7(02), 131-136.
- Kumar, A., ve Pal, D. 2016. Green Fluorescent Protein And Their Applications In Advance Research. *Journal of Research in Engineering and Applied Sciences* 1-1.
- Lee, S. W., Ahn, K. S., Zhu, K., Neale, N. R., ve Frank, A. J. 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 C*, 116(40), 21285-21290.
- Li, B., Wang, L., Kang, B., Wang, P., ve Qiu, Y. 2006. Review of Recent Progress in Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 90(5), 549-573.
- Mohammadpour, R., Janfaza, S., ve Zeinoddini, M. 2016. Potential Of Light-Harvesting of Bacteriorhodopsin Co-Sensitized With Green Fluorescence Protein: A New Insight into Bioenergy Application. *Biomass and Bioenergy*, 87, 35-38.
- Mohammadpour, R., ve Janfaza, S. 2015. Efficient Nanostructured Biophotovoltaic Cell Based on Bacteriorhodopsin as Biophotosensitizer. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 3(5), 809-813.
- Molaeirad, A., Janfaza, S., Karimi-Fard, A., ve Mahyad, B. 2015. Photocurrent Generation By Adsorption of Two Main Pigments of Halobacterium Salinarum On TiO_2 Nanostructured Electrode. *Biotechnology and applied biochemistry*, 62(1), 121-125.

- Morozova, K. S., Piatkevich, K. D., Gould, T. J., Zhang, J., Bewersdorf, J., ve Verkhusha, V. V. 2010. Far-Red Fluorescent Protein Excitable with Red Lasers for Flow Cytometry And Superresolution STED Nanoscopy. *Biophysical journal*, 99(2), L13-L15.
- Murakami, T. N., ve Grätzel, M. 2008. Counter Electrodes for DSC: Application of Functional Materials as Catalysts. *Inorganica Chimica Acta*, 361(3), 572-580.
- Müller-Taubenberger, A., ve Anderson, K. I. 2007. Recent Advances Using Green And Red Fluorescent Protein Variants. *Applied Microbiology And Biotechnology*, 77(1), 1-12.
- Nazeeruddin, M. K., De Angelis, F., Fantacci, S., Selloni, A., Viscardi, G., Liska, P., ve Grätzel, M. 2005. Combined Experimental and DFT-TDDFT Computational Study of Photoelectrochemical Cell Ruthenium Sensitizers. *Journal of The American Chemical Society*, 127(48), 16835-16847.
- Nazeeruddin, M. K., Kay, A., Rodicio, I., Humphry-Baker, R., Müller, E., Liska, P., ve Grätzel, M. 1993. Conversion of Light To Electricity By Cis-X₂bis (2, 2'-Bipyridyl-4, 4'-Dicarboxylate) Ruthenium (II) Charge-Transfer Sensitizers (X= Cl-, Br-, I-, CN-, And SCN-) On Nanocrystalline Titanium Dioxide Electrodes. *Journal of the American Chemical Society*, 115(14), 6382-6390.
- Nazeeruddin, M. K., Pechy, P., Renouard, T., Zakeeruddin, S. M., Humphry-Baker, R., Comte, P., ve Spiccia, L. 2001. Engineering Of Efficient Panchromatic Sensitizers For Nanocrystalline TiO₂-Based Solar Cells. *Journal of the American Chemical Society*, 123(8), 1613-1624.
- Office of Integrated Analysis and Forecasting, US Department of Energy, Washington, DC 2016.
- Omar, A., ve Abdullah, H. 2014. Electron Transport Analysis In Zinc Oxide-Based Dye-Sensitized Solar Cells: A Review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 31, 149-157.
- O'regan, B., ve Grätzel, M. 1991. A Low-Cost, High-Efficiency Solar Cell Based on Dye-Sensitized Colloidal TiO₂ Films. *Nature*, 353(6346), 737.
- Öztürk, T., Gülveren, B., Gülen, M., Akman, E., ve Sönmezoglu, S. 2017. An Insight into Titania Nanopowders Modifying with Manganese Ions: A Promising Route for Highly Efficient and Stable Photoelectrochemical Solar Cells. *Solar Energy*, 157, 47-57.
- Papageorgiou, N., Maier, W. F., ve Grätzel, M. 1997. An Iodine/Triiodide Reduction Electrocatalyst for Aqueous and Organic Media. *Journal of The Electrochemical Society*, 144(3), 876-884.
- Park, N. G. 2010. Dye-Sensitized Metal Oxide Nanostructures And Their Photoelectrochemical Properties. *Journal of the Korean Electrochemical Society*, 13(1), 10-18.

- Park, S., Boo, H., ve Chung, T. D. 2006. Electrochemical Non-Enzymatic Glucose Sensors. *Analytica Chimica Acta*, 556(1), 46-57.
- Piatkevich, K. D., Subach, F. V., ve Verkhusha, V. V. 2013. Far-Red Light Photoactivatable Near-Infrared Fluorescent Proteins Engineered From A Bacterial Phytochrome. *Nature communications*, 4, 2153.
- Piotrwiak, P. 2013. Solar Energy Conversion: Dynamics Of Interfacial Electron And Excitation Transfer. USA: RSC Publishing.
- Rashad, M. M., ve Shalan, A. E. 2014. Hydrothermal Synthesis of Hierarchical WO₃ Nanostructures for Dye-Sensitized Solar Cells. *Applied Physics A*, 116(2), 781-788.
- Richards, B. S. 2006. Enhancing The Performance of Silicon Solar Cells Via The Application of Passive Luminescence Conversion Layers. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 90(15), 2329-2337.
- Robertson, N. 2006. Optimizing Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells. *Angewandte Chemie International Edition*, 45(15), 2338-2345.
- Sauvage, F., Decoppet, J. D., Zhang, M., Zakeeruddin, S. M., Comte, P., Nazeeruddin, M., ve Grätzel, M. 2011. Effect of Sensitizer Adsorption Temperature On The Performance Of Dye-Sensitized Solar Cells. *Journal of the American Chemical Society*, 133(24), 9304-9310.
- Sedghi, A., ve Miankushki, H. N. 2013. Influence Of TiCl₄ Treatment On Structure And Performance of Dye-Sensitized Solar Cells. *Japanese Journal of applied physics*, 52(7R), 075002.
- Shaner, N. C., Campbell, R. E., Steinbach, P. A., Giepmans, B. N., Palmer, A. E., ve Tsien, R. Y. 2004. Improved Monomeric Red, Orange And Yellow Fluorescent Proteins Derived from Discosoma Sp. Red Fluorescent Protein. *Nature biotechnology*, 22(12), 1567.
- Sharma, S., Siwach, B., Ghoshal, S. K., ve Mohan, D. 2017. Dye Sensitized Solar Cells: from Genesis to Recent Drifts. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 70, 529-537.
- Shcherbakova, D. M., ve Verkhusha, V. V. 2013. Near-Infrared Fluorescent Proteins For Multicolor In Vivo Imaging. *Nature methods*, 10(8), 751.
- Shimomura, O., Johnson, F. H., ve Saiga, Y. 1962. Extraction, Purification And Properties of Aequorin, A Bioluminescent Protein From The Luminous Hydromedusan, Aequorea. *Journal of cellular and comparative physiology*, 59(3), 223-239.
- Sima, C., Grigoriu, C., ve Antohe, S. 2010. Comparison of The Dye-Sensitized Solar Cells Performances Based on Transparent Conductive ITO And FTO. *Thin Solid Films*, 519(2), 595-597.

- Sönmezoğlu, S., Ulusu, Y., Gedikli, F., Sönmezoğlu, Ö. A., ve Gökçe, İ. 2012. High-Efficiency Single-Layer Organic Light-Emitting Diode Based on Green Fluorescent Protein. *Philosophical Magazine Letters*, 92(5), 211-216.
- Tas, R., Can, M., ve Sonmezoglu, S. 2017. Exploring on Photovoltaic Performance of Dye-Sensitized Solar Cells Using Polyaniline as a Counter Electrode: Role of Aluminum-Solvent Interactions. *IEEE Journal Of Photovoltaics*, 7(3), 792-801.
- Taş, R., Gülen, M., Can, M., ve Sönmezoğlu, S. 2016. Effects Of Solvent and Copper-Doping on Polyaniline Conducting Polymer and its Application as a Counter Electrode for Efficient and Cost-Effective Dye-Sensitized Solar Cells. *Synthetic Metals*, 212, 75-83.
- Thomas, S., Deepak, T. G., Anjusree, G. S., Arun, T. A., Nair, S. V., ve Nair, A. S. 2014. A Review on Counter Electrode Materials in Dye-Sensitized Solar Cells. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(13), 4474-4490.
- Trancik, J. E., Barton, S. C., ve Hone, J. 2008. Transparent and Catalytic Carbon Nanotube Films. *Nano Letters*, 8(4), 982-987.
- Tsien, R. Y. 1998. The Green Fluorescent Protein.
- Weiss, A., Berndsen, R. H., Dubois, M., Müller, C., Schibli, R., Griffioen, A. W., ve Nowak-Sliwinska, P. 2014. In Vivo Anti-Tumor Activity Of The Organometallic Ruthenium (II)-Arene Complex [Ru (H 6-P-Cymene) Cl 2 (Pta)](RAPTA-C) In Human Ovarian And Colorectal Carcinomas. *Chemical Science*, 5(12), 4742-4748.
- Wu, J., Lan, Z., Hao, S., Li, P., Lin, J., Huang, M., ve Huang, Y. 2008. Progress on The Electrolytes for Dye-Sensitized Solar Cells. *Pure and Applied Chemistry*, 80(11), 2241-2258.
- Wu, J., Lan, Z., Lin, J., Huang, M., Huang, Y., Fan, L., ve Luo, G. 2015. Electrolytes in Dye-Sensitized Solar Cells. *Chemical Reviews*, 115(5), 2136-2173.
- Wu, J., Li, Y., Tang, Q., Yue, G., Lin, J., Huang, M., ve Meng, L. 2014. Bifacial Dye-Sensitized Solar Cells: A Strategy to Enhance Overall Efficiency Based on Transparent Polyaniline Electrode. *Scientific Reports*, 4, 4028.
- Xu, K. 2004. Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-Based Rechargeable Batteries. *Chemical Reviews*, 104(10), 4303-4418.
- Yang, D., Liu, H., Zheng, Z., Yuan, Y., Zhao, J. C., Waclawik, E. R., ve Zhu, H. 2009. An Efficient Photocatalyst Structure: TiO₂(B) Nanofibers with a Shell of Anatase Nanocrystals. *Journal of the American Chemical Society*, 131(49), 17885-17893.
- Ye, M., Wen, X., Wang, M., Iocozzia, J., Zhang, N., Lin, C., ve Lin, Z. 2015. Recent Advances in Dye-Sensitized Solar Cells: from Photoanodes, Sensitizers and Electrolytes to Counter Electrodes. *Materials Today*, 18(3), 155-162).

- Yin, X., Xue, Z., ve Liu, B. 2011. Electrophoretic Deposition of Pt Nanoparticles on Plastic Substrates as Counter Electrode for Flexible Dye-Sensitized Solar Cells. *Journal Of Power Sources*, 196(4), 2422-2426.
- Yu, Z., Vlachopoulos, N., Gorlov, M., ve Kloo, L. 2011. Liquid Electrolytes for Dye-Sensitized Solar Cells. *Dalton Transactions*, 40(40), 10289-10303.
- Yun, S., Hagfeldt, A., ve Ma, T. 2014. Pt-Free Counter Electrode for Dye-Sensitized Solar Cells with High Efficiency”, *Advanced Materials*, 26(36), 6210-6237.
- Zhou, H., Wu, L., Gao, Y., ve Ma, T. 2011. Dye-Sensitized Solar Cells Using 20 Natural Dyes As Sensitizers. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 219(2-3), 188-194.



ÖZGEÇMİŞ

Kimlik Bilgileri:

Adı Soyadı : Hanife ARSLAN
E-Posta : hanifearslan678@gmail.com
Adresi : Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi
Eğitim:
Lise : Muhittin Güzelkılınç lisesi
Lisans : Selçuk Üniversitesi/ Fen-Edebiyat Fakültesi/ Fizik Bölümü
Yüksek Lisans : (1) Selçuk Üniversitesi/ Fen Bilimleri Enstitüsü / Fizik Bölümü
(2) Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi/Fen Bilimleri Enstitüsü/Metalurji ve Malzeme Mühendisliği

1. BİLİMSEL YAYINLAR ve FAALİYETLER

A. Makaleler

A.1. SCI, SCI-Expanded, SSCI ve AHCI tarafından taranan dergilerde yayımlanan tam makale

1. Ö. Altıntaş Yıldırım, **H. Arslan**, S. Sönmezoğlu “*Facile synthesis of cobalt-doped zinc oxide thin films for highly efficient visible light photocatalysts*” **Applied Surface Science**, **390**, 111–121, (2016).

B. Uluslararası bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitaplarında (proceedings) basılan bildiriler

1. T. Öztürk, **H. Arslan**, S. Akın, B. Gülveren, S. Sönmezoğlu, “*Investigation of The Photocatalytic Properties of Terbium Doped Titanium Dioxide Thin Films under Visible Light*”, **International Congress on Semiconductor Materials and Devices (ICSMD-2017)**, 17-19 August 2017, Konya-Turkey (Oral Presentation/Abstract)
2. **H. Arslan**, B. Gülveren, S. Akın, T. Öztürk, S. Sönmezoğlu, “*Enhanced Efficiency of Dye Sensitized Solar Cells by Modified Photoanode with Europium Doping*”,

- International Conference on Engineering Technologies (ICENTE'17)**, 7-9 December 2017, Konya-Turkey (Oral Presentation/Abstract)
3. T. Öztürk, **H. Arslan**, S. Akın, B. Gülveren, S. Sönmezoğlu, “Investigation of the Photocatalytic Properties of Tellurium Doped Zinc Oxide Thin Films under Visible Light”, **2nd International Advanced and Functional Materials Technologies (AFMAT2016)** 20-22 October 2016, Antalya-Turkey. (Oral Presentation/Abstract)
 4. T. Öztürk, **H. Arslan**, S. Akın, B. Gülveren and S. Sönmezoğlu, “Gallium-doped Zinc Oxide Thin Films: Synthesis, Characterization and Visible-Light Photocatalytic Activity”, **International Conference on Nanoscience and Nanotechnology for Next Generation (NanoNG'16)**, 20-22 October 2016, Antalya-Turkey. (Oral Presentation/Abstract)
 5. **H. Arslan**, Ö. Altıntaş Yıldırım, S. Sönmezoğlu, “*Raman Scattering Studies of Cobalt-doped Zinc Oxide Thin Films*”, **International Conference on Nanoscience and Nanotechnology for Next Generation (NanoNG'16)**, 20-22 October 2016, Antalya-Turkey. (Poster/Abstract)
 6. E. Akman, Y. Altıntaş, M. Gülen, B. Tekin, B. E. Uzuner, **H. Arslan**, E. Mutlugün, S. Sönmezoğlu, “ *The Effect of Tetraethylorthosilicate on the Performance of CdSe/ZnS Core-shell Quantum Dots Sensitized Solar Cells (QDSSC)*”, **The International Conference on Materials Science, Machine and Automotive Engineerings and Technology (IMSMATEC-2018)**, 10-12 April, 2018, Çeşme, İzmir. (Oral Presentation/Abstract)
 7. Ö. Kır, **H. Arslan**, Y. Altıntaş, E. Mutlugün, S. Sönmezoğlu, “*Effects of Solvent and pH on Polysulfide Electrolyte for High-Efficient Quantum-Dot Sensitized Solar Cells*”, **International Conference on Photovoltaic Science and Technologies, Ankara - Turkey (PVCON-2018)**, 4-6 July, 2018. (Poster/Abstract)

2. PROJELERDE YAPTIĞI GÖREVLER

1. **TÜBİTAK (1001) Projesi - Süre:** 2015-2018 - **Proje Bütçesi:** 359.570,00 - **Proje Adı:** Farklı Flüoresans Proteinlerin Rekombinant Olarak Üretilmesi, Saflaştırılması ve Boya Duyarlı Güneş Pillerindeki Kullanılabilirliğinin Araştırılması - **Projedeki Görevi:** Bursiyer
2. **ARAŞTIRMA PROJESİ – Süre:** 2016-2017 – **Proje Bütçesi:** 17,499.26– **Proje Adı:** Terbiyum-katkılı Titanyum Oksit nanoparçacıkların Hidrotermal Yöntemle Sentezlenmesi ve Fotokatalitik Özelliklerinin İncelenmesi **Projedeki Görevi:** Yardımcı Araştırmacı.
3. **ARAŞTIRMA PROJESİ – Süre:** 2015-2018 – **Proje Bütçesi:** 22,998.00– **Proje Adı:** Tulyum (Tm^{+3}) Katkılı TiO_2 Filmlerin Büyütülmesi, Karakterizasyonu ve Boya Duyarlı Güneş Pili Uygulamalarının İncelenmesi **Projedeki Görevi:** Yardımcı Araştırmacı.