

**BOYA DUYARLI GÜNEŞ HÜCRELERİ İÇİN YENİ
SİSTEMLERİN GELİŞTİRİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU**

**THE DEVELOPMENT AND CHARACTERIZATION OF NEW
SYSTEMS FOR DYE SENSITIZED SOLAR CELLS**

BUĞRA KOCAMAN

Prof. Dr. S. ALİ TUNCEL

Tez Danışmanı

Hacettepe Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim-Öğretim Sınav Yönetmeliği'nin

Nanoteknoloji ve Nanotıp Anabilim Dalı İçin Öngördüğü

YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak hazırlanmıştır.

2014

BUĞRA KOCAMAN'ın hazırladığı “**Boya Duyarlı Güneş Hücreleri İçin Yeni Sistemlerin Geliştirilmesi Ve Karakterizasyonu**” adlı bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından **NANOTEKNOLOJİ VE NANOTIP ANABİLİM DALI**'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Deniz Tanyolaç

Başkan

Prof. Dr. S. Ali Tuncel

Üye (Danışman)

Doç. Dr. İ. Cengiz Koçum

Üye

Doç. Dr. Eylem Güven Öztürk

Üye

Yrd. Doç. Dr. Memed Duman

Üye

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

Prof. Dr. Fatma SEVİN DÜZ

Fen Bilimleri Enstitü 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 üniversitede veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

21/08/2014

BUĞRA KOCAMAN

ÖZET

BOYA DUYARLI GÜNEŞ HÜCRELERİ İÇİN YENİ SİSTEMLERİN GELİŞTİRİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU

Buğra KOCAMAN

Yüksek Lisans, Nanoteknoloji ve Nanotıp Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. S. Ali TUNCEL

Ağustos 2014, 66 sayfa

Bu tez çalışmasında, boya duyarlı güneş hücrelerinde kullanılmak amacıyla sentezlenmiş olan 5 µm boyutundaki monodispers gözenekli titanyum dioksit mikropartiküllerin hücre verimi üzerindeki etkileri incelenmiştir. Boya duyarlı güneş hücresinin negatif kısmını oluşturan elektrodun yapımı için, sentezlenen TiO₂ partikülleri kullanılmıştır. Boya duyarlı güneş hücresinin pozitif yüklü kısmı ise platin elektrot kullanımı ile oluşturulmuştur. Florin katkılı kalay oksit kaplı cam yüzeyler üzerinde oluşturulan elektrotlar ve LiI/I₂ içeren elektrolit çözeltisi kullanılarak boya duyarlı güneş hücresi elde edilmiştir. Boya duyarlı güneş hücresinde TiO₂ katmanı, 20 nm boyutunda TiO₂ nanopartikül (Degussa P25, referans örnek), 5 µm boyutunda monodispers-gözenekli TiO₂ partiküller ve 5 µm boyutunda altın nanopartikül katkılı monodispers-gözenekli TiO₂ partiküller ile oluşturulmuştur. Bu hücrelerden alınan verimler sırasıyla, % 0.34, % 2.39 ve % 3.13 olarak ölçülmüştür. Sentezlenen 5 µm boyutundaki monodispers-gözenekli TiO₂ partiküller literatürde ilk kez boya duyarlı güneş hücresinde elektrot olarak kullanılmıştır. Geliştirilen partiküller ile referans TiO₂ partiküllere kıyasla yaklaşık 7 kat daha yüksek enerji dönüşüm verimi elde edilmiştir. Ayrıca monodispers-gözenekli TiO₂ partiküllere altın nanopartikül immobilizasyonu ile enerji dönüşüm veriminin ciddi şekilde arttırılabileceği gösterilmiştir. Çalışmanın bir diğer basamağında ışık kaynağı değiştirilerek LED ışık kullanılmıştır. Hücrelerin bu ışık kaynağı altındaki performansları da incelenmiştir.

Anahtar kelimeler: Boya duyarlı güneş hücreleri, TiO₂ sentezi, PEG, altın katkılı TiO₂, LED

ABSTRACT

DEVELOPMENT AND CHARACTERIZATION OF NEW SYSTEMS FOR DYE SENSITIZED SOLAR CELLS

Buğra KOCAMAN

M.Sc., Nanotechnology and Nanomedicine Department

Supervisor: Prof. Dr. S. Ali TUNCEL

August 2014, 66 pages

In this thesis, the effects of monodisperse porous titanium microparticles which are sensitized to use in Dye Sensitized Solar Cell (DSSC) were investigated. For the construction of negative side of the DSSC, the paste contains synthesized TiO_2 particles, was applied on conducting side of glass. The positive side of the DSSC was constructed by means of using the platinum. The DSSC was constructed with the electrodes which are constructed on the surfaces coated with fluorine doped thin oxide glass and electrolyte contains LiI/I_2 . TiO_2 pastes were prepared with the TiO_2 nanoparticles with the range of 20 nm (Degussa P25, reference sample), the monodisperse porous TiO_2 particles with the range of 5 μm , and gold doped the monodisperse porous TiO_2 particles with the range of 5 μm . The efficiencies taken from these samples are % 0.34, % 2.39 ve % 3.13 respectively. It is the first usage of monodisperse porous TiO_2 particles with the range of 5 μm in DSSC as an electrode. The synthesized TiO_2 particles and reference sample are compared with each other and it was seen that the seventh power of the energy conversion efficiency could be achieved with this synthesized TiO_2 particles according to the reference particles. Besides, it was showed that the energy conversion efficiency could be increased significantly with the immobilisation of gold nanoparticles into monodisperse porous TiO_2 particles. In other part of this study, the performance of devices were investigated under the illumination of LED light.

Key words: Dye sensitized solar cells, synthesis of TiO_2 , PEG, gold doped TiO_2 , LED

TEŞEKKÜR

Tez çalışmamın her aşamasında büyük desteğini gördüğüm, karşılaştığım her türlü zorlukta bilgisi, tecrübesi ve hoşgörüsü ile bizlere yol gösteren, değerli hocam Prof. Dr. S. Ali Tuncel'e,

Disiplini ve çalışkanlığı ile bizleri sürekli motive eden, karşılaştığımız tüm zorluklara karşı tecrübesinden faydalandığımız Dr. Bekir Çelebi'ye,

Tez çalışmamın her aşamasında yanımda olan, desteği ve yardımları ile bu tezin oluşumunda büyük katkısı olan sevgili dostum Nükleer Enerji Yüksek Mühendisi Erhan Şenlik'e,

Tez çalışmamın deney aşamasında büyük yardımlarını gördüğüm Araştırma Görevlisi Özlem Hamaloğlu'na,

Tez çalışmamın test aşamasında yardımları, ilgisi ve desteği ile bizlere laboratuvarlarını açan Güneş Enerjisi Araştırma ve Uygulama Merkezi (GÜNAM) Direktörü değerli hocam Prof. Dr. Raşit Turan başta olmak üzere tüm GÜNAM araştırmacılarına,

Çalışmalarım boyunca bana karşı olan desteklerini ve ilgilerini hiç esirgemeyen sevgili aileme ve nişanlıma,

En içten teşekkürlerimi sunarım.

BUĞRA KOCAMAN

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER.....	vii
ŞEKİLLER	ix
ÇİZELGELER.....	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR	xii
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER	4
2.1. Güneş Hücreleri	4
2.1.1. Birinci Nesil Güneş Hücreleri.....	4
2.1.2. İkinci Nesil Güneş Hücreleri	4
2.1.3. Üçüncü Nesil Güneş Hücreleri	5
2.2. Boya Duyarlı Güneş Hücreleri (DSSC)	5
2.2.1. Çalışan Elektrot.....	6
2.2.2. Duyarlılaştırıcı (Boya).....	6
2.2.3. Elektrolit Çözeltisi	7
2.2.4. Karşı Elektrot.....	8
2.2.5. DSSC'nin Çalışma Prensibi.....	8
2.2.6. Hücre Parametreleri	10
2.3. Partikül Sentezi	15

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	16
3.1. Monodispers Gözenekli poli(HPMA-Cl-co-EDMA) Mikropartiküllerin Çok Basamaklı Mikrosüspansiyon Polimerizasyonu ile Sentezlenmesi.....	16
3.2. Monodispers Gözenekli poli(HPMA-Cl-co-EDMA) Mikropartiküllere Sülfonik Asit Grubunun Bağlanması	17
3.3. Potansiyometrik Titrasyon.....	17
3.4. Monodispers Gözenekli Titanyum Mikropartiküllerin Hazırlanışı	17
3.5. TiO ₂ Mikropartiküllerinin Altın Nanopartikülle Kaplanması	18
3.6. Kullanılan Partiküllerin Karakterizasyonu	19
3.7. Boya Duyarlı Güneş Hücrelerinin Kurulumu	19
3.8. Fotovoltaik Sistemin Karakterizasyonu	21
4. SONUÇLAR	26
4.1. Partikül Karakterizasyonu.....	26
4.2. Akım-Voltaj Ölçümleri	33
4.3. LED Işık Altında Alınan Akım- Voltaj Ölçümleri	
5. DEĞERLENDİRME ve TARTIŞMA	42
KAYNAKLAR	43

ŞEKİLLER

Sayfa

Şekil 2.1. DSSC'nin yıllara göre yapılan atıf ve yayınlanan makale sayıları	5
Şekil 2.2. DSSC'nin Şematik Görüntüsü	9
Şekil 2.3. I-V eğrisi	10
Şekil 2.4. Standart Güneş Işığı Spektrumu	12
Şekil 2.5. AM şematik gösterimi	13
Şekil 2.6. Farklı boya çeşitlerinin IPCE değerleri	14
Şekil 2.7. Anataz (a) ve rutil (b) TiO ₂ kristal yapıları	15
Şekil 3.1. Solar simülatör ve kaynak ölçer	23
Şekil 3.2. Solar simülatör.....	24
Şekil 3.3. 600 mW'lık LED' e ait ışık spektrumu.....	25
Şekil 3.4. Beyaz ışık veren LED fotoğrafı.....	26
Şekil 3.5. Beyaz LED' e ait radyasyon dağılım diyagramı.....	27
Şekil 3.6. Kaynak ölçer.....	28
Şekil 4.1. 20nm boyutundaki TiO ₂ (Degussa, P25) SEM fotoğrafı	30
Şekil 4.2. Poli (HPMA-Cl-co-EDMA) partiküllerin SEM fotoğrafı	31
Şekil 4.3. 550 °C' de kalsine edilen 5 µm boyutunda partiküllerin SEM fotoğrafı..	31
Şekil 4.4. 450 °C' de kalsine edilen 5 µm boyutundaki altın katkılı partiküllerin SEM fotoğrafı	33
Şekil 4.5. 550 °C' de kalsine edilen 5 µm boyutundaki altın katkılı partiküllerin SEM fotoğrafı	33
Şekil 4.6. 20 nm boyutunda TiO ₂ partiküllerin XRD grafiği	34

Şekil 4.7. 450 ve 550 °C' de kalsine edilen 5 µm boyutunda partiküllerin XRD grafiği.....	35
Şekil 4.8. Kalsinasyon fırınından çıkan hücreler	38
Şekil 4.9. Ölçüm alınmaya hazır örnek hücre	40
Şekil 4.10. I-V ölçümleri.....	41
Şekil 4.11. LED ışığı altında yapılan I-V ölçümleri	44

ÇİZELGELER

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 3.1. Beyaz ışık veren LED' e ait olan teknik özellikler	26
Çizelge 4.1. 5 µm boyutundaki partiküllerin kalsinasyon sıcaklığı- yüzey alanı ilişkisi	36
Çizelge 4.2. Ru içeren N719 kodlu boyanın degussa ve monodispers-gözenekli formdaki TiO ₂ partiküllere adsorpsiyonu	37
Çizelge 4.3. Ölçümlerden alınan parametreler	41
Çizelge 4.4. LED altında tutulan hücrelerden alınan parametreler	45

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

I_{sc}	: Kısa Devre Akımı
P_{in}	: Hücre Üzerine Düşen Işık Yoğunluğu
V_{oc}	: Açık Devre Voltajı
AM	: Hava kütlesi
Au	: Altın
BPO	: Benzoil peroksit
CCl_4	: Karbon tetraklorür
CdS	: Kadmiyum Selenür
CdTe	: Kadmiyum Tellür
CE	: Karşı Elektrot
CIGS	: Bakır İndiyum Galyum Selenür
CPV	: Yoğunlaştırılmış Fotovoltaik
CTAB	: Setil triamonyum bromür
EB	: Etil benzen
EDMA	: Etilen di metakrilat
FF	: Dolum Faktörü
FTO	: Florin katkılı Kalay Oksit
GMA	: Glisidil metakrilat
H_2PtCl_6	: Hekzakloroplatinik Asit

HAuCl ₄	: Tetraklorik aurik asit
HBr	: Bromik asit
HCl	: Hidroklorik asit
HPMA	: 2-hidroksi propil metakrilat
I ₂	: İyot
I ⁻	: İyodid
IR	: Kızılötesi
ITO	: İndiyum doplanmış Kalay Oksit
LED	: Işık yayan diyot
Lil	: Lityum İyodür
NaHSO ₃	: Sodyum bisülfid
Nb ₂ O ₅	: Niyobyum Pentoksit
NIR	: Yakın Kızılötesi
nm	: Nanometre
PEG	: Polietilen Glikol
PVA	: Polivinil alkol
Ru	: Rutenyum
SnO ₂	: Kalay Oksit
SO ₃ H	: Sülfonik asit
TBP	: Tertbütilpiridin
TCO	: Şeffaf İletken Oksit
TEA	: Trietanol amin
TeCl ₄	: Tellür tetraklorür

THF	: Tetrahidrofuran
TiCl ₄	: Titanyum Tetraklorid
TiO ₂	: Titanyum Dioksit
TW	: Terawatt (10 ¹² watt)
UV	: Morötesi
VIS	: Görünür
WE	: Çalışan Elektrot
ZnO	: Çinko Oksit
µm	: Mikrometre
η	: Verim

Kısaltmalar

APTES	: (3-aminopropil) Tri etoksi silan
DSSC	: Boya Duyarlı Güneş Hücresi
EtOH	: Etanol
IPCE	: Gelen Işığın Akıma Dönüşme Verimi
NREL	: Ulusal Yenilenebilir Enerji Laboratuvarı
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskopu

1. GİRİŞ

Artan dünya nüfusu, beraberinde sürekli artan bir enerji ihtiyacı doğurmaktadır. Dünyadaki sürekli artan bu enerji ihtiyacının yaklaşık % 81.6' sını gibi çok büyük bir kısmını fosil yakıtlar olarak adlandırılan tehlikeli, pahalı, doğaya ve insana zararlı, sürdürülebilir olmayan, ekonomik ve siyasi sorunlar yaratan yakıtlar tarafından karşılanmaktadır [1]. Buna ek olarak fosil yakıt kaynaklarının artan bir hızla tüketilmesi, yakıt fiyatlarının artması ve başta küresel ısınma gibi birçok soruna sebep olması insanları alternatif enerji kaynaklarını kullanmak zorunda bırakmaktadır. Gelişmiş olan ülkeler bir yandan büyük miktarda fosil yakıt tüketimi yaparken bir yandan da yenilenebilir enerji kaynaklarına yatırım yapıp gelecekteki açısından hayati öneme sahip adımları atmaktadırlar [1]. Türkiye gibi enerji ihtiyacının büyük kısmını yurtdışından karşılayan gelişmekte olan ülkeler için ise yenilenebilir enerji kaynaklarına olan yatırımlar daha da büyük önem arz etmektedir.

Enerji kaynaklarını yenilenebilir ve yenilenemeyen enerji kaynakları olmak üzere iki temel gruba ayırmak mümkündür.

Yenilenemeyen enerji kaynakları doğalgaz, petrol ve kömür şeklinde sıralanabilir. Aslında bu enerji kaynakları, Dünyamız tarafından sürekli olarak üretilmelerine rağmen, meydana gelme sürelerinin çok uzun oluşu ve tüketiliş hızlarının üretim hızlarına göre kat kat fazla olması bu enerji kaynaklarının yenilenemeyen enerji kaynakları olarak adlandırılmasına sebep olmaktadır. Her geçen gün artan tüketim miktarları göz önüne alındığında, bu enerji kaynaklarının 50 sene içerisinde tüketileceği (veya istenilen enerji miktarını artık karşılayamayacağı) düşünülmektedir. Bu bağlamda günlük kullandığımız enerjinin çok büyük kısmını bu enerji kaynaklarından karşılıyor olmamıza rağmen, yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelmek ülkeler için artık zorunluluk haline gelmiştir [1,41,42].

Enerji ihtiyacını karşılamak amacıyla kullanılan nükleer enerji santralleri, dünya elektrik üretiminin yaklaşık % 11' ini karşılamaktadır [47]. Fakat nükleer atıkların imha edilmesi sürecindeki çok büyük zorluklar ve nükleer santrallerin doğa olaylarına karşı güvenilirliğinin hala sorgulanıyor olması, nükleer enerjiyi çok tehlikeli bir enerji kaynağı yapmaktadır. 2011 yılında Japonya'da meydana gelen

deprem ve tsunaminin sebep olduğu nükleer enerji santralindeki sızıntı, ciddi miktarda radyoaktif maddenin havaya, toprağa ve suya karışmasına, insanların ve diğer canlıların yoğun radyasyona maruz kalmasına sebep olmuştur. Japonya Hkmeti, 2013 yılı içerisinde çalışmakta olan tüm nükleer santrallerini kapatmıştır. Benzer şekilde başta Almanya, İtalya, İspanya, Belçika olmak üzere, Avrupa'nın birçok ülkesi de nükleer santrallerini kademeli olarak kapatma kararı almış ve yenilenebilir enerjiye daha fazla yatırım yapacaklarını açıklamışlardır [2,3].

Yenilenebilir enerji kaynakları, doğada herhangi bir üretim yöntemine ihtiyaç duymadan, düzenli bir şekilde temin edilebilen ve elektrik üretilirken çevreye fosil yakıtlara göre çok daha az CO₂ salınımı yapan hidrolik, rzgr, güneş, jeotermal, biyokütle, biyogaz, dalga, gel-git ve hidrojen gibi enerji kaynaklarıdır [42].

Türkiye'de, elektrik ihtiyacını karşılamak amacıyla yenilenebilir enerji kaynaklarından en fazla hidro-elektrik santralleri kullanılmaktadır [5]. Elektrik üretiminin yanında yerleşim yerlerinin suyunu karşılama, sel ve taşkınları nleme, tarım arazilerini sulama, balıkçılık, ağaçlandırmaya katkı, erozyonu nleme, turizmi geliştirme, ulaşım, iklimde yumuşama gibi birçok faydası olmasına rağmen, hidro-elektrik santrallerinin kurulum aşamasındaki doğaya verilen zararlar ve kurulduğu bölgedeki iklim değişikliğine bağlı olarak fauna ve floranın değişmesi gibi durumlar hidro-elektrik santrallerini tartışmalı hale getirmektedir [43].

Türkiye'nin elektrik üretiminde kullandığı bir diğer yenilenebilir enerji kaynağı ise rüzgar enerjisidir. Elektrik üretiminin yaklaşık olarak % 4.5' ini karşılayan rüzgar enerjisi de birçok avantajının yanında, dezavantajlarını da beraberinde getirmektedir. Temiz ve sürekli bir enerji kaynağı olmasına rağmen, rüzgar enerjisinin ciddi anlamda ses kirliliğine sebep olması, kuş ve arı popülasyonu gibi hava akımlarından direkt etkilenebilecek canlılar için zararlı olması rüzgar enerjisini de şüpheli yapmaktadır [5,44].

Bu durumlardan yola çıkılarak, yenilenebilir enerji kaynaklarının bazı çeşitlerinin az da olsa dezavantajlarından söz etmek mümkün olsa da, ülkelerin enerji ihtiyacına karşı en uygun çözümün yenilenebilir enerji kaynakları özellikle de güneş enerjisi olduğunu söylemek mümkündür. Yenilenebilir enerji kaynakları temiz, ucuz ve

sürdürülebilir. Güneş gezegenimize yaklaşık 120.000 TW'lık (dünyada tüketilen enerji miktarının yaklaşık 6.000 katı) bir enerjiyi her an dünyaya sağlamaktadır. Dolayısıyla başta güneş enerjisi olmak üzere, yenilenebilir enerji kaynakları ile dünyanın tüm enerji ihtiyacı rahatlıkla karşılanabilir [4].

Ülkelerin enerji alanında dışarıya olan bağımlılıkları hem ekonomik hem de siyasi açıdan birçok riski barındırmaktadır. Türkiye, 2013 yılı sonu itibarıyla yıllık elektrik üretiminin yaklaşık % 72'sini fosil yakıtlardan karşılamıştır [5]. Bu sebeple Türkiye gibi enerji ihtiyacının çok büyük bir kısmını dışarıdan karşılayan ülkeler için yenilenebilir enerji kaynakları özellikle de güneş enerjisi çok daha büyük bir öneme sahiptir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Güneş Hücreleri

Fotovoltaik sistemler olarak da adlandırılan, üzerine düşen ışığı elektriğe dönüştüren güneş hücrelerinin yapılışı ilk olarak 1883 yılında Charles Fritts tarafından rapor edilmiştir [6]. Daha önceki yıllarda da başka bilim insanları tarafından ışık-elektrik ilişkisi gözlemlenmesine rağmen, ilk kurulan fotovoltaik sistem olarak bu çalışmayı söylemek mümkündür.

Artan bilgi birikimi ve gelişen teknoloji sayesinde artık daha verimli daha ucuz güneş sistemleri yapılabilmektedir. Bugün üzerinde çalışılan güneş hücrelerini 3 temel gruba ayırmak mümkündür.

2.1.1. Birinci Nesil Güneş Hücreleri

Birinci nesil hücreler, üzerinde uzun yıllardır çalışılan ve günümüzde sıklıkla kullanılan tekli ve çoklu kristal yapılarına sahip olan silisyum tabanlı güneş hücreleridir. Bu hücreleri birbirinden ayıran özellik ise kristal yapılarıdır. Tekli kristal yapısına sahip olan hücreler, çoklu kristal yapısına sahip olan hücrelerden daha verimli olmalarına rağmen, çoklu kristal yapısına sahip olan hücrelerin üretimi hem daha ucuz hem de daha kolaydır. Dünya üzerinde en fazla çalışılan ve güneş hücreleri arasında en yüksek verime sahip olan silisyum tabanlı bu hücreler, Amerika Birleşik Devletleri Enerji Bakanlığı bünyesinde bulunan Ulusal Yenilenebilir Enerji Laboratuvarı'nın (NREL) verilerine göre, 2014 yılı itibarıyla % 25 verime ulaşmıştır [7].

2.1.2. İkinci Nesil Güneş Hücreleri

İnce film güneş hücreleri olarak adlandırılan ikinci nesil güneş hücreleri, birinci nesil güneş hücrelerinden daha az verimli olmalarına rağmen maliyet açısından daha avantajlıdır. Ayrıca ince film yapısına sahip oldukları için hem bükülebilmeleri hem de estetik açıdan daha kullanışlı olmaları ikinci nesil güneş hücrelerinin diğer avantajlarıdır. Amorf (belirli bir kristal yapısına sahip olmayan) silisyum (a-Si) tabanlı ince film güneş hücreleri, Kadmiyum Tellürid/ Kadmiyum Sülfid (CdTe/CdS) ve Bakır İndiyum Galyum Selenür (CIGS) gibi güneş hücreleri bu grupta yer

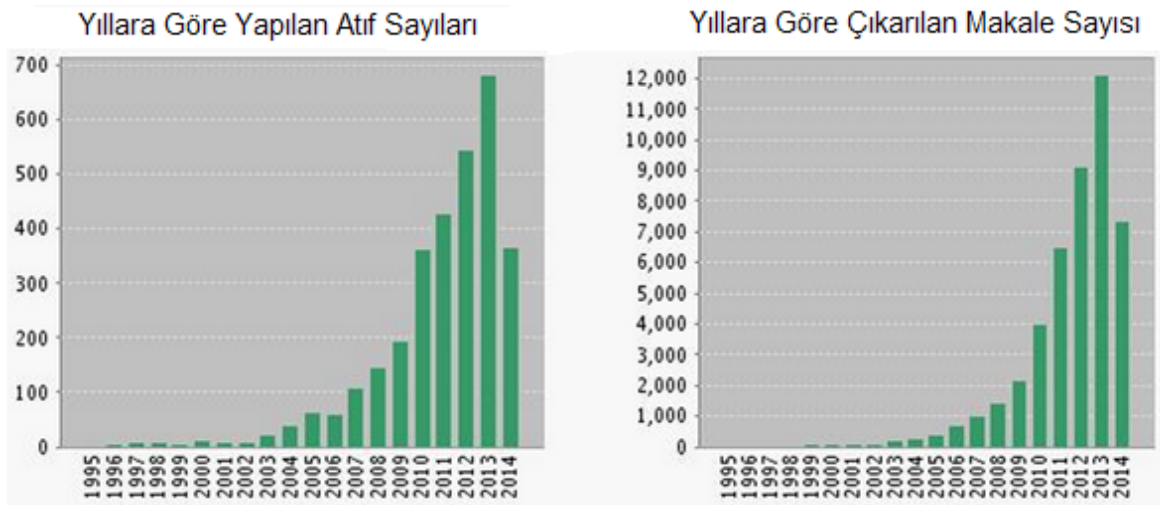
almaktadır. 2014 yılı itibarıyla, ince film güneş hücrelerinin verimi % 23.3' e ulaşmıştır [7].

2.1.3. Üçüncü Nesil Güneş Hücreleri

Ticari olarak kullanılan herhangi bir örneği olmasa da, üçüncü nesil güneş hücreleri fotovoltaik sistemler için umut vaat eden bir gruptur. Üçüncü nesil güneş hücreleri diğer iki nesil hücre gruplarına göre düşük verime sahip olmalarına rağmen, maliyetin diğer gruplara göre çok daha az olması ve üretim aşamasındaki görece kolaylıklar üçüncü nesil güneş hücrelerini teknolojik olarak son derece çekici kılmaktadır. Üzerinde en fazla çalışılan hücre çeşitlerinden olan boya duyarlı güneş hücreleri (DSSC) ile yoğunlaştırılmış güneş hücreleri (CPV), bu grupta en fazla verime ulaşmış hücrelerdendir. Ayrıca polimer ve nano kristal tabanlı güneş hücreleri de bu grupta yer almaktadır. DSSC' lerin verimi, Gratzel ve arkadaşlarının yaptıkları son çalışmalara göre % 13' e ulaşmıştır [8].

2.2. Boya Duyarlı Güneş Hücreleri (DSSC)

1991 yılında M. Gratzel ve B. Oregan tarafından yapılan çalışmalar sonucu ortaya çıkan, Gratzel hücreleri diye de anılan DSSC' lere son 10 senede çok büyük ilgi gösterilmeye başlamıştır. DSSC' lerin, standart silisyum (Si) tabanlı güneş hücrelerine göre maliyet ve üretim aşamalarındaki avantajları bu artan ilginin temel nedenlerindendir [9]. Aşağıdaki grafiklerden de anlaşılacağı üzere, DSSC' lere olan ilgi her geçen yıl artmaktadır.



Şekil 2.1. DSSC'nin yıllara göre yapılan atıf ve yayınlanan makale sayıları [29]

Boya duyarlı güneş hücreleri iletken cam, yarı iletken katman (TiO_2), duyarlılaştırıcı (boya), elektrolit çözeltisi ve katalizör olmak üzere beş temel kısımdan oluşur. Bu temel kısımların en iyi duruma getirilmesi hücre verimini belirleyen en önemli faktördür. Yarı iletken cam ve yarı iletken katman (TiO_2), DSSC'nin çalışan elektrodunu (WE), diğer iletken cam ve katalizör de DSSC'nin karşı elektrodunu (CE) oluşturur.

2.2.1. Çalışan Elektrot

Çalışan elektrot, boya duyarlı güneş hücrelerinin negatif ucunu oluşturur. Bu kısımda saydam iletken oksit ince film kaplı iletken cam (TCO) ve yarı iletken katman (TiO_2) bulunur. TCO cam olarak indiyum katkılanmış kalay oksit (ITO) veya florin katkılanmış kalay oksit (FTO) kullanılmaktadır. Optik olarak, görünür ve yakın kızılötesi ışıklar için şeffaf olması ve düşük dirence sahip olması TCO camların birçok opto-elektronik uygulamada kullanılmasını sağlamaktadır. Ayrıca yüksek sıcaklıklara karşı dayanıklı olmalarından dolayı deney aşamalarında rahatlıkla kullanılabilirler.

Boya duyarlı güneş hücrelerinde genellikle yarı iletken katman olarak TiO_2 kullanılmaktadır. Yarı iletken katman olarak ZnO , SnO_2 ve Nb_2O_5 gibi malzemeleri de kullanabilmek mümkün olsa da [10,11], TiO_2 'in piyasada bol miktarda bulunması, nispeten daha ucuz olması, toksik olmaması, kimyasal ve mekanik olarak kararlı yapıda olması bu bileşiğin tercih edilmesinin başlıca sebeplerindendir [12]. TiO_2 'in boya duyarlı güneş hücrelerinde üç temel görevi vardır. Birincisi, boyanın adsorplanabilmesi (tutunabilmesi) için yüzey alanı oluşturmak; ikincisi, uyarılan boyadan gelen elektronu kabul etmek ve üçüncü olarak da bu gelen elektronun iletken cam yüzeye iletilmesini sağlamaktır.

2.2.2. Duyarlılaştırıcı (Boya)

Duyarlılaştırıcının temel görevi, kimyasal bağlar ile bağlandığı yarı iletken katmana (TiO_2) elektron sağlamaktır. Boyanın içindeki elektronlar, üzerlerine çarpan ışık sayesinde uyarılmış hale geçer ve boyadan ayrılarak TiO_2 yüzeyine ulaşır. Uyarılmış haldeki boya, elektrolit içindeki redoks tepkimeleri sayesinde tekrar yenilenecek indirgenir (kaybettiği elektronları yeniden kazanır) ve böylelikle çalışmasına devam eder.

Duyarlılaştırıcı boyalar üzerine yapılan çalışmalar, en iyi sonucun Rutenyum (Ru) tabanlı boyalar tarafından verildiğini göstermiştir [13]. Güneş'ten yeryüzüne ulaşan ışığın yaklaşık % 45' i görünür (VIS), % 47' i kızıl ötesi (IR) ve % 8' i mor ötesi (UV) ışık tayfından oluşur [14,27]. Ru tabanlı boya, güneş ışığının görünür ve özellikle de yakın kızıl ötesi (NIR) tayfları tarafından iyi bir şekilde uyarıldığı için sıklıkla tercih edilir.

2.2.3. Elektrolit Çözeltisi

Elektrolit, içinde farklı iyonlar barındıran, yükseltgenme ve indirgenmenin gerçekleştiği iletken sıvıdır. Genellikle tri-iyodür/iyodür (I_3^- / I^-) redoks çiftinden oluşan elektrolit, boyanın kaybettiği elektronu tekrar kazanmasını, elektrik devresinin tamamlanmasını ve devamlılığını sağlar. DSSC' lerde tri-iyodür/iyodür çifti sıklıkla kullanılır. Elektronların verimli bir şekilde taşınması büyük bir öneme sahiptir ve verimi doğrudan etkilemektedir. Boya duyarlı güneş hücrelerinde kullanılan elektrolitin olması gereken ideal özellikler aşağıdaki gibi sıralanabilir [15].

- Redoks potansiyelinin, termodinamik olarak boyanın redoks potansiyeli ile uyumlu olması
- Elektrolitin içinde yüksek oranda yük taşınabilmesi için çözünen maddelerin çok iyi bir şekilde çözünmüş olması
- Kullanılan çözücünün yüksek difüzyon katsayısına sahip olması
- Yükseltgenme ve indirgenme sırasında kararlı bir yapıda olması
- Hızlı elektron transferi için redoks çiftlerinin hızlı bir şekilde indirgenip yükseltgenmesi gerekmesi
- DSSC' nin diğer kısımları ile tepkimeye girmemesi

DSSC' lerde elektrolitin sıvı olmasından dolayı akması ve uçuculuğu ciddi bir problem teşkil etmektedir. Bu soruna çözüm olarak katı haldeki elektrolitler düşünülmüş ve üretilmiştir. Fakat sıvı elektrolitlere göre katı elektrolitlerin kullanıldığı hücrelerin verimi daha düşüktür [16].

2.2.4. Karşı Elektrot

DSSC' lerde karşı elektrot, elektrik devresinin pozitif ucunu oluşturur. Bu kısımda, iletken cam üzerinde katalizör görevi yapan genellikle platin (Pt), grafitten veya polimerlerden oluşan bir katman bulunur [17,18]. Tri-iyodürün indirgenmesi bu kısımda gerçekleşir. Platin, tri-iyodür/iyodür redoks çifti için çok iyi bir katalizördür. Ayrıca, platin ışığı yüksek oranda yansıtılma özelliğine de sahiptir. Bu özelliklerinden dolayı platin DSSC' lerde sıklıkla tercih edilmektedir [19].

2.2.5. DSSC'nin Çalışma Prensibi

Boya duyarlı güneş hücrelerinin çalışma prensibi, denklemlerle (2.1, 2.2, 2.3, 2.4) ifade edilerek aşağıdaki şekilde gösterilmiştir [20,21].

Işık ($h\nu$) tarafından uyarılan boya (S) uyarılmış hale geçer.



Rutenyum tabanlı metal-organik boyalar çoğunlukla, yaklaşık olarak 720 nm dalga boyundaki yakın kızılötesi dalga boyuna sahip ışık tarafından uyarılır. Bu dalga boyundaki ışığın enerjisi yaklaşık olarak 1.72 eV' dir. Boyanın uyarılmış halde kalma süresi nano-saniye mertebesinde gerçekleşmektedir [38,39].

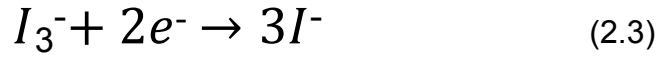
Uyarılmış olan boya, yükseltgenerek elektronunu yarı iletken katmana (TiO_2) iletir.



TiO_2 ' in iletim bandına (conduction band) geçen elektronların, kuantum mekaniksel olarak yaklaşık olarak % 40' ı triplet enerji durumunda, % 60' ı da singlet enerji durumdadır. Singlet durumdaki elektronlar için yarı iletken katmana geçiş süresi femto-saniye, triplet durumundaki elektronlar için ise yaklaşık olarak bu süre singlet durumun 1/10' u kadar daha yavaştır. Triplet durumdaki enerji seviyesi, TiO_2 'in iletim bant sınırından biraz fazla olduğundan dolayı elektron geçişi için hem uygulanan itici gücün hem de elektron geçiş ihtimalinin az olması, triplet durumdaki elektronların neden daha yavaş olduğunu açıklamaktadır. Verimli bir

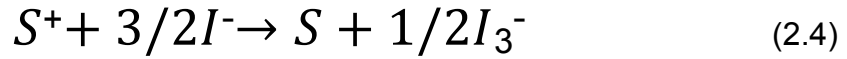
yük alış verişinin olabilmesi için, boyanın enerji seviyesinin, TiO_2 ' in iletim bandındaki enerji seviyesinden 0.2-0.3 V daha yüksek olması gerekmektedir [36].

Boyadan ayrılan elektron, tri-iyodürün indirgenmesi için karşı elektroda gider.

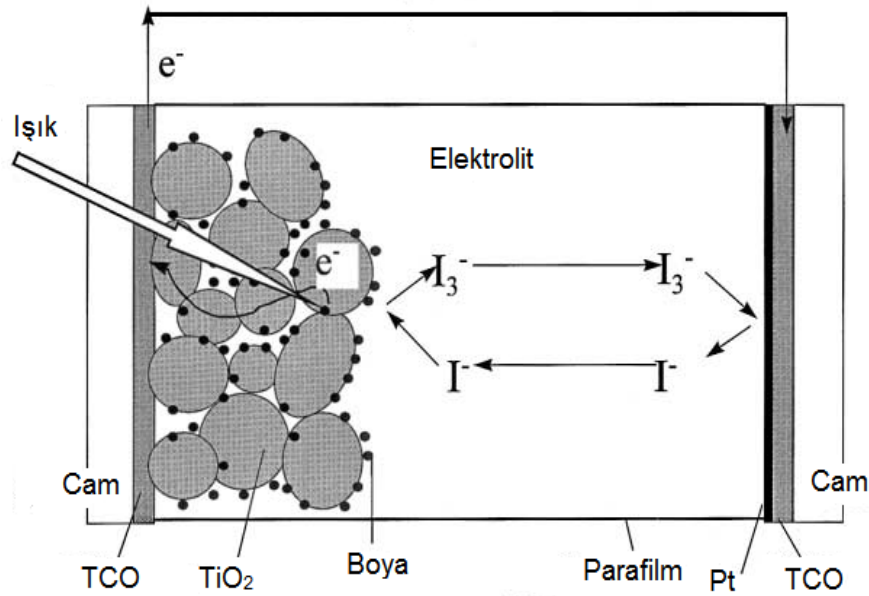


DSSC' lerin verimi direkt olarak iyodun hem çalışan elektrotta hem de karşı elektrotta indirgenme oranlarına bağlıdır. Karşı elektrottaki reaksiyonun, çalışan elektrottaki reaksiyona göre çok daha hızlı olması gerekmektedir.

Uyarılmış halde bulunan boya indirgenir.



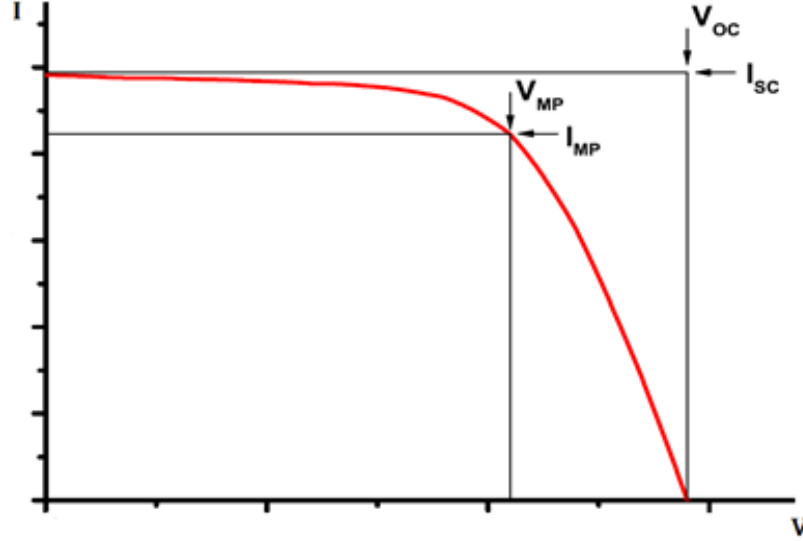
Uyarılmış haldeki boyanın yenilenmesi ise nano-saniye mertebesinde gerçekleşir ve böylelikle elektrik devresi tamamlanmış olur [36,40].



Şekil 2.2. DSSC'nin Şematik Görüntüsü [28]

2.2.6. Hücre Parametreleri

Güneş hücresinin verimi, akım (I) voltaj (V) eğrisi ile belirlenmektedir. Bu grafik, hücrenin karakteristik özelliklerini yansıtır ve hücre parametrelerini gösterir. Hücre parametreleri, hücrelerdeki verimi belirlemelerinden dolayı çok büyük öneme sahiptir. Bu parametreler, I-V eğrisi, η , V_{oc} , I_{sc} , FF, IPCE şeklinde sıralanabilir.



Şekil 2.3. I-V eğrisi [30]

Güneş hücresinin akım-voltaj karakteristiği, termiyonik emisyonlar için *Shottky* denklemine göre tanımlanabilmektedir. *Shottky* denklemi tek bir diyottan oluşan sistemler için, karanlık akım örneklemede kullanılabilmesine rağmen, güncel olarak kullanılan sistemler için artık sadece basitleştirilmiş bir gösterimi temsil etmektedir. Bunun sebebi ise hücrelerin çoklu diyot yapılarında olmasından dolayı hücredeki farklı yük taşıma yöntemlerinin de hesaba katılmasının gerekmesidir. Yine de akım voltaj eğrileri için genel bir fikir edinebilmek açısından *Shottky* denklemi kullanılır [33].

$$I(V) = I_{ph} - I_0 \cdot \exp \left[\frac{q \cdot (V + IR_s)}{n \cdot k \cdot T} - 1 \right] - \frac{V + IR_s}{R_p}$$

Bu denklemde, R_s seri direnci, R_p paralel direnci, n ideal faktörü, I_0 diyotun doyum akımını, I_{ph} foto-akımı temsil etmektedir.

Kısa devre akımı (I_{sc}), devre üzerinden sıfır voltaj geçtiğindeki, akımın alabileceği maksimum değerdir. Kısa devre akımı, hücrenin optik özelliklerine, foton yakalayabilme kabiliyetine ve düşen ışığın spektrumuna bağlıdır.

Açık devre voltajı (V_{oc}) ise devre üzerindeki net akımın sıfır olduğu durumdaki voltajdır. Açık devre voltajını etkileyen en önemli faktör indirgenme yükseltgenme reaksiyonlarıdır.

$$V_{oc} = \frac{n \cdot k \cdot T}{q} \ln \left(\frac{I_{Ph}}{I_0} + 1 - \frac{V_{oc}}{I_0 \cdot R_p} \right) \approx \frac{n \cdot k \cdot T}{q} \ln \left(\frac{I_{Ph}}{I_0} + 1 \right)$$

Dolum çarpanı (FF) da verimi etkileyen diğer bir önemli parametredir. Dolum çarpanı alınan maksimum gücün, alınabilecek (teorik) maksimum güce oranına eşittir.

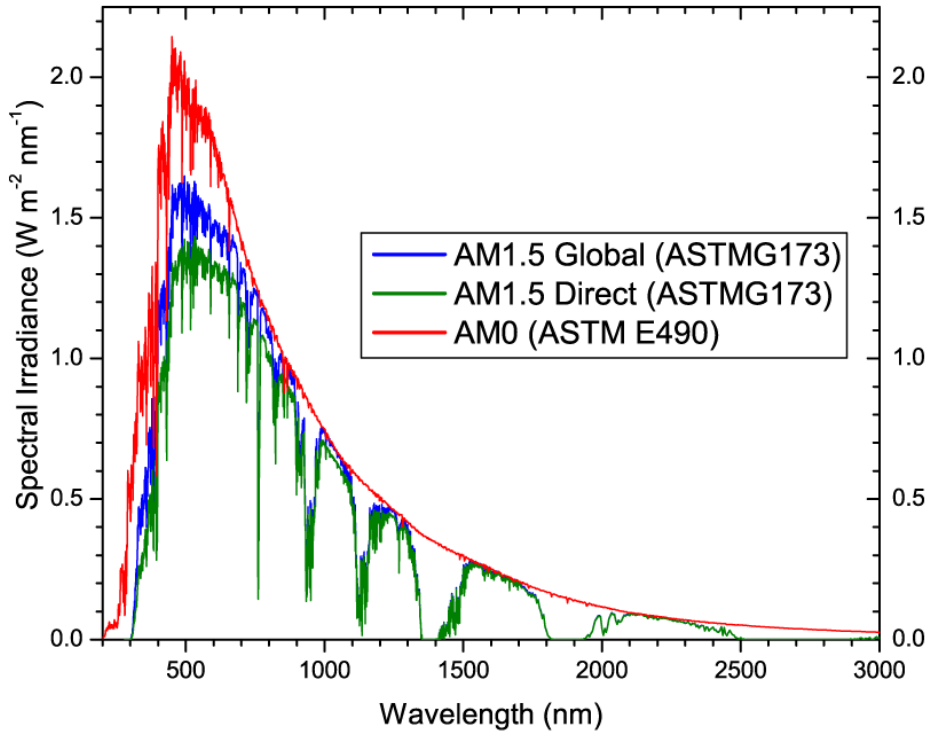
$$FF = \frac{V_{mp} I_{mp}}{V_{oc} I_{sc}} ; \quad P_{mp} = V_{mp} I_{mp}$$

Devreden elde edilen çıkış gücünün (P_{mp}), hücre üzerine düşen ışık yoğunluğuna (P_{in}) oranı verimi vermektedir. Verimin hesaplanabilmesi için açık devre voltajının, kısa devre akımının, dolum çarpanının ve hücrenin cm^2 başına düşen ışık yoğunluğunun bilinmesi gerekmektedir [22,23,24,25].

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

Dünya atmosferine düşen ışık yoğunluğu, Dünya ile Güneş arasındaki uzaklığa bağlı olarak 1325 W/m^2 ve 1412 W/m^2 arasında değişmektedir. Dünya atmosferi

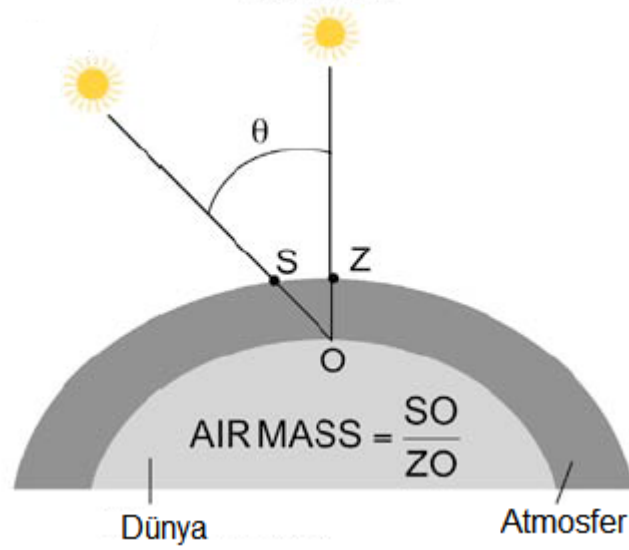
dışındaki standart ışık spektrumu AM 0 olarak adlandırılmaktadır. Bu spektrum güneş hücrelerinin uzay ortamındaki performanslarını ölçmede kullanılmaktadır. Bu ışığın bir miktarının atmosfer tarafından uzaya yansıtılması ve bir miktarının da atmosfer tarafından soğurulması, yeryüzüne ulaşan ışık yoğunluğunu değişmesine sebep olmaktadır [26,27].



Şekil 2.4. Standart Güneş Işığı Spektrumu [31]

AM 1.5 D spektrumu ise, Güneşten gelen ışınların direkt olarak yeryüzüne ulaştığı andaki değerini göstermektedir. Dünyaya ulaşan ışığın yaklaşık olarak % 18' i atmosfer tarafından soğurulur ve % 10' u da uzaya yansıtılır. Güneş ışığındaki bu azalmadan dolayı Dünya üzerine düşen ışığın spektrumu değişmektedir. Fakat yeryüzünden yansıyor, atmosfer yüzeyinden tekrar yeryüzüne ulaşan ışıkların sebep olduğu spektrumlardaki dalgalanmalar yüzünden yeryüzüne ulaşan ışığın spektrumu AM 1.5 G olarak alınmaktadır. Bu değer, öğlen vaktinde, güneşli ve açık bir havada yaklaşık olarak 1000 W/m^2 olarak kabul edilmektedir. Aynı zamanda bu değer, 1.5 atmosfer kalınlığı olarak standart bir şekilde de ifade edilmektedir.

$$AM = \frac{1}{\cos \theta}$$

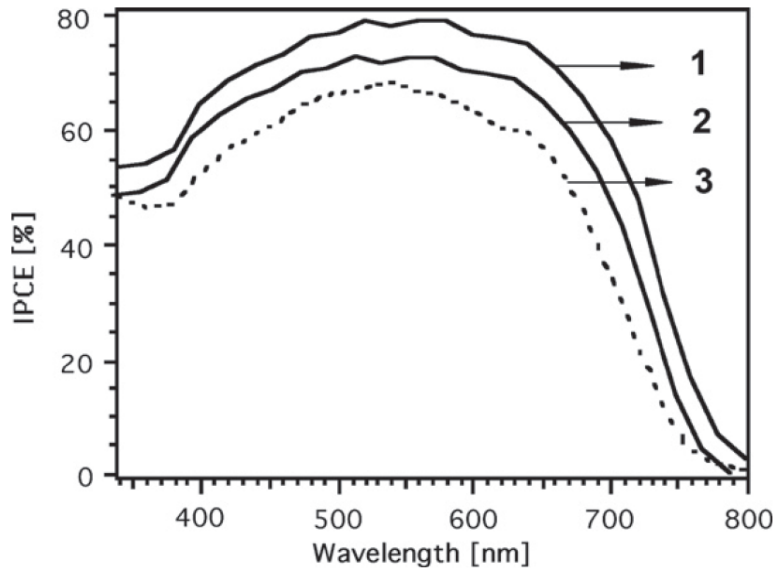
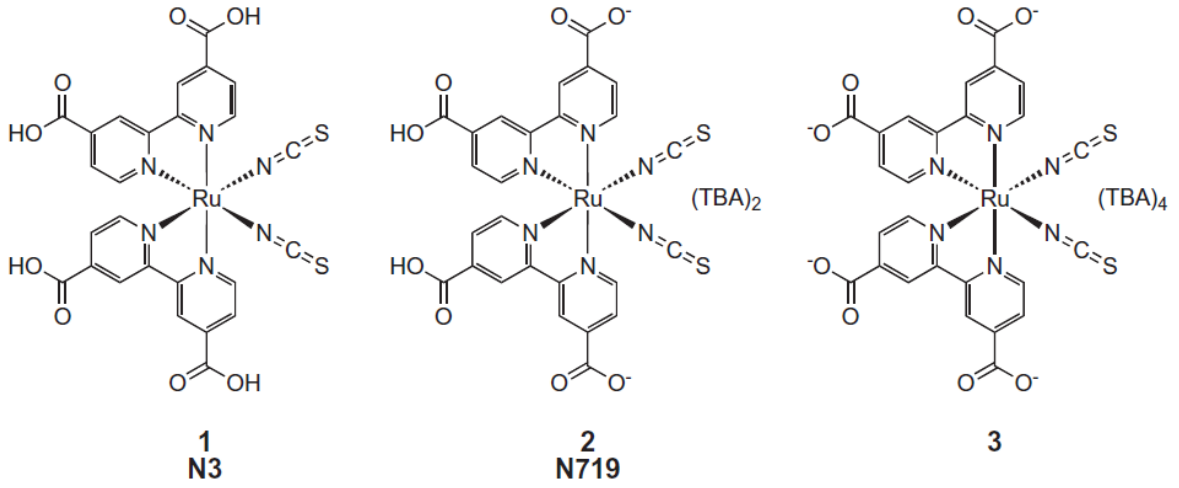


Şekil 2.5. AM şematik gösterimi [33]

Dünya üzerindeki herhangi bir noktanın güneş ile yaptığı açının sürekli değişmesinden dolayı, Avrupa bölgesi gibi ortalama yükseklikteki bölgeler için Güneş ile Dünya arasındaki θ açısı yaklaşık 48.2° olarak kabul edilmektedir ve bu açıdaki atmosfer kalınlığı yaklaşık olarak 1.5 atmosfer kalınlığına eşittir. Ayrıca, hücre üzerine düşen ışığın yoğunluğu, hücrenin dünyadaki konumuna, mevsime ve hava koşullarına da bağlıdır [31,32].

IPCE ölçümleri ise hücre performansının belirlenmesinde dikkat edilen diğer önemli parametrelerdendir. Dışsal kuantum verimi olarak da adlandırılan bu ölçümün temel amacı, hücre üzerine düşen ışığın hangi dalga boyunun daha verimli bir şekilde akıma dönüştüğünü belirlemektir. IPCE, aşağıdaki gibi hesaplanır [45].

$$IPCE(\lambda) = \frac{I_{sc}}{\lambda P_{in}}$$



Şekil 2.6. Farklı boya çeşitlerinin IPCE değerleri [45]

Şekil 2.6 her bir boya bileşiği için farklı oranlardaki IPCE değerlerini göstermektedir. Bu değerler hücre verimini direkt etkilemektedir. Her bir boya çeşidi içerisindeki kimyasal yapıya göre ışıktan farklı şekillerde etkilenmektedir. Boya duyarlı güneş hücrelerinin yapımında sıklıkla N3 ve N719 boya kullanılmaktadır. Şekil 2.6' den de anlaşılacağı üzere, görünür ışık tayfından N3 boya N719 daha fazla etkilenmektedir ve bu parametre değerlerinden yola çıkılarak N3 boya çeşidinin kullanılabilir en iyi boyalardan biri olduğu söylemek mümkündür.

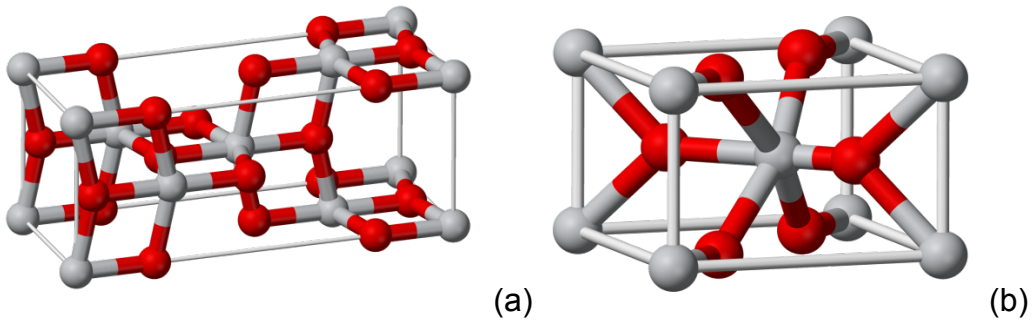
2.3. Partikül Sentezi

Titanyum dioksit (TiO_2) oksijen ile tepkimeye girmiş olan titanyum elementidir. Yalnızca güneş hücrelerinde değil, başta gıda ve boya sanayisi olmak üzere birçok alanda kullanılmaktadır. TiO_2 , UV ışığa maruz kaldığında foto-katalitik özellik gösterdiği için suyu ayrıştırmada, anti bakteriyel kaplamalarda ve kendi kendini temizleyen yüzeylerde de kullanılmaktadır.

Bilimsel ve teknolojik açıdan en fazla kullanılan TiO_2 , anataz, rutil ve brokit olarak adlandırılan TiO_2 ' in farklı kristal yapılarına sahip olan çeşitleridir. Bu üç çeşit yapı da yine bir tane titanyum iki tane oksijen elementinden oluşmuştur fakat sadece kristal yapıları (molekül dizilimleri) farklıdır. Sentezlenebilen diğer TiO_2 çeşitleri ise aşağıdaki gibi sıralanabilir [34,36].

- TiO_2 II (columbite)
- TiO_2 III (baddeleyite)
- TiO_2 (H) (hollandite)
- TiO_2 (R) (ramsdellite)
- TiO_2 (B) (bronze)

Bu parçacıklar anataz veya rutil TiO_2 ' in yüksek basınçta muamele edilmesiyle sentezlenmektedir. TiO_2 (B) hariç diğer TiO_2 çeşitleri doğal olarak bulunmamaktadır. Diğer TiO_2 çeşitlerinin hepsi laboratuvar ortamında sentezlenmektedirler.



Şekil 2.7. Anataz (a) ve rutil (b) TiO_2 kristal yapıları [35]

Sıklıkla kullanılan anataz ve rutil yapılarını birbirinden ayıran en önemli özellik içyapısındaki sekizyüzlünün bozulmaya (distorsiyona) uğramış olmasıdır. Bu farklılık, aynı bileşiğin iki farklı kristal yapıda olan çeşitlerinin farklı yoğunluklarda olmasına sebep olmaktadır. Anataz yapıdaki bileşiğin yoğunluğu $3.8-4 \text{ g/cm}^3$ iken, rutil yapıdaki bileşiğin yoğunluğu $4.2-4.3 \text{ g/cm}^3$ tür. Rutil yapıdaki titanyum iyonları arasındaki uzaklık, anataz yapıdaki titanyum iyonları arasındaki uzaklıktan fazla olduğu için rutil yapı anataza göre termodinamik olarak daha kararlı yapıya sahiptir [36].

DSSC'lerde anataz TiO_2 ' in rutil yapıdaki TiO_2 ' e göre üstünlüğünün olduğu kanıtlanmıştır. Bu durum için kesin olarak kabul edilmiş bir açıklama olmamasına rağmen, TiO_2 yüzey yapısının ve kimyasal bileşiminin etkili olduğu düşünülmektedir [36]. UV-Vis spektrometre kullanılarak anataz TiO_2 için bant aralığı (bandgap) 3.2 eV, rutil TiO_2 için ise 3.0 eV olarak ölçülmüştür [34]. Aradaki bu 0.2 eV' lik farkın, anataz yapıdaki iletim bandında meydana gelen negatif kayma olduğu düşünülmektedir [34].

Anataz yapıdaki bileşik yarı kararlı durumda olduğu için bu yapıdaki bileşiği sentezlemek, rutil yapıdaki bileşiği sentezlemekten çok daha zordur. Kristal yapının rutile kaymaması için sıcaklığın belirli bir eşik değeri kesinlikle geçmemesi gerekmektedir. Bunun için çoğunlukla, halidlerin (HCl, HBr, CCl_4 , TeCl_4) taşıyıcı ajan olarak kullanıldığı gaz fazındaki reaksiyonlar uygulanır [34].

TiO_2 sentezi için birçok farklı yöntem kullanılmaktadır. Bu yöntemler aşağıdaki gibi sıralanabilir [37].

- Sol-Gel Metot
- Fiziksel Buhar Biriktirme
- Micelle ve Ters Micelle Metotları
- Elektrodepozisyon
- Sol Metot
- Sonokimyasal Metot
- Hidrotermal Metot
- Microdalga Metot
- Solvotermal Metot
- TiO_2 Mesoporoz/Nanoporoz Materyaller
- Direkt Oksidasyon Metodu
- TiO_2 Aerojeller
- Kimyasal Buhar Biriktirme
- TiO_2 Opal and Fotonik Materyal

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Çalışmanın bu kısmında kullanılan partiküllerin sentezlenmesinden, karakterize edilme yöntemlerinden ve cihaz kurulumundan bahsedilmiştir.

3.1. Monodispers Gözenekli poli(HPMA-Cl-co-EDMA) Mikropartiküllerin Çok Basamaklı Mikrosüspansiyon Polimerizasyonu ile Sentezlenmesi

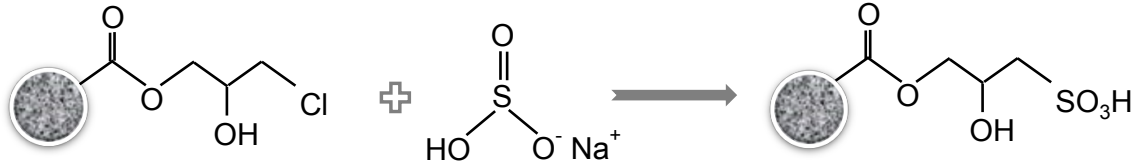
Bu çalışmada kullanılan titanyum partiküllerin sentezinde 4-7 µm boyutunda monodispers gözenekli akrilat bazlı polimerik partiküller çıkış materyali olarak kullanılmıştır. Bunun için, sülfonik asit bağlı poli(3-kloro-2-hidroksipropil metakrilat-ko-etilen dimetakrilat), SO₃H bağlı poli(HPMA-Cl-co-EDMA) monodispers gözenekli partiküller çok basamaklı mikro süspansiyon polimerizasyon yöntemi ile sentezlenmiştir. Bu sentez, basamaklı şekil kontrollü polimerizasyon ve sonrasında fonksiyonelleştirme olmak üzere iki basamaktan oluşmaktadır.

Poli(HPMA-Cl-co-EDMA) sentezi için öncelikle 2.5 µm boyutlarındaki poli(glisidil metakrilat), poli(GMA) lateksi 70 °C' de 24 saat boyunca sıcaklık kontrollü çalkalamalı su banyosuna yerleştirilmiş ağız kapalı cam polimerizasyon reaktörü içinde dispersiyon polimerizasyonu ile sentezlenmiştir. Poli(HPMA-Cl-co-EDMA) mikropartikülleri ise çok basamaklı mikrosüspansiyon polimerizasyonu ile sentezlenmiştir. Kısaca, diluent şişme basamağında 0.125 g SDS, 50 ml distile suda çözülmüş ve daha sonra 2.5 ml EB eklenerek 8 dakika boyunca soniklenmiştir. Emülsifikasyondan sonra, 0.3 g poli(GMA) lateks içeren çözelti emülsiyona eklenmiş ve 4 dakika daha soniklenmiştir. Daha sonra emülsiyon çözeltisi oda sıcaklığında 24 saat boyunca karıştırılmıştır. Monomer şişme basamağında, HPMA-Cl (3.5 ml) ve EDMA (1.5 ml) ve BPO (0.3 g) içeren monomer fazı, 0.125 g SDS içeren 50 ml su içinde 12 dakika boyunca soniklenerek emülsifiye edilmiştir. Soniklemeden sonra, emülsiyon, ilk aşamada hazırlanan sıvı dispersiyonuna eklenmiş ve 24 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırılmıştır. PVA çözeltisi (0.8 g, 10 ml saf su) son çözeltiliye eklenmiş ve polimerizasyon 80 °C' de 120 rpm çalkalama hızında sıcaklık kontrollü çalkalamalı su banyosunda 24 saat boyunca gerçekleştirilmiştir.

Monodispers gözenekli poli(HPMA-Cl-co-EDMA) mikropartikülleri santrifüjlenerek ayrılmış, ve daha sonra birkaç kez EtOH ile yıkanmış ve THF ile ekstrakte

edilmiştir. Mikropartiküller daha sonra EtOH ve saf su ile birkaç kez yıkanmış ve son olarak distile suyun içinde dağıtılmıştır.

3.2. Monodispers Gözenekli poli(HPMA-Cl-co-EDMA) Mikropartiküllere Sülfonik Asit Grubunun Bağlanması



Titanyum mikropartiküllerinin sentezinden önce poli(HPMA-Cl-EDMA) partikülleri, 1.5 g mikropartikülün ve NaHSO₃ çözeltisi (20 ml, %5 w/v) ile kapalı cam reaktörde 80 °C' de sıcaklık kontrollü çalkalamalı su banyosunda 24 saat boyunca etkileştirilmesi ile, sülfonil grupları ile türevlendirilmiştir. Türevlendirilmeden sonra, sülfonik asit bağlı poli(HPMA-Cl-EDMA) mikropartiküller birkaç kez santrifüjleme (5000 rpm, 3 dakika) yoluyla yıkanmıştır.

3.3. Potansiyometrik Titrasyon

Partiküllerin ligand içerikleri potansiyometrik titrasyon yöntemi ile belirlenmiştir. NaHSO₃ ile reçine haline getirilen partiküller güçlü katyon değiştirici formda oldukları için 1 g NaHSO₃ bağlı partikül, 30 ml % 2' lik NaOH (0.5 M) çözeltisinin 20 ml' si ile manyetik karıştırıcıda iki saat etkileştirilmiştir. Partiküller 2 dk boyunca 5000 devirde santrifüj edilerek çöktürülmüştür. Alınan çözeltinin 10 mL'si 0.1 M HCl ile potansiyometrik titrasyon için kullanılmıştır. Ayrıca 0.5 M' lik 10 ml NaOH çözeltisi 0.1 M HCl ile titre edilmiştir. Titrasyonlarda belirli hacimde titrant eklendikten sonra periyodik olarak pH ölçümü yapılmıştır. Her iki titrasyon için titrant hacmine karşı pH çizilerek, dönüm noktaları arasındaki farktan partiküllerin sülfonik asit içeriği (mg HSO₃/g partikül) hesaplanmıştır.

3.4. Monodispers Gözenekli Titanyum Mikropartiküllerin Hazırlanışı

Monodispers gözenekli titanyum mikropartiküllerin sentezi iki aşamadan oluşmaktadır. Birinci aşamada 60 ml, 0.1 M TiCl₄ çözeltisi hazırlanarak, sulu ortamdaki hidroliz reaksiyonu ile titanyum dioksit (TiO₂.nH₂O) nanopartiküllerin oluşumunu sağlanmıştır. 0.4 g sülfonik asit bağlı poli(HPMA-Cl-EDMA) mikropartiküller TiCl₄ çözeltisi içerisinde dağıtılmış ve oda sıcaklığında 250 rpm' de

24 saat boyunca karıştırılmıştır. Sonra, sulu titanyum dioksit ($TiO_2.nH_2O$) nanopartiküllerin adsorblandığı sülfonik asit bağlı poli(HPMA-Cl-EDMA) mikropartiküller distile su ile yıkanmıştır. İkinci aşamada, mikropartiküller, 0.3 g CTAB içeren 60 ml, 1 M amonyak çözeltisi ile etkileştirilmiş ve oda sıcaklığında 250 rpm' de 6 saat boyunca karıştırılmıştır.

Amonyak çözeltisi ile etkileştirilmesi sonucunda, titanyum-polimer kompozit mikropartikülleri oluşturmak üzere sulu titanium dioksit ($TiO_2.nH_2O$) nanopartiküllerin sülfonik asit bağlı poli(HPMA-Cl-EDMA) mikropartikülleri gözeneklerine çökmesi gerçekleştirilmiştir. Fazla olan klorür iyonlarının uzaklaştırılması için titanyum-polimer kompozit mikropartikülleri birkaç kez distile su ile santifüj ve dağıtma yapılarak yıkanmıştır. İntegre titanyum mikropartikülleri elde etmek amacıyla hidroliz ve amonyak çöktürme basamakları iki kez tekrarlanmıştır. Titanyum-polimer kompozit mikropartikülleri kalsine edilmeden önce vakum altında 70 °C' de 12 saat boyunca kurutulmuştur. Son olarak polimer çıkış materyalinin uzaklaştırılması dakikada 2 °C' lik artışlarla 450 °C' de 4 saat boyunca kalsine edilerek sağlanmıştır.

Kalsinasyon aşamaları, *Mikrotek, MFX 1010* kalsinasyon fırını ile yapılmıştır. Kalsinasyon fırını ısı çift ve *Fluke* marka multimetre ile kalibre edilmiştir.

3.5. TiO_2 Mikropartiküllerinin Altın Nanopartikülle Kaplanması

Titanyumdioksit mikropartiküller altın nanopartikülle kaplanmadan önce 150 °C' da 6 saat kurutulmuştur. Titanyum dioksit partiküller (0.1 g), APTES (2 ml) ve TEA (0.3 ml) içeren toluen çözeltisinde (20 ml) 110 °C' de 6 saat kaynama noktasında etkileştirilmiştir. Partiküller sırasıyla toluen, etanol ve su ile 2' şer kez yıkanmıştır.

APTES ile modifiye edilmiş titanyum dioksit partiküllerin altın kaplanması için öncelikle altın nanopartiküller sentezlenmiştir. Altın nanopartikül sentezi için öncelikle 0.01 g $HAuCl_4$ 24 ml su içinde çözülmüştür. Daha sonra çözeltisi yağ banyosunun içine konularak ısıtılmıştır. Çözelti kaynadıktan sonra içerisine sodyum sitrat çözeltisi (0.035 g, 1 ml) eklenmiştir. 15 dakika sonra çözelti yağ banyosundan alınmış ve oda sıcaklığına gelmesi beklenmiştir. Son olarak, 0.1 g APTES ile modifiye edilmiş titanyum dioksit çözeltiye eklenmiş ve 4 saat

beklenmiştir. Daha sonra altın kaplanmış titanyum dioksit partiküller 2-3 kez su ile yıkanmıştır.

3.6. Kullanılan Partiküllerin Karakterizasyonu

Kullanılan partiküllerin karakterizasyonu Bilkent Üniversitesi Ulusal Nanoteknoloji Araştırma Merkezi (UNAM) bünyesinde bulunan *FEI, Quanta 200 FEG* SEM cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Bu işlem için 50 °C' de vakum ortamında, 0.1 mL partikül dispersiyonu hazırlanarak bakır disk üzerine kurutulmuştur. Yaklaşık 100 Angstrom kalınlığında altın ile kaplanan partiküllerin fotoğrafları vakum ortamında 19000-25000X büyütme ile çekilmiştir. Bu fotoğraflar değerlendirilerek boy dağılımı için bağıl standart sapma ve ortalama partikül boyu belirlenmiştir.

Brunauer-Emmet-Teller (BET) cihazı (*Quantachrome, Nova 2200E, İngiltere*) kullanılarak yüzey alanı ve ortalama gözenek boyutu ve dağılımını tespit etmek için çeşitli ölçümler yapılmıştır. Bunun için partiküller 90 °C' de 10 saat süre ile vakum altında etüvde kurutulmaktadır. Partiküller cihaz hücresine yerleştirilerek, BET sisteminde 90 °C' de 3 saat süre ile vakumlanmaktadır. Her bir analizde yaklaşık 0.1 g kuru partikül kullanılmıştır. Ölçümler sıvı azot içerisine yerleştirilen örnek hücrelerinde gerçekleştirilmektedir. Yapılan analizlerde temel prensip, partiküllerin üzerinden geçirilen azot gazının partiküller üzerine adsorplanması ve adsorplanan miktarın azot gaz basıncı kullanılarak hesaplanmasıdır. Yüzey alanı ölçümlerinde BET adsorpsiyon izoterm yöntemi kullanılmıştır.

3.7. Boya Duyarlı Güneş Hücrelerinin Kurulumu

Boya duyarlı güneş hücrelerinde sıklıkla ITO ve FTO camlar kullanılmaktadır. ITO camlar, cam üzerine ince film şeklinde kaplanmış indiyum katkılı kalay oksitten oluşmaktadır. Bu camlar 300 °C' ye kadar dayanabilmektedir. Boya duyarlı güneş hücrelerinde sıklıkla kullanılan bir diğer cam ise FTO camdır. Bu cam ITO camlara göre daha pahalı olmalarına rağmen, 600 °C' ye kadar dayanıklı oldukları için ITO camlara göre daha fazla tercih edilmektedirler. FTO camlar ise cam üzerine ince film şeklinde kaplanmış flor katkılı kalay oksitten oluşmaktadır.

İlk olarak 2.5× 2.5 cm' lik FTO camlar (*SIGMA-ALDRICH, 8Ω/sq*), beher içerisinde saf su ile 15 dakika boyunca soniklenerek ve sonrasında ise etanol ile yıkanarak temizlenmiştir. Temizlenen camlar oda sıcaklığında kurumaya bırakılmış, camın

yüzeyindeki olası su veya sıvı kalıntılarından kurtulmak için 120°C' de 15 dakika boyunca bekletilmiştir.

Deneylerde kullanılmak üzere altı tane hücre hazırlanmıştır.

İlk hücrede, standart olarak kullanılan yarı iletken katman 20 nm boyutunda 0.025g TiO₂ (Degussa, SIGMA-ALDRICH) ile 20 µl etanol sonikatörde 30 dk karıştırılarak hazırlanmıştır.

İkinci hücrede kullanılan yarı iletken katman 5 µm boyutunda 0.1590 g TiO₂ ile 20 µl etanol sonikatörde 30 dk karıştırılarak hazırlanmıştır.

Üçüncü hücrede kullanılan yarı iletken katman 5 µm boyutunda 0.095 g TiO₂, 0.02375 g PEG ve 20 µl etanol ile sonikatörde 30 dk karıştırılarak hazırlanmıştır.

Dördüncü hücrede kullanılan yarı iletken katman 450 °C' de kalsine edilmiş 5 boyutunda 0.0255 g altın katkılanmış TiO₂, 0.00638 g PEG ve 20 µl etanol ile sonikatörde 30 dk karıştırılarak hazırlanmıştır.

Beşinci hücrede kullanılan yarı iletken katman 550 °C' de kalsine edilmiş 5 µm boyutunda 0.0353 g altın katkılanmış TiO₂, 0.0088 g PEG ve 20 µl etanol ile sonikatörde 30 dk boyunca karıştırılmıştır.

Altıncı hücrenin yapımı için ise, birinci hücre için hazırlanmış olan karışım cama sürüldükten sonra, bu katman üzerine dördüncü hücrede kullanılan karışım sürülmüş böylelikle çift katmanlı bir yapıya sahip hücre oluşturulmuştur.

Camın iletken yüzeyi üzerine sürülecek olan TiO₂ katmanının cama daha iyi tutunabilmesi için, camlar 40 mM' lik TiCl₄ çözeltisinde 70 °C' de 30 dakika boyunca bekletilmiştir.

Ardından, FTO cam iletken yüzeyinin orta noktasında yaklaşık olarak 0.5- 1 cm² kadar alan kalacak şekilde, Scotch bant ile dört bir tarafından yapıştırılmıştır. Hazırlanmış olan TiO₂ karışımları Doctor Blade tekniği ile camlara sürülmüştür. Oda sıcaklığında etanolün yaklaşık olarak 20 dakika uçması beklendikten sonra, camlar dakikada 5 °C' lik artış hızıyla 450 °C' de 15 dakika fırınlanmıştır.

TiO₂ katmanını boya ile duyarlı hale getirmek için 0.5 mM' lik Ru çözeltisi etanol içerisinde hazırlanmıştır. Her bir TiO₂ yüzey için eşit miktarda boya çözeltisi, 90 °C'

de ısıtıcı üzerinde tutulan camlara kontrollü bir şekilde damlatılarak buharlaştırılmış ve böylelikle yüzeylerin boyanması sağlanmıştır. Boyanan camlar yüzeye tutunmamış olan boya moleküllerinden temizlenmek için etanol ile yıkanarak oda sıcaklığında kuruması beklenmiştir. Böylelikle DSSC'nin çalışan elektrot kısmı tamamlanmıştır.

Karşı elektrot olarak kullanılacak olan FTO cam, elektrolitin cihaz içerisine girebilmesi için delinmiştir. Ardından, delikli cam çalışan elektrotta olduğu gibi su ve etanol ile yıkanarak temizlenmiştir. 30 mM'lık hekzakloroplatinik asit çözeltisi camların üzerine fırça yardımıyla sürülerek kalsinasyon fırınında 550 °C' de fırınlanmıştır. 15 dk boyunca bu sıcaklıkta bırakılan camlar üzerindeki asit çözeltisi buharlaştırılarak platin kaplı bir yüzeyin oluşması sağlanmıştır. Böylelikle cihazın karşı elektrot kısmı da tamamlanmıştır.

İndirgenme-yükseltgenme reaksiyonlarının gerçekleşeceği tri-iyodür/iyodür redoks çözeltisi, 0.5 M LiI, 0.05 M I₂ olarak 40 ml asetonitril ve valeronitril (v 1:1) içerisinde hazırlanmıştır.

İki iletken camı birbirleri ile yapıştırmak için *Parafilm* kullanılmıştır. TiO₂' in bulunduğu cam üzerine, TiO₂ üzeri boş kalacak şekilde *Parafilm* kesilmiştir. 120 °C' de 5 dk bekletilerek erimesi sağlanan *Parafilm* üzerine, üzerinde platin katmanın bulunduğu cam bastırılarak, iki camın yapışması sağlanmıştır. Yapışmanın tam olarak sağlanması için, cihaz oda sıcaklığında soğumaya bırakılmıştır.

Daha sonra, delikli cam üzerine şırınga yardımıyla bir-iki damla elektrolit damlatılmıştır. Vakum altında tutulan cihaz içerisindeki hava dışarı çıkarken elektrolitin cihaz içerisine girmesi sağlanmıştır. Camın deliği plastik yapıştırıcı ile kapatılarak havadan izole bir yapı elde edilmiştir.

3.8. Fotovoltaik Sistemin Karakterizasyonu

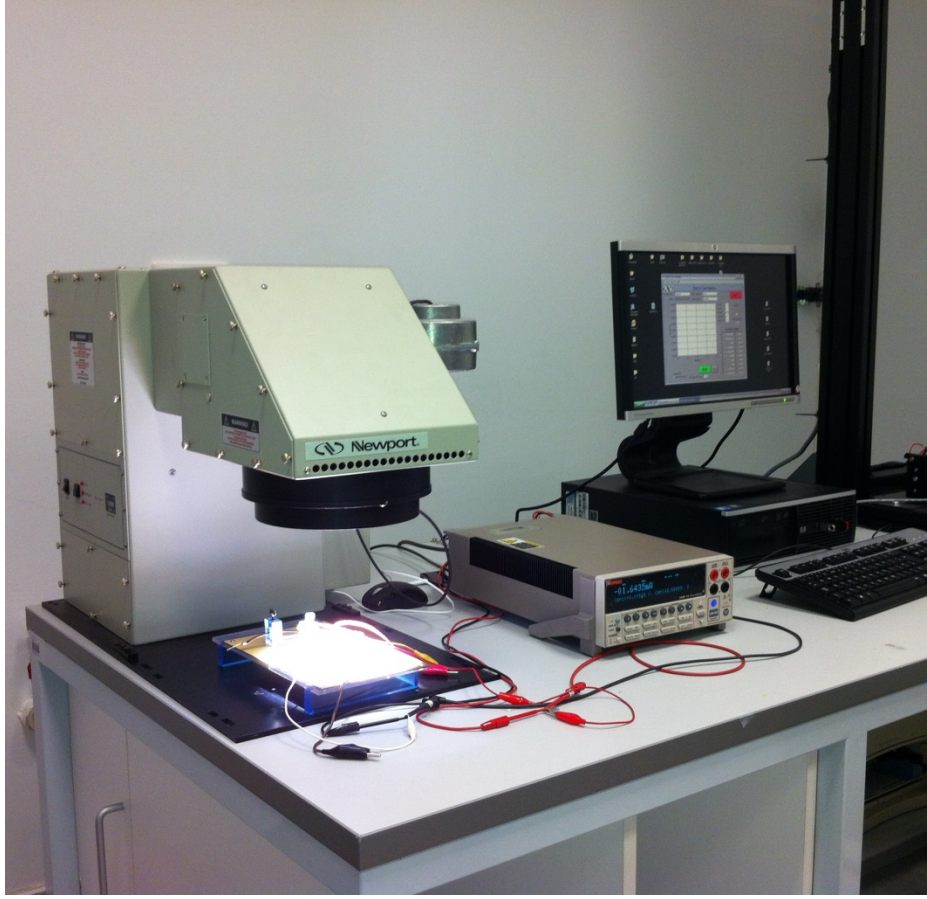
Bu bölümde, yapılmış olan boya duyarlı güneş hücreleri için yapılmış olan I-V ölçümleri verilmiştir. I-V ölçümleri, Orta Doğu Teknik Üniversitesi Güneş Enerjisi Araştırma ve Uygulama Merkezi (GÜNAM) bünyesinde bulunan laboratuvarlarda gerçekleştirilmiştir. Ölçümler, *Newport 91192* 300 W'lık AM 1.5 (100 mWcm⁻²)

standardındaki güneş simülatörü ve *Keithley 2440* kaynak ölçer cihazları ile gerçekleştirilmiştir.

Akım-voltaj grafiği güneş hücrelerinin karakteristik özelliğini belirlemede kullanılır. Yapılan hücrelerin hangi verimde çalıştıklarını gösterdikleri için güneş hücrelerinin performanslarını değerlendirme aşamasında en önemli veri kaynağıdır.

Hücrelerden verim alınmadan 5 dk önce solar simülatörün lambası açılmıştır. Bu süre zarfında lambanın ısınıp, ışığın 1.5 AM spektrumuna ulaşması beklenilmiştir. Ardından kaynak ölçerin eksi ucuna bağlı olan krokodil pensi, hücrenin TiO_2 katmanının olduğu cama tutturulmuştur. Kaynak ölçerin art ucuna bağlı olan krokodil pensi de hücrenin platin kaplı yüzeyine tutturulmuştur. Hücreler tam olarak simülatör merceğinin altına yerleştirilmiştir. Daha sonra, simülatörün mevcut bilgisayar programı kullanılarak TiO_2 katmanın alanı, ortam sıcaklığı ve hücre sıcaklığı gibi parametreler girilmiştir. Bilgisayardan ölçüm komutu verildikten sonra ışık açılmış, yaklaşık 15 saniye içinde ölçüm alınmıştır.

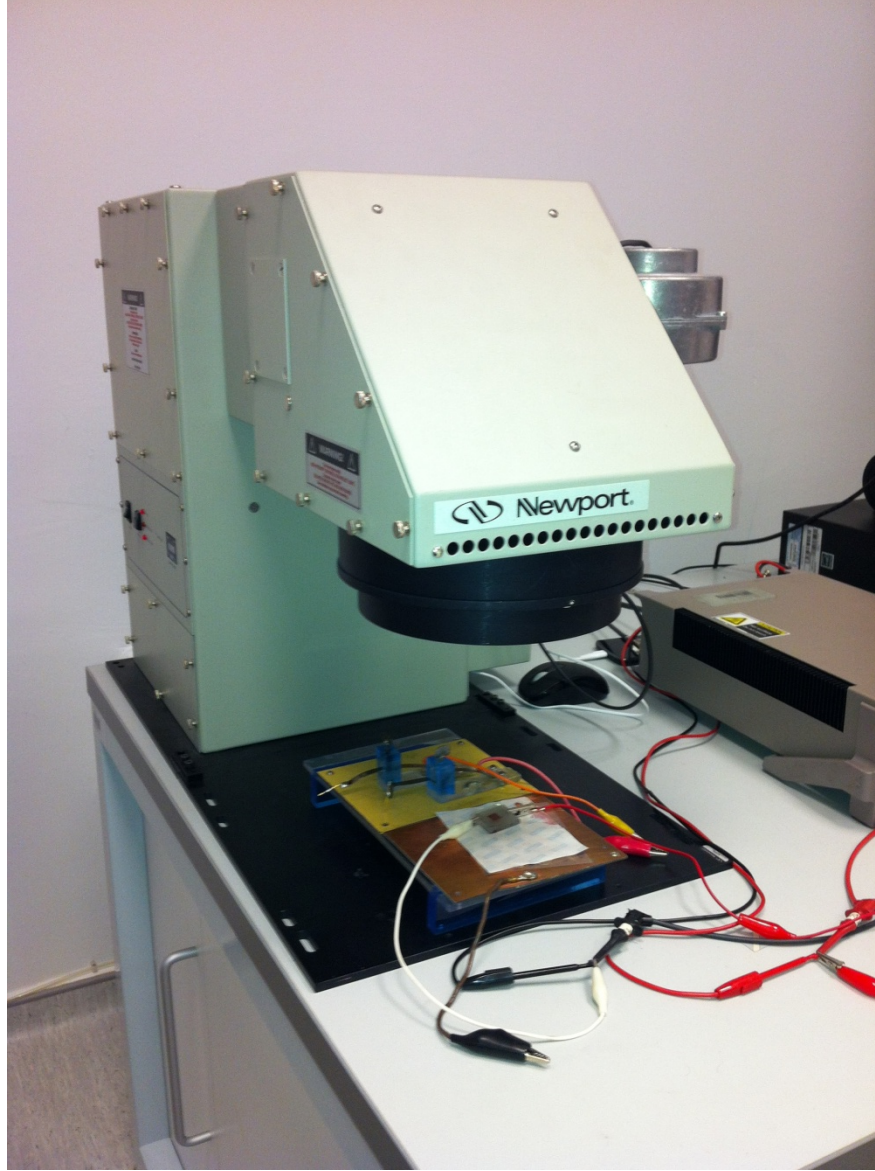
Kaynak ölçer cihazı, boya duyarlı güneş hücresinin üzerinden geçen akımı okuyabilmek için sisteme ampermetre gibi seri bağlı, hücrenin üzerinden geçen voltajı okuyabilmek için de sisteme voltmetre gibi paralel bağlı gibi davranır. Böylelikle, kaynak ölçer cihazı, içerisindeki reosta sayesinde sistemin direncini sürekli değiştirerek, ölçtüğü akım ve voltaj değerlerini bilgisayara iletir ve bu şekilde akım- voltaj eğrisi alınır.



Şekil 3.1. Solar simülatör ve kaynak ölçer

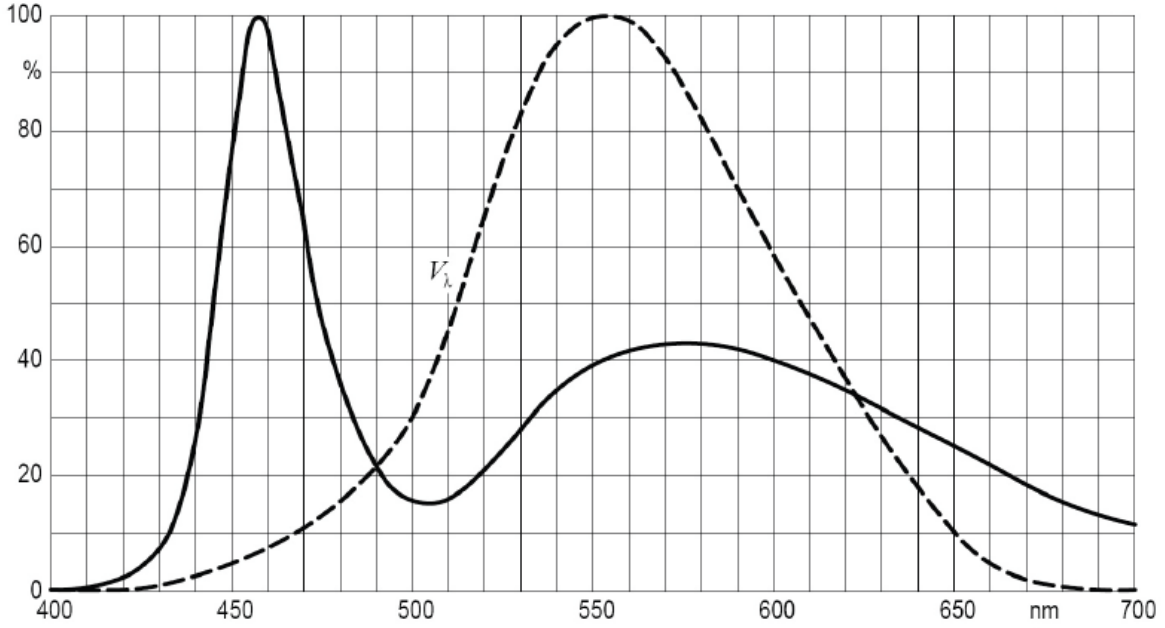
Şekil 3.1’ de kullanılan güneş simülatörü ve kaynak ölçer cihazının fotoğrafı gösterilmektedir. Bu cihaz ODTÜ GÜNAM bünyesinde bulunmaktadır. Yapılan boya duyarlı güneş hücresinden verim alınmak amacıyla kurulan, fotoğrafı gösterilen sistemin sol tarafında ışık vermekte olan güneş simülatörü, ortasında ölçüm aşamasında olan kaynak ölçer cihazı, sağ tarafında ise sistemin bilgisayarı bulunmaktadır.

Şekil 3.2.' de gösterilen güneş simülatörü, 1.5 AM spektrumuna sahiptir ve içerisindeki 300 W' lık lamba sayesinde 400 nm ile 1100 nm dalga boyları arasında ışık vermektedir.



Şekil 3.2. Solar simülatör

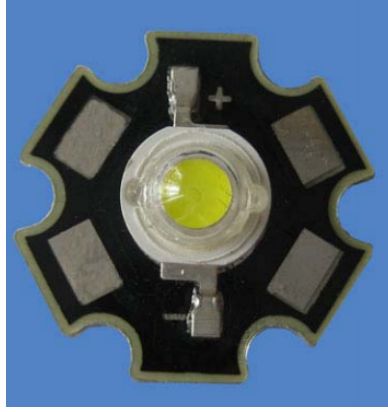
Tez çalışmasının bir diğer kısmında ise ışık kaynağı değiştirilmiştir. 1.5 AM spektrumuna sahip olan solar simülatör yerine, yüksek güçte çalışan LED ışık kaynağı kullanılmıştır. Kullanılan LED 600 mW'lık güce sahiptir ve yapılan ölçümler yakın mesafeden yapılmıştır. Şekil 3.3' de 600 mW'lık LED' e ait ışık spektrumu verilmektedir [49].



Şekil 3.3. 600 mW'lık LED' e ait ışık spektrumu [49]. Kesintisiz çizgi ile gösterilen LED spektrumuna, kesikli çizgiler insan gözünün algılayabileceği spektruma aittir.

Cep telefonlarında, akıllı telefonlarda, cep bilgisayarlarında sıklıkla kullanılan bu ışık kaynakları, çok parlak ışık vererek az miktarda enerji tükettikleri için günümüz teknolojisinde sıklıkla tercih edilmektedir.

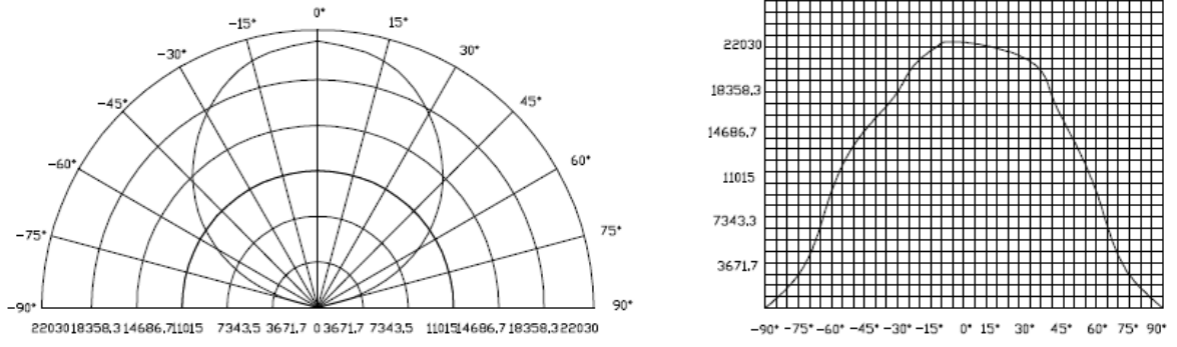
Şekil 3.4' de beyaz ışık veren LED fotoğrafı gösterilmiştir. Deneyin ikinci kısmında ışık kaynağı olarak kullanılan bu LED' e ait teknik özellikler Çizelge 3.1' de gösterilmiştir [50].



Şekil 3.4. Beyaz ışık veren LED fotoğrafı [50]

Çizelge 3.1. Beyaz ışık veren LED' e ait olan teknik özellikler

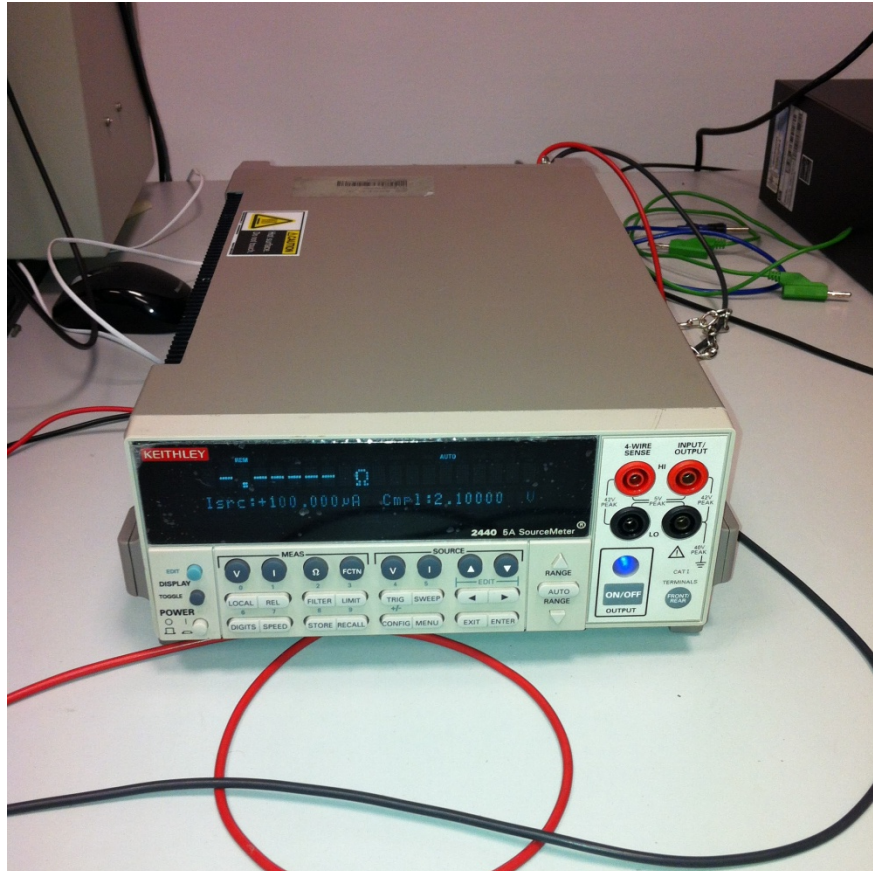
Özellikler	Sembol	Durum	Min.	Karakteristik	Max.	Birim
İleri Voltaj	VF	IF=0.7A	3.2	-	4	V
Ters Akım	IR	VR= 5V	-	-	50	uA
% 50 Güç Açısı	2θ/2	IF=0.7A	110	-	140	deg
Aydınlatma Yoğunluğu	φV	IF=0.7A	200	-	220	lm
Kromatiklik	TC	IF=0.7A	6000	-	6500	A
Termal Direnç	RJP	IF=0.35A	-	10	-	°C/W
Kromatiklik Koordinatları		X=-			Y=-	



Şekil 3.5. Beyaz LED' e ait radyasyon dağılım diyagramı [50]

Şekil 3.5' de beyaz LED' e ait radyasyon dağılım diyagramı verilmiştir. Bu diyagramdan anlaşılacağı gibi LED' den çıkan ışık koni şeklinde dağılım göstermektedir. Bu dağılımın avantajı olarak LED' den çıkan ışığın her yöne değil de istenilen yere doğru yönlendirilmesi olarak söylenebilir. Örneğin -60° ile +60° arasında aydınlatma yapan LED, orta noktanın her iki tarafına da hemen hemen aynı yoğunlukta ışık vermektedir.

Şekil 3.6.' da ölçümler sırasında kullanılan *Keithley 2440* kaynak ölçer cihazı gösterilmektedir. Bu cihaz hem kaynak sağlama hem de ölçme aşamalarında çok verimli bir şekilde çalışmaktadır. Piyasada kullanılan en güçlü ve en hassas kaynak ölçer cihazlarından biri olan bu cihaz yüksek hassaslıkta değerler vermektedir. Bilgisayara iletilen tüm akım voltaj değerleri bu cihaz aracılığıyla yapılmaktadır.



Şekil 3.6. Kaynak ölçer

4. SONUÇLAR

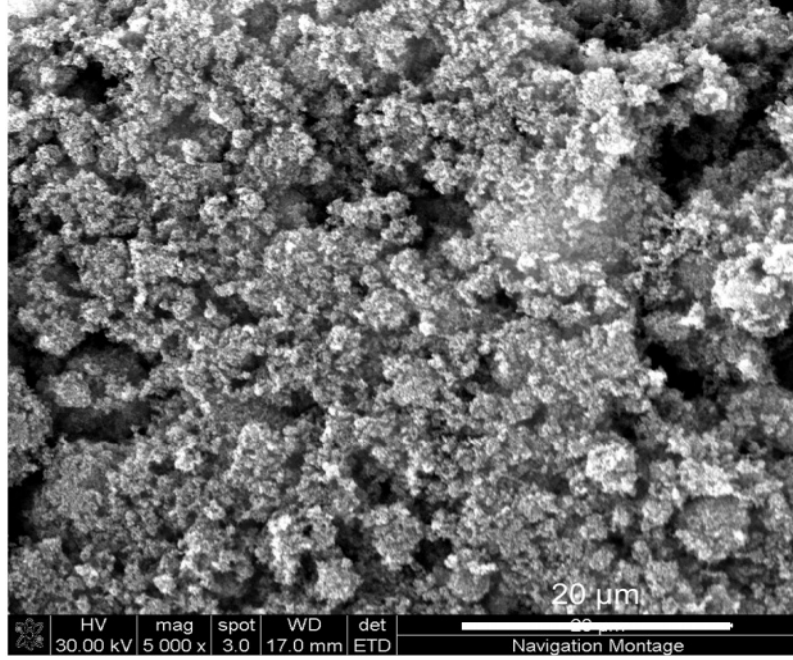
Boya duyarlı güneş hücrelerini yapımında sıklıkla 20 nm boyutunda P25 Degussa partikülleri kullanılmaktadır. Bunun temel sebebi, bu partiküllerin ticari olarak bulunmaları ve iyi fotokatalitik etki göstermeleridir.

Bu tez çalışmasında literatürde ilk kez gözenekli monodispers 5 µm boyutunda TiO₂ partikülleri DSSC sisteminde elektron transfer ortamı olarak kullanılmıştır. Gözenekli monodispers 5 µm boyutunda TiO₂ partiküllerin, 20 nm boyutunda P25 Degussa TiO₂ partiküllere göre çeşitli avantajları bulunmaktadır. Yüzey alanının daha fazla olması, gözenekli yapı içerisine altın nanopartiküllerin immobilize edilebilme imkanı ve sentez koşulları ile anataz/rutil oranının değiştirilebilme esnekliği bu avantajların en önemlileridir. Literatürde, bu yapıdaki partiküllerin kullanıldığı bir çalışma bulunmamaktadır. Dolayısıyla, bu partiküllerin boya duyarlı güneş hücrelerindeki davranışlarını görmek açısından bu çalışma faydalı olmuştur.

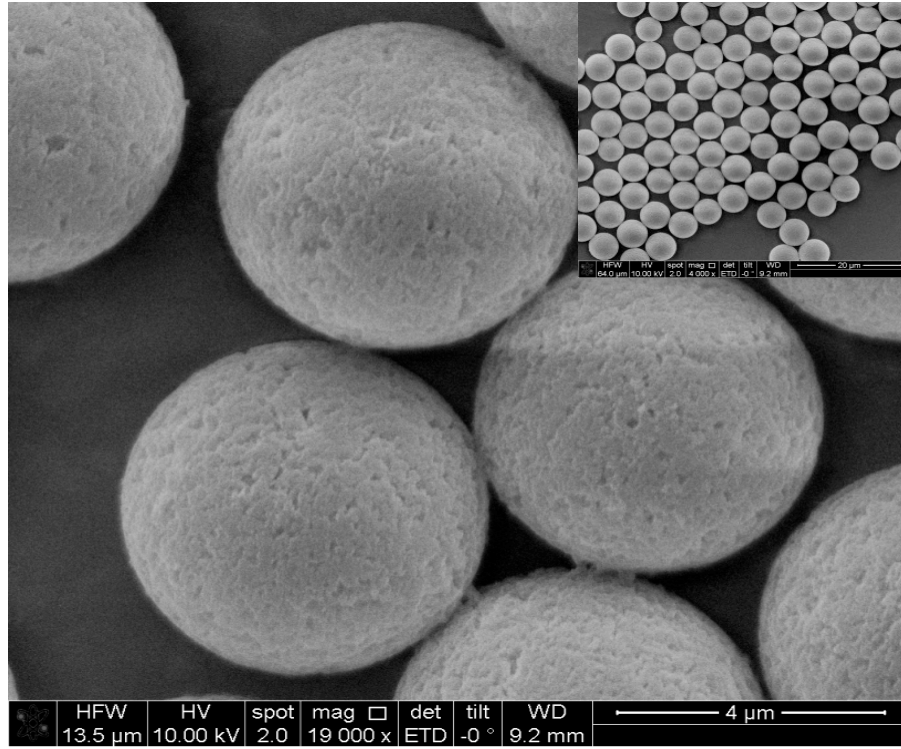
4.1. Partikül Karakterizasyonu

Tez çalışmasının bu kısımda hücre yapımında kullanılan partiküllerin SEM fotoğrafları, XRD grafikleri ve BET ölçüm değerleri verilmiştir. Şekil 4.1, 4.2, 4.3, 4.4 ve 4.5' de partiküllerin SEM fotoğrafları, Şekil 4.6 ve 4.7' te kullanılan partiküllerin XRD grafikleri, Çizelge 4.1' de BET değerleri verilmiştir.

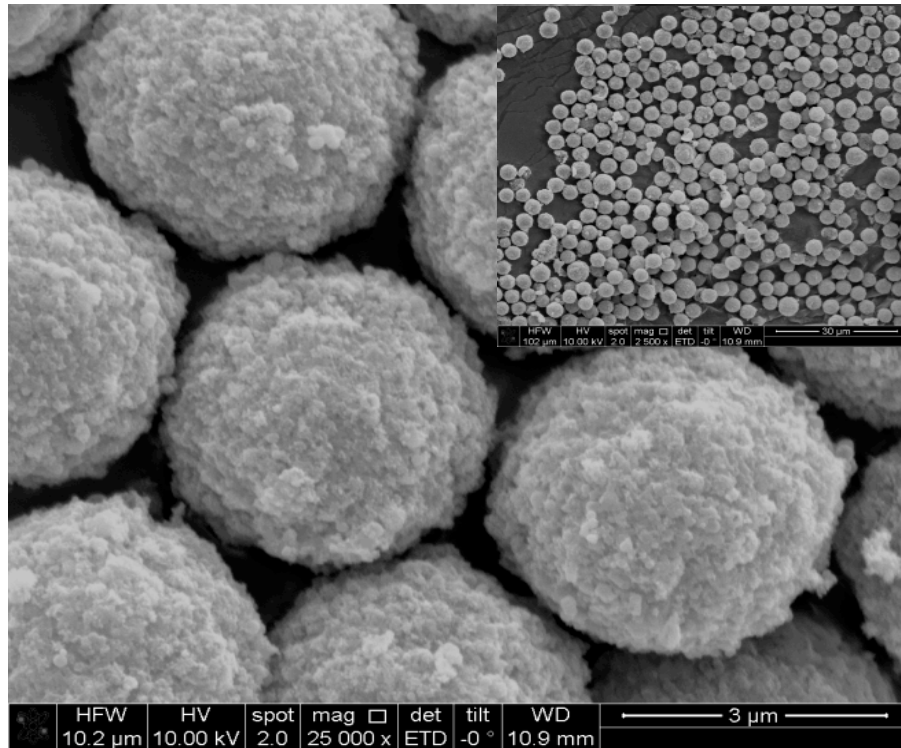
Şekil 4.1' de 20 nm boyutunda TiO₂ partiküllerin kullanıldığı bu SEM fotoğrafı, Chao Wang ve arkadaşlarının, düzenli kristal yapıya sahip metal oksit kürelerin oda sıcaklığında üretilmesi için sundukları genel yöntem çalışmasından alınmıştır [48]. SEM fotoğrafları 5.000X büyütmesinde alınmıştır. Buradan P25 TiO₂ nanopartiküllerin eş-boyutlu formda olduğu söylenebilmektedir.



Şekil 4.1. 20 nm boyutundaki TiO₂ (Degussa, P25) SEM fotoğrafı [48] Büyütme:
Büyük fotoğraf: 5.000X



Şekil 4.2. Poli (HPMA-Cl-co-EDMA) partiküllerin SEM fotoğrafı. Büyütme: Büyük fotoğraf: 19.000X, Küçük fotoğraf: 4.000X



Şekil 4.3. 550 °C' de kalsine edilen 5 µm boyutunda partiküllerin SEM fotoğrafı. Büyütme: Büyük fotoğraf: 25.000X, Küçük fotoğraf: 2.500X.

Şekil 4.1' de TiO_2 partiküllerin üretiminde çıkış materyali olarak kullanılan poli(HPMA-Cl-co-EDMA) partiküllerin boy dağılımını ve detaylı yüzey morfolojilerini gösteren fotoğraflar verilmektedir. Partiküller incelendiğinde, yüzeylerin makro gözenekli olduğu görülmüştür. Ayrıca, bu boşlukların homojen bir şekilde dağıldığı da görülmüştür. Şekil 4.3' de görülen titanyum partiküllerinin monodispers olduğu görülmüştür.

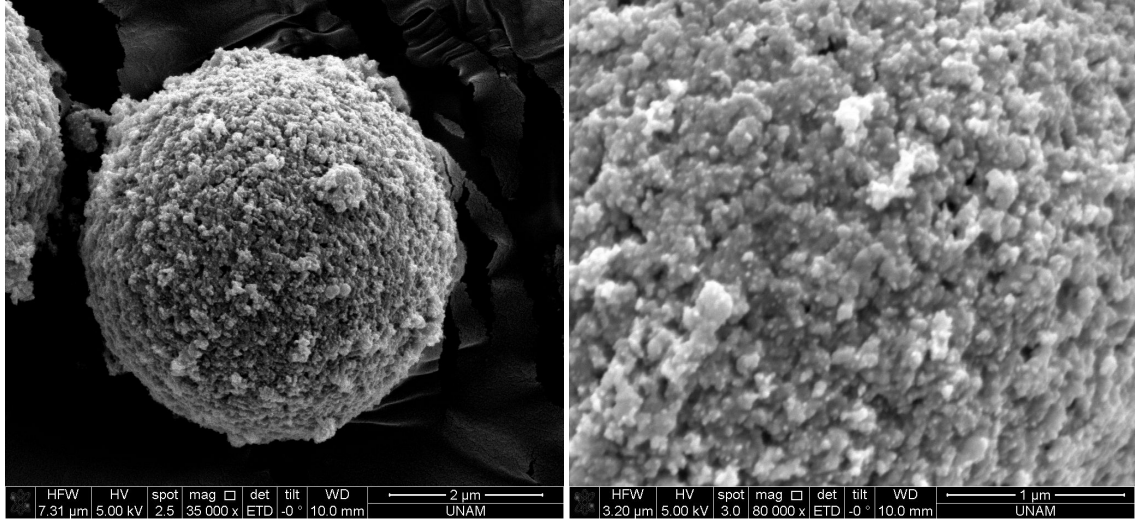
$NaHSO_3$ ile türevlendirme sonrasında, TiO_2 monodispers-gözenekli partikül sentezi için çıkış materyali olarak kullanılan polimerik partiküllerin sülfonik asit içeriği 95.7 HSO_3 mmol/g partikül olarak belirlenmiştir.

Şekil 4.2 ve 4.3' de yapılan ölçümler sırası ile 19.000X ve 25.000X büyütmede yapılmıştır. Kalsinasyondan sonra, partikül boyutunun küçüldüğü, yani titanyum partiküllerinin polimer partiküllerine göre daha küçük boyutta olduğu gözlenmiştir.

Kalsinasyondan sonra titanyum üzerindeki organik yapı uzaklaştırıldığı için titanyum yüzeyinin artık daha pürüzlü olduğu görülmektedir.

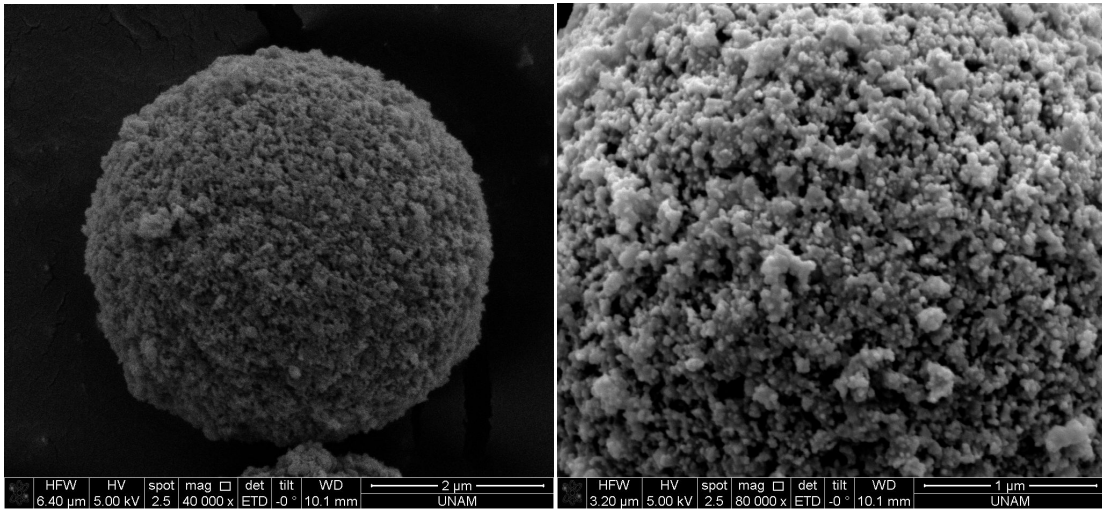
Hem polimerik hem de titanyum partiküllerinin boy dağılımının dar olduğu, yani partiküllerin eş boyutlu olduğunu söylemek mümkündür.

Şekil 4.4' de 450 °C' de kalsine edilmiş 5 µm boyutundaki altın katkıli partiküllerin SEM fotoğrafı verilmiştir. Fotoğraflardan görülebileceği gibi yüzey üzerindeki gözenekli yapı net şekilde görülmektedir. 80.000X büyütmede altın nanopartiküllerin yüzeydeki gözenekli yapı içerisine tutunduğu görülebilmektedir.

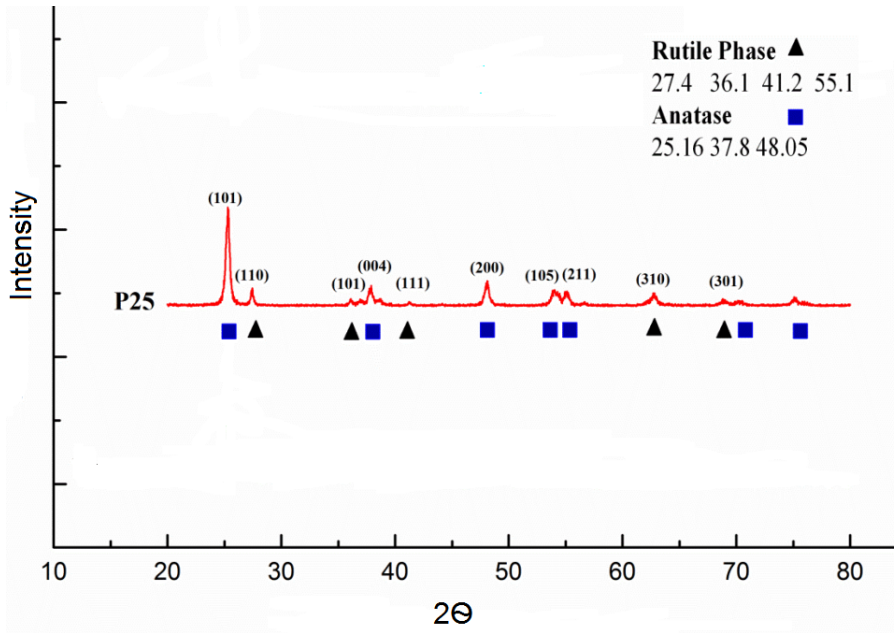


Şekil 4.4. 450 °C' de kalsine edilen 5 µm boyutundaki altın katkıli partiküllerin SEM fotoğrafı. Büyütme: 35.000X ve 80.000X

Şekil 4.5' de 550 °C' de kalsine edilen 5 µm boyutundaki altın katkıli partiküllerin SEM fotoğrafı verilmektedir. Partikül yüzeyi üzerindeki gözenekli yapı net bir şekilde görülebilmektedir. 450 °C' de kalsine edilen partiküllere göre daha küçük gözeneklere sahip olduğu görülmektedir. 550 °C' de kalsine edilen partiküllerin üzerinde bulunan altın nanopartikülleri görülebilmektedir.

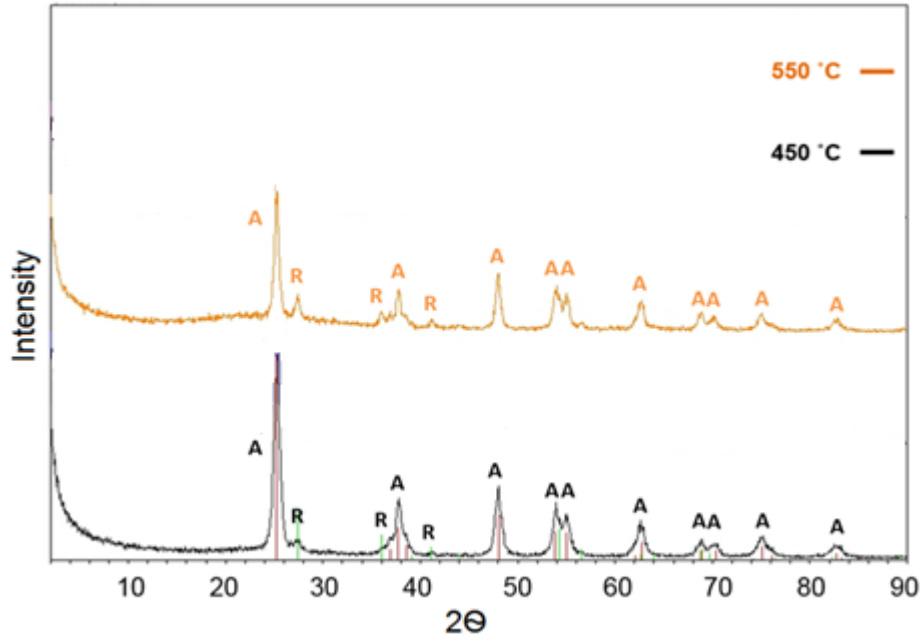


Şekil 4.5. 550 °C' de kalsine edilen 5 µm boyutundaki altın katkıli partiküllerin SEM fotoğrafı. Büyütme: 40.000X ve 80.000X



Şekil 4.6. 20 nm boyutunda TiO₂ partiküllerin XRD grafiği [48]

Bu grafik Chao Wang ve arkadaşlarının, düzenli kristal yapıya sahip metal oksit kürelerin oda sıcaklığında üretilebilmesi için sundukları genel yöntem çalışmasından alınmıştır [48]. XRD ölçümleri 2θ değeri için 20° ile 80° arasında yapılmıştır. Kullanılan 20 nm boyutunda P25, Degussa partiküllerine ait olan bu XRD grafiğinden alınan en şiddetli pik yaklaşık 25° de anataz fazında alınmıştır. Ticari olarak sürekli temin etmenin mümkün olduğu bu partiküllerin kristal yapısında anataz yapının rutil yapıya göre baskınlığı söz konusudur. En şiddetli anataz pikleri 25.16°, 37.8°, 48.05° de gerçekleşmiştir. En şiddetli rutil pikleri ise 27.4°, 36.1°, 41.2°, 55.1° de alınmıştır. Artan ölçüm açısıyla birlikte anataz ve rutil faz yapıları tespit edilmiş fakat şiddetleri düşmüştür.



Şekil 4.7. 450 ve 550 °C' de kalsine edilen 5 µm boyutunda partiküllerin XRD grafiği

Şekil 4.7' te, 5 µm boyutundaki gözenekli monodispers TiO_2 partiküllerin XRD grafiği verilmiştir. Grafikte partiküllerin kristal yapılardan alınan pikler çok net şekilde görülebilmektedir. Bu durum partiküllerin kristal yapıda olduğunu göstermektedir. 450 °C' de kalsine edilmiş olan partiküllerin sahip olduğu kristal yapıda, anataz fazının rutil fazına karşı baskın olduğu görülmektedir. Alınan en şiddetli pik yaklaşık 25° de anataz fazında alınmıştır. Yaklaşık olarak 42° den büyük açılarda yapılan ölçümlerde rutil fazı hiç tespit edilememiştir. 550 °C' de kalsine edilmiş olan partiküllerin sahip olduğu kristal yapıda ise, yine anataz fazının rutil fazına göre baskınlığı söz konusu olsa da, 550 °C' de kalsine edilmiş olan partiküllerden alınan anataz piklerin şiddetleri küçülmüştür. Ayrıca rutil pikleri daha rahat görülebilmektedir. Sıcaklık arttıkça kristal yapının anataz fazından rutil fazına kaydığı söylenebilir. Her iki derecede kalsine edilmiş olan partiküllerden alınan hemen hemen aynı derecedeki pikler, her iki partikül çeşidinin de benzer kristal yapılara sahip olduğunu göstermektedir. Ayrıca partiküllerin iyi kristal yapıda olmalarından dolayı, gürültü az olmuş böylelikle şiddeti az olan piklerin bile daha rahat görülebilmesi mümkün olmuştur.

Boya duyarlı güneş hücreleri için anataz yapıdaki partiküllerden daha iyi verim alındığı bilinmektedir [36]. Dolayısıyla, partiküllerin kalsinasyon aşaması, hücre

verimini direkt olarak etkilemektedir. Sentezlenmiş olan partiküllerin kristal yapısının daha fazla anataz fazında olması, standart olarak sıklıkla kullanılan 20 nm boyutunda partiküllerden daha fazla verim alınabileceğini göstermektedir.

Standart TiO_2 olarak 20 nm boyutunda (P25 Degussa) *SIGMA-ALDRICH Titanium(IV) oxide* partiküller kullanılmıştır. Hazır olarak temin edilen bu partiküllerin yüzey alanı 55-60 m^2/g ' dır.

Çizelge 4.1. 5 μm boyutunda partiküllerin kalsinasyon sıcaklığı- yüzey alanı ilişkisi

Kalsinasyon Sıcaklığı (°C)	Yüzey alanı (m^2/g)
450	92.56
550	62.14

Sentezlenen TiO_2 partiküllerin boyutu 5 μm ' dir. 450 °C' de kalsine edilen partiküllerin yüzey alanı 92.56 m^2/g olarak ve 550 °C' de kalsine edilen partiküllerin yüzey alanı da 62.14 m^2/g olarak ölçülmüştür. Sıcaklığın artması, partikülde bulunan gözenekli yapıyı küçültmesinden dolayı, yüzey alanının azalmasına sebep olmuştur. Artan yüzey alanı üzerine daha fazla boya adsorblanabileceği için, boya duyarlı güneş hücrelerinde yüzey alanının fazla olduğu partiküllerin kullanmak daha fazla verim alınabilmesini sağlayabilir. Nitekim 20 nm boyutunda partiküllerden daha fazla yüzey alanına sahip olan partiküllerin kullanıldığı hücrelerden daha fazla verim alınmıştır.

Kesikli sistemde Ru içeren N719 kodlu boyanın degussa ve monodispers-gözenekli formdaki TiO_2 partiküllere adsorpsiyonu karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Adsorpsiyonda 450°C sıcaklıkta kalsine edilen gözenekli TiO_2 partiküller kullanılmıştır. UV-spektrofotometre ile 315 nm dalga boyunda takip edilen adsopsiyon prosesinde, başlangıç boya derişimi 1.176×10^{-5} mg/mL

değerinde sabit tutulmuştur. Farklı adsorpsiyon sürelerinde her iki partikül üzerine adsorplanan Ru boya miktarları Çizelge 4.2' de verilmektedir.

Çizelge 4.2 Ru içeren N719 kodlu boyanın degussa ve monodispers-gözenekli formdaki TiO₂ partiküllere adsorpsiyonu

Partikül türü	Süre (saat)	Adsorplanan N719 (µg boya/g partikül)	Çözültide kalan N719 (% ağı.)
Degussa-P25	1	1.24	12
	24	1.26	11
Gözenekli TiO ₂	1	0.76	46
	24	1.41	0

Buradan da anlaşılacağı gibi partikül boyutunun küçük olmasından ötürü Degussa-P25 partiküller hızlı bir şekilde Ru boya'yı adsorplamaktadır. Bu nedenle, 1 saatlik adsorpsiyon süresi sonucunda Degussa-P25 partiküller ile daha yüksek boya adsorpsiyon kapasitesi elde edilmektedir. Ancak, 24 saatlik desorpsiyon süresine bakıldığında, monodispers-gözenekli formdaki TiO₂ partiküllerin boyanın tamamını adsorpladıkları gözlenmektedir. Bu durum difüzyon kısıtlaması nedeniyle, gözenekli formdaki 5 µm boyutundaki TiO₂ partiküllerde adsorpsiyon prosesinin daha yavaş ilerlediğini ancak bu partiküllerin yüzey alanlarının daha yüksek olması nedeniyle, daha yüksek boy adsorpsiyon kapasitesi sağlayabildiklerini göstermektedir. Daha fazla Ru boya adsorpsiyon kapasitesine sahip olması monodispers-gözenekli TiO₂ partikülleri DSSC'de kullanım için daha avantajlı hale getirmektedir.

4.2. Akım-Voltaj Ölçümleri

Şekil 4.7' de hazırlanmış olan hücrelerin fotoğrafı gösterilmiştir. Yapılmış olan 6 hücrenin tamamı bu fotoğrafta verilmiştir. Kalsinasyon fırını içerisinde boya ile duyarlaştırma işleminden önce çekilen bu fotoğraftan da görülebileceği gibi altın katkılu partiküllerin kullanıldığı yarı iletken katmanlar içindeki altın partiküller yüzünden boyanmış olmamalarına rağmen sanki boyanmış gibi görünmektedirler.



Şekil 4.8. Kalsinasyon fırınından çıkan hücreler

Aşağıda gösterilen fotoğraflarda her bir hücrenin ayrı ayrı fotoğrafı çekilerek gösterilmiştir. Bu fotoğraflar oda sıcaklığına kadar soğuyan hücreler üzerinden çekilmiştir.



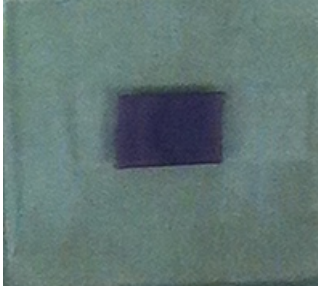
Hücre: 1



Hücre: 2



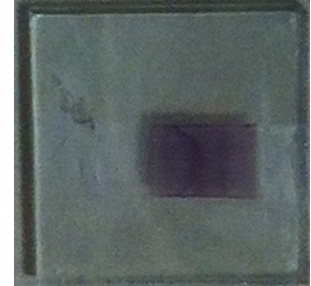
Hücre: 3



Hücre: 4



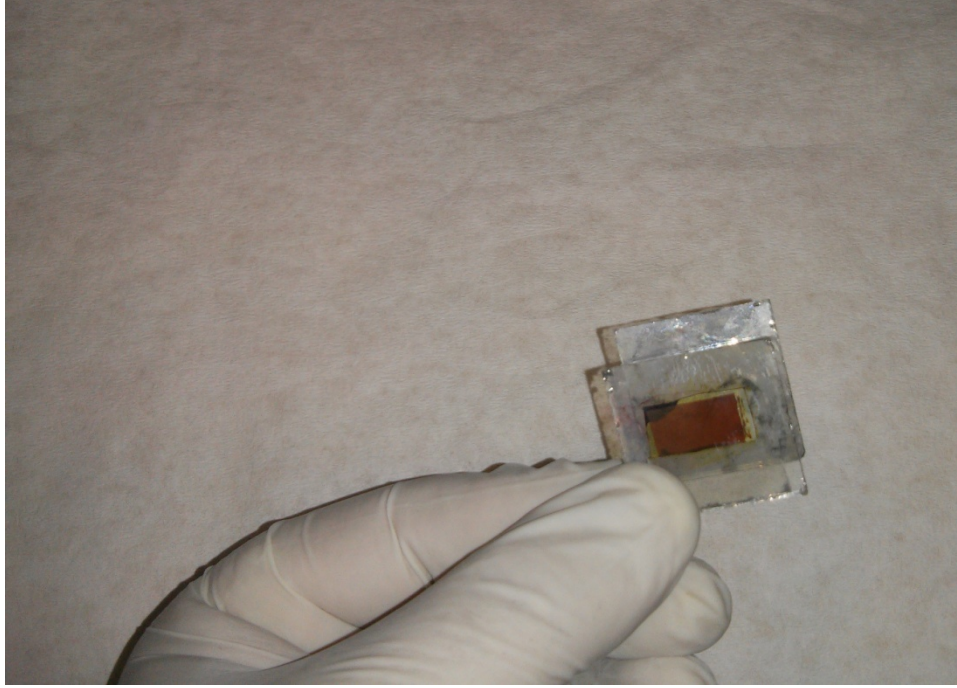
Hücre: 5



Hücre: 6

Hücre 1' de 20 nm boyutunda partiküller kullanılmıştır. Hücre 2' de 5 µm boyutunda gözenekli partiküller kullanılmıştır. Hücre 3' te 5 µm boyutunda gözenekli partiküller ve PEG karışımı kullanılmıştır. Hücre 4' te 450 °C' de kalsine edilmiş olan 5 µm boyutunda gözenekli altın katkılı partiküller ve PEG karışımı kullanılmıştır. Hücre 5' te 550 °C' de kalsine edilmiş olan 5 µm boyutunda gözenekli altın katkılı partiküller ve PEG karışımı kullanılmıştır. Hücre 6' da 20 nm boyutunda TiO₂ katman üzerine sürülmüş olan 450 °C' de kalsine edilmiş olan 5 µm boyutunda gözenekli altın katkılı partiküller ve PEG karışımı kullanılmıştır.

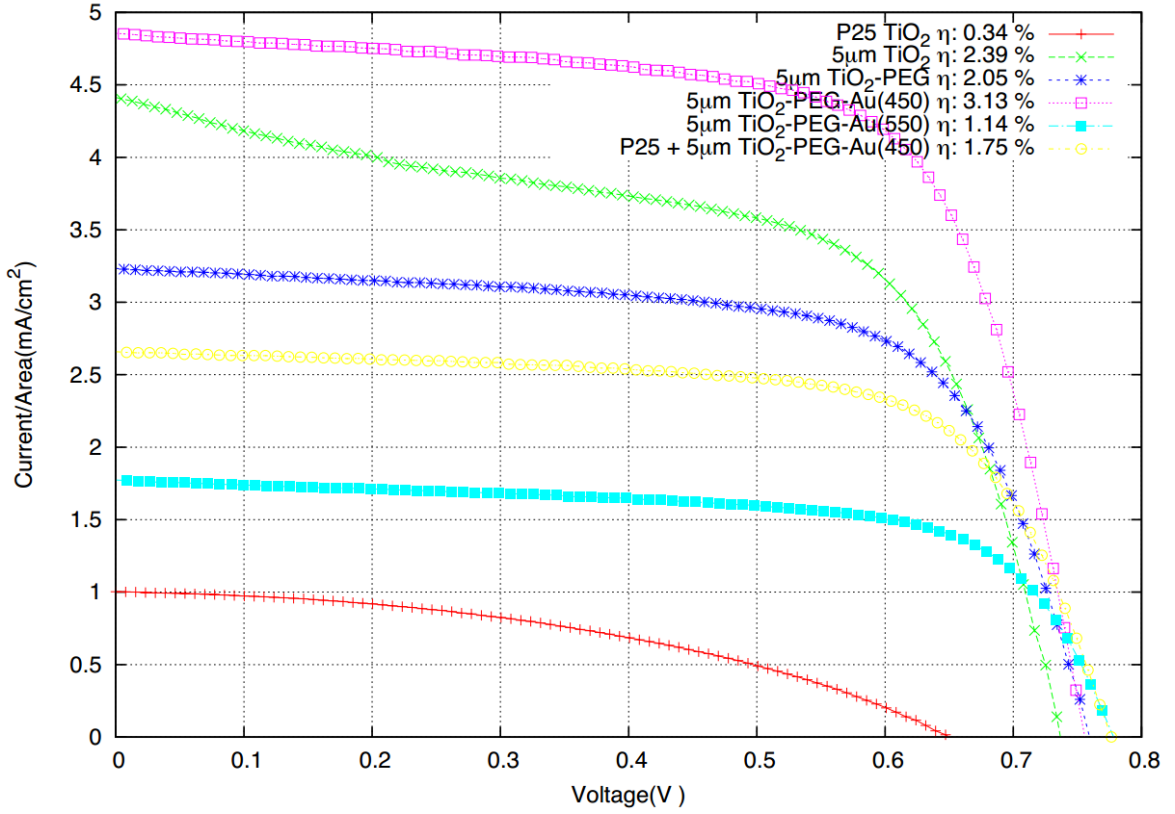
Şekil 4.9.' de gösterilen fotoğrafta, kalsinasyondan çıkmış, boyanmış ve içerisine elektrolit basılmış bir şekilde ölçüm almaya hazır bir boya duyarlı güneş hücresi gösterilmektedir.



Şekil 4.9. Ölçüm alınmaya hazır örnek hücre.

Bir hücreden alınabilecek maksimum güç formülüne göre (4.1) akım ile voltaj birbirleri ile ters orantılıdır. Başlangıçta, voltaj hızlı bir şekilde artarken, akım daha az bir şekilde düşmektedir. Hücre, alınabilecek maksimum voltaj değerine ulaştıktan sonra voltaj daha az artarken, akım çok daha hızlı bir şekilde düşmektedir. Bu nokta için akım voltaj grafiğinin dönüm noktası demek mümkündür. Grafiğin bu bölgesi ne kadar dik bir şekilde düşüyorsa hücreden alınan doluluk faktörü o kadar fazla olmaktadır. Dolayısıyla hücreden alınan verim de artmaktadır.

$$P_{mp} = V_{mp} I_{mp} \quad (4.1)$$



Şekil 4.10. I-V ölçümleri

Çizelge 4.3' de yapılan hücrelerden alınan ölçüm sonuçları verilmektedir.

Çizelge 4.3. Ölçümlerden alınan parametreler

TiO ₂ Type	Voc (V)	Isc (mA)	Jsc (mA/cm ²)	I _{max} (A)	V _{max} (V)	P _{max} (mW)	Fill Factor (%)	Efficiency (%)
P25	0.649	0.842	1.002	0.000565	0.408	0.231	42.21	0.34
5 μm	0.736	1.103	4.412	0.000829	0.577	0.478	58.93	2.39
5 μm - PEG	0.759	1.458	3.239	0.001226	0.603	0.739	66.80	2.05
5 μm -PEG-Au-450	0.756	1.701	4.861	0.001459	0.602	0.878	68.30	3.14
5 μm -PEG-Au-550	0.778	1.065	1.775	0.00087	0.632	0.550	66.33	1.15
P25-5 μm-PEG-Au-45	0.776	1.675	2.659	0.001435	0.617	0.886	68.13	1.76

Akım-voltaj grafiği hücrelerin karakteristiğini tespit etme açısından çok önemli bir veri kaynağıdır. Bu grafikten alınan verim, açık devre voltajı, kısa devre akımı, cm²' ye düşen kısa devre akımı gibi parametreler sayesinde hücrelerin nasıl daha iyi bir konuma getirilebileceği öngörülebilmektedir.

Ölçümlerden alınan tüm veriler, güneş simülatörünün programı aracılığıyla alınmıştır. Bilgisayar programına girilen TiO_2 alanı, ortam ve hücre sıcaklıklarının ardından, V_{oc} , I_{sc} , J_{sc} , I_{max} , V_{max} , P_{max} , FF , η değerleri direkt bilgisayardan elde edilmiştir.

En yüksek açık devre voltajı (V_{oc}), 550 °C' de kalsine edilmiş olan altın katkılı partiküllerin kullanıldığı hücreden, 0.778 V olarak alınmıştır. En yüksek kısa devre akımı (I_{sc}) ise, 450 °C' de kalsine edilmiş olan altın katkılı partiküllerin kullanıldığı hücreden, 1.701 mA olarak alınmıştır. En yüksek cm^2 ye düşen kısa devre akımı değeri ise 450 °C' de kalsine edilmiş olan altın katkılı partiküllerin kullanıldığı hücreden 4.861 mA/ cm^2 olarak alınmıştır. Buradan yola çıkılarak kalsinasyon sıcaklığının artması açık devre voltajında bir miktar yükselme sağlasa da, kısa devre akımını ciddi oranda düşürmüştür. Alınan verimlerden yola çıkılarak, cm^2 başına düşen kısa devre akımının (J_{sc}) hücre verimini direkt etkilediği açıktır. Nitekim tüm ölçümlerden alınan verimler, cm^2 başına düşen kısa devre akımı ile doğru orantılıdır. Sıcaklığın artması sadece kristal yapının anatazdan rutile kaymasına sebep olmakla kalmayıp, ayrıca yüzey alanını da küçülttüğü için hücre verimini direkt etkilemektedir. Dolayısıyla, 450 °C' de kalsine edilen partiküllerin kullanıldığı hücreden en fazla verim alınmıştır.

Bu tez çalışmasında, 5 μm boyutunda gözenekli partiküllerin boya duyarlı güneş hücreleri üzerindeki etkileri incelenmiştir. Ayrıca, mikropartikülleri cama daha rahat sürebilmesi amacıyla PEG kullanılmış, ve kullanılan PEG' in hücre verimi üzerindeki etkileri incelenmiştir. Ek olarak, sentezlenen 5 μm boyutunda gözenekli partiküllere altın katkılanmış ve altın katkılı yapıya sahip olan bu partiküllerin hücre verimine olan etkileri incelenmiştir. Son olarak ise partikül yüzey alanının hücre verimi üzerine olan etkileri de incelenmiştir. Bu amaçla altı tane boya duyarlı güneş hücresi kurulmuştur.

İlk kurulan hücrede, boya duyarlı güneş hücresinin yapımında sıklıkla kullanılan 20 nm boyutunda partiküller kullanılmıştır. Bu hücrenin verimi ile 5 μm boyutunda gözenekli partiküllerin kullanıldığı hücrelerin verimleri karşılaştırılmıştır. 5 μm boyutunda gözenekli partiküllerin kullanıldığı hücreden alınan cm^2 'ye düşen kısa devre akımı daha fazla olmuştur. Bu değer hücre verimlerini direkt etkilemiştir. 20

nm boyutunda partiküllerin kullanıldığı hücreden alınan verim % 0.34 olurken, 5 µm boyutunda gözenekli partiküllerin kullanıldığı hücreden alınan verim % 2.39 olmuştur. 5 µm boyutundaki gözenekli partiküllerin yüzey alanı, 20 nm boyutundaki partiküllerden fazla olduğu için, 5 µm boyutunda gözenekli partiküller daha fazla boyanabilmiştir. Bu sonuçlar göstermektedir ki mikro büyüklükte gözenekli yapıya sahip partiküllerin kullanıldığı hücreden daha fazla verim alınabilmektedir.

PEG kullanımının boya duyarlı güneş hücrelerinin verimine etkisini görebilmek amacıyla, ikinci olarak kurulan hücrede sadece 5 µm boyutunda gözenekli partiküller, üçüncü olarak kurulan hücrede ise 5 µm boyutunda gözenekli partiküller ve PEG karışımı kullanılmıştır. PEG' in kullanıldığı hücreden alınan cm^2 ' ye düşen kısa devre akım yoğunluğu 3.239 mA/cm^2 olurken, PEG' in kullanılmadığı hücreden alınan akım yoğunluğu ise 4.412 mA/cm^2 olmuştur. PEG' in kullanılmadığı hücreden % 2.39 verim alınırken, PEG' in kullanıldığı hücreden alınan verim % 2.05 olmuştur. Cama sürülen PEG' li katmanın, PEG' siz katmana göre daha fazla TiO_2 içermesi aradaki bu farkın sebebi olarak açıklanabilir.

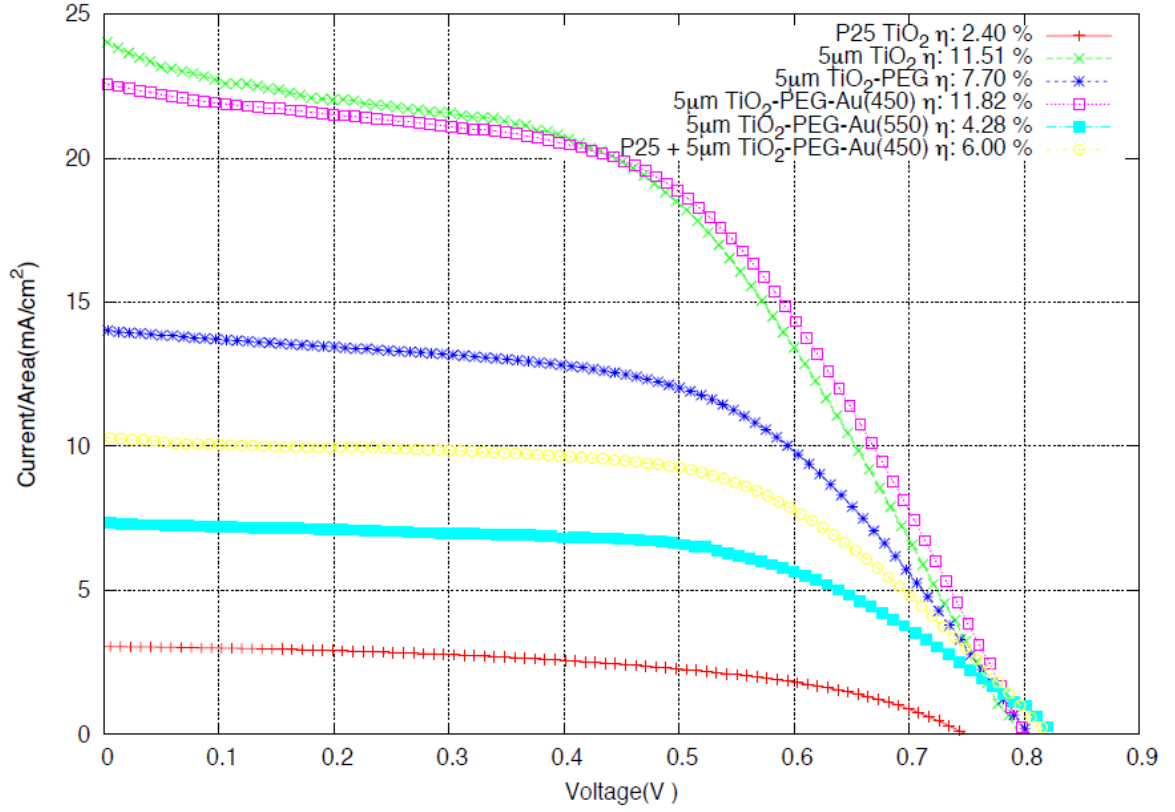
Bu tez çalışmasında araştırılan bir diğer parametre ise partiküllere katkılanan altının ve partikül yüzey alanının hücre verimi üzerindeki etkisinin de incelenmesidir. Bu amaçla, üçüncü, dördüncü ve beşinci olarak hazırlanan hücreler karşılaştırılmıştır. Üçüncü hücre, sadece 5 µm boyutunda gözenekli partiküller; dördüncü hücre, $450 \text{ }^\circ\text{C}$ ' de kalsine edilmiş olan 5 µm boyutunda gözenekli altın katkılı partiküller; beşinci hücre de, $550 \text{ }^\circ\text{C}$ ' de kalsine edilmiş olan 5 µm boyutunda gözenekli altın katkılı partiküller kullanılarak hazırlanmıştır. Sadece 5 µm boyutunda gözenekli partiküllerin kullanıldığı hücreden alınan cm^2 ' ye düşen akım yoğunluğu 3.239 mA/cm^2 olurken, $450 \text{ }^\circ\text{C}$ ' de kalsine edilmiş altın katkılı olan partiküllerin kullanıldığı hücreden alınan cm^2 ' ye düşen akım yoğunluğu 4.861 mA/cm^2 olmuştur. $550 \text{ }^\circ\text{C}$ ' de kalsine edilmiş altın katkılı partiküllerin kullanıldığı hücreden alınan cm^2 ' ye düşen akım yoğunluğu ise 1.775 mA/cm^2 olmuştur. Bu sonuçlar, partiküllere altın katkılamanın hücre verimini arttırdığını göstermektedir. Fakat altın katkılanmış olmalarına rağmen $550 \text{ }^\circ\text{C}$ ' de kalsine edilmiş olan partiküllerin yüzey alanı azalmasından dolayı alınan verim düşmüştür. Partikül yüzey alanının azalması boyanın daha az bir alanı duyarlaştırmasına sebep olmuş dolayısıyla alınan verimler düşmüştür. Partikül yüzey alanının yüksek

olması ve partiküllere altın katkılanmasının hücre verimini arttırdığı söylemek mümkündür. Nitekim beklendiği üzere hem yüzey alanı en fazla hem de altın katkılanmış olan partiküllerin kullanıldığı hücreden alınan verim en fazla olmuştur.

Bu çalışmada çift katmanlı yapıya sahip olan hücreden alınabilecek verim de incelenmiştir. Bu amaçla, altıncı olarak hazırlanmış olan cama, birinci hücre için hazırlanmış olan 20 nm boyutundaki TiO₂ karışımı sürülmüş, bu katman üzerine de dördüncü hücre için hazırlanmış olan 450 °C' de kalsine edilmiş 5 µm boyutunda gözenekli altın katkılı partiküllerin olduğu karışım sürülerek çift katmanlı bir yapı oluşturulmuştur. Bu hücreden alınan cm² başına düşen akım yoğunluğu, sadece birinci hücreden fazla olmuştur. Bu artışın sebebi olarak altın katkılı partiküllerin elektron transferini arttırması ve yarı iletken katmanın daha fazla boyanmış olmasını söylemek mümkündür.

4.3. LED Işık Altında Alınan Akım- Voltaj Ölçümleri

Deney düzeneği aynı tutulmuş sadece ışık kaynağı değiştirilmiştir. Bu ışık kaynağı altında, yapılmış olan 6 hücrenin de akım- voltaj eğrileri incelenmiştir. Şekil 4.8' de LED ışığı altında yapılan I-V ölçümleri verilmektedir.



Şekil 4.11. LED ışığı altında yapılan I-V ölçümleri

Çizelge 4.4' de LED altında tutulan hücrelerden alınan tüm parametreler gösterilmektedir.

Çizelge 4.4. LED altında tutulan hücrelerden alınan parametreler

TiO ₂ Type	Voc (V)	Isc (mA)	Jsc (mA/cm ²)	I _{max} (A)	V _{max} (V)	P _{max} (mW)	Fill Factor (%)	Efficiency (%)
P25	0,857190	1,462	2,924	0,001241	0,69252	0,859341	68,5	2,14
5 μm	0,793869	6,063	24,252	0,004590	0,501711	2,303,066	47,8	11,5
5 μm - PEG	0,803859	6,363	14,139	0,005084	0,545517	2,773,567	54,2	7,70
5 μm -PEG-Au-450	0,800960	7,975	22,786	0,006372	0,519688	3,311,222	51,8	11,8
5 μm -PEG-Au-550	0,826883	4,43	7,383	0,003645	0,56496	2,059,135	56,2	4,28
P25-5 μm-PEG-Au-45	0,819488	6,543	10,385	0,005443	0,555971	302,623	56,4	6,00

Yapılan ölçümler sonrasında alınan en yüksek verim % 11.80 ile dördüncü olarak kurulan, 450 °C' de kalsine edilmiş olan altın katkılı partiküllerin kullanıldığı hücreye aittir. En düşük verim ise 20 nm boyutundaki partiküllerin kullanıldığı hücreden % 2.14 olarak alınmıştır. Önceki deney düzeneğinden alınan verim

sıralaması bu kısımda yapılan ölçümlerde de aynı olmuştur. Bununla birlikte bu düzeneklerden alınan verimler ciddi miktarda artış göstermiştir. Kurulmuş olan ikinci hücreden % 11.50, üçüncü hücreden % 7.70, beşinci hücreden % 4.28, altıncı hücreden % 6.00 verim alınmıştır.

LED spektrumu TiO_2 ' nin daha fazla uyarılmasına sebep olmuştur. Ayrıca ölçümler yakın mesafeden yapıldığı için LED ışığının cm^2 ' ye düşen ışık miktarı fazladır. Bu sebeplerden ötürü verimlerde ciddi miktarda artış oluşur. Bu verilerden yola çıkarak mikro boyuttaki partiküllerin, nano boyuttaki partiküllere göre LED ışığına daha fazla duyarlı olduğunu söylemek mümkündür.

5. DEĞERLENDİRME ve TARTIŞMA

Bu tez çalışmasında, boya duyarlı güneş hücrelerinde kullanılmak amacıyla sentezlenen mikro büyüklükte gözenekli yapıya sahip TiO_2 partiküllerinin hücre verimi üzerindeki etkileri incelenmiştir. Verim kıyaslamasının yapılabilmesi için DSSC yapımında sıklıkla kullanılan 20 nm boyutundaki TiO_2 partikülleri referans olarak kullanılmıştır. Çalışmanın 3. bölümünde anlatıldığı gibi kurulan sistemlerden, akım- voltaj grafikleri alınarak hücre verimleri hesaplanmıştır.

Hücrelerden yüksek verim alabilmek için yüzey alanını arttırmanın gerektiği bilinmektedir [46]. Partiküllerin yüzey alanının artması, 5 μm boyutunda gözenekli yapıya sahip olan partiküllerden daha fazla verim alınmasını sağlamıştır. Altın katkılı partiküllerin kullanıldığı hücrelerden alınan verim daha fazla olmuştur. Beklenildiği gibi altın katkılı ve yüzey alanı bu partiküller arasında en fazla olan hücreden en fazla verim alınmıştır. Bunun sebebi olarak altının iletkenliği arttırması dolayısıyla elektron transferinin daha kolay ve hızlı gerçekleşmesidir. Ayrıca, boya ile daha fazla alanda etkileşen TiO_2 yüzeyi, elektronların daha fazla uyarılmasını mümkün kılmıştır. Kalsinasyon sıcaklığı yüzey alanını azalttığı için, boya ile etkileşen yüzey alanı azalmış dolayısıyla, verim düşmüştür.

Mikro büyüklükteki partikülleri, cama daha rahat bir şekilde sürebilmek için PEG kullanılmıştır. PEG' in kullanıldığı TiO_2 karışımları cama daha iyi sürülebilmelerine ve tutunabilmelerine rağmen, PEG verimin düşmesine sebep olmuştur. Karışımın cama sürülme aşamasında, cama sürülen karışımın içerisinde (PEG olmayan karışıma göre) daha az miktarda TiO_2 olması verimdeki düşüşün sebebi olarak açıklanabilir.

Bu çalışmada, çoğunlukla kullanılan 20 nm boyutunda partiküllerle birlikte laboratuvar ortamında sentezlenen mikro büyüklükte gözenekli yapıya sahip ve 5 μm boyutunda olan partiküllerin de DSSC yapımında kullanılabileceği gösterilmiştir. Böylelikle, artan bilgi birikimi ve gelişen üretim teknikleri sayesinde daha verimli boya duyarlı güneş hücrelerinin yapılabileceği açıktır.

KAYNAKLAR

- [1]- Key World Energy Statistics. The International Energy Agency, **2013**.
- [2]- 2013, 15 Eylül. Japonya son nükleer reaktörü de kapatıyor, <http://www.bbc.co.uk/turkce/> (Nisan **2014**).
- [3]- Canşen, Fulya. 2011, 16 Mart. Türkiye'nin nükleer aşkı Avrupa'yı şaşırtıyor. <http://www.ntvmsnbc.com> (Nisan **2014**).
- [4]- Michael Gratzel. Recent Advances in Sensitized Mesoscopic Solar Cells. *Accounts of Chemical Research*, 1788-1798, **2009**.
- [5]- Türkiye Elektrik İletim A.Ş. Genel Müdürlüğü (TEİAŞ), 29.01.2014. http://www.emo.org.tr/ekler/7cc8d5a4a8ff111_ek.pdf (Nisan, **2014**).
- [6]- C. E. Fritts. On a new form of selenium cell and some electrical discoveries made by its use. *American Journal of Science*, Series 3, Vol. 26: 465-472, **1883**.
- [7]- Best Research- Cell Efficiencies, NREL. http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency_chart.jpg (Nisan, **2014**).
- [8]- Simon Mathew, Aswani Yella, Peng Gao, Robin Humphry-Baker, Basile F. E. Curchod, Negar Ashari-Astani, Ivano Tavernelli, Ursula Rothlisberger, Md. Khaja Nazeeruddin, Michael Grätzel. Dye-sensitized solar cells with 13% efficiency achieved through the molecular engineering of porphyrin sensitizers. *Nature Chemistry*. 6, 242–247, **2014**.
- [9]- Oregan, B. and M. Gratzel. A Low-Cost, High-Efficiency Solar-Cell Based on Dye-Sensitized Colloidal TiO₂ Films. *Nature*. 353(6346): p. 737-740, **1991**.
- [10]- T. Stergiopoulos, I.M. Arabatzis, H. Cachet, P. Falaras. Photoelectrochemistry at SnO₂ particulate fractal electrodes sensitized by a ruthenium complex: Solid-state solar cell assembling by incorporating a composite polymer electrolyte. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 155, 163–170, **2003**.
- [11]- H. Rensmo, K. Keis, H. Lindström, S. Södergren, A. Solbrand, A. Hagfeldt, and S.E. Lindquist. High light-to-energy conversion efficiencies for solar cells based on nanostructured ZnO electrodes, *Journal of Physical Chemistry B*, 101:2598-2601, **1997**.
- [12]- Ioannis K. Konstantinou, Triantafyllos A Albanis. TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations. *Applied Catalysis B: Environmental*, 49, 1–14, **2004**.
- [13]- John A. Mikroyannidis, P. Sureshb, M.S. Royc, G.D. Sharma. Triphenylamine-and benzothiadiazole-based dyes with multiple acceptors for application in dye-sensitized solar cells. *Journal of Power Sources*, 195:3002–3010, **2010**.

- [14]- Marcos Zayat, Pilar Garcia-Parejo and David Levy. Preventing UV-light damage of light sensitive materials using a highly protective UV-absorbing coating. *Chemical Society Reviews*, 36, 1270-1281, **2007**.
- [15]- Georg Wolfbauer, Alan M. Bond, John C. Eklund, Douglas R. MacFarlane. A channel flow cell system specifically designed to test the efficiency of redox shuttles in dye sensitized solar cells, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 70, 85-101, **2001**.
- [16]- In Chung, Byunghong Lee, Jiaqing He, Robert P. H. Chang, Mercouri G. Kanatzidis. All solid state dye sensitized solar cells with high efficiency, *Nature*, 485, 399, 486-U94, **2012**.
- [17]- Henrik Pettersson, Tadeusz Gruszecki, Roman Bernhard, Leif Häggman, Mikhail Gorlov, Gerrit Boschloo, Tomas Edvinsson, Lars Kloo and Anders Hagfeldt. The Monolithic Multicell: A Tool for Testing Material Components in Dye-Sensitized Solar Cells, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*; 15: 113–121, **2007**.
- [18]- Yasuteru Saito, Wataru Kubo, Takayuki Kitamura, Yuji Wada, Shozo Yanagida. I⁻/I₃⁻ redox reaction behavior on poly (3,4 ethylenedioxythiophene) counter electrode in dye-sensitized solar cells, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 164, 153–157, **2004**.
- [19]- N. Papageorgiou, W. F. Maier and M. Grätzel. An Iodine/Triiodide Reduction Electrocatalyst for Aqueous and Organic Media, *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 144, No.3, **1997**.
- [20]- Md. K. Nazeeruddin, Etienne Baranoff, Michael Grätzel. Dye-sensitized solar cells: A brief overview, *Solar Energy*, 85, 1172–1178, **2011**.
- [21]- Anders Hagfeldt et al. Dye-Sensitized Solar Cells, *Chemical Reviews*, 110, 6595–6663, **2010**.
- [22]- Hoda Hafez, Zhang Lan, Qinghua Li. High efficiency dye-sensitized solar cell based on novel TiO₂ nanorod/ nanoparticle bilayer electrode. *Nanotechnology, Science and Applications*: 3 45–51, **2010**.
- [23]- Stephen J. Fonash, *Solar Cell Device Physics*, Second Edition, Oxford: Elsevier Advanced Technology, **2010**.
- [24]- C. Julian Chen, *Physics of Solar Energy*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, **2011**.
- [25]- Philipp Lellig, Application of a Hybrid Blocking Layer in Dye-Sensitized Solar Cells. Johannes Gutenberg University Mainz. Master Thesis, **2011**.

- [26]- Peter Würfel, *Physics of Solar Cells: From Principles to New Concepts*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2005**.
- [27]- AES Products and Services, Solar Power, Background – Solar Radiation. <http://applied-energy.co.za/AESB/?p=142>, (28.05.2014).
- [28]- Anneke Hauch, Andreas Georg, Diffusion in the electrolyte and charge-transfer reaction at the platinum electrode in dye-sensitized solar cells, *Electrochimica Acta* **46**, 3457–3466, **2001**.
- [29]- http://apps.webofknowledge.com/CitationReport.do?product=UA&search_mode=CitationReport&SID=X1K2gEgzurO9sTiJLZs&page=1&cr_pqid=1&viewType=summary (Temmuz, **2014**).
- [30]- <http://users.cecs.anu.edu.au/~Andres.Cuevas/Sun/help/PVguide.html> (Haziran, **2014**).
- [31]- <http://www.pveducation.org/pvcdrom/appendices/standard-solar-spectra> (Haziran, **2014**).
- [32]- <http://www.theenergylibrary.com/node/413> (Haziran, **2014**).
- [33]- Jessica Krüger, Interface Engineering In Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells. École Polytechnique Fédérale de Lausanne. Ms. Thesis, **2003**.
- [34]- L. Kavan, M. Gratzel, S.E. Gilbert, C. Klemenz, H.J. Scheel, Electrochemical and Photoelectrochemical Investigation of Single-Crystal Anatase, *Journal of the American Chemical Society*, **118**, 6716-6723, **1996**.
- [35]- http://en.wikipedia.org/wiki/Titanium_dioxide (Temmuz, **2014**).
- [36]- Matthias Junghänel, Novel aqueous electrolyte films for hole conduction in dye sensitized solar cells and development of an electron transport model. Freie Universität Berlin. Phd. Thesis, **2007**.
- [37]- Xiaobo Chen and Samuel S. Mao, Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications and Applications, *Chemical Reviews*, **107**, 2891-2959, **2007**.
- [38]-D. Kuang, S. Ito, B. Wenger, C. Klein, J.E. Moser, R. Humphry-Baker, S. M. Zakeeruddin, M. Gratzel, High Molar Extinction Coefficient Heteroleptic Ruthenium Complexes for Thin Film Dye-Sensitized Solar Cells, *Journal of American Chemical Society*, **128**, 4146-4154, **2006**.
- [39]- P. Wang, B. Wenger, R. Humphry-Baker, J.-E. Moser, J. Teuscher, W. Kanteleiner, J. Mezger, E. V. Stoyanov, S. M. Zakeeruddin, M. Gratzel, Charge separation and efficient light energy conversion in sensitized mesoscopic photoelectrochemical cells based on binary ionic liquids, *Journal of American Chemical Society*, **127**, 6850-6856, **2005**.

- [40]- C. Bauer, G. Boschloo, E. Mukhtar, A. Hagfeldt, Interfacial Electron-Transfer Dynamics in Ru(tcterpy)(NCS)₃-Sensitized TiO₂ Nanocrystalline Solar Cells. *Journal of Physical Chemistry B*, 106, 12693-12704, **2002**.
- [41]- <http://www.akbil.net/yenilenemez-enerji-kaynaklari-nelerdir/> (Temmuz, **2014**).
- [42]- Yenilenebilir Enerji Teknolojileri, Yenilenebilir Enerji Kaynakları ve Önemi 522ee0421, T.C. Millî Eğitim Bakanlığı, Ankara, **2012**.
- [43]- http://tr.wikipedia.org/wiki/Hidroelektrik_santrali (Temmuz, **2014**).
- [44]- http://www.clean-energy-ideas.com/wind/wind-energy/advantages_anddisadvantages-of-wind-energy (Temmuz, 2014).
- [45]- Anders Hagfeldt, Michael Graetzel, Light-Induced Redox Reactions in Nanocrystalline Systems, *Chemical Reviews*, 95,49-68, 1995.
- [46]- Kaimo Guo, Meiya Li, Xiaoli Fang, Lihua Bai, Mengdai Luoshan, Fuping Zhang, Xingzhong Zhao, Improved properties of dye-sensitized solar cells by multifunctional scattering layer of yolk-shell-like TiO₂ microspheres, *Journal of Power Sources*, 264, 35-41, **2014**.
- [47]- <http://www.world-nuclear.org/info/Current-and-Future-Generation/Nuclear-Power-in-the-World-Today/> (Ağustos, **2014**).
- [48]- Chao Wang, Mingwei Zhu, Hong Liu, Yushuang Cui and Yanfeng Chen. A General Method for Mass and Template-Free Production of Hierarchical Metal Oxide Spheres at Room-Temperature, *Electronic Supplementary Material (ESI) for RSC Advances*, **2014**.
- [49]- Andreas Wacker, White LED Flash, Texas Instruments, <http://focus.ti.com/download/trng/docs/seminar/Topic%2011%20-%20White%20LED%20Flashlight.pdf> (Ağustos, **2014**).
- [50]- 3W High Power LED, <http://www.wayjun.com/Datasheet/Led/3W%20High%20Power%20LED.pdf> (Ağustos, **2014**)