

**SUSUZ ORTAMDA TiO_x FİMLERİNİN
ELEKTROKİMYASAL OLARAK HAZIRLANMASI VE
KARAKTERİZASYONU**

**ELECTROCHEMICAL PREPARATION AND
CHARACTERIZATION OF TiO_x FILMS IN NONAQUEOUS
MEDIA**

ZELİHA ERTEKİN

Prof. Dr. KADİR PEKMEZ

Tez Danışmanı

Hacettepe Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim – Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin

Kimya Anabilim Dalı İçin Öngördüğü

DOKTORA TEZİ

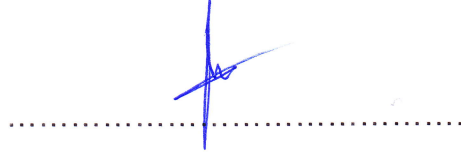
olarak hazırlanmıştır.

2016

ZELİHA ERTEKİN' in hazırladığı **"Susuz Ortamda TiO_x Filmlerinin Elektrokimyasal Olarak Hazırlanması ve Karakterizasyonu"** adlı bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından **KİMYA ANABİLİM DALI'** nda **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

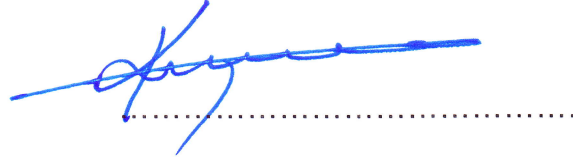
Prof. Dr. Adnan Kenar

Başkan



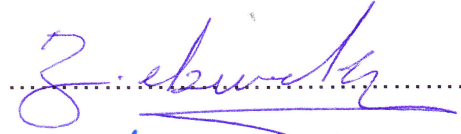
Prof. Dr. Kadir Pekmez

Danışman



Prof. Dr. Zafir Ekmekçi

Üye



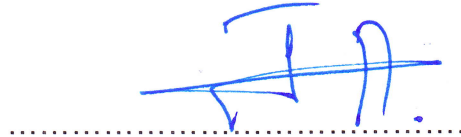
Prof. Dr. Serdar Abacı

Üye



Prof. Dr. Uğur Tamer

Üye



Bu tez Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından **DOKTORA TEZİ** olarak onaylanmıştır.

Prof. Dr. Salih Bülent ALTEN
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK

Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- başkalarının eserlerinden yararlanılması, durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

14 /12/ 2016

ZELİHA ERTEKİN

Can'larima,

ÖZET

SUSUZ ORTAMDA TiO_x FİMLERİNİN ELEKTROKİMYASAL OLARAK HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

Zeliha ERTEKİN

Doktora, Kimya Bölümü

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Kadir PEKMEZ

Aralık 2016, 106 sayfa

Titanyum kristalin formunda oksijen ile TiO_2 ve Ti_2O_3 , Ti_3O_5 ve Ti_nO_{2n-1} ($4 < n < 10$) gibi (TiO_x olarak adlandırdığımız) birçok farklı bileşik oluşturma eğilimindedir. Bunlardan TiO_2 , atmosferde termodinamik olarak kararlı olduğundan, ucuz ve toksik özelliği olmamasından dolayı birçok çalışmada tercih edilmektedir. Titanyum oksit bileşiklerinin diğer bir formu ise yüksek elektriksel iletkenlik ve kimyasal kararlılığa sahip olan ve formülü Ti_nO_{2n-1} ($4 < n < 10$) şeklinde gösterilen Magnéli faz olarak bilinmekte ve TiO_x şeklinde de gösterilebilmektedir. Literatürde yapılan çalışmalarda, Magnéli faz bileşikleri; TiO_2 ' in titanyum metaliyle birlikte inert gaz atmosferinde veya TiO_2 ' in tek başına hidrojen gazı gibi bir indirgen varlığında yüksek sıcaklık koşullarında ısıtılmasıyla elde edilebilmektedir.

TiO_2 ' nin başlangıç maddesi olarak kullanılmasının nedeni ucuz ve bol bulunmasıdır. Genellikle bu yöntemlerde yüksek sıcaklığa (> 1273 K) ve indirgen maddeye (H_2 gazı gibi) ihtiyaç duyulmaktadır. Literatürde bu konuyla ilgili sulu ortamda ve yüksek sıcaklıklara ihtiyaç duyularak yapılmış çalışmalar mevcuttur.

Bu çalışma ile literatürdeki çalışmaların aksine, TiO_x filmlerinin ilk defa susuz ortamda ve yüksek sıcaklığa ihtiyaç duyulmadan oda sıcaklığında elektrokimyasal yolla biriktirilmesi gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla oluşturulan titanyum hidroksit hidrat bileşiklerinin asetonitril ortamında indirgenmesinin mümkün olduğu gösterilmiştir.

TiO_x elektrokimyasal sentezlenmesinde optimum koşullar belirlendikten sonra elektrot yüzeyinde biriktirilen filmlerin karakterizasyon işlemlerinin ise X-ışınları difraktometrisi, UV-Vis spektroskopisi, Raman Spektroskopisi ve Taramalı elektron mikroskopisi (SEM) yöntemleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Boya uyarmalı güneş pillerinde TiO₂ yarı-iletken malzeme olarak çok kullanılmaktadır. Bu çalışma ile TiO₂' e göre band gap'ı daha düşük TiO_x içeren TiO₂ filmleri elde edilmiştir. TiO₂ yerine görünür bölgede absorpsiyon yapabilen yarı iletken TiO_x veya TiO_x-TiO₂ ikili tabakası kullanılmasıyla oluşturulan boya uyarmalı güneş hücrelerinin fotoakım yoğunluğu ölçülerek fotovoltatik davranışları incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Elektrokimyasal biriktirme, TiO₂, TiO_x filmleri, susuz ortam ve fotovoltatik etki

ABSTRACT

ELECTROCHEMICAL PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF TiO_x FILMS IN NONAQUEOUS MEDIA

Zeliha ERTEKIN

Doctor of Philosophy, Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Kadir PEKMEZ

December 2016, 106 pages

Titanium tends to form many different compounds with oxygen in its crystalline form, such as TiO₂ and Ti₂O₃, Ti₃O₅ and Ti_nO_{2n-1} (4<n<10) (named TiO_x). Among these, TiO₂ is preferred in most studies, due to being thermodynamically stable in the atmospheric conditions, being inexpensive and non-toxic. Another form of titanium oxide compounds is known as Magnéli phase with the formula Ti_nO_{2n-1} (4<n<10), which has high electrical conductivity and chemical stability. According to the studies in the literature, Magnéli phase compounds are derived by heating TiO₂ with titanium metal powder under inert atmosphere or by heating TiO₂ in the presence of hydrogen gas (as reducing agent) at high temperatures.

TiO₂ is used as the main feedstock due to its abundance and relatively low cost. Usually in these methods, high temperature (>1273 K) and reducing atmosphere (e.g. H₂ gas) are required. In the literature, there are studies which are in aqueous media and require high temperatures.

The aim of this study, contrary to the studies in the literature, is the electrochemical deposition of TiO_x films for the first time in nonaqueous media without requiring high temperatures. For this purpose, it is demonstrated that the reduction of formed titanium hydroxide hydrate compounds is possible in the presence of acetonitrile. After determining optimal conditions for TiO_x electrochemical synthesis, films which

deposited on the electrode surface were characterized by using X-ray diffractometry, UV-Vis spectroscopy, Raman Spectroscopy and Scanning electron microscopy (SEM).

TiO₂ is used widely as a semi-conductive material in dye-synthesized solar cells. In this study, TiO_x films with lower band gap than to TiO₂ was obtained. TiO_x is also a semi-conductive material that can absorb in the visible light range unlike TiO₂. In this study, photocurrent density of Dye-sensitized solar cells that constructed with TiO_x layer or TiO_x-TiO₂ bilayer measured and photovoltaic behaviors were investigated.

Keywords: Electrochemical deposition, TiO₂, TiO_x films, nonaqueous media and fotovoltaic effect

TEŞEKKÜR

*Tez çalışmalarımı, bilgi ve deneyimleri ile yönlendiren, tezimin her aşamasında büyük desteğini gördüğüm, bilimsel yaklaşım tarzını örnek aldığım danışman hocam **Prof. Dr. Kadir PEKMEZ'** e*

*Çalışmalarım süresince yapıcı önerilerinden yararlandığım tez izleme komitesi üyelerim **Prof. Dr. Uğur TAMER'** e ve **Prof. Dr. Zafir EKMEKÇİ'** ye,*

*Hacettepe Üniversitesi, Kimya Bölümü, Analitik Kimya Ana Bilim Dalının **Elektrokimya Araştırma Grubu değerli üyelerine,***

*Desteği ve dostluğunu her zaman hissettiğim arkadaşlarım **Arş. Gör. Dr. Gülçin BOLAT** ve **Arş. Gör. Dr. Ceren KAÇAR'** a,*

*Tez çalışmalarım sırasında 2211-C Öncelikli Alanlara Yönelik Yurt içi doktora burs programı kapsamında destek veren **TÜBİTAK'** a,*

*014 01 601 002 nolu proje ile tez çalışmalarımın yürütülmesi için sağladığı maddi destekten dolayı **Hacettepe Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'**ne,*

*Bugüne gelmemde büyük emekleri olan sevgi ve desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen ve her zaman yanımda olan annem **Neriman GÖKDAI'**, babam **Mehmet GÖKDAI'**, kardeşlerim **Arş Gör. Arzu GÖKDAI'** ve **Arş Gör. Duygu GÖKDAI'** ye,*

*Çalışma sürecimin her anında yanımda olarak gösterdiği sonsuz sevgi ve desteklerinden dolayı eşim **Ercan ERTEKİN'** e,*

*Varlığıyla yeni bir enerji ve neşe kaynağım olan biricik oğlum **Can ERTEKİN'** e,*

Sonsuz teşekkürlerimi sunarım...

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR.....	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR	xv
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİ.....	3
2.1. Yarı iletken malzemeler	3
2.1.1. Magnéli faz-titanyum oksit bileşikleri.....	4
2.1.2. Magnéli faz-titanyum oksit bileşiklerinin elde edilme yöntemleri	7
2.1.3. Magnéli faz-titanyum oksit bileşiklerinin kullanım alanları	10
2.2. Fotovoltaik sistemler.....	13
2.2.1. Boya uyarmalı güneş pili.....	14
2.2.2. Boya uyarmalı güneş pili hücrelerinin bileşenleri.....	15
2.2.2.1. Yarı iletken elektrot.....	16
2.2.2.2. Elektrolit.....	17
2.2.2.3. Karşıt elektrot	18
2.2.2.4. Boya Duyarlaştırıcıları	19
2.2.3. Boya uyarmalı güneş pili hücrelerinin çalışma prensibi	21
2.2.3. Boya uyarmalı güneş pili hücrelerinde güç verimi hesabı.....	22
3. MATERYAL VE METOT	25
3.1. Deneysel yöntemler	25

3.1.1. Dönüşümlü Voltametri (CV)	25
3.1.2. Potansiyel kontrollü kulometri (Potansiyostatik Kulometri).....	26
3.1.3. Kronopotansiyometri (Sabit akımda Voltametri).....	27
3.1.4. Raman Spektroskopisi	28
3.1.5. UV-vis-NIR spektroskopisi.....	29
3.1.6. X-ışınları kırınımı (XRD).....	30
3.1.7. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	32
3.2. Deneysel kısım	32
3.2.1. Kullanılan Cihazlar	32
3.2.2. Elektrokimyasal hücre ve elektrotlar	33
3.2.3. Elektrokimyasal hücrenin hazırlanması.....	34
3.2.4. Kimyasallar-çözücü ve destek elektrolit	35
3.2.5. Boya uyarmalı güneş pili hücrelerinin oluşturulması	35
3.2.6. Boya uyarmalı güneş pili hücrelerinin verim karakterizasyonları.....	36
4. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA.....	38
4.1. Perokso-titanyum çözeltisinde ITO elektrot yüzeyinde TiO_x elde edilmesi ve karakterizasyonu	38
4.1.1. Perokso-titanyum çözeltisinde elektrokimyasal yöntemle ITO elektrot yüzeyinde elde edilen TiO_x ince filmlerinin kristalografik ve morfolojik analizleri..	41
4.2. Bazik titanil-sülfat çözeltisinde ITO elektrot yüzeyinde TiO_x elde edilmesi ve karakterizasyonu	48
4.2.1. Bazik titanil-sülfat çözeltisinde elektrokimyasal yöntemle ITO elektrot yüzeyinde elde edilen TiO_x ince filmlerinin kristalografik ve morfolojik analizleri..	51
4.3. Potasyum titanil okzalit çözeltisinde ITO elektrot yüzeyinde TiO_x elde edilmesi ve karakterizasyonu	55
4.3.1. Potasyum titanil okzalit çözeltisinde elektrokimyasal yöntemle ITO elektrot yüzeyinde elde edilen TiO_x ince filmlerinin kristalografik ve morfolojik analizleri..	57

4.4. Asidik titanil-sülfat çözeltisinde ITO elektrot yüzeyinde TiO_x elde edilmesi ve karakterizasyonu	60
4.5. Flor katkılı kalay oksit (FTO) elektrot yüzeyinde TiO_x biriktirilmesi ve karakterizasyonu	63
4.6. Titanyum (IV) etoksi çözeltisinde ITO ve FTO elektrot yüzeylerine TiO_x elde edilmesi ve karakterizasyonu	65
4.7. ITO elektrot yüzeyinde sulu ortamda elektrokimyasal biriktirme yöntemiyle TiO_2 biriktirmesi	68
4.8. ITO elektrot yüzeyinde elektrokimyasal biriktirme yöntemiyle TiO_x - TiO_2 ikili tabakası oluşumu	70
4.9. Boya uyarmalı güneş pilinin oluşturulması için karşıt elektrot hazırlanması.	73
4.10. Boya uyarmalı güneş pili uygulamaları	78
4.10.1. Ticari güneş pilinin verim ölçümleri.....	79
4.10.2. Boya uyarmalı güneş pili hücrelerinin çalışma aralığının belirlenmesi.....	82
4.10.3. TiO_x kaplı elektrotla hazırlanan boya uyarmalı güneş pili hücrelerinin verim ölçümleri.....	84
4.10.4. TiO_x - TiO_2 ikili tabaka elektrot ile hazırlanan boya uyarmalı güneş pili hücrelerinin verim ölçümleri	84
4.10.5. TiO_2 kaplı elektrot ile hazırlanan boya uyarmalı güneş pili hücrelerinin verim ölçümleri.....	87
5. SONUÇLAR	90
KAYNAKLAR.....	92
EK	100
ÖZGEÇMİŞ	105

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. İletken, yarı iletken ve yalıtkan için enerji band aralıkları	3
Şekil 2.2. $TiO_{1,5}$ – TiO_2 sistemi için faz diyagramı	5
Şekil 2.3. A) Fenol bozunmasının yükü karşılaştırılması B) Kimyasal oksijen ihtiyacı gideriminin akım verimliliği ile farklı elektrotlarla karşılaştırılması.....	11
Şekil 2.4. Birinci nesil, ikinci nesil ve üçüncü nesil fotovoltaik teknolojisinde maliyet ve güç iz düşümü	14
Şekil 2.5. Boya uyarmalı güneş enerji sistemi hücresi (DSSC) şematik yapısı	14
Şekil 2.6. DSSC gösterimi - Grätzel tipi hücre	16
Şekil 2.7. 2000-2015 tarihleri arasında farklı doğal boya duyarlaştırıcıları kullanılarak hazırlanmış DSSC hücrelerinin verimi.....	20
Şekil 2.8. DSSC hücresinin şematik kurulumu	21
Şekil 2.9. DSSC hücresinde elektron transfer prosesi.....	22
Şekil 2.10. Güneş pilinin I-V eğrisi.....	23
Şekil 3.1. (a) Dönüşümlü voltametri potansiyel taraması (b) Tipik bir dönüşümlü voltamogram.....	25
Şekil 3.2. Farklı akım uygulamalarında zamana karşı elde edilen potansiyel grafikleri (a) sabit akım, (b) akımın doğrusal artırılması, (c) akımın ters çevrildiği, (d) dönüşümlü kronopotansiyometri yöntemleri	28
Şekil 3.3. X-ışınları kırınımı, Bragg yasası	30
Şekil 3.4. X-ışını kırınımı sistemi	31
Şekil 3.5. A)Sabit sıcaklık kontrollü elektrokimyasal hücre B)Oda koşullarında kullanılan elektrokimyasal hücre.....	34
Şekil 3.6. Hazırlanan boya uyarmalı güneş pili hücresi ve şematik gösterimi.....	36
Şekil 3.7. LOT 1.5 AM ışık kaynağı ve Keithley 2400 I-V ölçüm cihazı	37
Şekil 4.1. Turuncu renkli perokso-titanyum kompleks çözeltisi hazırlanması	39

Şekil 4.2. 0,1 M TBAP - Asetonitril içeren perokso-titanyum çözeltisinde katodik bölgede, plastik ITO elektrot yüzeyinde alınan dönüşümlü voltamogram (50 mV/s tarama hızı)	40
Şekil 4.3. (A) TiO _x biriktirilmiş plastik ITO ve (B) Kaplanmamış plastik ITO' nun fotoğrafı	42
Şekil 4.4. Kaplanmamış ve 0,1 M TBAP - Asetonitril içeren perokso-titanyum çözeltisinde -1.7 V katodik değerinde TiO _x biriktirilmiş ITO elektrot yüzeylerinin SEM görüntüleri	43
Şekil 4.5. Perokso-titanyum çözeltisinde cam ITO elektrot yüzeyinde farklı potansiyel değerlerinde (~25 °C de) elektrokimyasal olarak biriktirilen TiO _x ince filmlerinin kristal oluşumlarının XRD grafiği	44
Şekil 4.6. -1.5 V katodik potansiyelde perokso-titanyum çözeltisinde cam ITO elektrot yüzeyinde farklı sıcaklık değerlerinde elektrokimyasal olarak biriktirilen TiO _x ince filmlerinin kristal oluşumlarının XRD grafiği.....	45
Şekil 4.7. -1.7 V katodik potansiyelde perokso-titanyum çözeltisinde cam ITO elektrot yüzeyinde farklı sıcaklık değerlerinde elektrokimyasal olarak biriktirilen TiO _x ince filmlerinin kristal oluşumlarının XRD grafiği.....	46
Şekil 4.8. Perokso-titanyum çözeltisinde cam ITO elektrot yüzeyinde elektrokimyasal olarak biriktirilen TiO _x ince filminin Raman spektrumu	47
Şekil 4.9. Kaplanmamış ve TiO _x biriktirilmiş cam-plastik ITO elektrotlarının Uv-vis NIR spektrumları	48
Şekil 4.10. Bazik titanil-sülfat çözeltisinin hazırlanması.....	49
Şekil 4.11. 0,1 M TBAP-Asetonitril içeren bazik titanil-sülfat çözeltisinde katodik bölgede, plastik ITO elektrot yüzeyinde alınan dönüşümlü voltamogram (50 mV/s tarama hızı)	50
Şekil 4.12. Farklı katodik potansiyel değerlerinde bazik titanil-sülfat çözeltisinde cam ITO elektrot yüzeyinde elektrokimyasal olarak biriktirilen TiO _x ince filmlerinin görüntüleri	51

Şekil 4.13. Bazik titanil-sülfat çözeltisinde cam ITO elektrot yüzeyinde farklı potansiyel değerlerinde (~25 °C de) elektrokimyasal olarak biriktirilen TiO _x ince filmlerinin kristal oluşumlarının XRD grafiği	52
Şekil 4.14. Kaplanmamış ve farklı katodik potansiyel değerlerinde plastik ITO elektrotların yüzeyinde elektrokimyasal olarak biriktirilmiş TiO _x ince filmlerinin Uv-vis NIR spektrumları	53
Şekil 4.15. Kaplanmamış cam ITO elektrot yüzeyi ve cam ITO elektrot yüzeylerinde farklı potansiyel değerlerinde bazik titanil-sülfat çözeltisinde elde edilmiş TiO _x filmlerinin SEM görüntüleri.....	54
Şekil 4.16. Potasyum titanil okzalit çözeltisinin hazırlanması	55
Şekil 4.17. 0,1 M TBAP-Asetonitril içeren potasyum-titanil okzalit çözeltisinde katodik bölgede, plastik ITO elektrot yüzeyinde alınan dönüşümlü voltamogram (50 mV/s tarama hızı)	56
Şekil 4.18. Potasyum titanil okzalit çözeltisinde farklı potansiyel değerlerinde cam ITO elektrot yüzeyinde elektrokimyasal yöntemle biriktirilen TiO _x ince filmlerinin görüntüleri	57
Şekil 4.19. Potasyum titanil okzalit çözeltisinde cam ITO elektrot yüzeyinde farklı potansiyel değerlerinde (~25 °C de) elektrokimyasal olarak biriktirilen TiO _x ince filmlerinin kristal oluşumlarının XRD grafiği	58
Şekil 4.20. Kaplanmamış cam ITO elektrot yüzeyi ve cam ITO elektrot yüzeylerinde farklı potansiyel değerlerinde potasyum titanil okzalit çözeltisinde elde edilmiş TiO _x filmlerinin SEM görüntüleri.....	59
Şekil 4.21. CH ₃ SO ₃ H varlığında titanil-sülfat çözeltisinin hazırlanması	61
Şekil 4.22. CH ₃ SO ₃ H varlığında hazırlanan titanil-sülfat çözeltisinde plastik ITO elektrot yüzeyinde alınan dönüşümlü voltamogram (50 mV/s tarama hızı)	62
Şekil 4.23. -1.7 V katodik potansiyel değerinde (~25 °C de) elektroliz sonrası CH ₃ SO ₃ H varlığında hazırlanan titanil-sülfat çözeltisinde ITO cam elektrot yüzeyinin XRD grafiği	63

Şekil 4.24. Perokso-titanyum kompleks çözeltisinde -1.7 V katodik potansiyelde (~25 °C de) farklı sürelerde FTO elektrot üzerine elektrokimyasal yöntemle biriktirilmiş TiO _x filmlerinin kristal oluşumlarının XRD grafiği	64
Şekil 4.25. 0,1 M TBAP-Asetonitril içeren bazik titanil-sülfat çözeltisinde hem katodik (-2.0V) hemde anodik (+2.0V) yönde (~25 °C de) elektrokimyasal olarak biriktirilen TiO _x filmlerinin kristal oluşumlarının XRD grafiği	65
Şekil 4.26. Titanyum (IV) etoksi çözeltisinin hazırlanması	66
Şekil 4.27. -1.7 V katodik potansiyelde (~25 °C de) Titanyum (IV) etoksi içeren asetonitril çözeltisi varlığında FTO elektrodu üzerinde elektrokimyasal olarak biriktirilen TiO _x ince filmlerinin kristal oluşumlarının XRD grafiği	67
Şekil 4.28. -1.7 V katodik potansiyelde (~25 °C de) Titanyum (IV) etoksi içeren asetonitril çözeltisi varlığında ITO elektrodu üzerinde elektrokimyasal olarak biriktirilen TiO _x ince filmlerinin kristal oluşumlarının XRD grafiği	68
Şekil 4.29. 10 mM TiOSO ₄ .6H ₂ O + 0,05M H ₂ O ₂ içeren sulu çözeltide ısıtılma işleminden öncesi ve sonrası TiO ₂ kristal oluşumlarının XRD grafiği	69
Şekil 4.30. 10 mM TiOSO ₄ .6H ₂ O ve 0,05M H ₂ O ₂ içeren sulu çözeltide farklı koşullarda TiO ₂ kristal oluşumlarının XRD grafiği	70
Şekil 4.31. TiO ₂ -TiO _x ikili tabaka kristal oluşumunun XRD grafiği	71
Şekil 4.32. Bazik titanil-sülfat çözeltisinden elde edilmiş TiO _x filmi ve 600°C de hava ile uygulanan ısıtılma işlemi sonrası TiO _x filmlerinin XRD grafiği	72
Şekil 4.33. Farklı sıcaklıklarda ısıtılma işlemi uygulanmış TiO _x filmlerinin XRD grafiği	73
Şekil 4.34. ITO-PET elektrot üzerine biriktirilmiş Platin kaplamasının SEM görüntüleri (0.001 mA/cm ² , 3000 döngü) 1.5 µg /cm ²	74
Şekil 4.35. ITO-PET elektrot üzerine biriktirilmiş Platin kaplamasının SEM görüntüleri (0.003 mA/cm ² , 1000 döngü) 6.0 µg/ cm ²	75
Şekil 4.36. ITO-Cam elektrot üzerine biriktirilmiş Platin kaplamasının SEM görüntüleri (0.001 mA/cm ² , 3000 döngü) 1.52 µg/cm ²	76
Şekil 4.37. ITO-Cam elektrot üzerine biriktirilmiş Platin kaplamasının SEM görüntüleri (0.003 mA/cm ² , 5000 döngü) 30.3 µg/cm ²	77

Şekil 4.38. Bazik titanil sülfat çözeltisinden hazırlanan TiO_x filminin yan kesit alanından SEM görüntüsü	79
Şekil 4.39. Ticari güneş pili hücresi	80
Şekil 4.40. Ticari güneş pili hücresi kullanılarak 1.5 AM ışık kaynağı altında elde edilen I-V eğrisi.....	81
Şekil 4.41. Ticari güneş pili hücresi kullanılarak elde edilen Güç-Volt eğrisi	81
Şekil 4.42. Güneş simülatörü altında ölçüm alınırken boya uyarmalı güneş pili hücresi.....	83
Şekil 4.43. TiO_x kaplı elektrot kullanılarak oluşturulan güneş pili hücresinin 1.5 AM ışık kaynağı altında elde edilen I-V eğrisi	83
Şekil 4.44. TiO_x - TiO_2 ikili tabaka elektrot kullanılarak hazırlanan boya uyarmalı güneş pilinin I-V eğrisi	85
Şekil 4.45. TiO_x - TiO_2 ikili tabaka elektrot kullanılarak hazırlanan boya uyarmalı güneş pilinin güç-volt eğrisi	86
Şekil 4.46. TiO_2 biriktirilmiş elektrot kullanılarak hazırlanan boya uyarmalı güneş pilinin I-V eğrisi	87
Şekil 4.47. TiO_2 kaplı elektrot kullanılarak hazırlanan boya uyarmalı güneş pilinin güç-volt eğrisi	88

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. TiO_2 ve Magnéli faz bileşikleri için elektriksel iletkenlik değerleri.....	6
Çizelge 2.2. Magnéli faz bileşikleri için optik band aralığı değerleri.....	7
Çizelge 2.3. Farklı elektrot malzemeleriyle yapılmış DSSC hücrelerinden elde edilmiş fotovoltaiik parametreler.....	17
Çizelge 3.1. Tipik potansiyel kontrollü kulometri uygulamaları	27
Çizelge 4.1. Ticari güneş pili verim ölçüm verileri.....	82
Çizelge 4.2. TiO_x - TiO_2 ikili tabaka elektrot kullanılarak oluşturulan boya uyarmalı güneş pili verim ölçüm verileri	86
Çizelge 4.3. TiO_2 kaplı elektrot kullanılarak oluşturulan boya uyarmalı güneş pili verim ölçüm verileri	88

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

A	Akım (Amper)
mV	milivolt
2θ	Kırınım Açısı
E	Potansiyel
sn	saniye
V	Potansiyel
mM	milimolar
J	Akım Yoğunluğu
mA	miliamper
λ	Dalga boyu
I_{sc}	kısa devre akımı
η	enerji dönüşüm verimi
V_{oc}	açık devre potansiyeli
eV	elektron volt
nm	nanometre
P_{max}	maksimum güç
FF	doluluk faktörü
μm	mikrometre
γ	gamma
λ	lamda
β	beta

Kısaltmalar

CV	Dönüşümlü Voltametri
SEM	Taramalı Elektron Mikroskopisi
XRD	X-Işınları Kırınım Difraktometresi
Pt	Platin
AN	Asetonitril
MSA	Metansülfonik Asit
SCE	Doygun Kalomel Elektrot
ITO	İndiyum kalay oksit
FTO	Flor katkılanmış kalay oksit
AM 1.5	Hava kütle 1.5
I-V	akım-voltaj
T	sıcaklık
TBAP	Tetrabutylamonyum perklorat
TBA-OH	Tetrabutylamonyum hidroksit

1. GİRİŞ

Son yıllarda yapılan çalışmalarda kristalin formda yarı-iletken oksit materyalleri teknolojik ve bilimsel açıdan büyük önem kazanmıştır. Bunlar arasında da titanyumun oksijen ile oluşturduğu kristalin formda bileşikler, önemli özelliklere sahip olmasından dolayı birçok uygulama alanı bulmuştur.

Titanyum kristalin formunda, oksijen ile TiO_2 , Ti_2O_3 , Ti_3O_5 ve Ti_nO_{2n-1} ($4 < n < 10$) gibi (TiO_x olarak adlandırdığımız) birçok farklı bileşik oluşturabilmektedir [1]. Kimyasal özelliklerinden dolayı birçok uygulama alanına sahip olan TiO_2 sol-jel, kimyasal buhar biriktirme, hidrotermal, elektrospinning ve elektrokimyasal biriktirme gibi birçok yöntemle sentezlenebilmektedir. Elektrokimyasal biriktirme yöntemi diğer yöntemlerle karşılaştırıldığında birçok avantaja sahiptir. Biriktirilen filmlerin fiziksel özellikleri elektrolit bileşimi, pH, uygulanan potansiyel veya akım, biriktirme süresi ve elektrot malzemesi gibi parametreler değiştirilerek kolayca ayarlanabilmektedir [2]. Elektrokimyasal olarak hem anodik hem de katodik yönde TiO_2 filmi hazırlanabilir. Elektrokimyasal hazırlama işlemi genellikle titanyum bileşikleri içeren sulu çözeltilerde gerçekleştirilir ve elde edilen titanyum hidroksit hidrat, yüksek sıcaklıkta termal prosesler kullanılarak kristalin TiO_2 formlarına (anataz, rutil, brokit) dönüştürülür. Genellikle sulu çözeltilerde gerçekleştirilen bu çalışmalarda elde edilen titanyum hidroksit hidrat bileşiklerinden, TiO_2 ' in bu farklı kristalin formlarını elde etmek için ısı işlem uygulanmaktadır.

Titanyum oksit bileşiklerinin diğer bir formu ise Magnéli faz olarak bilinmektedir. Genellikle Ti_nO_{2n-1} ($4 < n < 10$) formülü ile gösterilen Magnéli faz bileşikleri yüksek elektrikli iletkenliğe sahip ve kimyasal olarak kararlı olmalarından dolayı bir çok uygulama alanına sahiptir [3,4]. Örneğin, sol-gel yöntemiyle sentezlenmiş ve 1473K [1200 °C] de ısı ile elde edilmiş, λ - Ti_3O_5 bileşiğinin önemli bir fotonik malzeme olduğu gösterilmiştir. Oda sıcaklığında fototersinir faz geçişine sahip olan bu malzeme, Laser (410 nm) ışığına maruz kaldığında siyah renkli bir görünümde ve metalik iletkenliğe sahipken, 532 nm de Lazer ışığı uygulandığında ise kahverengi yarı-iletken duruma geçmektedir [5]. Bu malzemenin optoelektronikte önemli bir uygulama alanı bulacağı öngörülmekte, tek bir CD de Terabyte mertebesinde optik hafıza kapasitesine ulaşılacağı iddia edilmektedir.

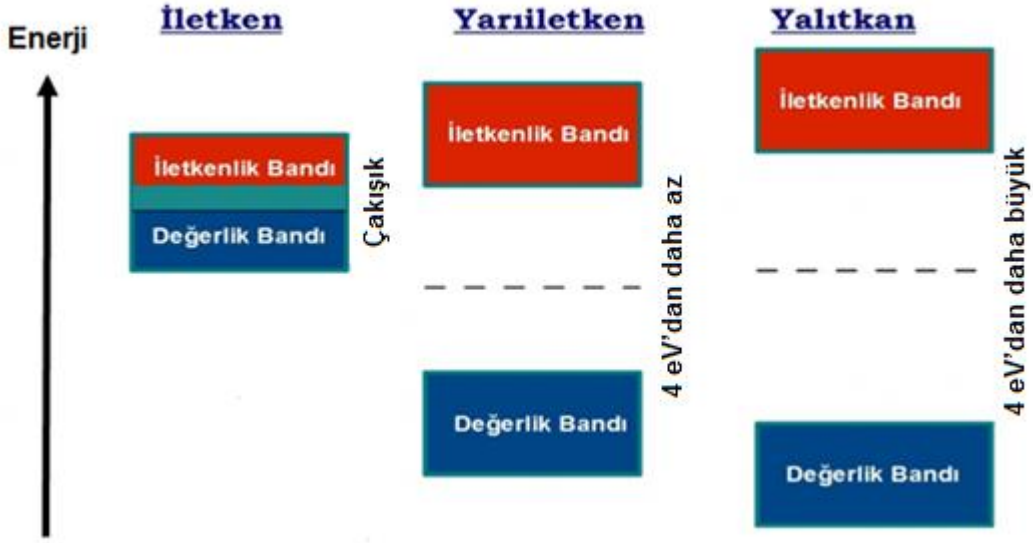
Son yıllarda yarı iletken özelliğe sahip TiO_x bileşiklerinin eldesi üzerine yapılan çalışmaların sayısı gün geçtikçe artmaktadır. Bunun nedeni ise TiO_x bileşiklerinin yüksek elektron hareketliliği göstermesi ve görünür bölge dalga boyunda yüksek geçirgenliğe sahip olmasıdır. Ayrıca kimyasal ve termal olarak kararlı olması, toksik olmaması, ucuz ve elde edilme prosesinin kolay olması yapılan çalışmaların artmasının bir diğer nedenidir [6]. TiO_x bileşikleri bataryalarda, atık suların arıtılması, katodik koruma, fotokatalitik etkisi, güneş pillerinde yansız kaplama malzemesi ve yakıt hücrelerinde katalitik amaçlı olarak kullanılması gibi önemli elektrokimyasal uygulama alanları bulmaktadır [7]. Özellikle boya uyarmalı güneş pilleri (DSSC) için fotovoltaik malzeme olarak kullanılması önemli bir gelişmeye neden olabilecektir. Boya uyarmalı güneş pilleri ilk defa 1991 yılında M. Grätzel ve grubu tarafından önerilmiştir [8]. DSSC hücresinde, gözenekli TiO_2 filmleri boyanın elektrot yüzeyinde kimyasal tutunması (kemisorpsiyon) için geniş yüzey alanı sağlamaktadır. Genellikle 20 nm partikül yarıçapına ve gözeneğe sahip 10-12 μm kalınlığındaki gözenekli filmler gelen ışığın %50'ini adsorbe edebilmekte ve güç dönüşüm verimliliğinde %11.2'ye ulaşmaktadır [9]. DSSC hücresinde ışık emisyonunu arttırmak için farklı yarı iletken malzemelerin araştırılması önem kazanmıştır. Bu yüzden de özellikle enerji depolama ve çevre çalışmalarında geniş uygulama alanına sahip TiO_2 , ZnO , ve SnO_2 gibi oksitler fotoelektrot olarak yoğun olarak çalışılmaktadır [10].

Bu çalışmanın amacı, TiO_x filmlerinin ilk defa susuz ortamda ve yüksek sıcaklığa ihtiyaç duyulmadan oda sıcaklığında elektrokimyasal yolla biriktirilmesini gerçekleştirmektir. TiO_x filmlerinin elektrokimyasal yöntemle sentezlenmesinde optimum koşullar belirlenerek elektrot yüzeyinde biriktirilen filmlerin karakterizasyon işlemlerinin ise X-ışınları difraktometrisi, Raman Spektroskopisi, UV-Vis spektroskopisi ve Taramalı elektron mikroskopisi (SEM) yöntemleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Çalışma esnasında, boya uyarmalı güneş pillerinde önemli bir yarı-iletken malzeme olan TiO_2 yerine görünür bölgede absorpsiyon yapabilen yarı iletken TiO_x veya TiO_x-TiO_2 ikili tabakası kullanılmasıyla oluşturulan boya uyarmalı güneş hücrelerinin fotoakım yoğunluğu ölçülerek fotovoltaik davranışları incelenmiştir.

2. GENEL BİLGİ

2.1. Yarı iletken malzemeler

Günümüzde küresel ısınmaya ve çevre kirliliğine neden olan fosil yakıtların kullanımındaki artış, sürdürülebilir ve yenilenebilir enerji kaynaklarına olan ihtiyacın artmasına neden olmuştur. Yenilenebilir enerji kaynakları arasında güneş enerjisi, karmaşık bir teknoloji gerektirmemesinden dolayı son yıllarda yoğun çalışılan bir konu olmuştur.



Şekil 2.1. İletken, yarı iletken ve yalıtkan için enerji band aralıkları

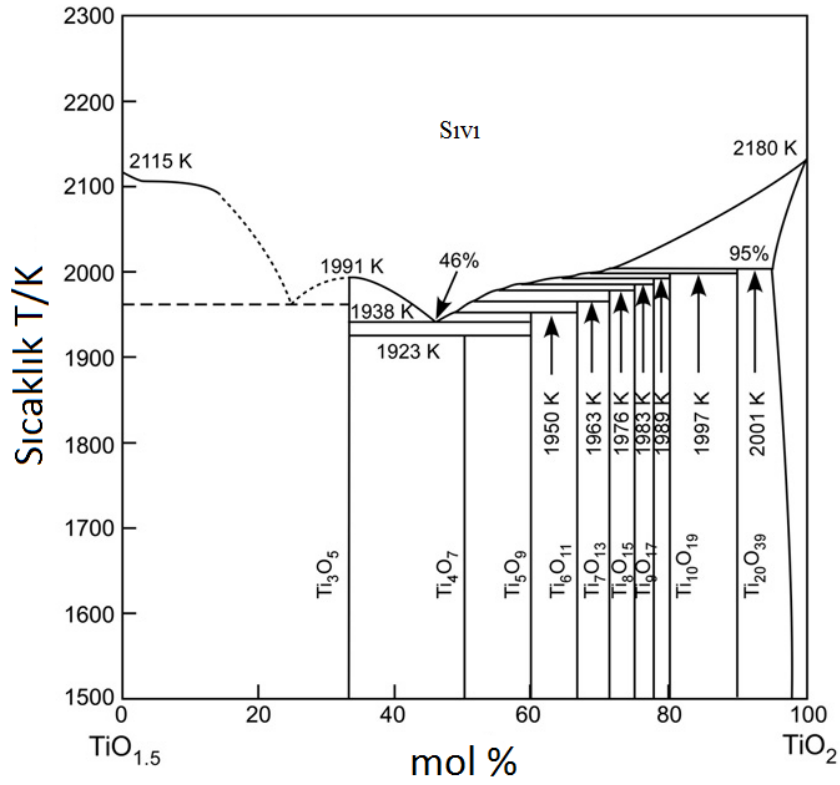
Yüzeylerine gelen güneş enerjisini elektrik enerjisine dönüştüren fotovoltaiik hücreler, yarı iletken malzemelerden yapılmaktadır. Elektrik akımını bir değere kadar akmasına izin vermeyen bu değerden sonra sonsuz küçük direnç gösteren kristal veya amorf maddeler yarı iletken olarak tanımlanmaktadır. Bu maddeler aslında ne iyi bir iletken, nede iyi bir yalıtkanlardır. Bir başka deyişle, yarı iletken malzemelerin direnci iletkenlerin direncinden yüksek, yalıtkanların direncinden düşüktür. Çok çeşitli yarı iletken malzemeler mevcuttur (Si, Ge, intrinsic, extrinsic Ga/Ge,Si/As gibi gibi III/IV, IV/IV, ile ZnS, CdTe, HgCdTe, II/VI (kalgojenit türü) , oksit TiO₂, Cu₂O gibi).

Şekil 2.1. de İletken, yarı iletken ve yalıtkan için enerji band aralıkları gösterilmiştir. Değerlik bandı ile iletkenlik bandı arasındaki aralığa karşılık gelen enerjiyle (yaklaşık

4ev dan daha az) foton absorpsiyonu veya termal yolla; değerlik bandından iletkenlik bandına geçiş gözlenebilir. Yarıiletken bir maddenin enerji aralığı; yalıtkana göre daha dar, iletkene göre daha geniştir. Bu yarı iletken maddeler ısı, ışık, etkisi ve gerilim uygulanması ile belirli oranda iletken hale geçebildiği gibi, yapılarına bazı özel maddelerin (dopant) katkılanmasıyla da iletkenlikleri artırılabilir. Germanyum ve Silisyum en yaygın olarak kullanılan yarı iletkenlerdir. Diğer önemli katkılanmış yarı iletkenler için GaAs, InAs, ZnO, CdSe, CdTe, ZnS, TiO₂ gibi bileşikler örnek verilebilir. Yarıiletken malzemeler, diyot, transistör, sensör, opto-elektronik aygıtlar, uzay sistemleri ve güneş pilleri gibi birçok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır.

2.1.1 Magnéli faz-titanyum oksit bileşikleri

Magnéli faz, titanyum oksit bileşiklerinin diğer bir formu olarak bilinmektedir [3]. Genel formülü Ti_nO_{2n-1} (4<n<10) olarak gösterilen Magnéli faz bileşikleri yüksek elektiriksel iletkenliğe sahiptir. Yapısında TiO₂' ye göre oksijen eksikliği içermektedir. Ayrıca kimyasal olarak dayanıklı olmalarından dolayı bir çok uygulama alanına sahiptir. Şekil 2.2' de bazı titanyum oksit bileşikleri için faz diyagramı gösterilmiştir [4].



Şekil 2.2. $\text{TiO}_{1,5}$ – TiO_2 sistemi için faz diyagramı

Magnéli faz bileşiklerinin ($\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ ($4 < n < 10$)) elektriksel iletkenlik değerleri “n” değerine bağlıdır. Bu bileşikler için $n=3,4$ ve 5 değerlerine sahipken elektriksel iletkenlik en fazladır. “n” değeri ne kadar büyük değerlere sahipse elektriksel iletkenlik giderek azalır. Çizelge 2.1.’de literatürde yapılmış çalışmalardan elde edilen karışım veya tek fazdaki Magnéli bileşiklerinin elektriksel iletkenlikleri yer almaktadır [11]. Elektriksel iletkenliği en fazla olan Ti_4O_7 bileşiğidir ve iletkenliği Grafitin iletkenliğine yakındır. Ticari anataz formunda TiO_2 bileşiğinin elektriksel iletkenliği ise $9.7 \times 10^{-7} \text{ Scm}^{-1}$ olarak ölçülmüştür. Yapısında oksijen boşluğu olan Magnéli faz bileşiklerinin elektriksel iletkenlikleri TiO_2 bileşiğine göre çok daha iyidir [1,12].

Çizelge 2.1. TiO₂ ve Magnéli faz bileşikleri için elektriksel iletkenlik değerleri

<i>Ti_nO_{2n-1} faz(lar)</i>	<i>Elektriksel iletkenlik (Scm⁻¹)</i>
Ti ₃ O ₅	630
Ti ₄ O ₇	1035
Grafit (doğal, teknik, sentetik, elektrografit)	Aksiyal;ll (41, 508, 1130,1400) Transversal;T(12, 90, 147, 790)
Ti ₅ O ₉	631
Ti ₆ O ₁₁	63
Ti ₈ O ₁₅	25
TiO ₂	9.7x10 ⁻⁷
Ti ₃ O ₅ + Ti ₄ O ₇	410
Ti ₄ O ₇ + Ti ₅ O ₉	330
Ti ₅ O ₉ + Ti ₆ O ₁₁	500

Yapılan çalışmalarda TiO₂'in UV ışığı altında mükemmel optik absorpsiyon performansı gösterdiği bilinmektedir. Ayrıca TiO₂ fotokataliz alanında fotoelektrokimyasal malzeme olarak ilgi çeken malzemelerden birisidir. Şimdiye kadar, görünür bölgede TiO₂'nin fotoelektrokimyasal ve optik özellikleri modifiye edilerek geliştirilmiştir [13-15].

Ancak birçok titanyum oksit (Ti_nO_{2n-1} (n<9 durumlarında)) bileşiğinin band aralığı enerjisinin TiO₂'in band aralığı enerjisine göre 10 kat daha düşük olduğu gösterilmiştir [16]. Nguyen ve grubu mürekkep püskürtmeli baskı yöntemiyle poliimid yüzeyinde elde ettikleri TiO filminin band aralığının 2.57 eV olduğunu göstermişlerdir

[17]. Çizelge 2.2' de bazı Magnéli faz bileşiklerine ait optik band aralığı değerleri verilmiştir [18].

Çizelge 2.2. Magnéli faz bileşikleri için optik band aralığı değerleri

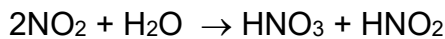
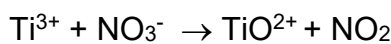
Ti_nO_{2n-1} faz(lar)	Optik band aralığı E_g (eV)
TiO	2.91
Ti ₂ O ₃	3.17
TiO _{1.7}	3.21
TiO ₂	3.24

2.1.2 Magnéli faz-titanyum oksit bileşiklerinin elde edilme yöntemleri

Literatürde yapılan çalışmalarda titanyum hidroksit hidrat ince filmlerinin sulu çözeltilerde hem katodik hem de anodik yöntemle elektrokimyasal olarak biriktirilebileceği gösterilmiştir. Elde edilen titanyum hidroksit hidrat filmleri termal işlemlerle 450-500°C'de anataz TiO₂' e dönüştürülmektedir. Elektrokimyasal hücrelerde çalışma elektrodu olarak indiyum kalay oksit (ITO), flor katkılanmış kalay oksit (FTO), grafit veya metal substratı kullanılırken karşıt elektrot olarak platin ve referans elektrot olarak ise Ag/AgCl tercih edilmektedir [4,19].

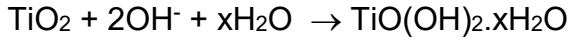
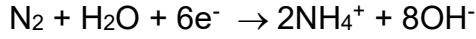
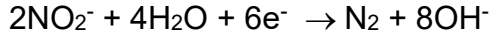
Elektrokimyasal olarak TiO₂ ince filmlerini biriktirmek için yapılan çalışmalarda, çeşitli titanyum inorganik tuzlarından (TiOSO₄, (NH₄)₂TiO(C₂O₄)₂, TiCl₃ gibi) yola çıkılarak genellikle sulu çözeltilerde elektroliz işlemi tercih edilmiştir [11]. Ancak sulu çözeltilerde bu tuzlar kolaylıkla hidroliz olarak titanyum hidroksit çökeleşimini meydana getirmektedir. Bu nedenle bu çalışmalar için hem asidik ortam hem de inert bir atmosfer gerekmektedir [20].

Poröz yapıda TiO₂ ince filmi elde etmek için yapılan bir çalışmada, katodik elektrokimyasal biriktirme yöntemiyle TiCl₃ ve NaNO₃ tuzları varlığında asidik ortamda grafit elektrodu üzerine TiO(OH)₂ biriktirilmiştir.



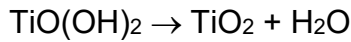
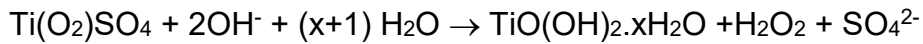
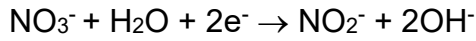
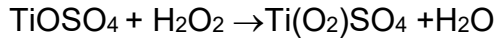
Mor renkte olan Ti³⁺ çözeltisi NO₃⁻ iyonları varlığında yükseltgenerek renksiz bir çözelti oluşturur ve NO₂ oluşması nedeniyle de çözeltilerden 30-40 s gaz çıkışı

meydana gelmiştir. Aşağıda yer alan reaksiyonlardan da anlaşılacağı gibi çözeltisinin pH' sı değişmektedir.



Elde edilen $\text{TiO}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ filmine 400°C ' de 1 saatlik ısıtma işlemi uygulanmış ve istenilen gözenekli yapıda TiO_2 filmi elde edilmiştir [4].

Diğer bir çalışmada ise sulu çözeltide katodik elektrokimyasal yöntemle ITO elektrodu üzerine TiOSO_4 , H_2O_2 ve KNO_3 varlığında ($\text{pH}=1,3$) $\text{TiO}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ jel filmi biriktirilmiştir. Bu çalışmada titanyum bileşiklerinin H_2O_2 ile çözeltisiyle kolaylıkla turuncu renkli perokso-titanyum komplekslerini oluşturabildiği gösterilmiştir.

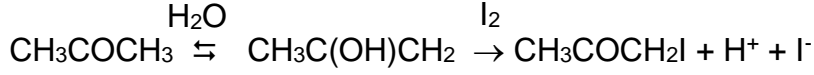


400°C ' de yapılan 1 saatlik ısıtma işleminden sonra kristalin formda TiO_2 filmi elde edilmiştir [6].

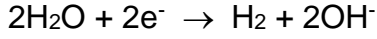
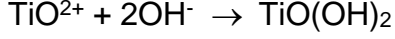
Literatürde anodik elektrokimyasal biriktirme yöntemiyle yapılan çalışmalar az sayıdadır. İki elektrotlu elektrokimyasal hücrede gerçekleştirilen bir çalışmada, anot olarak polikristalin titanyum levha katot olarak ise platin folyo tercih edilmiştir. Ağırlıkça $\%3$ den daha az su içerdiği bilinen aseton (CH_3COCH_3) çözeltisinde, I_3^- destek elektrolit varlığında 50 V sabit gerilim uygulanarak elektroliz işlemi gerçekleştirilmiştir.



Titanyum levhasının üzerinde yükseltgenme sonucu TiO_2 büyümesi gözlenmiş ve asidik ortamda I_2 yardımıyla TiO^{2+} olarak çözülmüştür.



Titanil iyonlarının anottan katota göç etmesiyle platin levha üzerinde yarı geçirgen beyaz bir film elde edilmiştir.



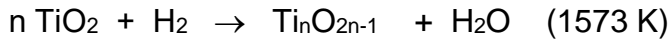
TiO(OH)₂ içeren filmin 1000°C' de bir saatlik ısıtılma tabi tutulmasıyla ancak kristalin formunda TiO₂ elde edilmiştir [20].

Magnéli faz filmleri sol-jel, kimyasal buhar biriktirme ve plazma spray tekniği kullanılarak hazırlanmaktadır [21, 22]. Literatürde Magnéli faz bileşikleri;

TiO₂' nin titanyum metaliyle inert bir gaz varlığında ısıtılmasıyla



TiO₂' nin hidrojen gazı gibi bir indirgen varlığında aynı şekilde yüksek sıcaklık koşullarında elde edilmektedir.



Literatürde yapılan bir çalışmada, TiO₂ ve Ti karışımı 1423 K sıcaklığında inert atmosferdeki silika bir borunun içerisinde bir haftadan fazla süre bekletilerek çoğunluğu Ti₄O₇ olan malzeme elde edilmiştir [23]. Bir diğer çalışmada ise başlangıç maddesi olarak TiO₂ tozu kullanılmış ve 1573K sıcaklıkta indirgeme işlemi gerçekleştirilmiştir. 6 saat süren işlem sonunda Ti₄O₇, Ti₅O₉ ve Ti₅O₁₁ karışımı elde edilmiştir [7].

Magnéli faz bileşiklerinin sentezinde başlangıç maddesi olarak TiO₂ kullanılmasının nedeni ucuz, bol ve toksik olmamasıdır. Bu yöntemlerin dezavantajı hem yüksek sıcaklığa (>1273 K) hem de H₂ gazı gibi genellikle indirgen veya inert atmosfere ihtiyaç duyulmasıdır [1]. Bu durum işlemin maliyetini ve yüksek sıcaklıklarda kararsız olan polimerik malzemeler gibi substrat yüzeylerinde elde edilebilirliğini olumsuz yönde etkilemektedir. Ancak Magnéli faz bileşiklerinin sentezi büyük önem

taşımaktadır. Örneğin, sol-gel yöntemiyle sentezlenmiş ve 1473K de ısı ileme elde edilmiş, λ -Ti₃O₅ bileşiğinin önemli bir fotonik malzeme olduğu gösterilmiştir. Oda sıcaklığında fototersinir faz geçişine sahip olan bu malzeme, Laser (410 nm) 8×10^{-3} mW μm^{-2} ışığına maruz kaldığında siyah renkli bir görünümde ve metalik iletkenliğe sahipken, 532 nm de Lazer ışığı uygulandığında ise kahverengi yarı-iletken duruma geçmektedir [5]. Bu malzemenin optoelektronikte önemli bir uygulama alanı bulacağı öngörülmekte, tek bir CD de Terabyte mertebesinde optik hafıza kapasitesine ulaşılabilirliği iddia edilmektedir.

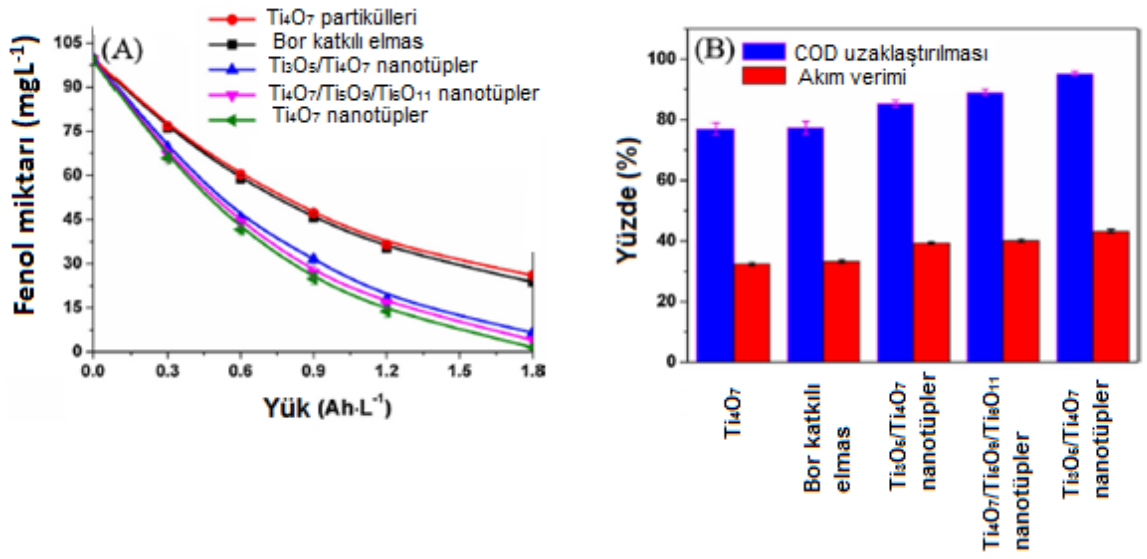
Son yıllarda yarı iletken özelliğe sahip TiO_x bileşiklerinin eldesi üzerine yapılan çalışmaların sayısı gün geçtikçe artmaktadır. Bunun nedeni ise TiO_x bileşiklerinin yüksek elektron hareketliliği göstermesidir. Ayrıca kimyasal ve termal olarak kararlı olması, toksik olmaması, ucuz ve elde edilme prosesinin kolay olması yapılan çalışmaların artmasının bir diğer nedenidir [6]. TiO_x bileşikleri bataryalarda, atık suların arıtılması, katodik koruma, fotokatalitik etkisi, güneş pillerinde yansız kaplama malzemesi ve yakıt hücrelerinde katalitik amaçlı olarak kullanılması gibi önemli elektrokimyasal uygulama alanları bulmaktadır [7]. Özellikle boya uyarmalı güneş pilleri için fotovoltaiik malzeme olarak kullanılması önemli bir gelişmeye neden olabilecektir.

2.1.3 Magnéli faz-titanyum oksit bileşiklerinin kullanım alanları

Magnéli faz-titanyum oksit bileşikleri (Ti_nO_{2n-1}), kendilerine özgü yapı ve özelliklere sahip olmasından dolayı kimyasal katalizör, kirleticilerin bozunması, elektronik ve optoelektronik malzemeler gibi farklı alanlarda potansiyel malzemelerden biri olmuştur [18]. Magnéli faz bileşikleri katalitik çalışmalarda karbon malzemeler yerine umut vaat edici bir materyal olarak da düşünülmektedir. Örneğin polimer elektron membran yakıt hücrelerinde karbon korozyon problemini çözmek için TiO_x kaplı malzemeler alternatif olarak kullanılmaktadır.

Son yıllarda fotokatalik özelliği çok iyi bilinen TiO₂ yanısıra, Magnéli faz bileşiklerinin de fotokatalitik özelliğe sahip olduğu gösterilmiştir. Magnéli faz bileşikleri, TiO₂' ye göre oksijen eksikliğine sahip titanyum oksijen bileşikleridir. Oksijen boşluğu ne kadar fazlaysa fotokatalitik aktivite özelliğinin o kadar daha iyi olduğu bilinmektedir. Magnéli faz bileşikleri için örgü yapısında Ti₂O₃ için 1/4, Ti₃O₅ için 1/6 ve Ti₄O₇ için ise 1/8 oranında oksijen eksikliği olduğu gösterilmiştir [24, 25].

Magnéli titanyum oksit bileşikleri arasında Ti_4O_7 (1035 Scm^{-1}) grafitle karşılaştırılabilir daha yüksek elektriksel iletkenliğe sahiptir. Geng ve arkadaşlarının düzenli Ti_4O_7 nanotüplerini kullanarak fenol organik kirleticilerin elektrokimyasal bozunmasıyla ilgili yapmış olduğu çalışmada bor katkılı elmas elektrotlar ve diğer Magnéli faz nanotüplere göre Ti_4O_7 nanotüplerinin daha yüksek bozunma katsayısına sahip olduğunu gözlemlemiştirler (Şekil 2.3). Ayrıca fenol elektrokimyasal oksidasyonu sırasında, Ti_4O_7 nanotüplerinin kimyasal oksijen ihtiyacı giderimi Ti_4O_7 parçacıklarının 1.2 katı olduğu gözlenmiştir [26].



Şekil 2.3. A) Fenol bozunmasının yük karşılaştırılması **B)** Kimyasal oksijen ihtiyacı gideriminin akım verimliliği ile farklı elektrotlarla karşılaştırılması

Zhao ve grubunun yapmış olduğu bir çalışmada, doğrudan formik asit yakıt hücresinde Pt elektro-katalizör destek maddesi olarak Ti_4O_7 , TiO_2 ve karbon siyahı gibi destek maddelerinin elektriksel özelliklerini karşılaştırmıştır. Dönüşümlü voltametri (CV) ve kronoamperometri (CA) sonuçlarına bakıldığında Pt/Ti_4O_7 katalizörünün daha iyi katalitik aktivite ve kararlılık gösterdiği gözlenmiştir [27]. Başka bir çalışmada Pt/C katalizörüyle Pt/Ti_4O_7 katalizörünün 353 K de oksijen indirgenme reaksiyonları karşılaştırılmış ve benzer aktivite gösterdikleri gözlenmiştir. Ayrıca Pt/Ti_4O_7 katalizörünün 1.5 V yüksek potansiyel değerine kadar oldukça kararlı kaldığı da gösterilmiştir [28].

Titanyum oksit bileşikleri kararlı bir elektrot olması ve yüksek dielektrik sabitine sahip olmalarından dolayı kaplama ve çeşitli elektronik ve optoelektronik cihazlarda destek malzemesi olarak kullanılmaktadır. 50-300 nm film kalınlığında titanyum oksit nanopartikülleri biriktirilmiş metal yalıtkan-metal diyotların alt ve üst yüzeylerine Au kaplanarak oluşturulan elektrotlarla yapılan çalışmada, 10-1000 arasında değişen direnç oranlarında anahtarlama voltajının 1 voltun altında iyi olduğu gösterilmiştir [29].

Karbon bazlı malzemeler, tekrar sarj edilebilir bataryalarda O_2 ve H_2O_2 varlığında ve yüksek elektrot potansiyelinde korozyona maruz kalmaktadırlar. Bu yüzden karbon içermeyen daha dayanıklı malzemelere gerek duyulmaktadır. Son yıllarda yapılan çalışmalarda iletken Magnéli faz bileşikleri elektrot malzemesi ya da elektrokimyasal sistemlerde iletken destek malzemesi olarak kullanılması araştırılmaktadır. Bu yarı iletken malzemeler yüksek iletkenlik göstermesinin yanı sıra asidik ve bazik elektrolit çözeltilerinde yüksek korozyon direnci gösterdikleri için özellikle yakıt hücreleri çalışmalarında araştırılması önem kazanmıştır. Lityum-iyon bataryalarında katot elektrot olarak kullanılan lityum demir fosfat ($LiFePO_4$) elektroduna toz halinde Ti_3O_5 eklendiğinde daha iyi kapasite oranı ($0.1^\circ C$ de $170.9 \text{ mA h g}^{-1}$) sergilemiştir. Ayrıca döngüler sırasında Ti_3O_5 tozu asetilen siyahına göre $LiFePO_4$ parçacıkları arasında daha homojen yayıldığı gözlenmiştir [30].

Titanyum oksit bileşikleri bazı materyallerin kaplanmasında mekanik direnci arttırmaktadır. Al-Mg alaşımının aşınma önleyici özelliğini arttırmak için plazma termal püskürtme yöntemiyle Magnéli faz ile kaplanmıştır. Kuru sürtünme uygulamalarında püskürtme yöntemiyle kaplanmış TiO_2 kaplamalarıyla karşılaştırıldığında Magnéli faz kaplamalarının aşınmayı azalttığı gözlenmiştir [31].

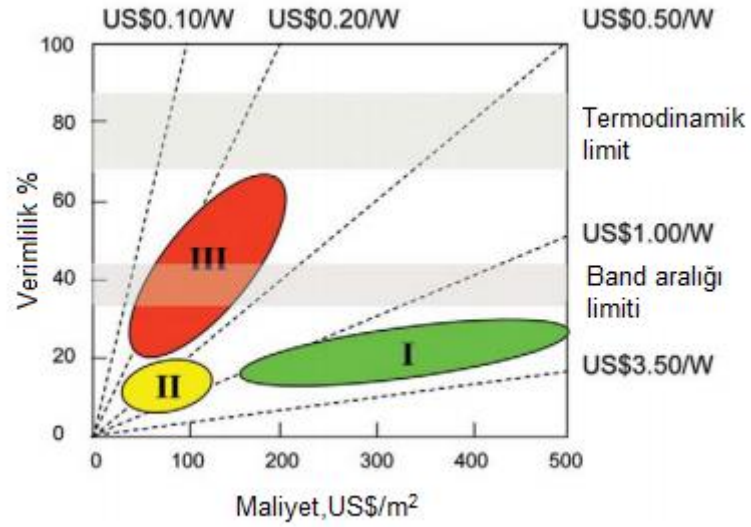
Son zamanlarda yapılan araştırmalarda TiO_x filmlerinin TiO_2 yerine kullanılabileceği görülmüştür. TiO_x atmosferde kararlı olması, toksik olmaması, ucuz olması ve en önemlisi görünür bölge dalga boyunda geçirgen olup yüksek elektron hareketliliğine sahip olmasından dolayı boya uyarmalı güneş enerji sistemlerinde kullanımı araştırılmaktadır. Yakın zamanda yapılan bir çalışmada TiO_x filminin 2160 saat depolama sürecinde etkinliğini sadece 3.67% oranında kaybettiği gözlenmiştir. Boya uyarmalı güneş enerji hücrelerinde (DSSC) organik bileşiklerin kullanılmasındaki en büyük sıkıntı bu bileşiklerin uzun süreli UV bölgedeki

uyarılmaya karşı kararsız olmasıdır. Bu yüzden de özellikle band gapı daha düşük ve kararlı TiO_x inorganik filmlerinin sentezi son yıllarda önem kazanmıştır [6].

TiO_x bileşikleri güneş hücrelerinde organik yarı iletken/metal arayüzeyinde iletkenliği arttırdıkları için yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır. Lee ve arkadaşlarının TiO_x tabakalarının organik güneş hücresindeki rolünü belirlemek için yapmış olduğu çalışmada, TiO_x tabakalarıyla oluşturulan hücrede elektron boşluğu için enerji bariyerini arttırdığını ve taşıma yoğunluğunu azalttığını göstermiştir [32]. Kısaca TiO_x tabakaları aktif yüzeydeki absorpsiyonu artırarak fotoakım ve güç dönüşüm verimliliğini arttırmaktadırlar.

2.2. Fotovoltaik sistemler

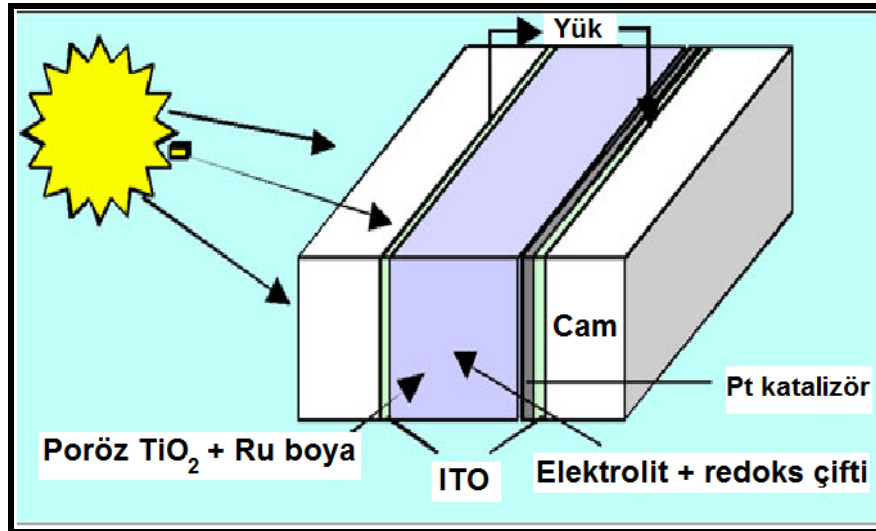
Fotovoltaik sistemler; bir ışık kaynağından, çoğu zaman da güneşten, elektrik enerjisi elde etmek için kullanılır. Fotovoltaik sistemler, birinci nesil, ikinci nesil ve üçüncü nesil olmak üzere 3 gruba ayrılmaktadır. Birinci nesil fotovoltaik sistemler, silisyum bazlı kristalin yarı iletken malzemelerden oluşurken, ikinci nesil fotovoltaik hücreler, $CuInSe$, $CdTe$ ve amorf silisyumdan oluşmaktadır. Üçüncü nesil fotovoltaik sistemler ise verimi arttırmak maliyeti düşürmek için geliştirilen yeni teknolojileri kullanır [33]. Şekil 2.4.' de fotovoltaik sistemler için güneş pilinin verimliliği ve metrekaşe başına üretim maliyeti yer almaktadır [34]. Birinci nesil sistemler yüksek üretim maliyeti ve %20 ortalama verimlilik olarak tanımlanmaktadır. İkinci nesil ince film teknolojisi ise orta verimlilik ($5 \pm 10\%$) ve düşük maliyet sunmaktadır. Düşük maliyetli ve yüksek verimli cihazlar kuantum nokta duyarlı güneş hücresi, organik güneş hücreleri veya boya uyarmalı güneş pili gibi üçüncü nesil fotovoltaik sistemlerle mümkündür [33].



Şekil 2.4. Birinci nesil, ikinci nesil ve üçüncü nesil fotovoltaik teknolojisinde maliyet ve güç iz düşümü

2.2.1. Boya uyarmalı güneş pili

Boya uyarmalı güneş pili, ilk olarak 1991 yılında Michael Grätzel tarafından tasarlanmıştır [8]. Şekil 2.5' de basit bir boya uyarmalı güneş enerji sistemindeki hücre yer almaktadır.



Şekil 2.5. Boya uyarmalı güneş enerji sistemi hücresi (DSSC) şematik yapısı

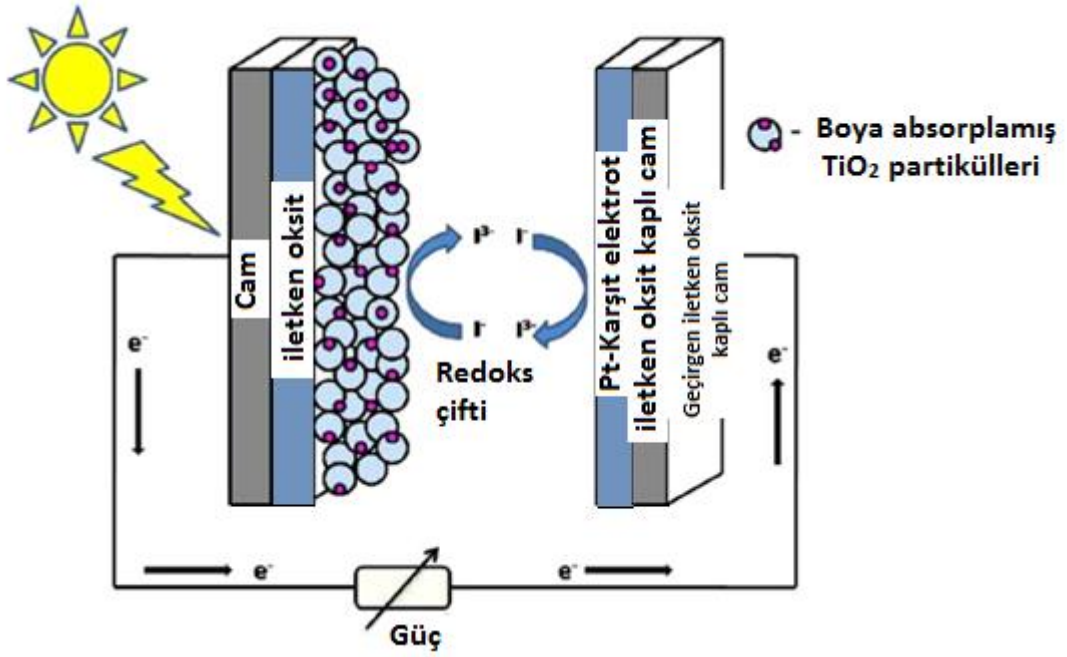
Bu sistemlerde çalışma elektrodu olarak iletken oksitle kaplanmış camlar tercih edilmektedir. Bu elektrotlar genellikle indiyum kalay oksit (ITO) veya flor katkılanmış kalay oksit (FTO) filmleri ile kaplıdır. Karşıt elektrot olarak inert olmasından dolayı ince tabaka platin kaplanmış ITO tercih edilmektedir. Ayrıca elektron iletimini sağlamak için boya maddesi olarak çoğunlukla rutenyum bileşikleri kullanılmaktadır. Boyayı indirgemek için kullanılan elektrolit ise I^-/I_3^- çiftidir [6].

2.2.2. Boya uyarmalı güneş pili hücrelerinin bileşenleri

DSSC, güneş ışınlarını elektrik enerjisine dönüşmesine dayalı çalışan yarı iletken bir cihazdır (Şekil 2.6.) [10].

Boya uyarmalı güneş pili hücresi aşağıda sıralanan birçok bileşenden oluşmaktadır:

- ❖ Genellikle indiyum kalay oksit (ITO) veya flor katkılanmış kalay oksit (FTO) gibi şeffaf iletken oksitler kullanılmaktadır. Ancak literatür de çinko oksit ve TiO_2 katkılı grafen, alüminyum gibi düşük maliyetli şeffaf iletken alternatif malzemelerde mevcuttur.
- ❖ Foto anot olarak davranan orta gözenekli metal oksit tabakası genellikle TiO_2 nanopartiküllerinden oluşmaktadır.
- ❖ Foto anotta tutturulmuş duyarlaştırıcılar (boya molekülleri) bulunmaktadır.
- ❖ Çoğunlukla elektrolit olarak redoks reaksiyonu gerçekleştiği için iyot/triiodür kullanılmaktadır.
- ❖ Karşıt elektrolit genellikle platin kaplanmış camdır.



Şekil 2.6. DSSC gösterimi - Grätzel tipi hücre

2.2.2.1. Yarı iletken elektrot

DSSC hücrelerinde elektron taşıma tabakası olarak da adlandırabileceğimiz yarı iletken elektrot malzemeleri MoO_3 , V_2O_5 , grafen oksit, ZnO , SnO_2 , TiO_2 ve Cs_2CO_3 gibi metal oksit bileşikleri yaygın olarak kullanılmaktadır [10,35]. Bu metal oksitler arasında TiO_2 ucuz, toksik olmaması ve kararlı olmasından dolayı en çok kullanılan birleşiktir. DSSC hücrelerinde yarı iletken elektrot malzemesi olarak TiO_2 kullanıldığında en yüksek açık devre potansiyeli (V_{oc}), kısa devre akımı (I_{sc}) ve enerji dönüşüm verimi (η) değerlerinin elde edilmesine yardımcı olduğu gözlenmiştir (Çizelge 2.3) [36]. Ancak TiO_2 'nin anataz formu rutil formuna göre daha çok tercih edilmektedir. TiO_2 'nin rutil formu yakın UV aralığında gelen ışığın %4' ünü adsorbe edebilmektedir. Aynı zamanda bu bileşikteki band aralığını oluşturan boşluklarda DSSC hücresinin kararlılığını azaltmaktadır. TiO_2 'nin diğer bir formu olan brokit ise elde edilmesi zor olduğundan yarı iletken elektrot olarak kullanılması düşünülmemiştir [37].

Çizelge 2.3. Farklı elektrot malzemeleriyle yapılmış DSSC hücrelerinden elde edilmiş fotovoltaiik parametreler

Elektrot malzemesi	I _{sc} (mA cm ⁻²)	V _{oc} (mV)	η (%)	FF (%)
SnO ₂	12.0	330	1.3	32
ZnO	9.5	550	2.4	46
TiO ₂	17.6	693	8.2	67
[SnO ₂]MgO	15.1	725	7.1	65
[SnO ₂]ZnO	16.9	665	6.5	58
[SnO ₂]Al ₂ O ₃	7.0	637	2.6	58

Son yıllarda önemli yarı iletken malzemeler arasında yer alan TiO_x ise havada kararlı olması, geçirgen olması ve kolayca işlenebilir olmasından dolayı büyük ilgi görmüştür. TiO_x' in yapısında bulunan boşluklar elektron aktarımını arttırdığı için fotovoltaiik sistemlerde verimide arttırmaktadır [35]. Literatürde yapılan çalışmalarda, TiO_x kullanılarak hazırlanmış güneş hücresinde en iyi güç dönüşüm verimi 6.4% olarak elde edilmiştir [18].

2.2.2.2. Elektrolit

Boya uyarmalı güneş pili hücreleri için kullanılan elektrolit; gözenekli TiO₂ tabakaları arasında iyonik iletkenliğini sağlamak için önemli bileşenlerdendir. Ayrıca hücre performansını belirlemek için önemli faktörlerden birisidir [38]. Bu nedenle, uçucu organik çözücüler içerisindeki elektrolitler, oda sıcaklığında iyonik sıvı elektrolitler, polimer elektrolitler ve redoks çifti elektrolit gibi birçok farklı türde elektrolit bu alanda çalışma konusu olmuştur [39].

Yapılan birçok çalışmada, uçucu organik çözücüler elektrolit olarak kullanılmaktadır. Yüksek verim elde edilmesine rağmen, bu çözücülerin oluşturulan hücrelerde uzun süre kararlı kalmaması yapılan çalışmaları sınırlandırmaktadır. Ayrıca düşük

kaynama noktasına (piridin:115°C, 2-pikolin:128°C, TBP:197°C) sahip olmamaları da bir diğer dezavantajlarıdır [40].

Uçucu organik çözücülere alternatif olarak kimyasal olarak kararlı olmaları, uçucu olmamaları, yanıcı olmamaları ve yüksek iyonik iletkenlik gibi özelliklere sahip olmalarından dolayı oda sıcaklığında iyonik sıvı elektrolitler çok ilgi görmüştür. [41]. Ancak hücre yapımında bu iyonik sıvı elektrolitlerin sızıntı ve buharlaşma riski yüzünden kullanımını engellemektedir [42]. Bu problemi önlemek için polimer elektrolitler düşünülmüştür. Polimer elektrolitler, mükemmel termal kararlılık ve yüksek iyonik iletkenlik göstermelerinin yanı sıra çözücü sızması problemi gözlenmediği için yüksek verimlilikte hücreler hazırlanmıştır [43]. Ayrıca sıvı elektrolit içeren hücrelere göre polimer elektrolitlerle geniş alanlı hücre yapmak daha kolaydır [42]. Diğer elektrolitlerle karşılaştırıldığında jel polimer elektrolitler, propilen, etilen karbonat, potasyum, sodyum ve lityum iyot tuzları gibi organik çözücüler ve inorganik tuzları hapsederek sentezlenir. Bu polimerler düşük buhar basıncı, elektrotlar arası mükemmel bağlantı ve yüksek iyonik iletkenlik sağladıkları için ticari polimer elektrolitler göre daha avantajlıdır [38]. Son yıllarda yapılan çalışmalarda poliakrilonitril, polietilenglikol, polisiloksan-ko-etilenoksit ve poliviniliden florür-ko-hekzaflorür propil (PVDF-HFD) gibi birçok jel polimer elektrolit kullanılmıştır. Lai ve grubu PVDF-HFD polimer jel elektrolitini kullanarak oluşturduğu DSSC hücresinde 5.7% verim elde etmişlerdir [44].

DSSC hücresinin iyonik iletkenliğinin belirlenmesinde, kullanılan elektrolitler arasında iyodür tuzlarının önemli rol oynadığı bilinmektedir. 2003 yılında Kusama ve grubu alkilpridinle beraber asetonitril çözeltisinde I^-/I^{3-} redoks çifti kullanarak oluşturdukları güneş hücresinden 7.6% verim elde etmişlerdir [45].

I^-/I^{3-} redoks çifti metallerde (gümüş yada buhar yöntemiyle biriktirilmiş platin) korozyona neden olması ve 430 nm yakın görünür bölgede I^{3-} türlerinin ışığın kısmi absorpsiyon yapması gibi dezavantajları olmasına rağmen şimdiye kadar yapılan DSSC çalışmalarında en iyi verimin bu elektrolit kullanılarak elde edildiği gösterilmiştir [41].

2.2.2.3. Karşıt elektrot

DSSC hücrelerinde kullanılacak olan karşıt elektrot, düşük elektrik direncine ve iyot/triiyodür (I^-/I^{3-}) redoks reaksiyonu için yüksek elektrokatalitik aktiviteye sahip

olmalıdır. Ayrıca elektrodun kararlı ve geçirgen özelliklere de sahip olması gerekmektedir [46].

Genellikle elektrolit içerisindeki iyot iyonlarının indirgenmesiyle triiyodür iyonlarını katalizlediği için platin elektrot karşıt elektrot olarak tercih edilmektedir [47]. Karşıt elektrot olarak kullanılan Pt elektrodun her ne kadar yüksek enerji dönüşüm verimi göstermekteyse de pahalı olması, redoks elektrolitte kararsız olması, az bulunması ve yüksek sıcaklıkta sinterlenmesi gibi bazı dezavantajları vardır [48,49]. Buyüzden de Pt yerine kullanılabilir iyi katalitik özellik gösterip kimyasal olarak kararlı olan ucuz alternatif karşıt elektrot arayışı doğmuştur [49].

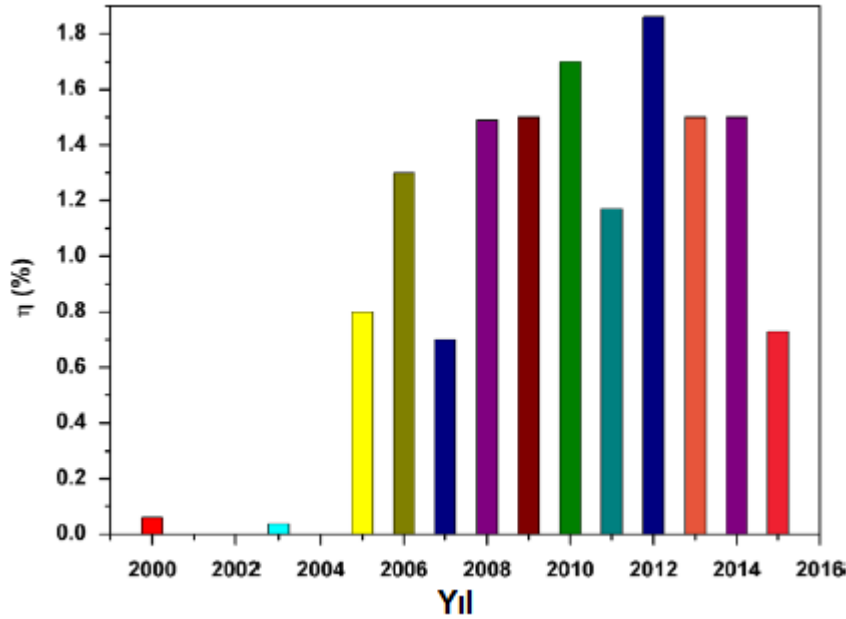
Karbon siyahı, aktiflenmiş karbon, grafit, karbon nanotüp ve grafen gibi birçok karbon içeren malzeme karşıt elektrot olarak kullanılmıştır [50]. Ancak bu malzemeler Pt ile karşılaştırıldığında düşük katalitik aktivite gösterdiği gözlenmiştir. Bu sorunun kullanılan elektrodun katalitik yüzeyinde gözenekli yapı kullanarak aktif yüzey alanını artırarak çözüleceği düşünülmüştür [48]. Aynı zamanda bu karbon elektrotların Pt elektrotlarla karşılaştırılabilir bir verimliliğe sahip olabilmesi için Pt elektrotlara göre daha az μm kalınlığa sahip olmalıdırlar [10]. Son yıllarda literatürde yapılan çalışmalarda, karbon nanotüpler ucuz olması ve geniş yüzey alanına sahip olmalarından dolayı umut vaat eden alternatif karşıt elektrot malzemesi olarak seçilmiştir [51].

2.2.2.4. Boya Duyarlaştırıcıları

Boya uyarmalı güneş pili hücrelerinde kullanılan boya maddesi, yüksek güç dönüşüm verimliliği için önemli bir parametredir. Kullanılan boya maddesi, DSSC hücrelerinin daha geniş bir spektrumda ışığın absorbe edilmesine yardımcı olarak daha fazla güneş ışığının elektrik enerjisine dönüşmesini sağlar. Yapılan çalışmalarda boya maddesi olarak metal kompleksleri, organik ve doğal boyalar üzerine çalışılmaktadır. Bunlar arasında rutenyum bileşikleriyle hazırlanan hücrelerle en iyi verimin yaklaşık %11 olarak elde edildiği gözlenmiştir. Rutenyum kompleks boya maddeleri kimyasal olarak kararlı olmalarının yanı sıra geniş absorpsiyon aralığına sahiptirler [52]. Bunlardan N719, siyah boya maddesi olarak adlandırılan N749 ve kırmızı boya olarak adlandırılan N3 rutenyum içeren en yaygın olarak kullanılan boya maddeleridir (EK 1 de bu boya maddelerinin yapıları yer almaktadır).

Rutenyum içermeyen organik boya maddeleri daha kolay sentezlenebildikleri için daha ucuzdur. Ancak bu bileşiklerle elde edilen verim rutenyum bileşikleriyle elde edilen verim değerlerine ulaşamamıştır. Organik boya maddeleriyle oluşturulan DSSC hücrelerinin verimi yaklaşık %10 u geçmemektedir.

Çeşitli renklere bulunan ve birçok pigment içeren doğal meyveler, çiçekler ve bakterilerden kolayca ekstrakt edilerek DSSC hücreleri de hazırlanabilmektedir [53]. Doğal boya maddesi olarak kullanılan bu bileşiklerin görünür bölgede geniş absorpsiyon katsayısına sahip olmalarının yanı sıra çevre dostu, bol ve ucuz olması bu konuda yapılan çalışmaların sayısını arttırmıştır [54-55]. Doğal boyaları tercih edilmesinin en önemli nedeni Rutenyum gibi soy metal bileşiklerini içermemesidir [56]. Rutenyum bileşiklerinin sentezlenmesi pahalı ve metal içerdikleri için çevreye zararlıdır. Ayrıca doğal boyalar klorofil, karotenoid, flavonoid ve antosiyanin gibi pigmentler içerdiği için sentetik boyalara göre daha kolay doğal ürünlerden ekstrakte edilerek hazırlanırlar [57].



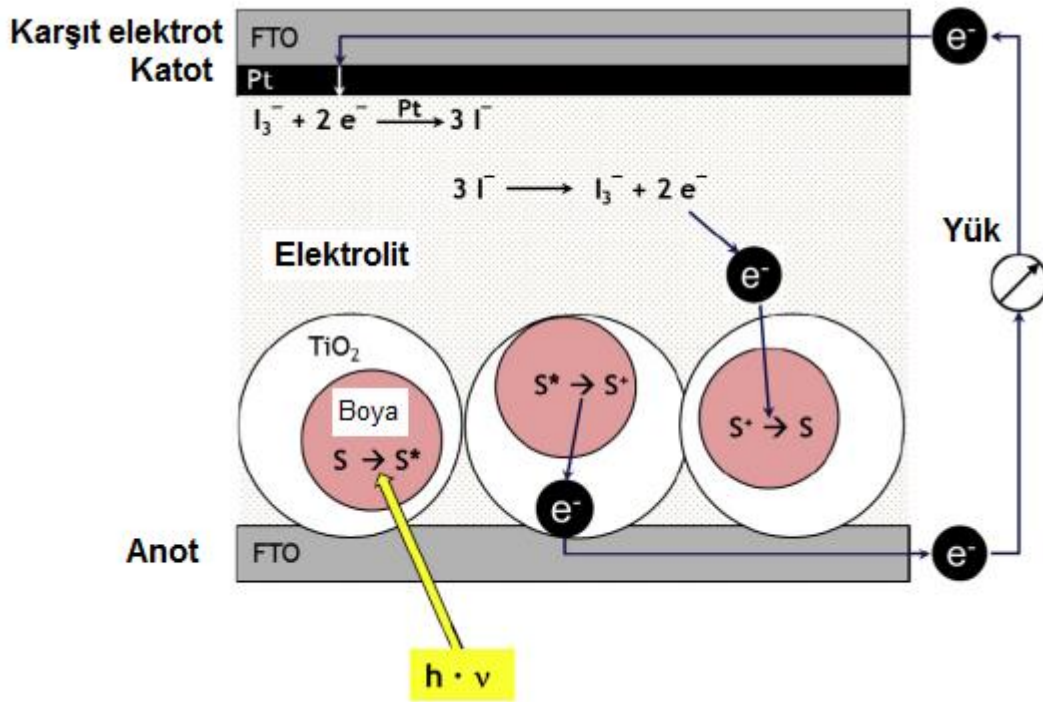
Şekil 2.7. 2000-2015 tarihleri arasında farklı doğal boya duyarlaştırıcıları kullanılarak hazırlanmış DSSC hücrelerinin verimi

Şekil 2.7. 2000-2015 tarihleri arasında farklı türde doğal boyalar kullanılarak hazırlanmış DSSC hücrelerinden elde edilen verim değerlerini göstermektedir [10]. Literatürde 2004 yılından sonra doğal boya duyarlaştırıcılarıyla çalışmalara hız

verilmiştir. Grafikten de görüleceği gibi en yüksek verim 1.86% olarak 2012 yılında antosiyanin (pancar kökündeki kırmızı boyar maddesi) kullanılarak elde edilmiştir [10].

2.2.3. Boya uyarmalı güneş pili hücrelerinin çalışma prensibi

Son yıllarda yapılan çalışmalarda, boya uyarmalı güneş pili hücreleri güneş enerjisinin elektrik akımına çevrilmesinde büyük önem kazanmıştır. Bu güneş pili hücrelerinin, esnek, ucuz, hafif, yarı geçirgen ve büyük alan malzemeleri olmalarından dolayı yapılan araştırmaların sayısı gün geçtikçe artmaktadır [58].



Şekil 2.8. DSSC hücresinin şematik kurulumu

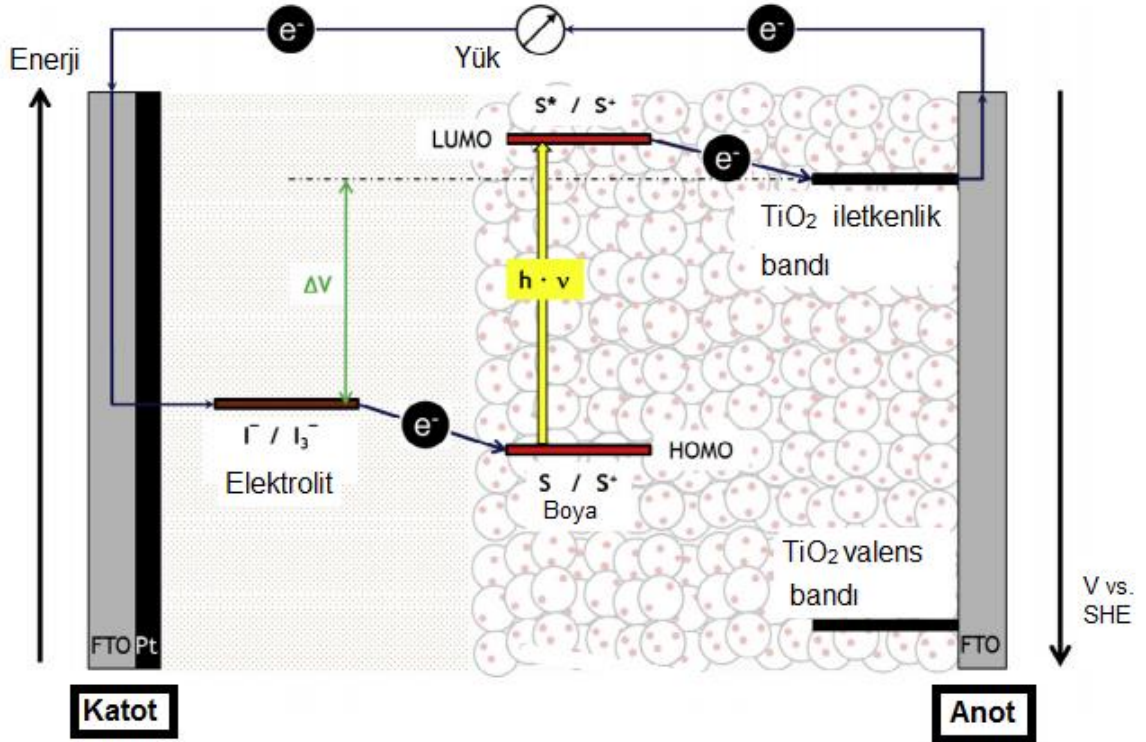
Boya uyarmalı güneş pili hücrelerinde meydana gelen kimyasal reaksiyonlar şu şekilde özetlenebilir:

Anotta: (TiO_2 kaplanmış ITO yada FTO)

- $S + h\nu \rightarrow S^*$ ışık absorpsiyonu
- $S^* \rightarrow S^+ + (TiO_2)$ elektron uyarılması
- $2S^+ + 3I^- \rightarrow 2S + I_3^-$ rejenerasyon

Katotta:(Pt)

- $I_3^- + 2e^- (Pt) \rightarrow 3I^-$



Şekil 2.9. DSSC hücresinde elektron transfer prosesi

Şekil 2.8 ve Şekil 2.9 de ayrıntılı olarak DSSC hücresinin şematik kurulumu ve DSSC hücresinde meydana gelen elektron transferi gösterilmektedir [59]. Meydana gelen reaksiyonlardan da anlaşılacağı gibi bu sistem kendini yenileyen bir sistem olup ideal olarak hiçbir malzeme tüketilmez veya üretilmez [37]. Sadece ışık etkisiyle elektrik üretilir.

2.2.3. Boya uyarmalı güneş pili hücrelerinde güç verimi hesabı

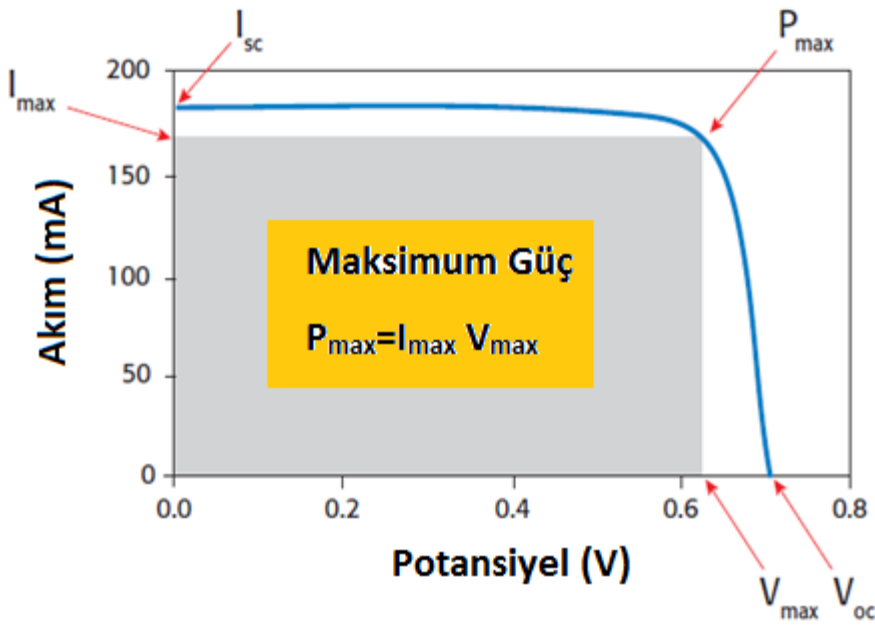
Boya uyarmalı güneş pillerinin performansı başlıca 6 parametreye belirlenir. Bunlar;

- Akım-voltaj eğrisi (I-V eğrisi)
- V_{oc} : açık devre potansiyeli
- I_{sc} : kısa devre akımı
- P_{max} : maksimum güç
- FF: doluluk faktörü

- η : enerji dönüşüm verimi

Ayrıca uzun süre güneş ışığı altında dayanıklı olması önemli bir diğer parametredir. Fotovoltaik hücrelerde oluşan fotoakımı akım-voltaj eğrilerine bakılarak karakterize edilir. Bir güneş pilinin I-V karakteristik eğrisi Şekil 2.10. de gösterilmiştir. Bu grafikte I_{max} ve V_{max} sırasıyla akım ve gerilim için maksimum güç noktalarını göstermektedir. Maksimum güç (P_{max}) ise I_{max} ve V_{max} değerlerinin çarpımı şeklinde ifade edilir:

$$P_{max} = I_{max} V_{max}$$



Şekil 2.10. Güneş pilinin I-V eğrisi

Güneş pillerinin veriminin hesaplanmasında kullanılan ve hücrenin iç direncini göstergesi olan doluluk faktörü (FF) grafikte elde edilen veriler yardımıyla hesaplanır [60]:

$$FF = \frac{I_{max} V_{max}}{I_{sc} V_{oc}}$$

Genellikle doluluk faktörü değerinin boya uyarmalı güneş pilleri için 0.60-0.70 arasında olması istenir. Fotovoltaik hücrenin verimi " η " ile gösterilir ve çıkıştaki

elektrik gücünün girişteki optik güce (P_{in}) olarak tanımlarak aşağıda belirtilen eşitlik yardımıyla hesaplanır [59]:

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{I_{max} V_{max}}{P_{in}} = \frac{I_{sc} V_{oc} FF}{P_{in}}$$

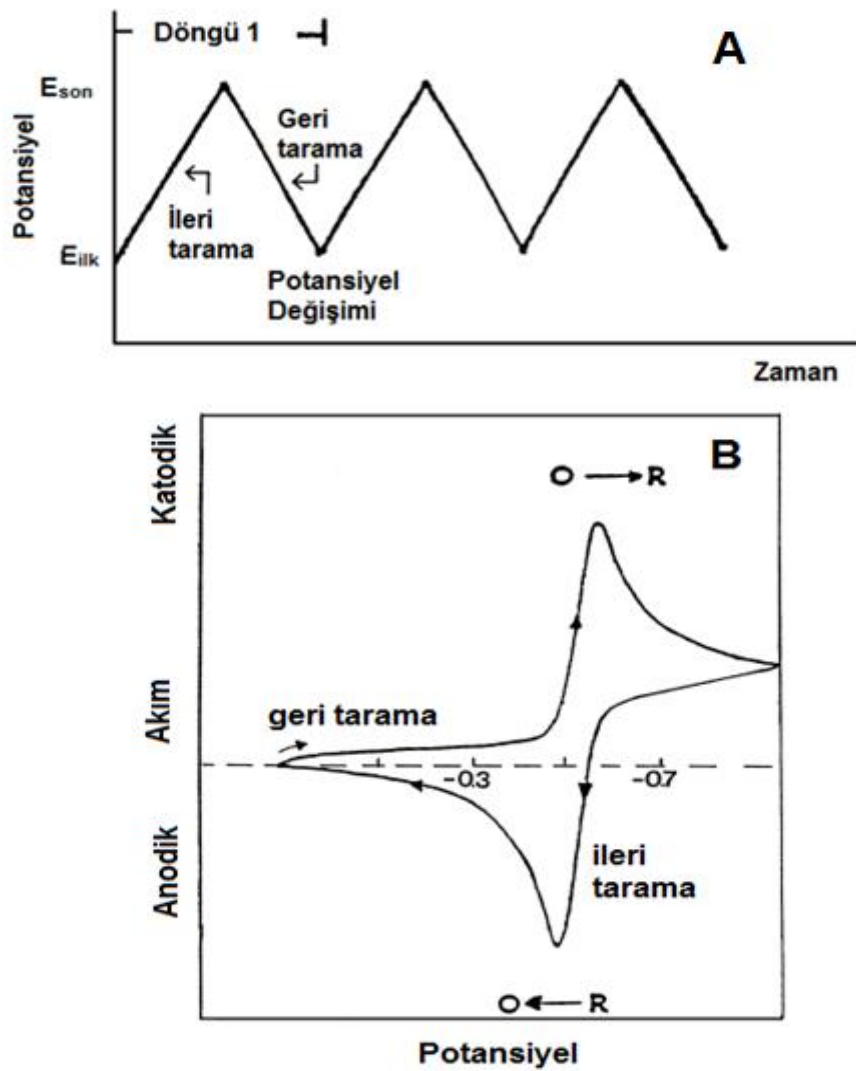
Boya uyarmalı güneş pillerinin verimini hesaplamak için bu parametreler önemlidir. Ayrıca bu güneş pillerinde oluşan iç direnç ve elektron transfer prosesi de verimi etkileyen diğer parametrelerdir [10,61].

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Deneysel yöntemler

3.1.1. Dönüşümlü Voltametri (CV)

Elektrokimyasal teknikler içinde en yaygın olarak kullanılan yöntem dönüşümlü voltametridir. Bu yöntemde, çalışma elektrodu yüzeyinde (karıştırılmayan, durgun çözeltide) potansiyel, zamanla doğrusal olarak değiştirilir. Potansiyelin zaman ile değişmesi tarama hızı olarak adlandırılır.



Şekil 3.1. (a) Dönüşümlü voltametri potansiyel taraması **(b)** Tipik bir dönüşümlü voltamogram

Şekil 3.1.(a) da uygulanan potansiyelin zamanla değişim grafiği ve tersinir redoks çiftinin tipik bir voltamogram gösterilmiştir. Şekil 3.1. (b) de görüldüğü gibi eğer potansiyel taraması E_{ilk} başlangıç potansiyeli ve E_{son} potansiyeli arasında yapılırsa bu metoda doğrusal taramalı voltametri (LSV), eğer E_{son} potansiyeline ulaştıktan sonra aynı tarama hızıyla ilk tarama yönüne göre ters yönde tarama yapılırsa dönüşümlü voltametri (CV) adı verilir [61]. Ters taramada potansiyel E_{ilk} 'de sonuçlanabileceği gibi farklı bir potansiyeline de götürülebilir. İleri taramada indirgenme olmuşsa ters taramada yükseltgenme meydana gelir. LSV analitik çalışmalar için uygun bir metottur. Fakat elektrot mekanizmalarının incelenmesinde, adsorpsiyon olayının araştırılmasında ve kinetik çalışmalarda CV tekniği daha çok kullanılır.

3.1.2. Potansiyel kontrollü kulometri (Potansiyostatik Kulometri)

Potansiyel kontrollü kulometri, bir reaksiyonda transfer edilen elektron sayısının doğrudan bulunabildiği önemli bir elektroanalitik metottur. Sabit-potansiyel kulometrisi olarak da adlandırılan bu yöntemde, çalışma elektrodunun potansiyeli indirgenme veya yükseltgenmenin gerçekleştiği potansiyeli geçecek şekilde tespit edilerek, belirli bir zaman aralığında bu sabit potansiyel uygulanır ve akım kaydedilir. Kısaca, numune veya çözücünde daha az reaktif olan iyonlar olaya dahil olmadan, analitin kantitatif olarak indirgenip yükseltgenmesi için çalışma elektrodunun potansiyeli (bu elektrotta analitik reaksiyon olur) sabit tutulan bir yöntemdir. Burada akım başlangıçta büyüktür; fakat analit çözeltide kalmadığı için hızla azalır ve sıfıra düşer. Bir başka deyişle, elektroliz sırasında akım sabit kalmış artık değişmiyor ise elektroliz işlemi tamamlanmış anlamına gelir [62,63].

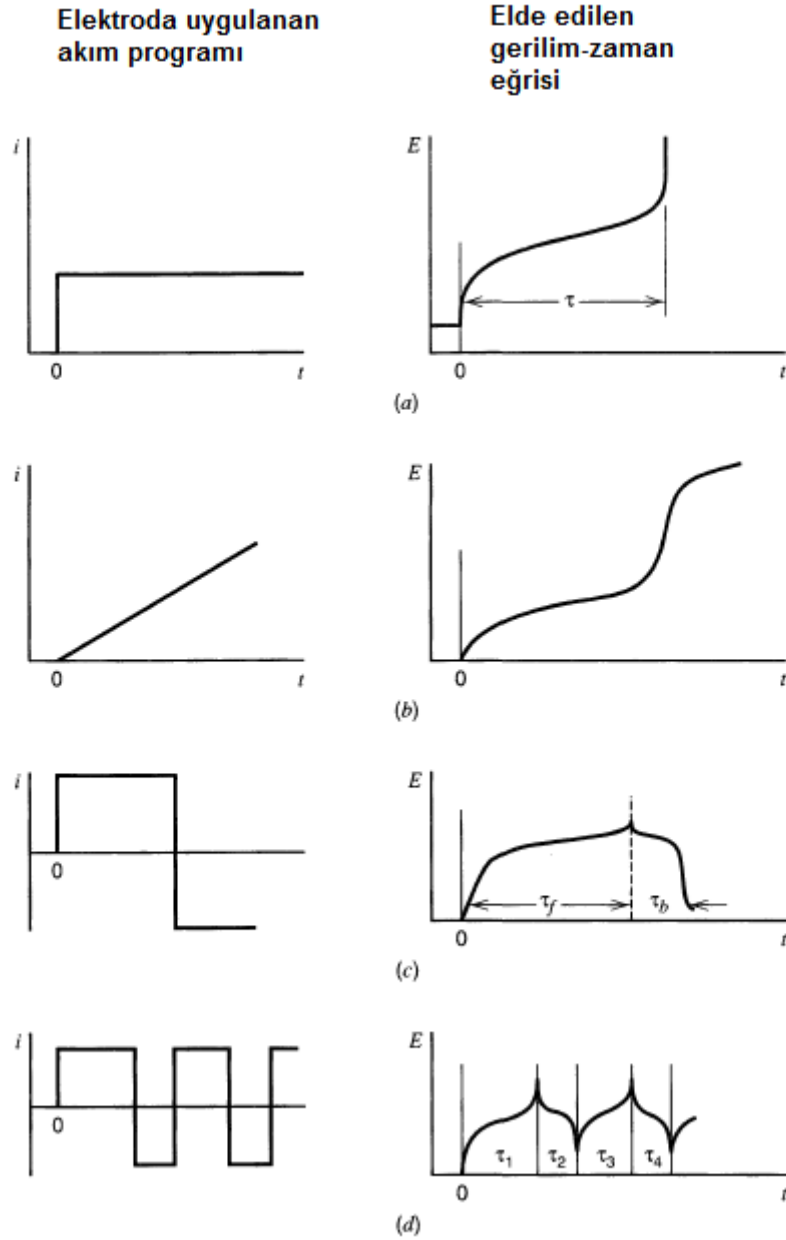
Potansiyel kontrollü kulometride çözelti tamamen elektroliz edilerek elektroliz için gerekli olan toplam yük hesaplanır. Bu yük kullanılarak Faraday eşitliğiyle elektroliz edilen madde miktarı veya elektrokimyasal olaya eşlik eden elektron sayısı tespit edilir. Ayrıca bu yöntem, elektrot reaksiyon mekanizmalarını çalışmak için de çok yaygın kullanılan bir tekniktir. Bu teknikle, elektrot alanına ve difüzyon katsayısı bilgilerine ihtiyaç duymadan bir elektrot reaksiyon için n-değerinin belirlenmesi hakkında bilgi edinilebilir [64]. Çizelge 3.1.' de literatürde potansiyel kontrollü kulometri yöntemiyle yapılmış bazı örnek çalışmalar yer almaktadır [64].

Çizelge 3.1. Tipik potansiyel kontrollü kulometri uygulamaları

Madde	Çalışma Elektrodu	Destek Elektrolit	Kontrol Potansiyeli (V vs. DKE)	Genel Reaksiyon
Li	Hg	0.1 M TBAP (CH ₃ CN)	-2.16	Li(I) → Li(Hg)
Cr	Pt	1 M H ₂ SO ₄	+0.50	Cr(VI) → Cr(III)
Fe	Pt	1 M H ₂ SO ₄	+0.20	Fe(III) → Fe(II)
Zn	Hg	2 M NH ₃ 1 M (NH ₄) ₃	-1.45	Zn(II) → Zn(Hg)
Te ²⁻	Hg	1 M NaOH Sitrat	-0.60	Te ²⁻ → Te
I ⁻	Pt	1 M H ₂ SO ₄	+0.70	2I ⁻ → I ₂
U	Hg	0.5 M H ₂ SO ₄	-0.325	U(VI) → U(IV)
Pu	Pt	1 M H ₂ SO ₄	+0.70	Pu(III) → Pu(IV)

3.1.3. Kronopotansiyometri (Sabit akımda Voltametri)

Kronopotansiyometri bir başka deyişle sabit akımda voltametri, çalışma elektrotuna bir akım sinyali uygulanarak referans elektrotundaki potansiyel değişiminin zamana bağlı olarak ölçüldüğü bir yöntemdir. Potansiyel değeri elektrot yüzeyinde bulunan elektro-aktif türlerin konsantrasyonuna bağlı olarak değişmektedir. Şekil 3.2. de farklı akım uygulamalarında zamana bağlı olarak potansiyel değerlerindeki değişimi gösteren grafikler yer almaktadır [64]. Bu yöntemle daha çok tepkime kinetiği ve nitel analizde yararlanılmaktadır. Ayrıca milisaniye mertebesinde ölçme yapabilen elektroanalitik bir tekniktir.



Şekil 3.2. Farklı akım uygulamalarında zamana karşı elde edilen potansiyel grafikleri (a) sabit akım, (b) akımın doğrusal artırılması, (c) akımın ters çevrildiği, (d) dönüşümlü kronopotansiyometri yöntemleri

3.1.4. Raman Spektroskopisi

Işık madde etkileşimi sonucu ışığı oluşturan fotonlar madde tarafından absorbe edilebilir, saçılabilir veya etkileşime girmeden yoluna devam edebilir. Raman spektroskopisi madde ışık etkileşimi sonucu saçılımın ölçüldüğü bir metottur. Bir

başka deyişle, moleküllerin şiddetli bir monokromatik ışık demeti ile etkileşmesi sonucu meydana gelen saçılmanın dedektör ile takip edildiği titreşim spektroskopisi yöntemlerinden birisidir. Raman spektroskopisi sistemi üç ana bileşenden oluşmaktadır; lazer kaynağı (ışık kaynağı olarak yüksek şiddette ışın sağlayabilmektedirler), numune ışınlama sistemi ve spektrometredir.

Raman ölçümleri analitin parmak izi bölgesine ait titreşim spektrumları hakkında bilgi verdiği için kolay analiz sağlar. Raman spektroskopisinde elde edilen sinyaller karakteristik olduklarından yaşayan dokuların analizini içeren çok karmaşık örneklerde bile kullanılabilen güçlü bir tekniktir [65]. Bu yöntem sulu ortam ölçümlerine olanak sağlamakla beraber daha çok nitel analiz amaçlı çalışmalarda tercih edilmektedir. Ancak bu yöntemle nicel analiz yapmak da mümkündür. Ayrıca analiz sırasında örneğe zarar vermemesi de bu tekniğin bir diğer avantajıdır.

Geniş uygulama alanına sahip bu teknik daha küçük, daha ucuz, kullanımı kolay ve daha fazla güvenilir sonuç elde etmek için gelişmeye devam etmektedir [65].

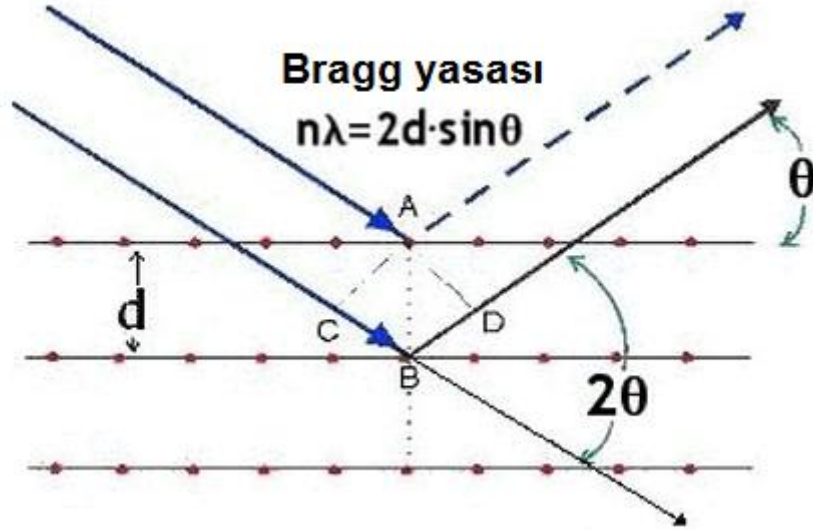
3.1.5. UV-vis-NIR spektroskopi

UV-vis-NIR spektroskopisi, maddenin ışığı absorplanmasının incelendiği bir yöntemdir. Bir başka deyişle, bir ışın demetinin bir örnekten geçtikten veya bir örnek tarafından yansıtıldıktan sonra ışının azalmasının ölçülmesidir. Işığın şiddetinin azalması örnek tarafından absorplamanın arttığı anlamına gelmektedir. Basitçe bir spektrofotometre cihazı ışık kaynağı, dalga boyu seçici ve detektörden oluşur. Ayrıca gelen ışığı toplamak, odaklamak, yansıtma, iki demete bölüp örnek üzerine belli bir şiddette göndermek için mercekler, aynalar, ışık bölücüleri, giriş ve çıkış aralıkları da olmalıdır. Örnek ise ışığı geçiren maddeden yapılmış örnek kaplarına (kuvars kap gibi) konularak ölçüm alınır. Cam kaplar 350 nm' nin altında kuvvetli absorpsiyon yaptıkları için tercih edilmemektedir. Bu yöntem, UV-Görünür ve yakın IR bölgede spektrofotometrik ölçümler genellikle çözeltideki moleküller veya inorganik iyon ve komplekslerin ölçümünde hem nitel hem de nicel analizde yaygın olarak kullanılmaktadır. Genellikle nitel analiz çalışmalarında saf maddelerin yapılarının incelenmesinde, yapıdaki fonksiyonel grupların belirlenmesinde kullanılırken, nicel analiz yöntemi ise saf maddenin ya da bir karışımdaki bileşenlerin derişimlerinin bulunmasında kullanılır. Bu sistemle ince filmlerin geçirgenliklerini

incelemekte mümkündür. İnce film üzerindeki ışımının şiddetinin azalması ölçülmesiyle filmin geçirgenliği hakkında bilgi edinilebilir.

3.1.6. X-ışınları kırınımı (XRD)

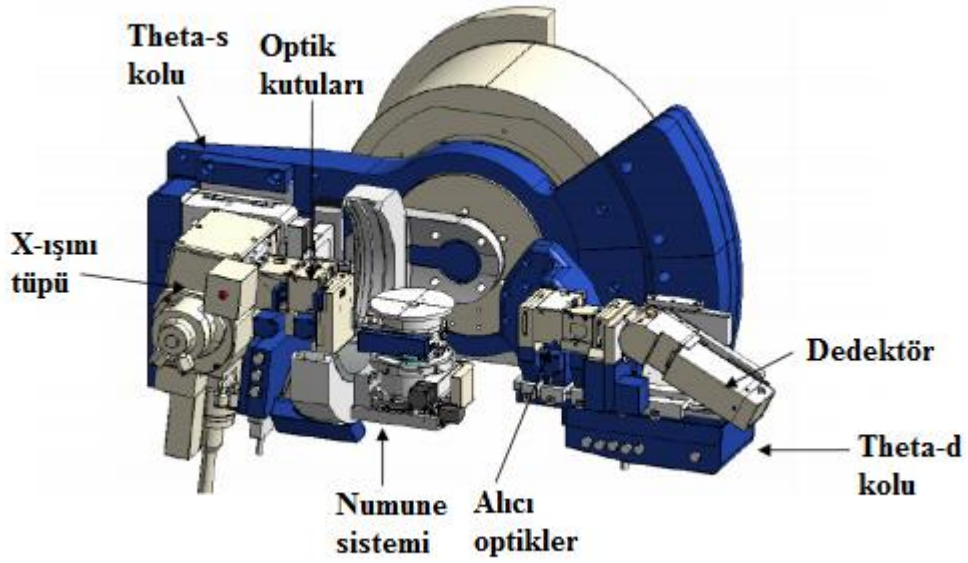
1893 yılında Alman fizikçi Wilhelm Röntgen tarafından X-ışınları bulunmuş ve doğası bilinmediği için “bilinmeyen ışık” olarak bu isim verilmiştir. 1913 yılında Lawrence Bragg X-ışınlarının kristal içindeki atomlar tarafından kırınımını anlatan Bragg yasasını açıklamıştır (Şekil 3.3).



Şekil 3.3. X-ışınları kırınımı, Bragg yasası

X-ışınları, elektrik ve manyetik alanların birbirlerine ve yayılma doğrultularına dik bir düzlem “Elektromanyetik” dalgadır. Bu nedenle elektromanyetik spektrumda yer alan tüm ışım şekilleriyle ve görünür ışıkla aynı özellikleri göstermektedir.

XRD yönteminde, θ geliş açısıyla numunenin üzerine gönderilen X-ışını kristal yüzeyine çarpar ve yine θ açısı ile yansır. Yansıyan x-ışınları dedektör tarafından durdurularak kaydedilir. Bu yansıyan ışınlar materyale özgü kırınım desenini oluştururlar. Şekil 3.4.’de X-ışınları kırınım cihazının temel bileşenleri gösterilmiştir.



Şekil 3.4. X-ışını kırınımı sistemi

XRD yöntemi, örneğe zarar vermeden kristal yapıları materyallerin yapısının incelenmesi amacıyla kullanılan analitik bir yöntemdir. Bu yöntemle maddenin kristal büyüklüğü hakkında bilgi edinmek mümkündür. Bunun için XRD görüntülerindeki maksimum pikin elde edildiği bölgeden Scherrer denklemi yardımıyla hesaplama yapılır. Kristal büyüklüklerinin hesaplanması için kullanılan Scherrer denklemi:

$$\beta = \frac{\lambda}{t \cos(\theta)}$$

β : X-ışını kırınımı sonucunda elde edilen pikin yarı yükseklikteki genişliği

t: kristal büyüklüğü

λ : kullanılan X-ışınının dalga boyu

θ : düzlemin gözlemlendiği Bragg açısıdır [66, 67].

Scherrer denklemi polikristal malzemelere uygulandığından K (1'den çok farklı değil) düzeltme faktörü formüle eklenmektedir ve Scherrer formülü:

$$\beta = \frac{K\lambda}{t \cos(\theta)}$$

şeklinde gösterilir.

3.1.7. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu, elektronları kullanarak örnek yüzeyinden yüksek çözünürlüklü görüntü alınmasını sağlayan sistemlerdir. SEM, çok küçük bir alana odaklanarak yüksek enerjili elektronlarla yüzeyin taranması prensibiyle çalışmaktadır. Örnek yüzeyinin üç boyutlu görüntülerinin belirlenmesinde son derece kullanışlı bir yöntemdir. Gerek ayırım gücü, gerek odak derinliği gerekse görüntü ve analizi birleştirebilme özelliği, taramalı elektron mikroskobunun kullanım alanını genişletmektedir.

Taramalı Elektron Mikroskobunda görüntü, yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların numune üzerine odaklanması, bu elektron demetinin numune yüzeyinde taratılması sırasında elektron ve numune atomları arasındaki etkilerin uygun algılayıcılarda toplanması ve sinyal güçlendiricilerinden geçirildikten sonra bir katot ışınları tüpünün ekranına aktarılmasıyla elde edilir.

3.2. Deneysel kısım

3.2.1. Kullanılan Cihazlar

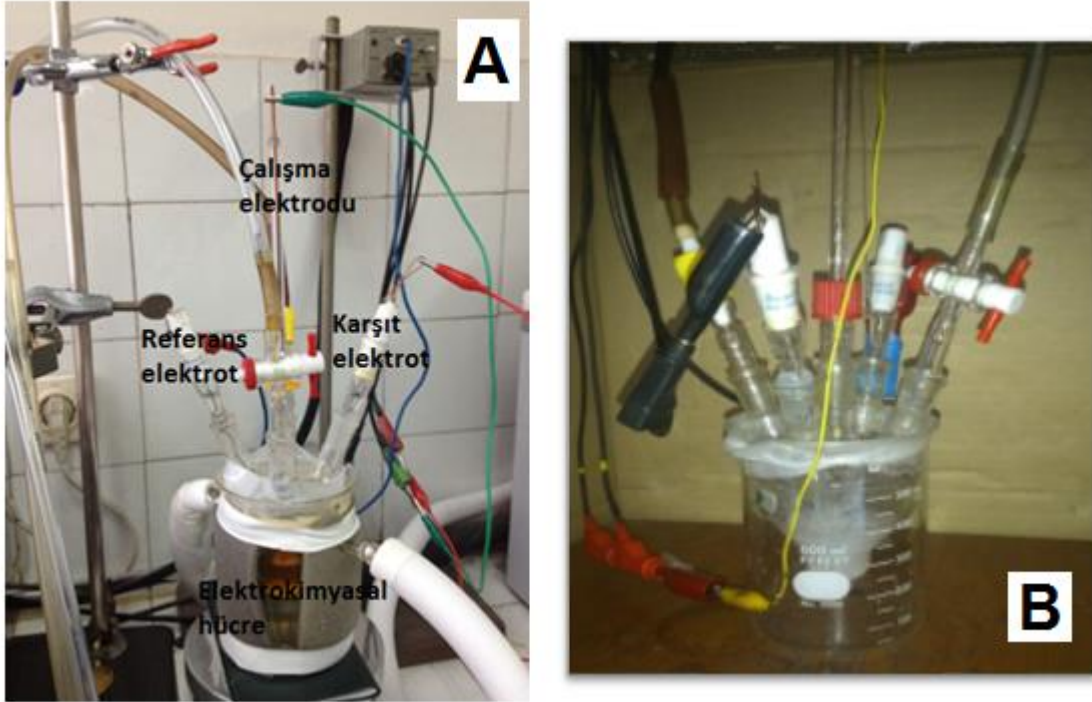
Bu çalışmada, TiO_x filmlerinin elektrokimyasal biriktirilmesi ve elektrokimyasal karakterizasyonu için Autolab PGSTAT100N cihazı kullanılmıştır. Öncelikle dönüşümlü voltametri yönteminden yararlanılarak hazırlanan çözeltinin elektrokimyasal davranışları incelenmiş ve uygun çalışma potansiyelleri belirlenmiştir. Elektrokimyasal biriktirme yöntemiyle elde edilen TiO_x filmlerinin kristal yapısı, çözelti derişimi, sıcaklık, pH ve biriktirme zamanı gibi parametreleri değiştirilerek optimize edilmeye çalışılmıştır. Boya uyarmalı güneş hücrelerinin kurulması için karşıt elektrodun hazırlanmasında kronopotansiyometri yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntem için ise CH Instrument 660B modeli kullanılmıştır. Elde

edilen TiO_x filmlerin kristal yapısını incelemek için XRD ölçümleri Rigaku marka D/Max-III C model cihaz ile CuK_α (λ=1.5418 Å) radyasyonu kullanılarak yapılmıştır. Tüm ölçümler oda sıcaklığında, 2θ=5°-80° aralığında 0.05 derece/dk tarama hızıyla gerçekleştirilmiştir. Raman Spektroskopisi (DeltaNU Examiner Raman Microscopy System 119) yardımıyla elde edilen filmlere ait farklı Ti-O bileşikleri için karakteristik Raman kaymaları gösterilmiştir. Taramalı elektron mikroskobu (SEM, Nova NANOSEM 50 FEI) ile filmlerin gözenek yapısı hakkında bilgi edinilmiş ve filmlerin geçirgenliği UV-vis NIR Perkin Elmer spektrofotometresi yardımıyla belirlenmiştir.

Boya uyarmalı güneş pili hücrelerinin verim karakterizasyon işlemleri ise LOT 1.5 AM ışık kaynağı kullanılarak Keithley 2400 I-V ölçüm sistemiyle gerçekleştirilmiştir.

3.2.2. Elektrokimyasal hücre ve elektrotlar

Elektrokimyasal deneyler rodajlı beş girişli hücrede argon gazı varlığında gerçekleştirilmiştir. Bu girişlerden üçü elektrotlar için (karşıt, çalışma ve referans), diğer ikisi gaz girişi ve gaz çıkışıdır (Şekil 3.5). Çalışma elektrodu olarak flor katkılı kalay oksit (FTO) veya indiyum kalay oksit (ITO) cam ve PET elektrot malzemeleri kullanılmıştır. Karşıt elektrot olarak Pt tel ve grafit elektrot, referans elektrot olarak ise Ag/AgCl (doygun) ve doygun kalomel elektrotlar (SCE) kullanılmıştır.



Şekil 3.5. A)Sabit sıcaklık kontrollü elektrokimyasal hücre **B)**Oda koşullarında kullanılan elektrokimyasal hücre

3.2.3. Elektrokimyasal hücrenin hazırlanması

TiO_x filmlerinin elektrokimyasal sentezi %99.9 HPLC saflıkta asetonitril çözeltisi (Sigma-Aldrich) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Elektrokimyasal hücre kullanılmadan önce 1 gece asidik dikromatlı yıkama çözeltisinde bekletildikten sonra saf suyla 2-3 kere çalkalanıp saf su içinde bir gün bekletilmiştir. Elektrokimyasal çalışmalar susuz ortamda gerçekleştirileceği için elektrokimyasal hücre ilk önce etüvde kurutulmuştur. Ardından elektrokimyasal hücre vakum altında azot geçirilerek ısıtılarak kurutulmuştur.

TiO_x filmlerinin hazırlanmasında başlangıç maddesi olarak belirlenen TiOSO₄.H₂SO₄.8H₂O (Fischer Scientific Company), C₄K₂O₉Ti.2H₂O (≥90 Ti Sigma-Aldrich) ve Titanyum (IV) etoksi (Sigma-Aldrich) katı maddeleri tartılarak hücreye konulmuştur. Ortam pH sı için Tetrabutylamonyum hidroksit (%40 sulu çözelti TBA-OH - Aldrich), Hidrojen peroksit (%30 sulu çözelti H₂O₂ - Riedel-de Haën) ve Metansülfonik asit (%99.9 CH₃SO₃H - Sigma-Aldrich) çözeltileri mikropipet yardımıyla hücreye aktarılmıştır. En son olarak cam pipet kullanılarak asetonitril çözeltisi ilave edilmiş ve elektrokimyasal hücrenin rodajlı beş girişi kapatılarak 1

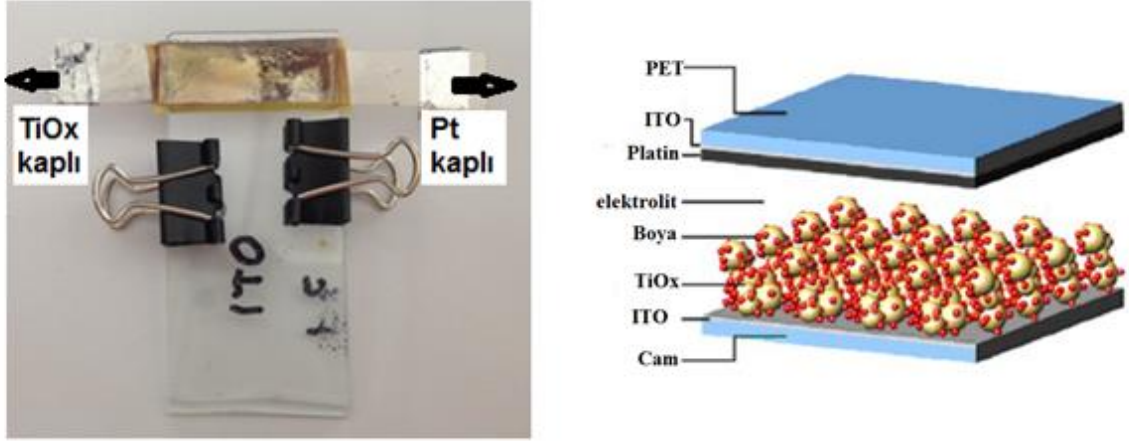
gece manyetik karıştırıcıda bırakılmıştır. Elektrokimyasal çalışmalara başlamadan hemen önce destek elektrot olarak tetrabutilamonyum perklorat-TBAP (99%, Acros) ilave edilerek elektrotlar yerleştirilmiştir. Tüm elektrokimyasal çalışmalar da inert ortam sağlamak veya ortamdaki oksijeni uzaklaştırmak için %99.99 saflıkta argon gazı (LINDE) hücrenin gaz girişine bağlanmıştır ve böylece elektrokimyasal hücre hazır hale getirilmiştir.

3.2.4. Kimyasallar-çözücü ve destek elektrolit

Bu çalışmada da susuz ortam çözücüsü olarak %99.9 HPLC saflıkta asetonitril (Sigma-Aldrich) kullanılmıştır. TiO_x filmlerini hazırlamak için başlangıç maddesi olarak $TiOSO_4 \cdot H_2SO_4 \cdot 8H_2O$ ve $C_4K_2O_9Ti \cdot 2H_2O$ ortam pH sı için TBA-OH, H_2O_2 ve metansülfonik asit, destek elektrolit olarak ise tetrabutilamonyum perklorat varlığında elde edilmiştir. İntert atmosfer sağlamak amacıyla çalışmalarda %99.99 saflıkta (LINDE) argon gazı (Ar) kullanılmıştır. Boya maddeli güneş pili hücrelerinin kurulmasında karşıt elektrodun platin kaplanmasında H_2PtCl_6 çözeltisi, boyar madde olarak Eosin y (Fischer Scientific Company), elektrolit çözeltisi ise I^-/I_3^- (tetrametilamonyumiyodür ve I_2 Acros kullanılarak hazırlanmıştır) dir.

3.2.5. Boya uyarmalı güneş pili hücrelerinin oluşturulması

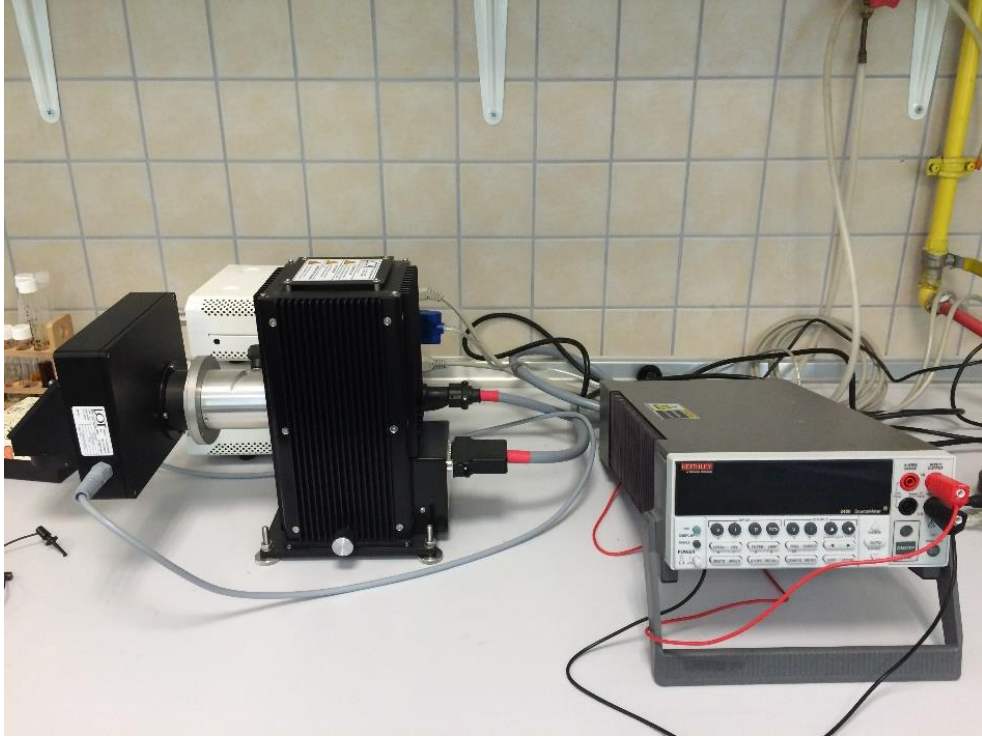
Bu çalışmada, boya uyarmalı güneş pili hücresi Şekil 3.6.' da görüldüğü gibi sandviç model olarak adlandırılan hücre şeklinde kurulmaya çalışılmıştır. Karakterizasyon işlemleri tamamlanan TiO_x filmleri eosin y boyar maddesi içinde 12 saat bekletilmiştir. Kurutulan film ve karşıt elektrot olarak platin kaplanan elektrot karşılıklı gelecek şekilde arasında I_3^-/I^- çözeltisi kullanılarak sandviç güneş hücresi hazırlanmış ve verim ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.6.' da hazırlanan boyalı güneş hücresi ve bu hücrenin temel yapısı yer almaktadır.



Şekil 3.6. Hazırlanan boya uyarmalı güneş pili hücresi ve şematik gösterimi

3.2.6. Boya uyarmalı güneş pili hücrelerinin verim karakterizasyonları

Hazırlanan boya maddeli güneşli pili hücrelerinin verimi 1.5 A.M ışık kaynağı içeren LOT marka güneş simülatör ve Keithley 2400 kaynak ölçüm cihazı kullanılarak belirlenmiştir (Şekil 3.7).



Şekil 3.7. LOT 1.5 AM ışık kaynağı ve Keithley 2400 I-V ölçüm cihazı

Oluşturulan hücrelerin, açık devre potansiyeli (V_{oc}), kısa devre akım yoğunluğu (I_{sc}), I_{max} ve V_{max} parametrelerine göre hesaplanabilen maksimum güç (P_{max}) gibi önemli elektriksel parametreleri hesaplanmıştır.

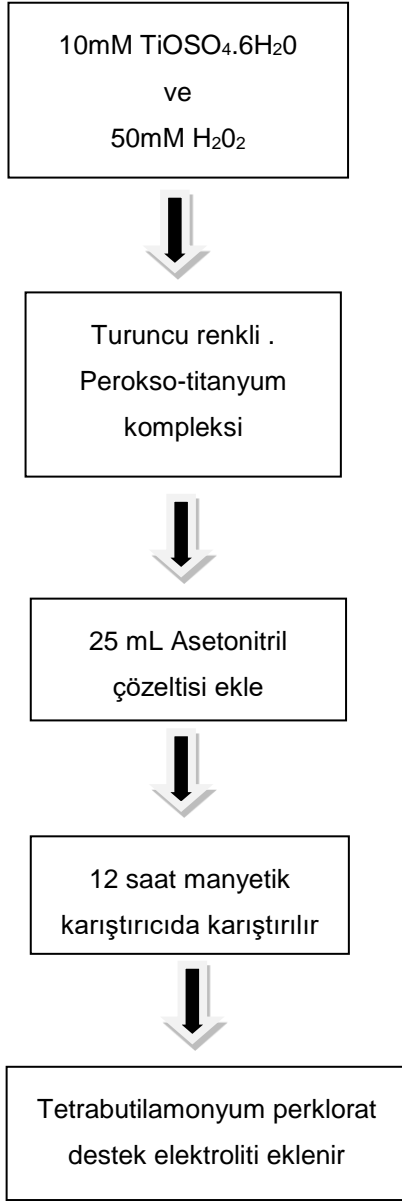
4. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu tez kapsamında, öncelikle dönüşümlü voltametri yönteminden yararlanılarak hazırlanan çözeltilerin elektrokimyasal davranışları incelenmiş ve uygun çalışma potansiyelleri belirlenmiştir. Elektrokimyasal biriktirme yöntemiyle elde edilen TiO_x filmlerinin kristal yapısı, çözelti derişimi, sıcaklık, pH ve biriktirme zamanı gibi parametreleri değiştirilerek optimize edilmeye çalışılmıştır. ITO (PET ve cam) ve FTO elektrodu üzerinde biriktirilen TiO_x filmlerinin yapısı SEM, Raman, XRD ve UV-vis spektrofotometresi cihazları yardımıyla karakterize edilmiştir. Yarı iletken özelliğe sahip olan TiO_x veya TiO_x-TiO_2 ikili tabakası elde edilmesiyle oluşturulan boya uyarmalı güneş hücrelerinin fotoakım yoğunluğu ölçülerek fotovoltaiik davranışları incelenmiştir.

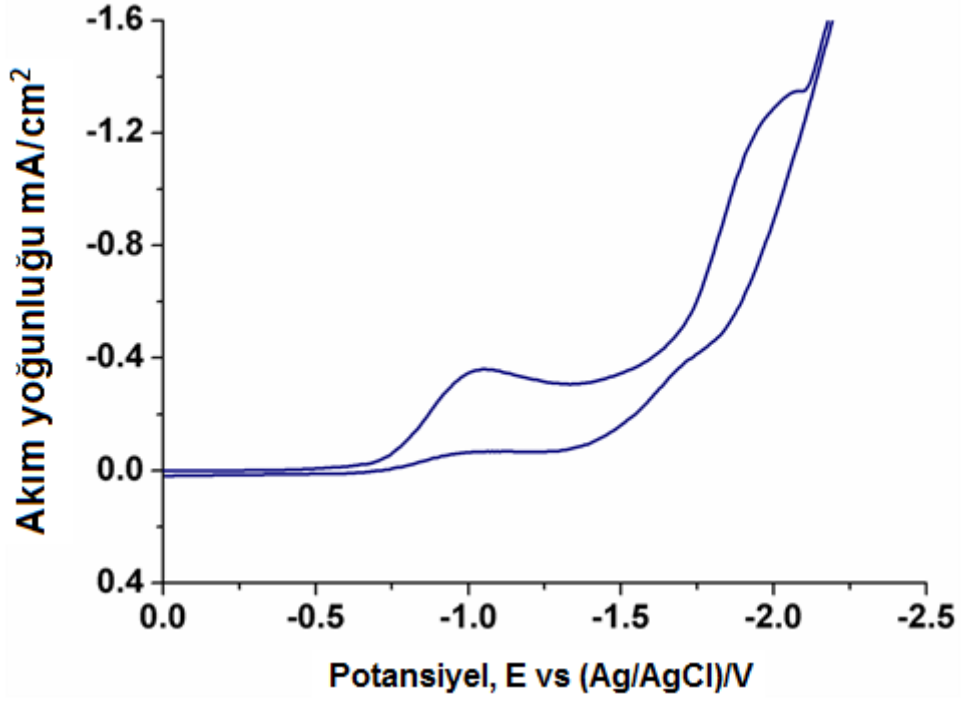
4.1. Perokso-titanyum çözeltisinde ITO elektrot yüzeyinde TiO_x elde edilmesi ve karakterizasyonu

Genellikle yapılan çalışmalarda, farklı kristalin formlarda TiO_2 (anataz, rutil ve brokit), titanyum bileşikleri içeren sulu çözeltilerden elektrokimyasal yöntemle titanyum hidroksi hidrat bileşimini elde ederek termal proses yardımıyla yüksek sıcaklıklarda dönüştürülmüştür [68-70].

Bu çalışmada, Magnéli faz titanyum oksit filmleri asetonitril içerisinde doymun perokso-titanyum çözeltisinde ITO cam elektrot yüzeyinde katodik elektrokimyasal biriktirme yöntemiyle termal işleme gerek duymadan elde edilmiştir. Elektrokimyasal olarak biriktirilen kahverengi bu yarı iletken filmler TiO_2 ile karşılaştırıldığında yapılarında oksijen boşlukları vardır. Bunun nedeni ise asetonitril çözeltisinde su yetersizliğinden kaynaklanmaktadır. Toz halinde $TiOSO_4$ bileşimi H_2O_2 varlığında asetonitril çözeltisinde turuncu renkli perokso-titanyum kompleksi halinde az çözünmektedir. Çözünme problemi nedeniyle farklı derişimlerde H_2O_2 (25mM, 50mM ve 100mM) çözeltisiyle denemeler yapılmıştır. En iyi homojen film 10 mM $TiOSO_4$ ve 50 mM H_2O_2 asetonitril çözeltisinde elde edilmiştir. Şekil 4.1 de elde edilen turuncu renkli perokso-titanyum kompleks çözeltisi ve elde edilmiş prosedürü yer almaktadır. Farklı sıcaklık deneme çalışmaları da bu derişimlerde gerçekleştirilmiştir [71].



Şekil 4.1. Turuncu renkli perokso-titanyum kompleks çözeltisi hazırlanması



Şekil 4.2. 0,1 M TBAP - Asetonitril içeren perokso-titanyum çözeltisinde katodik bölgede, plastik ITO elektrot yüzeyinde alınan dönüşümlü voltamogram (50 mV/s tarama hızı)

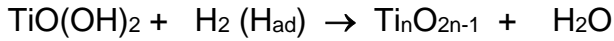
Perokso-titanyum kompleks çözeltisinde ITO elektrodunun davranışını gözlemlemek ve çalışma potansiyeline karar vermek için ilk önce Dönüşümlü Voltametri yönteminden yararlanılmıştır. Şekil 4.2' de asetonitril de çözülmüş perokso-titanyum çözeltisinde ITO elektrot yüzeyinde elde edilen dönüşümlü voltamogram (CV) yer almaktadır. Elde edilen CV' de perokso-titanyum çözeltisine ait karakteristik indirgenme pikleri gözlenmiştir. -1.2 V potansiyel değerinde H_2O_2 molekülünün indirgendiği tahmin edilmektedir. -1.5 V ve -2.0 V arasında ise indirgenme akımındaki belirgin bir artış az miktarda H_2 gazı açığa çıkmasıyla oluşmaktadır. ITO elektrot yüzeyinde artan H_2O_2 ve H_2O indirgenerek OH^- iyonu ve H_2 gazının çıkmasına neden olmaktadır:



Aşağıda reaksiyonda da belirtildiği gibi perokso-titanyum ayrıca susuz titanil hidroksi bileşiğine dönüşmektedir ve titanilhidroksi asetonitril çözeltisinde elektroliz sırasında ITO elektrot yüzeyinde birirmektedir:



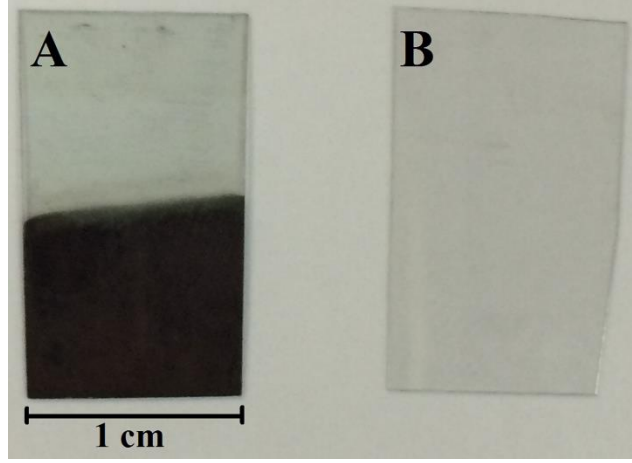
Aynı zamanda 25 °C' de elektrot yüzeyinde biriken titanilhidroksi filminin yapısındaki Ti(IV)' ün Ti(III)' e, -1.2 V potansiyelinin ötesinde oluşan adsorbe H ile kısmi olarak indirgenmesi sözkonusudur. Sonuçta elektriksel olarak iletken $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ filmleri aşağıda reaksiyonda da gösterildiği gibi ITO elektrot yüzeyinde biriktirilmiştir:



Elektrokimyasal biriktirme işlemi -1.2 V potansiyelinin ötesinde oluşan H_2 gazı ve (H_{ad}) kontrolü için farklı katodik potansiyel (-1.2V, -1.5V ve -1.7 V) değerlerinde gerçekleştirilmiştir. Elde edilen $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ filmlerinin ITO elektrot yüzeyinde uygulanan sabit elektroliz yüküne bağlı olarak 12-14 μm arasında farklı kalınlıklarda büyüdüğü gözlenmiştir.

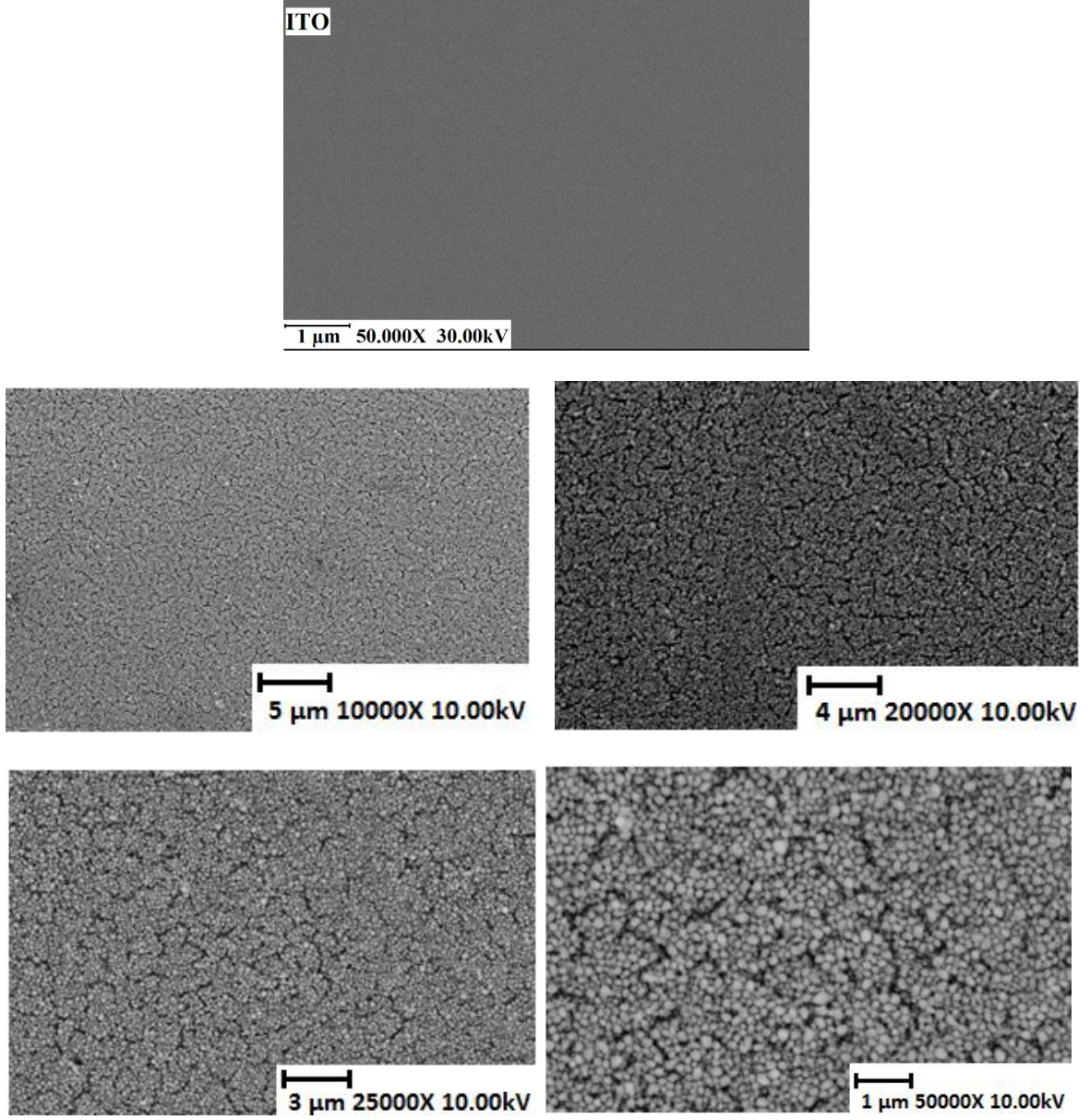
4.1.1. Perokso-titanyum çözeltisinde elektrokimyasal yöntemle ITO elektrot yüzeyinde elde edilen TiO_x ince filmlerinin kristalografik ve morfolojik analizleri

Perokso-titanyum çözeltisinde optimum koşullar belirlenerek elde edilen TiO_x filminin görüntüsü Şekil 4.3' de yer almaktadır. Fotoğrafta da görüldüğü gibi kahverengi renkte ve geçirgen olan bu film aynı zamanda iletkenidir.



Şekil 4.3. (A) TiO_x biriktirilmiş plastik ITO ve (B) Kaplanmamış plastik ITO' nun fotoğrafı

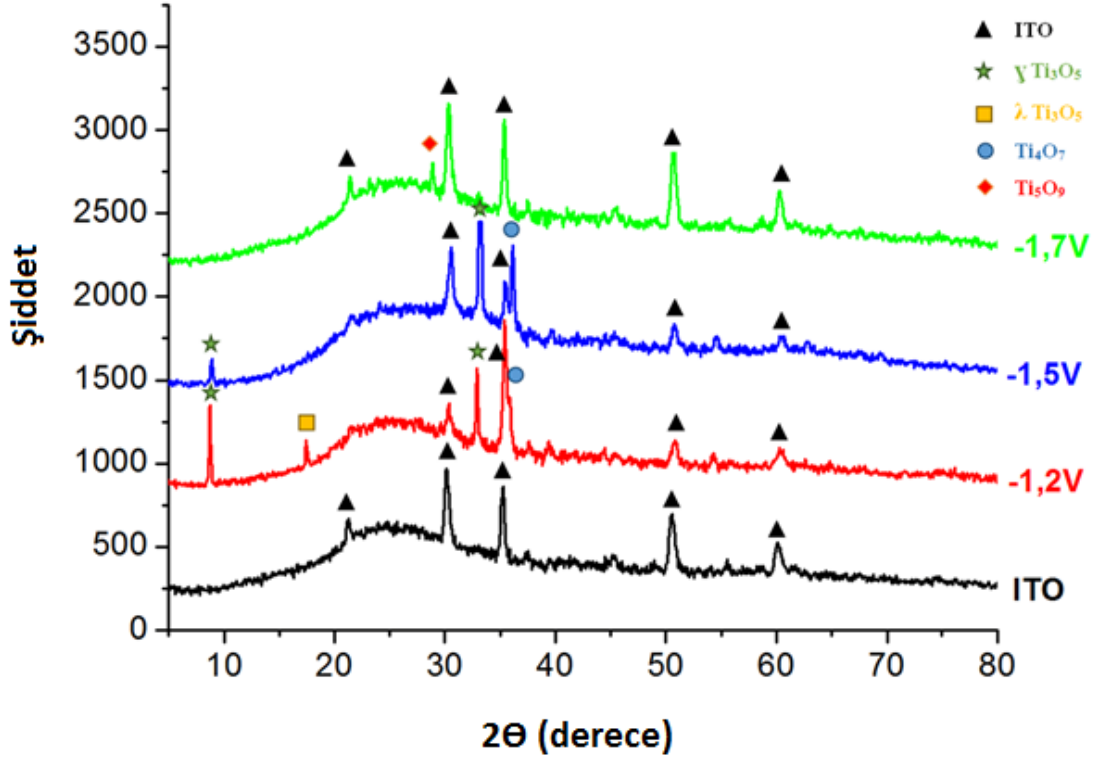
ITO elektrot yüzeyinde elde edilen Ti_nO_{2n-1} filmlerinin yapılarını incelemek için elektroliz işleminden önce ve sonra ITO elektrotlarının SEM görüntüleri alınmıştır (Şekil 4.4.). SEM görüntüsünden de anlaşılacağı gibi kaplanan film gözenekli yapıdadır. Bu görüntüye daha dikkatli bakıldığında ise küçük kristalin kümelerinin olduğu gözlenmektedir.



Şekil 4.4. Kaplanmamış ve 0,1 M TBAP - Asetonitril içeren perokso-titanyum çözeltisinde -1.7 V katodik değerinde TiO_x biriktirilmiş ITO elektrot yüzeylerinin SEM görüntüleri

Perokso-titanyum çözeltisinde elde edilen TiO_x filmlerinin kristalin yapısını daha iyi incelemek için XRD ölçümleri alınmıştır. İlk önce oda sıcaklığında ($\sim 25^\circ C$) farklı potansiyel değerlerinde (-1.2 V, -1.5 V ve -1.7 V) cam ITO elektrot yüzeyinde elde edilen filmlerin XRD analizleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.5' de yer alan XRD grafiğinde katodik yönde uygulanan elektrokimyasal biriktirme potansiyeline bağlı olarak farklı kristalin yapıda (γTi_3O_5 , λTi_3O_5 , Ti_4O_7 , Ti_5O_9) elde edildiği gözlenmektedir. γTi_3O_5 (Ti_3O_5 'in düşük sıcaklık formu), λTi_3O_5 , ve Ti_4O_7 , Magnéli

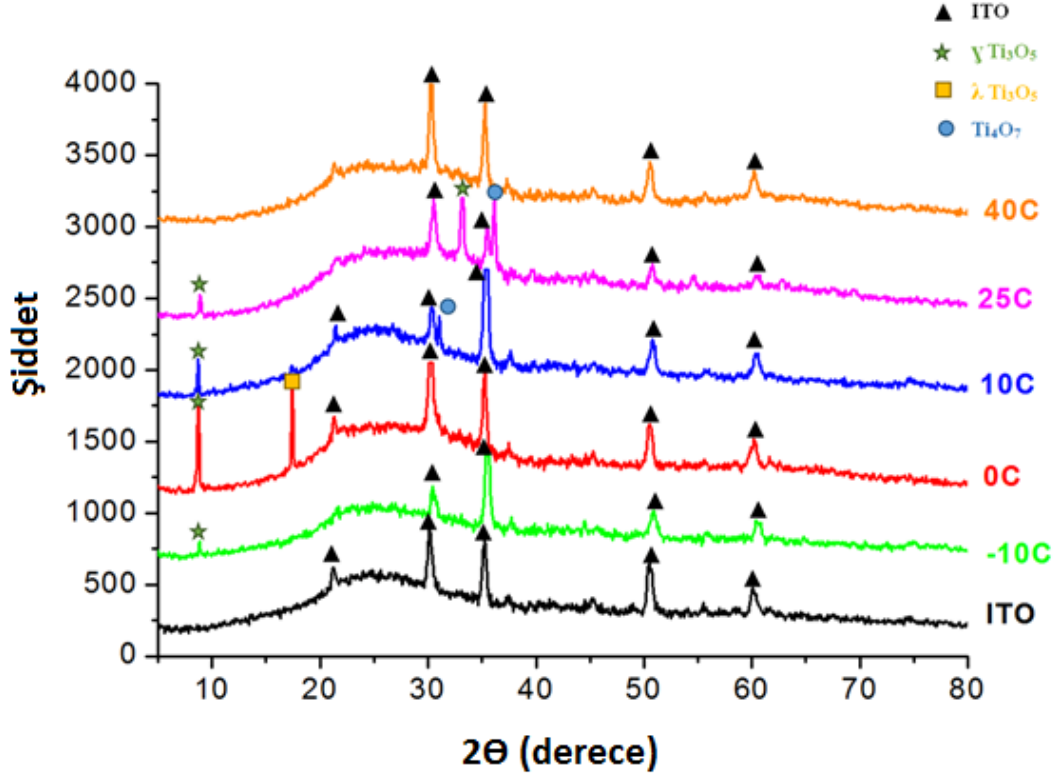
fazının iletken formlarıdır [70-72]. Şekil 4.5' de yer alan XRD grafiğinde gözlenen $\gamma\text{Ti}_3\text{O}_5$ bileşiğine ait pikler 9.38° ve 33.6° , $\lambda\text{Ti}_3\text{O}_5$ bileşiğine ait pik 17.45° , Ti_4O_7 bileşiğine ait pik 36.24° ve Ti_5O_9 bileşiğine ait pik ise 29.02° lik 2θ açılarında gözlenmiştir [72]. EK 2' de Magnéli faz bileşiklerine ait 2θ açıları ve hkl indeksleri ayrıntılı olarak verilmiştir. Ayrıca EK 4' de Magnéli faz bileşiklerine ait yapı parametreleri yer almaktadır.



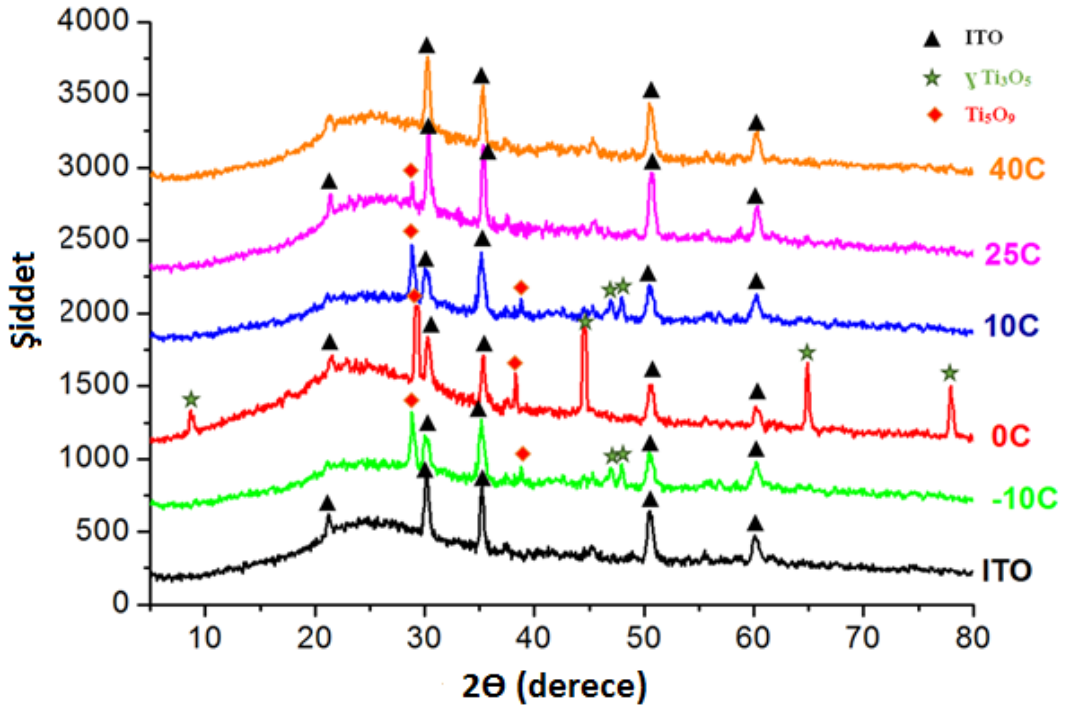
Şekil 4.5. Perokso-titanyum çözeltisinde cam ITO elektrot yüzeyinde farklı potansiyel değerlerinde ($\sim 25^\circ\text{C}$ de) elektrokimyasal olarak biriktirilen TiO_x ince filmlerinin kristal oluşumlarının XRD grafiği

Elde edilen TiO_x filmlerinin oluşumuna sıcaklığın etkisini araştırmak amaçlı sabit sıcaklık kontrollü elektrokimyasal hücrede farklı sıcaklıklarda cam elektrot yüzeyinde elektrokimyasal biriktirme işlemi gerçekleştirilmiştir. -1.5 V ve -1.7 V katodik potansiyel değerlerinde -10°C , 0°C , 10°C , 25°C ve 40°C de sıcaklıklarda gerçekleştirilmiş olan çalışmadan elde edilen TiO_x filmlerine ait XRD grafikleri Şekil 4.6 ve Şekil 4.7' de yer almaktadır. -1.5 V katodik potansiyel değerinde sıcaklığa bağlı olarak $\gamma\text{Ti}_3\text{O}_5$ (9.38° ve 33.6°), $\lambda\text{Ti}_3\text{O}_5$ (17.45°) ve Ti_4O_7 (31.74° ve 36.24°)

Magnéli faz bileşikleri gözlenmiştir. -1.7 V katodik potansiyel değerinde yapılan çalışmada ise sadece $\gamma\text{Ti}_3\text{O}_5$ (9.38° , 43.00° , 47.8° , 64.14° ve 77.95°) ve Ti_5O_9 (29.02° ve 38.10°) formlarına ait pikler yer almaktadır. Ti_3O_5 bileşiğinin düşük sıcaklık formu olan $\gamma\text{Ti}_3\text{O}_5$ bileşiğiyle beraber Magnéli faz bileşiklerinin diğer formlarına ait pikler her iki potansiyel değerinde (-1.5 V ve -1.7 V) de 40°C de yapılan çalışmalarda gözlenmemiştir.



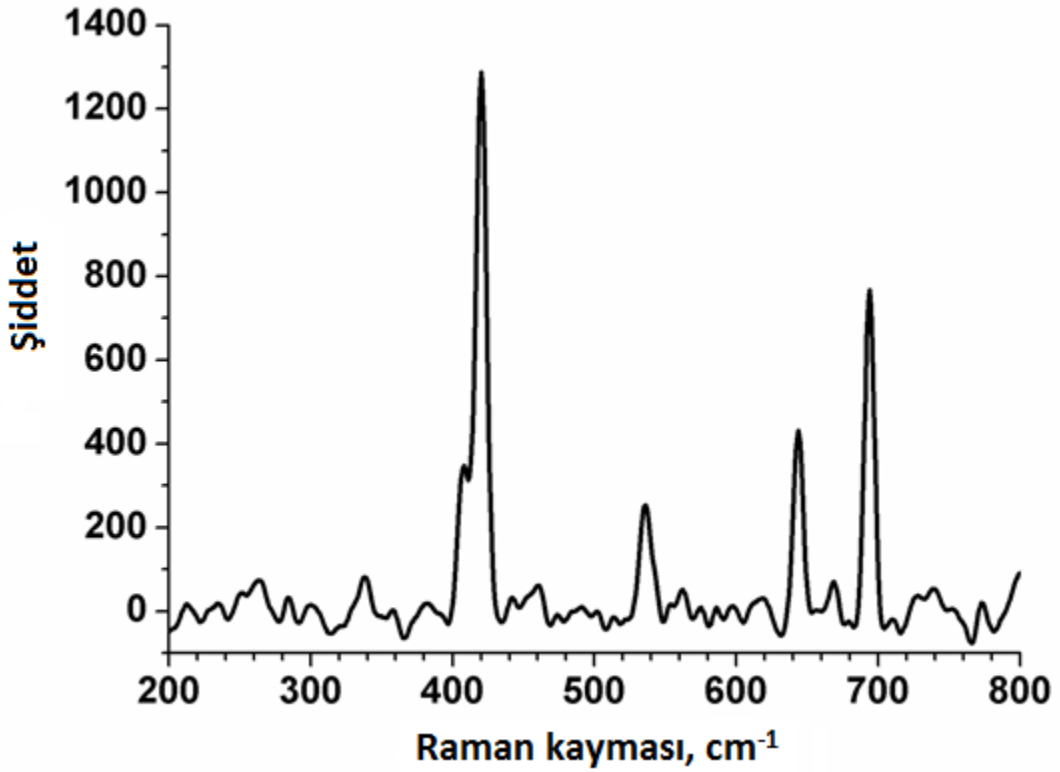
Şekil 4.6. -1.5 V katodik potansiyelde perokso-titanyum çözeltisinde cam ITO elektrot yüzeyinde farklı sıcaklık değerlerinde elektrokimyasal olarak biriktirilen TiO_x ince filmlerinin kristal oluşumlarının XRD grafiği



Şekil 4.7. -1.7 V katodik potansiyelde perokso-titanyum çözeltisinde cam ITO elektrot yüzeyinde farklı sıcaklık değerlerinde elektrokimyasal olarak biriktirilen TiO_x ince filmlerinin kristal oluşumlarının XRD grafiği

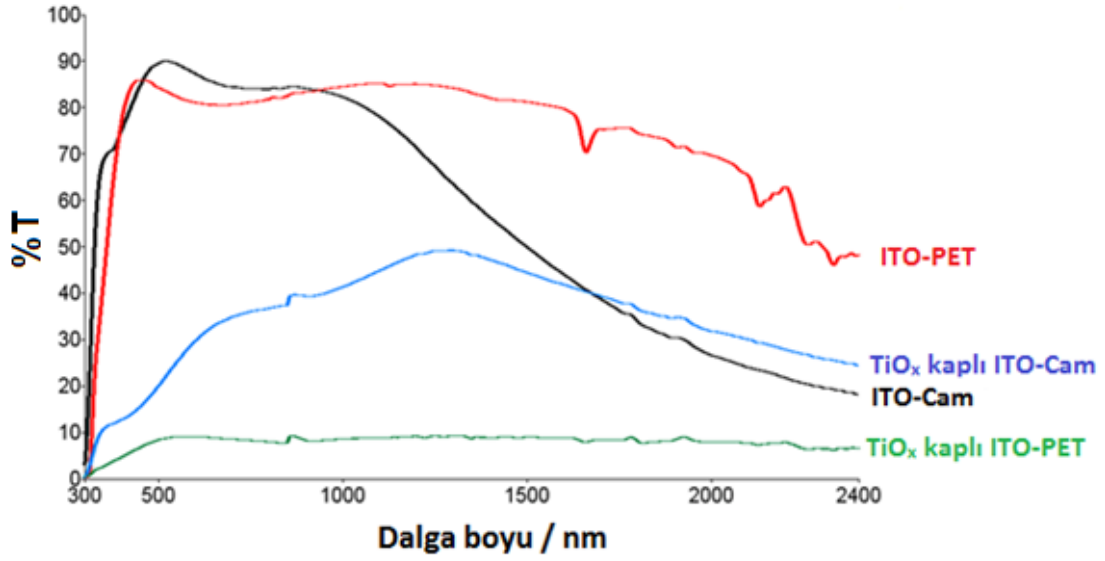
Farklı sıcaklık ve potansiyel değerinde elde edilen TiO_x filmlerinin XRD grafiklerinde TiO_2 ' nin anataz ve rutil formlarına ait hiçbir pik gözlenmemiştir. (Ek 3' de farklı formlarda TiO_2 bileşiklerinin XRD grafikleri yer almaktadır).

XRD sonuçlarından Scherrer formülü yardımıyla elde edilen TiO_x filmlerinin kristal büyüklüğü hakkında hesaplamalar yapılabilmektedir. Buna bağlı olarak ITO elektrot yüzeyinde elde edilen Ti_nO_{2n-1} filmlerinin yapısında bulunan Ti_3O_5 , Ti_4O_7 , Ti_5O_9 kristallerinin tane büyüklüğü Magnéli fazların kristalin formuna bağlı olarak 0.47 nm ile 1.44 nm arasında değiştiği hesaplanma sonucunda bulunmuştur.



Şekil 4.8. Perokso-titanyum çözeltisinde cam ITO elektrot yüzeyinde elektrokimyasal olarak biriktirilen TiO_x ince filminin Raman spektrumu

Raman spektroskopisi, farklı Ti-O bileşikleri için karakteristik farklı Raman kaymaları göstermekte, oksijen eksiklikleri ve katkılanmalar için yararlı bilgiler vermektedir. Bu amaçla, Şekil 4.8' de -1.7 V katodik potansiyel değerinde elde edilen TiO_x filminin Raman spektrumu yer almaktadır. Spektrumda yer alan 420 cm^{-1} , 534 cm^{-1} ve 640 cm^{-1} kayma değerlerindeki pikler sırasıyla O-Ti-O bükülme, O-Ti-O aksiyel gerilme ve O-Ti-O ekvatorial gerilme aittir [68].

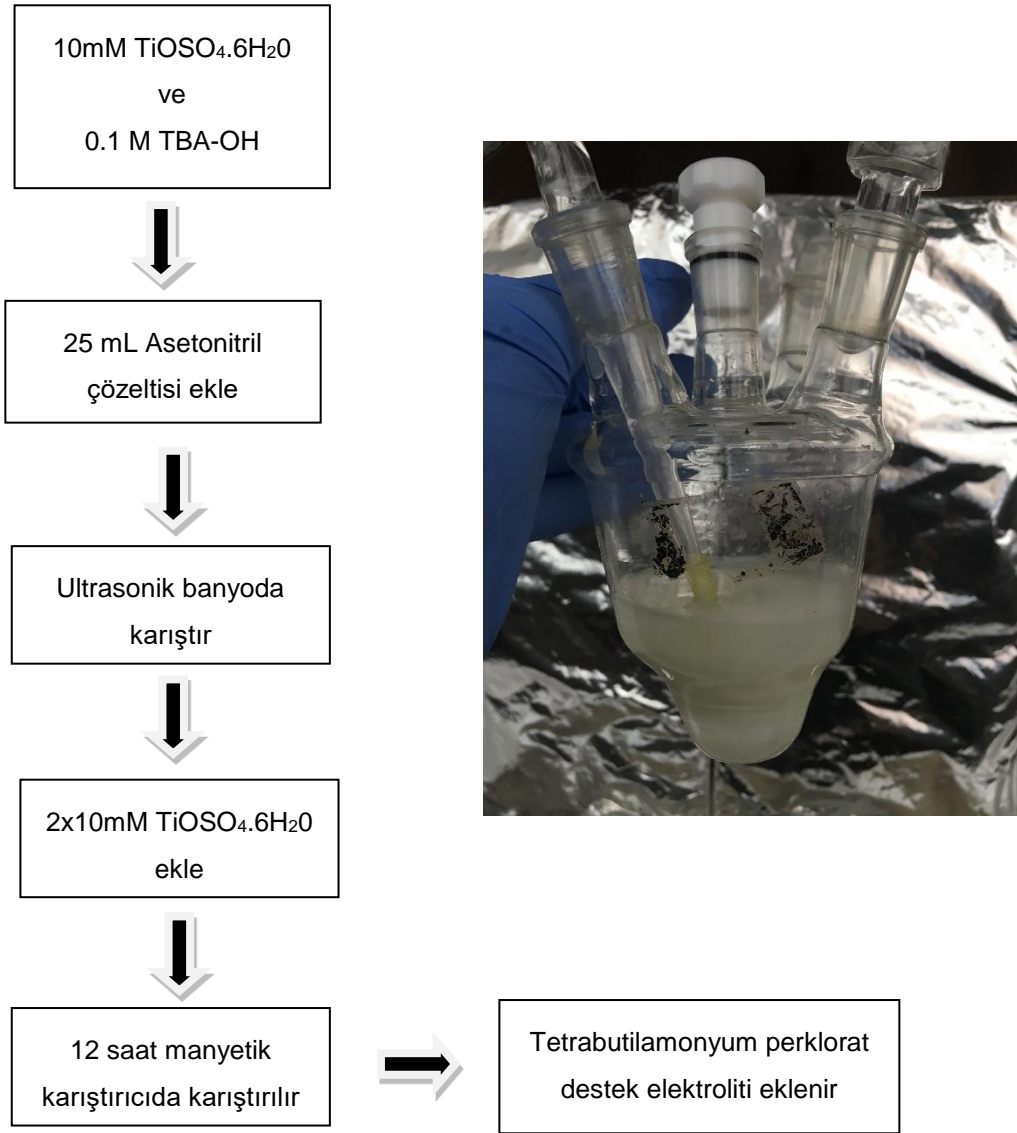


Şekil 4.9. Kaplanmamış ve TiO_x biriktirilmiş cam-plastik ITO elektrotlarının Uv-vis NIR spektrumları

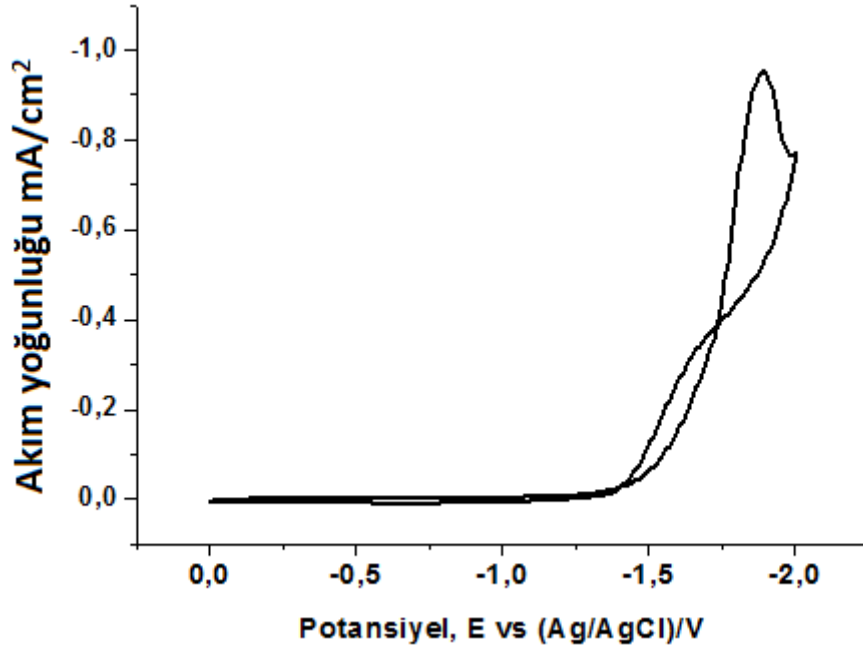
Ticari olarak satılan Magnéli faz bileşiklerinde çoğunlukla Ti_4O_7 formundan ve az miktar da Ti_5O_9 formundan bulunmaktadır ve bu bileşiklerin 250-700nm arasındaki tüm ışığı absorpladığı gösterilmiştir [74]. ITO cam ve PET elektrotlarının yüzeylerine biriktirilen TiO_x filmlerinin geçirgenliklerini azalttığı Şekil 4.9’ da gözükmektedir. Ancak TiO_x filmleri UV bölgede (300-400 nm) TiO_2 ile benzer absorpsiyon göstermektedir.

4.2. Bazik titanil-sülfat çözeltisinde ITO elektrot yüzeyinde TiO_x elde edilmesi ve karakterizasyonu

Perokso-titanyum çözeltilerinin 2 günden fazla süre kararlı olmamasından dolayı farklı titanyum içeren çözeltilerden Magnéli faz bileşikleri elde edilmeye çalışılmıştır. Bu amaçla bazik ortamda hazırlanan titanil-sülfat çözeltisi kullanılmıştır. Bu çözeltinin hazırlanması Şekil 4.10’ da ayrıntılı anlatılmıştır.

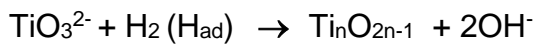
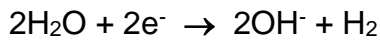


Şekil 4.10. Bazik titanil-sülfat çözeltisinin hazırlanması



Şekil 4.11. 0,1 M TBAP-Asetonitril içeren bazik titanil-sülfat çözeltisinde katodik bölgede, plastik ITO elektrot yüzeyinde alınan dönüşümlü voltamogram (50 mV/s tarama hızı)

Bazik titanil-sülfat çözeltisinde ITO elektrotun davranışını incelemek için dönüşümlü voltamogram alınmıştır. (Şekil 4.11). Elde edilen voltamogramdaki -1.4 V ile 2.0 V arasında oluşan indirgenme akımı asetonitril çözeltisine titanil-sülfat yapısındaki kristal suyu ve TBA-OH çözeltisi ile birlikte eklenen suyun indirgenmesine aittir. Buna bağlı olarak ITO elektrot yüzeyinde meydana gelen olası tepkimeler aşağıda verilmiştir.

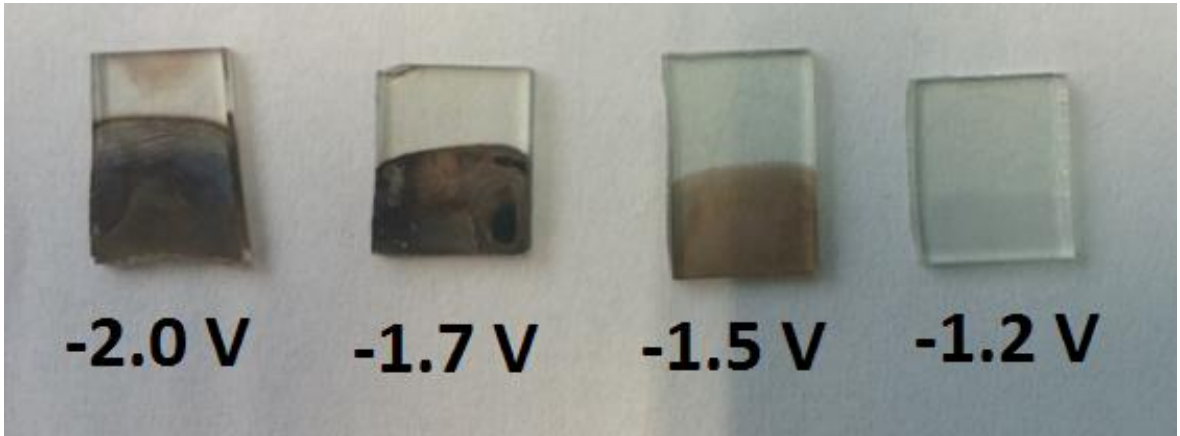


Öncelikle TBA-OH varlığında asetonitril çözeltisinde titanyum sülfatın çözündüğü düşünülmektedir. Aynı zamanda asetonitril içindeki az miktardaki su elektrokimyasal olarak indirgenmekte ve OH^- iyonu ve H_2 gazı açığa çıkmaktadır. Son olarak da

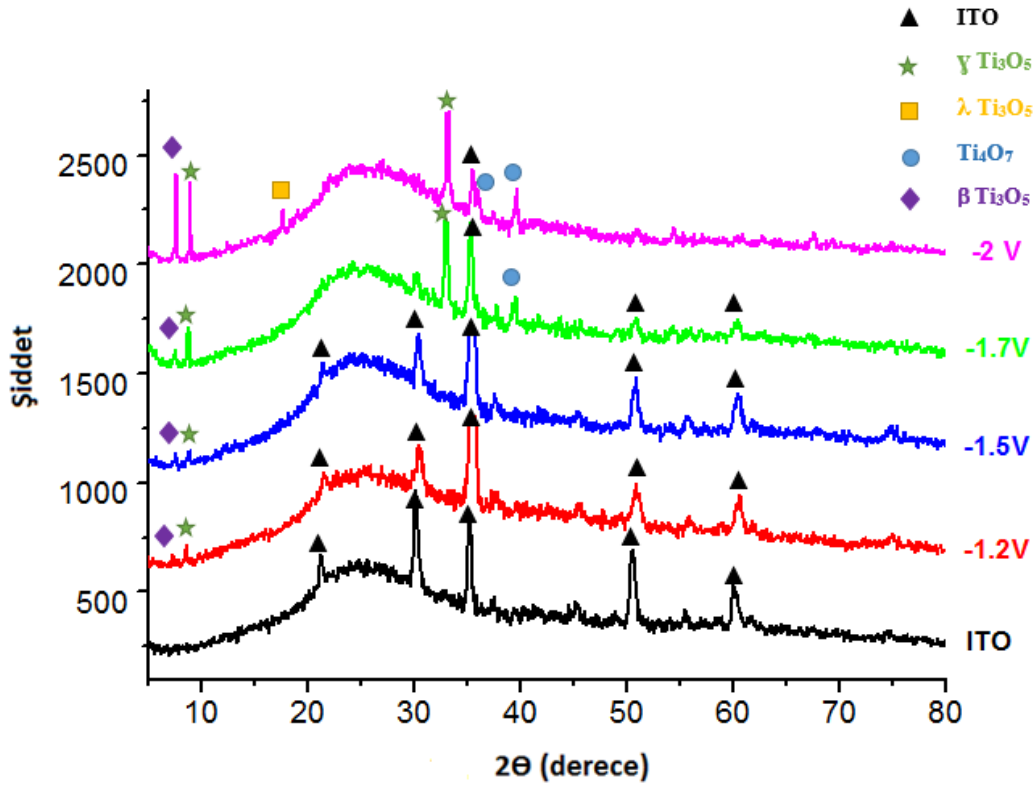
elektrot ara yüzeyinde titanyum sülfatın çözünmesi sonucu oluşan titanat iyonlarının adsorbe H ile kısmi olarak çözelti elektrot ara yüzeyinde indirgenerek TiO_x oluşturmaktadır.

4.2.1. Bazik titanil-sülfat çözeltisinde elektrokimyasal yöntemle ITO elektrot yüzeyinde elde edilen TiO_x ince filmlerinin kristalografik ve morfolojik analizleri

ITO elektrot yüzeyinde farklı potansiyellerde (-1.2 V, -1.5 V, -1.7 V ve -2.0 V) bazik titanil-sülfat çözeltisinde 4 saat süreyle gerçekleştirilen elektroliz işlemi sonrası elde edilen TiO_x filmlerinin görüntüleri Şekil 4.12' de gösterilmiştir. Uygulanan potansiyel değerlerine karşı elde edilen TiO_x filmlerinin de farklı renkte, kalınlıkta ve geçirgenlikte olduğu gözle ayırt edilebilmektedir.

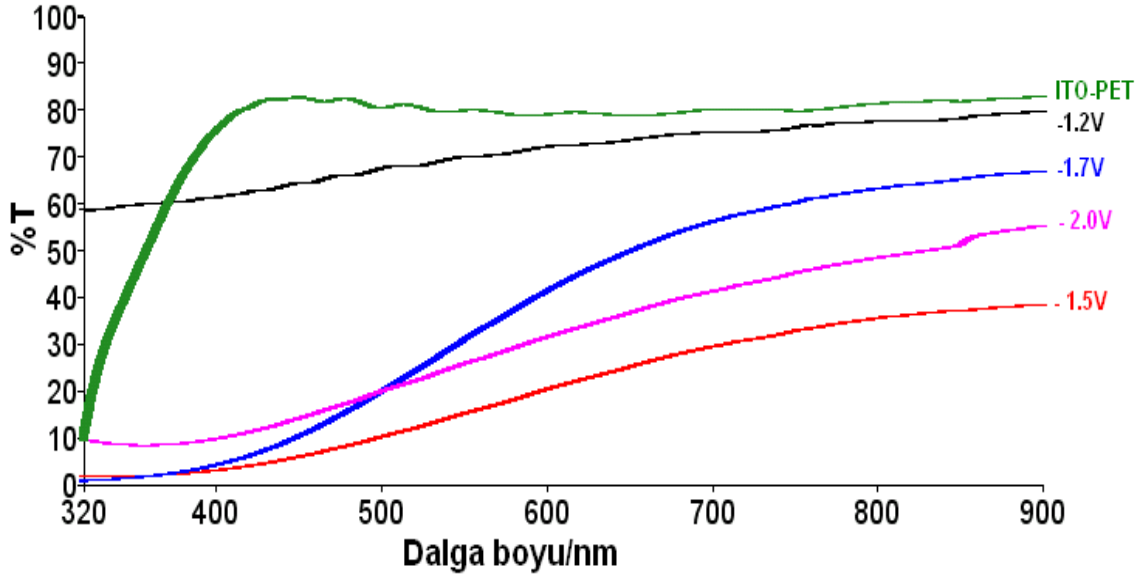


Şekil 4.12. Farklı katodik potansiyel değerlerinde bazik titanil-sülfat çözeltisinde cam ITO elektrot yüzeyinde elektrokimyasal olarak biriktirilen TiO_x ince filmlerinin görüntüleri



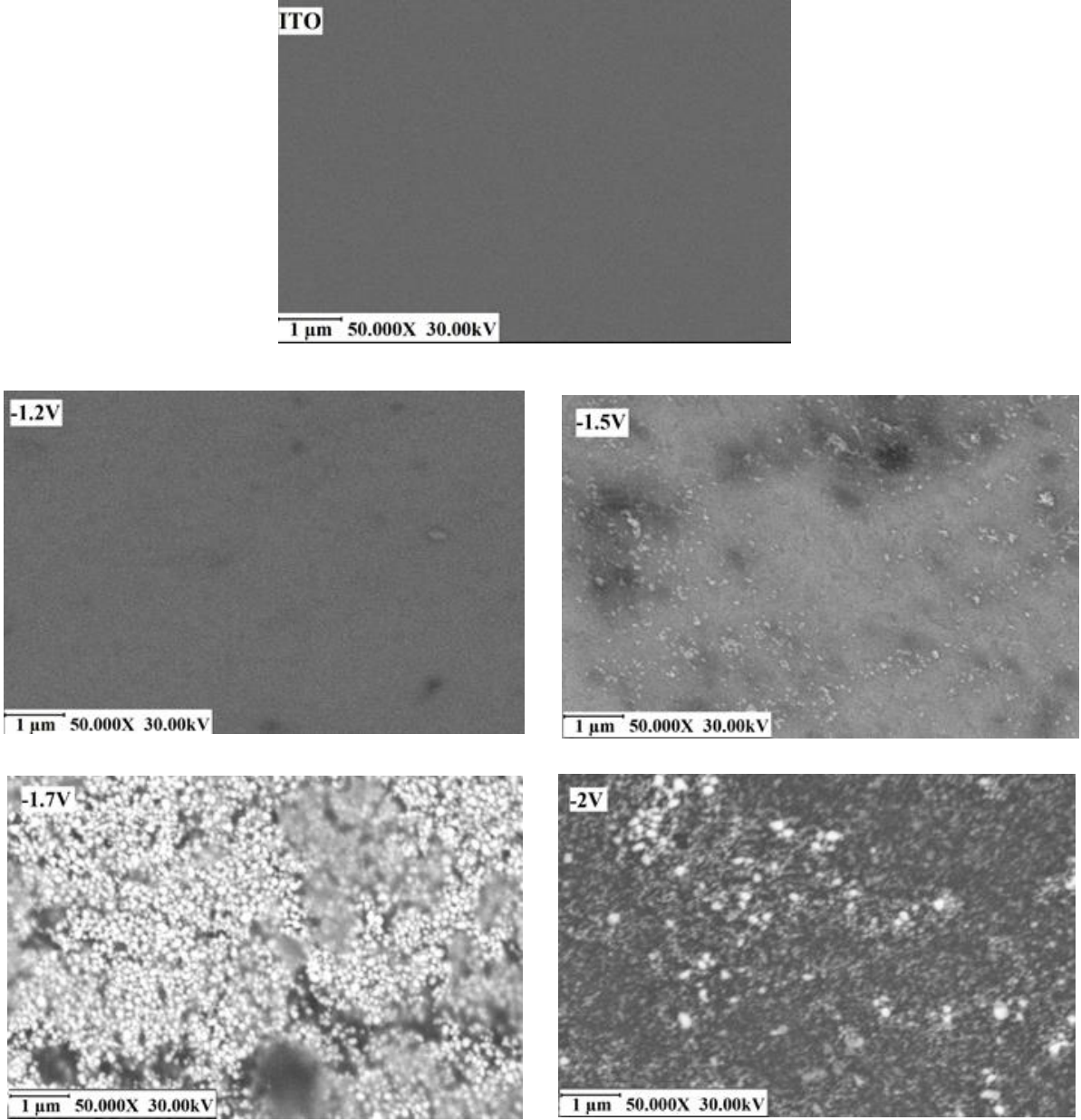
Şekil 4.13. Bazik titanil-sülfat çözeltisinde cam ITO elektrot yüzeyinde farklı potansiyel değerlerinde (~ 25 °C de) elektrokimyasal olarak biriktirilen TiO_x ince filmlerinin kristal oluşumlarının XRD grafiği

Farklı katodik potansiyel değerlerinde (-1.2 V, -1.5 V, -1.7 V ve -2.0 V), 30mM $TiOSO_4$ ve 0,1 M TBA-OH içeren asetonitril çözeltisinde 4 saat süreyle ITO elektrodu üzerinde elektrokimyasal yöntemle elde edilen TiO_x filminin XRD sonuçları Şekil 4.13' de gösterilmiştir. XRD grafiğinden Ti_3O_5 ' e ait üç farklı formda γTi_3O_5 (9.38° ve 33.6°), βTi_3O_5 (7.6° ve 8.2°) ve λTi_3O_5 (17.45°) ve Magnéli fazın en yüksek iletkenlik değerine sahip formu olan Ti_4O_7 (35.54° ve 37.08°) gözlenmiştir [71-73]. Ek 5' de Ti_3O_5 ' e ait βTi_3O_5 , λTi_3O_5 ve γTi_3O_5 ait basit yapı modelleri yer almaktadır. Uygulanan potansiyel değerine bağlı olarak elde edilen TiO_x filminin kristal yapısı değişmektedir. Perokso-titanyum çözeltide yapılmış çalışmalardan farklı olarak bu bazik titanyum sülfat çözeltisinde βTi_3O_5 formu da gözlenmiştir.



Şekil 4.14. Kaplanmamış ve farklı katodik potansiyel değerlerinde plastik ITO elektrotların yüzeyinde elektrokimyasal olarak biriktirilmiş TiO_x ince filmlerinin Uv-vis NIR spektrumları

Şekil 4.14' de bazik titanil sülfat çözeltisinden elde edilen TiO_x filmlerinin UV-vis-NIR spektrofotometresi cihazıyla geçirgenlikleri karşılaştırılmıştır. Kahverengi renkte olan ITO elektrot üzerine elektrokimyasal yöntemle biriktirilmiş bu yarı iletken filmlerin ışık geçirgenlikleri ITO elektroduyla karşılaştırıldığında daha düşük olduğu gözlenmiştir. Genel olarak katodik yönde uygulanan potansiyel değeri arttıkça filmin ışık geçirgenliği de azaldığı gözlenmiştir. Yaygın olarak kullanılan TiO_2 ince filmleriyle karşılaştırıldığında UV bölgede (300-400nm) benzer absorpsiyon davranışı gösterdiği görülmektedir.

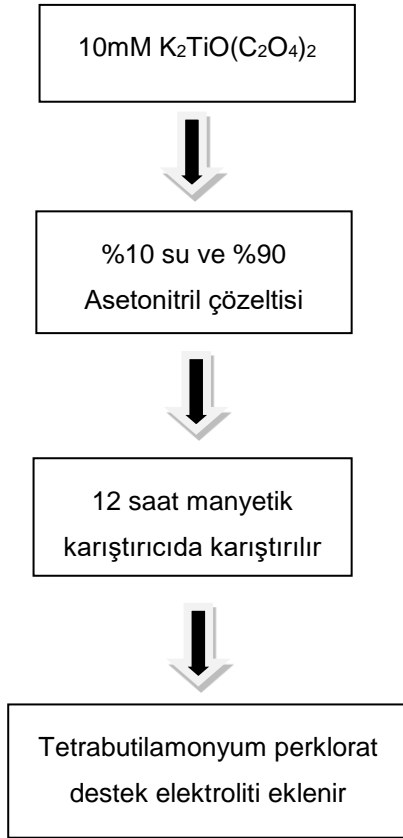


Şekil 4.15. Kaplanmamış cam ITO elektrot yüzeyi ve cam ITO elektrot yüzeylerinde farklı potansiyel değerlerinde bazik titanil-sülfat çözeltisinde elde edilmiş TiO_x filmlerinin SEM görüntüleri

TiO_x filmlerinin yüzey yapısının, gözenekliliğinin ve yapısal karakterinin belirlenmesi amacıyla SEM yöntemi kullanılmıştır. Şekil 4.15' de görüldüğü gibi uygulanan potansiyel değerine bağlı olarak farklı tanecik boyutları elde edilebilmektedir. Katodik yönde uygulanan potansiyel değeri arttıkça tanecik yapısının daha büyük olduğu görülmektedir.

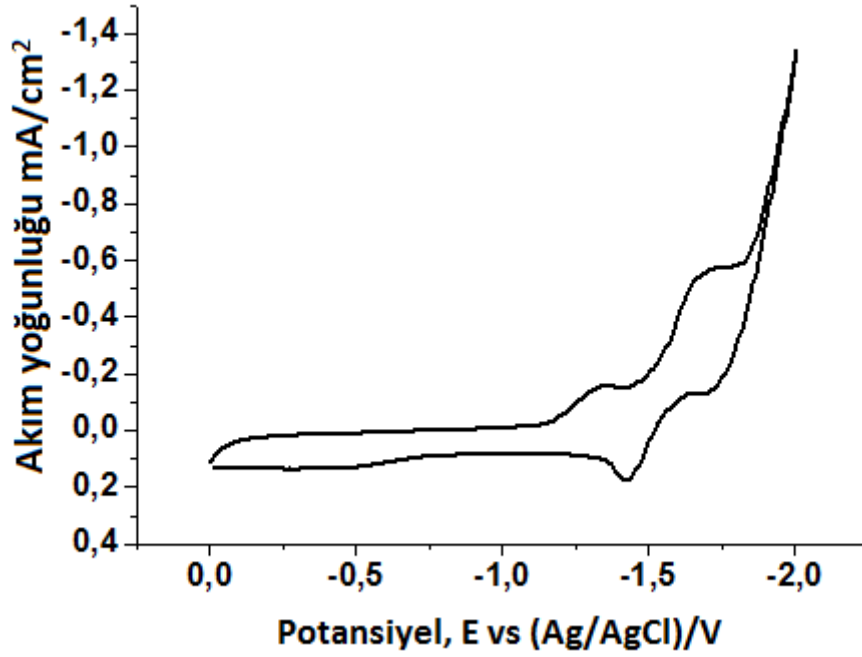
4.3. Potasyum titanil okzalit çözeltisinde ITO elektrot yüzeyinde TiO_x elde edilmesi ve karakterizasyonu

Farklı titanyum bileşikleri kullanılarak TiO_x filmlerinin sentezlemek amacıyla başlangıç maddesi olarak 10 mM K₂TiO(C₂O₄)₂ kimyasal madde kullanılmıştır. Bu bileşiğin asetonitril çözeltisinde çözünürlüğünü arttırmak amacıyla ilk önce hacimce %10 su eklenerek çözülmüş daha sonra hacimce %90 olacak şekilde asetonitril eklenmiştir. Destek elektrolit olarak da 0,05 M TBAP kullanılmıştır (Şekil 4.16).



Şekil 4.16. Potasyum titanil okzalit çözeltisinin hazırlanması

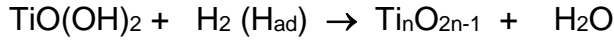
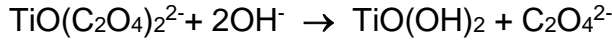
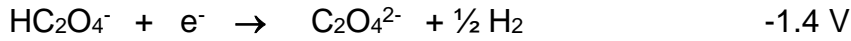
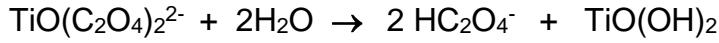
Hazırlanan bu çözeltinin, öncelikle dönüşümlü voltametri yöntemi kullanılarak ITO çalışma elektrodu üzerinde elektrokimyasal davranışları hakkında bilgi edinilmiştir (Şekil 4. 17).



Şekil 4.17. 0,1 M TBAP-Asetonitril içeren potasyum-titanil okzalat çözeltisinde katodik bölgede, plastik ITO elektrot yüzeyinde alınan dönüşümlü voltamogram (50 mV/s tarama hızı)

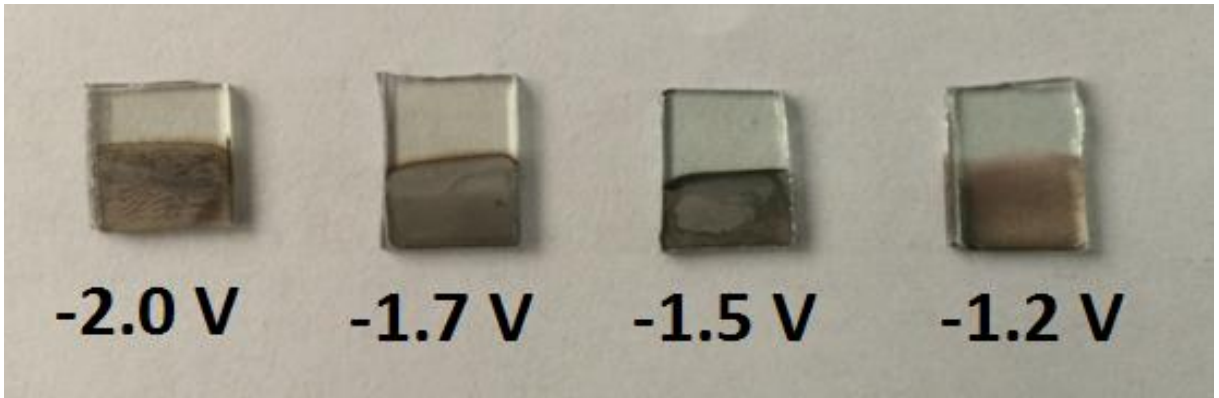
Potasyum-titanil çözeltisinde ITO elektrodu kullanılarak elde edilen voltamograma bakıldığında gerçekleşen reaksiyonun tersinir olduğu gözlenmektedir. Ayrıca potasyum-titanil okzalat çözeltisine ait karakteristik indirgenme pikleri net olarak gözlenmektedir. -1.4 V daki tersinmez indirgenme piki; $TiO(C_2O_4)_2^{2-}$ in hidrolizi ile oluşan $HC_2O_4^-$ indirgenerek H_2 oluşturmaya karşılık gelir. ITO elektrot yüzeyinde düşük derişimdeki H_2O indirgenerek OH^- iyonu ve H_2 gazının çıkmasına neden olmaktadır.

Aşağıdaki tepkimelerde de gösterildiği gibi genel olarak potasyum titanil okzalat bileşiği susuz titanil hidroksite dönüşmektedir ve titanil hidroksit asetonitril çözeltisinde elektroliz sırasında ITO elektrot yüzeyinde birikmektedir. Biriken bu bileşiginde -1.2 V potansiyelinin ötesinde oluşan adsorbe H ile kısmi olarak indirgenmesiyle elektriksel olarak iletken Ti_nO_{2n-1} filmleri aşağıdaki tepkimelerde de gösterildiği gibi ITO elektrot yüzeyinde birikmektedir. Meydana gelen reaksiyonlar aşağıda gösterilmiştir:

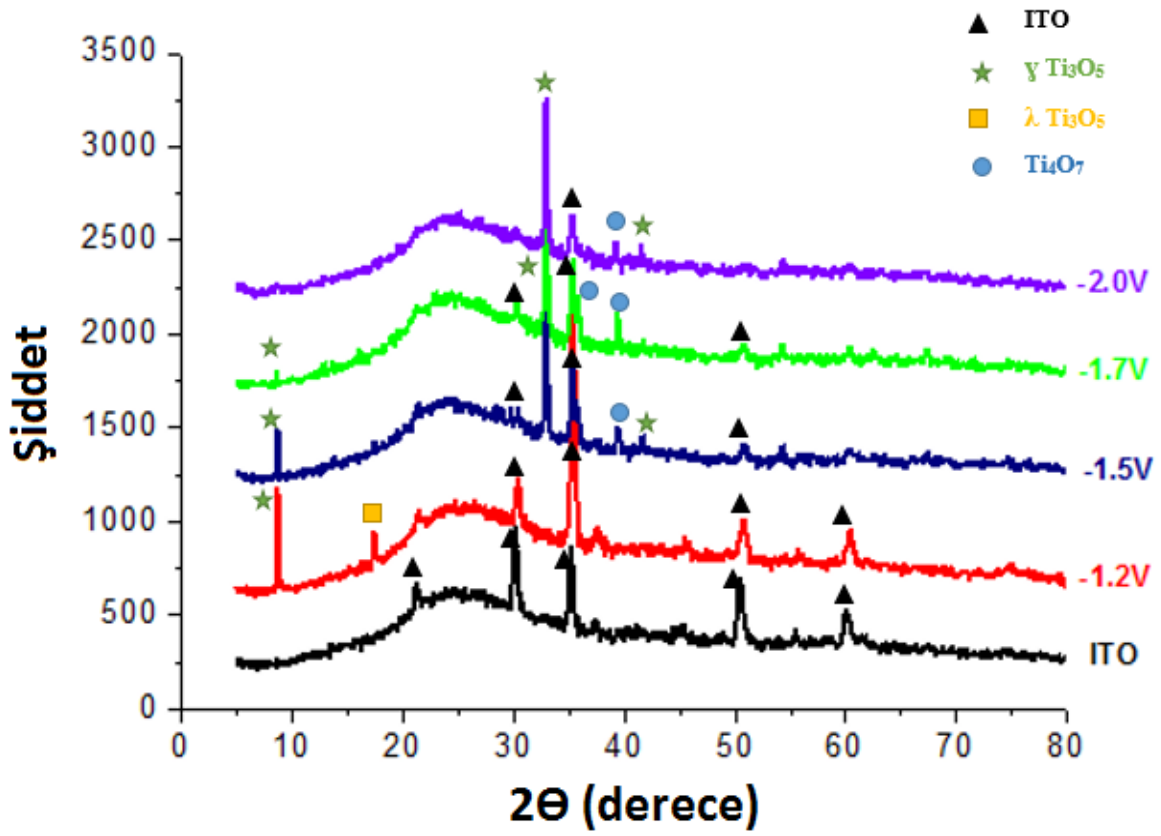


4.3.1. Potasyum titanil okzalat çözeltisinde elektrokimyasal yöntemle ITO elektrot yüzeyinde elde edilen TiO_x ince filmlerinin kristalografik ve morfolojik analizleri

10 mM $\text{K}_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ içeren %10Su + %90Asetonitril çözeltisinde farklı katodik potansiyel değerlerinde (-1.2 V, -1.5 V, -1.7 V ve -2.0 V) 4 saat süreyle elektrokimyasal yöntemle ITO cam elektrot yüzeyinde biriktiren TiO_x filmlerinin görüntüleri Şekil 4.18' de yer almaktadır. Tüm potansiyel değerlerinde kahverenginin değişik tonlarında elde edilen TiO_x film kaplamaları gözle görülmektedir.

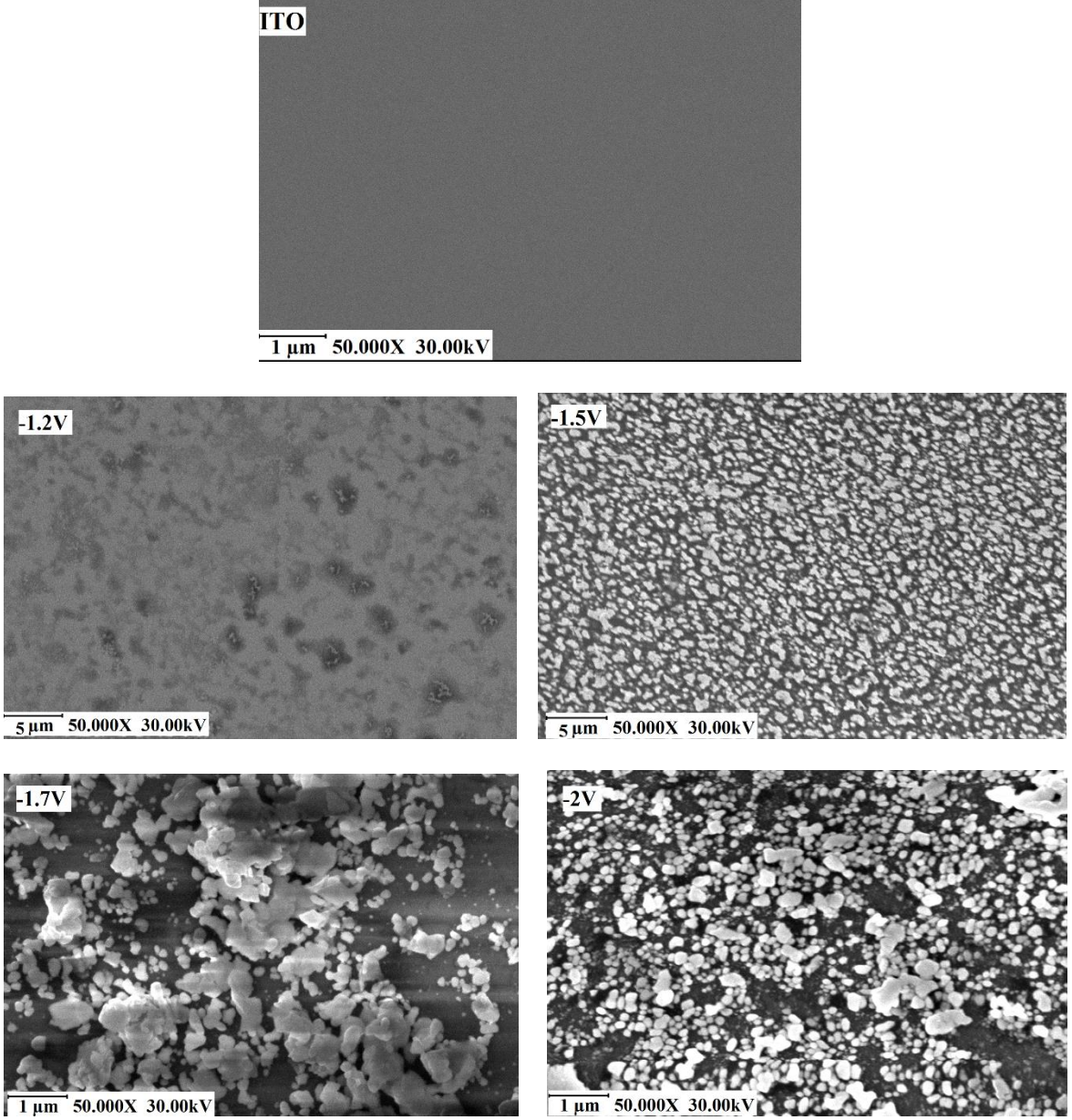


Şekil 4.18. Potasyum titanil okzalat çözeltisinde farklı potansiyel değerlerinde cam ITO elektrot yüzeyinde elektrokimyasal yöntemle biriktirilen TiO_x ince filmlerinin görüntüleri



Şekil 4.19. Potasyum titanil okzalattı çözeltisinde cam ITO elektrot yüzeyinde farklı potansiyel değeriinde (~25 °C de) elektrokimyasal olarak biriktirilen TiO_x ince filmlerinin kristal oluşumlarının XRD grafiği

Başlangıç maddesi olarak K₂TiO(C₂O₄)₂ kullanılarak elde edilen TiO_x filmlerinin kristal yapısı XRD cihazı kullanılarak açıklanmaya çalışılmıştır. ITO cam elektrot yüzeyinde 4 saat süreyle farklı potansiyel değeriinde (-1.2 V, -1.5 V, -1.7 V ve -2.0 V) elektrokimyasal biriktirme yöntemiyle biriktirilen filmlerin XRD grafiği Şekil 4.19' da gösterilmiştir. Potansiyel değeriine bağlı olarak Magnéli fazın γ-Ti₃O₅ (9.38°, 33.6° ve 42.07°), λ-Ti₃O₅ (17.45°) ve Ti₄O₇ (36.24° ve 37.08°) kristalin formları elde edilmiştir [71,72].



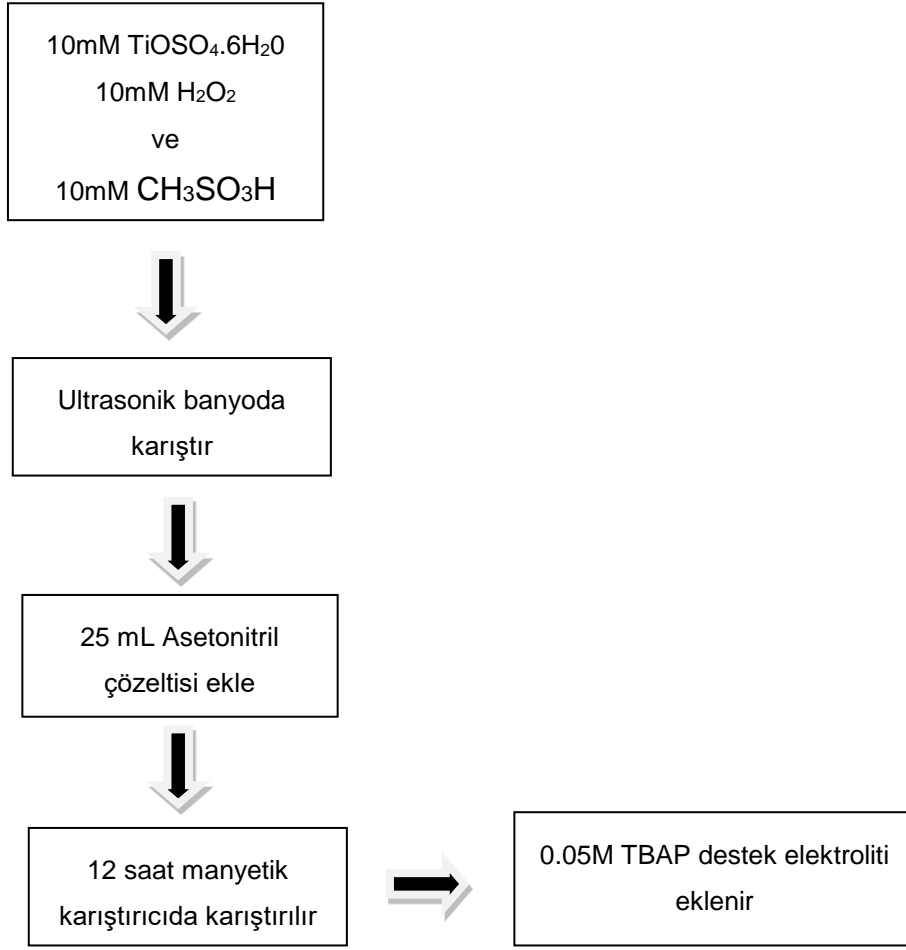
Şekil 4.20. Kaplanmamış cam ITO elektrot yüzeyi ve cam ITO elektrot yüzeylerinde farklı potansiyel değerlerinde potasyum titanil okzalit çözeltisinde elde edilmiş TiO_x filmlerinin SEM görüntüleri

Bu çalışmada elde edilen TiO_x filmlerinin yüzey ve gözenek yapısının belirlenmesi amacıyla SEM cihazı kullanılmıştır. Şekil 4.20’ de görüldüğü gibi uygulanan potansiyeline göre farklı tanecik boyutları elde edilebilmektedir. SEM görüntülerine dikkatli bakıldığında kaplanan filmlerin poröz yapıda olduğu gözükmemektedir. Ayrıca TiO_x filmleri kümelenmiş şekilde küçük kristalin yapılardan oluşmaktadır.

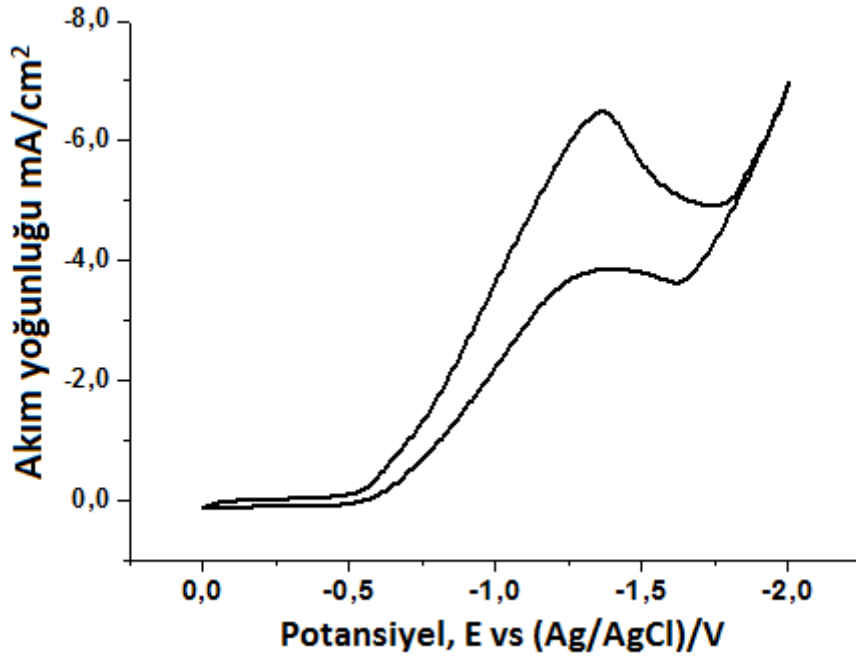
SEM görüntüleri incelendiğinde -1.5 V katodik potansiyel değerinde yapılan elektrokimyasal biriktirme işleminde en iyi homojen filmin elde edildiği gözlenmektedir.

4.4. Asidik titanil-sülfat çözeltisinde ITO elektrot yüzeyinde TiO_x elde edilmesi ve karakterizasyonu

TiO_x filmlerinin sentezi için başlangıç maddesi olarak 10mM TiOSO₄.6H₂O kimyasal maddesi kullanılmıştır. Daha sonra 0,05M H₂O₂ çözeltisi eklenerek turuncu renkli perokso-titanyum kompleksinin oluşması sağlanmıştır. Ortamın pH sını ayarlamak için 10 mM metansülfonik asit (CH₃SO₃H) ilave edilerek asetonitril varlığında oluşan bu bileşiğin çözünmesi sağlanmıştır. Destek elektrolit olarak da 0,05 M Tetrabutylamonyum perklorat (TBAP) kullanılmıştır (Şekil 4.21). Hazırlanan bu çözeltinin, öncelikle dönüşümlü voltametri yönteminden yararlanılarak elektrokimyasal davranışları incelenmiş ve uygun çalışma potansiyeli belirlenmeye çalışılmıştır (Şekil 4.22).

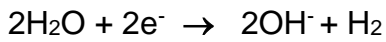
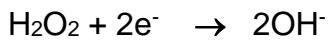
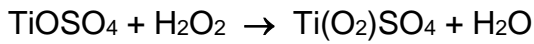


Şekil 4.21. CH₃SO₃H varlığında titanil-sülfat çözeltisinin hazırlanması



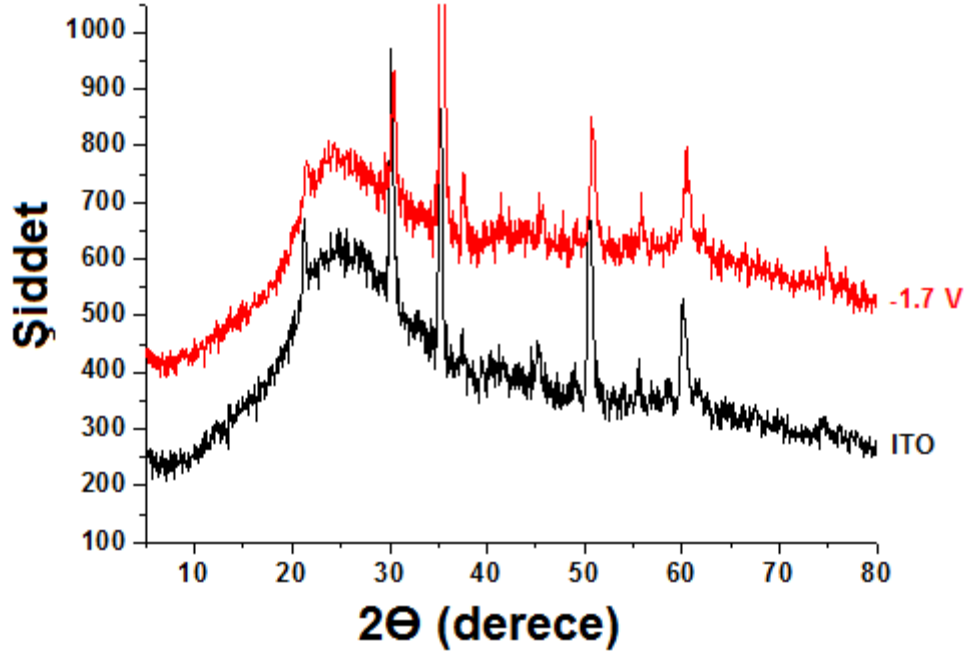
Şekil 4.22. CH₃SO₃H varlığında hazırlanan titanil-sülfat çözeltisinde plastik ITO elektrot yüzeyinde alınan dönüşümlü voltamogram (50 mV/s tarama hızı)

Gerçekleşen mekanizma aynı titanil-sülfat çözeltisine asit eklenmemiş şekilde ön görülmüştür:



Ancak metansülfonik asit varlığında farklı potansiyellerde gerçekleştirilen elektroliz çalışmaları sonrası elektrot yüzeyinde gözle görülür bir film elde edilememiştir. Bununla birlikte XRD cihazıyla bu elektrotlar karakterize edilmeye çalışılmıştır. -1.7 V potansiyel değerinde 4 saat süreyle elektrokimyasal biriktirme yöntemiyle ITO cam elektrot yüzeyinde TiO_x filmi elde edilmeye çalışılmıştır. Şekil 4.23' de elde edilen XRD grafiğinde elektrot yüzeyleri arasında TiO_x in kristal yapısına ait belirgin

bir pik gözlenmemiştir. Asidik ortamın yapılan çalışmada elektrot ara yüzeyinde titanil hidroksit oluşumunun engellediği ve TiO_x kristalin bileşiklerinin elektrot yüzeyinde biriktirilemediği anlaşılmıştır.



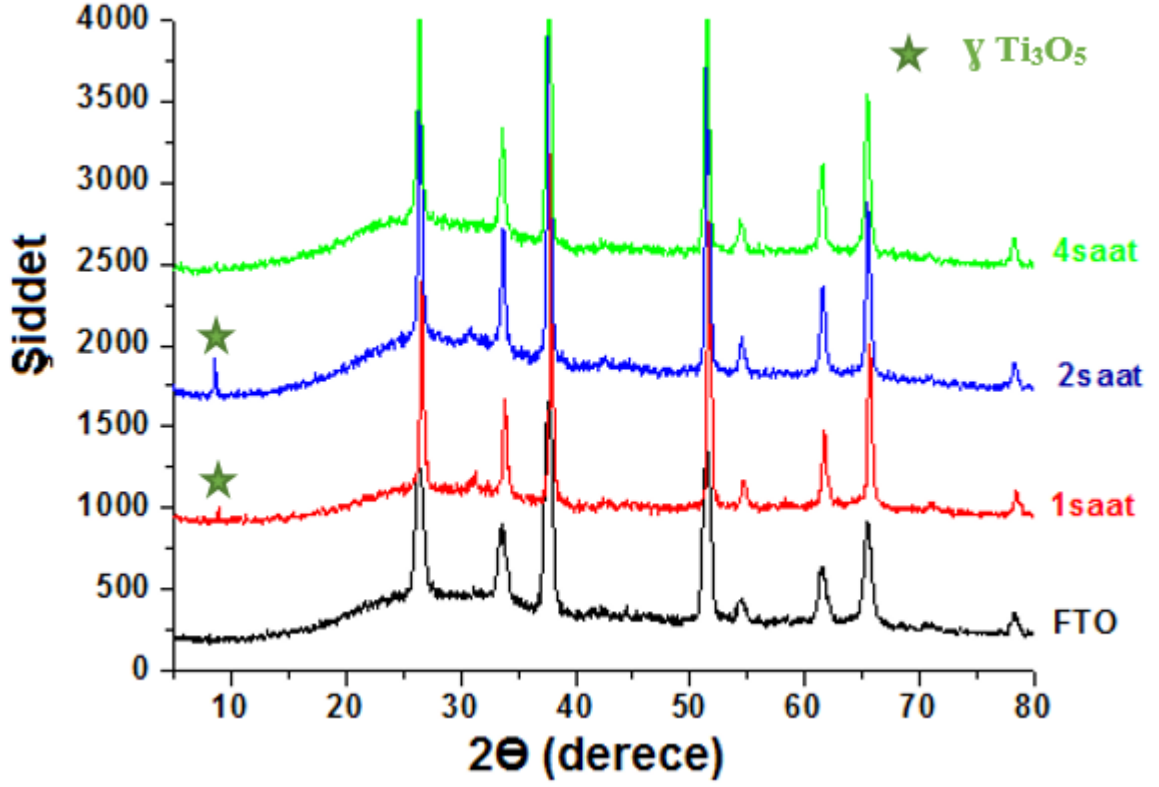
Şekil 4.23. -1.7 V katodik potansiyel değerinde (~25 °C de) elektroliz sonrası CH_3SO_3H varlığında hazırlanan titanil-sülfat çözeltisinde ITO cam elektrot yüzeyinin XRD grafiği.

4.5. Flor katkılı kalay oksit (FTO) elektrot yüzeyinde TiO_x biriktirilmesi ve karakterizasyonu

Bu tez kapsamında titanyum bileşiği, $TiOSO_4.6H_2O$, yola çıkılarak asetonitril ortamında flor katkılı kalay oksit (FTO) elektrot malzemesi üzerine TiO_x filmleri biriktirmeye çalışılmıştır.

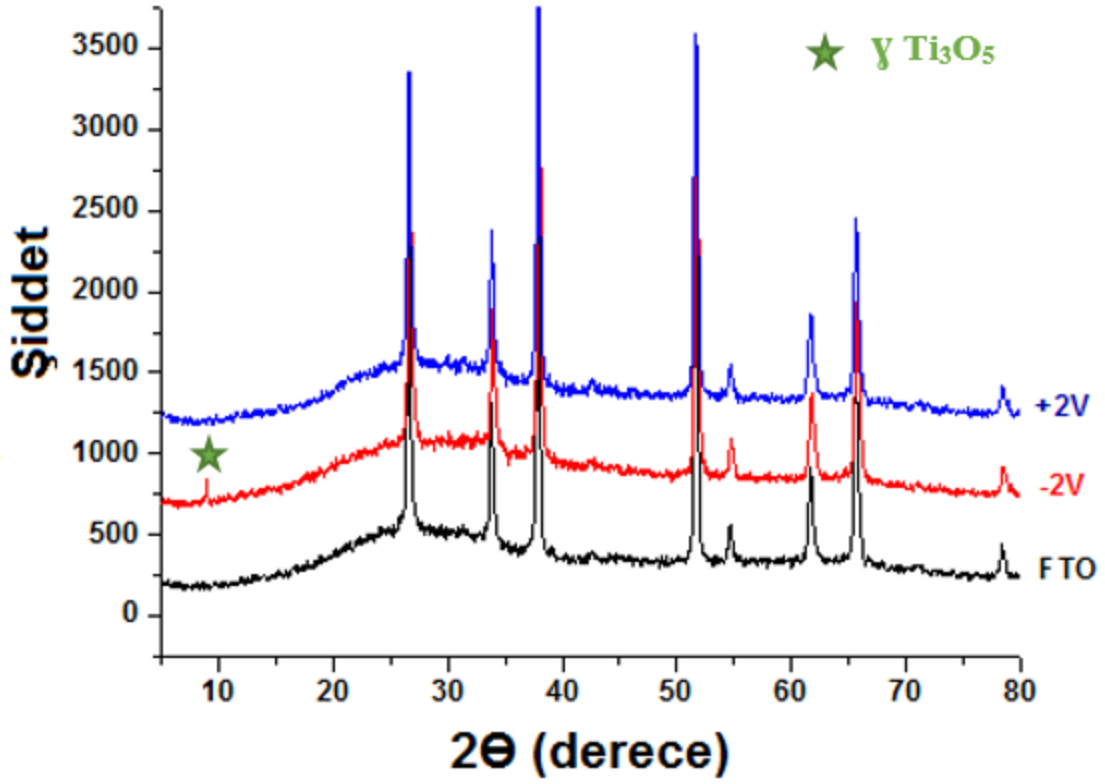
Şekil 4.1' de perokso-titanyum kompleks çözeltisinin hazırlanışı ayrıntılı olarak anlatılmıştır. Bu çözelti kullanılarak -1.7 V potansiyelinde farklı sürelerde (1saat, 2saat ve 4saat) FTO elektrodunun üzerine elektrokimyasal olarak TiO_x biriktirmeye çalışılmıştır. Elde edilen filmlerin kristal yapısı Şekil 4.24' de gösterilen XRD grafiğiyle aydınlatılmak istenmiştir. Ancak TiO_x bileşiklerine ait piklerin çoğu,

kaplanmamış FTO elektroda ait piklerle çakışmaktadır. XRD grafiğinde TiO_x bileşiminin sadece 9.38° de γTi_3O_5 ' e ait tek bir piki gözlenmektedir [71,72].



Şekil 4.24. Perokso-titanyum kompleks çözeltisinde -1.7 V katodik potansiyelde ($\sim 25^\circ C$ de) farklı sürelerde FTO elektrot üzerine elektrokimyasal yöntemle biriktirilmiş TiO_x filmlerinin kristal oluşumlarının XRD grafiği

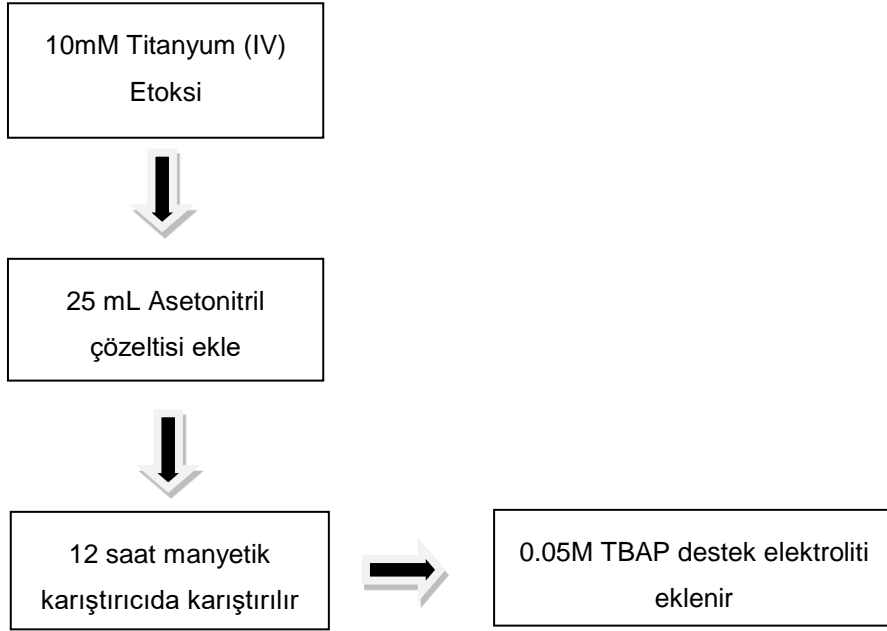
Katodik ve anodik yönde FTO elektrodu üzerinde TBA-OH çözeltisi (bazik ortamda) varlığında gerçekleştirilen TiO_x elektrokimyasal biriktirilmesi işlemi Şekil 4.25.' de gösterilmiştir. Anodik yönde yapılan elektrokimyasal biriktirme işleminde herhangi bir pike raslanmazken katodik yönde sadece γTi_3O_5 (9.38°) 'in karakteristik piki gözlenmiştir [71,72].



Şekil 4.25. 0,1 M TBAP-Asetonitril içeren bazik titanil-sülfat çözeltisinde hem katodik (-2.0V) hemde anodik (+2.0V) yönde (~25 °C de) elektrokimyasal olarak biriktirilen TiO_x filmlerinin kristal oluşumlarının XRD grafiği

4.6. Titanyum (IV) etoksi çözeltisinde ITO ve FTO elektrot yüzeylerine TiO_x elde edilmesi ve karakterizasyonu

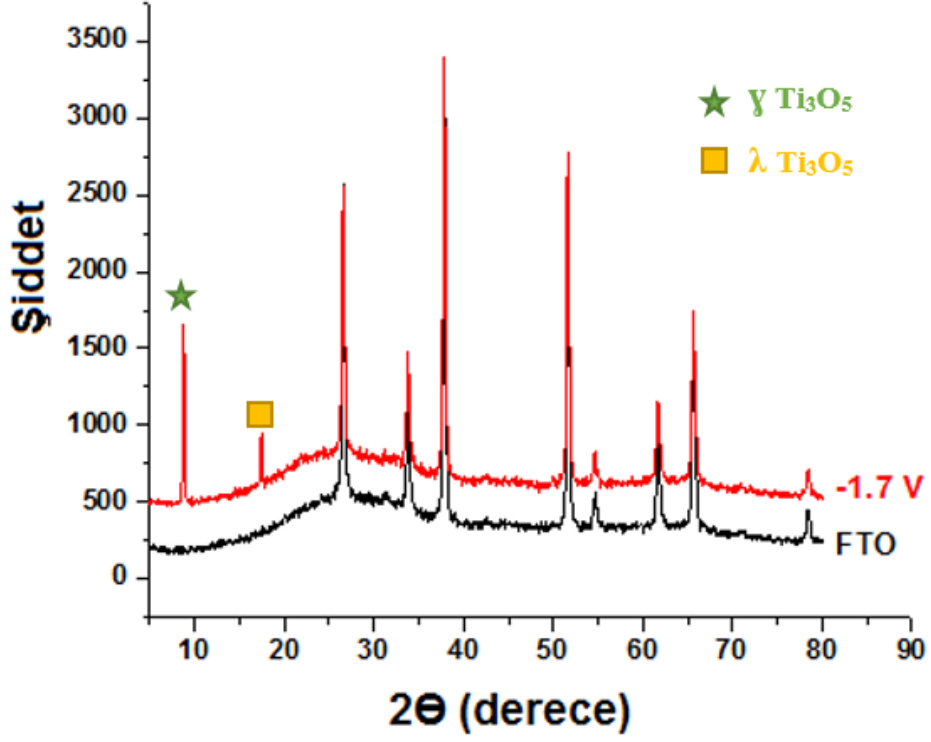
Bu tez kapsamında yapılan bir diğer çalışmada ise başlangıç maddesi olarak titanyum (IV) etoksi kullanılmıştır. Bu bileşik doğrudan asetonitril çözeltisinde çözünebildiği için Şekil 4.26' da anlatıldığı gibi hazırlanmıştır.



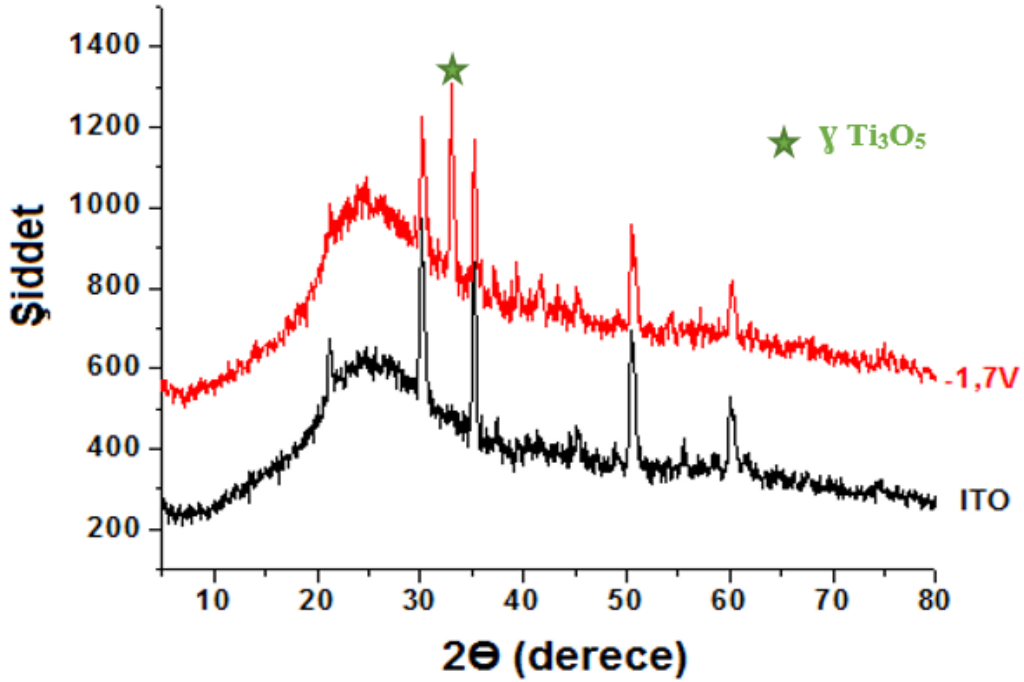
Şekil 4.26. Titanyum (IV) etoksi çözeltisinin hazırlanması

Katodik potansiyel değerinde (-1,7 V) hem ITO hem de FTO elektrotları üzerine elektrokimyasal yöntemle elde edilen TiO_x filminin XRD sonuçları Şekil 4.27. ve 4.28' de yer almaktadır. Magnéli fazın elektriksel iletken formları γTi_3O_5 (9.38° ve 33.06°) ve λTi_3O_5 (17.45°) gözlenmiştir [71,72].

Elde edilen XRD grafiklerinde TiO_2 ' in rutil ve anataz formuna ait hiçbir pik gözlenmemiştir. Ayrıca Magnéli fazların kristalin yapısı kullanılan başlangıç maddesine, asidik veya bazik ortamda çalışılmasına, kullanılan elektrot malzemesine ve uygulanan potansiyele göre farklılık göstermektedir.



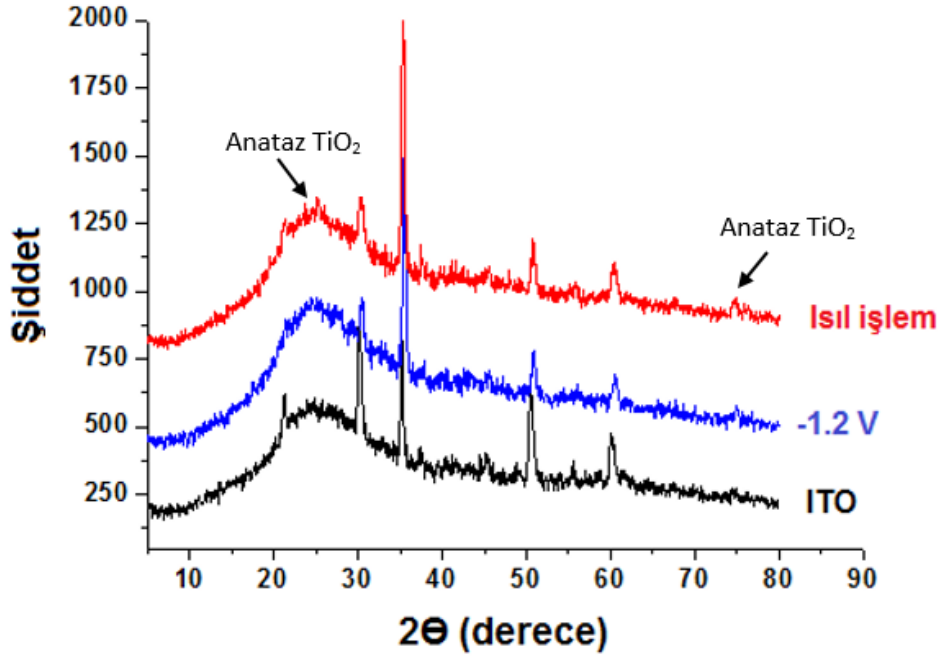
Şekil 4.27. -1.7 V katodik potansiyelde (~25 °C de) Titanyum (IV) etoksi içeren asetonitril çözeltisi varlığında FTO elektrodu üzerinde elektrokimyasal olarak biriktirilen TiO_x ince filmlerinin kristal oluşumlarının XRD grafiği



Şekil 4.28. -1.7 V katodik potansiyelde (~25 °C de) Titanyum (IV) etoksi içeren asetonitril çözeltisi varlığında ITO elektrodu üzerinde elektrokimyasal olarak biriktirilen TiO_x ince filmlerinin kristal oluşumlarının XRD grafiği

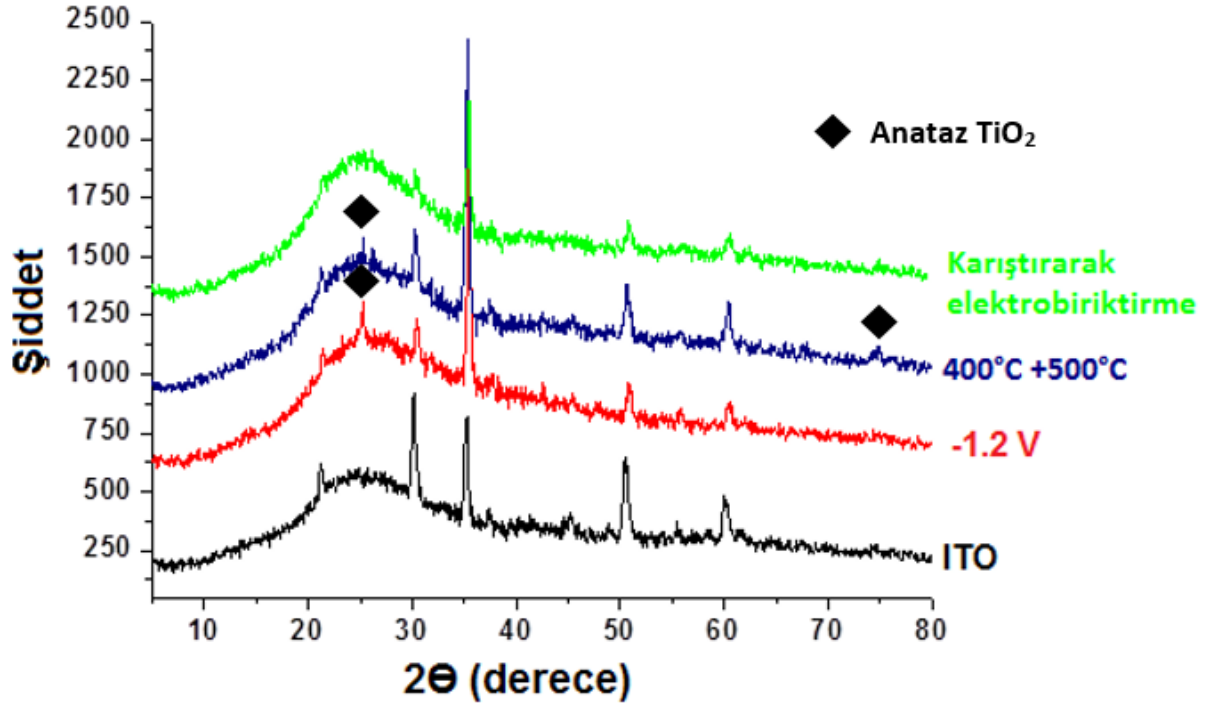
4.7. ITO elektrot yüzeyinde sulu ortamda elektrokimyasal biriktirme yöntemiyle TiO₂ biriktirmesi

Literatür çalışmalarından yararlanılarak sulu ortamda ITO cam elektrot yüzeyine TiO₂ kaplanmaya çalışılmıştır. Bunun için 10 mM TiOSO₄.6H₂O ve 0.05 M H₂O₂ sulu çözeltide Na₂SO₄ destek elektrolit varlığında -1.2 V potansiyel değerinde 4 saat süreyle ITO cam elektrot yüzeyinde elektroliz işlemi gerçekleştirilmiştir. Daha sonra kaplanan elektroda 400 °C ye ayarlanmış kül fırınında 1 saat ısıtım işlemi uygulanmıştır. Şekil 4.29' da TiO₂ kaplanmış cam ITO elektrotun ısıtım işlemi uygulanmış ve uygulanmadan önceki XRD grafikleri yer almaktadır. Isıtım işlemi sonrası yapıda az da olsa TiO₂ nin anataz formuna ait kırınım pikleri gözlenmektedir.



Şekil 4.29. 10 mM $\text{TiOSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + 0,05M H_2O_2 içeren sulu çözeltide ısı işleminden öncesi ve sonrası TiO_2 kristal oluşumlarının XRD grafiği

Farklı koşullarda aynı çözelti bileşimi kullanılarak cam ITO elektrot yüzeyinde katodik (-1.2V) potansiyel değerinde TiO_2 filminin biriktirmeye çalışılmıştır. İlk olarak elektrot yüzeyine difüzyonla madde aktarımını hızlandırmak için 4 saat süreyle çözelti karıştırılarak elektroliz işlemi gerçekleştirilmiştir. Ancak elde edilen XRD grafiklerinden elektrot yüzeyinde herhangi bir elektrokimyasal birikmenin olmadığı gözlenmiştir (Şekil 4.30) . Katodik potansiyel değerinde -1.2 V da 4 saat süreyle durgun çözeltide kaplanan elektrota ilk önce 400°C de daha sonra 500°C de 1'er saatlik ısı işlem uygulanıp XRD sonuçlarına bakıldığında yapısında TiO_2 'nin anataz formunun piklerine rastlanmıştır (Şekil 4.30).

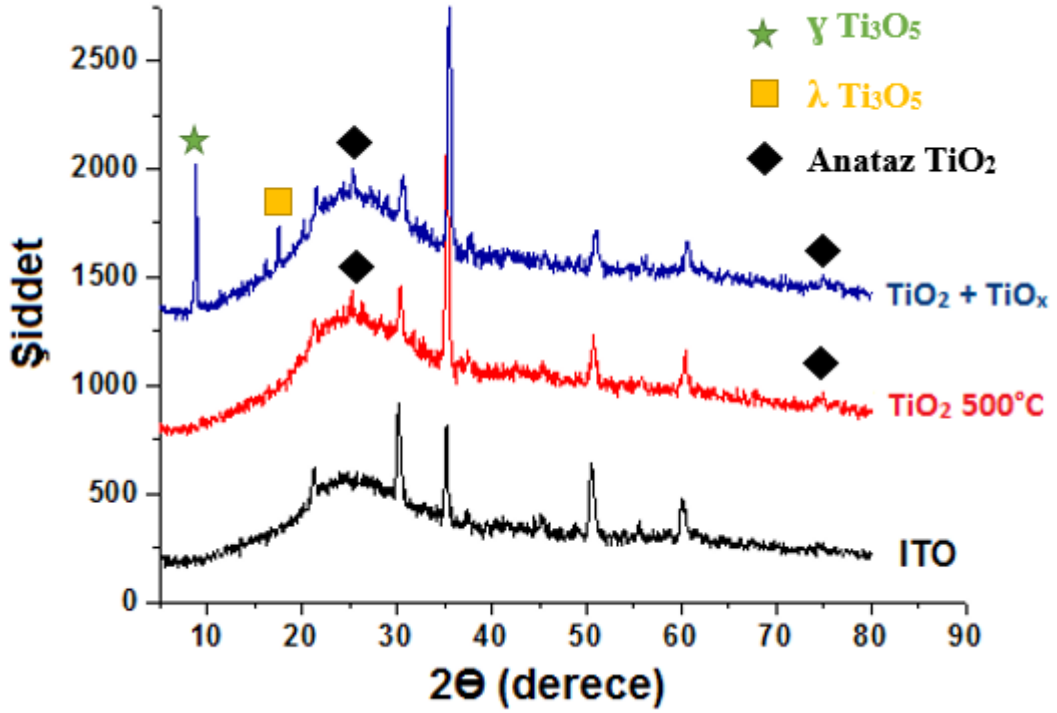


Şekil 4.30. 10 mM $\text{TiOSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve 0,05M H_2O_2 içeren sulu çözeltide farklı koşullarda TiO_2 kristal oluşumlarının XRD grafiği

4.8. ITO elektrot yüzeyinde elektrokimyasal biriktirme yöntemiyle TiO_x - TiO_2 ikili tabakası oluşumu

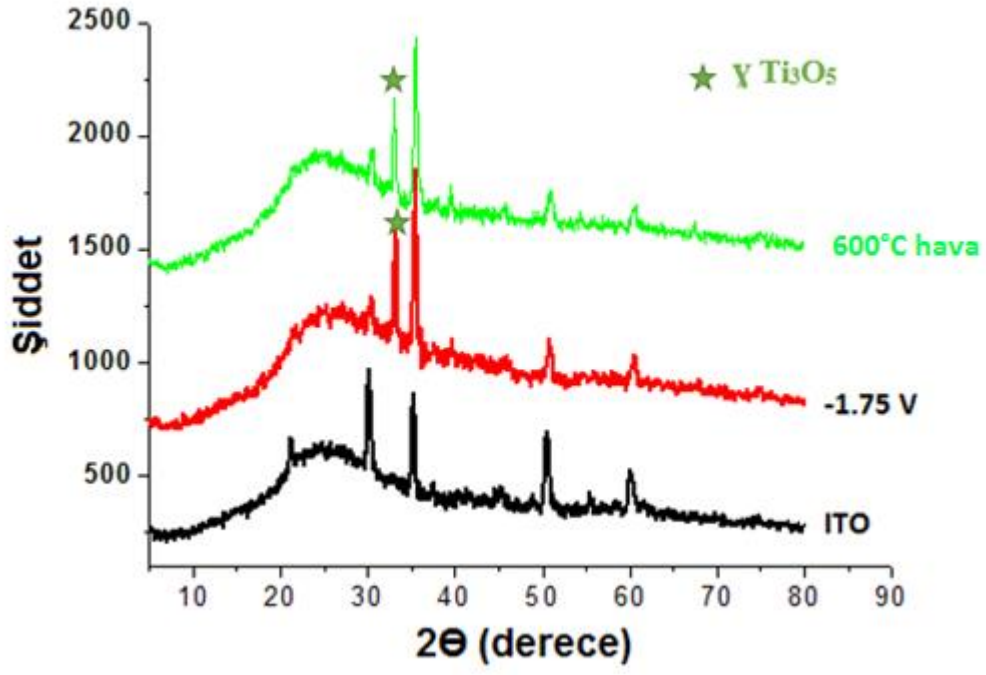
Bu çalışmada, TiO_x - TiO_2 ikili tabakası oluşturmak için önce sulu ortamda ITO cam elektrot yüzeyine katodik yönde -1.2V potansiyelde 4 saat süreyle 10 mM $\text{TiOSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve 0.05 M H_2O_2 sulu çözeltisinde Na_2SO_4 destek elektrolit varlığında TiO_2 biriktirmeye çalışılmıştır. Elde edilen elektrota önce 400 °C sonra 500 °C' ye ayarlanmış olan kül fırınında 1'er saatlik ısıl işlem uygulandıktan sonra TiO_x elektrokimyasal biriktirmek için 10 mM $\text{TiOSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve 0.05M H_2O_2 asetonitril çözeltisinde 4 saat süreyle katodik yönde -1.7 V da elektroliz işlemi uygulanmıştır.

Şekil 4.31' de elde edilen ince film elektrotların yapısı XRD cihazıyla incelenmiştir. XRD spektrumunda TiO_x - TiO_2 ikili tabakasında TiO_x olarak gösterilen Ti_3O_5 e ait $\gamma\text{Ti}_3\text{O}_5$ (9.38°) ve $\lambda\text{Ti}_3\text{O}_5$ (17.45°) kırınım pikleri, TiO_2 un anataz formuna ait kırınım piki (25.30° ve 75.01°) gözlenmektedir. Elde edilen bu elektrotla oluşturulacak olan boya uyarmalı güneş hücresinin veriminin TiO_x filmlerine göre daha yüksek olacağı düşünülmüştür.

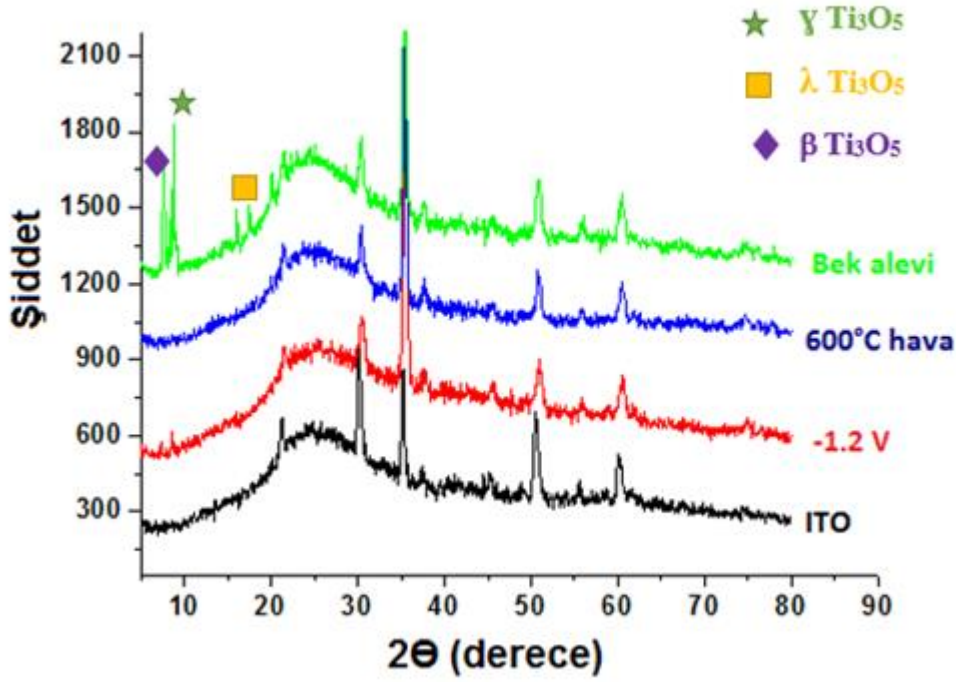


Şekil 4.31. TiO₂-TiO_x ikili tabaka kristal oluşumunun XRD grafiği

Elektrokimyasal yolla farklı gerilimlerde biriktirilen TiO_x filmlerine uygulanan çeşitli ısı işlemler sonrası elde edilen XRD grafikleri Şekil 4.32 ve 4.33’ de gösterilmiştir. Şekil 4.32’ de görüldüğü gibi bazik titanil sülfat çözeltisinde -1.7 V katodik potansiyel değerinde elde edilmiş TiO_x ince filmine 600°C hava ile ısıtılarak ısı işlem uygulanmıştır. Ancak uygulanan bu ısı işlemle TiO_x yapısındaki bileşiğin herhangi TiO₂ formlarından birine dönüşmediği gözlenmiştir. Bununla birlikte; Şekil 4.33’ de uygulanan 600°C hava ile uygulanan ısı işleme göre örneğin bütan gazı bek alevi yardımıyla uygulanan ısı işlem sonucu amorf yapıdaki filmin kristal forma dönüşebildiği gözlenmektedir. Ayrıca elektrokimyasal yolla oda sıcaklığında elde edilen TiO_x filmlerinin ITO cam üzerinde 600-900 °C sıcaklıklara kadar dayanıklı olduğu görülmekte bu da teknolojik açıdan uygulama alanı serbestliğini artırmaktadır.



Şekil 4.32. Bazik titanil-sülfat çözeltilisinden elde edilmiş TiO_x filmi ve 600°C de hava ile uygulanan ısı işlem sonrası TiO_x filmlerinin XRD grafiği



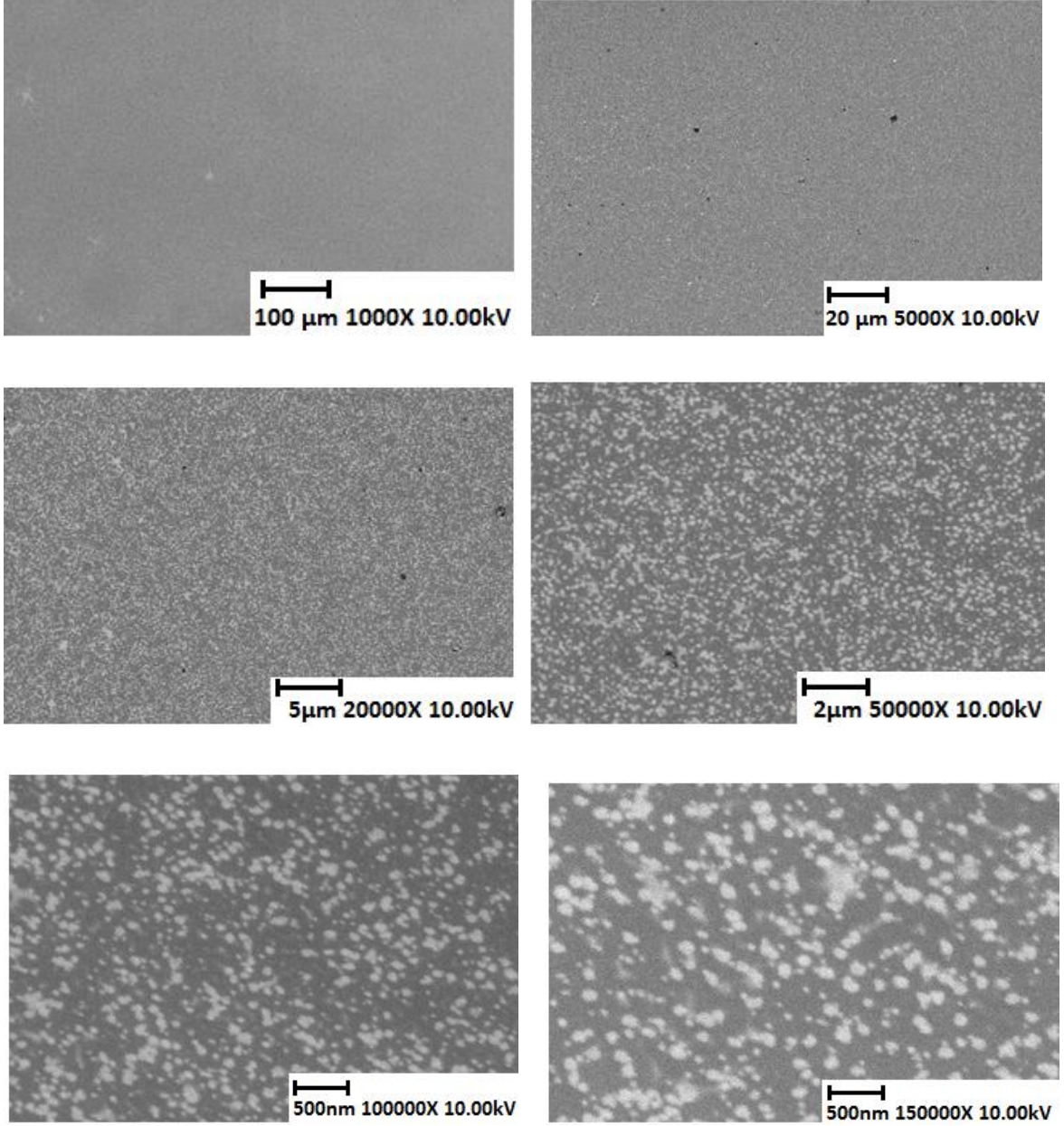
Şekil 4.33. Farklı sıcaklıklarda ısıl işlem uygulanmış TiO_x filmlerinin XRD grafiği

4.9. Boya uyarmalı güneş pilinin oluşturulması için karşıt elektrot hazırlanması

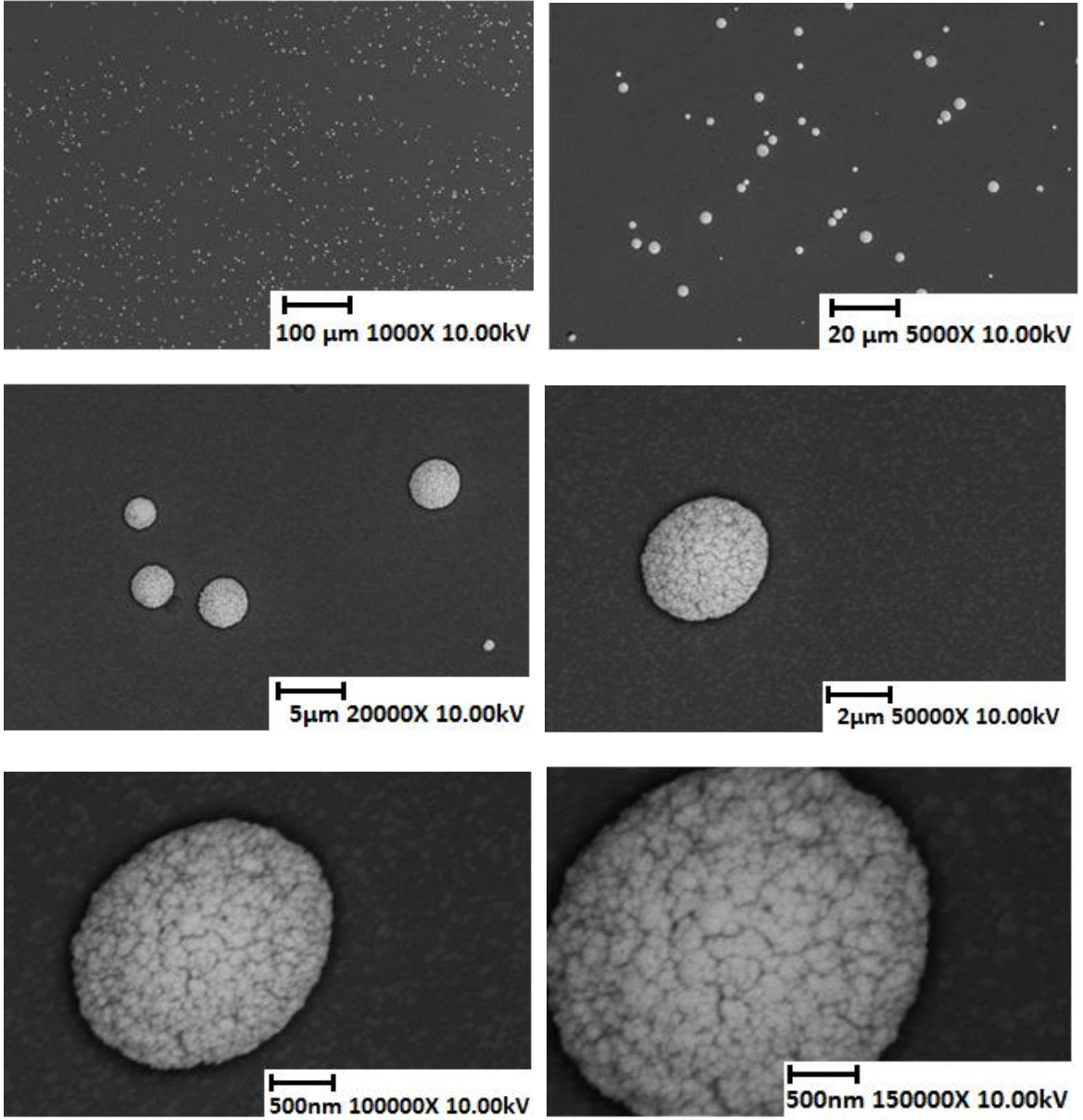
Boya uyarmalı güneş pilinin oluşturulmasında karşıt elektrot olarak elementel platin yüksek elektrokatalitik aktiviteye sahip olmasından dolayı yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu çalışmada, platin elektrot hazırlamak için 0.082 M H_2PtCl_6 ve 10mM KCl çözeltisinde, karşıt elektrot olarak Pt levha ve referans elektrot olarak ise kalomel elektrot kullanarak çalışma elektrodu ITO nun üzerine kronopotansiyometrik yöntemle Pt partikülleri biriktirmeye çalışılmıştır. Bu yolla pahalı bir soy metal olan Pt metalinin sarfiyatı minimize edilmiştir.

Farklı akım ve döngü sayısı uygulanarak ITO cam veya PET elektrotlarının SEM görüntüleri Şekil 4.34, 4.35, 4.36 ve 4.37' de gösterilmiştir. Uygulanan akım ve döngü sayılarına göre farklı tanecik yapıda Pt elektrotlar elde edilmiştir. SEM görüntülerinden de görüldüğü üzere, kronopotansiyometri yöntemi kullanılarak ITO-PET elektrot yüzeyine 0.001 mA/cm^2 akım uygulayarak 3000 döngüde en iyi

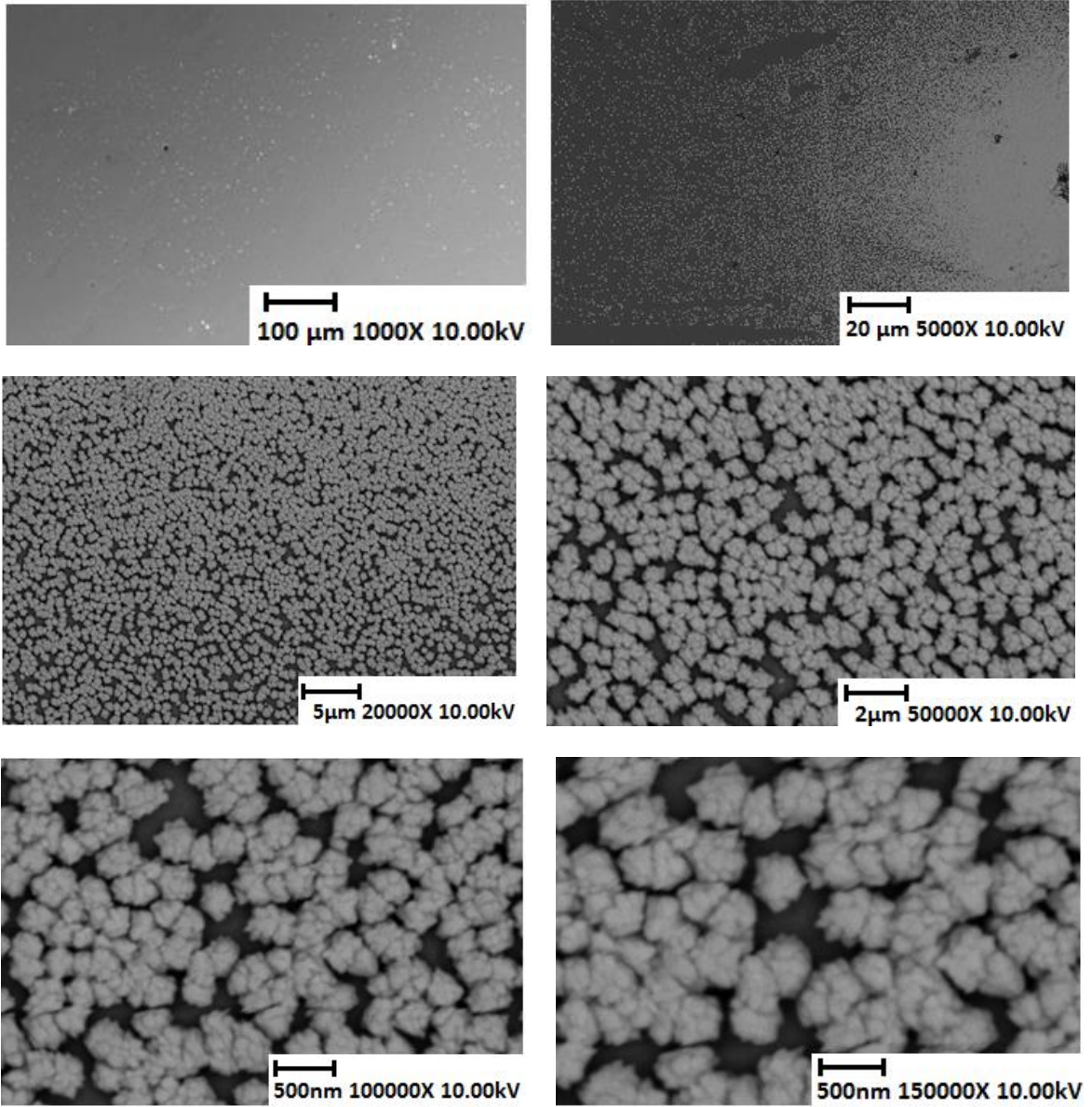
homojen kümeler şeklinde birikmiş Pt elektrot elde edilmiştir (Şekil 4.34). Oluşturulacak boya uyarmalı güneş hücresinin esnek olması ve verimin yüksek olması için bu elektrot tercih edilmiştir [47].



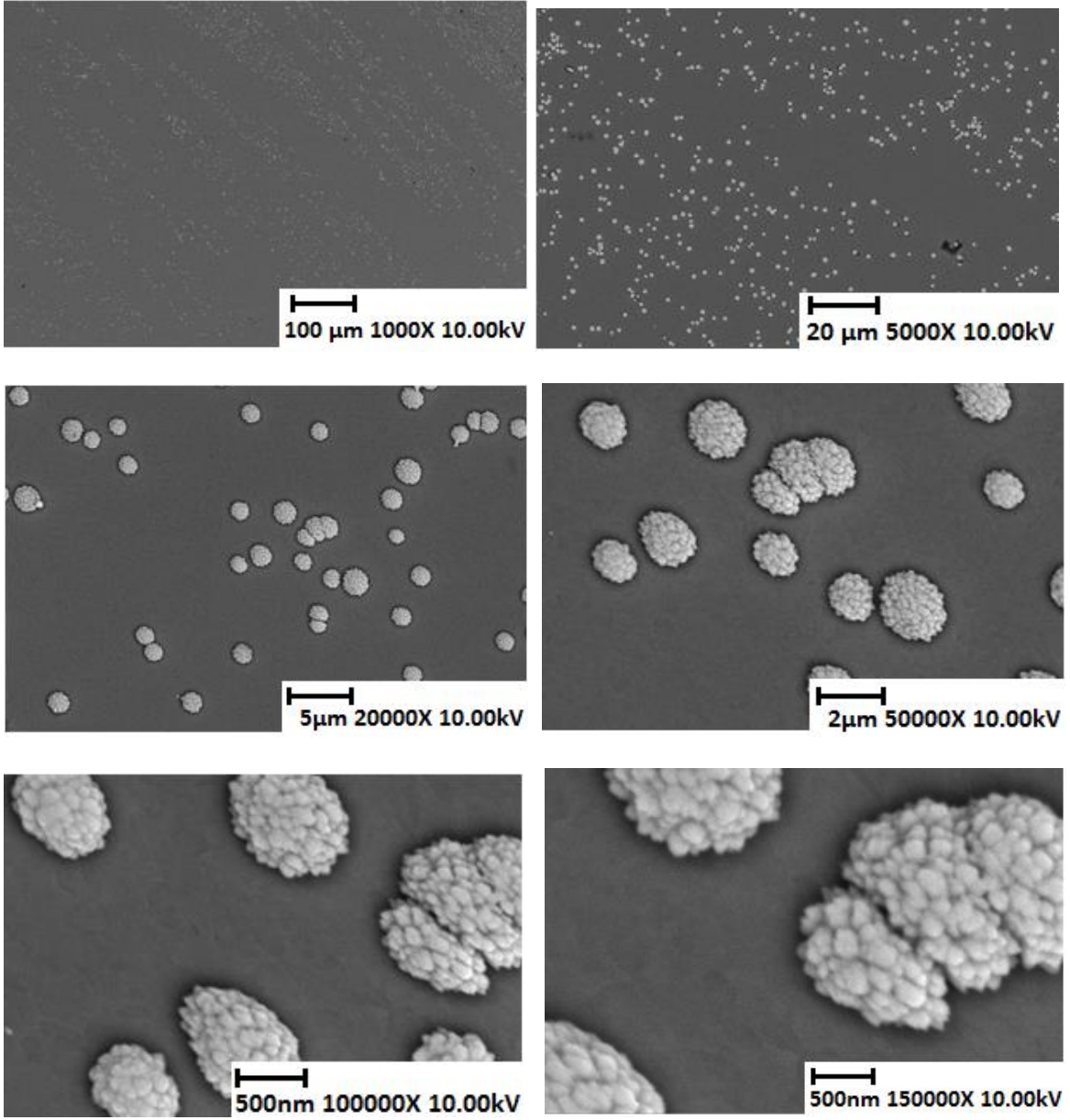
Şekil 4.34. ITO-PET elektrot üzerine biriktirilmiş Platin kaplamanının SEM görüntüleri (0.001 mA/cm², 3000 döngü) 1.5 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$



Şekil 4.35. ITO-PET elektrot üzerine biriktirilmiş Platin kaplamasının SEM görüntüleri (0.003 mA/cm², 1000 döngü) 6.0 µg/ cm²



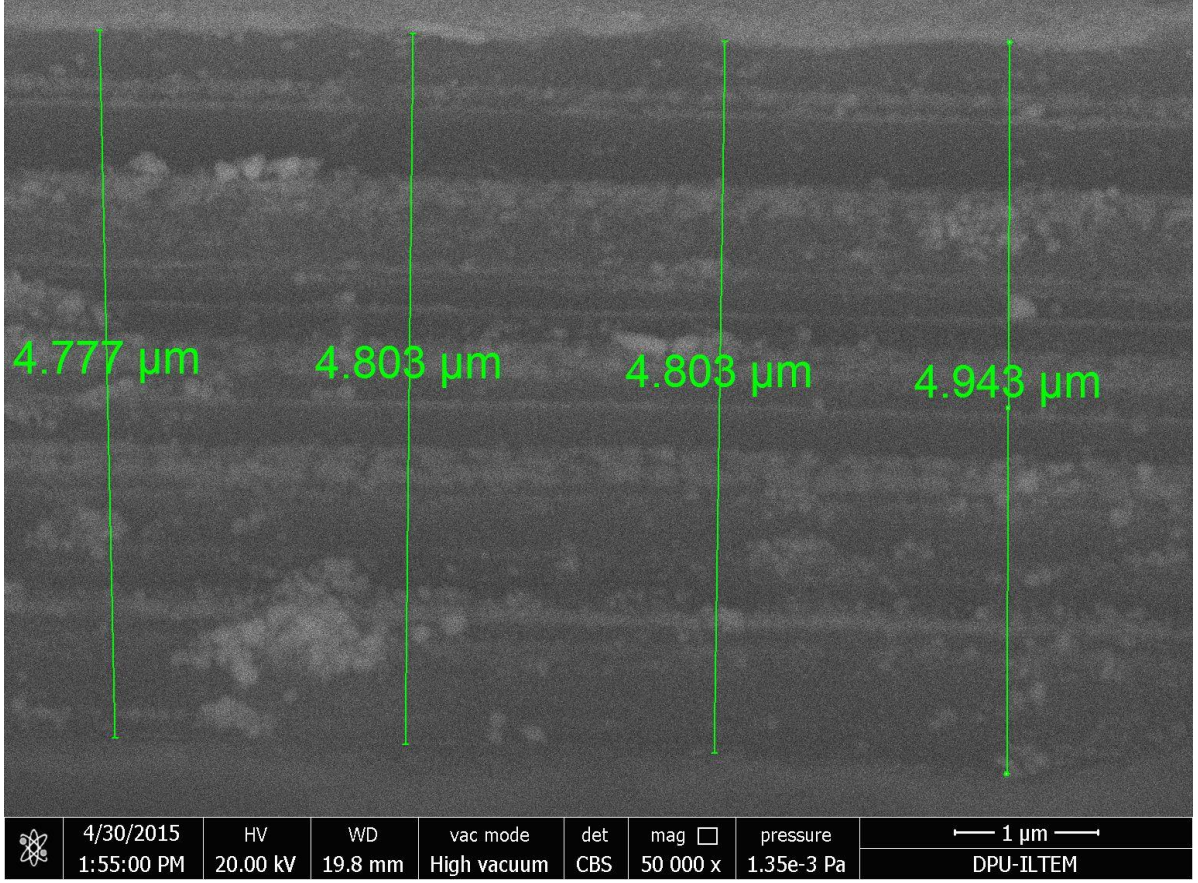
Şekil 4.36. ITO-Cam elektrot üzerine biriktirilmiş Platin kaplamasının SEM görüntüleri (0.001 mA/cm^2 , 3000 döngü) $1.52 \mu\text{g/cm}^2$



Şekil 4.37. ITO-Cam elektrot üzerine biriktirilmiş Platin kaplamasının SEM görüntüleri (0.003 mA/cm², 5000 döngü) 30.3 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$

4.10. Boya uyarmalı güneş pili uygulamaları

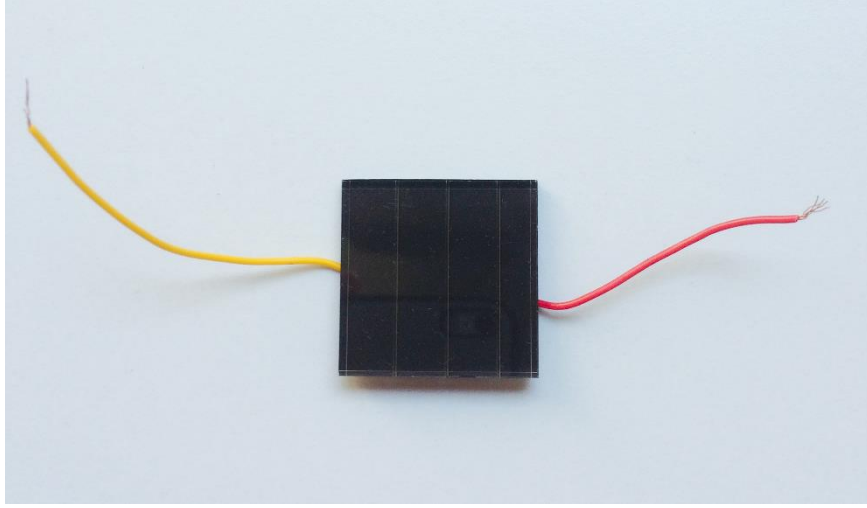
Boya uyarmalı güneş pili uygulamaları için TiO_x biriktirilmiş elektrotlar ilk önce 1mM Eosin-y boyar maddesi çözeltisinde bekletilmiştir. Daha sonra Pt kaplı karşıt elektrot kullanılarak Bölüm 3' de Şekil 3.6' da gösterilen modeldeki gibi sandviç şeklinde hücre oluşturulmuştur. İletkenliği sağlamak için iki elektrot arasına 0,5 M tetrametilamonyum iyodür /0.03 M I_2 dan oluşan elektrolit çözelti damlatılmıştır. Ancak bazik titanil sülfat çözeltisinden elde edilen TiO_x filminin yan kesit alanının SEM görüntüsüne bakıldığında TiO_x partiküllerinin tabaka tabaka kaplandığı ve 4 saat yapılan elektrobiriktirme işleminin uzun olduğu görülmüştür (Şekil 4.38). Oluşan bu tabakaların DSSC hücresinde elektron iletkenliğini azalttığı düşünülmüştür. Bunun için oluşturulacak boya uyarmalı güneş piller için verimi arttırmak amacıyla daha kısa süreli biriktirilen ince TiO_x film elektrotlarının kullanılması tercih edilmiştir.



Şekil 4.38. Bazık titanil sülfat çözeltisinden hazırlanan TiO_x filminin yan kesit alanından SEM görüntüsü

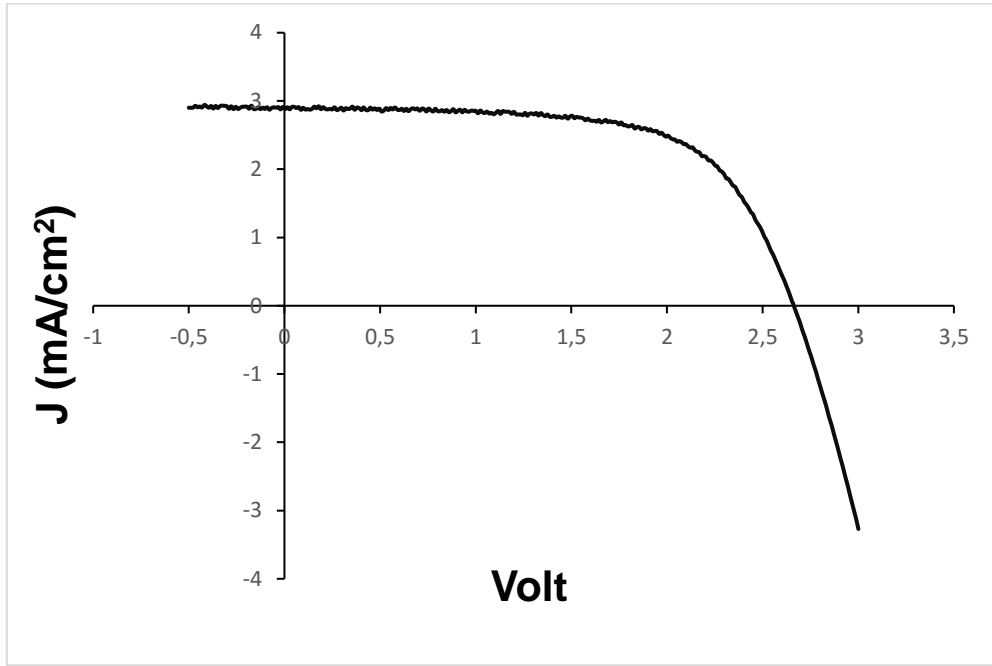
4.10.1. Ticari güneş pilinin verim ölçümleri

Boya uyarmalı güneş pillerinin veriminin karakterize etmek için kullanılacak olan güneş simülatörü ve Keithley 2400 cihazını test etmek için ilk önce ticari olarak satılan güneş pili karakterize edilmiştir (Şekil 4.39). Güneş simülatörü yardımıyla 1.5 AM güneş ışığı altında anot ve katot her iki ucundan cihaza bağlanarak ölçüm alınmıştır.

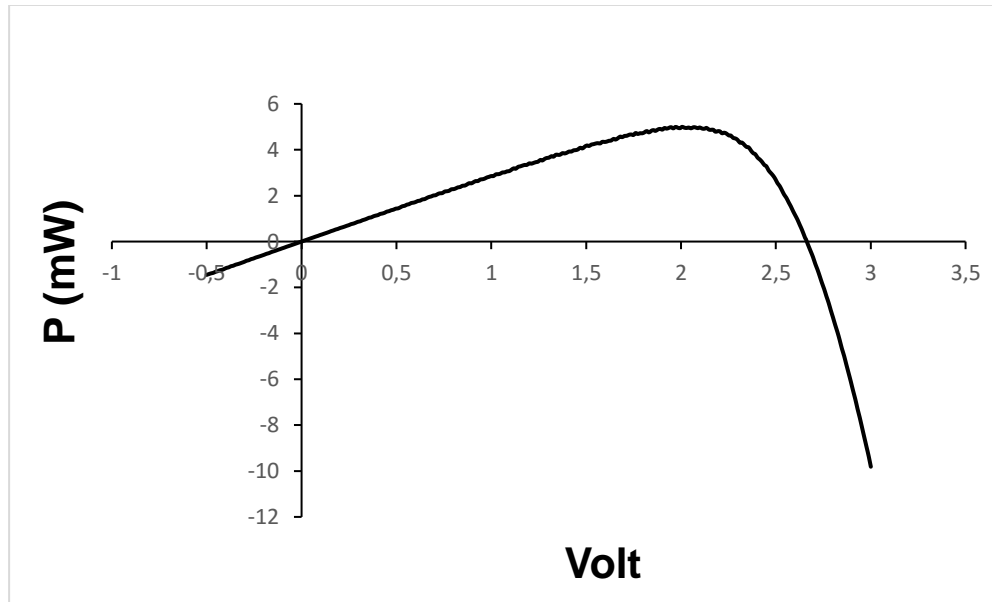


Şekil 4.39. Ticari güneş pili hücresi

Ticari olarak satın alınan güneş piline ait akım yoğunluğu-volt eğrisi Şekil 4.40' da gösterilmiştir. Bu grafiğe bağlı olarak elde edilen güç-volt grafiği de Şekil 4.41' de yer almaktadır. Bu grafiklerden yararlanarak ticari güneş piline ait açık devre potansiyeli (V_{oc}) ve kısa devre akımı (I_{sc}) sırasıyla 2,67 volt ve 2,91 mA olarak belirlenmiştir. Bölüm 2.2.3'de açıklanan DSSC hücresine ait güç verim hesabı eşitlikleri kullanılarak ticari güneş pilinin verimi % 4,9997 olarak hesaplanmıştır. Ticari güneş pili hücresine ait hesaplanan tüm veriler Çizelge 4.1' de yer almaktadır.



Şekil 4.40. Ticari güneş pili hücresi kullanılarak 1.5 AM ışık kaynağı altında elde edilen I-V eğrisi



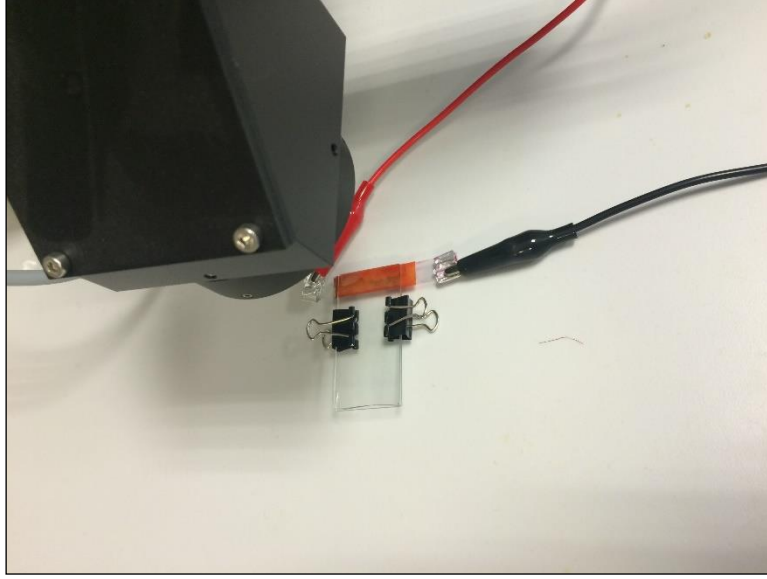
Şekil 4.41. Ticari güneş pili hücresi kullanılarak elde edilen Güç-Volt eğrisi

Çizelge 4.1. Ticari güneş pili verim ölçüm verileri

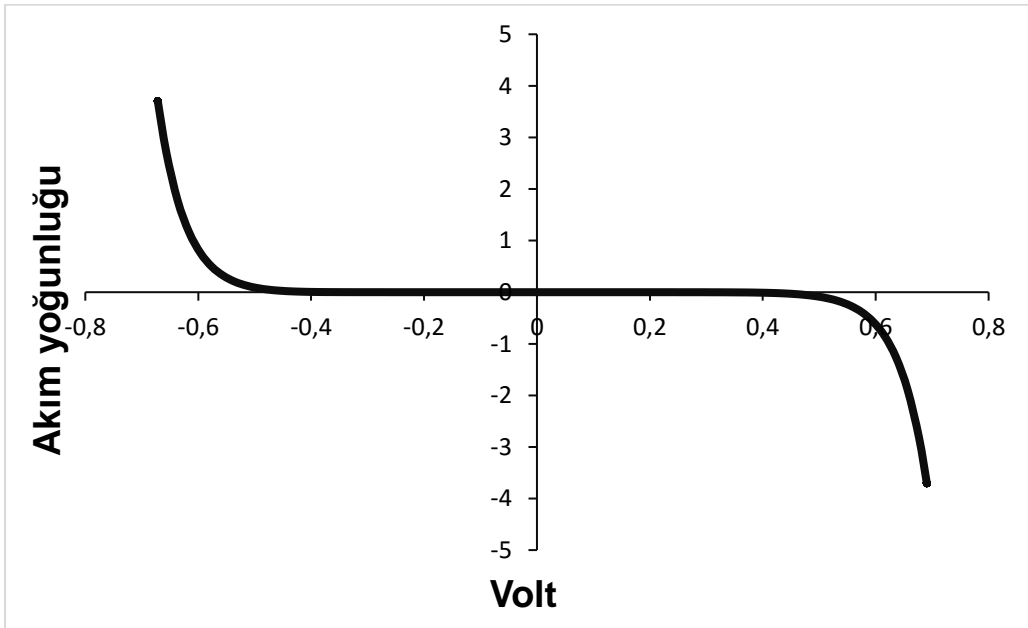
Elektrot alanı	9cm ²	
Voc	2,67/(4)	Volt
Isc	2,91 /A	mA
Pmax	4,9997	mW
Vmax	2,01/ (4)	Volt
Imax	2,49/ A	mA
FF (%)	64,46	
Verim (%)	4,9997	

4.10.2. Boya uyarmalı güneş pili hücrelerinin çalışma aralığının belirlenmesi

TiO_x ve Pt kaplı elektrotlar kullanılarak oluşturulan boya uyarmalı güneş pili hücresinin güneş simülatörü altında ölçüm alınırken görüntüsü Şekil 4.42' de gösterilmiştir. Oluşturulan boya uyarmalı güneş pili hücresinin gerilim aralığını belirlemek için geniş aralıkta tarama yapılmıştır (Şekil 4.43). Elde edilen akım-volt grafiğine bakıldığında -0.5 V değerinden daha düşük değerlere gidildikçe güneş pili hücresinin geri dönüşümsüz olarak bozulduğu gözlenmiştir. Yapılan diğer tüm ölçümlerde bu çalışma aralığı dikkate alınmıştır.



Şekil 4.42. Güneş simülatörü altında ölçüm alınırken boya uyarmalı güneş pili hücresi



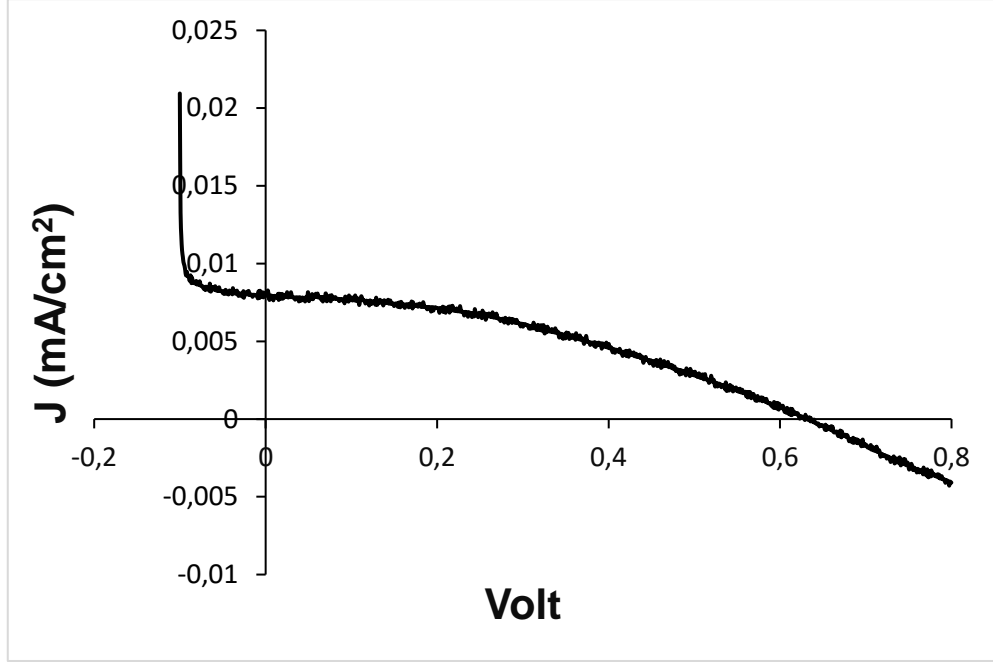
Şekil 4.43. TiO_x kaplı elektrot kullanılarak oluşturulan güneş pili hücresinin 1.5 AM ışık kaynağı altında elde edilen I-V eğrisi

4.10.3. TiO_x kaplı elektrotla hazırlanan boya uyarmalı güneş pili hücrelerinin verim ölçümleri

Bu tez kapsamında farklı titanyum bileşiklerinde elde edilen TiO_x filmleriyle hazırlanan DSSC hücrelerinin güç verim ölçüm değeri 1.5 AM güneş simülatörü altında alınan değerlerle hesaplanmaya çalışılmıştır. Ancak elektrokimyasal olarak ITO üzerine biriktirilen TiO_x filmlerin tabaka tabaka kaplanması elektron iletimini azaltmaktadır. Bunun için kısa süreli elektroliz işlemiyle ince film biriktirme işlemi yapılmıştır. Bu elektrotlarla oluşturulan boya uyarmalı güneş hücrelerinin açık devre potansiyel değerleri yeterince yüksek olmasına rağmen yüksek verim elde edilememiştir. Bu yüzden TiO_x elektrot yerine TiO_x-TiO₂ ikili tabaka elektrodu kullanılarak DSSC hücreleri hazırlanmıştır.

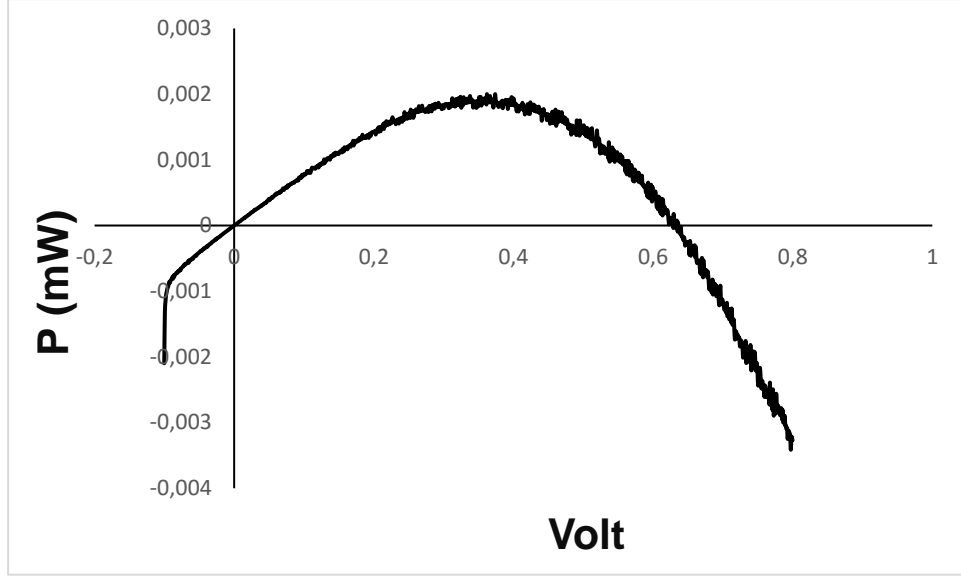
4.10.4. TiO_x-TiO₂ ikili tabaka elektrot ile hazırlanan boya uyarmalı güneş pili hücrelerinin verim ölçümleri

TiO_x kaplı boya uyarmalı güneş pili hücrelerinin verimi arttırmak için ITO cam elektrot yüzeyine ilk önce TiO₂ biriktirildikten sonra TiO_x biriktirilerek hücre oluşturulmuştur. Elektrokimyasal yöntemle elde edilen TiO_x-TiO₂ ikili tabakası kullanılarak oluşturulan boya uyarmalı güneş pili hücrelerine ait I-V grafiği Şekil 4.44' de yer almaktadır.



Şekil 4.44. $\text{TiO}_x\text{-TiO}_2$ ikili tabaka elektrot kullanılarak hazırlanan boya uyarmalı güneş pilinin I-V eğrisi

I-V grafiğinden yararlanılarak elde edilen güç-volt grafiği ise Şekil 4.45' de gösterilmiştir. Çizelge 4.2. bakıldığında oluşturulan hücrenin açık devre potansiyeli (V_{oc}) ve kısa devre akımı (I_{sc}) sırasıyla 0,64 Volt ve 0,00896 mA olarak belirlenmiştir. Bu hücrenin verimi ise 0,002 olarak hesaplanmıştır. TiO_x kaplı elektrotla hazırlanan hücrenin veriminin daha yüksek olduğu gözlenmiştir.



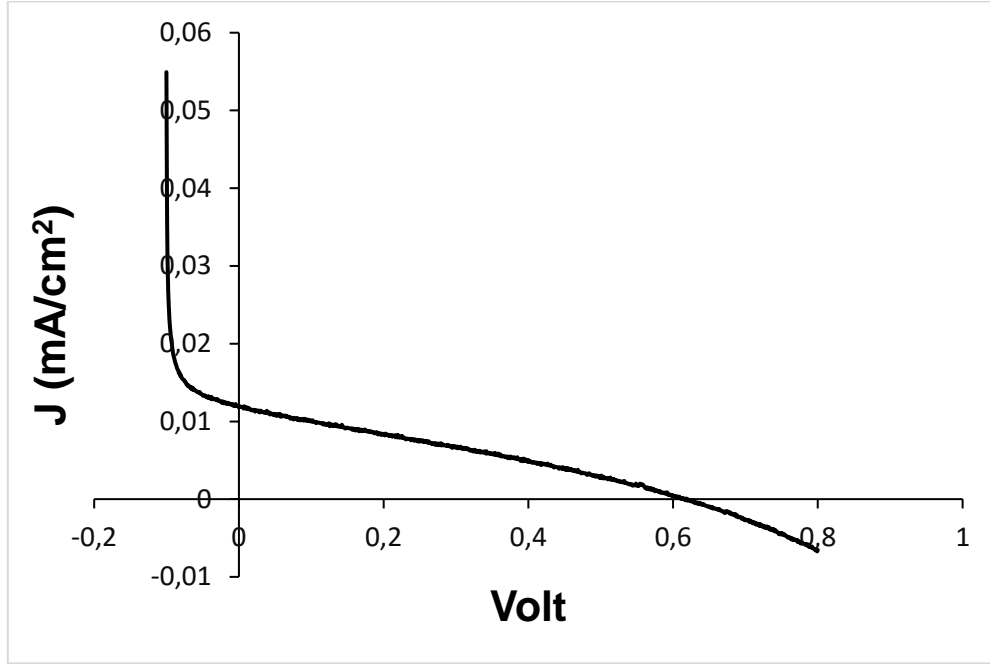
Şekil 4.45. TiO_x-TiO₂ ikili tabaka elektrot kullanılarak hazırlanan boya uyarmalı güneş pilinin güç-volt eğrisi

Çizelge 4.2. TiO_x-TiO₂ ikili tabaka elektrot kullanılarak oluşturulan boya uyarmalı güneş pili verim ölçüm verileri

Elektrot alanı	0,6cm ²	
Voc	0,64	Volt
Isc	0,00896	mA
Pmax	0,002	mW
Vmax	0,374	Volt
Imax	0,0054	mA
FF (%)	34,76	
Verim (%)	0,002	

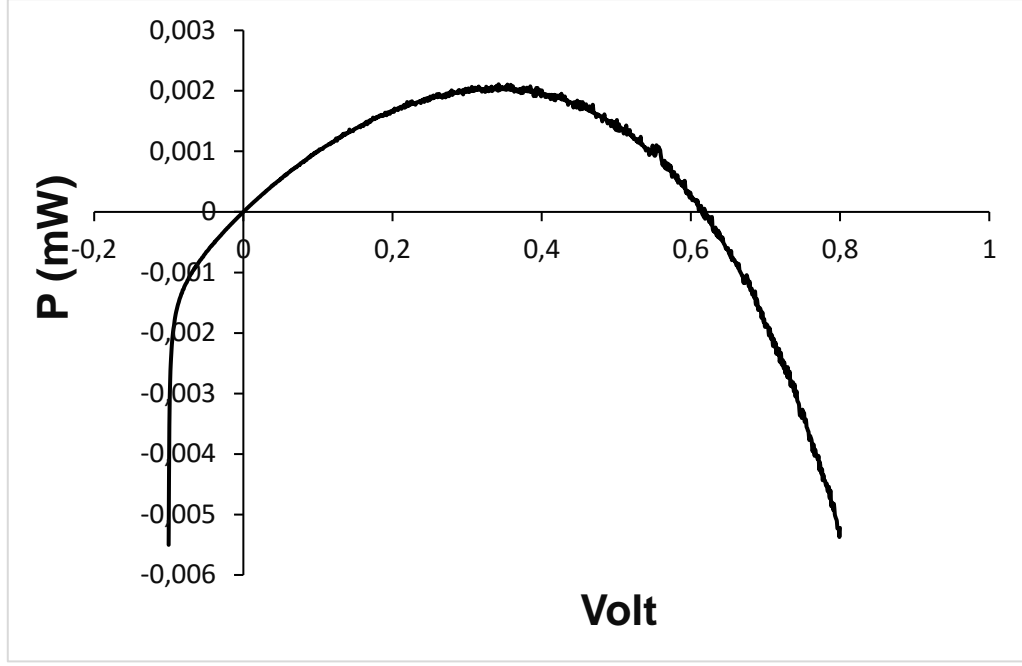
4.10.5. TiO₂ kaplı elektrot ile hazırlanan boya uyarmalı güneş pili hücresinin verim ölçümleri

Literatürdeki çalışmalardan yararlanarak sulu ortamda ITO cam elektrot yüzeyine biriktirilerek elde edilen TiO₂ filmiyle hazırlanan boya uyarmalı güneş pili hücresinin I-V ve güç-volt eğrisi sırasıyla Şekil 4.46 ve Şekil 4.47' de gösterilmiştir.



Şekil 4.46. TiO₂ biriktirilmiş elektrot kullanılarak hazırlanan boya uyarmalı güneş pilinin I-V eğrisi

Bu çalışmadaki verim değerleri Çizelge 4.3' de hesaplanmıştır. Buna göre hücrenin açık devre potansiyeli (V_{oc}) 0,63 Volt ve kısa devre akımı (I_{sc}) ise 0,016 mA olarak ölçülmüştür. Hücrenin verimi ise 0,00211 olarak hesaplanmıştır. Bu hücrenin verimi, TiO_x-TiO₂ ikili tabaka elektrot kullanılarak oluşturulan boya uyarmalı güneş pili hücresiyle karşılaştırıldığında önemli bir fark gözlenmemiştir.



Şekil 4.47. TiO₂ kaplı elektrot kullanılarak hazırlanan boya uyarmalı güneş pilinin güç-volt eğrisi

Çizelge 4.3. TiO₂ kaplı elektrot kullanılarak oluşturulan boya uyarmalı güneş pili verim ölçüm verileri

Elektrot alanı	0,6cm ²	
Voc	0,63	Volt
Isc	0,016	mA
Pmax	0,00211	mW
Vmax	0,3422	Volt
Imax	0,0062	mA
FF (%)	20,494	
Verim (%)	0,00211	

TiO_x/TiO_2 ve TiO_2 kaplı elektrot kullanılarak oluşturulan yukarıdaki boya uyarmalı güneş pili hücrelerinde elde edilen açık devre gerilimlerinin yeterli olması hücrelerin çalıştığını göstermektedir. Bununla birlikte akım değerleri ve verimlerin çok düşük olması bunların daha fazla geliştirilmesi gerektiğini gösterir.

5. SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında, Magnéli faz titanyum oksit bileşiklerinin (TiO_x) literatürdeki çalışmaların aksine yüksek sıcaklıklara gerek duymadan oda sıcaklığında ($\sim 25^\circ C$) susuz ortamda elektrokimyasal yöntemle ITO ve FTO elektrotları yüzeyine biriktirilebileceği gösterilmiştir. Bu veri teknolojik açıdan önemli kullanım imkanları ortaya çıkaracaktır.

Farklı başlangıç maddeleri kullanılarak ($TiOSO_4$, $K_2TiO(C_2O_4)_2$, $Ti(OC_2H_5)_4$) TiO_x ince filmlerinin elektrokimyasal olarak ITO elektrot yüzeyinde biriktirilebileceği gösterilmiştir.

Bazik ortamda TiO_x ince filmleri elde edilirken asidik ortamda CH_3SO_3H varlığında TiO_x filmlerinin aşırı H_2 oluşumu yüzünden ITO elektrot yüzeyinde elektrokimyasal olarak biriktirilemediği gözlenmiştir. ITO elektrot yüzeyinde TiO_x elde edilmesinde öngörülen reaksiyonları desteklemektedir. Ayrıca asidik çözeltide ITO elektrot kullanılarak elde edilen dönüşümlü voltamogramda aşırı hidrojen oluşumuna bağlı olarak elektrot ara yüzeyinde titanilhidroksit oluşumunun engellendiği düşünülmüştür.

TiO_x ince filmlerinin yapısı XRD kullanılarak ayrıntılı olarak incelenmiştir. Magnéli fazın en yüksek iletkenlik değerine sahip formu olan Ti_4O_7 ile beraber Ti_3O_5 'in düşük sıcaklık formu olan γTi_3O_5 , Ti_3O_5 'in diğer formları (βTi_3O_5 ve λTi_3O_5) ve Ti_5O_9 Magnéli faz bileşiklerinin farklı sıcaklıklarda ve uygulanan elektrokimyasal biriktirme potansiyeline bağlı olarak farklı nano kristalin yapıda elde edilebileceği gösterilmiştir. Elde edilen XRD sonuçlarından Scherrer formülü yardımıyla ITO elektrot yüzeyindeki TiO_x filmlerinin kristalin formuna bağlı olarak tane büyüklüklerinin 0.47nm ile 1.44 nm arasında değiştiği hesaplanmıştır.

Bu çalışmanın diğer bir amacı ise elde edilen TiO_x filmlerinin DSSC hücresinde kullanılabilirliğini araştırmaktır. boya uyarmalı güneş pili hücrelerinin oluşturulmak amacıyla karşıt elektrot olarak inert olmasından dolayı ince tabaka platin kaplanmış ITO elektrot kronopotansiyometrik yöntem kullanılarak optimize edilmiştir. Elde edilen Pt kaplı elektrotların SEM görüntüleri incelendiğinde ITO-PET elektrot

yüzeyine 0.001 mA/cm² akım uygulayarak 3000 döngüde en iyi homojen kümeler şeklinde birikmiş (1.5 µg /cm²) Pt elektrot elde edildiği gözlenmiştir.

TiO₂ yerine görünür bölgede absorpsiyon yapabilen yarı iletken TiO_x kaplı filmlerle oluşturulan DSSC hücrelerindeki açık devre potansiyelinin yeterince yüksek çıkması fotovoltaik sistemin çalıştığını göstermektedir. Bununla birlikte verimin çok düşük çıkmasına rağmen TiO_x-TiO₂ ikili tabakası kullanılmasıyla boya uyarmalı güneş pili hücrelerinin oluşturulabileceği gösterilmiştir. Oluşturulan boya uyarmalı güneş pili hücrelerinin doluluk faktörünün ve veriminin beklenenden düşük değerde kalması hücrelerin iç direncinin yüksek olması ile ilgilidir ve sonraki çalışmalarla iyileştirilebilir niteliktedir. Uygulanacak DSSC hücrelerinde TiO_x kaplama kalınlıkları düşürülerek, gözenekliliğini kontrol ederek ve elektrolit sistemlerini değiştirilerek direncin düşürülebileceği düşünülmektedir. Ayrıca puls voltametri gibi farklı elektrokimyasal yöntemler kullanarak da TiO_x ince filmlerinin DSSC hücreleri için geliştirilebileceği düşünülmektedir.

Elektrokimyasal yolla oda sıcaklığında elde edilebilen TiO_x filmlerinin ITO cam üzerinde 600-900 °C sıcaklıklara kadar dayanıklı olduğu görülmektedir. Bunun da teknolojik açıdan uygulama alanı serbestliğini artırarak yeni uygulama alanları ortaya çıkarması beklenmektedir.

Sonuç olarak bu tez çalışmasıyla, Magnéli fazların kristalin yapısı kullanılan başlangıç maddesine, asidik veya bazik ortamda çalışılmasına ve uygulanan potansiyele göre farklılık gösterdiği gözlenmiştir. Ayrıca bu tez kapsamında elde edilen bilimsel veriler ışığında, TiO_x filmlerinin iletken malzemeler üzerine düşük sıcaklıkta uygulanabileceği ve esnek boya uyarmalı güneş pili hücrelerinin veya fotoelektrokimyasal sistemlerde geniş alanlı, düşük maliyetli elektrot malzemesi olarak geliştirilip kullanılabileceği gösterilmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] Walsh F.C., Wills R.G.A., The continuing development of Magnéli phase titanium sub-oxides and Ebonex® electrodes, *Electrochimica Acta*, 55, 6342-51, **2010**.
- [2] Karuppuchamy S., Suzuki N., Ito S., Endo T., A novel one-step electrochemical method to obtain crystalline titanium dioxide films at low temperature, *Current Applied Physics*, 9, 243-8, **2009**.
- [3] Andersson S., Collen B., Kuylenstierna U., Magnéli A., Phase Analysis Studies on the Titanium-Oxygen System, *Acta Chemica Scandinavica*, 11, 1641-1652, **1957**.
- [4] Tu R., Huo G., Kimura T., Goto T., Preparation of Magnéli phases of $Ti_{27}O_{52}$ and Ti_6O_{11} films by laser chemical vapor deposition, *Thin Solid Films*, 518, 6927-32, **2010**.
- [5] Ohkoshi S., Tsunobuchi Y., Mastuda T., Hashimoto K., Numai A., Hakoe F., Tokoro H., Synthesis of a metal oxide with a room-temperature photoreversible phase transition, *Nature Chemistry*, 2, 539-45, **2010**.
- [6] Mohd A.R.B.Y., Kim H.P., Jang J., Inverted organic solar cells with TiO_x cathode and graphene oxide anode buffer layers, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 109, 63-69, **2013**.
- [7] Regonini D., Dent A.C.E., Bowen C.R., Pennock S.R., Taylor J., Impedance spectroscopy analysis of Ti_nO_{2n-1} Magnéli phases, *Materials Letters*, 65, 3590-2, **2011**.
- [8] O'Regan B., Grätzel M., A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye sensitized colloidal TiO_2 films, *Nature*, 40, 737-740, **1991**.
- [9] Grätzel M., Conversion of sunlight to electric power by nanocrystalline dye sensitized solar cells, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 164, 3-14, **2004**.
- [10] Shalini S., Balasundara prabhu R., Prasanna S., Mallick T. K., Senthilarasu S., Review on natural dye sensitized solar cells: Operation, materials and

- methods, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 51, 1306–1325, **2015**.
- [11] Gusev A.A., Avvakumov E.G., Medvedev A.Zh., Masliy A.I., Ceramic Electrodes Based on Magneli Phases of Titanium Oxides, *Science of Sintering*, 39, 51-57, **2007**.
- [12] Deprez N., McLachlan D.S., The Analysis of the Electrical Conductivity of Graphite Powders During Compaction, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 21, 101-107, **1988**.
- [13] Gorzkowska–Sobas A., Kusior E., Radecka M., Zakrzewska K., Visible photocurrent response of TiO₂ anode, *Surface Science*, 600, 3964–3970, **2006**.
- [14] Zhao J., Li Y., Zhu Y., Wang Y., Wang C., Enhanced CO₂ photoreduction activity of black TiO₂-coated Cu nanoparticles under visible light irradiation: Role of metallic Cu, *Applied Catalysis A: General*, 510, 34–41, **2016**.
- [15] Fischer D., Influence of substrate temperature and silver-doping on the structural and optical properties of TiO₂ films, *Thin Solid Films*, 598, 204–213, **2016**.
- [16] Radecka M., Trenczek-Zajac A., Zakrzewska K., Rekas M., Effect of oxygen nonstoichiometry on photo-electrochemical properties of TiO_{2-x}, *Journal of Power Sources*, 173, 816–821, **2007**.
- [17] Nguyen T.-T.-N., Chen Y.-H., He J.-L., Preparation of inkjet-printed titanium monoxide as p-type absorber layer for photovoltaic purposes, *Thin Solid Films*, 572, 8–14, **2014**.
- [18] Xu B., Sohn H.Y., Mohassab Y., Lan Y., Structures, preparation and applications of titanium suboxides, *Royal Society of Chemistry Advances*, 6, 79706-79722, **2016**.
- [19] Wessels K., Maekawa M., Rathousky J., Oekermann T., One-step electrodeposition of TiO₂/dye hybrid films, *Thin Solid Films*, 515, 6497–6500, **2007**.
- [20] Kamada K., Mukai M., Matsumoto Y., Electrodeposition of titanium(IV) oxide film from sacrificial titanium anode in I₂-added acetone bath, *Electrochimica Acta*, 47, 3309-3313, **2002**.

- [21] Tomaszek R., Znamirovski Z., Pawlowski L., Zdanowski J., Effect of conditioning on field electron emission of suspension plasma sprayed TiO₂ coatings, *Vacuum*, 81, 1278–1282, **2007**.
- [22] Lavisse L., Grevey D., Langlade C., Vannes B., The Early Stage of the Laser-Induced Oxidation of Titanium Substrates, *Applied Surface Science*, 186, 150-155, **2002**.
- [23] Acha C., Monteverde M., Nunez-Regueiro M., Kuhn A., Alario Franco M.A., Electrical resistivity of the Ti₄O₇ Magnéli phase under high pressure, *The European Physical Journal B*, 34, 421–428, **2003**.
- [24] Nakata K., Fujishima A., TiO₂ photocatalysis: Design and applications, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 13, 169– 189, **2012**.
- [25] Guo Z., Ma R., Li G., Degradation of phenol by nanomaterial TiO₂ in wastewater, *Chemical Engineering Journal*, 119, 55–59, **2006**.
- [26] Geng P., Su J., Miles C., Comninellis C., Chen G., Highly-Ordered Magnéli Ti₄O₇ Nanotube Arrays as Effective Anodic Material for Electro-oxidation, *Electrochimica Acta*, 153, 316–324, **2015**.
- [27] Zhao H., Wang Y., Tang Q., Wang L., Zhang H., Quan C., Qi T., Pt catalyst supported on titanium suboxide for formic acid electrooxidation reaction, *International Journal of Hydrogen Energy*, 39, 9621-9627, **2014**.
- [28] Ioroi T., Senoh H., Yamazaki S.-I., Siroma Z., Fujiwara N., Yasuda K., Stability of Corrosion-Resistant Magnéli-Phase Ti₄O₇-Supported PEMFC Catalysts at High Potentials, *Journal of The Electrochemical Society*, 155(4), B321-B326, **2008**.
- [29] Verrelli E., Tsoukalas D., Cluster beam synthesis of metal and metal-oxide nanoparticles for emerging memories, *Solid-State Electronics*, 101, 95–105, **2014**.
- [30] Chen Y., Mao J., Reduced titanium oxide Ti₃O₅ powder as a promising conductive additive for LiFePO₄-based lithium-ion batteries, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 25(11), 5153–5157, **2014**.
- [31] Storz O., Gasthuber H., Woydt M., Tribological properties of thermal-sprayed Magnéli-type coatings with different stoichiometries (Ti_nO_{2n-1}), *Surface and Coatings Technology*, 140, 76-81, **2001**.

- [32] Lee J.H., Cho S., Roy A., Jung H.-T., Heeger A.J., Enhanced diode characteristics of organic solar cells using titanium suboxide electron transport layer, *Applied Physics Letters*, 96, 163303, **2010**.
- [33] Kouhnavard M., Ikeda S., Ludin N.A., Khairudin N.B.A., Ghaffari B.V., Mat-Teridi M.A., Ibrahim M.A., Sepeai S., Sopian K., A review of semiconductor materials as sensitizers for quantum dot-sensitized solar cells, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 37, 397–407, **2014**.
- [34] Conibeer G., Third-Generation Photovoltaics, *Materials Today*, 10(11), 42-52, **2007**.
- [35] Yeh Y.-C., Li S.-S., Wu C.-C., Shao T.-W., Kuo P.-C., Chen C.-W., Stoichiometric dependence of TiO_x as a cathode modifier on band alignment of polymer solar cells, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 125, 233–238, **2014**.
- [36] Bandaranayake K.M.P., Senevirathna M.K.I., Weligamuwa P.M.G.M.P., Tennakone K., Dye-sensitized solar cells made from nanocrystalline TiO₂ films coated with outer layers of different oxide materials, *Coordination Chemistry Reviews*, 248, 1277–1281, **2004**.
- [37] Narayan M.R., Review: Dye sensitized solar cells based on natural photosensitizers, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16, 208–215, **2012**.
- [38] Wang Y., Recent research progress on polymer electrolytes for dye-sensitized solar cells, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 93, 1167–1175, **2009**.
- [39] Muthuraaman B., Will G., Wang H., Moonie P., Bell J., Increased charge transfer of Poly (ethylene oxide) based electrolyte by addition of small molecule and its application in dye-sensitized solar cells, *Electrochimica Acta*, 87, 526–531, **2013**.
- [40] Xu D., Chen X., Wang L., Qiu L., Zhang H., Yan F., Performance enhancement for high performance dye-sensitized solar cells via using pyridinyl-functionalized ionic liquid type additive, *Electrochimica Acta*, 106, 181–186, **2013**.

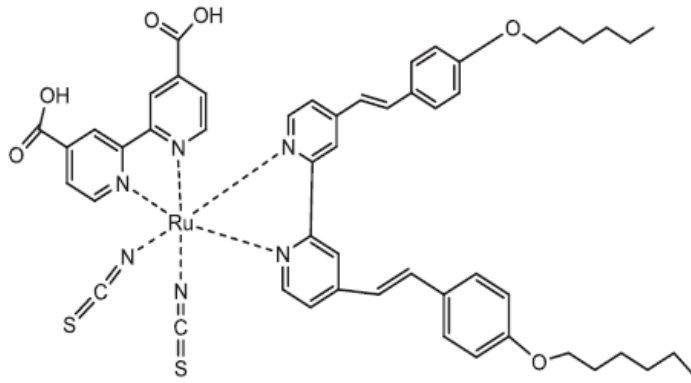
- [41] William A. Vallejo L., Cesar A. Quiñones S. and Johann A. Hernandez S. The Chemistry and Physics of Dye-Sensitized Solar Cells, *Solar Cells - Dye-Sensitized Devices*, Prof. Leonid A. Kosyachenko (Ed.), ISBN: 978-953-307-735-2, InTech, Available from: <http://www.intechopen.com/books/solar-cells-dye-sensitized-devices/the-chemistry-and-physics-of-dye-sensitized-solar-cells>. **2011**.
- [42] De Freitas J., Longo C., Nogueira A.F., De Paoli M.A., Solar module using dye-sensitized solar cells with a polymer electrolyte, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 92, 1110–1114, **2008**.
- [43] Ganesan S., Muthuraaman B., Mathew V., Madhavan J., Maruthamuthu P., Suthanthiraraj S.A., Performance of a new polymer electrolyte incorporated with diphenylamine in nanocrystalline dye-sensitized solar cell, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 92, 1718–1722, **2008**.
- [44] Lai Y.-H., Lin C.-Y., Chen J.-G., Wang C.-C., Huang K.-C., Liu K.-Y., Lin K.-F., Lin J.-J., Ho K.-C., Enhancing the performance of dye-sensitized solar cells by incorporating nanomica in gel electrolytes, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 94, 668–674, **2010**.
- [45] Kusama H., Konishi Y., Sugihara H., Arakawa H., Influence of alkylpyridine additives in electrolyte solution on the performance of dye-sensitized solar cell, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 80, 167–179, **2003**.
- [46] Cruz R., Tanaka D.A.P., Mendes A., Reduced graphene oxide films as transparent counter-electrodes for dye-sensitized solar cells, *Solar Energy*, 86, 716–724, **2012**.
- [47] Kim S.-S., Nah Y.-C., Noh Y.-Y., Jo J., Kim D.-Y., Electrodeposited Pt for cost-efficient and flexible dye-sensitized solar cells, *Electrochimica Acta*, 51, 3814–3819, **2006**.
- [48] Xu S., Luo Y., Zhong W., Investigation of catalytic activity of glassy carbon with controlled crystallinity for counter electrode in dye-sensitized solar cells, *Solar Energy*, 85, 2826–2832, **2011**.
- [49] Veerappan G., Bojan K., Rhee S.-W., Amorphous carbon as a flexible counter electrode for low cost and efficient dye sensitized solar cell, *Renewable Energy*, 41, 383-388, **2012**.

- [50] Yue G., Wu J., Xiao Y., Huang M., Lin J., Fan L., Lan Z., Platinum/graphene hybrid film as a counter electrode for dye-sensitized solar cells, *Electrochimica Acta*, 92, 64–70, **2013**.
- [51] Gagliardi S., Giorgi L., Giorgi R., Lisi N., Makris T.D., Salernitano E., Rufolini A., Impedance analysis of nanocarbon DSSC electrodes, *Superlattices and Microstructures*, 46, 205-208, **2009**.
- [52] Al-Alwani M.A.M., Mohamad A.B.,Ludin N.A., Kadhum A.A.H., Sopian K., Dye-sensitised solar cells: Development, structure, operation principles, electronkinetics, characterisation, synthesis materials and natural photosensitisers, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 65, 183-213, **2016**.
- [53] Chang H., Lo Y.J., Pomegranate leaves and mulberry fruit as natural sensitizers for dye-sensitized solar cells. *Solar Energy*, 84, 1833–1837, **2010**.
- [54] Luo P., Niu H., Zheng G., Bai X., Zhang M., Wang W., From salmon pink to blue natural sensitizers for solar cells: *Canna indica* L., *Salvia splendens*, cowberry and *Solanum nigrum* L., *Spectrochimica Acta Part A*, 74, 936–942, **2009**.
- [55] Hemalatha K.V., Karthick S.N., Raj C.J., Hong N.-Y., Kim S.-K., Kim H.-J., Performance of *Kerria japonica* and *Rosa chinensis* flower dyes as sensitizers for dye-sensitized solar cells, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 96, 305–309, **2012**.
- [56] Ludin N.A., Al-Alwani Mahmoud A.M., Mohamad A.B., Kadhum Abd.A.H., Sopian K., Karim N.S.A., Review on the development of natural dye photosensitizer for dye-sensitized solar cells, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 31, 386–396, **2014**.
- [57] Kumara N.T.R.N., Ekanayake P., Lim A., Liew L.Y.C., Iskandar M., Ming L.C., Senadeera G.K.R., Layered co-sensitization for enhancement of conversion efficiency of natural dye sensitized solar cells, *Journal of Alloys and Compounds*, 581, 186–191, **2013**.
- [58] Zhang Y., Yuan S., Liu W., Inverted organic solar cells employing RGO/TiO_x composite films as electron transport layers, *Electrochimica Acta*, 143, 18–22, **2014**.

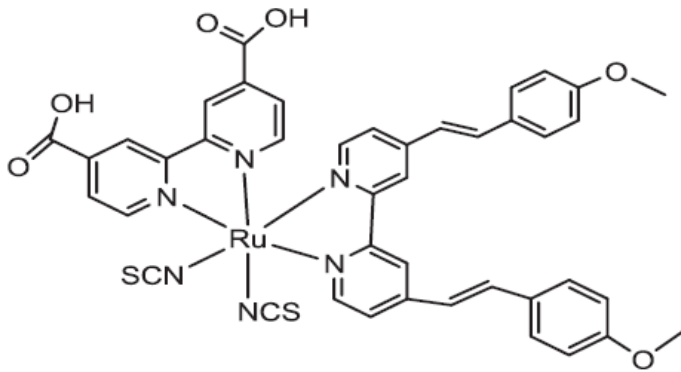
- [59] Hug H., Bader M., Mair P., Glatzel T., Biophotovoltaics: Natural pigments in dye-sensitized solar cells, *Applied Energy*, 115, 216–225, **2014**.
- [60] Singh R., Jadhav N.A., Majumder S., Bhattacharya B., Singh P.K., Novel biopolymer gel electrolyte for dye-sensitized solar cell application, *Carbohydrate Polymers*, 91, 682– 685, **2013**.
- [61] Wang, J., *Analytical electrochemistry*. 2nd ed., New York: Wiley-VCH. xvi, 29 p. **2000**.
- [62] Skoog D.A., Holler F.J., Nieman T. A., *Enstrümantal Analiz İlkeleri*, Bilim Yayıncılık, **1997**.
- [63] Yıldız A., Genç Ö., Bektaş S., *Enstrümantal Analiz Yöntemleri*, Hacettepe Yayınları, ikinci Baskı, **1997**.
- [64] Bard, A.J. and L.R. Faulkner, *Electrochemical methods: fundamentals and applications*. 2nd ed., New York: Wiley. xxi, 429p. **2001**.
- [65] Kudelski A., Analytical applications of Raman spectroscopy, *Talanta*, 76, 1–8, **2008**.
- [66] Langford J.I., Wilson A.J.C., Seherrer after Sixty Years: A Survey and Some New Results in the Determination of Crystallite Size, *Journal of Applied Crystallography*, 11, 102-113, **1978**.
- [67] Monshi A., Foroughi M.R., Monshi M.R., Modified Scherrer Equation to Estimate More Accurately Nano-Crystallite Size Using XRD, *World Journal of Nano Science and Engineering*, 2, 154-160, **2012**.
- [68] Hardwick L.J., Holzapfel M., Novak P., Dupont L., Baudrin E., Electrochemical lithium insertion into anatase-type TiO₂: An *in situ* Raman microscopy investigation, *Electrochimica Acta*, 52, 5357–5367, **2007**.
- [69] Kar P., Evans J.W., Determination of kinetic parameters by modeling of voltammograms for electrochemical reduction of titanium dioxide, *Electrochemistry Communications*, 8, 1397–1403 **2006**.
- [70] Tang C., Zhou D., Zhang Q., Synthesis and characterization of Magnéli phases: Reduction of TiO₂ in a decomposed NH₃ atmosphere, *Materials Letters* 79 42–44 **2012**.

- [71] Ertekin Z., Tamer U., Pekmez K., Cathodic electrochemical deposition of Magnéli phases Ti_nO_{2n-1} thin films at different temperatures in acetonitrile solution, *Electrochimica Acta*, 163, 77–81, **2015**.
- [72] Hong S.-H., Crystal Growth of Some Intermediate Titanium Oxide Phases γ - Ti_3O_5 , β - Ti_3O_5 , Ti_4O_7 and Ti_2O_3 by Chemical Transport Reactions, *Acta Chemica Scandinavica A*, 36, 207-217, **1982**.
- [73] Wua Y., Zhang Q., Wua X., Qin S., Liu J., High pressure structural study of β - Ti_3O_5 : X-ray diffraction and Raman spectroscopy, *Journal of Solid State Chemistry*, 19, 2356–359 **2012**.
- [74] Toyoda M., Yano T., Tryba B., Mozia S., Tsumura T., Inagaki M., Preparation of carbon-coated Magneli phases Ti_nO_{2n-1} and their photocatalytic activity under visible light, *Applied Catalysis B: Environmental*, 88, 160–164, **2009**.
- [75] Liu R., Shang J-X., Wang F-H., Electronic, magnetic and optical properties of β - Ti_3O_5 and λ - Ti_3O_5 : A density functional study, *Computational Materials Science*, 81, 158-162, **2014**.
- [76] Tanaka K., Nasu T., Miyamoto Y., Ozaki N., Tanaka S., Nagata T., Hakoe F., Yoshikiyo M., Nakagawa K., Umetsu Y., Imoto K., Tokoro H., Namai A., Ohkoshi S-i., Structural Phase Transition between γ - Ti_3O_5 and δ - Ti_3O_5 by Breaking of a One-Dimensionally Conducting Pathway, *Crystal Growth & Design*, 15, 653-657, **2015**.

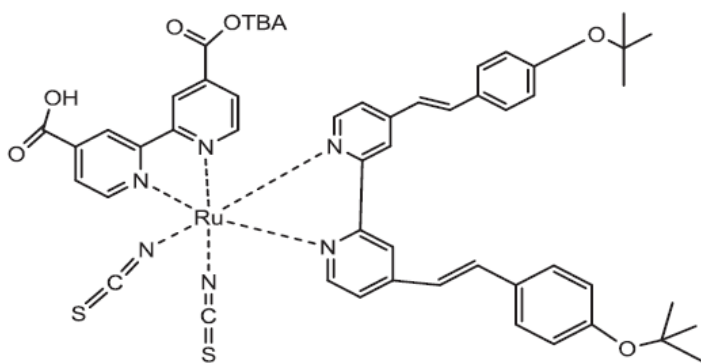
EK



(a)



(b)

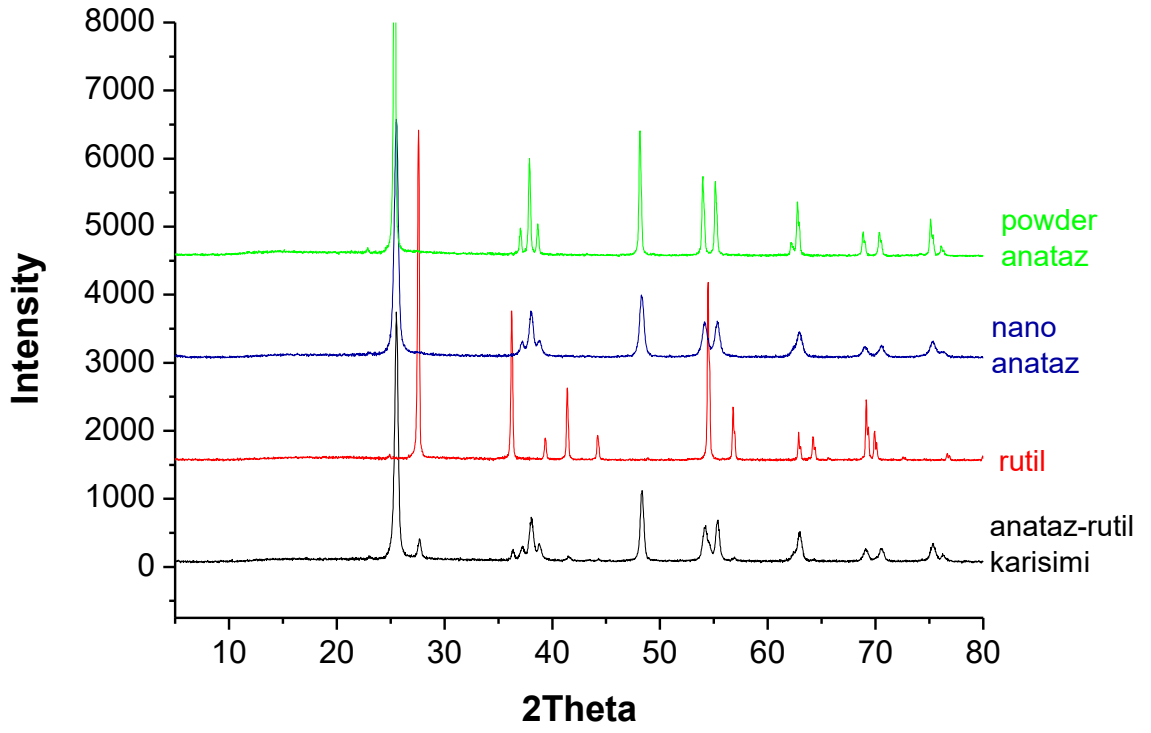


(c)

Ek 1. (a) N3 (b) N749 ve (c) N719 Rutenyum içeren boya maddelerinin molekül yapıları [52]

Magnéli faz bileşikleri	2 θ /Derece (hkl indeksleri)
ITO	21.45°, 30,65°, 35.50°, 50.92°, 60.2°
Ti ₃ O ₅	9.38° (0 0 1), 20.74° (2 0 1), 25.13° (1 1 0), 28.34° (0 0 3), 33.45° (2 0 3), 34.39° (2 0 3), 41.19° (4 0 2), 43.00 (2 0 4), 47.8° (0 2 0), 54.26° (3 1 4) [3]
γ Ti ₃ O ₅	26.38° (0 0 2), 30.48° (-1 1 2), 33.6° (3 1 0), 35.35° (0 2 0), 36.41° (-3 2 1), 40.23° (1 2 1), 40.29° (-4 1 1), 42.07° (-2 1 3), 51.94° (5 1 0), 52.64° (2 2 2), 54.88°(-1 1 4), 64.14° (-3 3 2) 77.95° [72]
λ Ti ₃ O ₅	17.45° [5]
β Ti ₃ O ₅	7.6°, 8.2° [73]
Ti ₄ O ₇	20.76° (1 0 -2), 26.34° (1 -2 0), 29.55° (1 -2 -2), 31.74° (1 0 -4) 31,92° (0 2 2), 34.05° (2 0 0), 35.54° (1 0 4), 36.24° (1 2 0) 37.08° (1 2 -2) [3]
Ti ₅ O ₉	22.00° (-1 0 2), 26.43° (1 -2 0), 29.02° (1 -2 1), 30.7° (-1 0 3), 34.28° (-2 0 1), 35.67° (1 0 2), 36.16° (-1 -2 1) 38.10 (2 0 0) [3]
TiO ₂ -rutil	27.43° (1 1 0), 36.07° (1 0 1), 54.32° (2 1 1), 56.62° (2 2 0) [3]
TiO ₂ -anataz	25.30° (1 0 1), 37.78° (0 0 4), 48.02° (2 0 0), 53.87° (1 0 5), 55.04° (2 1 1), 62.09° (2 1 3), 62.66°(2 0 4), 75.01° (2 1 5) [3]

Ek 2. ITO, TiO₂ ve Magnéli faz bileşiklerine ait 2 θ /Derece ve hkl indeksleri



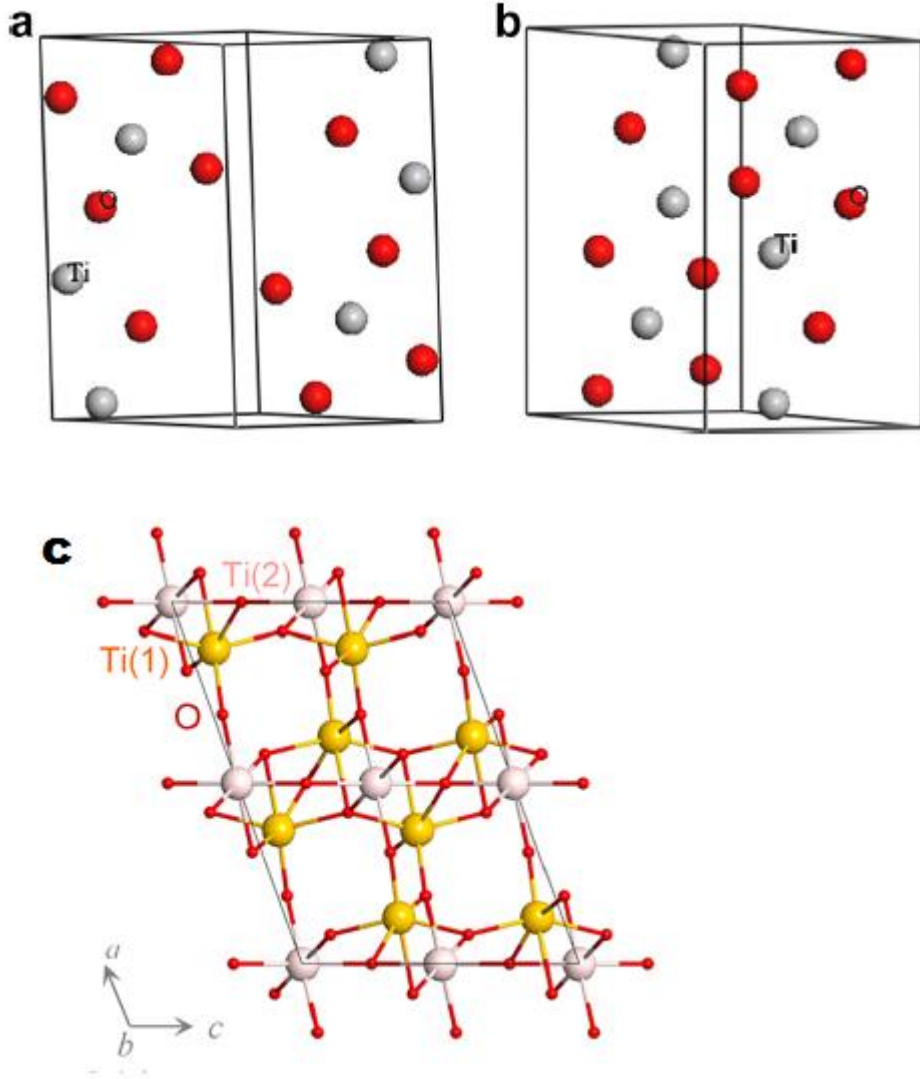
Ek 3. Ticari olarak satılan farklı formlarda TiO₂ bileşiklerinin XRD grafikleri

Faz	Ti₃O₅		
Kristal sistem	Ortorombik (514K)	Monoklinik (296 K)	Monoklinik
Uzay grubu	Cmcm	C2/m	C2/m
Z değeri	4	4	4
a (Å)	3.798	9.748	9.757
b (Å)	9.846	3.8013	3.802
c (Å)	9.988	9.4405	9.452
α (°)	90	90	90
β (°)	90	91.529	93.11
γ (°)	90	90	90
V (Å ³)	373.5	349.69	350.12

Faz	Ti₄O₇		
Kristal sistem	Triklinik (298K)	Triklinik (140 K)	Triklinik (120 K)
Uzay grubu	$\bar{1}$	$P\bar{1}$	$\bar{1}$
Z değeri	4	4	4
a (Å)	5.593	6.918	5.591
b (Å)	7.125	11.142	7.131
c (Å)	20.425	15.127	20.394
α (°)	67.63	90.64	67.68
β (°)	57.14	92.79	57.36
γ (°)	108.73	91.45	108.89
V (Å ³)	464.56	1162.3 (hesaplanmış değer)	465.38

Faz	Ti₅O₉
Kristal sistem	Triklinik (298K)
Uzay grubu	P1
Z değeri	2
a (Å)	5.569
b (Å)	7.120
c (Å)	8.865
α (°)	97.55
β (°)	112.34
γ (°)	108.50
V (Å ³)	295.3

Ek 4. Magnéli faz yapı parametreleri [18]



Ek 5. (a) β Ti₃O₅ (b) λ Ti₃O₅ ve (c) γ Ti₃O₅ ait basit yapı modelleri [75,76].

ÖZGEÇMİŞ

Kimlik Bilgileri

Adı Soyadı : Zeliha ERTEKİN
Doğum Yeri : Ankara
Medeni Hali : Evli
E-posta : zelihaertekin@hacettepe.edu.tr
Adresi : Hacettepe Üniversitesi Kimya Bölümü 06800
Beytepe/Ankara/Türkiye

Eğitim:

Lise : 2000 – 2003 Nermin Mehmet Çekiç Anadolu Lisesi / Ankara
Lisans : 2003 - 2008 Ankara Üniversitesi Kimya Bölümü
Yüksek Lisans : 2008 – 2011 Akdeniz Üniversitesi Kimya Bölümü
Doktora: 2011-2016 Hacettepe Üniversitesi Kimya Bölümü

Yabancı Dil ve Düzeyi

İngilizce : İyi
Almanca : Orta
Flemenkçe : Orta

İş Deneyimi

2009-2010 : Araştırma görevlisi (Akdeniz Üniversitesi-Kimya Bölümü-Analitik Kimya)
2010- : Araştırma görevlisi (Hacettepe Üniversitesi-Kimya Bölümü-Analitik Kimya)

Deneyim Alanları

Elektrokimya, elektroliz, boya uyarmalı güneş hücreleri

Tezden Üretilmiş Projeler ve Bütçesi

014 01 601 002 nolu proje "Susuz ortamda TiO_x filmlerinin elektrokimyasal olarak hazırlanması, karakterizasyonu ve fotovoltaiik özelliklerinin incelenmesi" adlı

Hacettepe Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Birimi Kapsamlı Araştırma Projesi, 116 659 TL.

Tezden Üretilmiş Yayınlar

Cathodic electrochemical deposition of Magnéli phases Ti_nO_{2n-1} thin films at different temperatures in acetonitrile solution (Electrochimica Acta 163 (2015) 77–81).

Tezden Üretilmiş Tebliğ ve/veya Posterler

1. Pekmez K., Gökdağ Z., Tamer U., Electrochemical deposition of Ti_3O_5 film in nonaqueous acetonitrile solution, 5th Gerischer-Symposium. Photoelectrochemistry from Fundamentals to Solar Applications, Berlin-Almanya, Haziran 2011. (Poster sunumu)
2. Ertekin Z., Pekmez K., Cathodic electrochemical deposition of TiO_x thin films at different temperatures in nonaqueous acetonitrile solution. ISE Satelling Meeting Spectroelectrochemistry 2012 Dresden-Almanya, Ağustos 2012. (Sözlü sunum)
3. Ertekin Z., Pekmez K., A simple method of TiO_x thin film electrodeposition from basic titanyl sulfate solution, 11th International Symposium on Electrochemical Micro & Nanosystem Technologies (EMNT2016), Brüksel-Belçika Ağustos 2016 (Sözlü sunum)
4. Ertekin Z., Pekmez K., Characterization of electrosynthesized coloured TiO_x thin films electrodes, 67th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry (ISE), Lahey-Hollanda, Ağustos 2016 (Poster sunumu)