

T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**YENİ YAKLAŞIMLARLA TANİN ESASLI BOYA  
DUYARLI GÜNEŞ PİLLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ**

**DOKTORA TEZİ**

**Soner ÇAKAR**

**Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA**  
**Enstitü Bilim Dalı : FİZİKOKİMYA**  
**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Mahmut ÖZACAR**

**Mart 2017**

T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**YENİ YAKLAŞIMLARLA TANİN ESASLI BOYA  
DUYARLI GÜNEŞ PİLLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ**

**DOKTORA TEZİ**

**Soner ÇAKAR**

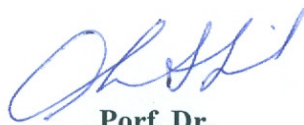
Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Enstitü Bilim Dalı : FİZİKOKİMYA

Bu tez 02 / 03 /2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği/oyçokluğu ile kabul edilmiştir.



Prof. Dr.  
Mahmut ÖZACAR  
Jüri Başkanı



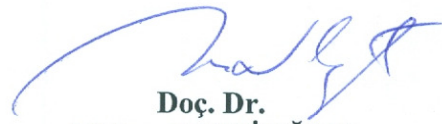
Prof. Dr.  
Ahmet GÜL  
Üye



Prof. Dr.  
Şadi ŞEN  
Üye



Prof. Dr.  
Fehim FİNDİK  
Üye



Doç. Dr.  
Mehmet NEBİOĞLU  
Üye

## BEYAN

Tez içindeki tüm verilerin akademik kurallar çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, görsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uygun şekilde sunulduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezde yer alan verilerin bu üniversite veya başka bir üniversitede herhangi bir tez çalışmasında kullanılmadığını beyan ederim.



Soner ÇAKAR  
02.03.2017

## TEŞEKKÜR

Tez çalışmam süresince bilgisi ve deneyimi ile sürekli yanımda olan ve desteğini esirgemeyen, sorularıma her zaman cevap bulabilmeme yardımcı olan, beni teşvik eden ve aynı titizlikte yönlendiren danışmanım Sayın Hocam Prof. Dr. Mahmut ÖZACAR'a sonsuz teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım. Prof. Dr. Ahmet GÜL (İTÜ) ve Prof. Dr. Şadi ŞEN (BEUN) hocalarıma tezimin değerlendirilmesi ve etkin yorumları nedeniyle saygılarımı sunarım. Tez çalışmam süresince tezimi izleyerek fikirlerini paylaşan ve beraber tartışma ortamı oluşturan değerli hocalarım Prof. Dr. Fehim FINDIK ve Doç. Dr. Mehmet NEBİOĞLU'na saygılarımı sunarım.

Her zaman büyük desteğini gördüğüm ve başarılarımı borçlu olduğum beni sevgiyle büyüten annem Şennur ÇAKAR ve babam Nazmi ÇAKAR'a, doktorayı bitireceğime yürekten inanan abim Süleyman Sezgin ÇAKAR'a, eşi Hatice ÇAKAR'a ve yeğenim Ezgi Duru ÇAKAR'a teşekkürlerimi ve sevgilerimi sunarım.

Çalışmalarım sırasında yardımlarından dolayı Arş. Gör. Bekir ÇAKIROĞLU, Mehmet Gökhan KARA'ya, Uzman Dr. Keziban ATACAN'a ve Arş. Gör. Nuray GÜY'e teşekkürü bir borç bilirim. Çalıştığım kurum olan Bülent Ecevit Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi yönetimi ve çalışanlarına teşekkür ederim. Doğal tanınların temininde desteklerinden dolayı Mirkim Deri ve Kimyevi Maddeleri İmalat Taahhüt Pazarlama Tic. Ltd. Şti'ne ve Ali İhsan AKTAŞ'a teşekkür ederim.

Ayrıca bu çalışmanın maddi açıdan desteklenmesine olanak sağlayan tez danışmanım nezdinde Türkiye Bilimler Akademisi (TÜBA)'ya ve Sakarya Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Komisyon Başkanlığı'na (Proje No: FBDTEZ 2016-50-02-009) teşekkür ederim.

# İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	i
İÇİNDEKİLER.....	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ .....	ix
TABLolar LİSTESİ .....	xv
ÖZET.....	xvii
SUMMARY.....	xviii

## BÖLÜM 1.

GİRİŞ .....	1
-------------	---

## BÖLÜM 2.

BOYA DUYARLI GÜNEŞ PİLLERİ VE UYGULAMALARI.....	3
2.1. Yenilenebilir Enerji.....	3
2.1.1. Güneş Enerjisi .....	5
2.2. Fotovoltaik Sistemler ve Türleri.....	6
2.3. Boya Duyarlı Güneş Pilleri .....	7
2.3.1. Çalışma prensibi.....	7
2.3.2. Fotovoltaik karakterizasyonları.....	9
2.4. ZnO Tipi Yarıiletkenler .....	13
2.4.1. ZnO yapıları .....	13
2.4.2. Sentez metodları ve karakterizasyonları.....	13
2.4.3. Özellikleri ve uygulamaları .....	14
2.4.4. Boya duyarlı güneş pilleri uygulamaları .....	14
2.5. TiO <sub>2</sub> Tipi Yarıiletkenler.....	14
2.5.1. TiO <sub>2</sub> yapıları.....	15

2.5.2. Sentez metodları ve karakterizasyonları.....	15
2.5.3. Özellikleri ve uygulamaları .....	15
2.5.4. Boya duyarlı güneş pilleri uygulamaları .....	16
2.6. Boya Duyarlı Güneş Pillerinde Kullanılan Boyalar.....	16
2.6.1. Doğal boya türleri.....	19
2.6.2. Doğal boyaların kullanım alanları.....	19
2.6.3. Doğal boya duyarlı güneş pilleri .....	19
2.7. Tanin Yapıları ve Kullanım Alanları .....	20
2.7.1. Tanin metal komplekslerinin sentez ve karakterizasyonları.....	22
2.7.2. Boya duyarlı güneş pili uygulamaları .....	22

### BÖLÜM 3.

DENEYSEL ÇALIŞMALAR .....	24
3.1. Kullanılan kimyasal malzemeler ve araç-gereçler .....	24
3.1.1. Kullanılan kimyasal malzemeler .....	24
3.1.2. Kullanılan cihazlar .....	24
3.2. Yarıiletkenlerin Sentezi .....	25
3.2.1. ZnO sentezi.....	25
3.2.2. TiO <sub>2</sub> sentezi .....	26
3.2.3. Yarıiletkenlerin Karakterizasyonları.....	28
3.3. Doğal Boya Olarak Taninler .....	29
3.3.1. Taninlerin hazırlanması .....	29
3.3.2. Demir III-tanin komplekslerinin hazırlanması.....	30
3.3.3. Fonksiyonel gruplar içeren demir III-tanin kompleks hazırlanması .....	30
3.3.4. Doğal boya, demir III kompleksleri ve demir III kompleks fonksiyonel gruplu yapıların karakterizasyonları .....	31
3.4. Fotoanotların Hazırlanması.....	31
3.4.1. Doctor blade yöntemi ile fotoanotların hazırlanması .....	31
3.4.2. Fotoanotların karakterizasyonları.....	32
3.5. Güneş Pillerinin Oluşturulması.....	33

3.5.1. Elektrolitlerin hazırlanması .....	33
3.5.2. Katot elektrodunun hazırlanması.....	34
3.5.3. Fotoanot-boya sistemlerinin hazırlanması.....	34
3.5.4. Güneş pillerinin oluşturulması .....	34
3.5.5. Güneş pillerinin karakterizasyonu.....	35

## BÖLÜM 4.

ARAŞTIRMA BULGULARI .....	36
4.1. ZnO Yapılarının Karakterizasyonu .....	36
4.1.1. X-ışınları toz diffraksiyonu XRD .....	36
4.1.2. Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu FE-SEM .....	45
4.1.3. Difüz reflektans spektroskopisi DRS .....	49
4.1.4. Raman Spektroskopisi.....	56
4.2. TiO <sub>2</sub> yapılarının karakterizasyonu .....	57
4.2.1. X-ışınları toz diffraksiyonu XRD .....	57
4.2.2. Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu FE-SEM .....	62
4.2.3. Difüz reflektans spektroskopisi DRS .....	63
4.2.4. Raman spektroskopisi.....	65
4.3. Taninlerin Karakterizasyonu .....	66
4.3.1. Forier dönüşümlü infrared spektroskopi FTIR.....	66
4.3.2. Ultraviole-görünür bölge spektroskopisi UV-Vis .....	69
4.3.3. Dönüşümlü voltametri CV .....	73
4.3.4. Raman spektroskopisi.....	81
4.4. Demir III-tanin komplekslerinin karakterizasyonları.....	85
4.4.1. Forier dönüşümlü infrared spektroskopisi FTIR.....	85
4.4.2. Ultraviole görünür bölge spektroskopisi UV-vis .....	90
4.4.3. Dönüşümlü voltametri CV .....	95
4.4.4. Raman spektroskopisi.....	100
4.5. Fotoanotların Karakterizasyonu .....	104
4.5.1. FTO-ZnO fotoanotların karakterizasyonu .....	104
4.5.1.1. X-ışınları toz diffraksiyonu XRD .....	104

4.5.1.2. Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu FE-SEM.....	107
4.5.1.3. Difüz reflektans spektroskopisi DRS .....	109
4.5.1.4. Raman spektroskopisi.....	112
4.6. Güneş Pili Çalışmalarının Sonuçları .....	114
4.6.1. Güneş pillerinin akım-voltaj eğrileri .....	114
4.6.2. Güneş pillerinin empedans analizleri .....	125
BÖLÜM 5.	
TARTIŞMA VE GENEL DEĞERLENDİRME.....	144
KAYNAKLAR.....	147
EKLER.....	162
ÖZGEÇMİŞ.....	175



## SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

Å	: angström
ark.	: arkadaşları
AM 1,5	: air mass 1.5 filtre
BET	: Brunauer, Emmett, Teller yüzey alanı analizleri
BP	: British Petroleum
BSED	: Geri saçılan elektron dedektörü
CIGS	: bakır indiyum galyum diselenit
Cu K $\alpha$	: bakır elementinin K kabuğundaki alfa ışınması
CV	: dönüşümlü voltametri
CPE	: sabit faz element
DSSC	: boya duyarlı güneş pilleri
DRS	: difüz reflektans spektroskopisi
E <sub>ox</sub>	: oksidasyon potansiyeli
E <sub>red</sub>	: indirgenme potansiyeli
ETD	: Everhart-Thornley dedektör
EDS	: enerji dispersif x-ışınları spektroskopisi
eV	: elektron volt
FTO cam	: flor katkılı kalay oksit kaplı cam substrat
FE-SEM	: alan emisyonlu-taramalı elektron mikroskobu
FTIR	: fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
FF	: doluluk faktörü (fill faktörü)
HOMO	: en yüksek dolu moleküler orbital
HT	: hidrotermal yöntem
HMT	: heksametiltetramin

J-V	: Akım yoğunluğu voltaj eğrisi
$J_{sc}$	: kısa devre akım yoğunluğu
$J_{max}$	: maksimum akım yoğunluğu
kWh/cm <sup>2</sup>	: metre kare başına saatlik güç
LUMO	: en düşük boş moleküler orbital
mV	: mili volt
MWHT	: mikrodalga destekli hidrotermal yöntem
nm	: nanometre
N719	: di-tetrabutylammonium cis-bis(isothiocyanato) bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato)ruthenium(II)
P <sub>m</sub>	: maksimum güç
P <sub>in</sub>	: gelen ışının gücü
PEG	: polietilen glikol
R <sub>s</sub>	: tabaka direnci
R <sub>CT1</sub>	: 1. ara yüzey direnci
R <sub>CT2</sub>	: 2. ara yüzey direnci
SEM	: taramalı elektron mikroskobu
TEM	: tünellemeli elektron mikroskobu
UV-Vis	: ultraviyole-görünür bölge ışık absorpsiyon spektroskopisi
XPS	: x-ışınları fotoelektron spektroskopisi
XRD	: x-ışınları toz difraktometresi
Xe	: Ksenon
V <sub>oc</sub>	: açık devre voltajı
V <sub>max</sub>	: maksimum voltaj
W/m <sup>2</sup>	: metre kare başına güç
yy.	: Yüzyıl
$\lambda$	: dalga boyu
$\theta$	: Bragg açısı
$\beta$	: pik yarı yüksekliğinin genişliği
D	: kristal büyüklüğü
$\epsilon$	: kristal gerilmesi

$\eta$	: hücre verimi
$h\nu$	: fotonun enerjisi
F	: Kubelka-Munk fonksiyonu
R	: Reflektans

## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Güneş pilleri çeşitleri.....	7
Şekil 2.2. Boya duyarlı güneş pillerinin şeması.....	8
Şekil 2.3. Hücrelerin J-V eğrileri ve hesaplamada kullanılan değerler.....	10
Şekil 2.4. Boya duyarlı güneş pilinin empedans devre şeması.....	12
Şekil 2.5. Boya duyarlı güneş pilinin şeması ve empedans devrelerinin karşılık geldiği bölgeler.....	12
Şekil 2.6. Boya duyarlı güneş pillerinde kullanılan boyaların sınıflandırması.....	18
Şekil 2.7. Doğal boyaların kullanım alanları.....	20
Şekil 2.8. Tanin yapılarının sınıflandırılması.....	21
Şekil 2.9. Tanin yapıları ve düşük molekül ağırlık polifenolik grupları; A, gallotannin, B, elagitanin, C, kondanse tanin .....	23
Şekil 3.1. Fotoanotların hazırlanması ve hatalı kaplama örnekleri.....	33
Şekil 3.2. Güneş pili oluşumunda kullanılan birleşenler; (A) fotoanot, (B) boya kaplanmış fotoanot, (C) boya kaplanmış fotoanot ve Pt-karşıit elektrot ve (D) ölçüm için hazırlanan sandiviç tipi güneş pilleri.....	35
Şekil 4.1. Hidrotermal yöntemle sentezlenen bazı ZnO örneklerine ait XRD toz deseni(90°C, 2s).....	38
Şekil 4.2. Mikrodalga-hidrotermal yöntemle sentezlenen bazı ZnO örneklerine ait XRD toz deseni NaOH, (100°C, 30dk).....	38
Şekil 4.3. Mikrodalga-hidrotermal yöntemle sentezlenen bazı ZnO örneklerine ait XRD toz deseni KOH, (100°C 30 dk).....	40
Şekil 4.4. Mikrodalga-hidrotermal yöntemle sentezlenen bazı ZnO örneklerine ait XRD toz deseni HMT NH <sub>4</sub> OH, (100°C 30 dk).....	41
Şekil 4.5. Mikrodalga hidrotermal yöntemle sentezlenen ZnO örneklerinden bazılarına ait Williamson-Hall eğrileri (A) MWHT-16, (B) MWHT-9.	43

Şekil 4.6. Mikrodalga hidrotermal yöntemle sentezlenen ZnO örneklerinin bazılarına ait Williamson-Hall eğrileri (A) MWHT-22 ve (B) MWHT-4.....	44
Şekil 4.7. Hidrotermal yöntem ile sentezlenen ZnO nanoyapılarının FE-SEM görüntüsü (A) HT-1, (B) HT-2, (C) HT-3, (D) HT-4, (E) HT-5, (F) HT-6 G HT-7, H HT-8.....	46
Şekil 4.8. Mikrodalga hidrotermal yöntem ile sentezlenen ZnO nanoyapılarının FE-SEM görüntüsü (A) MWHT-9, (B) MWHT-9, (C) MWHT-15, (D) MWHT-15, (E) MWHT-16, (F) MWHT-16 (G) MWHT-17, (H) MWHT-17.....	50
Şekil 4.9. Mikrodalga hidrotermal yöntem ile sentezlenen ZnO nanoyapılarının FE-SEM görüntüsü (A) MWHT-14, (B) MWHT-14, (C) MWHT-20, (D) MWHT-20, (E) MWHT-21, (F) MWHT-21 (G) MWHT-22, (H) MWHT-22.....	51
Şekil 4.10. Hidrotermal yöntem ile sentezlenen ZnO örneklerine ait (A) DRS ölçümleri ve (B) Kubelka Munk grafiği .....	53
Şekil 4.11. Mikrodalga hidrotermal yöntem ile sentezlenen bazı ZnO örneklerine ait A DRS ölçümleri ve B Kubelka-Munk eğrileri.....	55
Şekil 4.12. Mikrodalga hidrotermal yöntem ile sentezlenen bazı ZnO örneklerine ait Raman spektrumları.....	56
Şekil 4.13. Mikrodalga hidrotermal yöntemle sentezlenen TiO <sub>2</sub> örneklerine ait XRD toz deseni (su).....	58
Şekil 4.14. Mikrodalga hidrotermal yöntemle sentezlenen TiO <sub>2</sub> örneklerine ait XRD toz deseni (etanol).....	58
Şekil 4.15. Mikrodalga hidrotermal yöntemle sentezlenen TiO <sub>2</sub> örneklerinin bazılarına ait Williamson-Hall eğrileri (A) MWHT-23 ve (B) MWHT-4.....	60
Şekil 4.16. Mikrodalga hidrotermal yöntem ile sentezlenen TiO <sub>2</sub> nanoyapılarının FE-SEM görüntüleri (A) MWHT-23, (B) MWHT-24, (C) MWHT-25, (D) MWHT-26, (E) MWHT-27 ve (F) MWHT-28.....	62

Şekil 4.17. Mikrodalga hidrotermal yöntem ile sentezlenen bazı TiO <sub>2</sub> örneklerine ait (A) DRS ölçümleri ve (B) Kubelka-Munk eğrileri...	64
Şekil 4.18. Mikrodalga hidrotermal yöntem ile sentezlenen bazı TiO <sub>2</sub> örneklerine ait Raman spektrumları.....	65
Şekil 4.19. Gallotanin (gallik asit ve pirogallol) örneklerine ait FTIR spektrumları.....	67
Şekil 4.20. Gallotanin (valeks ve tanik asit) örneklerine ait FTIR spektrumları.....	68
Şekil 4.21. Ellagitanin örneklerine ait FTIR spektrumları.....	68
Şekil 4.22. Kondanse tanin örneklerine ait FTIR spektrumları.....	69
Şekil 4.23. Gallotanin örneklerine ait UV-vis spektrumları .....	71
Şekil 4.24. Ellagitanin örneklerine ait UV-vis spektrumları .....	72
Şekil 4.25. Kondanse tanin örneklerine ait UV-vis spektrumları.....	72
Şekil 4.26. Gallotanin örneklerine ait dönüşümlü voltametri (CV) eğrileri.....	74
Şekil 4.27. Gallotanin örneklerine ait dönüşümlü voltametri (CV) eğrileri.....	74
Şekil 4.28. Ellagitanin örneklerine ait dönüşümlü voltametri (CV) eğrileri.....	75
Şekil 4.29. Kondanse tanin örneklerine ait dönüşümlü voltametri (CV) eğrileri...	76
Şekil 4.30. A) Tanin yapılarının HOMO ve LUMO enerji değerleri ile elektrokimyasal band gap değerleri, B) hazırlanan tanin çözeltilerinin fotoğrafları.....	79
Şekil 4.31. Tanin yapılarının oksidasyon mekanizmaları; (A) gallotanin, (B) ellagitanin, (C) kondanse tanin.....	80
Şekil 4.32. Gallotanin (pirogallol, gallik asit) örneklerine ait Raman spektrumları.....	81
Şekil 4.33. Gallotanin (tannik asit, valeks) örneklerine ait Raman spektrumları...	82
Şekil 4.34. Ellagitanin örneklerine ait Raman spektrumları.....	82
Şekil 4.35. Kondanse tanin örneklerine ait Raman spektrumları.....	83
Şekil 4.36. Tanin yapılarının Fe <sup>3+</sup> iyonu ile olası kompleksleşmesi; (A) gallotaninler, (B) ellagitaninler ve (C) kondanse taninler.....	86
Şekil 4.37. Fe-gallotanin Fe-pirogallol, Fe-gallik asit örneklerine ait FTIR spektumları.....	88
Şekil 4.38. Fe-gallotanin Fe-tannik asit, Fe-valeks örneklerine ait FTIR spektrumları.....	88

Şekil 4.39. Fe-ellagitanin örneklerine ait FTIR spektrumları.....	89
Şekil 4.40. Fe-kondanse tanin örneklerine ait FTIR spektrumları.....	90
Şekil 4.41. Fe-gallotanin örneklerine ait UV-vis spektrumları.....	92
Şekil 4.42. Fe-Ellagitanin örneklerine ait UV-vis spektrumları.....	93
Şekil 4.42. Fe-kondanse tanin örneklerine ait UV-vis spektrumları.....	94
Şekil 4.44. Fe-tanin çözeltilerinin fotoğrafı.....	94
Şekil 4.45. Fe-gallotanin pirogallol ve gallik asit örneklerine ait dönüşümlü voltametri (CV) eğrileri.....	95
Şekil 4.46. Fe-gallotanin tanik asit ve valeks örneklerine ait dönüşümlü voltametri (CV) eğrileri.....	96
Şekil 4.47. Fe-ellagitanin örneklerine ait dönüşümlü voltametri (CV) eğrileri.....	97
Şekil 4.48. Fe-kondanse tanin örneklerine ait dönüşümlü voltametri (CV) eğrileri.....	98
Şekil 4.49. Tanin yapılarının HOMO ve LUMO enerji değerleri ve elektrokimyasal band gap değerleri.....	98
Şekil 4.50. Gallotanin pirogallol, gallik asit örneklerine ait Raman spektrumları.....	100
Şekil 4.51. Gallotanin tannik asit, valeks örneklerine ait Raman spektrumları...	101
Şekil 4.52. Elagitanin örneklerine ait Raman spektrumları.....	102
Şekil 4.53. Kondanse tanin örneklerine ait Raman spektrumları.....	105
Şekil 4.54. Bazı FTO-ZnO nanoyapıların XRD toz desenleri.....	106
Şekil 4.55. FTO-TiO <sub>2</sub> MWHT-24 ince filmlerin XRD toz desenleri.....	108
Şekil 4.56. Bazı FTO-ZnO nanoyapıların FE-SEM görüntüleri (A) MWHT-15, (B) MWHT-16, (C) MWHT-9, (D) MWHT-17, (E) MWHT-14, (F) MWHT-22 ve (G,H) FTO substrat.....	109
Şekil 4.57. Bazı FTO-TiO <sub>2</sub> nanoyapıların SEM görüntüleri (A) MWHT-23, (B) MWHT-23, (C) MWHT-24 ve (D) MWHT-25.....	110
Şekil 4.58. Bazı FTO-ZnO örneklerine ait (A) DRS ölçümleri ve (B) Kubelka-Munk eğrileri.....	111
Şekil 4.59. FTO-TiO <sub>2</sub> örneğine ait (A) DRS ölçümleri ve (B) Kubelka-Munk eğrileri.....	113

Şekil 4.60. Bazı FTO-ZnO örneklerine ait Raman spektrumları.....	114
Şekil 4.61. FTO-TiO <sub>2</sub> örneğine ait Raman spektrumu.....	115
Şekil 4.62. MWHT-14 örneğine (pirogallol, Fe-pirgallol, gallik asit, Fe-gallik asit) ait J-V eğrileri.....	116
Şekil 4.63. MWHT-14 örneğine (tannik asit, Fe-tannik asit, valeks, Fe-valeks) ait J-V eğrileri.....	117
Şekil 4.64. MWHT-14 örneğine (ellagik asit, Fe-ellagik asit, kestane tanini, Fe-kestane tanini) ait J-V eğrileri.....	118
Şekil 4.65. MWHT-14 örneğine (mimoza tanini, Fe-mimoza tanini, kebrako tanini, Fe-kebrako tanini) ait J-V eğrileri.....	119
Şekil 4.66. MWHT-14 örneğine (kuersetin, Fe-kuersetin ve N719) boya ait J-V eğrileri.....	121
Şekil 4.67. MWHT-24 TiO <sub>2</sub> örneğine (pirogallol, Fe-pirgallol, gallik asit, Fe-gallik asit) ait J-V eğrileri.....	122
Şekil 4.68. MWHT-24 TiO <sub>2</sub> örneğine (tannik asit, Fe-tannik asit, valeks, Fe-valeks) ait J-V eğrileri.....	123
Şekil 4.69. MWHT-24 TiO <sub>2</sub> örneğine (elagik asit, Fe-elagik asit, kestane tanini, Fe-kestane tanini) ait J-V eğrileri.....	123
Şekil 4.70. MWHT-24 TiO <sub>2</sub> örneğine (mimoza, Fe-mimoza, kebrako, Fe-Kebrako) ait J-V eğrileri.....	124
Şekil 4.71. MWHT-24 TiO <sub>2</sub> örneğine (kuersetin, Fe-kuersetin ve N719) boya ait J-V eğrileri.....	128
Şekil 4.72. MWHT-14 ZnO-HMT örneğine (Pirogallol, Fe-Pirogallol, Gallik asit, Fe-Gallik asit) ait empedans eğrileri (A) Nyquist eğrileri, (B) Bode eğrileri.....	130
Şekil 4.73. MWHT-14 ZnO-HMT örneğine (Tannik asit, Fe-Tannik asit, Valeks, Fe-Valeks) ait empedans eğrileri (A) Nyquist eğrisi, (B) Bode eğrisi.....	132
Şekil 4.74. MWHT-14 ZnO-HMT örneğine (Elagik asit, Fe-Ellagik asit, Kestane tanini, Fe-Kestane tanini) ait empedans eğrileri (A) Nyquist eğrileri, (B) Bode eğrileri.....	134



Şekil 4.75. MWHT-14 ZnO-HMT örneğine (Mimosa tanini, Fe-Mimosa tanini, Kebrako tanini, Fe-Kebrako tanini) ait empedans eğrileri (A) Nyquist eğrileri, (B) Bode eğrileri.....	135
Şekil 4.76. MWHT-14 ZnO-HMT örneğine (Kuersetin, Fe-Kuersetin, N719) ait empedans eğrileri (A) Nyquist eğrileri, (B) Bode eğrileri.....	138
Şekil 4.77. MWHT-24 TiO <sub>2</sub> örneğine (Pirogallol, Fe-Pirogallol, Gallik asit, Fe-Gallik asit) ait empedans eğrileri (A) Nyquist eğrileri, (B) Bode eğrileri.....	139
Şekil 4.78. MWHT-24 TiO <sub>2</sub> örneğine (Tannik asit, Fe-Tannik asit, Valeks, Fe-Valeks) ait empedans eğrileri (A) Nyquist eğrileri, (B) Bode eğrileri.	
Şekil 4.79. MWHT-24 TiO <sub>2</sub> örneğine (Elagik asit, Fe-Ellagik asit, Kestane tanini, Fe-Kestane tanini) ait empedans eğrileri (A) Nyquist eğrileri, (B) Bode eğrileri.....	140
Şekil 4.80. MWHT-24 TiO <sub>2</sub> örneğine (Mimoza tanini, Fe-Mimoza tanini, Kebrako tanini, Fe-Kebrako tanini) ait empedans eğrileri (A) Nyquist eğrileri, (B) Bode eğrileri.....	141
Şekil 4.81. MWHT-24 TiO <sub>2</sub> örneğine (Kuersetin, Fe-Kuersetin, N719) ait empedans eğrileri (A) Nyquist eğrileri, (B) Bode eğrileri.....	142

## TABLolar LİSTESİ

Tablo 3.1. Hidrotermal yöntemle ZnO sentez koşulları ve örnek kodları.....	26
Tablo 3.2. Mikrodalga hidrotermal yöntemle ZnO sentez koşulları ve örnek kodları .....	27
Tablo 3.3. Mikrodalga hidrotermal yöntemle TiO <sub>2</sub> sentez koşulları ve örnek kodları .....	28
Tablo 4.1. Hidrotermal yöntemle sentezlenen ZnO yapılarının birim hücre parametreleri.....	39
Tablo 4.2. Mikrodalga hidrotermal yöntemle sentezlenen ZnO yapılarının birim hücre parametreleri .....	42
Tablo 4.3. Mikrodalga hidrotermal yöntemle sentezlenen TiO <sub>2</sub> yapılarının birim hücre parametreleri .....	61
Tablo 4.4. Taninlerin FTIR spektrumları ile elde edilen piklerin karşılık geldiği yapılar .....	70
Tablo 4.5. Taninlerin dönüşümlü voltametri ve UV-Vis spektroskopisi ölçümleri ile hesaplanan elektrokimyasal ve optik değerleri.....	78
Tablo 4.6. Taninlerin Raman spektrumları ile elde edilen piklerin karşılık geldiği yapılar .....	84
Tablo 4.7. Fe-tanin komplekslerinin FTIR spektrumları ile elde edilen piklerin karşılık geldiği yapılar .....	91
Tablo 4.8. Fe-tanin komplekslerini dönüşümlü voltametri ve UV-Vis spektroskopisi ölçümleri ile hesaplanan elektrokimyasal ve optik değerleri.....	99
Tablo 4.9. Fe-Doğal boyaların Raman spektrumları ile elde edilen piklerin karşılık geldiği yapılar .....	103
Tablo 4.10. MWHT-14 ZnO-HMT yarıiletken ile üretilen hücrelerin J-V eğrileri ile elde edilen fotokimyasal özellikleri.....	120

Tablo 4.11. MWHT-24 TiO <sub>2</sub> yarıiletken ile üretilen hücrelerin J-V eğrileri ile elde edilen fotokimyasal özellikleri .....	126
Tablo 4.12. MWHT-14 ZnO-HMT yarıiletken ile üretilen hücrelerin empedans eğrileri ile hesaplanan değerleri.....	137
Tablo 4.13. MWHT-14 ZnO-HMT yarıiletken ile üretilen hücrelerin empedans eğrileri ile hesaplanan değerleri .....	143

## ÖZET

Anahtar kelimeler: Boya duyarlı güneş pilleri, Tanin, Doğal boyalar, demir tannin kompleksleri, ZnO, TiO<sub>2</sub>.

Bu çalışmada, tanninler ve bunların demir (III) kompleksleri duyarlı güneş pillerinin elektrokimyasal özelliklerinin incelenmesi hedeflenmiştir. Bu amaçla, farklı morfolojik yapılara sahip ZnO yarıiletkenler veya TiO<sub>2</sub> yarıiletken ve bu boyalar ile güneş pilleri oluşturulmuş ve güneş pili özellikleri araştırılmıştır. Çalışma dört ayrı kısım halinde yürütülmüştür.

İlk kısımda, farklı morfolojik yapılara sahip ZnO yapıları hidrotermal veya mikrodalga hidrotermal yöntemle sentezlenmiş ve XRD, FE-SEM, DRS ve Raman spektroskopisi teknikleri ile karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir. Yine benzer şekilde farklı özelliklerdeki TiO<sub>2</sub> yarıiletkenler sentezlenmiş ve karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir.

İkinci kısımda, daha önce literatürde güneş pilleri uygulamalarına rastlanılmayan gallotanin (pirogallol, gallik asit, tanik asit (Çin tanini), valeks (Türk tanini)), ellagitanin (elagik asit, kestane) ve kondanse tanin (kuersetin, mimoza ve kebrako) yapıları boya duyarlı güneş pillerinde kullanıma uygun olarak hazırlanmıştır. Ayrıca bu tanin yapılarının demir (III) ile kompleksleri oluşturulmuştur. Tanin ve Fe-tanin boyaların FTIR, CV, UV-Vis, Raman spektroskopisi teknikleri ile karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir.

Üçüncü kısımda, sentezlenen yarıiletkenler (ZnO, TiO<sub>2</sub>) FTO cam substrat üzerine doctor blade tekniği ile kaplanmış ve XRD, FE-SEM, DRS ve Raman yöntemleri ile karakterize edilmiştir. Hazırlanan bu fotoanotlar üzerine tanin veya Fe-tanin boyalar adsorplanmış ve I<sup>-</sup>/I<sub>3</sub><sup>-</sup> elektrolit, Pt kaplı FTO karşıt elektrot ile güneş hücreleri hazırlanmıştır.

Dördüncü kısımda, hazırlanan güneş pillerinin özelliklerinin araştırılmasında akım yoğunluğu-voltaj (J-V) ve elektrokimyasal empedans analizleri gerçekleştirilmiştir. Bu ölçümler AM 1,5 filtreli güneş benzetici altında gerçekleştirilmiştir.

Çalışmalar sonucunda metal içermeyen organik sentez boyalarla benzer hücre verimlerine sahip daha ucuz ve pratik hazırlanan Fe-tanin boyaların güneş pillerinde başarıyla kullanılabileceği görülmüştür. Böylece, yerel kaynaklarla daha ekonomik olarak boya duyarlı güneş pillerinin hazırlanabileceği ortaya konulmuştur.

# NEW APPROACHES IN THE DEVELOPMENT OF TANNIN BASED DYE SENSITIZED SOLAR CELLS

## SUMMARY

Keywords: dye sensitized solar cell, Tannin, natural dyes, Fe-tannin complexes, ZnO, TiO<sub>2</sub>.

In this study, it was aimed to investigate tannin structures and their iron (III) complex excited solar cell properties. In addition, ZnO semiconductors or TiO<sub>2</sub> semiconductors with different morphological constructions and solar cells with tannins and their complexes were formed and their cell characteristics were investigated. The study was conducted in four separate sections.

In the first part, ZnO structures having different morphologies were synthesized by hydrothermal or microwave hydrothermal method and characterized by XRD, FE-SEM, DRS and Raman spectroscopy techniques. Likewise, TiO<sub>2</sub> semiconductors in different properties were synthesized, and their characterization were carried out.

In the second part, gallotannin (pyrogallol, gallic acid, tannic acid (Chinese tannin), valeks (Turkish tannin)), ellagitannin (ellagic acid, chestnut) and condensed tannin (quercetin, mimosa and kebrako), which were not previously used in solar cell applications in the literature, have been prepared for the usage in dye sensitized solar cells. In addition, tannin complexes of iron (III) were formed. Characterization of tannin and Fe-tannin dyes were performed by FTIR, CV, UV-Vis, Raman spectroscopy techniques.

In the third part, synthesized semiconductors (ZnO, TiO<sub>2</sub>) were coated onto FTO glass substrate by doctor blade technique and characterized by XRD, FE-SEM, DRS and Raman methods. Tannin or Fe-tannin dyes were adsorbed onto these photoanodes and solar cells were prepared with I<sup>-</sup>/I<sub>3</sub><sup>-</sup> electrolyte and Pt-coated FTO counter electrode.

In the fourth part, current density-voltage (J-V) and electrochemical impedance analyzes were carried out to investigate the cell characteristics of prepared solar cells. These measurements were carried out under a solar simulator with AM 1.5 filter.

As a result of the studies, it has been seen that cheaper and practically prepared Fe-tannin dyes with similar cell yields with metal-free organic synthesis dyes can be successfully used in solar cells. Thus, it has been demonstrated that dye-sensitized solar cells can be prepared more economically with local sources.

## **BÖLÜM 1. GİRİŞ**

Dünya üzerinde fosil kaynakların hızla tükeniyor olması nedeniyle günümüzde yenilenebilir enerji kaynaklarına olan ilgi gün geçtikçe artmaktadır. Yenilenebilir enerji kaynakları içerisinde güneş enerjisi üzerinde en çok çalışmaların olduğu ve gelecekte enerji üretiminde rolünün büyük olacağı birçok bilim insanı tarafından bildirilmektedir. Güneş enerjisinin elektrik enerjisine çevrilmesinde kullanılan fotovoltaik hücrelerin (güneş pilleri) geliştirilmesine yönelik çalışmalar gün geçtikçe artmaktadır. En yaygın kullanılan güneş pili çeşidi silikon esaslı piller olup, silisyumun çevreye zararlı etkileri ve pahalı olmalarından dolayı günümüzde silisyum tabanlı güneş pillerine alternatif güneş pillerinin geliştirilmesine yönelik çalışmalar hız kesmeden devam etmektedir. Boya duyarlı güneş pilleri III. nesil güneş pilleri olarak adlandırılır. Bu piller geleneksel silikon güneş pillerine göre daha düşük verim özelliklerine sahip olmalarına rağmen düşük güç üretimi gerektiren uygulamalarda kullanılmaktadır. Ayrıca doğal boya duyarlı güneş pilleri ucuz, pratik ve çevre dostu uygulamalar olmalarına rağmen çok düşük verim özellikleri nedeniyle diğer rutenyum kompleks boyalar ve metal içermeyen organik boyalara göre daha az kullanım alanları bulmaktadırlar.

Bu çalışmanın amacı; düşük verim özelliklerine sahip doğal boyaların verim özelliklerinin iyileştirilmesine yönelik çalışmaların gerçekleştirilmesidir. Bunun için literatür de daha önce çalışılmamış olan yüksek molekül ağırlığına sahip tanin yapıları ve bunların demir (III) ile komplekslerinin hazırlanarak boya duyarlı güneş pillerine uygulamaları gerçekleştirilmiştir. Bu tez çalışması ile doğal boya duyarlı güneş pilleri çalışmalarına çevre dostu metal komplekslerle yeni bir bakış açısı getirilerek doğal boya duyarlı güneş pillerinin verimleri metal içermeyen organik sentez boyalarla yarışır hale getirebilmektedir. Demir (III)-tanin komplekslerinin daha düşük maliyetli, daha kolay ve hızlı sentezlenebildiği bu çalışma, sentez

basamaklarının bir hayli fazla olduğu ve pahalı kimyasallar ile gerçekleşen organic boyalara önemli bir alternatiftir. Ayrıca bu tez çalışması ile özellikle farklı morfolojik özelliklere sahip ZnO yarıiletkenlerin tanin ve demir (III)-tanin kompleksleri ile boya duyarlı güneş pilleri çalışmaları gerçekleştirilmiş ve karakterizasyonları yapılarak karşılaştırılmıştır. TiO<sub>2</sub> ve ZnO yarıiletkenler ve tanin veya Fe-tanin kompleksleri ile oluşturulan boya duyarlı güneş pillerinin verimleri literatürde standart olarak kabul edilen N719 ile oluşturulan hücrelerin verimleri ile karşılaştırılmıştır. Tanin ve Fe-tanin komplekslerinin boya duyarlı güneş pillerinde sensitizer olarak çalışma mekanizmaları önerilmiştir.

## **BÖLÜM 2. BOYA DUYARLI GÜNEŞ PİLLERİ VE UYGULAMALARI**

### **2.1. Yenilenebilir Enerji**

Yenilenebilir enerji son yıllarda yoğun bir şekilde çalışmaların gerçekleştirildiği geleneksel fosil yakıtlara alternatif olarak düşünülen enerji çeşitlerinin genel tanımıdır. Yenilenebilir enerji, doğal kaynaklardan elde edilen bir enerji türü olup, fosil yakıtlardan farklı olarak doğa tarafından sonsuz şekilde sürekli varolan bir enerji türüdür [1–5]. BP grubunun 2016 yılında yayınladığı dünya enerji raporunda [6] fosil kaynakların dünya genelinde rezervlerinin önümüzdeki 50-60 yıl süre içerisinde tükeneyeceği ve her yıl bu fosil kaynakların tüketimini ortalama %5 oranında arttırdığını belirterek bu rezervlerin tahmin edilen zamandan daha önce tükeneyeceğini öngörülmektedir. Fosil kaynakların hızla tükenmesi nedeniyle araştırmacılar özellikle 20.yy sonları ve 21.yy itibari ile yenilenebilir enerjinin kullanılmasına yönelik yoğun çalışmalar yapmaktadır. Hala günümüzde fosil yakıtlardan enerji üretimi tüm enerji üretiminin %70'ini oluşturmaktadır. Fosil kaynaklar dışında kalan %30'luk enerji üretiminin yaklaşık %40'ını nükleer enerji, %15'ini hidroelektrik enerjisi ve geri kalan %45'ini de diğer yenilenebilir enerji kaynakları oluşturmaktadır [6, 7]. 2015 yılında tüketilen enerjinin %29'unu kömür, %24,2'sini doğalgaz, %32,8'in petrol ürünleri oluştururken, %4,5'ünü nükleer enerji, %6,8'ini hidroelektrik enerji ve sadece %2,7'si yenilenebilir enerji kaynaklarından oluşmaktadır [7, 8]. Fosil kaynaklardan üretilen enerji ile çevre ve atmosfere zehirli gazlar salınmaktadır. Bu zehirli gazlar çevreyi olumsuz etkilemekte ve atmosferdeki sera gazı etkisinin oluşmasına neden olmaktadır. Günümüzde iklim değişikliğine neden olan en büyük etken fosil kaynakların kullanımınıdır. Dünyada iklim değişikliği nedeniyle mevsimler yerdeğiştirmekte ve dünyanın ortalama sıcaklıklarında yükselmeler olmaktadır. Dünyamızı etkileyen bu olumsuzluklara karşın birçok devletlerin katılımıyla Birleşmiş Milletler İklim değişikliği Çerçeve Sözleşmesi 1997'de imzalanmasına



karşın ancak 2005’de yürürlüğe girmiştir. Bu sözleşme ile küresel ısınma ve iklim değişikliği ile mücadele etmek için atmosfere salınan sera gazlarının ve karbondioksit’in azaltılması için birçok ülke söz vermiştir [9, 10]. Fosil yakıtların çevreye zararlı etkileri nedeniyle günümüzde nükleer enerji, sahip oldukları kaynağı en uzun süre kullandığı için, enerji üretiminde yeri yüksektir, fakat nükleer enerjinin kullanımının geçmişte (Çernobil 1986) ve günümüzde (Fukushima 2011) çevre felaketlerine neden olduğu için tartışma konusu olmaktadır. Hidroelektrik enerjisi temiz bir enerji çeşidi olup, yenilenebilir enerji kaynakları arasında sayılmaktadır. Barajlarda depolanan suyun potansiyeli enerji farkı ile elektrik türbünlerini döndürmesi ile enerji üreten hidroelektrik santraller günümüzde barajların inşası nedeniyle doğanın dengesinin değiştirdiği için birçok çevreci gruplar tarafından eleştirilmektedir. Yukarıda bahsedilen tüm enerji üretiminde kullanılan kaynakların çevreye olan negatif etkilerinden dolayı yenilenebilir enerji kaynaklarının çevre dostu enerji kaynakları olmasından dolayı günümüzde ve özellikle gelecekte en önemli enerji kaynağı olacaktır. Fakat günümüzde yenilenebilir enerji kaynaklarının tüm üretilene enerji içinde yeri hala %5’lerin altında olması fosil yakıtlara olan ilgi azalmamıştır. Bu oran gelişmiş ülkelerde yüksek olmasına rağmen tüm dünya üzerindeki enerji üretimi içinde çok düşüktür. Yenilenebilir enerji kaynakları ise tükenen enerji kaynağına bağımlı olmadıklarından sonsuz potansiyele sahip olduğu varsayılmaktadır. Yenilenebilir enerji kaynakları güneş enerjisi, rüzgâr enerjisi, hidro enerji, jeotermal enerji, biyo kütle ve hidrojen enerjisi şeklinde sınıflandırılabilir [1, 11, 12]. Gelecekte enerji ihtiyacının karşılanması için bu temiz, yenilenebilir kaynaklarının kullanımı oldukça yüksek oranda olacaktır [13–15].

Dünyanın enerji ihtiyacı gün geçtikçe artmasına rağmen fosil yakıt kaynaklarının hızla tükeniyor olması insanların farklı enerji kaynaklarına olan yönelimleri arttırmaktadır. Günümüzde fosil yakıtlara alternatif olarak yeni ve yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımı gün geçtikçe hızla artmaktadır. Yenilenebilir enerji kaynakları; rüzgâr enerjisi, güneş enerjisi, hidroelektrik enerji, biyokütle, dalga enerjisi ve jeotermal enerjidir. Ülkemizde yenilenebilir enerji kaynaklarından elektrik enerjisi üretimine yönelik kanunlar ile yenilenebilir enerji kaynaklarına olan ilginin artırılması hedeflenmektedir. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığının 2023 yılı

hedeflerinde ülkemizin enerji ihtiyacının %30'unun yenilenebilir enerji kaynaklarından karşılanması hedeflenmektedir [16, 17].

Güneş enerjisi, güneş'ten gelen elektromanyetik dalgaların uygun cihazlarla elektrik enerji türlerine dönüştürülerek kullanılmasıdır. Rüzgâr enerjisi, ısınan havanın kütleli olarak yerdeğişmesi ile oluşan rüzgâr'ın taşıdığı kinetik enerjinin rüzgâr türbinleri ile döndürülerek elektrik enerji elde edilmesi yöntemidir. Hidroelektrik enerji suyun belirli bir yükseklikten düşüşü ile mevcut potansiyel enerjisinden elektrik enerjisi elde etme yöntemidir. Biyokütle, doğada yaşayan hayvan ve bitkilerin atıklarının kimyasal yapısında bulunan enerjinin kullanılmasıdır. Dalga enerjisi, denizlerde oluşan dalgaların kinetik enerjilerinin türbinleri döndürerek elde edilen elektrik enerjisidir. Jeotermal enerji, yerkürenin iç ısısının çeşitli enerji türlerine dönüştürülerek kullanılmasıdır.

### **2.1.1. Güneş enerjisi**

Güneş enerjisi, güneşin çekirdeğinde yer alan füzyon süreci ile (hidrojen gazının helyuma dönüşmesi) açığa çıkan ışınım enerjisidir. Güneş enerjisinin şiddeti atmosfer dışında, yaklaşık olarak  $1370 \text{ W/m}^2$  değerinde olup, yeryüzüne ulaşan miktarı atmosferden dolayı  $0-1100 \text{ W/m}^2$  değerleri arasındadır. Bu enerjinin dünyaya gelen küçük bir bölümü dahi, insanlığın mevcut enerji tüketiminden kat kat fazladır.

Avrupa Birliği içerisinde özellikle İspanya ve Almanya güneş enerjisinden enerji üretimi konusunda yoğun çalışmaların olduğu ülkelerdir [18]. Günümüzde güneş pili uygulamaları evlerde ısınma suyu ve güç üretimlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Türkiye'de yüzeyin aldığı ortalama güneşlenme miktarı yılda  $1300 \text{ kWh/m}^2$ 'dir. Bu değer günlük  $3,6 \text{ kWh/m}^2$  civarındadır. Buna rağmen ülkemiz günümüzde bu potansiyelin %0,002'sinden yararlanmaktadır. Güneşlenme potansiyeli yeterince verimli olan ülkemizde güneş pilleri ile ilgili araştırmalar gün geçtikçe artmaktadır [17].

Güneş enerjisi yaklaşık dünyadaki tüm enerjilerin kaynağıdır. Tüm yenilenebilir enerji kaynaklarının içine güneş enerjisi; kolay işletilebilen, tükenmeyen, sessiz ve çok geniş bir aralıktaki uygulamalara uygundur [19].

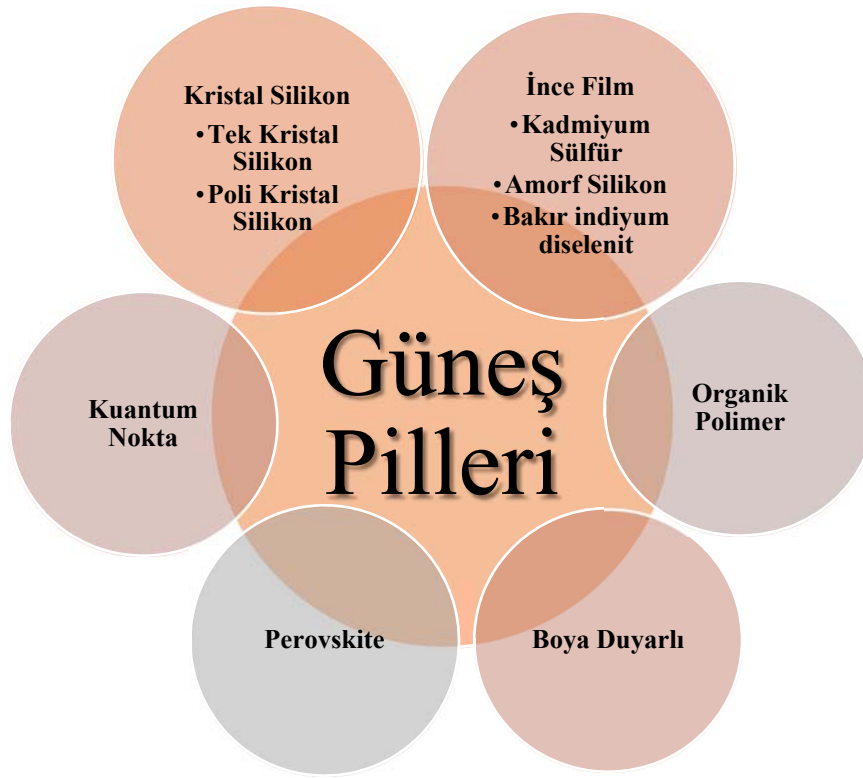
## 2.2. Fotovoltaik Sistemler ve Türleri

Fotovoltaik hücreler; çevre kirliliği, gürültü veya hareketli parça olmadan güneş enerjisini direk elektrik enerjisine çeviren aletlerdir. Fotovoltaik cihazların temel çalışma mekanizması iki farklı iletkenlik özelliğine sahip malzeme arasında yükün hareket etmesi şeklindedir. 19 yy. Charles Fritts selenyum ve ince altın tabakadan oluşan ilk ilkel fotovoltaik hücreyi oluşturmuştur. 1873'den sonra Hermann Wilhelm Vogel gümüş halojenürlere suda çözülmüş boyalar emdirerek ilk fotoğraf filmi üzerine çalışmalar yapmıştır. Bu çalışmada yarıiletkenlerde boya uyarımı ile ilgili ilk çalışmadır. Russel Ohl 1941'de silikon bazlı güneş pillerini üretmiştir. 1954'de Bell Laboratuvarlarında %6 verim özelliğine sahip silikon güneş pilleri üretilmiştir [19].

Güneş pillerinin ticari olarak en yaygın kullanılan türü silikon tabanlı olanlarıdır. Üzerinde yaygın olarak çalışmalar yapılan güneş pili türleri Şekil 2.1.'de verilmiştir. Geleneksel fotovoltaik hücrelerden biri olan tek kristal silikon yaklaşık 50 yıldır çalışılmakta olup, güneş pilleri endüstrisinin %94'ünü oluşturmakta ve ticari üretimlerde verimleri %20 civarındadır [20].

Tek kristal silikonun yüksek maliyetleri nedeniyle günümüzde güneş pilleri üreticileri daha düşük maliyetli ince film güneş pillerine yönelmişlerdir [20].

İnce film güneş pillerinin verimleri; galyum arsenür (GaAs) güneş pilleri %28-30, bakır indiyum galyum diselenit (CIGS) %17-20, amorf-silikon %10'dur. Diğer güneş pillerinin verimleri; boya duyarlı güneş pilleri (DSSC) %7-11, organik güneş pilleri %4-10 arasında değişmektedir [21–23].



Şekil 2.1. Güneş pilleri çeşitleri

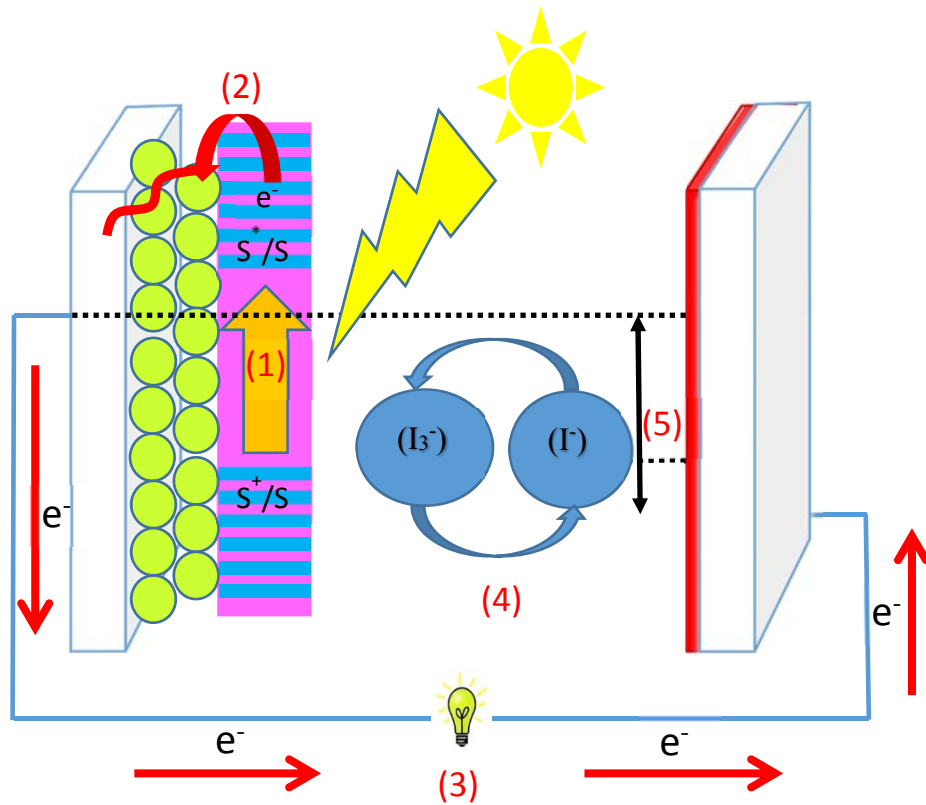
### 2.3. Boya Duyarlı Güneş Pilleri

Boya duyarlı güneş pilleri fikrini 1991 yılında Gratzel ve O'Regan tarafından ortaya atılmıştır [24]. Gratzel ve O'Regan geleneksel güneş pillerinden daha az verim özelliğine sahip olsalarda daha düşük maliyetli daha pratik uygulamalarda kullanılabilen boya duyarlı güneş pillerini ürettiler. Boya duyarlı güneş pilleri son yıllarda güneş pilleri alanında en önemli teknolojik gelişmelerinden biri olarak adledilmektedir [12].

#### 2.3.1. Çalışma prensibi

Boya duyarlı güneş pillerinin birleşenleri; yarıiletken elektrot, absorplayıcı boya, karşıt elektrot ve elektrolittir [25]. Genel olarak en çok kullanılan yarıiletken fotoanotlar geniş band gap aralığına sahip, ZnO ve TiO<sub>2</sub>'dir. Karşıt elektrot olarak genellikle Pt ve grafen tipi elektrotlar kullanılır. En yaygın kullanılan elektrolit tipi

$I/I_3^-$  redoks çiftidir. Ayrıca absorplayıcı boya olarak en yaygın kullanılan tür rutenyum bipiridin komplekslerdir. Boya duyarlı güneş pillerinde en yoğun çalışmaların olduğu kısım farklı absorplayıcı boyaların geliştirilmesi, farklı tip ve özellikteki yarıiletken sistemlerinin geliştirilmesi ve farklı karşıt elektrotların kullanılmasıdır [26, 27]. Boya duyarlı güneş pillerinde kullanılan boya güneş enerjisinin elektrik enerjisine dönüşümünde ve güneş enerjisinin absorblanmasında kilit role sahiptir [24]. Boya duyarlı güneş pillerinin çalışma prensibi şematik olarak Şekil 2.2.'de gösterilmiştir.



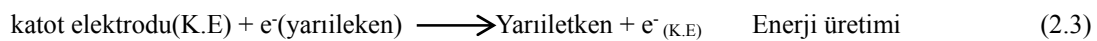
Şekil 2.2. Boya duyarlı güneş pillerinin şeması

Boya duyarlı güneş pillerinin çalışma prensibi şu şekilde açıklanır [28]:

1. Boya molekülleri ışığı absorplayarak en düşük dolu moleküler orbital (HOMO)'dan en düşük boş moleküler orbitale elektronları aktararak uyarılmış hale geçer. Bu eşitlik 1'de gösterilmiştir.
2. Boya uyarılmış elektronlarını yarıiletkenin iletkenlik bandına kendiliğinden aktarır. Boyanın LUMO bandı yarıiletkenin iletkenlik bandından yüksek

olduğu için elektron aktarımı enerji harcanmadan kendiliğinden gerçekleşir. Elektronlarını kaybeden boya molekülleri oksitlenir. Bu eşitlik 2’de gösterilmiştir.

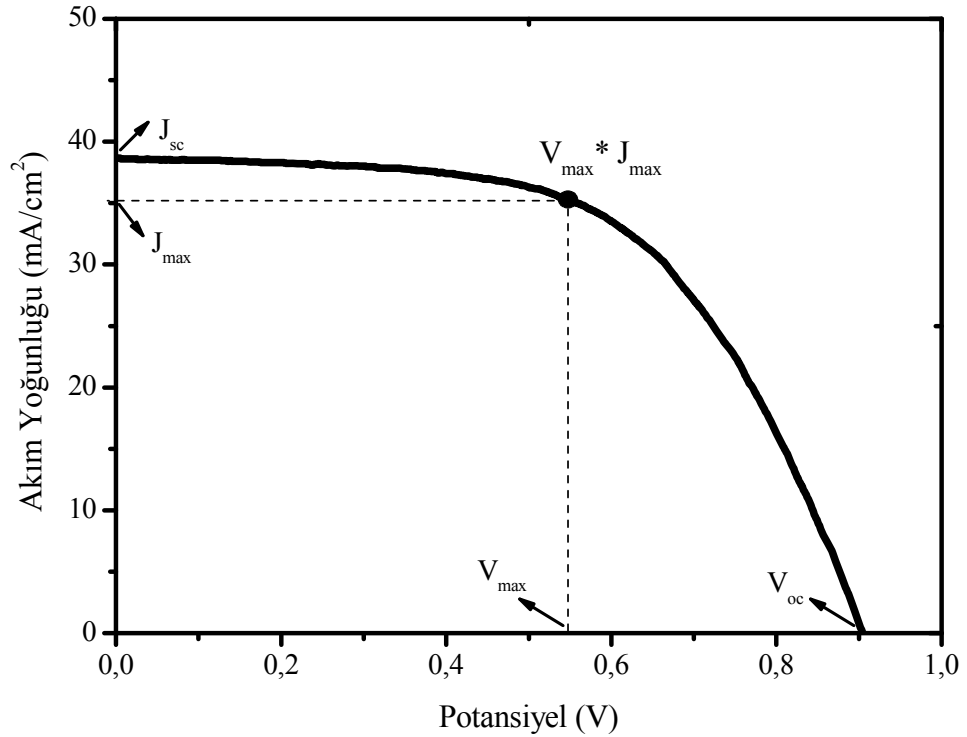
3. Bu aktarılan elektronlar iletken fotoanota geçer ve eş zamanlı olarak elektrik enerjisinin üretilmesinde kullanılmak üzere yüklenir. Elektronlar son olarak geri transfer ile dış devreyi tamamlayarak elektrik enerjisi üretir. Bu eşitlik 3’de gösterilmiştir.
4. Elektronlar ardından katotdan elektrolite transfer edilir. Elektrolit genelde redoks çifti içeren sistem olup, en çok kullanılan redoks çifti iyodür/triiyodür ( $I^-/I_3^-$ ) sistemidir. Oksitlenmiş boya iyodür’den elektronu alır ve iyodür elektronunu kaybeder. İyodür molekülleri triiyodüre oksitlenir. Bu eşitlik 4’de verilmiştir.
5. Bu triiyodür molekülleri ortalıkta dolaşarak elektronu katot elektronundan alır. Böylelikle katot da triiyodürün yükseltgenmesi ile iyodür rejenere olur aynı zamanda dış devreden elektron aktarımı ile devre tamamlanmış olur.



### 2.3.2. Fotovoltaik karakterizasyonları

Güneş pillerinin karakterizasyonlarında akım yoğunluğu-voltaj (J-V) eğrileri ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi tekniği kullanılır. Akım voltaj eğrileri güneş pillerinde karakterizasyon işleminde en çok kullanılan ve temel yöntemdir. Bu eğriler yardımıyla güneş pillerinin açık devre voltajı ( $V_{oc}$ ), kısa devre akımı ( $J_{sc}$ ), maksimum akım ( $J_{max}$ ), maksimum voltaj ( $V_{max}$ ), doluluk faktörü (FF) ve hücre

verimi ( $\eta$ ) belirlenir. Güneş pillerinin karakterizasyonlarında Xe lambadan elde edilen ışık AM 1.5 filtreden geçirilerek güneş ışığından elde edilen elektromanyetik dalga spektrumuna en yakın elektromanyetik dalgalar altında gerçekleştirilir. Bu AM 1.5 filtreden geçirilmiş elektromanyetik dalgalar güneş pilleri çalışmalarında standart olarak kabul edilip, laboratuvar şartlarında gerçekleştirilen tüm güneş pilleri çalışmaları bu güneş benzeticiler altında gerçekleştirilmektedir. Bu eğrilerin belirlenmesinde kullanılan değerler Şekil 2.3.'de verilmiştir.



Şekil 2.3. Hücrelerin J-V eğrileri ve hesaplamada kullanılan değerler

- Kısa Devre Akımı ( $I_{sc}$ ): Pil üzerine uygulanan gerilim 0 V iken ölçülen akım, kısa devre akımıdır.
- Açık Devre Gerilimi ( $V_{oc}$ ): Devre üzerinde hiç akım geçmiyor iken ölçülen maksimum gerilimdir.
- Maksimum Güç ( $P_m$ ): Güneş piline  $V_a$  gerilimi uygulanırken elde edilen güç, uygulanan potansiyel de oluşan akım ile potansiyelin ( $V_a$ ) çarpımı olarak tanımlanmaktadır. Elde edilen gücün en yüksek olduğu değere maksimum güç denir.

- d) Doluluk Faktörü (FF): Doluluk faktörü, pilin bir güç kaynağı olarak kalitesinin bir ölçüsüdür. Maksimum gücün, açık devre gerilimi ile kısa devre gerilimi devre akımı çarpımına oranıdır.
- e) Verim ( $\eta$ ): Pilin verimi ( $\eta$ ), güneş pilinin performansının ifadesidir. Pilden elde edilen maksimum gücün ( $P_m$ ), güneş pili yüzeyine gelen ışığın gücüne ( $P_{in}$ ) oranıdır.

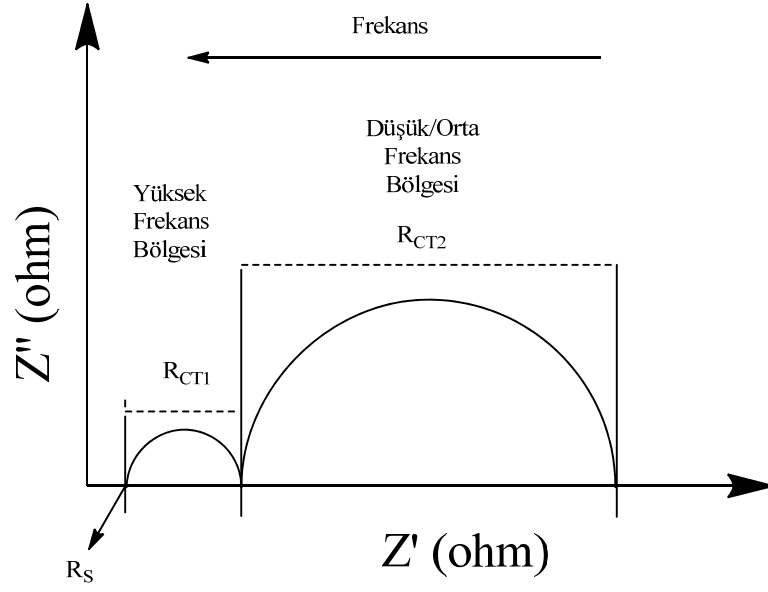
$$P_m = I_m \times V_m \quad (2.6)$$

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

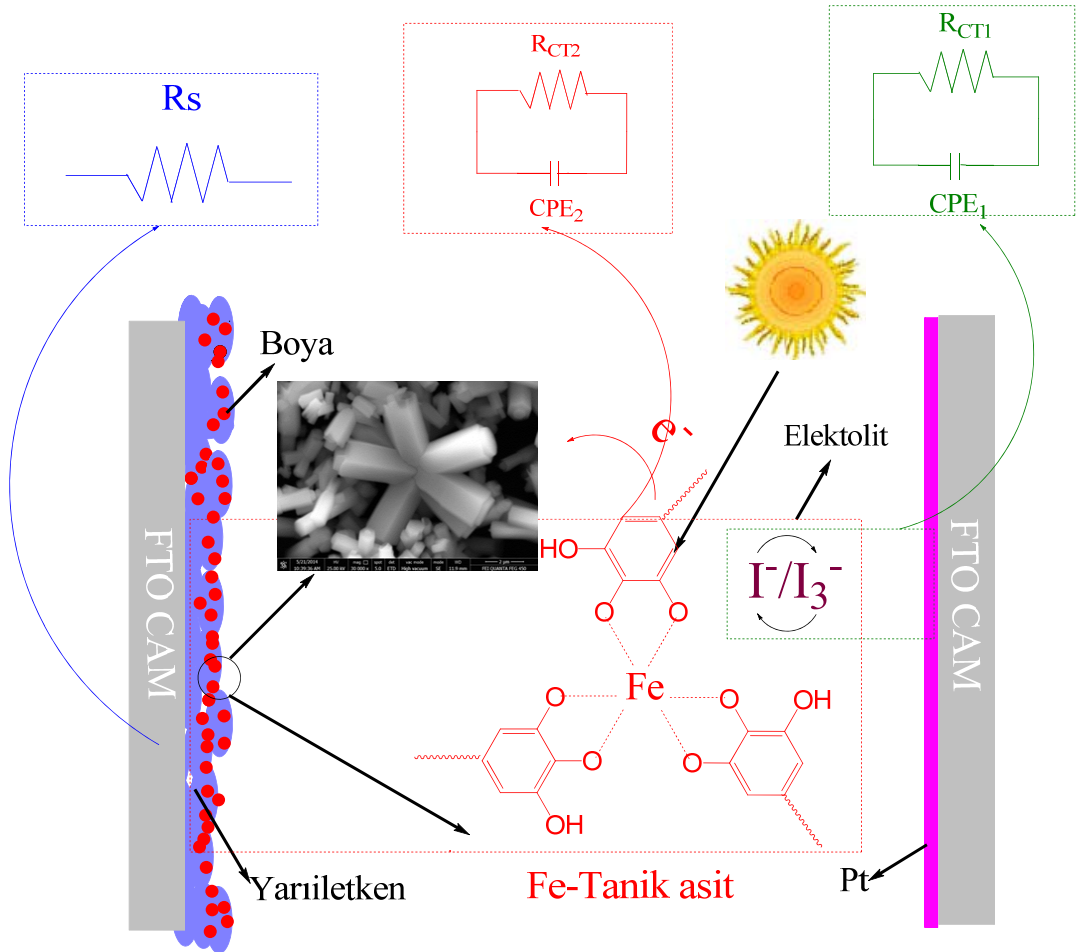
$$\eta = \frac{P_m}{P_{in}} = \frac{J_{sc} \times V_{oc} \times FF}{P_{in}} \quad (2.8)$$

Standart Şartlar: Standart şartlara göre ölçüm alınan ışınımın şiddeti  $1000 \text{ W/m}^2$  ve spektral dağılımı 1,5 AM olmalıdır. AM 1,5 hava kütlesi spektral dağılımı, standart test şartı olarak belirlenmiştir. Güneş ışınları  $\theta=48^\circ$  açıyla gelirken sahip oldukları spektral güç dağılımıdır. Bu standart test şartları dünyanın farklı yerlerindeki laboratuvarlarda üretilen ve karakterize edilen güneş pillerinin karşılaştırılabilmesi için yapılmalıdır [19, 20, 23]. Elektrokimyasal empedans analizleri ile hücrelerin direnç özellikleri ölçülerek bu direnç özelliklerinden iletkenlikleri belirlenmiş ve hücre verimi üzerine etkileri incelenir. Boya duyarlı güneş pillerinde teorik empedans grafiği ve bu grafik ile elde edilen dirençler Şekil 2.4.'de verilmiştir. Şekil 2.4.'de görüldüğü üzere  $R_s$  direnci FTO cam substrat da oluşan direnç,  $R_{CT1}$  direnci elektrolit ve karşıt elektrot arasında direnç ve  $R_{CT2}$  direnci ise yarıiletken/boya/elektrolit arayüzeyi direncidir [29–32]. Ayrıca bu dirençlerin güneş pilleri üzerindeki gösterimi Şekil 2.5.'de verilmiştir. Şekil 2.5.'de detaylı bir şekilde anlatıldığı üzere  $R_s$  direnci kullanılan substratın cinsi, cam yüzeye kaplanan iletken malzemenin kaplama homojenliği ve kaplama kalınlıkları ile değişkenlik göstermektedir.  $R_{CT1}$  direnci ise hem yukarıda bahsedilen substratın özelliklerine ve





Şekil 2.4. Boya duyarlı güneş pilinin empedans devre şeması



Şekil 2.5. Boya duyarlı güneş pilinin şeması ve empedans devrelerinin karşılık geldiği bölgeler

ayrıca elektrolit olarak kullanılan malzeminin türüne, elektrolitin elektron rekombinasyon derecesine bağlıdır.  $R_{CT2}$  direnci ise kullanılan yarıiletkenin türü, kaplamanın homojenliği kaplama kalınlığına ayrıca, kullanılan boyanın türüne ve yukarıda bahsedilen elektrolitin özellikleri ile değişmektedir.

## **2.4. ZnO Tipi Yarıiletkenler**

Boya duyarlı güneş pillerinde kullanılan yarıiletkenler  $TiO_2$ , ZnO,  $Nb_2O_5$  ve  $SnO_2$  gibi geniş band aralığına sahip malzemeler ve  $SrTiO_3$ ,  $Zn_2SnO_4$  gibi bazı ikili sistemlerdir [33, 34]. ZnO band aralığı wurtzit 3,2, çinko blend 3.3 eV değerindedir [20].

### **2.4.1. ZnO yapıları**

Sentez metoduna göre ZnO farklı morfolojik yapılara sahip olarak üretilebilmektedir. ZnO örnekleri, nanopartiküller [35–38], nanoçubuklar [36, 39–41], nanoteller [42], nanotabakalar [31, 38, 43], v.b. yapılarda üretilebilmektedir. Bu farklı morfolojik yapılar özellikleri nedeniyle farklı amaçlarla kullanılmaktadır.

### **2.4.2. Sentez metodları ve karakterizasyonları**

ZnO'lerin sentezi sol-jel [39, 44], hidrotermal [42, 45, 46], mikrodalga hidrotermal [31, 37, 47, 48], kimyasal buhar biriktirme [20, 49], elektrodepozisyon [41, 50] v.b. tekniklerle sentezlenebilirler. Bu oldukça geniş sentez metodu bulunan ZnO'ler kullanılan metoda göre farklı morfolojik yapılarda üretilebilmektedir. Bu kristal büyütme işlemleri şu şekilde gerçekleşir; tek kristal substratlar ile ZnO'in sentezinin belirli kristal düzlemlerde yönelimleri sağlanarak çinko blend tipi ZnO'ler sentezlenebilmektedir.

ZnO yapılarının karakterizasyonlarında kristal yapılarının belirlenmesinde XRD, morfolojilerinin belirlenmesinde SEM, TEM, band aralıklarının belirlenmesinde

DRS, yüzey alanlarının belirlenmesi için BET, elementel kompozisyonlarının belirlenmesinde XPS v.b. teknikler kullanılmaktadır [51, 52].

### 2.4.3. Özellikleri ve uygulamaları

ZnO geniş band aralığına (3,37 eV) sahip yarıiletken olup, fotokatalizörler [48, 49, 53, 54], güneş pilleri [35, 36, 43, 45, 46], sensörler [42, 55–57], ışık yayan diotlar [42, 58–60], transistörler [57, 61–63] v.b. alanlarda geniş bir çalışma alanına sahiptirler [35, 39]. Ayrıca ZnO yüksek duyarlı bağlanma enerjisine (60 mV) [39], yüksek elektron mobilitesine ( $200-1000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) [50] ve düşük elektron boşluk rekombinasyonuna sahiptir. ZnO II-IV yarıiletken ailesine aittir [64]. ZnO iki temel yapıda olup bunlar; hekzagonal wurtzite ve kübik çinko blend yapısıdır. Hekzagonal wurtzite yapısı genel şartlarda en yaygın bulunan yapı olup, kübik çinko blend yapısı tek kristal substratlarda büyütme ile oluşturulmaktadır.

### 2.4.4. Boya duyarlı güneş pilleri uygulamaları

ZnO ise boya duyarlı güneş pillerinde en çok kullanılan ikinci yarıiletken olup,  $\text{TiO}_2$ 'e göre kimyasal kararlılığı daha az olan ve bu nedenle boya moleküllerinin tutunması daha az olan yarıiletkendir. Fakat ZnO yarıiletkeninin elektron mobilitesi  $\text{TiO}_2$ 'e göre daha fazla olduğu için elektronun devreden aktarılması olayı daha hızlı gerçekleşmektedir. ZnO'de asidik ve bazik şartlarda çözünme problemleri görülmektedir [35]. Farklı morfolojik özelliklere sahip ZnO'lerin boya duyarlı güneş pillerinde verim özelliklerinin incelenmesinden çok farklı çalışmalar olmakla beraber N719 standart rutenyum boyalar ile farklı morfolojik yapılarıdaki hücrelerin verimleri % 1-7 arasında değişmektedir [52]. Bu morfolojik farklılıklar ile elektronun hareketi, elektronun devreden geçtiği süreler ve boyanın tutunma kapasitesinin artırılarak hücre verimlerinin artırılmasına yönelik çalışmalar yapılmaktadır. En yüksek verimin nanotabakalı ZnO örneklerinde görüldüğü bilinmektedir [65].

## 2.5. TiO<sub>2</sub> Tipi Yarıiletkenler

Boya duyarlı güneş pillerinde en çok kullanılan yarıiletken TiO<sub>2</sub>'dir. TiO<sub>2</sub>'in bu kadar yaygın kullanılmasının nedeni boya molekülleri ile tutunmasının yüksek olmasıdır. TiO<sub>2</sub> yarıiletkeninin çeşitli polimorfları bulunur bunlar; rutil, anataz ve brookit'dir [13, 27]. Bu polimorfların kristal yapıları birbirinden farklı olup, bu nedenle polimorflar farklı uygulamalarda kullanılmaktadır [66]. TiO<sub>2</sub> yarıiletkenin band aralığı 3,0-3,2 eV [27, 67]. Diğer yarıiletken malzemelerin band aralıkları ise Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 3,3 eV [68], SnO<sub>2</sub> 3,8 eV [33, 34], SrTiO<sub>3</sub> 3,4 eV [69]'dur.

### 2.5.1. TiO<sub>2</sub> yapıları

TiO<sub>2</sub> yarıiletkenler nanopartiküller [70, 71], nanoçubuklar [72, 73], nanotabakalar [74, 75], v.b. morfolojilerde üretilebilmektedirler. ZnO yarıiletkenlere benzer şekilde farklı morfolojik yapılardaki TiO<sub>2</sub> yarıiletkenlerinin sentezi mümkün olup, bu farklı morfolojik özelliklerdeki yapıların özelliklere göre uygun kullanım alanlarına sahiptirler.

### 2.5.2. Sentez metodları ve karakterizasyonları

ZnO yarıiletkenlerin sentez yöntemlerine benzer şekilde TiO<sub>2</sub> yarıiletkenlerinin sentezinde; sol-jel [76, 77], hidrotermal [75, 78], mikrodalga hidrotermal [79, 80], elektrodpozisyon [13, 26] v.b. tekniklerle sentezlenebilmektedir. TiO<sub>2</sub> yapılarının karakterizasyonlarında kristal yapılarının belirlenmesinde XRD, morfolojilerinin belirlenmesinde SEM, TEM, band aralıklarının belirlenmesinde DRS, yüzey alanlarının belirlenmesi için BET, elementel kompozisyonlarının belirlenmesinde XPS v.b. teknikler kullanılmaktadır [13].

### 2.5.3. Özellikleri ve uygulamaları

TiO<sub>2</sub> geniş band aralığına sahip olup, anataz, rutil ve brokite kristal yapılarına sahip olabilmektedir [13]. Rutil yapısı her sıcaklıkta bulunabilen yapı olup, tetragonal

kristal yapıya sahiptir. Anataz formu boya duyarlı güneş pilleri çalışmalarında boyanın en yüksek tutunduğu ve elektron iletiminin en yüksek olduğu fazdır. Anataz kristal yapısı rutil gibi tetragonal yapıya sahip olup çeşitli sentez şartlarında sentezlenmektedir. Kimyasal olarak rutil formuna göre daha kararlı yapıda olduğu için anataz formu güneş pili uygulamalarında yoğun bir şekilde çalışılmaktadır. Rutil  $TiO_2$ 'in band aralığı 3,0 eV iken anataz kristal yapının band aralığı 3,2 eV ve brookite  $TiO_2$ 'in band aralığı 3,3 eV'dur [81].  $TiO_2$  fotokatalizörlerde [82, 83], gaz sensörlerinde [84, 85], lityum bataryalarda [86, 87], boya duyarlı güneş pillerinde [58, 88] v.b. geniş kullanım alanına sahiptirler.

#### **2.5.4. Boya duyarlı güneş pilleri uygulamaları**

$TiO_2$  yarıiletkenleri boya duyarlı güneş pillerinde en çok kullanılan yarıiletken sistemidir. Boya duyarlı güneş pilleri fikrinin ilk ortaya konduğu 1991 yılındaki çalışmadan [24] günümüze kadar yoğun bir şekilde çalışılmıştır.  $TiO_2$ 'in bu kadar yoğun kullanılmasının en önemli sebebi kimyasal olarak yüksek kararlılığa sahip olmasıdır. Ayrıca  $TiO_2$  yüksek band aralığı nedeniyle boya duyarlı güneş pillerine en uygun yapıdır. N719 standart rutenyum boya ile birlikte hazırlanan hücrelerin verimleri 1991 yılında ilk çalışıldığında %5'ler civarında iken günümüzde laboratuvar şartlarında %13'lere çıkmıştır [22]. Kullanılan sistemlerin benzer olmasına karşın günümüzde üretilen fotoanot kaplamaların kalınlıkları ve boya sistemlerinin saflığının artırılması ile bu verimde artış gözlenmiştir. Silikon bazlı güneş pillerinin verimlerinin %23'ler civarında olduğunun bilindiği üzere boya duyarlı güneş pilleri geleneksel silikon güneş pillerinden daha düşük verime sahip olmalarına karşın ucuz ve pratik uygulamalarda en çok kullanılacak yapıdır [22, 89].

#### **2.6. Boya Duyarlı Güneş Pillerinde Kullanılan Boyalar**

Boya duyarlı güneş pillerinin en önemli bileşeni boya kısmı olup, kullanılacak bu boya molekülünün geniş bir dalga boyu aralığında güneş ışığını soğurması tercih edilir. Boya molekülleri yarıiletkenin iletkenlik bandının üzerinde bir elektronik

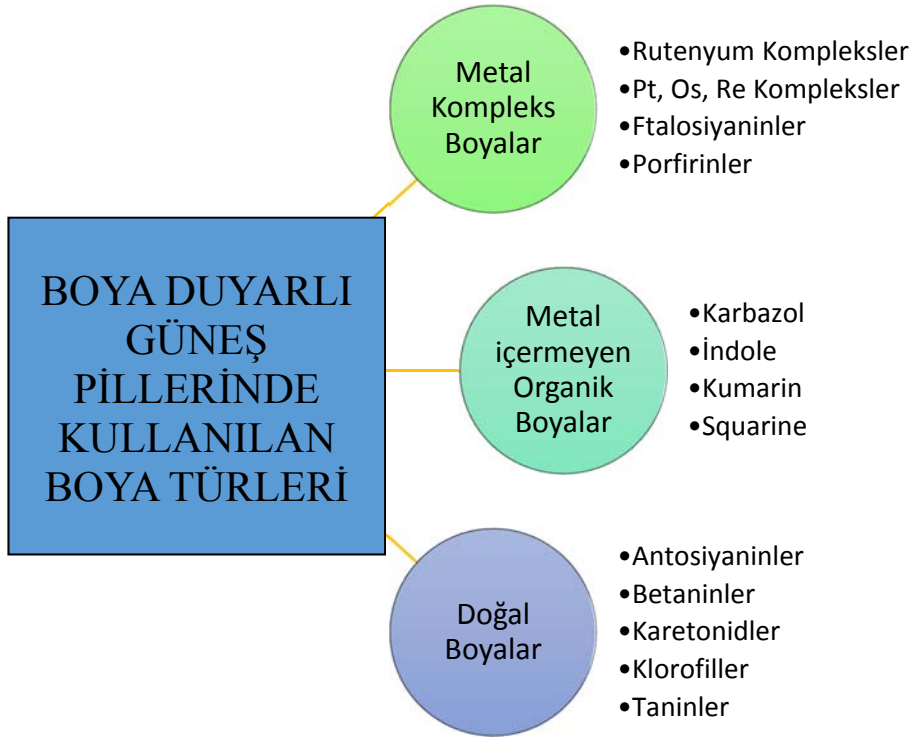
uyarım bölgesine sahip olmalıdır ki güneşten soğurdukları enerji ile uyarılan boya moleküllerinin elektronları ilave enerji gerektirmeden yarıiletkenin iletkenlik bandına geçebilmelidirler [28]. Boya duyarlı güneş pillerinde kullanılan boyaların türüne göre verim özellikleri de değişiklik göstermektedir. Boya duyarlı güneş pillerinde kullanılan rutenyum bazlı boyalar ile verimler %7-11 civarında olurken, doğal boyaların kullanılması ile verimler %1-4 arasında olmaktadır [21, 33].

Boya duyarlı güneş pillerinde kullanılan boyalar üç temel sınıfa ayrılmaktadır. Bunlar; metal kompleks boyalar, organik boyalar ve doğal boyalardır. Bu sınıflandırma şekil 2.6.'de verilmiştir.

Boya duyarlı güneş pillerinde kullanılacak boya aşağıdaki özellikleri içermelidir [34]:

- a) Kullanılacak boyanın absorpsiyon spektrumu tüm görünür bölgeyi ve kısmen yakın infrared bölgeyi kapsamalıdır.
- b) Boyalar yarıiletken yüzeyine güçlü bir şekilde tutunması için  $-\text{COOH}^-$ ,  $-\text{H}_2\text{PO}_3^-$ ,  $-\text{SO}_3\text{H}^-$ ,  $-\text{SCN}^-$  gibi tutunacak gruplar içermelidir.
- c) Boyaların uyarılmış hal seviyeleri (LUMO) yarıiletkenin iletkenlik bandının üzerinde ve temel hal seviyelerinin (HOMO) yarıiletkenin valens bandının üzerinde olması ve aynı şekilde iletkenlik bandının altında olması istenir.
- d) Boyanın rejenerasyonu için boyanın oksidasyon seviyesinin elektrolitin redoks potansiyelinden yüksek olmalıdır.
- e) Kullanılacak boyaların foto kararlı, elektrokimyasal ve termal kararlılığa sahip olması istenir.

Boya duyarlı güneş pillerinde kullanılan boyaların genel çoğunluğu rutenyum esaslı kompleks boyalardır. Boya duyarlı güneş pilleri fikri ilk ortaya konulduğunda boya olarak rutenyum kompleks boyalar kullanılmış ve günümüze kadar bu boyaların kullanımını devam etmiştir.



Şekil 2.6. Boya duyarlı güneş pillerinde kullanılan boyaların sınıflandırması

O'Reagan ve Gratzel 1991 yılında ilk boya duyarlı güneş pilini ürettiklerinde rutenyum bipiridin kompleks boyayı kullanmışlardır [24]. Rutenyum bipiridin kompleksleri geniş bir bölgeden ışın absorplamasından dolayı boya duyarlı güneş pillerinden sıklıkla kullanılmaktadır. Ayrıca bu boyaların foto kararlılıkları yüksektir. Rutenyum kompleks boyaların içerisinde en yaygın kullanılanları N3, N719 ve black dye kodları ile bilinen komplekslerdir.

Rutenyum kompleks boyaların yapıları incelendiğinde boyanın yarıiletken güçlü tutunması için  $-SCN^-$  anchor gruplar ile foto uyarımın sağlamasını sağlayan aromatik gruplara bağlı rutenyum metalinden oluşan gruplar tercih edilir.

Boya duyarlı güneş pili çalışmalarında en fazla çalışılan boya grubu rutenyum kompleks boyaların verimleri incelendiğinde ilk üretilen hücrelerin verimleri %7 civarında iken günümüzde bu verimler ~%12 civarına çıkmıştır. [34].

### 2.6.1. Doğal boya türleri

Doğal boyalar olarak genellikle antosiyanin, betanin, karotenoid, klorofil ve taninler'ler kullanılmaktadır. Bu doğal boyalar bitkilerde farklı şekillerde ve karışım halinde bulunabilmektedir. Taninler hemen hemen her tür bitkide az ya da çok bulunan polifenol yapıdaki bileşikler olup, hidroliz olan ve kondanse taninler (antosiyaninler) olmak üzere iki grupta incelenirler [90–92]. Antosiyaninler çoklu flavonoid grupları içeren yapılar olup, çeşitli bitkilerde farklı türlerde bulunmaktadır. Antosiyaninler ile ilgili çalışmalar son zamanlarda artmıştır. Antosiyanin boyalar farklı pH aralıklarında mavi ile kırmızı arasında renkleri olan maddelerdir. Bu boyalar bitkilerin meyveleri, çiçekleri veya yapraklarında bulunurlar ve meyve ve çiçeklere renklerini bu boyalar verirler.

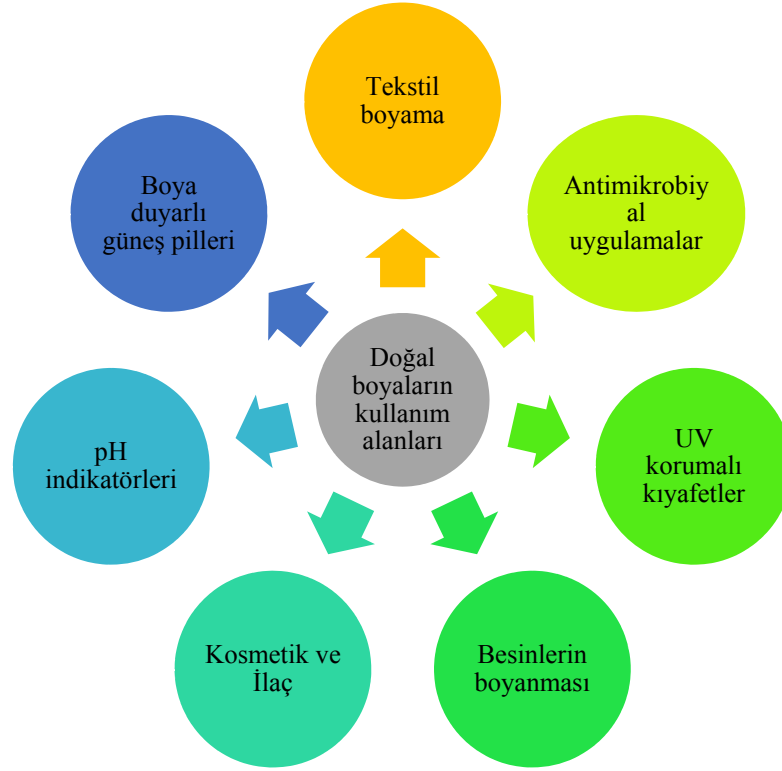
### 2.6.2. Doğal boyaların kullanım alanları

Doğal boyaların kullanım alanları Şekil 2.7.'de verilmiştir. Doğal boyalar birçok sektörde kullanım alanının olması nedeniyle yoğun bir şekilde çalışılmaktadır. Doğal boyalar milattan önce mürekkep yapılarında ve boyama amaçlı kullanılmış olup, o günlerden günümüze kadar çeşitli alanlarda kullanılmaktadır [93].

### 2.6.3. Doğal boya duyarlı güneş pilleri

Doğal boya duyarlı güneş pilleri çalışmaları, boya duyarlı güneş pilleri fikrinin ilk ortaya atıldığı 1991 yılından itibaren yoğun bir çalışma alanı bulmuştur. Kullanılan rutenyum kompleks boyalar, metal içermeyen organik boyalar v.b. maliyetlerinin yüksek olması ve sentez basamaklarının uzun olması nedeniyle doğal boyalar alternatif olarak kullanılmaktadır. Bu nedenle genellikle bitkilerin meyvesi, kökü, yaprağı, gövdesi v.b. yapılarından ekstrakte edilen doğal boyalar güneş pillerinde kullanıldı [27]. Ayrıca doğal boyalar rutenyum benzeri zararlı metaller içermedikleri için çevre dostu güneş pilleri sınıfındadırlar. Fakat diğer boyalara göre doğal boyaların verimlerinin oldukça düşük olduğu (%0,5-2) görülmektedir. Çeşitli doğal boya karışımları ile verimler maksimum %2'ler civarına getirilmiştir.



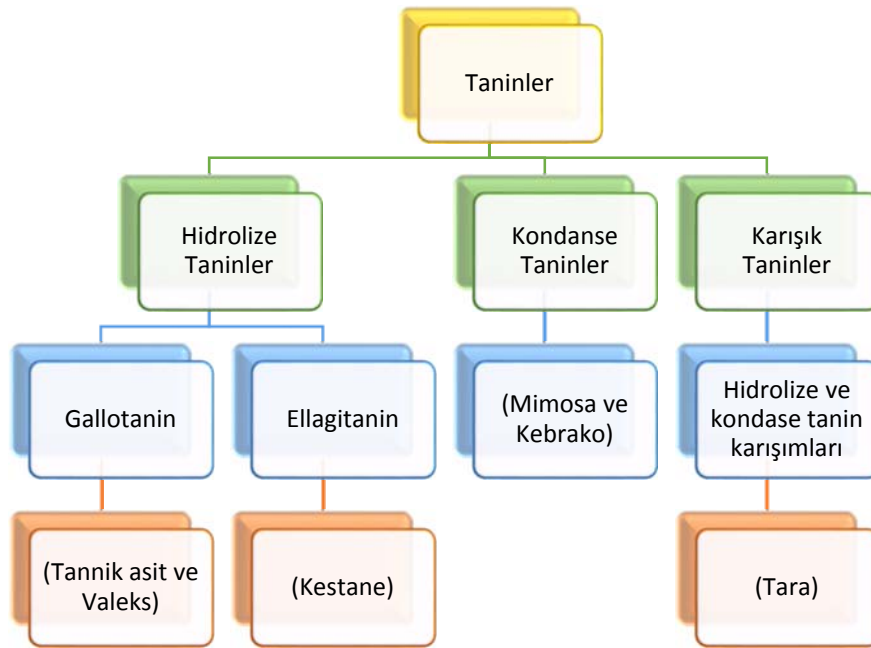


Şekil 2.7. Doğal boyaların kullanım alanları

## 2.7. Tanin Yapıları ve Kullanım Alanları

Taninler fenolik birleşikler olup, bitkilerin ikincil metabolizmalarında şekillenmektedirler. Taninler farklı bitkilerin gövdesi, yaprağı, meyvesi, ağaçların kabuğu, ağaçların özü ve ağaç kabuklarından ekstrakte edilebilir [92, 94, 95]. Çok eski zamanlardan beri taninler derilerin korunmasında kullanılmaktadır [95, 96]. Deri taninleme işlemleri Ortadoğu ve Batı Avrupanın en önemli endüstriyel uygulamalarındandır [95].

Yapılan literatür çalışmalarında doğal boyar madde olarak tanin yapılarının kullanılmadığı görülmüş olup, bu tez çalışmasında doğal boya olarak farklı ağaç maddelerinden ekstrakte edilen ve ticari olarak deri tabaklama endüstrisinde bolca kullanılan tanin yapılarının kullanılması amaçlandı. Bu bağlamda kestane, kebrako, mimoza, valeks ve tara tanin malzemelerinin kullanılması düşünüldü. Bu tanin ekstraları farklı tanin grupları içeren yapılardan oluşmaktadır. Tanin yapıları üç farklı şekilde sınıflandırılmaktadır ve bu sınıflandırma Şekil 2.8.'de verilmektedir.



Şekil 2.8. Tanin yapılarının sınıflandırılması

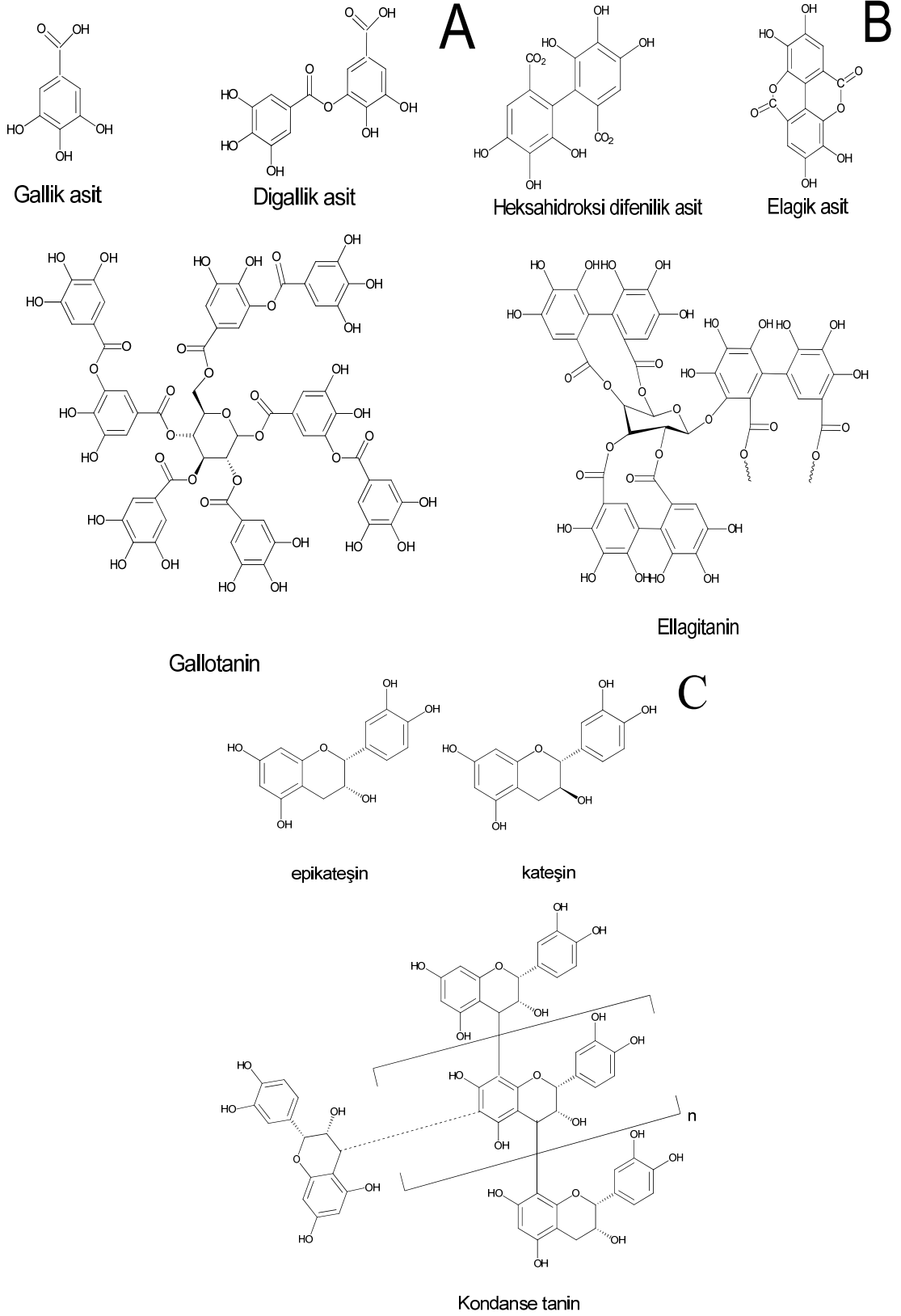
Hidrolize taninler iki temel sınıfa ayrılmaktadır; Ellagitaninler ve Gallotaninler. Ellagitaninler glikozun etrafını iki ellagik asit grupları tarafından esterleşmesi ile oluşmaktadır. Bu yapılar birbirlerine C-C bağları ile bağlanarak heksahidroksi difenil grupları oluştururlar. Gallotaninler gallik asit'in genellikle glukoz etrafında esterleşmesi sonucu oluşan polyesterlerdir. Şekil 2.9.'da ellagitanin ve gallotanin yapıları ve bunların düşük molekül ağırlıklı alt grupları verilmektedir [90, 95, 97]. Tannik asit ve Türk tanini (valeks) gallotanin yapısında olup, bu iki yapı arasında sadece şeker etrafındaki gallik asitlerin sayısında farklılıklar vardır. Tanik asit'de glikoz etrafını on adet gallik asit grubu sararken, Türk tanininde (valeks) glikoz etrafında yedi adet gallik asit grubu bulunmaktadır [90, 92, 97]. Kestane tanini ellagitanin yapısındadır. Kondense taninlerde mimoza ve kebrako taninler bu grupta yer alır. Bu yapılarda ise birden fazla kateşin veya epikateşin grupları birbirine bağlanarak antosiyanin gruplarını oluştururlar [98–100]. Mimosa ve kebrako taninler ise kondanse tanin yapısındadırlar. Kodanse taninler yapısı ve onun düşük molekül ağırlıklı alt grupları olan kateşin ve epikateşin yapıları Şekil 2.9.'da verilmiştir.

### **2.7.1. Tanin metal komplekslerinin sentez ve karakterizasyonları**

Taninler Şekil 2.9.'da görüldüğü üzere yüksek miktarda –OH iyonu içermeleri nedeniyle metallerle kolay ve güçlü kompleksler oluşturmaktadırlar. Özellikle Fe-tanin kompleksleri ilk çağlardan beri demir gall mürekkepler olarak kullanılmaktadır [101].

### **2.7.2.Boya duyarlı güneş pili uygulamaları**

Taninlerin boya duyarlı güneş pilleri uygulamaları ilk kez yaklaşık on yıl önce Espinosa ve ark. [102] tarafından denenmiş fakat yapılan çalışmada verimlerin çok çok düşük olduğu görülmüştür. Espinosa ve arkadaşlarının yapmış oldukları bu çalışmada taninlerin yapısı tam olarak aydınlatılamamıştır. Bu nedenle bu tez çalışmasında, taninler ve özellikle Fe-tanin yapılarının hem karakterizasyon işlemleri hem de güneş pillerine uygulanması ilk kez gerçekleştirilerek literatüre önemli katkılar sağlanmıştır [31, 43].



Şekil 2.9. Tanin yapıları ve düşük molekül ağırlık polifenolik grupları; A: gallotanin, B: elagitanin, C: kondanse tanin

## **BÖLÜM 3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR**

### **3.1. Kullanılan Kimyasal Malzemeler ve Araç-Gereçler**

#### **3.1.1. Kullanılan kimyasal malzemeler**

Çinko nitrat hegzahidrat ( $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ , Sigma Aldrich), potasyum hidroksit (KOH, Merck), sodyum hidroksit (NaOH, Merck), amonyum hidroksit ( $NH_4OH$  %25, Merck), heksametiltetramin (HMT, Sigma Aldrich), etil selüloz (Sigma Aldrich), etanol (Merck), metanol (Merck), 2-propanol (Sigma Aldrich), flor katkı kalay oksit cam substrat (FTO glass, Sigma Aldrich  $7 \Omega/sq.$ ), dihidrojen hekza kloro platinat (IV) hegzahidrat ( $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ , Alfa Aesar), Lityum iodür (LiI, Merck), İyot ( $I_2$ , Riedel de Haen), 4-tersiyer bütül piridin (Sigma Aldrich).

Ticari taninler; valonea tanin (*Quercus macrolepis*), kestane tanin (*Castanea sativa*), mimoza tanin (*Acacia mollissima*), kebrako tanin (*Schinopsis lorentzii*) ekstratları MİRKİM Deri ve Kimyasal Malzemeler, Gerede/Bolu firmasından temin edilmiştir. Tannik asit (Merck), kuarsetin dihidrat (3,3',4',5,7-pentahydroxyflavone Sigma Aldrich), demir (III) klorür hekza hidrat ( $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ , Sigma Aldrich), N719 boya (di-tetrabutylammonium cis-bis(isothiocyanato) bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato)ruthenium(II), Sigma Aldrich).

#### **3.1.2. Kullanılan cihazlar**

Yarıiletken ve fotoanotların yapısal karakterizasyonlarında Panalytical marka Empryan model x-ışınları difraksiyonu (XRD) cihazı kullanılmıştır. Aynı zamanda bu yarıiletkenlerin yüzey özelliklerinin belirlenmesinde FEI marka Quanta FEG 450 model FE-SEM cihazı kullanılmış ve enerji dispersif x-ışınları spektroskopisi (EDS)

APOLLO X SSD dedektör yardımıyla gerçekleştirilmiştir. Yarıiletkenlerin ve bazı boyar maddelerin karakterizasyon işlemlerinde Renishaw marka Invia model Raman spektroskopisi cihazı kullanılmıştır. Yarıiletkenlerin difüz reflektans ölçümleri (DRS), boyaların absorpsiyon kapasitesi ve absorpsiyon spektrumlarının ölçümlerinde Shimadzu marka UV-2401 model UV-Vis spektrometre cihazı kullanılmıştır. Boyaların yapısal karakterizasyonlarının gerçekleştirilmesinde Perkin Elmer Marka Spektrum Two model infrared spektroskopisi (FTIR) tekniği kullanılmıştır. Tanin boyalar ve bunların metal komplekslerinin elektrokimyasal özellikleri dönüşümlü voltametri (CV) eğrileri ile belirlenmiştir. Dönüşümlü voltametri ölçümleri CHI marka 660C model elektrokimyasal çalışma istasyonu ile gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan güneş pillerinin akım yoğunluğu-voltaj (J-V) eğrileri ve empedans ölçümleri AM 1.5 100 mW/cm<sup>2</sup> Ksenon lamba'lı güneş benzetici (LCS-100, Oriol) altında CHI 660C elektrokimyasal çalışma istasyonu ile gerçekleştirilmiştir.

### **3.2. Yarıiletkenlerin Sentezi**

#### **3.2.1. ZnO sentezi**

ZnO tipi yarıiletkenlerin hazırlanmasında hidrotermal ve mikrodalga hidrotermal yöntem kullanılmıştır. 4,455 gram Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 6H<sub>2</sub>O tuzu başlangıç malzemesi olacak şekilde farklı miktarlarda ve farklı bazik ortam sağlayıcılar yardımı ile (KOH, NaOH, NH<sub>4</sub>OH ve HMT) sentezleri gerçekleştirilmiştir. Hidrotermal yöntem ile sentezlenen örnekler Tablo 3.1.'de verilmiştir. Hidrotermal yöntem ile sentezlerde teflon esaslı hidrotermal kaplarına çinko tuzları, bazik ortam sağlayıcılar ve ultra saf su eklenir. Ardından kapakları kapatılarak paslanmaz çelik otoklav kaplarda ağızları sıkıca kapatılarak kül fırında çeşitli sıcaklık ve sürelerde yarıiletkenlerin sentezi gerçekleştirilir. Isıl işlemler Nabartherm marka P330 model kül fırınından gerçekleştirilmiştir.

Mikrodalga hidrotermal yöntemde ise benzer özelliklerdeki teflon esaslı kaplara çinko tuzları, bazik ortam sağlayıcılar ve ultra saf su eklenir. Bu kaplar kapakları

kapatılarak, uygun dış kaplarla kapatılır. Ardından mikrodalga hidrotermal cihazına konularak farklı mikrodalga gücü, sıcaklık, süre ve basınçlarda sentezleri gerçekleştirilir. Mikrodalga hidrotermal işlemlerinde CEM marka MARS 5 mikrodalga çözünürleştirme cihazı kullanılmıştır. Yapılan ön çalışmalar ve literatür bilgileri değerlendirdiğinde, mikrodalga hidrotermal yöntem hidrotermal yöntemle göre işlem süreleri ve düşük sıcaklıklarda çalışabilme imkanları nedeniyle deneysel çalışmalarda ağırlıklı olarak mikrodalga hidrotermal yöntemi kullanılmıştır. Ayrıca yapılan ön karakterizasyon çalışmaları sonucunda mikrodalga hidrotermal yöntem ile sentezlenen örneklerde farklı tip morfolojilere sahip yapılar elde edilmiştir. Mikrodalga hidrotermal yöntem ile sentezlenen ZnO yarıiletkenlerin deney şartları Tablo 3.2.'de verilmiştir.

### 3.2.2. TiO<sub>2</sub> sentezi

TiO<sub>2</sub> yarıiletkenlerin sentezinde sadece mikrodalga hidrotermal yöntem kullanılmıştır. Bunun nedeni olarak, hem ZnO yarıiletkenlerin sentez ve karakterizasyonlarında gözlemlenen, hem de literatür verileri incelendiğinde mikrodalga hidrotermal yöntemin avantajlarının yüksek olmasıdır. TiO<sub>2</sub> yarıiletkenlerin sentezi asidik ve bazik ortamda gerçekleştirilmiştir.

Tablo 3.1. Hidrotermal yöntemle ZnO sentez koşulları ve örnek kodları

Başlangıç malzemesi	Bazik ortam sağlayıcı	Sentez Yöntemi	Sıcaklık (°C)	Süre (saat)	pH	Örnek kodu
Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 6H <sub>2</sub> O	NaOH (1,5g) PEG600 (5 mL)	HT	120	20	12,7	HT-1
Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 6H <sub>2</sub> O	NaOH (1,5g)	HT	120	20	13,0	HT-2
Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 6H <sub>2</sub> O	KOH (1,5g)	HT	120	20	8,7	HT-3
Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 6H <sub>2</sub> O	NaOH (1,5g) Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (0,1g)	HT	120	20	12,8	HT-4
Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 6H <sub>2</sub> O	NaOH (1,5g) PEG600 (5 mL)	HT	90	12	12,7	HT-5
Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 6H <sub>2</sub> O	NaOH (1,5g)	HT	90	12	13,0	HT-6
Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 6H <sub>2</sub> O	KOH (1,5g)	HT	90	12	8,7	HT-7
Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 6H <sub>2</sub> O	NaOH (1,5g) Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (0,1g)	HT	90	12	12,8	HT-8

Tablo 3.2. Mikrodalga hidrotermal yöntemle ZnO sentez koşulları ve örnek kodları

Başlangıç malzemesi	Bazik ortam sağlayıcı	Sentez Yöntemi	Sıcaklık (°C)	Süre (dk)	pH	Örnek kodu
Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 6H <sub>2</sub> O	NaOH (a) PEG 600 (b)	MWHT	100	30	6,5	MWHT-1
Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 6H <sub>2</sub> O	NaOH	MWHT	100	30	6,5	MWHT-2
Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 6H <sub>2</sub> O	KOH	MWHT	100	30	12,3	MWHT-3
Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 6H <sub>2</sub> O	NaOH Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	MWHT	100	30	6,5	MWHT-4
Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 6H <sub>2</sub> O	NaOH PEG 600	MWHT	200	30	6,5	MWHT-5
Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 6H <sub>2</sub> O	NaOH	MWHT	200	30	6,5	MWHT-6
Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 6H <sub>2</sub> O	KOH	MWHT	200	30	12,3	MWHT-7
Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 6H <sub>2</sub> O	NaOH Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	MWHT	200	30	6,5	MWHT-8
Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 6H <sub>2</sub> O	NaOH (0,3g)	MWHT	100	30	6,5	MWHT-9
Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 6H <sub>2</sub> O	NaOH (1g)	MWHT	100	30	10,5	MWHT-10
Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 6H <sub>2</sub> O	NaOH (1,4g)	MWHT	100	30	12,8	MWHT-11
Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 6H <sub>2</sub> O	NaOH (3,5g)	MWHT	100	30	13,5	MWHT-12
Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 6H <sub>2</sub> O	HMT (1g)	MWHT	100	30	6,3	MWHT-13
Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 6H <sub>2</sub> O	HMT (2g)	MWHT	100	30	7,2	MWHT-14
Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 6H <sub>2</sub> O	KOH (0,4g)	MWHT	100	30	6,2	MWHT-15
Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 6H <sub>2</sub> O	KOH (1,3g)	MWHT	100	30	6,5	MWHT-16
Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 6H <sub>2</sub> O	KOH (1,85g)	MWHT	100	30	9,2	MWHT-17
Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 6H <sub>2</sub> O	KOH (2g)	MWHT	100	30	12,2	MWHT-18
Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 6H <sub>2</sub> O	KOH (2,5g)	MWHT	100	30	13,1	MWHT-19
Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 6H <sub>2</sub> O	NH <sub>4</sub> OH (0.1mL)	MWHT	100	30	6,3	MWHT-20
Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 6H <sub>2</sub> O	NH <sub>4</sub> OH (1mL)	MWHT	100	30	7,2	MWHT-21
Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 6H <sub>2</sub> O	NH <sub>4</sub> OH (5mL)	MWHT	100	30	8,1	MWHT-22

Burada geniş bir pH aralığında yarıiletkenlerin sentezi ve oluşabilecek yapısal farklılıkların incelenmesi amaçlanmıştır. Titanyum izopropoksit başlangıç malzemesi olacak şekilde farklı tip bazik/asidik ortam sağlayıcılar yardımıyla sentezler gerçekleştirilmiştir. Mikrodalga hidrotermal yöntem ile sentezlenen örnekler ZnO yarıiletkenlerin sentezinde kullanılan mevcut ekipman ve benzer şartlarda gerçekleştirilmiştir. Mikrodalga hidrotermal yöntem ile sentezlenen TiO<sub>2</sub> yarıiletkenlerin deney şartları Tablo 3.3.'de verilmiştir.



Tablo 3.3. Mikrodalga hidrotermal yöntemle TiO<sub>2</sub> sentez koşulları ve örnek kodları

Başlangıç malzemesi	Ortam	Bazık ortam sağlayıcı	Sentez Yöntemi	Sıcaklık (°C)	Süre (dk)	pH	Örnek kodu
Ti{OCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> } <sub>4</sub>	Su	-	MWHT	100	30	5,4	MWHT-23
Ti{OCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> } <sub>4</sub>	Su	1 M HCl (0,2 mL)	MWHT	100	30	3,4	MWHT-24
Ti{OCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> } <sub>4</sub>	Su	1 M NaOH (0,5 mL)	MWHT	100	30	8,5	MWHT-25
Ti{OCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> } <sub>4</sub>	Etanol	-	MWHT	100	30	7,1	MWHT-4
Ti{OCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> } <sub>4</sub>	Etanol	1 M HCl (0,2 mL)	MWHT	100	30	4,5	MWHT-5
Ti{OCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> } <sub>4</sub>	Etanol	1 M NaOH (0,5 mL)	MWHT	100	30	9,2	MWHT-6

### 3.2.3. Yarıiletkenlerin karakterizasyonları

Yarıiletkenlerin karakterizasyon işlemlerinde kristal yapıların analizleri ve kristal büyüklüklerinin hesaplanmasında X-ışınları diffraksiyonu (XRD) yöntemi kullanılmıştır. Analizler Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ ) x ışını tüpü radyasyonunda 20-90° açının Bragg-Brentano geometrisi ( $\theta$ -2 $\theta$ ) ile ve aynı zamanda analizler 45 kV voltaj ve 40 mA akımda gerçekleştirilmiştir.

Yarıiletkenlerin morfolojik yüzey özelliklerinin belirlenmesi için alan emisyonlu-taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM) cihazı kullanılmıştır. FE-SEM analizleri 30 kV voltaj, çeşitli spotlarda ve ~1mm uzaklıkta gerçekleştirilmiştir. Analizlerde ETD (Everhart-Thornley dedektör) veya BSED (Geri saçılan elektron dedektörü) kullanılmıştır. Aynı zamanda enerji-dispersif x-ışınları spektroskopisi yöntemi (EDS) ile yüzeydeki elementlerin kompozisyonları belirlenmiştir.

Yarıiletkenlerin band aralıklarının belirlenmesinde difüze reflektans spektroskopisi (DRS) yöntemi kullanılmıştır. Reflektans ölçümleri katı aparatı ile donanımlandırılmış Shimadzu UV-2401 UV-Vis spektrofotometre ile gerçekleştirilmiştir.

Yarıiletkenlerin band geçişlerinin ve kristal yapılarının belirlenmesi amacıyla Raman spektroskopisi yöntemi ile karakterizasyon işlemleri gerçekleştirilmiştir. Raman analizleri Renishaw marka Invia model Raman spektroskopisi cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Analizlerde 785 nm katı hal diod lazerle 1mW güç ve 10 saniye işlem süresi kullanılmıştır.

### **3.3. Doğal Boyalar Olarak Taninler**

#### **3.3.1. Taninlerin hazırlanması**

Doğal boya olarak yüksek molekül ağırlıklı tanin yapıları kullanılmıştır. Bunlar; tannik asit, valeks, kestane, mimoza, kebrako ve tara taninlerdir. Literatür bilgileri incelendiğinde bu tanin yapılarının boya duyarlı güneş pillerinde kullanımına rastlanılmamıştır. Bu tanin yapıları deri endüstrisinde deri tabaklama malzemesi olarak sıklıkla kullanıldığından bu malzemeler MİRKİM Deri ve Kimyevi Madde İmalat Taah. Paz. Tic. Ltd. Şti. (Bolu-Türkiye) firmasından tedarik edilmiştir.

Yapılan çalışmalarda doğal boyaların 0,01 M'lık çözeltileri kullanılmıştır. Bu doğal boya çözeltilerinin hazırlanmasında doğal boyalar ultra saf su içerisinde yavaş yavaş eklenmiş ve manyetik karıştırıcıda 30 dakika karıştırılmıştır. Doğal boyaların suda çözünürlükleri yüksektir fakat yavaş bir şekilde eklenmediği zaman hemen topaklanma ve sakız benzeri yapı oluşturmaktadır. Bu nedenle çalışmalarda hazırlanan boyaların hazırlanmasında manyetik karıştırıcıda karıştırmanın gerekli görülmesi halinde çözünürlüğü hızlandırmak için ultrasonik banyo kullanılmıştır. Kullanılan doğal boyaların yapılarında herhangi bir değişimin olmaması için hazırlanmaları esnasında herhangi bir ısı işlem uygulanmamıştır.

Yukarıda bahsedilen ticari doğal boyaların yanında karşılaştırma çalışmalarının yapılabilmesi için gallik asit, pirogallol, ellagik asit, kateşin, kuarsetin ve N719 boya kullanılmıştır. Bu boyalar doğal boyar maddelerin ana bileşenleri olup, çalışmalarda bu boyalar tanin bazlı boya çalışmalarında karşılaştırma amacıyla kullanılmıştır.

N719 boya literatürde yoğun çalışmalar yapılan rutenyum kompleks boya olup tez çalışmalarında standart ve referans boya olarak kullanılmıştır. Bu boyaların da hazırlanmasında, yukarıda bahsedildiği gibi 0,1 M çözeltileri hazırlanmış ve boyaların çözünürlükleri dikkate alınarak bazı boyalar su, metil alkol veya asetonitril kullanılarak çözülmüştür. N719 boyanın 5 mM çözeltisi hazırlanmıştır.

### 3.3.2. Demir (III)-tanin komplekslerinin hazırlanması

Bu çalışmada doğal boya metal kompleksinin hazırlanmasında doğal boyaların ve demir ( $Fe^{3+}$ ) komplekslerine yönelik çalışmalar yapılmıştır.  $FeCl_3 \cdot 9H_2O$  ve doğal boyaların sulu çözeltileri belirli oranlarda karıştırılarak çökmenin olmadığı boya çözeltileri hazırlanmaya çalışılmıştır. Ön denemeler yapılarak tanin/metal kompleks boya sentez koşulları belirlenmiş ve bu optimum şartlarda sentezlenmiştir. Tanin doğal boyalarının demir iyonu ile komplekslerinin oluşumu herhangi bir işleme ihtiyaç duyulmadan (sıcaklık, ultrasonik banyo) gerçekleşmektedir. Isıl işlem uygulanmasının kompleks oluşumuna olumsuz etki sağlayacağı düşünüldüğü için örneklerin hazırlanmasında sadece manyetik karıştırıcı altında 30 dakika karıştırma işlemi uygulanmıştır. Kompleks oluşumunda en optimum oran olarak çökmenin olmadığı ve demir oranının en yüksek olduğu oran belirlenmiştir. Bunun nedeni olarak da demirin ortamda yüksek miktarda olmasıdır.

### 3.3.3. Fonksiyonel gruplar içeren demir (III)-tanin komplekslerin hazırlanması

Doğal boyaların metal komplekslerinin sentez çalışmalarından elde edilen bilgiler ışığında bu yapılara tiyosiyanat ( $-SCN^-$ ) ve fosfat ( $-PO_4^{3-}$ ) fonksiyonel gruplarının eklenerek yarıiletkenin yüzeyine daha kararlı tutunmasının sağlanması amacıyla çalışmalar yapılmıştır. Yapılan denemeler sonucunda Fe miktarının çökmeye sebep olduğu  $SCN^-$  miktarının çökme üzerine etkisini bulunmadığı gözlenmiştir. Bu nedenle fonksiyonel grup miktarının çözeltide kullanılan Fe miktarı ile aynı olmasının uygun olacağı öngörülmüştür. Yapılan fonksiyonel grup çalışmaları sonucunda elde edilen bilgiler doğrultusunda tiyosiyanat ve fosfat iyonlarının kompleks oluşumunda zamanla çökelmeler oluşturduğu gözlenmiştir. Ayrıca literatür

verileri incelendiğinde doğal tanin boyalarının ZnO ve TiO<sub>2</sub> yarıiletkenlerin yüzeyinde tutunmasının oldukça yüksek olduğu görülmüştür. Bu nedenle çalışmalarda fonksiyonel grupların kullanılmasına ihtiyaç olmadığı anlaşılmıştır. Bu yüzden çalışmalarda fonksiyonel gruplar kullanılmamıştır.

### **3.3.4. Doğal boya, demir (III) kompleksleri ve demir (III) kompleks fonksiyonel gruplu yapıların karakterizasyonları**

Doğal boya, metal kompleksleri ve metal kompleks fonksiyonel gruplu yapıların karakterizasyon çalışmalarında absorpsiyon yaptıkları bölgelerin belirlenmesi için Shimadzu UV-2400 UV-Vis spektrofotometre kullanılmıştır. UV-Vis ölçümleri 10<sup>-4</sup> M'lık çözeltilerde çift ışın yollu cihaz ile gerçekleştirilmiştir. Bu yapıların organik fonksiyonel grupların belirlenmesi için ise Perkin Elmer Spectrum Two model ATR-FTIR spektroskopisi tekniği kullanılmıştır. Örnekler 4000-550 cm<sup>-1</sup> dalga boyu aralığında, 4 cm<sup>-1</sup> çözünürlükte ve 16 taramanın ortalaması şeklinde alınmıştır. Ayrıca doğal boya, metal kompleksleri elektrokimyasal karakterizasyonlarının gerçekleştirilmesi için dönüşümlü voltametri analizleri gerçekleştirilmiştir. Bu analizler CHI marka 660C model elektrokimyasal test istasyonunda gerçekleştirilmiştir. Dönüşümlü voltametri (CV) analizlerinde üç elektrot sistemi kullanılmıştır. Karşıt elektrot olarak platin tel, çalışma elektrodu olarak camsı karbon elektrot ve referans elektrot olarak 3 M KCl'li Ag/AgCl elektrot kullanılmıştır. Ölçümlerde doğal boya ve metal komplekslerinin 0,1 M LiClO<sub>4</sub> içeren asetonitril çözeltileri kullanılmıştır. Ölçümler -2/2 V tarama aralığında ve 0.1 V tarama hızında gerçekleştirilmiştir. Ferrosen/Ferrosenyum redoks çifti CV ölçümlerinden dış standart olarak kullanılmıştır.

## **3.4. Fotoanotların Hazırlanması**

### **3.4.1. Doctor blade yöntemi ile fotoanotların hazırlanması**

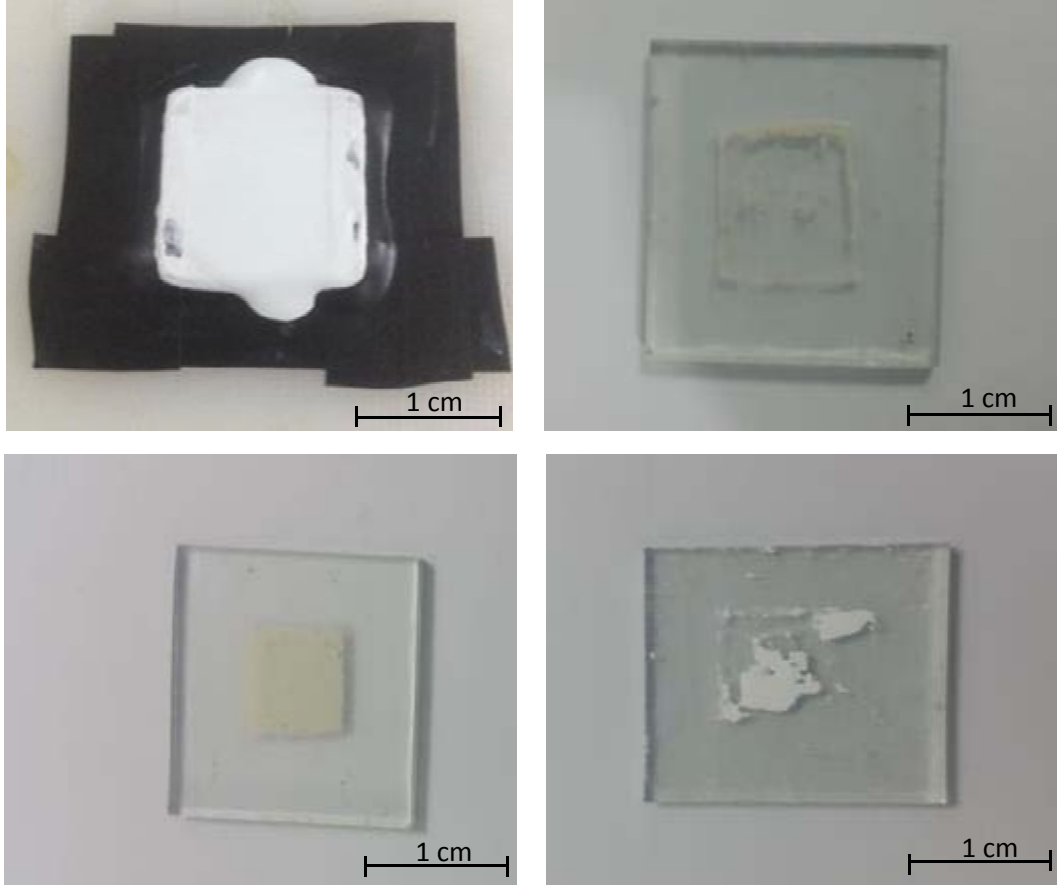
Fotoanotların hazırlanmasında doctor blade yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntemde sentezi gerçekleştirilen yarıiletkenlerin (ZnO ve TiO<sub>2</sub>) 0,5 gram ve 0,05 gram etil

selülozün 5 ml etil alkolde süspansiyonu hazırlanmıştır. Hazırlanan bu fotoanotlar manyetik karıştırıcı yardımıyla çeker ocak altında çamur kıvamına gelene kadar 3 saat tutulmuştur. Hazırlanan çamur benzeri süspansiyon yapıları flor katkılı kalay oksit (FTO) cam substratların üzerine kaplamaları gerçekleştirilmiştir. 2.5cmx2.5cm boyutlarında hazırlanan FTO-cam substratlar çalışmaya başlanmadan önce etil alkol içerisinde ultrasonik banyoda 30 dakika, ardından ultra saf su içerisinde aynı şekilde ultrasonik banyoda temizlenmiştir. FTO-cam substratların iletken yüzeylerinin dört tarafında elektrik bandı çekilerek aktif hücre boyutu 1 cmx1cm olarak hazırlanmıştır. Hazırlanan çamur benzeri yarıiletken süspansiyonlar pastör pipeti veya şırıngalar yardımıyla yüzeye damlatılarak cam bagetler yardımıyla yayılmıştır. Hazırlanan fotoanotlar 450 °C'de 1 saat sinterlenmiştir. Sinterleme işlemi ortamdaki etil selüloz, etil alkolün ve diğer bileşenlerin ortamdaki uzaklaştırılması amacıyla gerçekleştirilmiştir. Optimum oranın belirlenmesi için bir çok denemeler yapılmıştır. Etil selüloz oranı ve çeker ocak altında tutulan süre bu çözeltilerin oluşmasında en etkin parametrelerdir. Etil selüloz bu çalışmalarda yarıiletken partiküllerin birbirine bağlanması amacıyla kullanılmıştır. Etil selüloz oranının az olması durumunda bağlanmanın az olması nedeniyle cam yüzeyinde pütürlü yapılar olduğu, çok olması durumunda ise yüzeyde çatlakların olduğu gözlenmiştir. Benzer şekilde çeker ocak altında tutulan süspansiyonunun çok katı olması durumunda çatlaklar olduğu ve kaplama kalınlıklarında değişimlerin olduğu gözlenmiştir. Ayrıca çeker ocak altında tutulan süspansiyonların daha az tutulması durumunda çamur kıvamına gelmediği için kaplama kalınlığının düşük ve partiküllerin cam yüzeylerinde homojen dağılım göstermediği gözlenmiştir. Bu nedenlerden dolayı en optimum kaplama şartlarını belirlemek için bir dizi ön çalışmalar yapılmış en optimum şartlar belirlenmiştir. Hazırlanan hatalı ve uygun kaplamaların fotoğrafları Şekil 3.1.'de verilmiştir.

### **3.4.2. Fotoanotların karakterizasyonları**

Hazırlanan fotoanotların yapısal karakterizasyonlarının gerçekleştirilmesinde XRD yöntemi kullanılmış ve Raman spektroskopisi tekniği ile karşılaştırmaları gerçekleştirilmiştir. Ayrıca fotoanotların yüzey özelliklerinin belirlenmesinde FE-

SEM yöntemi kullanılmıştır. İlave olarak fotoanotların band aralıklarının belirlenmesi için DRS yöntemi kullanılmıştır.



Şekil 3.1. Hazırlanan fotoanotların ve hatalı kaplama örnekleri

### 3.5. Güneş Pili Hücrelerinin Oluşturulması

#### 3.5.1. Elektrolitlerin hazırlanması

Güneş pili çalışmalarında elektrolit olarak redoks çiftleri kullanılmaktadır. En yaygın kullanılan redoks çiftleri ise iyodür/triyodür  $I^-/I_3^-$ , tiyosiyanat/ditiyosiyanat ( $SCN^-/(SCN)_2^-$ ), Bromür/tribromür ( $Br^-/Br_3^-$ ) ve Kobalt(II)/Kobalt(III) kompleksler  $Co^{(2+)}/Co^{(3+)}$ , v.b. elektrolitler kullanılmaktadır [23, 28]. Genellikle iyodür/triyodür redoks çifti elektrolitlerin kullanımı yaygındır. Bu çalışmada elektrolit olarak  $I^-/I_3^-$

redoks çifti kullanılmıştır. Elektrolit çözeltisi 0,1 M LiI, 0,05 M I<sub>2</sub> ve 0,5 M 4-terciyer butil piridinin asetonitrilde çözünmesi ile hazırlanmıştır. Bu çözeltinin gün ışığında çabuk bozulabileceği düşünüldüğü için alüminyum folyoya sarılı olarak karanlıkta saklanmıştır. Hücre oluşumu ile ilgili ön çalışmalarda farklı başlangıç malzemeleri ile hazırlanmış elektrolitlerin denemesi yapılmış olup, en uygun şartlar belirlenmiş ve çalışmaya bu elektrolit şartları ile devam edilmiştir.

### 3.5.2. Katot elektrodunun hazırlanması

Boya duyarlı güneş pillerinde katot elektrodu olarak Pt, Au, Ni, CoS, grafen ve karbon nanotüp, v.b. yapılar kullanılmaktadır [12, 26]. Katot elektrodu olarak Pt kaplı FTO cam yaygın kullanılandır. Pt kaplı FTO camların hazırlanmasında Pt kaynağı olarak hekza kloro platinat(IV) (H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>.6H<sub>2</sub>O) kullanılmıştır. 5 mM hekza kloro platinat(IV)'ın 2-prapanol'lü çözeltisi hazırlanarak FTO-cam substrat üzerine damlatma yöntemi ile kaplanması gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan örnekler 450 °C'de 1 saat sinterleme işlemine tabi tutulmuştur. Hazırlanan katot elektrodunun karakterizasyonunda XRD ve FE-SEM tekniği kullanılmıştır.

### 3.5.3. Fotoanot-boya sistemlerinin hazırlanması

Hazırlanan fotoanotların üzerine boyaların adsorpsiyonunda daha önceden optimum şartlarda hazırlanan boyalar ile gerçekleştirilmiştir. Boyaların adsorpsiyonunda boya çözeltisine fotoanotların daldırılması ve 12 saat bekletilmesi ile gerçekleştirilmiştir. Ayrıca boyaların ışık ile etkileşimlerinde boyaların yapısında değişmelerin olunabileceği düşünüldüğü için adsorpsiyon işlemleri süresince boyalar karanlık ortamda bekletilmiştir. Ayrıca boyalar ışıktan korunmak amacıyla alüminyum folyoya sarılarak bekletilmiştir.

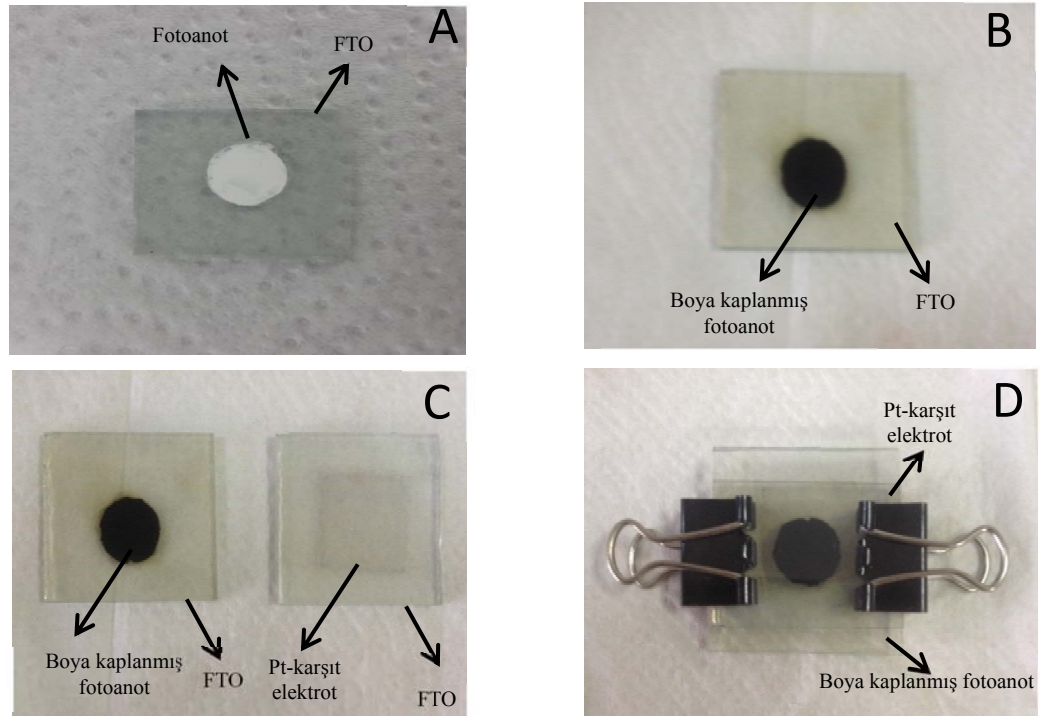
### 3.5.4. Güneş pillerinin oluşturulması

Hazırlanan boya adsorplanmış fotoanotlar ve platin kaplı katot elektrodu sandviç şeklinde yüzeyleri birbirine gelecek şekilde yerleştirilmiştir. Elektrotlar klipsler

yardımıyla sabitlenmiştir. Hazırlanan bu hücre yapılarının arasına elektrolit çözeltisi şırınga yardımıyla enjekte edilmiştir. Böylece hazırlanan bu hücreler karakterizasyon işlemleri için hazır hale getirilmiştir. Hazırlanan hücrelerin aşamalı olarak fotoğrafları Şekil 3.2.'de verilmiştir. Şekil 3.2.'de görüldüğü gibi a şeklinde üretilen fotoanot, b: boya kaplanmış fotoanot, c: boya kaplanmış fotoanot ve Pt-kaplı karşıt elektrot ve d: hazırlanan hücrelerin fotoğrafları görülmektedir.

### 3.5.5. Güneş pillerinin karakterizasyonu

Güneş pillerinin karakterizasyon çalışmalarında Bölüm 2'de fotovoltmik karakterizasyon kısmında detaylı bir şekilde açıklandığı üzere J-V eğrileri ve empedans ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Tüm üretilen pillerin karakterizasyonları AM 1.5 fitre içeren Xe lambalı güneş benzetici altında gerçekleştirilmiş olup, 100 mW/cm<sup>2</sup>'lik standart şartlarda karakterizasyonlar gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.2. Güneş pili oluşumunda kullanılan birleşenler; (A) fotoanot, (B) boya kaplanmış fotoanot, (C) boya kaplanmış fotoanot ve Pt-karşıit elektrot ve (D) ölçüm için hazırlanan sandviç tipi güneş pilleri



## BÖLÜM 4. ARAŞTIRMA BULGULARI

### 4.1. ZnO Yapılarının Karakterizasyonu

#### 4.1.1. X-ışınları toz diffraksiyonu (XRD)

Hidrotermal ve mikrodalga hidrotermal yöntem ile sentezlenen ZnO yapıları karakterizasyonunda XRD tekniği kullanılmıştır. XRD tekniği ile sentezlenen yarıiletken nanoyapılarının oluştuğu fazlar, birim hücre parametreleri, ortalama kristal büyüklükleri ve ortalama kristal gerilmeleri belirlenmiştir. Birim hücre parametrelerinin belirlenmesinde High Score Plus programı kullanılmıştır. Ortalama kristal büyüklükleri ve ortalama kristal gerilmelerinin hesaplanmasında Debye Scherrer ve Williamson-Hall metodları kullanılmıştır. Debye-Scherrer yöntemi ile kristal büyüklüğü ve kristal gerilmelerinin hesaplanmasında kullanılan Eşitlikler (4.1) ve (4.2)'de verilmiştir [31, 47, 51]. Debye Scherrer yöntemi ile gerçekleştirilen hesaplamalarda en yüksek şiddete sahip üç pik (100), (002) ve (100) kullanılmıştır. Kristal büyüklüğü ve kristal gerilmesi hesaplamalarında bu üç pik üzerinden hesaplanan değerlerin aritmetik ortalamaları alınmıştır [51, 103, 104].

$$D = \frac{0.89 \lambda}{\beta \cos \theta} \quad \beta = \beta_{obs} - \beta_{std} \quad (4.1)$$

$$\varepsilon = \frac{\beta}{4 \tan \theta} \quad \beta = \sqrt{(\beta_{obs}^2 - \beta_{std}^2)} \quad (4.2)$$

Bu denklemlerde  $D$  kristal büyüklüğünü,  $\lambda$  kullanılan x-ışınının dalga boyunu (Cu  $K\alpha$  1.5418),  $\beta$  pik yarı yüksekliğinin genişliği (FWHM),  $\theta$  Bragg açısını ve  $\varepsilon$  kristal gerilmesidir [105]. Cihazdan kaynaklanan hataların bir miktar giderilebilmesi için silikon standart örneği kullanılarak FWHM değerleri hesaplanmıştır. Williamson-

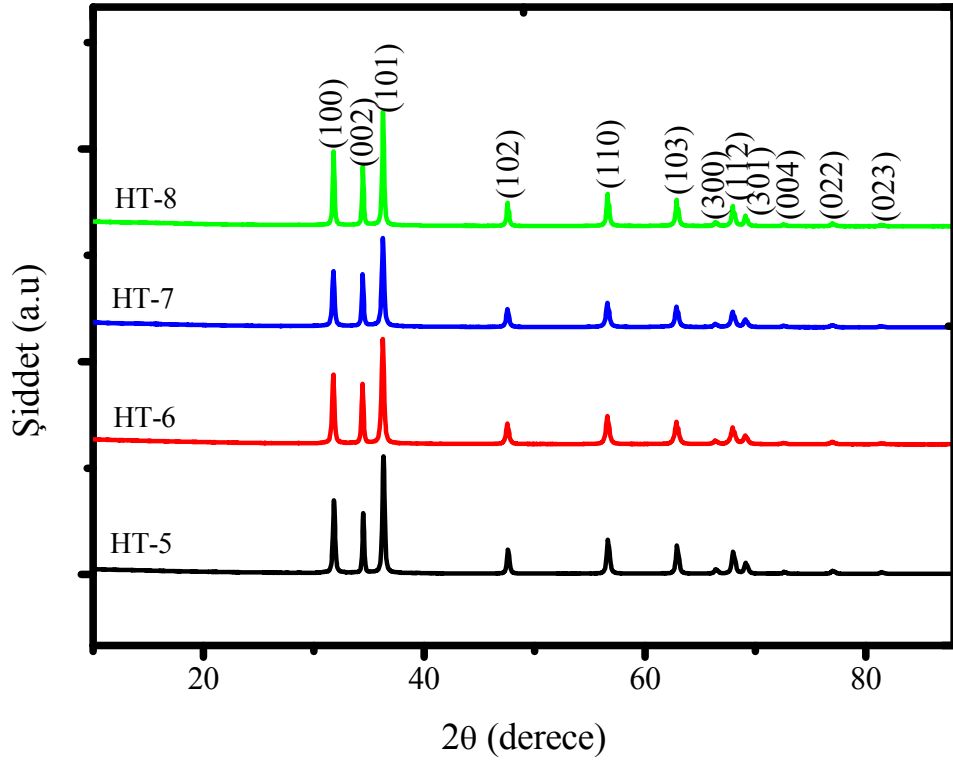
Hall eğrileri yardımıyla kristal büyüklüğü ve kristal gerilmeleri hesaplanmış ve Debye-Scherrer eşitliği ile hesaplanan değerler ile karşılaştırılmıştır. Literatür verileri incelendiğinde kristal büyüklüğü ve kristal gerilmesinin hesaplanmasında Debye-Scherrer eşitliğinin yaygın bir şekilde kullanıldığı görülmektedir. Fakat bu eşitlik yardımıyla gerçekleştirilen hesaplamalarda pik genişlemelerinden kaynaklanan hatalar hesaplama dâhil edilmezler [31, 47, 106]. Bu nedenle Williamson-Hall eğrileri kullanılarak yapılan hesaplamalarda pik genişlemesinin etkisi ve tüm piklerin hesaplama dâhil edilmesi sebebiyle gerçek değere daha çok yakın sonuçlar elde edilmektedir. Williamson-Hall eğrilerinin hesaplanmasında eşitlikler (4.3) ve (4.4) kullanılmıştır [31, 77, 103, 107].

$$\beta_r \cos\theta = \frac{k\lambda}{D} + 4\epsilon \sin\theta \quad (4.3)$$

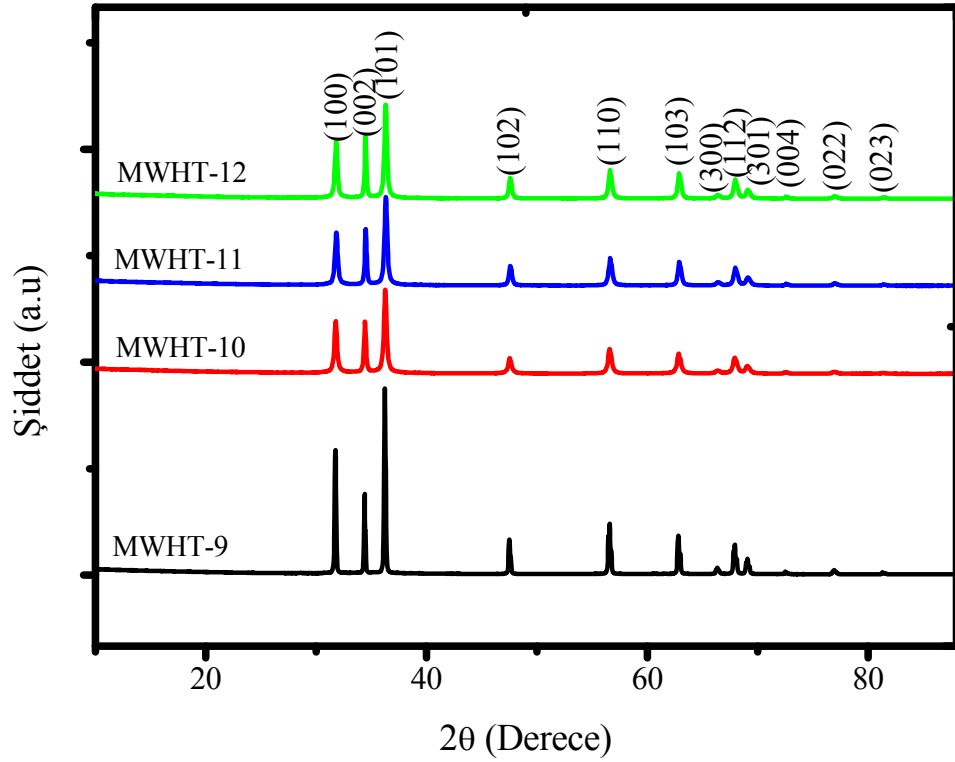
$$\beta_r^2 = \beta_M^2 - \beta_S^2 \quad (4.4)$$

Bu denklemlerde D kristal büyüklüğünü,  $\epsilon$  kristal gerilmesini, k sabiti (0.94),  $\theta$  Bragg açısını,  $\beta_r$  düzeltilmiş pik yarı yüksekliğinin genişliği (FWHM),  $\beta_M$  örneğin pik yarı yüksekliğinin genişliği (FWHM) ve  $\beta_S$  benzer  $2\theta$  değerindeki silikon standart örneğinin pik yarı yüksekliğinin genişliği (FWHM)'dir. Williamson-Hall eğrileri hesaplanan  $\beta_r \cos\theta$ 'nın  $4\sin\theta$ 'ya karşı çizilmiş grafikleridir. Eşitlik (4.4) yardımıyla silikon standart kullanılarak hem cihazdan gelen hatalar hemde pik genişlemesi sonucu oluşan hatalar minimize edilir. Hidrotermal yöntem ile üretilen ZnO tozlarından bazılarında ait XRD toz desenleri Şekil 4.1.'de verilmiştir. Yapılan çalışmalar göstermiştir ki, PEG veya demir iyonunun sisteme eklenmesi kristal yapıda herhangi bir değişime neden olmamış ZnO wurtzite kristal yapıda sentezlenmiştir. Hidrotermal yöntem ile sentezlenen ZnO nanoyapılardan birim hücre parametreleri, kristal büyüklükleri ve kristal gerilmesi değerleri Tablo 4.1.'de verilmiştir. Kristal büyüklüğü ve kristal gerilmesi değerleri incelendiğinde farklı yöntemler ile sentezlenen örneklerde bu değerlerde hafif değişiklikler görülmüştür.  $90^\circ\text{C}$  ve 12 saat süreyle sentezlenen örneklerin (HT-5-8) diğer sıcaklık ve sürede sentezlenen örneklere göre daha düşük kristal büyüklüğüne ve daha yüksek kristal gerilmesi değerlerine sahip oldukları bulunmuştur. NaOH bazik ortam sağlayıcı

yardımıyla mikrodalga hidrotermal yöntem ile sentezlenen bazı örneklere ait XRD grafikleri Şekil 4.2.'de verilmiştir.



Şekil 4.1. Hidrotermal yöntemle sentezlenen bazı ZnO örneklerine ait XRD toz deseni (90°C, 12s)



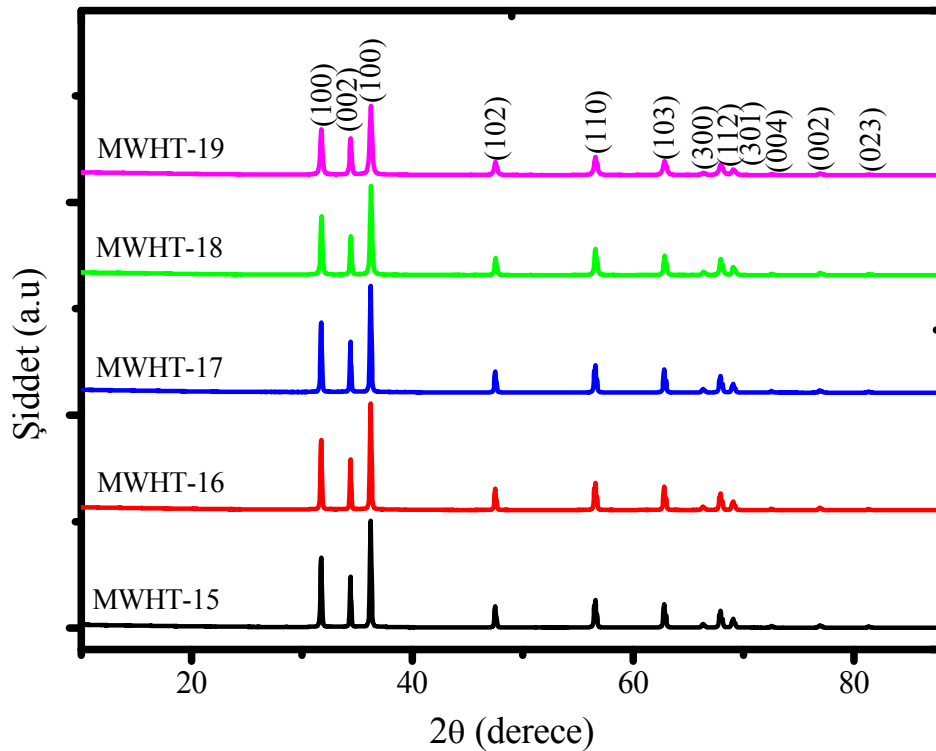
Şekil 4.2. Mikrodalga-hidrotermal yöntemle sentezlenen bazı ZnO örneklerine ait XRD toz deseni (NaOH, 100°C, 30dk).

Tablo 4.1 Hidrotermal yöntem ile sentezlenen ZnO yapılarının birim hücre parametreleri

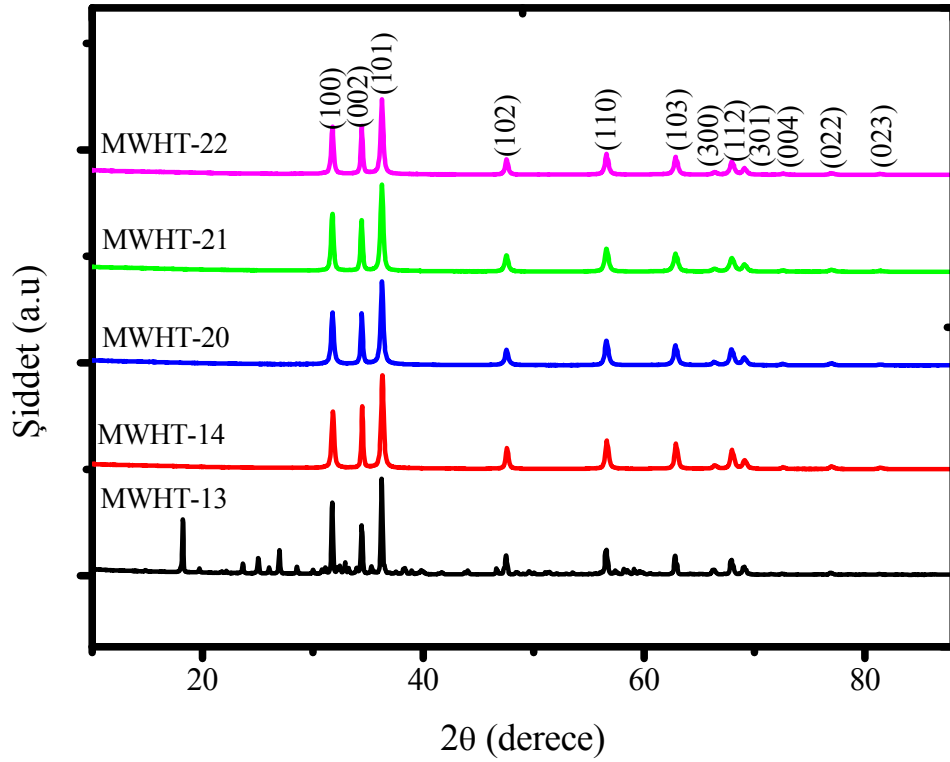
Örnek	Birim Hücre parametresi (Å)		Uzay grubu	Hacim (Å) <sup>3</sup>	Debye-Scherrer metodu								Williamson-Hall metodu	
					Kristal Büyüklüğü (nm)				Kristal gerilmesi (%)				Kristal büyüklüğü (nm)	Kristal gerilmesi (%)
	a	c			(100)	(002)	(101)	Ort. Değer	(100)	(002)	(101)	Ort. Değer	Ort. Değer	Ort. Değer
HT-1	3,249	5,206	P 63/mmc	47,63	103,2	103,4	153,6	122,4	0,13	0,12	0,06	0,10	88,8	0,04
HT-2	3,251	5,208	P 63/mmc	47,67	98,5	124,9	90,7	102,3	0,11	0,04	0,08	0,07	117,4	0,06
HT-3	3,251	5,209	P 63/mmc	47,70	61,4	83,2	54,2	72,9	0,13	0,11	0,13	0,12	98,7	0,05
HT-4	3,251	5,208	P 63/mmc	47,67	97,6	97,8	99,1	97,8	0,09	0,08	0,06	0,08	108,6	0,08
HT-5	3,249	5,205	P 63/mmc	47,60	59,6	90,9	57,9	63,4	0,16	0,06	0,13	0,12	63,3	0,06
HT-6	3,251	5,208	P 63/mmc	47,69	48,1	70,0	41,2	56,6	0,12	0,09	0,10	0,11	68,3	0,16
HT-7	3,251	5,208	P 63/mmc	47,68	44,7	60,3	40,5	48,7	0,09	0,08	0,06	0,08	74,0	0,12
HT-8	3,250	5,207	P 63/mmc	47,64	67,5	73,3	56,3	69,2	0,06	0,07	0,08	0,07	98,1	0,07
ZnO[20]	3,250	5,207	P 63/mmc	45	-	-	-	30	-	-	-	0,05	35	0,06

KOH, NH<sub>4</sub>OH ve HMT bazik ortam sağlayıcılar yardımıyla mikrodalga hidrotermal yöntemle sentezlenen ZnO örneklerine ait XRD toz deseni Şekil 4.3. ve 4.4.'de verilmiştir. MWHT-13 kodlu örneğin XRD toz deseni incelendiğinde ZnO yapısına ilave olarak Zn<sub>5</sub>(OH)<sub>8</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O (pentazinc octahidroksi bis nitrat (V) di hidrat) yapısının olduğu görülmüştür. Bunun nedeni olarak bazik ortam sağlayıcı olarak kullanılan HMT'nin kristal yapıdan uzaklaşmayıp Zn<sup>2+</sup> iyonları ile birleşik oluşturarak yukarda görülen yapının sentezine izin vermektedir [31, 65, 108]. Diğer bütün ZnO örneklerinin wurtzite kristal yapıda oldukları ve herhangi bir safsızlık içermedikleri gözlenmiştir. Tüm diffraksiyon pikleri ICDS: 98-005-7450 hekzagonal wurtzite kristal yapısında indislenmektedir. Debye Scherrer ve Willimason-Hall eğrileri yardımıyla yapılan hesaplamalarda eşitlik (4.1), (4.2), 4.3) ve (4.4) kullanılmıştır.

Mikrodalga hidrotermal yöntem ile sentezlenen örneklerin birim hücre parametreleri incelendiğinde a değerinin 3,250-3,253 Å arasında, c değerinin 5,206-2,211 Å arasında, birim hücre hacminin 47,64-47,88 Å<sup>3</sup> arasında değiştiği ve uzay grubunun P 63/mmc olduğu görülmüştür.



Şekil 4.3. Mikrodalga-hidrotermal yöntemle sentezlenen bazı ZnO örneklerine ait XRD toz deseni (KOH, 100°C 30 dk)



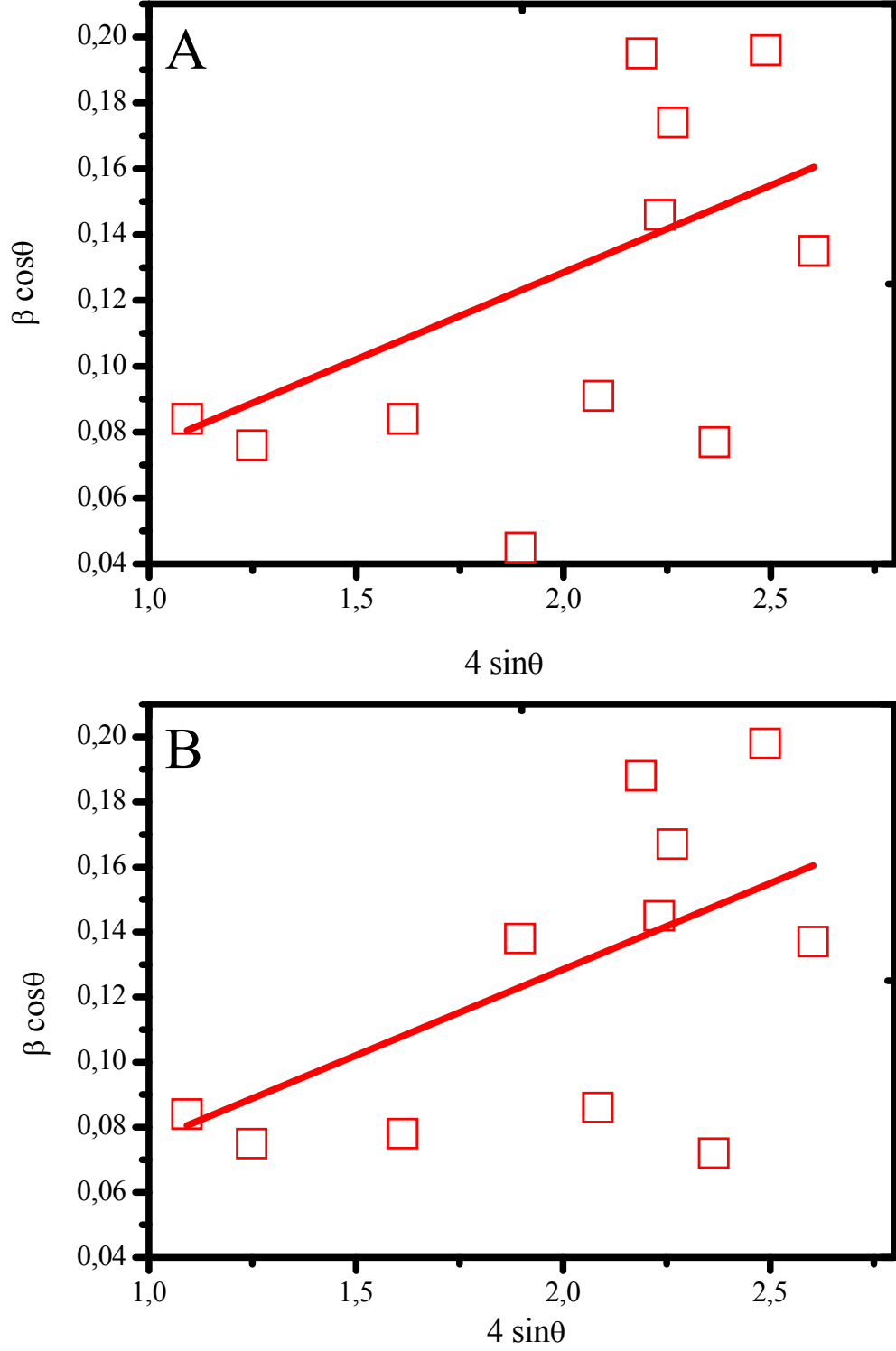
Şekil 4.4. Mikrodalga-hidrotermal yöntemle sentezlenen bazı ZnO örneklerine ait XRD toz deseni (HMT  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $100^\circ\text{C}$  30 dk)

Mikrodalga hidrotermal yöntem ile sentezlenen örneklerin birim hücre parametreleri, kristal büyüklüğü ve kristal gerilmesi değerleri Tablo 4.2.'de verilmiştir. Kristal büyüklüğü değerleri incelendiğinde Williamson Hall eğrileri yardımıyla hesaplanan değerlerin Debye-Scherrer yönteminden hesaplanan değerlere göre kısmen yüksek oldukları gözlemlendi. Bu nedenle, Williamson-Hall eğrileri ile hesaplanan değerlerin gerçek değere daha yakın sonuçlar verdiği düşünülmektedir. Aynı şekilde kristal gerilmesi değerleri kristal büyüklüğü ile ters orantılı değişmektedir. Ayrıca Debye Scherrer yöntemi ile sentezlenen örneklerin kristal büyüklüğünün 25-120 nm ve kristal gerilmesi değerlerinin %0,07-0,13 arasında değiştiği tespit edilmiştir. Williamson Hall eğrileri yardımıyla hesaplanan kristal büyüklüğü değerlerinin ise 35-130 nm ve kristal gerilmesi değerlerinin ise %0,07-0,13 arasında değiştiği gözlenmiştir. Birim hücre parametrelerinin incelenmesi neticesinde; sentezlenen ZnO yapılarında özellikle kristal büyüklüğü ve kristal gerilmesi değerlerinde, farklılıklar olduğu ve bu sonuçlar ile FE-SEM analiz sonuçları ile incelenerek güneş pili hücresinde kullanılacak yapıların belirlenmesinde kristal büyüklüğü değerinin önemli bir parametre olacağı sonucuna varılmıştır.

Tablo 4.2 Mikrodalga hidrotermal yöntem ile sentezlenen ZnO yapılarının birim hücre parametreleri

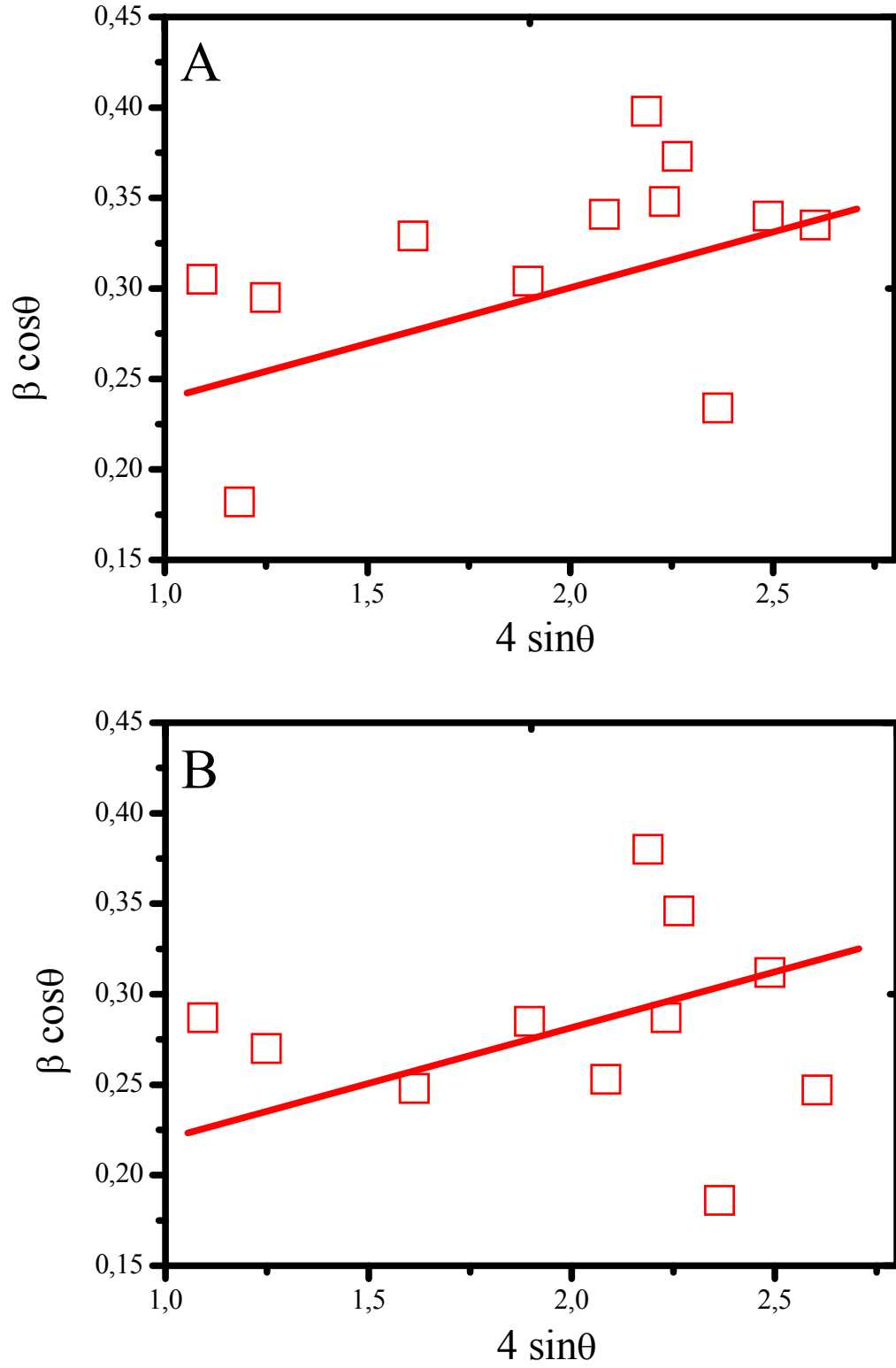
Örnek	Birim Hücre parametresi (Å)		Uzay grubu	Hacim (Å) <sup>3</sup>	Debye-Scherrer metodu									Williamson-Hall metodu	
					Kristal Büyüklüğü (nm)				Kristal gerilmesi (%)					Kristal büyüklüğü (nm)	Kristal gerilmesi (%)
					Ort. Değer	(100)	(002)	(101)	Ort. Değer	(100)	(002)	(101)	Ort. Değer	Ort. Değer	
MWHT-9	3,532	5,211	P 63/mmc	47,75	59,51	82,65	34,20	58,08	0,13	0,10	0,11	0,14	69,4	0,11	
MWHT-10	3,253	5,211	P 63/mmc	47,88	41,89	37,21	51,47	37,67	0,07	0,05	0,06	0,11	45,6	0,09	
MWHT-11	3,250	5,206	P 63/mmc	47,62	33,65	34,14	14,13	35,32	0,09	0,08	0,04	0,13	41,5	0,13	
MWHT-12	3,251	2,208	P 63/mmc	47,64	30,44	28,88	48,65	29,63	0,08	0,09	0,07	0,08	36,8	0,11	
MWHT-14	3,250	5,207	P 63/mmc	47,64	29,39	38,19	73,08	38,15	0,11	0,16	0,06	0,11	47,6	0,07	
MWHT-15	3,252	5,210	P 63/mmc	47,68	120,8	104,6	283,9	116,1	0,08	0,13	0,05	0,11	127,4	0,11	
MWHT-16	3,252	5,211	P 63/mmc	47,73	84,87	85,81	115,9	69,03	0,12	0,16	0,04	0,13	108,6	0,08	
MWHT-17	3,251	5,208	P 63/mmc	47,71	46,82	52,92	35,62	44,18	0,12	0,13	0,11	0,09	52,9	0,09	
MWHT-18	3,251	5,209	P 63/mmc	47,69	30,55	28,90	48,58	29,65	0,09	0,08	0,07	0,12	48,6	0,11	
MWHT-19	3,250	5,207	P 63/mmc	47,65	26,89	24,95	38,31	25,41	0,08	0,09	0,08	0,08	35,3	0,12	
MWHT-20	3,251	5,209	P 63/mmc	47,66	68,76	62,42	73,56	68,62	0,10	0,11	0,07	0,09	72,4	0,09	
MWHT-21	3,252	5,211	P 63/mmc	47,68	54,32	52,21	59,69	48,69	0,11	0,12	0,08	0,10	63,6	0,11	
MWHT-22	3,352	5,210	P 63/mmc	47,72	34,04	28,87	48,65	29,62	0,13	0,12	0,08	0,15	54,1	0,11	

Mikrodalga yöntem ile sentezlenen bazı örneklerin Williamson-Hall eğrileri Şekil 4.5. ve 4.6.'da verilmiştir.



Şekil 4.5. Mikrodalga hidrotermal yöntemle sentezlenen ZnO örneklerinden bazılarına ait Williamson-Hall eğrileri (A) MWHT-16, (B) MWHT-9



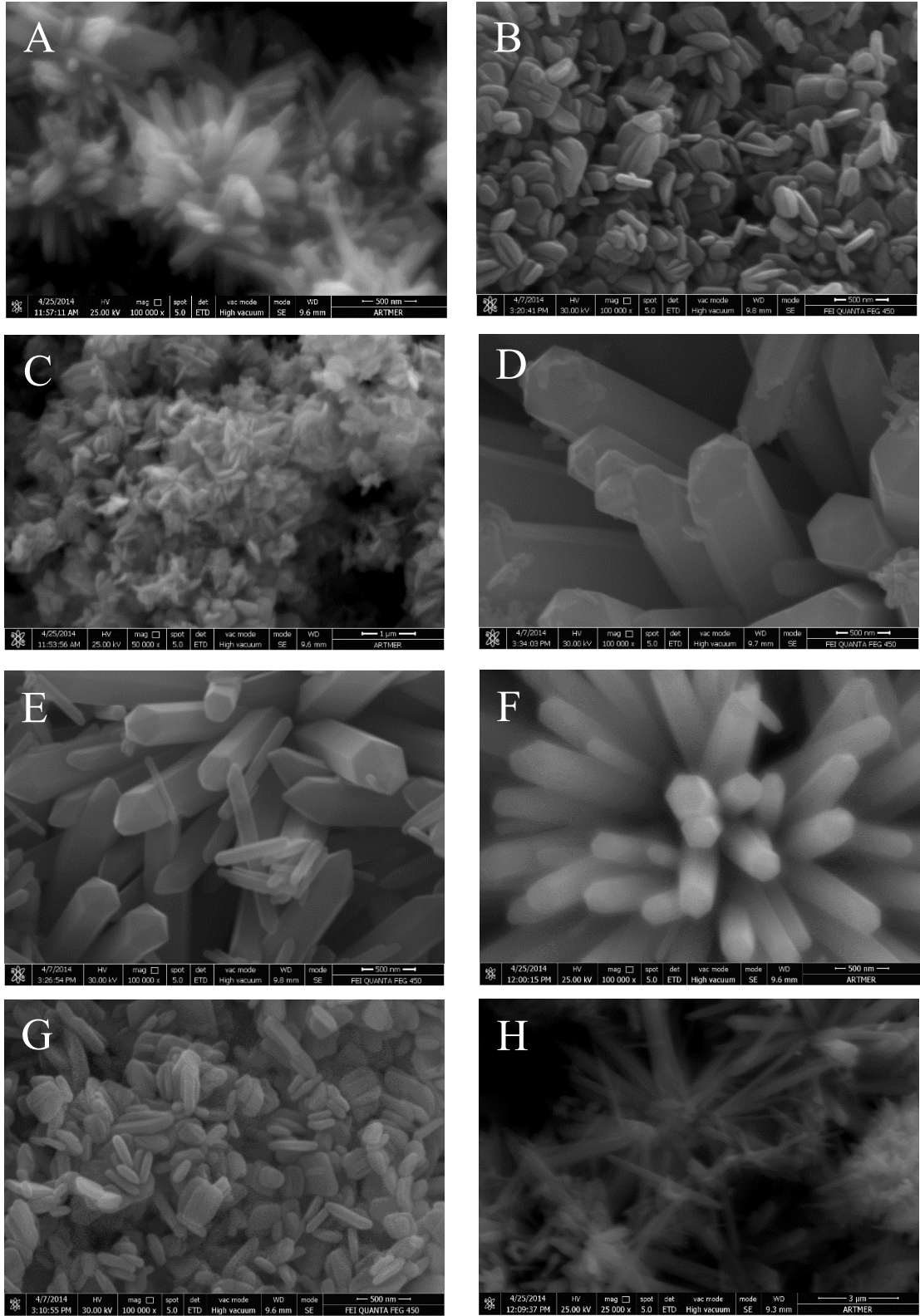


Şekil 4.6. Mikrodalga hidrotermal yöntemle sentezlenen ZnO örneklerinden bazılarında ait Williamson-Hall eğrileri (A) MWHT-22 ve (B) MWHT-14

Williamson-Hall eğrileri X'Pert High Score Plus yazılımı yardımıyla elde edilmiştir. ZnO toz örneklerinin XRD sonuçları değerlendirildiğinde özellikle KOH ve NaOH bazik ortam kullanılarak yapılan sentezlerde bu bazik ortam sağlayıcıların miktarlarının (yani pH) kristalinite ile doğrudan ilişkisi bulunmaktadır. ZnO örneklerinin kristal büyümelerinin genellikle (002) hkl indisine sahip pik olan c ekseninde olduğu bununla birlikte çok sık rastlanılsa da a1 a2 ve a3 eksenlerinde büyümelerin olabileceği görülmüştür [50, 105, 109]. Literatür bilgileri ışığında, (002) hkl indisine sahip pikin şiddetinin kristalinite ile ilişkili olduğu ve bu pikin ZnO oluşumunun c ekseninde olacağı şeklindedir [38, 105]. Bu nedenle özellikle KOH ve NaOH bazik ortam sağlayıcının kullanıldığı örneklerde c ekseni pikinin şiddetinin (002) bazik ortam sağlayıcı miktarı ile keskin bir şekilde azaldığı görülmektedir. Bu pik şiddetindeki azalmaya bağlı olarak ZnO'in yapısında değişiklikler gözlemlenmiştir. FE-SEM sonuçları bölümünde c ekseni pikinden kaynaklanan kristalinite farkının morfolojiye etkisi detaylı bir şekilde incelenmiştir.

#### **4.1.2. Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM)**

Hidrotermal yöntem ile sentezlenen örneklerden bazılarında ait FE-SEM görüntüleri Şekil 4.7.'de verilmiştir. HT-4, HT-5 ve HT-6 kodlu örnekler incelendiğinde hegzagonal yapıdaki nanoçubukların varlığı görülmektedir. Aynı zamanda tüm örneklerde altıgen yapılar bariz bir şekilde görünmekte olup bu sonuçlar XRD verilerinden elde edilen hegzagonal wurtzite yapısının varlığını kanıtlamaktadır. FE-SEM görüntülerinden elde edilen bilgiler ışığında nano çubukların ortalama uzunluklarının HT-4, HT-5 ve HT-6 kodlu örneklerde 100-500 nm diğer örneklerde 20-100 nm aralığında olduğu gözlenmiştir. FESEM sonuçlarından elde edilen taneciklerin ortalama büyüklükleri ile XRD verileri ile elde edilen sonuçlar karşılaştırıldığında, FESEM görüntüleri ile elde edilen tanecik büyüklüklerinin daha yüksek olduğu bunun nedenini ise FESEM görüntülerinde taneciklerin agrega oldukları ve böylelikle tanecik boyutlarında artış olmasıdır. XRD sonuçları ile elde edilen kristal büyüklükleri birim hücredeki kristallerin ortalama büyüklüğü olup, SEM görüntülerinde elde edilen taneciklerin bu kristallerin birleşmesi ile oluşan agregalar olduğu için tanecik büyüklüğüne işaret ettiği bilinmektedir.



Şekil 4.7. Hidrotermal yöntem ile sentezlenen ZnO nanoyapılarının FE-SEM görüntüsü (A) HT-1, (B) HT-2, (C) HT-3, (D) HT-4, (E) HT-5, (F) HT-6 (G) HT-7, (H) HT-8

FE-SEM görüntüleri incelendiğinde farklı bazik ortam sağlayıcıların sisteme eklenmesi ve farklı pH değerlerinde çalışması durumunda, ZnO yapılarında farklı morfolojiler ortaya çıkmaktadır. Bu durum literatür verilerinde rastlanılmayan bir durum olup, farklı pH ile farklı morfolojinin gerçekleşmesine yönelik çalışmalar bulunmamaktadır. Literatür verilerinde farklı ZnO nanoyapılarının sentezlenebildiğine dair çalışmalar bulunmakta, ancak pH ve bazik ortam sağlayıcının değişmesi ile farklı morfolojinin oluşabildiğine dair çalışmalara pek rastlanılmamıştır. MWHT-9 kodlu NaOH bazik ortam sağlayıcının olduğu örnekte nötr pH bölgesinde çubuk benzeri yapıların olduğu görülmüş olup, pH'ın artması ile örneklerin morfolojileri nanopartikül şeklinde oluşmuştur. MWHT-15 kodlu çalışmada KOH bazik ortam sağlayıcı ilavesi ile sentezlenen ZnO nanoyapıların tabaka şeklinde bir morfolojiye sahip olurken, yine aynı bazik ortam sağlayıcı ile fakat farklı miktarlarda eklenmesi durumunda MWHT-16 kodlu örnekte çubuk benzeri morfolojinin varolduğu benzer şekilde MWHT-17 kodlu örnekte ise nanopartikül yapıların varlığı görülmüştür. KOH bazik ortam sağlayıcının miktarının morfolojide farklılıklara neden olduğu gözlemlendi. Bu nedenle, farklı morfolojik yapıya sahip ZnO'lerin güneş pillerinin verimine etkisi incelenmiştir. MWHT-14 kodlu HMT bazik ortam sağlayıcının yapıya katılması durumunda ise yapının yıldız benzeri çubuk şeklinde olduğu gözlemlenmiştir. Daha önce XRD ölçümlerinde HMT bazik ortam sağlayıcının miktarının kristal yapıda safsızlığa neden olduğu görüldüğü için HMT bazik ortam sağlayıcının miktarının morfolojiye etkisi incelenememiştir. NH<sub>4</sub>OH bazik ortam sağlayıcı yardımıyla sentezlenen ZnO yapılarının FE-SEM görüntüleri incelendiğinde MWHT-20 ve MWHT-21 kodlu örneklerde tabaka benzeri yapıların olduğu fakat MWHT-22 kodlu örnekte ise çubuk benzeri yapının olduğu gözlemlenmiştir. Bazik ortam sağlayıcıların kullanılan çinko nitrat tuzu ile reaksiyonları aşağıdaki denklemlerde verilmiştir.





Mikrodalga hidrotermal yöntem ile sentezlenen örneklerin bazılarına ait FE-SEM görüntüleri Şekil 4.8. ve 4.9.'da verilmiştir. Çinko nitrat ile KOH ve NaOH bazik ortam sağlayıcıların reaksiyonlarında reaksiyon (4.5)'de olduğu gibi süt benzeri  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  çökeleği oluşur. Bu çökelek ( $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ) kararsız olup, mikrodalga radyasyonu ile bozularak reaksiyon (4.6)'da olduğu gibi veya  $\text{OH}^-$  iyonları ile reaksiyona girerek  $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$  birleşimini oluşturur. Eğer ortamda aşırı miktarda  $\text{OH}^-$  iyonu var ise  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  çökeleği reaksiyon (4.7)'de olduğu gibi kompleks oluşturur. Bu  $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$  birleşimi yarı kararlı olup, çok hızlıca reaksiyon (4.8)'de olduğu gibi ZnO yapısına bozunur [28, 110, 111]. Farklı pH ortamlarında farklı morfolojilerin gözlenmesinin nedeni ZnO'nin çekirdeklenmesindeki reaksiyon farklılıklarından ileri gelmektedir. Örneğin yüksek pH değerlerinde (4.5), (4.6) ve (4.7) reaksiyonları oluşurken, nötral pH değerlerinde (4.5) ve (4.6) reaksiyonları oluşur.  $\text{NH}_4\text{OH}$  ve HMT bazik ortam sağlayıcılarının kullanılması durumunda ise diğer bazik ortam sağlayıcılara benzer fakat başlangıçta farklı reaksiyonlar oluşmaktadır. HMT bazik ortam sağlayıcı öncelikle reaksiyon (4.9)'da görüldüğü gibi amonyak'a parçalanırken bu amonyak da sulu ortamda amonyum hidroksite dönüşerek reaksiyon (4.10)'da görüldüğü gibi bazik ortam sağlayıcı işlevini görmektedir. HMT'nin yapısından dolayı bazik ortamda oluşma reaksiyonu basamaklı bir şekilde gerçekleştiği için söz konusu reaksiyonlar daha yavaş ve düşük anyon üretim kapasitesine sahiptir. Bu reaksiyondan sonra KOH ve NaOH'deki reaksiyona benzer şekilde devam ederek ZnO yapıları oluşmaktadır. Nötral pH değerlerinde yeterli  $\text{OH}^-$  iyonunun olmaması nedeniyle  $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$  kompleksi tam oluşmamakta ve  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  çökeleği direk mikrodalga ışınları ile ZnO'ye bozunur ve morfolojide değişiklikler meydana gelir. Mikrodalga hidrotermal yöntemde sabit olarak kullanılan  $100^\circ\text{C}$  sıcaklık altında ZnO'nin çekirdeklenmesinin çok yavaş olmasına neden olurken, mikrodalga ışınlarının kullanılması ZnO oluşumunu hızlandırmaktadır. ZnO yapılarının büyümesi (002) hkl değerine sahip c eksenine yönünde hızlı bir şekilde oluşmaktadır.

XRD sonuçlarında bu c eksen pikinin durumu örneğin kristalleşmesini ve böylece de örneğin morfolojisini etkilemektedir [112–114]. Benzer pH değerlerinde farklı bazik ortam sağlayıcılar ile sentezlenen ZnO örneklerinde farklı morfolojiye sahip yapılar elde edilmiştir. Örneğin KOH'de uzun hekzagonal çubuk benzeri yapılar varken NaOH bazik ortam sağlayıcı ile benzer pH'da yıldız benzeri küçük çubuk yapıları görülmektedir (Şekil 4.8. (E,F ve A,B)). Yine aynı şekilde NH<sub>4</sub>OH bazik ortam sağlayıcı kullanarak sentezlenen ZnO küçük hekzagonal çubuk benzeri yapıdan olurken, HMT bazik ortam sağlayıcı ile aynı pH aralığında yıldız benzeri çubuk yapısında ZnO sentezlenmiştir (Şekil 4.9. (G,H ve A,B)). Bulunan sonuçlar göstermiştir ki, birbirinden farklı özelliklerde olmalarına rağmen KOH ve NH<sub>4</sub>OH bazik ortam sağlayıcılar ile NaOH ve HMT bazik ortam sağlayıcılar kullanıldığında benzer morfolojiye sahip ZnO yapıları sentezlenmiştir. Farklı bazik ortam sağlayıcılar ile sentezlenen değişik morfolojik yapılara sahip çubuk benzeri yapıların güneş pilinin verimine etkisi araştırılmıştır.

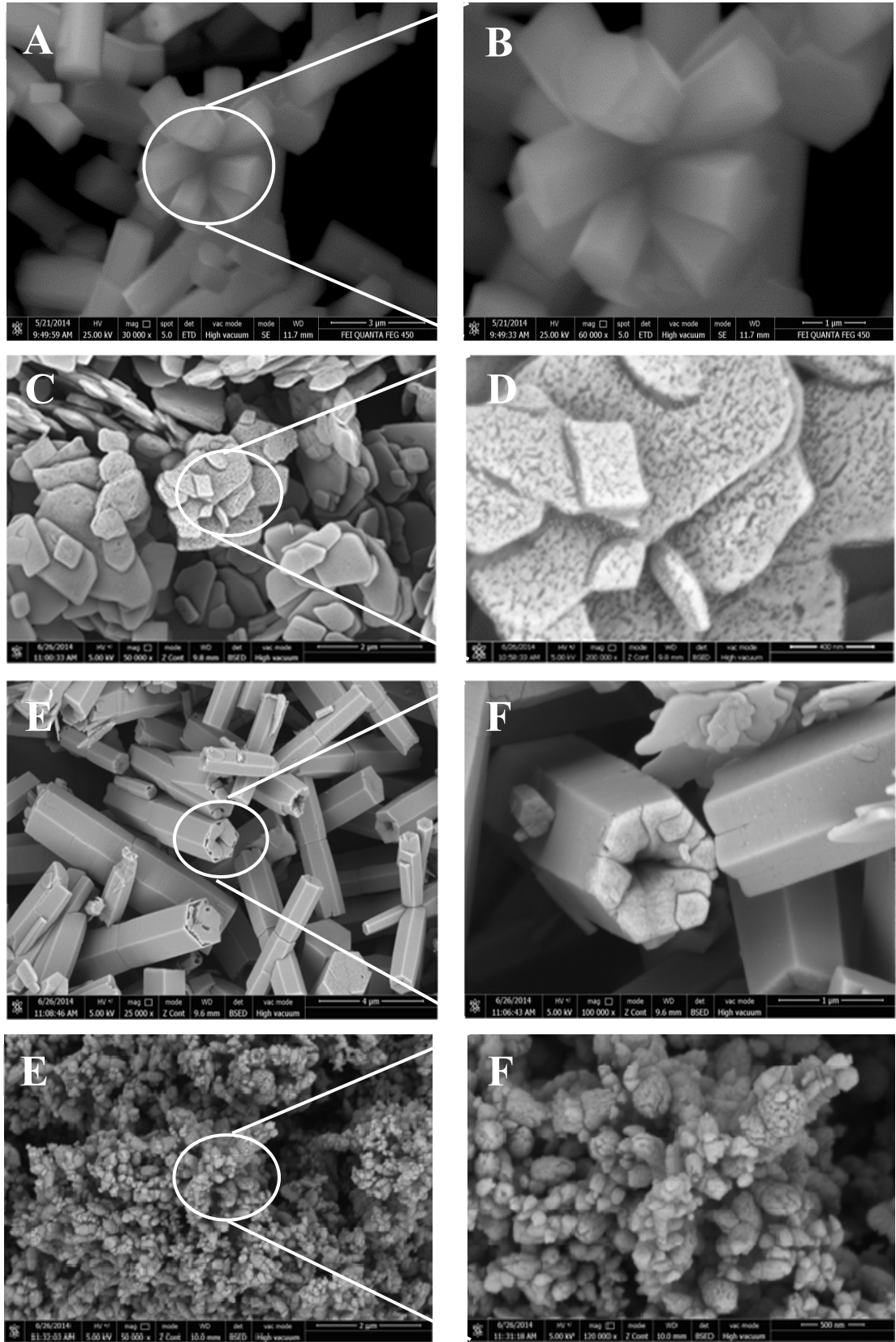
#### 4.1.3. Difüz reflektans spektroskopisi (DRS)

ZnO yapılarının XRD ve FE-SEM karakterizasyon işlemlerinin ardından örneklerin difüz reflektans spektroskopisi yöntemiyle band gap değerleri belirlenmiştir. Difüz reflektans eğrilerinden elde edilen verilerle Kubelka-Munk fonksiyonu kullanılarak örneklerin optik band gap değerleri hesaplanmıştır. Band gap değerlerinin hesaplanmasında eşitlik (4.11) kullanılmıştır [115].

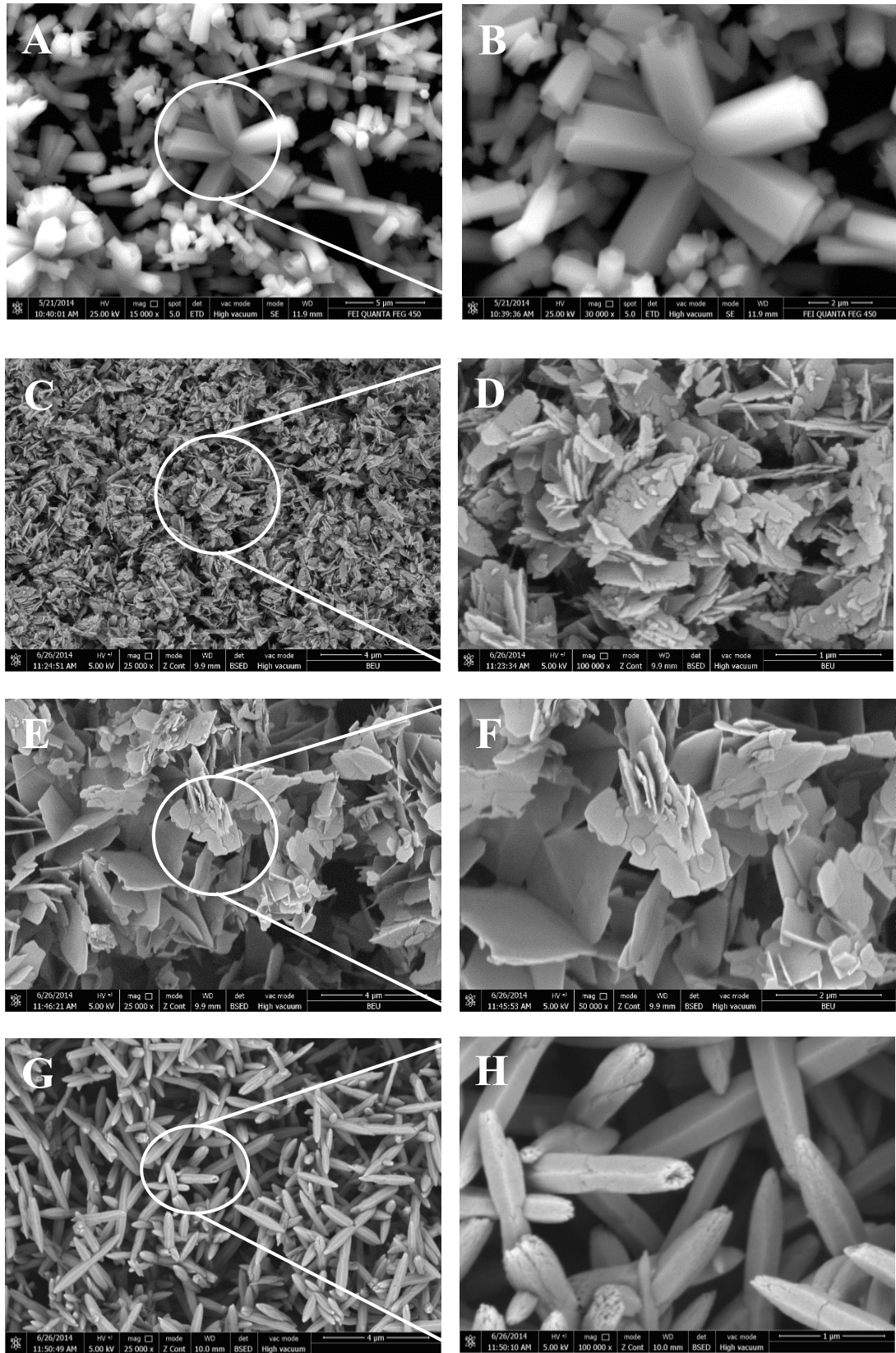
$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} = \frac{K}{s} \quad (4.11)$$

F(R) Kubelka-Munk fonksiyonu, R reflektans değeri, K absorpsiyon katsayısı ve s ise saçılma katsayısıdır. Tüm difüze reflektans ölçümleri BaSO<sub>4</sub> referans'a karşı alınmıştır. Band gap değerlerinin hesaplanmasında aşağıdaki eşitlik (4.12) kullanılmıştır [115]. E enerjyi, A sabit değeri ve n 1/2 direk dönüşüm değeridir. Optik band gap değerleri  $[F(R)hv]^{1/2}$ 'in  $hv$ 'ye karşı grafiğinden belirlenmiştir.

$$K = A(E - E_g)^n \quad (4.12)$$



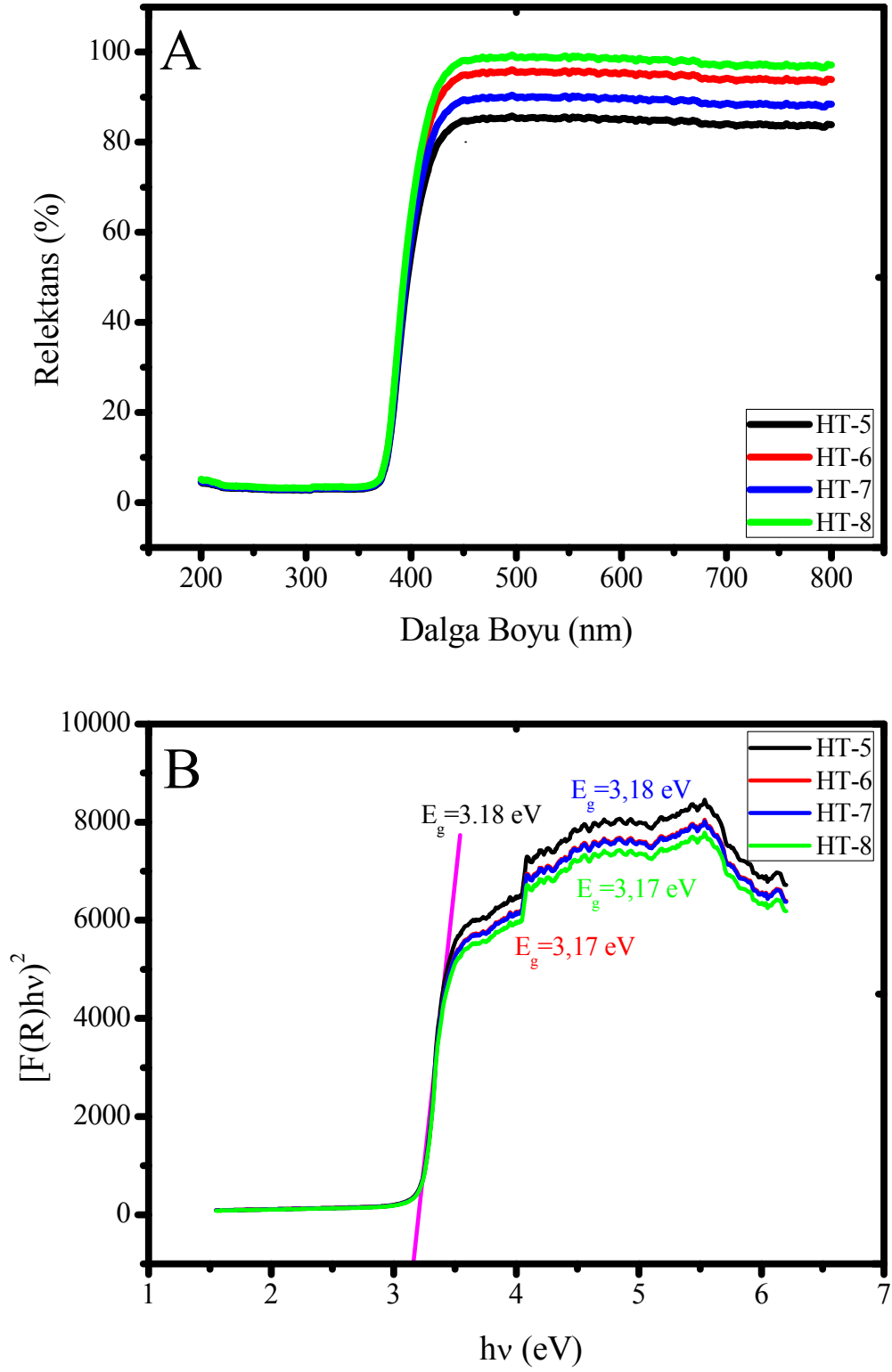
Şekil 4.8. Mikrodalga hidrotermal yöntem ile sentezlenen ZnO nanoyapılarının FE-SEM görüntüsü (A) MWHT-9, (B) MWHT-9, (C) MWHT-15, (D) MWHT-15, (E) MWHT-16, (F) MWHT-16 (G) MWHT-17, (H) MWHT-17



Şekil 4.9. Mikrodalga hidrotermal yöntem ile sentezlenen ZnO nanoyapılarının FE-SEM görüntüsü (A) MWHT-14, (B) MWHT-21, (C) MWHT-20, (D) MWHT-20, (E) MWHT-21, (F) MWHT-21 (G) MWHT-22, (H) MWHT-22



Hidrotermal yöntem ile elde edilen bazı ZnO nanoyapılarının Difüz reflektans spektrumları ve Kubelka-Munk grafikleri Şekil 4.10.'da gösterilmiştir. Hesaplanan band gap değerleri ZnO'in teorik band gap değerinin yakınlarında ve 3,10-3,25 eV değerleri arasındadır. ZnO'in teorik olarak hesaplanan band gap değeri 3,20 eV'dur [20, 31]. Band gap değerleri kristal gerilmesi değeri ile orantılı ve kristal boyutu değerleri ile ters orantılıdır. Band gap değerleri ile kristal büyüklüğü ve kristal gerilmesi arasındaki ilişki kuantum dışlama prensibi ile açıklanmaktadır. Kristal büyüklüğü uyarılmış Bohr yarıçapı aralığında olup, kuantum dışlaması ve Coulomb düzeltme etkisi uyarım enerjisini ve dolaylı olarak band gap değerini etkilemektedir. Bu nedenle optik özellikler kristal büyüklüğüne bağlıdır [31, 36, 108, 116]. Örneklerin kristal büyüklüğü ve kristal gerilmesi değerleri XRD sonuçlarında görülmekte olup, hesaplanan band gap değerleri ile ilişkilidir. Reflektans eğrileri ile elde edilen sonuçlar hücrelerin verimlerini dolaylı yoldan etkilemektedir [40, 108]. Bunun nedeni şu şekilde açıklanır, bir yarıiletkenin reflektans eğrisinde ışığın farklı dalga boylarında geçirgenliği belirlenir. Boya duyarlı güneş pillerinde yarıiletkenin reflektans yaptığı bölgenin oldukça geniş bir spektrumu içermesi tercih edilir bunun nedeni gönderilen ışığın az absorblanmasına ve boya molekülüne giden ışığın miktarının yüksek olmasına neden olur. Yani yarıiletken ışığı ne kadar az absorplarsa boya molekülüne geçen ışık miktarı artar ve buna bağlı olarak verimler artmaktadır. Boya duyarlı güneş pillerinden geniş band gap aralığına sahip yarıiletkenlerin kullanılmasının sebebi budur. Eğer boya duyarlı güneş pillerinde kısmen düşük band gap aralığına sahip yarıiletkenler kullanılmış olsaydı boya molekülüne geçen ışığın miktarı azalacak bu nedenle güneş pili verimleri azalacaktı. Geleneksel silikon güneş pillerinde düşük band gap özelliğine sahip yarıiletkenler kullanılır. Burada durum boya duyarlı güneş pillerinden farklıdır. Çünkü burda yarıiletken ışığı az absorplayarak güneş ışığı boya moleküllerine geçmeli ve boya molekülünden elektron uyarılır ve bir pil oluşturur. Geleneksel güneş pilinde band gap değeri ne kadar az olursa iletkenlik bandına geçen elektron sayısı artar ve verim artmaktadır. Fakat boya duyarlı güneş pillerinden yarıiletken ışığı kullanarak bir pil gibi çalışmaz aksine ışığı geçirerek boyanın ışığı absorplaması ve boya ışığı kullanarak elektronlarının HOMO orbitaline aktarır. Bu konu ile ilgili detaylı bilgi Bölüm 2'de detaylı bir şekilde verilmiştir. DRS spektroskopisi ile alınan spektrumlar üretilecek



Şekil 4.10. Hidrotermal yöntem ile sentezlenen ZnO örneklerine ait (A) DRS ölçümleri ve (B) Kubelka Munk grafiği

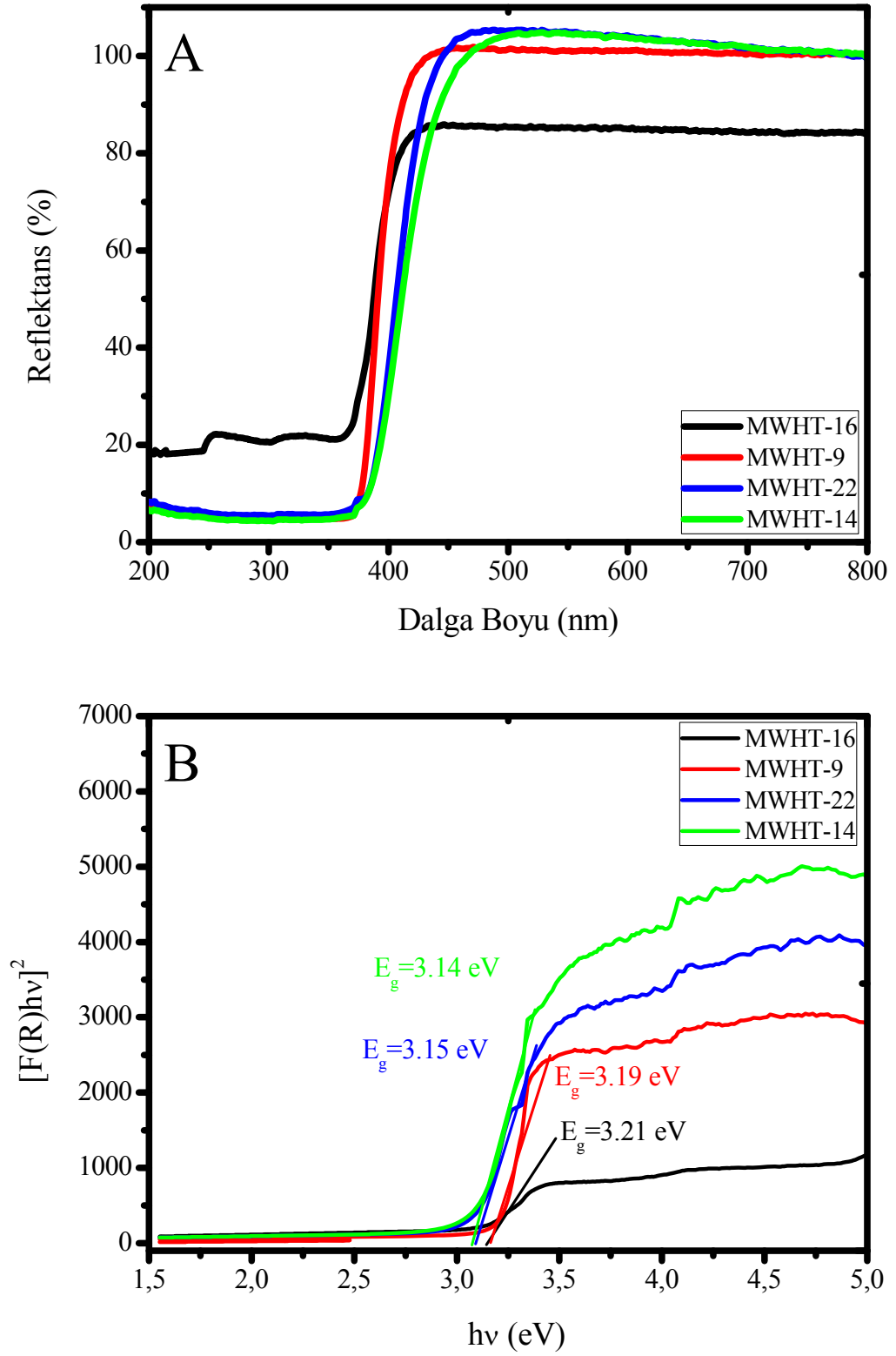
güneş pillerinin verim özellikleri hakkında ön bilgi verir. Örneğin hidrotermal yöntemle sentezlenen örneklerin Difüz reflektans spektrumları incelendiğinde (Şekil 4.10.A) HT-5 kodlu örneğin HT-8 kodlu örneğe göre ışığı daha az absorpladığı görülür ve bu nedenle HT-5 kodlu örnekle üretilen güneş pilinin kısmen çok az bir farkla da olsa veriminin HT-8 kodlu örneğe göre daha yüksek olması beklenir. Hücre veriminde sadece yarıiletkenin ışığı absorplama kapasitesinin önemli olmadığı göz önüne alındığında yukardaki durum beklenen durum olmaktadır. Gerçekte ise verimlerde farklılıklar olabilmektedir. Ama detaylı bir şekilde hücre oluşum sonuçlarında da görüleceği üzere yarıiletkenin ışığı absorplama kapasitesinin verimi etkilediği yapılan çalışmalarla görülmüştür.

Mikrodalga hidrotermal yöntem ile sentezlenen bazı ZnO örneklerinin Difüze reflektans spektrumları ve Kubelka-Munk grafikleri Şekil 4.11.'de sunulmuştur. Mikrodalga hidrotermal yöntemle sentezlenen örneklerin difüz reflektans eğrileri incelendiğinde, MWHT-14 ve MWHT-22 kodlu NH<sub>4</sub>OH ve HMT ile sentezlenen örneklerin diğer MWHT-9 ve MWHT-16 kodlu NaOH ve KOH ile üretilen örneklerle göre daha az ışığı absorpladıkları ve hücre verimlerinin daha yüksek olacağı düşünülmektedir.

Hücre verimlerinin tartışıldığı bölümde görüleceği gibi gerçekten de bu hücrelerin verimleri diğerlerine göre yüksek bulunmuştur. Çünkü reflektansın yüksek olduğu (absorbansın düşük olduğu) yarıiletkenlerde elektron iletimi yüksek olmakta ve böylelikle hücre verimleri artmaktadır.

Kubelka-Munk denklemleri ile hesaplanan band gap değerlerindeki farklılıklar aslında DRS eğrilerinde kısmen görülen reflektansın keskin bir şekilde azaldığı bölgedeki (370-450 nm) farklılıklardır. Her ne kadar küçük farklılıklar olsada sentezlenen örneklerin hepsi ZnO'in teorik band gap değeri ile uyumludur.

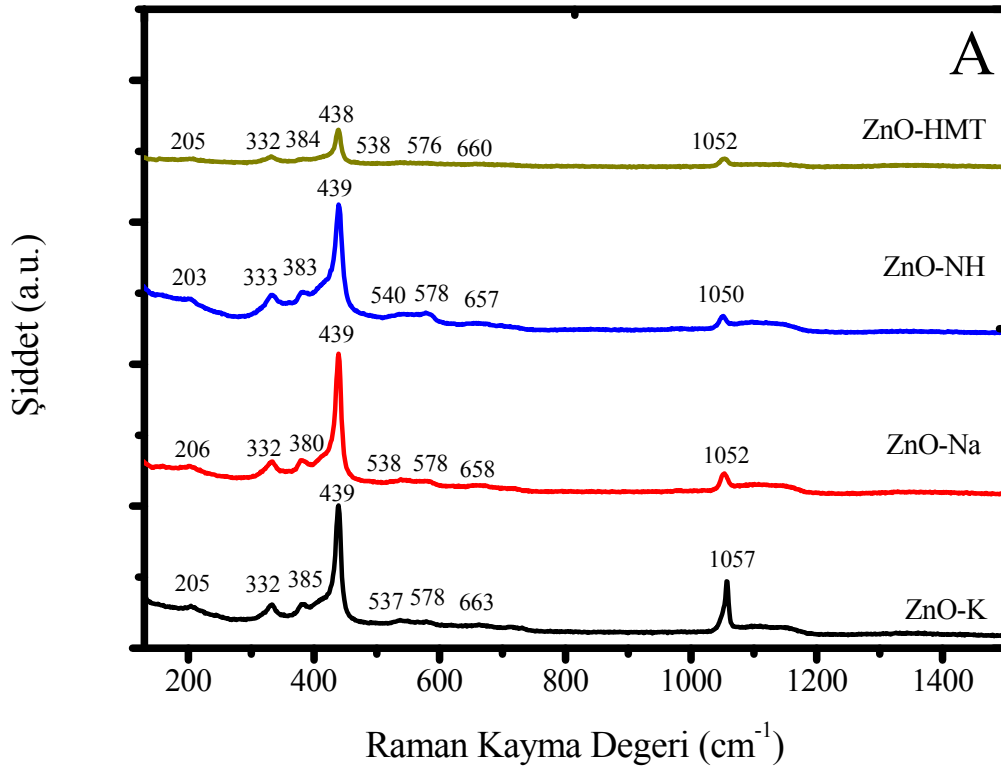
Hesaplanan band gap değerleri ZnO örneği için teorik olarak bilinen band gap değerinden çok küçük farklar içermekte bunun nedeninin sentezlenen örneklerin kristal yapısındaki kusurlardan kaynaklandığı bilinmektedir.



Şekil 4.11. Mikrodalga hidrotermal yöntem ile sentezlenen bazı ZnO örneklerine ait (A) DRS ölçümleri ve (B) Kubelka-Munk eğrileri

#### 4.1.4. Raman Spektroskopisi

Mikrodalga hidrotermal yöntem ile sentezlenen bazı örneklerin Raman spektrumları Şekil 4.12.'de verilmiştir. Raman spektroskopisi ölçümleri 785 nm'lik katı hal lazer ile aynı şartlarda alınmıştır. ZnO örneklerinin Raman pikleri  $203\text{-}206\text{ cm}^{-1}$  ( $2E_{2(\text{low})}$ ),  $331\text{-}333\text{ cm}^{-1}$  ( $E_{2(\text{high})}\text{-}E_{2(\text{low})}$ ),  $380\text{-}385\text{ cm}^{-1}$  ( $A_{1(\text{TO})}$ ),  $438\text{-}439\text{ cm}^{-1}$  ( $E_{2(\text{high})}$ ),  $535\text{-}542\text{ cm}^{-1}$  ( $2B_{(\text{low})}$ ,  $2LA$ ),  $576\text{-}586\text{ cm}^{-1}$  ( $A_{1(\text{LO})}$   $E_{1(\text{LO})}$ ) ve  $657\text{-}671\text{ cm}^{-1}$   $E_{2(\text{low})}\text{-}E_{1(\text{high})}$  şeklindedir [31, 44, 117, 118].  $1052\text{-}1057\text{ cm}^{-1}$  arasındaki geniş band multi fonon etkileşimleri sonucu oluşan banttır.  $439\text{ cm}^{-1}$ 'deki pik  $E_{2(\text{high})}$  hegzagonal yapıdaki ZnO'in karakteristik pikidir. Ayrıca  $385\text{ cm}^{-1}$   $A_{1(\text{TO})}$  pikinin şiddetinin c eksenindeki kristal büyümesi ile ilişkilidir. ZnO örneklerinin XRD sonuçlarındaki (002) hkl sahip c eksenin piki ile Raman sonuçlarındaki bu pikin şiddetleri birbirleri ile ilişkilidir. Bununla beraber farklı bazik ortam sağlayıcılar ile sentezlenen ZnO'lerin pik şiddetleri ve pik genişlemelerindeki farklılıklar birim hücre gerilmesinin bir sonucudur.



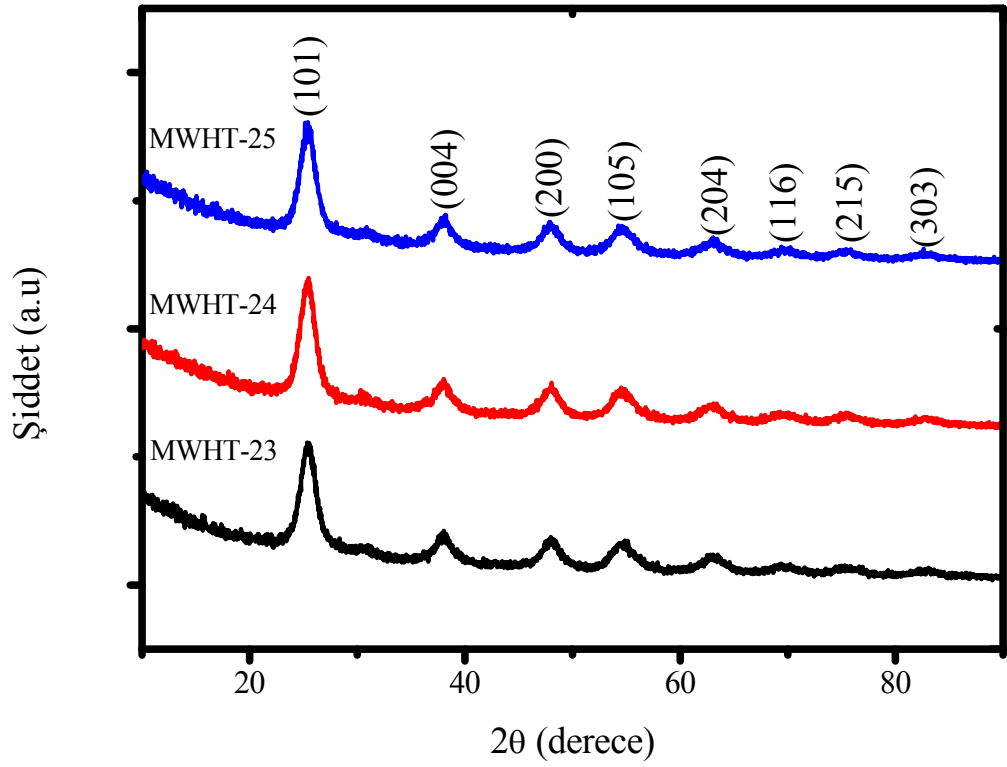
Şekil 4.12. Mikrodalga hidrotermal yöntem ile sentezlenen bazı ZnO örneklerine ait Raman spektrumları

Sonuç olarak sentezlenen ZnO yapılarının XRD ile belirlenen kristal büyüklüğü ve kristal gerilmesi değerleri, DRS ile belirlenen band gap değerleri ve Raman spektroskopisi yönteminde görülen pik şiddeti ve pik genişlemesi değerleri birbirileri ile uyumludur. Tüm piklerin şiddetleri dikkate alındığında HMT ve NH<sub>4</sub>OH bazik ortam sağlayıcı ile hazırlanan yarıiletkenlerin pik şiddetleri KOH ve NaOH ile sentezlenen örneklere göre düşüktür. Aynı örneklerin XRD piklerinin şiddetlerinde de benzer durum söz konusudur. Özellikle XRD'deki (002) pikinin ve Raman sonuçlarındaki 382-382 cm<sup>-1</sup> aralığındaki pikin şiddeti ile bu örneklerin kristal büyüklükleri ve kristal gerilmesi arasında önemli bir ilişki olduğu görülmüştür. XRD ve Raman sonuçlarında bulunan şiddet farklılıkları benzer ve birbirini doğrular niteliktedir [64, 117, 119, 120]. Ş

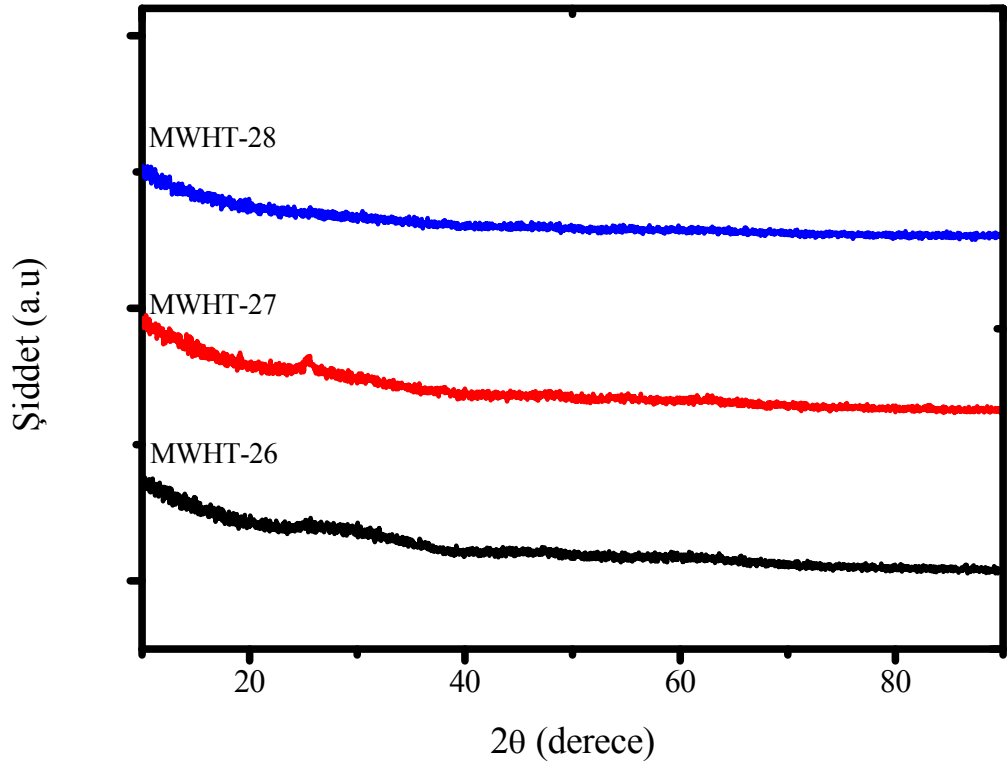
## 4.2. TiO<sub>2</sub> Yapılarının Karakterizasyonu

### 4.2.1. X-ışınları toz diffraksiyonu (XRD)

Mikrodalga hidrotermal yöntem ile sentezlenen TiO<sub>2</sub> örneklerinin XRD toz desenleri Şekil 4.13. ve Şekil 4.14.'de gösterilmiştir. XRD ölçümleri sonucunda etil alkol ortamında sentezlenen örneklerin XRD piklerinin oldukça düşük şiddette oldukları ve neredeyse baseline seviyesine indiği görülmüştür. Bunun nedeni, bu örneklerin çok düşük kristal yapıya sahip olmaları ve kristal yapının tam olarak oluşmamasıdır. Bu yüzden bu tez çalışmasında TiO<sub>2</sub> örneği olarak etil alkol ortamında sentezlenen örnekler yerine sulu ortamda sentezlenen örnekler kullanılmıştır. Mikrodalga hidrotermal yöntem ile sentezlenen MWHT-23, MWHT-24 ve MWHT-25 kodlu örneklerin XRD toz desenleri incelendiğinde örneklerin anataz TiO<sub>2</sub> formunda oldukları ve ICDS: 98-015-4601 [67] patern numarası ile uyumlu olduğu gözlenmiştir. Ayrıca örneklerde herhangi bir safsızlığa rastlanılmamıştır. Bu örneklerin kristal büyüklükleri ve kristal gerilmesi değerlerinin hesaplanmasında Debye-Scherrer ve Williamson-Hall eşitlikleri kullanılmıştır [76, 104]. Bu yöntemler ile ilgili bilgiler ZnO örneklerinin XRD karakterizasyonunda detaylı bir şekilde anlatılmaktadır.



Şekil 4.13. Mikrodalga hidrotermal yöntemle sentezlenen TiO<sub>2</sub> örneklerine ait XRD toz deseni (su)



Şekil 4.14. Mikrodalga hidrotermal yöntemle sentezlenen TiO<sub>2</sub> örneklerine ait XRD toz deseni (etanol)

Genel olarak XRD piklerinde oluşan yayvanlaşmalar ve piklerin FWHM değerlerinin yükselmesi Debye Scherrer eşitliğinden de görüldüğü gibi kristal büyüklüğü değerleri düşürmekte buna karşın kristal gerilmesi değerlerini arttırmaktadır.

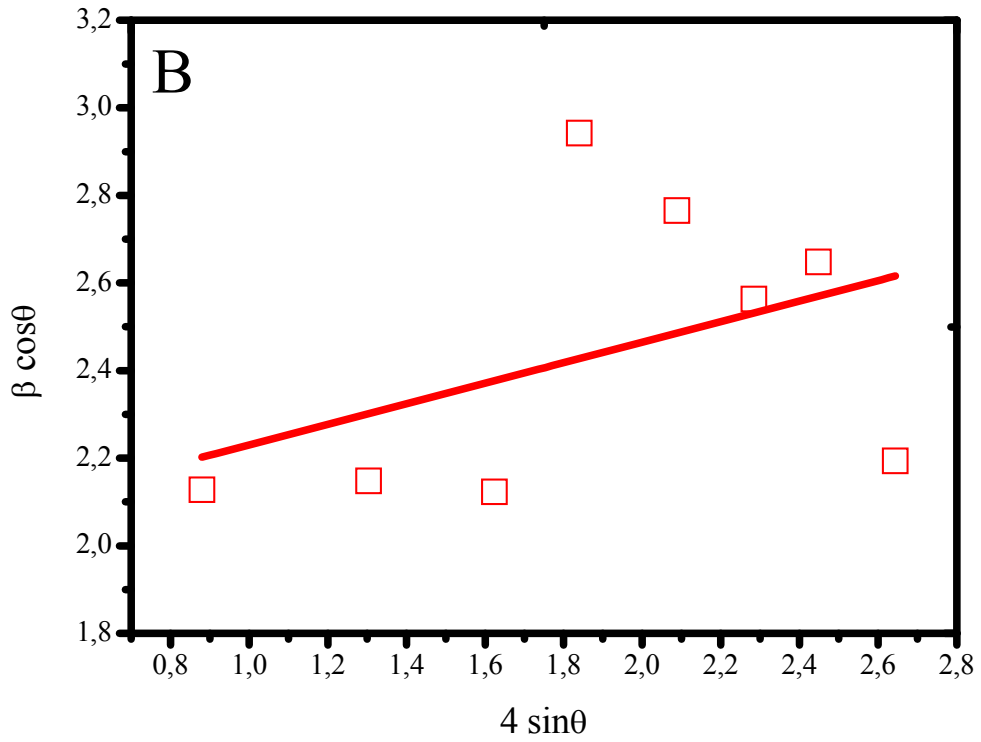
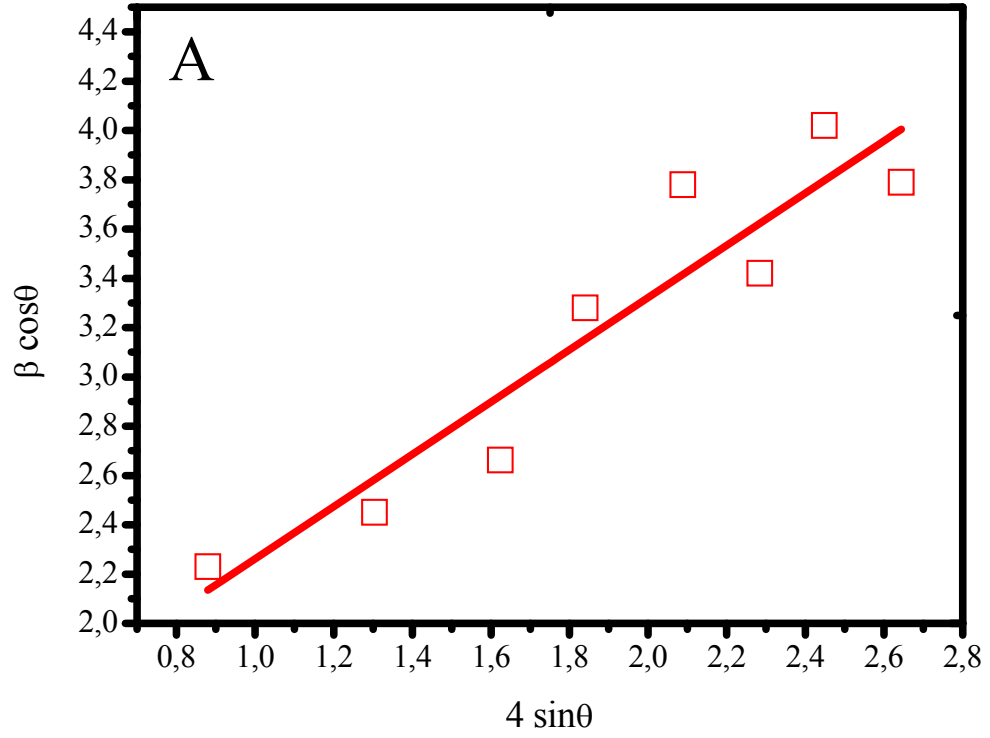
Her iki yöntemle hesaplanan kristal büyüklüğü değerleri, kristal gerilmeleri ve birim hücre parametreleri Tablo 4.3.'de verilmiştir. Kristal büyüklüğü değerleri incelendiğinde daha önce ZnO yapılarında görülen değerlere göre çok düşük olduğu görülmüş ve XRD desenlerindeki piklerin şiddetleri ile uyumlu olduğu bulunmuştur.

MWHT-23 ve MWHT-24 kodlu örneklerinin Williamson-Hall eğrileri Şekil 4.15.'de verilmiştir. Williamson-Hall eğrileri ile hesaplanan kristal büyüklüğü değerleri Debye-Scherrer eşitliği ile hesaplanan kristal büyüklüğü değerlerinden düşük olduğu görülmüştür. Bunun nedeni, Williamson-Hall eğrilerinden hesaplama yapılırken kristal yapıdaki tüm pikler dikkate alınırken Debye-Scherrer yöntemi ile hesaplamalarda en şiddetli üç pik (101, 004 ve 200) kullanılmaktadır. Bununla beraber iki yöntemde de her ne kadar silikon referans ile cihazdan gelen hatalar minimize edilse bile, Williamson-Hall eğrileriyle pik genişlemesi sonucu oluşan hatalarda minimize edilir.

Ayrıca literatür verilerinde oldukça tartışma konusu bulan Debye-Scherrer eşitliği yardımıyla hesaplanan kristal büyüklüğü değerlerinde bir sınırlamanın olması, çok düşük kristal büyüklüklerinin hesaplanmasında büyük hatalar olduğu ve bu eşitlik ile çok düşük kristal büyüklüğüne sahip değerlerin hesaplanamayacağına dair yorumlar bulunmaktadır [121, 122].

Literatürde benzer kristal büyüklüğüne sahip yapılar için Debye-Scherrer eşitliğinin sonuçlarında bu çok düşük kristal büyüklüklerinden sapmalar olduğu bildirilmektedir. [121, 122]. Bu nedenle, özellikle bu TiO<sub>2</sub> örneklerinin kristal büyüklüğünün hesaplanmasında Williamson-Hall eğrileri ile elde edilen sonuçların daha doğru sonuçlar olduğunu düşünülmektedir.



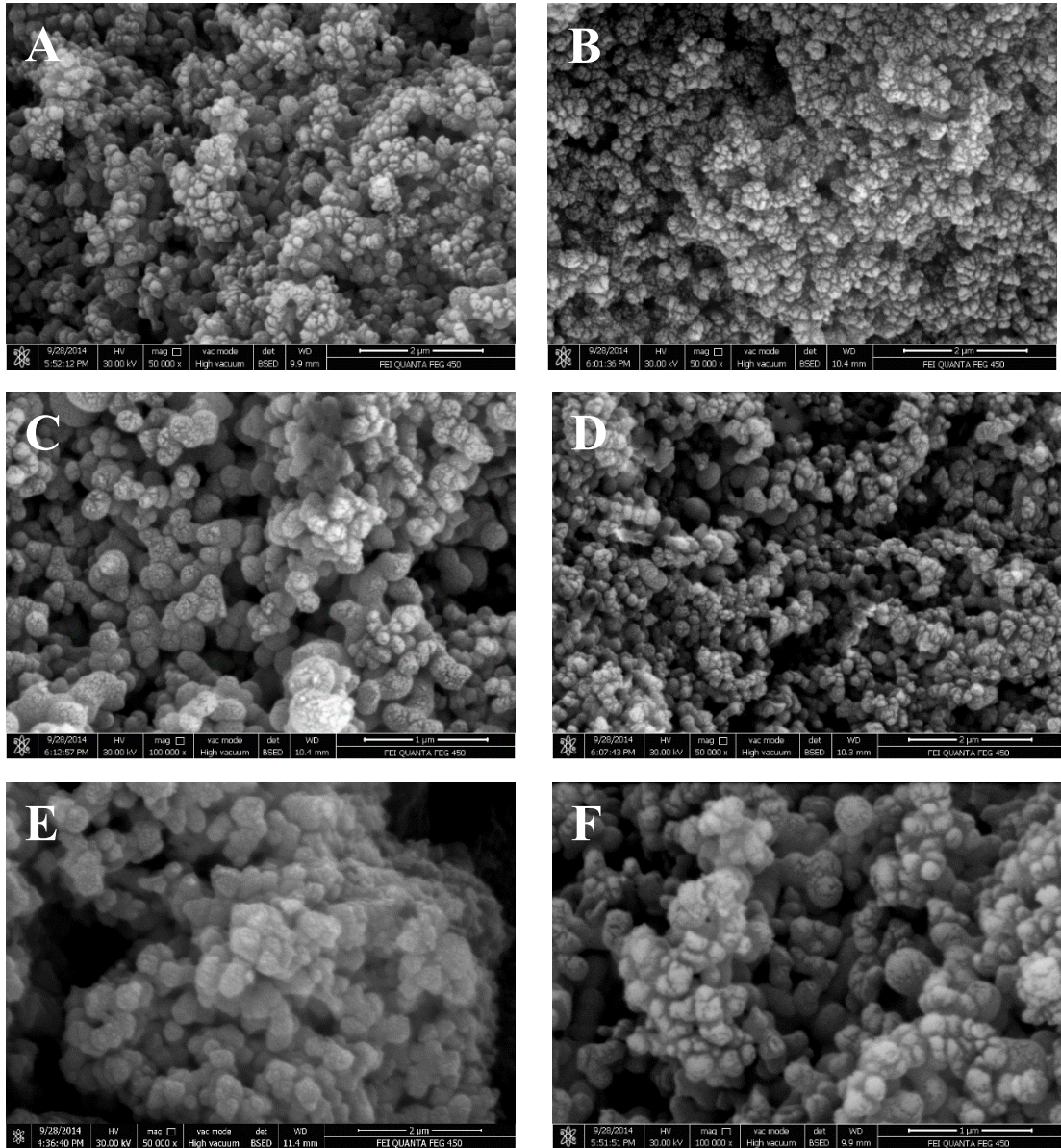


Şekil 4.15. Mikrodalga hidrotermal yöntemle sentezlenen  $\text{TiO}_2$  örneklerinden bazılarına ait Williamson-Hall eğrileri (A) MWHT-23 ve (B) MWHT-24



#### 4.2.2. Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM)

Mikrodalga hidrotermal yöntemle sentezlenen  $TiO_2$  örneklerinin FE-SEM yüzey görüntüleri Şekil 4.16.'da verilmiştir. FE-SEM görüntüleri incelendiğinde örneklerin tanecik boyutlarının 30-100 nm boyutlarında olduğu gözlenmektedir. Tanecik boyutları verileri ile XRD toz desenleri yardımıyla farklı yöntemlerle hesaplanan kristal büyüklüğü değerleri ile uyum içersindedir.



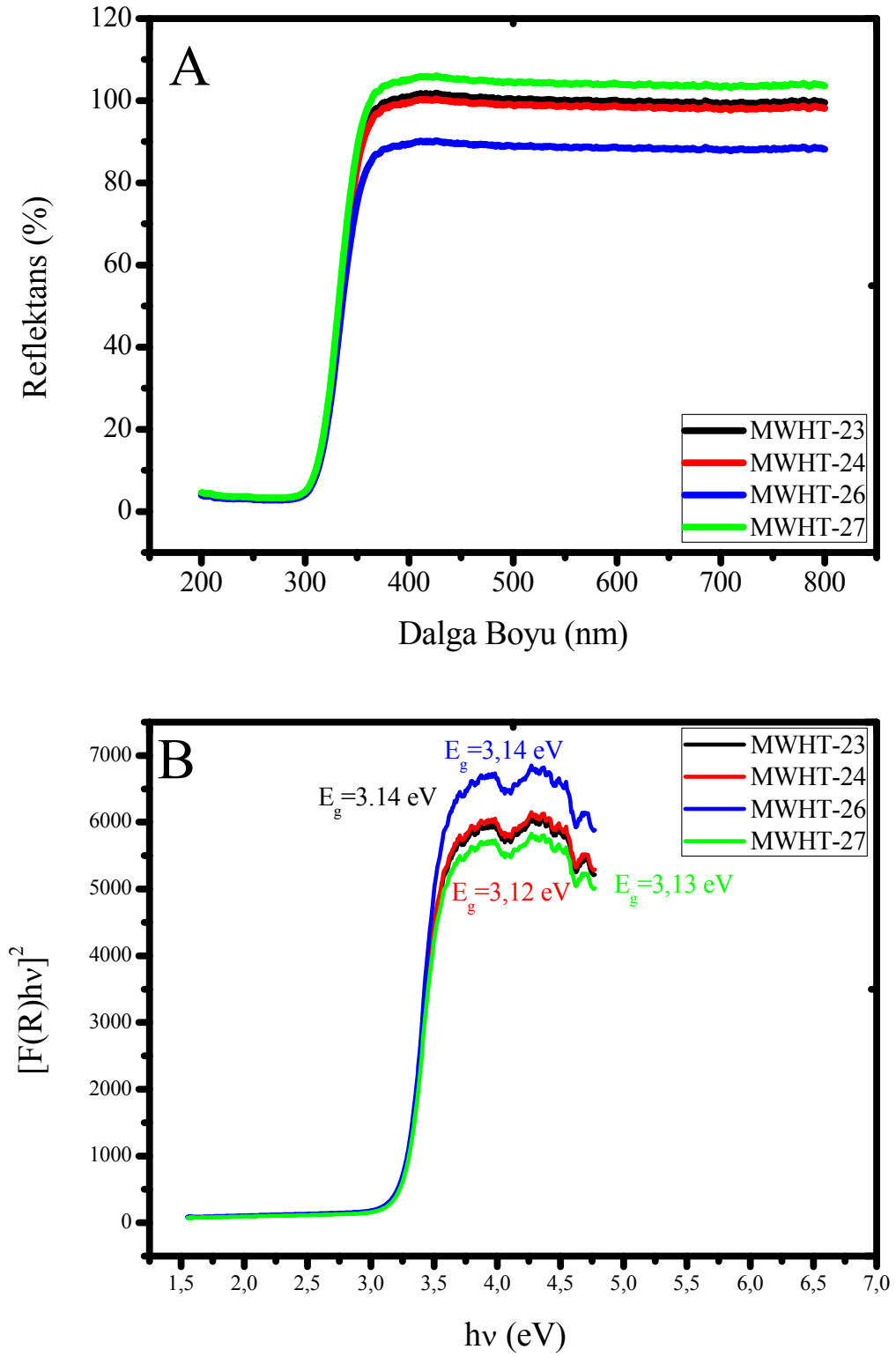
Şekil 4.16. Mikrodalga hidrotermal yöntem ile sentezlenen  $TiO_2$  nanoyapılarının FE-SEM görüntüleri (A) MWHT-23, (B) MWHT-24, (C) MWHT-25, (D) MWHT-26, (E) MWHT-27 ve (F) MWHT-28

Ayrıca farklı pH değerlerinde sentezlenen bu örneklerde ZnO örneklerinde olduğu gibi farklı morfolojiye sahip örneklerin sentezinin yerine nanokürecik yapıların olduğu görülmektedir. Ayrıca, FE-SEM görüntüleri ile sentezlenen TiO<sub>2</sub> tozlarının sıkı paket halinde nanogözenekli yapıda olduğu görülmektedir. XRD ve FE-SEM sonuçlarında herhangi bir safsızlığın bulunmadığı gözlenmiştir.

Titanyum isopropoxide su çekici özelliğe sahip olup hava ortamından aldığı nem ile bile TiO<sub>2</sub>'e dönüşmektedir. Sentezlenen örnekler kuvetli bir şekilde karıştırılarak TiO<sub>2</sub> çökeleğinin bir anda dipe çöküp oluşmasının önüne geçilmeye çalışılmıştır çünkü bu tez çalışmasında TiO<sub>2</sub>'in sentezini mikrodalga hidrotermal yöntem ile gerçekleştirilmesi amaçlanmıştır. Literatür verileri incelendiğinde TiO<sub>2</sub> için farklı yöntemler ile sentezler düşünülmüş fakat literatürde en etkili en hızlı yöntem mikrodalga hidrotermal yöntemdir [48, 79].

#### 4.2.3. Difüz reflektans spektroskopisi (DRS)

Sentezlenen TiO<sub>2</sub> toz örneklerden bazılarının Difuze reflektans spektrumları Şekil 4.17.A'da gösterilmiştir. 350-300 nm arasındaki reflektans değerindeki keskin düşüşten örneklerin band gap değerleri belirlenebilmektedir. Bunun için ZnO örneklerinin Difuze reflektans ölçümlerinde de kullanılan Kubelka Munk denklemleri kullanılmıştır. Anataz TiO<sub>2</sub>'in band gap değeri 3,20 eV'dur [123]. Kubelka-Munk denklemleri ile hesaplanan değerler Şekil 4.17.B'deki eğri üzerinde gösterilmiştir. Band gap değerlerindeki bu farklılıklar ZnO yarıiletkenlerin yorumunda da bahsedildiği gibi örneklerdeki kristal yapıdaki etkileşimlerden kaynaklanmaktadır. Bu etkileşimler hem XRD piklerindeki hemde Raman eğrilerindeki piklerin şiddet ve pik genişlemesindeki değişimleri neden olmaktadır. Kubalka-Munk eşitlikleri ve hesaplamalara ilişkin değerler ZnO karakterizasyonunda detaylı bir şekilde verilmiştir. TiO<sub>2</sub> örneklerinin DRS spektrumlarındaki keskin pik bölgesi 380-390 nm arasında görülmek olup bu keskin pik elektronun oksijen'in 2p orbitalinden titanyum'un 3d orbitaline geçişi nedeniyle oluşmaktadır [124].



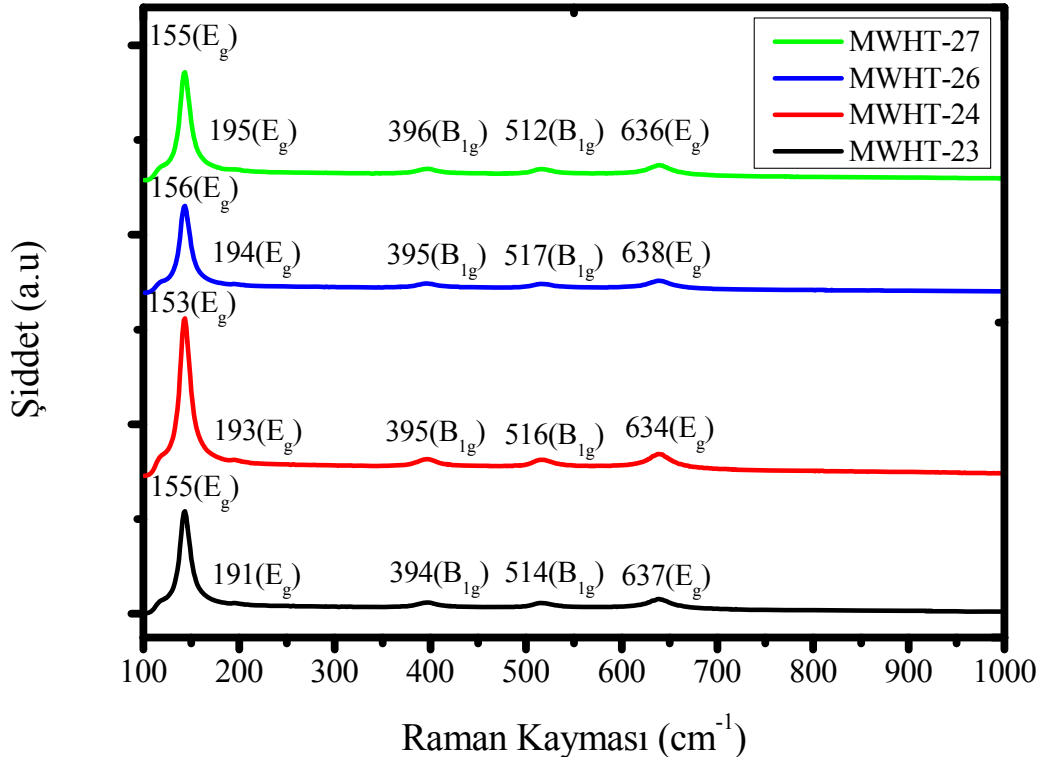
Şekil 4.17. Mikrodalga hidrotermal yöntem ile sentezlenen bazı  $\text{TiO}_2$  örneklerine ait DRS ölçümleri (A) ve Kubelka-Munk eğrileri (B)

#### 4.2.4. Raman spektroskopisi

Mikrodalga hidrotermal yöntemle sentezlenen TiO<sub>2</sub> örneklerinden bazılarının Raman spektrumları Şekil 4.18.'de verilmiştir.

Raman spektrumlarında 153-156 cm<sup>-1</sup> aralığındaki şiddetli pik E<sub>g</sub> modunun pikidir. Bu pikin yanında bulunan düşük şiddetli olan pik 191-195 cm<sup>-1</sup> piki'de E<sub>g</sub> mod piki olup, diğer üç pik 394-396 cm<sup>-1</sup>, 512-517 cm<sup>-1</sup> ve 634-638 cm<sup>-1</sup> sırasıyla B<sub>1g</sub>, B<sub>1g</sub> ve E<sub>g</sub> modu pikleridir. Bu beş pik anataz TiO<sub>2</sub> yapısının karakteristik pikleridir [70, 125].

XRD ve Raman spektrumları ile sentezlenen TiO<sub>2</sub> yapılarının anataz fazla olduğu anlaşılmakta olup, ayrıca bu sonuçlar ile kristal boyutu değerlerinin ilişkili olduğu görülmektedir. TiO<sub>2</sub> örneklerinin XRD ve Raman piklerindeki şiddet ve pik genişlikleri benzerdir.



Şekil 4.18. Mikrodalga hidrotermal yöntem ile sentezlenen bazı TiO<sub>2</sub> örneklerine ait Raman spektrumları

### 4.3. Doğal Boyaların Karakterizasyonu

Bu tez çalışmasında doğal boya olarak yüksek molekül ağırlıklı taninler (tannik asit, valeks, kestane, mimosa ve kebrako) ve bunların temel grupları olan (pirogallol, gallik asit, ellagik asit ve kuersetin) yapıları kullanılmıştır. Doğal boyar maddelerin karakterizasyonunda FTIR, UV-Vis, CV, ve Raman spektroskopisi teknikleri kullanılmıştır. Bu tez çalışmasında kullanılan doğal boyalar üç sınıftadır. Gallotaninler; pirogallol, gallik asit, tannik asit ve valeks, Ellagitanninler; Ellagik asit ve Kestane, Kondanse taninler; Kuersetin, Mimosa ve Kebrakodur.

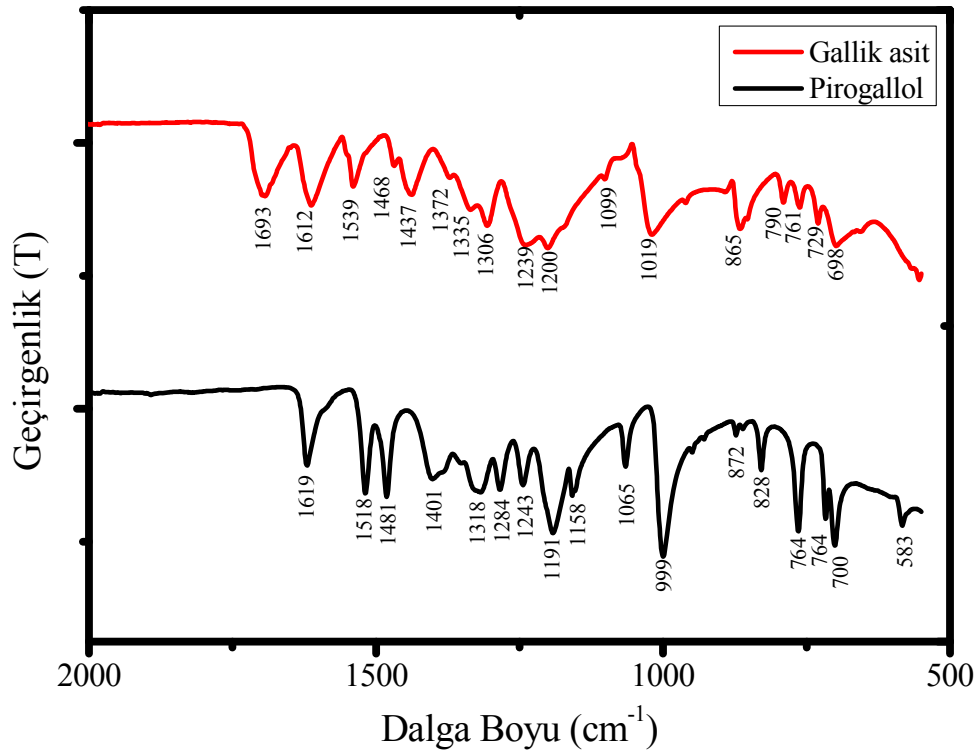
#### 4.3.1. Forier dönüşümlü infrared spektroskopi (FTIR)

Gallotanin örneklerinin (pirogallol, galik asit) FTIR spektrumları Şekil 4.19.'da verilmiştir. Ayrıca taninlerin FTIR spektrumlarında elde edilen pikler ve bu piklerin karşılık geldiği yapılar ile band yapıları Tablo 4.4.'de verilmiştir. Tüm doğal boyaların FTIR spektrumları gözönüne alındığında her bir tanin türünde benzer bölgelerde bandlar olduğu buna ilave tanin türlerine göre spesifik band bölgelerinin olduğu Tablo 4.4.'den görülmektedir. 1725-1690  $\text{cm}^{-1}$  bölgesindeki pikler C=O molekülünün gerilme titreşimi olup, bu pik hidrolize taninlerde (gallotanin ve ellagitannin) yapılarında gallik asitin ester parçalarında görülmektedir [92, 126]. Bu bölgedeki pik kondanse tanin yapılarında görülmemektedir. Bunun nedeni kondanse tanin yapılarında karbonil grubunun bulunmamasıdır. Fakat Tablo 4.4.'de görüldüğü gibi bu bölgeye yakın bölgede kuersetin de bir pik vermiştir. Kuersetin yapısındaki bu pik (1659  $\text{cm}^{-1}$ ) C-C gerilme titreşimi ve yapısında olan karbonil grubunun (C=O) pikinden dolayıdır [127]. 1620-1440  $\text{cm}^{-1}$  bölgesinde bulunan pikler (C=C-C) gerilme titreşimden oluşmakta olup, hidrolize tanin yapılarında kondanse tanin yapılarına göre daha şiddetli pikler vermektedir [92]. 1367-1350, 1282-1290  $\text{cm}^{-1}$  ve 1156-1160  $\text{cm}^{-1}$  arasındaki pikler kondanse tanin yapılarının karakteristik bandları olup C-O gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır [98, 128]. 1306-1318  $\text{cm}^{-1}$ , 860-872  $\text{cm}^{-1}$  ve 721-748  $\text{cm}^{-1}$  arasındaki pikler ise hidrolize tanin yapıları için karakteristik olup, sırasıyla C-O, C-H ve C-H gerilme titreşimlerinden kaynaklanır [94, 95, 100, 129, 130]. Hidrolize tanin yapılarında 1375-1155  $\text{cm}^{-1}$  aralığındaki

pikler kondanse tanin yapılarına göre daha şiddetlidir. Bunun nedeni hidrolize taninlerdeki ester bağlarıdır. Kuersetin kondanse tanini yapısında olmasına rağmen bazen hidrolize tanin yapılarında görülen piklere de sahip olmaktadır. Bunun nedeni yapısında karbonil grubu ve OH- grubunun fazlalığıdır. Ayrıca pirogallol'da hidrolize tanin yapısında kabul edilsede en temel tanin grubu olduğu ve basit molekülü nedeniyle bazı kondanse tanin yapılarına sahip pikleri de içermektedir.

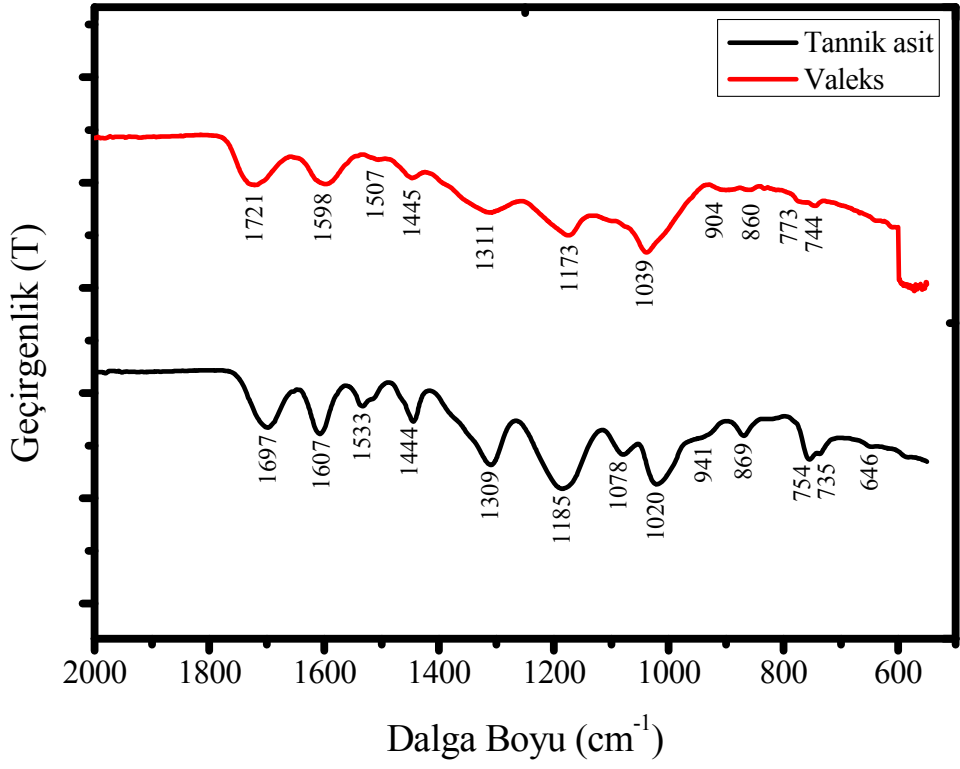
Pirogallol, gallik asit ve kuersetin boyaların tanin yapılarına göre küçük moleküler yapıya sahip olduklarından FTIR spektrumlarında çok sayıda pik vermekte ve hidrolize ve kondanse tanin yapılarına göre sapmalar gözlenmektedir.

Gallotanin (tannik asit ve valeks), ellagitanin ve kondanse tanin örneklerinin FTIR spektrumları sırasıyla Şekil 4.19., 4.20., 4.21. ve 4.22.'de verilmiştir. Herbir tanin yapısının karakteristik pikleri şekillerde görülmektedir.

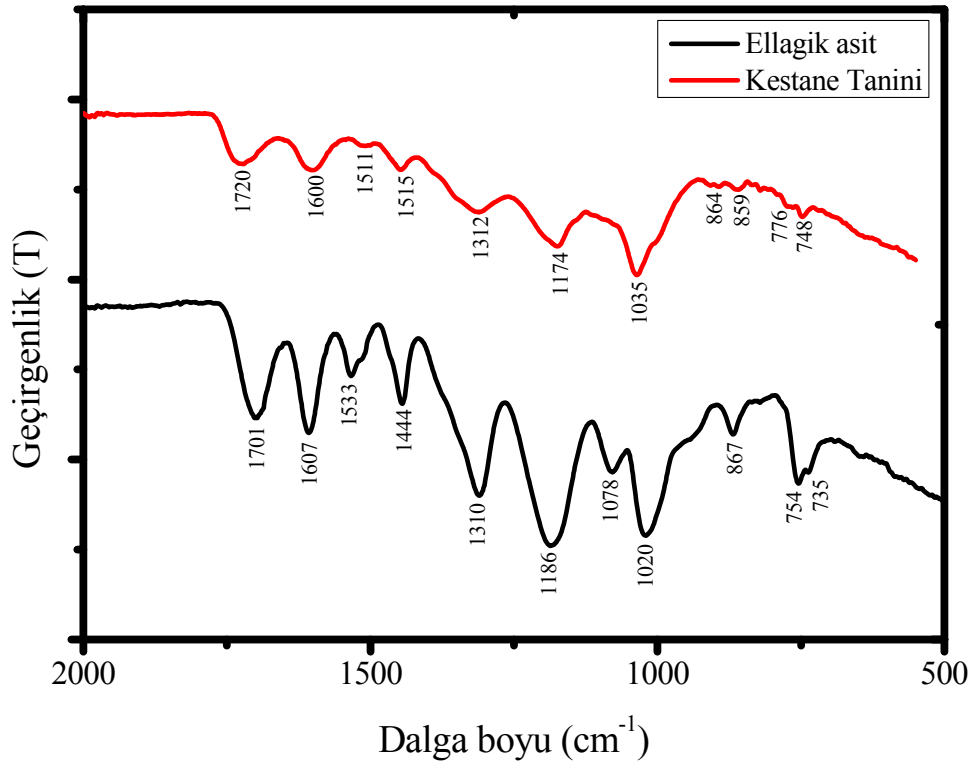


Şekil 4.19. Gallotanin (gallik asit ve pirogallol) örneklerine ait FTIR spektrumları

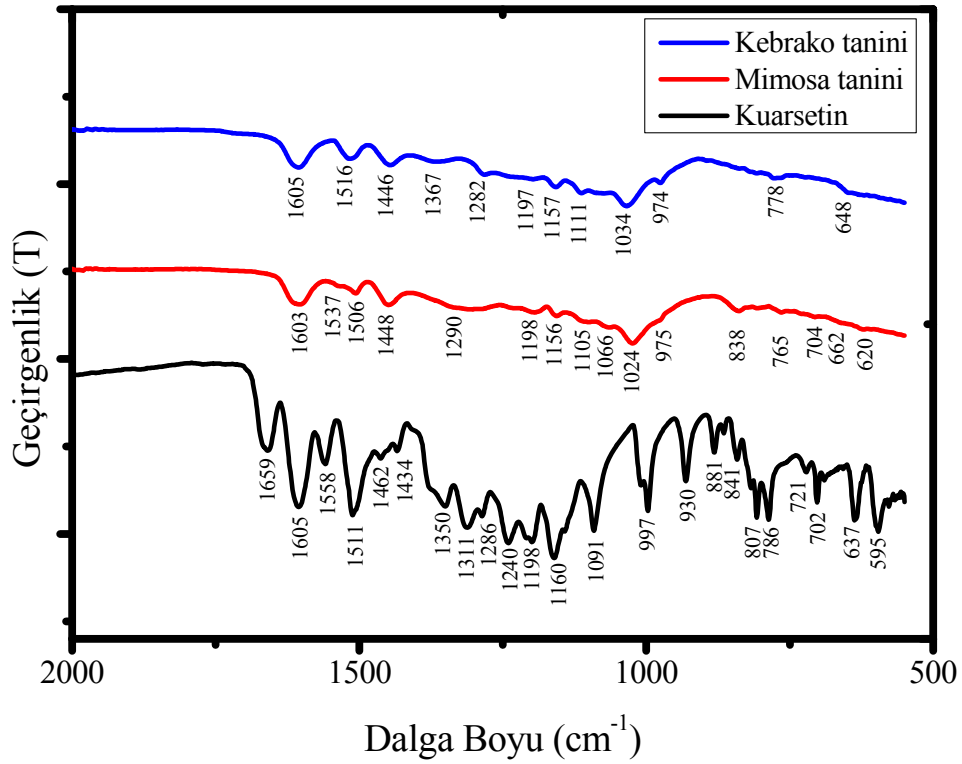




Şekil 4.20. Gallotanin (valeks ve tanik asit) örneklerine ait FTIR spektrumları



Şekil 4.21. Ellagitanin örneklerine ait FTIR spektrumları



Şekil 4.22. Kondanse tanin örneklerine ait FTIR spektrumları

#### 4.3.2. Ultraviole-görünür bölge spektroskopisi (UV-Vis)

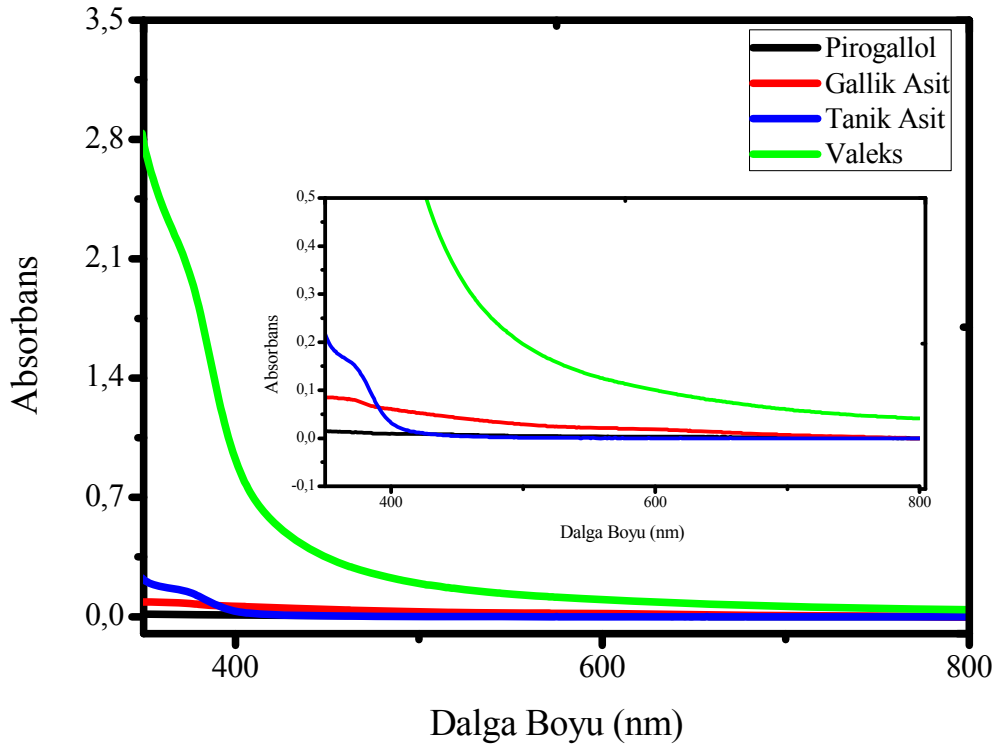
Hazırlanan doğal tanin boyar maddelerinin absorptans karakterizasyonunda UV-Vis spektrofotometre kullanılmıştır. Boya duyarlı güneş pillerinde kullanılan boyanın absorpsiyon yaptığı bölgelerin güneş pillerinin verimleri direk etkilediği bilinmektedir [95, 130]. Gallotanın, ellagitinin ve kondanse taninlerin UV-Vis spektrumları sırasıyla Şekil 4.23., Şekil 4.24. ve Şekil 4.25.'de gösterilmiştir. Gallotanın örneklerinin UV-Vis absorptans spektrumları incelendiğinde pirogallol örneğinin tamamen renksiz bir çözelti olmasından kaynaklanan herhangi bir absorptans yaptığı bölge belirlenememiştir. Gallik asit örneğinde ise hafif sarımtırak renk içeren çözelti oluşturduğu ve bu çözeltinin 350-550 nm arasında çok küçük bir absorptans verdiği görülmüştür. Tannik asit çözeltisi ise sarıya çalan kahverengi renkli çözelti olup 350-400 nm bölgesinde kuvvetli absorptans vermektedir. Valeks tanin boyar maddesi ise koyu kahverengi renkli çözelti içerdiği için 350-600 nm arası

Tablo 4.4. Taninlerin FTIR spektrumları ile elde edilen pikler ve bu piklerin karşılık geldiği yapılar

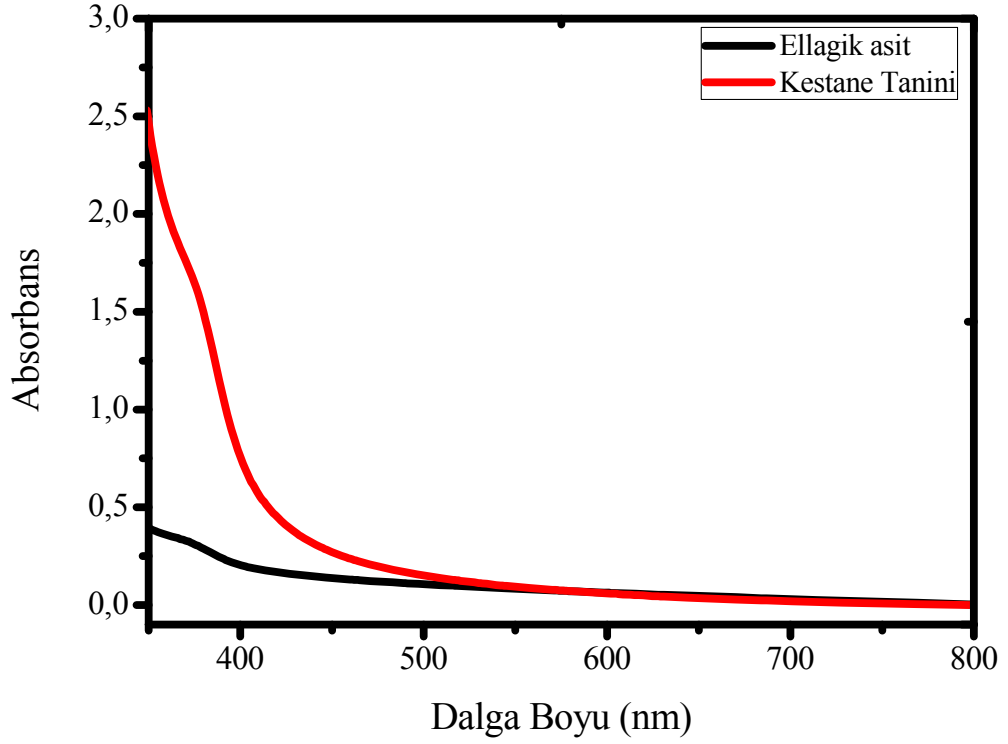
Pirogallol (cm <sup>-1</sup> )	Gallik Asit (cm <sup>-1</sup> )	Tanik Asit (cm <sup>-1</sup> )	Valeks (cm <sup>-1</sup> )	Elagik asit	Kestane (cm <sup>-1</sup> )	Kuersetin (cm <sup>-1</sup> )	Mimoza (cm <sup>-1</sup> )	Kebrako (cm <sup>-1</sup> )	Band yapıları	Yapı
	1693	1697	1721	1701	1720	1659			v(C=O), v(C-C)	Benzen, karboksili asit
1619	1612	1607	1598	1607	1600	1605	1603	1605	v(C-C), dip(C-H)	Benzen
	1539	1533		1533			1537		v(C-C), dip(C-H)	Benzen
1518			1507		1511	1511	1506	1516	v(C-C), v(C-O), dip(C-H)	Benzen, Alkol
1481	1468	1444	1445	1444	1447	1462	1448	1446	v(C-C), v(C-O), dip(C-H)	Benzen, Alkol
1401	1372					1434			v(C-C), v(C-O), dip(C-H)	Benzen, Alkol
	1335					1350		1367	v(C-C), dip(C-H), dip(O-H)	Benzen, Fenol
1318	1306	1309	1310	1310	1312	1311			v(C-C), v(C-O), dip(C-H)	Benzen, Alkol
1284						1286	1290	1282	v(C-O), dip(O-H)	Fenol
1243	1239					1240			v(C-C), v(C-O), dip(C-H)	Benzen, Alkol
1191	1200	1185	1173	1186	1174	1198	1198	1197	v(C-C), dip(O-H), dip(C-H)	Benzen, karboksili asit
1158						1160	1156	1157	v(C-C), v(C-O), dip(O-H)	Benzen, Fenol
1065	1099	1078		1078		1091	1105, 1066	1111	dip(O-H)	Fenol, karboksili asit
999		1020	1039	1020	1035	997	1024	1034	v(C-O)	Karboksili asit
		941	904			930	975	947	v(C-O)	Karboksili asit
872	865	869	860	867	864	881			d <sub>op</sub> (C-H)	Benzen
828					859	841	838		d <sub>op</sub> (C-H)	Benzen
794	790					807			d <sub>op</sub> (C-H)	Benzen
764	761	754	773	754	776	786	765	778	t(C-H)	Benzen, karboksili asit
	729	735	744	735	748	721			d <sub>op</sub> (C-H), v(C-O)	Benzen
700	698					702	704		t(C-H)	Benzen, karboksili asit
		646					662	648	d <sub>op</sub> (C-H)	Benzen
						637	620		d <sub>op</sub> (C-H)	Benzen
583						595			d <sub>op</sub> (C-H)	Benzen

\* v: gerilme titreşimi, dip: iç düzlemde deformasyon, dop: dış düzlemde deformasyon, t: dönme titreşimi

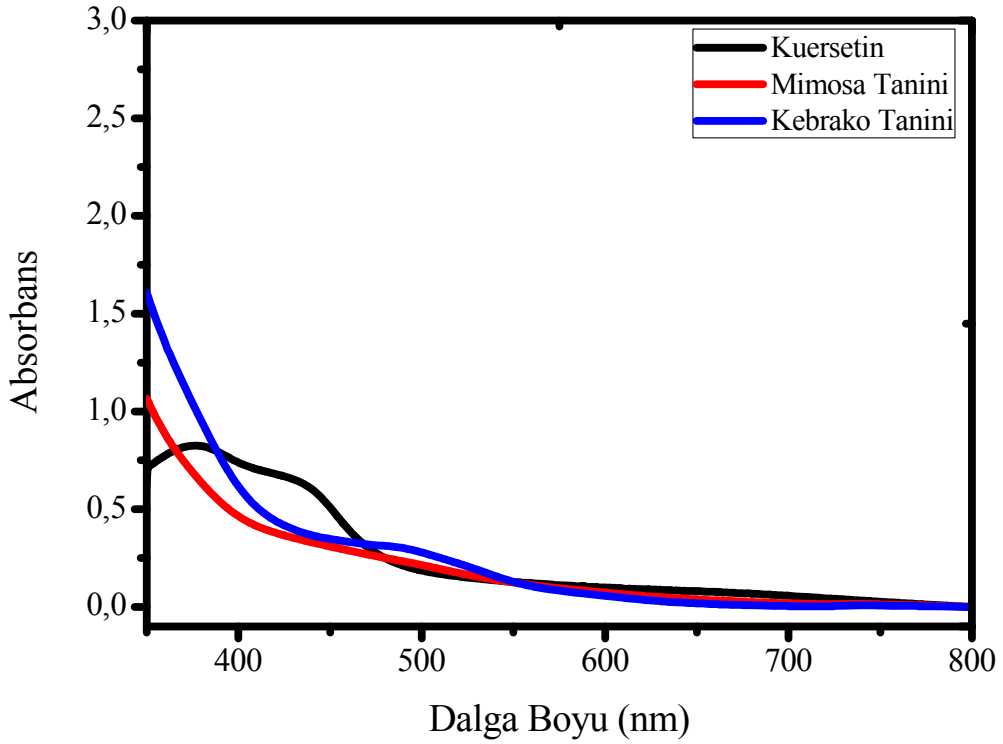
Ellagitanin örneklerinin UV-Vis absorbands spektrumları incelendiğinde sarıya çalan kahverengi çözelti oluşturması nedeniyle 350-400 nm bölgesinde bir absorbands verdiği görülmüştür. Kestane tanini doğal boyası koyu kahverengi renkli bir çözeltisi oluşturmakta, UV-Vis spektrumu ise 350-500 nm'de ve özellikle 350-420 nm arasında kuvvetli bir absorbands görülmektedir. Kondanse tanin gruplarının UV-Vis absorbands spektrumları incelendiğinde kuersetin boyanın sarı renkli çözelti verdiği için 350-400 nm arasında çok şiddetli bir band vermiştir. 380 nm bölgesindeki ani pik çıkışı ölçüm esnasında cihazdaki lambanın değişimi nedeniyle oluşmuştur. Bu lambda değişiminde yüksek pik şiddetlerinde bu şekilde sıçramalar olmaktadır. Mimosa tanin doğal boyar maddesi sarıya yakın kahverengi renkli bir çözeltisi oluşturmuş ve UV-Vis spektrumu incelendiğinde 350-580 nm arasında geniş bir band bulunmuştur. Kebrako tanin doğal boyar maddesi ise benzer şekilde sarıya yakın kahverengi renke sahip bir çözelti oluşturmuş ve 350-580 nm arasında bir band vermiştir. UV-Vis absorbands spektrumlarından görüldüğü üzere gallotanin yapılarının (valeks ve tannik asit) ellagitanin yapısı olan kestaneye göre bir miktar yüksek absorbands verdiği, ayrıca kondanse tanin yapıları olan mimosa ve kebrako taninlerin hidrolize tanin yapılarına göre daha düşük absorbands değerleri ne sahip olduğu görülmektedir.



Şekil 4.23. Gallotanin örneklerine ait UV-vis spektrumları



Şekil 4.24. Ellagitanin örneklerine ait UV-vis spektrumları



Şekil 4.25. Kondanse tanin örneklerine ait UV-vis spektrumları

### 4.3.3. Dönüşümlü voltametri (CV)

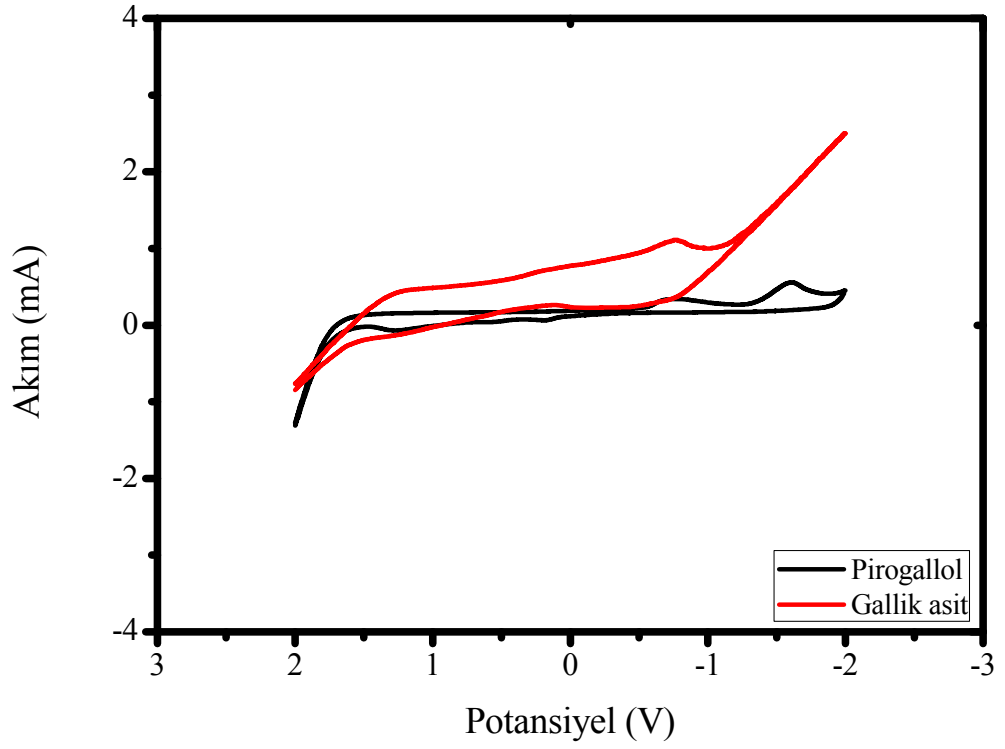
Hazırlanan tanin boyar maddelerinin dönüşümlü voltametri ölçümleri alınarak HOMO ve LUMO enerji düzeyleri belirlenmiştir. Gallotanin örneklerinin dönüşümlü voltametri analiz sonuçları Şekil 4.26. ve 4.27.'da verilmiştir. Boya duyarlı güneş pillerinde kullanılan boyanın HOMO ve LUMO enerji düzeyleri bu boyaların uygunluk ve/veya verimlilikleri konusunda ön bilgi vermektedir. Taninlerin dönüşümlü voltametri ölçümleri 0.1 M LiClO<sub>4</sub> içeren sulu çözeltilerinde gerçekleştirilmiştir. Dönüşümlü voltametri ölçümleri CHI 660C elektrokimyasal test istasyonu vasıtasıyla geleneksel üçlü elektrot sisteminde gerçekleştirilmiştir. Bu üçlü elektrot sisteminde; camı karbon çalışma elektrodu, platin tel karşı elektrot ve Ag/AgCl referans elektrot kullanılmıştır. Ölçümler 100 mV/s'de -3 ve +3V aralığında çalışılmıştır. HOMO ve LUMO enerji düzeylerinin hesaplanmasında 4.13-4.15 Eşitlikleri kullanılmıştır [31, 131–134].

$$E_{HOMO} = -e(E_{ox} + 4,40) eV \quad (4.13)$$

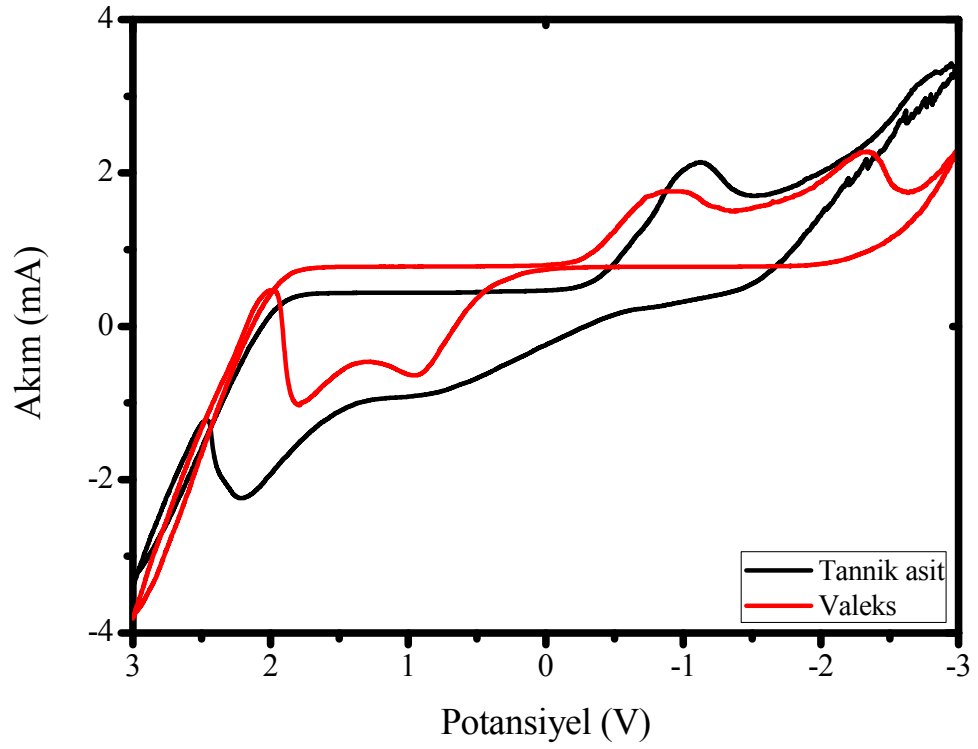
$$E_{LUMO} = -e(E_{red} + 4,40) eV \quad (4.14)$$

$$E_g = E_{HOMO} - E_{LUMO} \quad (4.15)$$

Burada E<sub>HOMO</sub>, HOMO orbitalinin enerji seviyesini, E<sub>LUMO</sub>, LUMO orbitalinin enerji seviyesini, E<sub>ox</sub>, yükseltgenme enerji seviyesini, E<sub>red</sub> indirgenme enerji seviyesini ve E<sub>g</sub> ise band gap enerjisini vermektedir. Dönüşümlü voltametri ölçümlerinde Ferrosen/Ferrosenyum redoks çifti harici standart olarak kullanılmıştır. Bunun için 5 mM'lık ferrosen çözeltisinin 0.1 M'lık LiClO<sub>4</sub>'lı çözeltisi kullanılmıştır. Daha önceki çalışmalarda elde edilen bilgilere göre ferrosen/ferrosenyum redoks çiftinin vakum düzeyindeki enerji seviyesi 4.8 eV olup, Ag/AgCl referans elektroduna karşı redoks potansiyeli 0.4 eV'dur. Bu bilgiler ışığında Eşitlik 4.13 ve Eşitlik 4.14'de verilen 4,40'lik değer denklemde bu ferrosen iyonunun ölçümünden gelen düzeltme ile belirlenmektedir [31, 135]. Dönüşümlü voltametri ölçümlerinde tüm tanin yapılarında iki adet yükseltgenme ve bir adet indirgenme piki görülmektedir. Yapılan tüm hesaplamalarda ilk yükseltgenme piki esas alınarak hesaplamalar gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.26. Gallotanin örneklerine ait dönüşümlü voltametri (CV) eğrileri

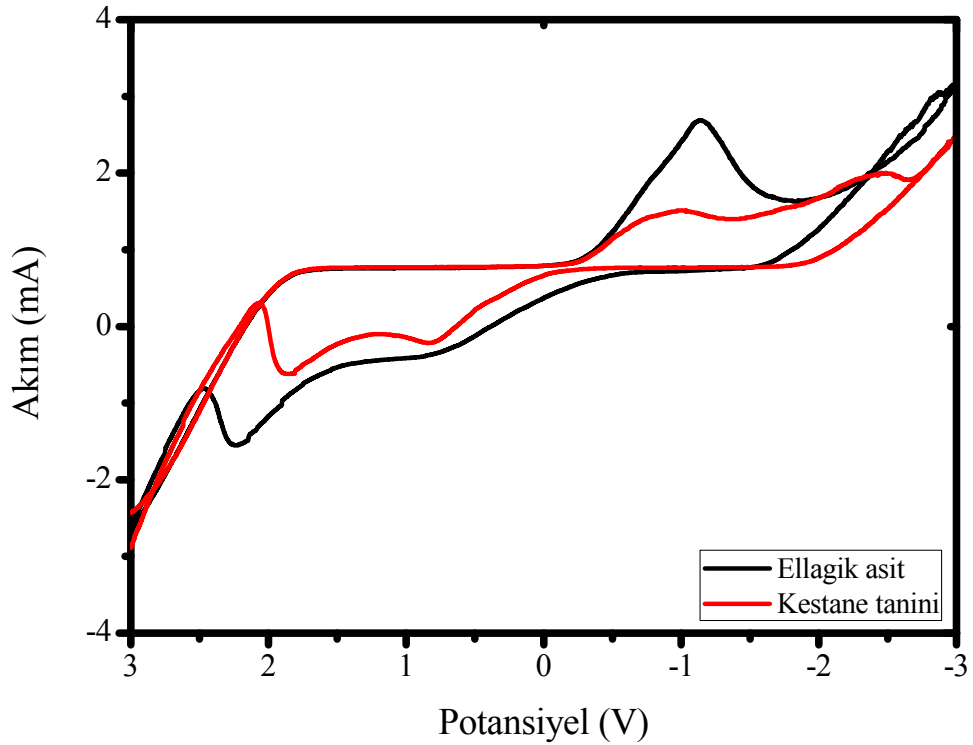


Şekil 4.27. Gallotanin örneklerine ait dönüşümlü voltametri (CV) eğrileri

Ayrıca ellagitanin örneklerinin CV eğrileri Şekil 4.28. ve kondanse tanin örneklerinin CV eğrileri Şekil 4.29.'da verilmiştir. Kondanse tanin örneklerinin CV ölçümlerinde gözlemlendiği üzere ilk yükseltgenme pikinin görülmediği gözlenmiştir. Bu nedenle mimosa ve kebrako tanin yapılarının elektrokimyasal band gap değerinin diğer tanin yapılarından farklı çıktığı görülmektedir. Bunun nedeni olarak yüksek molekül ağırlığına sahip hidrolize taninlerin yapıları itibari ile daha fazla ışığı absorplaması ve elektronu daha kolay uyarabilmesidir. Daha önce UV-Vis absorpsiyon ölçüm sonuçlarında incelendiği üzere hidrolize tanin yapıları kondanse tanin yapılarına göre daha geniş bir aralıkta ve daha yüksek oranda ışığı absorplamaktadırlar. Hazırlanan tanin yapılarının elektrokimyasal band gap değerlerine ilaveten optik band gap değerleri de aşağıdaki eşitlik yardımıyla hesaplanmışlardır.

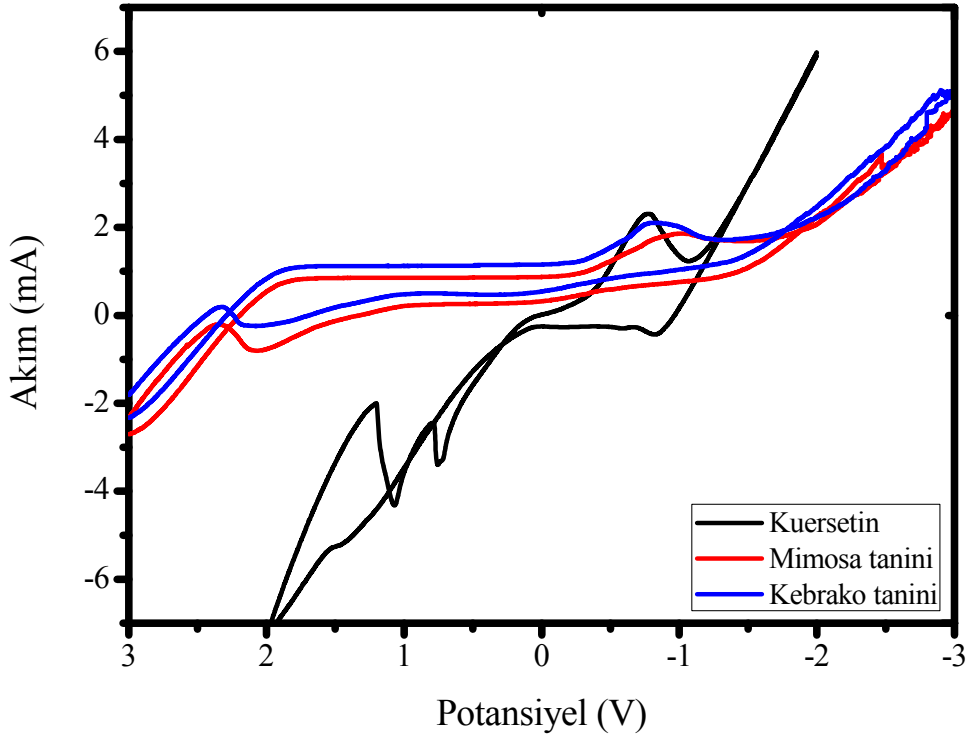
$$E_g = \frac{hc}{\lambda_{başlangıç}} = \frac{1240}{\lambda_{başlangıç}} \quad (4.16)$$

burada  $\lambda_{başlangıç}$  taninlerin UV-Vis absorpsiyon spektrumundaki başlangıç değeridir.



Şekil 4.28. Ellagitanin örneklerine ait dönüşümlü voltametri (CV) eğrileri





Şekil 4.29. Kondanse tanin örneklerine ait dönüşümlü voltametri (CV) eğrileri

Tanin yapıları için hesaplanan elektrokimyasal ve optik özellikler Tablo 4.5.'de verilmiştir. Hazırlanan tanin yapılarının HOMO enerji düzeyi hücre çalışmalarında kullanılan  $I/I_3$  redoks çifti elektrolitin enerji düzeyinin (-4.75 eV) altında olup, boyanın rejenerasyonunda ilave bir enerjiye ihtiyaç duyulmadan gerçekleşmesine olanak sağlamaktadır. Ayrıca bu tanin yapılarının LUMO enerji düzeyleri tez çalışmasında kullanılan ZnO ve TiO<sub>2</sub> yarıiletkenlerin iletkenlik band gap enerji düzeyinin üzerindedir. Bu nedenle güneş ışığı ile uyarılan elektron LUMO orbitaline geldiğinde ilave bir enerjiye ihtiyaç duymadan yarıiletkenlerin iletkenlik bandına kendiliğinden geçer [132, 135–137]. Tanin yapılarının indirgenme potansiyel ( $E_{red}$ ) molekül yapısında bulunan elektronun miktarı ile artmaktadır. Bu nedenle tez çalışmasında kullanılan tanin yapılarının yüksek oranda -OH iyonu içermesinden dolayı güçlü bir elektron toplayıcı görevi görür ve böylece bu -OH grupları indirgenir.

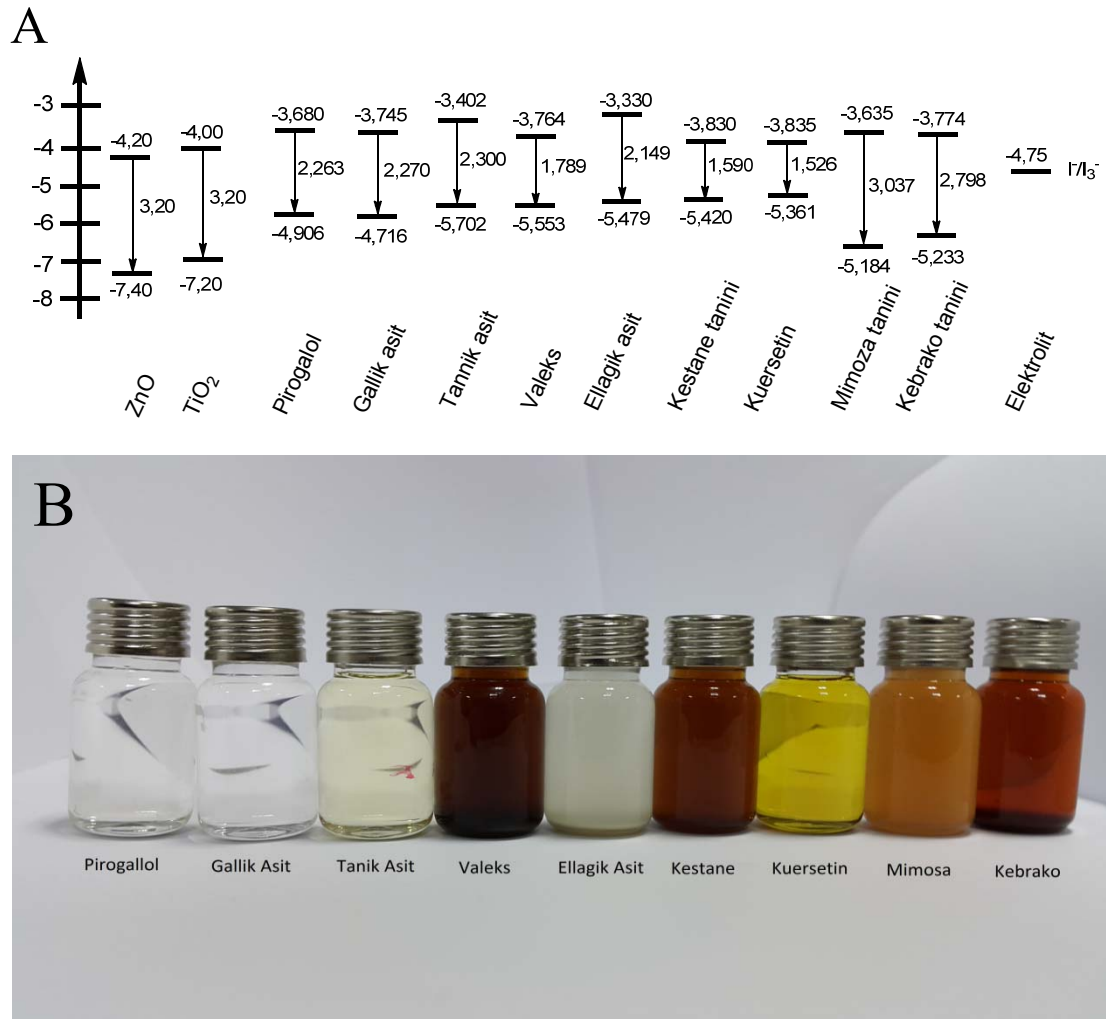
Düşük molekül ağırlığına sahip pirogallol ve gallik asit yapılarında da kondanse tanin yapılarında olduğu gibi tek yükseltgenme piki görülmüştür. Bu nedenle hesaplamalar bu yükseltgenme pikine göre yapılmıştır. Elektrokimyasal ve optik band gap değerleri karşılaştırıldığında hidrolize tanin yapılarında değerlerin birbirine benzer yapıda olduğu ve hatta kuersetin yapısında da benzerlik olduğu görülmektedir. Fakat özellikle mimoza ve kebrako tanin yapılarında elektrokimyasal ve optik band gap değerlerinde farklılıklar olduğu görülmektedir. Bunun en önemli nedeni tüm tanin yapılarının yükseltgenme reaksiyonları birbirinden farklı gerçekleşmektedir. Bu da CV eğrilerindeki bu farklılığı açık bir şekilde açıklamaktadır. Şekil 2.9.'da da görüleceği üzere gallotanin, ellagitanin ve kondanse taninler yapılarında birbirinden farklı gruplar içermektedir. Bu nedenle bu farklı yapıdaki polifenolik grupların yükseltgenme reaksiyonları da birbirinden farklıdır.

Gallotaninlerin (valeks, tannik asit) yükseltgenme reaksiyonu pirogallol grupları üzerinden gerçekleşmektedir. Benzer şekilde ellagitanin yapısı olan kestanenin yükseltgenme reaksiyonu heksahidroksidifenil grupları üzerinden gerçekleşmektedir. Bu hidrolize tanin yapılarının yükseltgenmeleri iki basamakta gerçekleşmektedir. İlk basamakta fenoksil radikal katyonunun oluşması gerçekleşir ve bu reaksiyonun oluşumunda proton uzaklaşarak radikal katyon oluşur. İkinci basamakta ise ikincil elektronların ayrılması ile kinon katyonlarına dönüşürler. Sonuç olarak sonradan oluşan bu deprotonlanmış kinon katyonu proton çifti elektron transferini tamamlayarak tanin yapısının kinona yükseltgenmesini tamamlar [138, 139]. Kondanse tanin yapılarının yükseltgenme reaksiyonu ise kateşin yapısı üzerinden gerçekleşmektedir. Kateşin yapısının yükseltgenmesi pirogallol ve heksahidroksidifenil yapılarına benzerdir. Kateşin gruplarında kinon yapısının oluşmasında B halkasındaki hidroksil grupları üzerinden gerçekleşmektedir [92, 96]. Hidrolize ve kondanse tanin yapılarının yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonları tersinir işlemlerdir. Bu reaksiyonun tersinir olarak gerçekleşmesi nedeniyle tanin yapıları boya duyarlı güneş pillerinde kullanıma uygundur.

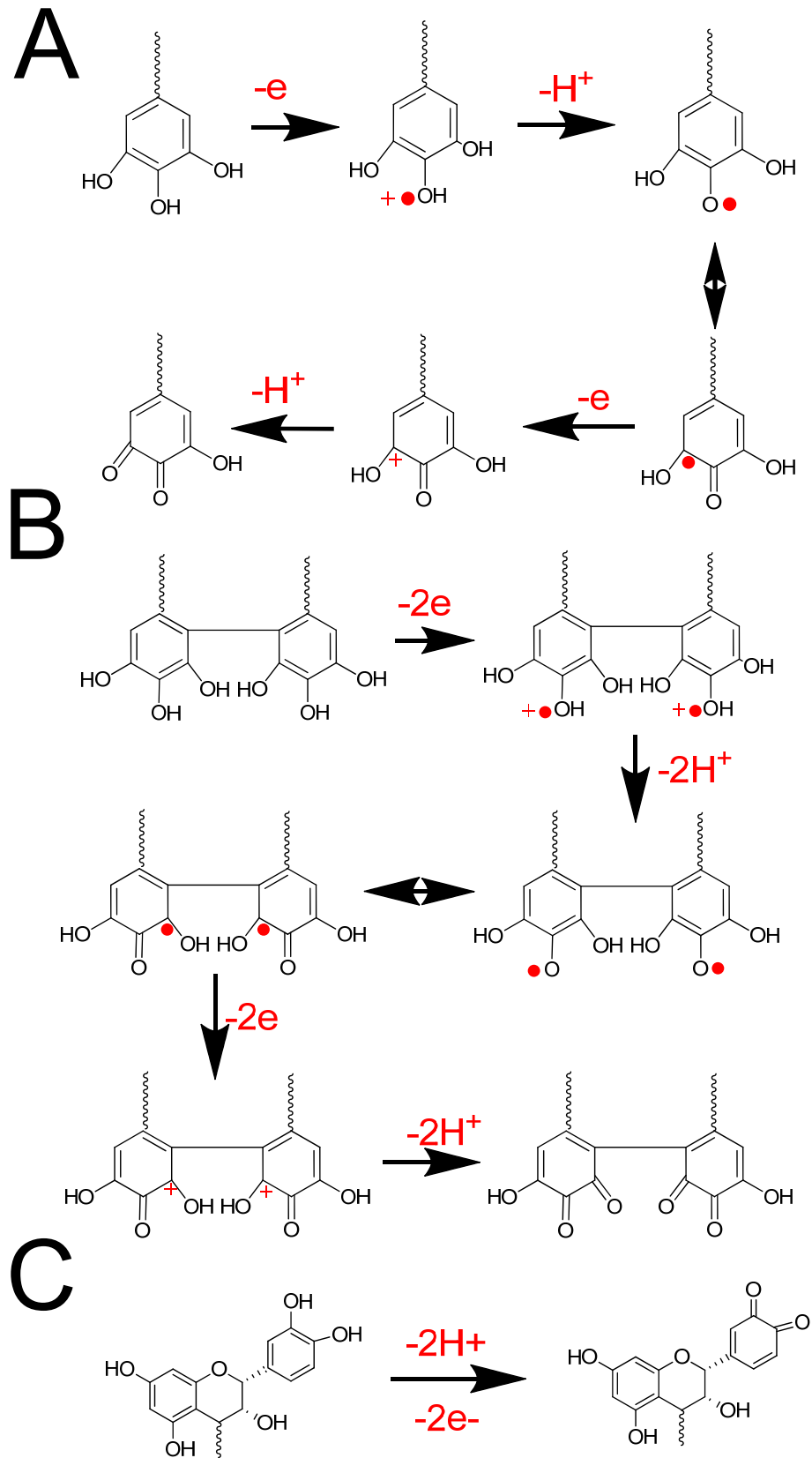
Tablo 4.5. Taninlerin dönüşümlü voltametri ölçümleri ve UV-Vis spektroskopi ölçümleri ile hesaplanan elektrokimyasal ve optik değerleri

Boya	$E_{pa1}$ (Ag/AgCl)	$E_{pa2}$ (Ag/AgCl)	$E_{pc}$ (Ag/AgCl)	$E_{ox}$ (V)	$E_{red}$ (V)	$E_{HOMO}$ (eV)	$E_{LUMO}$ (eV)	$E_g^{EC}$ (eV)	$\lambda_{başlangıç}$ (nm)	$E_g^{OPT}$ (eV)
Pirogallol	-	1,346	-0,917	1,543	-0,720	-5,943	-3,680	2,263	516	2,403
Gallik asit	-	1,418	-0,852	1,615	-0,655	-6,015	-3,745	2,270	713	1,739
Tannik Asit	1,105	1,817	-1,195	1,302	-0,998	-5,702	-3,402	2,300	487	2,546
Valeks	0,956	2,265	-0,833	1,153	-0,636	-5,553	-3,764	1,789	774	1,602
Ellagik asit	0,882	2,346	-1,267	1,079	-1,070	-5,479	-3,330	2,149	558	2,222
Kestane tanini	0,823	1,854	-0,767	1,020	-0,570	-5,420	-3,830	1,590	727	1,705
Kuersetin	0,763	1,061	-0,762	0,961	-0,561	-5,361	-3,835	1,526	703	1,763
Mimosa tanini	-	2,075	-0,962	2,272	-0,765	-6,672	-3,635	3,037	758	1,635
Kebrako tanini	-	1,975	-0,823	2,172	-0,626	-6,572	-3,774	2,798	677	1,832

Dönüşümlü voltametri eğrileri, hesaplanan elektrokimyasal HOMO ve LUMO enerji düzeyleri ve elektrokimyasal band gap değerleri ile bu enerji düzeylerinin yarıiletkenler ve elektrolitin enerji düzeyleri arasındaki ilişkinin daha net anlaşılabilmesi için hazırlanan şema Şekil 4.30. A'da verilmiştir. Ayrıca hazırlanan tanin boyar madde çözeltilerinin renkliliklerinin belirlenmesi için fotoğrafları Şekil 4.30. B'de verilmiştir. Özellikle hidrolize tanin yapıları (tannik asit, valeks ve kestane) koyu renkli olup, bunun düşük molekül ağırlıklı polifenoller (pirogallol, gallik asit) renksiz ve/veya hafif renklidir. Yine aynı şekilde kondanse taninler koyu renkli olup düşük molekül ağırlıklı polifenolü olan kuersetin sarı renklidir. Gallotanin yapılarının yükseltgenme reaksiyonu Şekil 4.31. A'da, ellagitanin yapılarının yükseltgenme reaksiyonları Şekil 4.31. B'de ve kondanse tanin yapılarının yükseltgenme reaksiyonları Şekil 4.31. C'de verilmiştir.



Şekil 4.30. A) Tanin yapılarının HOMO ve LUMO enerji değerleri ile elektrokimyasal band gap değerleri, B) hazırlanan tanin çözeltilerinin fotoğrafları

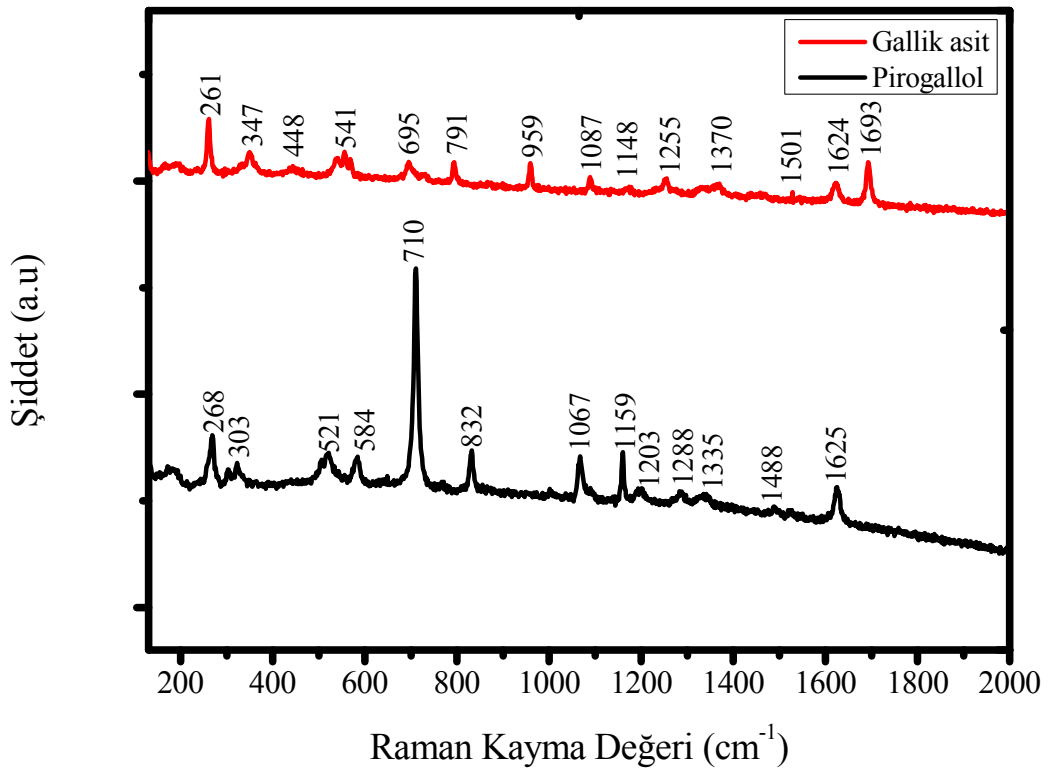


Şekil 4.31. Tanin yapılarının oksidasyon mekanizmaları; (A) gallotanin, (B) ellagitanin, (C) kondanse tanin

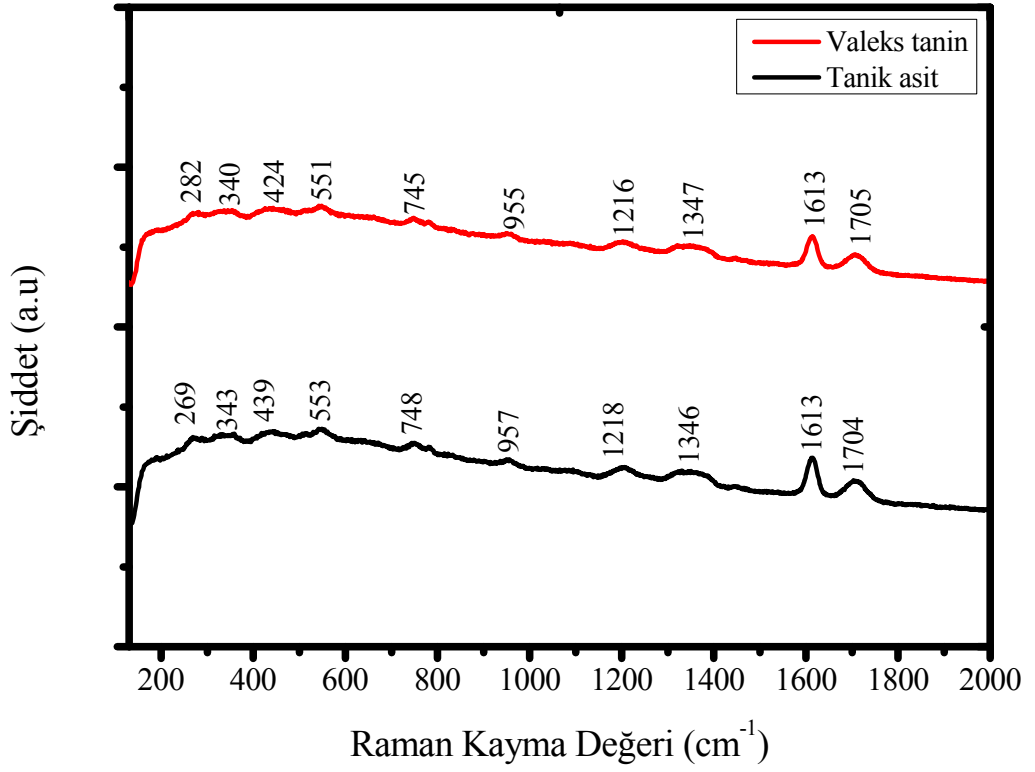
Hidrolize ve kondanse tanin yapılarının yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonları tersinir işlemlerdir. Bu reaksiyonun tersinir olarak gerçekleşmesi nedeniyle tanin yapıları boya duyarlı güneş pillerinde kullanıma uygundur.

#### 4.3.4. Raman spektroskopisi

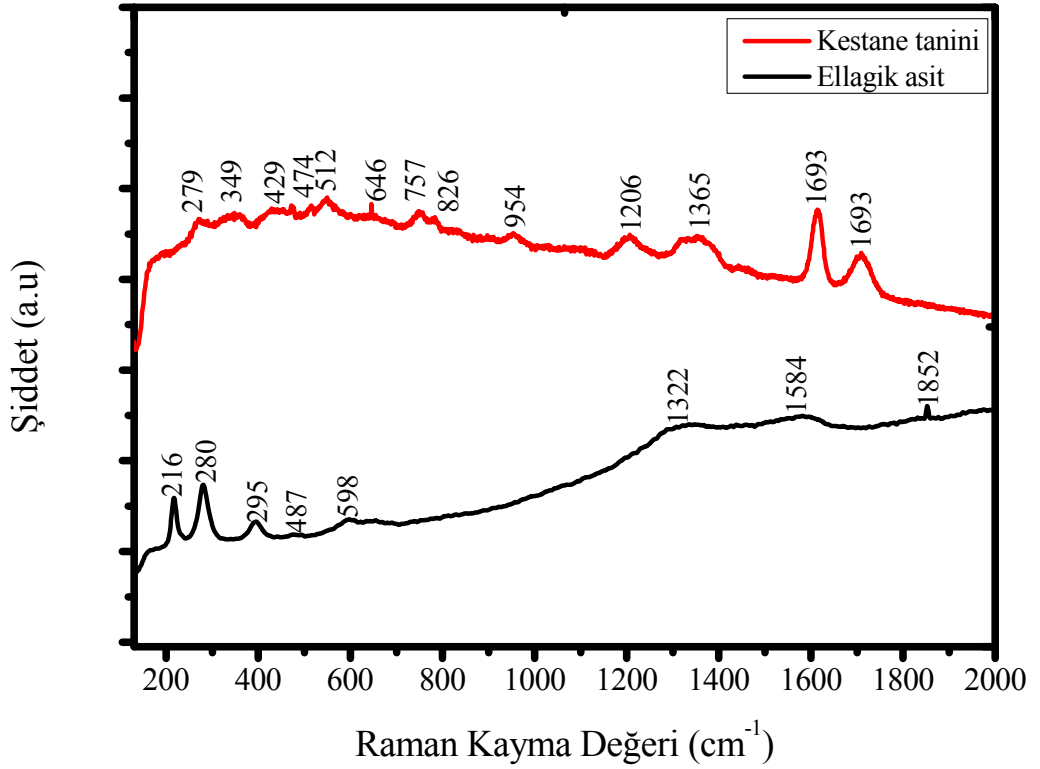
Gallotanin ve ellagitanin örneklerinin Raman spektrumları Şekil 4.32., 4.33. ve 4.34.'de verilmiştir. Raman spektroskopisi ile boyaların fonksiyonel gruplarının karakterizasyonu gerçekleştirilebilmektedir. FTIR spektroskopisine benzer olarak Raman spektroskopisinde görülen pikler molekül yapılarında meydana gelen gerilme ve dönme titreşimleri ile deformasyonların olmasından kaynaklanmaktadır. FTIR ve Raman spektroskopisi sonuçları birbirini tamamlayıcı niteliktedirler. FTIR yapısında tam olarak aydınlatılmayan yapılar Raman spektroskopisi ile aydınlatılabilmektedir. Bu tez çalışmasında Raman spektroskopisi ölçümlerinin kullanılmasının sebebi yapının FTIR ile aydınlatılmayan kısımlarının aydınlatılmasıdır. Raman ölçüm sonuçları incelendiğinde analizler  $4000\text{ cm}^{-1}$ 'e kadar gerçekleştirilmiş olup, pikler genellikle  $100\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$  aralığında görülmektedir.



Şekil 4.32. Gallotanin (pirogallol, gallik asit) örneklerine ait Raman spektrumları

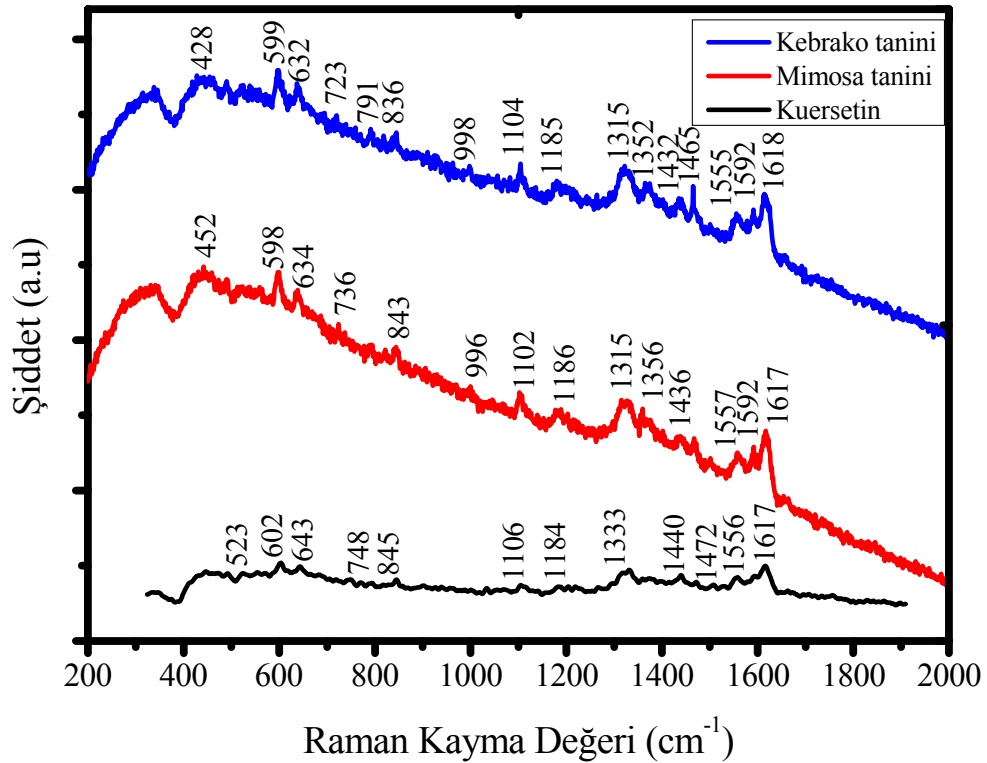


Şekil 4.33. Gallotanin (tannik asit, valeks) örneklerine ait Raman spektrumları



Şekil 4.34. Ellagitanin örneklerine ait Raman spektrumları

Genel olarak 1510-1000  $\text{cm}^{-1}$  aralığındaki pikler C-C-H, C-O-H, C-C-O ve C-C-C'nin halka üzerindeki gerilmesine aittir [140]. Kondanse tanin örneklerinin Raman analiz sonuçları Şekil 4.35.'de verilmiştir. Tüm örneklerin Raman pikleri ve karşılık geldiği yapılar Tablo 4.6.'da verilmiştir. FTIR ölçüm sonuçları kısmında bahsedildiği üzere düşük molekül ağırlığına sahip pirogallol, gallik asit, ellagik asit ve kuersetin örneklerinin genel olarak farklı bölgelerde pikleri olduğu ve karakteristik tanin yapısındaki piklere uyum sağlamadan hemen hemen her bölgede genel olarak piklerinin olduğu görülmektedir. Bu nedenlerle bu tez çalışmasında özellikle yüksek molekül ağırlıklı tanin yapılarının Raman karakterizasyonu üzerinde durulmuştur. Raman analiz sonuçları incelendiğinde 1690-1710  $\text{cm}^{-1}$ , 950-960  $\text{cm}^{-1}$ , 520-550  $\text{cm}^{-1}$  arasındaki ve 400  $\text{cm}^{-1}$  altında bulunan pikler hidrolize tanin örnekleri için karakteristik pikler olup, buna karşı 1590-1510  $\text{cm}^{-1}$ , 1550-1560  $\text{cm}^{-1}$ , 1430-1440  $\text{cm}^{-1}$  ve 990-1100  $\text{cm}^{-1}$  arasındaki pikler kondanse tanin örnekleri için karakteristiktir [141, 142]. Hidrolize ve kondanse tanin örneklerinin farklı yapıları nedeniyle Raman spektrumlarında bu farklı bölgelerdeki pikler görülmektedir. FTIR ölçüm sonuçlarında görülen özelliklere benzer olarak her bir tanin yapısının farklı karakteristik piklerinin varlığı görülmektedir.



Şekil 4.35. Kondanse tanin örneklerine ait Raman spektrumları



Tablo 4.6. Taninlerin Raman spektrumları ile elde edilen pikler ve bu piklerin karşılık geldiği yapılar

Pirogallol (cm <sup>-1</sup> )	Gallik asit (cm <sup>-1</sup> )	Tanik Asit (cm <sup>-1</sup> )	Valeks (cm <sup>-1</sup> )	Ellagik asit	Kestane tanini (cm <sup>-1</sup> )	Kuersetin (cm <sup>-1</sup> )	Mimoza tanini (cm <sup>-1</sup> )	Kebrako tanini (cm <sup>-1</sup> )	Band yapıları	Yapı
-	1693	1704	1705	-	1693	-	-	-	v(C=C), v(C=O), dip(C-H)	Benzen
1625	1624	1613	1613	-	1613	1617	1617	1618	v(C-C), v(C=O), v(C-O)	Benzen
-	-	-	-	1584	-	-	1592	1592	v(C-C), v(C-O), v(C=O)	Benzen, Alkol
-	-	-	-	-	-	1556	1557	1555	v(C-C), v(C-O)	Benzen, Alkol
1488	1501	-	-	-	-	1472	-	1462	v(C-C-H)	Benzen, Alkol
-	-	-	-	-	-	1440	1436	1432	v(C-C), v(C-O)	Benzen, Fenol
1355	1370	1346	1347	1322	1365	1333	1356	1352	v(C-C), v(C-O), dip(C-O)	Benzen, Alkol
1288	1255	-	-	-	-	-	1315	1315	v(C-O), dip(O-H)	Fenol
1203	1148	1218	1216	-	1206	1184	1186	1185	v(C-C), v(C-O), dip(C-H)	Benzen, Alkol
1159- 1067	1087	-	-	-	-	1106	1102	1104	dip(C-H)	Benzen, karboksilik asit
-	-	-	-	-	-	-	996	998	t(C-H)	Benzen, Fenol
-	959	957	955	-	954	-	-	-	t(C-H)	Fenol, karboksilik asit
832	-	-	-	-	826	845	843	836	dip(C-H)	Karboksilik asit
-	791	-	-	-	-	-	-	791	t(C-H)	Karboksilik asit
710	695	748	745	-	757	748	736	723	t(C-O)	Benzen
-	-	-	-	-	646	643	634	632	t(C-O), t(C-H)	Benzen
584	-	-	-	598	-	602	598	599	t(C-O), t(C-H)	Benzen
521	541	553	551	-	512	523	-	-	t(C-O), t(C-H)	Benzen, karboksilik asit
-	-	-	-	487	474	-	452	-	t(C-O), t(C-H)	Benzen
-	448	439	424	-	429	-	-	428	t(C-O), t(C-H)	Benzen, karboksilik asit
330	347	343	340	-	349	-	-	-	dop(C-H)	Benzen
-	-	-	-	295	279	-	-	-	dop(C-H)	Benzen
268	261	269	282	280	-	-	-	-	t(C-O), t(C-H)	Benzen
-	-	-	-	216	-	-	-	-	t(C-O), t(C-H)	Benzen

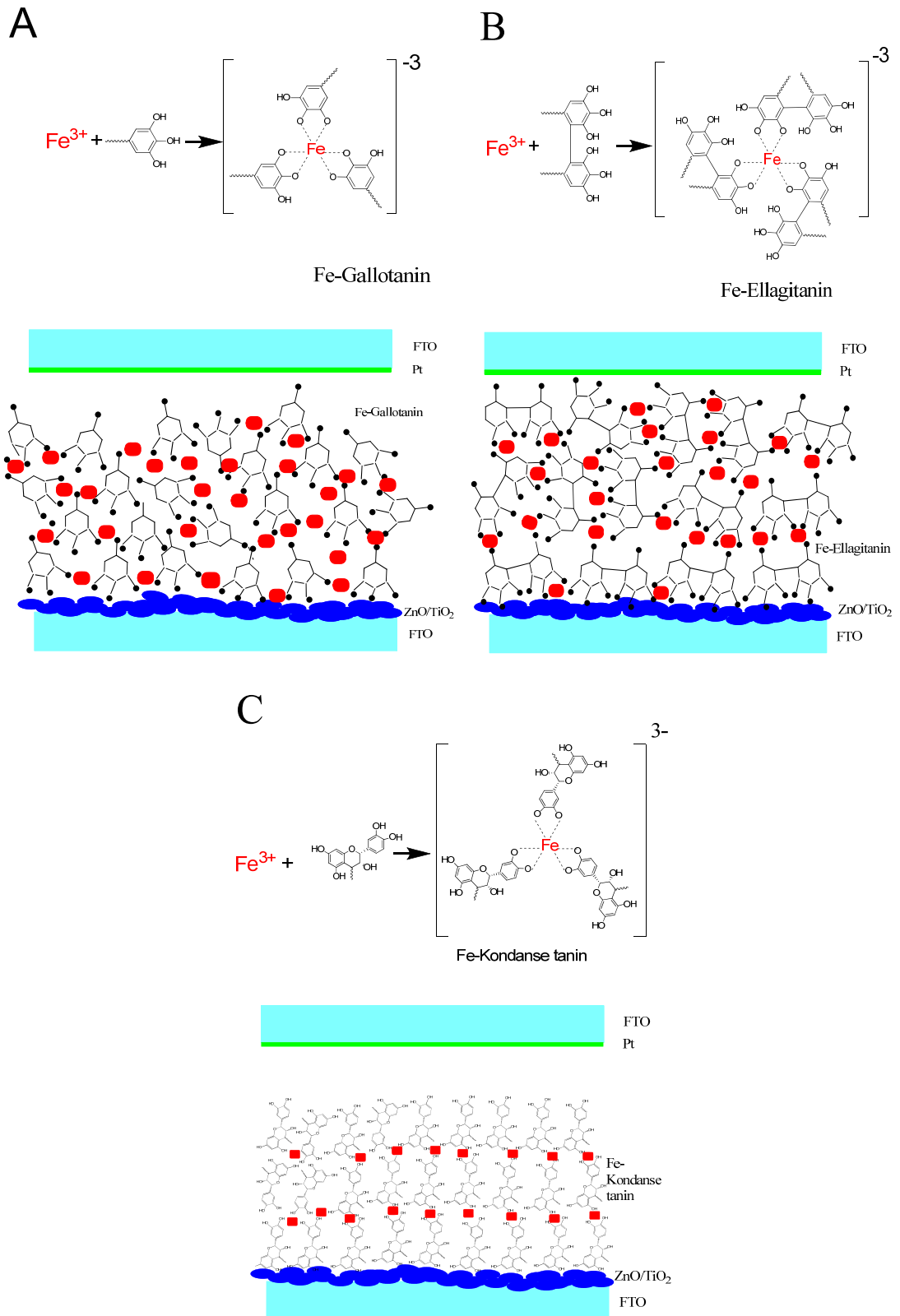
\* v: gerilme titreşimi, dip: iç düzlemde deformasyon, dop: dış düzlemde deformasyon, t: dönme titreşimi

Hidrolize tanin örneklerinde en şiddetli pikin C=O ve C=C gerilme titreşimi nedeniyle gerçekleşen 1720-1660  $\text{cm}^{-1}$  ve 1620-1600  $\text{cm}^{-1}$  bölgelerindeki piklerdir. Kondanse tanin örneklerinde ise bu en güçlü piklerin olduğu bölge triplet şekilde görülmektedir. Bunlar 1610-1630  $\text{cm}^{-1}$ , 1580-1590  $\text{cm}^{-1}$  ve 1550-1560  $\text{cm}^{-1}$  aralıklarındaki piklerdir [127, 141, 142]. Diğer bandlar ve karşılık geldiği yapılar Tablo 4.6.'da detaylı bir şekilde verilmiştir. Hidrolize tanin ve kondanse tanin yapılarının Raman spektrumlarındaki en büyük farklılık 1710-1690  $\text{cm}^{-1}$  arasındaki piklerdir. Kondanse tanin yapılarında bu bölgede pikler görülmez. Bunun nedeni kondanse tanin yapılarının flavan-3-ol yapısı üzerinden oligomerleşmesidir [99]. Ayrıca yukarıda bahsedilen hidrolize tanin ve kondanse tanin yapılarındaki bu farklılıklar bu oligomerleşmelerdeki farklılıklardan kaynaklanmaktadır. Daha önce detaylı bir şekilde açıklandığı gibi hidrolize taninler glikoz etrafında pirogallol ve/veya heksa hidroksi difenil gruplarının oligomerleşmesi ile gerçekleşirken kondanse taninler de kateşin'in flavan-3-ol yapısı üzerinden oligomerleşmesi gerçekleşmektedir.

#### 4.4. Doğal Boya-Demir (III) Komplekslerinin Karakterizasyonları

##### 4.4.1. Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi (FTIR)

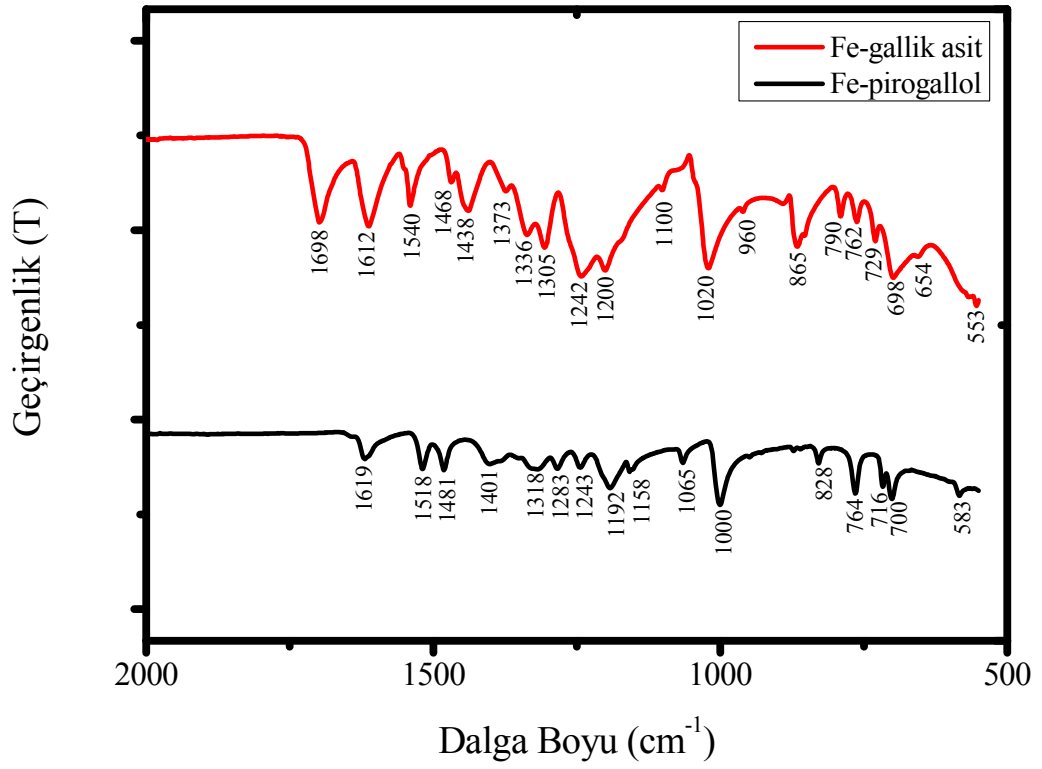
Doğal boyaların FTIR analiz sonuçlarına benzer şekilde Fe-tanin komplekslerinin analiz sonucunda da benzer piklerin varlığı görülmektedir. Pik dalga boylarında küçük sapmalar gözlenmekle beraber bazı piklerde kaybolmalar da söz konusu olmaktadır. Bunun nedeni taninlerin demir iyonu ile kompleksleşmesi ile bazı grupların demir iyonları ile sarılmasıdır. Taninlerin demir ile kompleksleşmesine ait sonuçlar Şekil 4.36.'de verilmiştir. Gallotanin yapılarında kompleksleşme pirogallol gruplarında gerçekleşir. Valeks ve tannik asitin yapısında bulunan bu pirogallol gruplarından üç tanesi  $\text{Fe}^{3+}$  iyonları ile kompleks oluşturur (Şekil 4.36. A). Benzer şekilde ellagitannin yapılarında kompleksleşme heksahidroksi difenil grubu üzerinden gerçekleşir ve üç adet heksahidroksi difenil grubu  $\text{Fe}^{3+}$  iyonları ile kompleks oluşturur. Hidrolize tanin yapıları ile demir iyonları güçlü oktahedral kompleksler oluşturur [143, 144]. Benzer şekilde kondanse tanin yapılarının  $\text{Fe}^{3+}$



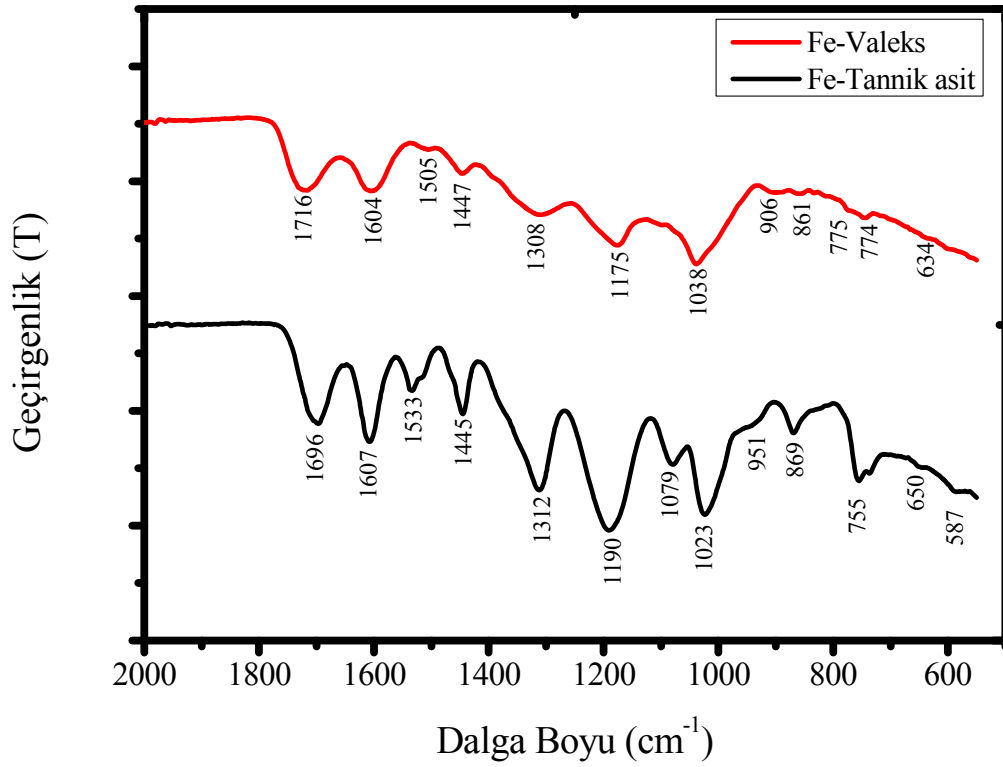
Şekil 4.36. Tanin yapılarının  $Fe^{3+}$  iyonu ile olası kompleksleşmesi; (A) gallotaninler, (B) ellagitaninler ve (C) kondanse taninler

iyonları ile kompleksleşmesi kateşin grupları ile olmaktadır. Ayrıca hidrolize taninlerde bulunan üçüncü –OH grubu kompleksleşmeye sterik engel nedeniyle katılmaz [92, 98]. Kondanse tanin yapılarındaki kompleksleşme de kateşinin B halkasındaki –OH grupları üzerinden gerçekleşmektedir. Kondanse tanin yapılarında A ve C halkasındaki –OH grupları birbirlerinden biraz uzakta oldukları için kompleksleşme B halkasında gerçekleşmektedir. Güneş pili çalışmalarında bu kompleksleşme oranı ve olası yapının hücrelerin verimlerine etkisi detaylı bir şekilde incelenmiştir. Fakat kuersetin yapısında bulunan hidroksil grupları kondanse tanin yapısında olduğundan birbirine daha yakın olduğu için kuersetinin demir iyonları ile kompleksleşmesinde A ve C halkalarında da gerçekleşmektedir. Raman analiz sonuçlarında kuersetin için hangi halka üzerinden daha yüksek oranda kompleksleşmenin gerçekleştiği detaylıca tartışılmıştır. Ayrıca gene kuersetinin yüksek oranda –OH içermesi ve bu grupların birbirine olan yakınlığı hücre verimlerini de oldukça etkilediği görülmüştür.

Fe-gallotanin örneklerinin FTIR analiz sonuçları Şekil 4.37. ve Şekil 4.38.'de verilmiştir. Önceki bölümlerde gallotanin örneklerinin FTIR spektrumu ile demir komplekslerinin sonuçları karşılaştırıldığında piklerde kaymaların olduğu gözlenmiştir. Pirogallol ve gallik asitin demir komplekslerinde bu boyların kompleks oluşmadan varolan piklerde herhangi bir kaybolmanın olmadığı fakat piklerde kaymaların gerçekleştiği görülmektedir. Özellikle Fe-gallik asit örneğinde pikler daha yüksek dalga boylu bölgeye doğru artış göstermiştir. Bu –OH iyonları ile  $Fe^{3+}$  iyonları arasındaki etkileşimler nedeniyle piklerde titreşimlerin artması ve piklerin kaymasına neden olmuştur. Fe-tannik asit kompleksinin FTIR analiz sonuçlarının tannik asitin FTIR spektrumu ile karşılaştırıldığında özellikle fenolik –OH titreşiminden kaynaklanan 1309 ve 1185  $cm^{-1}$ 'deki piklerin 1312 ve 1190  $cm^{-1}$ 'e doğru kaydığı görülmüştür. Bu değişiklik tannik asit ile  $Fe^{3+}$ 'ün kompleksleşmesinden kaynaklanmaktadır. Diğer pikler de incelendiğinde genel olarak piklerin daha yüksek dalga boylu bölgesine doğru artış gösterdiği görülmektedir. Fe-valeks komplekslerinin sonuçları incelendiğinde ise piklerin genel olarak daha yüksek dalga boylu bölgelere doğru kaydığı gözlenmiştir.



Şekil 4.37. Fe-gallotanin (Fe-pirogallol, Fe-gallik asit) örneklerine ait FTIR spektrumları

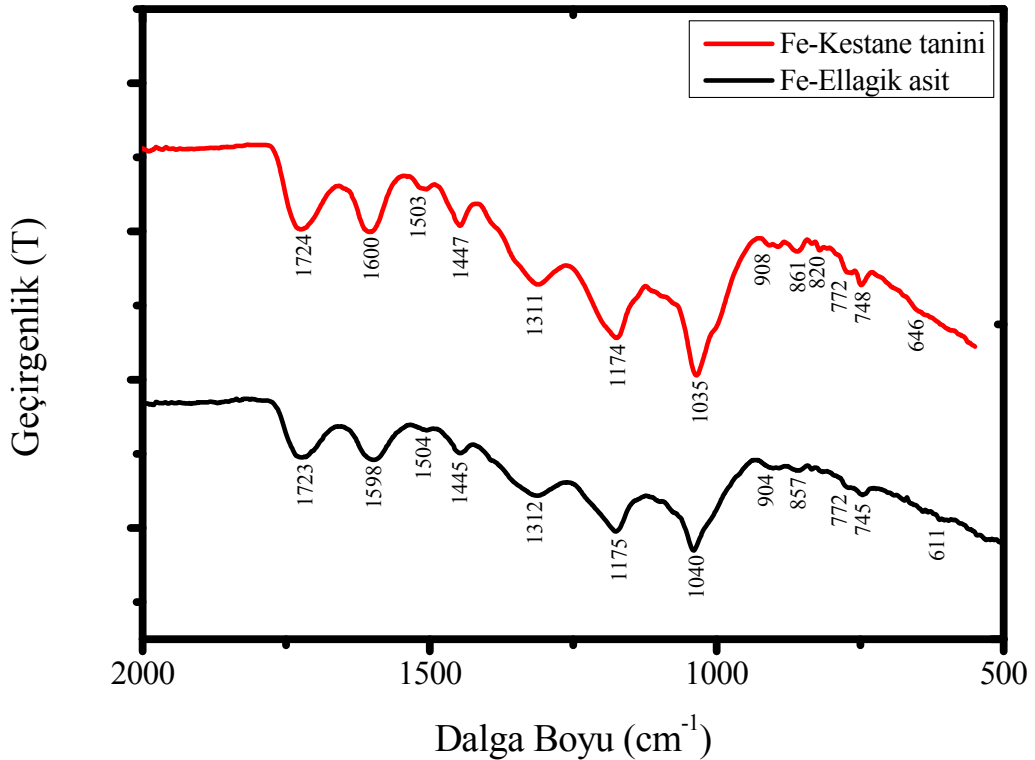


Şekil 4.38. Fe-gallotanin (Fe-tannik asit, Fe-valeks) örneklerine ait FTIR spektrumları

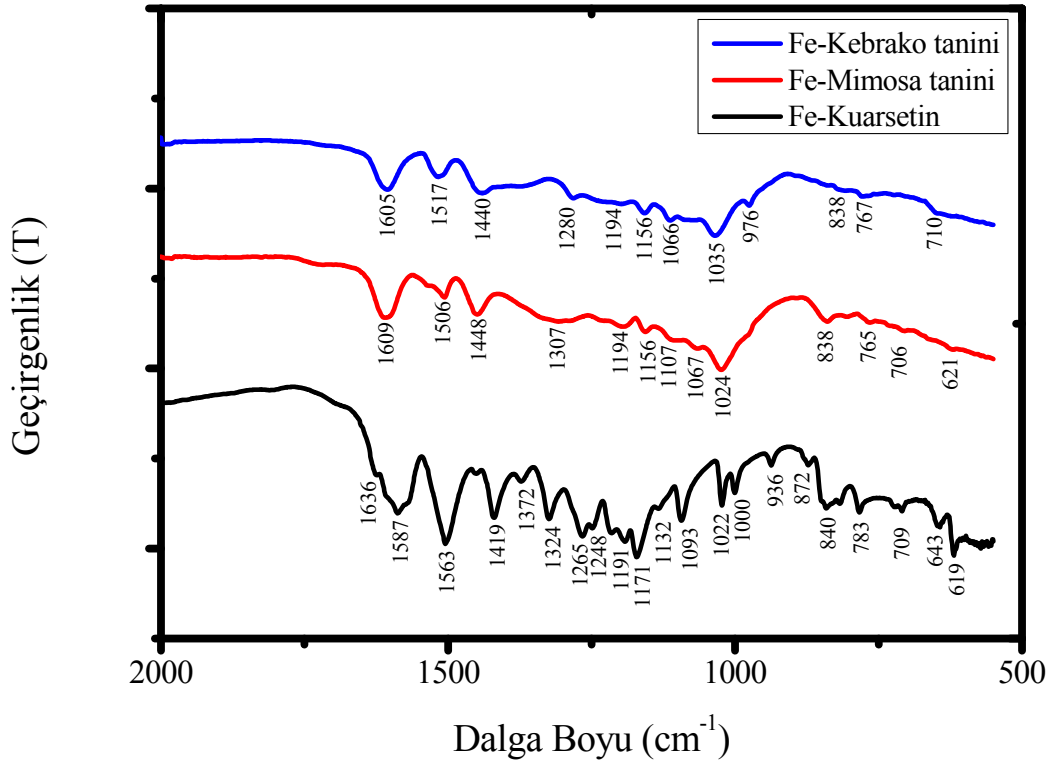
Fe-ellagitanin örneklerinin FTIR spktrumları Şekil 4.39.'da verilmiştir. Gallotanın örneklerinde olduğu gibi ellagitanin örneklerinin  $Fe^{3+}$  iyonları ile komplekslerinin FTIR spektrumları benzerdir.

Ellagitannin örneklerinin FTIR spektrum sonuçları ile Fe-ellagitanin örneklerinin sonuçları karşılaştırıldığında piklerin genel olarak daha yüksek dalga boylu bölgeye kaydığı gözlenmiştir. Fe-kondanse tanin örneklerinin FTIR spektrumları Şekil 4.40.'da verilmiştir.

Daha önce kondanse tanin örneklerinde piklerin karşılık geldiği bölgeler detaylı bir şekilde incelenmiştir. Fe-kondanse tanin spektrumlarında bu piklerin nasıl değiştiğinin belirlenmesi için analizler yapılmıştır. Tüm Fe-tanin komplekslerinin pikleri ve karşılık geldiği yapılar Tablo 4.7.'de verilmiştir. Tüm Fe-tanin komplekslerin FTIR spektrumlarında görülen piklerin tanin yapılarında görülen pikler ile uyumlu olduğu ve piklerde kompleks oluşumundan kaynaklanan hafif kaymaların olduğu gözlenmiştir.



Şekil 4.39. Fe-ellagitanin örneklerine ait FTIR spektrumları



Şekil 4.40. Fe-kondanse tanin örneklerine ait FTIR spektrumları

#### 4.4.2. Ultraviyole görünür bölge spektroskopisi (UV-vis)

Pirogallol ve gallik asitin UV-Vis absorptans spektrumlarında görüldüğü üzere demir komplekslerinin oluşması ile bu boyaların kompleks oluşturulmadan elde edilen spektrumlarına göre absorptans değerlerinde bir miktar artış gerçekleşmiş ancak demir ile komplekslerinin oluşturulması halinde bile absorptansları çok düşük seviyede kalmıştır. Bunun nedeni, pirogallol ve gallik asitin çok küçük moleküller yapıya sahip olmalarıdır. Güneş pili çalışmalarının sonuçlarında detaylı bir şekilde açıklanacağı üzere bu boyaların verimleri üzerine absorptanslarının oldukça önemli ve direkt ilişkisi bulunmaktadır. Tannik asit ve vales boyaların demir komplekslerinin UV-Vis absorptans spektrumları değerlendirildiğinde ise oldukça geniş bir bölgede (neredeyse tüm UV-Vis bölgede) absorptansının olduğu ve bu boyaların kompleks oluşturulmadan önce çekilen spektrumlarına göre daha yüksek oranda ışığı absorptladıkları görülmüştür. UV-Vis absorptans spektrumlarında görülen bu geniş pik  $Fe^{3+}$  ve gallotaninlerin yük aktarım bandından kaynaklanmaktadır [144].

Tablo 4.7. Fe-tanin komplekslerinin FTIR spektrumları ile elde edilen pikler ve bu piklerin karşılık geldiği yapılar

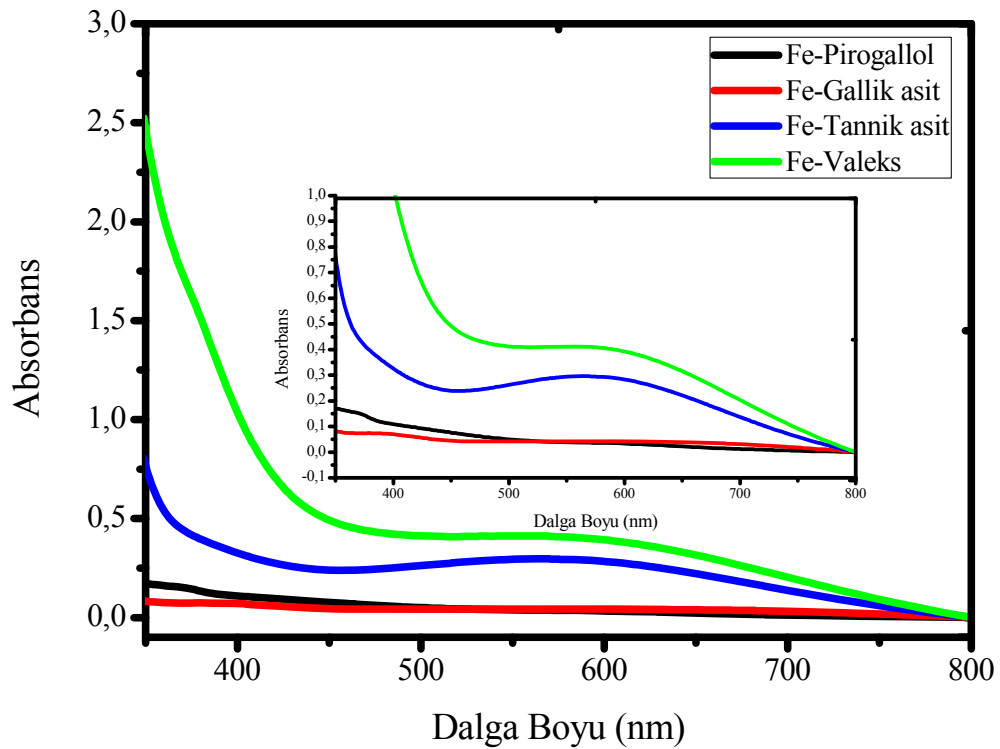
Pirogallol (cm <sup>-1</sup> )	Gallik asit (cm <sup>-1</sup> )	Tanik asit (cm <sup>-1</sup> )	Valeks (cm <sup>-1</sup> )	Elagik asit (cm <sup>-1</sup> )	Kestane tanini (cm <sup>-1</sup> )	Kuersetin (cm <sup>-1</sup> )	Mimoza tanini (cm <sup>-1</sup> )	Kebrako tanini (cm <sup>-1</sup> )	Band yapıları	Yapı
	1698	1696	1716	1723	1724	1636			v(C=O), v(C-C)	Benzen, karboksili asit
1619	1612	1607	1604	1598	1600	1587	1609	1605	v(C-C), d <sub>ip</sub> (C-H)	Benzen
	1540	1535				1563			v(C-C), d <sub>ip</sub> (C-H)	Benzen
1518			1505	1504	1503		1506	1517	v(C-C), v(C-O), d <sub>ip</sub> (C-H)	Benzen, Alkol
1481	1468	1445	1447	1445	1447		1448	1440	v(C-C), v(C-O), d <sub>ip</sub> (C-H)	Benzen, Alkol
1401	1438-1373					1419			v(C-C), v(C-O), d <sub>ip</sub> (C-H)	Benzen, Alkol
	1336					1372			v(C-C), d <sub>ip</sub> (C-H), d <sub>ip</sub> (O-H)	Benzen, Fenol
1318	1305	1312	1308	1312	1311	1324	1307		v(C-C), v(C-O), d <sub>ip</sub> (C-H)	Benzen, Alkol
1283						1265		1280	v(C-O), d <sub>ip</sub> (O-H)	Fenol
1243	1242					1248			v(C-C), v(C-O), d <sub>ip</sub> (C-H)	Benzen, Alkol
1192	1200	1190	1175	1175	1174	1191	1194	1194	v(C-C), d <sub>ip</sub> (O-H), d <sub>ip</sub> (C-H)	Benzen, karboksili asit
1158						1171	1156	1156	v(C-C), v(C-O), d <sub>ip</sub> (O-H)	Benzen, Fenol
1065	1100	1079				1093	1107, 1067	1066	d <sub>ip</sub> (O-H)	Fenol, karboksili asit
1000	1020	1023	1038	1040	1035	1022- 1000	1024	1035	v(C-O)	Karboksili asit
	960	951	906	904	908	936		976	v(C-O)	Karboksili asit
	865	869	861	857	861	872			d <sub>op</sub> (C-H)	Benzen
828					820	840	838	838	d <sub>op</sub> (C-H)	Benzen
	790								d <sub>op</sub> (C-H)	Benzen
764	762	755	775-774	772	772	783	765	767	t(C-H)	Benzen, karboksili asit
716	729			745	748				d <sub>op</sub> (C-H), v(C-O)	Benzen
700	698					709	706	710	t(C-H)	Benzen, karboksili asit
	654	650			646	643			d <sub>op</sub> (C-H)	Benzen
			634	611		616	621		d <sub>op</sub> (C-H)	Benzen
583	553	587							d <sub>op</sub> (C-H)	Benzen

\*v: gerilme titreşimi, d<sub>ip</sub>: iç düzlemde deformasyon, d<sub>op</sub>: dış düzlemde deformasyon, t: dönme titreşimi.



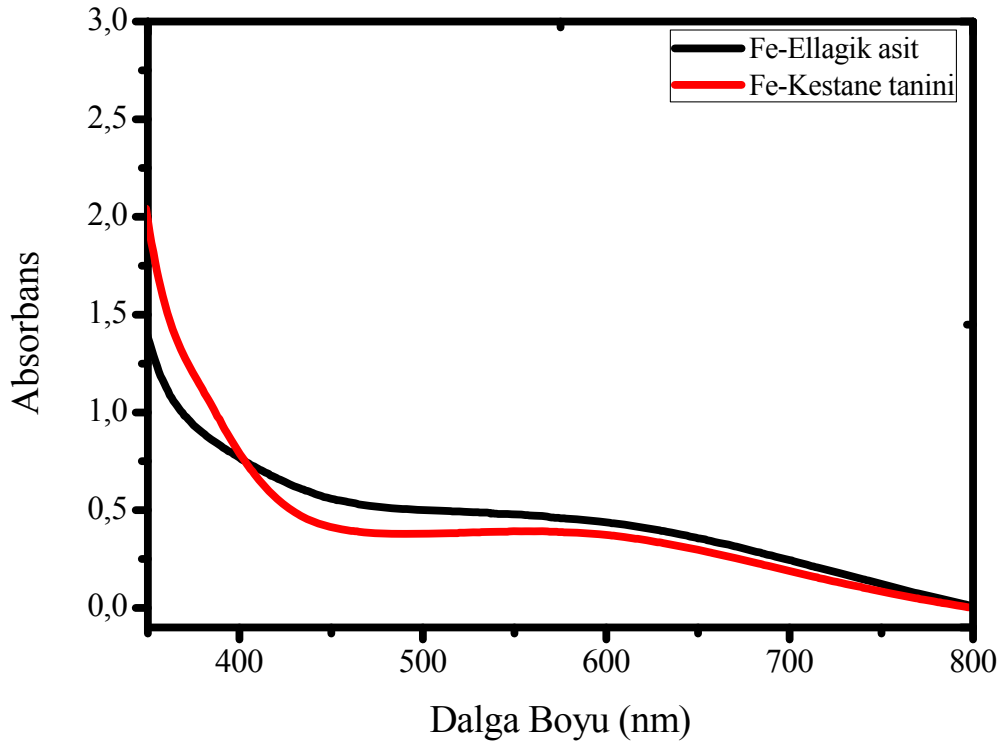
Fe-gallotanin örneklerinin UV-Vis absorbands spektrumları Şekil 4.41.'de verilmiştir. Ayrıca Fe-ellagitanin örneklerinin UV-Vis absorbands spektrumları ise Şekil 4.42.'de verilmiştir. Fe-gallotanin örneklerinin UV-Vis spektrumlarına benzer şekilde Fe-ellagitanin örneklerinde de neredeyse tüm UV-Vis bölgede absorbands verdikleri gözlenmiştir. Yine benzer şekilde bu geniş band yapısına sahip absorbands  $Fe^{3+}$  ve ellagitanin'in yük aktarım bantlarından kaynaklanmaktadır.

Fe-kondanse tannin örneklerinin UV-Vis absorbands spektrumları Şekil 4.43.'de verilmiştir. Fe-kuersetin örneğinin UV-Vis absorbands spektrumundan görüldüğü üzere 350-430 nm arasında oldukça yüksek bir absorbands vermektedir. Bunun nedeni,  $Fe^{3+}$  ile kuersetin kompleksinin yük aktarım bandıdır. Yine ayrıca kuersetin'in kompleks oluşturmadan elde edilen UV-Vis spektrumuna göre Fe-Kuersetin'in spektrumunda maksimum absorbands yapan pikin daha yüksek dalga boyuna doğru kaydığı gözlenmiştir.

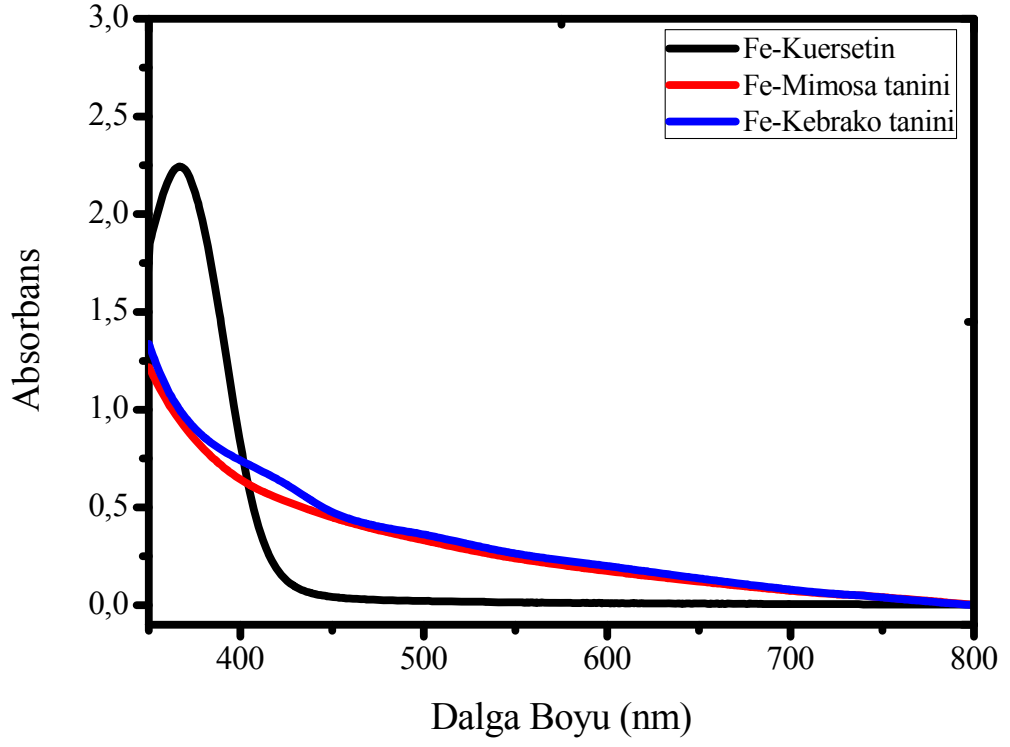


Şekil 4.41. Fe-gallotanin örneklerine ait UV-vis spektrumları

Mimosa ve kebrako taninlerin  $Fe^{3+}$  ile komplekslerinin UV-Vis spektrumları kompleksleşmeden önce alınan UV-Vis spektrumları ile karşılaştırıldığında çok az bir farkın olduğu ve demir ile komplekslerin beklenildiği gibi daha yüksek absorptans verdiği gözlenmiştir. Bu nedenlerle elde edilen hem demir tanin kompleks boyaların hemde tanin boyaların UV-Vis absorptans spektrumları ile elde edilen veriler güneş pili uygulamalarındaki verimler hakkında ön bilgi vermektedir. Fe-tanin çözeltilerinin fotoğrafı Şekil 4.44.'de verilmiştir. Fe-tanin komplekslerinin çözelti renkleri incelendiğinde, tanin çözeltilerinin fotoğraflarına nazaran daha koyu renkli çözeltilerin olduğu gözlenmiştir. Bu çözeltilerin renklerindeki bu koyulaşmanın oluşturulan komplekslerin UV-Vis absorptans spektrumlarını değiştirdiği ve daha geniş bölgede ve daha yüksek absorptans özellikli boyalar olduğunu göstermektedir. Ayrıca tanin yapılarının özellikle demir komplekslerinin milattan önceki yıllardan beri (M.Ö) mürekkep amaçlı kullanıldığı bilinmektedir [92, 96]. Özellikle M.Ö. dönemlerde bu yapıların koyu renkli olmaları ve doğal ortamlarda çokça bulunmaları ve kararlı yapıda olmaları bu komplekslerin mürekkep olarak kullanımını açıklamaktadır. Bu çalışmada insanoğlunun çok eski zamanlardan beri yoğun bir şekilde kullandığı tanin yapıları boyalar ve demir kompleksleri ile güneş pillerinin üretilmesi amaçlanarak bu yapıların güneş piline etkisi incelenmiştir.



Şekil 4.42. Fe-Ellagitanin örneklerine ait UV-vis ölçüm sonuçları



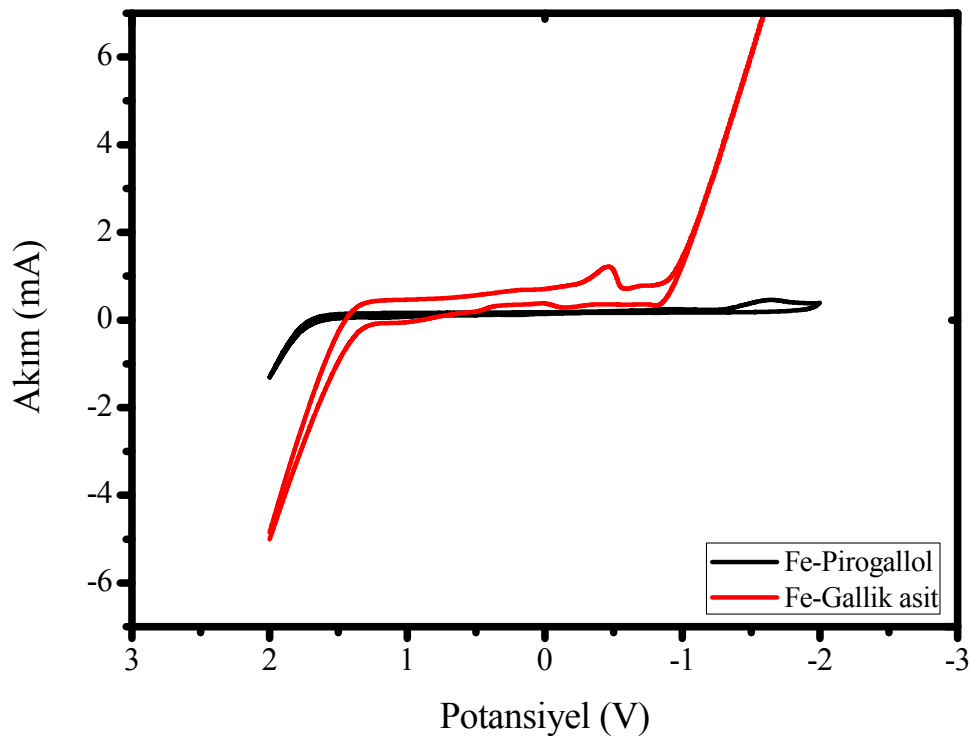
Şekil 4.43. Fe-Kondanse tanin örneklerine ait UV-vis ölçüm sonuçları



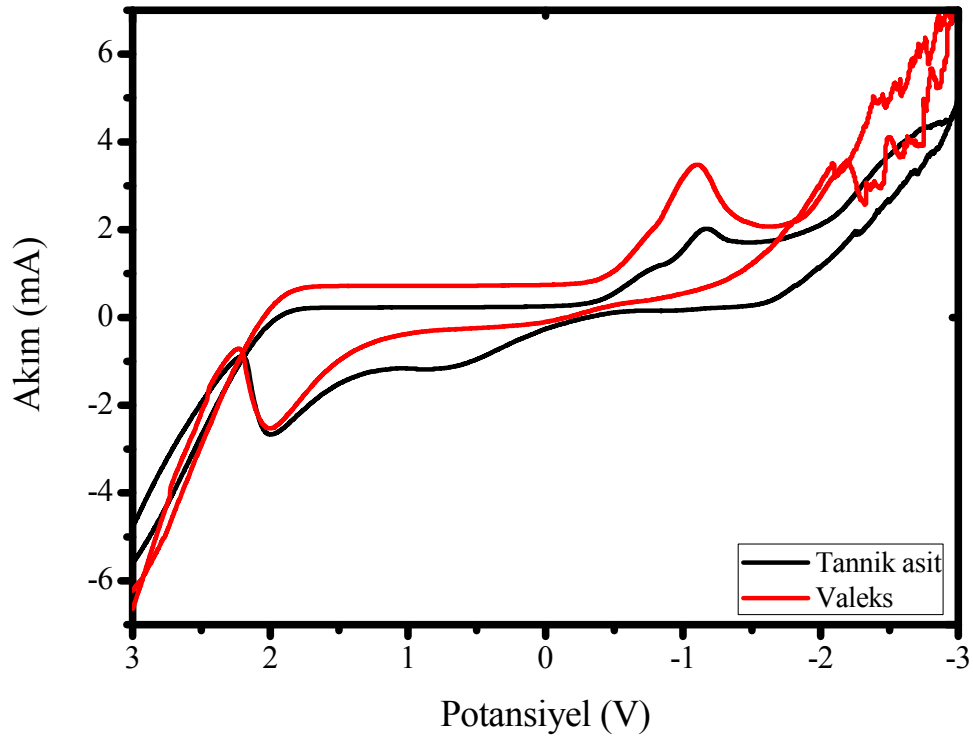
Şekil 4.44. Fe-tanin çözeltilerinin fotoğrafı

#### 4.4.3. Dönüşümlü voltametri (CV)

Daha önce doğal boyaların dönüşümlü voltametri ölçümlerinde detaylı bir şekilde anlatıldığı üzere demir tanin kompleks yapılarında elektrokimyasal parametreleri (HOMO, LUMO,  $E_g^{EC}$ , v.b.) belirlenmesinde benzer eşitlikler kullanılmıştır. Ayrıca yine aynı bölümde hidrolize tanin ve kondanse tanin yapıları için oksidasyon mekanizmaları verilmiş olup, Fe-tanin yapılarında da oksidasyon bu mekanizmalara birebir benzer şekilde gerçekleşmiştir (Şekil 4.30.). Fe-gallotanin örneklerinin CV ölçüm sonuçları Şekil 4.45. ve 4.46.'da verilmiştir. Fe-gallotanin örneklerinin CV eğrileri incelendiğinde kompleks oluşturulmadan önce elde edilen eğrilere benzer fakat yükseltgenme ve indirgenme potansiyellerinde kaymaların olduğu gözlenmiştir. En belirgin fark pirogallol ve gallik asit örneklerinin Fe komplekslerinde görülmektedir. Bu küçük moleküller demir iyonu ile kompleksleştiğinde yükseltgenme ve indirgenme potansiyelleri belirgin bir şekilde düşmektedir. Bunun nedeni demir kompleks oluşumu ile  $-OH$  iyonlarının daha kolay bir şekilde yükseltgenip indirgenmesidir. Tannik asit ve vales örneklerinde ise demir komplekslerinin kompleks oluşturulmadan önce alınan değerler ile birbirine benzerlik göstermektedir. Bunun nedeni ise bu yapıların yüksek molekül ağırlığına

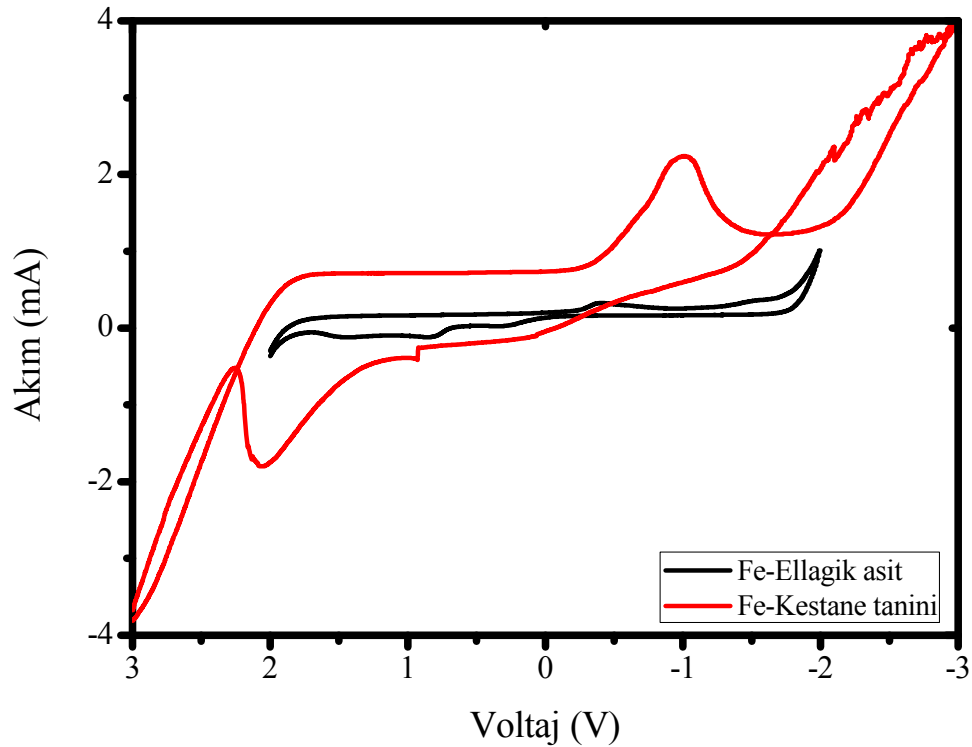


Şekil 4.45. Fe-gallotanin (pirogallol ve gallik asit) örneklerine ait dönüşümlü voltametri (CV) eğrileri



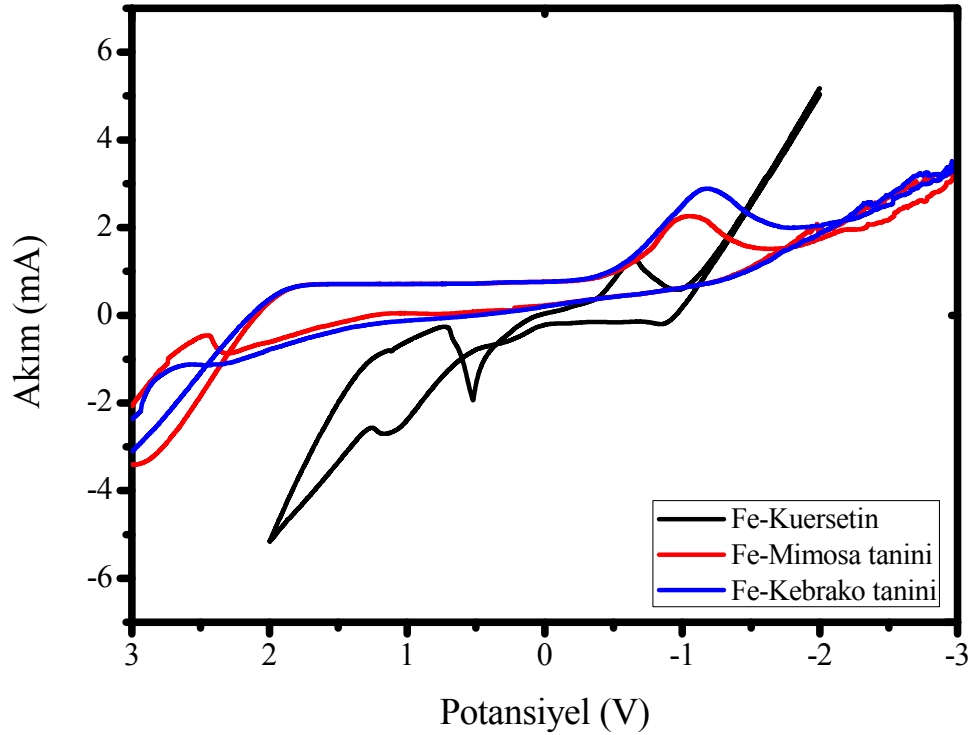
Şekil 4.46. Fe-gallotanin (tanik asit ve valeks) örneklerine ait dönüşümlü voltametri (CV) eğrileri

sahip olması nedeniyle  $-OH$  iyonları hem kendi yapılarından hem de diğer komşu  $-OH$  grupları ile kuvvetli bir bağ oluşturarak yükseltgenme ve indirgenme potansiyelleri kuvvetli bir şekilde etkilenmeden kararlı yapılar oluşturmasıdır. CV eğrileri ile oluşan komplekslerin kararlılıkları hakkında ön bilgi sahibi olunabilmektedir. Fe-ellagitanin örneklerinin CV eğrileri Şekil 4.47.'de verilmiştir. Gallotanin yapısına benzer özellik taşıyan ellagitaninlerde de benzer değişimler görülmektedir. Yine aynı şekilde küçük molekül yapısına sahip ellagik asit demir ile kompleksleştğinde daha düşük potansiyellerde yükseltgenme ve indirgenmeye uğrar. Ancak daha yüksek molekül ağırlığına sahip olan kestane tanini ise demir ile kompleks oluşturduğunda daha kararlı yapılar oluşturarak yükseltgenme ve indirgenme potansiyellerinde ani düşmeler oluşmaz. Hidrolize tanin örneklerinin demir komplekslerinde yükseltgenme ve indirgenme piklerinde bir miktar kaymalar olmaktadır. Bunun nedeni  $-OH$  grupları ile demirin kompleksleşmesi sonucu, yükseltgenme ve indirgenmenin daha yüksek veya daha düşük enerji ile gerçekleşmesidir. Genel olarak Fe-hidrolize tanin örneklerinde yükseltgenme ve indirgenme potansiyelleri düşmektedir. Bu da yapıların daha kararlı hale geçtiğini göstermektedir.

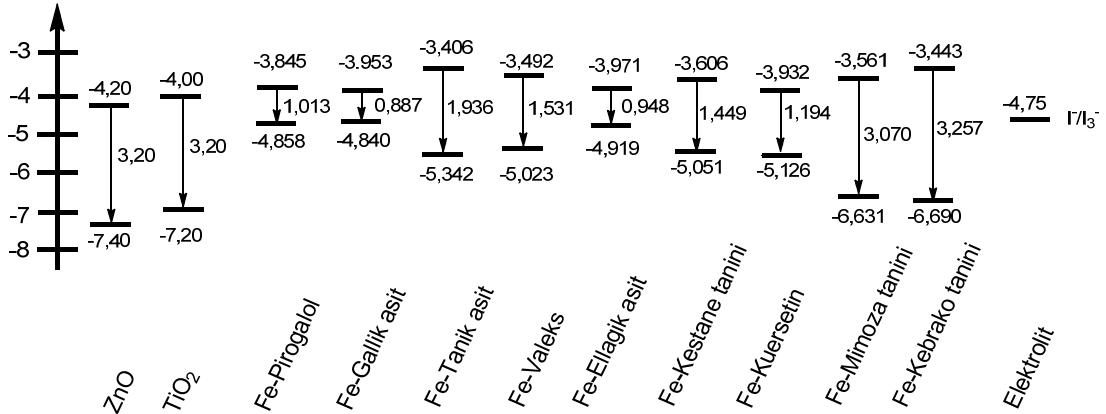


Şekil 4.47. Fe-ellagitanin örneklerine ait dönüşümlü voltametri (CV) eğrileri

Fe-kondanse tanin örneklerinin CV eğrileri Şekil 4.48.'de verilmiştir. Fe-hidrolize tanin örneklerinin eğrilerine benzer özelliklerdedirler. Ancak düşük molekül ağırlıklı hidrolize tanin örnekleri olan pirogallol, gallik asit ve ellagik asit'e göre kuersetin yapısında düşük molekül ağırlığına sahip olmasada yukarıda bahsedilen yükseltgenme ve indirgenme potansiyellerindeki ani düşmeler gerçekleşmemiştir. Bunun nedeni kuersetin yüksek miktarda  $-OH$  içerdiği için kompleksleri diğer düşük molekül ağırlıklı yapılara göre daha kararlı olmasıdır. Hatta güneş pili verimleri sonuçlarının tartışılmasında detaylı bir şekilde görüleceği üzere kuersetin yapısındaki bu yüksek orandaki  $-OH$  iyonları nedeniyle oldukça kararlı yapı oluşturduğu için ve yarıiletken yüzeyine kuvvetli tutunduğu için şaşırtıcı bir şekilde oldukça yüksek verim değerlerine sahiptir. Fe-tanin örneklerinin elektrokimyasal CV eğrilerinden belirlenen band gap değerlerinin karşılaştırılması Şekil 4.49.'da verilmiştir. Fe-tanin komplekslerinin elektrokimyasal band gap değerleri incelendiğinde Fe-pirogallol, Fe-gallik asit ve Fe-ellagik asitin düşük band gap değeri nedeniyle güneş ile uyarılan elektronların bir kısmı boşalan HOMO moleküler orbitaline geri döner ve böylece oluşturulan güneş pilinde verim kayıpları olur. Yine benzer şekilde Fe-mimosa ve Fe-kebrako örneklerinin elektrokimyasal band gap değerleri çok büyük oldukları için



Şekil 4.48. Fe-kondanse tanin örneklerine ait dönüşümlü voltametri (CV) eğrileri



Şekil 4.49. Tanin yapılarının HOMO ve LUMO enerji değerleri ve elektrokimyasal band gap değerleri

gönderilen güneş ışığı spektrumundaki görünür bölgedeki ışınlar HOMO orbitalindeki elektronu uyarmak için gerekli enerjiyi sağlayamazlar, bu nedenle de yeteri kadar elektron LUMO orbitaline geçemediği için verim kayıpları oluşmaktadır. Doğal tanin yapılarının elektrokimyasal ve optik değerleri Tablo 4.8.'de verilmiştir. Tüm CV eğrilerinin sonuçları değerlendirildiğinde hidrolize tanin yapılarında (tannik asit, valeks, kestane) ve kondanse tanin yapılarında kuersetinin elektron aktarımı ve geri dönen elektronun sınırlı olması nedeniyle yüksek verim değerlerine sahip güneş pilleri üretilebileceği değerlendirilmektedir.

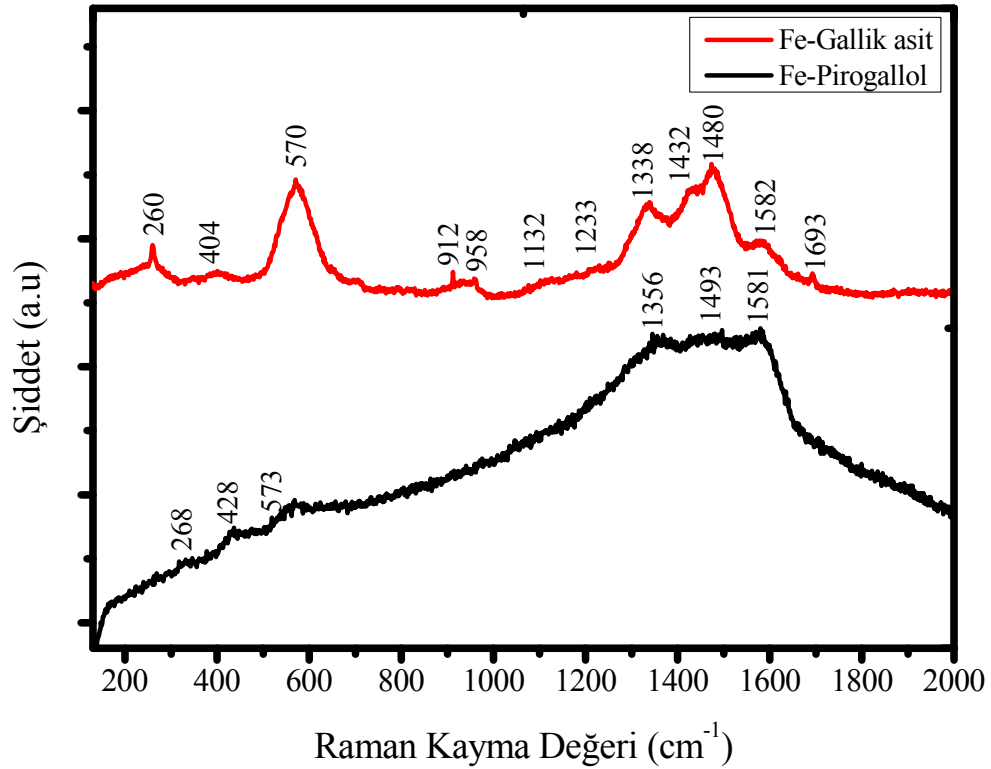
Tablo 4.8. Fe-tanin komplekslerinin dönuşümlü voltametri ölçümleri ve UV-Vis spektroskopisi ölçümleri ile hesaplanan elektrokimyasal ve optik değerleri

Boya	$E_{pa1}$ (Ag/AgCl)	$E_{pa2}$ (Ag/AgCl)	$E_{pc}$ (Ag/AgCl)	$E_{ox}$ (V)	$E_{red}$ (V)	$E_{HOMO}$ (eV)	$E_{LUMO}$ (eV)	$E_g^{EC}$ (eV)	$\lambda_{başlangıç}$ (nm)	$E_g^{OPT}$ (eV)
Fe-Pirogallol	0,261	1,283	-0,752	0,458	-0,555	-4,858	-3,845	1,013	747	1,659
Fe-Gallik asit	0,243	1,113	-0,664	0,440	-0,447	-4,840	-3,953	0,887	743	1,668
Fe-Tanik asit	0,745	2,012	-1,193	0,942	-0,996	-5,342	-3,406	1,936	782	1,585
Fe-Valeks	0,426	2,008	-1,109	0,623	-0,912	-5,023	-3,492	1,531	776	1,593
Fe-Ellagik asit	0,332	0,983	-0,626	0,519	-0,429	-4,919	-3,971	0,948	788	1,573
Fe-Kestane tanini	0,454	2,106	-1,003	0,651	-0,806	-5,051	-3,606	1,449	789	1,571
Fe-Kuersetin	0,529	1,10	-0,620	0,726	-0,432	-5,126	-3,932	1,194	799	1,55
Fe-Mimosa tanini	-	2,034	-1,038	2,231	-0,841	-6,631	-3,561	3,070	773	1,602
Fe-Kebrako tanini	-	2,093	-1,170	2,290	-0,973	-6,690	-3,433	3,257	782	1,583

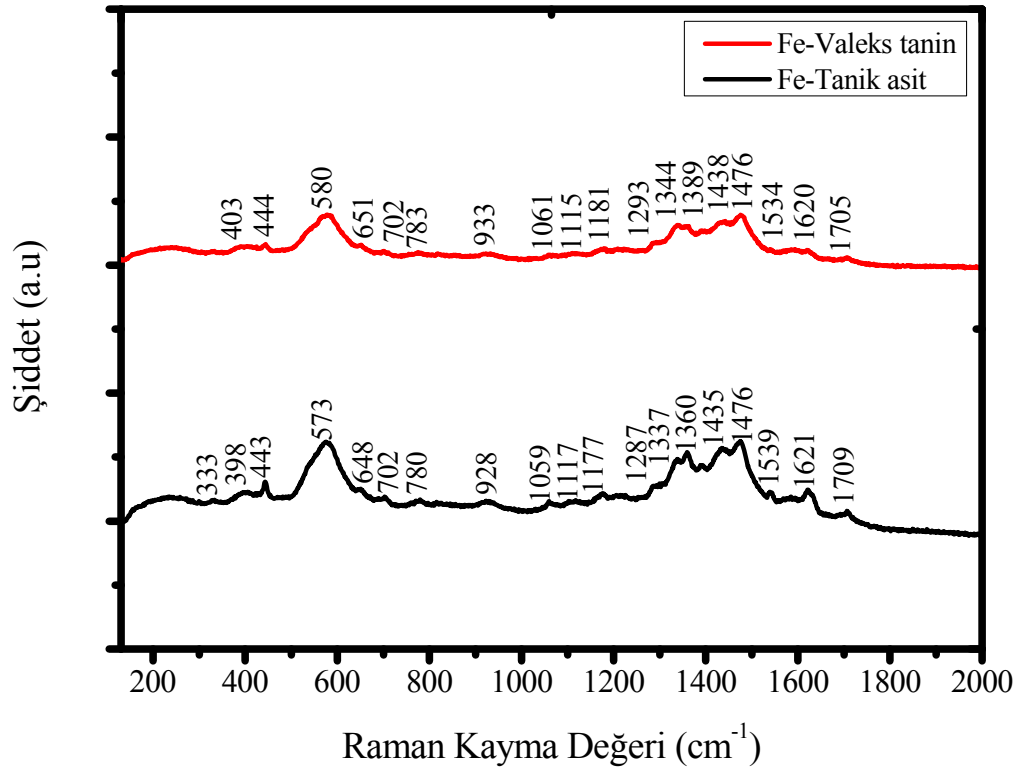


#### 4.4.4. Raman spektroskopisi

Daha önce tanin örneklerinin Raman analiz sonuçlarının değerlendirilmesinde detaylı bir şekilde açıklandığı üzere Fe-tanin komplekslerinin Raman spektroskopisi ölçümleri hem FTIR ölçümlerini tamamlayıcı olarak hem de kompleks oluşumu ile birlikte piklerin durumlarında oluşan değişikliklerin belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilmiştir. Özellikle Fe-tanin komplekslerinde taninlerin Raman analiz sonuçlarına göre piklerde genişlemeler ve bazı piklerin kaybolduğu görülmektedir. Bunun nedeni özellikle  $-OH$  grupları ile  $Fe^{3+}$  iyonları kompleks oluşturduğundan yapıdaki titreşim gerilmelerin değişmesidir. Fe-gallotanin örneklerinin Raman analiz sonuçları Şekil 4.50. ve 4.51.'de verilmiştir. Gallotanin örneklerinin karakteristik pikleri olan  $1710-1690\text{ cm}^{-1}$  ve  $950-960\text{ cm}^{-1}$  piklerinde herhangi bir değişim olmadığı gözlenmiştir. Fakat özellikle  $1530-1430\text{ cm}^{-1}$ ,  $1280-1290\text{ cm}^{-1}$ ,  $1120-1050\text{ cm}^{-1}$ ,  $780-790\text{ cm}^{-1}$  ve  $650-570\text{ cm}^{-1}$  bölgesindeki pikler Fe-gallotanin kompleksinin oluşması ile birlikte kaybolmuştur [101, 140].

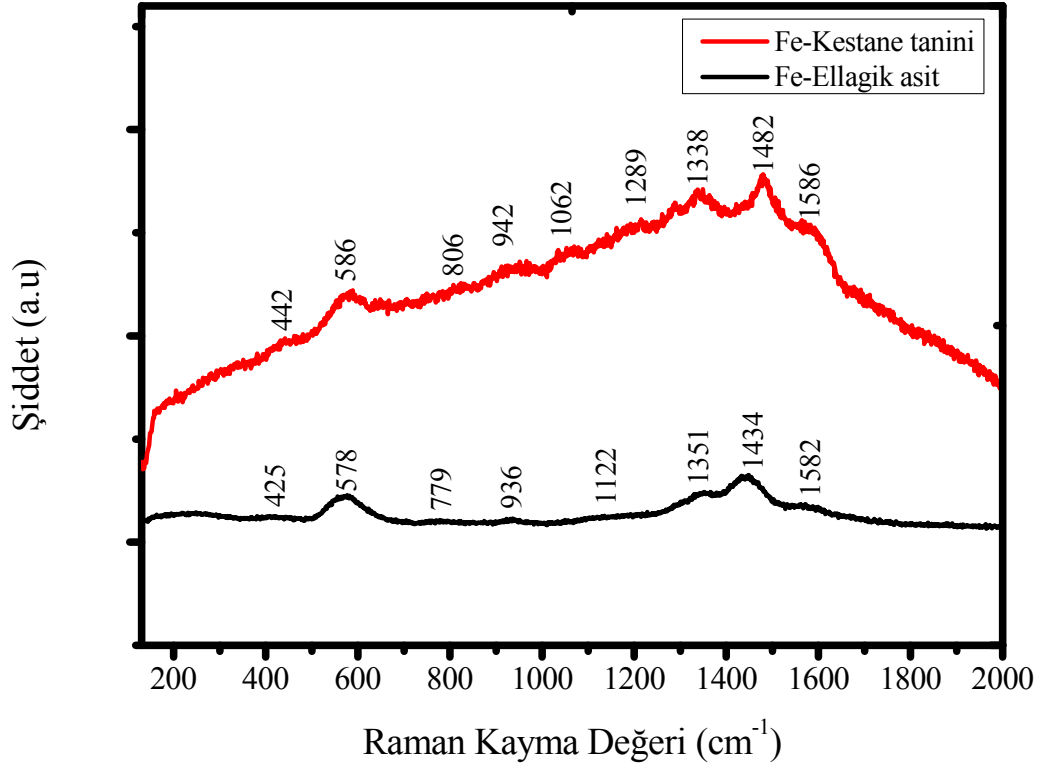


Şekil 4.50. Gallotanin (pirogallol, gallik asit) örneklerine ait Raman spektrumları

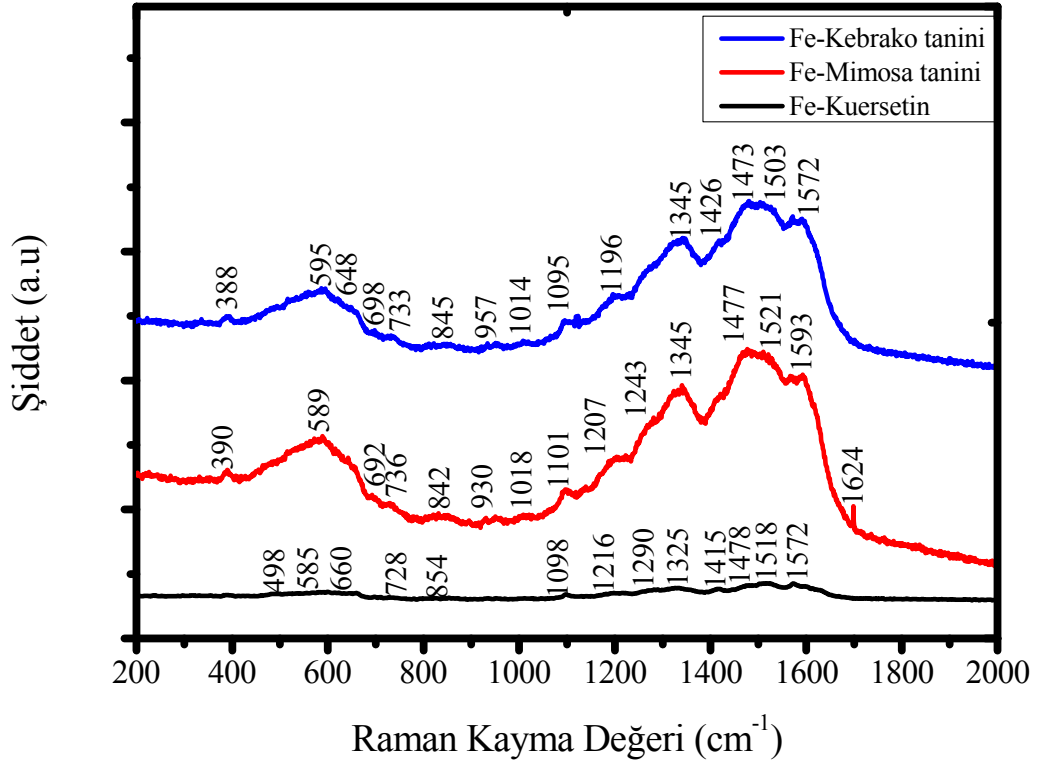


Şekil 4.51. Gallotanin (tannik asit, vales) örneklerine ait Raman spektrumları

Bu pikler genel olarak C-O gerilmeleri nedeniyle oluştuğu için  $Fe^{3+}$  iyonlarının  $-OH$  iyonları ile kompleks oluşturması nedeniyle C-O bağının zayıfladığı ve bu bağ ile oluşan piklerin şiddetinde azalmalar meydana geldiği düşünüldüğünden bu piklerin bu nedenle kaybolduğu değerlendirilmektedir. Gallotanin yapılarına benzer şekilde ellagitanin örneklerinin demir komplekslerinde de karakteristik Raman piklerinin varolduğu Şekil 4.52.'de gösterilmiştir. Yine benzer şekilde demir ile ellagitanin yapılarının kompleksleşmesi sonucu bazı piklerin yok olduğu gözlenmiştir. Bu pikler  $1480-1490\text{ cm}^{-1}$ ,  $1280-1290\text{ cm}^{-1}$  ve  $1060-1070\text{ cm}^{-1}$  bölgelerinde olan pikler demir kompleks örneklerinden görülmemektedir. Bunun nedeni, ellagitanin yapısı gallotanin yapısına benzer yapılarda olduğu için bu bölgedeki piklerin kaybolması demirin  $-OH$  iyonu ile kompleksleşmesi sonucu C-O bağındaki zayıflama ile açıklanabilir. Kondanse taninlerin demir komplekslerinin Raman spektrumları Şekil 4.53.'de verilmiştir. Bu spekturumlar incelendiğinde hidrolize tanin yapılarında olduğu gibi bazı piklerin kaybolmadığı gözlenmiştir. Fe-tanin Raman spektrumlarından gözlenen piklerin dalga boyları ve karşılık geldikleri yapılar Tablo 4.9.'da verilmiştir.



Şekil 4.52. Elagitanin örneklerine ait Raman spektrumları



Şekil 4.53. Kondanse tanin örneklerine ait Raman spektrumları

Tablo 4.9. Fe-tanin komplekslerinin Raman spektrumları ile elde edilen pikler ve bu piklerin karşılık geldiği yapılar

Pirogallol (cm <sup>-1</sup> )	Gallik asit (cm <sup>-1</sup> )	Tanik asit (cm <sup>-1</sup> )	Valeks (cm <sup>-1</sup> )	Elagik asit	Kestane tanini (cm <sup>-1</sup> )	Kuersetin (cm <sup>-1</sup> )	Mimoza tanini (cm <sup>-1</sup> )	Kebrako tanini (cm <sup>-1</sup> )	Band yapıları	Yapı
-	1693	1709	1705	-	-	-	-	-	v(C=C), v(C=O), d <sub>ip</sub> (C-H)	Benzen
		1621	1620	-			1624		v(C-C), v(C=O), v(C-O)	Benzen
1581	1582	-	-	1582	1586	1572	1593	1572	v(C-C), v(C-O), v(C=O)	Benzen, Alkol
-	-	1539	1534	-	-	1518	1521	1503	v(C-C), v(C-O)	Benzen, Alkol
1493	1480	1476	1476	-	1482	1478	1477	1473	v(C-C-H)	Benzen, Alkol
-	1432	1435	1438	1434	-	1415	-	1426	v(C-C), v(C-O)	Benzen, Fenol
1356	1338	1360-1337	1389-1344	1351	1388	1325	1345	1345	v(C-C), v(C-O), d <sub>ip</sub> (C-O)	Benzen, Alkol
	1233	1287	1293	-	1289	1290	1243		v(C-O), d <sub>ip</sub> (O-H)	Fenol
	1132	1177	1181	-		1216	1207	1196	v(C-C), v(C-O), d <sub>ip</sub> (C-H)	Benzen, Alkol
		1117	1115	1122	-	1098	1101	1095	d <sub>ip</sub> (C-H)	Benzen, karboksilik asit
-	-	1059	1061	-	1062		1018	1014	t(C-H)	Benzen, Fenol
-	958	928	933	936	942	-	-	-	t(C-H)	Fenol, karboksilik asit
	912	-	-	-	806	854	842	845	d <sub>ip</sub> (C-H)	Karboksilik asit
-		780	783	779	-	-	-	-	t(C-H)	Karboksilik asit
		702	702	-		728	736	733	t(C-O)	Benzen
-	-	648	651	-		660	692	698-648	t(C-O), t(C-H)	Benzen
573	570	573	580	578	586	585	598	595	t(C-O), t(C-H)	Benzen
		553	-	-		498	-	-	t(C-O), t(C-H)	Benzen, karboksilik asit
-	-	-	444	-	442	-	-	-	t(C-O), t(C-H)	Benzen
428	404	443	403	425		-	-	-	t(C-O), t(C-H)	Benzen, karboksilik asit
-		398- 333	-	-		-	390	388	d <sub>op</sub> (C-H)	Benzen
268	260				-	-	-	-	t(C-O), t(C-H)	Benzen

\* v: gerilme titreşimi, d<sub>ip</sub>: iç düzlemde deformasyon, d<sub>op</sub>: dış düzlemde deformasyon, t: dönme titreşimi.

## 4.5. Fotoanotların Karakterizasyonu

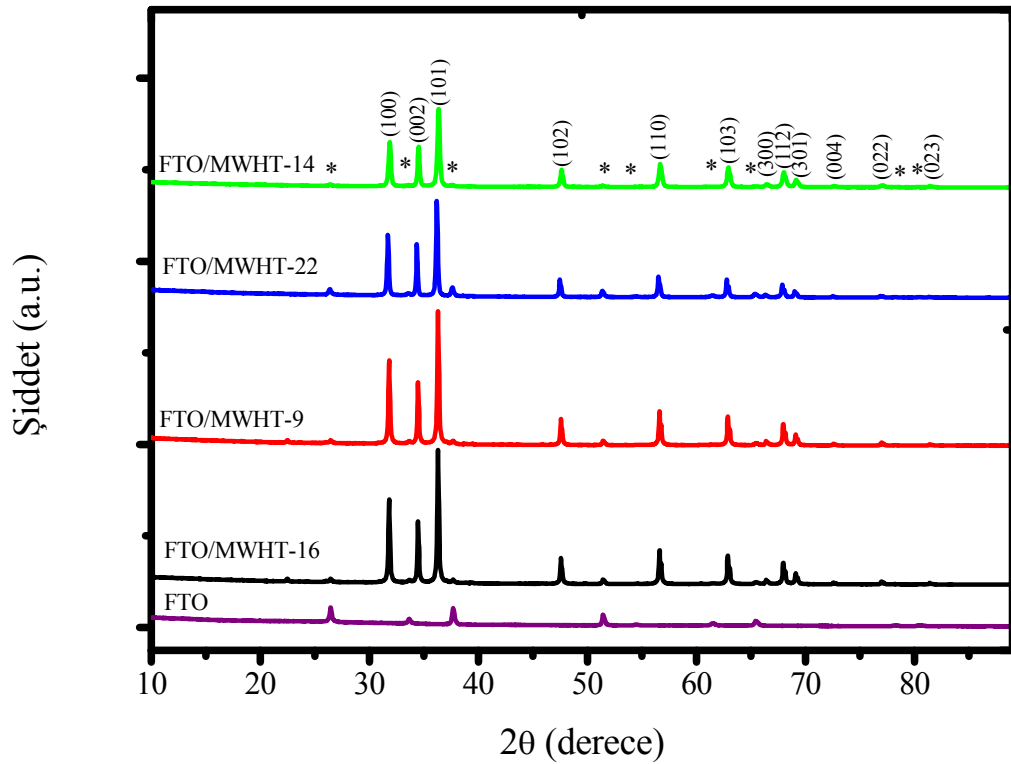
### 4.5.1. FTO-ZnO fotoanotların karakterizasyonu

Sentezlenen ZnO örneklerinin deneysel çalışmalar bölümünde detaylı bir şekilde anlatıldığı gibi doctor blade yöntemiyle FTO-cam substratlar üzerine ince filmleri üretilmiştir. ZnO örneklerinden bazılarının ince filmleri üretilmiş ve bu örneklerin güneş pilleri oluşturulmuştur. Bu örneklerin seçiminde özellikle morfolojideki farklılıklar ve yapıdaki değişiklikler gözönüne alınmıştır. Fotoanotların karakterizasyonu çalışmalarında XRD, FE-SEM, DRS ve Raman spektroskopisi teknikleri kullanılmıştır.

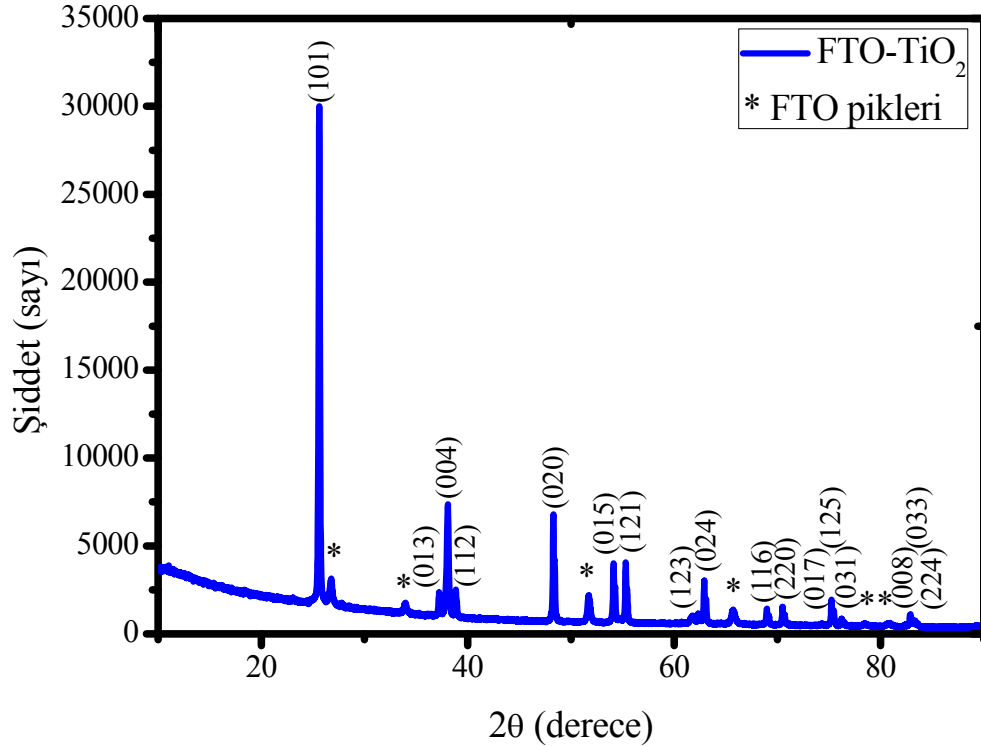
#### 4.5.1.1. X-ışınları toz diffraksiyonu (XRD)

FTO-cam substrat üzerinde hazırlanan ZnO film örneklerinin bazılarının XRD toz desenleri Şekil. 4.54'de verilmiştir. XRD toz desenlerinde FTO pikleri görülmekte ve bu pikler ZnO'in piklerini etkilemediği ve farklı  $2\theta$  değerlerinde olduğu görülmektedir. Bu sebeple FTO-ZnO örneklerinin birim hücre parametreleri, Debye-Scherrer ve Williamson-Hall eğrileri ile hesaplanan kristal büyüklükleri, kristal gerilmesi değerlerinin hesaplanmasında FTO'nun piklerinden etkilenmeden sadece ZnO'in pikleri kullanılarak hesaplamalar yapılabilmektedir. FTO-ZnO örneklerine ısı işlem uygulanması nedeniyle piklerde bir miktar keskinleşme ve pik genişlemesinin arttığı tespit edilmiştir. Isıl işlem uygulanması ile birlikte piklerde oluşan bu değişimlerin olmasının beklenen bir durum olduğu bilinmektedir [31, 44, 64]. MWHT-9, MWHT-16, MWHT-22 ve MWHT-14 kodlu farklı bazik ortam sağlayıcılar ile sentezlenen çubuk benzeri yapıların FTO-cam substrat üzerinde üretilen foto anotların XRD toz desenleri Şekil 4.54.'de verilmiştir. Bu örneklerin Debye Scherrer yöntemi ile hesaplanan kristal büyüklükleri değerleri sırasıyla 63,62, 88,13, 36,23 ve 31,26 nm'dir. Ayrıca aynı örneklerin kristal gerilmesi değerleri sırasıyla % 0,11, 0,09, 0,11 ve 0,09'dur. Aynı örneklerin Williamson-Hall eğrileri ile hesaplanan kristal büyüklüğü değerleri sırasıyla 74,2, 111,4, 56,7 ve 51,6'dır. Yine bu yöntemle hesaplanan kristal gerilmesi değerleri sırasıyla % 0,09, 0,06, 0,09 ve

0,05'dir. Her iki yöntem ile hesaplanan değerler incelendiğinde toz örneklerin değerlerinden çok az bir farkla kristal büyüklüğünün arttığı buna karşın kristal gerilmesi değerlerinin azaldığı görülmektedir. Bunun nedeni olarak ısı işlemi ile taneciklerin daha fazla agrega olması sonucu kristal büyüklüğünde bir miktar artmaların olması beklenen bir durumdur [31, 44, 64]. Ayrıca fotoanotların üretilmesi ve ısı işleminin uygulanması ile ZnO'nin kristal yapısında herhangi bir değişim olmamıştır. ZnO'nin iki farklı polimorfu olup sentezlenen ZnO örnekleri ve üretilen fotoanotlar wurtzite kristal formundadır. XRD toz desenlerinde FTO piklerinin ICDS 98-015-4960 [78] numarasına uyduğu görülmüştür. Bunlar SnO<sub>2</sub> cassiterite yapısının pikleridir. Debye-Scherrer ve Williamson-Hall eğrileri ile kristal büyüklüğü ve kristal gerilmesi değerlerinin hesaplanmasında FTO pikleri dâhil edilmemiştir. Aynı zamanda üretilen FTO-TiO<sub>2</sub> fotoanotlardan sadece MWHT-24 kodlu örnekle hazırlanan ince film XRD toz deseni Şekil 4.55.'de verilmiştir.



Şekil 4.54. Bazı FTO-ZnO nanoyapıların XRD toz desenleri



Şekil 4.55. FTO-TiO<sub>2</sub> (MWHT-24) ince filmlerin XRD toz desenleri

ZnO'li fotoanotların XRD spektrumlarında olduğu gibi burada da FTO'nun pikleri TiO<sub>2</sub>'in pikleri ile çakışmamaktadır. Bu durum kristal büyüklüğü ve kristal gerilmesi değerlerinin hesaplanmasında hataların oluşmamasına sağlar. Şekil 4.55.'de görüldüğü üzere FTO-TiO<sub>2</sub>'in anataz pikleri toz örneklerle göre oldukça keskinleşmiş ve bazı bölgelerdeki üçlü diffraksiyon pikleri daha bir belirginleşmiştir. Bunun nedeni, fotoanot üretimi esnasında uygulanan ısısal işlemin (450°C 30 dakika) kristal taneciklerinin birbirine agrega olmalarını sağlaması ve böylece kristal yapıda gözle görünür değişimlerin olması şeklinde açıklanabilir [13, 76, 145]. TiO<sub>2</sub>'in kristal yapısı bozulmamış fakat kristal büyüklükleri artmış, buna bağlı olarak kristal gerilmeleri azalmıştır. Yani ısısal işlem ile birlikte TiO<sub>2</sub>'in kristallinite özelliği artmaktadır. Toz örneklerde olduğu gibi FTO-TiO<sub>2</sub> fotoanotlarda da kristal büyüklüğü ve kristal gerilmesi değerlerinin hesaplanmasında Debye-Scherrer ve Williamson-Hall eğrileri kullanılmıştır. FTO-TiO<sub>2</sub> fotoanotların Debye-Scherrer yöntemiyle hesaplanan kristal büyüklüğü ve kristal gerilmesi değerleri sırasıyla 88,91 nm ve % 0,08'dir. Yine aynı örneğin Williamson-Hall eğrileri yardımıyla hesaplanan kristal büyüklüğü ve kristal gerilmesi değerleri sırasıyla 63,9 nm ve % 0,09'dur.

#### 4.5.1.2. Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM)

Üretilen FTO-ZnO örneklerinden bazılarının FE-SEM yüzey görüntüleri Şekil 4.56.'da verilmektedir. Örneklerin yüzey morfolojileri incelendiğinde TiO<sub>2</sub> yapılarında herhangi bir değişim olmadığı morfolojilerini korudukları fakat taneciklerin bir miktar büyüdükleri gözlenmiştir. Bunun nedeni ısıtma işlemi uygulanması ile taneciklerin agrega olmasıdır.

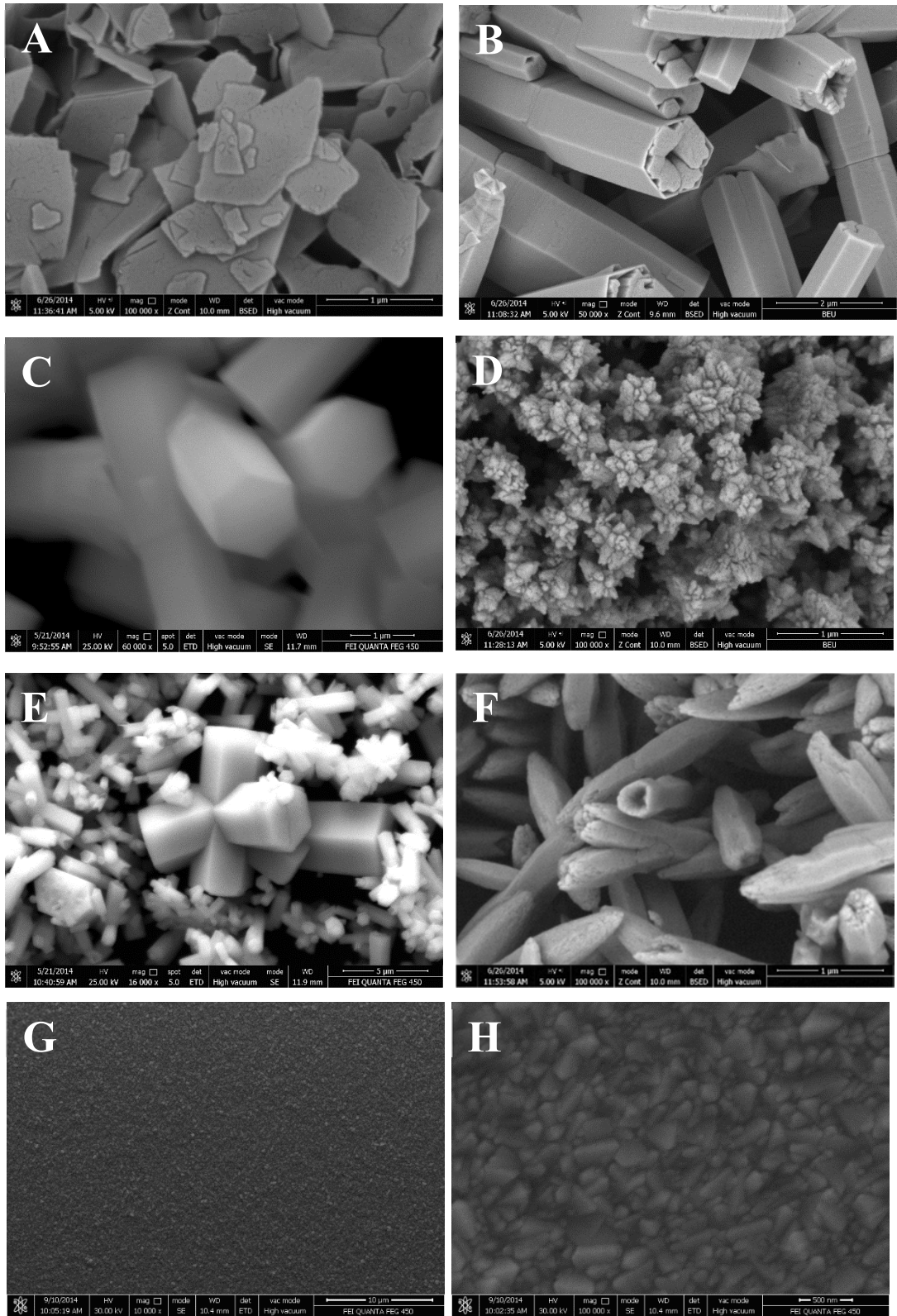
Ayrıca FTO-ZnO fotoanotların üretiminde kullanılan etil selüloz bağlayıcının yapıdan tamamen uzaklaştığı herhangi bir safsızlık olarak kalmadığı fakat bağlayıcı özelliği nedeniyle taneciklerin agrega olmasında etkili olduğu bilinmektedir. Toz örneklerin FE-SEM görüntülerinde detaylı bir şekilde açıklandığı gibi morfolojinin pH ile etkilendiği bilinmektedir.

Üretilen FTO-ZnO yapılarında ise bu morfolojik farklılıklar dikkate alınmıştır. Şekil 4.56. G ve H'de FTO substratın FE-SEM görüntüsü verilmiştir.

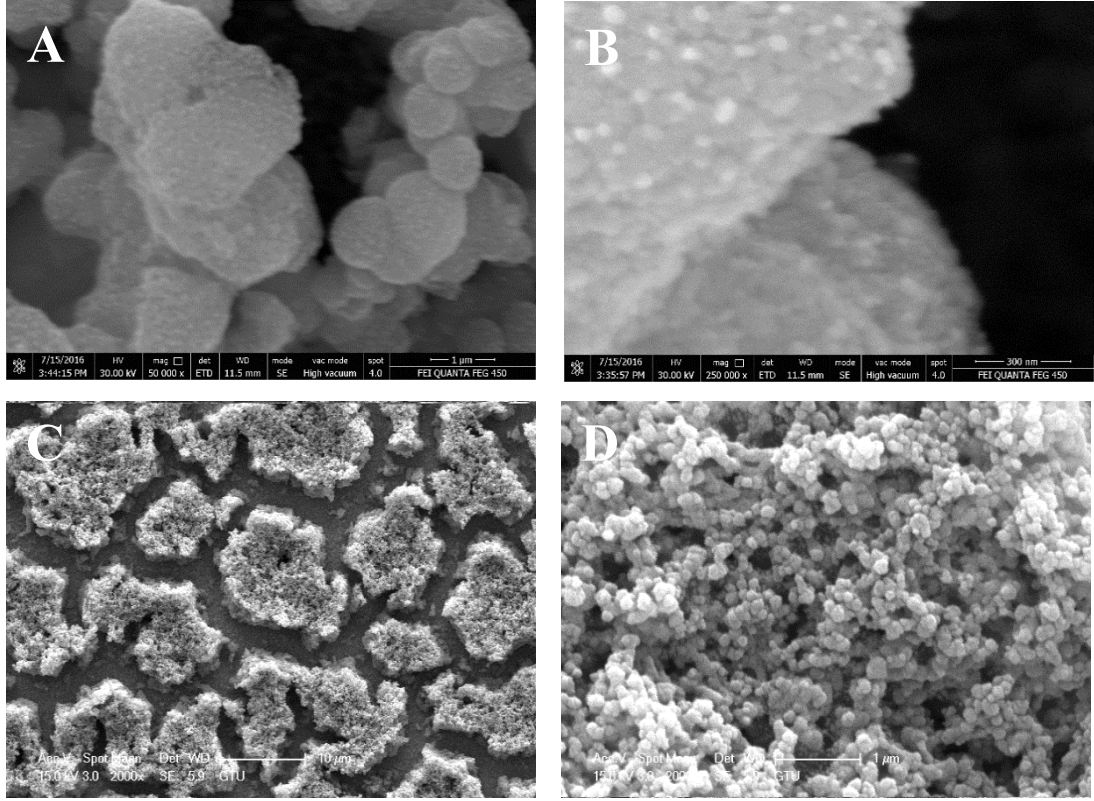
FTO-cam substratın FE-SEM görüntüsünde oldukça düşük 5-20 nm boyutlarda FTO yapıları görülmektedir. Üretilen ZnO yapılarının büyüklüğü ve kaplamaların kalınlığı nedeniyle üretilen FTO-ZnO örneklerinde FTO nanopartiküller görülmemektedir.

FTO-TiO<sub>2</sub> fotoanotların FE-SEM görüntüleri Şekil 4.57.'de verilmiştir. FTO-ZnO örneklerinde olduğu gibi bu örneklerde de herhangi bir morfolojik değişimin olmadığı gözlenmiştir. Fakat yine benzer şekilde taneciklerde bir miktar büyümeler görülmektedir. Bunun nedeni kullanılan bağlayıcı (etil selüloz)'un yapıdan uzaklaşırken taneciklerin agrega olmasını sağlaması ve uygulanan ısıtma işlemidir. FTO-TiO<sub>2</sub> fotoanotlarda nanopartiküller sıkı tanecikli ve düzenli küboid yapıdadırlar.





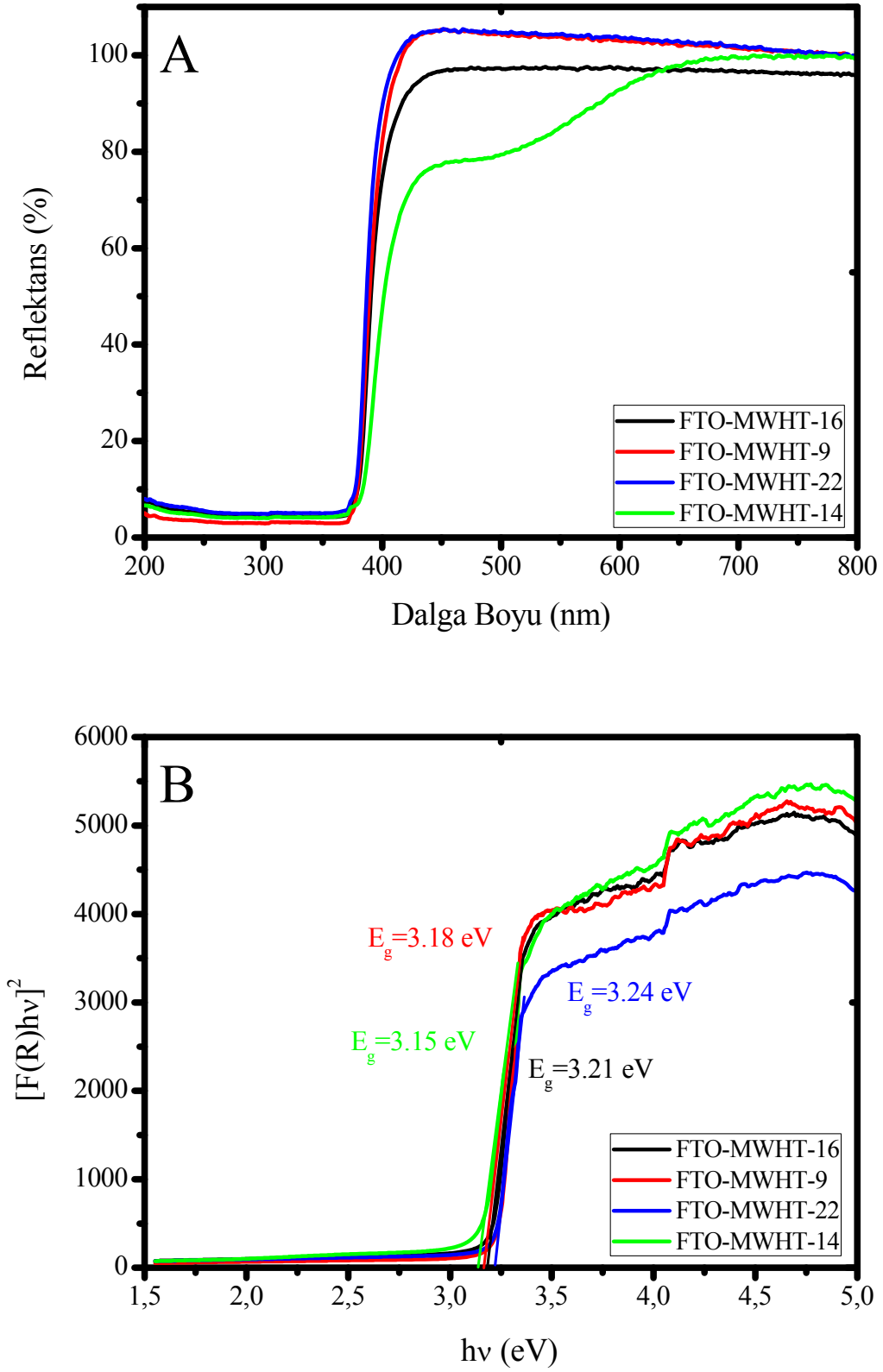
Şekil 4.56. Bazı FTO-ZnO nanoyapıların FE-SEM görüntüleri (A) MWHT-15, (B) MWHT-16, (C) MWHT-9, (D) MWHT-17, (E) MWHT-14, (F) MWHT-22 ve (G,H) FTO substrat



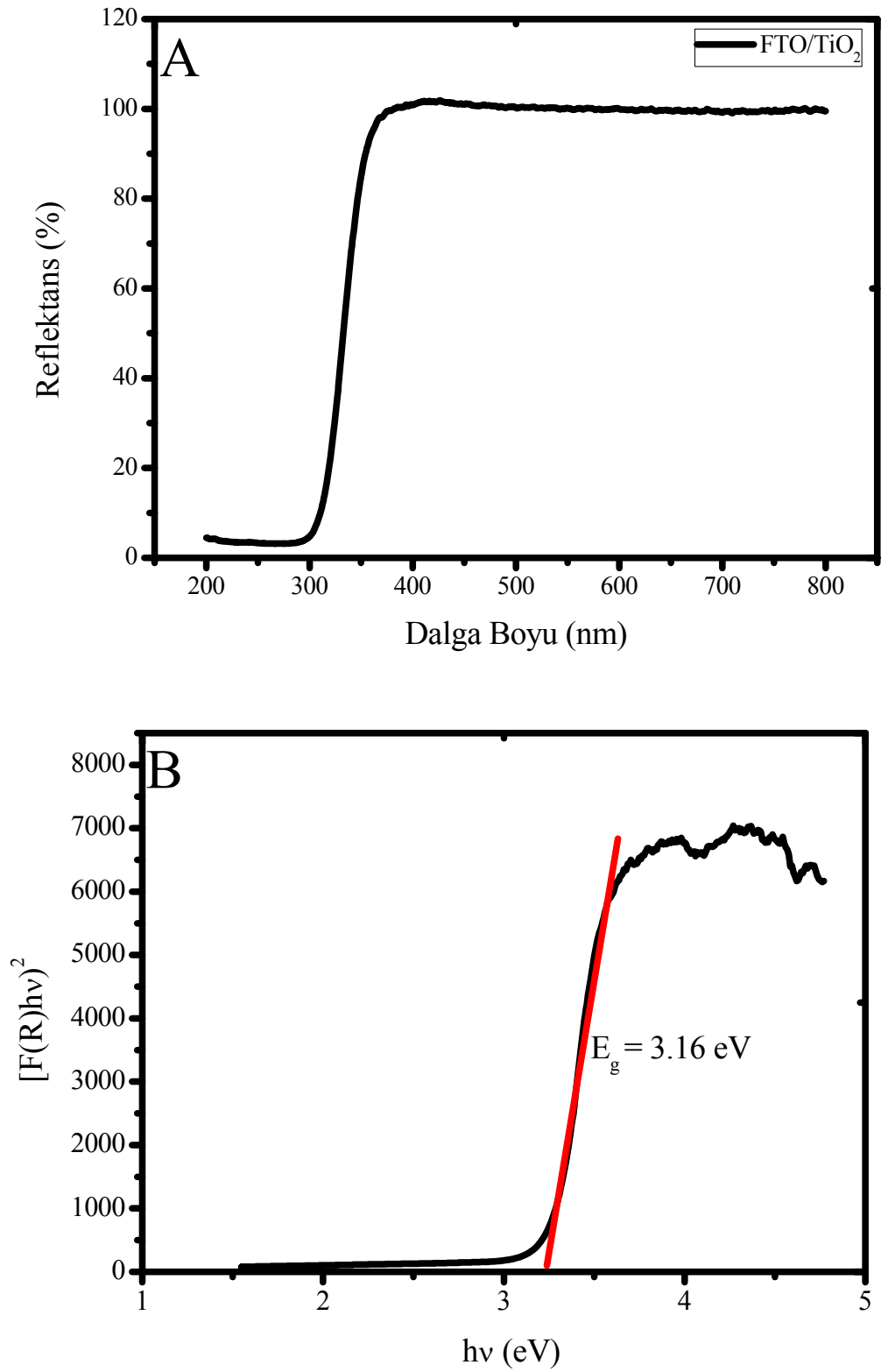
Şekil 4.57. Bazı FTO-TiO<sub>2</sub> nanoyapıların SEM görüntüleri (A) MWHT-23, (B) MWHT-23, (C) MWHT-24 ve (D) MWHT-25

#### 4.5.1.3. Difüz reflektans spektroskopisi (DRS)

FTO-ZnO fotoanotların DRS spektrumları ve Kubelka-Munk eğrileri Şekil 4.58.'de verilmiştir. Kubelka-Munk eğrileri yardımıyla hesaplanan band gap değerleri MWHT-16 için 3,21, MWHT-9 için 3,18, MWHT-22 için 3,24 ve MWHT-14 için 3,15 eV'dur. Bu değerler toz ZnO örneklerinde olduğu gibi morfoloji ile etkilenmektedir. Toz ZnO'in DRS spektrumlarında detaylı bir şekilde anlatıldığı üzere DRS spektrumlarındaki maksimum reflektans değeri üretilen güneş pilinin verimini etkilemektedir. Hücre sonuçlarında detaylı anlatıldığı üzere FTO-MWHT-14n kodlu HMT bazık ortam sağlayıcı kullanıldığında üretilen fotoanodun DRS spektrumunda maksimum reflektans değeri kısmen düşmesine rağmen bu örneğin hücre verimi en yüksektir. Bu nedenle DRS spektrumlarındaki reflektans değeri hücre verimini etkilemesine rağmen hücre verimini etkileyen en temel faktör değildir. Hesaplanan FTO-ZnO fotoanotların band gap değerleri ZnO için bilinen band gap değeri olan 3.37 eV'dan düşük değerdedir. FTO-TiO<sub>2</sub> fotoanotların DRS ve Kubelka-Munk eğrisi Şekil 4.59.'da verilmiştir. Bunun nedeni sentezlenen örneklerin



Şekil 4.58. Bazı FTO-ZnO örneklerine ait (A) DRS ölçümleri ve (B) Kubelka-Munk eğrileri



Şekil 4.59. FTO-TiO<sub>2</sub> örneğine ait (A) DRS ölçümleri ve (B) Kubelka-Munk eğrileri

XRD spektrumlarındaki piklerin pik genişliği ve şiddetleri ile FE-SEM görüntülerinde görülen yüzey morfolojilerindeki farklılıklardır. Band gap değerindeki bu küçük değişiklikler ZnO'in kristal yapısındaki kusurlardan kaynaklanmaktadır [116].

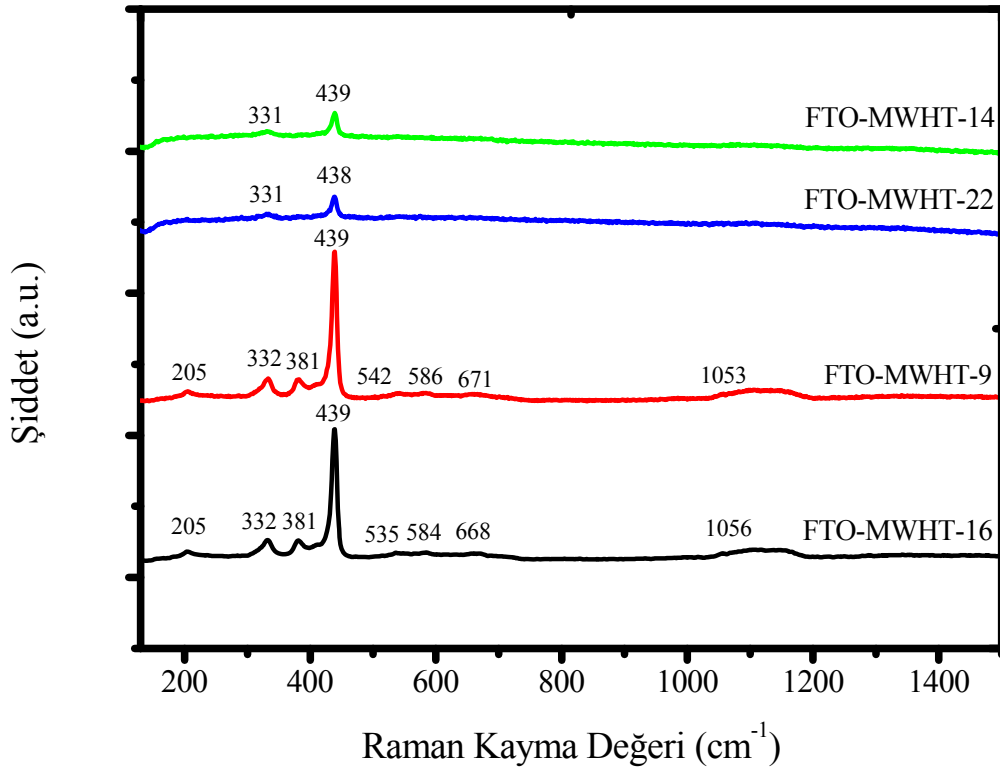
FTO-MWHT-24 TiO<sub>2</sub> örneğinin DRS spektrumunda 337 nm'de keskin bir azalma gözlenmektedir. Bu azalma durumunun elektronun oksijen'in 2p orbitalinden titanyum'un 3d orbitaline geçişi nedeniyle olmaktadır. Bu geçiş yardımıyla Kubelka-Munk'un denklemleri ile TiO<sub>2</sub>'in band gap değeri belirlenmektedir. Bu denklemler ve hesaplamalar toz ZnO ve TiO<sub>2</sub> örneklerinin DRS ölçüm sonuçlarının karakterizasyonunda detaylı bir şekilde anlatılmaktadır. FTO-TiO<sub>2</sub>'in band gap değeri 3,16 eV'dur. Bu değer TiO<sub>2</sub> için bilinen band gap değeri olan 3.20 eV'dan düşüktür. Hesaplanan band gap değerinin düşük olması üretilen FTO-TiO<sub>2</sub>'in kristal yapısındaki kusurlardan dolayıdır [146].

#### 4.5.1.4. Raman spektroskopisi

FTO-ZnO fotoanotlardan bazılarının Raman ölçüm sonuçları Şekil 4.60.'da verilmiştir. Bu pikler sırasıyla 205 cm<sup>-1</sup> (2E<sub>2(low)</sub>), 331-332 cm<sup>-1</sup> (E<sub>2(high)</sub>-E<sub>2(low)</sub>), 381 cm<sup>-1</sup> (A<sub>1(TO)</sub>), 438-439 cm<sup>-1</sup> (E<sub>2(high)</sub>), 535-542 cm<sup>-1</sup> (2B<sub>(low)</sub>, 2LA), 584-586 cm<sup>-1</sup> (A<sub>1(LO)</sub> E<sub>1(LO)</sub>), and 668-671 cm<sup>-1</sup> E<sub>2(low)</sub>-E<sub>1(high)</sub> Raman kaymalarına karşılık gelir ve wurtzite ZnO kristal yapısı için karakteristik bandları içermektedir [38, 105, 117]. 1053-1056 cm<sup>-1</sup> bölgesindeki geniş band multifonon etkileşimlerinden kaynaklanmaktadır.

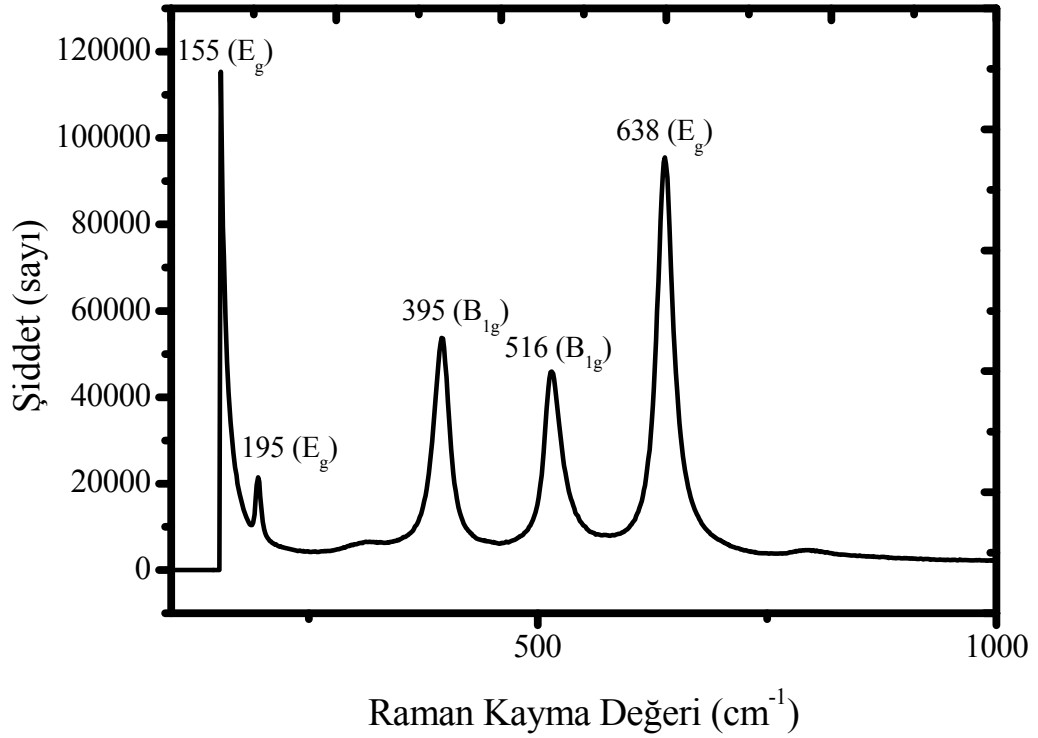
Toz ZnO örneklerinde olduğu gibi HMT ve NH<sub>4</sub>OH bazik ortam sağlayıcı ile sentezlenen örneklerle elde edilen FTO-ZnO'lar (MWHT-22 ve MWHT-14) pik şiddetleri diğer örneklere göre oldukça düşüktür.

Bunun nedeni aynı örneklerin XRD desenlerindeki şiddetler ile benzer olması ve aynı örneklerin FE-SEM görüntülerinde görüldüğü gibi taneciklerin daha düşük boyutlarda olmasıdır.



Şekil 4.60. Bazı FTO-ZnO örneklerine ait Raman spektrumları

FTO-TiO<sub>2</sub> (MWHT-24) örneğinin Raman spektrumu Şekil 4.61.'de verilmiştir. FTO-TiO<sub>2</sub> örneğindeki pikler sırasıyla 155 (Eg), 195 (Eg), 395 (B1g), 516 (B1g) ve 638 (Eg) cm<sup>-1</sup>'dir [70, 125, 147]. Bu pikler anataz TiO<sub>2</sub> için karakteristik piklerdir. XRD toz desenlerinde karakterize edilen anataz kristal yapı Raman spektrumu ile ispatlanmıştır. Raman piklerinin şiddetleriyle XRD toz desenleri şiddetleri ile ilişkilidir. Daha önce TiO<sub>2</sub> toz örneklerinin Raman sonuçlarında görüldüğü üzere FTO-TiO<sub>2</sub>'lerin piklerinin şiddetlerinin arttığı görülmüştür. FTO-TiO<sub>2</sub> örneğinin toz TiO<sub>2</sub>'e göre XRD piklerinde de artış gözlenmiştir. Bu şiddetlerde ki değişimler kristal büyüklüğü ve partikül çapını değiştirmektedir. FE-SEM sonuçlarında partikül çapında ve büyüklüğünde artışların olduğu gözlenmişti. Bu nedenle üretilen FTO-TiO<sub>2</sub> örneklerinin XRD, FE-SEM, DRS ve Raman karakterizasyonları doğrulayan sonuçlar vermişlerdir.



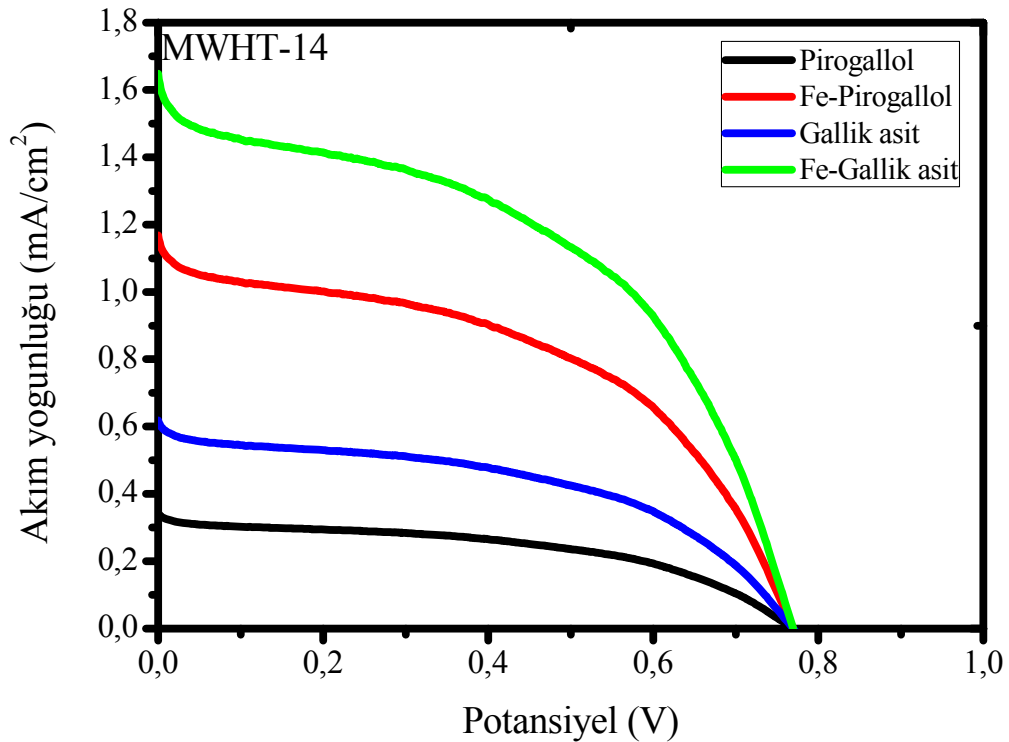
Şekil 4.61. FTO-TiO<sub>2</sub> örneğine ait Raman spektrumu

## 4.6. Güneş Pili Çalışmalarının Sonuçları

### 4.6.1. Güneş pillerini akım-voltaj eğrileri

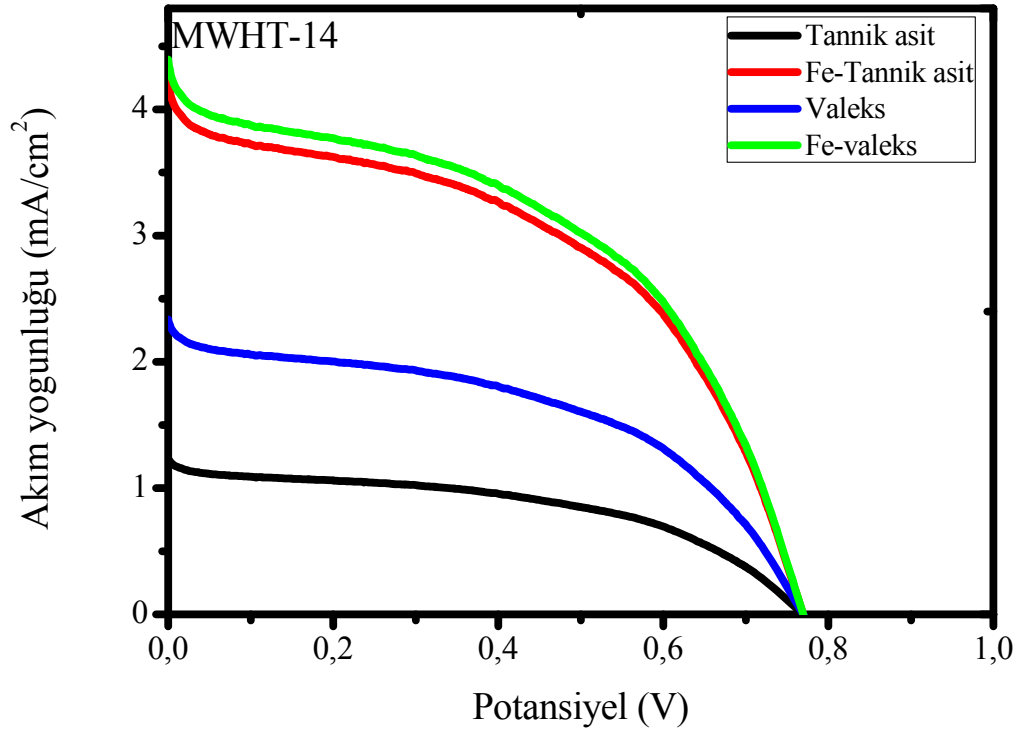
Farklı yarıiletkenler (ZnO ve TiO<sub>2</sub>), farklı tanin yapıları veya Fe-tanin yapıları kullanılarak elde edilen boya duyarlı güneş pillerinin karakterizasyonlarında AM1.5 filtre içeren solar simülatör altında (100mW/cm<sup>2</sup>) akım yoğunluğu'nun (J) potansiyele (V) karşı eğrileri alınarak üretilen güneş pillerinin verimleri belirlenmiştir. Bu tez çalışmasında karakterizasyonları gerçekleştirilen farklı morfolojik özelliklere sahip ZnO yapıları ve TiO<sub>2</sub> anataz nanopartikül örnekleri kullanılarak doğal taninler ve bunların demir kompleksleri ile duyarlı güneş pillerinin çalışması gerçekleştirilmiştir. Bu bölümde özellikle ZnO için MWHT-14 kodlu HMT bazik ortam sağlayıcı ile üretilmiş yıldız benzeri nanoçubuklu yapı ve MWHT-24 kodlu TiO<sub>2</sub> nanopartikül örneğinin hücre ölçüm sonuçları üzerinde durulacaktır. Diğer farklı morfolojilere sahip ZnO örnekleri ile elde edilen güneş pillerinin J-V

eğrileri Ekler kısmında verilmiştir. Güneş pilleri için J-V ölçümlerinden en yüksek verim özelliğine sahip ZnO'in MWHT-14 kodlu örnek olduğu görülmüş olup bu yarıiletken ile elde edilen yorumlar diğer farklı morfolojilerdeki örneklerle benzer şekildedir. MWHT-14 kodlu yarıiletken ile hazırlanmış gallotanin boyaları duyarlı güneş pillerinin J-V eğrileri Şekil 4.62. ve 4.63.'de verilmiştir. N719 rutenyum boya, boya duyarlı güneş pillerinde standart boya olarak kullanılmıştır. Bu boya, boya duyarlı güneş pillerinde en çok çalışılan ve en çok araştırılan boya olup, yapısındaki karboksilli grupları ve tiyosiyonat grupları sayesinde yarıiletken üzerine çok kuvvetli tutunmaktadır [137, 148]. Gallotanin yapılarının yarıiletkenlerin yüzeyine tutunmasında pirogallol moleküllerindeki -OH grupları üzerinden gerçekleşmektedir. Bu -OH gruplarından bazıları demir ile kompleks oluştururken bazıları yarıiletken yüzeyine boyanın tutunmasını sağlamaktadır. Tez çalışmasında kullanılan tanin boyaların yüksek oranda -OH grubu içermesi nedeniyle bu boyalara herhangi bir anchor grubun bağlanmasına ihtiyaç görülmemiştir. Oluşturulan güneş pillerinin boya tutunma kapasitesi değerleri doğrudan akım yoğunluğunu (J) ve akım yoğunluğu da doğrudan verimi ( $\eta$ ) etkilemektedir [136]. Boya tutunma kapasitesinin belirlenmesinde fotoanot üzerine tutturulmuş boyalar 0.01 M NaOH'in sulu-etanol'lü



Şekil 4.62. MWHT-14 (pirogallol, Fe-pirgallol, gallik asit, Fe-gallik asit) örneğine ait J-V eğrileri

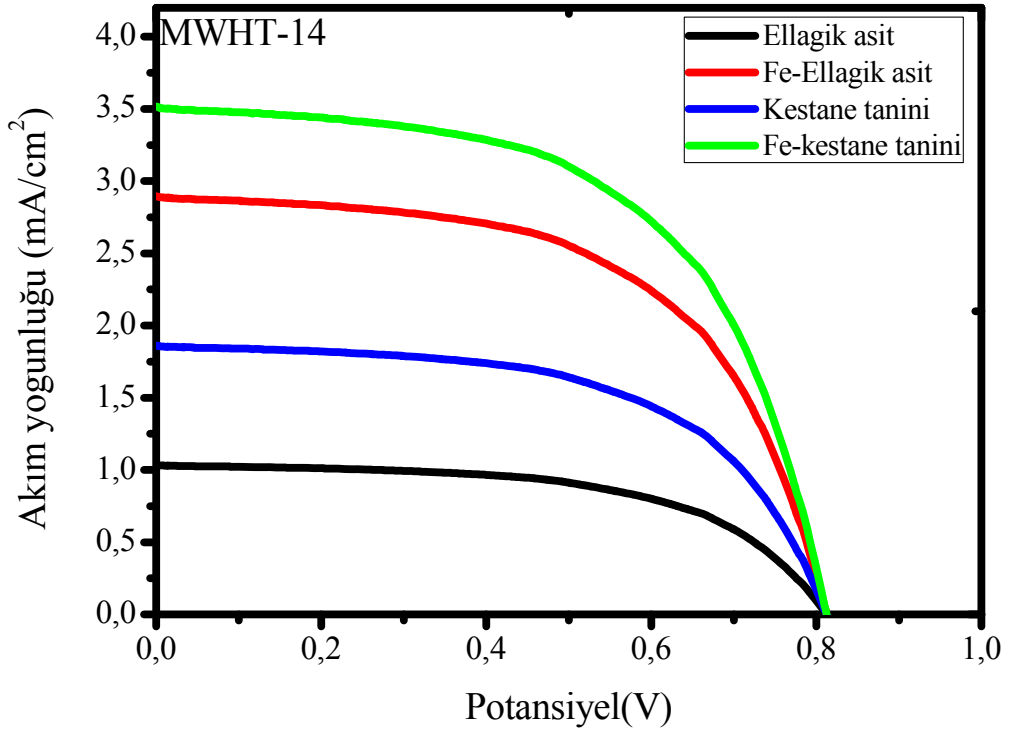




Şekil 4.63. MWHT-14 örneğine (tannik asit, Fe-tannik asit, valeks, Fe-valeks) ait J-V eğrileri

çözeltisinde bekletilerek tutunan boya çözelti ortamına aktarılır. Ardından bu çözelti uygun pH değerine getirilerek UV-Vis absorbans spektrumları çekilerek boyanın absorbans değeri ile karşılaştırılır [50, 149]. Çalışmalarda benzer özellikli üç adet fotoanot üzerine boya kaplanmış hücre hazırlanmış olup, bir tanesi boya tutunma kapasitesi hesaplanması için diğer iki tanesi ise akım-voltaj (J-V) ve empedans ölçümlerinde kullanılmıştır. Güneş pilleri akif alanı  $1 \text{ cm}^2$  olacak şekilde standart ölçülerde hazırlanmıştır.

MWHT-14 kodlu ZnO yarıiletken ve ellagitannin örneklerinin J-V eğrileri Şekil 4. 64.'de verilmiştir. Ellagitanin örneklerinin J-V eğrilerinde görüldüğü üzere hem ellagik asit'in hem de demir kompleksinin veriminin kestane tanini ve Fe-kestane tanini yapılarından daha düşük olduğu görülmektedir. Bunun nedeni olarak ellagik asit yapısı küçük molekül ağırlığına sahip ve kestane tanine göre daha az -OH grubu içeren yapı olmasıdır. Bu -OH grubunun azlığı hem demir ile oluşan komplekslerinin kararlılığının azalmasına hem de yarıiletkene tutunmasının zayıflamasına ve böylece de bunlar da verime etki etmektedir.

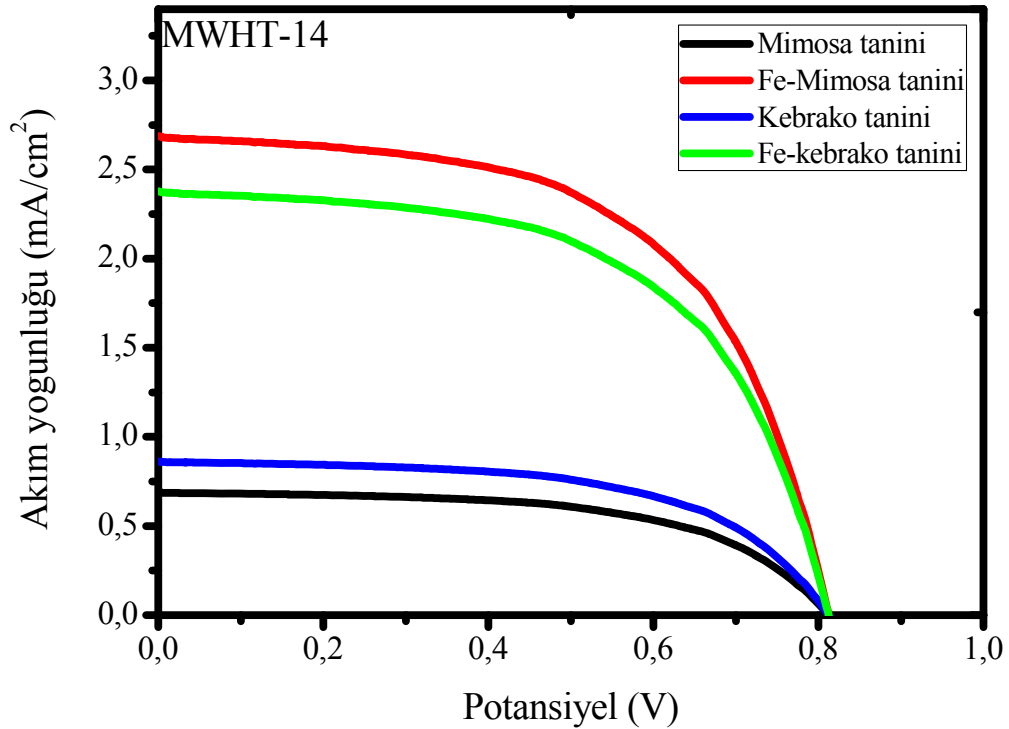


Şekil 4.64. MWHT-14 örneğine (ellagik asit, Fe-ellagik asit, kestane tanini, Fe-kestane tanini) ait J-V eğrileri

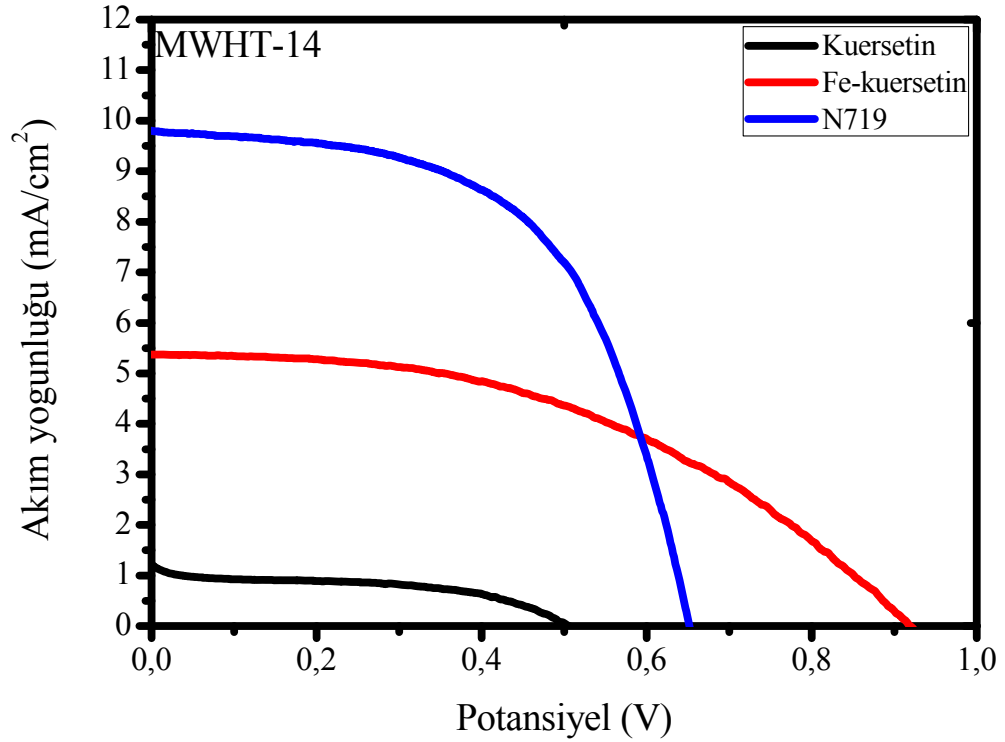
Ayrıca MWHT-14 kodlu yarıiletken ve kondanse tanin boya duyarlı güneş pillerinin J-V eğrileri Şekil 4.65.'de verilmiştir. Bu eğrilerde de görüldüğü üzere mimosa ve kebrako taninlerin demir komplekslerinin verimleri doğal taninlere göre daha yüksek olmaktadır. Bunun nedeni daha önce demir kompleks boyaların karakterizasyonlarında anlatıldığı üzere özellikle UV-Vis absorbanlarında demir komplekslerin daha geniş band aralığında spektrum vermesi ve ışığı daha fazla absorplamasıdır. Tüm tanin boyaların demir komplekslerinin verimi doğal taninlerin verimlerinden yüksektir. Bunun temel nedeni demir ile taninler güçlü ve kararlı kompleksler oluşturmakta ve ışığı daha fazla absorplayarak ışık ile daha fazla elektronu uyardığı ve bu artan elektron uyarımı ile oluşturulan güneş pilinden daha fazla elektron akışı olmasından dolayı verimlerin yükseldiği görülmektedir.

MWHT-14 yarıiletken ve N719, kuersetin ve Fe-kuersetin örneklerinin J-V eğrileri Şekil 4.66.'da verilmiştir. Fe-kuersetin boyanın diğer tüm Fe-tanin yapılarından daha yüksek verim özelliğine sahip olduğu görülmüştür. Bu sonuç oldukça şaşırtıcı olup bunun nedeni şu şekilde açıklanabilir. Kuersetin boyanın yüksek saflıkta kullanılmış

olması ve bu boyanın diğer tüm tanin yapılarına göre daha kararlı kompleksler oluşturmasıdır. Kuersetinin demir kompleksleri oluşumunda –OH gruplarında farklı tip –OH gruplarının olması ve bu grupların demir ile kompleksi ve yarıiletken üzerine kuvvetli tutunmasıdır. Özellikle diğer mimosa ve kebrako taninlere göre kuersetinde C halkalarında bulunan –OH grupları demir ile kompleks oluşturmada etkin rol oynarken mimosa ve kebrako taninlerde ise bu C halkasındaki yapıdan kateşin yapısı birbirine bağlanarak polimerleşme gibi büyük molekül oluşumu gerçekleşir. Sonuç olarak Fe-kuersetin yapısı gereği en kararlı kompleks oluşturmuş ve yarıiletkene en yüksek oranda tutunan yapı olmuş olup, ardından Fe-valeks, Fe-kestane ve Fe-tannik asit hidrolize tanin yapılarının verimlerinin yüksek olduğu görülmektedir. Burada en çarpıcı sonuç; Çin tanini olarak bilinen (tannik asit) yerine Türk tanini olarak bilinen (valeks)'in daha yüksek verim özelliğine sahip olmasıdır. Bu iki tanin arasında sadece glikoz etrafında bulunan galik asit grubunun sayısında farklılık vardır. MWHT-14 kodlu yarıiletken kullanılarak tanin ve Fe-tanin kompleks boya duyarlı güneş pillerinin güneş pili verimleri; Tablo 4.10.'de verilmiştir.



Şekil 4.65. MWHT-14 örneğine (mimosa tanini, Fe-mimosa tanini, kebrako tanini, Fe-kebrako tanini) ait J-V eğrileri



Şekil 4.66. MWHT-14 örneğine (kuersetin, Fe-kuersetin ve N719 boya) ait J-V eğrileri

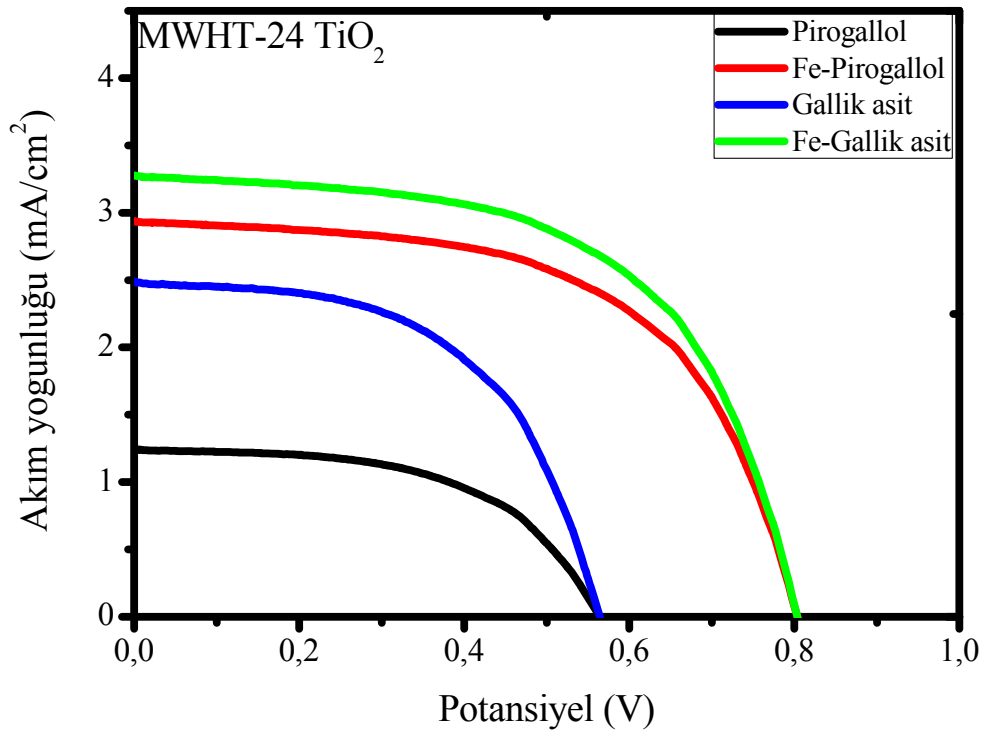
ZnO yarıiletken yerine TiO<sub>2</sub> yarıiletkenin kullanımı ile tüm güneş pillerinin verimleri artmıştır. Bunun nedeni olarak ZnO yüzeyine boyanın tutunması işleminde kullanılan çözücülerle ZnO'nin bir kısmının Zn<sup>2+</sup> iyonlarına dönüşerek çözünmesidir. Yani bir başka deyişle TiO<sub>2</sub>'in kimyasal olarak daha kararlı yapıya sahip olmasıdır. Ayrıca ZnO'nin TiO<sub>2</sub>'e göre daha düşük elektron aktarım verimine sahiptir [35].

ZnO'li örneklerin J-V eğrilerine göre TiO<sub>2</sub> yarıiletken kullanıldığında alınan eğriler arasındaki en belirgin fark ZnO'de kısa devre akımının olduğu yere ani bir azalmanın olmasıdır. Bunun nedeni ZnO'nin çözünürlük ve kararlılık problemleridir. Ayrıca TiO<sub>2</sub> yarıiletken kullanılarak hazırlanan gallotanın örneklerine göre Fe-gallotanın yapılarında hem yüksek açık devre voltajı ve yüksek kısa devre akımı değerlerine sahip oldukları şekillerden görülmektedir. Bunun nedeni demir iyonları ile gallotanın yapılarının kararlı kompleksler oluşturmasıdır.

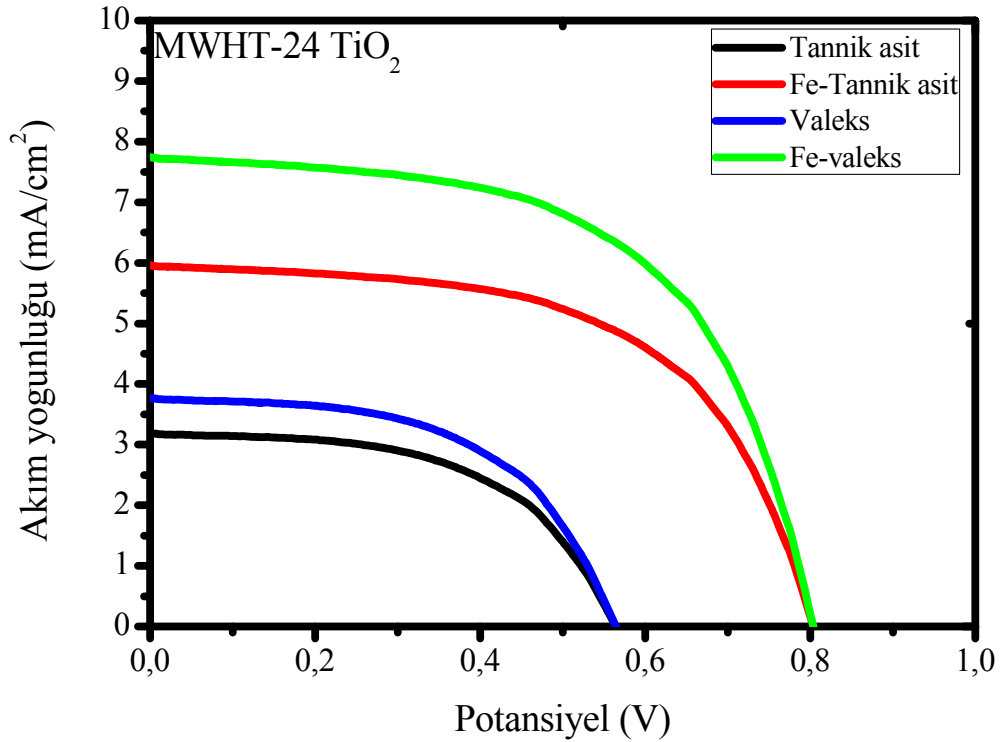
Tablo 4.10. MWHT-14 (ZnO-HMT) yarıiletken ile üretilen güneş pillerinin J-V eğrileri ile elde edilen fotokimyasal özellikleri.

Yarıiletken kodu	Boya grubu	Boya türü	Boya tutunma kapasitesi 10 <sup>-8</sup> (mol/cm <sup>2</sup> )	J <sub>sc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	V <sub>oc</sub> (V)	FF (%)	η (%)
MWHT-14 (ZnO/HMT)	Gallotanin	Pirogallol	0,254	0,344	0,770	0,451	0,119
		Fe-pirogallol	2,155	1,168	0,770	0,455	0,409
		Gallik asit	0,526	0,618	0,771	0,411	0,196
		Fe-gallik asit	2,415	1,649	0,768	0,455	0,577
		Tanik asit	4,338	1,237	0,769	0,454	0,432
		<b>Fe-tanik asit</b>	<b>7,126</b>	<b>4,225</b>	<b>0,771</b>	<b>0,453</b>	<b>1,478</b>
		Valeks	4,525	2,336	0,768	0,457	0,819
		<b>Fe-valeks</b>	<b>7,452</b>	<b>4,397</b>	<b>0,771</b>	<b>0,454</b>	<b>1,542</b>
	Ellagitanin	Ellagik asit	2,415	1,034	0,813	0,571	0,480
		Fe-ellagik asit	5,582	2,895	0,812	0,573	1,346
		Kestane tanini	3,545	1,861	0,812	0,566	0,855
		<b>Fe-kestane tanini</b>	<b>7,268</b>	<b>3,216</b>	<b>0,813</b>	<b>0,572</b>	<b>1,495</b>
	Kondanse tanin	Kuersetin	3,361	1,232	0,512	0,411	0,262
		<b>Fe-kuersetin</b>	<b>6,142</b>	<b>5,375</b>	<b>0,933</b>	<b>0,442</b>	<b>2,225</b>
		Mimosa tanini	3,885	0,689	0,813	0,572	0,320
		Fe-mimosa tanini	6,125	2,688	0,812	0,573	1,249
		Kebrako tanini	3,758	0,862	0,812	0,400	0,425
		Fe-kebrako tanini	5,987	2,378	0,813	0,572	1,106
	Rutenyum boya	N719	12,44	9,801	0,652	0,570	3,645

MWHT-24 TiO<sub>2</sub> yarıiletken ve gallotanin duyarlı güneş pillerinin J-V eğrileri Şekil 4.67. ve 4.68.'de verilmiştir. Benzer şartlar altında en yüksek verim özelliğine sahip tanin yapısının Fe-valeks olduğu gözlenmiştir. Boya duyarlı güneş pillerinde kısa devre akımı ( $J_{sc}$ ) oluşturulan pilin boya tutunma kapasitesi ile doğrudan ilişkilidir. Yüksek boya tutunma kapasitesine sahip güneş pillerinin yüksek  $J_{sc}$  değerine ve bu da yüksek verim özelliğine sahip piller olacağını göstermektedir. Ayrıca açık devre voltajı değeri ( $V_{oc}$ ) yarıiletken'in iletkenlik bandı ve ZnO/boya/elektrolit arayüzeyindeki yükün rekombinasyonu ile değişmektedir. Aynı yarıiletken şartlarında hazırlanan güneş pillerinin  $V_{oc}$  değerindeki fark elektronun rekombinasyonunun oranına bağlı olarak değişmektedir. Eğer elektronun rekombinasyonu hızlı ve yüksek oranda ise  $V_{oc}$  değeri de yüksek olmaktadır [29, 148, 150]. Boya tutunma kapasitesi,  $V_{oc}$  ve  $J_{sc}$  verileri ve bunlarla hesaplanan FF ve  $\eta$  değerleri birbiri ile ilişkili ve uyum içerisindedirler.

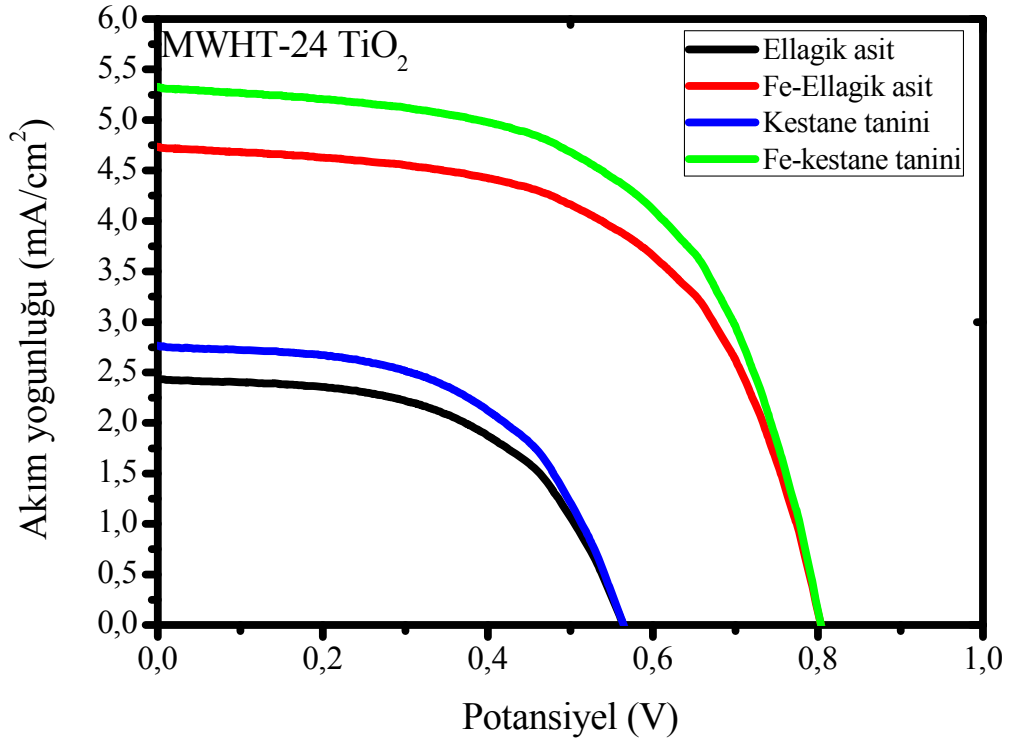


Şekil 4.67. MWHT-24 (TiO<sub>2</sub>) örneğine (pirogallol, Fe-pirgallol, gallik asit, Fe-gallik asit) ait J-V eğrileri

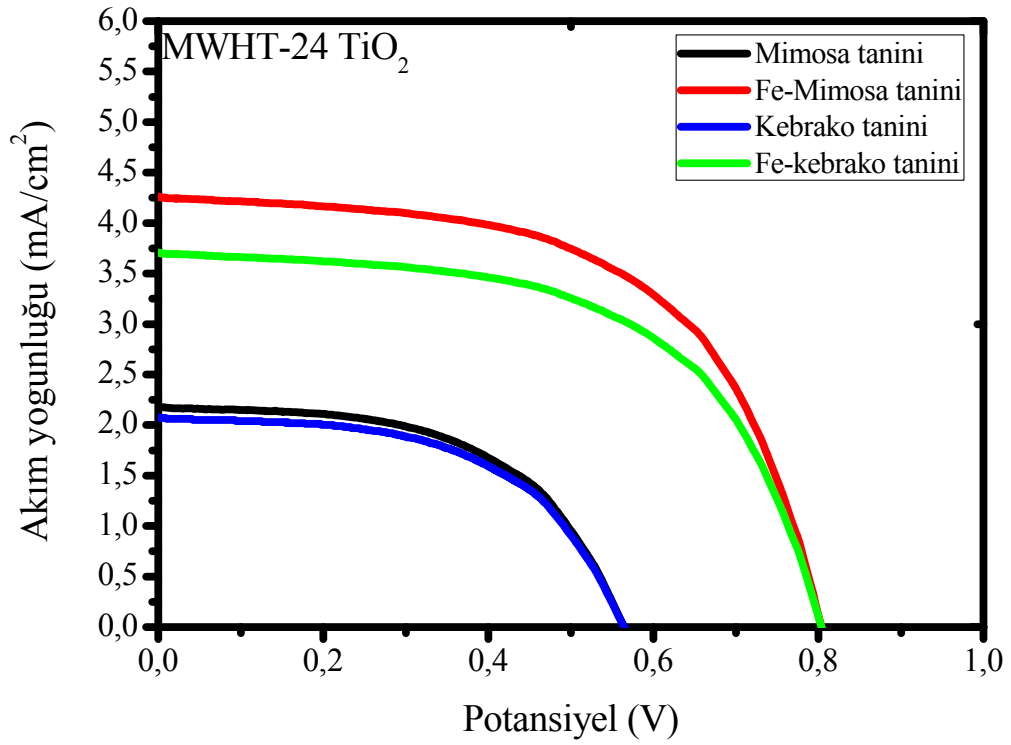


Şekil 4.68. MWHT-24 (TiO<sub>2</sub>) örneğine (tannik asit, Fe-tannik asit, valeks, Fe-valeks) ait J-V eğrileri

MWHT-24 kodlu TiO<sub>2</sub> yarıiletken ve ellagitanin örnekleri ile hazırlanan güneş pillerinin J-V eğrileri Şekil 4.69.'da verilmiştir. Hem ZnO hem de TiO<sub>2</sub> yarıiletken kullanıldığında gallotanin örnekleri olan valeks ve tannik asite göre ellagitanin olan kestane tanini daha düşük verim özelliğine sahiptir. Bunun nedeni ellagitaninin yapısındaki hekza hidrosidifenil grubunun gallotaninin gallik asit grubuna göre daha büyük molekül olması ve sterik engel nedeni ile oluşan kompleksin kararlılığının bir miktar azlamasıdır. Bu sterik engelin etkisi oluşturulan kompleksin kararlılığını ve aynı zamanda verimini etkilemiştir. Ayrıca kondanse tanin örnekleri olan mimosa ve kebrako taninleri hidrolize tanin yapılarına göre daha düşük verim özelliklerine sahiptirler. Bunun nedeni ise yine benzer şekilde sterik engelin kondanse tanin yapılarından daha yüksek olmasıdır. Yani sterik engelin en düşük olduğu grup gallotanin ardından ellagitaninler ve en fazla olan ise kondanse tanin yapılarıdır. MWHT-24 kodlu TiO<sub>2</sub> örnekleri ve kondanse tanin yapılarının J-V eğrileri Şekil 4.70.'da verilmiştir. Ayrıca MWHT-24 kodlu TiO<sub>2</sub> örnekleri ve N719, kuersetin ve Fe-kuersetin yapılarının J-V eğrileri Şekil 4.71.'de verilmiştir.

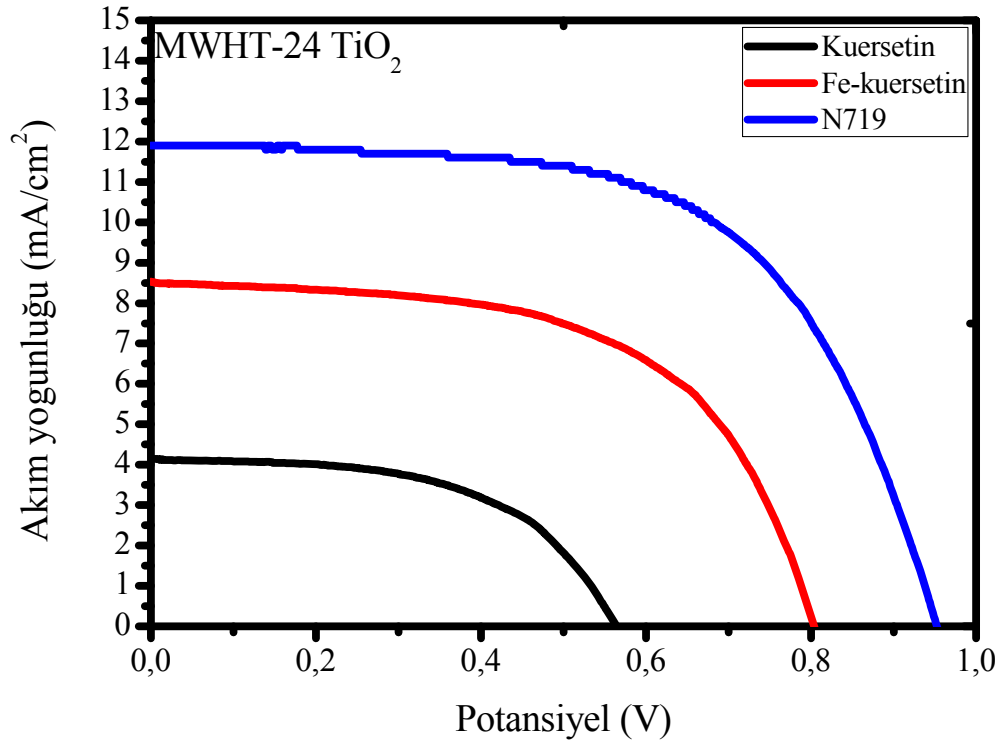


Şekil 4.69. MWHT-24 (TiO<sub>2</sub>) örneğine (elagik asit, Fe-elagik asit, kestane tanini, Fe-kestane tanini) ait J-V



Şekil 4.70. MWHT-24 (TiO<sub>2</sub>) örneğine (mimoza, Fe-mimoza, kebrako, Fe-kebrako) ait J-V eğrileri





Şekil 4.71. MWHT-24 (TiO<sub>2</sub>) örneğine (kuersetin, Fe-kuersetin ve N719 boya) ait J-V eğrileri

Yukarda detaylı bir şekilde bahsedildiği üzere sterik engelin verime etkisi genel olarak tanin yapılarında en etkin özellik olup, Fe-kuersetin örneğinde molekül yapısı küçük olduğu için bu sterik engel etkisi gözlenmemektedir. Bunun nedeni kuersetin'in yüksek oranda ve farklı -OH grupları içermesi nedeniyle oldukça kararlı kompleksler oluşturmasıdır. MWHT-24 TiO<sub>2</sub> yarıiletken ve tanin, Fe-tanin yapılarının J-V eğrileri yardımıyla belirlenen güneş pili karakterizasyon parametreleri Tablo 4.11.'de verilmiştir.

Ekler bölümünde görülen farklı morfolojik özelliklere sahip ZnO örneklerinin J-V eğrileri incelendiğinde özellikle morfolojinin güneş pili verimine etkisi detaylı bir şekilde görülmektedir.

Farklı morfolojiye sahip ZnO örneklerinin güneş pili verimleri karşılaştırıldığında sentezlenen yarıiletkenin hem morfolojisi, hem de XRD ölçümleri ile elde edilen ve/veya hesaplanan kristal özelliklerinin verime etkisi görülmüştür. Tanin yapılarında en yüksek verime sahip Fe-valeks örneğinin morfolojiye göre verimleri

kıyaslandığında; MWHT-14 > MWHT-22 > MWHT-15 > MWHT-16 > MWHT-17 > MWHT-9 şekilden olduğu görülmektedir.

Tüm bu yarıiletkenlerin karakterizasyonunda kullanılan yöntemlerde detaylı bir şekilde açıklandığı üzere bu yarıiletkenlerin az miktarda da olsa farklılıklar içerdikleri bu farklılıkların genel olarak verimi yukarıda belirtilen özelliklere göre etkilediği gözlenmektedir.

Ayrıca özellikle valeks tanin yapısı incelendiğinde Fe-valeks örneği ile verimin MWHT-14 ZnO kodlu örnekte %47 oranında arttığı yine benzer şekilde MWHT-24 kodlu TiO<sub>2</sub> örneğinde verimin %68 oranında arttığı görülmüştür. Diğer taninler ve Fe-tanin komplekslerinde bu oranlar değişmekle birlikte genel olarak Fe-tanin kompleksleşmesi ile güneş pili verimleri yüksek oranda artmaktadır.

Literatür verileri incelendiğinde daha önce flavonoidler ve antosiyaninler dışındaki taninlerin güneş pili uygulamalarına rastlanılmadığı özellikle de Fe-tanin komplekslerinin güneş pillerinde kullanılması incelenmemiş olması nedeniyle bu tez çalışmasında öngörülen Fe-tanin komplekslerinin verim üzerine etkisi beklenildiği gibi oldukça iyi bulunmuştur.

#### **4.6.2. Güneş pillerinin empedans analizleri**

Üretilen güneş pillerinin elektrokimyasal empedans analizleri güneş pillerinin verimleri için elde edilen sonuçların nedenlerinin detaylıca ortaya konulması bu verim değerlerindeki farklılıkların açıklanması için kilit öneme sahip olduğundan bu tez çalışmasında elektrokimyasal empedans analizleri gerçekleştirilmiştir. Oluşturulan güneş pillerinin elektrokimyasal karakterizasyonlarında güneş pillerinde oluşan dirençlerin belirlenerek bu dirençlerin, J-V eğrileri yardımıyla hesaplanan verimler üzerine etkisi incelenmiştir. Bu nedenle daha önce Şekil 2.6.'da detaylı bir şekilde açıklanan direnç değerlerinin empedans eğrileri ile belirlenerek bu direnç değerlerinin güneş pili verimine etkileri incelenmiştir. MWHT-14 kodlu (ZnO-HMT)

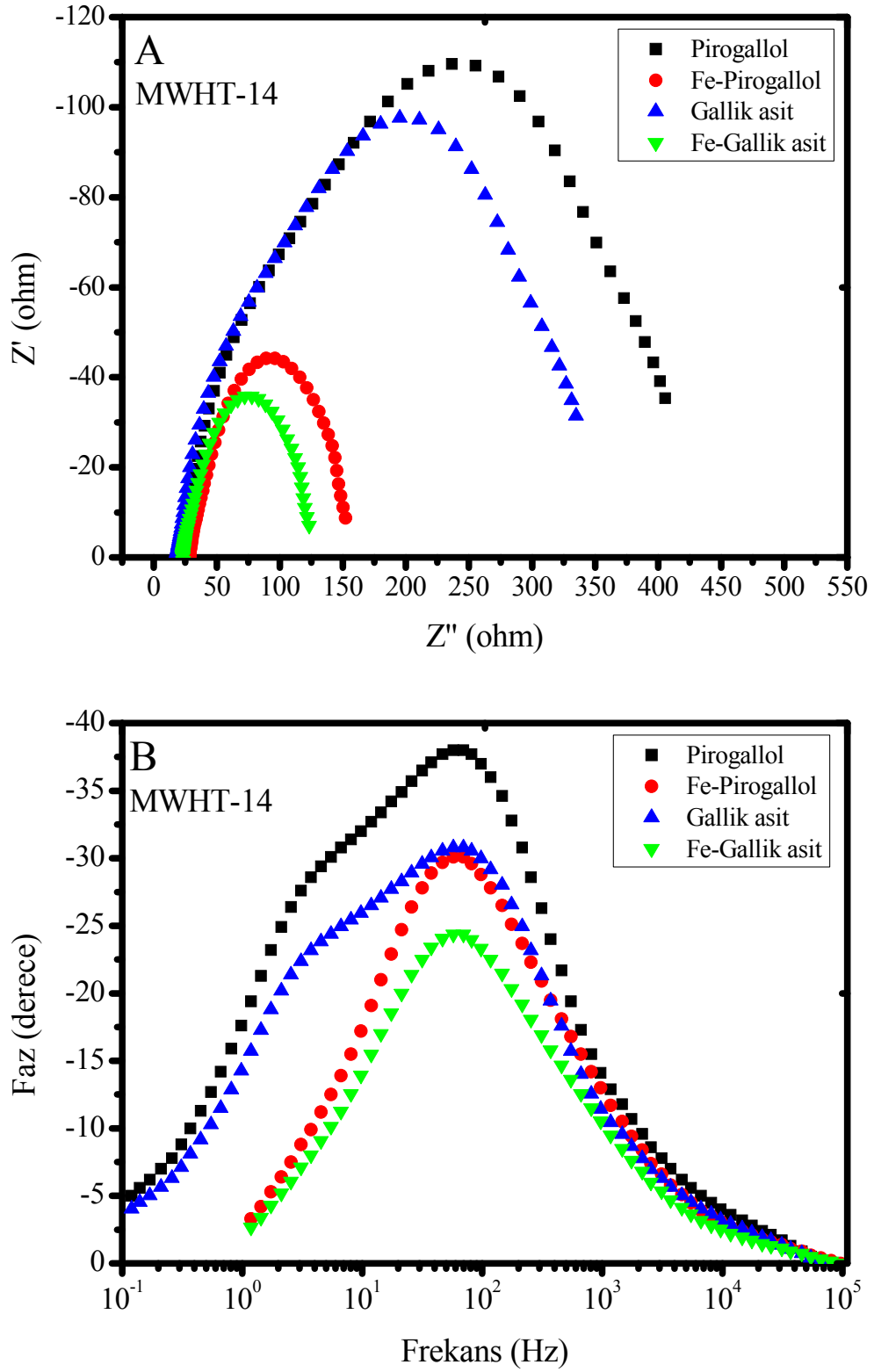
Tablo 4.11. MWHT-24 (TiO<sub>2</sub>) yarıiletken ile üretilen güneş pillerinin J-V eğrileri ile elde edilen fotokimyasal özellikleri

Yarıiletken kodu	Boya grubu	Boya türü	Boya tutunma kapasitesi 10 <sup>-8</sup> (mol/cm <sup>2</sup> )	J <sub>sc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	V <sub>oc</sub> (V)	FF (%)	η (%)
MWHT-24 (TiO <sub>2</sub> )	Gallotanin	Pirogallol	2,058	1,245	0,564	0,545	0,383
		Fe-pirogallol	4,558	2,940	0,803	0,576	1,360
		Gallik asit	2,413	2,491	0,565	0,544	0,766
		Fe-gallik asit	4,519	3,279	0,803	0,578	1,523
		Tannik asit	6,108	3,193	0,564	0,545	0,982
		<b>Fe-tannik asit</b>	<b>8,989</b>	<b>5,962</b>	<b>0,804</b>	<b>0,576</b>	<b>2,763</b>
		Valeks	6,526	3,774	0,563	0,546	1,161
		<b>Fe-valeks</b>	<b>9,365</b>	<b>7,750</b>	<b>0,802</b>	<b>0,579</b>	<b>3,598</b>
		Ellagitanin	Ellagik asit	4,593	2,442	0,562	0,547
	Fe-ellagik asit		7,586	4,736	0,801	0,495	1,879
	Kestane tanini		5,433	2,768	0,563	0,545	0,850
	<b>Fe-kestane tanini</b>		<b>8,886</b>	<b>5,328</b>	<b>0,803</b>	<b>0,578</b>	<b>2,474</b>
	Kondanse tanin	Kuersetin	6,753	4,151	0,553	0,577	1,324
		<b>Fe-kuersetin</b>	<b>9,437</b>	<b>8,525</b>	<b>0,808</b>	<b>0,575</b>	<b>3,959</b>
		Mimosa tanini	5,987	2,185	0,565	0,544	0,672
		Fe-mimosa tanini	8,996	4,263	0,798	0,588	2,001
		Kebrako tanini	5,752	2,076	0,563	0,545	0,638
		Fe-kebrako tanini	8,259	3,707	0,802	0,579	1,720
	Rutenyum boya	N719	13,48	11,92	0,953	0,501	6,829

kodlu örnek ile gallotanin örnekleri olan (pirogallol, gallik asit) ve bunların demir kompleksleri duyarlı güneş pillerinin Nyquist ve Bode eğrileri Şekil 4.72'de gösterilmiştir. Tüm empedans ölçümleri güneş pillerinin J-V eğrilerinin ölçüldüğü şartlar olan AM 1.5 filtreli güneş benzetici ( $100 \text{ mW/cm}^2$ ) altında gerçekleştirilmiştir. Nyquist eğrilerinden  $R_s$  FTO tabakanın direncini, düşük frekans bölgesinde görülen küçük yarım daire ise  $R_{CT1}$  karşıt elektrot (FTO-Pt)/elektrolit ( $I^-/I_3^-$ ) arayüzeyinde oluşan direncini göstermektedir. Diğer büyük yarım daire,  $R_{CT2}$  ise elektrolit ( $I^-/I_3^-$ )/boya/fotoanot arayüzeyinin direncini göstermektedir [29, 30, 32, 151, 152]. Bu yarım daireler ve dirençlerin karşık geldiği bölgeler Warburg difüzyon modeline uygundur. Bu dirençlerden elde edilen bilgiler ile güneş pillerinin verimleri doğrudan ilişkilidir. Eğer dirençler yüksek değerlerde ise direnç artışı nedeniyle iletkenlik azalacağı için verimler düşmektedir. Tüm hücrelerde kullanılan FTO substrat, karşıt elektrot ve elektrolitlerin aynı malzemelerden hazırlanmış olmasından dolayı, verimi doğrudan etkileyen faktör  $R_{CT2}$  direnci ve bu direnci en fazla etkileyen hücre birleşenleri yarıiletken ve kullanılan boyalardır. Bu nedenlerden dolayı kullanılan yarıiletkenin özellikle kristallinitesi ve tanecik büyüklüğü ile kullanılan boyanın özellikle demir komplekslerin direnç özelliklerinin kayda değer bir biçimde verimi etkilediği tespit edilmiştir. Güneş pili verimleri sonuçlarına benzer şekilde pirogallol ve gallik asit örneklerinin özellikle Nyquist eğrilerinde elde edilen sonuçlar diğer tanin yapılarına göre daha yüksek direnç değerleri göstermiştir. Ayrıca bu yapıların demir komplekslerinin direnç değerleri kompleksleşme ile azalmış buna paralel olarak verimleri de artmıştır. Verim özelliklerinin incelenmesinde detaylı bir şekilde açıklandığı üzere bu yapıların düşük molekül ağırlığına sahip olmasından dolayı komplekslerinin kararlılığı ve UV-Vis absorbanslarının düşük olmaları hem verimleri hem de empedans değerlerini etkilemektedir. Hazırlanan güneş pillerinin Bode eğrileri alınarak elektronun güneş pili devresinde geçirdiği zaman belirlenmiştir. Bu elektronun devrede geçirdiği süre aşağıdaki eşitlik yardımıyla belirlenmiştir.

$$\tau_e = \frac{1}{2\pi f_{max}} \quad (4.17)$$

Burada  $\tau_e$  elektronun devrede geçirdiği zaman (ms) ve  $f_{max}$  maksimum frekans değeridir.

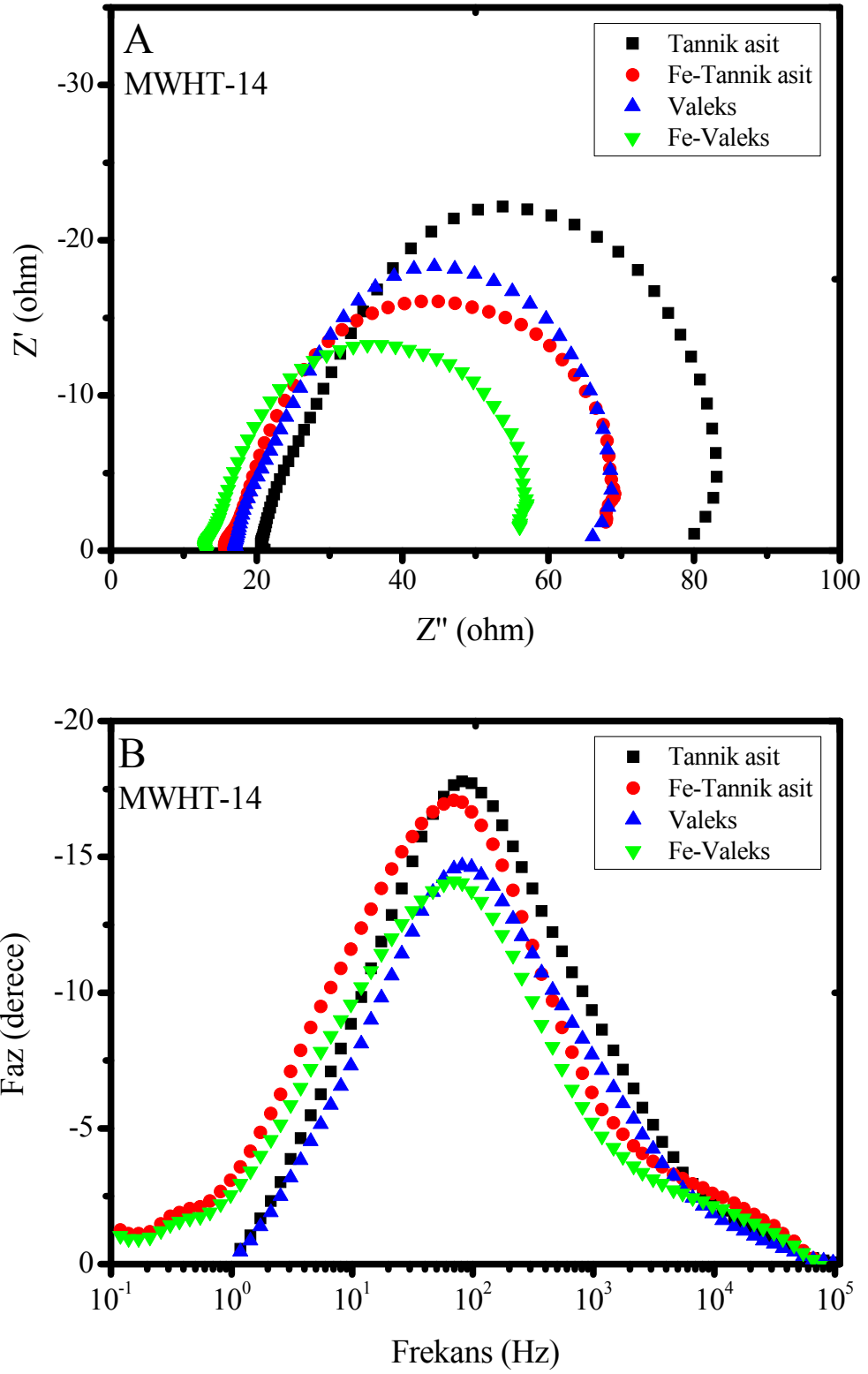


Şekil 4.72. MWHT-14 (ZnO-HMT) örneğine (Pirogallol, Fe-Pirogallol, Gallik asit, Fe-Gallik asit) ait empedans eğrileri (A) Nyquist eğrileri, (B) Bode eğrileri

MWHT-14 kodlu ZnO-HMT örneği ile tannik asit, valeks ve bunların demir kompleksleri ile hazırlanan örneklerin Nyquist ve Bode tipi eğrileri Şekil 4.73.'de verilmiştir. Gallotanin yapılarının düşük molekül ağırlıklı temel birleşenleri olan pirogallol ve gallik asit örneklerinin empedans eğrilerine göre valeks, tannik asit ve bunların demir kompleksleri duyarlı güneş pillerinin empedans eğrileri daha düşük direnç özelliklerine sahiptir. Bunun nedeni tannik asit ve valeks yapılarında bulunan çok sayıda -OH grubu ile bu yapıların demir iyonları ile kararlı kompleksler oluşturmasıdır. Oluşturulan Fe-tanin komplekslerinin karakterizasyonlarında detaylı bir şekilde bahsedildiği üzere demir ile kompleksleşen taninlerin daha kararlı yapılar olması ve daha geniş spektrumlarda ışığı absorplaması özellikleri nedeniyle güneş pillerinde elde edilen elektronların hem hareketi hem de hızı artmaktadır. Bu nedenle arayüzeylerde oluşan dirençler azalarak iletkenlikler artmaktadır. Güneş pillerinin verimlerinin incelendiği bölümde detaylıca açıklandığı üzere tannik asit ve valeksin demir komplekslerinin verimleri diğer tanin yapılarına göre yüksek olduğu görüldüğünden bu yapıların direnç özelliklerinin düşük olması beklenmektedir. Şekil 4.73.'de açıkça görüldüğü üzere Fe-valeks ve Fe-tannik asit örneklerinin dirençlerinin diğer Fe-tanin komplekslerine göre daha düşük olduğu görülmektedir.

Özellikle  $R_{CT2}$  direncinin yüksek olması durumunda yarıiletken den aktarılan elektronların hızları ve elektrolitden boyanın HOMO orbitaline geçip boyayı rekombine eden elektronların hızlarında düşmelere sebep olmaktadır. Bu da güneş pillerinde hareket eden elektronların hızlarının azlamasına neden olarak pil veriminin düşmesine neden olur. Yani yüksek  $R_{CT2}$  direnç değeri güneş pillerinin kısa devre akımını ( $J_{sc}$ ) etkileyerek hücrelerin verimlerini düşürmektedir [137]. Elektrokimyasal empedans eğrileri ile elde edilen dirençler özellikle  $R_{CT2}$  direncindeki bu artış ve azalma sonuçları, genellikle tüm güneş pillerinin verimleri ile uyum içerisindedir.

MWHT-14 (ZnO-HMT) kodlu yarıiletken ve ellagitaninler (ellagik asit, kestane tanini) ve bunların demir kompleksleri ile üretilen güneş pillerinin elektrokimyasal empedans eğrileri Şekil 4.74.'de verilmiştir. Kestane tanini ve Fe-kestane tanini örneklerinin Nyquist eğrisi gallotanin olan Fe-tannik asit ve Fe-valeks örnekleri ile kıyaslandığında benzer direnç değerleri göstermektedir fakat bu yapılara göre

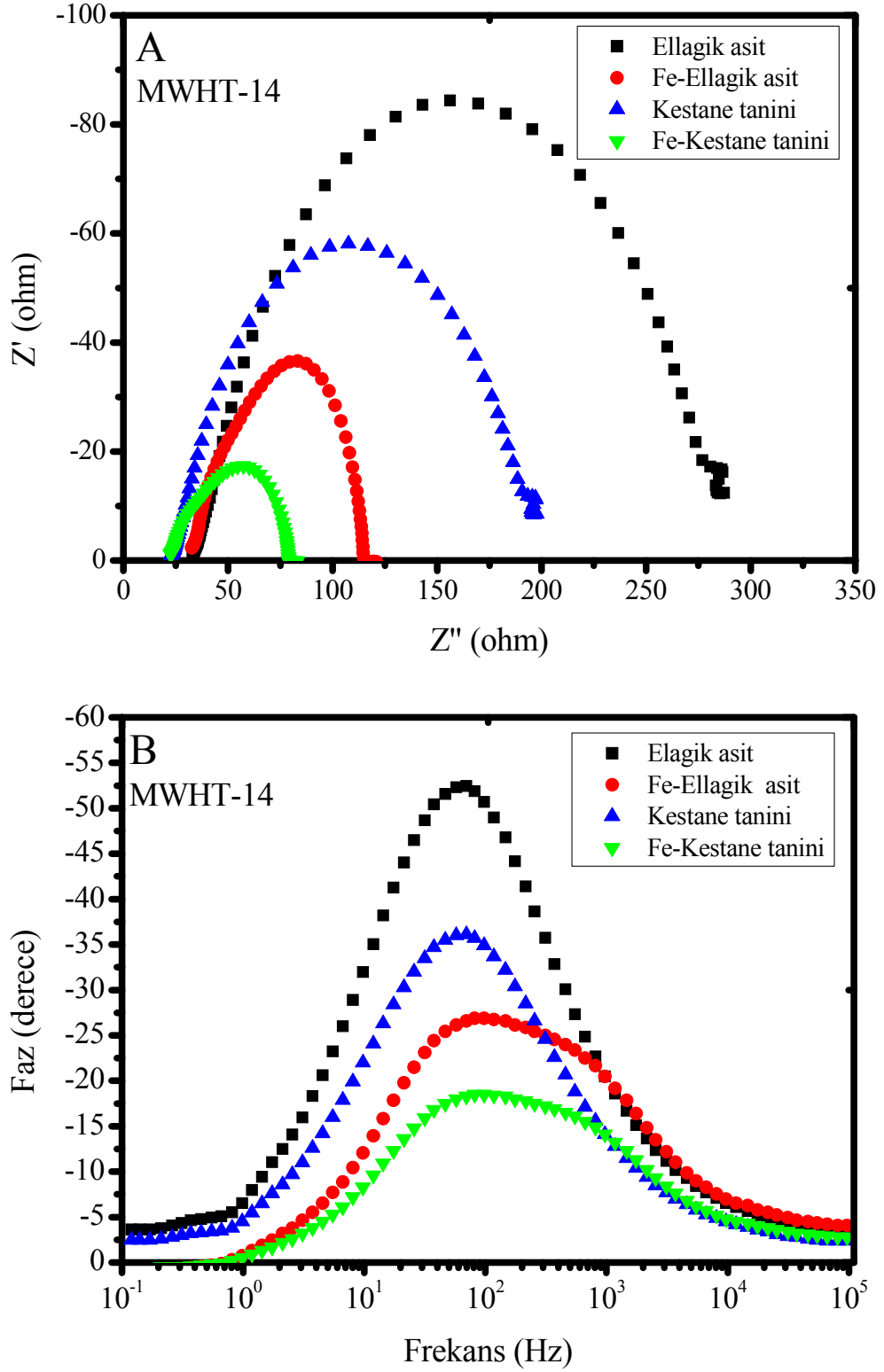


Şekil 4.73. MWHT-14 (ZnO-HMT) örneğine (Tannik asit, Fe-Tannik asit, Valeks, Fe-Valeks) ait empedans eğrileri (A) Nyquist eğrisi, (B) Bode eğrisi

dirençleri az da olsa yüksek olduğu görülmektedir. Bunun nedeni ellagitaninlerin demir ile kompleksinin Fe-gallotanin örneklerine göre sterik engelinin olmasıdır. Olası Fe-gallotanin ve Fe-ellagitanin kompleksler Şekil 4.36.'da verilmiştir. Yani ellagitaninin temel yapısı olan heksahidroksi difenil gubunun gallotaninin temel yapısı olan pirogallole göre çift yapılı olması kompleksleşmede sterik engel oluşturmakta ve bu sterik engel nedeniyle dirençlerde bir miktar artış gözlenmektedir. Bu kompleksleşmeye ilişkin mekanizma Fe-tanin karakterizasyonu bölümünde detaylı bir şekilde anlatılmıştır. Bu sterik engel durumu aynı zamanda hidrolize tanin yapılarında da görülmektedir. Tannik asit (Çin tanini) glikoz etrafında 10 adet gallik asit içerirken, valeks (Türk tanini) glikoz etrafında 7 adet gallik asit grubu içermektedir. Valeksin tanik asite göre daha az sayıda gallik asit grubu içermesi demir ile kompleksleşmesinde daha az –OH grubu olmasından dolayı tannik asite göre daha dezavantajlı olduğu düşünülse de daha az sterik engele sahip olması nedeniyle hem güneş pilleri verimlerinde hem de direnç değerlerinde avantaj sağlamaktadır. Yani daha az sayıda gallik asit grubu içerdiği için sterik engelinin azalmasından dolayı güneş pili direncinin düştüğü bu nedenle veriminin biraz daha yüksek olduğu gözlenmiştir.

MWHT-14 (ZnO-HMT) yarıiletken, kondanse tanin (mimosa ve kebrako taninleri) ve bunların demir kompleksleri duyarlı güneş pillerinin elektrokimyasal empedans eğrileri Şekil 4.75.'de verilmiştir. Mimosa ve kebrako taninleri ile Fe komplekslerinin elektrokimyasal empedans eğrileri incelendiğinde hidrolize tanin yapılarına göre daha yüksek direnç özelliklerine sahip olduğu görülmektedir. Bunun nedeni hidrolize tanin yapılarında temel yapı olan pirogallolün yarıiletken yüzeyine üç dişli bir şekilde bağlanırken, kondanse tanin yapılarının temel yapısı olan kateşin'de bu bağlanma iki dişli şeklinde olmasıdır. Benzer etkiden dolayı Fe-hidrolize tanin yapıları Fe-kondanse tanin yapılarına göre daha yüksek kararlılığa sahiptir. Yani kondanse taninlerin kateşin yapısındaki –OH grupları ile demir iki dişli olarak kompleksleşirken, hidrolize taninlerin pirogallol yapısındaki –OH grupları demir ile üç dişli olarak kompleksleşmektedir [130]. Bu durum, hücre verimini, boya tutunma kapasitesini ve direnç değerlerini etkilemektedir.

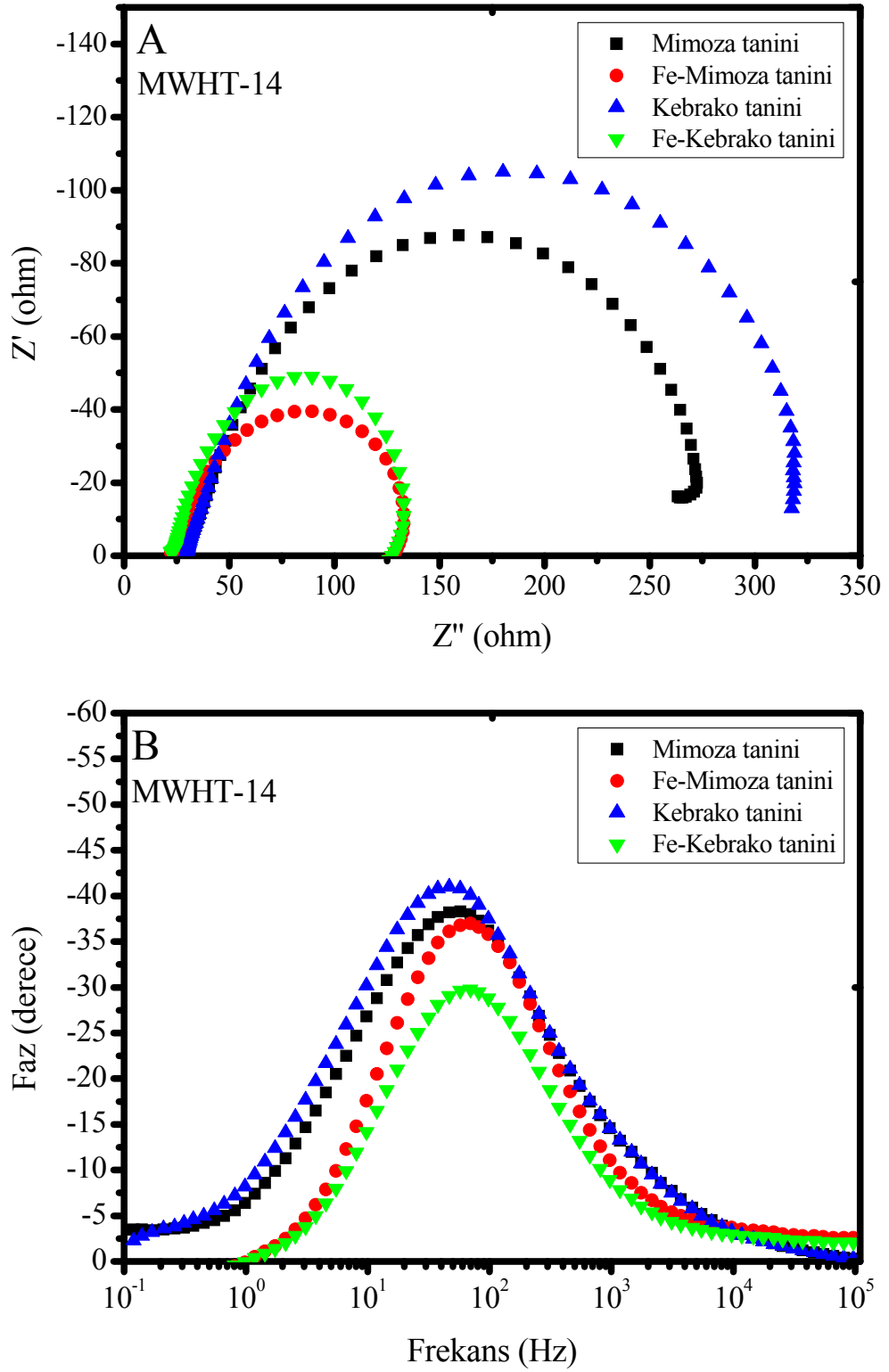




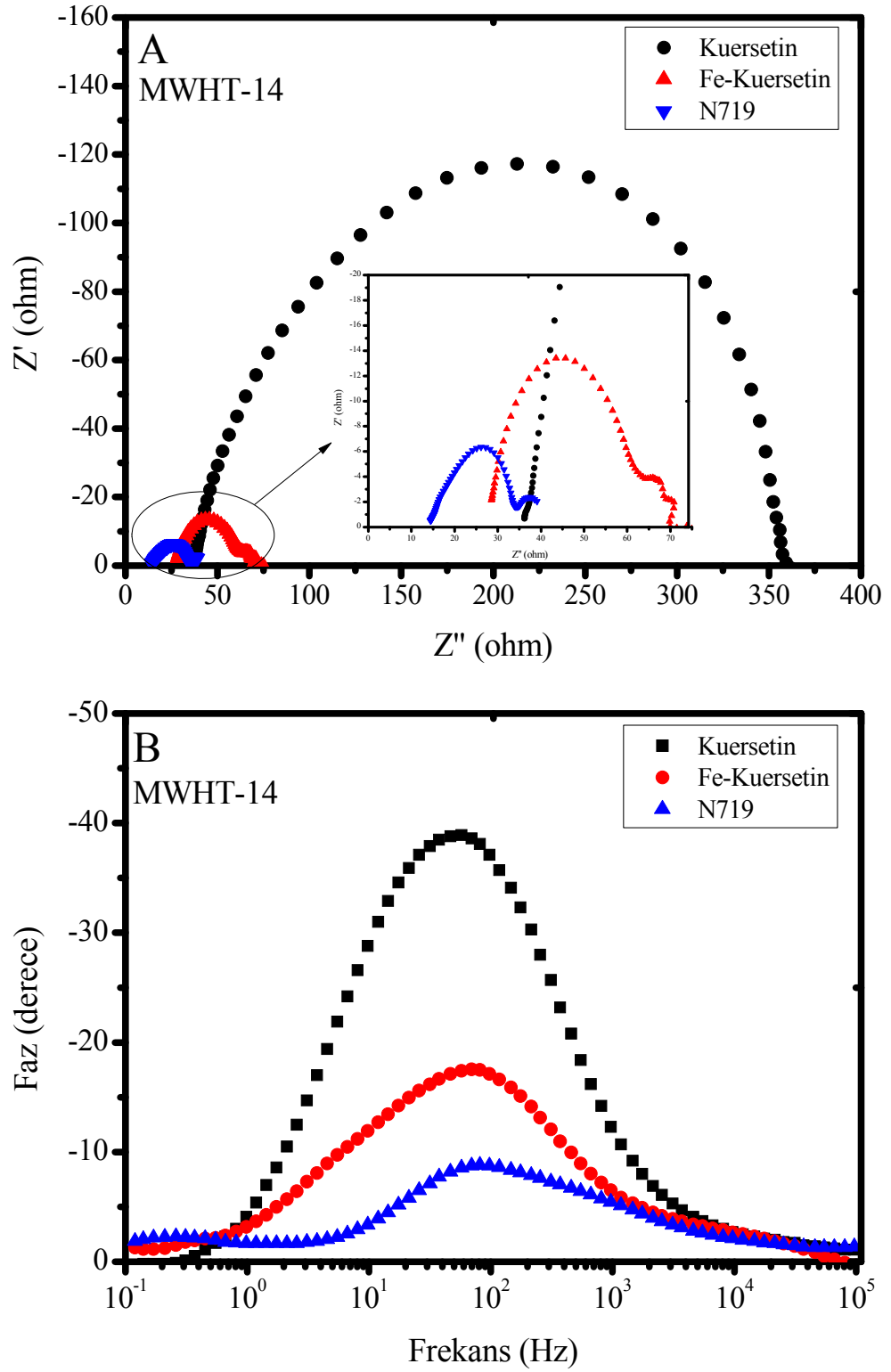
Şekil 4.74. MWHT-14 (ZnO-HMT) örneğine (Elagik asit, Fe-Ellagik asit, Kestane tanini, Fe-Kestane tanini) ait empedans eğrileri (A) Nyquist eğrileri, (B) Bode eğrileri

Kuersetin, Fe-kuersetin örnekleri ve N719 boyanın elektrokimyasal empedans eğrileri Şekil 4.76.'da verilmiştir. Yukarıda bahsedilen özellikler kuersetin ve Fe-kuersetin yapısına tam olarak uymadığı görülmüştür. Bunun nedeni; bir kondanse tanin olan kuersetin yapısındaki –OH grupları içerip hem de bu grupların birbirine daha yakın olmasından dolayı A ve C halkasındaki –OH gruplarının hem kompleksleşmeye ve yarıiletkene tutunmaya katılmasıdır. Bu yapının hem diğer kondanse taninlere göre (mimosa ve kebrako taninleri) hem de hidrolize taninlere göre daha kararlı olmasına neden olmuştur. Bu farklı halkalardaki –OH grupları sayesinde kuersetin ile demir hem oldukça kararlı kompleksler oluşturmakta hem de yarıiletkene kuvvetlice tutunmaktadır. Bu kararlılık ve yüksek tutunma özelliği dirençlerin düşmesine bu nedenle de elektronun daha hızlı hareket ederek verimlerin artmasına neden olmuştur. Çalışmalar göstermektedir ki, Fe-kuersetin en yüksek verim ve en düşük direnç özelliğine sahip güneş pili oluşturduğu gözlenmiştir. Bu tezde araştırılan tanin yapıları ve Fe-tanin komplekslerinin güneş pilinde uygulanması literatürde ilk kez çalışılmıştır [31, 43, 52, 153].

MWHT-14 (ZnO-HMT) yarıiletken ile üretilen hücrelerin elektrokimyasal empedans eğrilerinden elde edilen direnç değerleri ve Bode eğrileri yardımıyla belirlenen maksimum frekans ve hesaplanan elektronun devreden geçtiği süre değerleri Tablo 4.12.'de verilmiştir. Genel olarak bazı güneş pillerinde  $R_s$  değeri yüksek olsa da yüksek verimlere sahip hücrelerde  $R_s$  değerinin düşük olduğu bunun nedenini de her ne kadar aynı yarıiletken ve FTO cam substrat kullanılsa da devreden geçen elektronların sayısı ile ilgili olduğu düşünülmektedir. Yine benzer şekilde  $R_{CT1}$  direnci olan elektrolit ve Pt karşıt elektrodun ara yüzey dirençleri kıyaslandığında hemen hemen tüm hücrelerde benzer değerlerde olduğu görülmektedir. Çalışmalarda kullanılan FTO cam substrat, elektrolit ve Pt karşıt elektrot sabit tutulduğunda  $R_s$  ve  $R_{CT1}$  de görülen değişimler benzer ve birbirine yakındır. Fakat Tablo 4.12.'den de anlaşılacağı üzere  $R_{CT2}$  direncinin kullanılan boya türüne göre değişiklik gösterdiği görülmektedir. Bu değişimin sebebi detaylı bir şekilde yukarıda açıklanmaktadır. Ayrıca MWHT-24 ( $TiO_2$ ) yarıiletken kullanılarak ve tanin veya Fe-tanin kompleksleri ile hazırlanan güneş pillerinin elektrokimyasal empedans eğrileri



Şekil 4.75. MWHT-14 (ZnO-HMT) örneğine (Mimosa tanini, Fe-Mimosa tanini, Kebrako tanini, Fe-Kebrako tanini) ait empedans eğrileri (A) Nyquist eğrileri, (B) Bode eğrileri

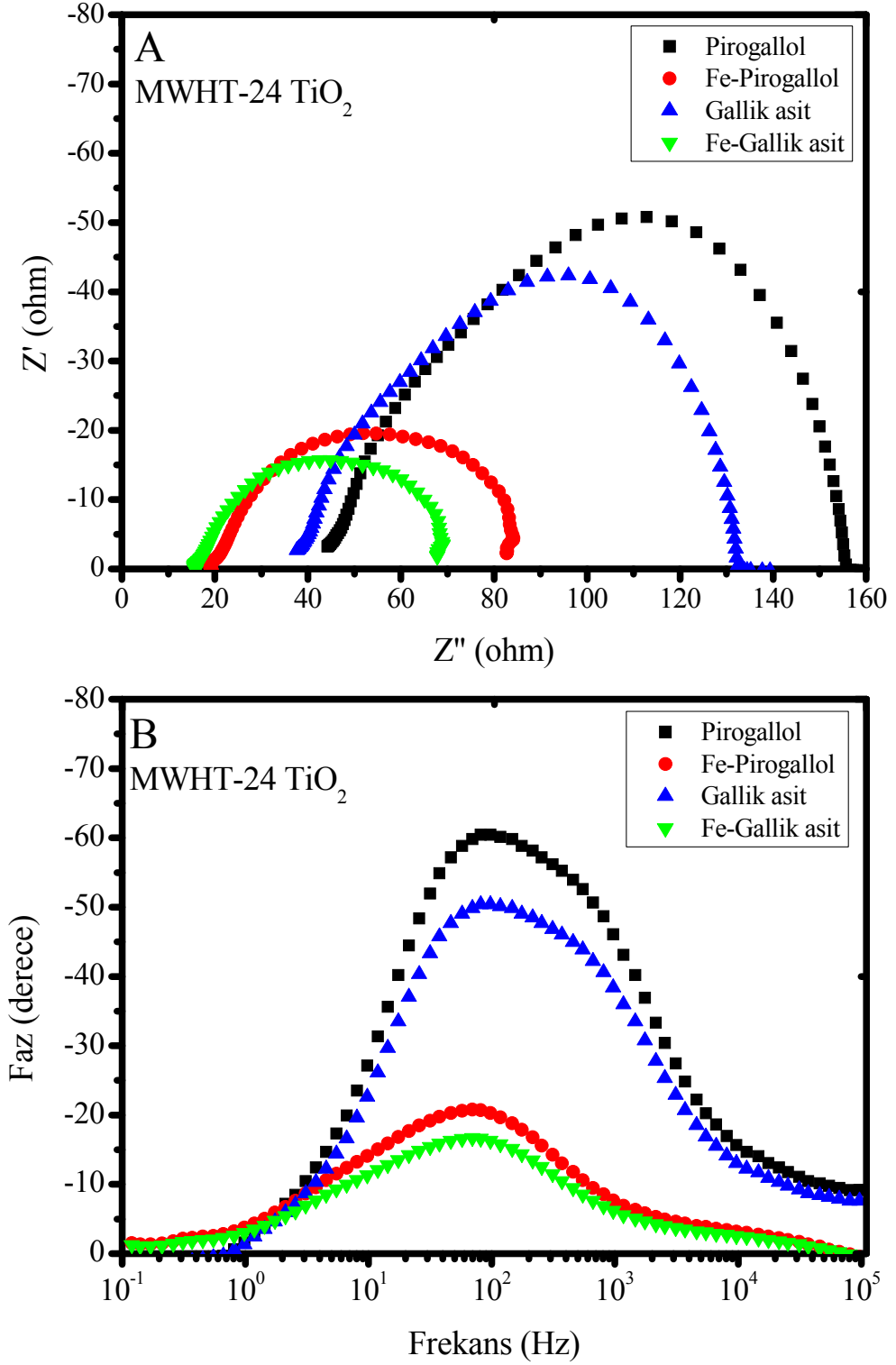


Şekil 4.76. MWHT-14 (ZnO-HMT) örneğine (Kuersetin, Fe-Kuersetin, N719) ait empedans eğrileri (A) Nyquist eğrileri, (B) Bode eğrileri

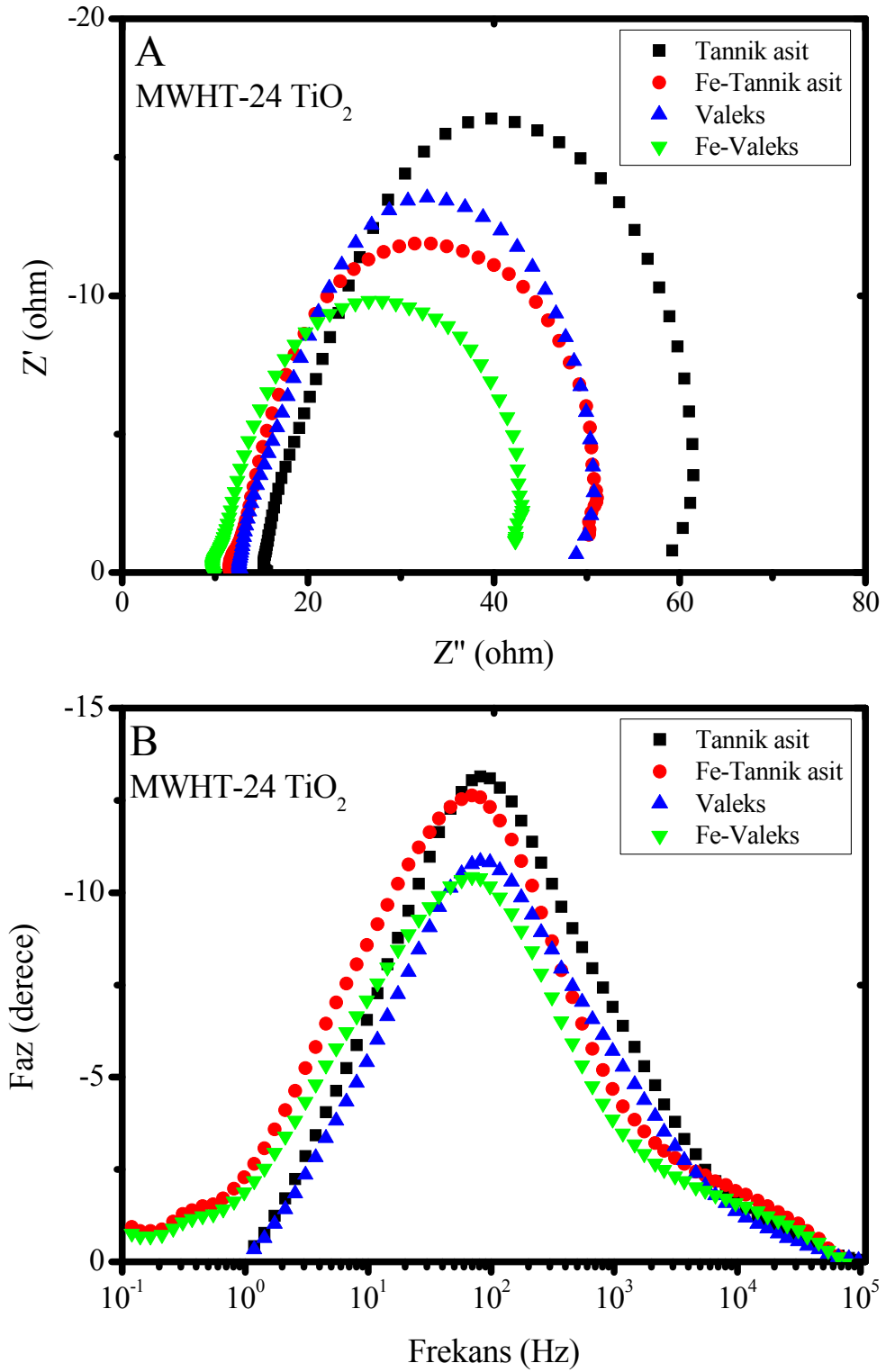
Şekil 4.77., 4.78., 4.79., 4.80. ve 4.81.'de verilmiştir. Sentezlenen TiO<sub>2</sub> ile hazırlanan güneş pillerinde farklı taninler ve Fe-tanin komplekslerine karşı dirençlerdeki değişimler genellikle birbirine benzer olup, ZnO'e göre daha düşük direnç değerlerine sahip olduğu görülmektedir. Bunun nedeni TiO<sub>2</sub>'in ZnO'e göre kimyasal kararlılığıdır. Özellikle ZnO üzerine boyanın tutunması sırasında kullanılan çözeltiler (su, alkol, v.b.) FTO cam üzerine kaplanmış ZnO'i bir miktar çözerek Zn<sup>2+</sup> iyonlarının oluşmasına neden olur [154]. Fakat TiO<sub>2</sub> kimyasal olarak daha kararlı yapıda olduğu için çözücülerde çözünmeyerek yarıiletken filmlerde deformasyonlar gözlenmez. Bu etki nedeniyle TiO<sub>2</sub> yarıiletken ile hazırlanan boya duyarlı güneş pillerinde dirençler nerdeyse her zaman ZnO'e göre düşüktür. Dirençlerdeki bu azalmalar elbette ki hücre verimlerini de etkilemektedir. MWHT-24 (TiO<sub>2</sub>) yarıiletken ve tanin veya Fe-tanin kompleksleri ile hazırlanan güneş pillerinin dirençleri, maksimum frekans değeleri ve hesaplanan elektronun devreden geçtiği süre değerleri Tablo 4.13.'de verilmiştir.

4.12. MWHT-14 (ZnO-HMT) yarıiletken ile üretilen güneş pillerinin empedans eğrileri ile hesaplanan değerleri

Yarıiletken kodu	Boya grubu	Boya türü	$R_s$ ( $\Omega$ )	$R_{CT1}$ ( $\Omega$ )	$R_{CT2}$ ( $\Omega$ )	$f_{maks}$ (Hz)	$\tau_e$ (ms)
MWHT-14 (ZnO/HMT)	Gallotanin	Pirogallol	22,40	0,48	382,62	99,16	1,60
		Fe-pirogallol	28,86	0,24	123,10	72,49	2,19
		Gallik asit	18,50	0,39	315,96	89,97	1,77
		Fe-gallik asit	23,37	0,27	99,60	66,68	2,39
		Tannik asit	21,12	0,16	58,76	69,91	2,28
		<b>Fe-tannik asit</b>	<b>15,92</b>	<b>0,14</b>	<b>51,95</b>	<b>42,58</b>	<b>3,74</b>
		Valeks	17,44	0,28	48,38	66,82	2,38
		<b>Fe-valeks</b>	<b>13,14</b>	<b>0,13</b>	<b>42,89</b>	<b>30,21</b>	<b>5,27</b>
	Ellagitanin	Ellagik asit	33,11	0,95	253,15	86,68	1,84
		Fe-ellagik asit	32,63	1,24	88,69	71,16	2,24
		Kestane tanini	22,80	0,43	174,57	58,52	2,72
		<b>Fe-kestane tanini</b>	<b>22,46</b>	<b>0,70</b>	<b>61,19</b>	<b>47,73</b>	<b>3,33</b>
	Kondanse tannin	Kuersetin	36,25	0,48	340,37	65,89	2,41
		<b>Fe-kuersetin</b>	<b>28,56</b>	<b>1,27</b>	<b>39,81</b>	<b>50,46</b>	<b>3,16</b>
		Mimosa tanini	29,67	0,16	233,37	52,61	3,03
		Fe-mimosa tanini	22,18	0,96	83,56	33,12	4,80
		Kebrako tanini	29,65	0,46	287,39	43,16	3,69
		Fe-kebrako tanini	22,18	1,25	83,27	56,25	2,83
	Rutenyum boya	N719	14,41	0,57	24,09	24,46	6,51

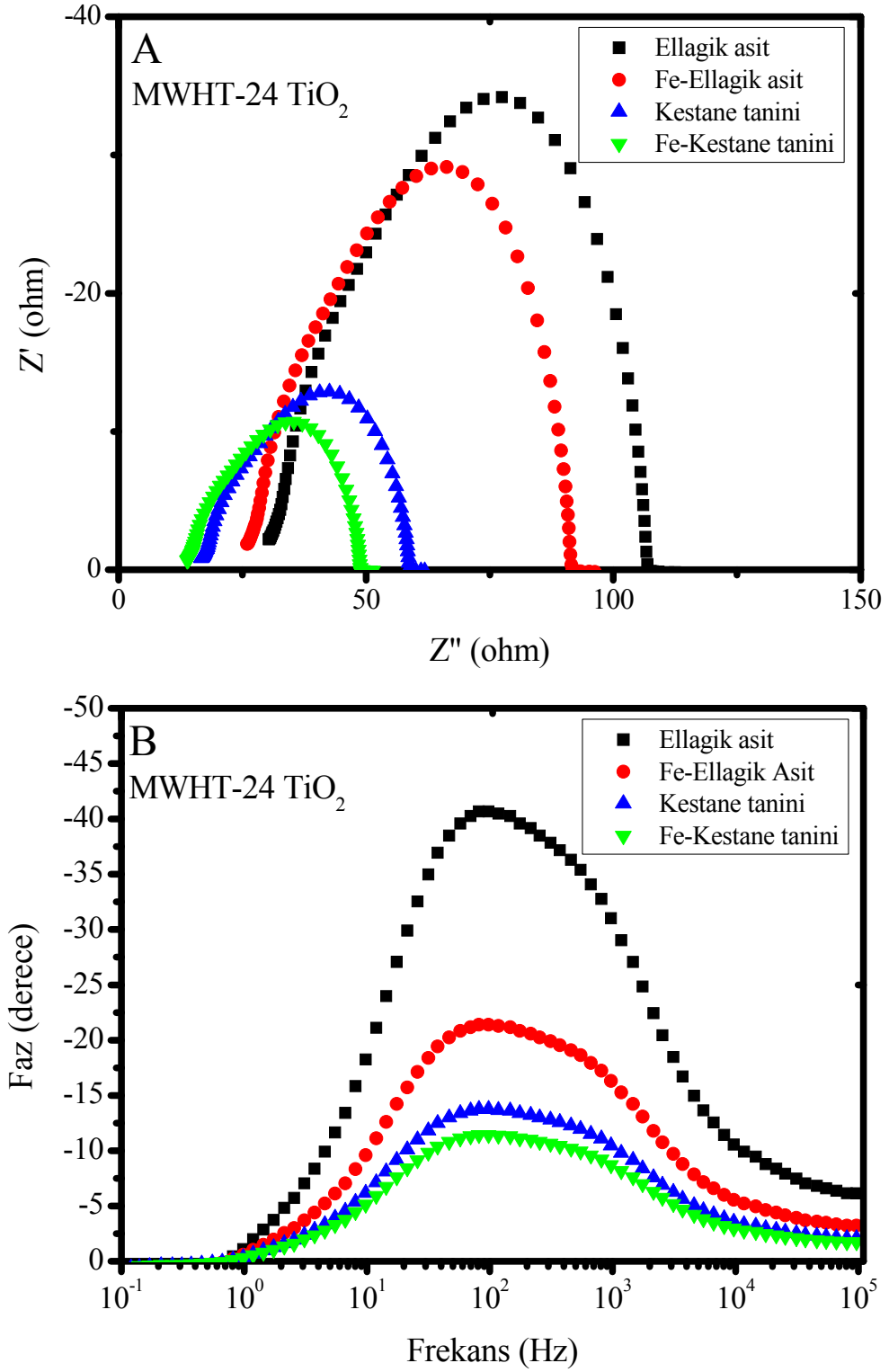


Şekil 4.77. MWHT-24 (TiO<sub>2</sub>) örneğine (Pirogallol, Fe-Pirogallol, Gallik asit, Fe-Gallik asit) ait empdans eğrileri (A) Nyquist eğrileri, (B) Bode eğrileri

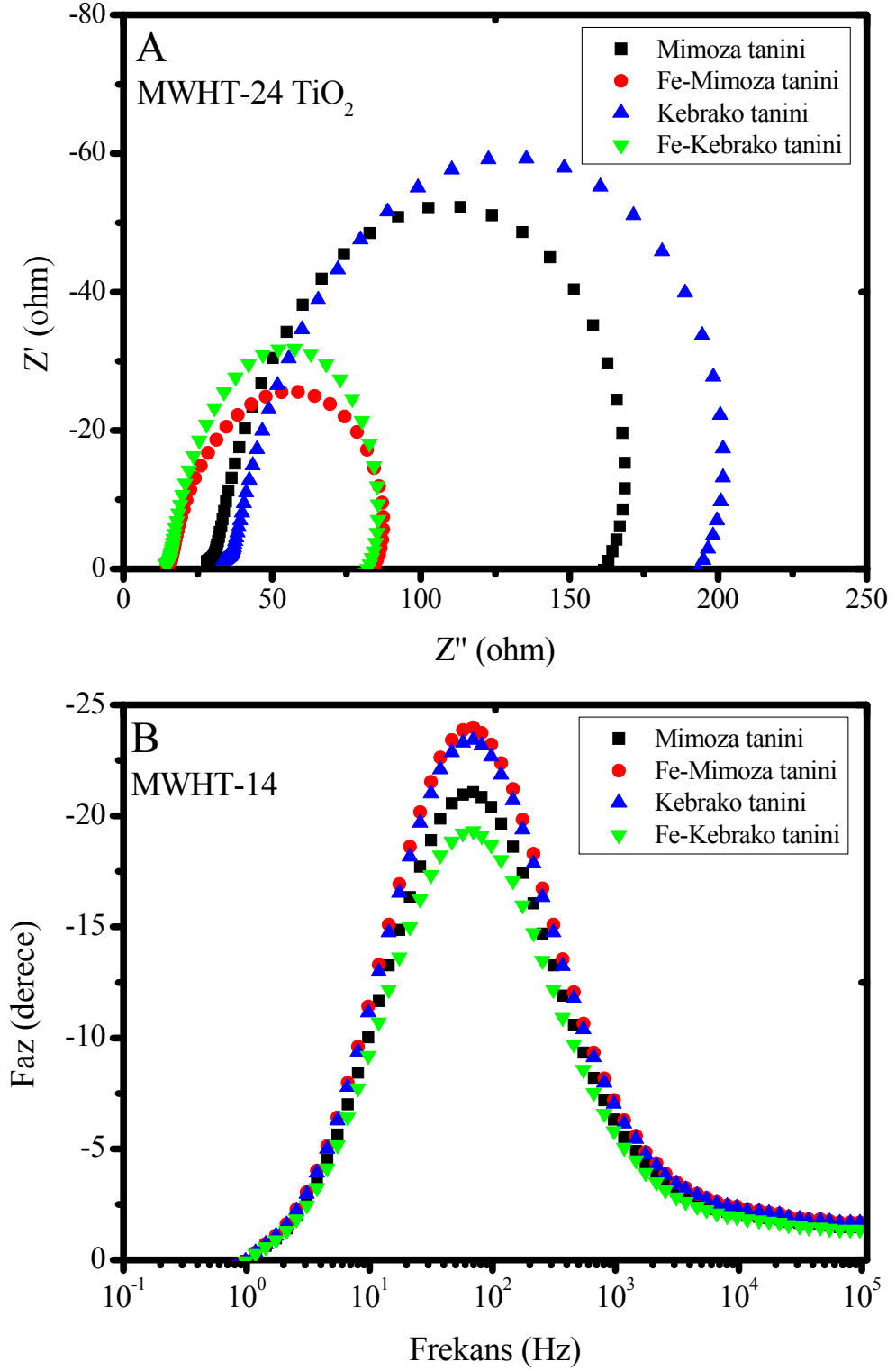


Şekil 4.78. MWHT-24 (TiO<sub>2</sub>) örneğine (Tannik asit, Fe-Tannik asit, Valeks, Fe-Valeks) ait empedans eğrileri (A) Nyquist eğrileri, (B) Bode eğrileri

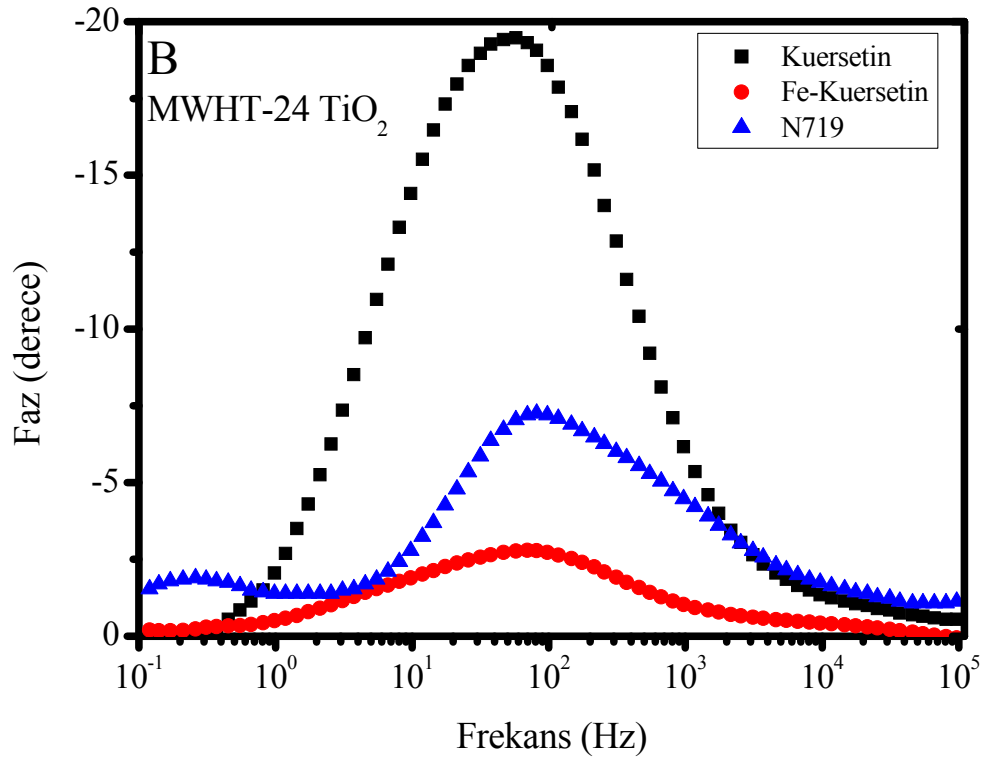
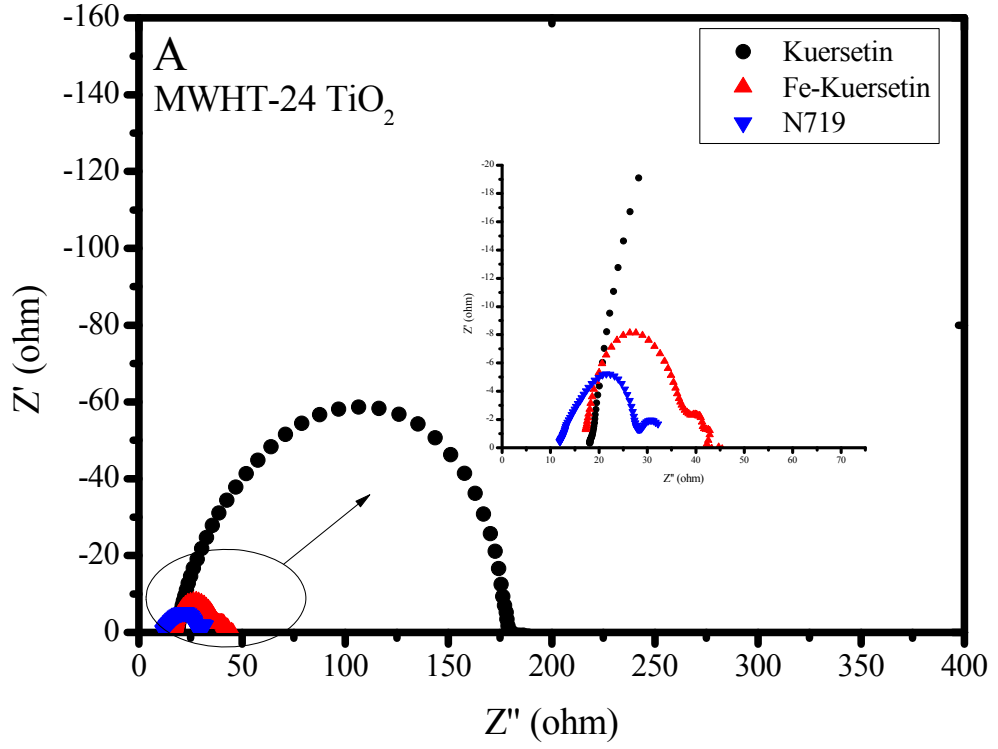




Şekil 4.79. MWHT-24 (TiO<sub>2</sub>) örneğine (Elagik asit, Fe-Ellagik asit, Kestane tanini, Fe-Kestane tanini) ait empedans eğrileri (A) Nyquist eğrileri, (B) Bode eğrileri



Şekil 4.80. MWHT-24 (TiO<sub>2</sub>) örneğine (Mimoza tanini, Fe-Mimoza tanini, Kebrako tanini, Fe-Kebrako tanini) ait empedans eğrileri (A) Nyquist eğrileri, (B) Bode eğrileri



Şekil 4.81. MWHT-24 (TiO<sub>2</sub>) örneğine (Kuersetin, Fe-Kuersetin, N719) ait empedans eğrileri (A) Nyquist eğrileri, (B) Bode eğrileri

4.13. MWHT-24 (TiO<sub>2</sub>) yarıiletken ile üretilen güneş pillerinin empedans eğrileri ile hesaplanan değerleri

Yarıiletken kodu	Boya grubu	Boya türü	R <sub>s</sub> (Ω)	R <sub>CT1</sub> (Ω)	R <sub>CT2</sub> (Ω)	f <sub>maks</sub> (Hz)	τ <sub>e</sub> (ms)
MWHT-24 (TiO <sub>2</sub> )	Gallotanin	Pirogallol	44,20	1,6	120,18	86,65	1,83
		Fe-pirogallol	19,39	0,68	64,13	68,81	2,38
		Gallik asit	37,61	1,17	102,46	82,45	1,93
		Fe-gallik asit	15,89	0,42	51,59	63,32	2,51
		Tanik asit	15,62	0,25	43,33	61,12	2,60
		<b>Fe-tanik asit</b>	<b>11,77</b>	<b>0,52</b>	<b>38,01</b>	<b>38,81</b>	<b>4,10</b>
		Valeks	12,90	0,44	35,55	58,52	2,72
		<b>Fe-valeks</b>	<b>9,92</b>	<b>0,17</b>	<b>32,3</b>	<b>26,65</b>	<b>5,97</b>
	Ellagitanin	Ellagik asit	30,35	1,58	82,07	80,59	1,97
		Fe-ellagik asit	25,98	1,97	69,63	63,37	2,51
		Kestane tanini	16,70	0,87	45,14	50,19	3,17
		<b>Fe-kestane tanini</b>	<b>13,88</b>	<b>0,84</b>	<b>37,41</b>	<b>38,81</b>	<b>4,10</b>
	Kondanse tanin	Kuersetin	18,14	0,24	170,36	58,81	2,71
		<b>Fe-kuersetin</b>	<b>17,29</b>	<b>1,00</b>	<b>23,86</b>	<b>42,26</b>	<b>3,77</b>
		Mimosa tanini	28,11	1,59	105,53	46,61	3,41
		Fe-mimosa tanini	14,57	0,73	54,81	31,16	5,11
		Kebrako tanini	33,62	1,03	127,09	35,58	4,47
		Fe-kebrako tanini	14,29	0,62	53,84	48,86	3,26
	Rutenyum boya	N719	11,86	0,51	19,79	20,46	7,78

## BÖLÜM 5. TARTIŞMA VE GENEL DEĞERLENDİRME

Bu çalışmada mikrodalga hidrotermal yöntemle farklı morfolojik yapılar sahip ZnO yarıiletkenler ve yine benzer yöntemle TiO<sub>2</sub> yarıiletkenler sentezlenmiş ve karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir. Bu yarıiletkenler, boya duyarlı güneş pili sistemlerinde kullanılmak üzere FTO cam substratların yüzeyine doctor blade yöntemi ile kaplanmış ve oluşturulan bu fotoanotların karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Ayrıca literatür çalışmalarında kullanımına rastlanılmayan tanin ve Fe-tanin boyar maddeler hazırlanmıştır. Bu tez çalışmasında tanin yapıları olarak gallotanin (pirogallol, gallik asit, tannik asit, valeks), ellagitanin (ellagik asit, kestane) ve kondanse tanin (kuersetin, mimoza ve kebrako) kullanılmıştır. Bu tanin yapıları Fe<sup>3+</sup> ile kompleksleri oluşturularak karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir. Tanin ve Fe-tanin kompleks boyaları hazırlanan fotoanotlar üzerine adsorpsiyon ile tutturularak boya duyarlı güneş pili çalışmaları yapılmıştır.

Bu tez çalışmasından elde edilen sonuçlar ışığında genel değerlendirme şu şekilde özetlenebilir:

- a) Çeşitli bazik ortam sağlayıcılar ile değişik pH'larda sentezlenen ZnO'lerin farklı morfolojik özelliklere sahip oldukları görülmüştür. Bu farklı morfolojik yapılar hem karakterize edilmiş hemde bu yapısal farklılığın güneş piline etkisi incelenmiştir. ZnO yarıiletkenlerin sentezi hem hidrotermal hemde mikrodalga hidrotermal yöntem ile gerçekleştirilmiştir. Mikrodalga hidrotemal yöntemin farklı morfolojik yapılar üzerine etkisinin daha fazla olduğu gözlenmiş, ayrıca bu yöntemin kısa sürede gerçekleştirme avantajı vardır.
- b) Fe-tanin komplekslerinin hazırlanmasında kullanılan şartlar optimize edilerek en uygun kompleks şartları belirlenmiştir. Özellikle yüksek molekül ağırlıklı

tanin yapıları hızlıca çökmeye uğradığı için optimum kompleks oluşum şartları belirlenmiştir. Ayrıca taninlerin çözeltilerinin pH değerleri genellikle 3,5-5 aralığındadır ve bu asidik çözeltiler fotoanotlar üzerindeki yarıiletkenleri çözdüğünden güneş pili çalışmalarına uygun olmadığı bulunmuştur. Taninler yüksek pH aralıklarında (9-11) daha yüksek absorpsiyon özelliklerine sahiptirler, ancak yüksek pH değerlerinde yarıiletken için uygun değildir. Belirtilen nedenlerden dolayı taninler ve Fe-tanin kompleksleri ile güneş pili çalışmalarının en uygun nötr pH'larda (7-8) yapılması gerektiği belirlenmiştir.

- c) Yapılan çalışmalar sonucunda farklı morfolojik ZnO yarıiletkenlerde en yüksek verim özelliklerine sahip hücrelerin MWHT-14 kodlu HMT bazik ortam sağlayıcı ile hazırlanan yıldız benzeri heksagonal yapılarda olduğu görülmüştür. Ayrıca taninlerin  $Fe^{3+}$  ile komplekslerinin hücre verimlerinin tanin yapılarından oldukça yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Farklı tanin yapıları içerisinde en yüksek verimler gallotanin olan valeks (Türk tanini) sonra tannik asit (Çin tanini) ve ellagitanin yapısından olan kestane tanini ile elde edilmiştir. Fe-kuersetin molekülü ise yapısı nedeniyle diğer taninlerden daha yüksek verim özelliklerine sahip olduğu görülmüştür. Fakat bu yapı yüksek saflıkta (HPLC grade) olduğu için yüksek verimdedir. Bu nedenle bu yapının yüksek verim özelliklerine sahip olmasından ziyade bu tez çalışmasında daha önce literatürde çalışılmayan tüm tanin ve Fe-tanin yapılarından valeksin en yüksek verime sahip olduğu bulunmuştur. Ayrıca taninler ile güneş pili çalışması ilk kez bu teze özgü olup, literatüre yeni boyalar kazandırılmıştır.
- d) Boya duyarlı güneş pillerinden  $TiO_2$ 'in  $ZnO$ 'e göre daha yüksek verim özelliklerine sahip olduğu bilinmektedir. Bu çalışmada  $TiO_2$ 'in verimlerinin  $ZnO$ 'in tüm farklı morfolojik özelliklere sahip yapılarına göre yüksek verim özelliğine sahip olduğu görülmüştür. Özellikle  $TiO_2$  hücrelerinin verimlerinin % 1-4 arasında değiştiği bulunmuştur. Bu sonuçlar literatürdeki verimler ile karşılaştırıldığında doğal boyaların literatürdeki verimleri %1-2 civarında olup [28, 32, 151, 155–161], bir çok karmaşık reaksiyon ve çeşitli pahalı organik

maddeler ile sentezlenen organik boyalar duyarlı güneş pillerindeki literatür verimlerin %1-4 arasında değiştiği bilinmektedir [19, 81, 93, 133, 135, 150, 162, 163]. Bu tez çalışmasında organik boyalaada alternatif olabilen ve organik boyaların verimleri ile yarışır özellikte daha ucuz, bol bulunan ve kolay hazırlanabilen Fe-tanin yapılarının sentez ve karakterizasyonu literatürde ilk kez gerçekleştirilmiş [31, 43, 52, 153] ve Fe-tanin yapılarının hücre verimini arttırdıkları ilk kez ispatlanmıştır. Özellikle doğal boya duyarlı güneş pili çalışmalarında yeni bir yaklaşım tarzı ortaya atılmıştır.

Bu çalışma sonunda ileride üzerinde araştırma yapılması için öneriler:

- a) Farklı morfolojik özelliklere sahip  $\text{TiO}_2$  yarıiletkenler ile boya duyarlı güneş pilleri çalışmaları gerçekleştirilerek hücre verimlerinin artırılmasına yönelik çalışmaların gerçekleştirilmesi,
- b) Bu tez çalışmasında  $\text{Fe}^{3+}$  metali ile taninlerin kompleksleri oluşturularak hücre özellikleri incelenmiş farklı metallere taninlerin reaksiyonları gerçekleştirilerek hücre özelliklerinin araştırılması,
- c) Yarıiletken olarak kullanılan  $\text{ZnO}$  ve  $\text{TiO}_2$ 'lere eser miktarda elektron iletiminin artmasının sağlanması için farklı metallere katkı olarak ( $\text{Ag}$ ,  $\text{Au}$ ,  $\text{Pt}$ ,  $\text{Fe}$ , v.b.) hücre verimine etkilerinin incelenmesi,
- d) Bu tez çalışmasında kullanılan elektrolit çözeltisinin sıvı olması nedeniyle üretilen hücrelerin kararlılıklarının optimizasyonunda zorluklar yaşandığında katı elektrolitler ( $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$  kompleksler, polimerler v.b.) kullanılarak hücre verimlerinin incelenmesi,
- e) Bu tez çalışmasında kullanılan  $\text{Pt}$  karşıt elektrot yerine alternatif  $\text{Au}$ ,  $\text{Ag}$  veya karbon nanotüp, grafen v.b. karşıt elektrotlarla hücre çalışmalarının yapılması,

şeklinde özetlenebilir.

## KAYNAKLAR

- [1] Abujarad, S.Y., Mustafa, M.W., Jamian, J.J., Recent approaches of unit commitment in the presence of intermittent renewable energy resources, A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 70, 215–223, 2017.
- [2] Banos, R., Manzano-Agugliaro, F., Montoya, F.G., Gil, C., Alcayde, A., Gomez, J., Optimization methods applied to renewable and sustainable energy, A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 15, 1753–1766, 2011.
- [3] Manzano-Agugliaro, F., Alcayde, A., Montoya, F.G., Zapata-Sierra, A., Gil, C. Scientific production of renewable energies worldwide, An overview. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 18,134–143, 2013.
- [4] Oree, V., Sayed Hassen, S.Z., Fleming, P.J., Generation expansion planning optimisation with renewable energy integration, A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 69,790–803, 2017.
- [5] Panwar, N.L., Kaushik, S.C., Kothari, S., Role of renewable energy sources in environmental protection, A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 15,1513–1524, 2011.
- [6] Dudley, B., BP Statistical Review of World Energy. In, BP Statistical Review of World Energy. pp. 1–48 2016.
- [7] Dudley, B., BP energy outlook 2016, In British Petroleum. pp.1- 48 ,2016.
- [8] Türkiye Petrolleri Abonim Ortaklığı, Ham Petrol ve Doğalgaz Sektör Raporu, pp. 1-5, 2016.
- [9] Shyu, C.W., Development of Taiwanese government’s climate policy after the Kyoto protocol, Applying policy network theory as an analytical framework. *Energy Policy.* 69,334–346, 2014.
- [10] Sisbot, S., Yildiran, U., Tunc, M., Optimal Distribution of Electrical Energy Sources in Turkey with the Impact of the Kyoto Protocol, *Energy Sources Part B-Economics Plan. Policy.* 10,288–297, 2015.
- [11] Kaygusuz, K., Sari, A., The Benefits of Renewables in Turkey, *Energy Sources, Part B Econ. Planning, Policy.* 1,23–35, 2006.



- [12] Sugathan, V., John, E., Sudhakar, K., Recent improvements in dye sensitized solar cells , A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 52,54–64, 2015.
- [13] Roose, B., Pathak, S., Steiner, U., Doping of TiO<sub>2</sub> for sensitized solar cells. *Chem. Soc. Rev.* 44,8326–8349, 2015.
- [14] Chu, S., Majumdar, A., Opportunities and challenges for a sustainable energy future. *Nature.* 488,294–303, 2012.
- [15] Monica, P., Kowsalya, M., Control strategies of parallel operated inverters in renewable energy application, A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 65, 885–901, 2016.
- [16] Uzunöz, M., Akçay, Y., Türkiye’de Büyüme ve Enerji Tüketimi Arasındaki Nedensellik İlişkisi, 1970-2010. *J. Inst. Soc. Sci.* 3,1–16, 2012.
- [17] Türkiye Cumhuriyeti Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı, 2015-2019 Türkiye Stratejik Planı. İgarss pp. 1–5 2014.
- [18] Bacak, S., Külcü, R., Ekinci, K., Türkiye ve AB Ülkelerinde Yenilenebilir Enerji Kaynakları Politikaları ve Hedefler. *Tarım Makinaları Bilim. Derg.* 5,9–14, 2009.
- [19] Ludin, N.A., Mahmoud, A.M.A., Bakar, A., Amir, A., Kadhum, H., Sopian, K., Shazlinah, N., Karim, A., Review on the development of natural dye photosensitizer for dye-sensitized solar cells. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 31, 386–396 2014.
- [20] Zhang, Q., Dandeneau, C.S., Zhou, X., Cao, G., ZnO Nanostructures for Dye-Sensitized Solar Cells. *Adv. Mater.* 21:4087–4108, 2009.
- [21] Razykov, T.M., Ferekides, C.S., Morel, D., Stefanakos, E., Ullal, H.S., Upadhyaya, H.M., Solar photovoltaic electricity, Current status and future prospects. *Sol. Energy.* 85:1580–1608, 2011.
- [22] Green, M.A., Emery, K., Hishikawa, Y., Warta, W., Dunlop, E.D., Solar cell efficiency tables version 48. *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* 24:905–913, 2016.
- [23] Narayan, M.R., Review, Dye sensitized solar cells based on natural photosensitizers. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 16:208–215, 2012.
- [24] O’Regan, B., Grätzel, M., A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films. *Nature.* 353:737–740, 1991.
- [25] Sahito, I.A., Sun, K.C., Arbab, A.A., Qadir, M.B., Jeong, S.H., Graphene coated cotton fabric as textile structured counter electrode for DSSC. *Electrochim. Acta.* 173:164–171, 2015.

- [26] Thomas, S., Deepak, T.G., Anjusree, G.S., Arun, T.A., Nair, S. V., Nair, A.S., A review on counter electrode materials in dye-sensitized solar cells. *J. Mater. Chem. A*. 2:4474–4490, 2014.
- [27] Shalini, S., Balasundara, R., Prasanna, S., Mallick, T.K., Senthilarasu, S., Review on natural dye sensitized solar cells, Operation, materials and methods. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 51:1306–1325, 2015.
- [28] Calogero, G., Yum, J.-H., Sinopoli, A., Di Marco, G., Grätzel, M., Nazeeruddin, M.K., Anthocyanins and betalains as light-harvesting pigments for dye-sensitized solar cells. *Sol. Energy*. 86:1563–1575, 2012.
- [29] Shanmugam, V., Manoharan, S., Sharafali, A., Anandan, S., Murugan, R., Green grasses as light harvesters in dye sensitized solar cells. *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.* 135:947–952, 2015.
- [30] Xu, J., Fan, K., Shi, W., Li, K., Peng, T., Application of ZnO micro-flowers as scattering layer for ZnO-based dye-sensitized solar cells with enhanced conversion efficiency. *Sol. Energy*. 101:150–159, 2014.
- [31] Çakar, S., Güy, N., Özacar, M., Fındık, F., Investigation of Vegetable Tannins and Their Iron Complex Dyes for Dye Sensitized Solar Cell Applications. *Electrochim. Acta*. 209:407–422, 2016.
- [32] Mozaffari, S.A., Saeidi, M., Rahmanian, R., Photoelectric characterization of fabricated dye-sensitized solar cell using dye extracted from red Siahkooti fruit as natural sensitizer. *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.* 142:226–231, 2015.
- [33] Grätzel, M., Photoelectrochemical cells. *Nature*. 414, 338–344 2001.
- [34] Hagfeldt, A., Boschloo, G., Sun, L., Kloo, L., Pettersson, H., Dye-sensitized solar cells. *Chem. Rev.* 110:6595–6663, 2010.
- [35] Wong, K.K., Ng, A., Chen, X.Y., Ng, Y.H., Leung, Y.H., Ho, K.H., Djurišić, A.B., Ng, A.M.C., Chan, W.K., Yu, L., Phillips, D.L., Effect of ZnO nanoparticle properties on dye-sensitized solar cell performance. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 4:1254–1261, 2012.
- [36] Gao, R., Cui, Y., Liu, X., Wang, L., Cao, G., A ZnO nanorod/nanoparticle hierarchical structure synthesized through a facile in situ method for dye-sensitized solar cells. *J. Mater. Chem. A*. 2:4765–4770, 2014.
- [37] Kumar, V., Gohain, M., Som, S., Kumar, V., Bezuindenhoudt, B.C.B., Swart, H.C., Microwave assisted synthesis of ZnO nanoparticles for lighting and dye removal application. *Phys. B Condens. Matter*. 480:36–41, 2015.

- [38] Promnopas, W., Thongtem, T., Thongtem, S., Effect of microwave power on energy gap of ZnO nanoparticles synthesized by microwaving through aqueous solutions. *Superlattices Microstruct.* 78:71–78, 2015
- [39] Thambidurai, M., Muthukumarasamy, N., Velauthapillai, D., Lee, C., Rosa centifolia sensitized ZnO nanorods for photoelectrochemical solar cell applications. *Sol. Energy.* 106:143–150, 2014.
- [40] Zheng, Y.-Z., Zhao, J., Zhang, H., Chen, J.-F., Zhou, W., Tao, X., Dual-functional ZnO nanorod aggregates as scattering layer in the photoanode for dye-sensitized solar cells. *Chem. Commun. Camb.* 47:11519–11521, 2011.
- [41] Liu, Z., E, L., Ya, J., Xin, Y., Growth of ZnO nanorods by aqueous solution method with electrodeposited ZnO seed layers. *Appl. Surf. Sci.* 255:6415–6420, 2009.
- [42] Hsu, C.-L., Lin, J.-H., Hsu, D.-X., Wang, S.-H., Lin, S.-Y., Hsueh, T.-J., Enhanced non-enzymatic glucose biosensor of ZnO nanowires via decorated Pt nanoparticles and illuminated with UV/green light emitting diodes. *Sensors Actuators B Chem.* 238:150–159, 2017.
- [43] Çakar, S., Özacar, M., Fe–tannic acid complex dye as photo sensitizer for different morphological ZnO based DSSCs. *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 163:79–88, 2016.
- [44] Chen, K.J., Fang, T.H., Hung, F.Y., Ji, L.W., Chang, S.J., Young, S.J., Hsiao, Y.J., The crystallization and physical properties of Al-doped ZnO nanoparticles. *Appl. Surf. Sci.* 254:5791–5795, 2008.
- [45] Cauda, V., Pugliese, D., Garino, N., Sacco, A., Bianco, S., Bella, F., Lamberti, A., Gerbaldi, C., Multi-functional energy conversion and storage electrodes using flower-like Zinc oxide nanostructures. *Energy.* 65:639–646, 2014.
- [46] Zhou, Y., Xia, C., Hu, X., Huang, W., Aref, A.A., Wang, B., Liu, Z., Sun, Y., Zhou, W., Tang, Y., Dye-sensitized solar cells based on nanoparticle-decorated ZnO/SnO<sub>2</sub> core/shell nanoneedle arrays. *Appl. Surf. Sci.* 292:111–116, 2014.
- [47] Ocakoglu, K., Mansour, S.A., Yildirimcan, S., Al-Ghamdi, A.A., El-Tantawy, F., Yakuphanoglu, F., Microwave-assisted hydrothermal synthesis and characterization of ZnO nanorods. *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 148:362–368, 2015.
- [48] Güy, N., Çakar, S., Özacar, M., Comparison of palladium/zinc oxide photocatalysts prepared by different palladium doping methods for congo red degradation. *J. Colloid Interface Sci.* 466:128–137, 2016.

- [49] Samadi, M., Zirak, M., Naseri, A., Khorashadizade, E., Moshfegh, A.Z., Recent progress on doped ZnO nanostructures for visible-light photocatalysis. *Thin Solid Films*. 605:2–19, 2016.
- [50] Qiu, J., Guo, M., Wang, X., Electrodeposition of hierarchical ZnO nanorod-nanosheet structures and their applications in dye-sensitized solar cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 3:2358–2367, 2011.
- [51] Mote, V.D., Dargad, J.S., Purushotham, Y., Dole, B.N., Effect of doping on structural, physical, morphological and optical properties of Zn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O nanoparticles. *Ceram. Int.* 4: 15153–15161, 2015.
- [52] Vittal, R., Ho, K.-C., Zinc oxide based dye-sensitized solar cells, A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 70:920-935, 2017.
- [53] Chiang, M.-Y., Lin, H.-N., Enhanced photocatalysis of ZnO nanowires co-modified with cuprous oxide and silver nanoparticles. *Mater. Lett.* 160:440–443, 2015.
- [54] Di Mauro, A., Cantarella, M., Nicotra, G., Privitera, V., Impellizzeri, G., Low temperature atomic layer deposition of ZnO, Applications in photocatalysis. *Appl. Catal. B Environ.* 196:68–76, 2016.
- [55] Yin, M., Wang, F., Fan, H., Xu, L., Liu, S., Heterojunction CuO@ZnO microcubes for superior p-type gas sensor application. *J. Alloys Compd.* 672: 374–379, 2016.
- [56] Hassan, K., Uddin, A.S.M.I., Ullah, F., Kim, Y.S., Chung, G.-S., Platinum/palladium bimetallic ultra-thin film decorated on a one-dimensional ZnO nanorods array for use as fast response flexible hydrogen sensor. *Mat. Lett.* 176:232-236, 2016.
- [57] Hong, Y., Kim, C.-H., Shin, J., Kim, K.Y., Kim, J.S., Hwang, C.S., Lee, J.-H., Highly selective ZnO gas sensor based on MOSFET having a horizontal floating-gate. *Sensors Actuators B Chem.* 232:653–659, 2016.
- [58] Liu, R., Qiang, L., Yang, W., Liu, H., The effect of calcination conditions on the morphology, the architecture and the photo-electrical properties of TiO<sub>2</sub> nanotube arrays. *Mater. Res. Bull.* 48:1458–1467, 2013.
- [59] Feng, Q., Liu, J., Lu, J., Mei, Y., Song, Z., Tao, P., Pan, D., Yang, Y., Li, M., Fabrication and characterization of single ZnO microwire Schottky light emitting diodes. *Mater. Sci. Semicond. Process.* 40:436–438, 2015.
- [60] Liu, M., Li, K., Kong, F., Zhao, J., Yue, Q., Yu, X., Improvement of the light extraction efficiency of light-emitting diodes based on ZnO nanotubes. *Photonics Nanostructures - Fundam. Appl.* 16:9–15, 2015.

- [61] Diallo, A.K., Gaceur, M., Dkhil, S. Ben, Didane, Y., Margeat, O., Ackermann, J., Vidélot-Ackermann, C., Impact of surfactants covering ZnO nanoparticles on solution-processed field-effect transistors, From dispersion state to solid state. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 500:214–221, 2016.
- [62] Vidor, F.F., Meyers, T., Wirth, G.I., Hilleringmann, U., ZnO nanoparticle thin-film transistors on flexible substrate using spray-coating technique. *Microelectron. Eng.* 159:155–158, 2016.
- [63] Yang, C., Yoo, E.J., Lee, S.W., An, T.K., Kim, S.H., Hybrid flexible ambipolar thin-film transistors based on pentacene and ZnO capable of low-voltage operation. *Chinese J. Phys.* 54:471–474, 2016.
- [64] Thongtem, T., Phuruangrat, A., Thongtem, S., Characterization of nanostructured ZnO produced by microwave irradiation. *Ceram. Int.* 36:257–262, 2010.
- [65] Lin, C.-Y., Lai, Y.-H., Chen, H.-W., Chen, J.-G., Kung, C.-W., Vittal, R., Ho, K.-C., Highly efficient dye-sensitized solar cell with a ZnO nanosheet-based photoanode. *Energy Environ. Sci.* 4:3448–3455, 2011.
- [66] Shigeru Kohtani, E.Y. and H.M., Photocatalytic Hydrogenation on Semiconductor Particles. In, Karame, I. ed. *Hydrogenation*, 2012.
- [67] Djerdj, I., Tonejc, A.M., Structural investigations of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> samples. *J. Alloys Compd.* 413:159–174, 2006.
- [68] Jamil, M., Ali, A., Husnain, I., Mushtaq, W., Iqbal, N., Khan, Z.S., Effect of calcination on the particle size of nano-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> for development as photo-anode material in advanced generation DSSCs, *Pow. Gen. Sys. Ren. Ener. Tech.* 1:1-5, 2015.
- [69] Jayabal, P., Sasirekha, V., Mayandi, J., Jeganathan, K., Ramakrishnan, V., A facile hydrothermal synthesis of SrTiO<sub>3</sub> for dye sensitized solar cell application. *J. Alloys Compd.* 586:456–461, 2014.
- [70] Kanmani, S.S., Ramachandran, K., Synthesis and characterization of TiO<sub>2</sub>/ZnO core/shell nanomaterials for solar cell applications. *Renew. Energy.* 43:149–156, 2012.
- [71] Li, L., Xu, C., Zhao, Y., Ziegler, K.J., Balancing surface area with electron recombination in nanowire-based dye-sensitized solar cells. *Sol. Energy.* 132:214–220, 2016.
- [72] Sun, M., Li, W., Sun, S., He, J., Zhang, Q., Shi, Y., One-step in situ synthesis of graphene – TiO<sub>2</sub> nanorod hybrid composites with enhanced photocatalytic activity. *Mater. Res. Bull.* 61:280–286, 2015.

- [73] Lu, J., Xu, S., Du, Y., Lin, L., Wang, Y., He, D., Well-aligned TiO<sub>2</sub> nanorod arrays prepared by dc reactive magnetron sputtering for flexible dye-sensitized solar cells. *Mat. Lett.* 188:323-326, 2017.
- [74] Ao, Y., Xu, J., Gao, Y., Wang, P., Wang, C., Hou, J., Qian, J., Preparation of Ag nanoparticles loaded TiO<sub>2</sub> nanoplate arrays on activated carbon fibers with enhanced photocatalytic activity. *Catal. Commun.* 53:21-24, 2014.
- [75]. Wang, F., Jiu, J., Pei, L., Nakagawa, K., Isoda, S., Adachi, M., Effect of nitrate ion on formation of TiO<sub>2</sub> nanoplate structure in hydrothermal solution. *Mater. Lett.* 61:488-490, 2007.
- [76] Tripathi, A.K., Singh, M.K., Mathpal, M.C., Mishra, S.K., Agarwal, A., Study of structural transformation in TiO<sub>2</sub> nanoparticles and its optical properties. *J. Alloys Compd.* 549:114–120, 2013.
- [77] Gokilamani, N., Muthukumarasamy, N., Thambidurai, M., Ranjitha, A., Velauthapillai, D., Utilization of natural anthocyanin pigments as photosensitizers for dye-sensitized solar cells. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 66:212–219, 2013.
- [78] Gržeta, B., Tkalčec, E., Goebbert, C., Takeda, M., Takahashi, M., Nomura, K., Jakšić, M., Structural studies of nanocrystalline SnO<sub>2</sub> doped with antimony, XRD and Mössbauer spectroscopy. *J. Phys. Chem. Solids.* 63:765–772, 2002.
- [79] Lin, H.Y., Shih, C.Y., Efficient one-pot microwave-assisted hydrothermal synthesis of M M = Cr, Ni, Cu, Nb and nitrogen co-doped TiO<sub>2</sub> for hydrogen production by photocatalytic water splitting. *J. Mol. Catal. A Chem.* 411:128–137, 2015.
- [80] Wang, X., Jiang, H., Liu, Y., Gao, M., Rapid microwave-assisted hydrothermal synthesis of Sm, N, and P tridoped anatase-TiO<sub>2</sub> nanosheets from TiCl<sub>4</sub> hydrolysis. *Mater. Lett.* 147:72–74, 2015.
- [81] Gong, J., Liang, J., Sumathy, K., Review on dye-sensitized solar cells DSSCs, Fundamental concepts and novel materials. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 16:5848–5860, 2012.
- [82] Ravishankar, T.N., Nagaraju, G., Dupont, J., Photocatalytic activity of Li-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles, Synthesis via ionic liquid-assisted hydrothermal route. *Mater. Res. Bull.* 78:103–111, 2016.
- [83] Fang, Y., Sun, M., Wang, Y., Sun, S., He, J., Cu<sub>2</sub>O decorated carbon-incorporated TiO<sub>2</sub> microspheres with enhanced visible light photocatalytic activity. *Mater. Res. Bull.* 74:265–270, 2016.

- [84] Guo, W., Feng, Q., Tao, Y., Zheng, L., Han, Z., Ma, J., Systematic investigation on the gas-sensing performance of TiO<sub>2</sub> nanoplate sensors for enhanced detection on toxic gases. *Mater. Res. Bull.* 73:302–307, 2016.
- [85] Bailly, G., Harrabi, A., Rossignol, J., Stuerger, D., Pribetich, P., Sensors and Actuators B, Chemical Microwave gas sensing with a microstrip interDigital capacitor, Detection of NH<sub>3</sub> with TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Sensors Actuators B. Chem.* 236:554–564, 2016.
- [86] Environ, E., Zhu, G., Wang, Y., Xia, Y., Environmental Science Ti-based compounds as anode materials for Li-ion batteries. *Energ. Environ. Sci.* 5:6652–6667, 2012.
- [87] Ding, Y., Zhang, P., Ren, H., Zhuo, Q., Yang, Z., Jiang, Y., Preparation of graphene / TiO<sub>2</sub> anode materials for lithium-ion batteries by a novel precipitation method. *Mater. Res. Bull.* 46:2403–2407, 2011.
- [88] Wang, H., Guo, Z., Hierarchical TiO<sub>2</sub> submicron-sized spheres for enhanced power conversion efficiency in dye-sensitized solar cells. *Mater. Res. Bull.* 70:928–934, 2015.
- [89] Antonanzas, J., Osorio, N., Escobar, R., Urraca, R., Martinez-de-Pison, F.J., Antonanzas-Torres, F., Review of photovoltaic power forecasting. *Sol. Energy.* 136:78–111, 2016.
- [90] Marais, J.P.M., Deavours, B., Dixon, R.A., Ferreira, D., The science of flavonoids. USA, Springer Science Business Media, Inc. 2006.
- [91] Guliyev, V.B., Harmandar, M., Flavonoidler, molekül yapıları, kimyasal özellikleri, belirleme teknikleri, biyolojik aktiviteleri. *Aktif yayınevi, İstanbul* 2016.
- [92] Özacar, M., Soykan, C., Şengil, İ.A., Studies on synthesis, characterization, and metal adsorption of mimosa and valonia tannin resins. *J. Appl. Polym. Sci.* 102:786–797, 2006.
- [93] Shahid, M., Shahid-ul-Islam, Mohammad, F., Recent advancements in natural dye applications, a review. *J. Clean. Prod.* 53:310–331, 2013.
- [94] Grasel, F.D.S., Ferrão, M.F., Wolf, C.R., Development of methodology for identification the nature of the polyphenolic extracts by FTIR associated with multivariate analysis. *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.* 153:94–101, 2015.
- [95] Falcão, L., Araújo, M.E.M., Tannins characterization in historic leathers by complementary analytical techniques ATR-FTIR, UV-Vis and chemical tests. *J. Cult. Herit.* 14:499–508, 2013.

- [96] Özacar, M., Effectiveness of tannins obtained from valonia as a coagulant aid for dewatering of sludge. *Water Res.* 34:1407–1412, 2000.
- [97] Plant polyphenols, synthesis, properties, significance. Proceedings of the 2d North American Tannin Conference. Houghton, Michigan, June 17-21, 1991. In, *Basic life sciences*. pp. 1–1053 1992.
- [98] Sengil, I.A., Ozacar, M., Biosorption of CuII from aqueous solutions by mimosa tannin gel. *J. Hazard. Mater.* 157:277–85, 2008.
- [99] Reyer, A., Tondi, G., Berger, R.J.F., Petutschnigg, A., Musso, M., Raman spectroscopic investigation of tannin-furanic rigid foams. *Vib. Spectrosc.* 84: 58–66, 2016.
- [100] Canals, T., Morera, J.M., Combalía, F., Bartolí, E., Borràs, E., Determination of the tanning degree of vegetable-tanned leather by infrared spectroscopy FTIR. *J. Am. Leather Chem. Assoc.* 106:264–271, 2011.
- [101] Piantanida, G., Menart, E., Bicchieri, M., Strlič, M., Classification of iron-based inks by means of micro-Raman spectroscopy and multivariate data analysis. *J. Raman Spectrosc.* 44:1299–1305, 2013.
- [102] Espinosa, R., Zumeta, I., Santana, J.L., Martínez-Luzardo, F., González, B., Docteur, S., Vigil, E., Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> photosensitized with natural polymers with enhanced efficiency from 400 to 600nm. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 85:359–369, 2005.
- [103] Parra, M.R., Haque, F.Z., Aqueous chemical route synthesis and the effect of calcination temperature on the structural and optical properties of ZnO nanoparticles. *J. Mater. Res. Technol.* 3:363–369, 2014.
- [104] Park, S., Jang, J., Cheon, J., Lee, H.-H., Lee, D.R., Lee, Y., Shape-Dependent Compressibility of TiO<sub>2</sub> Anatase Nanoparticles. *J. Phys. Chem. C.* 112:9627–9631, 2008.
- [105] Gupta, J., Barick, K.C., Bahadur, D., Defect mediated photocatalytic activity in shape-controlled ZnO nanostructures. *J. Alloys Compd.* 509:6725–6730, 2011.
- [106] Zhang, C., Xie, Y., Bai, T., Hu, J., Wang, J., Cooperation of multifunction composite structures and fluorescein for photovoltaic performance-enhanced ZnO-based dye-sensitized solar cells. *J. Power Sources.* 297:16–22, 2015.
- [107] Gokilamani, N., Muthukumarasamy, N., Thambidurai, M., Ranjitha, A., Velauthapillai, D., Senthil, T.S., Balasundaraprabhu, R., Dye-sensitized solar cells with natural dyes extracted from rose petals. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 24:3394–3402, 2013.



- [108] Gao, R., Liang, Z., Tian, J., Zhang, Q., Wang, L., Cao, G., A ZnO nanorod layer with a superior light-scattering effect for dye-sensitized solar cells. *RSC Adv.* 3:18537–18543, 2013.
- [109] Taghavi, M., Mattoli, V., Mazzolai, B., Filippeschi, C., Beccai, L., Synthesizing tubular and trapezoidal shaped ZnO nanowires by an aqueous solution method. *Nanoscale.* 5:3505–13, 2013.
- [110] Ahmed, F., Arshi, N., Anwar, M.S., Danish, R., Koo, B.H., Morphological evolution of ZnO nanostructures and their aspect ratio-induced enhancement in photocatalytic properties. *RSC Adv.* 4:29249, 2014.
- [111] Krawczyk, S., Zdyb, A., Electronic Excited States of Carotenoid Dyes Adsorbed on TiO<sub>2</sub>. *J. Phys. Chem. C.* 115:22328–22335, 2011.
- [112] Khorsand Zak, A., Abd. Majid, W.H., Abrishami, M.E., Yousefi, R., X-ray analysis of ZnO nanoparticles by Williamson–Hall and size–strain plot methods. *Solid State Sci.* 13:251–256, 2011.
- [113] Tientong, J., Garcia, S., Thurber, C.R., Golden, T.D., Synthesis of Nickel and Nickel Hydroxide Nanopowders by Simplified Chemical Reduction. *J. Nanotechnol.* 2014:1–6, 2014.
- [114] Ram, S.D.G., Ravi, G., Athimoolam, A., Mahalingam, T., Kulandainathan, M.A., Aqueous chemical growth of free standing vertical ZnO nanoprisms, nanorods and nanodiskettes with improved texture co-efficient and tunable size uniformity. *Appl. Phys. A.* 105:881–890, 2011.
- [115] Das, T.K., Ilaiyaraja, P., Mocherla, P.S.V., Bhalerao, G.M., Sudakar, C., Influence of surface disorder, oxygen defects and bandgap in TiO<sub>2</sub> nanostructures on the photovoltaic properties of dye sensitized solar cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 144:194–209, 2016.
- [116] Akir, S., Barras, A., Coffinier, Y., Bououdina, M., Boukherroub, R., Omrani, A.D., Eco-friendly synthesis of ZnO nanoparticles with different morphologies and their visible light photocatalytic performance for the degradation of Rhodamine B. *Ceram. Int.* 42:10259–10265, 2016.
- [117] Sundara Venkatesh, P., Ramakrishnan, V., Jeganathan, K., Raman silent modes in vertically aligned undoped ZnO nanorods. *Phys. B Condens. Matter.* 481:204–208, 2016.
- [118] Singh, V.P., Rath, C., Passivation of native defects of ZnO by doping Mg detected through various spectroscopic techniques. *RSC Adv.* 5:44390–44397, 2015.

- [119] Singh, V.P., Rath, C., Passivation of native defects of ZnO by doping Mg detected through various spectroscopic techniques. *RSC Adv.* 5:44390–44397, 2015.
- [120] Akin, S., Erol, E., Sonmezoglu, S., Enhancing the electron transfer and band potential tuning with long-term stability of ZnO based dye-sensitized solar cells by gallium and tellurium as dual-doping. *Electrochim. Acta.* 225:243–254, 2017.
- [121] Morato, A., Rives, V., Comments on the application of the Scherrer equation in “Copper aluminum mixed oxide CuAl MO catalyst, A green approach for the one-pot synthesis of imines under solvent-free conditions”, by Suib et al. [*Appl. Catal. B, Environ.* 188 2016 227–234, doi, *Appl. Catal. B Environ.* 202: 418–419, 2017.
- [122] Pahalagedara, M.N., Pahalagedara, L.R., Kriz, D., Chen, S.Y., Beaulieu, F., Thalaspitiya, W., Suib, S.L., Copper aluminum mixed oxide CuAl MO catalyst, A green approach for the one-pot synthesis of imines under solvent-free conditions. *Appl. Catal. B Environ.* 188:227–234, 2016.
- [123] Ayed, S., Ben Belgacem, R., Zayani, J.O., Matoussi, A., Structural and optical properties of ZnO/TiO<sub>2</sub> composites. *Superlattices Microstruct.* 91:118–128 2016.
- [124] Huang, J.H., Hung, P.Y., Hu, S.F., Liu, R.S., Improvement efficiency of a dye-sensitized solar cell using Eu<sup>3+</sup> modified TiO<sub>2</sub> nanoparticles as a secondary layer electrode. *J. Mater. Chem.* 20:6505–6511, 2010.
- [125] Falaras, P., Goff, A.H.-L., Bernard, M.C., Xagas, A., Characterization by resonance Raman spectroscopy of sol-“gel TiO<sub>2</sub> films sensitized by the RuPPH<sub>3</sub>2dcbipyCl<sub>2</sub> complex for solar cells application. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 64:167–184, 2000.
- [126] Sengil, I.A., Ozacar, M., Competitive biosorption of Pb<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> ions from aqueous solutions onto valonia tannin resin. *J. Hazard. Mater.* 166: 1488–1494, 2009.
- [127] Bansal, V., Sharma, A., Ghanshyam, C., Singla, M.L., Optimization and characterization of pulsed electric field parameters for extraction of quercetin and ellagic acid in emblica officinalis juice. *J. Food Meas. Charact.* 8:225–233, 2014.
- [128] Bharudin, M.A., Zakaria, S., Chia, C.H., Condensed tannins from acacia mangium bark, Characterization by spot tests and FTIR. In, *AIP Conference Proceedings.* pp. 153–157, 2013.

- [129] Ozgunay, H., Sari, O., Tozan, M., Molecular investigation of valonea tannin. *J. Am. Leather Chem. Assoc.* 102:154–157, 2007.
- [130] Özacar, M., Şengil, İ.A., Türkmenler, H., Equilibrium and kinetic data, and adsorption mechanism for adsorption of lead onto valonia tannin resin. *Chem. Eng. J.* 143:32–42, 2008.
- [131] Zhang, W., Jin, X., Yu, X., Zhou, J., Tang, G., Peng, D., Hu, J., Zhong, C., Novel dye sensitizers of main chain polymeric metal complexes based on complexes of diaminomaleonitrile with CdII, NiII, Synthesis, characterization, and photovoltaic performance for dye-sensitized solar cells. *J. Organomet. Chem.* 749:26–33, 2014.
- [132] Can, M., Yigit, M.Z., Seintis, K., Karageorgopoulos, D., Demic, S., Icli, S., Giannetas, V., Fakis, M., Stathatos, E., Synthesis of two tri-arylamine derivatives as sensitizers in dye-sensitized solar cells, Electron injection studies and photovoltaic characterization. *Synth. Met.* 188:77–85, 2014.
- [133] Liu, J., Sun, X., Li, Z., Jin, B., Lai, G., Li, H., Wang, C., Shen, Y., Hua, J., New D- $\pi$ -A system dye based on dithienosilole and carbazole, Synthesis, photo-electrochemical properties and dye-sensitized solar cell performance. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 294:54–61, 2014.
- [134] Han, M., Zhang, X., Zhang, X., Liao, C., Zhu, B., Li, Q., Azo-coupled zinc phthalocyanines, Towards broad absorption and application in dye-sensitized solar cells. *Polyhedron.* 85:864–873, 2015.
- [135] Kim, H., Lee, H., Jeong, Y., Park, J.-U., Seo, D., Heo, H., Lee, D., Ahn, Y., Lee, Y., Donor–acceptor polymers with a regioregularly incorporated thieno[3,4-b]thiophene segment as a  $\pi$ -bridge for organic photovoltaic devices. *Synth. Met.* 211:75–83, 2016.
- [136] Keyrouz, R., Abasq, M.L., Bourvellec, C. Le, Blanc, N., Audibert, L., ArGall, E., Hauchard, D., Total phenolic contents, radical scavenging and cyclic voltammetry of seaweeds from Brittany. *Food Chem.* 126:831–836, 2011.
- [137] Shang, H., Luo, Y., Guo, X., Huang, X., Zhan, X., Jiang, K., Meng, Q., The effect of anchoring group number on the performance of dye-sensitized solar cells. *Dye. Pigment.* 87:249–256, 2010.
- [138] Ziyatdinova, G.K., Nizamova, A.M., Aytuganova, I.I., Budnikov, H.C., Voltammetric evaluation of the antioxidant capacity of tea on electrodes modified with multi-walled carbon nanotubes. *J. Anal. Chem.* 68:132–139, 2013.
- [139] Gil, E.S., Couto, R.O., Flavonoid electrochemistry, a review on the electroanalytical applications. *Rev. Bras. Farmacogn.* 23:542–558, 2013.

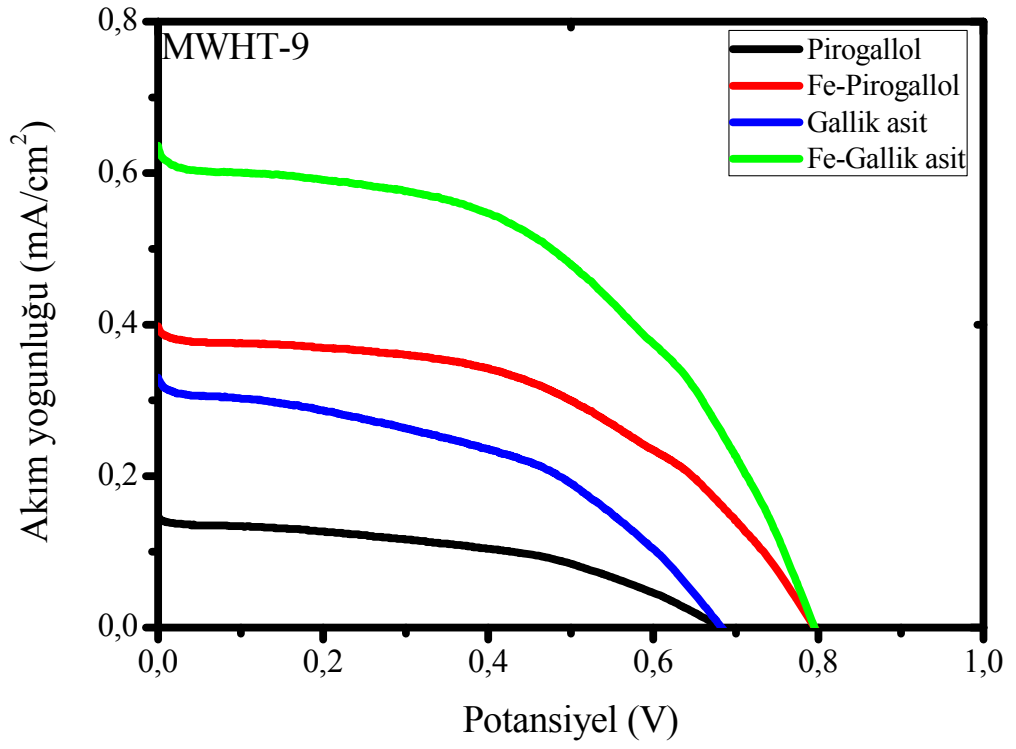
- [140] Dimitric Markovic, J.M., Markovic, Z.S., Brdaric, T.P., Pavelkic, V.M., Jadranin, M.B., Iron complexes of dietary flavonoids, Combined spectroscopic and mechanistic study of their free radical scavenging activity. *Food Chem.* 129:1567–1577, 2011.
- [141] Dimitrić Marković, J.M., Marković, Z.S., Milenković, D., Jeremić, S., Application of comparative vibrational spectroscopic and mechanistic studies in analysis of fisetin structure. *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 83:120–129, 2011.
- [142] Paczkowska, M., Lewandowska, K., Bednarski, W., Mizera, M., Podborska, A., Krause, A., Cielecka-Piontek, J., Application of spectroscopic methods for identification FT-IR, Raman spectroscopy and determination UV, EPR of quercetin-3-O-rutinoside. Experimental and DFT based approach. *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 140:132–139, 2015.
- [143] Rahim, M.A., Ejima, H., Cho, K.L., Kempe, K., Müllner, M., Best, J.P., Caruso, F., Coordination-Driven Multistep Assembly of Metal–Polyphenol Films and Capsules. *Chem. Mater.* 26:1645–1653, 2014.
- [144] Ejima, H., Richardson, J.J., Liang, K., Best, J.P., van Koeveden, M.P., Such, G.K., Cui, J., Caruso, F., One-step assembly of coordination complexes for versatile film and particle engineering. *Science.* 341:154–157, 2013.
- [145] Wang, X.-F., Kitao, O., Hosono, E., Zhou, H., Sasaki, S., Tamiaki, H., TiO<sub>2</sub>- and ZnO-based solar cells using a chlorophyll a derivative sensitizer for light-harvesting and energy conversion. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 210:145–152, 2010.
- [146] Qiu, D., Liu, K., Jiao, Z., Huang, Q., Shi, H., Li, M., Quercetin-sensitized TiO<sub>2</sub> film, Photocatalytic inhibition of *Helminthosporium maydis* under visible light irradiation. *Mater. Lett.* 97:21–23, 2013.
- [147] Das, T.K., Ilaiyaraja, P., Mocherla, P.S.V., Bhalerao, G.M., Sudakar, C., Influence of surface disorder, oxygen defects and bandgap in TiO<sub>2</sub> nanostructures on the photovoltaic properties of dye sensitized solar cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 144:194–209, 2016.
- [148] Suyitno, S., Saputra, T.J., Supriyanto, A., Arifin, Z., Stability and efficiency of dye-sensitized solar cells based on papaya-leaf dye. *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.* 148:99–104, 2015.
- [149] Peng, J.-D., Shih, P.-C., Lin, H.-H., Tseng, C.-M., Vittal, R., Suryanarayanan, V., Ho, K.-C., TiO<sub>2</sub> nanosheets with highly exposed 001-facets for enhanced photovoltaic performance of dye-sensitized solar cells. *Nano Energy.* 10:212–221, 2014.

- [150] Xu, M., Li, R., Pootrakulchote, N., Shi, D., Guo, J., Yi, Z., Zakeeruddin, S.M., Grätzel, M., Wang, P., Energy-Level and Molecular Engineering of Organic D- $\pi$ -A Sensitizers in Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Phys. Chem. C.* 112:19770–19776, 2008.
- [151] Zhou, H., Wu, L., Gao, Y., Ma, T., Dye-sensitized solar cells using 20 natural dyes as sensitizers. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 219:188–194, 2011.
- [152] Gou, F., Jiang, X., Li, B., Jing, H., Zhu, Z., Salicylic acid as a tridentate anchoring group for azo-bridged zinc porphyrin in dye-sensitized solar cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 5:12631–12637, 2013.
- [153] Ejima, H., Richardson, J.J., Caruso, F., Metal-phenolic networks as a versatile platform to engineer nanomaterials and biointerfaces. *Nano Today.* 12:136–148, 2016.
- [154] Fang, J., Fan, H., Tian, H., Dong, G., Morphology control of ZnO nanostructures for high efficient dye-sensitized solar cells. *Mater. Charact.* 108:51–57, 2015.
- [155] Kumara, N.T.R.N., Ekanayake, P., Lim, A., Liew, L.Y.C., Iskandar, M., Ming, L.C., Senadeera, G.K.R., Layered co-sensitization for enhancement of conversion efficiency of natural dye sensitized solar cells. *J. Alloys Compd.* 581:186–191, 2013.
- [156] Kumara, G.R.A., Kaneko, S., Okuya, M., Onwona-Agyeman, B., Konno, A., Tennakone, K., Shiso leaf pigments for dye-sensitized solid-state solar cell. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 90:1220–1226, 2006.
- [157] Calogero, G., Di Marco, G., Cazzanti, S., Caramori, S., Argazzi, R., Di Carlo, A., Bignozzi, C.A., Efficient dye-sensitized solar cells using red turnip and purple wild Sicilian prickly pear fruits. *Int. J. Mol. Sci.* 11:254–267, 2010.
- [158] Calogero, G., Marco, G. Di, Red Sicilian orange and purple eggplant fruits as natural sensitizers for dye-sensitized solar cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 92:1341–1346, 2008.
- [159] Teoli, F., Luciola, S., Nota, P., Frattarelli, A., Matteocci, F., Carlo, A. Di, Caboni, E., Forni, C., Role of pH and pigment concentration for natural dye-sensitized solar cells treated with anthocyanin extracts of common fruits. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 316:24–30, 2016.
- [160] Maurya, I.C., Srivastava, P., Bahadur, L., Dye-sensitized solar cell using extract from petals of male flowers *Luffa cylindrica* L. as a natural sensitizer. *Opt. Mater. Amst.* 52:150–156, 2016.

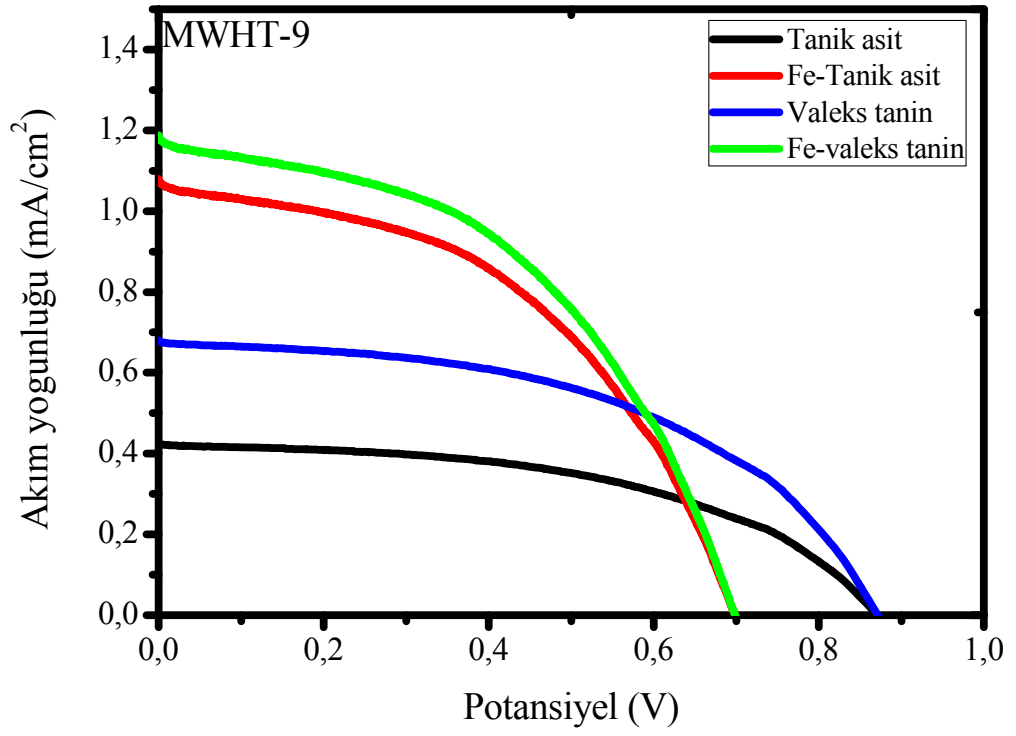
- [161] Vekariya, R.L., Sonigara, K.K., Fadadu, K.B., Vaghasiya, J. V., Soni, S.S., Humic Acid as a Sensitizer in Highly Stable Dye Solar Cells, Energy from an Abundant Natural Polymer Soil Component. *ACS Omega*. 1:14–18, 2016.
- [162] Zafer, C., Gultekin, B., Ozsoy, C., Tozlu, C., Aydin, B., Icli, S., Carbazole-based organic dye sensitizers for efficient molecular photovoltaics. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 94:655–661, 2010.
- [163] Jamar, A., Majid, Z.A.A., Azmi, W.H., Norhafana, M., Razak, A.A., A review of water heating system for solar energy applications. *Int. Commun. Heat Mass Transf.* 76:178–187, 2016.

## EKLER

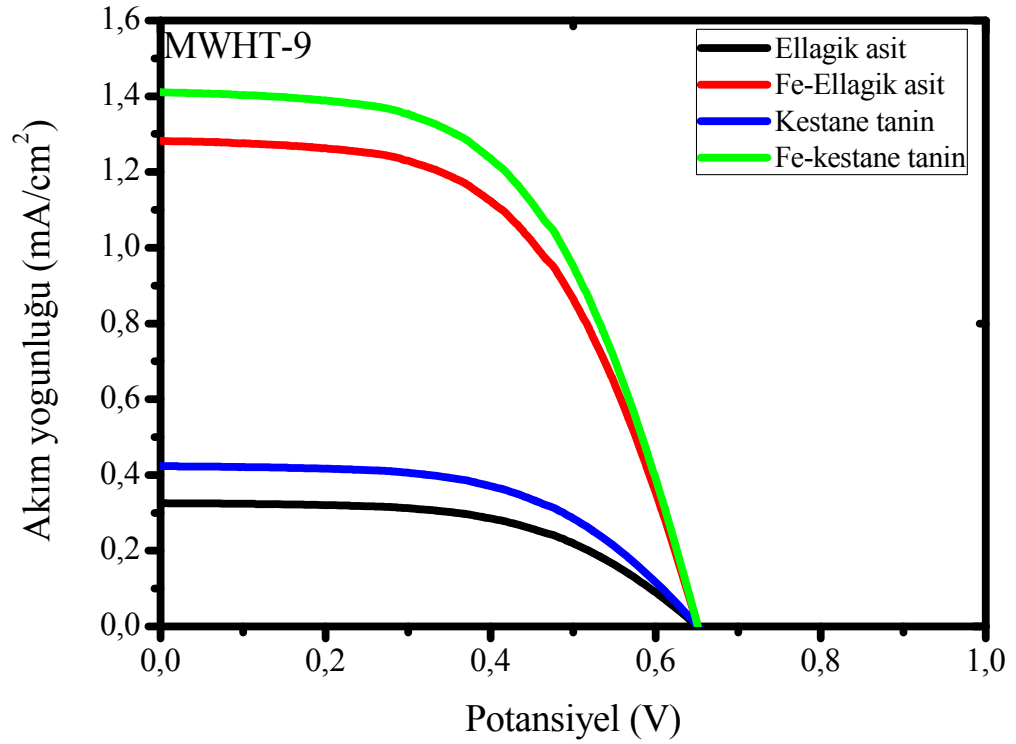
**EK A:** Farklı morfolojiye sahip ZnO yapılarının J-V eğrileri.



Şekil E1. MWHT-9 örneğine ait J-V eğrileri (gallotanin serisi-1).

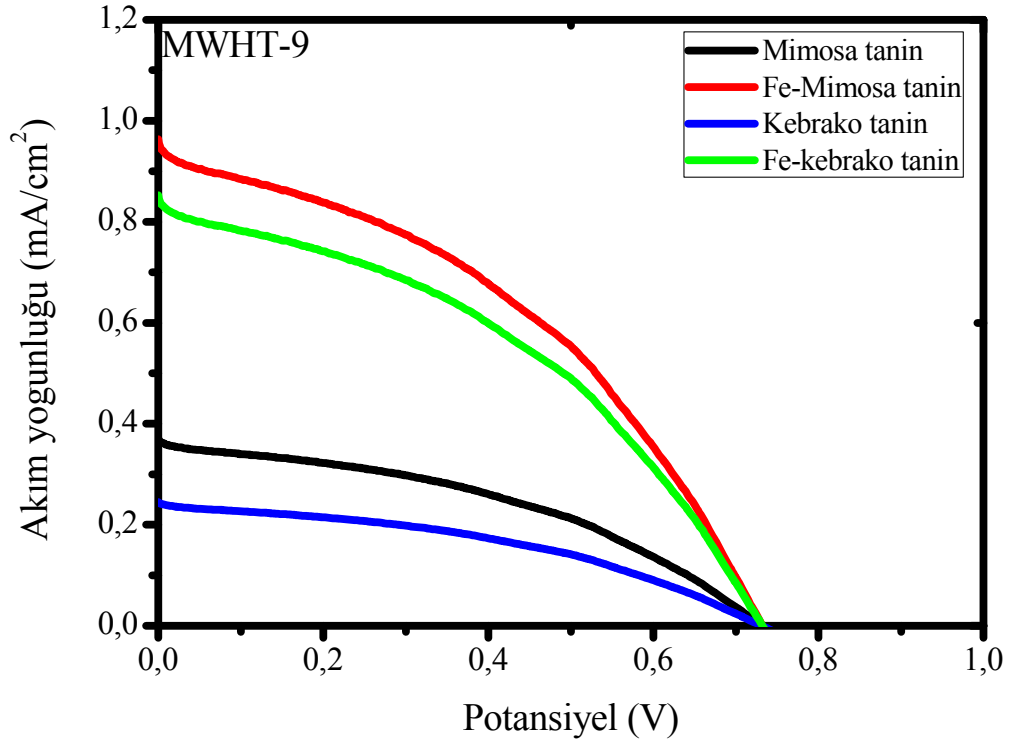


Şekil E2. MWHT-9 örneğine ait J-V eğrileri (gallotanin serisi-2).

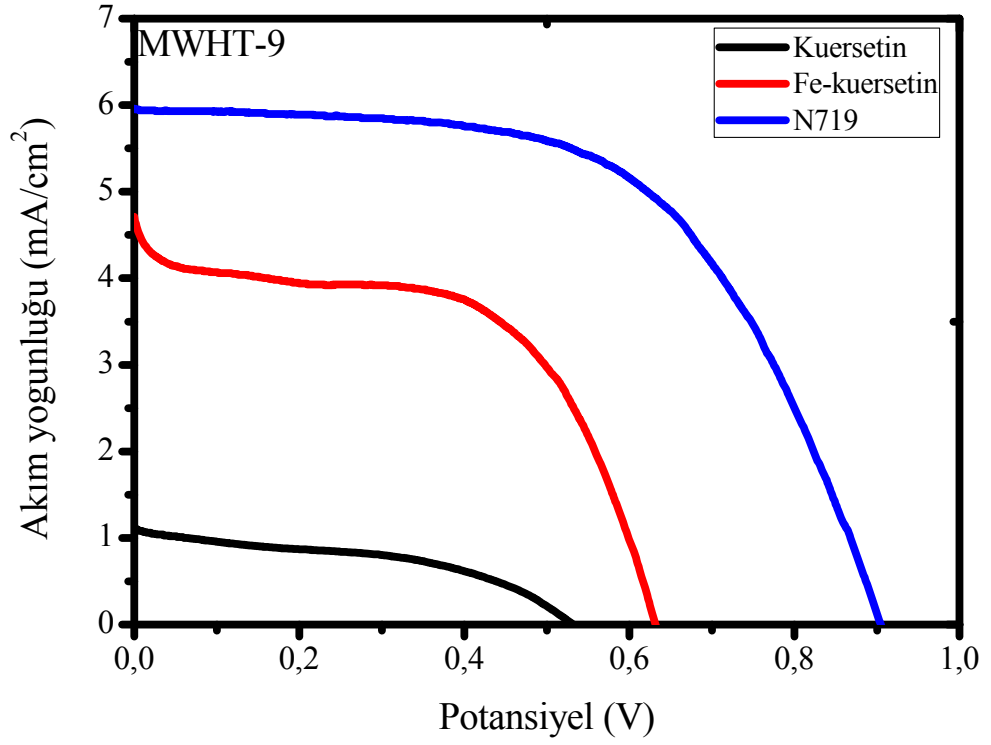


Şekil E3. MWHT-9 örneğine ait J-V eğrileri (ellagitanin serisi).

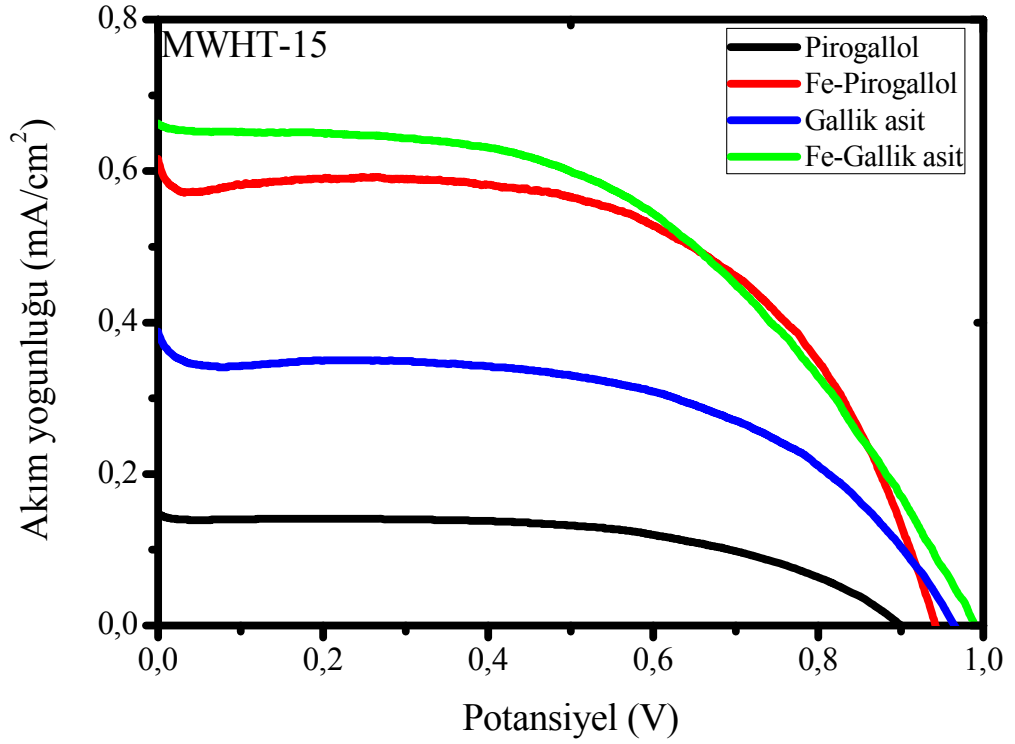




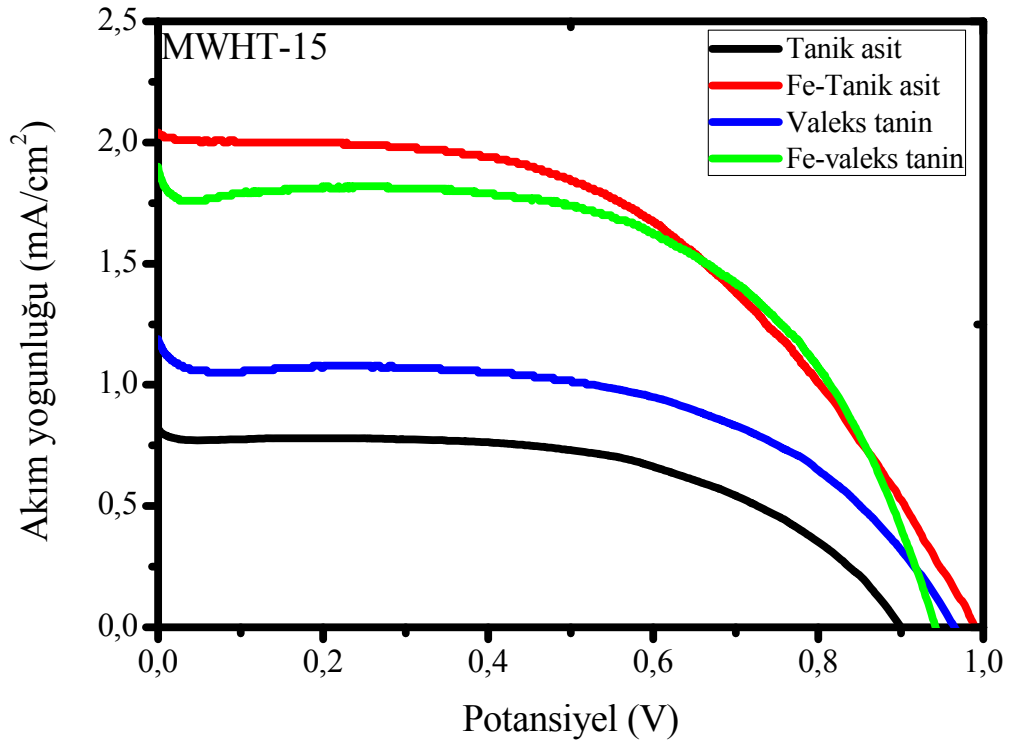
Şekil E4. MWHT-9 örneğine ait J-V eğrileri (kondanse tanin serisi).



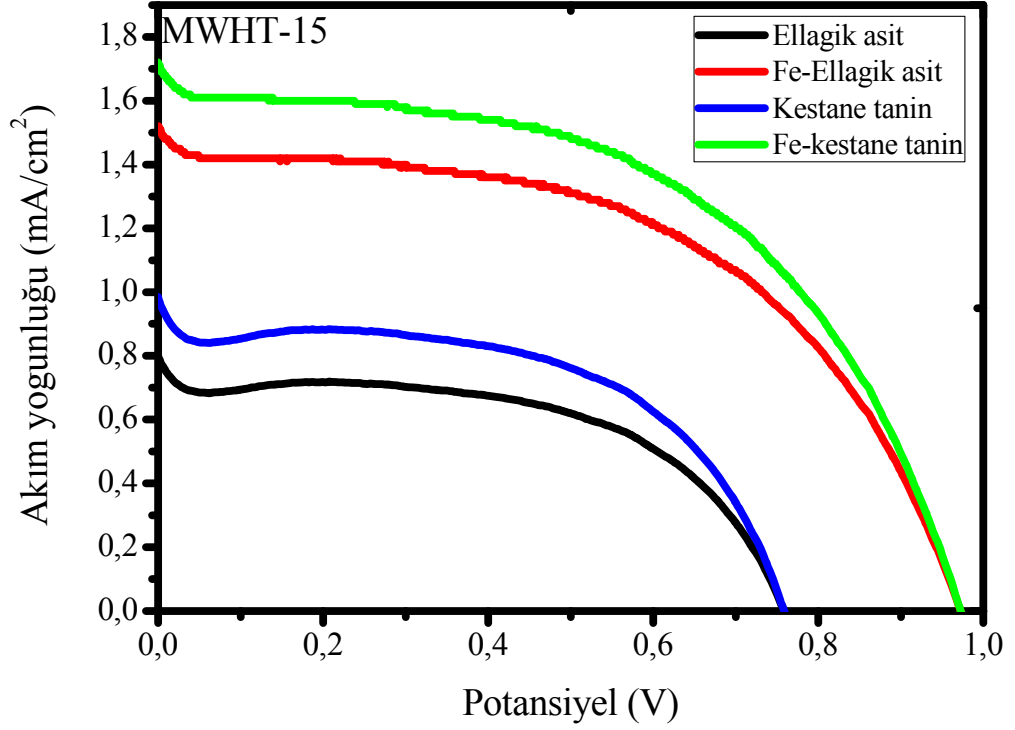
Şekil E5. MWHT-9 örneğine ait J-V eğrileri (kuersetin, Fe-kuersetin ve N719 boya).



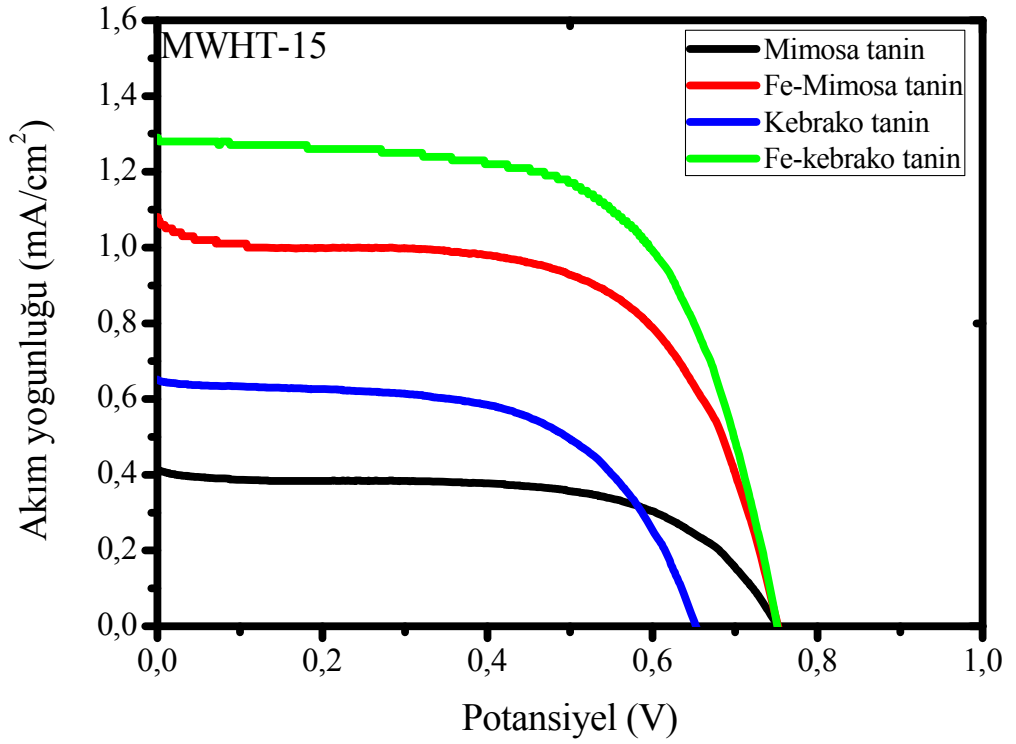
Şekil E6. MWHT-15 örneğine ait J-V eğrileri (gallotanın serisi-1).



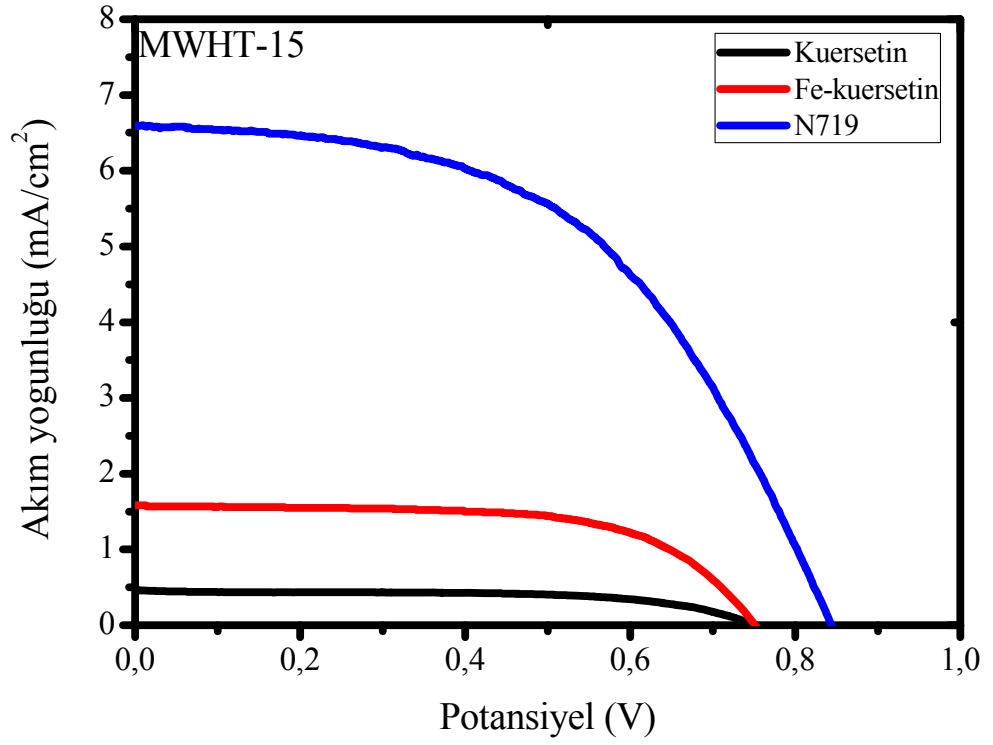
Şekil E7. MWHT-15 örneğine ait J-V eğrileri (gallotanın serisi-2).



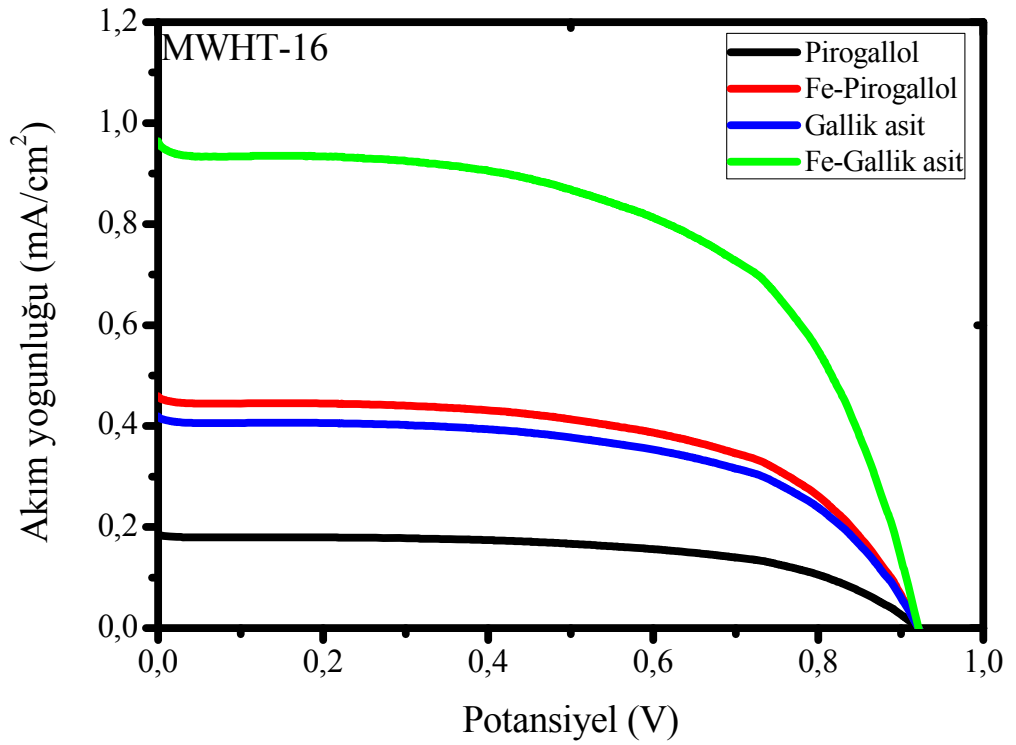
Şekil E8. MWHT-15 örneğine ait J-V eğrileri (ellagitanin serisi).



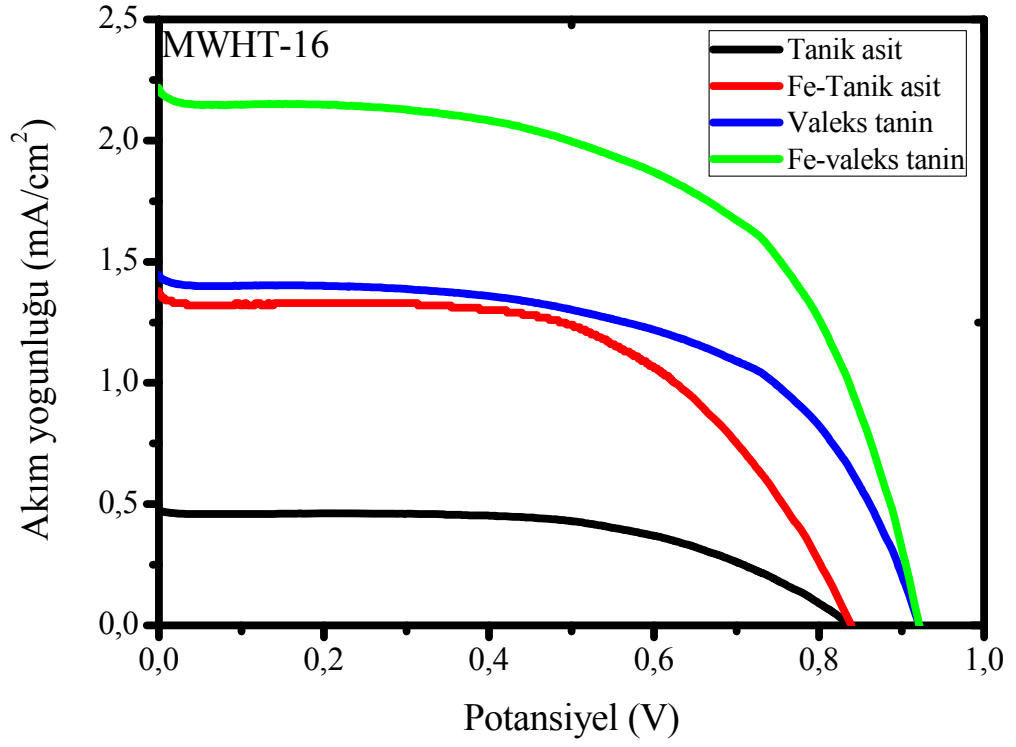
Şekil E9. MWHT-15 örneğine ait J-V eğrileri (kondanse tanin serisi).



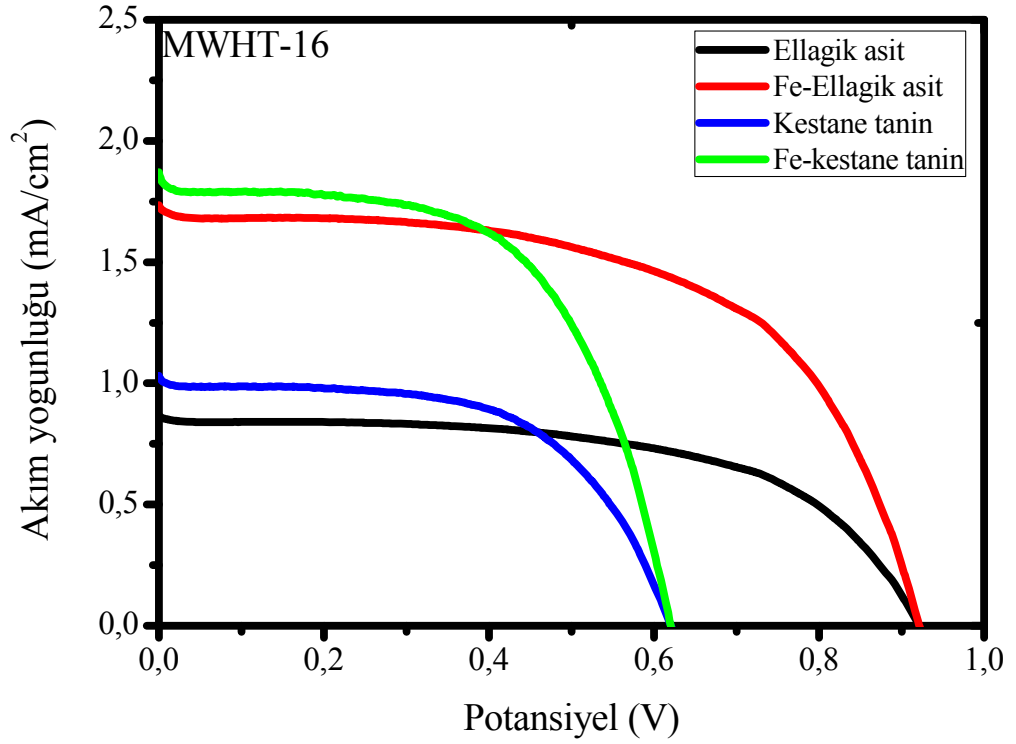
Şekil E10. MWHT-15 örneğine ait J-V eğrileri (kuersetin, Fe-kuersetin ve N719 boya).



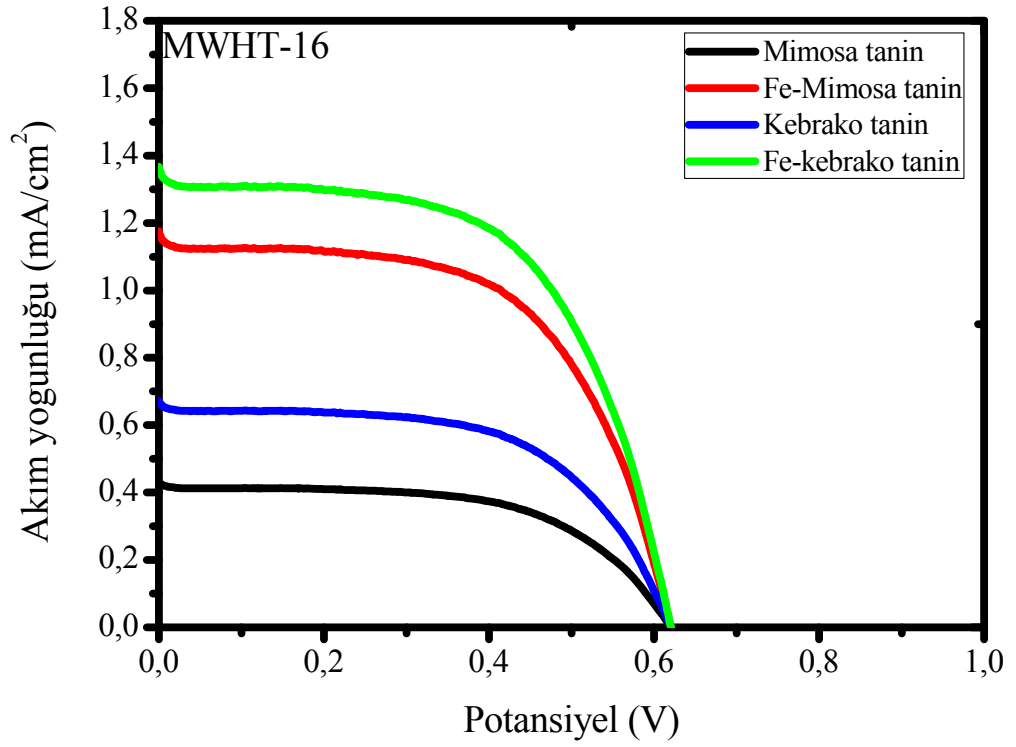
Şekil E11. MWHT-16 örneğine ait J-V eğrileri (gallotanin serisi-1).



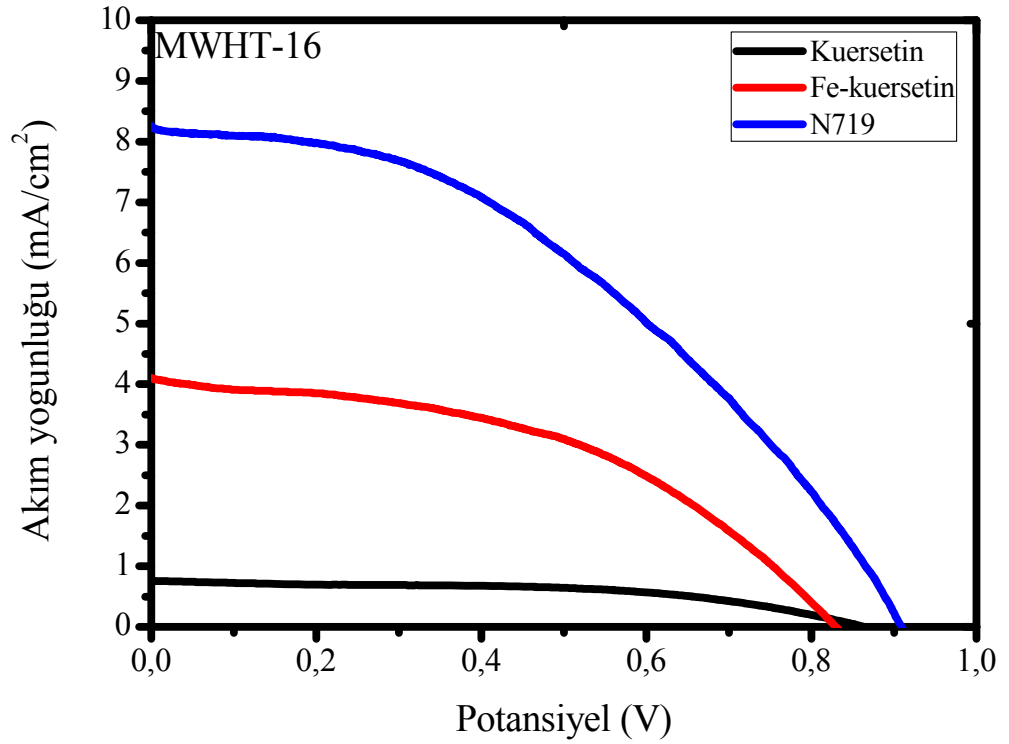
Şekil E12. MWHT-16 örneğine ait J-V eğrileri (gallotanin serisi-2).



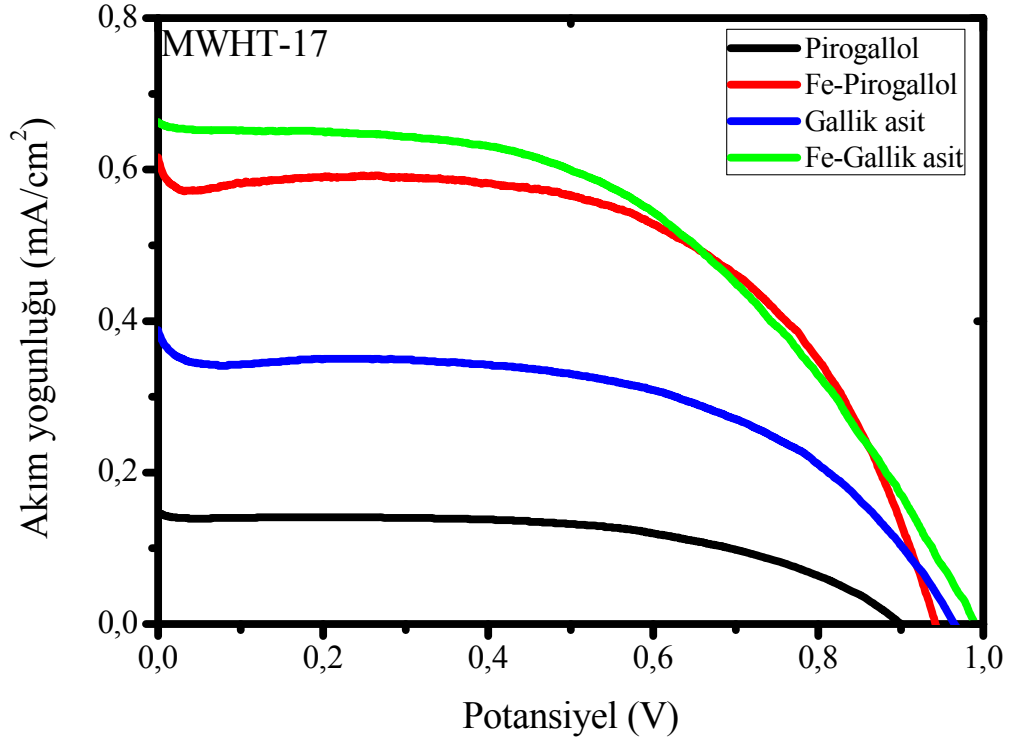
Şekil E13. MWHT-16 örneğine ait J-V eğrileri (ellagitanin serisi).



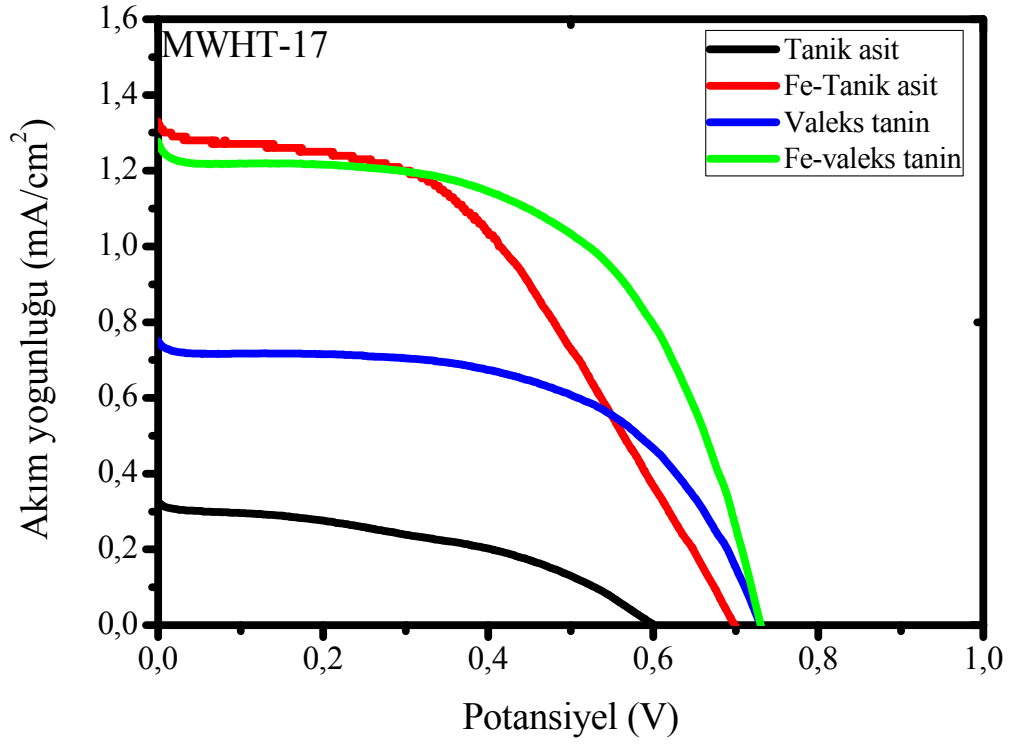
Şekil E14. MWHT-16 örneğine ait J-V eğrileri (kondanse tanin serisi).



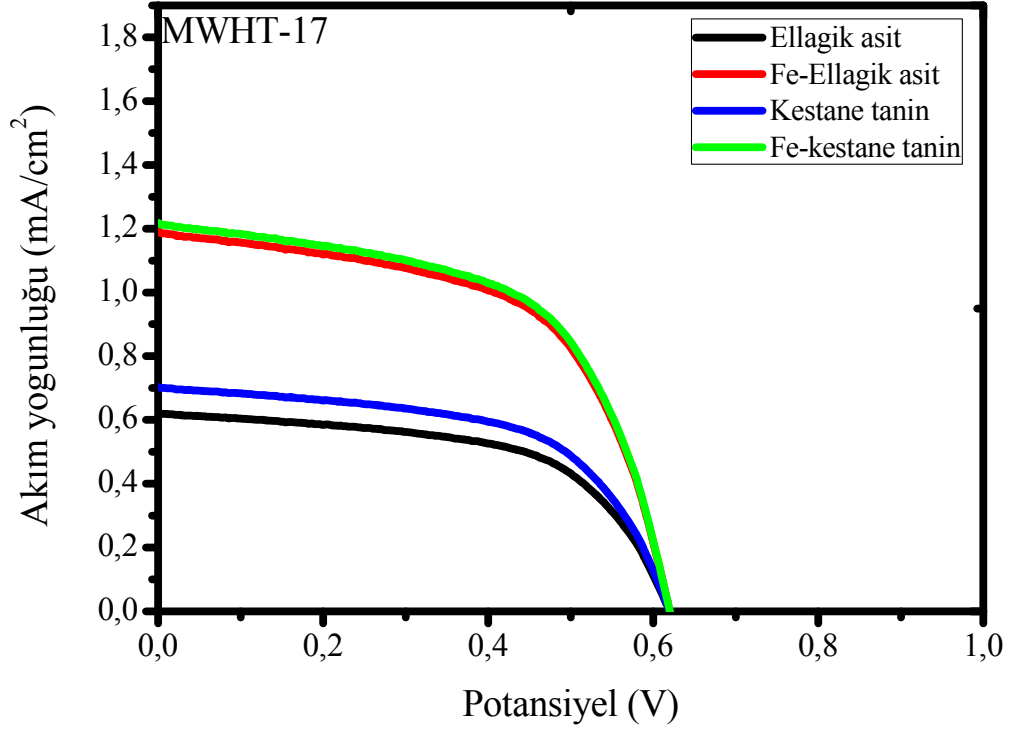
Şekil E15. MWHT-16 örneğine ait J-V eğrileri (kuersetin, Fe-kuersetin ve N719 boya).



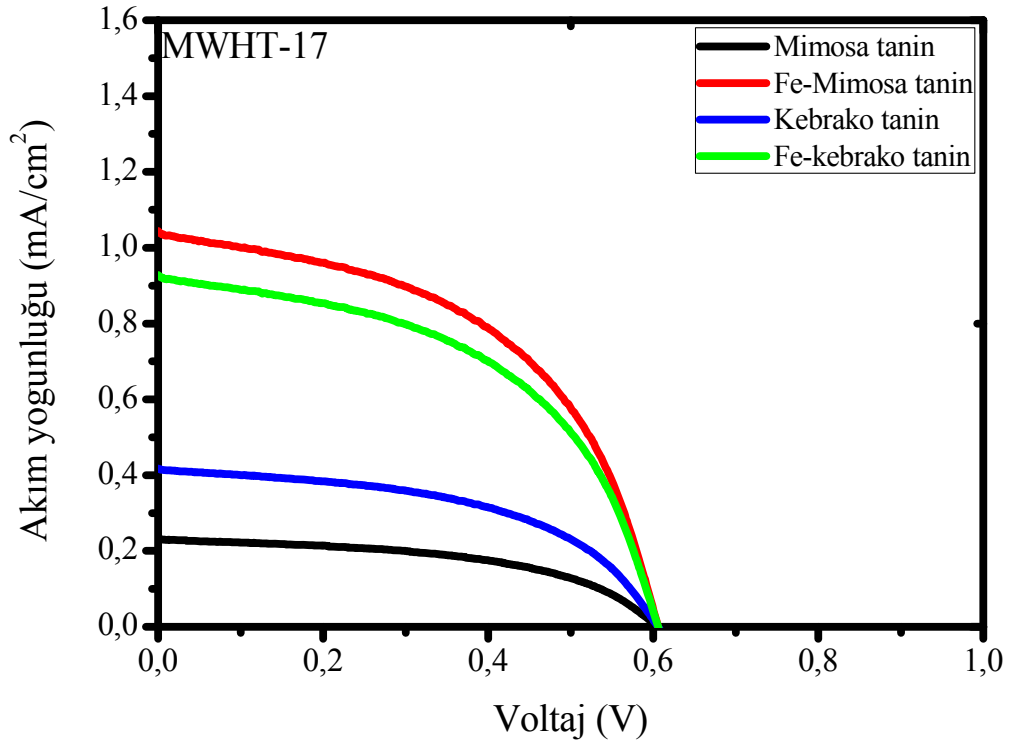
Şekil E16. MWHT-17 örneğine ait J-V eğrileri (gallotanin serisi-1).



Şekil E17. MWHT-17 örneğine ait J-V eğrileri (gallotanin serisi-2).

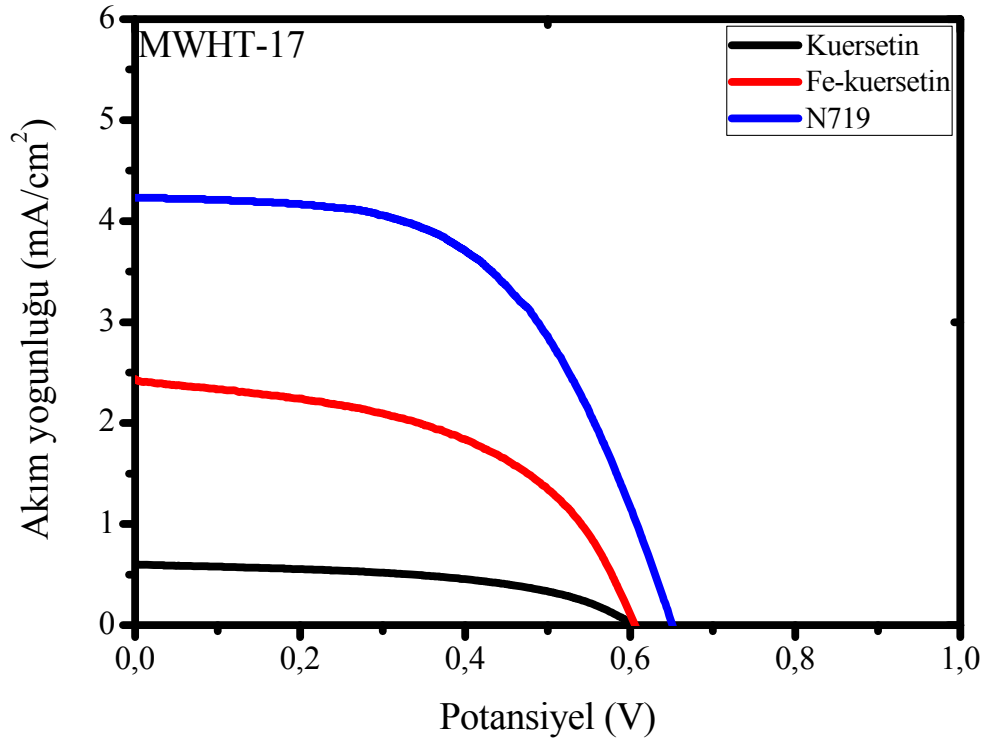


Şekil E18. MWHT-17 örneğine ait J-V eğrileri (ellagitanin serisi).

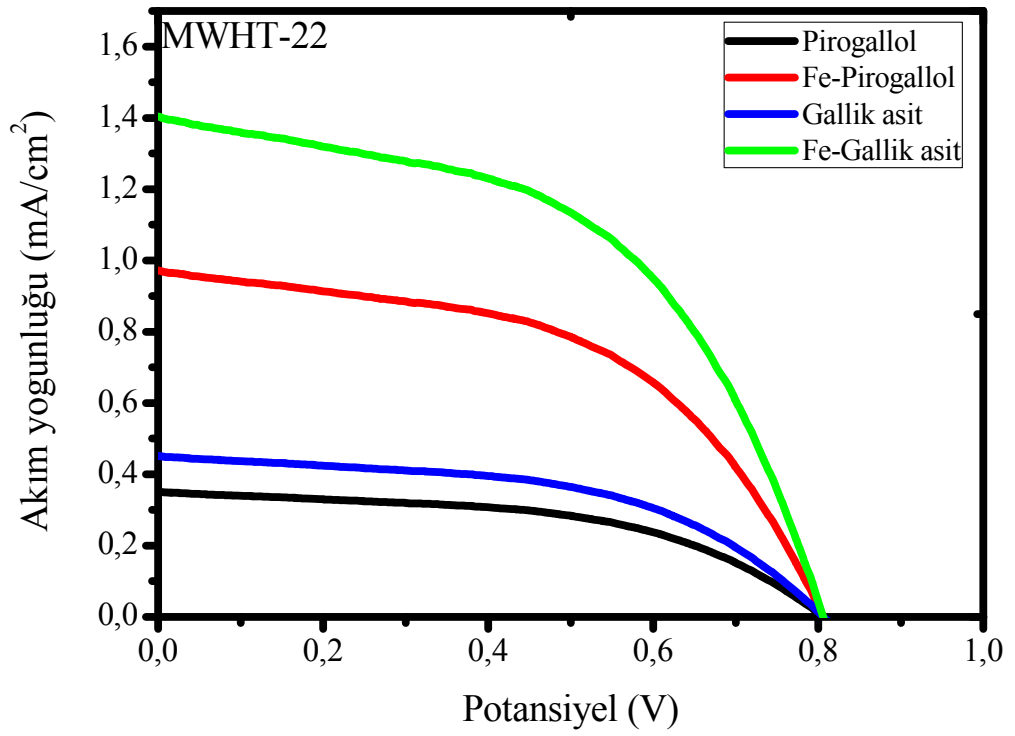


Şekil E19. MWHT-16 örneğine ait J-V eğrileri (kondanse tanin serisi).

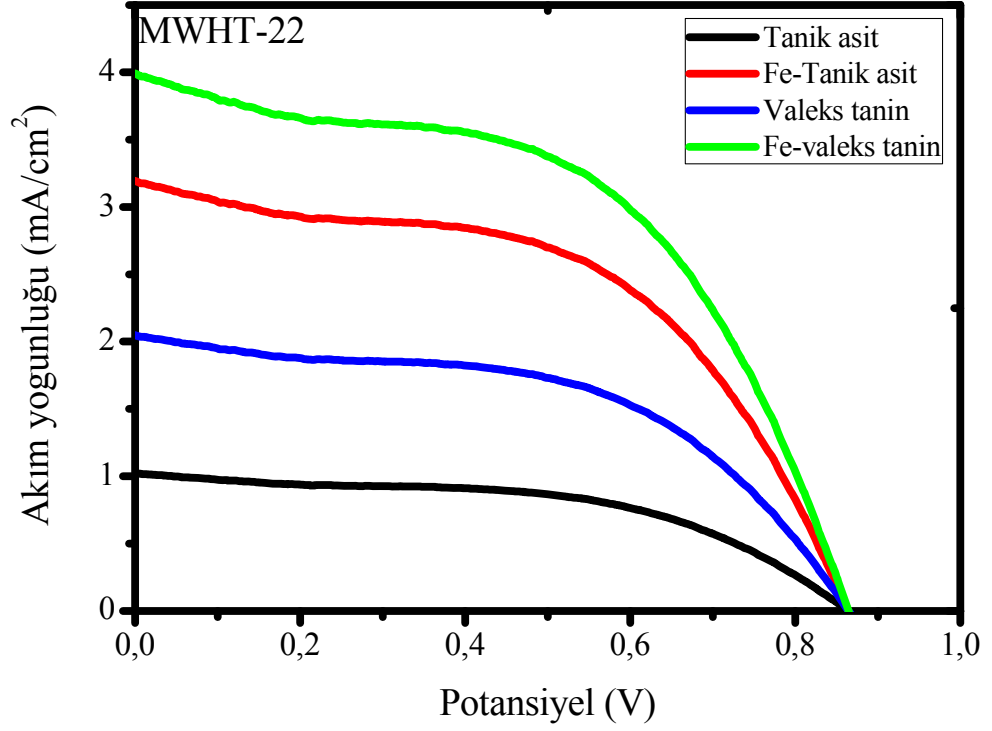




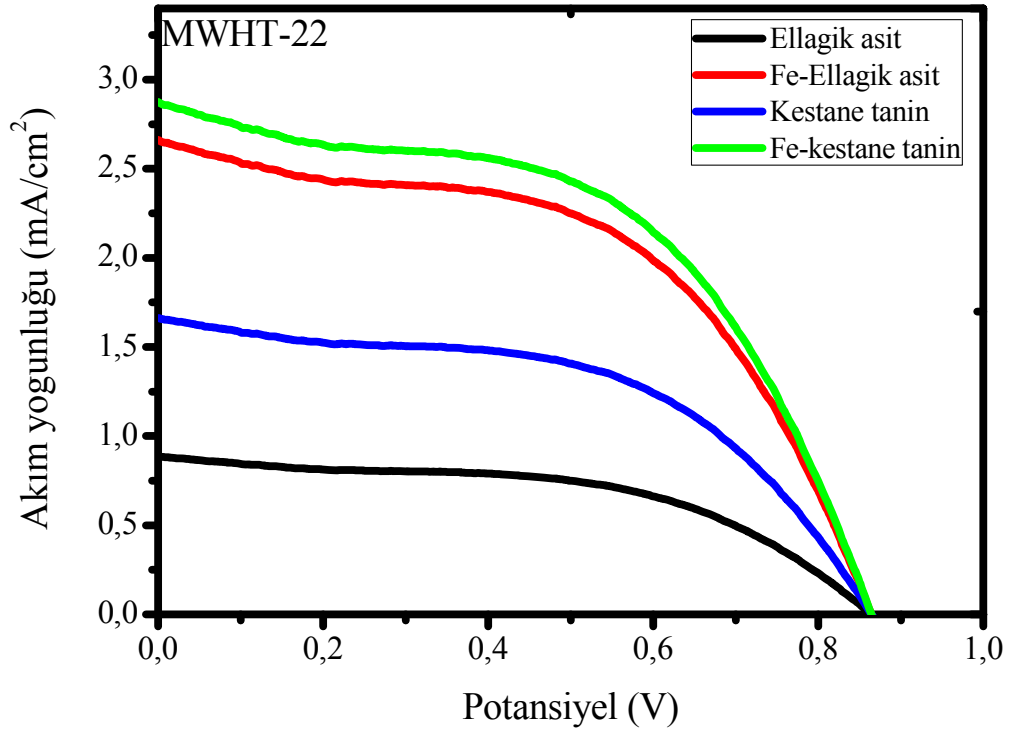
Şekil E20. MWHT-16 örneğine ait J-V eğrileri (kuersetin, Fe-kuersetin ve N719 boya).



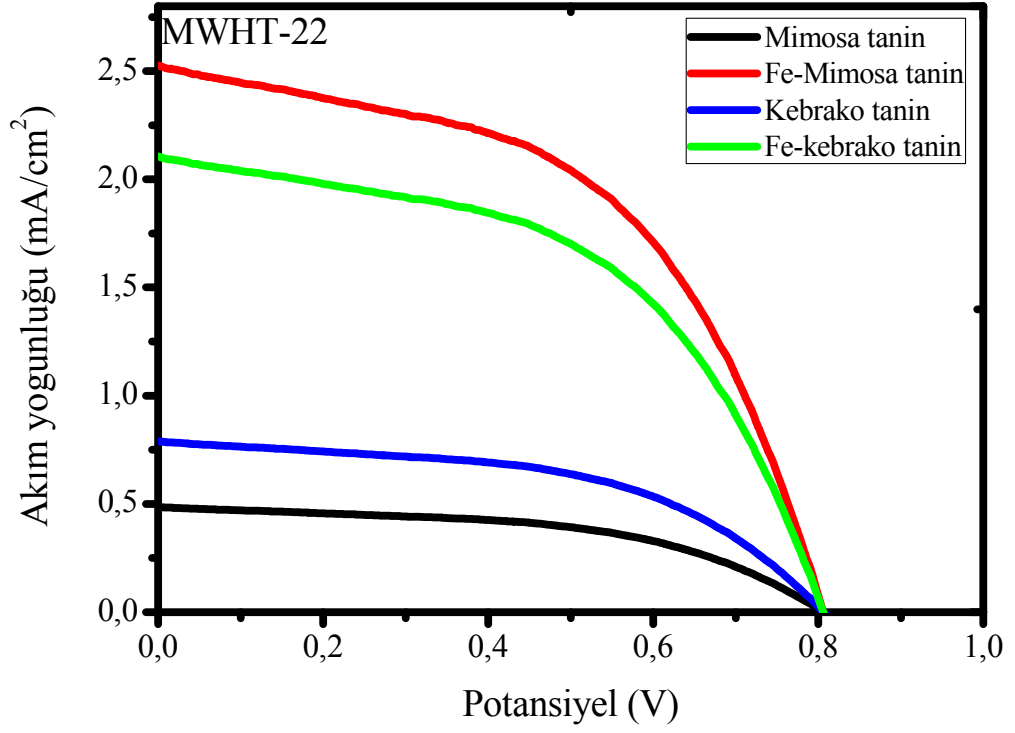
Şekil E21. MWHT-22 örneğine ait J-V eğrileri (gallotanin serisi-1).



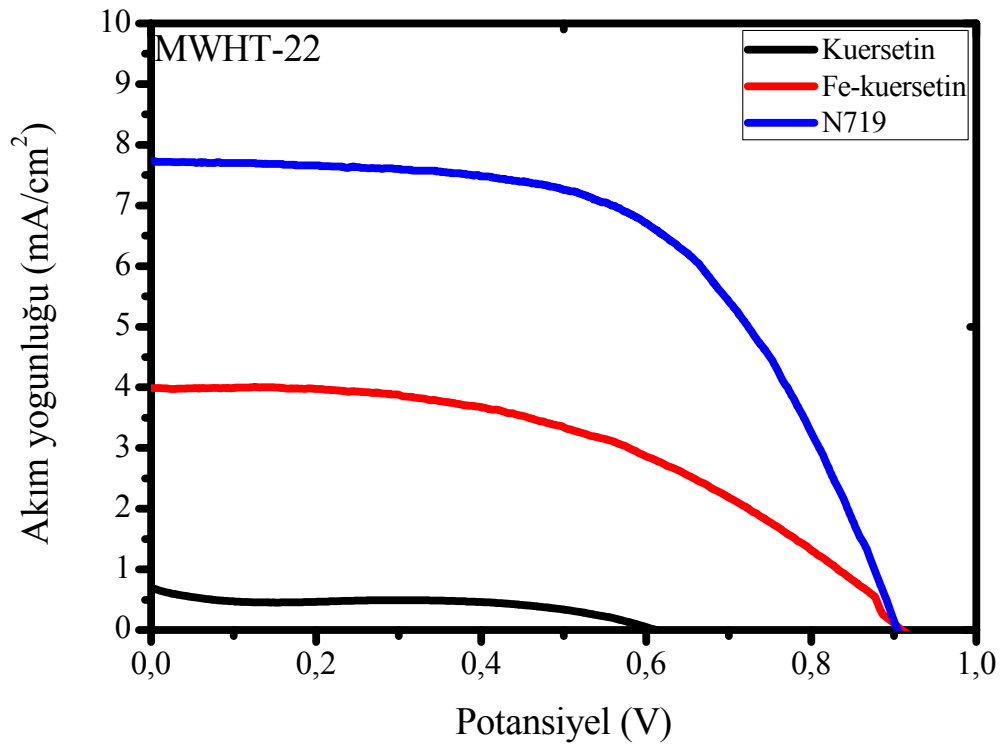
Şekil E22. MWHT-22 örneğine ait J-V eğrileri (gallotanin serisi-2).



Şekil E23. MWHT-17 örneğine ait J-V eğrileri (ellagitanin serisi).



Şekil E24. MWHT-22 örneğine ait J-V eğrileri (kondanse tanin serisi).



Şekil E25. MWHT-22 örneğine ait J-V eğrileri (kuersetin, Fe-kuersetin ve N719 boya).

## ÖZGEÇMİŞ

Soner ÇAKAR, 11.06.1986'da Gölcük'de doğdu. İlk ve orta öğrenimini Kocaeli/Körfez'de lise eğitimini ise Balıkesir/Bandırma'da tamamladı. 2004 yılında Bandırma Anadolu Lisesi'nden mezun oldu. 2005 yılında başladığı Erciyes Üniversitesi Kimya bölümünü 2009 yılında bitirdi. 2009 yılında başladığı Erciyes Üniversitesi Kimya Bölümü'nde yüksek lisans eğitimini, aynı zamanda 108T355 nolu Tübitak projesinde ve 00775.STZ.2011-1 nolu SANTEZ projelerinde bursiyer olarak görev yaptı ve yüksek lisans eğitimini 2011'de tamamladı. 2012 yılında Bülent Ecevit Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkez'inde Uzman olarak çalışmaya başladı ve halen bu göreve devam etmektedir.