T.C.
BATMAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

# QUERCETİN Cu(II) KOMPLEKSİ İLE DUYARLAŞTIRILMIŞ $TiO_2$ TABANLI BOYA DUYARLI GÜNEŞ PİLİNİN FABRİKASYONU VE KARAKTERİZASYONU

**Musa GÖZEL**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Fizik Anabilim Dalı**

**OCAK-2021**

**BATMAN**

**Her Hakkı Saklıdır**

## TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

## DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

Musa GÖZEL

22/01/ 2021

# ÖZET

## YÜKSEK LİSANS TEZİ

## QUERCETİN Cu(II) KOMPLEKSİ İLE DUYARLAŞTIRILMIŞ $TiO_2$ TABANLI BOYA DUYARLI GÜNEŞ PİLİNİN FABRİKASYONU VE KARAKTERİZASYONU

**Musa GÖZEL**

**Batman Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**
**Fizik Anabilim Dalı**

**Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Cihat ÖZAYDIN**

**2021, 63 sayfa**

**Jüri**
**Prof. Dr. Ömer GÜLLÜ**
**Dr. Öğr. Üyesi Cihat ÖZAYDIN**
**Dr. Öğr. Üyesi Bilgin ZENGİN**

Boya duyarlı güneş pilleri (Dye-Sensitized Solar Cell-DSSC) üçüncü nesil güneş pili olup güneş pili türleri içinde çevreye duyarlı ve maliyet açısından avantajlı olmalarına rağmen verimlilik ve kararlılık açısından istenen düzeyde olmamaları en büyük dezavantajlarıdır. Bu dezavantajları DSSC'lerin güneş pili sektöründe söz sahibi olmaları önünde büyük bir problemdir. Bu tez çalışmasında boya duyarlı güneş pillerinde duyarlaştırıcı olarak Quercetin Cu(II) kompleksi kullanılmıştır. Karşılaştırma amacıyla referans pilde duyarlaştırıcı olarak N3 boyası ismi ile bilinen Cis-bis(isothiocyanato) bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato ruthenium(II) kullanılmıştır. ITO kaplı cam üzerine doctor blade tekniği ile kaplanan $TiO_2$ fotoanotlarının XRD ve SEM ile karakterizasyonu yapılmıştır. XRD sonuçlarından $TiO_2$ fotoanodunun anataz fazında olduğu, SEM görüntülerinden de gözenekli süngerimsi yapıda olduğu ve yaklaşık 30 μm kalınlığında olduğu tespit edildi. Tasarlanan pillerden Quercetin Cu(II) ve N3 boya ile elde edilen $Voc, Isc, \eta$ değerleri 1,5 AM (100mW/cm$^2$) standart şartlarında sırasıyla $Voc$: 0.6 $V$, $Isc$: 0.57 $mA$, $\eta$: %0.093 ve $Voc$: 0.76 $V$, $Isc$: 1.478 $mA$, $\eta$: %0.199 şeklinde olmuştur. Önceki çalışmalarda N3 boya ile elde edilen en iyi verimin %10 olduğu düşünüldüğünde ideal koşular yaratıldığında Quercetin Cu(II) ile hazırladığımız pilin verimi yaklaşık %5 civarında olacağı tespit edilmiştir. Yaptığımız çalışmada pilin performansını doğrudan etkileyen ikinci bir parametre olan karlılığı açısından incelendi. Altı hafta boyunca haftalık periyotlarla alınan ölçümlerde duyarlaştırıcı olarak Quercetin Cu(II) kompleksi kullandığımız güneş pilinin son derece kararlı bir yapı sergilediğini gözlemlendi.

**Anahtar kelimeler:** DSSC, kararlılık, verimlilik, metal kompleks

# ABSTRACT

## MS THESIS

## FABRICATION AND CHARACTERIZATION OF SENSITIZED $TiO_2$ BASED DYE SENSITIVE SOLAR BATTERY WITH QUERCETIN Cu (II) COMPLEX

**Musa GÖZEL**

**BATMAN UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY**
**DEPARTMENT OF PHYSICS**

**Supervisor: Asst. Prof. Dr. Cihat ÖZAYDIN**

**2021, 63 Pages**

**Jury**
**Prof. Dr. Ömer GÜLLÜ**
**Asst. Prof. Dr. Cihat ÖZAYDIN**
**Asst. Prof. Dr. Bilgin ZENGİN**

Dye-sensitized solar cells (Dye-Sensitized Solar Cell-DSSC) are third generation solar cells and although they are environmentally friendly and cost-effective among solar cell types, their biggest disadvantage is that they are not at the desired level in terms of efficiency and stability. These disadvantages are an important problem for DSSCs to have a say in the solar cell industry. In this thesis, Quercetin Cu (II) complex was used as a sensitizer in dye sensitized solar cells. For comparison purposes, Cis-bis (isothiocyanato) bis (2,2′-bipyridyl-4,4′-dicarboxylato) ruthenium (II), known as N3 Dye, was used as the sensitizer in the reference battery. $TiO_2$ photoanodes coated with doctor blade technique on ITO coated glass were characterized by XRD and SEM. It was determined from the XRD results that the $TiO_2$ photoanode was in the anatase phase and from the SEM images it was porous, spongy, and approximately 30 μm thickness. The values $Voc, Isc, \eta$ obtained with Quercetin Cu (II) and N3 dye from the designed batteries was $Voc$: 0.6 $V$, $Isc$: 0.57 $mA$, $\eta$: 0.093% and $Voc$: 0.76 $V$, $Isc$: 1.478 $mA$, $\eta$: 0.199%, respectively, under the standard conditions of 1.5 AM (100 mW / cm$^2$). Considering that the best efficiency obtained with N3 dye in previous studies was 10%, it was determined that the efficiency of the battery we prepared with Quercetin Cu (II) would be around 5% when ideal conditions were created. In our study, it was examined in terms of stability, a second parameter that directly affects the performance of the battery. It was observed that the solar cell, in which we used Quercetin Cu (II) complex as a sensitizer, displayed an extremely stable structure in the measurements taken in weekly periods for six weeks.

**Keywords:** DSSC, stability, efficiency, metal complex

## TEŞEKKÜR

Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı Yüksek Lisans tez çalışmamda yardımı ve emeği geçen danışmanım Dr. Öğr. Üyesi Cihat ÖZAYDIN'a, XRD ölçümlerini alırken yardımlarından dolayı Doç. Dr. Mustafa OKUMUŞ'a ve Arş Gör. İbrahim BİLİZ'e, SEM görüntülerinin alımında ilgi ve yardımlarından dolayı DÜBTAM'a ve Doç. Dr. Murat YAVUZ'a, Batman Üniversitesi Fizik Anabilim Dalındaki diğer hocalarıma ve manevi desteğini benden esirgemeyen aileme teşekkür ederim.

**Musa GÖZEL**

**BATMAN-2021**

# İÇİNDEKİLER

**TEZ BİLDİRİMİ** ..... iii

**ÖZET** ..... iv

**ABSTRACT** ..... v

**TEŞEKKÜR** ..... vi

**İÇİNDEKİLER** ..... vii

**SİMGELER VE KISALTMALAR** ..... ix

**ŞEKİLLER DİZİSİ** ..... xi

**ÇİZELGELER** ..... xii

**1. GİRİŞ** ..... 1

**2. KAYNAK ARAŞTIRMASI VE FOTOVOLTAİK SİSTEMLER** ..... 3

2.1.Fotovoltaik Sistemlerin Tarihsel Gelişimi ..... 3
2.2.Kaynak Özeti ..... 3
2.3.Fotovoltaik Hücre Teknolojisi ..... 10
2.3.1. Birinci nesil güneş hücreleri ..... 10
2.3.2. İkinci nesil güneş hücreleri ..... 11
2.3.3.Üçüncü nesil güneş hücreleri ..... 11
2.4. Boya Duyarlı Güneş Hücreleri (DSSC) ..... 11
2.4.1. Boya duyarlı güneş hücrelerinin temel bileşenleri ..... 13
2.4.2.Çalışma elektrodu ..... 14
2.4.3. Duyarlaştırıcı boya ..... 14
2.4.4. Elektrolit çözelti ..... 15
2.4.5. Karşıt elektrot ..... 16
2.5. DSSC'lerde Çalışma Prensibi ..... 16
2.6.Fotovoltaik Sistemlerde Parametreler ..... 19

**3.METERYAL VE YÖNTEM** ..... 24

3.1. Kullanılan Kimyasallar, Malzemeler ve Cihazlar ..... 24
3.1.1. Kimyasallar ..... 24
3.1.2. Şeffaf iletken kaplı cam (ITO) ..... 24
3.1.3. Cihazlar ..... 25
3.2. Yöntem ..... 28
3.2.1. Titanyum dioksit ($TiO_2$) pastasının hazırlanması ve iletken cam (ITO) üzerine uygulanması ..... 28
3.2.2. Boyar maddenin hazırlanması ve titanyum dioksit ($TiO_2$) fotoanotuna uygulanması ..... 29
3.2.3. DSSC de kullanılan elektrolit çözelti ..... 30
3.2.4. Karşıt elektrodun platinle kaplanması ..... 31
3.2.5. Güneş pilinin hazırlanması ..... 31

**4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA** ..... 33

4.1. XRD Ölçümleri ..... 33
4.2. $TiO_2$ Fotoanotunun SEM Görüntüleri ..... 34
4.3. Akım-Gerilim Ölçümleri ..... 36

**5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER** ..... 44

**6. KAYNAKLAR** ..... 46

# SİMGELER VE KISALTMALAR

## Kısaltmalar

| | |
|---|---|
| AM | : Hava kütlesi |
| BHJ | : Bulk heteroeklem |
| CB | : İletkenlik bantı |
| CE | : Karşıt Elektrot |
| CPV | : Yoğunlaştırılmış Fotovoltaik |
| DSSC | : Boya duyarlı güneş pili |
| FF | : Doldurma faktörü |
| FTO | : Flor katkılı kalay oksit |
| HOMO | : En yüksek enerjili dolu orbital |
| IPCE | : Gelen ışığın akıma dönüşme verimliliği |
| IR | : Kızıl ötesi |
| ITO | : İndiyum katkılı kalay oksit |
| JCPDS | : Toz kırınım standartları ortak komisyonu |
| LUMO | : Difüzyon potansiyeli |
| MPP | : Maksimum güç noktası |
| NREL | : Ulusal Yenilenebilir Enerji Laboratuvarı |
| NIR | : Yakın Kızılötesi |
| NP | : Nanopartikül |
| OPVs | : Organik Fotovoltaikler |
| PCE | : Güç dönüşüm verimliliği |
| PV | : Fotovoltaik cihazlar |
| Q-Cu(II) | : Quercetin Cu(II) Kompleksi |
| SEM | : Taramalı elektron mikroskobu |
| TCO | : Şeffaf iletken oksit |
| TGA | : Termal gravimetrik analiz |
| UV | : Morötesi ışınlar |
| VIS | : Görünür |
| WE | : Çalışan Elektrot |
| XRD | : X ışını difraksiyonu |

## Simgeler

| | |
|---|---|
| CdTe | : Kadminyum tellür |
| CIGS | : Bakır indiyum galyum selenür |
| $e$ | : Elektron |
| $eV$ | : Elektron volt |
| $I$ | : Toplam akım |
| $Is$ | : Diyotun doygunluk akımı |
| $Immp$ | : Maksimum akım |
| $Isc$ | : Kısa devre akımı |
| $I$-$V$ | : Akım -gerilim |
| K | : Kelvin |
| $k$ | : Boltzman sabiti |
| $Jsc$ | : Akım yoğunluğu |
| m | : Kütle |
| mA | : Miliamper |

| | |
|---|---|
| mW | : Miliwatt |
| $n$ | : İdeallik faktörü |
| $\eta$ | : Verim |
| nm | : Nanometre |
| $P_{IŞIK}$ | : Hücre üzerine düşen ışık yoğunluğu |
| Pb | : Kurşun |
| Pt | : Platin |
| PTPA | : Politrifenilamin |
| $Rs$ | : Seri direnç |
| $R_{SH}$ | : Paralel direnç |
| Ru | : Rutenyum |
| $T$ | : Sıcaklık |
| TTIP | : Titanyum (IV) tetraizopropoksit |
| TPA | : Trifenilamin |
| $TiO_2$ | : Titanyum dioksit |
| $\mu m$ | : Mikrometre |
| V | : Gerilim |
| $Voc$ | : Açık devre gerilimi |
| $Vth$ | : Termal gerilim |
| $Vmmp$ | : Maksimum gerilim |

# ŞEKİLER DİZİSİ

**Şekil 2.1.** Fotovoltaik sistemlerin verim açısından karşılaştırılması (NREL İnternet sitesi, 2020) ..... 12
**Şekil 2.2.** DSSC' lerin yapısı ve temel kısımları (Anonymaus,2013) ..... 13
**Şekil 2.3**. Boya duyarlı bir güneş pilinin çalışma şeması (Anonymaus,2013) ..... 17
**Şekil 2.4.** DSSC'lerde güneş piline denk gelen basit elektrik devre şeması (Zafer,2006) ..... 19
**Şekil 2.5.** Bir güneş piline ait akım-gerilim (*I-V*) eğrisi (Zafer, 2006) ..... 21
**Şekil 3.1.** Keithley 4200-SCS yarı iletken karakterizasyon cihazı ..... 25
**Şekil 3.2.** Solar simülatör ..... 25
**Şekil 3.3.** U28-E08. FEI Quanta 250 FEG Scanning Electron Microscope (SEM) ..... 25
**Şekil 3.4.** XRD instrument model: Rigaku MiniFlex II ..... 26
**Şekil 3.5.** Tüp fırın ..... 26
**Şekil 3.6.** Ultrasonik temizleyici ..... 27
**Şekil 3.7.** Multimetre ..... 27
**Şekil 3.8.** Dijital portatif ısıtıcı ve manyetik karıştırıcı ..... 27
**Şekil 3.9.** Doctor-blade yöntemiyle titanyum dioksit ($TiO_2$) kaplanmış iletken camlar (ITO) ..... 28
**Şekil 3.10.** Qursetin-Cu(II) Kompleksi ve Metanolle hazırlanmış 0.01 molarlık boya çözeltisi ..... 29
**Şekil 3.11.** N3 boya ve Etanolle hazırlanmış 0.01 molarlık boya çözeltisi. ..... 29
**Şekil 3.12.** a) Qursetin Cu(II) Kompleksi ile hazırlanmış boyar madde çözeltisinde bekletilerek elde edilmiş çalışma elektrodu, b) N3 boya ile hazırlanmış boyar madde çözeltisinde bekletilerek elde edilmiş çalışma elektrodu ..... 30
**Şekil 3.13** Katalitik platin pastayla kaplanıp tüp fırında 450 $^0$C de fırınlanlanarak hazırlanan karşıt elektrotlar ..... 31
**Şekil 3.14 a)** Qursetin Cu(II) Kompleksi kullanılarak hazırlanmış güneş pili, **b)** N3 boya kullanılarak hazırlanmış güneş pili ..... 31
**Şekil 4.1.** $TiO_2$ fotoanotların XRD kırınım grafiği ..... 33
**Şekil 4.2** ITO üzerindeki $TiO_2$ fotoanotunun SEM görüntüleri: **a)** 150 büyütme yandan görünüm, **b)** 1500 büyütme yandan görünüm ..... 35
**Şekil 4.3.** Şekil 4.3. ITO üzerindeki $TiO_2$ fotoanotunun SEM görüntüleri: **a)** 100 büyütme üsten görünüm, **b)** 500 büyütme üsten görünüm. ..... 35
**Şekil 4.4** ITO üzerindeki $TiO_2$ fotoanotunun SEM görüntüleri: **a)** 10.000 büyütme üsten görünüm, **b)** 20.000 büyütme üsten görünüm ..... 36
**Şekil 4.5.** N3 boya ile hazırlanmış DSSC'lerin 6 (Altı) haftalık periyotlarla alınan ölçüm sonuçlarının akım-gerilim karakteristik grafiği ..... 37
**Şekil 4.6.** N3 boya ile hazırlanmış DSSC'in akım-gerilim karakteristik grafiği ..... 38
**Şekil 4.7.** Quercetin Cu(II) kompleksle ile hazırlanmış DSSC'lerin 6 (Altı) haftalık periyotlarla alınan ölçüm sonuçlarının akım-gerilim karakteristik grafiği ..... 39
**Şekil 4.8.** Quercetin Cu(II) kompleksle ile hazırlanmış DSSC'in akım-gerilim karakteristik grafiği ..... 40

# ÇİZELGELER

**Çizelge.4.1.** $TiO_2$ fotoanotların XRD kırınım desenlerinden elde edilen veriler.....34

**Çizelge 4.2.** Q-Cu(II) kompleksi ve N3 boyar madde ile hazırlanan güneş pillerinin haftalık periyotlarla elde edilen fotoelektrik parametreleri.....41

# 1.GİRİŞ

Dünyanın artan nüfusu ve gelişen teknolojilerle birlikte enerji talebi artarak devam etmektedir. Talep edilen bu enerjinin büyük bir kısmı fosil yakıtlardan elde edilmektedir. Bu durum fosil yakıtların hızlı bir şekilde tükenmesine sebep olmaktadır. Bunun yanı sıra fosil yakıtlar çevre üzerinde geri dönüşü olmayan tahribatlar yaratmaktadır. Bu durum alternatif enerji kaynaklarının kullanımının arttırılması ve bu konuda araştırmaların devam etmesinin gerekliliğini göstermektedir. Uluslararası bir petrol şirketi olan Shell, 2025 yılında yenilenebilir enerji kaynaklarının dünya enerjisine katkısının, fosil yakıtların bugünkü enerjiye katkısının yarısı ve hatta üçte ikisi kadar olacağı beklentisini açıklamıştır (Zafer, 2006). Yenilenebilir enerji kaynaklarının aradaki bu açığı kapatması ancak fotovoltaik teknolojisine olan ilginin ve talebin artması ile mümkün olabilir. Dünya yüzeyine her yıl, mevcut enerji kaynaklarının (kömür, petrol, doğal gaz, uranyum) 10 katı kadar güneş enerjisi gelmektedir ve bu enerji, dünyanın yıllık enerji tüketiminin 15000 katıdır (Zafer, 2006). Bu büyük ve kullanıma hazır temiz enerji kaynağının, çözülmeye çalışılan enerji problemi için en iyi alternatif olduğu söylenebilir.

Mevcut güneş pilleri birinci nesil (kristal silisyum, galyum arsenik güneş pilleri), İkinci Nesil (ince filmler: CuInSe2, CdTe, a-Si güneş pilleri), Üçüncü Nesil (boya duyarlı güneş pilleri, organik güneş pilleri) olmak üzere üç sınıfa ayrılır. Piyasada ticari olarak mevcut fotovoltaik teknolojilerin çoğu yüksek üretim maliyetleri ve yüksek enerji tüketen hazırlama teknikleri gerektiren inorganik malzemelere dayanmaktadır. Ayrıca, bu malzemelerden Kadmiyum Tellür (CdTe) ve Kurşun (Pb) gibi bazıları toksiktir ve bazıları da doğal olarak az bulunmalarından dolayı pahalıdırlar. Bu tür problemleri aşmak için organik fotovoltaikler (OPVs) önerilmiştir (Nazeeruddin ve ark., 2011). 1991 yılında M. Grätzel tarafından piyasaya sürülen boyaya duyarlı güneş pili (DSSC), yüksek verimlilik/maliyet oranı nedeniyle silikon tabanlı güneş pilleri için alternatif bir teknoloji olarak ortaya çıkmıştır (O'Regan ve Grätzel, 1991). DSSC'ler, gelecekte ticari bir fotovoltaik teknoloji portföyü olarak kullanmak için önemli bir potansiyel göstermektedir (Snaith ve ark., 2007). Boya duyarlı güneş pilleri (DSSC'ler), geleneksel silikon güneş pillerine kıyasla düşük maliyetli fotovoltaik cihazlar olarak son yıllarda oldukça yoğun bir ilgi görmektedir. Bununla birlikte verimliliklerini artırmak ve optimum cihaz verimliliğine ulaşmak için daha çok çalışmanın yapılması gerekmektedir.

Genel olarak güneş pillerinde verimlilik, kararlılık ve maliyet önemli parametrelerdir. DSSC güneş pillerinin maliyetini düşürmek, verim ve kararlılığını artırmak için DSSC'yi oluşturan her bir bileşen için çok sayıda çalışma mevcuttur ve halen bu çalışmalar büyük oranda devam etmektedir. DSSC'lerde kullanılan boyalar yapılarına göre inorganik (inorganik kuantum noktalar, inorganik metal bileşikleri vb.), organik-inorganik kompleks (Ru ve Os polypiridil kompleksleri, metal porphyrinler ve fitalosiyaninler vb.) ve organik boyalar (doğal ve sentetik organik boyalar) olmak üzere üç sınıfa ayrılabilir. DSSC'lerin en büyük dezavantajı kararlılık ve verimlilik konusunda istenen performansı gösterememeleridir. Ulusal Yenilenebilir Enerji Laboratuvarı'nın (NREL) verilerine göre 2020 yılı itibarıyla verimleri şu sıralar %12-13 civarı olan DSSC güneş pillerinin teorik olarak hesaplanan %25 değerine ulaşılması için epey bir yol kat edilmesi gerekmektedir.

Bu tez çalışmasının amacı, DSSC'lerde kullanılan pahalı olan rutenyum ve osmiyum kompleksleri yerine daha önce denenmemiş olan, yanı sıra yapılan fotodiyot çalışmalarında (Özaydın, 2018) umut verici sonuçlar gösteren ve nispeten ucuz olan organometalik Quercetin Cu(II) kompleksini kullanmak ve bu şekilde oluşturulan DSSC hücresinin kararlılığını ve verimini incelemektir. Bunun için hem organometalik Quercetin Cu(II) kompleksi hem de DSSC pillerinde bugüne kadar en yüksek verim alınan ilk üç duyarlaştırıcı molekülden biri olan Cis-bis(isothiocyanato) bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato ruthenium(II) kompleksi (N3 boyası) ile ayrı ayrı DSSC hücreleri üretilmiştir. Labotaruvar koşulları ve kullanılan diğer bileşenlerin etkisini gözönüne almak için N3 boyalı DSSC hücresi referans olarak alınmıştır. Bu tez çalışması 5 (Beş) bölümden oluşmaktadır. Birinci bölümde DSSC pillerinin önemi ile kısa bir literatür bilgisiyle birlikte tezin amacı yer almaktadır. İkinci bölümünde özellikle metal komplekslerle yapılan olmak üzere DSSC pilleri ile ilgili kaynak araştırması ve fotovoltaik sistemler hakkında bilgiler yer almaktadır. Tezin üçüncü bölümü çalışmada kullanılan malzemeler, araç-gereç ve yöntemler ve DSSC hücrelerinin imal edilme proseslerini içermektedir. Dördüncü bölümde imal edilen DSSC hücrelerinin ölçümleri, karakterizasyonu ve elde edilen bulgular yer almaktadır. Tezin beşinci ve son bölümünde elde edilen bulguların sonuçları ve tartışması yer almaktadır.

# 2. KAYNAK ARAŞTIRMASI VE FOTOVOLTAİK SİSTEMLER

## 2.1. Fotovoltaik Sistemlerin Tarihsel Gelişimi

Fotovoltaik olay ilk olarak 1839'da Alexandre Edmond Becquerél tarafından gözlenmiştir. Becquerel fotovoltaik etkiyi: "Enerjinin bir formu olan ışık, bir fotovoltaik hücrenin içine nüfuz eder ve elektronların harekete geçmesi için yeterli enerjinin meydana gelmesini sağlar. Oluşan bu enerji elektronların bir elektrik akımı meydana getirecek kadar voltajı üretmelerini sağlar (Sayın ve Koç, 2011; Sick ve Erge, 1996).''şeklinde ifade etmiştir. Becquerél, gümüş çubukları elektrolit çözeltisi içerisine batırıp üzerine ışık düşürdüğünde elektrik akımın oluştuğunu gözlemlemiş ve bu durumu rapor etmiştir (Zafer, 2006; Becquerél, 1839). Fotovoltaik olay daha ayrıntılı olarak 1877'de W. G. Adams ve R. E. Day tarafından tanımlanmıştır (Zafer, 2006 ). Selenyum elektrotunu ışığa tutarak akım üreten foto-voltaj gözlemlemişlerdir (Zafer, 2006; Adams ve Day, 1876). Daha sonra ilk olarak 1914 yılında %1 verime sahip piller üretilmiş ancak bunlardan tam anlamıyla bir elektrik üretimi sağlanamamıştır. 1956 yılında Chaplin ve Fuller tarafından %6 verimli piller üretilip elektrik üretimi sağlanmıştır (Sayın ve Koç, 2011; Oktik, 2001). Bu gelişmeler güneş pili üretiminde bir dönüm noktası olmuştur. Güneş pili teknolojisinin gelişimine en büyük katkıyı uzay araştırmaları sağlamıştır. Bundan dolayı 1960'ların başına gelindiğinde fotovoltaiklerde verimin %15 civarlarına ulaştığı görülmüştür (Zafer, 2006). Günümüz güneş pili teknolojisinde en yüksek verim NREL'in 2020 verilerine göre birinci nesil güneş pillerinde ve %27-28 civarı bir seviyede bulunmaktadır.

## 2.2. Kaynak Özetleri

Yapılan çalışmalar incelendiğinde güneş pili hücrelerinin polimer (Sönmez, 2018; Harald ve Sariciftci, 2008), plastik (Sönmez, 2018; Brabec ve ark., 2001), organik (Sönmez, 2018; Benanti ve Venkataraman, 2006) ve organik-metal (Sönmez, 2018; Nazeeruddin ve Grätzel, 2007) gibi çok farklı malzemelerle hazırlanabilecekleri gösterilmiştir. Literatürde DSSC'lerde duyarlaştırıcı olarak kullanılan boyar maddelerle ilgili çok sayıda çalışma mevcuttur. Boyar madde olarak genellikle organik küçük

moleküller, organik polimerler, inorganik boyalar ve metal kompleks boyalar kullanılmıştır. DSSC'lerde verimlilik ve kararlılığın artırılmasına yönelik mevcut çalışmalar arasında organik-metal komplekslerle yapılan çalışmalar önemli bir yer tutmaktadır.

Yakın dönemde konjuge poli Schiff bazları ile yapılan çalışmalar neticesinde P-aminobenzen ile furan-2-aldehitin kondenzasyonu sonucunda Poli(fenil azometin furan) (PPAF) sentezlenip, Al/PPAF/ITO yapısının çeşitli yoğunluktaki ışınım altında fotovoltaik özellikleri belirlenmiş ve kapalı devre akım yoğunluğu ($J_{sc}$), açık devre voltajı ($Voc$), dolum faktörü ($FF$) değerleri sırasıyla 0.2 mA.cm$^{-2}$, 1.2 V, 0.38 olarak belirlenmiş ve sonuçta pil verimi ($\eta$) %0.019 elde edilmiştir (Sönmez, 2018; Sharma ve ark., 1996).

O-2-MPPIMP ile $Cu^{+2}$, $Co^{+2}$, $Cd^{+2}$, $Zn^{+2}$, $Pb^{+2}$ ve $Zr^{+4}$ iyonlarının birbiriyle tepkimeye sokulmasıyla Oligomer-metal kompleksleri oluşturulmuş. Oluşturulan bu komplekslerden en yüksek iletkenlik değerinin O-2-MPPIMP-Zn bileşiğine ait olduğu gözlenmiştir. Aynı zamanda elde edilen oligomer-metal komplekslerin arasında en düşük Eg değerinin de O-2-MPPIMP-Zn bileşiğine ait olduğu görülmüştür. Dolayısıyla görülen düşük band aralığı değerleri bu oligomer ve oligomer-metal komplekslerinin fotovoltaik uygulamalar için oldukça umut vericidir (Sönmez, 2018; Kaya ve ark., 2006).

Tereftaldehit (TPA-14Ta) 2,5tiyofendikarboksaldehit (TPA-25Th) ve 1,3-izoftaldikarboksaldehit (TPA-13Iso) polimerleri, ucuz ve kolay bulunabilen monomerler kullanılarak oda sıcaklığında polimerizasyon yöntemiyle sentezlenmiştir. TPA-14Ta ve TPA-13Iso polimerlerinin optik band aralığı değerleri sırasıyla 2.3eV ve 2.6eV iken, yapıya hetero tiyofen halkasının girmesi TPA-25Th polimerinde optik band aralığının yaklaşık olarak 2 eV'a düşmesine neden olmuştur. Önceki duruma göre çıkan düşük bant aralığı ışık absorpsiyonunun daha iyi olması demektir dolayısıyla TPA-25Th polimerinin optik-elektronik özellikleri açısından umut verici olduğunu göstermiştir. AM1.5G aydınlatma şartlarında yapısı TPA25Th/PC71BM(1:3) olan pil, $Voc$: 0.41 V, $Jsc$: 1.23 mA.cm$^{-2}$, $FF$: 0.24 ve %0.12 güç dönüşüm verimi değerleri ile en iyi fotovoltaik performansı göstermiştir (Sönmez, 2018; Hindson ve ark., 2010).

DSSC'de duyarlaştırıcı olarak kullanılmak üzere salisilaldimin esaslı ligandları içeren üç yeni azo boya sentezlenmiştir. Bu azo boyaların fotovoltaik performanslarını değerlendirmek için optik ve elektrokimyasal özellikleri araştırılmıştır. Yapılan çalışmalar, salisilalmimin esaslı ligand grubu içeren azo ligandların DSSC'deki titanyum

dioksit ($TiO_2$) yüzeyle koordinede uygun duyarlaştırıcılar olduğu göstermiştir. DSSC veriminin geliştirilmesi için titanyum dioksit ($TiO_2$) yüzeye bağlayıcıların tutunması ve koordinesi önem taşımaktadır (Sönmez, 2018; Dinçalp ve ark., 2010).

Ana zincirinde floren halkası içeren üç tane aromatik poliazometin (F-13Iso, F-25Th, FTPA) ticari monomerleri kullanılarak sentezlenmiş. F-13Iso polimerinde yapıya 1,3-fenilen grubunun girmesi yaklaşık olarak enerji aralığının 0.43 eV daha düşük çıkmasını sağlamıştır. AM1.5G aydınlatma şartlarında (100 $mW/cm^2$) poliazometin F-25Th ile PCBM"nin karışımı esaslı pille yapılan ölçümlerden, (F-25Th:PCBM) $Jsc$, $Voc$, $FF$ değerleri sırasıyla 2.22 $mA.cm^{-2}$, 0.36 V ve 0.38 bulunmuştur. Sonuç olarak, %0.31 ile en yüksek güç dönüşüm verimi elde edilmiştir. F-25Th:PCBM yapısı için en yüksek PCE değeri, muhtemelen bu molekülün daha yüksek boşluk hareketliliğinden kaynaklanmıştır. Yapılan bu çalışmalar floren halkası içeren poliazometinlerin organik BHJ güneş pillerinin PCE'sinin arttırılmasında etkili bir yöntem olduğunu göstermiştir (Sönmez, 2018; Iwan ve ark., 2012).

Tiyofen ve cardo grubu içeren yeni aromatik poliazometin (25Th-cardo) sentezlenmiş ve aktif tabaka olarak güneş pillerinde test edilmiştir. 25Th-cardo ile PCBM"nin karışımından hazırlanmış ve PCBM miktarının daha fazla olduğu bulk heteroeklem (BHJ) güneş pilleri için daha iyi fotovoltaik parametreler elde edilmiştir. Dolayısıyla yapılan ölçümlerde güç dönüşüm verimi (PCE), aktif tabakasında daha fazla miktarda PCBM içeren (25Th-cardo:PCBM:1:2) pil için %0.00147 olarak elde edilirken, aktif tabakasında 25Th-cardo:PCBM:1:1 içeren pil için %0.00042 elde edilmiştir (Sönmez, 2018; Iwan ve ark., 2013).

DSSC'lerin yapısında duyarlaştırıcı olarak kullanmak için sentezlenen porfirin türevi iki tane duyarlaştırıcının (PZn-COOH ve PZn-BIA-COOH), fotovoltaik performanslarını ölçmek üzere bu iki duyarlaştırıcı kullanılarak yapılan DSSC'ler, AM1,5G aydınlatma altında (100 $mW/cm^2$) en yüksek güç dönüşüm verimi ($\eta$) %1.75 değeri elde edilmiştir (Sönmez, 2018; Tan ve ark., 2013).

N,N'-bis(salisiliden)-1,2fenilendiamin (H2salophen) Schiff bazı ligandı ve kalay(II)klorür dihidrat ($SnCl_2.2H_2O$ kullanılarak N,N'-bis(salisiliden)-1,2-fenilendiimino kalay(II) (Sn(salophen) kompleksi sentezlenmiş olup, DSSC'lerde fotovoltaik özellikleri açısından test edildiğinde kalay dioksidin temel özelliklerinden dolayı, kalay dioksit

($SnO_2$) esaslı DSSC'lerin güç dönüşüm verimleri düşük çıkmıştır (Sönmez, 2018; Dadkhah ve Salavati-Niasari, 2014).

Naftalin diimid - imin (AZ-NDI-x) olarak adlandırılan üç küçük bileşik (AZ-NDI-2, AZ-NDI-3, AZ-NDI-4) sentezlenmiş polimer güneş pillerinde fotovoltaik özellikleri araştırılmıştır. Naftalin diimid- imin esaslı organik güneş pilleri, anot olarak ITO, aktif tabaka olarak P3HT, PCBM ve AZ-NDI-x değişik oranlardaki karışımı ve katot olarak da Al kullanılarak tasarlanmıştır (ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM:AZ-NDIx/Al). AZ-NDI-4 polimerinde yapıya bitiyofen kısımlarının girmesi, güneş pillerinin performansını yükseltmiştir. P3HT:PCBM katmanında ağırlıkça %5 w/w AZ-NDI-4 polimeri içeren pilin güç dönüşüm verimi, aktif tabakasında ağırlıkça %33 w/w AZ-NDI-4 polimeri içeren pilin güç dönüşüm verimine göre daha düşük çıkmıştır (Sönmez, 2018; Iwan ve ark., 2014).

Cd(II), Ni(II) metalleri ile tiyofen ve diaminomaleonitril birimleri içeren dört polimerik metal kompleks (P1, P2, P3, P4) sentezlenmiş olup DSSC'lerde duyarlaştırıcı olarak test edilmiştir. Fotovoltaik özellikleri açısından yapılan ölçümler sonucunda P3 polimerinin Eg değerleri daha düşük çıkmıştır. Bu durum DSSC'lerde güç dönüşüm verimliliği açısından önemli olan ışık absorpsiyonunun diğerlerine kıyasla daha iyi olduğu göstermiştir. AM1.5G aydınlatma şartlarında (100 $mW/cm^2$) bu dört polimer kullanılarak hazırlanan DSSC'lerin fotovoltaik performansları ölçüldüğünde, P3 esaslı güneş pili ile en iyi fotovoltaik performansı elde edilmiş ve güç dönüşüm verimi %2.25 olarak bulunmuştur. Elde edilen bu veriler bize bu komplekslerin DSSC'deki daha ilerideki araştırmalarının önemini göstermektedir (Sönmez, 2018; Zhang ve ark., 2014).

Trifenilamin (TPA) parçaları içeren bir Schiff bazı polimeri olan politrifenilamin (PTPA) sentezlenmiş olup, daha sonra bu schiff bazı pılimeri ile çeşitli tampon tabakalı yapılar kullanılarak bir organik güneş pili (DSSC) tasarlanmıştır (cam/ITO/ABL/PTPA/C60/BCP/Al, ABL= MoO3 veya CuI). AM1.5G aydınlatma şartlarında (100 $mW/cm^2$) PTPA kullanılarak tasarlanan organik güneş pilindeki güç dönüşüm verimi ($\eta$), %0.21 ve %0.43 olarak ölçülmüştür. Ortaya çıkan sonuç, ana bileşenlerinde TPA içeren polimerlerin fotovoltaik cihazlarda kullanılmasında umut verici bir durum sergilediğini göstermiştir (Sönmez, 2018; Sánchez ve ark., 2014).

Orto-(6-metoksi-pridil) (CH=HAr) (Ar = 2,6-$iPr_2C_6H_3$, L1; 4-$MeC_6H_4$, L2; 2-$OMeC_6H_4$, $L_3$) ligandları ile yeni dokuz geçiş metal (M= Zn, Cd ve Hg) kompleksleri

sentezlenmiş ([$ZnL_1Cl_2$] (Zn1), [$CdL_1Cl_2]_2$ ( Cd1), [$HgL_1Cl_2$] (Hg1), [$ZnL_2Cl_2$] (Zn2), [$CdL_2Cl_2$] (Cd2), [$HgL_2Cl_2$] (Hg2), [$ZnL_3Cl_2$] (Zn3), [CdL3Cl2] (Cd3), [$HgL_3Cl_2$] (Hg3)). Bu komplekslerden Zn1, Zn2 ve Zn3 kompleksleri foto anotlarda N719 boyası ile birlikte duyarlaştırıcı olarak kullanıldığında özellikle, Zn3/N719 duyarlaştırıcılı güneş pili ile yapılan ölçümlerde $Jsc$: 16.59 mA.cm$^{-2}$, $Voc$: 0.72 V, $FF$: 0.58 değerleri ile %6.94 verim elde edilmiştir. Elde edilen bu verim, duyarlaştırıcı olarak yalnız N719 boyasının kullanıldığı pilden elde edilen verime oranla (%36) daha büyük çıkmıştır. Bu komplekslerin DSSC uygulamaları için çok iyi bir potansiyel taşıdığını göstermektedir (Sönmez, 2018; Dong ve ark., 2015).

DSSC'lerde kullanılmak üzere Schiff bazı esaslı iki yeni çinko ftalosiyanin sentezlenmiştir (APC ve bi-NPC). LUMA ve HOMO enerji seviyelerinin tespiti için yapılan ölçümlerde APC ve bi-NPC"nin LUMO enerji seviyesinin negatif, HOMO enerji seviyesinin ise pozitif çıkması, enerji aralığı değeri için memnun edici bir sonuçtur. Bu sonuç, APC ve bi-NPC"nin DSSC'de duyarlaştırıcı olarak kullanılabilecekleri anlamına gelir. Ayrıca bi-NPC"nin elektron transferi APC'ye göre daha iyidir. DSSC'de fotovoltaik parametrelerin belirlenmesi güneş ışığı aydınlatması altında yapılmıştır. APC duyarlaştırıcının kullanıldığı pilde $Jsc$: 2.19 mA.cm$^{-2}$, $Voc$: 0.53 V, $FF$: 0.55 bulunmuştur. BiNPC duyarlaştırıcının kullanıldığı pilde ise $Jsc$: 2.56 mA.cm$^{-2}$, $Voc$: 0.57 V, $FF$: 0.62 bulunmuştur. Bu duyarlaştırıcılar DSSC'nin potansiyelinin arttırılmasında umut vericidir (Sönmez, 2018; Zhu ve ark., 2015).

N,N'-bis((piridin-2-yl)metilen)-p-fenilendimin (L1), N,N'-bis(6-metoksilpiridin-2-yl) metilen)-p-fenilendimin (L2) ve N,N'-bis((piridin-2-yl)(metil)metilen)-p-fenilendimi (L3) kompleksleri sentezlenmiş ve bir rutenyum kompleksi olan N719 boyasıyla ile birlikte boya duyarlı güneş pilinde (DSSC) kullanılmıştır. Komplekslerin yapılan ölçümlerde HOMO ve LUMO enerji seviyelerinin DSSC için çok uygun olduğu görülmüştür. N719 boyasıyla ile L1, L2 ve L3 komplekslerinin birlikte kullanıldığı DSSC"deki fotovoltaik performansın, sadece N719 kompleksinin kullanıldığı fotovoltaiklerin performansına göre daha iyi olduğu görülmüştür. Geliştirilmiş pillerin güç dönüşüm verimlerinin büyüklük sıralaması L2/N719>L1/N719>L3/N719 şeklinde olmuştur. AM1.5G aydınlatma şartlarında (100 mW/cm$^2$) N719 boyası kullanılmasıyla hazırlanan pilde verim %5.31 iken, L2/N719 boyası kullanılarak hazırlanan pilde verim %6.92 olmuştur. Neticede, pil verimi yaklaşık %30 oranında arttırılmıştır. Dolayısıyla

alınan netice DSSC'lerin performansının geliştirilmesinde umut vericidir. (Sönmez, 2018; Wei ve ark., 2015).

4,5-Diazofluoren grubu içeren kompleksler (Ru ve Zn) sentezlenip (DF-Ru ve DF-Zn) DSSC'lerde duyarlaştırıcı olarak kullanılmıştır. DF-Ru, DF-Zn ve 4(((5H-siklopentan[1,2-b:5,4-b']dipiridin-5-yliden)hidrazono)metil) N,N difenil anilin (DF) boyaları kullanılarak hazırlanan DSSC'lerin AM1.5 aydınlatma şartlarında (100 $mW/cm^2$)yapılan ölçümlerde verimlerinin büyüklük sıralaması DF-Ru>DF-Zn>DF şeklinde olmuştur. Duyarlaştırıcı olarak (DF) içeren pilde güç dönüşüm verimi (PCE) % 0.58 bulunmuş, DF-Zn içeren pilde güç dönüşüm verimi (PCE) %1.43 ve DF-Ru içeren pilde güç dönüşüm verimi (PCE) %2.015 bulunmuştur. Sonuç olarak DF-Ru içeren pil en yüksek fotovoltaik performansı göstermiştir. (Sönmez, 2018; Cebeci ve ark., 2016).

DSSC'lerde duyarlaştırıcı olarak kullanılmak üzere Dört dişli $N_2S_2$ tipi Schiff bazı ligandı Benzil bis (4-metil-3-tiyosemikarbazid) (L-BMTSC) sentezlenmiş, daha sonra bu ligandın Co ve Zn geçiş metalleriyle kompleksleri elde edilmiştir ($[CoLCl_2]2H_2O$ ve $[ZnLCl_2]$). Sentezlenen bu komplekslerle hazırlanan DSSC'lerde, Duyarlaştırıcı olarak $[CoLCl_2]2H_2O$ - CdSe yapısının kullanıldığı pilde verim %2.01 elde edilmiştir. Elde edilen bu verim, duyarlaştırıcı olarak standart rutenyum boyasının kullanıldığı pilden elde edilen verime (%2.7) daha yakın bir değerdir. (Sönmez, 2018; Bharathi ve ark., 2016).

DSSC'lerde duyarlaştırıcı olarak kullanılmak üzere elektron verici olarak benzoditiyofen ve karbazol türevi içeren dört yeni (D - A) tipi konjuge polimerik metal kompleks (P1–P4) sentezlenmiş. Yapılan Termal Gravimetrik Analiz (TGA) sonuçları, P1 - P4 polimerlerinin termal kararlılıklarının çok iyi olduğunu göstermiştir. Bu durum, DSSC'nin uzun süre karalılığı açısından önemlidir. Elektron verici olarak benzoditiyofen, koordinasyon iyonu olarak Cd(II) içeren P2 polimeri esaslı DSSC, diğer polimerler ile hazırlanan pillere göre daha iyi ışık absorpsiyonu ve daha yüksek kısa devre akım yoğunluğu ($Jsc$) değeriyle en iyi güç dönüşüm verimini (%2.43) göstermiştir. Sonuçlar bu polimerin DSSC için uygun materyaller olabileceğini göstermiştir (Sönmez, 2018; Liao ve ark., 2016).

DSSC'lerde duyarlaştırıcı olarak kullanılmak üzere dört yeni (D-A) polimerik metal kompleks (P1-P4) başarıyla sentezlenmiş olup bu konjuge polimerik komplekslerde, elektron alıcısı olarak Zn(II) ve Cd(II) metalleri, elektron verici olarak benzoditiyofen veya karbazol türevleri kullanılmıştır. DSSC'lerde termal kararlılık çok

önemli bir faktördür. Nitekim sentezlenen konjuge polimerlerin hepsi çok iyi termal kararlılık göstermesi kayde değer bir durumdur. Bu dört polimerik metal kompleks (P1-P4) kullanılarak tasarlanan boya duyarlı güneş pillerinin, AM1.5G aydınlatma şartları altında (100 $mW/cm^2$) yapılan ölçümlerinde elde edilen güç dönüşüm verimliliği açısından en iyi sonuç (P2, %2.18 >P1, %1.93 >P4, %1.63 >P3, %1.41) elektro verici olarak benzoditiyofen türevi içeren P2 polimeri ile elde edilmiştir. Dolayısıyla P2 polimeri ile hazırlanmış DSSC, diğer polimerik boyalarla tasarlanmış DSSC'lere kıyasla daha iyi bir ışık absorpsiyonu ve aynı zamanda yüksek Jsc değeriyle en yüksek güç dönüşüm verimi (%2.18) sergilemiştir. Elde edilen bu veriler ışığında, bu tür materyallerin boya duyarlı güneş pillerinde başarıyla kullanılabileceği görülmüştür (Sönmez, 2018; Liao ve ark., 2016).

Çakar ve Özacar, (2017) DSSC'lerde duyarlaştırıcı olarak quercetin ve sentezlenen Fe-quercetin kompleksi boyaları kullanılarak hazırladıkları DSSC'lerin yaptıkları ölçümlerde, güç dönüşüm verimliliği quercetin ve Fe-quercetin esaslı güneş pilleri sırasıyla %1.27 ve %3.84 olarak elde edilmiştir. Bu durum Fe-quercetin kompleksi, quercetin bazlı güneş pili ile karşılaştırıldığında hücre verimliliğini %67 arttırdığı görülmüştür. Sonuç olarak Fe-quercetin kompleksinin kolay bir şekilde sentezlenmesi, düşük maliyet ve her yerde bolca bulunma gibi avantajların yanı sıra quercetin esaslı güneş pillerine göre yüksek güç dönüşüm verimliliği açısından önemli bir alternatiftir.

Boya duyarlı güneş pillerinin performansını iyileştirmek için saf $TiO_2$'in yanı sıra Fe katkılı $TiO_2$ ($Fe_xTi_{1-x}O_2$), Ni katkılı $TiO_2$ ($Ni_xTi_{1-x}O_2$) ve Zr katkılı $TiO_2$ ($Zr_xTi_{1-x}O_2$) kullanılarak çeşitli güneş piller tasarlanmıştır. Yapılan çalışmayla elde edilen katkılanmış $TiO_2$ ince filmleri, duyarlaştırıcı olarak N719 boyası kullanılarak çalışan elektrotlar elde edildi. Tasarlanan boya duyarlı güneş pillerinin yapılan karakterizasyon çalışması sonucu J-V eğrilerinden elde edilen güç dönüşüm verimleri Saf $TiO_2$, Zr katkılı $TiO_2$, Fe katkılı $TiO_2$ ve Ni katkılı $TiO_2$ için sırasıyla %0.019, %0.020, %0.017 ve %0.015 şeklinde olmuştur. Fotovoltaik performans açısından, en yüksek verim % 0.020 oranında Zr katkılı $TiO_2$ ile elde edilmiştir. Bu sonuçlar Zr geçiş metalinin, boyaya duyarlı güneş pilleri için performans arttırıcı bir malzeme olabileceğini gösterir (Unal ve ark., 2020).

Yapılan birçok çalışmaya rağmen organik veya organik-metal güneş pilleri verimlilik ve kararlılık açısından halen silisyum tabanlı güneş pilleri ve inorganik yarı iletken tabanlı güneş pillerine göre pek avantajlı sayılmazlar. Günümüzde kullanılan

organik veya organik-metal güneş pillerinin verimi inorganik benzerlerinden (%20) daha düşüktür. Fakat bu dezavantajlı konumlarını yüksek soğurma katsayıları ve şarjlı hallerinin uzun ömürlü olmasıyla dengeleye bildiklerini söyleyebiliriz. Grätzel'in, güneş enerjisinin absorpsiyon konusuyla ilgili olarak Boya Duyarlı Güneş Pilleri (DSSC) çalışması rapor edildiğinden bu yana, DSSC cihaz yapısının basit olması, maliyetinin düşük olması ve kolayca hazırlanabilmesi gibi önemli nedenlerden dolayı halen üzerinde çalışılan bir alandır (Sönmez, 2018; O'Regan ve Grätzel, 1991).

## 2.3. Fotovoltaik Hücre Teknolojileri

Üzerine düşen ışığı elektriğe çevirebilen güneş hücrelerinin ortaya çıkışı ilk olarak 1883 yılında Charles Fritts tarafından yapılan çalışmayla rapor edilmiştir (Kocaman, 2014; Fritts C. E., 1883). Gelişen teknoloji ve olanaklar sayesinde bu tür fotovoltaik sistemler hızlı bir ilerleme kaydetmiştir. Bu alanda yapılan çalışmaları üç ana başlıkta inceleyebiliriz.

### 2.3.1. Birinci nesil güneş hücreleri

Bu gruptaki güneş pilleri tek (mono) kristal yapılı veya çoklu (poli) kristal yapılı silisyum tabanlı olarak üzerine çalışılmış. Yapılan deneysel çalışmalar sonucu tek kristal yapılı hücrelerin daha verimli olduğu tespit edilmiş ancak çoklu kristal yapısına sahip hücrelerin maliyet ve üretimde kolaylık açısından daha avantajlı olduğu sonucuna varılmıştır. Hali hazırda üzerinde en fazla çalışılan ve ticari sahada en yüksek potansiyelin birinci nesil güneş pillerinde olduğunu söyleyebilir. NREL'in verilerine göre, 2020 yılı itibarıyla bu tür güneş pillerinde %27.6 civarında bir verime ulaşılmıştır.

### 2.3.2. İkinci nesil güneş hücreleri

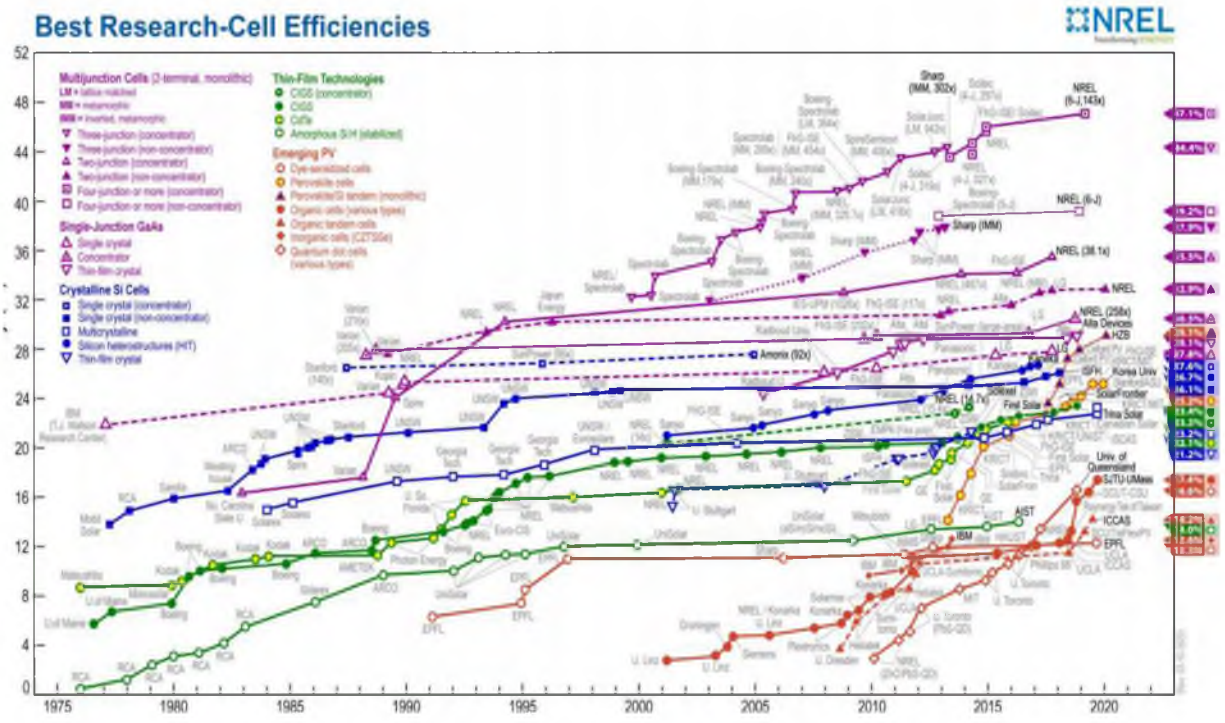
İkinci nesil güneş pilleri, piyasada ince film teknolojisi olarak da adlandırılan güneş hücreleri düşük maliyet, esnek yapısı, daha az yer kaplaması ve estetik açıdan birinci nesil güneş pillerine göre önemli bir avantaja sahiptirler. Amorf silisyum (a-Si) tabanlı ince film güneş hücreleri, Kadmiyum Tellürid/ Kadmiyum Sülfid (CdTe/CdS) ve Bakır İndiyum Galyum Selenür (CIGS) gibi güneş hücreleri bu grupta yer alır. NREL'in verilerine göre 2020 yılı itibarıyla, ince film güneş hücrelerinin verimi %23.4 civarına ulaşmıştır.

### 2.3.3. Üçüncü nesil güneş hücreleri

Üzerinde en fazla çalışma yapıldığı hücre çeşitlerinden olan boya duyarlı güneş hücreleri (DSSC), yoğunlaştırılmış güneş hücreleri (CPV) bu grup içerisinde en fazla verime ulaşmış hücrelerdendir. Üçüncü nesil güneş hücreleri ticari ve verimlilik açısından diğer grup güneş pilleri arasında biraz geride sayılsa da genel olarak düşük maliyet ve görece üretim kolaylığı önemli bir avantaj sağlamaktadır. Özellikle bu grup içerisinde önemli bir yere sahip olan DSSC'lerin verimi yakın zamanda yapılan çalışmalar neticesinde %13' e ulaşmıştır (Kocaman, 2014; Mathew ve ark., 2014).

## 2.4. Boya Duyarlı Güneş Hücreleri (DSSC)

İlk olarak 1991 yılında İsviçre Federal Teknoloji Enstitüsü"nde M. Grätzel ve arkadaşları boya duyarlı güneş pilleri (DSSC) veya diğer adıyla Grätzel güneş pili olarak bilinen yeni bir tip güneş pili geliştirdiler. Nanokristal yapılı titanyum dioksit ($TiO_2$) filmin üzerine rutenyum bipiridil kompleksi uygulayarak bir foto elektrokimyasal pil üretilerek %7.1-7.9 verim elde etmeyi başardılar (Sönmez, 2018; O'Regan ve Grätzel, 1991). Üçüncü nesil piller arasında boya duyarlı güneş pilleri, kullanılan malzemelerinin ucuz olması, düşük maliyetli üretim ve çalışma prensibi gibi yönlerden diğer güneş pillerine göre farklı bir öneme sahiptir (Sönmez, 2018; Hardin ve ark., 2012).




**Şekil 2.1.** Fotovoltaik sistemlerin verim açısından karşılaştırılması (NREL İnternet sitesi, 2020)

NREL tarafından periyodik olarak paylaşılan fotovoltaik sistemlerin verim açısından karşılaştırılması yukardaki grafikte (Şekil 2.1) gösterilmektedir. Şekil 2.1'de görüldüğü üzere artan enerji ve panel talebinin karşılanması için güneş hücreleri üzerinde yapılan çalışma sayısı günden güne artarak devam etmektedir. Bu tablo bize silisyum tabanlı güneş pillerinin verimlilik bakımından DSSC'lere ve diğer güneş hücrelerine göre hala lider konumda olup en fazla avantaja sahip grup içerisinde olduğunu göstermektedir. Boya duyarlı güneş pillerinin silisyum gibi geleneksel güneş pillerine göre bazı avantajları ve dezavantajları bulunmaktadır.

Bu avantajları aşağıdaki gibi sıralayabiliriz:

- Grätzel tipi güneş pillerinde etkili yük ayrılması gerçekleşir.
- Boya moleküllerinin yapısında kimyasal bir değişim olmaz.
- Yapısında kurşun gibi zararlı metaller kullanılmaz. Dolaysıyla çevrecidir.
- Cihaz tasarımları düşük maliyetlidir.
- Mezo gözenekli yarı iletken filmin kullanılması, yüzey alanının büyümesine ve dolayısıyla boya moleküllerinin yaptığı ışık absorpsiyonunun artmasını sağlar.
- Silisyum gibi yüksek saflıkta yarı iletken malzeme kullanılması gerekmez (Sönmez, 2018; Grätzel, 2003; Hagfeldt ve ark., 2010).

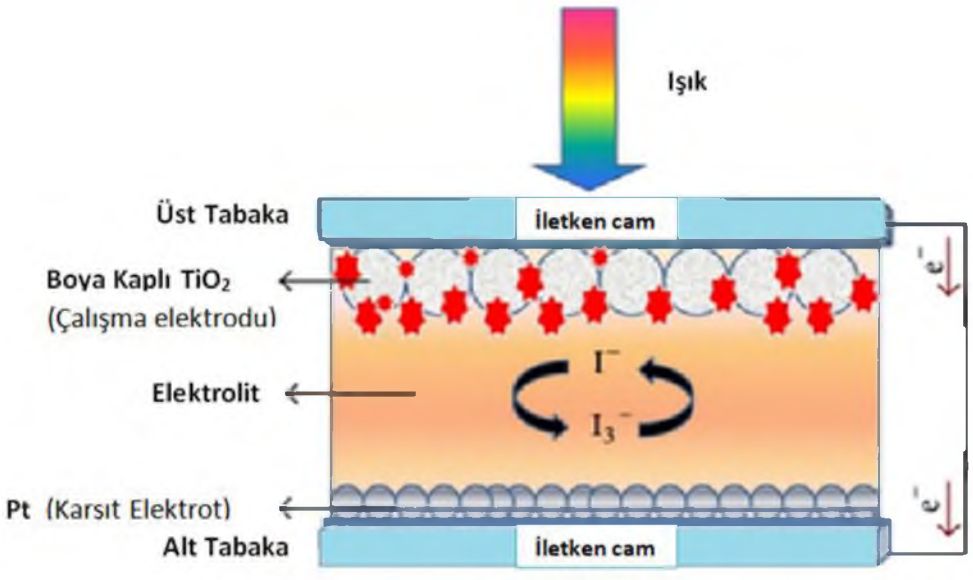
Boya duyarlı güneş pillerinin dezavantajları ise,

- Verimlerinin düşük olması,
- Soğrulan ışık miktarının az olması
- Sıvı elektrolitin sıcaklık nedeniyle zamanla bozulmasıdır (Sönmez, 2018).

Boya duyarlı güneş pilleri (DSSC) bazı dezavantajları olsa bile sahip olduğu avantajlar bakımından gelişen teknoloji ile beraber verimlilik ve kararlılığı artırılarak piyasada ucuz ve aynı zamanda daha çevreci olarak adından söz ettirebilir. Dr. Grätzel'in araştırma grubu "Grätzel cell" olarak adlandırılan cihazları ile 2014 yılında %13 verim elde etmeyi başarmışlardır (Sönmez, 2018; Mathew ve ark., 2014). DSSC'ler üzerine yapacağımız çalışmada duyarlaştırıcı boya yerine kullanacağımız organometalik Quercetin Cu(II) kompleksi ile daha verimli ve kararlı bir güneş hücresi üretimini hedeflemekteyiz.

### 2.4.1. Boya duyarlı güneş hücrelerinin temel bileşenleri

Boya duyarlı güneş hücreleri şeffaf iletken kaplı cam, örneğin; ITO veya FTO kullanılmakta, yarı iletken katman ($TiO_2$, ZnO, $SnO_2$), duyarlılaştırıcı (boya), elektrolit çözeltisi ve katalizör olmak üzere beş temel kısımdan oluşur. Şekil 2.2'de bir DSSC güneş hücresinin yapısıyla birlikte temel kısımları da gösterilmiştir.




**Şekil 2.2**. DSSC' lerin yapısı ve temel kısımları (Anonymaus,2013)

Hücre verimini belirleyen en önemli faktör bu temel kısımların en iyi duruma getirilmesi işlemidir. DSSC'nin çalışan elektrodunu (WE) iletken cam ve yarı iletken katman ($TiO_2$) oluştururken, DSSC'nin karşıt elektrodunu (CE) ise diğer iletken cam ve katalizör oluşturur.

### 2.4.2. Çalışma elektrodu (WE)

Çalışma elektrodu, boya duyarlı güneş hücrelerinin anot kısmını oluşturur. Bu kısım iletken cam ve yarı iletken katmandan ($TiO_2$) oluşur. TCO cam olarak florin katkılanmış kalay oksit (FTO) veya indiyum katkılanmış kalay oksit (ITO) kullanılmaktadır. TCO camların güneş pillerini de içeren birçok opto-elektronik uygulamada tercih edilmesinin nedeni optik olarak, görünür ve yakın kızılötesi ışıklar için yeterince saydam aynı zamanda düşük dirence sahip olması ve yüksek sıcaklıklara karşı dayanıklı olmasıdır.

Yarı iletken katman olarak $TiO_2$, $ZnO$, $SnO_2$ ve $Nb_2O_5$ gibi malzemeler kullanabilmektedir (Kocaman, 2014; Stergiopoulos ve ark., 2003; Rensmo ve ark., 1997). Ancak boya duyarlı güneş hücrelerinde genellikle yarı iletken katman olarak $TiO_2$ kullanılmaktadır. Bunun sebebi $TiO_2$'in, nispeten daha ucuz olması, piyasada bol miktarda bulunması, toksik olmaması, kimyasal ve mekanik olarak kararlı yapıda olmasıdır (Kocaman, 2014; Konstantinou ve Albanis, 2004). $TiO_2$' in boya duyarlı güneş hücrelerinde temel görevi; boyanın adsorplanabilmesi (tutunabilmesi) için yüzey alanı oluşturmak, uyarılan boyadan gelen elektronu kabul etmek ve gelen elektronun iletken cam yüzeye iletilmesini sağlamaktır.

### 2.4.3. Duyarlaştırıcı boya

Boyanın DSSC'lerdeki temel görevi nüfuz ettiği yarı iletken katmana ($TiO_2$) elektron sağlamaktır. Boyada bulunan elektronlar gelen ışıktaki fotonların çarpmasıyla uyarılmış olur, bu elektronlar hareketlenerek bulunduğu yerden ayrılarak yarı iletken katman olan $TiO_2$ yüzeyine ulaşıp oradan da $TiO_2$ moleküllerinin iletim bandına geçerler.

Boya içindeki elektronlar uyarıldığı sürece, elektrolit içindeki gerçekleşen redoks tepkimeleri sayesinde tekrar yenilenerek indirgenir yani kaybettiği elektronları yeniden kazanır ve bu sayede güneş pili çalışmasına devam eder. Yapılan çalışmalarda rutenyum (Ru) tabanlı boyaların diğer duyarlılaştırıcılara kıyasla daha iyi sonuç verdiği gözlenmiştir (Kocaman, 2014; Mikroyannidis ve ark., 2010). Güneş'ten yeryüzüne ulaşan ışığın yaklaşık %45' i görünür (VIS) , %47' i kızıl ötesi (IR) ve %8' i mor ötesi (UV) ışık tayfından oluşur (Zayat ve ark., 2007). Ru tabanlı boyaların sıkça tercih edilmesinin nedeni güneş ışığının görünür ve özellikle de yakın kızıl ötesi (NIR) tayfları tarafından çok iyi bir şekilde uyarılmasıdır. DSSC'lerde boya kullanımı temel bir işlem olup bu zorunluluğun ortaya çıkardığı bazı temel sorunlar vardır örneğin kararsızlık ve düşük bir verim. Özellikle boya duyarlı güneş pilleri için temel sorunlardan biri olan boyanın yapı olarak kararsızlık göstermesi, DSSC'lerin ticari portföylerde yer edinmesinin önündeki en büyük engeldir. Bu tez çalışmasında amacımız duyarlaştırıcı olarak organometalik Quercetin Cu(II) kompleksini kullanarak boyanın neden olduğu kararsızlık ve düşük verim gibi durumları iyileştirmektir.

### 2.4.4. Elektrolit çözelti

Elektrolit çözelti içinde farklı iyonlar barındıran iletken bir sıvıdır. Yapılan çalışmalarda genellikle iyodür / triiyodür ($I^-/I_3^-$) redoks çiftinden oluşan elektrolit çözelti tercih edilir. Bu elektrolit çözeltide gerçekleşen redoks tepkimeleri (indirgenme ve yükseltgenme) sayesinde boyanın kaybettiği elektronu tekrar kazanmasını, bu sayede elektrik devresini tamamlayarak devamlılığını sağlar. Kısaca elektrolit çözelti karşı elektrotlar arasında iletkenliğin devamlılığını sağlar. Elektronların doğru bir şekilde taşınması DSSC'lerde verimliliği doğrudan etkileyen bir durumdur. Bundan dolayı seçilen elektrolit çözeltinin ideal özelliklerde olmasına dikkat dilmelidir. Boya duyarlı güneş hücrelerinde kullanılan elektrolitin olması gereken temel özellikler aşağıdaki gibi sıralanabilir (Kocaman, 2014; Wolfbauer ve ark., 2001).

• Elektrolitin indirgenme ve yükseltgenme potansiyelinin, termodinamik olarak boyanın indirgenme ve yükseltgenme potansiyeli ile uyumlu olması

• Elektrolitin içinde çok iyi bir oranda yük taşınabilmesi için, elektroliti oluşturan maddelerin birbiri içinde çok iyi çözünmüş olması

• Elektrolitin içindeki çözücünün yüksek bir difüzyon katsayısına sahip olması

• Yükseltgenme ve indirgenme durumları gerçekleşirken kararlı bir yapı göstermesi

• Elektron geçişinin hızlı bir şekilde gerçekleşmesi için redoks çiftlerinin indirgenip yükseltgenmesi hızlı bir şekilde gerçekleşmesi gerekir

• Boya duyarlı güneş pilinin diğer bileşenleriyle reaksiyona girmemesi

DSSC'lerde elektrolitin sıvı olması birçok problem yaratabiliyor. Yapılan çalışmalarda katı elektrolit kullanıldığında akışkanlık ve buharlaşmadan kaynaklanan problemleri büyük ölçüde önüne geçilmiş olsa da bu durumun verimliliği azaltma gibi daha ciddi bir problem ortaya çıkardığı tespit edilmiştir (Kocaman, 2014; Chung ve ark., 2012).

### 2.4.5. Karşıt elektrot

Boya duyarlı güneş pillerinde karşıt elektrot, elektrik devresinin katot ucunu oluşturur. Güneş hücresinin bu ucunda, iletken cam üzerinde katalizör görevi yapan yaygın olarak platin (Pt), grafit veya polimerlerden oluşan bir katman bulunur (Kocaman, 2014; Pettersson ve ark., 2007; Saito ve ark., 2004). Tri-iyodür/iyodür redoks çifti için platin, çok iyi bir katalizördür. Tri-iyodürün indirgenmesi bu kısımda gerçekleşir. Aynı zamanda platinin sıkça tercih edilmesinin bir diğer sebebi de ışığı yansıtma özelliğine sahip olmasıdır (Kocaman, 2014; Papageorgiou ve ark., 1997).

## 2.5. DSSC'lerin Çalışma Prensibi

Yarı iletken katı haldeki malzemelere dayanan birinci ve ikinci nesil PV cihazlarının farklı olarak, Boya duyarlı güneş pillerinde katı ve sıvı fazları bir arada bulunur. Si temelli güneş pilleri ile boya duyarlı güneş pilleri arasındaki temel fark, şarj(yük) oluşumu (boya molekülü) ve şarj taşınması ($TiO_2$) arasındaki ayrım ve şarj ayrılmasının, yerleşik bir elektrik alanından ziyade kinetik geri dönüşümsüzlük aracılığıyla gerçekleşmesi gerçeğinde yatmaktadır (Erdal, 2019). Genel olarak, bir

DSSC'nin çalışma mekanizmasındaki kilit süreçler dört temel adıma ayrılabilir (Erdal, 2019):

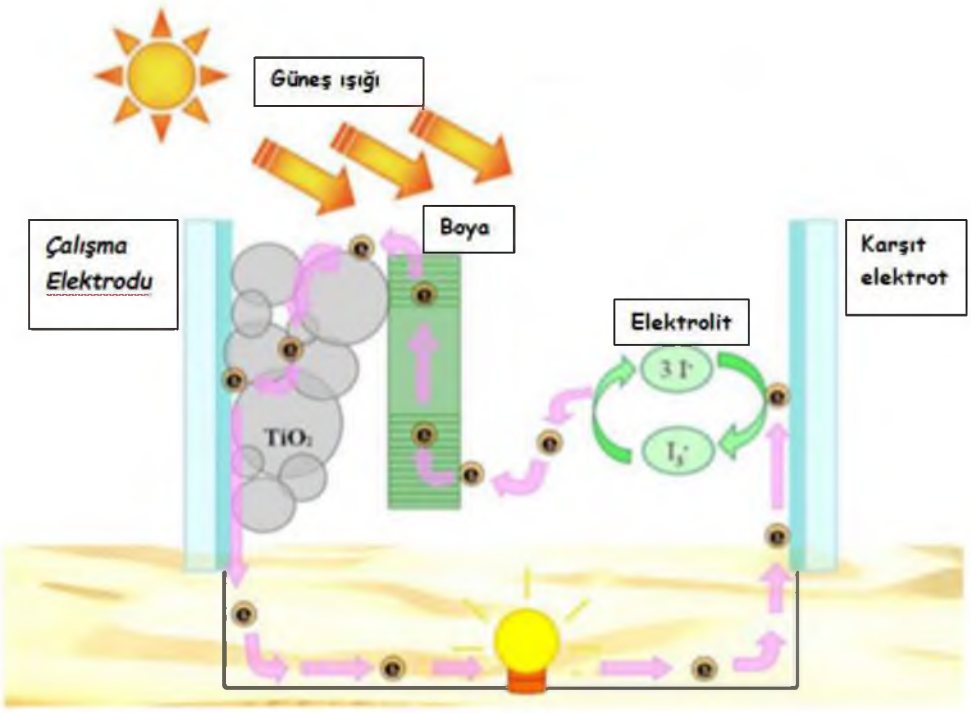
1. Işık emme (soğurma)

2. Şarj ayırma

3. Şarj toplama

4. Boya rejenerasyonu

Boya duyarlı güneş pillerinde verimliliği, ara yüzeydeki elektron transfer durumlarının her birinin en iyi seviyede gerçekleşmesine bağlıdır. Şekil 2.3' de DSSC'nin temel çalışma mekanizmasının şeması gösterilmektedir.




**Şekil 2.3.** Boya duyarlı bir güneş pilinin çalışma şeması (Anonymaus,2013)

DSSC'lerin çalışması, güneş ışığının $TiO_2$ tabakasından geçerek boya molekülleri tarafından absorplanmasıyla başlar. Işığının absorplanmasıyla, elektronlar enerji kazanır ve bu sayede boyar maddenin temel düzeyinden (HOMO) ayrılarak, boyar maddenin uyarılmış kısmına (LUMO) geçiş yaparlar. Böylelikle, nano gözenekli titanyum dioksit ($TiO_2$) tabakasının üzerindeki tek katmanlı boya uyarılmış bir duruma gelir (S*).

Elektronlardan uyarılmış düzeyde olanların bir kısmı $TiO_2$ iletkenlik bandına geçer (CB). Ancak yarı iletken yapıdaki nano gözenekli $TiO_2$ iletkenlik bandı, duyarlaştırıcı (boya) molekülünün LUMO'sundan daha düşük bir seviyede ise elektronlar $TiO_2$ iletkenlik bandına geçebilirler. Hareketlenerek iletkenlik bandına geçen elektronlar, buradan $TiO_2$ nanokristallere ve saydam elektrota, buradan da dış devreye aktarımı gerçekleşir. Yükseltgenmiş haldeki boya molekülleri (duyarlaştırıcı), elektron vermiş olan elektrolitten tekrar elektron alıncaya kadar pasif durumda kalır. Elektronların iletkenlik bandına geçmesi sonucu meydana gelen boya katyonları iyodür/triiyodür ($I^-/I_3^-$) redoks çifti barındıran elektrolit tarafından nötürlenirler. Boya duyarlı güneş pillerinde standart olarak elektron vericisi olarak (indirgen) iyodür/triiyodür ($I^-/I_3^-$) redoks çifti kullanılır. Yükseltgenmiş olan elektrolit, karşıt elektrota dış devre üzerinden gelen elektronlar tarafından indirgenir. Bu durumda adresten çıkan bir elektron adeta tekrar adresine gelir, dolayısıyla güneş pilinin çalışması sırasında net yük daima sıfırdır bu durum aynı zamanda boya moleküllerin kimyasal değişme uğramasını engeller. (Sönmez, 2018; O'Regan ve Grätzel, 1991; Nazeeruddin ve Grätzel, 2007).

DSSC'nin çalışma döngüsünde gerçekleşen kimyasal reaksiyonlar aşağıdaki gibi özetlenebilir;

Anot:

$S + h\nu \longrightarrow S^*$ Absorbsiyon (2.1)

$S^* \longrightarrow S^+ + e^-$ $TiO_2$ iletkenlik bandına elektron aktarımı (2.2)

$2S^+ + 3I^- \longrightarrow 2S + I_3^-$ Rejenerasyon (2.3)

Katot:

$I_3^- + 2e^- (Pt) \longrightarrow 3I^-$ İndirgenme (2.4)

Boya duyarlı güneş pillerinde yüksek verim elde etmeye çalışırken meydana gelen bazı istenmeyen reaksyonlar söz konusu olabilmektedir. Bu da pilin kararlılığını olumsuz etkileyerek performansını düşürür.

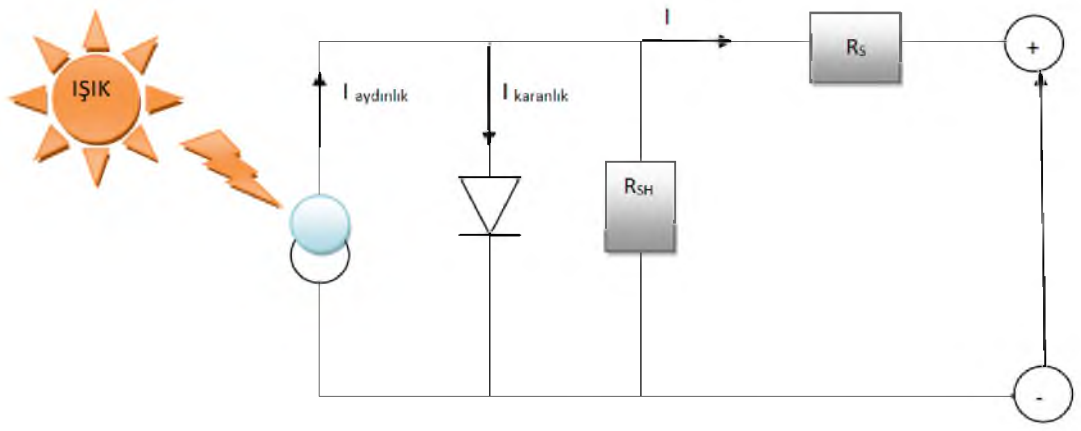
Bu reaksiyonlardan bazılarını aşağıdaki gibi ifade edilebilir;

- Geri yük (şarj) transferi; $TiO_2$ iletkenlik bandına enjekte edilmiş elektronun, yükseltgenmiş boya molekülü ile birleşmesidir ($e^-$ + Boya$^+$).

- Karanlık akım reaksiyonu; $TiO_2$ iletkenlik bandındaki elektronun, redoks çiftinin yükseltgenmiş formuyla birleşmesidir ($e^- + I_3^-$).
- Uyarılmış haldeki boyanın temel hale geri dönmesi durumu (Boya* → Boya) (Sönmez, 2018).

## 2.6. Fotovoltaik Sistemlerde Parametreler

Işık altında güneş pili elektriksel bir devre (Şekil 2.4) gibidir. Güneş pilinde kullanılan materyallerden dolayı bir seri direnç ($R_S$ ) ve akım kaynağına paralel olarak, diyot ve paralel direnç ($R_{SH}$ ) bulunmaktadır.




**Şekil 2.4.** DSSC'lerde güneş piline denk gelen basit elektrik devre şeması (Zafer, 2006)

$I_{aydınlık}$: Soğurulan fotonlardan kaynaklanan akım

$I_{karanlık}$: Karanlıkta yük oluşum bölgeleri üzerinden ters yönde akan akım (diyot akımı).

Fotovoltaiklerde akım-gerilim karakteristikleri aşağıda gösterilen eşitliğe göre formüle edilmektedir,

$$I = I_{aydınlık} - I_s \left(e^{V_a/V_{th}} - 1\right) - \frac{V_a}{R_{SH}} \quad [\text{mA}] \tag{2.5}$$

Verilen eşitlikte;

$I$ : Toplam akım

$I_s$ : Diyodun doygunluk akımı

$V_{th}$: Termal gerilim

$I_{aydınlık}$'ın uygulanan gerilimden ($V_a$) bağımsız olduğu var sayılır.

$$V_a = V + R_S I \quad [\text{V}] \tag{2.6}$$

Termal gerilim $V_{th}$,

$$V_{th} = \frac{n.k.T}{e} \qquad [\text{V}] \tag{2.7}$$

$n$ : İdeallik faktörü olup aldığı değeri 1 ile 2,4 arasında değişmektedir,

$e$ : Elektronun yükü

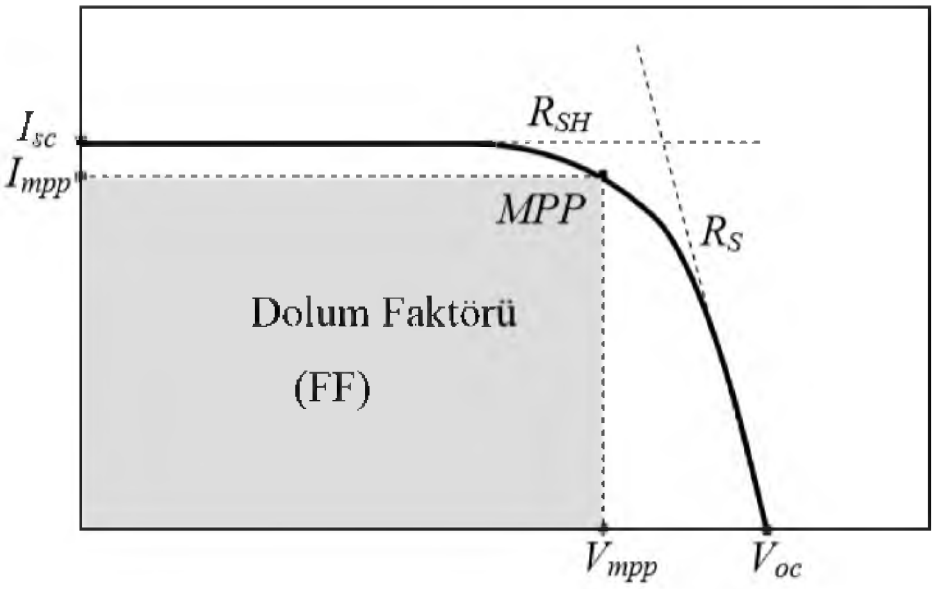
$k$ : Boltzman sabiti

$T$: Sıcaklık (Kelvin cinsinden)

Normalde seri direnç ($R_S$), Paralel dirence ($R_{SH}$) göre, çok daha düşüktür. Bu durumda, (2.5) eşitliği daha basit bir şekilde ifade edilebilir.

$$I = I_{aydınlık} - I_s \left(e^{V_a/V_{th}} - 1\right) \quad [\text{mA}] \tag{2.8}$$

Elektronik cihazların davranışlarının incelenmesinde akım-gerilim ($I-V$) eğrisinin çıkarılması bize cihaz hakkında çok önemli bilgiler veren bir yöntemdir. Güneş pillerinin performansını belirlemek için genellikle bir güneş simülatörü kullanılır. Güneş pilinden ölçüm sonucu elde ettiğimiz veriler bize bir akım-gerilim eğrisi verir.




**Şekil 2.5.** Bir güneş piline ait akım-gerilim (*I-V*) eğrisi (Zafer, 2006)

Akım-gerilim $(I-V)$ eğrisinden elde ettiğimiz bazı temel parametreler mevcuttur. Bu parametreler; açık devre gerilimi $(V_{oc})$, kısa devre akımı $(I_{sc})$, maksimum güç noktası $(MPP)$, dolum faktörü $(FF)$ ve güç dönüşüm verimi $(\eta)$'dir.

Güneş pilinin verimini hesaplamak için, kısa devre akımı $(I_{sc})$, açık devre gerilimi $(V_{oc})$, dolum faktörü $(FF)$ ve pil yüzeyine gelen ışık yoğunluğu $(P_{IŞIK})$ gibi parametrelerinden yararlanılır (Sönmez, 2018; Ooyama ve Harima 2009).

**Kısa Devre Akımı ($I_{sc}$)**

Pil üzerine uygulanan gerilimin sıfır olduğu durumda ($V_a$=0) ölçülen akım değerine kısa devre akımı $(I_{sc})$ denir.

Bu durumda;

$$I_{sc} = I_{aydınlık} \tag{2.9}$$

Şeklinde ifade edilebilir. Kısa devre akım yoğunluğu $(J_{sc})$, kısa devre akım değerinin pilin aktif yüzey alnına bölünmesiyle elde edilen bir değerdir. (Sönmez, 2018; Ooyama ve Harima 2009).

**Açık Devre Gerilimi ($V_{oc}$)**

Açık devre gerilimi güneş pilinin devresi üzerinden akımın hiç geçmediği durumda ($I$= 0) ölçülen gerilim olarak adlandırılır. $V_{oc}$, güneş pilinin üzerinden hiç akım geçmediği durumda iki ucu arasındaki potansiyel farktır. Açık devre potansiyeli ($V_{oc}$) olarak boya duyarlı bir güneş pili için elde edilen en büyük değer, $TiO_2$'in iletkenlik bandı (CB) ile elektrolitin redoks potansiyeli arasındaki fark kadardır. Gerçek anlamda $V_{oc}$ değeri bu düzeye varmaz çünkü pildeki karanlık akım reaksiyonları ve geri yük transferi buna engel olur (Sönmez, 2018; Ooyama ve Harima 2009).

$V_a = V_{oc}$ Bu durumda,

$$I_{aydınlık} = I_s \left(e^{V_{oc}/V_{th}} - 1\right) \quad [\text{mA}] \tag{2.10}$$

$$V_{oc} = V_{th} \ln \left(\frac{I_{aydınlık}}{I_s} - 1\right) \cong V_{th} \ln \left(\frac{I_{aydınlık}}{I_s}\right) \quad [\text{V}] \tag{2.11}$$

**Maksimum Güç Noktası (MPP):**

$V_a$ gerilimi altında olan güneş pilinden elde edilen güç, uygulanan potansiyelde oluşan akım miktarı ile potansiyelin ($V_a$) çarpımı sonucu ortaya çıkan değer olarak tanımlanır. Elde edilen bu gücün en yüksek olduğu nokta maksimum güç noktası ($MPP$) olarak ifade edilir. Maksimum güç noktasındaki gerilim ve akımı da güneş pilinin maksimum gerilimi ($V_{mpp}$) ve maksimum akımı ($I_{mpp}$) olarak tanımlanır.

$$P = V_a . I \quad [\text{mW}] \tag{2.12}$$

$$MPP = V_{mmp} . I_{mmp} \quad [\text{mW}] \tag{2.13}$$

**Dolum Faktörü (FF)**

Dolum faktörü ($FF$), bir güneş pilinin akım–gerilim ($I$-$V$) eğrisindeki maksimum güç noktasıyla ilgili bir parametredir. Güneş pilin dolum faktörü ($FF$), o pil için güç kaynağı olarak kalitesinin bir göstergesidir. Dolum faktörü ($FF$), 0 ve 1 arasındaki

değerlerde olup bu değer alınan maksimum gücün, alınabilecek (teorik) maksimum güce oranına eşittir. (Sönmez, 2018; Hagfeldt ve ark., 2010).

$$FF = \frac{V_{mmp} \cdot I_{mmp}}{I_{sc} \cdot V_{oc}} = \frac{MPP}{I_{sc} \cdot V_{oc}} \quad (2.14)$$

Yapılan hesaplamada çıkan büyük değerdeki dolum faktörü $(FF)$ , güneş pilinin performansının iyi olduğunu gösterir. Dolayısıyla dolum faktörü $(FF)$ değerinin büyük çıkması, daha etkili bir pil verimi anlamına gelir. Devredeki istenmeyen yeniden birleşme reaksiyonları ve elektron transferleri gibi elektrokimyasal ve elektriksel kayıplar engellenebilirse maksimum güç noktası $(MPP)$ en üst teorik değerlerine ulaşabilir.

**Güç Dönüşüm Verimi ($\eta$)**

Cihazın kilit konumdaki parametresi olan güneş enerjisinden elektrik enerjisine dönüşüm verimliliği $(\eta)$, cihaza ulaşan ışığın absorpsiyon miktarına kıyasla hücre tarafından ne kadar gücün dönüştürüldüğünü ölçer. Pilden elde edilen maksimum gücün pil yüzeyine gelen ışık şiddetine oranı bize güç dönüşüm verimi (η) verir.

$$\text{Güç Dönüşüm Verimi } (\eta) = \frac{\text{Çıkış gücü}}{\text{Giriş gücü}} \text{x} 100(\%)$$

$$\eta = \frac{MPP}{P_{IŞIK}} = \frac{I_{sc} \cdot V_{oc} \cdot FF}{P_{IŞIK}} \quad (2.15)$$

# 3. MATERYAL VE YÖNTEM

## 3.1. Kullanılan Kimyasallar, Malzemeler ve Cihazlar

### 3.1.1. Kimyasallar

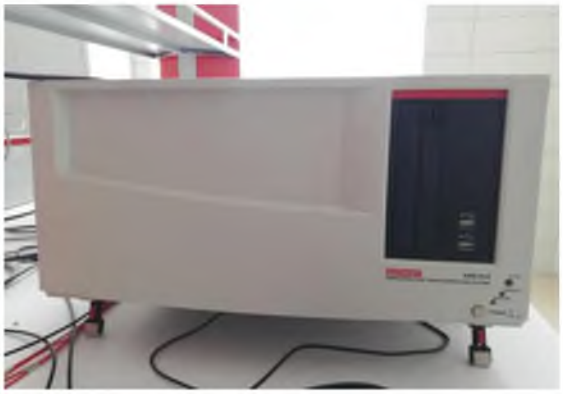
Güneş pili üretiminde kullanılan başlıca kimyasallar:

- Titanyum(IV) oksit (anataz) (Sigma-Aldrich)
- Etanol (Merck)
- Titanyum(IV) tetraizopropoksit (TTIP)
- İyodür/ triiyodür ($I^-/I_3^-$) redoks çifti
- Foto katalitik platin pasta
- Quercetin Cu(II) Kompleksi (Q-Cu(II))
- N3 boya (Cis-bis(isothiocyanato) bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato ruthenium(II)) (Ossila)

### 3.1.2. Şeffaf iletken kaplı cam (ITO)

Tasarladığımız güneş pilinde, kalınlığı 1 mm, direnci 8-10 ohm olan ve % 85 geçirgenliğe sahip olan indiyum katkılı kalay oksit (ITO) kaplı cam elektrot kullanılmıştır. Bu iletken cam güneş pilinde kullanılmadan önce saf su ile doldurulmuş bir beherglasa konup 10 dakika boyunca dijital ultrasonik banyo cihazında temizleme işlemine tabi tutulup sonra etanol ile yıkanıp kurumaya bırakılmıştır.

### 3.1.3. Cihazlar



**Şekil 3.1.** Keithley 4200-SCS yarı iletken karakterizasyon cihazı



**Şekil 3.2.** Solar simülatör

Şekil 3.1'de görülen bilgisayar kontrollü yarı iletken karakterizasyon cihazı (Keithley 4200-SCS), Xenon lambaya sahip 1.5 AM (100 mW/cm$^2$) filtreli güneş simülatörü (Şekil 3.2) ve LabView ile hazırlanmış veri işleme yazılımı kullanılarak tasarlanan güneş pillerinin akım-gerilim (*I-V*) karakteristikleri yapılmıştır.




**Şekil 3.3.** U28-E08. FEI Quanta 250 FEG Scanning Electron Microscope (SEM)

Bir taramalı elektron mikroskobunda (Şekil 3.3) görüntü oluşumu temel olarak; elektron demetinin incelenen örneğin yüzeyi ile yaptığı fiziksel etkileşmelerin (elastik,

elastik olmayan çarpışmalar ve diğerleri) sonucunda ortaya çıkan sinyallerin toplanması ve incelenmesi prensibine dayanır. SEM cihazıyla iletken cama (ITO) uygulanmış $TiO_2$ tabakasının farklı büyütme oranlarında üsten ve yandan görüntüleri elde edilerek $TiO_2$'in yapısı ve yüzey morfolojisi incelendi.




**Şekil 3.4.** XRD instrument model: Rigaku MiniFlex II

X-Işını Kırınım yöntemi (XRD), her bir kristalin fazın kendine özgü atomik dizilimlerine bağlı olarak, X-ışınlarım karakteristik bir düzen içerisinde kırması esasına dayanır. Her bir kristalin faz için bu kırınım profilleri bir nevi parmak izi gibi o kristali tanımlar. X-Işını Kırınım cihazıyla kayaçların, kristalin malzemelerin, ince filmlerin ve polimerlerin nitel ve nicel incelemeleri yapılabilir. Bu cihazla, yapılan deneysel çalışmalar sonucu elde edilen $TiO_2$ tabakasının kristal yapısı incelenmiştir.



**Şekil 3.5.** Tüp fırın

Tüp fırın (Şekil 3.5), sıyırma yöntemiyle hazırlanan $TiO_2$ tabakasının (fotoanot) ve platin pastanın 450 $^0$C de 1 saat süreyle ısıl işleme tabi tutularak çalışma ve karşıt elektrodun hazırlanmasında kullanılmıştır.




**Şekil 3.6.** Ultrasonik temizleyici




**Şekil 3.7.** Multimetre

Şekil 3.6'daki Ultrasonik temizleyici cihazı deneylerde kullanılacak araçların, özellikle de iletken camların (ITO) temizlenme işeminde kullanılmıştır. Şekil 3.7'deki Multimetre cihazı, tasarlanan güneş pillerinin $Voc$ değerinin hesaplanması işleminde kullanılmıştır.

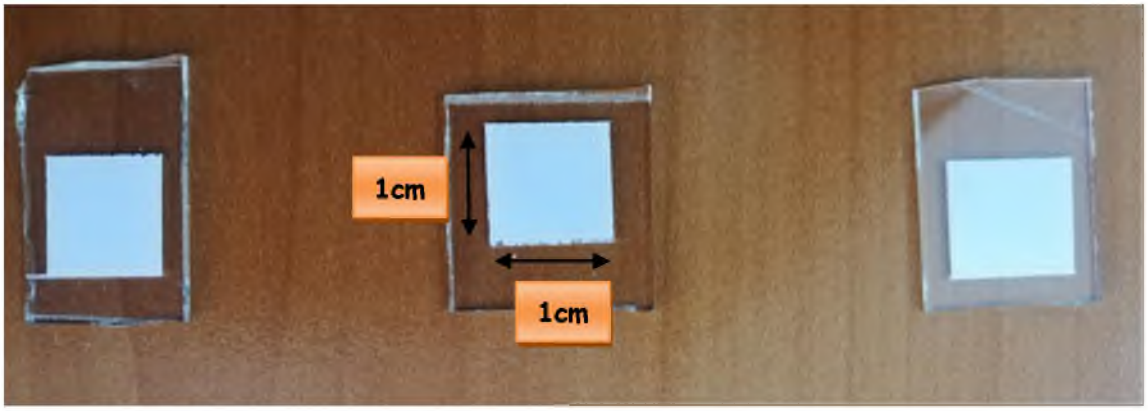


**Şekil 3.8.** Dijital portatif ısıtıcı ve manyetik karıştırıcı

Şekil 3.8'de gösterilen portatif ısıtıcı ve manyetik karıştırıcı, çalışan elektrot ve karşıt elektrotun hazırlanması aşamasında ön tavlama (ısıl işlem) yapılırken ve $TiO_2$ pastasının hazırlanmasında manyetik karıştırma işleminde kullanılmıştır.

## 3.2. Yöntem

### 3.2.1. Titanyum dioksit ($TiO_2$) pastasının hazırlanması ve iletken cam (ITO) üzerine uygulanması




**Şekil 3.9.** Doctor-blade yöntemiyle titanyum dioksit ($TiO_2$) kaplanmış iletken camlar (ITO)

$TiO_2$ pastasının hazırlanması için öncelikle küçük bir beherglasın içerisine 3.8 ml etanol konup içine 0.16 ml titanyum (IV) tetraizopropoksit ekleyip manyetik karıştırıcıyla 30 dakika boyunca karıştırma işlemine tabi tutuldu. İlk işlem bittikten sonra karışıma 1gr nanokristal yapılı (P25) titanyum dioksit ($TiO_2$) eklenip manyetik karıştırıcıyla 10 dakika daha karıştırılarak titanyum dioksit pastası elde edildi. İndiyum katkılı kalay oksit (ITO) kaplı camlar ultrasonik temizleyicide temizlenip etanolle yıkanarak kurumaya bırakıldı. Yüzeyi temizlenmiş olan ITO'nun dört kenarı 3M Scotch polimer bant ile $1cm^2$'lik bir alan kalacak şekilde bantlandıktan sonra daha önce hazırlanmış olan pasta, doctor-blade yöntemiyle iletken camın (ITO) yüzeyine uygulanıp bekletmeden dijital portatif ısıtıcıyla 120 $^0$C de 10 dk tavlandı. Daha sonra hazırlanan nümune Tüp fırında 450 $^0$C de 1 saat boyunca $TiO_2$'in anataz fazında kristalize olması için ısıl işleme tabi tutularak Şekil 3.9'daki gibi hazırlandı.

### 3.2.2. Boyar maddenin hazırlanması ve titanyum dioksit ($TiO_2$) fotoanotuna uygulanması

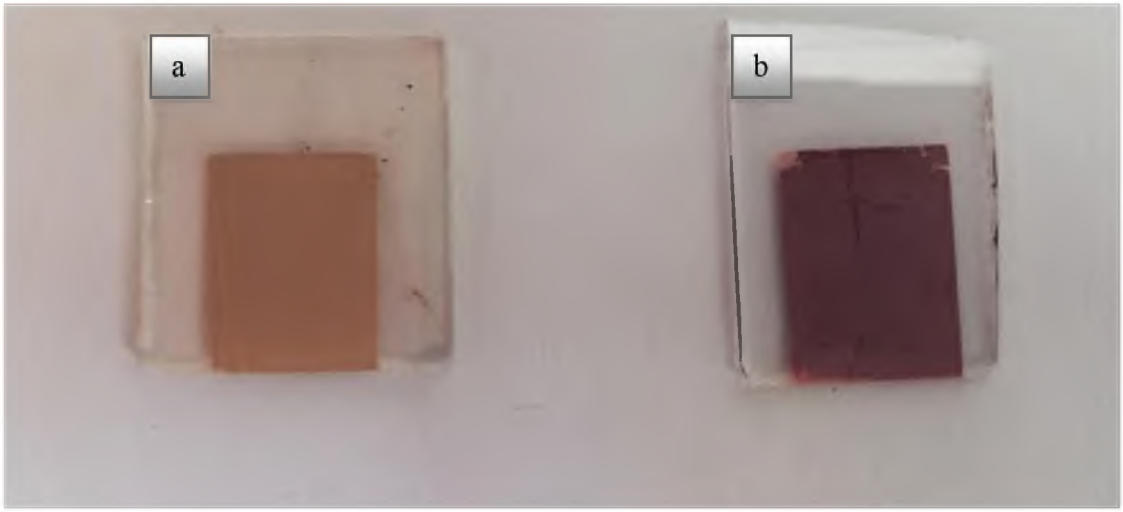


**Şekil 3.10**. Quercetin Cu(II) Kompleksi ve Metanolle hazırlanmış 0.01 molarlık boya çözeltisi



**Şekil 3.11.** N3 boya ve Etanolle hazırlanmış 0.01 molarlık boya çözeltisi

| Quercetin Cu(II) Kompleksi ile boyar madde çözetisinin hazırlanması | N3 boya ile boyar madde çözeltisinin hazırlanması |
|---|---|
| $[C_{15}\,H_{20}\,O_{17}SCu_2]$ | $[C_{26}\,H_{16}\,N_6O_8RuS_2]$ |
| Molarite(M)=$\frac{n\,(mol)}{V\,(hacim)}$ | Molarite(M)=$\frac{n\,(mol)}{V\,(hacim)}$ |
| MA=631.466 gr/mol | MA=705.64 gr/mol |
| m= 0.063 gr | m= 0.07056 gr |
| $n = \frac{m}{MA}$ | $n = \frac{m}{MA}$ |
| $n = \frac{0.063}{631.466} \cong 0.0001$ mol | $n = \frac{0.07056}{705.64} \cong 0.0001$ mol |
| V=10 ml=0.01 L | V=10 ml=0.01 L |
| M=$\frac{0.0001\ mol}{0.010\ L}$= 0.01 molar | M=$\frac{0.0001\ mol}{0.010\ L}$= 0.01 molar |
| Not: 0.01 Molarlık çözelti Metanolle hazırlanmıştır | Not: 0.01 Molarlık çözelti Etanolle hazırlanmıştır |




**Şekil 3.12. a)** Quercetin Cu(II) Kompleksi ile hazırlanmış boyar madde çözeltisinde bekletilerek elde edilmiş çalışma elektrodu, **b)** N3 boya ile hazırlanmış boyar madde çözeltisinde bekletilerek elde edilmiş çalışma elektrodu

Daha önce hazırlanmış $TiO_2$ kaplı ITO camlar boyar madde çözeltilerinde 12 saat karanlık bir ortamda bekletildi, daha sonra çözeltiden çıkarılan numuneler seyreltilmiş etanole daldırılarak boya artıklarından temizlenip kurumaya bırakılarak Şekil 3.12'de görüldüğü gibi çalışma elektrotları elde edildi.

### 3.2.3 DSSC de kullanılan elektrolit çözelti

Elektrolit, boya duyarlı güneş hücrelerinde aktarma aracı olarak, genellikle en iyi performansı göstermiş iyodür/triiyodür ($I^-/I_3^-$) redoks çiftini içeren ve iki elektrot arasını dolduran kilit rol oynayan bileşenlerden bir tanesidir. Elektrolitlerin özellikleri güneş pillerinin dönüşüm verimliliği ve kararlılığı üzerinde büyük öneme sahiptir. Düşük kaynama noktasına sahip organik çözücülerle hazırlanan sıvı elektrolitler, düşük viskozite değerleri, elektrot ara yüzeyler ile mükemmel temas, yüksek dönüşüm verimliği sağlamaktadırlar. Bu çalışmada hazır olarak satın alınan ARITEKS NANOTEK marka iyodür/ triiyodür ($I^-/I_3^-$) redoks çifti içeren elektrolit kullanılmıştır.

### 3.2.4 Karşıt elektrodun platinle kaplanması



**Şekil 3.13.** Katalitik platin pastayla kaplanıp tüp fırında 450 $^{0}$C de fırınlanlanarak hazırlanan karşıt elektrotlar

İndiyum katkılı kalay oksit (ITO) kaplı camlar öncelikle ultrasonik temizleyiciyle temizlendikten sonra etanolle yıkanıp kurumaya bırakıldı. Şekil 3.13'te gösterilen karşıt elektrotlar; Camlara foto katalitik platin pasta doctor-blade yöntemiyle uygulandıktan sonra Dijital portatif ısıtıcıyla 120 $^{0}$C sıcaklıkta 10 dk tavlanıp ardından 450 $^{0}$C'ye getirilmiş tüp fırına konularak 30 dk ısıl işleme tabi tutularak hazırlandı.

### 3.2.5. Güneş pilinin hazırlanması



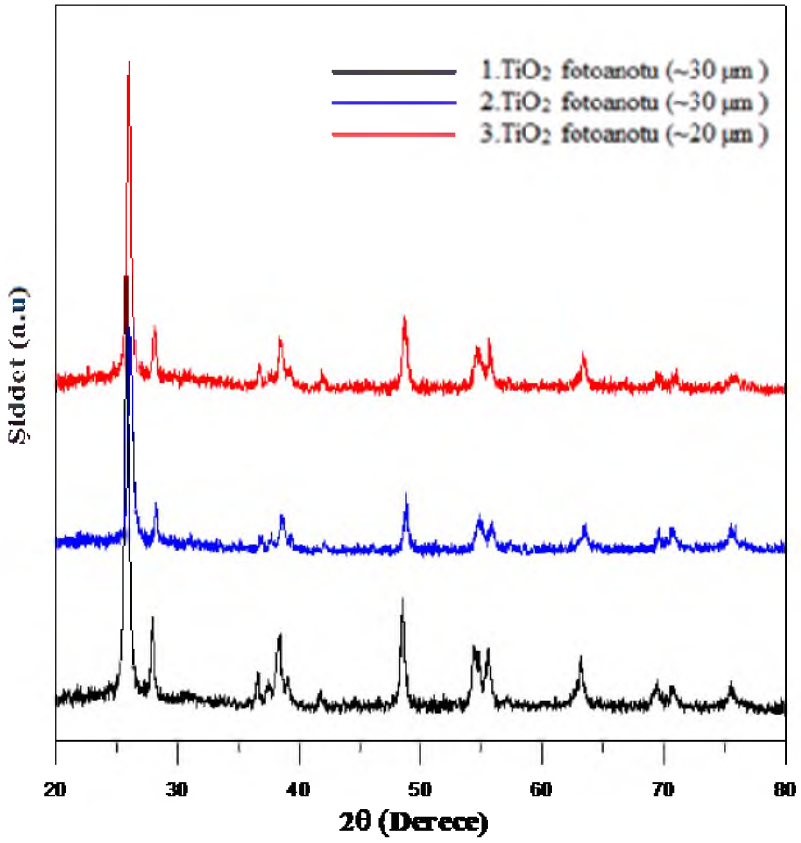

**Şekil 3.14. a)** Quercetin Cu(II) Kompleksi kullanılarak hazırlanmış güneş pili, **b)** N3 boya kullanılarak hazırlanmış güneş pili

İndiyum katkılı kalay oksit (ITO) kaplı cam $TiO_2$ ile kaplandıktan sonra hazırlanan boyar madde (Quercetin Cu(II) kompleksi/ N3 boya) içinde karanlık bir ortamda 12 saat bekletildi, bu sayede boyar maddenin $TiO_2$ tabakasına iyice absorbe olması sağlandı, daha sonra boyadan çıkarılan elektrotlar seyreltilmiş etanolle yıkandıktan sonra bir süre kurumaya bırakılarak çalışma elektrotu hazırlanmış oldu. Foto katalitik pasta ile kaplanarak hazırlanmış olan karşıt elektrot ile çalışan elektrot, iletken yüzeyleri birbirlerine bakacak şekilde sandviç geometrisinde bir araya getirildi. Daha sonra iki elektrotun arasına iyodür/triiyodür ($I^-/I_3^-$) redoks çifti (elektrolit) damlatıldı ve elektrolitin aktif tabakaya iyice yayılması için bir süre beklendi. Elektrotları birbirine yapışırma işlemi için termoplastik polimer veya epoksi yapıştırıcı kullanılabilir. İki elektrodun da 1cm yakın kısmı daha sonra ölçüm ve karakterizasyon işlemleri için dışarıda kalacak şekilde elektrotları birbirine epoksi yapıştırıcı kullanarak yapıştırdık. Yapıştırma işleminde termoplastik polimer kullanıldıysa Pt kaplı elektrot (karşıt elektrot) ısıtıcın yüzeyine temas edecek şekilde ~110 °C'de ısıtıcı üzerinde hafifce bastırarak 10-15 saniye tutulur, ancak bu süre 15 saniyeyi geçerse $TiO_2$ tabakasına absorbe olmuş boyanın desorplanmasına neden olur, buda pilin verimini düşürür (Zafer, 2006). Şekil 3.14'te görüldüğü gibi tasarlanan güneş pillerin yüzeyi etanolle temizlenerek ölçüme hazır hale getirildi.

# 4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

## 4.1. XRD Ölçümleri

XRD ölçümüyle genel olarak polikristal yapılı malzemelerin saf içerikleri incelenir. XRD ölçümü, yeni malzemelerin düşük/yüksek sıcaklık fazlarının irdelenmesi, birim hücre parametrelerinin belirlenmesinde ‘‘ara-eşleştir’’ metodu olarak ifade edilen faz analizini içerir. Dolayısıyla bu yöntem sayesinde malzemenin, adeta yapısal parmak izi deseni ortaya çıkar (Boz, 2015). İletkenlik bant konumunun anataz fazında rutil fazına kıyasla daha yüksek bir enerji düzeyinde olması sebebiyle, anataz fazının iletkenlik bandındaki mevcut elektronlar daha yüksek redüksiyon gücüne sahiptirler. Bu sebeple $TiO_2$'nin anataz fazı, rutil fazına kıyasla daha iyi bir fotokatalisttir. (Amemiya, 2004). Bu durum bize DSSC'lerde fotoindirgeme reaksiyonlarında anataz fazının oldukça önemli bir rol oynadığını göstermektedir.




**Şekil 4.1.** $TiO_2$ fotoanotların XRD kırınım grafiği

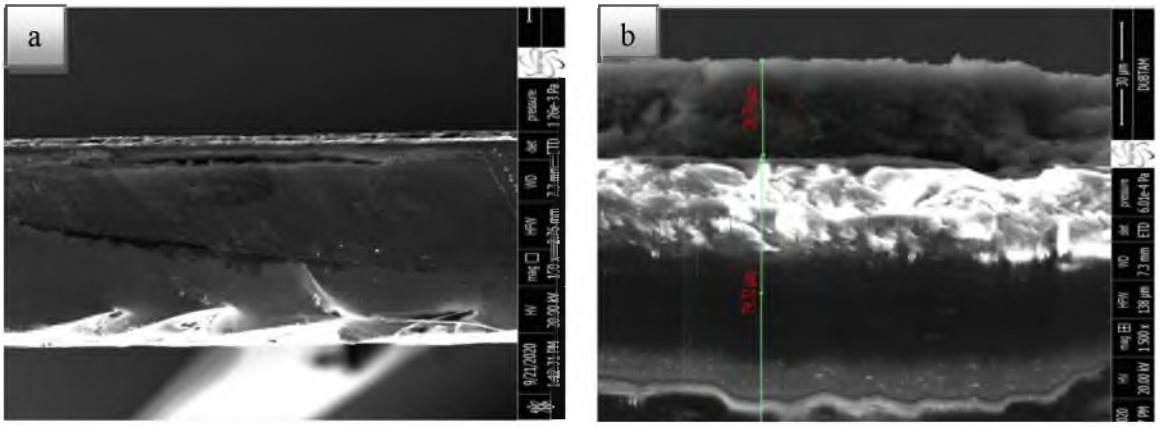
Hazırlanmış olan $TiO_2$ pastası ITO üzerine doktor blade (sıyırma) yöntemiyle uygulanıp 120 $^{o}$ C'de ısıl işleme tabi tutulup içindeki etanol buharlaştırıldı. Sonra numuneler tüp fırında 450 $^{o}$ C'de 1 saat ısıl işleme tabi tutuldu. Yapılan bu işlem sonucunda güneş pilleride kullanılacak $TiO_2$ fotoanotları elde edildi. Şekil 4.1'den anlaşıldığı gibi hazırlanan numunelerin birbiriyle ve literatürdeki verilerle uyumluluk göstermektedir. Aynı zamanda XRD ölçüm sonucunda, spektrumda özellikle 20-30 dereceleri arasında ortaya çıkan pikler anataz fazının oluştuğunu açıkça göstermektedir. Aynı zamanda bu pikler, kart numarası 21-1272 olan JCPDS standardındaki $TiO_2$'in anataz fazına ait pikler ile uyumluluk göstermektedir (Boz, 2015)

**Çizelge.4.1.** $TiO_2$ fotoanotların XRD kırınım desenlerinden elde edilen veriler

| **1.**$TiO_2$ fotoanotu | | **2.**$TiO_2$ fotoanotu | | **3.**$TiO_2$ fotoanotu | |
|---|---|---|---|---|---|
| **2Θ(derece)** | **d (A$^{o}$)** | **2Θ(derece)** | **d (A$^{o}$)** | **2Θ(derece)** | **d (A$^{o}$)** |
| 25.824 | 3.4471 | 26.051 | 3.4176 | 25.974 | 3.4275 |
| 27.974 | 3.1869 | 28.16 | 3.166 | 36.62 | 2.452 |
| 36.51 | 2.459 | 36.87 | 2.4361 | 38.46 | 2.339 |
| 38.31 | 2.347 | 37.78 | 2.379 | 48.70 | 1.8683 |
| 48.522 | 1.8747 | 38.58 | 2.3317 | 54.57 | 1.6803 |
| 54.32 | 1.6875 | 48.775 | 1.8655 | 55.66 | 1.6500 |
| 63.13 | 1.4714 | 54.57 | 1.6804 | 63.35 | 1.4668 |
| 69.13 | 1.3577 | 63.50 | 1.4638 | 69.4 | 1.354 |

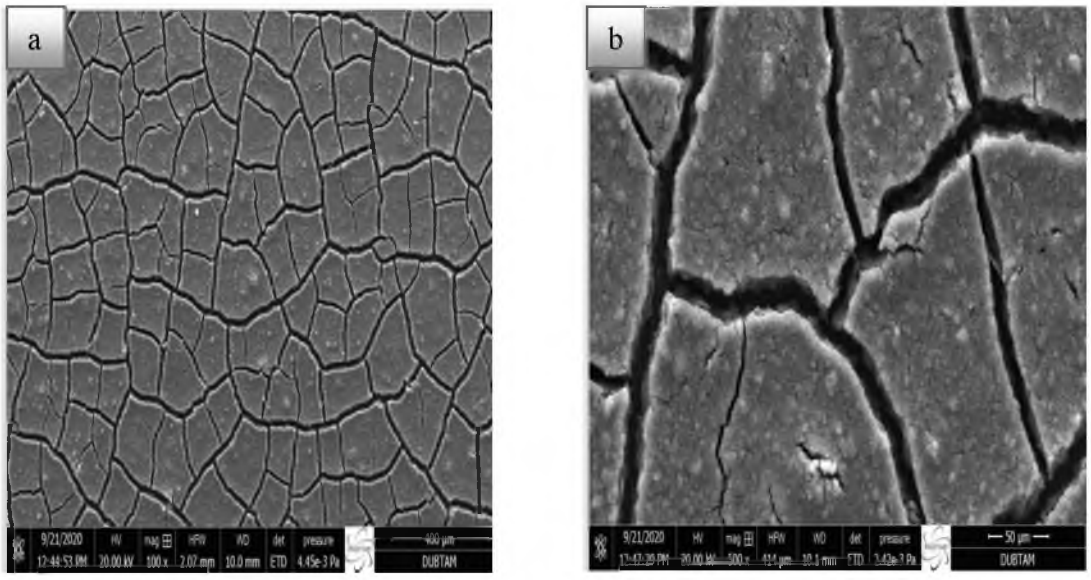
## 4.2. $TiO_2$ Fotoanotunun SEM Görüntüleri

ITO üzerindeki $TiO_2$ fotoanotunun SEM görüntüleri Dicle Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuarında (DÜBTAM) çekilmiş ve sonuçlar Şekil 4.2 (a,b), Şekil.4.3 (a,b) ve Şekil.4.4 (a,b)'te farklı büyütme oranlarında gösterilmiştir.




**Şekil 4.2.** ITO üzerindeki $TiO_2$ fotoanotunun SEM görüntüleri: **a)** 150 büyütme yandan görünüm, **b)** 1500 büyütme yandan görünüm

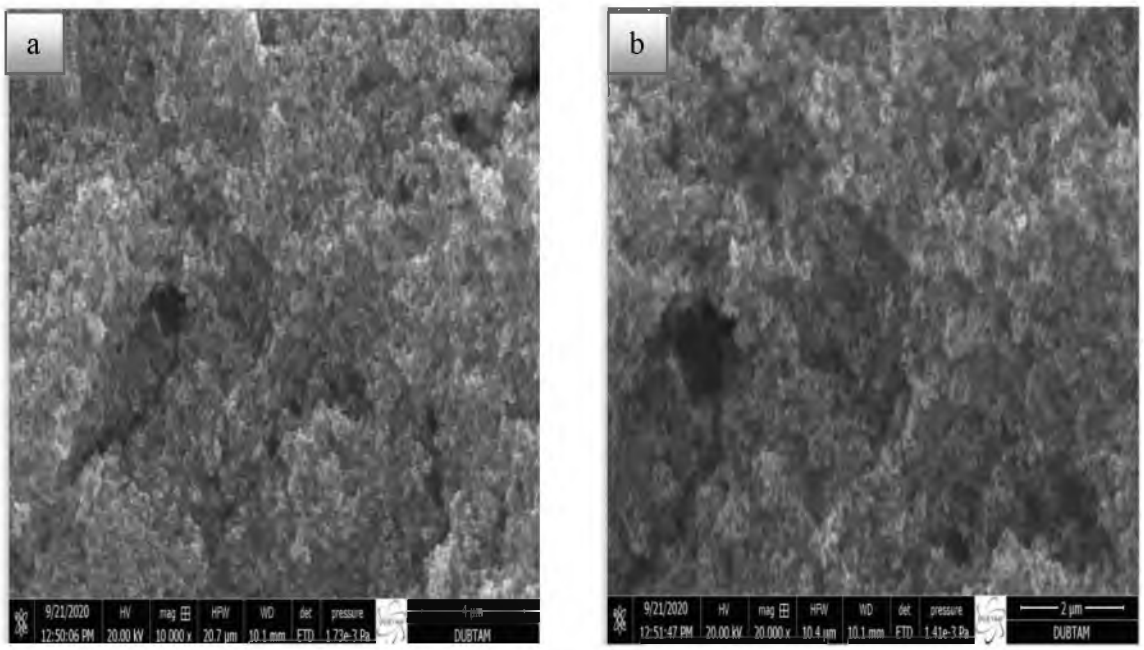
Şekil.4.2 (b) de görüldüğü gibi tasarlanacak pillerde kullanılmak üzere üretilen $TiO_2$ fotoanotların kalınlıklarının yaklaşık olarak 30 µm civarında olduğu gözlenmiştir.




**Şekil 4.3.** ITO üzerindeki $TiO_2$ fotoanotunun SEM görüntüleri: **a)** 100 büyütme üsten görünüm, **b)** 500 büyütme üsten görünüm

Şekil.4.3(a,b)'te $TiO_2$ fotoanotların yüzeyinde farklı açı ve büyüklükte çatlaklar gözlemlenmiş adeta çorak bir arazi görünümü vermekte. Bu durumun sebeplerinden bir tanesi $TiO_2$ pastası hazırlarken $TiO_2$'in çözücü olarak kullanılan sıvı içinde tam çözünemediği için topaklanma oluşur. Dolayısıyla bu durumdan kaynaklı yüzeye iyi tutunamayan $TiO_2$ moleküllerin, hazırlanan numune kurumaya bırakıldığında $TiO_2$

pastasının içindeki sıvı buharlaşarak kaçmaya çalışırken yüzey gerilimini artırarak farklı açı ve büyüklükte çatlaklar oluşturur. Aynı zamanda yüzeyde saf anataz olmayan yapıların büyümesi ve film yüzeyine zayıf bağlanmalarından dolayı bu çatlaklar oluşmaktadır (Tekerek, 2009). Xagas ve ark. (1999) tarafından yapılan çalışmada benzer çatlaklar gözlenmiştir (Tekerek, 2009)



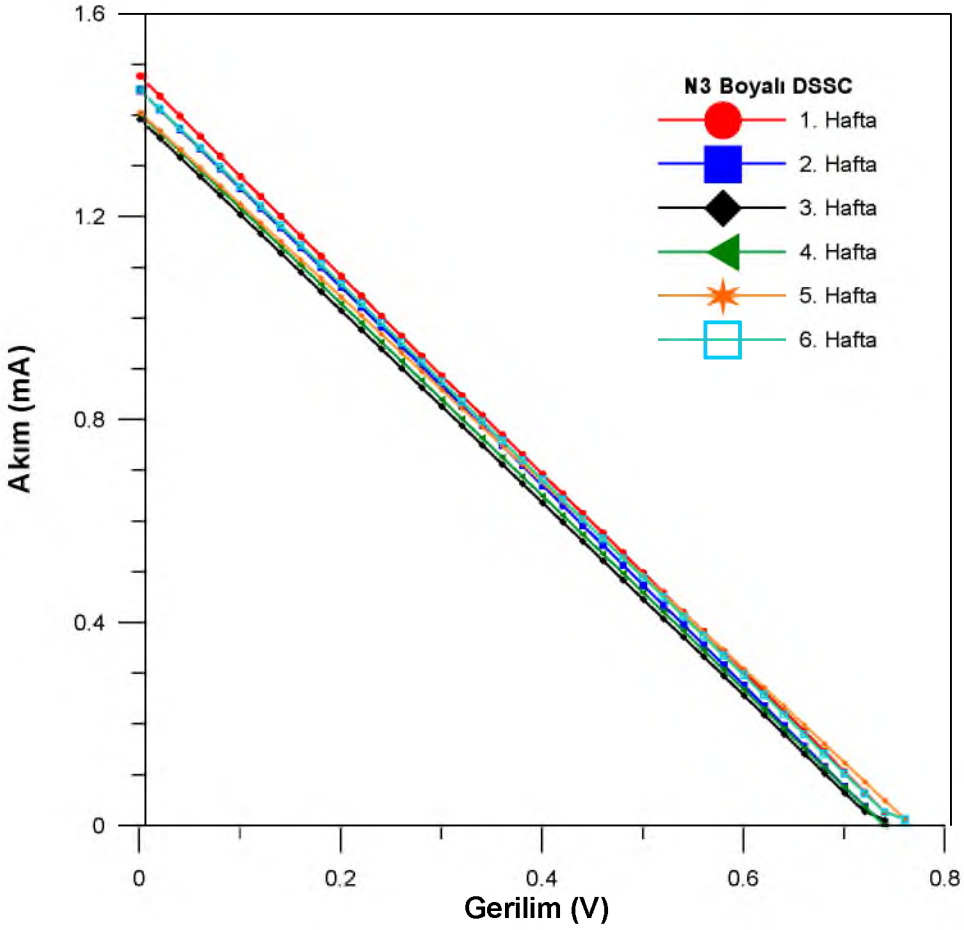

**Şekil 4.4.** ITO üzerindeki $TiO_2$ fotoanotunun SEM görüntüleri: **a)** 10.000 büyütme üsten görünüm, **b)** 20.000 büyütme üsten görünüm

Şekil.4.4 (a,b)'te görüldüğü üzere $TiO_2$ fotoanotların süngerimsi yani gözenekli bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. Bu şekildeki bir yapı DSSC'lerde $TiO_2$'tin boyayla etkileşimini artıran çok önemli bir faktördür.

## 4.3 Akım-Gerilim Ölçümleri

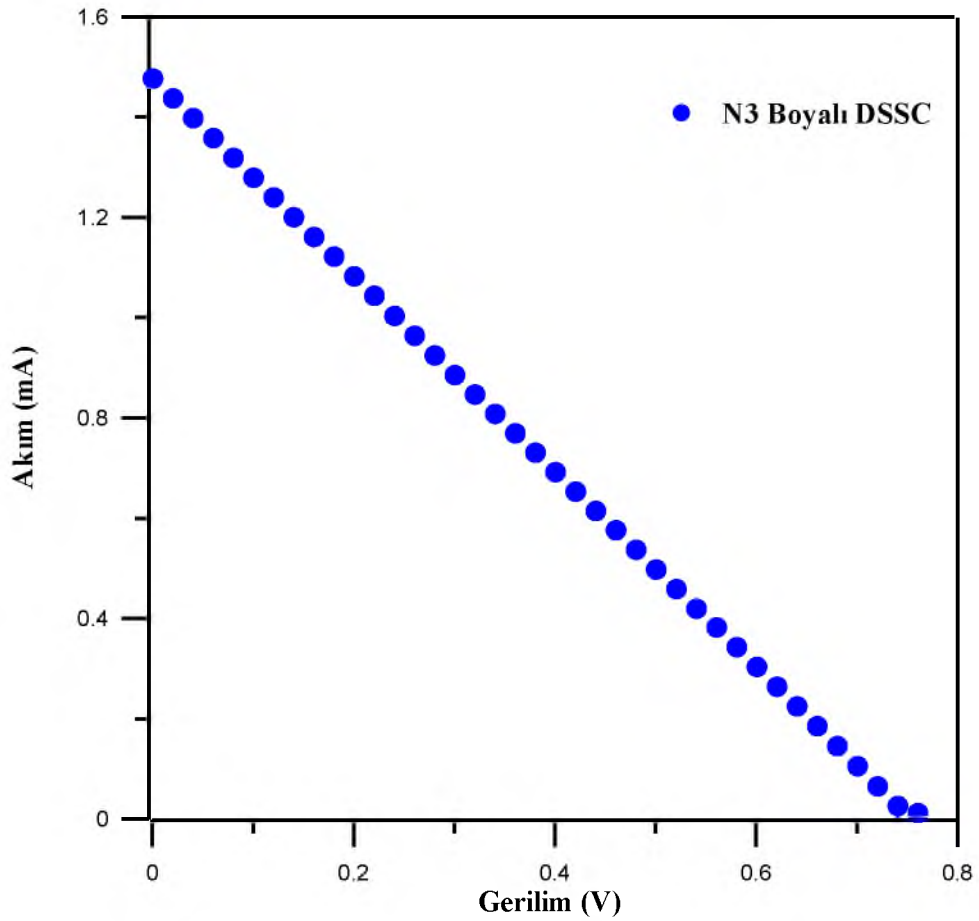
Tasarladığımız DSSC'lerin akım–gerilim karakteristikleri bilgisayar kontrollü yarı iletken karakterizasyon cihazı (Keithley 4200-SCS), Xenon lambaya sahip 1.5 AM (100 $mW/cm^2$) filtreli güneş simülatörü ve LabView ile hazırlanmış veri işleme yazılımı kullanılarak yapılmıştır. Bu ölçümlerde tasarlanan güneş pili hücrelerin $Voc$, $Isc$, $Jsc$, $FF$, $Immp, Vmmp$ , $MPP$ ve $\eta$ gibi parametreleri elde edilmiştir.

Daha önceki yapılan çalışmalar incelendiğinde çeşitli nedenlerle elektrolitin eksilmesi pilin verimini ve kararlılığını önemli derecede etkileyen bir parametre olduğu tespit edildi. Dolayısıyla tasarlanmış güneş pillerin bu durumdan bağımsız olarak verimlilik ve karalılığını gözlemlemek için haftalık periyorlarla yapılan ölçümlerde her defasında pillerin eksilen elektroliti tamamlanarak ölçümler alınmıştır.



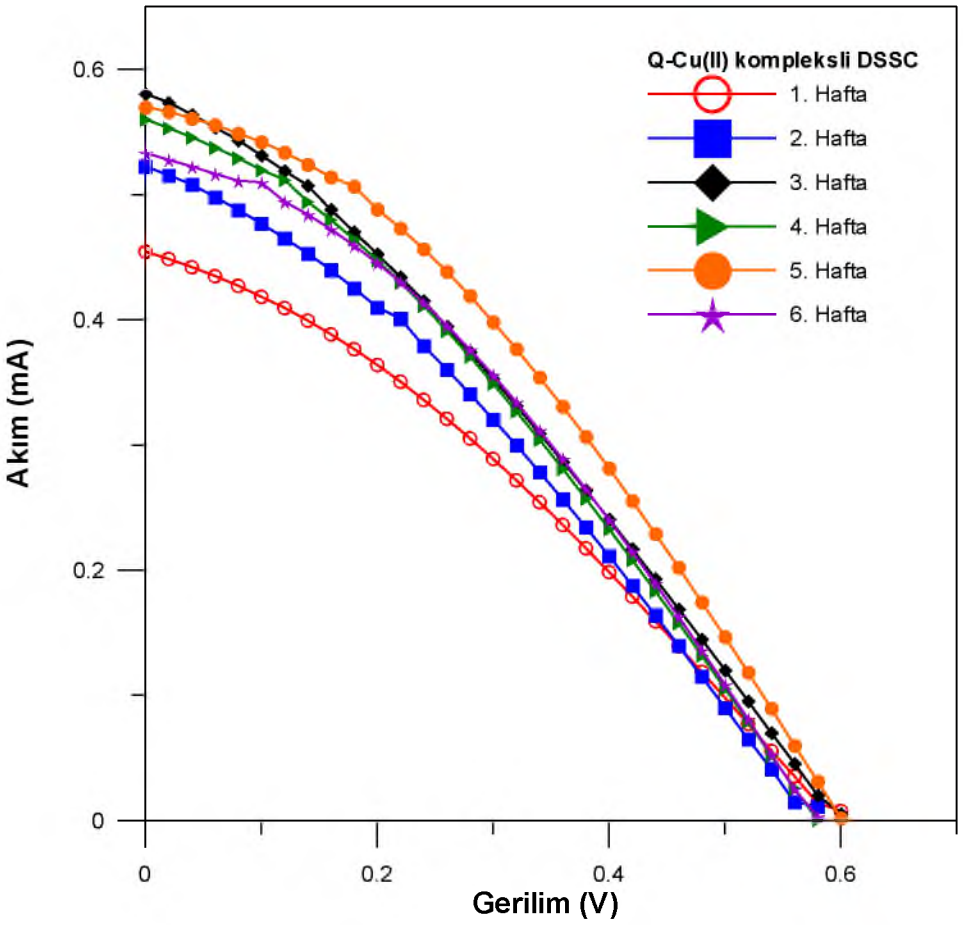

**Şekil 4.5.** N3 boya ile hazırlanmış DSSC'lerin 6 (Altı) haftalık periyotlarla alınan ölçüm sonuçlarının akım-gerilim karakteristik grafiği

DSSC'lerde duyarlaştırıcı olarak kullanılan bir metal kompleks olan N3 Boyası olarak da bilinen Cis-bis (isothiocyanato) bis (2,2′-bipyridyl-4,4′-dicarboxylato) rutenyum (II), yapılan birçok çalışmada yaygın olarak kullanılmakla beraber verimlik açısından oldukça önemli bir değere sahip rutenyum kompleks boyalarından biridir. Bu tezde yaptığımız çalışmada N3 boya, referans boya olarak kullanılmış olup alınan 6 (Altı) haftalık ölçüm sonuçları Şekil 4.5'te gösterildiği gibi akım-gerilim değerleri açısından karşılaştırılmıştır.



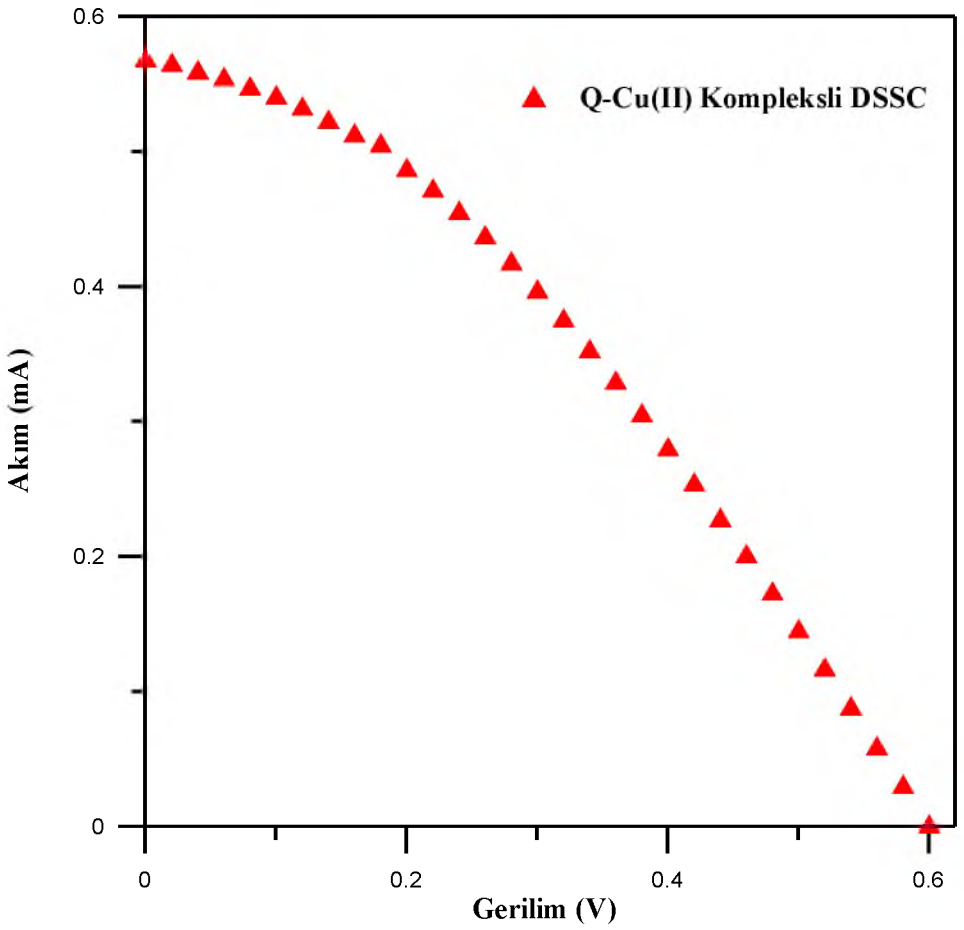

**Şekil 4.6.** N3 boya ile hazırlanmış DSSC'in akım-gerilim karakteristik grafiği

Referans boyayla hazırlanan DSSC'nin haftalık periyotlarla, alınan ölçümlerinde en iyi performans (Şekil 4.6) gösterdiği durumda $Voc$: 0.76 $V$, $Isc$: 1.478 $mA$, $Jsc$: 1.055 $mA/cm^2$ , $FF$: 0.25, $MPP$: 0.278 $mW$ ve $\eta$: %0.199 şeklinde ölçülmüştür.




**Şekil 4.7.** Quercetin Cu(II) kompleksle ile hazırlanmış DSSC'lerin 6 (Altı) haftalık periyotlarla alınan ölçüm sonuçlarının akım-gerilim karakteristik grafiği

Yaptığımız tez çalışmasında tasarladığımız boya duyarlı güneş pilinde duyarlaştırıcı olarak Quercetin Cu(II) kompleksi kullanılmış olup,6 (Altı) hafta boyunca periyodik olarak alınan ölçüm sonuçları yukardaki grafikte (Şekil 4.7) gösterildiği gibi akım-gerilim değerleri açısından karşılaştırılmıştır.




**Şekil 4.8.** Quercetin Cu(II) kompleksle ile hazırlanmış DSSC'in akım-gerilim karakteristik grafiği

Haftalık periyotlarla yapılan ölçümlerde alınan en iyi sonucun akım-gerilim karakteristik grafiği (Şekil 4.8) yukarda verildiği gibi çizilmiştir. Elde edilen en iyi ölçüm sonucunda $Voc$: 0.6 $V$, $Isc$: 0.57 $mA$, $Jsc$: 0.438 $mA/cm^2$ , $FF$: 0.35, $MPP$: 0.12 $mW$ ve $\eta$: %0.093 şeklinde elde edilmiştir.

**Çizelge 4.2.** Q-Cu(II) kompleksi ve N3 boyar madde ile hazırlanan güneş pillerinin haftalık periyotlarla elde edilen fotoelektrik parametreleri

| Zaman | Boyar madde | $Voc$ (V) | $Isc$ (mA) | $Jsc$ (mA/cm$^2$) | $Vm$ (V) | $Im$ (mA) | $Pm$ (mW) | FF | $\eta$(%) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 Hafta | Q-Cu(II) kompleks | 0.6 | 0.455 | 0.35 | 0.32 | 0.272 | 0.087 | 0.32 | 0.067 |
| | N3 Boya | 0.76 | 1.478 | 1.055 | 0.38 | 0.732 | 0.278 | 0.25 | 0.199 |
| 2 Hafta | Q-Cu(II) kompleks | 0.58 | 0.522 | 0.401 | 0.32 | 0.3 | 0.096 | 0.32 | 0.074 |
| | N3 Boya | 0.74 | 1.45 | 1.035 | 0.38 | 0.71 | 0.270 | 0.25 | 0.193 |
| 3.Hafta | Q-Cu(II) kompleks | 0.6 | 0.58 | 0.446 | 0.32 | 0.331 | 0.106 | 0.30 | 0.081 |
| | N3 Boya | 0.74 | 1.39 | 0.992 | 0.36 | 0.712 | 0.256 | 0.25 | 0.183 |
| 4.Hafta | Q-Cu(II) kompleks | 0.58 | 0.56 | 0.430 | 0.3 | 0.349 | 0.104 | 0.32 | 0.080 |
| | N3 Boya | 0.74 | 1.404 | 1.002 | 0.38 | 0.689 | 0.262 | 0.25 | 0.187 |
| 5.Hafta | Q-Cu(II) kompleks | 0.6 | 0.57 | 0.438 | 0.32 | 0.377 | 0.120 | 0.35 | 0.093 |
| | N3 Boya | 0.76 | 1.404 | 1.002 | 0.38 | 0.713 | 0.271 | 0.25 | 0.193 |
| 6.Hafta | Q-Cu(II) kompleks | 0.58 | 0.53 | 0.407 | 0.32 | 0.334 | 0.107 | 0.35 | 0.082 |
| | N3 Boya | 0.76 | 1.451 | 1.036 | 0.38 | 0.721 | 0.274 | 0.25 | 0.195 |

Bu tez çalışmasında duyarlaştırıcı olarak organik boya yerine bir metal kompleks olan Quercetin Cu(II) kompleksi kullanılarak pilin verimliliğin yanı sıra kararlılığın artırılması hedeflenmiştir. Yapılan deneysel çalışmalarda elektrolitin zamanla azalması pilin verimliliğini önemli ölçüde düşürdüğü gözlenmiş olup elektrolitten bağımsız olarak pilin kararlılığını ölçmek için hazırladığımız iki güneş pillerin haftalık periyotlarla her defasında elektroliti tamamlanarak ölçümleri alınmıştır. Çizelge 4.1 de görüldüğü gibi duyarlaştırıcı olarak Quercetin Cu(II) kompleksi kullanılarak tasarlanan güneş pilinin verimliliği ($\eta$) her defasında yaklaşık olarak 0.07-0.09 aralığında bir değerde çıkmıştır. Quercetin Cu(II) kompleksi ile hazırlanan pilin, ölçüm alınan süre boyunca son derece kararlı bir yapıda olduğu görülmektedir.

Quercetin Cu(II) kompleksi ve N3 boya ile hazırlanan güneş pillerinde elde edilen verim istenen düzeyde olmamıştır. Alınan ölçümlerde özellikle tasarlanan iki güneş pilinde de $Voc$ beklenen düzeylerde olup $Jsc$ ve $FF$ değerleri beklenenin aksine çok düşük çıkmıştır, dolayısıyla bu durum pillerin verimliliğini doğrudan etkilediği tespit edilmiştir. Daha önce yapılan çalışmalar incelendiğinde boya duyarlı güneş pillerinde düşük verimin çok sık karşılaşılan bir problem olduğu gözlenmiştir. Boya duyarlı güneş pillerinde güç dönüşüm verimliliği (PCE) birçok parametreye bağlı bir durumdur.

Genel olarak cam üzerine kaplanan şeffaf iletken oksit (TCO) tabaka, pil üzerine düşen ışığı aktif bölgeye iletebilme açısından geçirgenliği oldukça iyi olmalı (>%80)

(Yıldız, 2019 ; Han ve ark., 2005). Dolayısıyla kayıpsız yük transferi açısından TCO oldukça önemli bir yere sahiptir. TCO katmanı seçiminde genel olarak indiyum katkılı kalay oksit (ITO) ve flor katkılı kalay oksit (FTO) malzemeleri tercih edilir. Bu tez çalışmasında şeffaf iletken oksit (TCO) tabaka olarak ITO kullanılmıştır. İletken cam üzerine $TiO_2$ nanoparçacıklarının kristalize olması için 450-500 °C sıcaklıkta tavlama gereksinimi vardır. Bu çalışmada $TiO_2$ tabakasının anataz fazında kristalleşmesi için 450°C sıcaklıkta 1 saat tavlama işlemi yapılmıştır. Yapılan bu işlem sonucunda ITO' nun direncinin (tabaka direnci) arttığı için bu durum DSSC' nin enerji güç dönüşüm verimliliğini olumsuz etkilemiştir. Buna karşın DSSC'lerde daha çok tercih edilen FTO'ların direnci 500 °C sıcaklığa kadar sabit kalmaktadır. Dolayısıyla hem iletkenlik açısından, hem de termal direnç kararlılıkları nedeniyle DSSC' lerde FTO'nun kullanılması enerji güç dönüşüm verimliliğini olumlu etkilediği düşünülmektedir.

Tasarlanan güneş pillerinde kullandığımız $TiO_2$ fotoanotlarının alınan SEM görüntülerinden kalınlıkları yaklaşık 30 μm civarında olduğu tespit edildi. $TiO_2$ fotoanotunun kalınlığının çok ince olması veya çok kalın olması güç dönüşüm verimliliği açısından bir dezavantaj yaratır. Bu konu üzerine yapılan araştırmalar incelendiğinde yüksek verim için $TiO_2$ fotoanotunun ideal bir kalınlıkta olması gerektiği tespiti yapılmıştır. UV-vis spektrofotometre analizi, boya moleküllerinin adsorpsiyonunu artıran geniş yüzey alanı nedeniyle $TiO_2$ nanopartükül (NP) ince film kalınlığının artmasıyla absorbansın arttığını göstermektedir. Sonuçlar, ideal bir kalınlığın gözlemlenmesi için birlikte hareket eden iki çatışma faktörünün olduğunu göstermektedir. İki faktör şu şekildedir: (1) Fotoanot kalınlığının arttırılması yüzey alanını genişletebilir ve ışık emilimini ve ayrıca foto uyarılmış elektronların oluşumunu iyileştiren boya moleküllerinin adsorpsiyonunu artırabilir ancak (2) kalın bir fotoanot, TCO substratına (elektrot) uzun bir elektron difüzyon mesafesi ile sonuçlanır, bu da rekombinasyon olasılığını artırdığı için verimliliği azaltır (Tsai1ve ark., 2013).

Yapılan çalışmada tasarlanan DSSC'lerin veriminin düşük çıkmasındaki bir diğer neden de güç dönüşüm verimliliğini büyük ölçüde etkileyen $FF$ değerinin düşük çıkmasıdır. $FF$, Boya yüzeyi ile elektrolit arasındaki ara yüzey birleşimidir. Bu yarı iletken sıvı bağlantısı, akım yolunda büyük doğrusal olmayan direnç yaratabilir. Düşük $FF$ için birkaç olası neden vardır ve tümü hücre içindeki seri dirençle ilgilidir. Bunlar TCO substratında elektron taşınmasına karşı gösterilebilecek yüksek direnç, büyük

elektrolit kalınlığı ($TiO_2$ katmanı ile Pt elektrot arasındaki mesafe), düşük Pt katman kalitesi ve $TiO_2$ fotoanotunun ideal kalınlıkta olmaması şeklinde ifade edilebilir.

Yaptığımız çalışmada elektrolit olarak DSSC'lerde yaygın olarak kullanılan iyodür/ triiyodür ($I^-/I_3^-$) redoks çifti içeren elektrolit kullanılmıştır. Fotovoltaiklerin performansı redoks konsantrasyonu büyük ölçüde etkilemektedir. Elektrolit konsantrasyonundaki artışla hem $Jsc$ hem de $Voc$ azalır. $Jsc$'deki azalma, elektrolit çözeltisinin viskozitesindeki artışın bir sonucudur, $Voc$'daki azalma ise geri elektron transfer reaksiyonundan kaynaklanmaktadır (Domtau ve ark., 2017).

# 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada organometalik Quercetin Cu(II) kompleksi, pahalı olan yüksek verimli rutenyum kompleksi boyalara alternatif olarak boya duyarlı güneş pillerinde kullanıldı. Bunun için etkisini incelemeye çalıştığımız değişken duyarlaştırıcı (boyar madde) olacak şekilde hem Quercetin Cu(II) kompleksi hem de DSSC pillerinde yüksek verim sağlayan rutenyum komplekslerinden olan N3 boyası ile ayrı ayrı DSSC hücreleri üretildi. Laboratuvar koşullarının ve DSSC hücresi yapımında kullanılan diğer bileşenlerin (ITO, $TiO_2$, Elektrolit, karşıt elektrot vb.) etkisini görmek için N3 boyası kullanılarak elde edilen DSSC hücresi referans olarak alındı. DSSC hücrelerinin yapımında $TiO_2$ tabakalarının aynı yapıya sahip olup olmadıklarını anlamak için XRD ölçümleri alındı. XRD ölçümlerinden üretilen $TiO_2$ katmanlarının aynı açılarda yaklaşık aynı şiddetlerde pikler verdikleri görüldü. Ayrıca $TiO_2$ katmanının yapısal incelemesi için SEM görüntülemesi yapıldı. SEM görüntülerinden elde edilen $TiO_2$ katmanının DSSC pillerinde istenilen gözenekli yapıda olduğu ve yaklaşık 30 µm civarında kalınlığa sahip olduğu anlaşılmıştır. Elde edilen DSSC hücrelerinin oda sıcaklığında solar simülatör altında (1.5 AM, 100mW/cm$^2$) akım-gerilim ölçümleri alındı. Tasarlanan güneş pillerinin kararlılığını incelemek için haftalık periyotlarla 6 (Altı) hafta ölçümler tekrarlandı ve parametreler yeniden hesaplandı (Çizelge 4.2). Akım-gerilim ölçümlerinden elde edilen verilerden güneş pili hücrelerine ait $Voc$, $Isc$, $J\,sc$, $FF$, $MPP$ ve $\eta$ parametreleri hesaplandı. Duyarlaştırıcı boya olarak N3 boya kullanılan referans güneş plinde 1.5 AM (100mW/cm$^2$) filtreli güneş simülatörü kullanılarak oda koşullarında alınan akım-gerilim ölçümlerinden elde edilen en iyi sonuç $Voc: 0.76V$, $Isc: 1.478mA$, $Jsc: 1.055mA/cm^2$, $FF: 0.25$, $MPP: 0.278mW$ ve $\eta$:%0.199 şeklinde ölçülmüştür. Altı (6) haftalık ölçüm periyodunda referans pilinde verim birbirine çok yakın değerlerde ancak ilk ölçüm değerinden daha fazla olmamıştır.

Duyarlaştırıcı olarak Quercetin Cu(II) kompleksi kullanılarak imal edilen DSSC hücresinde oda koşullarında 1.5 AM (100 mW/cm$^2$) filtreli güneş simülatörü kullanılarak alınan akım-gerilim ölçümlerinden elde edilen en iyi sonuç $Voc: 0.6\,V$, $Isc: 0.57\,mA$, $Jsc: 0.438\,mA/cm^2$, $FF: 0.35$, $MPP: 0.12\,mW$ ve $\eta$: %0.093 şeklinde elde edilmiştir. Altı (6) haftalık ölçüm periyodunda pil verimi değerleri birbirine yakın olup kısmen bir artış da görülmektedir. Literatürde N3 boyası kullanılarak yapılmış DSSC hücrelerine ait

birçok çalışma mevcut olup laboratuvar koşullarına ve kullanılan yöntem ve malzeme çeşitliliğine göre farklı verimlilikte sonuçlar vardır.

Mali ve ark. (2012) yaptığı çalışmada Eosin-Y ve N3 boya kullanarak tasarladıkları boya duyarlı güneş pillerinin performansını incelemiş. Yapılan ölçüm sonuçlarında en yüksek güç dönüşüm verimliliği %2.37 ile N3 boya yüklü DSSC'de gözlemlenmiştir.

Suhaimi ve ark. (2013) çeşitli kaynaklardan elde ettikleri bazı doğal bitki özütleri ve N3 boya ile hazırlanan pillerde, doğal bitki özütleriyle elde edilen boyalarla hazırlanan pillerde en iyi sonuç Rosella bitkisinden elde edilmiş olup verimlilik %0.37 çıkmıştır. N3 boya ile tasarlanan güneş pilinden ise verimlilik %0.52 değerinde çıkmıştır.

Das ve ark. (2015) fotoanot olarak $Zn_2SnO_4$ bileşiğini kullanmış olup N3, N719 ve Eosin-Y boyaları ile farklı daldırma süreleri ile hazırladığı güneş pillerinden N3 boya ile 8 saat ve 12 saat daldırma süreleriyle elde ettiği verim değerleri sırasıyla %0.31 ve 0.61 şeklinde olmuştur.

Daha önce yapılan çalışmalar incelendiğinde N3 boya kullanılarak tasarlanan DSSC'lerde 1.5 AM (100 $mW/cm^2$) filtreli güneş simülatörü kullanılarak elde edilen en yüksek verimlilik ($\eta$): %10 civarı hesaplanmıştır (Nazeeruddin ve ark., 1993). Referans DSSC hücresinin veriminin bu değerden çok düşük çıkmasının nedenini laboratuvar koşulları ve kullanılan yöntem ve malzeme farklılığından kaynaklandığını değerlendirmekteyiz.

Yapılan çalışmada hem Quercetin Cu(II) kompleksi ile hem de N3 boyası ile oluşturulan DSSC hücrelerinin verimi en yüksek verimli N3, N719, Z907 gibi boyalarla yapılan rekor sonuçlara göre umut edilen düzeyde çıkmamıştır. Elde ettiğimiz verim sonuçlarından, ideal koşullarda bugüne kadar en yüksek verimi yaklaşık %10 olarak kayda geçen N3 boyası ile oluşturulmuş DSSC pili ile karşılaştırıldığında Quercetin Cu(II) ile oluşturulacak DSSC hücresinin veriminin ideal koşullarda %4.8-5 civarı olacağını öngörebilmekteyiz. Bununla birlikte Quercetin Cu(II) kompleksli DDSC hücresinden haftalık periyotlarla yapılan ölçümlerden pilden alınan verim açısından kararlı bir sonuç sergilediği gözlenmiştir. Bundan dolayı Quercetin Cu(II) kompleksi, DSSC tipi güneş pillerinde duyarlaştırıcı olarak özellikle kararlılık açısından olmak üzere kullanılabilecek verimli ve umut verici bir bileşiktir.

## 6. KAYNAKLAR


Adams, W.G. and Day, R. E., 1876, "On the action of light on selenium" Proceedings of the Royal Society of London, 25, 113-117

Al-Alwani, M.A.M., Mohamad, A.B., Ludin, N.A., Kadhum, A.A.H. and Sopian, K., 2016, Dye-sensitized solar cell: Development, structure, operation, principles, electron kinetics, characterisation, synthesis, materials and natural photosensitisers. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 65, 183-213

Amemiya, S., 2004. Titanium-oxide photocatalyst, *Three Bond Technical News*, 1, 1-8.

Becquerél E., 1839, "Mémoire sure les effets électriques produits ous l'influence des rayons solaires" Comptes Rendues, 6, 561

Best Research-Cell Efficiency Chart, NREL, https://www.nrel.gov/pv/assets/pdfs/best-research-cell-efficiencies.20200406.pdf, [Ziyaret Tarihi: 20 Nisan 2020].

Benanti, T.S. and Venkataraman D., 2006, Organic solar cells: An overview focusing on active layer morphology. Photosynthesis Research, 87, 73-81.

Bharathi, S., Rose, C.I.R., Kannan, M.P., Mohan, D. and Jeya Rajendran, A., 2016, Schiff base transition metal complexes as sensitizer in dye-sensitized solar cell. *International Journal of Scientific Research and Modern Education*, 57-64.

Boz, M., 2015, Katkılandırılmış $TiO_2$ İnce Filmlerin Üretilmesi Karakterizasyonu Ve Boya Katkılı Güneş Pili Aygıtlarının Geliştirilmesi, Yüksek Lisan Tezi, *Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İzmir, 28-29.

Cebeci, C., Kilicarslan, F.A., Gürbüz, O., Fırat, Y., Okutan, M. and Erden, I., 2016, Synthesis and photovoltaic properties of organic photosensitizer using D-π-D type 4,5-diazafluorene ligand and derivatives for efficient dye-sensitized solar cell. Dyes and Pigments, 134, 77-82.

Chung, I., Lee, B., He, J., Chang R.P. H., Kanatzidis, M. G., 2012, All solid state dye sensitized solar cells with high efficiency, *Nature*, 4857, 399, 486-U94.

Çakar, S. and Özacar, M., 2017, The Effect of Iron Complexes of Quercetin on Dye Sensitized Solar Cell Efficiency, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry,* 346, 512-522.

Dadkhah, C. ve Salavati-Niasari, M., 2014, Controlled synthesis of tin dioxide nanostructures via two simple methods and the influence on dye sensitized solar cell. Electrochimica Acta, 129, 62-68.

Das, P.,p., Roy, A., Das, S., and Devi, P., S., 2015, Enhanced Stability of Zn2SnO4 with N719, N3 and EosinY Dye Molecules for DSSC Application, *Royal Society of Chemistry*

Dinçalp, H., Yavuz, S., Haklı, Ö., Zafer, C., Özsoy, C., Durucasu, İ. and İçli, S., 2010, Optical and photovoltaic properties of salicylaldimine-based azo ligands. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 210, 8-16.

Dong, Y.W., Fan R.Q., Wang, P., Wei, L.G., Wang, X.M., Zhang, H.J., Gao,S., Yang, Y.L. and Wang, Y.L., 2015, Synthesis and characterization of substituted Schiffbase ligands and their d10 metal complexes: structure-induced luminescence tuning behaviors and applications in co-sensitized solar cells. Dalton Transactions, 44, 5213-5918.

Domtau, D. L., , Sımıyu, J., Ayıeta E. O., Nyakıtı , L. O., Muthoka B. And Mwabora, J. M., 2017, Effects Of $TiO_2$ Fılm Thıckness And Electrolyte Concentratıon On Photovoltaıc Performance Of Dye-Sensıtızed Solar Cell., 6-7.

Erdal, M., 2019, Boya Duyarlı Güneş Hücreleri, Yüksek Lisans Semineri, *Batman Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,* , Batman, 11-12

Fritts, C. E., 1883, On a new form of selenium cell and some electrical discoveries made by its use. *American Journal of Science*, Series 3, 26, 465-472.

Grätzel, M., 2003, Dye-sensitized solar cells. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 4, 145-153.

Han,L.,Koide,N.,Chiba,Y.,Islam,A.,Komiya,R.,Fuke, N.,Fukui,A. and Yamanaka,R. 2005. Improvement of efficiency of dye-sensitized solar cells by reduction of internal resistance. Applied Physics Letters, 86, 213501–213503.

Harald, H. and Sariciftci N.S., 2008, Polymer Solar Cells. Advances in Polymer. *Science*, 214, 1-86.

Hardin, B.E., Snaith, H.J. and McGehee M.D., 2012, The renaissance of dye-sensitized solar cells. *Nature Photonics*, 6, pp.162-169.

Hagfeldt, A., Boschloo, G., Sun, L., Kloo, L. and Pettersson, H., 2010, Dye-Sensitized Solar Cells, Chemical Reviews, 110, 6595-6663.

Hindson, J.C., Ulgut, B., Friend, R.H., Greenham, N.C., Norder, B., Kotlewski, A. and Dingemans, T.J., 2010, All-aromatic liquid crystal triphenylamine-based poly(azomethine)s as hole transport materials for opto-electronic applications. *Journal of Materials Chemistry*, 20, 937-944.

Iwan, A., Palewicz, M., Krompiec, M., Grucela-Zajac, M., Schab-Balcerzak, E. and Sikora, A., 2012, Synthesis, materials characterization and opto(electrical) properties of unsymmetrical azomethines with benzothiazole core. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 97, 546-555.

Iwan, A., Palewicz, M., Chuchmała. A., Gorecki, L., Sikora, A., Mazurek, B. and Pasciak, G., 2012, Opto(electrical) properties of new aromatic polyazomethines

with fluorene moieties in the main chain for polymeric photovoltaic devices. Synthetic Metals, 162, 143-153.

Iwan, A., Schab-Balcerzak, E., Korona, K.P., Grankowska, S. and Kaminńska, M., 2013, Investigation of optical and electrical properties of new aromatic polyazomethine with thiophene and cardo moieties toward application in organic solar cells. Synthetic Metals, 185-186, 17-24.

Iwan, A., Palewicz, M., Chuchmała, A., Sikora, A., Gorecki, L. and Sek, D., 2013, Opto(electrical) properties of triphenylamine-based polyazomethine and its blend with [6,6]-phenyl C61 butyric acid methyl ester. High Performance Polymers, 25, 832-842.

Iwan, A., Boharewicz, B., Tazbir, I., Sikora, A., Schab-Balcerzak, E., Grucela-Zajac, M. and Skorka, Ł., 2014, Structural and electrical properties of mixture based on P3HT:PCBM and low band gap naphthalene diimide-imines. Synthetic Metals, 189, 183-192.

Iwan, A., Boharewicz, B., Parafiniuk, K., Tazbir, I., Gorecki, L., Sikora, A., Filapek, M. and Schab-Balcerzak, E., 2014, New air-stable aromatic polyazomethines with triphenylamine or phenylenevinylene moieties towards photovoltaic application. Synthetic Metals, 195, 341-349.

Kaya, İ., Çulhaoğlu, S. and Gül, M., 2006, Synthesis, characterization, conductivity and thermal degradation of oligo-2-[(4-morpholin-4-yl-phenyl)imino]methylphenol and its oligomer–metal complex compounds. Synthetic Metals, 156, 11231132.

Kocaman, B., 2014, Boya Duyarlı Güneş Hücreleri için Yeni Sistemlerin Geliştirilmesi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, *Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,* 1-11.

Konstantinou, I. K. and Albanis, T. A., 2004, TiO2-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations. Applied Catalysis B: Environmental, 49, 1–14.

Liao, Y., Hu, J., Xie, Q., Peng, D., Liu, Y., Zhu, C. and Zhong, C., 2016, Novel dye sensitizers of polymeric metal complexes with benzodithiophene derivatives as donor and their photovoltaic performance. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 153, 681-687.

Liao, Y., Hu, J., Zhu, C., Liu, Y., Chen, X., Chen, C. and Zhong, C., 2016, Synthesis and photovoltaic performance of novel polymeric metal complex sensitizer with benzodithiophene or carbazole derivative as donor in dye-sensitized solar cell. *Journal of Molecular Structure*, 1108, 467-474.

Mali, Sawanta s., Betty, C., A., Bhosale, P., N., Patil, P., S., 2012, Eosin-Y and N3-Dye sensitized solar cells (DSSCs) based on novel nanocoral $TiO_2$: A comparative study, *Electrochimica Acta,* 59, 113-120

Mathew, S., Yella, A., Gao, P., Humphry-Baker, R., Curchod, B.F.E., Ashari-Astani, N.,Tavernelli, I., Rothlisberger, U., Nazeeruddin, M. K. and Grätzel, M., 2014, Dye-sensitized solar cells with 13% efficiency achieved through the molecular engineering of porphyrin sensitizers. *Nature Chemistry*, 6, pp.242–247.

Mikroyannidis, J. A., Sureshb, P., Royc, M.S., Sharma, G.D., 2010, Triphenylamine-and benzothiadiazole-based dyes with multiple acceptors for application in dye-sensitized solar cells. *Journal of Power Sources,* 195, 3002– 3010.

Nazeeruddin, M. K., Kay, A., Rodicio, I., Humphry-Baker, R., Mueller, E., Liska, P., Vlachopoulos, N. And Graetzel, M., 1993, Conversion of light to electricity by cis-X2bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate)ruthenium(II) charge-transfer sensitizers (X = Cl-, Br-, I-, CN-, and SCN-) on nanocrystalline titanium dioxide electrodes, *J. Am. Chem. Soc*., 115, 14, 6382–6390

Nazeeruddin, M.K. and Grätzel, M., 2007, Transition Metal Complexes for Photovoltaic and Light Emitting Applications. Structure Bondind, 123, 113-175.

Nazeeruddin, Md. K., Baranoff, E., Gratzel, M., 2011, Dye-sensitized solar cells: A brief overview, *Solar Energy*, 85, 1172–1178.

Oktik, Ş., 2001, Güneş-Elektrik Dönüşümleri Fotovoltaik Güneş Gözeleri ve Güç Sistemleri, *Temiz Enerji Vakfı Yayınları*, Ankara.

Ooyama, Y. and Harima, Y., 2009, Molecular Designs and Syntheses of Organic Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells. *European Journal of Organic Chemistry*, 18, 2903-2934.

O"Regan, B. and Grätzel, M., 1991, A low-cost, high-efficiency solar cell based on dyesensitised colloidal TiO 2 films. *Nature*, 353, 737-740.

Özaydın, C., 2018, Some optical properties of the sol-gel copper-quarsetin complexthin film and its characterization of diode application, *International Engineering and Technology Symposium,* Batman, 199-200.

Pettersson, H., Gruszecki, T., Bernhard, R., Häggman, L., Gorlov, M., Boschloo, G., Edvinsson, T., Kloo L. and Hagfeldt A., 2007, The Monolithic Multicell: A Tool for Testing Material Components in Dye-Sensitized Solar Cells, Progress in Photovoltaics: Research and Applications; 15, 113 –121.

Papageorgiou, N., Maier W. F. And Grätzel M., 1997, An Iodine/Triiodide Reduction Electrocatalyst for Aqueous and Organic Media, *Journal of The Electrochemical Society,* 144, 3.

Rensmo , H., Keis , K., Lindström , H., Södergren , S., Solbrand , A., Hagfeldt , A. and Lindquist, S.E., 1997, High light-to-energy conversion efficiencies for solar cells based on nanostructured ZnO electrodes, *Journal of Physical Chemistry B*, 101, 2598-2601.

Saito, Y., Kubo, W., Kitamura, T., Wada, Y., Yanagida S., 2004, I−/I3− redox reaction behavior on poly (3,4 ethylenedioxythiophene) counter electrode in dye-sensitized solar cells, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 164, 153–157.

Sayın, S., ve Koç, İ., 2011, Güneş Enerjisinden Aktif Olarak Yararlanmada Kullanılan Fotovoltaik (PV) Sistemler ve Yapılarda Kullanım Biçimleri, *Selçuk Üniversitesi Müh-Mim. Fakültesi Dergisi*, 26(3), 89-105.

Sánchez, C.O., Bèrnede, J.C., Cattin, L., Makha, M. and Gatica, N., 2014, Schiff base polymer based on triphenylaminemoieties in themain chain. Characterization and studies in solar cells. Thin Solid Films, 562, 495-500.

Sick, F., Erge, T., 1996, Photovoltaics in Buildings: A Design Handbook for Architects and Engineers, James & James Ltd, London.

Sharma, G.D., Sandogaker, S.G. and Roy, M.S., 1996, Electrical and photoelectrical properties of poly(phenyl azomethine furane) thin films devices. Thin Solid Films, 278, 129-134.

Snaith, H.J. and Schmidt-Mende, L., 2007, Advances in Liquid-Electrolyte and Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells, *Adv. Mater. 19, 3187-3200.*

Sönmez M., 2018, Ono, Onno Tipi İmin Bileşikleri - Heteronükleer Komplekslerinin Sentezi Ve Fotovoltaik Özelliklerinin Belirlenmesi, Doktora Tezi, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 24-25.

Stergiopoulos, T., Arabatzis, I.M., Cachet, H., Falaras P., 2003, Photoelectro chemistry at SnO2 particulate fractal electrodes sensitized by a ruthenium complex: Solid-state solar cell assembling by incorporating a composite polymer electrolyte. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry,* 155, 163– 170.

Suhaimi, S., Shahimin, M., M., Mohamad, I., S., and Norizan M., N., 2013, Comparative Study of Natural Anthocyanins Compound as Photovoltaic Sensitizer, *Advances in Environmental Biology,* 7(12) , 3617-3620

Tan, Q., Zhang, X., Mao, L., Xin, G. and Zhang, S., 2013, Novel zinc porphyrin sensitizers for dye-sensitized solar cells: Synthesis and spectral, electrochemical, and photovoltaic properties. *Journal of Molecular Structure*, 1035, pp.400-406.

Tekerek, S., 2009 $TiO_2$ Tabanlı Doğal Boyar Maddeli Güneş Pili Yapımı, Yüksek Lisans Tezi, *Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı*, Kahramanmaraş, 34-36.

Tsai1, J., K., Hsu, W., D., Wu, T., C., Meen., T., H., and Chong, W., J., 2013, Effect of compressed TiO2 nanoparticle thin film thickness on the performance of dye-sensitized solar cells, *Nanoscale Research Letters*, 8, 459

Unal, F., A., Ok, S., Unal, M., Topal, S., Cellat, K., Şen, F., 2020, Synthesis, characterization, and application of transition metals (Ni, Zr, and Fe) doped $TiO_2$ photoelectrodes for dye-sensitized solar cells, *Journal of Molecular Liquids*,299,112177

Wei, L., Yang, Y., Fan, R., Wang, P., Dong, Y., Zhou, W. and Luan, T. 2015. Enhance the performance of co-sensitized solar cell by a series efficient pyridine-anchor co-adsorbents of N,N'-bis((pyridin-2-yl)methylene)-p-phenylenediimine and a ruthenium dye of N719. *Journal of Power Sources,* 293, 203-212.

Wolfbauer, G., Bond , A. M., Eklund, J. C., MacFarlane D.R., 2001, A channel flow cell system specifically designed to test the efficiency of redox shuttles in dye sensitized solar cells, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 70, 85101.

Xagas, A.P., Androulakı, E., Hıskıa, A., Falaras, P. 1999. Preparation, fractal surface morphology and photocatalytic properties of TiO2 films. Thin Solid Films, *Macedonian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, 357(6), 173-178.

Yıldız, E., 2019, Elektron ve Enerji Aktarım Mekanizmalarının Boya ile Duyarlaştırılmış Güneş Pillerinin Verimliliği Üzerine Etkileri, Doktora Tezi, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 6-8.

Zafer, C., 2006, Organik Boya Esaslı Nanokristal Yapılı İnce Film Güneş Pili Üretimi, Doktora Tezi, *Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İzmir, 1-7.

Zhang, W., Jin, X., Yu, X., Zhou, J., Tang, G., Peng, D., Hu, J. and Zhong, C., 2014, Novel dye sensitizers of main chain polymeric metal complexes based on complexes of diaminomaleonitrile with Cd(II), Ni(II): Synthesis, characterization , and photovoltaic performance for dye-sensitized solar cells. *Journal of Organometallic Chemistry*, 749, 26-33.

Zhu, B., Zhang, X., Han, M., Deng, P. and Li, Q., 2015, Novel planar binuclear zinc phthalocyanine sensitizer for dye-sensitized solar cells: Synthesis and spectral, electrochemical, and photovoltaic properties. *Journal of Molecular Structure,* 1079, 61-66.

Zayat, M., Garcia-Parejo, P., and Levy, D., 2007, Preventing UV-light damage of light sensitive materials using a highly protective UV-absorbing coating. Chemical Society Reviews, 36, 1270-1281.