

**KOMPOZİT FORMDA MONODİSPERS GÖZENEKLİ
MİKROKÜRELERİN SENTEZİ VE BOYA DUYARLI GÜNEŞ
HÜCRELERİNDE KULLANIMI**

**SYNTHESIS OF MONODISPERSE – POROUS
MICROSPHERES IN COMPOSITE FORM AND THEIR
USAGE IN DYE SENSITIZED SOLAR CELLS**

SERCAN GÖKÇELİ

Prof. Dr. S. ALİ TUNCEL

Tez Danışmanı

Hacettepe Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim-Öğretim Sınav Yönetmeliğinin

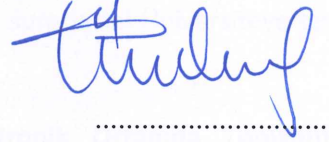
Nanoteknoloji ve Nanotıp Anabilim Dalı İçin Öngördüğü

YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak hazırlanmıştır.

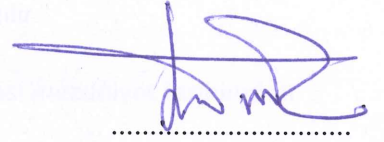
2018

SERCAN GÖKÇELİ'nin hazırladığı “Kompozit Formda Monodispers Gözenekli Mikrokürelerin Sentezi ve Boya Duyarlı Güneş Hücrelerinde Kullanımı” adlı bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından NANOTEKNOLOJİ VE NANOTIP ANABİLİM DALI'nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

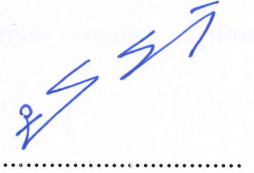
Prof. Dr. Tülay DURUSOY
Başkan



Prof. Dr. S. Ali TUNCEL
Danışman



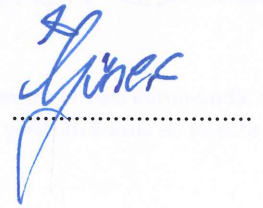
Prof. Dr. Yeşim SAĞ AÇIKEL
Üye



Doç. Dr. Eylem ÖZTÜRK GÜVEN
Üye



Dr. Öğr. Üyesi Güneş KİBAR
Üye



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

Prof. Dr. Menemşe GÜMÜŞDERELİOĞLU
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

YAYINLAMA VE FİKRİ MÜLKİYET HAKLARI BEYANI

Enstitü tarafından onaylanan lisansüstü tezimin /raporunun tamamını veya herhangi bir kısmını, basılı (kağıt) ve elektronik formatta arşivleme ve aşağıda verilen koşullarla kullanıma açma iznini Hacettepe Üniversitesine verdiğimi bildiririm. Bu izinle Üniversiteye verilen kullanım hakları dışındaki tüm fikri mülkiyet haklarım bende kalacak, tezimin tamamının ya da bir bölümünün gelecekteki çalışmalarda (makale, kitap, lisans ve patent vb.) kullanım hakları bana ait olacaktır.

Tezin kendi orijinal çalışmam olduğunu, başkalarının haklarını ihlal etmediğimi ve tezimin tek yetkili sahibi olduğumu beyan ve taahhüt ederim. Tezimde yer alan telif hakkı bulunan ve sahiplerinden yazılı izin alınarak kullanılması zorunlu metinlerin yazılı izin alınarak kullandığımı ve istenildiğinde suretlerini Üniversiteye teslim etmeyi taahhüt ederim.

Yükseköğretim Kurulu tarafından yayınlanan “ Lisansüstü Tezlerin Elektronik Ortamda Toplanması, Düzenlenmesi ve Erişime Açılmasına İlişkin Yönerge” kapsamında tezim aşağıda belirtilen koşullar haricinde YÖK Ulusal Tez Merkezi / H. Ü. Kütüphaneleri Açık Erişim Sisteminde erişime açılır.

- o Enstitü / Fakülte yönetim kurulu kararı ile tezimin erişime açılması mezuniyet tarihimden itibaren 2 yıl ertelenmiştir. ⁽¹⁾
- o Enstitü / Fakülte yönetim kurulunun gerekçeli kararı ile tezimin erişime açılması mezuniyet tarihimden itibaren Ay ertelenmiştir. ⁽²⁾
- o Tezimle ilgili gizlilik kararı verilmiştir. ⁽³⁾

12 / 05 / 2018

(imza)

Öğrencinin Adı SOYADI

Duran Çökert

“Lisansüstü Tezlerin Elektronik Ortamda Toplanması, Düzenlenmesi ve Erişime Açılmasına İlişkin Yönerge”

- (1) Madde 6. 1. Lisansüstü teze ilgili patent başvurusu yapılması veya patent alma sürecinin devam etmesi durumunda, tez danışmanının önerisi ve enstitü anabilim dalının uygun görüşü üzerine enstitü veya fakülte yönetim kurulu iki yıl süre ile tezin erişime açılmasının ertelenmesine karar verebilir
- (2) Madde 6. 2. Yeni teknik, materyal ve metotların kullanıldığı, henüz makaleye dönüşmemiş veya patent gibi yöntemlerle korunmamış ve internetten paylaşılması durumunda 3. Şahıslara veya kurumlara haksız kazanç imkanı oluşturabilecek bilgi ve bulguları içeren tezler hakkında tez danışmanının önerisi ve enstitü anabilim dalının uygun görüşü üzerine enstitü ve fakülte yönetim kurulunun gerekçeli kararı ile altı ayı aşmamak üzere tezin erişime açılması engellenebilir.
- (3) Madde 7. 1. Ulusal çıkarları veya güvenliği ilgilendiren, emniyet, istihbarat, savunma ve güvenlik, sağlık vb. konulara ilişkin lisansüstü tezlerle ilgili gizlilik kararı, tezin yapıldığı kurum tarafından verilir*. Kurum ve kuruluşlarla yapılan işbirliği protokolü çerçevesinde hazırlanan lisansüstü tezlere ilişkin gizlilik kararı ise, ilgili kurum ve kuruluşun önerisi ile enstitü veya fakültenin uygun görüşü üzerine üniversite yönetim kurulu tarafından verilir. Gizlilik kararı verilen tezler Yükseköğretim Kuruluna bildirilir.
Madde 7. 2. Gizlilik kararı verilen tezler gizlilik süresince enstitü veya fakülte tarafından gizlilik kuralları çerçevesinde muhafaza edilir, gizlilik kararının kaldırılması halinde Tez Otomasyon Sistemine yüklenir.

* Tez danışmanının önerisi ve enstitü anabilim dalının uygun görüşü üzerine enstitü veya fakülte yönetim kurulu tarafından karar verilir.

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.

11/09/2018



SERCAN GÖKÇELİ

ÖZET

KOMPOZİT FORMDA MONODİSPERS GÖZENEKLİ MİKROKÜRELERİN SENTEZİ VE BOYA DUYARLI GÜNEŞ HÜCRELERİNDE KULLANIMI

Sercan GÖKÇELİ

Yüksek Lisans, Nanoteknoloji ve Nanotıp Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. S. Ali TUNCEL

Eylül 2018, 76 Sayfa

Bu yüksek lisans tez çalışmasında, kompozit formda metal oksit bazlı eş boyutlu ve gözenekli mikrokürelerin sentezi için çok basamaklı hidroliz-kondenzasyon yöntemi geliştirilmiş ve bu mikrokürelerin boya duyarlı güneş hücrelerinde elektron transfer ortamı olarak kullanımıyla hücrelerin verim davranışları incelenmiştir.

Eş boyutlu ve gözenekli silisyum dioksit (SiO_2), titanyum dioksit (TiO_2) ve seryum dioksit (CeO_2) partiküllerinin ardından metal kompozitler olarak; titanyum dioksit katkılanmış silisyum dioksit ($\text{TiO}_2@\text{SiO}_2$), seryum dioksit katkılanmış silisyum dioksit ($\text{CeO}_2@\text{SiO}_2$), seryum dioksit katkılanmış titanyum dioksit ($\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$) mikrokürelerinin farklı katılma oranları ile sentezi yapılmıştır. Bu mikroküreler boya duyarlı güneş hücrelerinin anot olarak davranış gösteren çalışan elektrotuna bir tabaka halinde ayrı ayrı sürülerek yarı-iletken bir katman oluşturulmuştur. Bu mikrokürelerin yanında, sentezlenen TiO_2 ve CeO_2 mikroküreler ayrı ayrı TiO_2 nanoküreler ile farklı oranlarda karıştırılarak güneş hücrelerinde yarı-iletken olarak kullanılmıştır. Güneş hücresindeki akımın oluşmasında elektron sağlayıcı Rutenyum bazlı N-719 boya ve elektrolit olarak Tri-iyodür/İyodür (I_3 / I^-) redoks çifti kullanılmıştır.

Yapılan performans ölçümlerinde enerji dönüşüm verimleri, TiO_2 için 1.06, CeO_2 için 0.025, $\text{TiO}_2@\text{SiO}_2$ 'nin sırasıyla tek ve çift yüklemeleri için 0.023 ve 0.043 olarak ölçülmüştür.

CeO₂@SiO₂ 'nin düşük miktarlardaki katkılamalarından yükseğe doğru 0.015, 0.064, 0.031, CeO₂@TiO₂ 'nin düşük miktarlardaki katkılamalarından yükseğe doğru 0.017, 0.2 ve 0.01 değerleri elde edilmiştir. Öte yandan, ikinci bir deney seti olarak, TiO₂ ve CeO₂ mikroküreler farklı ağırlık yüzdelerinde ayrı ayrı TiO₂ nanokürelere eklenerek boya duyarlı güneş hücrelerine yarı-iletken tabaka olarak uygulanmış ve verim değerleri karşılaştırılmıştır. TiO₂ mikrokürelerinin ağırlıkça (w/w) %1, %5, %10, %20, %50 oranlarında TiO₂ nanopartiküllerine eklenmesi sonucu enerji çevrim verimleri sırasıyla; 0.044, 0.019, 0.150, 0.610 ve 0.60 olarak ortaya çıkmıştır. CeO₂ mikrokürelerinin ağırlıkça (w/w) %1, %5, %10, %20, %50 oranlarında TiO₂ nanopartiküllerine eklenmesi sonucu enerji çevrim verimleri sırasıyla; 0.130, 0.10, 0.017, 0.005 ve 0.037 olarak bulunmuştur. Sentezlenmiş eş boyutlu, ve gözenekli TiO₂ ve SiO₂ metal kompozitleri ile gözenekli CeO₂ mikroküreler literatürde ilk kez boya duyarlı güneş hücrelerinde kullanılmıştır. Ayrıca, ağırlıkça farklı oranlarda TiO₂ ve CeO₂ mikrokürelerinin TiO₂ nanokürelere eklenmesi ile oluşturulan karışımlar güneş hücrelerinde kullanılması çalışmanın literatüre diğer bir katkısıdır.

Anahtar kelimeler: Boya duyarlı güneş hücreleri, TiO₂ nanopartikül, yarı-iletken tabaka, CeO₂ sentezi, SiO₂ sentezi, kompozit mikroküreler, seryum dioksit katkılı TiO₂ mikroküre, seryum dioksit katkılı SiO₂ mikroküre, elektrot

ABSTRACT

SYNTHESIS OF MONODISPERSE - POROUS MICROSPHERES IN COMPOSITE FORM AND THEIR USAGE IN DYE SENSITIZED SOLAR CELLS

SERCAN GÖKÇELİ

M.Sc, Nanotechnology and Nanomedicine Department

Supervisor: Prof. Dr. S. Ali TUNCEL

September 2018, 76 Pages

In this thesis, the conversion efficiency of dye sensitized solar cells were investigated. A multi-stage hydrolysis-condensation method was developed for synthesizing metal oxides and their composites in the form of monodisperse-porous microspheres. Afterwards, these microspheres were integrated into dye sensitized solar cells one by one as an electron transfer medium for comparing the energy conversion efficiency.

Monodispers, porous silicon dioxide (SiO_2), titanium dioxide (TiO_2) and cerium dioxide (CeO_2) microspheres and their composites in the form of titanium dioxide doped silicon dioxide ($\text{TiO}_2@ \text{SiO}_2$), cerium dioxide doped silicon dioxide ($\text{CeO}_2@ \text{SiO}_2$), and cerium dioxide doped titanium dioxide ($\text{CeO}_2@ \text{TiO}_2$) microspheres were prepared with different doping ratios. Synthesized microparticles were applied on a glass electrode working as an anode. By this way, a layer of semiconductor was formed on the glass substrate as an electron transfer region. Furthermore, synthesized TiO_2 and CeO_2 microspheres were separately added

onto TiO₂ nanospheres and also used in solar cells as semiconductor layer. Ruthenium based N-719 dye and iodide/triiodide (I₃ / I⁻) redox couple were used as the electron source for current generation and electrolyte respectively, in the dye sensitized solar cell.

According to the results of performance measurements of dye sensitized solar cells, energy conversion efficiencies were measured as 1.06, 0.025, 0.023 and 0.043 for TiO₂, CeO₂, single and double doped TiO₂@SiO₂ microspheres, respectively. The energy conversion efficiencies of 0.015, 0.064 and 0.031 were obtained with CeO₂@SiO₂ microspheres for lower to higher amount of doping. The values of the same parameter were also determined as 0.017, 0.2 and 0.01 for CeO₂@TiO₂ microspheres prepared with dopings with lower to higher amount.

In addition, as a second set, TiO₂ and CeO₂ microspheres were separately added onto TiO₂ nanospheres with different weight ratios and the mixtures were applied to dye sensitized solar cells as semiconductor layers and their energy conversion efficiencies were compared. The energy conversion efficiencies were determined as 0.044, 0.019, 0.150, 0.610 and 0.60 with the mixtures containing (w/w) %1, %5, %10, %20 and %50 percent of TiO₂ microspheres respectively. On the other hand, the energy conversion efficiencies were determined as 0.130, 0.10, 0.017, 0.005 and 0.037 with the mixtures containing (w/w) %1, %5, %10, %20 and %50 percent of CeO₂ microspheres respectively.

5 μm sized-porous CeO₂ and TiO₂ and SiO₂ composites prepared with different doping ratios were first used in dye sensitized solar cells as semi-conducting layer. Besides, the use of powder mixtures containing both TiO₂/CeO₂ microspheres and TiO₂ nanospheres was the another contribution of this study into the literature, in dye sensitized solar cells.

Key words: Dye sensitized solar cell, TiO₂ nanoparticle, semiconductor layer, synthesis of CeO₂, synthesis of SiO₂, composite microspheres, cerium dioxide doped TiO₂ microparticle, cerium dioxide doped SiO₂ microparticle, electrode

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın yürütülmesinde desteğini, tecrübesini ve bilgisini esirgemeyen danışmanım Prof. Dr. S. Ali Tuncel'e,

Üzerimde önemli bir emeği olan, değerli zamanını ayıran ve yaptığım çalışmada desteğini her daim hissettiğim yardımcı danışmanım Doç. Dr. Selis Önel'e,

Yüksek lisans eğitimim boyunca beraber vaktimi geçirdiğim, fikirler paylaştığım ve aldığım, bu süreçte maddi manevi bana destek veren, çalışmamda önemli katkısı olan Erhan Şenlik'e,

Zor zamanlarımda yardımlarını esirgemeyen Dr. Öğr. Üyesi Güneş Kibar'a,

Çalışmamda yönlendirmeleri ve yardımlarını aldığım Araştırma Görevlisi Özlem Hamaloğlu'na

Çalışma sürecinde laboratuvardaki yardımlarını esirgemeyip değerleri zamanını benim için harcayan Ebru Sağ'a,

Çalışmamın önemli bir basamağını oluşturan verim testlerinde bana kapılarını açan ODTÜ GÜNAM ailesi ve yardımlarından dolayı Araştırma Görevlisi Wiria Soltanpoor'a,

Hacettepe Üniversitesi içerisinde geçirdiğim vakit süresinde; zamanını, maddi manevi desteğini paylaşan bütün hocalarıma ve arkadaşlarıma,

Ve yaşamımda karşılaştığım zorluklarda beni her zaman motive eden, beni güçlendiren, derin bir sevgiyle bağlı olduğum anneme, babama ve aileme,

Yürekten teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	i
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	v
ŞEKİLLER	ix
ÇİZELGELER	xi
SEMBOLLER VE KISALTMALAR	xii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	4
2.1. Fotovoltaik Teknolojileri	4
2.1.1. Silikon Tabanlı Fotovoltaik Hücreler	5
2.1.2. İnce Film Fotovoltaik Hücreler	6
2.1.3. Organik Fotovoltaik Hücreler	6
2.1.4. Birleşik Fotovoltaik Hücreler	6
2.1.5. Boya Duyarlı Fotovoltaik Hücreler (BDGH)	7
2.1.5.1. Çalışan Elektrot	8
2.1.5.1.1. Yarı-İletkenler	8
2.1.5.2. Boya	12
2.1.5.3. Elektrolit Çözeltisi	12
2.1.5.4. Karşı Elektrot	13
2.1.5.5. BDGH Çalışma Prensibi	13
2.1.5.6. BDGH'larda Verim Hesaplaması	15

2.2. Polimerizasyon Teknikleri.....	17
2.2.1 Dispersiyon Polimerizasyonu	17
2.2.2. Çok Basamaklı Mikrosüspansiyon Polimerizasyonu	18
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	19
3.1. Partikül Sentezi.....	19
3.1.1 Titanyum Dioksit Mikrokürelerin Sentezi.....	19
3.1.1.1 Eş Boyutlu ve Gözenekli Poli(HPMA-Cl-co-EGDMA) Mikrokürelerin Çok Basamaklı Mikrosüspansiyon Polimerizasyonu ile Sentezi	19
3.1.1.2. Eş Boyutlu ve Gözenekli poli(HPMA-Cl-co-EDMA) Mikrokürelere Sülfonik Asit Grubunun Bağlanması	20
3.1.1.3. Eş Boyutlu ve Gözenekli Monodispers Titanyum Dioksit Mikrokürelerin Sentezi... 21	
3.1.2 Silika (SiO ₂) Mikrokürelerin Sentezi	21
3.1.2.1 Eş Boyutlu ve Gözenekli Poli(MMA-co-EDMA) Mikrokürelerin Sentezi.....	21
3.1.2.2. Eş Boyutlu ve Gözenekli Silika (SiO ₂) Mikrokürelerin Sentezi	22
3.1.3. Eş Boyutlu ve Gözenekli Seryum Dioksit (CeO ₂) Mikrokürelerin Sentezi	22
3.1.4. CeO ₂ @TiO ₂ Mikrokürelerin Sentezi	23
3.1.5. TiO ₂ @SiO ₂ Mikrokürelerin Sentezi	23
3.1.6. CeO ₂ @SiO ₂ Mikrokürelerin Sentezi	23
3.2. BDGH Kurulumu	24
3.2.1. Çalışan Elektrotun Hazırlanması	24
3.2.2. Karşı Elektrotun Hazırlanması	25
3.2.3. Elektrotların Birbirine Montajlanması.....	26
3.3. BDGH'ların Performans Ölçümleri	27
4. SONUÇLAR.....	30
4.1. BDGH'larda Kullanılan Partiküllerin Karakterizasyonu	30

4.1.1. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Sonuçları	30
4.1.1.1. TiO ₂ ve CeO ₂ Katkılanmış TiO ₂ Mikrokürelere Ait SEM Görüntüleri.....	30
4.1.1.2. CeO ₂ Katkılanmış SiO ₂ Mikrokürelere Ait SEM Görüntüleri	35
4.1.1.3. CeO ₂ Mikrokürelere Ait SEM Görüntüleri	39
4.1.2. X-Işını Kırınımı Testi Sonuçları.....	40
4.2. Boya Duyarlı Güneş Hücrelerinin (BDGH) Performanslarının Ölçümü	43
5. DEĞERLENDİRME VE TARTIŞMA	54
ÖZGEÇMİŞ.....	56
KAYNAKLAR.....	57

ŞEKİLLER

Şekil 2.1. Yıllara göre fotovoltaik hücre çeşitlerinin verimliliklerindeki değişiklikler.....	5
Şekil 2.2. Boya duyarlı güneş hücreleri yıllara göre yayın sayısı.....	8
Şekil 2.3. (a) Rutil (b) Anataz (c) Brokit – TiO ₂ kristal formları.....	10
Şekil 2.4. (a) CeO ₂ kristal yapısı (b) SiO ₂ kristal yapısı.....	11
Şekil 2.5. HOMO-LUMO Elektron Atlaması (a) LUMO-HOMO arasındaki enerji bandı (b) Işıqla enerji seviyesine olan gelişi (c) Işıqlın enerjisi ile enerji bandındaki boşalma ve elektronun LUMO'ya geçişi.....	13
Şekil 2.6. Boya duyarlı güneş hücresi çalışma prensibi.....	14
Şekil 2.7. (a) AM 0 Güneş spektrumu (b) AM 1.5 Güneş spektrumu.....	17
Şekil 3.1 (a) Çalışan elektrotun kurulumu, (b) Karşı elektrotun kurulması, (c) Montajlanmış güneş hücresi.....	27
Şekil 3.2. Güneş simülatörü ve ölçüm aletleri.....	28
Şekil 4.1. Tez kapsamında sentezlenen TiO ₂ mikrokürelerinin SEM fotoğrafları Büyütme: (a) 20000X (b) 2500X.....	31
Şekil 4.2. Ağırlıkça %27 (w/w) oranında CeO ₂ katkılanmış TiO ₂ mikrokürelerinin SEM fotoğrafları Büyütme: (a) 45000X (b) 32000X (c) Büyük fotoğraf: 100000X, Küçük fotoğraf: 3000X.....	32
Şekil 4.3. Ağırlıkça %40 (w/w) oranında CeO ₂ katkılanmış TiO ₂ mikrokürelerinin SEM fotoğrafları Büyütme: (a) 40000X (b) Büyük fotoğraf: 100000X, Küçük fotoğraf: 2000X, (c) 25000X.....	33
Şekil 4.4. Ağırlıkça %60 (w/w) oranında CeO ₂ katkılanmış TiO ₂ mikrokürelerinin SEM fotoğrafları Büyütme: (a) 45000X (b) 100000X (c) Büyük fotoğraf: 25000X, Küçük fotoğraf: 3000X.....	34

Şekil 4.5. Ağırlıkça %27 (w/w) oranında CeO ₂ katkılanmış SiO ₂ mikrokürelerin SEM fotoğrafları Büyütme: (a) 25000X (b) Büyük fotoğraf: 100000X, Küçük fotoğraf: 2000X, (c) 18000X.....	36
Şekil 4.6. Ağırlıkça %40 (w/w) oranında CeO ₂ katkılanmış SiO ₂ mikrokürelerin SEM fotoğrafları Büyütme: (a) 32000X (b) Büyük fotoğraf: 100000X, Küçük fotoğraf: 2000X, (c) 18000X.....	37
Şekil 4.7. Ağırlıkça %60 (w/w) oranında CeO ₂ katkılanmış SiO ₂ mikrokürelerin SEM fotoğrafları Büyütme: (a) 40000X (b) 100000X (c) Büyük fotoğraf: 18000X, Küçük fotoğraf: 2000X.....	38
Şekil 4.8. Eş boyutlu ve gözenekli CeO ₂ mikrokürelerin SEM fotoğrafları Büyütme: (a) 40000X (b) 100000X (c) Büyük fotoğraf: 20000X, Küçük fotoğraf: 2000X.....	39
Şekil 4.9. CeO ₂ mikrokürelerin XRD grafiği.....	40
Şekil 4.10. Ağırlıkça %40 (w/w) oranında CeO ₂ katkılanmış TiO ₂ mikrokürelerin XRD grafiği.....	41
Şekil 4.11. Ağırlıkça %40 (w/w) oranında CeO ₂ katkılanmış SiO ₂ mikrokürelerin XRD grafiği.....	42
Şekil 4.12. Ağırlıkça %40 (w/w) oranında bir kez TiO ₂ katkılanmış SiO ₂ mikrokürelerin XRD grafiği.....	43
Şekil 4.13. CeO ₂ mikroküre ve katkılanmış SiO ₂ mikrokürelere ait akım-voltaj eğrileri.....	44
Şekil 4.14. CeO ₂ mikroküreler ile CeO ₂ 'nin farklı katkılanma oranlarıyla oluşturulmuş TiO ₂ mikrokürelere ait akım-voltaj eğrileri.....	47
Şekil 4.15. Farklı oranlarda hazırlanan TiO ₂ mikroküre ve TiO ₂ nanoküre karışımlarının akım-voltaj eğrileri.....	50
Şekil 4.16. Ağırlıkça farklı oranlarda hazırlanan CeO ₂ mikroküre ve TiO ₂ nanoküre karışımlarının akım-voltaj eğrileri.....	51

ÇİZELGELER

Çizelge 4.1. Mikrokürelerin ve kompozit mikrokürelerin hücre verimleri.....	46
Çizelge 4.2. TiO ₂ mikroküre ve TiO ₂ nanoküre karışımları ile hazırlanan hücrelerinin verimleri.....	52

SEMBOLLER VE KISALTMALAR

Simgeler

I_{sc}	: Kısa Devre Akımı
P_{in}	: Hücre Üzerine Düşen Işık Yoğunluğu
V_{oc}	: Açık Devre Voltajı
AM	: Hava kütlesi
BPO	: Benzoil peroksit
$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$: Seryum Nitrat Heksahidrat
Ce	: Seryum
CeO_2	: Seryum Dioksit
CTAB	: Setil triamonyum bromür
EB	: Etil benzen
EGDMA	: Etilenglikol di metakrilat
FF	: Dolum Faktörü
FTO	: Florin katkılı Kalay Oksit
GMA	: Glisidil metakrilat
H_2PtCl_6	: Hekzakloroplatinik Asit
HCl	: Hidroklorik asit
MMA	: Metil Metakrilat
HMT	: Heksametilentetramin
HPMA	: 2-hidroksi propil metakrilat
HOMO	: Doldurulmuş en yüksek enerjili orbital
I^-	: İyodit
ITO	: İndiyum katkılanmış Kalay Oksit
LiI	: Lityum İyodür
LUMO	: Doldurulmamış en düşük enerjili orbital
$NaHSO_3$: Sodyum bisülfid
Nb_2O_5	: Niyobyum Pentoksit
NH_4OH	: Amonyum Hidroksit

nm	: Nanometre
PGMA	: Poli-Glisidil Metakrilat
PVA	: Polivinil Alkol
Ru	: Rutenyum
Si	: Silisyum
SDS	: Sodyum Dodesil Sülfat
SiO ₂	: Silikon Dioksit
SnO ₂	: Kalay Oksit
SO ₃ H	: Sülfonik Asit
TBP	: Tertbütilpiridin
TBAI	: Tetrabütilamonyumiodit
TCO	: Şeffaf İletken Oksit
THF	: Tetrahidrofuran
Ti	: Titanyum
TiCl ₄	: Titanyum Tetraklorid
TiO ₂	: Titanyum Dioksit
ZnO	: Çinko Oksit
µm	: Mikrometre
η	: Verim

Kısaltmalar

BDGH	: Boya Duyarlı Güneş Hücresi
NREL	: Ulusal Yenilenebilir Enerji Laboratuvarı
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskopu
XRD	: X-Işını Kırınımı

1. GİRİŞ

Enerji; aydınlatma, iletişim, ısınma ve ulaşım gibi temel modernleşme unsurlarının gelişmesinde anahtar bir konu olarak görülmektedir. Fosil yakıtlar; kömür, petrol ve doğalgaz şu anda tüketen dünyanın enerji açısından ana kaynaklarındandır. Fakat bunun sürdürülebilir bir durum olmadığı da aşikar bir şekilde görülmektedir. Fosil yakıtların dünya genelinde hızlı bir şekilde tükeniyor olması, teknolojinin hızla ivmelenen ilerleyişi, artan dünya popülasyonu ve sera gazı salınımı ile iklim değişikliği gibi problemler bu kaynaklarla alakalı sürdürülemezliğin başlıca nedenleri arasında göze çarpmaktadır. [1] Bunların yanında tedarik edilmesinin zorluklarıyla gelen tehlikeler ve ekonomik anlamda dalgalanma gösteren fiyatlar, fosil yakıtların uzun soluklu bir şekilde dünyaya hizmetini zorlaştırmaktadır. Bu kapsamda, enerji alanındaki verimliliğin yükseltilmesi tek çare olarak görülmektedir. Verimliliğin yükseltilmesi ise enerji üretimini etkin şekilde sağlayacak yeni uygulamaların ortaya konması veya varolan uygulamaların geliştirilmesi ile sağlanabilmektedir. Bahsi geçen negatif etkileri bertaraf eden ve büyük avantajlar sağlayan yenilenebilir enerji kaynakları gün geçtikçe dünya için çeşitli alternatifler sunmaktadır.

Güneş, rüzgar, jeotermal, su ve bir kısım biyokütle formları yaygın yenilenebilir enerji kaynakları arasında yer almaktadır ve doğal proseslerden yararlanılarak elde edilmesi ile aslında daha kullanılmadan enerjinin yerine konulduğu görülmektedir. Bu bağlamda yenilenebilir enerji kaynakları, sürdürülebilir ve daha az karbon salınımının olduğu bir dünyaya geçiş aşamasında önemli bir rol oynamaktadır. Enerji maliyetlerinde yarattığı azaltmalar, güvenli oluşu ve doğaya olan olumlu etkileri, yenilenebilir enerji kaynaklarının fosil yakıtlara kıyasla tercih edilir hale gelmesini ve daha sağlıklı enerji politikalarının kurulabilmesini sağlamaktadır. Ayrıca bu avantajlara sahip olması bu tür kaynaklara olan teşviklerin ve teknoloji geliştirme girişimlerinin önünü açarak günden güne daha fazla çalışma uğraşlarına sebebiyet vermektedir. [2]

2013 yılında dünya, elektrik ihtiyacının %22'sini yenilenebilir enerji kaynaklarından üretmiştir. Ulusal Enerji Ajansı'nın 2015 Orta Dönem Yenilenebilir Enerji Raporuna göre ise 2020 yılında bu rakamın %26'ya, 2022 yılında %30'a yükselmesi beklenmektedir. Yenilenebilir ısı ise, 2015'te %9 civarında olup 2022 yılında bu rakamın %11

civarında olması beklenmektedir. Görüldüğü üzere yenilenebilir enerji kaynakları, dünya üzerindeki kullanım miktarlarını giderek yükselten bir seyir göstermektedir. [2]

Türkiye’de ise 2006’da 176,300 GW saat toplam elektrik üretimi içerisinde yenilenebilir enerji kaynaklarından üretilen elektriğin yüzdesi 0.3 değerideyken, 2016 yılında üretilen toplam 274,408 GW saat’in %8.6 oranında olduğu gözlemlenmektedir. [3]

2016 yılında enerji kaynakları arasında güneş enerjisi ek güç üretim kapasitesi parametresinde dünya liderliğindedir. Güneş enerjisi pazarı 2016’da %50 yükselerek saatte yaklaşık 31000 güneş panelinin kurulumu sağlanmıştır. 2016’da Dünya elektrik üretiminin %24.5 lik kısmı yenilenebilir enerji kaynaklarından elde edilmiştir. Bu yüzdenin %1.5’lik kısmı güneş enerjisinden yararlanılarak üretilmiştir. [4]

Güneş, dünyadaki hayat açısından başlıca enerji kaynağıdır ve her an dünyanın yararlı hale çevirdiği enerjiyi göndermektedir. Güneş enerjisi, diğer enerji kaynaklarının kullanımında kısıtlama olarak görülen belirli lokasyonlarda üretimin sağlanabilmesi gibi bir engele sahip değildir. Çünkü güneş gündüzleri dünyanın herhangi bir lokasyonunda enerji üretimine olanak sağlayabilmekte olup elektriğin zor bir şekilde ulaştırıldığı yerlerde dahi modern hayatın gereksinimlerini karşılayabilme fırsatını vermektedir. Yani yeraltı kaynaklarına sahip olmayan bölgelerde de kullanılabilir en önemli enerjiyi temsil etmektedir.

Güneş enerjisini faydalı hale getiren makinelerin; toksik olmayan malzemelerden yapılması, risk teşkil edecek hareketli parçalarının olmayışı ile geometrilerinin kompaktlığı bunun yanında enerjiyi üretirken sessiz, herhangi bir kirlilik yaymayan yapısı ile doğaya verdiği herhangi bir negatif etkinin olmayışı, hem doğaya hem de insana saygılı bir enerji kaynağı olmasını sağlamaktadır. Öte yandan üretimlerindeki ve herhangi bir arızasında yapılacak olan bakım-onarım faaliyetlerindeki giderlerin diğer enerji kaynaklarına görece daha düşük olması ekonomik açıdan da güneş enerjisini faydalı hale çeviren sistemlerin avantajları arasındadır. Bu avantajların hepsini ele alacak olursak, güneşten enerji eldesi; uzun süre kullanılabilir, kollarımı kolay ve güvenilir makinelerle yapılabildiğini ortaya koymaktadır. [5]

Güneş enerjisinin yukarıda bahsedilen birçok avantajının olması nedeniyle güneş hücreleri konusunda yapılan akademik ve endüstriyel çalışmalar son yıllarda artmıştır. [6] Güneş enerjisinden elektrik üretimi, dünyada en hızlı şekilde büyüyen endüstriler arasına şimdiden girmiş olup artan enerji talebinin karşılanması ve maliyetlerin düşürülmesi açısından malzeme,

ürün ve sistem geliştirmeleri yapılmaktadır. Bu çalışmalarda güneş enerjisini kullanılabilir elektriğe veya ısıya çeviren farklı güneş hücreleri üzerine yoğunlaşılmaktadır. [7]

Çalışma prensipleri fotovoltaik etki fenomenine dayanan fotovoltaik güneş hücreleri birçok farklı çeşit barındırmakta olup ayrı ayrı hepsi üzerine yaygın bir şekilde çalışılmaktadır. Fotovoltaik güneş pilleri arasında boya duyarlı güneş hücrelerinin (BDGH) çalışma biçimleri bitkilerin yaptığı fotosentez ile oksijen üretimine benzemektedir. Boya moleküllerinin fotonları absorblaması ile kazandığı enerji elektron kopartılmasına gitmekte ve kopan elektronlar bir iletkenle çevrime katılmaktadır. [7] Bu şekilde enerji üretimi sağlayabilen boya duyarlı güneş hücreleri, doğal malzemelerden oluşması ve üretiminin kolaylığı nedeniyle akademik ve endüstriyel alanda sivrilen çalışma konuları arasına girmiştir. [6]

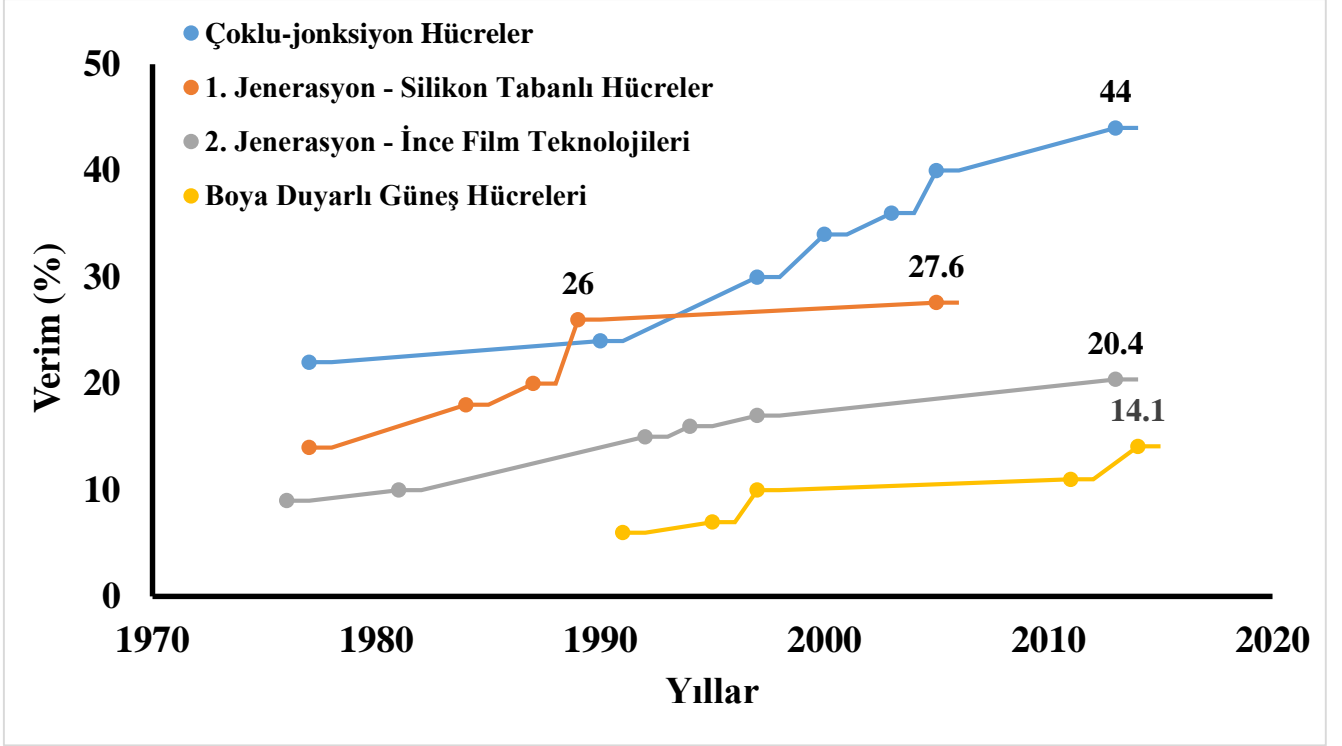
2. GENEL BİLGİLER

2.1. Fotovoltaik Teknolojileri

Fotovoltaik teknolojiler, güneş ışığının sahip olduğu enerjiyi kullanılabilir elektriğe çevirmeyi sağlayan donanımlardır. Günümüzde fotovoltaik hücre teknolojilerinin sınıflandırılması için yapılarında kullanılan malzemelerin farklılıkları baz alınmaktadır. İhtiva ettikleri malzeme bakımından sınıflandırılırken aynı zamanda bu teknolojilerin dünyaya sunulma zamanları da onların farklı kategorilere konulmasına neden olmuştur. Farklı zamanlarda ortaya çıkan teknolojiler jenerasyon olarak ele alınmaktadırlar. Bulduğumuz zaman itibari ile genel anlamda 3 farklı jenerasyon fotovoltaik hücreler bulunmaktadır. Bunlar birinci, ikinci ve üçüncü nesil veya jenerasyon olarak adlandırılmaktadırlar. Birinci nesil fotovoltaik sistemler kristal silikon tabanlı hücreler, ikinci nesil hücreler ince film fotovoltaik hücreler, üçüncü nesil ise organik ve boya duyarlı güneş hücrelerini kapsamaktadır. [6]

Güneş enerjisinden elektrik elde etme dalında yapılan bütün çalışmalar, kullanılan cihazların verimliliğini artırma çabasıdır. Uluslararası Yenilenebilir Enerji Laboratuvarının (NREL) yayımladığı, farklı kategorilerde güneş enerjisini elektrik enerjisine dönüştüren hücrelere ait çalışmalarda kronolojik olarak elde edilmiş verim değerlerini gösteren grafik Şekil 2.1’de verilmiştir. Yayımlanan grafik teknolojinin bulunma zamanından 2015 yılına kadar yapılan çalışmalarda tespit edilen değerleri içermektedir.

Çoklu-jonksiyon hücre tipleri güneş enerjisinin çevrimini en verimli şekilde sağlayan teknolojiler olmalarına rağmen kurulumlarında çok yüksek maliyetler bulunmaktadır. Sadece laboratuvar koşullarında testleri yapılan, henüz endüstriyel uygulamalarda yer bulamamış teknolojilerdir.



Şekil 2.1. Yıllara göre fotovoltaik hücre çeşitlerinin verimliliklerindeki değişiklikler [8]

2.1.1. Silikon Tabanlı Fotovoltaik Hücreler

Birinci nesil güneş hücreleri kristal silikon bazlı sistemlerdir. Bu jenerasyon içerisindeki hücreler tekli veya çoklu kristal yapısına sahip olabilen silikon plaka tabanlı teknolojilerdir. Tekli yapıdakiler çoklu yapıdakilere nazaran daha verimlidirler. Silisyumun dünya üzerinde en çok bulunan elementler arasında 2. sırada yer alması birinci nesil güneş hücrelerinin üretimlerinde büyük bir avantaj sağlamaktadır. Üretimleri; yüksek saflıkta ve yarı-iletkenlikte olan silikonun eritilmesinin ardından boron, fosfor gibi elektronik yapıyı etkileyen elemanların ergimiş hale katışıklanmasına dayanır. [9]

Tam ticarileşmiş durumda olan bu jenerasyon hücreler, ekonomik açıdan en pahalı olan tiplerdir ve %25 verimle enerji dönüşümü yapmaktadır. Genel itibari ile verimleri %16 civarlarındadır ve kullanım açısından en verimli fotovoltaik sistemler olarak karşımıza çıkmaktadırlar. Birçok avantajı olmasına rağmen bu tür sistemleri üretmek genel olarak maliyetlidir. [10]

2.1.2. İnce Film Fotovoltaik Hücreler

İnce film fotovoltaik hücreler; üretimlerinde daha az malzemenin kullanılıyor olması, proseslerinin daha az basamaktan oluşması ve karmaşıklıkta uzak aletler olmaları sebebiyle birinci nesil silikon tabanlı hücrelere kıyasla daha düşük maliyetlere sahiptir ve bu konuda onlara üstünlük sağlarlar.

En yaygın ince film hücreler; amorf silisyumun alaşımları (a-Si:H), kadmiyum tellurit (CdTe) ve üçlü/çoklu bakır indiyum selenit (CIS) tabanlı olanlardır. [11] Bu tür hücrelerin verimleri silikon tabanlıların üstünde olmamasına rağmen %20'leri bulmaktadır. İnce ve esnek formda olmaları kullanımlarında büyük faydalar sağlamaktadır. [12]

2.1.3. Organik Fotovoltaik Hücreler

Yarı-iletkenlerin 1970'li yıllarda farkedilen yüksek iletkenlik seviyeleri birçok elektronik cihazda kullanılmaları konusunda büyük bir ilgi uyandırmıştır. Organik fotovoltaik sistemlerde kullanılan yarı-iletken organik maddeler saf halde tam yalıtkan özellik göstermelerine karşın, iletkenlikleri sıcaklıkla eksponansiyel olarak artması ve enerji bantlarının yarı-iletkenlere benzemesi onlara organik yarı-iletkenler adını vermektedir. Organik yarı-iletkenler, doymamış aromatik hidrokarbonların bir çeşidi olup karbon atomlarının sp^2 orbitalinde hibritleşmesi ve tekli-çiftli bağların birbirine dönüşme durumuna sahip olması temelinde üretilen malzemelerdir.

Bu malzemeler 1.2 eV ile yaklaşık 3.5 eV arasında enerji bandına sahiptirler. Birinci nesil ve ikinci nesil güneş hücrelerine kıyasla verimleri daha düşük kalmasına rağmen, organik yarı-iletkenlerin daha ucuz ve kolay bir şekilde temin edilebilmeleri ve daha basit tekniklerle üretilibilmeleri bu tür sistemlerle alakalı çalışmaların potansiyelini arttırmaktadır. [13]

2.1.4. Birleşik Fotovoltaik Hücreler

Üçüncü yani en son nesil güneş hücreleri ailesinde bulunan birleşik fotovoltaik hücreler periyodik cetvelin 3. Grubu ile 5. Grubundaki elementlerin harmanlanması ile oluşturulmuş bileşiklerin kullanıldığı sistemlerdir. GaAs (Galyum Arsenid), InP (İndiyum Fosfit) gibi bileşikler bu sistemlere örnek verilebilir.

GaAs bileşigi teorik olarak silisyumdan daha fazla verimle enerji dönüşümü yapabilmektedir. Dünya atmosferi dışında güneşten enerji elde etmek için silisyum bazlı hücreler daha yaygın kullanılmasına karşın bileşik fotovoltaik sistemlerin düşük yer kaplama, daha hafif olma, daha az maliyetli olma özellikleri son yıllarda bu alandaki çalışmalarda kullanımları konusunda iddialı hale gelmesini sağlamaktadır. [14]

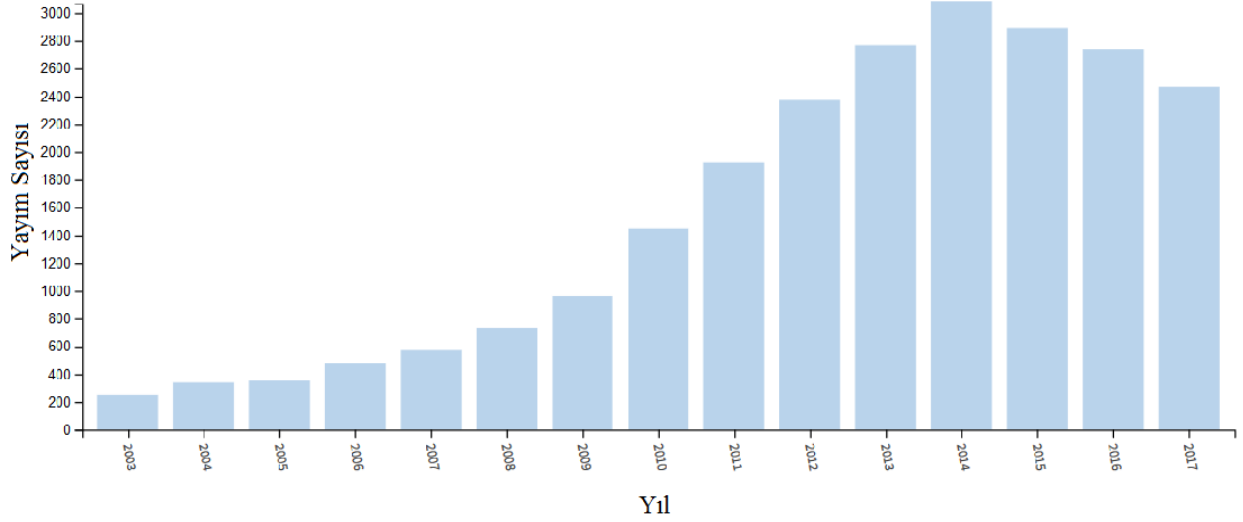
2.1.5. Boya Duyarlı Fotovoltaik Hücreler (BDGH)

İlk boya duyarlı güneş hücresi, Michael Gratzel ve Brian O'Regan tarafından 1991 yılında dünyaya sunulmuştur. Organik ve inorganik malzemelerden oluşuyor olması ona hibrid bir yapı kazandırmaktadır.

BDGH'ları diğer fotovoltaik sistemlerden ayıran en önemli özellik, güneş ışığının etkileşime girdiği boya malzemesidir. Üretimindeki sentezlenme ve saflaştırılma basamaklarında bulunan zorluklara rağmen boya malzemesi olarak genelde Rutenyum ve Porfirin (Çinko bileşikleri) kullanılmakta olup güneş ışığından elde edilen verim açısından olumlu sonuçlar vermektedir. Bu tür hücrelerin şu andaki yaygın verimliliği %7 - %11 aralığındadır. [6]

Son yıllarda yapılan çalışmalarda BDGH'ların verimlilikleri giderek artmakta olup 28.9'luk yüzde ile en yüksek verim eldesi sağlanmış durumdadır. [15] Düşük şiddetteki ışıktaki dahi iyi performanslar göstermeleri, kullanılan malzemelerinde modifikasyon esneklikleri, yüksek sıcaklıklarda bozunuma olan dirençleri ile doğrudan güneş ışığında kullanılabilmeleri, ucuz ve çevre dostu malzemelerden oluşmaları, hafif ve dayanıklı yapıları, BDGH'ların avantajları arasında görülmektedir. [16]

Bilimsel yayınlar hakkında detaylı bilgiler sunan Web of Science ortamından alınan verilere göre BDGH teknolojisinin dünyaya sunulmasından 2014 yılına kadar bu alandaki yayın sayısı giderek yükselme gösterirken 2014 yılından günümüze kadar ufak bir duraklama evresine girmiştir. Buna rağmen 2017 yılı verilerine göre yılda yapılan yaklaşık 2500 yayın konuya verilen önemin bir göstergesidir. Web of Science'tan alınan son 15 seneye ait yayın sayıları Şekil 2.2'de verilmiştir.



Şekil 2.2. Boya duyarlı güneş hücreleri yıllara göre yayın sayısı [17]

BDGH, 5 temel komponentten oluşmakta olup bunlar literatürde genellikle; çalışan elektrot, yarı-iletken bir film, boya, elektrolit ve karşı elektrot olarak isimlendirilmektedirler. [18-20]

2.1.5.1. Çalışan Elektrot

Transparan iletken elektrot (TCO) veya fotoanot diye de adlandırılan, genelde ince bir film olarak üstüne kaplanan iletken bir tabaka ve TiO_2 , ZnO gibi geniş bant aralığına sahip yarı-iletken ve gözenekli yapıda olan malzemelerin bir katman olarak daha sürülmesi ile oluşan cam bazlı elemanlardır. Yarı-iletken olarak sürülen malzeme olarak üstün yapısal ve elektriksel özellikleri yüzünden genelde TiO_2 kullanılmaktadır. [21]

Saydam iletken elektrot ışığın geçişine izin vererek elektron taşınımına imkan vermektedir. Cam malzemenin üstüne genelde indiyum katkılanmış kalay oksit (ITO) veya flor katkılanmış kalay oksit (FTO) iletken tabaka olarak kaplanır. [22, 23]

Çalışan elektrotun üstüne sürülen farklı yarı-iletken bileşiklerin boya duyarlı güneş hücrelerinin verimleri üzerine etkisi hakkında yaygın çalışmalar yapılmaktadır.

2.1.5.1.1. Yarı-İletkenler

BDGH'larda yarı-iletken tabaka, bir taraftan çalışan elektrotun yüzeyine tutunurken diğer taraftan da BDGH'ların çalışma çevriminde başlangıç noktası olan boya ile bağlanmaktadır.

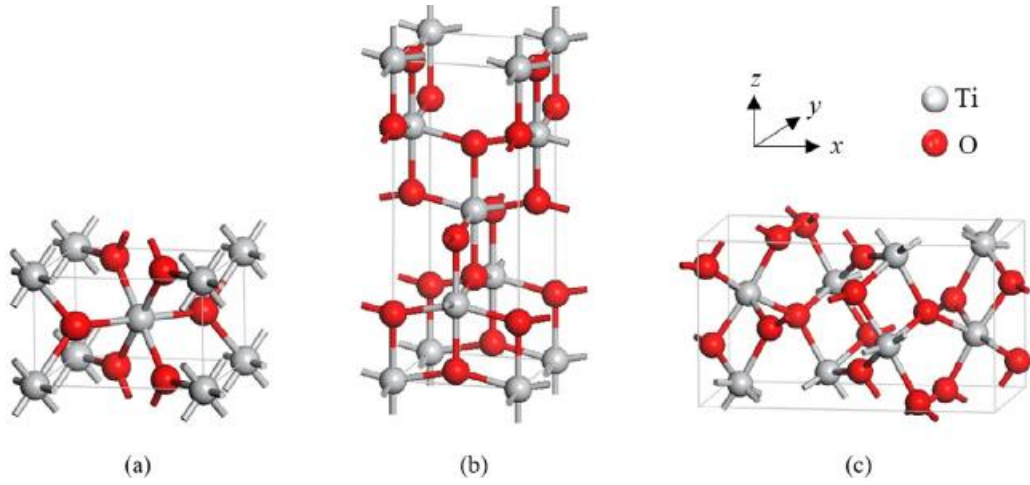
Işık ile boya arasında yüksek bir verimle etkileşimin sağlanması için elektrotun ve üstündeki yarı-iletken tabakanın mümkün olduğunca ışık geçirgenliği fazla, ışıkla etkileşimi az olacak özelliklerde materyaller olması tercih edilir. Yarı-iletken tabakanın elektron kaynağı boyayı mümkün olduğunca fazla adsorplayabilmesi için yüksek yüzey alanına sahip olması da tercih edilen diğer bir özelliktir.

Yarı-iletken tabakanın uyarılma ile ortaya çıkan elektronu en iyi şekilde taşıyabilmesi için, valans bant ile iletim bandı arasındaki bant boşluğu enerjisinin ve iletim bant eşiği enerjisinin, boyanın ışık tarafından uyarılma enerjisi ile mümkün olduğunca uyumlu olması gerekmektedir. Bu şekilde daha iyi bir yük mobilitesi sağlanmaktadır. [24] Boyadaki elektronunun uyarılarak yarı-iletkenin iletim bandına geçmesi pikosaniye altında bir süreçte gerçekleşmektedir.[25]

TiO₂, ZnO, SnO₂ gibi partiküllerin, atomsal düzeyde elektronik yapılarının verdiği avantajlar sayesinde ışık enerjisi çevrimi ile ilgili sahip oldukları özellikler onların BDGH araştırmalarında yaygın olarak yer almasına neden olmaktadır.

TiO₂'nin fotovoltaiik uygulamalarda yarı-iletken malzeme olarak kararlı, çevre dostu özellikleri ve düşük maliyetleri sebebiyle yaygın olarak kullanılmaktadır. TiO₂ birçok farklı faza dolayısıyla kristal yapıya sahiptir. Rutil, anataz ve brokit TiO₂ kristal yapıları arasında en dikkat çekenlerindendir. Özellikle anataz ve rutil kristal yapılarının; boya teknolojileri, elektriksel iletkenlik, fotokataliz gibi konulardaki katma değerlerinin fazla olması onların endüstriyel kollarda yaygın bir şekilde kullanılmasına neden olmaktadır. Brokit ise katalizleme özellikleri ve yüzey uygulamalarında gösterdiği göreceli üstün özellikler ile öne çıkmaktadır; fakat doğal olarak bulunmalarının ve sentetik olarak üretimlerinin zor olması onu kullanım açısından anataz ve rutile göre geri plana itmektedir. [26, 27]

Rutil ve anataz tetragonal, brokit ortorombik kristal yapılarına sahiptir. [28] Bu kristal yapılar Şekil 2.3'te verilmiştir. TiO₂'nin bu fazlarının elektronik yapılarına ait valans bandı ile iletim bandı arasındaki enerji farkları Rutil için 3.0 eV, Anataz için 3.4 eV ve Brokit için 3.3 eV'tur. [27] TiO₂'nin elektron mobilitesi, yapılan çalışmalardaki hesaplamalara göre sıcaklığa bağlı olarak 0.1 ile 1.0 cm².V⁻¹.s⁻¹ arasında değişmektedir.[29] 3-5 µm arası boyutlu TiO₂ kürelerin yüzey alanı belli parametrelerin değişimine göre 50-91 m²/g arasında değişmektedir. [30]

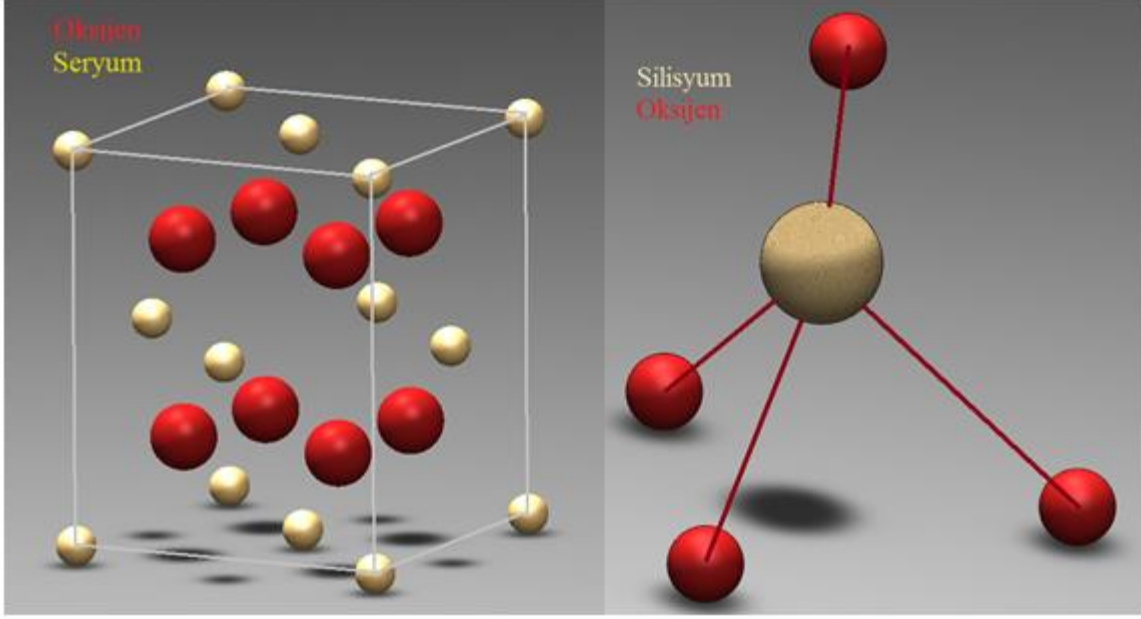


Şekil 2.3. (a) Rutil (b) Anataz (c) Brokit – TiO₂ kristal formları [31]

Seryum (Ce) periyodik cetvelde lantanitler grubunun üyelerinden biridir. Seryum elementinin iki farklı oksit çeşidinden biri olan seryum dioksit (CeO₂), oksit çeşitleri arasında kararlılığı en yüksek olan olarak kabul edilmektedir. CeO₂ seryumun +4 oksidasyon durumundaki oksit çeşidi yaygın olup diğer oksit çeşidi ise +3 oksidasyon durumunda meydana gelmektedir.

Katı oksit yakıt hücreleri, katalitik prosesler, fotokataliz gibi uygulama alanlarında CeO₂ kullanılmakta olup gösterdiği umut vaad edici performanslar nedeniyle farklı çalışmalarda da bilim insanları tarafından kullanılma eğilimine girmiştir.

CeO₂ kristal yapısı; Şekil 2.4 (a)'da resmedildiği üzere yüzey merkezli kübik (fcc) özelliği göstermektedir. 8 seryum atomunun tetrahedrondaki köşelere, 4 oksijen atomunun ise merkezlere konumlanmasıyla birim hücrelerini oluşturmaktadır. [32, 33] CeO₂'nin elektron mobilitesi deneysel ve hesaplamalı çalışmalara göre sıcaklığa bağlı olarak $10^{-2} - 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ arasında değişkenlik gösterdiği görülmüştür. [34]



(a)

(b)

Şekil 2.4. (a) CeO₂ kristal yapısı [35] (b) SiO₂ kristal yapısı [36]

Yeryüzünde en bol bulunan elementlerden olan silisyum, oksijenle yaptığı SiO₂ bileşiklerinin hepsi genellikle silika olarak adlandırılır. En yaygınlarından olan kristobalit, tridimit, moganit, keatit, kuartz gibi birçok kristal bazlı fazı bulunan SiO₂ geniş bir oksit ailesine sahiptir.

Birim hücresi tetrahedral yapıda olup, kristal yapısı Şekil 2.4 (b)'de gösterildiği gibi silisyum atomunun merkeze yerleşip oksijen atomlarının etrafında konumlanması şeklindedir. Her silisyum atomu 4 oksijen atomu ile çevrilidir. Öte yandan her oksijen atomu da 2 silisyum atomu ile çevrili olarak SiO₂ birim hücresini oluşturmaktadır. [37] Eş boyutlu boyutlu ve gözenekli SiO₂ mikrokürelerin yüzey alanı 395 m²/g gibi yüksek bir değere sahiptir. [38]

Elektronik, termal ve mekanik gibi birçok bakımdan üstün özellikler gösteren SiO₂; iletken, yalıtkan, yarı-iletken, inşaat, optik teknolojiler gibi çok yaygın kullanım alanlarına sahiptir. Hatta yarı-iletken teknolojileri çalışmalarının %99'da silikon bazlı cihazlar kullanılmaktadır. Çok uzun zamandır üzerinde araştırmalar yapılmasına karşın SiO₂'nin elektronik konfigürasyonlarına ait net bulgular elde edilememiştir. Bant enerjileri ile ilgili yapılan gerek teorik gerekse deneysel çalışmalarda sonuçlar farklılıklar göstermektedir. [39] SiO₂'nin

elektron mobilitesi Monte-Carlo metoduna göre yapılan hesaplamalarda $20 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ olarak bulunmuştur. [40]

2.1.5.2. Boya

Boya elemanı, güneş hücrelerinde ışıkla etkileşerek kendisinden elektron koparılan bir elektron kaynağı görevi üstlenmektedir. Elektron, koptuktan sonra TiO_2 gibi yarı-iletken, yük taşınması görevindeki bir elemanın iletim bandına geçer ve oradan çalışan elektrottan karşı elektrota akarak akımın oluşmasına neden olur. Boya, karşı elektrottan elektrolite geçen elektronları yeniden geri kazanır ve bu döngü devam ederek akım sürekli hale gelmiş olur. Bu bağlamda boya güneşten enerji elde edilmesi açısından kritik bir konumdadır.

Alternatif olarak, metal içerikli inorganik maddelerin kullanılmadığı malzemeler de kullanılabilmesine rağmen; rutenyum bazlı boyalar (N3, N-719) yüksek enerji elde edilmesi açısından daha iyi sonuçlar vermektedir. [41]

Rutenyum bazlı boyalardan yüksek enerji elde edilmesi onların görünür ışık dalgaboylarındaki etkileşimlerinin verimliliği ile ilgilidir. Dünyamıza ulaşan ışığın spektrumunun % 40'lık kısmını görünür ışık oluşturmaktadır. Görünür ışığın dalgaboyu yaklaşık 400 ile 700 nanometre arasındadır. [42] Bu dalgaboyundaki ışığın enerji bandı rutenyum bazlı boyalardan elektron koparılma olasılığını yüksek değerlere çıkarmaktadır.

2.1.5.3. Elektrolit Çözeltisi

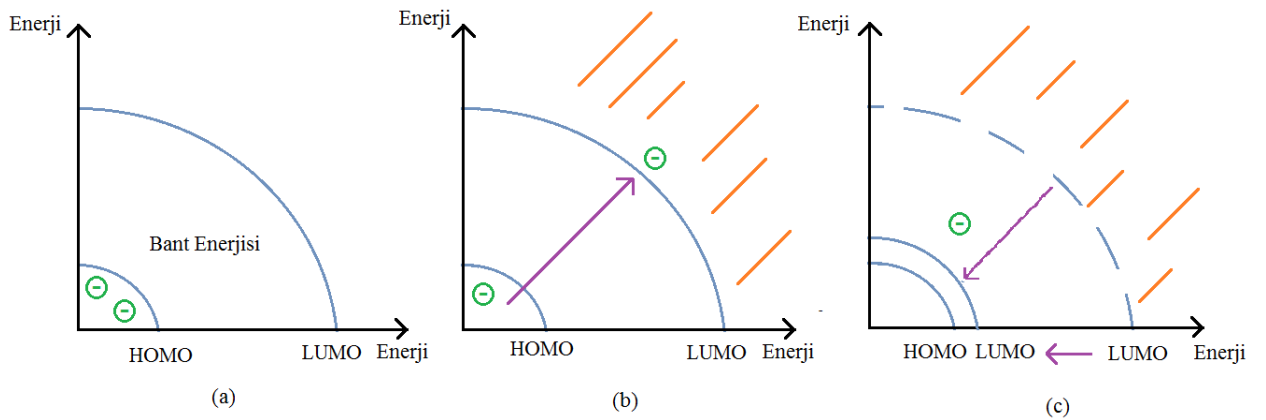
Elektrolit, elektrotlar arası elektron transferinin gerçekleşmesini sağlayan BDGH sistemlerinin elektriksel ortamını oluşturmaktadır. Sürekli bir şekilde boyadan kopan elektronların devreyi tamamladıktan sonra yeniden kendisine dönmesini sağlayan malzeme elektrolittir. BDGH'ların verimleri akımın yoğunluğu, fotovoltaj ve doldurma faktörü parametrelerine göre hesaplanmaktadır ve elektrolit malzemesi bu parametreleri etkileyen bir elemandır. İndirgenme-yükseltgenme reaksiyonları gerçekleştirme fonksiyonuna sahip olmasından dolayı redox performansı yüksek içerikte malzemeler kullanılmaktadır. Tri-iyodür/iyodür (I_3 / I^-) redoks çifti çok yaygın olarak kullanılan elektrolit malzemesidir. Sıvı elektrolitler, yarı-katı ve katı halde iletkenler boya duyarlı güneş hücrelerinde kullanılan farklı gruplarda elektrolitlerdir.[22]

2.1.5.4. Karşı Elektrot

BDGH'larda karşı elektrot, çalışan elektrotla aynı özelliklerde olan cam malzemelerdir. Elektronların elektrolite taşınmasının verimliliği açısından karşı elektrotun diğer elemanlar gibi mümkün olduğunca öz direncinin düşük olması istenir. Karşı elektrodun üstüne iletkenliği artırıcı olarak genelde bir tabaka halinde platinyum kullanılmaktadır.[43] Platinyumun yüksek sıcaklıklara olan uyumluluğu ve kararlı bir yapıya sahip olması da yaygın bir şekilde bu tür uygulamalarda kullanılmasını sağlamaktadır. Platinyum yerine karbon, grafen, polimer, kobalt sülfid ve nikel fosfit gibi malzemelerin de karşı elektrotta kullanılması ile ilgili çalışmalar yapılmaktadır.[44]

2.1.5.5. BDGH Çalışma Prensibi

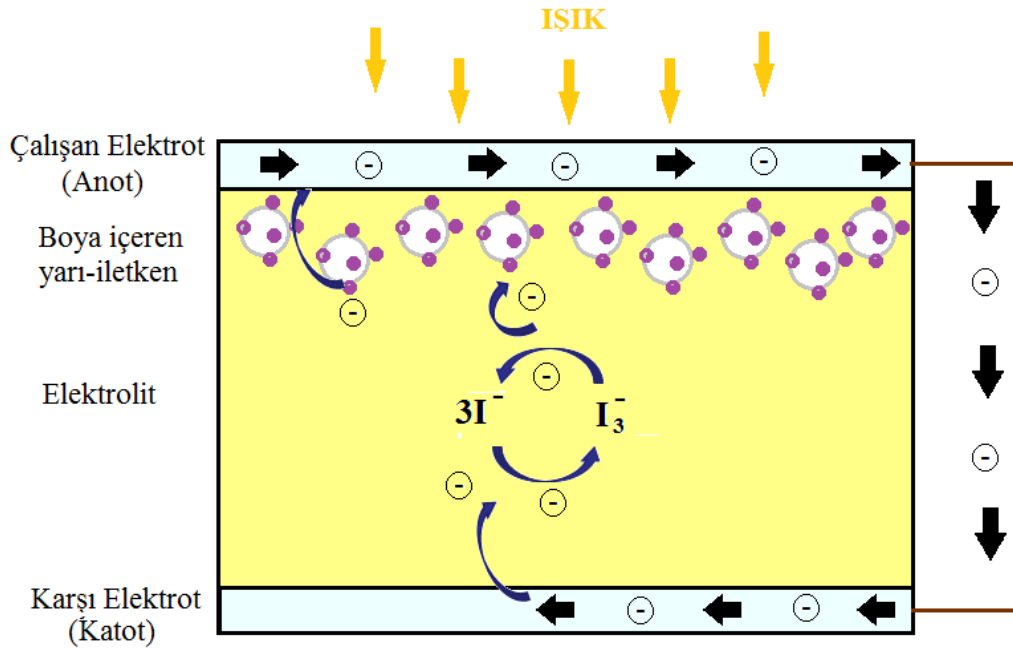
BDGH'ların çalışma döngülerinin başlama aşamasında boya elemanı yer almaktadır. Gelen ışığın saydam iletken elektrottan geçmesinin ardından yarı-iletken tabaka ile aynı ortamda bulunan boya malzemesiyle etkileşime geçer. Bu etkileşimle boya moleküllerinin orbitallerinde doldurulmuş en yüksek enerjili orbitalinden (HOMO) doldurulmamış en düşük enerjili orbitaline (LUMO) elektron atlaması olmaktadır. Şekil 2.5'te bu olayın gösterimi verilmiştir. [45, 46]



Şekil 2.5. HOMO-LUMO Elektron Atlaması (a) LUMO-HOMO arasındaki enerji bandı (b) Işıqla enerji seviyesine olan gelişi (c) Işığın enerjisi ile enerji bandındaki boşalma ve elektronun LUMO'ya geçişi [47]

Bu olayın ardından elektron, boya ile güneş hücresinde kullanılan yarı-iletken malzemenin arasındaki bağlar aracılığıyla yarı-iletken malzemenin iletim bandına transfer edilerek buradan da saydam iletken elektrota geçer. Bu elektrot anot görevi görmektedir. Saydam elektrot ile katot görevi yapan karşı elektrot arasındaki yük farkından itici kuvvet yani gerilim oluşup elektron katota doğru akar ve bu elektrota ulaşır. Bu esnada elektrik devresi tamamlanmış olup sistem bir iş gerçekleştirmiş olur. İş yapılması anot ile katot arasına bağlanan ampul gibi bir eleman ile gözlemlenebilir bu şekilde aydınlatma elde edilmiş olur. [48]

Karşı elektrota yani katota gelen elektron, elektrolitin redoks ikilisinde indirgenecek elemanına (I_3^-) gider. Buradaki indirgenme, redoks elemanının karşı elektrota difüzyon ile gerçekleşir. Redoks çiftindeki eleman elektronu aldıktan sonra diğer elemana dönüşür. (I_3^- , I^- 'ya dönüşümü) Elektronu alan eleman elektronu boyaya taşıyarak sistem döngüsü tamamlanmış olur. Bu döngüye ait şematik gösterim Şekil 2.6'da verilmiştir. Şekilde ok yönünde elektron hareketi olmaktadır.[49, 50]



Şekil 2.6. Boya duyarlı güneş hücresi çalışma prensibi [51]

Şekilden yola çıkarak meydana gelen reaksiyonlar matematiksel açıdan ele alınacak olursa; ilk basamakta boyanın ışık tarafından uyarılması (S harfi boyayı temsil etmektedir.),



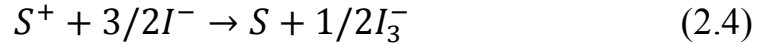
boyadan elektronun yarı-iletken üzerinden iletken elektrotta geçişi,



redoks çiftlisinden indirgenecek elemanın karşı elektrottan elektronu alışı,



boyanın kaybettiği elektronun elektrolit tarafından geri verilmesi,



redoks çiftinin boyaya elektronu vermesi sonrasında birbirleri arasındaki elektron alış-verişi,



ile sistem ilk başladığı duruma dönmüş olur ve döngü ışıkla uyarma devam ettiği sürece devamlı olarak gerçekleşir. [48, 52]

2.1.5.6. BDGH'larda Verim Hesaplaması

BDGH'ların verimlerinin teorik hesaplanmasında farklı matematiksel ifadeler üzerine çalışmalar vardır. Yaygın olarak verimin hesaplanmasında kullanılan eşitlik Denklem 2.6'da verilmiştir. Eşitlikte toplam enerji değiştirme verimi η ile gösterilmektedir. Güneş hücrelerinde verim, cihazdan alınan gücün, hücre alanına düşen ışık yoğunluğuna oranı ile hesaplanmaktadır. Kısa devre akım yoğunluğu J_{sc} , devre üzerindeki yükün bir başka deyişle gerilimin sıfır olduğu, sadece ışıkla uyarılmada oluşan akımı ifade etmektedir. Açık devre gerilimi V_{oc} , hücre üzerinde herhangi bir akımın olmadığı, sonsuz bir direncin olduğu kabul edilen voltaj değerine karşılık gelmektedir. Dolum çarpanı FF , hücre üzerinden alınan maksimum güç değerinin teorik olarak alınabilecek maksimum güce oranı olarak ifade edilmektedir. P_{in} , hücre üzerine düşen ışık yoğunluğunu sembolize etmekte olup güneş ışığının gücüne ve hücrenin alanına bağlı bir parametredir. [15, 53-55]

$$\eta = V_{oc} \times J_{sc} \times \frac{FF}{P_{in}} \quad (2.6)$$

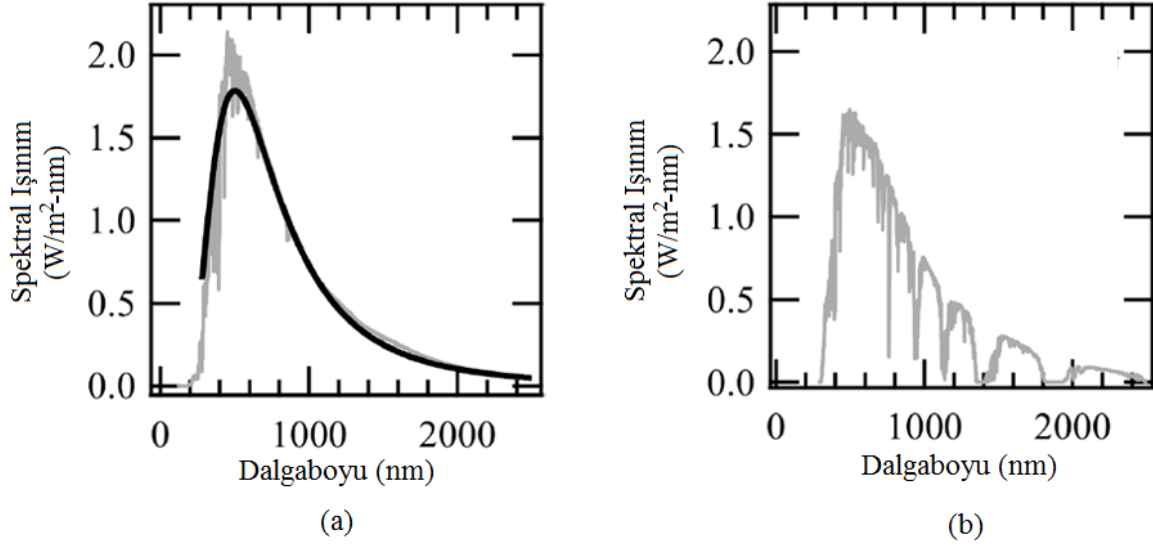
Denklem 2.6'daki dolun katsayısı hesaplanırken gücün tanımından yola çıkarak fiili ve teorik maksimum gerilim-akım çarpımları oranı kullanılır. [56]

$$FF = \frac{V_{mp} \times J_{mp}}{V_{oc} \times J_{sc}} \quad (2.7)$$

Boya duyarlı güneş hücrelerinde önemli olan başka bir parametre olan dolun faktörü, akım-voltaj eğrilerindeki dikdörtgenlerin oranı şeklinde de ifade edilebilmektedir. [57]

Boya duyarlı güneş hücrelerinde, Güneş'ten Dünya'ya ulaşan ışığın özellikleri önemli bir yer teşkil etmektedir çünkü Güneş'ten gelen enerjiyle mümkün olduğunca etkileşime girmek bu hücrelerin temel amacıdır.

Güneş, siyah bir cisim gibi davranış göstermekte olup bir enerji spektrumunda ışığı yayımlamaktadır. Bu durum güneşin karakteristik sıcaklığından kaynaklanmaktadır. Güneş 63 MW/m² gibi büyük bir enerji değerinde ışıma yapmaktadır. Bu ışımanın, Dünya atmosferindeki etkisi yaklaşık 1366 W/m² olmaktadır. Bu değer Güneş sabiti adını almakta veya Güneş ışımasını ifade etmekte olup atmosferin koruyucu etkisiyle yani absorplanma ve saçılımlarla yeryüzüne ulaşırken daha da azalmaktadır. Böylece atmosferden yeryüze ulaşan enerjinin miktarı da azalmış olur. Uzaydan yeryüzüne doğru ulaşan güneş ışımasının miktarı bir indeks ile ifade edilmekte olup buna hava kütle (AM) indeksi denilmektedir. Hava kütle indeksi basit anlatımla güneş ile enerjinin ölçülmek istendiği yer arasındaki atmosfer miktarının ölçüsünü vermektedir. Yani AM0 spektrumundaki enerji herhangi bir atmosferin olmadığını ifade etmekte olup AM kısaltmasının yanındaki rakam pozitif artış gösterdikçe atmosfer miktarının giderek arttığı anlamını taşımaktadır. Yeryüzüne ulaşmış güneş ışığının spektrumu AM1.5G olarak alınmaktadır. Bu değer de doğrulama hesaplarının yapılmasının ardından yaklaşık olarak 1000 W/m² alınmaktadır. Yeryüzünde güneş enerjisinin dönüştürülmesini sağlayan cihazlardaki verimlilik hesaplamalarında bu değer kullanılmaktadır. Şekil 2.7'de AM0 ve AM1.5G güneş spektrumlarındaki spektral ışınımın L(λ), ışınım dalgaboyunun bir fonksiyonu halinde grafiksel gösterimi yer almaktadır. [58]



Şekil 2.7. (a) AM 0 Güneş spektrumu (b) AM 1.5 Güneş spektrumu [58]

BDGH veriminin hesaplamasında hücre üzerine düşen ışık yoğunluğu P_{in} , Güneş'in AM1.5G'deki ışınma gücü olan 1000 W/m^2 'nin güneş hücresinin aktif alanıyla çarpımı sonucu elde edilen değer olmaktadır.

2.2. Polimerizasyon Teknikleri

Mühendislik uygulamalarında kullanılan farklı özelliklerdeki partiküllerin sentezlenmesinde polimerizasyon tekniklerine başvurulmaktadır. Gözenekli yapıda partiküllerin oluşturulmasında dispersiyon, süspansiyon, çökelimli, çok basamaklı polimerizasyon yöntemleri temel ve yaygın olarak kullanılan tekniklerdir.

2.2.1 Dispersiyon Polimerizasyonu

Dispersiyon polimerizasyonu, mikronboyutlarında eş-boyutlu partiküllerin elde edildiği bir serbest radikal polimerizasyon tekniğidir. Temel olarak monomer, başlatıcı, gözenek yapıcı ve çapraz bağlayıcının belli sıcaklıklarda ve belli zamanlarda reaksiyonun sürdürülmesi ile gözenekli partiküllerin oluşturulduğu bir polimerizasyon türüdür. Bu polimerizasyon sonucunda $0.1\text{-}15 \mu\text{m}$ boyutları aralığında mikroküreler elde edilmektedir.

2.2.2. Çok Basamaklı Mikrosüspansiyon Polimerizasyonu

1970'li yıllarda yapılan çalışmalarda, polimerik partiküllerin monomer moleküllerini yüksek hacim oranlarıyla adsorplayabildiği görülmüştür. Bunun üzerine polimerizasyon süreçlerinde bu özellik kullanılarak daha büyük mikrokürelerin yapılabilmesi sağlanmaktadır. Çok basamaklı mikrosüspansiyon polimerizasyon tekniğinin ilk aşamasında, monomerlerden dispersiyon veya emülsiyon polimerizasyonu ile çıkış lateksi hazırlanmaktadır. İkinci basamakta çıkış lateksi bir aktivatör tarafından şişirilir. Üçüncü basamakta ise; şişmiş olan çıkış lateksinin monomer, başlatıcı, stabilizatör ve gözenek yapıcıyı ihtiva eden dağıtıcı bir ortamda bir kez daha şişirilmesi sağlanmaktadır. Bu polimerizasyon tekniği ile son durumdaki mikrokürelerin boyutu başlangıç polimeri tarafından belirlenmekte olup onun büyüklüğüne göre elde edilen son partikülün büyüklüğü ayarlanabilmektedir. Bu teknikte başlangıç polimerinin çapraz bağlı bir yapıda olmaması gerekmektedir. [59]

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu tez için yapılan deneysel çalışmaların içeriği üçe ayrılmaktadır. Birinci aşamada, boya duyarlı güneş hücrelerinde kullanılacak olan mikrokürelerin sentezlenmesine ait prosedürler, ikinci aşamasında ise boya duyarlı hücrelerin kurulumu ile ilgili detaylar yer almaktadır. Son aşamada ise, sentezlenen mikrokürelerin karakterizasyonu ve boya duyarlı güneş hücrelerinin performans çalışmalarından bahsedilmiştir.

3.1. Partikül Sentezi

Çalışmanın deneysel kısmı mikroküre sentezi ile başlamaktadır. Boya duyarlı güneş hücrelerinde kullanılacak olan partiküllerden titanyum dioksit (TiO_2), seryum dioksit (CeO_2) ve silisyum dioksit (SiO_2) ana mikroküreler olarak sentezlenmiştir. Bu ana mikrokürelerin modifikasyonu ile sentezlenen diğer mikroküreler ise CeO_2 katkılanmış titanyum dioksit ($CeO_2 @TiO_2$), CeO_2 katkılanmış silisyum dioksit ($CeO_2@SiO_2$) ve TiO_2 katkılanmış silisyum dioksit ($TiO_2@SiO_2$) formlarında üretilmiştir.

3.1.1 Titanyum Dioksit Mikrokürelerin Sentezi

3.1.1.1 Eş Boyutlu ve Gözenekli Poli(HPMA-Cl-co-EGDMA) Mikrokürelerin Çok Basamaklı Mikrosüspansiyon Polimerizasyonu ile Sentezi

Eş boyutlu ve gözenekli poli(HPMA-Cl-co-EGDMA) mikrokürelerin sentezi Hamaloglu tarafından geliştirilen yöntemle yapılmıştır [30]. Eş boyutlu ve gözenekli poli(HPMA-Cl-co-EGDMA) mikrokürelerin sentezi için ilk aşamada dispersiyon polimerizasyonu ile poli(GMA) lateks sentezlenmiştir [30]. İlk olarak T reaktör içerisine 30 ml saf etanol eklenmiş ve 0.45 g PVP K-30'un sonikasyon yardımıyla etanol içerisinde çözündürülmesiyle dağıtma ortamı hazırlanmıştır. Daha sonra sırasıyla ortama 3 ml GMA ve 0.24 g AIBN eklenmiştir. Homojenizasyonu sağlamak için her adımda sonikasyon yapılmıştır. Ağzı sızdırmayacak şekilde kapatılan reaktör sıcaklık kontrollü çalkalamalı su banyosunda 120 cpm çalkalama hızında, 70 °C'de 24 saat süre ile karıştırılmıştır.

24 saat sonunda çalkalamalı su banyosundan alınan çözelti birkaç defa etanol ardından birkaç defa da saf su ile yıkanarak reaksiyona girmemiş monomerlerin ve safsızlıkların çözüldüğü

uzaklaştırılması sağlanmıştır. Yıkama basamağının ardından poli(GMA) diğer basamakta kullanılmaya hazır hale gelmiştir.

Poli(GMA) partiküllerinin sentezi sonrası poli(HPMA-Cl-co-EDMA) mikrokürelerin sentezlenebilmesi için çok basamaklı mikrosüspansiyon polimerizasyonu aşamasına geçilmiştir. Çok basamaklı mikrosüspansiyonun ilk aşaması poli(GMA) lateksinin şişirilme basamağıdır. İlk önce 0.125 sodyumdodesilsülfat (SDS), 50 mL distile su içerisinde çözülmüştür. Sonrasında 2.5 mL etil benzen (EB) çözeltiye eklenmiş ve emülsiyon 12 dakika boyunca sonikasyon ile dağıtılmıştır. Soniklemenin son 4 dakikasında sentezlenen poli(GMA) lateksinden 0.3 g bu karışıma eklenmiştir. Bu çözelti daha sonra 24 saat boyunca manyetik karıştırıcıda oda sıcaklığında karıştırılmıştır.

İkinci basamakta, ilk olarak 0.125 g SDS 50 ml saf su içerisinde sonikasyon yardımıyla çözülmüştür. Aynı bir şişede 3.5 mL 2-hidroksipropilmetakrilat (HPMA-Cl), 1.5 mL etilendimetakrilat (EDMA) ve 0.3 g benzoilperoksit (BPO) karıştırılarak hazırlanan monomer fazı SDS'li çözeltiye eklenmiş ve prob sonikatörde 12 dakika soniklenerek homojen bir çözelti oluşturulmuştur. Bu çözelti ilk aşamada oluşturulmuş olan karışıma eklenmiş ve 24 saat boyunca manyetik karıştırıcıda oda sıcaklığında karıştırılmıştır.

Üçüncü aşamada ise 48 saat boyunca manyetik karıştırıcıda karışan 0.8 g PVA 10 ml su çözeltisi 1. ve 2. basamakların karışımı olan dispersiyon fazına eklenmiş ve sonrasında 80 °C'de 24 saat boyunca çalkalamalı su banyosunda 120 rpm karışma hızında karıştırılarak polimerizasyon gerçekleştirilmiştir. Polimerizasyonun ardından sentezlenmiş olan gözenekli poli(HPMA-Cl-co-EDMA) partikülleri 2 defa etanol, 2 defa tetrahidrofuran (THF), 2 defa tekrar etanol ve son kez 2 defa saf su sıralamasıyla yıkanarak çözelti içinde kalmış olan istenmeyen içeriklerin uzaklaştırılması sağlanmıştır. [30]

3.1.1.2. Eş Boyutlu ve Gözenekli poli(HPMA-Cl-co-EDMA) Mikrokürelere Sülfonik Asit Grubunun Bağlanması [30]

İlk olarak 20 mL ağırlıkça %5 'lik NaHSO₃' ün sulu çözeltisi hazırlanmıştır. 1.5 g poli(HPMA-Cl-co-EDMA) mikroküreler hazırlanan bu çözeltide dağıtılarak cam reaktöre alınmıştır. 80°C sıcaklıkta, 120 cpm karıştırma hızında çalkalamalı su banyosunda 24 saat sonunda reaksiyon tamamlanmıştır. Oda sıcaklığında soğutulmaya bırakılan çözelti

ortamından reaksiyona girmeyen NaHSO₃'leri uzaklaştırmak için 3 ya da 4 kez saf su ile yıkama yapılmıştır.

3.1.1.3. Eş Boyutlu ve Gözenekli Monodispers Titanyum Dioksit Mikrokürelerin Sentezi [30]

Titanyum dioksit mikrokürelerin sentezi Hamaloglu tarafından geliştirilen yönteme göre yapılmıştır [30]. Titanyum mikrokürelerin sentezlenmesinin ilk aşaması hidroliz basamağıdır. Bunun için, cam bir beher içerisinde, 0.1 M TiCl₄ çözeltisi (0,66 ml TiCl₄, 59,34 ml distile su) hazırlanmıştır. Ardından bu çözeltiliye 0.4 g sülfonik asit bağlı poli (HPMA-Cl-co-EGDMA) eklenerek oda sıcaklığında 24 saat boyunca manyetik karıştırıcıda karışması sağlanmıştır. Bu süre sonunda ortaya çıkan çözelti 2 kez saf su ile yıkanmıştır.

İkinci basamak kondenzasyon prosesinden oluşmaktadır. İlk olarak 0.3 g setiltrimetilamonyumbromür (CTAB), yüksek sıcaklıkta 55.6 ml saf su içerisinde çözülmüştür. Çözünmenin ardından 4.35 mL NH₃ eklenerek karışım soniklenmiştir. Bu çözeltiliye ilk aşamadan alınan partiküller eklenerek 6 saat boyunca oda sıcaklığında manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Süre sonunda birkaç kez yıkama işlemi yapılmıştır. İstenilen boyutlarda titanium dioksit mikroküreleri elde edebilmek için, hidroliz ve kondenzasyon basamakları tekrarlanmıştır. En son yıkanan partiküller 80°C'ta etüvde kurutulmuş ardından başlangıç materyalinin uzaklaşması için 2°C'lık artışla 450°C'ta 4 saat boyunca kalsinasyon yapılmıştır. [30]

3.1.2 Silika (SiO₂) Mikrokürelerin Sentezi

3.1.2.1 Eş Boyutlu ve Gözenekli Poli(MMA-co-EDMA) Mikrokürelerin Sentezi

Eş boyutlu ve gözenekli silika mikrokürelerinin sentezinde ilk aşama olarak Bölüm 3.1.1.1'de üretim prosedürü verilmiş olan poli(GMA) partiküllerinin sentezi yapılmıştır [37]. İkinci basamak poli(GMA) partiküllerin şişirilmesi aşamasıdır. Bu aşamada 0.125 g SDS'nin, 50 mL saf su içerisinde soniklenerek çözünmesi sağlanmıştır. Daha sonra bu çözeltiliye partiküllerdeki gözenekliliği sağlayacak olan 3.5 mL EB eklenmiştir. Hazırlanan çözelti 12 dakika boyunca soniklenmiştir. Soniklemenin son 4 dakikasında 0.3 g poli(GMA) partikülleri karışıma eklenerek sonikasyon tamamlanır. Daha sonra çözelti oda sıcaklığında 24 saat boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır.

24 saatin sonunda şişirme işleminin ikinci basamağına geçilmiştir. 0.125 g SDS, 50 mL saf suda çözülmek üzere 2 dakika sonikleme yapılmıştır. Diğer bir şişede monomer olarak 2 mL MMA, 0.25 g BPO ve 4 mL EDMA karışımı hazırlanmıştır. Bu karışım daha önce hazırlanmış olan SDS-Saf su çözeltisine eklenerek sonikleme ile 12 dakika boyunca dağıtılmıştır. Hazırlanan bu çözelti birinci şişirme basamağında oluşan çözelti üzerine eklenmiştir. Bu iki çözeltinin karışımı yeniden 24 saat süreyle karıştırılmıştır.

Poli(MMA-co-EDMA) mikrokürelerinin oluşturulması için yapılan sıralı sentezlerin son aşamasında 2 gün boyunca manyetik karıştırıcı da 0.8 g PVA ve 10 mL saf su ile hazırlanan çözelti ikinci şişirme basamağında hazırlanmış olan çözeltiliye eklenerek 24 saat 80°C'ta çalkalama su banyosunda kalması sağlanmıştır. Polimerizasyon tamamlandıktan sonra partiküllerin yıkama işlemi sırasıyla etanol, THF ve etanol ile 2'şer defa yapılır. Yıkama sonrasında mikroskopla partiküllerin eş boyutluluğu hakkında kontrol yapılır. Eğer eş boyutlu bir dağılım elde edilmemiş ise büyük partikül için düşük santrifüj hızlarında, küçük partikül ayrımı için yüksek santrifüj hızlarında yeniden yıkanmıştır.[38]

3.1.2.2. Eş Boyutlu ve Gözenekli Silika (SiO₂) Mikrokürelerin Sentezi [37]

Eş boyutlu ve gözenekli silika partiküllerinin sentezlenmesinde dağıtıcı ortam olarak 50 mL isopropanol ve 5 mL saf su soniklenmiştir. Bu ortama sırasıyla 0.25 g TBAI ve 0.4 g poli(MMA-co-EDMA) mikroküreleri eklenmiştir. Her ekleme işlemi sonunda sonikleme yapılmıştır. Bunun ardından hacimce %25 TEOS içeren 5 mL TEOS-Iso-PrOH çözeltisi damla damla karıştırma eşliğinde bu çözeltiliye eklenmiştir. Daha sonra bu çözelti 24 saat 30°C sıcaklıkta manyetik karıştırıcılı su banyosunda tutulmuştur. Bu sürenin sonunda sentezlenen partiküller sırasıyla isopropanol ve saf su ile 2'şer kez yıkanmıştır. Partiküller 2°C'lık artışla 450°C'ta 6 saat kalsine edilmiştir [38].

3.1.3. Eş Boyutlu ve Gözenekli Seryum Dioksit (CeO₂) Mikrokürelerin Sentezi

Eş boyutlu ve gözenekli CeO₂ partiküllerinin sentezlenmesinde polimer olarak poli(MMA-co-EDMA) mikroküreleri kullanılmıştır. Dağıtıcı ortam olarak 15 mL etanol ve 14 mL saf su bir beher içerisinde karıştırılmıştır. 0.1 g poli(MMA-co-EDMA) mikroküreler dağıtıcı ortama eklenip yaklaşık 2 dakika beklenerek ortamda çözünmesi sağlanmıştır. Daha sonra bu çözeltiliye 0.3 g seryumnitrathekhahidrat (Ce(NO₃)₃·6H₂O) ilave edilerek 2 saat boyunca

manyetik karıştırıcıda çözeltinin karışması sağlanmıştır. Bu sürenin sonunda 0.4 g HMT, 1 mL saf su içinde soniklenmiş, bu çözelti 2 saat karışmış olan çözeltiye eklenmiştir. Ekleme işleminden sonra karışım 6 saat boyunca 75°C sıcaklıkta manyetik karıştırıcılı yağ banyosunda bekletilmiştir. Bu işlemin ardından çözelti için yıkama aşamasına geçilmiş; 2 defa etanol, 2 defa su ve bir kez de CTAB ile etkileştirilmiştir. Partiküller 500°C sıcaklıkta 2 saat kalsine edilmiş ve bu sürenin ardından soğuyan partiküller alınarak sentez tamamlanmıştır.

3.1.4. CeO₂@TiO₂ Mikrokürelerin Sentezi

Çöktürme işleminde kullanılan dağıtıcı ortam 15 mL etanolün ve 14 mL saf suyun bir beher içerisinde karıştırılmasıyla hazırlanmıştır. Daha sonra 0.15 g Ce(NO₃)₃·6H₂O ortama koyularak sonikleme ile çözünmesi sağlanmıştır. Ardından bu çözeltiye 0.2 g TiO₂ eklenmiştir. Ekleme işleminin ardından yeniden sonikleme yapılmış ve karışımın 2 saat manyetik karıştırıcı ile oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Karışma zamanının sonunda 0.4 g heksametilentetramin (HMT) çözeltiye eklenerek 6 saat boyunca 75°C'ta manyetik karıştırıcılı yağ banyosunda tutulmuştur. Bu sürenin sonunda 3 kez saf su ile yıkanan mikroküreler 450°C'ta 4 saat kalsine edilmiştir.

3.1.5. TiO₂@SiO₂ Mikrokürelerin Sentezi

Bu çöktürme işlemi hidroliz ve kondenzasyon basamaklarından oluşmaktadır. Hidroliz basamağında, dağıtıcı ortam olarak 15 mL saf su kullanılmıştır. 0.15 mL TiCl₄ dağıtıcı ortama eklenmiş ve karışım soniklenmiştir. Ardından çözeltiye 0.1 g SiO₂ eklenmiş ve tekrar sonikleme yapılmıştır. Elde edilen çözelti 24 saat manyetik karıştırıcıda oda sıcaklığında karıştırılmıştır. 24 saatin ardından partiküller, 0.075 g CTAB, 15 mL saf su ve 1.1 mL amonyum hidroksit (NH₄OH) karıştırılarak hazırlanan çözeltiye eklenmiş ve 6 saat daha manyetik karıştırıcıda karıştırma işlemine devam edilmiştir. Karıştırmanın ardından 4-5 kez saf su ile yıkama yapılmıştır. Yıkamanın ardından partiküller kurutulmuş ve 450°C'ta 4 saat kalsinasyon işlemine tabii tutulmuştur.

3.1.6. CeO₂@SiO₂ Mikrokürelerin Sentezi

Çöktürme işleminde kullanılan dağıtıcı ortam 15 mL etanolün ve 14 mL saf suyun bir beher içerisinde karıştırılmasıyla hazırlanmıştır. Daha sonra 0.15 g Ce(NO₃)₃·6H₂O ortama koyularak sonikleme ile çözünmesi sağlandıktan sonra bu çözeltiye 0.2 g SiO₂ eklenmiştir. Ekleme

işleminin ardından yeniden soniklenmiş ve karışımın 2 saat manyetik karıştırıcı ile oda sıcaklığında karışması sağlanmıştır. Karışma zamanının sonunda 0.4 g heksametilentetramin (HMT) çözeltiye eklenerek 6 saat boyunca 75°C'ta manyetik karıştırıcıyla yağ banyosunda kalması sağlanmıştır. Bu sürenin sonunda 3 kez saf su ile yıkanan partiküller 500°C'ta 2 saat kalsinasyon işlemine tabii tutulmuştur.

3.2. BDGH Kurulumu

BDGH kurulumu Kocaman tarafından geliştirilen yöntemle yapılmıştır [60]. BDGH'ların hazırlanması elektrot görevi gören iki farklı cam üzerinden yürümektedir. Flor katkılanmış kalayoksit (FTO) cam ve indiyum katkılanmış kalayoksit (ITO) cam güneş hücrelerinin genelde kullanılan temel malzemeleridir. Katkılanmaktan kasıt bu camların üzerine ince bir film şeklinde yarı-iletken oksitlerin yayılmasıdır. Flor katkılanmış kalay oksit camlar yüksek sıcaklıklara olan dirençleri sebebiyle uygulamalarda daha fazla tercih sebebi olmaktadır. Deneyler sırasında 2 cm x 2 cm ebatlarında iletken camlar kullanılmıştır. Üç aşamalı olan boya duyarlı güneş hücrelerinin hazırlanması çalışan elektrodun ve karşı elektrotun hazırlanmasının ardından bunların montajlanmasından oluşmaktadır [60]. İlk bölümde çalışan elektrotun hazırlanması vardır. Son olarak montajlanma ile elektrolitin hücre içine enjekte edilmesi bulunmaktadır. [60]

3.2.1. Çalışan Elektrotun Hazırlanması

Çalışan elektrotun hazırlanmasındaki birinci aşama ön yıkama veya temizleme bölümüdür. İlk olarak deterjan yardımıyla FTO camlar bir beher içinde çalkalanarak kaba temizleme yapılır. Bunun ardından, camlar saf su dolu beherin içine konarak 30 dakikalık ultrasonikasyon işlemine tabii tutulur. Yıkamanın son aşamasında camlar etanol ile yıkanarak etüve konulur ve 80°C' de 20 dakika boyunca kurutulur. Camın iletken yüzeyi üzerine sürülecek olan malzemelerin cama verimli bir şekilde yapışabilmesi için, camlar 50 mM konsantrasyona sahip titanyum klorür (TiCl₄) çözeltisinde 80°C'de 60 dakika boyunca bekletilmiştir. Camlar kuruduktan sonra, yarı-iletken olarak kullanılan malzemeler uygulanarak, bunların katman şeklinde cam üzerinde oluşması sağlanır.

Yarı-iletken olarak kullanılan partiküller; 20nm boyutlu TiO₂ nanopartikülü, ortalama 5 µm boyutunda TiO₂ mikroküreler, ortalama 5 µm boyutunda CeO₂ mikroküreler, ortalama 5 µm

boyutunda SiO₂ mikroküreler, ağırlıkça (Çözelti içerisindeki katkılanan oksit/Çözelti içerisindeki mikroküre) (w/w) %60 oranında CeO₂ katkılanmış ortalama 5 µm boyutunda TiO₂ mikroküreler, ağırlıkça %40 (w/w) oranında CeO₂ katkılanmış ortalama 5 µm boyutunda TiO₂ mikroküreler, ağırlıkça %27 (w/w) oranında CeO₂ katkılanmış ortalama 5 µm boyutunda TiO₂ mikroküreler, ağırlıkça %60 (w/w) oranında CeO₂ katkılanmış ortalama 5 µm boyutunda SiO₂ mikroküreler, ağırlıkça %40 (w/w) oranında CeO₂ katkılanmış ortalama 5 µm boyutunda SiO₂ mikroküreler, ağırlıkça %27 (w/w) oranında CeO₂ katkılanmış ortalama 5 µm boyutunda SiO₂ mikroküreler, ağırlıkça %40 (w/w) oranında bir kez TiO₂ katkılanmış ortalama 5 µm boyutunda SiO₂ mikroküreler, ağırlıkça %40 (w/w) oranında iki kez TiO₂ katkılanmış ortalama 5 µm boyutunda SiO₂ mikroküreler, olarak toplam 11 adet malzeme camların üzerine sürülmüştür. Malzemelerin camlar üzerinde ince bir film şeklinde durabilmesi için camların orta bölümünde en fazla 1 cm² değerinde bir alan boş bırakılacak şekilde kalan alana bant yapıştırılmıştır. Camların üzerine yapıştırılan bant mümkün olduğunca ince ve üst kısımları pürüzlü olarak seçilmiştir.

İnce tabaka oluşturulmasının ardından dakikada 5 °C' lik artışla 450 °C' ye kadar camlar ısıtılmış ve bu sıcaklıkta 10 dakika bekletilerek fırınlama işlemine tabii tutulmuştur.

Fırınlama işlemi sonrasında, hazırlanan 0.5 mM konsantrasyona sahip rutenyum (Di-tetrabutylammoniumcis-bis(isothiocyanato)bis(2,2'-bipyridyl-4,4'dicarboxylato) ruthenium(II))-asetonitril çözeltisi içerisinde herbir hücre 1 saat bekletilmiştir. Bu şekilde yarı-iletken olarak sürülen tabakanın boyayı adsorplaması ve üstünü kaplamasıyla bu bölgenin boyanması sağlanmıştır. Boyamanın ardından hazır durumdaki çalışan elektrot etanol ile bir kez daha yıkanarak üzerinde kalan safsızlıkların uzaklaştırılması sağlanmıştır.

3.2.2. Karşı Elektrotun Hazırlanması

BDGH'ların kurulmunun ikinci bölümünde karşı elektrotun hazırlanması vardır [60]. Karşı elektrotlarda güneş hücresinin içerisine elektrolitin doldurulmasını sağlayan bir küçük delik açılmıştır. Karşı elektrot olarak flor katkılı kalay oksit camlar kullanılmıştır. Delikli camların hazırlanmasındaki ilk basamak çalışan elektrotta olduğu gibi temizleme aşamasıdır. Çalışan elektrotta yapılan temizlik işlemi aynı şekilde karşı elektrot için kullanılan camlara da yapılmıştır.

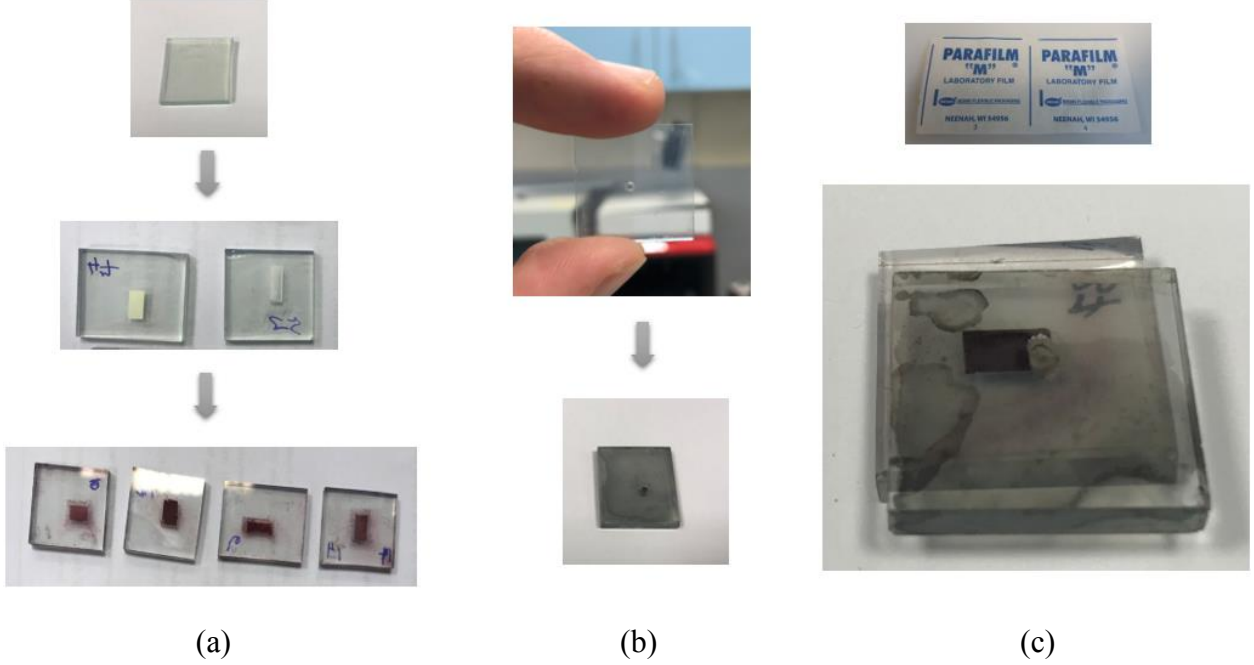
Temizleme basamağının arkasından camların platin kaplanması sağlanmaktadır. 40 mM konsantrasyona sahip heksakloroplatinik asit çözeltisi bir fırça yardımıyla camların üzerine sürülerek dakikada 5 °C' lik artışla 450 °C' ye kadar camlar ısıtılmış ve bu sıcaklıkta 10 dakika bekletilerek kurutulmuştur, böylece asitin uzaklaştırılması sağlanmıştır. Heksakloroplatinik asit çözeltisinin hazırlanmasında 30Mm'lık Heksakloroplatinik asit ve saf su kullanılmıştır. Karşı elektrot bu şekilde birleştirme işlemine hazır hale gelmiştir.

3.2.3. Elektrotların Birbirine Montajlanması

Çalışan ve karşı elektrotun birbirine montajlanmasını sağlamak için, çalışan elektrotun orta kısmında olan boyanmış ince tabakanın bulunduğu alan dışındaki yerlere *Parafilm* malzemenin kalıbı kesilerek yapıştırılmıştır. *Parafilm* malzeme yapıştırılmış çalışan elektrot, 80°C sıcaklıktaki ısıtma ocağının üzerine yerleştirilip karşı elektrot üzerine koyularak tahta bir maşa ile bastırılmış ve birbirlerine sıkı bir şekilde monte edilmesi sağlanmıştır. Bu aşamada dikkat edilen unsur ise karşı elektrotta bulunan deliğin çalışan elektrotta bulunan ince tabakaya mümkün olduğunca yakın bir şekilde konumlandırılmasıdır.

Redoks tepkimelerinin oluşmasını sağlayan elektrolit için; 0.5 M LiI, 0.05 M I₂, 20 mL valeronitril ve 20 ml asetonitril kompozisyonundan hazırlanan tri-iyodür/iyodür çözeltisi kullanılmıştır [60]. Elektrolit, karşı elektrotun üstünde özel bir şekilde konumlandırılmış delikten bir şırınga yardımı ile hücre içerisine doldurulmuştur. Doldurma esnasında hücre içerisindeki havanın boşaltılması ve elektrolitin kolay bir şekilde içeriye iletilebilmesi için vakumlu ortamda işlem gerçekleştirilmiştir.

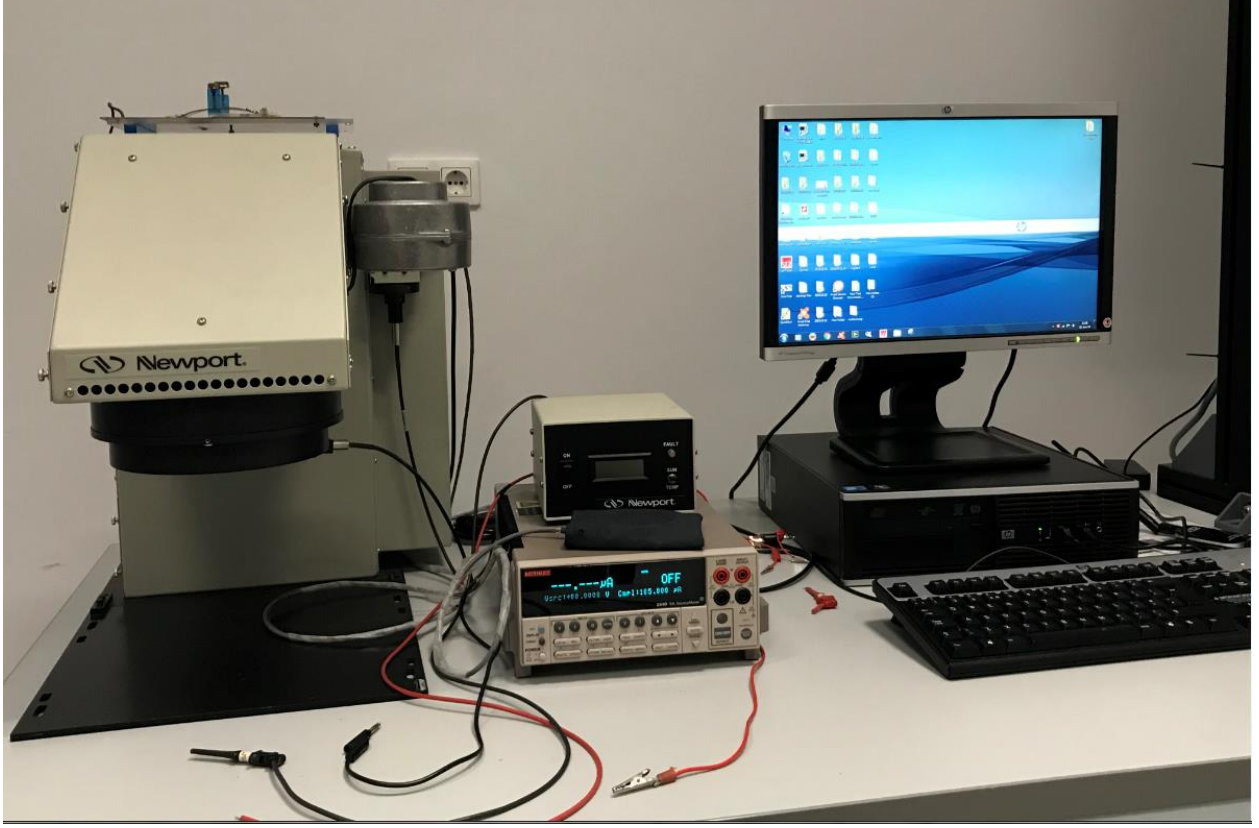
BDGH'ların hazırlanmasındaki en son aşamada hücrenin içerisindeki elektrolitin daha sonraki testlerde delikten dökülmemesi ve çalışmasını negatif etkileyecek toz gibi parçacıkların içine girmesinin engellenmesi için deliğin üzerine küçük silikon bir parça yapıştırılmıştır. Şekil 3.1'de güneş hücrelerinin kurulumuna ait fotoğraflar verilmiştir.



Şekil 3.1 (a) Çalışan elektrotun kurulumu, **(b)** Karşı elektrotun kurulması, **(c)** Montajlanmış güneş hücresi

3.3. BDGH'ların Performans Ölçümleri

Partikül sentezi ve güneş hücrelerinin kurulumunun yapılmasının ardından hücrelerin güneş ışığı altındaki verimlerinin ölçümleri Orta Doğu Teknik Üniversitesi Güneş Enerjisi Araştırma ve Uygulama Merkezinde (GÜNAM) yapılmıştır. GÜNAM'da bulunan Newport 91192 markalı 300 W değerinde güç üreten güneş simülatörü AM 1.5 standardındaki güneş spektrumunu sağlamaktadır. Bu cihaz ile bir anlamda yeryüzüne düşen güneş ışığını taklit ederek, aynı koşulların oluşturulabilmesini sağlamaktadır. Şekil 3.2'de GÜNAM'daki deneylerde kullanılan güneş simülatör donanımlarının fotoğrafı verilmiştir.



Şekil 3.2. Güneş simülatorü ve ölçüm aletleri

Bunun yanında BDGH’larda dolaşan akımı ve sistemdeki gerilimi belirleyebilmek için gene bu araştırma ve uygulama laboratuvarında bulunan Keithley 2440 markalı kaynak ölçer cihazı kullanılmıştır. Boya duyarlı güneş hücrelerinin karakterizasyonu yapılarak hücrelerin verimlerinin görülmesi akım-voltaj (I-V) eğrileri kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Kaynak ölçer cihazı hem ampermetre hem de voltmetre gibi davranabilmektedir. İçerisindeki reosta elemanı ile de direncin devamlı değişimini sağlayarak akım ve gerilim değerlerinin ölçümünü yapar ve akım-voltaj grafiğini verir. Verim ölçümü esnasında cihazın dijital ekranından anlık akım ve voltaj değerleri görülebilmektedir.

Ölçüm işlemlerinin ilk aşamasında güneş simülatorü açılmış ve bir süre AM 1.5 spektrumdaki ışığa ulaşabilmesi için beklenmiştir. Bu değere ulaşıldıktan sonra güneş hücrelerinin negatif davranan karşı elektrotu ile kaynak ölçerin artı ucu bağlanmış, kaynak ölçerin eksi ucu ile de pozitif davranıştaki çalışan elektrot bağlanmıştır. Bu şekilde akımın dolaşabileceği bir devre

oluşturulmuştur. Bunun ardından çalışan elektrotun üstündeki yarı-iletken tabakanın alanının, sistemin ve ortamın sıcaklığının cihazdaki yazılıma girişi yapılmıştır. Hücreler güneş simülatörünün altına koyularak üstlerine ışığın düşmesi sağlanmıştır. Herbir hücre için yaklaşık 10 saniye cihazın ölçümleri bitirmesi beklenmiştir.

4. SONUÇLAR

Tez kapsamında BDGH'ların verimleri üzerine araştırma yapılmıştır. Yükün transferini sağlayan çalışan elektrotun önemli bir parçası olan yarı-iletken tabaka olarak farklı malzemeler kullanılıp boya duyarlı güneş hücrelerinin verimini etkileyen diğer faktörler sabit tutulmuştur. Bu bağlamda çalışmanın sonuçları iki aşamada incelenmiştir. İlk olarak, yarı-iletken olarak kullanılan partiküllerin karakterizasyonu, ikinci aşamada bu partiküllerin kullanımıyla boya duyarlı güneş hücrelerine ait verim performanslarının sonuçları yer almaktadır.

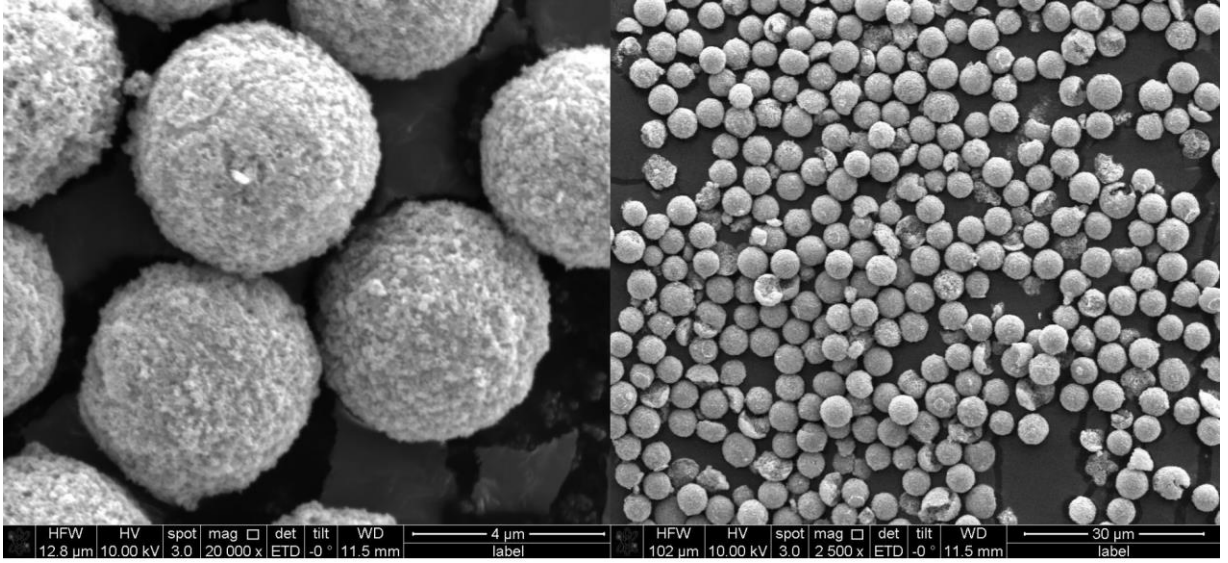
4.1. BDGH'larda Kullanılan Partiküllerin Karakterizasyonu

Çalışmanın bu kısmında hücrelerin yapımında kullanılan partiküllerin SEM fotoğraflarına ve XRD analiz sonuçlarına yer verilmiştir. SEM fotoğraflarından partiküllerin boy ve morfolojik özellikler yönünden karakterizasyonu yapılmıştır. XRD grafiklerinden ise sentezlenen partiküllerin istenen kompozisyonda olup olmadığı belirlenmiştir.

4.1.1. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Sonuçları

4.1.1.1. TiO₂ ve CeO₂ Katkılanmış TiO₂ Mikrokürelere Ait SEM Görüntüleri

Poli(HPMA-Cl-co-EDMA) mikrokürelere kullanılarak sol-jel kalıplama yöntemiyle sentezlenen eş boyutlu ve gözenekli TiO₂ mikrokürelere boyut dağılımı ve yüzey morfolojisini gösteren SEM fotoğrafları Şekil 4.1'de verilmiştir. 20000X ve 2500X büyütmedeki çekimlerden partikül yüzeyinin gözenekli yapıya sahip olduğu ve morfolojik açıdan küreselliğin yakalandığı görülmektedir.

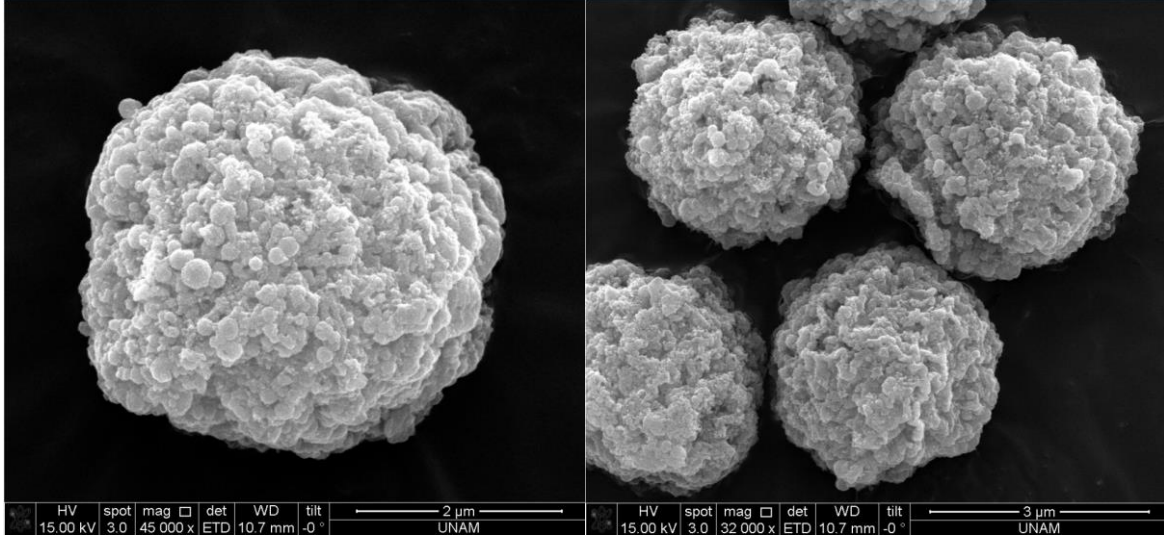


(a)

(b)

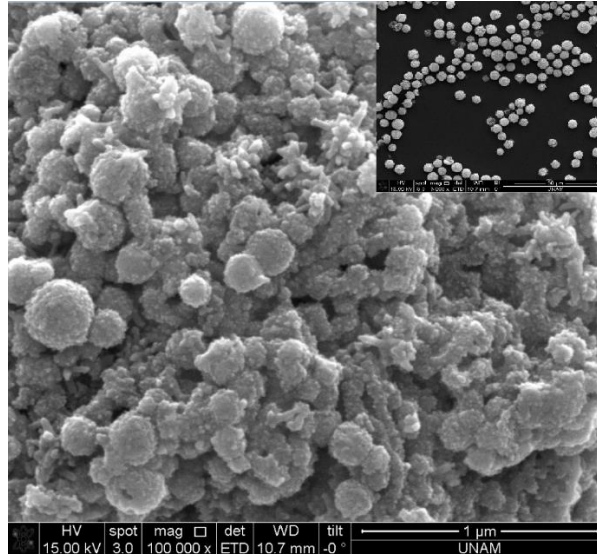
Şekil 4.1. Tez kapsamında sentezlenen TiO₂ mikrokürelerinin SEM fotoğrafları Büyütme: **(a)** 20000X **(b)** 2500X

Şekil 4.2'de ağırlıkça % 27 (w/w) oranında CeO₂ katkılanmış eş boyutlu ve gözenekli TiO₂ mikrokürelerin SEM fotoğrafları verilmiştir. Buradan CeO₂ katkılanmış TiO₂ mikrokürelerin yüzeylerinin de gözenekli olduğu görülmektedir. CeO₂ katkılanmasıyla, yüzeydeki agregat boyutunda bariz bir artış dikkati çekmektedir.



(a)

(b)

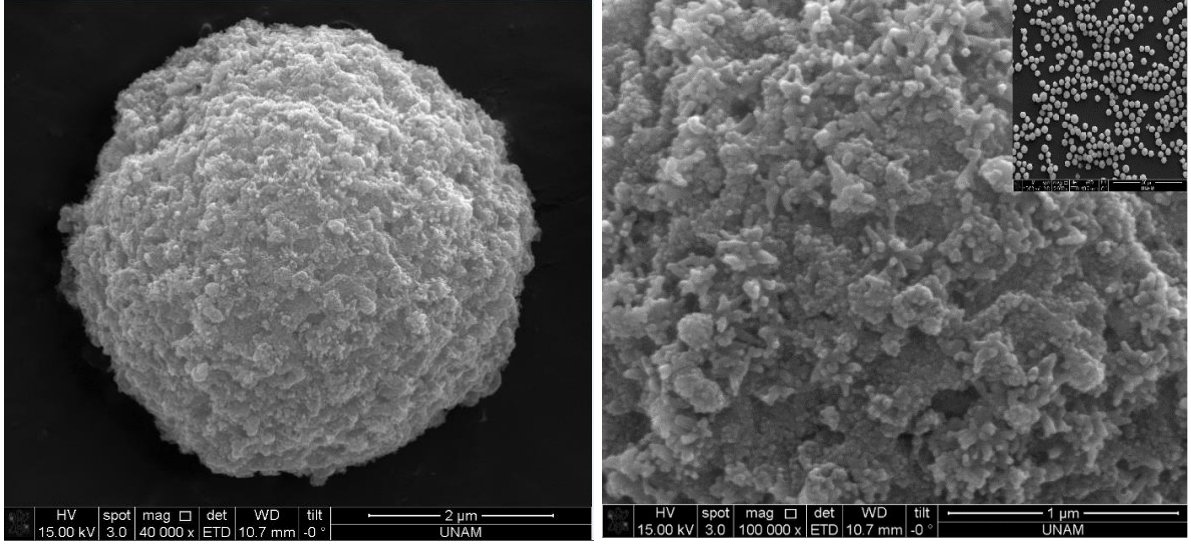


(c)

Şekil 4.2. Ağırlıkça %27 (w/w) oranında CeO₂ katkılanmış TiO₂ mikrokürelerinin SEM fotoğrafları Büyütme: **(a)** 45000X **(b)** 32000X **(c)** Büyük fotoğraf: 100000X, Küçük fotoğraf: 3000X

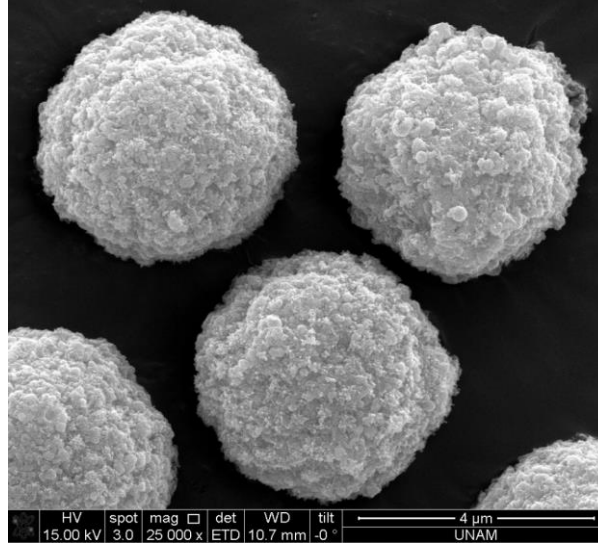
Şekil 4.3'te ağırlıkça %40 (w/w) oranında CeO₂ katkılanmış TiO₂ mikrokürelerin SEM fotoğrafları verilmiştir. Ağırlıkça % 27 (w/w) oranında CeO₂ katkılanmış TiO₂ mikrokürelerin SEM fotoğrafları ile karşılaştırıldığında , ağırlıkça % 40 (w/w) oranında CeO₂ katkılanmış

TiO₂ mikrokürelerin daha iyi bir küresel forma sahip olduğu görülmektedir. Mikrokürelerin yüzey morfolojisinin TiO₂ mikrokürelerin yüzey morfolojisinden farklı olması, kompozit yapının da başarılı bir şekilde sentezlendiğini desteklemektedir.



(a)

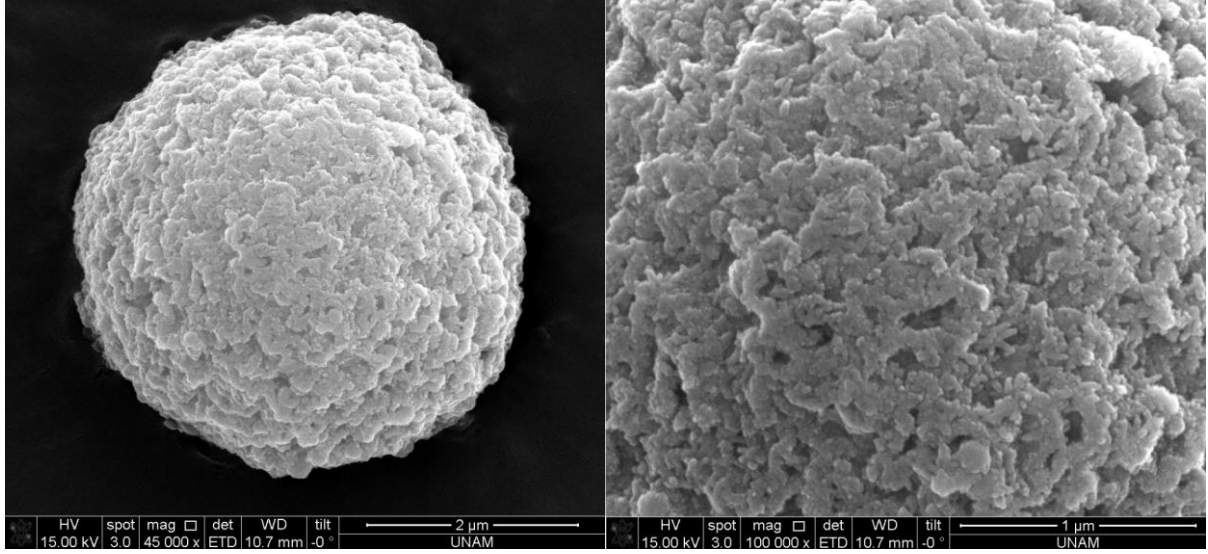
(b)



(c)

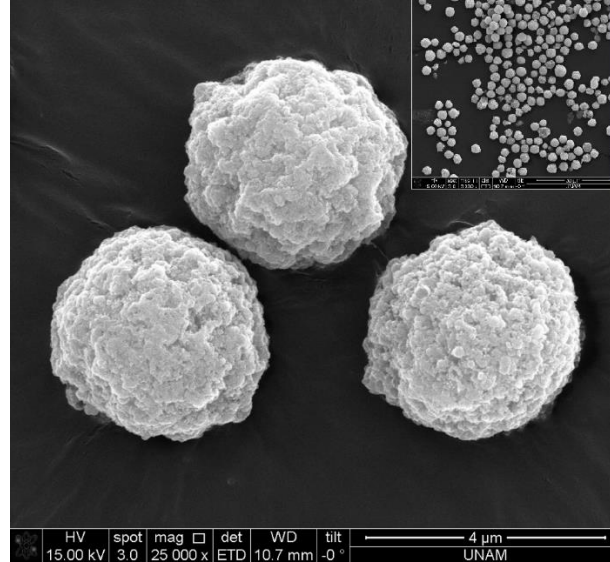
Şekil 4.3. Ağırlıkça %40 (w/w) oranında CeO₂ katkılanmış TiO₂ mikrokürelerin SEM fotoğrafları Büyütme: (a) 40000X (b) Büyük fotoğraf: 100000X, Küçük fotoğraf: 2000X, (c) 25000X

Şekil 4.4'te ağırlıkça %60 (w/w) oranında CeO₂ katkılanmış TiO₂ mikrokürelerin SEM fotoğrafları verilmiştir. Şekil 4.4 (b)'deki fotoğrafta, daha fazla CeO₂ katkılanması ile elde edilen mikrokürelerin yüzeyinde gözenekliliğin azaldığı dikkati çekmektedir.



(a)

(b)



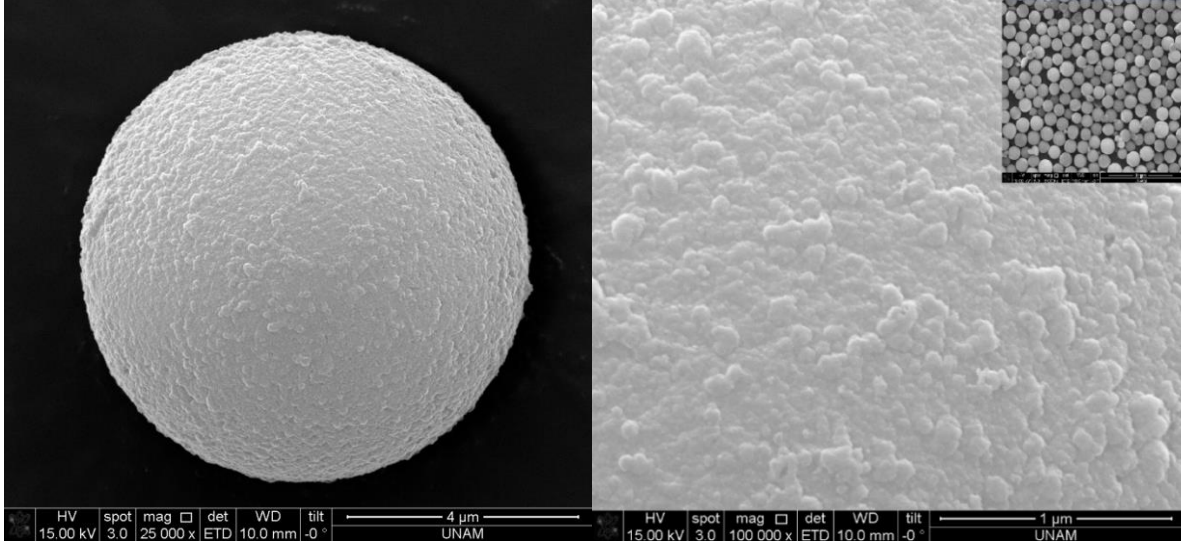
(c)

Şekil 4.4. Ağırlıkça %60 (w/w) oranında CeO₂ katkılanmış TiO₂ mikrokürelerin SEM fotoğrafları Büyütme: (a) 45000X (b) 100000X (c) Büyük fotoğraf: 25000X, Küçük fotoğraf:

3000X

4.1.1.2. CeO₂ Katkılanmış SiO₂ Mikrokürelere Ait SEM Görüntüleri

Şekil 4.5'te ağırlıkça %27 (w/w) oranında CeO₂ katkılanmış SiO₂ mikrokürelere ait SEM fotoğrafları verilmiştir. Eşboyutlu ve gözenekli SiO₂ mikrokürelere ait yüzeydeki pürüzlülük çok düşüktür. Şekil 4.5 (b)'de görüleceği üzere, CeO₂ ile katkılanan SiO₂ mikrokürelere ait yüzeyleri daha pürüzlüdür. Yüzey morfolojisindeki bu değişiklik de CeO₂ partiküllerinin gözenekli SiO₂ yüzeyine adsorplandığını göstermektedir. SEM fotoğraflarından da görüleceği üzere partiküller eş boyutlu olacak şekilde sentezlenmiştir.



(a)

(b)

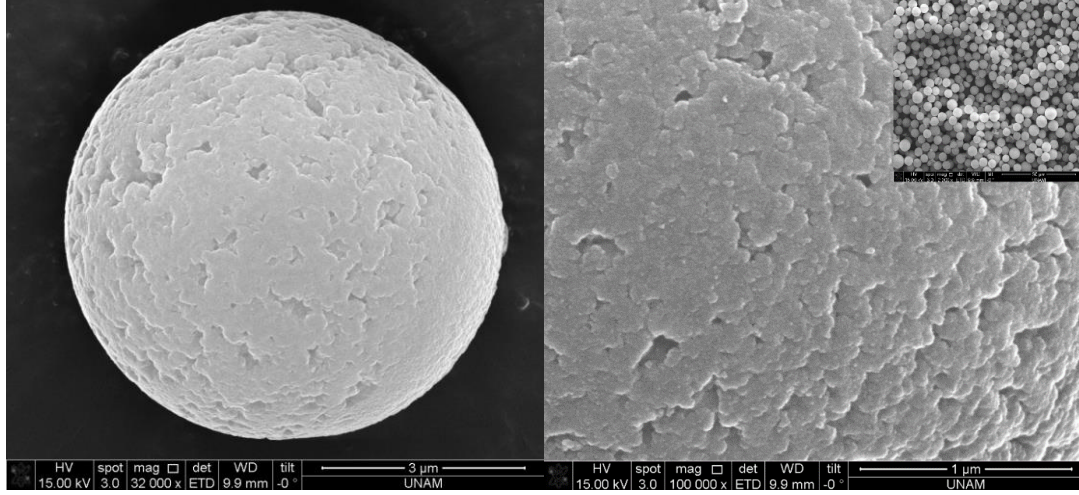


(c)

Şekil 4.5. Ağırlıkça %27 (w/w) oranında CeO₂ katkılanmış SiO₂ mikrokürelerin SEM fotoğrafları Büyütme: **(a)** 25000X **(b)** Büyük fotoğraf: 100000X, Küçük fotoğraf: 2000X, **(c)** 18000X

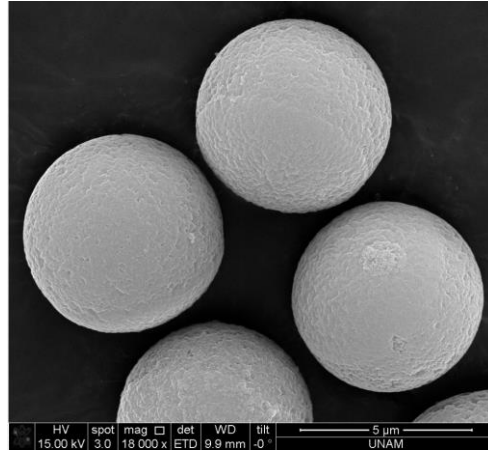
Şekil 4.6'da ağırlıkça %40 (w/w) oranında CeO₂ katkılanmış SiO₂ mikrokürelerin SEM fotoğrafları verilmiştir. Ağırlıkça %40 (w/w) oranında CeO₂ katkılanmış SiO₂ mikrokürelerinin Şekil 4.6 (b)'deki fotoğrafından görüldüğü üzere yüzeydeki pürüzlülük

artmış ve kompozit daha girintili-çıkıntılı bir görünüm kazanmıştır. Daha fazla CeO_2 'nin partikül gözeneklerine adsorplandığının bir göstergesi olan bu görünüm SiO_2 'nin bu katkılanma miktarına olumlu cevap verebildiğini göstermektedir.



(a)

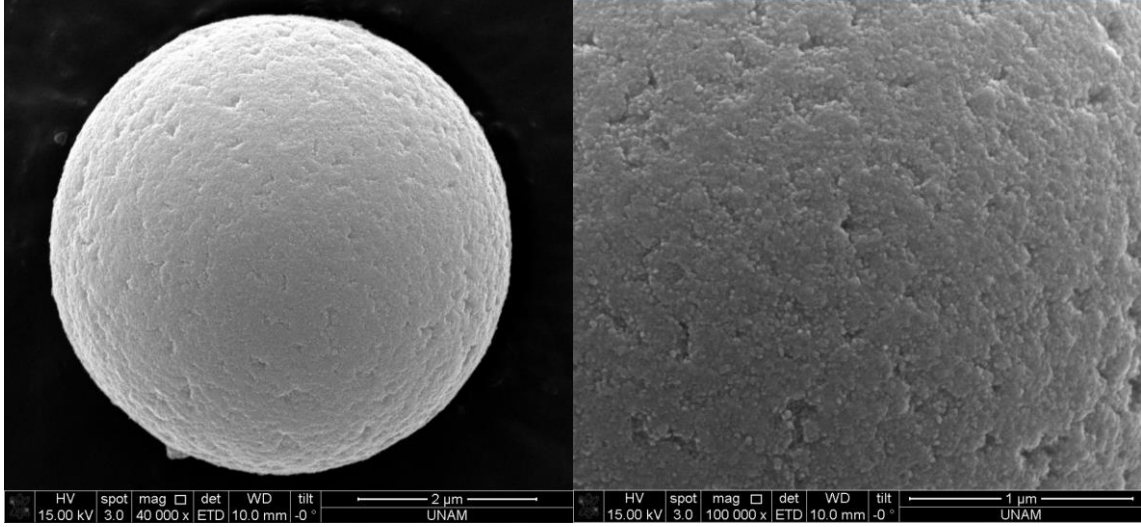
(b)



(c)

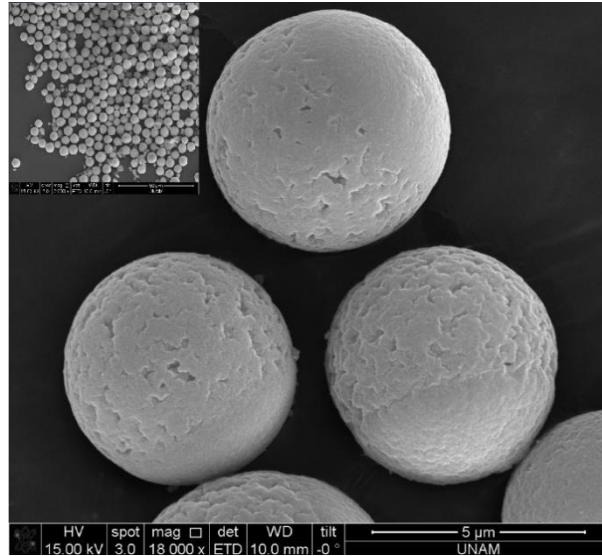
Şekil 4.6. Ağırlıkça %40 (w/w) oranında CeO_2 katkılanmış SiO_2 mikrokürelerin SEM fotoğrafları Büyütme: (a) 32000X (b) Büyük fotoğraf: 100000X, Küçük fotoğraf: 2000X, (c) 18000X

Şekil 4.7'de ağırlıkça % 60 (w/w) oranında CeO₂ katkılanmış SiO₂ mikrokürelerin SEM fotoğrafları verilmiştir. Ağırlıkça % 60 oranında CeO₂ katkılanmış SiO₂ mikrokürelerinin Şekil 4.7 (b)'de verilen yüzey görüntüsünün, ağırlıkça %27 (w/w) oranında CeO₂ katkılanmış SiO₂ mikrokürelerin yüzeyinin görünümüne yakın olması, ağırlıkça % 27 (w/w) oranında CeO₂ katkılanmasının tam bir yüzey kaplaması için yeterli olduğunu göstermektedir.



(a)

(b)



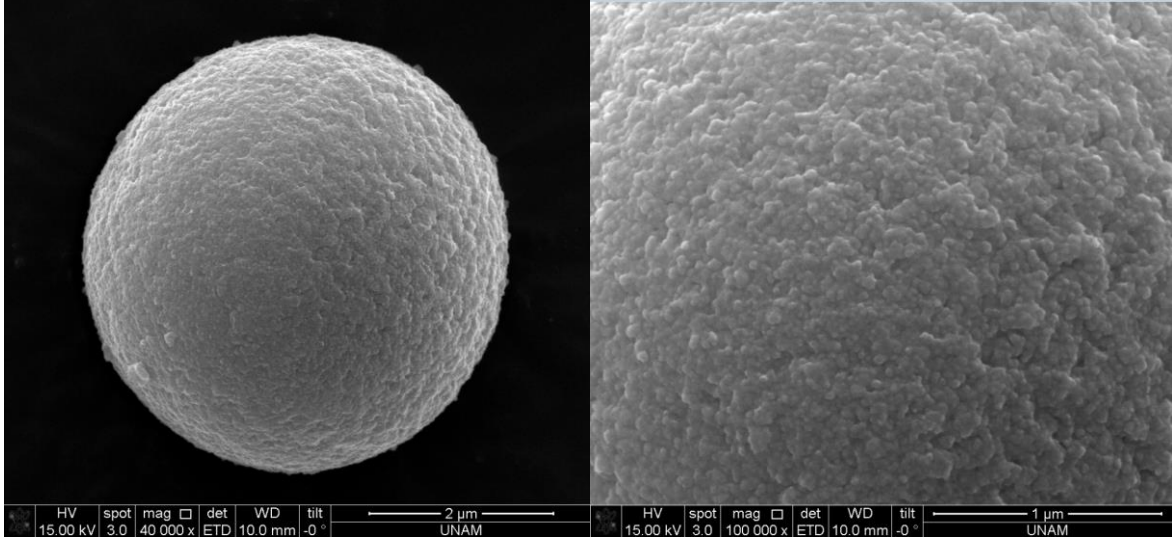
(c)

Şekil 4.7. Ağırlıkça %60 (w/w) oranında CeO₂ katkılanmış SiO₂ mikrokürelerin SEM fotoğrafları Büyütme: (a) 40000X (b) 100000X (c) Büyük fotoğraf: 18000X, Küçük fotoğraf:

2000X

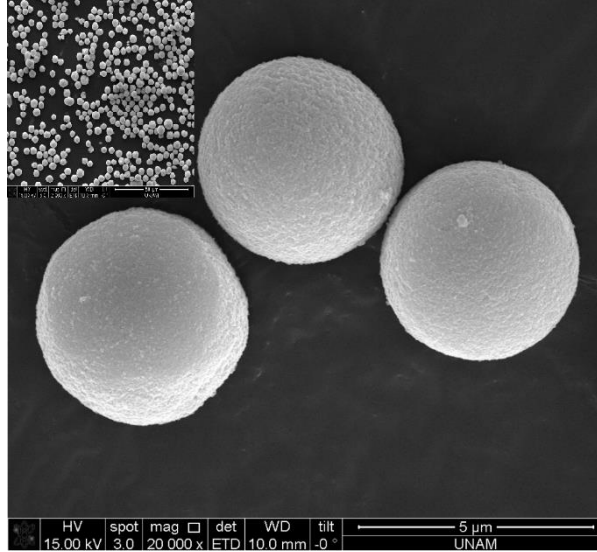
4.1.1.3. CeO₂ Mikrokürelere Ait SEM Görüntüleri

Şekil 4.8’de sentezlenen eş boyutlu ve gözenekli CeO₂ mikrokürelere ait SEM fotoğrafları verilmiştir. Şekil 4.8 (c)’ye bakıldığında, CeO₂ mikrokürelere ait hedeflenen şekilde boy dağılımlarının düşük olduğu ve gözenekli bir yapıda olduğu görülmektedir.



(a)

(b)

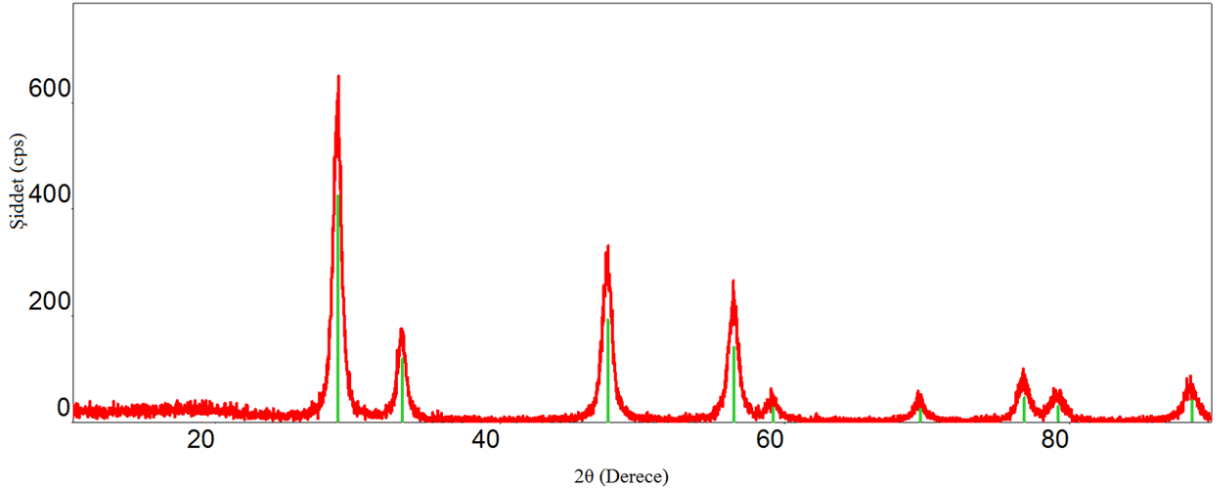


(c)

Şekil 4.8. Eş boyutlu ve gözenekli CeO₂ mikrokürelere ait SEM fotoğrafları Büyütme: (a) 40000X (b) 100000X (c) Büyük fotoğraf: 20000X, Küçük fotoğraf: 2000X

4.1.2. X-Işını Kırınımı Testi Sonuçları

Eş boyutlu ve gözenekli CeO₂ mikroküreler, ağırlıkça %40 (w/w) oranında CeO₂ katkılanmış TiO₂ mikroküreler, ağırlıkça %40 (w/w) oranında CeO₂ katkılanmış SiO₂ mikroküreler ve ağırlıkça %40 (w/w) oranında bir kez TiO₂ katkılanmış SiO₂ mikroküreler için X-Işını kırınım testi yapılmıştır. Testler 2θ değerinin 0° ve 90° aralığı seçilerek yapılmıştır. Şekil 4.9'da CeO₂ mikrokürelere ait XRD grafiği verilmiştir. Faz olarak seryanit, seryum (IV) oksit (CeO₂) düzlemlerinin 9 pikle ortaya çıktığı görülmektedir. En şiddetli pikin 28.558° olduğu gözlemlenmektedir. Fazın net bir şekilde kendini göstermesi ve düşük şiddetlerdeki piklerin de grafikte net bir şekilde gözlemlenmesi partikül sentezinin doğruluğunu göstermektedir.

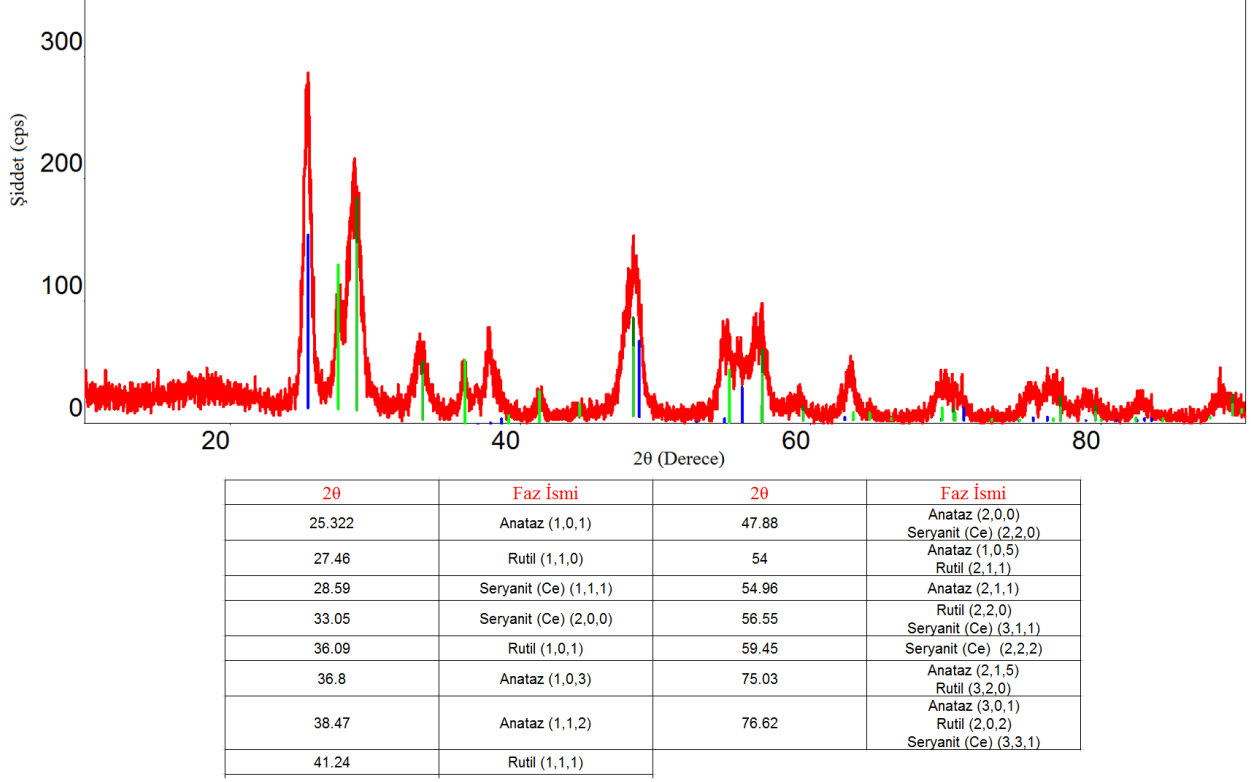


2θ	Faz İsmi	2θ	Faz İsmi
28.558	Seryanit (Ce) (1,1,1)	69.32	Seryanit (Ce) (4,0,0)
33.05	Seryanit (Ce) (2,0,0)	76.74	Seryanit (Ce) (3,3,1)
47.52	Seryanit (Ce) (2,2,0)	79.07	Seryanit (Ce) (4,2,0)
56.39	Seryanit (Ce) (3,1,1)	88.28	Seryanit (Ce) (4,2,2)
59.3	Seryanit (Ce) (2,2,2)		

Şekil 4.9. CeO₂ mikrokürelerin XRD grafiği

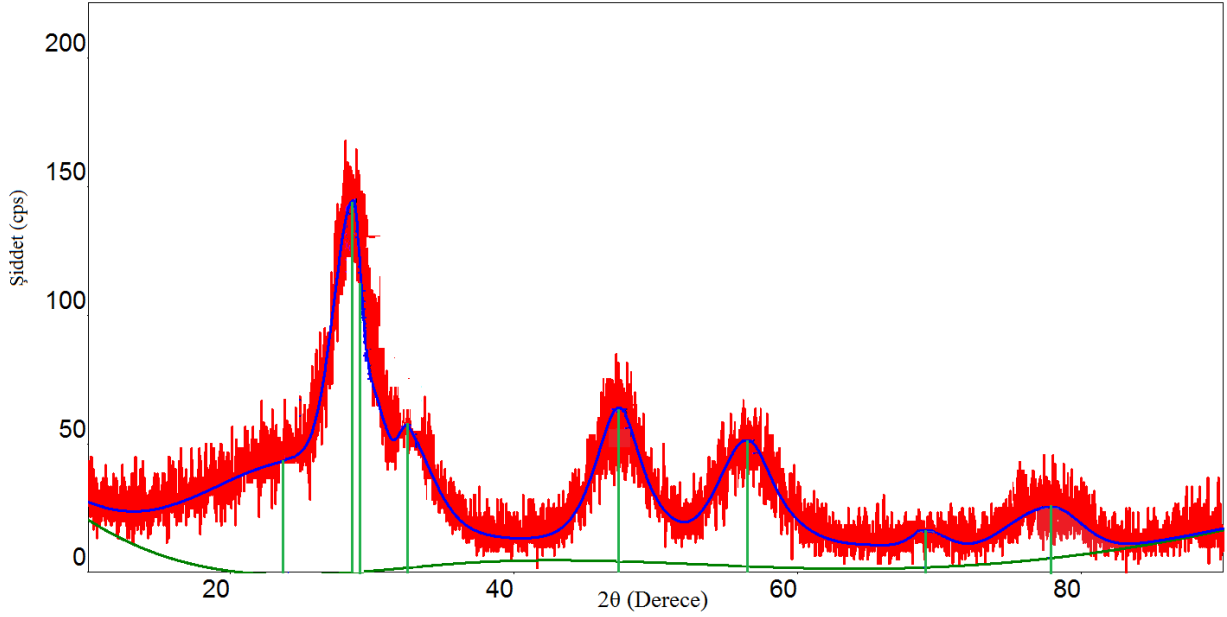
Şekil 4.10'da ağırlıkça %40 (w/w) oranında CeO₂ katkılanmış TiO₂ mikrokürelere ait XRD grafiği verilmiştir. TiO₂ sentezinde beklenen anataz ve rutil fazlarının birçok pikte kendini gösterdiği görülmektedir. Katkılanmış olan Ce elementine ait izler ise CeO₂'de olduğu gibi seryanit olarak gelmektedir. En şiddetli piklerin 25.322° ve 28.59°'da anataz ve seryanit

olarak ortaya çıkmış olması ve piklerin dar keskin bir yapıda gözükmesi sentezlenen partiküllerin kristal yapılarının istenilen formda olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.10. Ağırlıkça %40 (w/w) oranında CeO₂ katkılanmış TiO₂ mikrokürelerin XRD grafiği

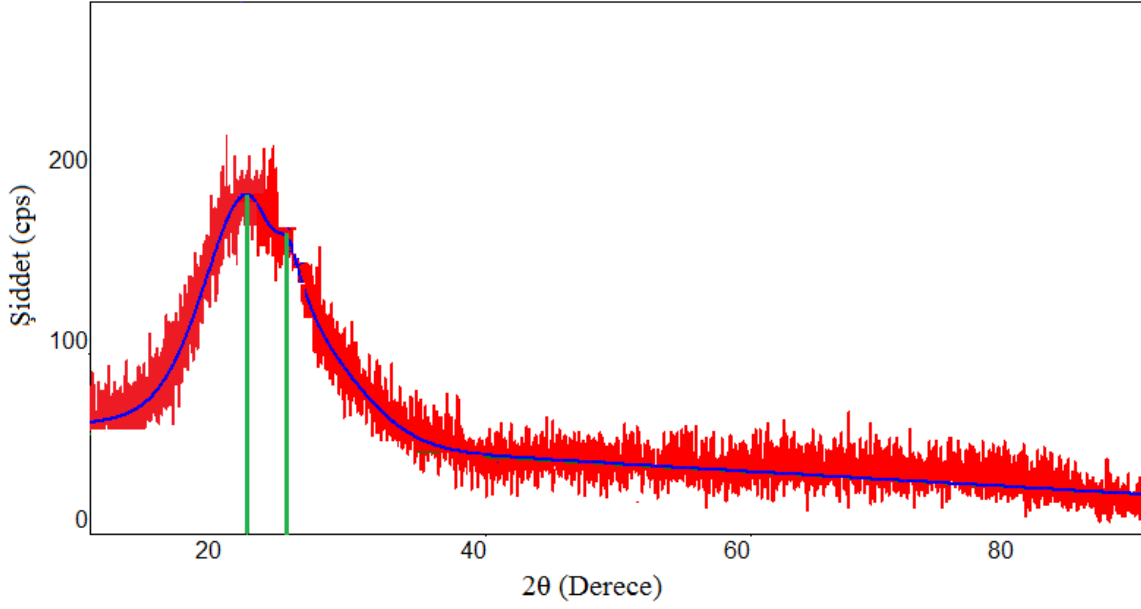
Şekil 4.11’de ağırlıkça %40 (w/w) CeO₂ katkılanmış SiO₂ mikrokürelere ait XRD grafiği verilmiştir. Grafikte en şiddetli pikler 28.7° ve 29°’lerde seryanit ve silikayı göstermektedir. Düşük şiddetteki piklerde de bu iki faz ortaya çıkmıştır.



2θ	Faz İsmi	2θ	Faz İsmi
24	Kuartz-SiO ₂	47.38	Kuartz-SiO ₂
28.7	Kuartz-SiO ₂	56.4	Kuartz-SiO ₂
29	Seryanit (Ce)	68.9	Kuartz-SiO ₂
32.6	Seryanit (Ce)	77.7	Seryanit (Ce)

Şekil 4.11. Ağırlıkça %40 (w/w) oranında CeO₂ katkılanmış SiO₂ mikrokürelerin XRD grafiği

Şekil 4.12’de ağırlıkça %40 (w/w) oranında bir kez TiO₂ katkılanmış SiO₂ mikrokürelere ait XRD grafiği verilmiştir. Bu partikülün analizinde iki pik gözlemlenmiştir. 21.78°’de gelen yüksek pik silikanın varlığını diğer alınan pik ise SiO₂ mikrokürelere katkılanan TiO₂’nin varlığını göstermektedir.

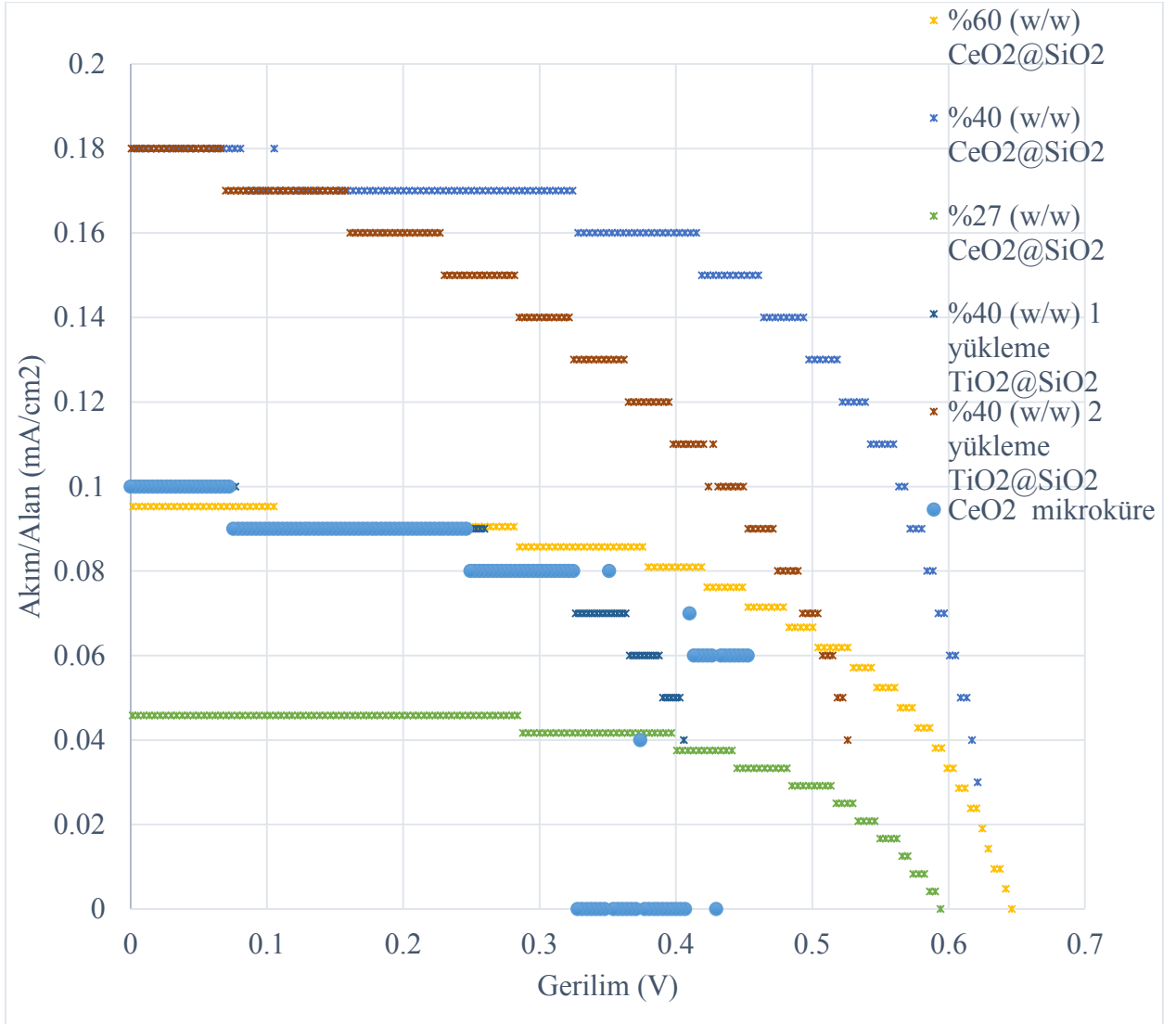


2θ	Faz İsmi
21.78	Kuartz-SiO ₂
25.4	Anataz (1,0,1)

Şekil 4.12. Ağırlıkça %40 (w/w) oranında bir kez TiO₂ katkılanmış SiO₂ mikrokürelerin XRD grafiği

4.2. Boya Duyarlı Güneş Hücrelerinin (BDGH) Performanslarının Ölçümü

Mikrokürelerin karakterizasyonunun ardından oluşturulan BDGH'ler performans testlerine tabii tutulmuştur. Şekil 4.13 ve 4.14'te verilen grafikler performans testleri sonucunda ortaya çıkan akım-voltaj eğrilerini göstermektedir. Eş boyutlu ve gözenekli SiO₂ mikroküreler ile yapılan deneylerden verim alınamadığı için şekilde yer verilmemiştir. Şekil 4.13'te CeO₂ mikroküre ile CeO₂ ve TiO₂'nin farklı katkılama oranlarıyla oluşturulmuş SiO₂ kompozit mikrokürelere ait akım-voltaj grafikleri verilmiştir.



Şekil 4.13. CeO₂ mikroküre ve katkılanmış SiO₂ mikrokürelere ait akım-voltaj eğrileri

Şekil 4.13'teki eğriler incelendiğinde SiO₂ bazlı kompozit mikrokürelerin düşük akım/hücre alanı değerlerine sahip olduğu görülmektedir. Voltaj değerlerinin ise birbirine yakın olduğu gözlemlenmiştir. Farklı oranlarda CeO₂ katkılanmış SiO₂ mikrokürelerin akım-voltaj eğrileri incelendiğinde, katkılanma oranının artmasıyla akım/hücre alanı değerlerinin arttığı ve %40 katkılanma oranında en yüksek değere sahip olduğu görülmektedir. Katkılanma oranının daha fazla arttırılmasıyla akım/hücre alanı değerlerinin azaldığı görülmektedir. Ayrıca CeO₂ mikroküreleri ile elde edilen akım/hücre alanı değerinin de ağırlıkça %40 oranında CeO₂ katkılanmış SiO₂ mikrokürelerin akım/hücre alanı değerinden düşük olduğu görülmektedir.

TiO₂ katkılanmış SiO₂ mikrokürelerin akım-voltaj eğrilerinden de görüleceği üzere, TiO₂ yükleme sayısının artmasıyla akım/hücre alanı değerlerinin arttığı görülmektedir.

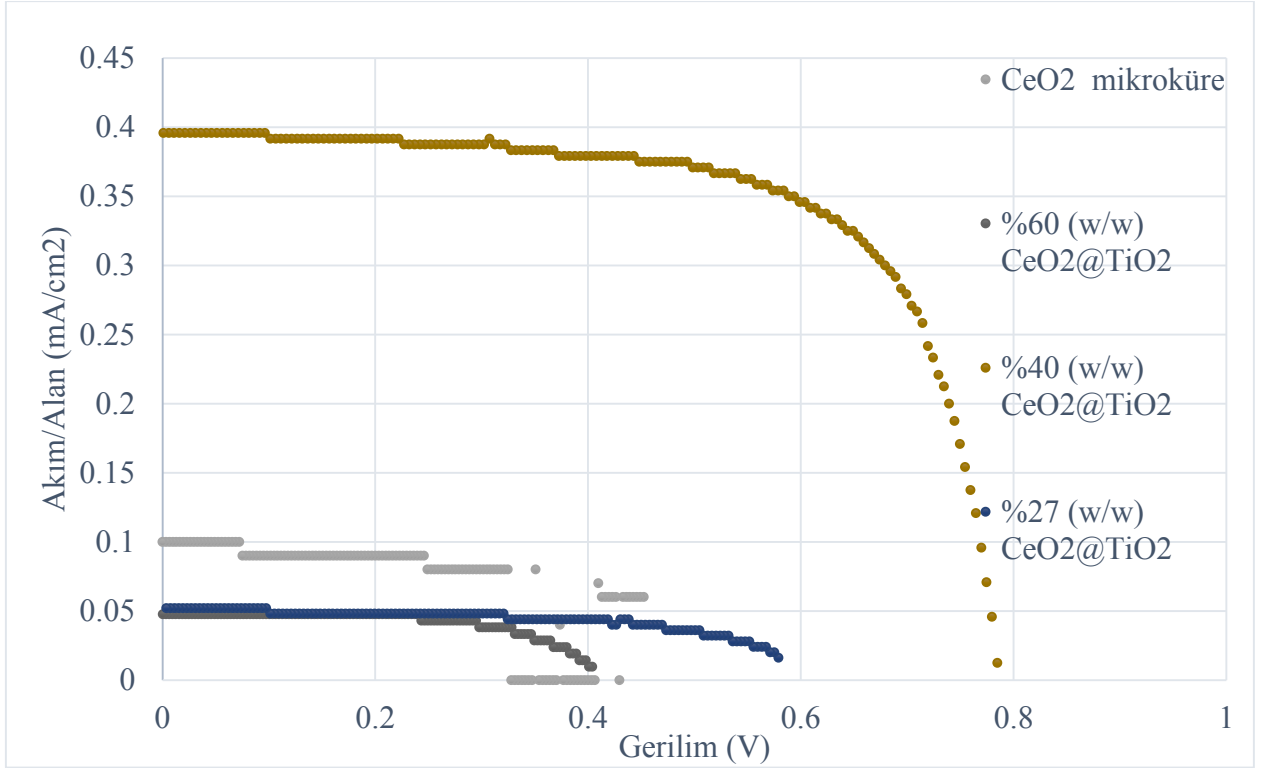
Akım-voltaj grafiklerinde akım ve gerilim ters bir orantı izlemektedir. Bunun sebebi devamlı şekilde direncin ölçüm aleti tarafından değiştirilmesidir. Ölçüm başlangıcında akım düşüşü daha düşük bir eğimle ilerlerken hücrelerden alınan gerilimin en yüksek seviyeye ulaşmasının ardından hızlı bir düşüşe geçmektedir. Çizelge 4.1’de her bir hücre için ölçümlerden alınan % Verim, dolum faktörü (FF), maksimum güç (*Pmax*), maksimum gerilim (*Vmax*), kısa devre akımının hücre alanına oranı (*Jsc*), kısa devre akımı (*Isc*), açık devre gerilimi (*Voc*) değerleri gösterilmiştir.

Çizelge 4.1 Mikrokürelerin ve kompozit mikrokürelerin hücre verimleri

Partikül	V _{oc} (V)	I _{sc} (mA)	J _{sc} (mA/cm ²)	I _m (A)	V _m (V)	P _m (mW)	FF (%)	Verim (%)
CeO ₂ mikroküre	0.83	0.010	0.098	0.000006	0.447	0.003	32.05	0.025
%60 (w/w) CeO ₂ @TiO ₂	0.42	0.010	0.048	0.000008	0.304	0.003	60.40	0.01
%40 (w/w) CeO ₂ @TiO ₂	0.79	0.095	0.397	0.00008	0.632	0.05	67.33	0.20
%27 (w/w) CeO ₂ @TiO ₂	0.62	0.013	0.051	0.000010	0.456	0.0046	58.015	0.017
%40 (w/w) 1 yükleme TiO ₂ @SiO ₂	0.45	0.010	0.097	0.000008	0.324	0.0024	55.64	0.023
%40 (w/w) 2 yükleme TiO ₂ @ SiO ₂	0.56	0.018	0.181	0.000012	0.389	0.0046	45.59	0.043
%60 (w/w) CeO ₂ @SiO ₂	0.65	0.020	0.094	0.000016	0.452	0.007	54.98	0.031
%40 (w/w) CeO ₂ @SiO ₂	0.64	0.018	0.179	0.000014	0.472	0.0067	58.74	0.064
%27 (w/w) CeO ₂ @SiO ₂	0.59	0.011	0.047	0.000009	0.421	0.0038	57.33	0.015
TiO ₂ nanoküre	0.69	0.558	1.861	0.000511	0.569	0.291	75.2	0.93
TiO ₂ mikroküre	0.57	0.381	3.808	0.000280	0.399	0.112	51.5	1.06

Şekil 4.14'te CeO₂'in farklı katkılanma oranlarıyla oluşturulmuş TiO₂ mikrokürelerine ait voltaj-akım eğrileri verilmiştir. Saf TiO₂ nanoküre, saf gözenekli TiO₂ mikroküre ve Au nanopartikül yüklü gözenekli TiO₂ mikrokürelerin elektron transfer ortamı olarak kullanımıyla BDGH kurulumu daha önce Kocaman tarafından yapılmıştır [60]. Tez çalışmasında

referans olarak kullanılmak üzere TiO_2 nanoküre ve TiO_2 mikrokürelerin yarı-iletken ortam olarak kullanımıyla BDGH kurulumu yine yapılmış ve akım-gerilim eğrileri türetmiştir. TiO_2 nanoküre ve TiO_2 mikroküreler ile BDGH kurulumu, FTO cam, elektrolit ve yarı-iletken ortam özelliklerinden kaynaklanabilecek olası BDGH performans farklılıklarını kontrol etme amacına yönelik olarak tekrarlanmıştır. Tez çalışması kapsamında TiO_2 nanoküre ve TiO_2 mikroküreler ile saptanan BDGH parametre değerleri Çizelge 4.1’de verilmektedir. Çalışmamızda TiO_2 nanoküre ve TiO_2 mikroküreler ile elde edilen akım-gerilim eğrilerinin ve BDGH parametrelerinin Kocaman tarafından aynı yarı-iletken ortamlar ile elde edilen sonuçlara oldukça yakın olduğunu söylemek mümkündür [60]. Çalışmamızda TiO_2 nanoküre ve TiO_2 mikroküreler ile elde edilen BDGH parametreleri Çizelge 4.1’de verilmektedir.



Şekil 4.14. CeO₂ mikroküreler ile CeO₂'nin farklı katkı oranlarıyla oluşturulmuş TiO₂ mikrokürelere ait akım-voltaj eğrileri

Şekil 4.14’teki eğriler incelendiğinde, CeO₂ kompozit mikrokürelerinin akım/hücre alanı ve voltaj değerlerinin TiO₂ mikro ve nanokürelere göre düşük olduğu görülmektedir. Farklı

oranlarda CeO₂ katkılanmış TiO₂ mikrokürelerin akım-voltaj eğrilerine bakılacak olursa, katkılanma oranının artmasıyla akım/hücre alanı değerlerinin arttığı ve % 40 katkılanma oranında en yüksek değere ulaşıldığı görülmektedir. Katkılanma oranının % 60'lara çıkmasıyla akım/hücre alanı değerlerinin azaldığı görülmektedir. Ayrıca CeO₂ mikroküreleri ile elde edilen akım/hücre alanı değerinin ağırlıkça % 27 ve % 60 oranlarındaki CeO₂ katkılanmış TiO₂ mikrokürelerin akım/hücre alanı değerlerinden yüksek, % 40 oranındaki CeO₂ katkılanmış TiO₂ mikrokürelerin akım/hücre alanı değerinden düşük olduğu görülmektedir.

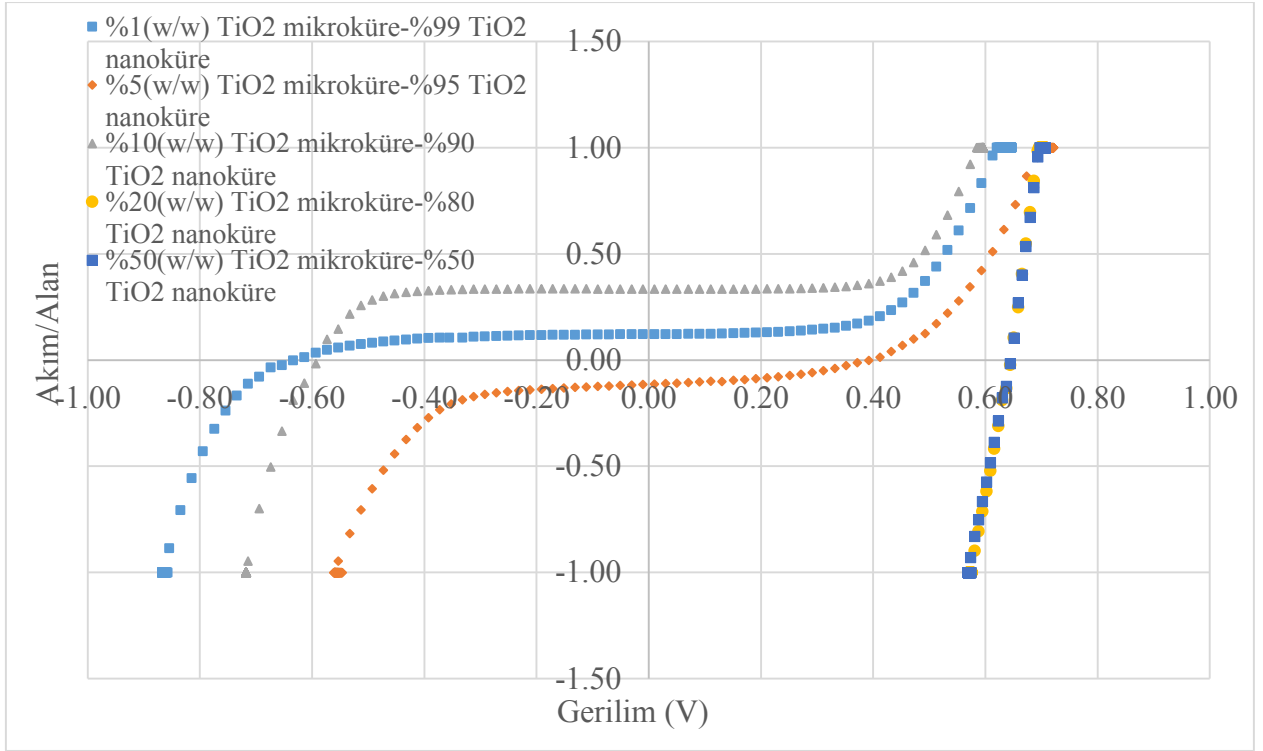
Çizelge 4.1'de CeO₂ mikroküreleri kullanılarak yapılan hücrenin 0.83 değeri ile *Voc* en yüksek değere sahip olduğu görülmektedir. Fakat hücrenin güneş enerjisini elektriğe çevirme verimi %0.025 olup düşük bir performans vermiştir. *Isc* ve dolun faktörü *FF* değerlerinin bu hücrede düşük olması bu hücrelerinin verimlerine büyük bir etki yaparak çok düşük çıkmasına sebebiyet vermiştir. Gerilimin yüksek olması bu partiküllerin boya adsorplamasının fazla olduğuna işaret etmekte olup boyadan elde edilen elektron miktarının TiO₂ mikrokürelere ve nanopartiküllere kıyasla daha fazla olduğuna işaret etmektedir. Akım değerlerindeki düşüklüğün ise uyarılmış boyadan çıkan elektronun, çalışan elektrota aktarılmasında TiO₂ mikro ve nanokürelere göre başarısız olduğunun göstergesidir. Çünkü verim değerleri diğerlerinden daha yüksek değerlere ulaşamamıştır. Bu sonuç; boyanın açığa çıkardığı elektronun, CeO₂ mikrokürelerinin iletim bandından çalışan elektroda etkin ve hızlı bir şekilde aktarılamadığı sonucuna götürmektedir. Gözenekli ve mikro ölçekteki CeO₂'nin elektron mobilitesinin gözenekli ve mikro ölçekte TiO₂ ve nano ölçekteki TiO₂ elektron mobilitesine oranla daha düşük olması bu sonucun sebepleri arasında gösterilebilir.

Gerek Şekil 4.13 gerekse Çizelge 4.1'den görülebileceği üzere SiO₂ mikroküre tabanlı kompozitlerin en düşük verim değerlerinde kaldığı görülmektedir. Yüksek yüzey alanına sahip olması bu partiküllerin daha fazla boya adsorplaması, bant genişliği düşük CeO₂ ve TiO₂ ile kompozit hale getirilmeleri ile de elektron transfer yeteneklerinin artırılması öngörülerine rağmen bu durum uygulamada tam tersi olarak ortaya çıkmış ve gerilim-akım değerlerinin düşüklüğü verimlerin çok düşük olmasına sebebiyet vermiştir. TiO₂'nin boya duyarlı güneş hücrelerindeki yüksek verimliliğine rağmen SiO₂ mikrokürelere yüklemelerindeki etkisiz hali

bu partikülün elektron mobilitesine olan katkısının SiO_2 tarafından sönümlendiğinin bir göstergesidir.

TiO_2 mikrokürelerin CeO_2 ile yapılan kompozit partikülündeki en iyi verim ağırlıkça %40 (w/w) oranındaki yükleme miktarında alınmıştır. Kompozit olarak yapılan mikrokürelerden en iyi verim de bu partikül ile elde edilmiştir. TiO_2 mikroküre ve TiO_2 nanokürelerden sonra en yüksek verimin bu kompozitten elde edilmesine rağmen, TiO_2 'ye göre neredeyse 10'da 1 oranında verim değeri elde edilmesi CeO_2 'nin TiO_2 mikrokürelerle oluşturduğu mikrokürede TiO_2 'nin fotovoltajik özelliklerini aşağıya çektiğini göstermektedir.

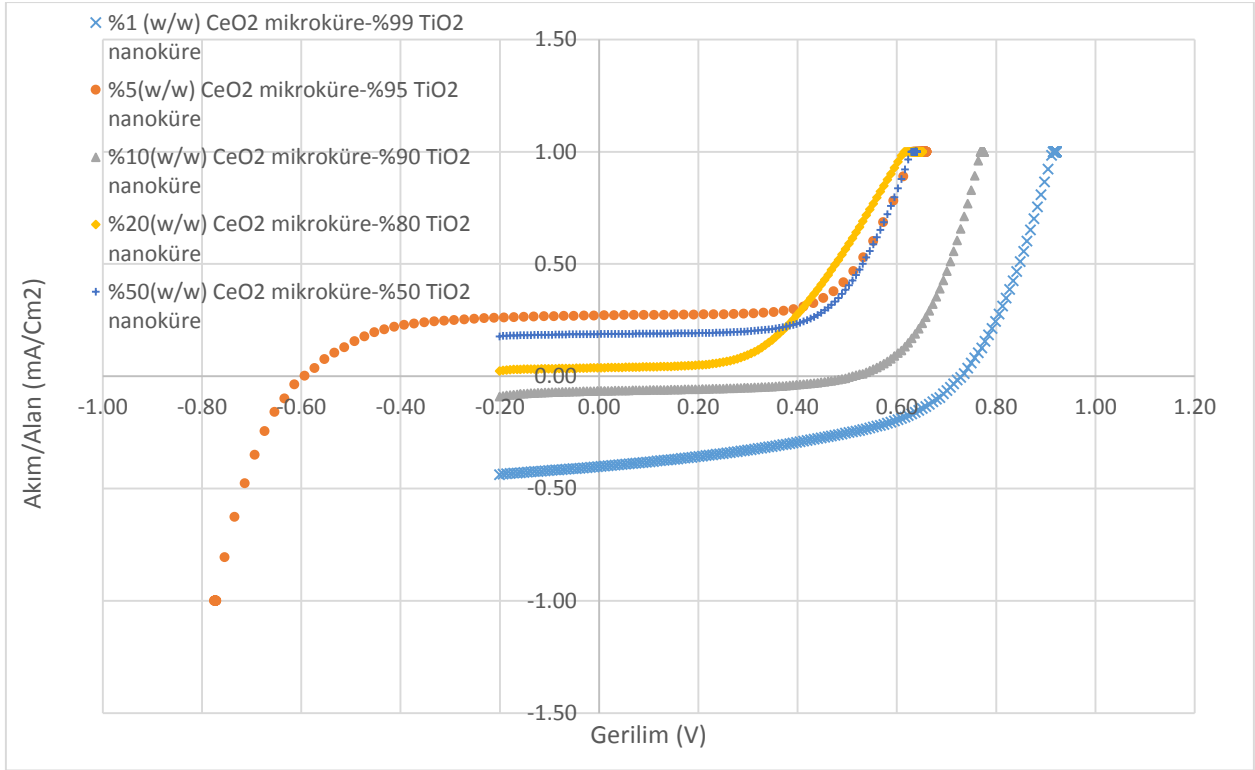
Çalışmada ikinci bir deney seti olarak farklı ağırlıklarda TiO_2 ve CeO_2 mikroküreleri ayrı ayrı TiO_2 nanokürelere eklenerek boya duyarlı güneş hücrelerine yarı-iletken tabaka olarak uygulanmış ve verim değerleri karşılaştırılmıştır. Sentezlenen TiO_2 mikrokürelerinin TiO_2 nanokürelere ağırlıkça %1, %5, %10, %20 ve %50 (w/w) oranlarında eklenmesi ile hazırlanan kompozitlerle yapılan ölçümlere göre ortaya çıkan akım-voltaj eğrileri Şekil 4.15'te verilmiştir.



Şekil 4.15. Farklı oranlarda hazırlanan TiO₂ mikroküre ve TiO₂ nanoküre karışımlarının akım-voltaj eğrileri

TiO₂ nanoküre-TiO₂ mikroküre karışımlarının akım voltaj eğrileri incelendiğinde, TiO₂ mikroküre derişimin artışıyla verim değerlerinin arttığı gözlenmiştir. Ancak, TiO₂ mikroküre derişimini %20'den daha fazla arttırmanın verimi arttırmadığı da görülmektedir.

Sentezlenen CeO₂ mikrokürelerinin ayrı ayrı TiO₂'nin nanokürelerine ağırlıkça %1, %5, %10, %20 ve %50 (w/w) oranlarında eklenerek hazırlanan kompozitlerle yapılan ölçümlere göre ortaya çıkan akım-voltaj eğrileri Şekil 4.16'da verilmiştir.



Şekil 4.16. Ağırlıkça farklı oranlarda hazırlanan CeO₂ mikroküre ve TiO₂ nanoküre karışımlarının akım-voltaj eğrileri

CeO₂ mikroküre ve TiO₂ nanoküre karışımlarının akım-voltaj eğrilerine bakıldığında, en iyi verimin CeO₂ mikrokürelerin ağırlıkça (w/w) en düşük (%1) oranda olduğu kompozitle elde edildiği ve CeO₂ mikroküre ve TiO₂ nanoküre kompozitlerindeki CeO₂ mikrokürelerinin ağırlıkça yüzdesinin artmasıyla verimin düştüğü görülmektedir.

Ağırlıkça farklı oranlarda karıştırılarak yapılan güneş hücrelerinin akım-voltaj grafiklerinde ODTÜ GÜNAM'daki ölçüm programının güncellenmesi nedeniyle verim ölçümünde ilk deney setinden farklı davranışta eğriler elde edilmiştir. Verim ölçümü yapılırken bilgisayar grafikleri akıma karşılık gelen voltaj değerlerini doğru orantılı bir şekilde çizdirilerek hesaplama yapılmıştır. Çizelge 4.2'de her bir hücre için ölçümlerden alınan %Verim, FF, V_{max} , J_{sc} , V_{oc} değerleri gösterilmiştir.

Çizelge 4.2. TiO₂ mikroküre ve TiO₂ nanoküre karışımları ile hazırlanan hücrelerinin verimleri

Partikül	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm²)	V_m (V)	FF (%)	Verim (%)
%1 TiO ₂ mikroküre %99 TiO ₂ nanoküre	-0.63	-0.12	-0.43	54.13	0.044
%5 TiO ₂ mikroküre %95 TiO ₂ nanoküre	0.39	0.11	0.25	41.28	0.019
%10 TiO ₂ mikroküre %90 TiO ₂ nanoküre	-0.59	-0.33	-0.47	71.73	0.150
%20 TiO ₂ mikroküre %80 TiO ₂ nanoküre	0.65	1.00	0.58	89.40	0.610
%50 TiO ₂ mikroküre %50 TiO ₂ nanoküre	0.64	1.00	0.57	89.06	0.600
%1 CeO ₂ mikroküre %99 TiO ₂ nanoküre	0.73	0.40	0.53	43.12	0.130
%5 CeO ₂ mikroküre %95 TiO ₂ nanoküre	-0.59	-0.27	-0.41	56.46	0.100
%10 CeO ₂ mikroküre %90 TiO ₂ nanoküre	0.51	0.07	0.36	47.81	0.017
%20 CeO ₂ mikroküre %80 TiO ₂ nanoküre	-0.20	-0.04	-0.18	68.96	0.005
%50 CeO ₂ mikroküre %50 TiO ₂ nanoküre	-0.20	-0.19	-0.20	94.53	0.037

Bu deney setinde ilk deney setinde olduğu gibi CeO₂ mikroküreleri içeren karışımların TiO₂ mikroküreleri içeren karışımlara göre daha düşük verimlerde kaldığı gözlemlenmektedir. CeO₂ karışımlarında en iyi verim alımı, en düşük ağırlık oranı olan %1 (w/w)'de gerçekleşmiş olup yüksek miktardaki TiO₂ nanopartikülün diğer ağırlık oranlarına kıyasla verimi yukarıya çektiği gözlemlenmiştir. TiO₂ nanoküre-TiO₂ mikroküre karışımlarında ise TiO₂ mikroküre

derişiminin artışıyla verim değerinin arttığı gözlenmiştir. Bu önemli bir sonuçtur ve yaygın olarak kullanılan TiO₂ nanokürelere göre, tez kapsamında sentezlenen TiO₂ mikrokürelere BDGH için yeni bir alternatif materyal olabileceği ortaya konmuştur. En iyi verim değerleri TiO₂ mikrokürelere %20 ve % 50 oranlarında katkılandığı karışımlar ile 0.61 ve 0.60 olarak elde edilmiştir.

5. DEĞERLENDİRME VE TARTIŞMA

Bu tez çalışmasında farklı metal oksit mikroküreler ve bu mikrokürelerin metal kompozitleri, farklı yöntemler kullanılarak sentezlenmiştir. Bu partiküllerin boya duyarlı güneş hücrelerinde kullanılmasıyla güneş enerjisini elektriğe çevirme verimlerinin araştırılması yapılmıştır. BDGH verim ölçümleri iki ayrı deney seti oluşturularak tamamlanmıştır. İlkinde sentezlenen mikroküreler yarı-iletken olarak BDGH'da kullanılmıştır. İkincisinde, sentezlenen mikroküreler nanokürelere farklı ağırlık oranlarında eklenerek karışım oluşturulmuş ve bu karışım çalışan elektrotta entegre edilerek deneyler tamamlanmıştır.

Sentezlenen CeO_2 , SiO_2 ve TiO_2 mikrokürelerin ve kompozitlerinin XRD ölçümleri istenilen kompozisyonun elde edildiğini göstermiştir. Alınan SEM görüntülerinden mikrokürelerin morfolojik olarak eş boyutlu, gözenekli bir yapıda olduğu ve metal nanokürelerin mikroküre yüzeylerine farklı katkılanma miktarları için verimli tutunma sağladığı gözlemlenmiştir.

BDGH performans ölçüm deney setlerinde; yarı-iletken malzeme işlevini görmek üzere sentezlenen partiküller çalışan elektrot üzerine sürülmüş ve verimi etkileyecek diğer şartlar ve parametreler sabit tutularak yalnızca bu partiküllerin BDGH'da yapacağı verim değişiklikleri incelenmiştir.

BDGH'larda yarı-iletken tabaka açısından verimi etkileyen parametreler arasında iki tanesi ön plana çıkmaktadır. Bu iki parametre yarı-iletken tabakanın elektron mobilite özelliği ve bu tabakanın boya adsorplama yeteneği yani yüzey alanı değeridir. Yarı iletkenin; özdirencinin değeri, bant boşluğunun kalınlığı, boyanın uyarılma enerjisi ile ilişkisi, çalışan elektrotla olan temas yüzeyindeki etkileşimin verimi, yük taşıma konsantrasyonu ve kullanılan elektrolit malzemesiyle olan tepkimelerine verdiği cevap elektron mobilitesini etkileyen sebepler arasındadır. Yüzey alanının yüksek olması boya duyarlı güneş hücrelerindeki verimin artmasını sağlamaktadır. Çünkü daha fazla boyanın adsorplanması daha fazla elektronun uyarılmasına neden olabilecektir.

Gözenekli ve eş boyutlu CeO_2 ve SiO_2 'nin mikrokürelerinin yüzey alanlarının TiO_2 'nin mikro ve nano boyuttaki mikrokürelerinin yüzey alanlarına kıyasla daha yüksek değerlerde olması BDGH verimlerini yükselteceği öngörüsüne sebebiyet vermektedir. Nitekim bu partiküller için voltaj değerlerinin TiO_2 mikro ve nanopartiküllerinden çok uzak olmadığı da görülmektedir. Fakat verim değerlerinin çok düşük çıkması bu tür mikrokürelerin elektron taşıma

yeteneklerinin TiO_2 'ye kıyasla daha zayıf kaldığı savını güçlendirmektedir. Bu tür mikrokürelerin elektron mobilite değerlerinin belirlenmesi üzerine yapılabilecek çalışmalar daha kesin sonuçların alınmasını sağlayacaktır. SiO_2 'nin metal kompozitlerinin verimlerinin düşük kalmasının sebebi de aynı şekilde açıklanabilir.

CeO_2 nanopartiküllerinin TiO_2 nanokürelere katkılanması ile BDGH'larda yüksek verimlerin elde edildiği gözlemlenmiş, CeO_2 nanopartiküllerin fotovoltaiik özellikleri geliştirdiği saptanmıştır. [61] Gözenekli ve eş boyutlu TiO_2 mikrokürelerin de fotovoltaiik çalışmalarda parlak sonuçlar verdiği tespit edilmiştir. [60] Buna göre gözenekli ve eş boyutlu TiO_2 mikrokürelere CeO_2 katkılanması ile elde edilen kompozit mikrokürelerin bant boşluğunda daralma olması sağlanarak güneş hücrelerindeki verimin geliştirilmesi amaç edinilmiş fakat uygulama da beklenen sonucun tersi bir durum ortaya çıkmıştır. Bu sonucun ortaya çıkmasında, bu çalışma da özgün olarak denenen bu tür kompozit mikrokürelerin fotovoltaiik özelliklerinin parlak olmamasından kaynaklanabilir. Diğer bir sebep olarak; farklı boya, farklı elektrolit kullanımı gibi BDGH'a ait diğer komponentlerin kullanılması ile elektron taşınımının değişmesi de gösterilebilir. Bu etkiler göz önüne alınarak ileride yapılabilecek çalışmalar ile bu tür kürelerin kullanıldığı BDGH'larda verim artışı sağlanabilir.

ÖZGEÇMİŞ

Kimlik Bilgileri

Adı Soyadı: Sercan Gökçeli
Doğum Yeri: Eskişehir
Medeni Hali: Bekar
E-Posta: sercangokceli@hotmail.com
Adresi: Polatlı Cad. 181/7 Gazi Mah. Ankara

Eğitim

Lise: Eskişehir Fatih Anadolu Lisesi
Lisans: TOBB ETU, Makine Mühendisliği Bölümü

Yabancı Dil ve Düzeyi:

İngilizce / İleri Düzey

İş Deneyimi:

TCDD DATEM / Teknik Projeler Müdürlüğü / Arge Müh. (2018 -)
TCDD 71. YBOM / Bakım Müh. (2014 – 2018 Ocak)
Eczacıbaşı Yapı Grubu Artema / Kalite Denetim Müh. (2013 - 2014)
Arçelik A.Ş. Buzdolabı ve Kompresör Fabrikası/ Stajyer Arge Müh. (2011)
TAV Havalimanları Holding A.Ş. / Stajyer Mekanik Tesisat S. Müh. (2009)

Deneyim Alanları:

Yapısal Tasarım ve Analiz

KAYNAKLAR

1. Tyagi, H., Agarwal, A.K., Chakraborty P.R., Powar S. (Eds.), *Applications of Solar Energy*, Springer, **2017**.
2. Uluslararası Eneji Ajansı, <https://www.iea.org/topics/renewables/> (Nisan, **2017**)
3. Türkiye İstatistik Kurumu, http://www.tuik.gov.tr/PreTablo.do?alt_id=1029 (Nisan, **2018**)
4. REN21, R., *Global Status Report, REN21 Secretariat*, Paris, France, **2017**.
5. Archer, M.D. and M.A. Green (Eds), *Clean Electricity from Photovoltaics*, 2. Edition, Imperial College Press, **2015**.
6. Sampaio P.G.V. and M.O.A. González, Photovoltaic solar energy: Conceptual framework, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 74, 590-601, **2017**.
7. Twidell, J. and T. Weir, *Renewable energy resources*, Routledge, **2015**.
8. Uluslararası Yenilenebilir Enerji Laboratuvarı, https://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency_chart.jpg (Nisan, **2018**)
9. V.V.Tyagi, Nurul A.A.Rahim, N.A.Rahim, Jeyraj A./L.Selvaraj, Progress in solar PV technology: Research and achievement. *Renewable and sustainable energy reviews*, 20, 443-461, **2013**.
10. Kaushika N., A. Mishra, and A.K. Rai, *Solar Photovoltaics: Technology, System Design, Reliability and Viability*, Springer, **2018**.
11. Hamakawa Y., *Thin-film solar cells: next generation photovoltaics and its applications*, Vol. 13, Springer Science & Business Media, **2013**.
12. Dharmadasa I. M., *Advances in thin-film solar cells*, CRC Press, **2012**.
13. P. Kumar, *Organic Solar Cells: Device Physics, Processing, Degradation, and Prevention*, CRC Press, **2016**.
14. A.W. Bett, F. Dimroth, G. Stollwerck, O.V. Sulima, III-V compounds for solar cell applications. *Applied Physics A*, 69, 119-129, **1999**.
15. Freitag M., Teuscher J., Saygili Y., Zhang X., Giordano F., Liska P., Hua J., Shaik M. Zakeeruddin, Moser J.E. , Grätzel M., Hagfeldt A., Dye-sensitized solar cells for efficient power generation under ambient lighting. *Nature Photonics*, 11, 372.**2017**.
16. G24 DSSC Manufacture Company, <http://gcell.com/dye-sensitized-solar-cells/advantages-of-dscc/efficiency> (Nisan, **2018**).
17. Web of Science, <https://clarivate.com/products/web-of-science/> (Nisan, **2018**)
18. Kosyachenko L.A. (Ed.), *Solar Cells: Dye-sensitized Devices*, InTech., **2011**.
19. Caramori S., Cristino V., Boaretto R., Argazzi R., Bignozzi C.A., Carlo A.D., New components for dye-sensitized solar cells, *International Journal of Photoenergy*, **2010**.

20. Adedokun, O., K. Titilope, and A.O. Awodugba, Review on Natural Dye-Sensitized Solar Cells (DSSCs). *International Journal of Engineering Technologies*, 2, 34-41, **2016**.
21. Ye, M., Wen X., Wang M., Locozzia J., Zhang N., Lin C., Lin Z., Recent advances in dye-sensitized solar cells: from photoanodes, sensitizers and electrolytes to counter electrodes. *Materials Today*, 18, 155-162, **2015**.
22. Wu J., Lan Z., Lin J., Huang M., Huang Y., Fan L., Luo G., Electrolytes in dye-sensitized solar cells. *Chemical reviews*, 115, 2136-2173, **2015**.
23. Hug H., Bader M., Mair P. Glatzel T., Biophotovoltaics: natural pigments in dye-sensitized solar cells. *Applied Energy*, 115, 216-225, **2014**.
24. Cavallo C., Pascasio F.D., Latini A., Bonomo M, Dini D., Nanostructured semiconductor materials for dye-sensitized solar cells. *Journal of Nanomaterials*, **2017**.
25. Haque S.A., Palomares E., Cho B.M., Green A.N., Hirata N., Klug D.R., Durrant J.R., Charge separation versus recombination in dye-sensitized nanocrystalline solar cells: the minimization of kinetic redundancy,. *Journal of the American Chemical Society*, 127, 3456-3462, **2005**.
26. Haggerty J.E.S., Schelhas L.T., Kitchaev D.A., Mangum J.S., Garten L.M., Sun W., Stone K.H., Perkins J.D., Toney M.F., Ceder G., Ginley D.S., Gorman B.P., Tate J.. High-fraction brookite films from amorphous precursors. *Scientific Reports*, 7, 15232, **2017**.
27. Landmann, M., E. Rauls, and W. Schmidt, The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite TiO₂. *Journal of physics: condensed matter*, 24, 195503, **2012**.
28. Mo, S.-D., W. Ching, Electronic and optical properties of three phases of titanium dioxide: Rutile, anatase, and brookite. *Physical Review B*, 51, 13023, **1995**.
29. Gong J., J. Liang, and K. Sumathy, Review on dye-sensitized solar cells (DSSCs): fundamental concepts and novel materials, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16, 5848-5860, **2012**.
30. Hamaloğlu K.Ö., Synthesis and Catalytic Applications of Metal Oxide Based Materials in Particulate Form, Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, **2015**.
31. Samat M.H., Ali A.M.M., Taib M.F.M., Hassan O.H., Yahya M.Z.A., Hubbard U calculations on optical properties of 3d transition metal oxide TiO₂. *Results in physics*, 6: p. 891-896. **2016**.
32. Younis A., D. Chu, S. Li, *Cerium Oxide Nanostructures and their Applications*, in *Functionalized Nanomaterials*, InTech., **2016**.
33. K.A. Gschneidner, L. Eyring, G.H. Lander (Eds.), *Handbook on the physics and chemistry of rare earths*, Vol. 32, Elsevier, **2002**.

34. Kolodiaznyi T., Charoonsuk T., Seo Y.S., Chang S., Vittayakorn N., Hwang J., Magnetic, optical, and electron transport properties of n-type CeO₂: Small polarons versus Anderson localization, *Physical Review B*, 95, 045203, **2017**.
35. N. V. Skorodumova, S. I. Simak, B. I. Lundqvist, I. A. Abrikosov, and B. Johansson, Quantum origin of the oxygen storage capability of ceria, *Physical Review Letters*, 89, 166601, **2002**.
36. Büchner C., M. Heyde, Two-dimensional silica opens new perspectives, *Progress in Surface Science*, **2017**.
37. Pacchioni G., L. Skuja, D.L. Griscom (Eds.), *Defects in SiO₂ and related dielectrics: science and technology*, Vol. 2, Springer Science & Business Media, **2012**.
38. Günel G., Kip Ç., Öğüt S.E., Usta D.D., Şenlik E., Kibar G., Tuncel A., Human genomic DNA isolation from whole blood using a simple microfluidic system with silica-and polymer-based stationary phases, *Materials Science and Engineering: C*, 74, 10-20, **2017**.
39. Nekrashevich S., V. Gritsenko, Electronic structure of silicon dioxide (a review). *Physics of the Solid State*, 56, 207-222, **2014**.
40. Fitting H.J., J.U. Friemann, Monte-Carlo Studies of the Electron Mobility in SiO₂, *Physica status solidi (a)*, 69, 349-358, **1982**.
41. J. A. Mikroyannidis, P. Suresh, M.S. Roy, 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**.
42. Zayat, M., P. Garcia-Parejo, D. Levy, Preventing UV-light damage of light sensitive materials using a highly protective UV-absorbing coating. *Chemical Society Reviews*, 36, 1270-1281, **2007**.
43. P. Li, J. Wu, J. Lin, M. Huang, Y. Huang, Q. Li, High-performance and low platinum loading Pt/Carbon black counter electrode for dye-sensitized solar cells, *Solar Energy*, 83, 845-849, **2009**.
44. Thomas S., Deepak T. G., Anjusree G. S., Arun T. A., Shantikumar V. Nair, A. Sreekumaran Nair, A review on counter electrode materials in dye-sensitized solar cells. *Journal of Materials Chemistry A*, 2, 4474-4490, **2014**.
45. Norasikin A.Ludin, A.M. Al-Alwani Mahmoud, Abu Bakar Mohamad, Abd. Amir H., Kadhum Kamaruzzaman Sopian, Nor Shazlinah Abdul Karima, Review on the development of natural dye photosensitizer for dye-sensitized solar cells, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 31, 386-396, **2014**.
46. Fonash S., *Solar cell device physics*, 2. Edition, Elsevier, **2012**.
47. DTU Photovoltaics, <http://plasticphotovoltaics.org/lc/lc-polymersolarcells/lc-how.html> (Nisan, **2018**)
48. Halme J., Vahermaa P., Miettunen K., Lund P., Device physics of dye solar cells, *Advanced Materials*, 22, **2010**.
49. Würfel P., *Physics of solar cells*, Vol. 1, Wiley-vch Weinheim, **2005**.

50. Lin, H., *A new sight towards dye-sensitized solar cells: material and theoretical*, Trans. Tech. Publication, **2010**.
51. Gamry Instruments, <https://www.gamry.com/application-notes/physechem/dssc-dye-sensitized-solar-cells/> (Nisan, **2018**)
52. M.H. Li, J.H. Yum, SJ Moon, P. Chen, Inorganic p-type semiconductors: their applications and progress in dye-sensitized solar cells and perovskite solar cells, *Energies*, 9, 331, **2016**.
53. Tiwari, G. and A. Tiwari, *Handbook of Solar Energy*, Springer, **2016**.
54. J. Xu, G. Wang, J. Fan, B. Liu, S. Cao, J. Yu, g-C3N4 modified TiO₂ nanosheets with enhanced photoelectric conversion efficiency in dye-sensitized solar cells, *Journal of Power Sources*, 274, 77-84, **2015**.
55. Simone Galliano, Dr. Federico Bella, Prof. Claudio Gerbaldi, Marisa Falco, Prof. Guido Viscardi, Prof. Michael Grätzel, Prof. Claudia Barolo, Photoanode/Electrolyte Interface Stability in Aqueous Dye-Sensitized Solar Cells, *Energy Technology*, 5, 300-311, **2017**.
56. Goswami, D., D. Sinha, and D. De., *Nanostructured ZnO and natural dye based DSSC for efficiency enhancement, 2017 Third International Conference on in Science Technology Engineering & Management (ICONSTEM)*, IEEE, **2017**.
57. Gamry Enstrümanları, <https://www.gamry.com/application-notes/physechem/dssc-dye-sensitized-solar-cells/> (Mayıs, **2018**)
58. Mackay M.E., *Solar energy: An introduction*, OUP UK, **2015**.
59. Gokmen M.T. and F.E. Du Prez, Porous polymer particles-A comprehensive guide to synthesis, characterization, functionalization and applications, *Progress in Polymer Science*, 37, 365-405, **2012**.
60. Kocaman B., *Boya Duyarlı Güneş Hücreleri İçin Yeni Sistemlerin Geliştirilmesi ve Karakterizasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, **2014**.
61. Jing Zhang, Wenqin Peng, Zhenhua Chen, Han Chen, Liyuan Han, Effect of cerium doping in the TiO₂ photoanode on the electron transport of dye-sensitized solar cells, *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(36), 19182-19190, **2012**.



HACETTEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
YÜKSEK LİSANS/DOKTORA TEZ ÇALIŞMASI ORJİNALLİK RAPORU

HACETTEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLER ENSTİTÜSÜ
NANOTEKNOLOJİ VE NANOTIP ANABİLİM DALI BAŞKANLIĞI'NA

Tarih: 13/09/2018

Tez Başlığı / ~~Konusu~~: Kompozit formda monodispers-gözenekli mikrokürelerin sentezi ve boya duyarlı güneş hücrelerinde kullanımı

Yukarıda başlığı/~~konusu~~ gösterilen tez çalışmamın a) Kapak sayfası, b) Giriş, c) Ana bölümler d) Sonuç kısımlarından oluşan toplam ~~73~~ sayfalık kısmına ilişkin, 13/09/2018 tarihinde ~~çalışmam~~/tez danışmanım tarafından Turnitin adlı intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtrelemeler uygulanarak alınmış olan orijinallik raporuna göre, tezimin benzerlik oranı % ~~2~~ 'tür.

Uygulanan filtrelemeler:

- 1- Kaynakça hariç
- 2- Alıntılar hariç/~~dâhil~~
- 3- 5 kelimedenden daha az örtüşme içeren metin kısımları hariç

Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Çalışması Orjinallik Raporu Alınması ve Kullanılması Uygulama Esasları'nı inceledim ve bu Uygulama Esasları'nda belirtilen azami benzerlik oranlarına göre tez çalışmamın herhangi bir intihal içermediğini; aksinin tespit edileceği muhtemel durumda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi ve yukarıda vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim.

Gereğini saygılarımla arz ederim.

Tarih ve İmza

Adı Soyadı: Sercan Gökçeli

Öğrenci No: N14226447

Anabilim Dalı: Nanoteknoloji ve Nanotip

Programı: Yüksek Lisans

Statüsü: Y.Lisans Doktora Bütünleşik Dr.

13.09.2018

DANIŞMAN ONAYI

UYGUNDUR.

Prof. Dr. S. Ali Tuncel
(Unvan, Ad Soyad, İmza)