

## Acı meyan bitkisinin çiçek, tohum ve yapraklarından ekstrakte edilen boyaların BDGP'lerin performansına etkisi

Fehmi ASLAN<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> Department of Motor Vehicles and Transportation Technologies, Yesilyurt Vocational School, Malatya Turgut Ozal University, Malatya, Türkiye

\*<sup>1</sup> fehmi.aslan@ozal.edu.tr

(Geliş/Received: 03/05/2023;

Kabul/Accepted: 29/08/2023)

**Öz:** Enerji krizleri, fosil yakıtların yakın gelecekte tükenen olmaları ve sera gazı etkisi dünyanın en büyük sorunları arasında yer almaktadır. Bu sorunlara çözüm noktasında güneş enerjisi teknolojileri ön plana çıkmaktadır. 3. nesil güneş pili teknolojileri arasında yer alan boya duyarlı güneş pilleri (BDGP) üzerinde yoğun araştırmalar yapılmaktadır. BDGP'lerin verimleri silisyum tabanlı güneş pillerine kıyasla daha düşük olmasına rağmen hassaslaştırıcı boyada yapılacak değişikliklerle bu hücrelerin performansları geliştirilebilir. Bu çalışmada acı meyan (*Sophora alopecuroides*) bitkisinin çiçek, tohum ve yaprak kısımlarından ekstrakte edilmiş boyalarla duyarlılaştırılmış BDGP'lerin fotovoltaj performansları araştırıldı. Fotoanot katmanı oluşturan titanyum dioksit'in (TiO<sub>2</sub>) mineralojik ve morfolojik analizleri X-ışını difraksiyonu (XRD) ve taramalı elektron mikroskopu (SEM) ile gerçekleştirildi. XRD sonuçları TiO<sub>2</sub>'nin anataz fazını ve kristal yapısını doğruladı. SEM görüntüleri birbirine sıkıca paketlenmiş mikro kürecik yapının varlığını ortaya çıkardı. Üretilen BDGP'ler arasında en yüksek hücre verimini 0.057 ile fotoanodu yaprak boyasıyla duyarlılaştırılmış hücre gösterdi.

**Anahtar kelimeler:** Boya duyarlı güneş pili, acı meyan, hücre performansı, titanyum dioksit.

## The effect of flower, seed and leaf extracts of *Sophora alopecuroides* plant on the performance of dye sensitive solar cells

**Abstract:** Energy crises, the depletion of fossil fuels in the near future and the greenhouse effect are among the biggest problems in the world. Solar energy technologies come to the fore at the point of solution to these problems. Intensive research is being carried out on dye-sensitized solar cells (DSSCs), which is among the 3rd generation solar cell technologies. Although the efficiencies of DSSCs are lower than silicon-based solar cells, the performance of these cells can be improved with changes in the sensitizing. In this study, it was investigated how dyes obtained from the flower, seed and leaf parts of *Sophora alopecuroides* affect the efficiency of DSSCs. Mineralogical and morphological analyzes of titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) forming the photoanode layer were performed with X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscope (SEM). XRD results confirmed the anatase phase and microcrystalline structure of TiO<sub>2</sub>. SEM images revealed the presence of tightly packed microspheres. Among the DSSCs produced, the cell sensitized with photoanode leaf dye showed the highest cell efficiency with 0.057.

**Keywords:** Dye-sensitized solar cell, *Sophora alopecuroides* plant, cell performance, titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>).

### 1. Giriş

Endüstrinin gelişmesiyle birlikte enerjiye olan ihtiyaç her geçen gün artmaktadır. Fosil yakıtların çevre üzerindeki olumsuz etkileri ve yakın zamanda tükenen olmaları alternatif enerji kaynakları arayışlarını hızlandırmaktadır. Bu bağlamda yenilenebilir enerji kaynakları, geleneksel fosil yakıtlara bir alternatif olarak görülebilir. Güneş enerjisi, yenilenebilir enerji kaynakları arasında en büyük enerji potansiyeline sahiptir ve tüm insanların enerji ihtiyacını karşılayabilecek tek kaynak olarak bilinmektedir [1,2].

Boya duyarlı güneş pilleri (BDGP), üretim kolaylıkları ve düşük maliyetleri nedeniyle bilimsel ve teknolojik öneme sahiptir [3]. Tipik bir BDGP, reaksiyonu katalize etmek için fotoanot, boya maddesi, redoks elektroliti ve karşıt elektrottan oluşur [4]. İlk kez 1991 yılında Gratzel ve ark. titanyum dioksit (TiO<sub>2</sub>) bazlı fotoanotlar kullanarak yaklaşık % 7 güç dönüşüm verimliliğine sahip BDGP'ler üretmeyi başarmıştır [5]. BDGP'ler kısa sürede büyük ilerleme kaydederek güç dönüşüm verimlerini % 15'in üzerine çıkarmıştır. Bu durum gelecekte BDGP'lerin ticarileşmesi için önemli bir adımdır. Fakat BDGP'lerin performansı halen istenilen düzeyde olmadığı için

\* Sorumlu yazar: [fehmi.aslan@ozal.edu.tr](mailto:fehmi.aslan@ozal.edu.tr). Yazarların ORCID Numarası: <sup>1</sup> 0000-0002-5304-0503

ticarileşme yolunda bu hücrelerin kararlılığını ve enerji dönüşüm verimliliğini arttırmak, daha kapsamlı çalışmalar yapılmasını gerekli kılmıştır. Araştırmacılar, yüksek sönme katsayısına sahip boyalar, özgül yüzey alanı artırılmış metal oksit fotoanotlar, yeni redoks elektrolitler ve karşıt elektrotlar üreterek BDGP'lerin güç dönüşüm verimliliğini arttırmak için çalışmalar yapmışlardır [6,7].

Bitki pigmentasyonu, doğal boyadaki aktif fotoabsorpsiyon bölgesini belirlemede önemli rol oynamaktadır. Bitkinin çiçek, gövde, yaprak, dal ve tohum gibi çeşitli kısımlarından çeşitli boyaları ekstrakte etmek mümkündür. Ekstrakte edilmiş doğal boyaların elektronik yapısı, görünür bölgede absorpsiyonu etkileyebilmektedir. Farklı doğal boya türleri; boyanın kaynağına, kimyasal yapısına ve boya molekülü-fotoanot etkileşimine bağlı olarak farklı güç dönüşüm verimleri gösterebilmektedir. Boyanın BDGP'lerdeki ana işlevi, güneş spektrumunun görünür veya yakın kızılötesi bölgelerini absorbe ederek aygıtta elektron kaynağı sağlamaktır [8,9].

Halk arasında acı piyan olarak da tanımlanan acı meyan (*Sophora alopecuroides*) bitkisi çeşitli biyolojik ve farmakolojik etkilere sahiptir. Anavatanı Çin ve Rusya olan bu bitki Türkiye'de özellikle de Güneydoğu Anadolu Bölgesi'ndeki doğal ortamlarda yaygın bir şekilde yetişen çalı türü bir bitkidir. Kahverengi, sarı ve mavi renkte çiçekler açmaktadır. Bu bitkinin kök kısımları yoğun miktarda silisyum ve magnezyum içermektedir. Ayrıca acı meyan bitkisi bazı tıbbi hastalıklarının tedavisinde de yoğun bir şekilde kullanılmaktadır [10].

Bu çalışmada kullanılan acı meyan bitkisi Kocaeli ili ve çevresinden temin edilmiştir. Bu bitkinin çiçek ve yaprakları ilkbaharda, tohumları ise sonbaharda hasat edilmiştir. Ekstrakte edilen boyaların BDGP'lerdeki güç dönüşüm verimlilikleri araştırılmıştır. Ayrıca bu doğal boyaların görünür ve yakın kızılötesi bölgelerdeki absorpsiyon özellikleri de incelenmiştir. Yapılan kapsamlı literatür çalışmasında acı meyan bitkisi ile hassaslaştırılmış BDGP'ler ile ilgili yapılmış herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır. Çalışma bu yönüyle özgün değere sahiptir.

## 2. Deneyleler

Bu çalışma için gerekli olan tüm kimyasal malzemeler ticari olarak satın alındı ve daha fazla saflaştırma olmaksızın kullanıldı. Tüm deneyler laboratuvar ortamında temiz şartlarda gerçekleştirildi.

### 2.1. Deneyde kullanılan malzemeler

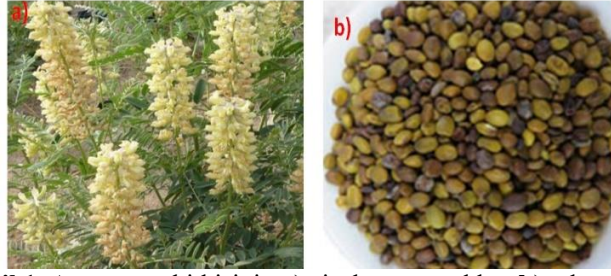
Bu çalışmada; TiO<sub>2</sub> partiküllerinin üretimi için titanyum IV isopropoxide (TTIP, ≥97.0%, Sigma-Aldrich) kullanıldı. Çözücü olarak etil alkolden (≥99.5%, Sigma-Aldrich) faydalandı. Pasta yapımında bağlayıcı olarak etil selüloz (Sigma-Aldrich) ve terpinol (Sigma-Aldrich) kullanıldı. İletken camların temizleme işlemi aseton (99.5%, Sigma-Aldrich) ile yapıldı. İletken cam olarak, yüzey direnci yaklaşık 13 Ω/sq olan fluorine katkılı tin oxide kaplı cam (FTO, Sigma) kullanıldı. Redox çözeltisi olarak Iodolyte AN-50 (Solaronix) ve karşıt elektrot olarak da platinyum (Solaronix) kullanıldı.

### 2.2. Titanyum Dioksit (TiO<sub>2</sub>) partiküllerinin üretimi

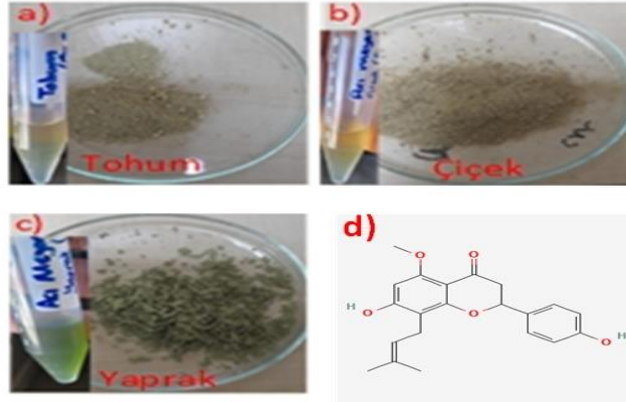
TiO<sub>2</sub> partikülleri hidrotermal yöntem kullanılarak üretildi. 40 ml de-iyonize su ve 1,6 g üre homojen bir yapı oluşana kadar 1 saat karıştırıldı. Karıştırma işlemi devam ederken 3,5 ml TTIP damla damla ilave edilip yarım saat daha karıştırıldı. Oluşan çözelti yarım saat ultrasonik işlem gördükten sonra 120 °C'de 24 saat teflon otoklav hazneli hidrotermal sisteme yerleştirildi. Teflon otoklav oda sıcaklığına soğutulduktan sonra, toplanan partiküller istenmeyen kalıntıları uzaklaştırmak için birkaç defa saf su ve alkol ile yıkandı. Bu partiküller etüvde 50 °C'de 12 saat kurutulup 450 °C'de kül fırınında 1 saat kalsine edildi. Oluşan TiO<sub>2</sub> partikülleri bir havanda dövülerek pasta yapımı için hazır hale getirildi.

### 2.3. Boyaların hazırlanması

Acı meyan bitkisinin çiçek, yaprak ve tohumları Şekil 1'de görülmektedir. Bitki kısımları saf su ile yıkandıktan sonra etüvde 50 °C'de karanlık ortamda 12 saat boyunca kurutuldu. Kurutulan bitki kısımları ışığa maruz kalmayacak şekilde 4 °C'de depolandı. Kurutulan acı meyan bitkisinin çiçek, tohum ve yaprak kısımları yüksek devirli bir öğütücü yardımıyla toz haline getirildi. Tozlardan boya ekstraktları elde etmek için Soxhlet yöntemi kullanıldı. Bu bağlamda her bir tozdan 2.5 g tartılarak ekstraksiyon kartuşlarına yerleştirdi ve daha sonra 150 ml etil alkol ortamında 3 kez sifon yaptırıldı. Alkolün bir kısmı döner buharlaştırıcı yardımıyla geri kazanılarak boyalar uygun konsantrasyona getirildi. Ekstrakte edilen boyalar deneylerde kullanılmak üzere 4 °C'de karanlık bir ortamda depolandı. Üretilen boyaların toz formları ve kimyasal yapısı Şekil 2'de görülmektedir.



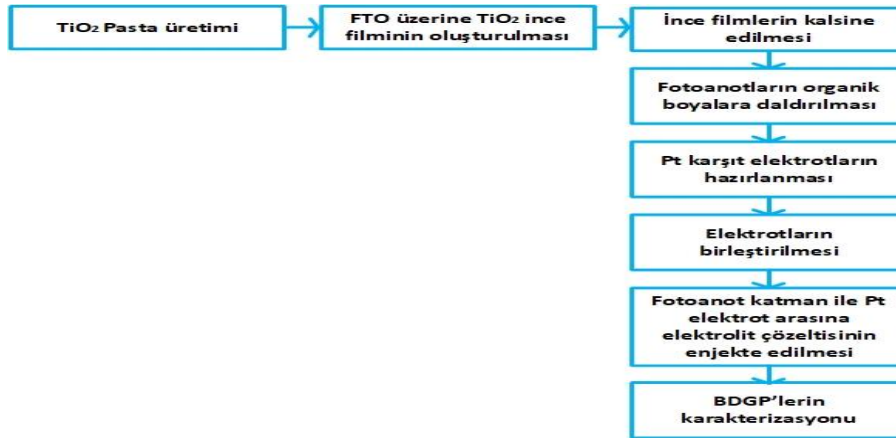
Şekil 1. Acı meyan bitkisinin a) çiçek ve yaprakları b) tohumları.



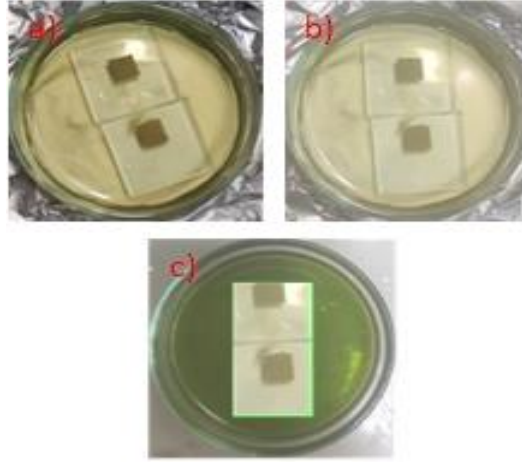
Şekil 2. a) Tohumdan b) çiçekten c) yapraktan üretilen boyalar ve toz formları d) boyaların kimyasal yapısı.

#### 2.4. Boya duyarlı güneş pillerinin (BDGP) üretimi

BDGP'leri hazırlamak için 1 g  $\text{TiO}_2$ , 0.45 g etil selüloz ve 3 ml terpinol bir havanda uygun pasta kıvamı yakalanıncaya kadar karıştırıldı. Hazırlanan pastalar bir maske yardımıyla FTO'nun iletken yüzeyi üzerine doctor-blade teknik ile kaplandı. Üretilen fotoanotlar  $450\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 45 dakika kalsine edildi. Fotoanotlar oda sıcaklığında soğutulduktan sonra boyaların içerisine yerleştirildi ve 24 saat karanlık bir ortamda bekletildi. Boyaya daldırılmış fotoanotlar Şekil 4'de görülmektedir. Boyayı emen fotoanotlar birkaç kez alkolle yıkandı ve hızlıca kurutuldu. Fotoanot tabaka üzerindeki  $\text{TiO}_2$ 'nin bulunduğu kısma birkaç damla elektrolit çözeltisi damlatılıp Pt karşıt elektrot ile birleştirildi. Bu işlemde sonra BDGP'ler ölçüm almak için hazır hale getirilmiş oldu. BDGP'lerin üretim aşamaları Şekil 3'deki akış şemasında özetlenmiştir.



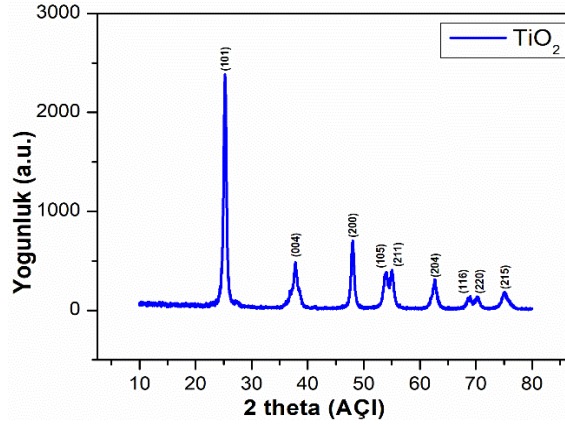
Şekil 3. BDGP üretiminin akış şeması.



Şekil 4. Fotoanotların boyaya daldırılmış görünüşleri a) Tohum boyası b) Çiçek boyası c) Yaprak boyası.

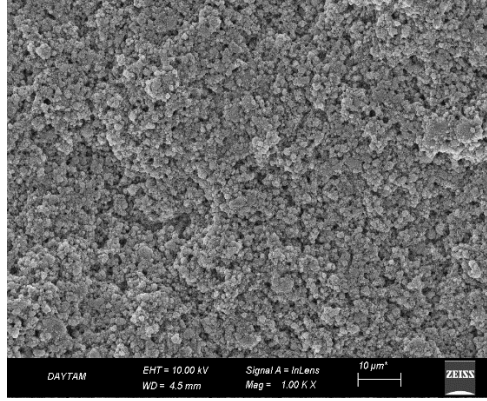
### 3. Tartışma ve Sonuç

XRD analizleri Rigaku X-ray Diffraction marka cihaz tarafından gerçekleştirildi. XRD analizleri  $TiO_2$ 'nin yüksek kaliteli kristal yapısını ve anataz fazını doğruladı. XRD desenlerinin, (101), (004), (200), (105), (211), (204), (116), (220), (215) kristal düzlemlere karşılık gelen  $2\theta$  açılarıyla 25.25, 37.73, 47.94, 53.85, 54.94, 62.68, 68.85, 70.31, 74.90 uyumlu olduğu Şekil 5'de görülmektedir. Anataz fazlı ve 141:141/AMD birim hücre simetrisine sahip  $TiO_2$  partikülleri, 50-00-223 numaralı JCPDS kart numarasıyla eşleşmektedir.  $TiO_2$ 'nin doğası gereği sahip olduğu üç kristal yapı arasında BDGP'lerde en çok tercih edilen anataz formudur. BDGP'lerde en yüksek verimler anataz  $TiO_2$  ile oluşturulmuş hücrelerden elde edilmiştir. Çünkü anataz  $TiO_2$  geniş bir bant aralığına (3.2 eV) ve yüksek elektron taşıma kabiliyetine sahiptir [11,12]. Ayrıca  $TiO_2$ 'nin üstün foto katalitik aktivitesi, yarı iletken cihazlarla mükemmel uyumluluğu ve düşük maliyeti bu metal oksit yarı iletkeni BDGP'ler için cazip hale getirmiştir [13].



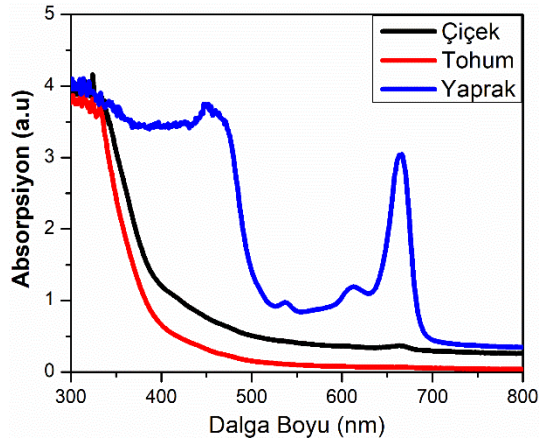
Şekil 5. Üretilen  $TiO_2$  tozunun XRD örneği.

Üretilen  $TiO_2$  tozlarının yüzey morfolojisi SEM analizleri ZEISS Sigma-300 cihazı ile gerçekleştirildi. Şekil 6'da  $TiO_2$  taneciklerinin yüzey morfolojileri verilmiştir. Taneciklerin birbirine sıkıca paketlenmiş mikro küreciklerden oluştuğu görülmektedir. Partiküller arasındaki bu sıkı temas elektron taşınımını kolaylaştırmaktadır [14]. Ayrıca SEM görüntüsünden partiküllerin homojen bir şekilde dağıldığı ve pürüzsüz bir yüzeye sahip olduğu anlaşılmaktadır. Böyle bir morfolojik yapı BDGP'ler için iyi bir boya emilimi sağlayabilir.



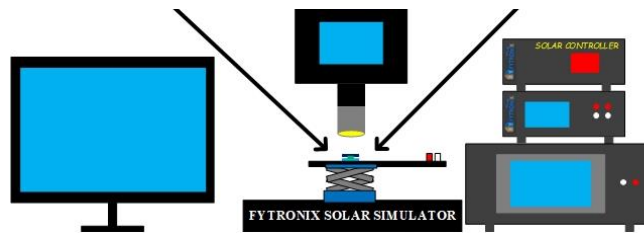
Şekil 6. Üretilen TiO<sub>2</sub> taneciklerinin SEM görüntüsü.

Üretilen boyaların optik özelliklerini araştırmak için Thermo UV-1200 cihazı kullanıldı. Şekil 7'de boyaların absorpsiyon eğrileri verilmiştir. Yapraktan elde edilen boya, tohum ve çiçekten ekstrakte edilen boyaya nazaran daha geniş bir dalga boyu aralığında absorpsiyon göstermiştir. Yapraktan elde edilen boyanın 475 ve 660 nm'de sergilediği iki yoğun pik, duyarlılaştırıcı olarak kullanıldığı hücrenin daha yüksek verim değerine ( $\eta=0.057$ ) sahip olmasıyla ilişkilendirildi. Çünkü görünür bölgede yüksek absorpsiyon davranışı gösteren boyalar, BDGP'lerde daha yüksek verim ( $\eta$ ) değerleri gösterirler [15]. Çiçek ve tohumdan ekstrakte edilen boyalar görünür bölgede benzer absorpsiyon davranışı sergilemişlerdir. Ayrıca yaprak boyasına nazaran daha dar bir dalga boyunda absorpsiyon göstermişlerdir. Bu durum, çiçek ve tohuma ait boya ile hassaslaştırılmış BDGP'lerin daha düşük hücre performansına sahip olmasıyla ilişkilendirildi.



Şekil 7. Ekstrakte edilen boyaların absorpsiyon eğrileri.

Üretilen BDGP'lerin fotovoltaik parametreleri ve yük transfer özellikleri, 100 mW/cm<sup>2</sup> yapay güneş ışığı altında (AM1.5G) Şekil 8'de görülen Fytronix Solar Simulater LSS 9000 tarafından kaydedildi. Şekil 9'da farklı boyalarla duyarlılaştırılmış BDGP'lerin J<sub>sc</sub>-V (kısa devre akım yoğunluğu- voltaj) eğrileri verilmiştir.



Şekil 8. BDGP'lerin ölçümlerinin alındığı Fytronix Solar Simulater cihazı.

Üretilen hücrelerin fotoelektrik dönüşüm verimleri ( $\eta$ ) ve doldurma faktörleri (FF) sırasıyla Denklem 1 ve 2 ile hesaplandı [16]. Bu denklemlerde  $\eta$  güç dönüşüm verimliliğidir;  $P_{in}$ ,  $P_{max}$ ,  $J_{sc}$  ve  $V_{oc}$  sırasıyla giriş gücünü, maksimum gücü, kısa devre akım yoğunluğunu ve açık devre voltajını temsil etmektedir.  $V_{max}$  ve  $J_{max}$  ise sırayla maksimum voltaja ve akım yoğunluğuna karşılık gelmektedir.

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{V_{oc} \times J_{sc} \times FF}{P_{in}} \quad (1)$$

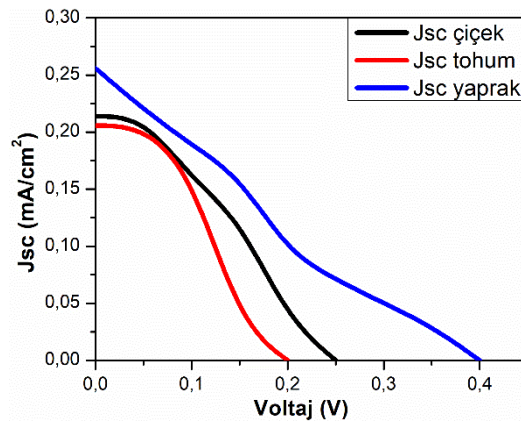
$$FF = \frac{J_{max} \times V_{max}}{J_{sc} \times V_{oc}} \times 100 \quad (2)$$

Hesaplanan tüm fotovoltaiik parametreler Tablo 1'de listelenmiştir. Acı meyan bitkisinden elde edilen boyalar BDGP'lerde farklı fotovoltaiik parametreler göstermiştir. Öte yandan kullanılan organik boya çeşidi, BDGP'lerin  $\eta$  ve  $J_{sc}$  değerlerini önemli ölçüde etkilemiştir. En yüksek  $J_{sc}$  ( $0.26 \text{ mA/cm}^2$ ) ve  $\eta$  ( $0.057$ ) değerleri yaprak boyasıyla duyarlılaştırılmış BDGP'de tespit edilmiştir. Bu durum yaprak boyasıyla duyarlılaştırılmış hücrenin daha geniş bir aralıkta sergilediği absorpsiyon ve düşük empedans değeri ile bağdaştırıldı [17]. Tohum ve çiçek boyasıyla hassaslaştırılmış hücrelerin sahip olduğu daha düşük  $V_{oc}$  ve  $J_{sc}$  değerleri, boyalardaki bazı fonksiyonel grupların düşük konsantrasyonu ve yüksek empedans değerleri ile açıklandı [18]. Öte yandan yaprak boyasıyla duyarlılaştırılmış hücrede görülen daha yüksek  $V_{oc}$  ve  $J_{sc}$  değerleri,  $\text{TiO}_2$  yüzeyi ile boyadaki bazı alkil zincinlerinin yüksek etkileşimine bağlandı [19].

**Tablo 1.** BDGP'lerin fotovoltaiik parametreleri.

Örnek	$J_{sc}$ ( $\text{mAcm}^{-2}$ )	$V_{oc}$ (V)	FF	$\eta$ (%)
Çiçek boyası kullanılan BDGP	0.21	0.25	0.43	0.022
Tohum boyası kullanılan BDGP	0.20	0.20	0.53	0.021
Yaprak boyası kullanılan BDGP	0.26	0.40	0.55	0.057

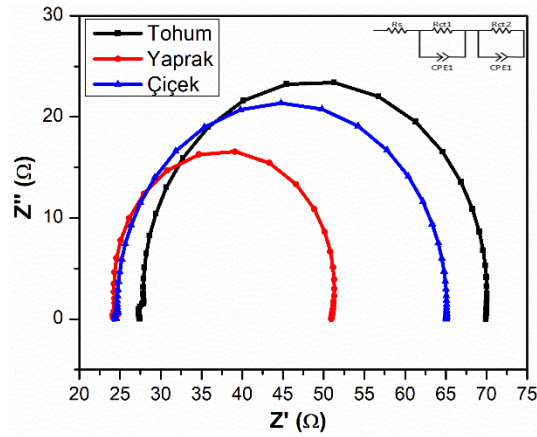
Ayrıca acı meyan bitkisinin yaprak, çiçek ve tohum kısımlarından ekstrakte edilen boyalar görünür bölgede farklı absorpsiyon davranışları gösterdi. Görünür bölgede daha geniş bir dalga boyu aralığında absorpsiyon sergileyen yaprak boyasının daha üstün fotovoltaiik parametrelere sahip olduğu tespit edildi.



**Şekil 9.** Üretilen BDGP'lerin  $J_{sc}$ -V eğrileri.

BDGP'lerin arayüz yük transfer direncini karakterize etmek için elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) kullanıldı. Hücrelerin  $100 \text{ mW/cm}^2$  ışık yoğunluğu altında ve  $0.1$ - $100 \text{ kHz}$  frekans aralığında  $10 \text{ mV}$ 'luk açık devre voltajına verdiği tepki Fytronix Impedance Analysis System cihazıyla kaydedildi. Şekil 10'da

fotoanotların sanal kısmını gerçek kısma karşı çizerek Nyquist eğrileri elde edildi. Yüksek frekans bölgesindeki en küçük birinci yarım daire elektrolit/karşıt-elektrot/FTO arayüzündeki elektronik etkileşimleri gösterirken orta frekans bölgesindeki daha büyük olan yarım daireler yük transfer direncini tanımlamaktadır [20]. Nyquist eğrilerini temsil eden yarım dairelerin çapı arttıkça BDGP'lerin empedans değerleri artmaktadır [21]. Şekil 10 incelendiğinde çiçek ve tohum boyasıyla üretilen BDGP'lerin yaprak boyasıyla üretilen hücreye göre daha büyük empedans değerlerine sahip olduğu görülmektedir. Yüksek EIS değerleri elektronların yaşam sürelerini kısaltmakta ve yük rekombinasyon direncini arttırmaktadır. Bu durum çiçek ve tohum boyasıyla duyarlılaştırılmış hücrelerin fotovoltaiik parametrelerini olumsuz yönde etkilemiştir. Nyquist eğrilerinden de anlaşılacağı gibi yaprak boyasıyla duyarlılaştırılmış hücrenin en düşük empedansa sahip olduğu görülmektedir. Bu durum yaprak boyasıyla hassaslaştırılmış BDGP'nin daha yüksek  $J_{sc}$  ( $0.26 \text{ mA/cm}^2$ ) ve  $\eta$  ( $0.057$ ) değerine sahip olmasıyla ilişkilendirildi.



Şekil 10. BDGP'lerin Nyquist eğrileri.

#### 4. Sonuçlar

TiO<sub>2</sub> parçacıkları hidrotermal yöntem kullanılarak başarılı bir şekilde üretildi ve minerolojik yapıları XRD ile doğrulandı. SEM resimleri, elektron taşınımını kolaylaştıran birbirine sıkıca paketlenmiş mikrokürecik yapılar ortaya koydu. UV analizleri, 300-800 nm dalga boyu aralığında acı meyan bitkisinin yaprağından ekstrakte edilen boyanın görünür bölgede daha geniş bir aralıkta absorpsiyon sergilediğini gösterdi. Yaprak boyasıyla hassaslaştırılmış hücrenin daha düşük empedans değeri, sahip olduğu yüksek  $J_{sc}$  ve  $V_{oc}$  değerleriyle bağdaştırıldı. Üretilen BDGP'ler arasında en yüksek verim ( $\eta=0.057$ ) değerinin yaprak boyasıyla duyarlılaştırılmış hücrede olduğu tespit edildi.

#### Kaynaklar

- [1] Hernandez RR, Hoffacker MK, Field CB. Efficient use of land to meet sustainable energy needs. *Nat Clim Change* 2015; 5: 353–358.
- [2] Zatirostami A. A dramatic improvement in the efficiency of TiO<sub>2</sub>-based DSSCs by simultaneous incorporation of Cu and Se into its lattice. *Opt Mater* 2021; 117: 111110.
- [3] Parisi ML, Maranghi S, Basosi R. The evolution of the dye sensitized solar cells from Grätzel prototype to up-scaled solar applications: A life cycle assessment approach. *Renewable Sustainable Energy Rev* 2014; 39: 124–138.
- [4] Chu L, Qin Z, Zhang Q, Chen W, Yeng J, Yang J, Li X. Mesoporous anatase TiO<sub>2</sub> microspheres with interconnected nanoparticles delivering enhanced dye-loading and charge transport for efficient dye-sensitized solar cells. *Appl Surf Sci* 2016; 360: 634–640.
- [5] Li H, Zheng B, Xue Y, Liu S, Gao C, Liu X. Spray deposited lanthanum doped TiO<sub>2</sub> compact layers as electron selective contact for perovskite solar cells. *Sol Energy Mater Sol Cells* 2017; 168: 85–90.
- [6] Arı DA, Sezgin A, Unal M, Akman E, Yavuz I, Liang FC, Yılmaz M, Akın S. Desing of an amorphous ZnWSe<sub>2</sub> alloy-based counter electrode for highly efficient dye-sensitized solar cells. *Mater Chem Front* 2023; 10: 1039.
- [7] Tolu MC, Carbas BB, Sonmezoğlu S. Cost-effective polythiophene counter electrodes for dye-sensitized solar cells. *E3S web of conferences*; 2016; Russia. 1-3.
- [8] Ludin NA, Mahmoud AM, Bakar A, Kadhum AH, Sopian K, Karim NS. Review on the development of natural dye photosensitizer for dye-sensitized solar cells. *Renewable Sustainable Energy Rev* 2014; 31: 386–396.

- [9] Shalini S, Prabhu R, Prasanna S, Mallick TK, Senthilarasu S. Review on natural dye sensitized solar cells: Operation, materials and methods, *Renewable Sustainable Energy Rev* 2015; 51: 1306–1325.
- [10] Durmaz H, Hulul M, Celik H. Meyan (*Glycyrrhiza glabra* L.) bitkisinin antibakteriyel ve antioksidan aktiviteleri. *Harran Üniversitesi Veteriner Fakültesi Dergisi* 2018; 7: 37–41.
- [11] Liang L, Liu Y, Bu C, Guo K, Sun W, Huang N, Peng T, Sebo B, et al. Highly uniform, bifunctional core/double-shell-structured  $\beta$ -NaYF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>@SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> hexagonal sub-micropri sms for high-performance dye sensitized solar cell. *Adv Mater* 2013; 25: 2174–2180.
- [12] Ansari AA, Sumana G, Pandey MK, Malhotra BD. Sol-gel-derived titanium oxide-cerium oxide biocompatible nanocomposite film for urea sensor. *J Mater Res* 2009; 24: 1667–1673.
- [13] Xu Z, Quintanilla M, Vetrone F, Govorov AO, Chaker M, Ma D. Harvesting lost photons: Plasmon and upconversion enhanced broadband photocatalytic activity in core@shell microspheres based on lanthanide-doped NaYF<sub>4</sub>, TiO<sub>2</sub>, and Au. *Adv Funct Mater* 2015; 25: 2950–2960.
- [14] Nelson J, Chandler RE. Random walk models of charge transfer and transport in dye sensitized systems. *Coord Chem Rev* 2004; 248: 1181–1194.
- [15] Fouad H, Ansari SG, Khan AA, Ansari ZA. Europium doped TiO<sub>2</sub>: an efficient photoanode material for dye sensitized solar cell. *J Mater Sci-Mater Electron* 2017; 28: 6873–6879.
- [16] Kumar K, Manonmani J, Senthilselvan J. Effect on interfacial charge transfer resistance by hybrid co-sensitization in DSSC applications. *J Mater Sci-Mater Electron* 2014; 25: 5296–5301.
- [17] Omar A, Ali MS, Rahim N. Electron transport properties analysis of titanium dioxide dye-sensitized solar cells (TiO<sub>2</sub>-DSSCs) based natural dyes using electrochemical impedance spectroscopy concept: A review. *Sol Energy* 2020; 207: 1088–1121.
- [18] Hamadani an M, Jabbari V, Gravand A, Asad M. Band gap engineering of TiO<sub>2</sub> nanostructure-based dye solar cells (DSSCs) fabricated via electrophoresis. *Surf Coat Technol* 2012; 206: 4531–4538.
- [19] Lin L, Peng B, Shi W, Guo Y, Li R. Synthesis of zinc phthalocyanine with large steric hindrance and its photovoltaic performance for dye-sensitized solar cells. *Dalton Trans* 2015; 44: 5867–5874.
- [20] Maurya I, Singh S, Srivastava P, Maiti B, Bahadur L. Natural dye extract from *Cassia fistula* and its application in dye-sensitized solar cell: Experimental and density functional theory studies. *Opt Mater* 2019; 90: 273–280.
- [21] Lohrasbi M, Pattanapanishawat P, Isenberg M, Chuang SC. Degradation study of dye-sensitized solar cells by electrochemical impedance and FTIR spectroscopy. *IEEE Energytech*; 2013; Cleveland-USA. 1–4.