



Elektrokaplama Yöntemiyle TiO_2 Fotoanotların Boya Duyarlı Güneş Pili Uygulamaları

Dye-Sensitized Solar Cell Applications of TiO_2 Photoanodes by Electrocoating Method

Soner Çakar^{1,2*}

¹Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Zonguldak, Türkiye

²Sakarya Üniversitesi, Biyomalzemeler, Enerji, Fotokataliz, Enzim Teknolojisi, Nano ve İleri Malzemeler, Eklemeli Üretim, Çevresel Uygulamalar ve Sürdürülebilirlik Araştırma ve Geliştirme Grubu (BİOENAMS), Sakarya, Türkiye

Öz

Boya duyarlı güneş pilleri düşük maliyetleri, çevre dostu malzemelerin kullanıldığı son yıllarda yoğun bir şekilde çalışmaların gerçekleştirildiği alandır. Son zamanlarda boya duyarlı güneş pillerinde yenilikçi malzemelerin kullanımına yönelik çalışmalar hız kazanmıştır. Bu çalışmada çevre dostu, düşük maliyetli ve aminoasitlerin kullanıldığı boya duyarlı güneş pilinin üretimi amaçlanmaktadır. Bu çalışmada, boya duyarlı güneş pili uygulamaları için TiO_2 'nin elektrokaplanması ve geliştirilen bu fotoanot yapılarının N719 rutenyum esaslı duyarlaştırıcı ile özelliklerinin incelenmesi gerçekleştirilmiştir. Farklı potansiyel şartları, farklı elektrolitler (NaCl , KCl ve LiClO_4) ve farklı konsantrasyondaki Titanyum başlangıç maddeleri ortamında optimum fotoanot şartları belirlenerek boya duyarlı güneş pili uygulamaları gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan fotoanotların karakterizasyonunda XRD, FE-SEM, FTIR ve DRS teknikleri kullanılmıştır. Ayrıca, hazırlanan güneş pillerinin karakterizasyonunda J-V eğrilerinin yanı sıra Nyquist tipi empedans eğrilerinden de yararlanılmıştır. En yüksek güneş pili verim özellikleri 10 mM titanyum başlangıç maddesi, -1.0V potansiyelde ve LiClO_4 elektrolit ortamında %6.20 olarak belirlenmiştir. Bu çalışma ile boya duyarlı güneş pillerinde TiO_2 fotoanotlar için optimum şartlar belirlenmiş ve hazırlanan fotoanotların gelecekteki uygulamaları için umut verici sonuçlar elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Elektrobiriktime, güneş enerjisi, üçüncü nesil güneş pilleri.

Abstract

In recent years, there has been significant progress in the field of dye-sensitized solar cells, with a particular focus on the use of cost-effective and eco-friendly materials. This study aims to explore the potential of innovative materials in this field, with a particular emphasis on the production of environmentally sustainable and cost-efficient solar cells through the use of amino acids. The study investigates the electrocoating of TiO_2 for dye-sensitized solar cell applications and the properties of these photoanode structures developed with N719 ruthenium-based sensitizer. Dye-sensitized solar cell applications were carried out by determining the optimum photoanode conditions in different potential conditions, different electrolytes (NaCl , KCl and LiClO_4) and Titanium starting materials of different concentrations. The prepared photoanodes were characterised using XRD, FE-SEM, FTIR and DRS techniques, while Nyquist type impedance curves and J-V curves were used to characterise the prepared solar cells. The highest solar cell efficiency properties were determined as 6.20% at 10 mM titanium starting material, -1.0V potential and LiClO_4 electrolyte medium. This study has determined the optimum conditions for TiO_2 photoanodes in dye-sensitized solar cells, and promising results have been obtained for the future applications of the prepared photoanodes.

Keywords: Electrodeposition, solar energy, third generation solar cells.

*Sorumlu yazarın e-posta adresi: cakarsoner@gmail.com

Soner Çakar orcid.org/0000-0002-3745-954X



Bu eser "Creative Commons Atıf-GayriTicari-4.0 Uluslararası Lisansı" ile lisanslanmıştır.

1. Giriş

Güneş pilleri (GP); gürültü, hareketli parça veya çevre kirliliği olmadan güneş enerjisini direk elektrik enerjisine dönüştüren cihazlardır. Ticari olarak temin edilebilen ve en çok kullanılan GP türü silikon tabanlı olanlardır. Amorf-silikon, bakır indiyum galyum diselenit (CIGS) ve galyum arsenür (GaAs) ince film GP'leri olarak sınıflandırılırlar ve verimleri sırasıyla %10, %17-20 ve %28-30'dur. Diğer GP'lerinin verimleri ise boya duyarlı güneş pilleri (BDGP) %7-11 ve organik GP'leri %4-10 arasında değişmektedir. BDGP'leri, düşük üretim maliyetleri, üretim kolaylığı ve düşük ışık koşullarında yüksek güç dönüşüm verimliliği potansiyeli nedeniyle geleneksel silikon tabanlı fotovoltaik teknolojilere umut verici alternatifler olarak ortaya çıkmıştır (Devadiga vd. 2021). Gratzel ve O'Regan geleneksel GP'lerine göre daha az dönüşüm verimi sağlayan ancak daha düşük maliyetli ve pratik uygulamalarda kullanılabilecek özelliklerdeki BDGP'lerini ilk kez 1991 yılında keşfetmişlerdir (O'Regan ve Grätzel 1991). BDGP'leri, GP'leri alanda son yıllardaki en önemli teknolojik gelişmelerden biri olarak addedilmektedir. BDGP'lerinin birleşenleri; yarıiletken kaplı elektrot, ışık soğurucu boya, elektrolit ve platin kaplı karşıt elektrotur (Hagfeldt vd. 2010). Fotoanotlarda en çok kullanılan yarıiletkenler geniş bant aralıklarına sahip TiO₂ ve ZnO'dur. Karşıt elektrotta yaygın olarak Pt veya grafen ile kaplanmış FTO/cam (flor katkılı kalay oksit cam) veya ITO/cam (indiyum katkılı kalay oksit cam) kullanılır. Elektrolit olarak ise I⁻/I₃⁻ redoks çifti yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Işığı daha fazla soğurmak için en çok kullanılan duyarlaştırıcılar rutenyum bipiridin kompleksleridir.

BDGP'leri ile ilgili araştırmalar genellikle duyarlaştırıcı olarak kullanılan yeni boyaların sentezi, fotoanot için farklı özellik ve karakteristik yapıları sahip yarıiletkenlerin geliştirilmesi ve çeşitli kombinasyonlarda karşıt elektrotlar hazırlanmasını kapsamaktadır (Narayan 2012, Grätzel 2001). BDGP'lerinde duyarlaştırıcı olarak kullanılan boyalar güneş ışığını absorblayarak elektrik enerjisine dönüştürmede en önemli görevi gören bileşendir. BDGP'lerinin temel bir bileşeni de ışık emiliminde, elektron taşınmasında ve yük toplanmasında önemli bir rol oynayan fotoanottur. Çeşitli yarı iletken malzemeler arasında TiO₂ mükemmel kimyasal kararlılığı, geniş bant aralığı enerjisi (anataz fazı için ~3,2 eV), yüksek elektron hareketliliği ve yaygın olarak kullanılan boyalarla uygun enerji hizalaması nedeniyle en çok kullanılan yarıiletkenlerdir (Haider vd. 2019). TiO₂'in bu kadar çok tercih edilmesinin nedenlerinden biride boya moleküllerini yüzeyinde yüksek tutma kapasitesine sahip olmasıdır.

TiO₂ yarıiletkeninin anataz, rutil ve brookit olmak üzere üç farklı fazı bulunmaktadır (Das vd. 2016). TiO₂'in farklı fazlarının oluşumunda sentez sırasında uygulanan sıcaklığın önemi büyüktür, ancak tetragonal kristal yapıya sahip rutil fazı her sıcaklıkta az ya da çok bulunmaktadır. Anataz fazı da rutil fazı gibi tetragonal kristal yapıya sahiptir ve farklı sentez koşullarında sentezlenebilmektedir. Anataz fazı kimyasal olarak daha kararlı, boya adsorpsiyon kapasitesi ve elektron iletimi yüksek olduğu için BDGP'i uygulamalarında TiO₂'in en çok tercih edilen fazıdır. TiO₂ BDGP'leri dışında fotokatalizörler, gaz sensörleri, lityum bataryalar, vb. geniş kullanım alanına sahiptirler (Roose vd. 2015). Bir BDGP'nin verimliliği, TiO₂ filminin morfolojisi, kristalinitesi ve yüzey alanından güçlü bir şekilde etkilenir ve bu da sentez yöntemini cihaz performansında kritik bir faktör haline getirir. TiO₂ filmlerinin biriktirilmesi için sol-jel sentezi, hidrotermal büyüme ve serigrafi baskı gibi farklı yöntemler kullanılmaktadır. Ancak bu yöntemler genellikle yüksek işleme sıcaklıkları gerektirir, karmaşık üretim adımları içerir veya film düzgünlüğü ve kalınlığı üzerinde sınırlı kontrole neden olur. Buna karşılık, elektrokaplama, iyi tanımlanmış nanoyapılara ve özel özelliklere sahip TiO₂ filmleri üretmek için uygun maliyetli, ölçeklenebilir ve düşük sıcaklıklı bir alternatif olarak önemli ilgi görmüştür (Ikreedeeagh vd. 2024). TiO₂'nin elektrokaplanması, bir elektrolit çözeltisindeki öncül türlerin elektrokimyasal indirgenmesini veya oksidasyonunu içerir ve bu da doğrudan iletken alt tabakalar üzerinde TiO₂ filmlerinin oluşumuna yol açar (Byrannvand vd. 2013). Elektrokaplama yönteminin bazı avantajları bulunmaktadır. Uygulanan potansiyel, öncül konsantrasyonu ve biriktirme süresi gibi biriktirme parametrelerini ayarlayarak, TiO₂ filmlerinin yapısal özellikleri BDGP performansının optimizasyonu için geliştirilebilir. Yüksek sinterleme sıcaklıkları gerektiren diğer sentez tekniklerinin aksine, elektrokaplama nispeten düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilebilir ve bu da onu esnek alt tabakalarla uyumlu ve uygun maliyetli bir üretim haline getirir. Güçlü yapışma ve doğrudan büyüme: İletken alt tabakalar (örneğin, FTO veya ITO kaplı cam) üzerinde TiO₂ filmlerinin doğrudan oluşumu, gelişmiş mekanik stabilite ve gelişmiş elektron taşıma özellikleri sağlar. Elektrokaplama, elektron hareketliliğini, ışık saçılımını ve boya yükleme kapasitesini daha da artırabilen katkı maddeleri veya nanoyapılı modifikasyonların dahil edilmesine olanak tanır (Lee vd. 2021). Bu avantajlara rağmen, BDGP uygulamaları için TiO₂'nin elektrokaplanması, istenen kristal fazı (anataz) elde etmek için biriktirme koşulları üzerinde hassas kontrol ihtiyacı, ara titanyum hidroksit türlerinin varlığı ve iletkenliği ve yüzey özelliklerini artırmak için biriktirme

sonrası işlemler dahil olmak üzere çeşitli zorluklar sunar. Son araştırma çabaları, elektrokaplanmış TiO₂ filmlerinin yapısal ve elektronik özelliklerini iyileştirmek için elektrolit bileşimini, pH kontrolünü ve tavlama stratejilerini optimize etmeye odaklanmıştır.

Nguyen vd. (2007)'e göre BDGP'leri için TiO₂/SiO₂ nanokompozit filmler üretmek üzere yeni bir katodik elektrokaplama yöntemi geliştirmişlerdir. Optimum SiO₂/TiO₂ mol oranı 0,53 olan bir kaplama, elektrot performansını önemli ölçüde artırarak saf TiO₂ elektrotlarına kıyasla fotoakım yoğunluğunda yaklaşık %20'lik bir artış ve fotovoltaj verimliliğinde yaklaşık %30'luk bir iyileştirme sağlamıştır. SiO₂, TiO₂/elektrolit arayüzünde yük rekombinasyonunu azaltan bir enerji bariyeri görevi görmüştür. Bu etki, elektrokaplama filmlere özgü gerçekleşmiş ve fiziksel olarak karıştırılmış TiO₂/SiO₂ filmlerinde gözlenmemiştir. Bu yöntem, elektrot elektrokimyasal özelliklerinin ince ayarlanması için umut verici bir yaklaşım sağlamıştır. An vd. (2005)'e göre çatlaksız, saydam olmayan anataz TiO₂ filmlerini, TiCl₄ ve TiCl₃ öncüllerini kullanarak indirgeyici döngüsel voltametri yöntemi ile SnO₂:F cam üzerine başarıyla elektrokaplamışlar ve katyonik yüzey aktif madde CTAB film kalınlığını arttırmıştır. CTAB, özellikle TiCl₄ ile film kalınlığını artırarak elektrostatik itmeyi azaltmış ve üstün BDGP performansına yol açmıştır. Noniyonik Triton X-100 ve anyonik SDS yüzey aktif maddeleri böyle bir etki göstermemiştir. Daha kalın TiO₂ filmleri fotoakım yoğunluğunu ve enerji dönüşüm verimliliğini iyileştirmiştir. Yang vd. (2019)'e göre altın nanopartiküllerini (Au NP'ler), elektrokaplama yoluyla demetsiz ve demet içeren TiO₂ nanotüp dizilerine başarıyla dahil edilmişler ve Ru boyası (N719) ile 530 nm'de etkileşimlerini optimize etmişlerdir. Au NP'li BDGP'ler, plazmonik ve şarj etkileri nedeniyle gelişmiş performans göstermiştir. 30 saniyelik optimum biriktirme süresi, kısa devre akım yoğunluğunu (J_{sc}) en üst düzeye çıkarmış ve Au NP'siz %5,66'ya kıyasla %6,80'lik en yüksek PCE'ye ulaşılmıştır. Ancak, aşırı biriktirme (40 saniye) rekombinasyona ve verimlilik kaybına yol açmıştır. Bu yöntem, çeşitli güneş hücreleri, su ayırma, sensörler, piller ve katalizörler için umut verici uygulamalar göstermektedir.

Bu çalışma, BDGP uygulamaları için TiO₂'nin elektrokaplanmasını uygulanabilir bir yaklaşım olarak keşfetmeyi, film morfolojisi, kristalinite ve fotovoltaj performanslarındaki biriktirme parametrelerinin etkisini analiz etmeyi amaçlamaktadır. Bulgular, yeni nesil BDGP'leri için düşük maliyetli, daha verimli ve ölçeklenebilir üretim tekniklerinin devam eden gelişimine katkıda bulunacaktır.

2. Gereç ve Yöntemler

2.1. Güneş Pilleri İçin Yarıiletken TiO₂'in Elektrokaplama ile FTO Cam Üzerine Kaplanması

Çizelge 1'de elektrokaplama yöntemiyle hazırlanan fotoanotlara ait deney şartları verilmiştir. Çizelge 1'de verilen şartlarda hazırlanan TiO₂ NP'ler FTO cam alt tabaka üzerine elektrokaplama tekniği ile kaplanarak BDGP'lerinde kullanılacak fotoanotlar hazırlanmıştır. Bunun için ekte farklı konsantrasyonlarda hazırlanmış olan Ti çözeltileri ile Pt tel karşıt elektrot ve Ag/AgCl referans elektrot ile 2,5x2,5 cm'lik FTO cam alt tabakalara elektrokaplama ile TiO₂'ler kaplanmıştır. FTO cam alt tabakalar sırasıyla ultra saf su, metanol ve aseton'da 15 dk ultrasonik banyoda temizlenme işlemini tabi tutuldu. Elektrokaplama işlemlerinde potansiyel uygulanması amacıyla GW marka GPS-3030 güç kaynağı kullanılmıştır. Hazırlanan bu elektrokaplama- lar da uygulanan potansiyel, kullanılan elektrolit ve titanyum konsantrasyonu değiştirilerek optimum elektrokaplama şartları belirlenmiştir. Elektrokaplama ile hazırlanan örnekler 450°C'de 2 saat sinterlenmiştir. Sinterlenen fotoanotlar Panalytical marka Empyrean model XRD ve FEI Quanta FEG 450 model FE-SEM teknikleri ile karakterize edilmişlerdir.

Çizelge 1. Elektrokaplama yöntemiyle hazırlanan fotoanotların deney şartları.

Örnek Kodu	Titanyum konsantrasyonu	Elektrolit	Uygulanan Potansiyel
Ti-1	5 mM	KCl	-1.0 V
Ti-2	5 mM	NaCl	-1.0 V
Ti-3	5 mM	LiClO ₄	-1.0 V
Ti-4	5 mM	KCl	-1.2 V
Ti-5	5 mM	NaCl	-1.2 V
Ti-6	5 mM	LiClO ₄	-1.2 V
Ti-7	10 mM	KCl	-1.0 V
Ti-8	10 mM	NaCl	-1.0 V
Ti-9	10 mM	LiClO ₄	-1.0 V
Ti-10	10 mM	KCl	-1.2 V
Ti-11	10 mM	NaCl	-1.2 V
Ti-12	10 mM	LiClO ₄	-1.2 V

2.2. Güneş Pillerinin Oluşturulması

Boyaların adsorpsiyonu için elektrokaplama ile hazırlanan fotoanotlar uygun çözücülerde çözülerek hazırlanan 10 mM

N719 boya çözeltilerine daldırılarak 24 saat süreyle karanlık ortamda bekletilmiştir. Elektrolit çözeltisi 0,5 M 4-tersiyer butil piridin 0,1 M LiI ve 0,05 M I₂'in asetonitrilde çözünmesi ile hazırlanmıştır. Katot (karşıt) elektrodu hazırlamak için hekza kloro platinat (IV) hekza hidrat (H₂PtCl₆·6H₂O) 2-prapanol içerisinde çözülerek 5 mM çözeltisi hazırlanarak FTO-cam alt tabakalar üzerine damlatılarak kaplanmıştır. Hazırlanan katot elektrotları 450°C'de sıcaklıkta 1 saat sinterlenmiştir. Fotoanot ve katotların kaplanmış yüzeyleri birbirine getirilerek sandviç şeklinde yerleştirilmiştir. Elektrotlar klipsler yardımıyla sabitlenerek elektrolit çözeltisi aralarına enjekte edilmiştir. Ayrıca katot ve anot elektrotları arasındaki elektrolitin sızdırmazlıklarının önlenmesi amacıyla, Solaronix marka Meltonix model (60µm) sızdırmazlık contaları eklenmiştir. Hazırlanan örnek BDGP'yi Şekil 1'de gösterilmiştir.

2.3. Güneş Pillerinin Karakterizasyonu

Hazırlanan BDGP'leri için Sciencetech marka SF300B model AM 1.5 Xe solar simülatör altında Keithley marka 2450 model source-metre ile akım yoğunluğu-voltaj (J-V) eğrileri oluşturulmuş ve bu eğrilerden verim değerleri hesaplanmıştır. BDGP'lerinin açık devre voltajı (V_{oc}), kısa-devre akım yoğunluğu (J_{sc}), maksimum akım (I_m) ve maksimum voltaj (V_m) değerleri belirlenmiş bu değerler kullanılarak eşitlik (1-3) ile maksimum güç (P_m), doluluk faktörü (FF) ve dönüşüm verimleri (%η) hesaplanmıştır (Çakar ve Özacar 2016).

$$P_m = I_m \times V_m \quad (1)$$

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

$$\eta = \frac{P_m}{P_{in}} = \frac{J_{sc} \times V_{oc} \times FF}{P_{in}} \quad (3)$$

Ayrıca hazırlanan BDGP'lerinin solar simülatör altında elektrokimyasal empedans analizleri yapılarak direnç değerleri ölçülerek bu direnç değerlerinden iletkenlikleri belirlenmiş ve BDGP'lerin verimleri üzerine etkileri incelenmiştir. Elde edilen empedans eğrileri yardımıyla elektron ömrü (τ_e) (4) değerleri Zview programı vasıtasıyla hesaplanarak hücrelerin verim özellikleri ile birlikte tartışılmıştır.

$$\tau_e = \frac{1}{2\pi f_{max}} \quad (4)$$

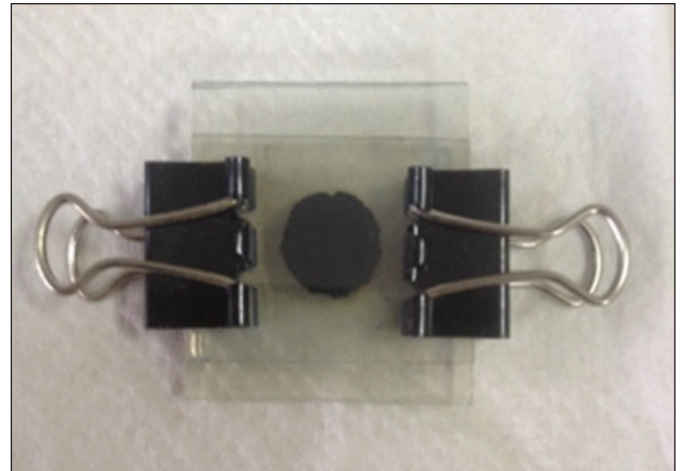
3. Bulgular ve Tartışma

3.1. TiO₂ Fotoanotların Karakterizasyonu

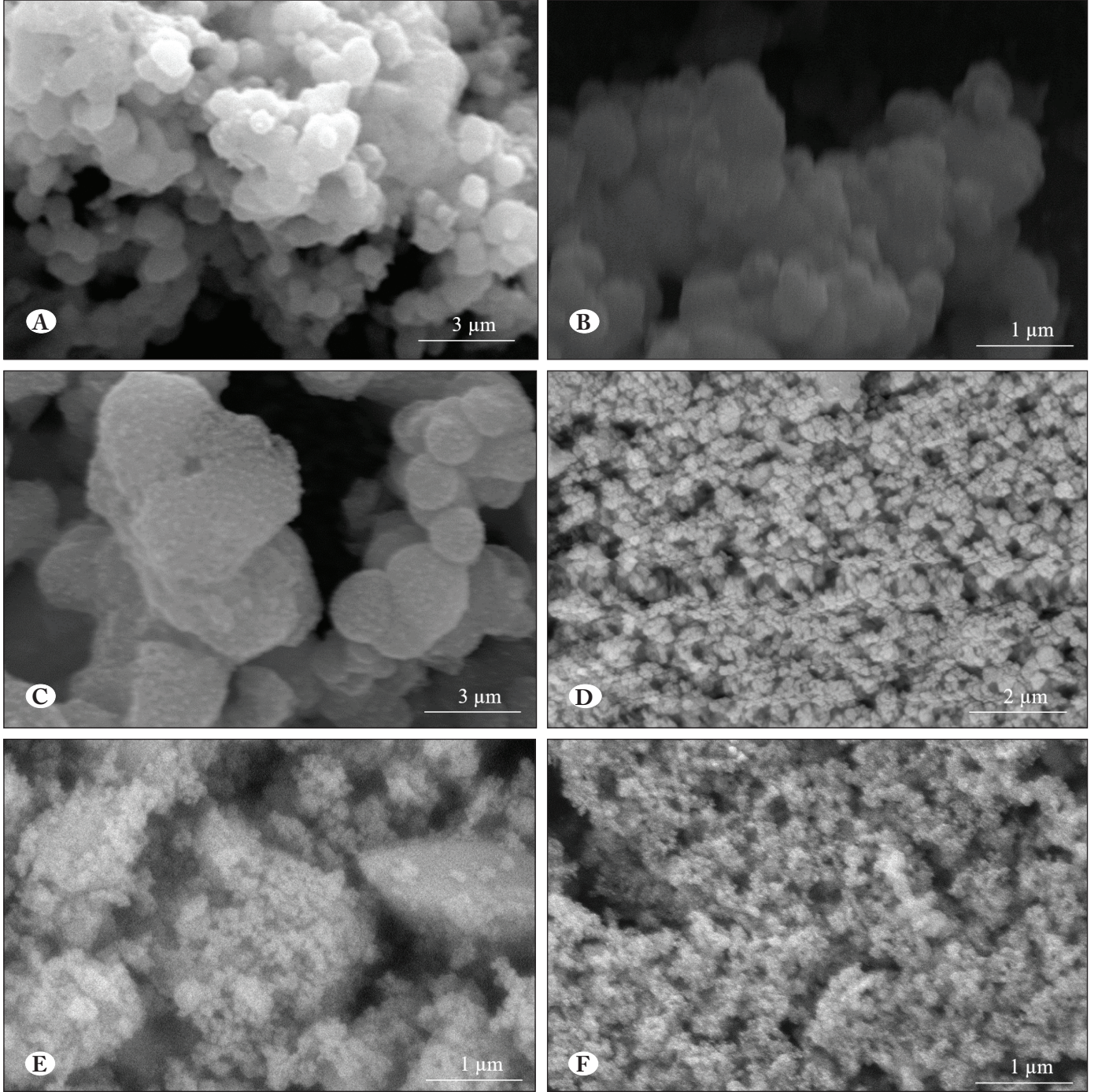
Elektrokaplama işlemiyle FTO cam üzerine kaplanan TiO₂'lerin yüzey özelliklerinin incelenmesi, ortalama ta-

necik boyutlarının belirlenmesi amacıyla FE-SEM karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir. Farklı deneysel şartlarda elektrokaplama yöntemiyle geliştirilen fotoanotların yüzey özellikleri boyanın tutunma kapasiteleri ve güneş pillerinin verimleri ile doğrudan ilişkilidir. Elektrokaplama işleminde farklı elektrolitler ve farklı potansiyellerde uygulamalar gerçekleştirilerek elde edilen fotoanot örneklerinin FE-SEM karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir. Elektrokaplama işleminde uygulanan farklı çalışma şartları Çizelge 1'de verilmiştir. Elektrokaplama ile üretilen TiO₂ NP'lerin FE-SEM görüntüleri Şekil 2 ve 3'te gösterilmiştir. Özellikle uygulanan potansiyel arttıkça TiO₂ NP'lerin morfolojisinde bozulmalar görülmektedir. Ayrıca incelenen elektrolitler içerisinde LiClO₄ elektroliti kullanıldığında daha homojen partiküller içeren yapıların sentezlendikleri görülmektedir. Sentezlenen örneklerin ortalama tanecik büyüklükleri 200-50 nm aralığındadır.

Elektrokaplama yöntemiyle sentezlenen TiO₂ nanopartiküllerin XRD desenleri Şekil 4'de gösterilmiştir. Şekil 4'deki XRD desenlerinden sentezlenen TiO₂ nanopartiküllerinin anataz fazı gösterdikleri ve ICDS: 98 015-4601 pattern numarası (Said vd. 2018) ile uyum içerisinde olduğu gözlenmiştir. FTO alt tabakalar üzerine kaplanarak sentezlenen TiO₂ yapılarının XRD patternlerinde FTO örneklerine ait pikler de görülmektedir. XRD patternlerindeki piklerin yayvanlaşmasıyla piklerin maksimumunun yarısında tam genişlik (MYTG) değerlerinde artış meydana gelmektedir. MYTG değeri arttıkça malzemenin kristal büyüklüğü azalmaktadır (Mustapha vd. 2021). Genel olarak kristal büyüklükleri ile kristal gerilmesi değerleri ters orantılı değişmektedir (Bindu ve Thomas 2014). Sentezlenen TiO₂ örneklerinin XRD yöntemiyle elde edilen birim hücreye ait



Şekil 1. Hazırlanan örnek BDGP.

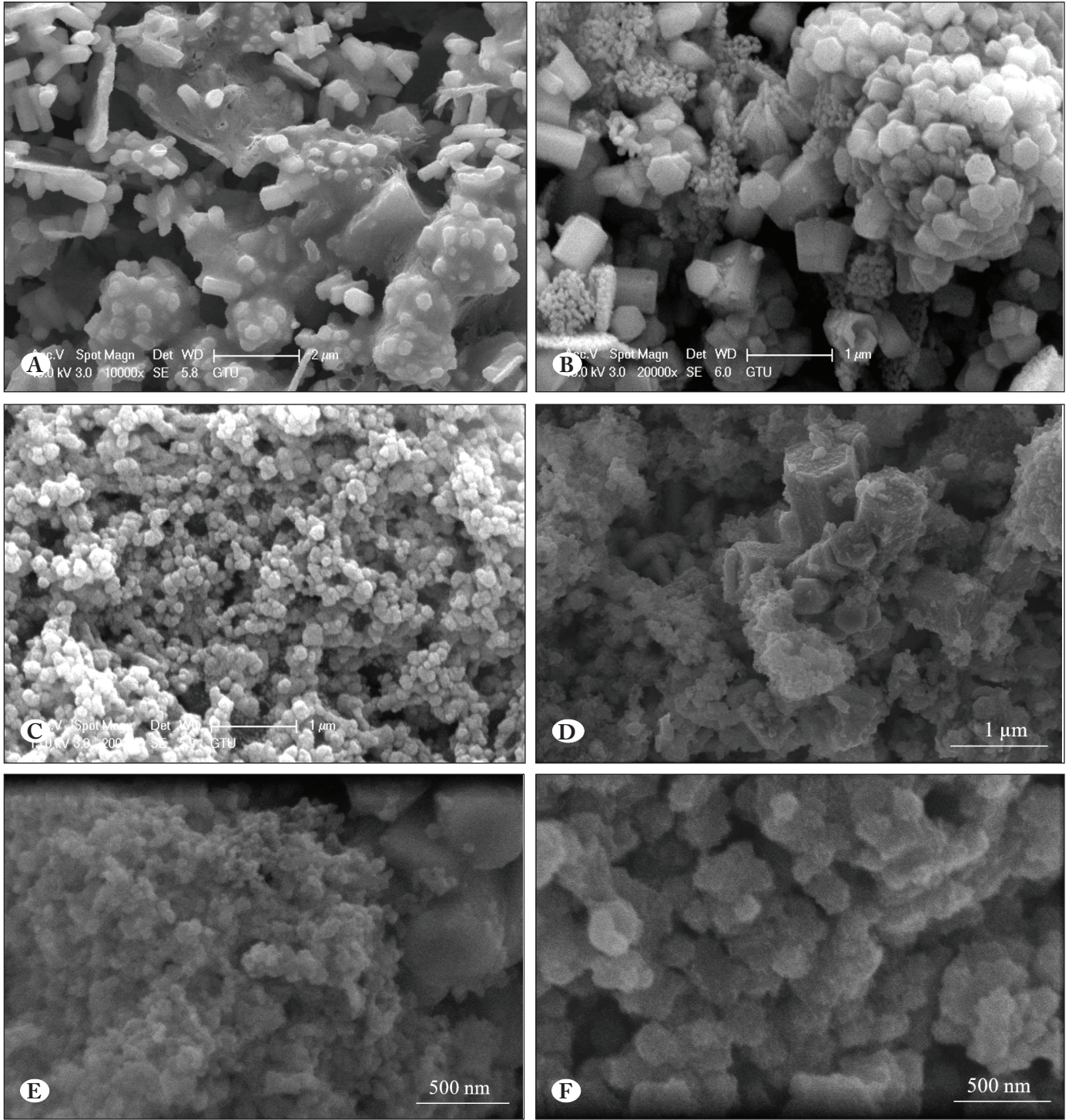


Şekil 2. 5 mM konsantrasyonunda titanyum kullanılarak elektrokaplama yöntemiyle hazırlanmış örnekler için FE-SEM görüntüleri. A) Ti-1, B) Ti-2, C) Ti-3, D) Ti-4, E) Ti-5 ve F) Ti-6.

parametreler, kristal boyutları ve kristal gerilmesi değerleri Çizelge 2’de verilmiştir. Kristal boyutları (5) ve kristal gerilmesi (6) değerlerinin belirlenmesinde Debye Scherrer eşitlikleri kullanılmıştır (Torun ve Çakar 2018).

$$D = \frac{0,89\lambda}{\beta \cos \theta} \quad \beta = \beta_{göz} - \beta_{std} \quad (5)$$

$$\varepsilon = \frac{\beta}{4 \tan \theta} \quad \beta = \sqrt{(\beta_{göz}^2 - \beta_{std}^2)} \quad (6)$$



Şekil 3. 10 mM konsantrasyonunda titanyum kullanılarak elektrokaplama yöntemiyle hazırlanmış örneklere ait FE-SEM görüntüleri. A) Ti-7, B) Ti-8, C) Ti-9, D) Ti-10, E) Ti-11 ve F) Ti-12

Tanecik boyutu verileri ile XRD patternlerinden değişik metotlarla hesaplanan kristal boyutu değerleri birbirleri ile uyumlu bulunmuştur. Sentezlenen TiO₂ nanopartiküllerinin SEM görüntülerinden sıkı paket şeklinde nanogözenekli yapıda oldukları görülmektedir. XRD sonuçlarından sentezlenen TiO₂ nanopartiküllerinin safsızlık içermedikleri gözlenmiştir. XRD patternlerinden ve FE-SEM görüntülerinden elde edilen bilgiler ışığında 10 mM lık ve -1.0 V potansiyel altında elektrokaplanan TiO₂ NP'lerinin (Ti-7, Ti-8 ve Ti-9) BDGP'lerinde kullanılması kararlaştırılmıştır.

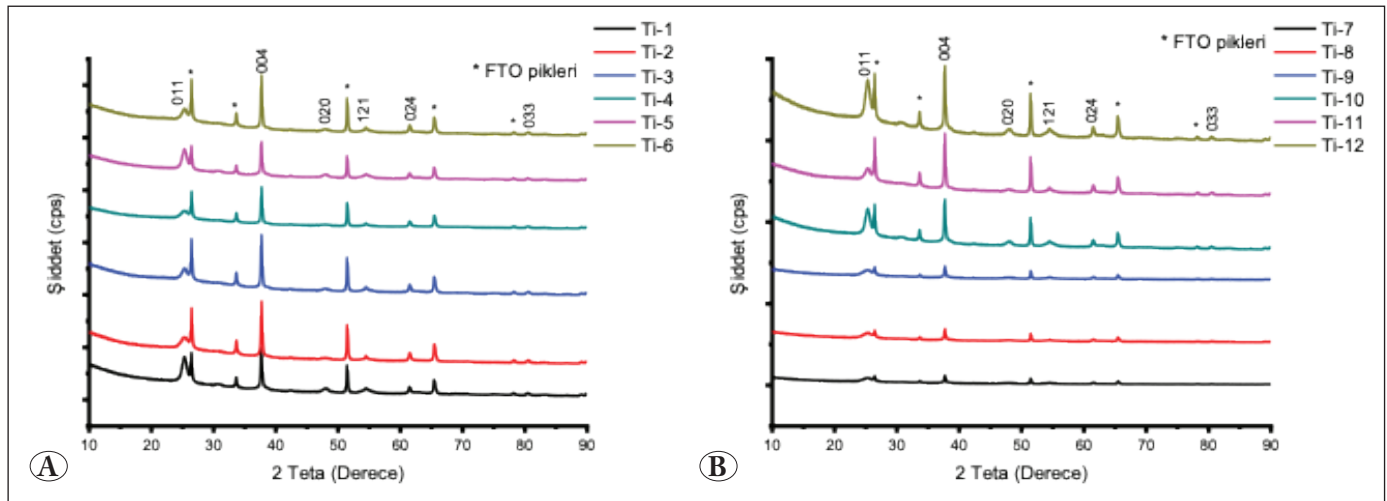
Hazırlanan Ti-7, Ti-8 ve Ti-9 kodlu fotoanot örneklerinin FTIR spektrumları Şekil 5'de verilmiştir. FTIR spektrumlarından görüleceği üzere TiO₂ fotoanotların 1100 cm⁻¹ ve 550 cm⁻¹'de gözlenen pikler Ti-O geriliminden kaynak-

lanmaktadır (Budiman vd. 2019, Tripathi vd. 2013). FTIR spektrumlarından elde edilen bilgiler ile sentezlenen elektrokaplanmış TiO₂ fotoanot yapılarında elektrokaplama yönteminde kullanılan Cl, Li, K, Na gibi elementlerin kalıntılarının bulunmadığı gözlenmektedir. Sentezlenen fotoanot yapılarında sadece Ti-O ve Ti-O-Ti etkileşimlerinden kaynaklanan pikler görünmektedir. Bu sinterleme işlemi ile Ti-O bağının oluşumu ve diğer yapıların ortamdaki uzaklaşmasını açıklamaktadır. Hazırlanan fotoanotlarda sentez esnasında kullanılan organik yapılara ait herhangi bir safsızlığın bulunmadığı FTIR spektrumlarından görülmektedir.

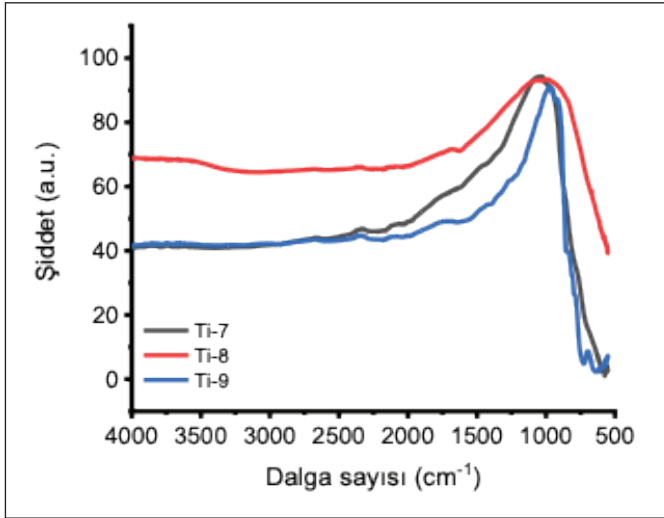
Hazırlanan Ti-7, Ti-8 ve Ti-9 kodlu fotoanotların difüze reflektans spektrumları (DRS) ve Kubelka Munk eğrileri Şekil 6A ve B'de görülmektedir. Difüze reflektans spekt-

Çizelge 2. Elektrokaplama yöntemiyle hazırlanan fotoanotlardaki TiO₂ kristal hücrelerinin özellikleri.

Örnek Kodu	a (Å)	c (Å)	V (Å ³)	Kristal boyutu (nm)	Kristal gerilmesi (%)
Ti-1	3.806	9.405	136.0	72.41	3.45
Ti-2	3.805	9.402	136.0	70.32	3.39
Ti-3	3.804	9.398	135.9	68.39	3.24
Ti-4	3.800	9.395	135.7	85.46	3.08
Ti-5	3.792	9.392	135.5	80.73	2.96
Ti-6	3.803	9.397	135.7	78.27	3.91
Ti-7	3.801	9.393	135.6	68.19	3.71
Ti-8	3.798	9.388	135.4	65.20	3.81
Ti-9	3.797	9.382	135.2	61.14	3.49
Ti-10	3.793	9.378	135.2	88.45	3.37
Ti-11	3.796	9.385	135.2	86.32	3.27
Ti-12	3.797	9.391	135.4	84.11	3.29



Şekil 4. Elektrokaplama yöntemiyle sentezlenen TiO₂ fotoanotların XRD desenleri.



Şekil 5. Seçilen elektrokaplama yöntemiyle sentezlenen TiO₂ fotoanotların FTIR spektumları.

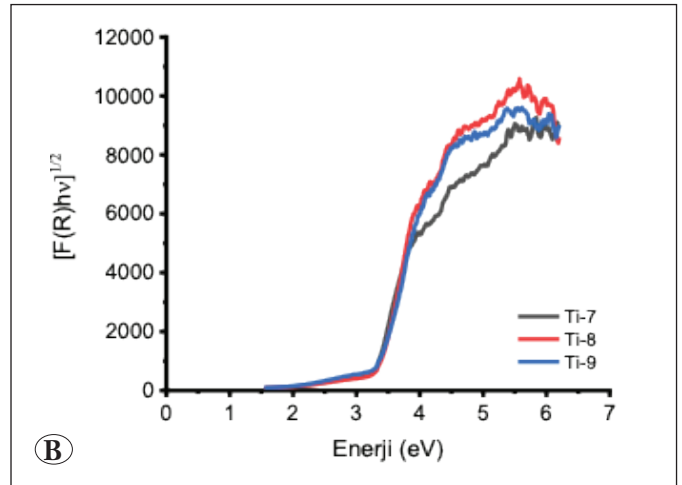
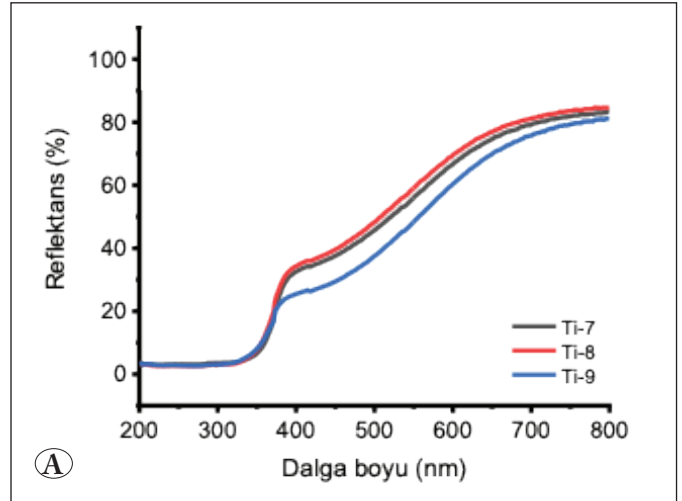
rumlarından elde edilen reflektans değerleri yardımıyla aşağıdaki eşitliklerden Kubelka-Munk fonksiyonu (7) kullanılarak hazırlanan fotoanotların bant aralık değerleri (8) belirlenmiştir (Das vd. 2016).

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} = \frac{K}{s} \quad (7)$$

$$K = A(E - E_g)^n \quad (8)$$

eşitliklerde R, K, s sırasıyla reflektans değeri, absorpsiyon katsayısı ve saçılma katsayısını ifade etmektedir. Eşitlik 7 Kubelka Munk fonksiyonunu ifade etmektedir. Kubelka Munk fonksiyonu absorpsiyon katsayısı ile ilişkilidir. Absorpsiyon katsayısı ise bir yarıiletkenin bant aralığını belirlenmesinde Eşitlik 8 kullanılmaktadır. Yarıiletkenlerin reflektans değerlerinin belirlenmesi ile $F[Rh\nu]^{1/2}$ 'nin $h\nu$ 'ye karşı çizilen grafiğinde oluşan eğrilerin x eksenini kestiği nokta yarıiletkenin bant aralığını ifade eder. K değerlerinin hesaplanması ile Eşitlik 8'de ki denklem ile bant aralıkları belirlenmektedir. Hesaplanan bant aralıkları Ti-7, Ti-8 ve Ti-9 için sırasıyla 3.17, 3.18 ve 3.18 eV olarak belirlenmiştir. Literatürde anataz TiO₂ için belirlenen bant aralığı 3.2 eV'dur (Haider vd. 2019). Hesaplanan bant aralıkları ile literatürdeki bant aralığı arasındaki küçük farkın Ti-O titreşim ve gerilimlerinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Sentezlenen fotoanot TiO₂'lerin bant aralıkları literatürle uyum içerisinde.

BDGP'lerinin verim değerleri incelendiğinde en yüksek verimin LiClO₄ ortamında elektrokaplama işlemiyle üretilen fotoanotların kullanıldığı BDGP'leri ile elde edilmiştir. Benzer şekilde LiClO₄ ile hazırlanan fotoanotların beklen-



Şekil 6. Seçilen elektrokaplama yöntemiyle sentezlenen TiO₂ fotoanotların DRS (A) ve Kubelka-Munk (B) eğrileri.

diği üzere direnç değerlerinin de düşük çıktığı gözlenmiştir. Bunun temel nedeni olarak kullanılan Li⁺ iyonunun Na⁺ ve K⁺ iyonlarına göre daha düşük çapa sahip olması nedeniyle XRD verilerinden hesaplanan kristal boyutlarından görüldüğü üzere TiO₂ nanopartiküllerinin daha düşük boyutlarda olmasına sebep olduğu ve bu düşük boyutlu TiO₂ yüzeylerinde daha fazla boya tutunması nedeniyle de daha yüksek verim ve daha düşük direnç değerleri gözlemlendiği düşünülmektedir. Hazırlanan BDGP'lerinin J-V eğrileri ile Nyquist ve Bode grafikleri Şekil 7'te gösterilmiş ve bu grafiklerden hesaplanan dönüşüm verimleri ve direnç özellikleri Çizelge 3 ve Çizelge 4'de verilmiştir.

4. Sonuçlar ve Öneriler

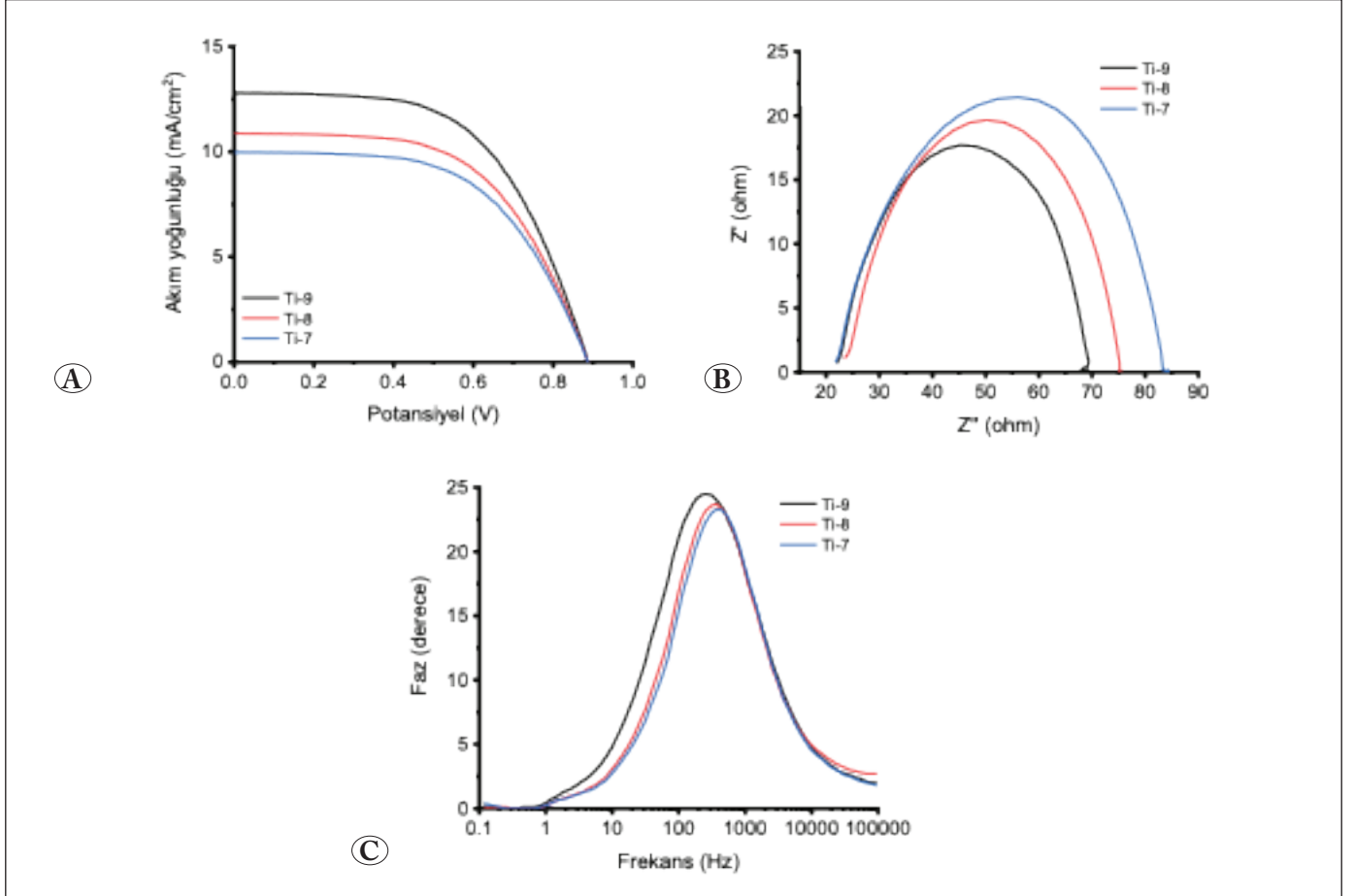
Gerçekleştirilen bu çalışmada farklı şartlarda elektrokaplama tekniği ile hazırlanan FTO/TiO₂ fotoanotların kullanıldığı BDGP'lerinin verim değerleri ve direnç özellikleri in-

Çizelge 3. Hazırlanan BDGP'lerinin güneş hücresi özellikleri.

Örnek Kodu	Boya Tutanma Kapasitesi (x10 ⁻⁸ M)	Akım Yoğunluğu J _{SC} (mA/cm ²)	Açık Devre Potansiyeli (V _{OC})	Doluluk Faktörü (FF)	Verim η (%)
Ti-9	10.42	12.81	0.88	0.55	6.20
Ti-8	8.63	10.88	0.89	0.56	5.42
Ti-7	7.95	10.02	0.89	0.55	4.90

Çizelge 4. Hazırlanan BDGP'lerinin empedans özellikleri.

Örnek Kodu	R _s (ohm)	R _{CT1} (ohm)	R _{CT2} (ohm)	f _{max} (Hz)	τ_e (ms)
Ti-9	22.18	0.65	46.48	256.46	0.621
Ti-8	23.29	0.85	51.11	355.82	0.447
Ti-7	21.95	0.93	60.31	402.39	0.396



Şekil 7. Hazırlanan güneş pillerinin karakterizasyonları A) J-V eğrileri, B) Nyquist ve C) Bode grafikleri.

celenmiştir. Hazırlanan TiO₂ fotoanotlar XRD ve FE-SEM teknikleri ile karakterize edilmiştir. Özellikle elektrokaplama işleminde elektrolit olarak LiClO₄ kullanıldığında NaCl ve KCl elektrolitlerine göre FTO/cam yüzeyine kaplanan TiO₂ nanopartiküllerinin daha düşük tanecik boyutlarına sahip olduğu gözlenmiştir. Tanecik boyutları BDGP'lerinin verim değerlerini ve empedans özelliklerini de etkilemiştir. Elektrokaplama yöntemiyle gerçekleştirilen TiO₂ fotoanotların uygulanan potansiyel değişimine göre homojenliğin bozulduğu FE-SEM görüntülerinden görülmektedir. Ayrıca XRD sonuçlarında yüksek voltaj uygulaması ile (-1.2V) daha keskin piklerin (kristal boyutunun artması) olduğu gözlenmektedir. En yüksek verim değeri Ti-9 kodlu -1.0V altında LiClO₄ elektrolit ortamında 10mM Ti başlangıç malzemesi ile kaplanan fotoanotun kullanıldığı BDGP'li için elde edilmiş ve bu pilin verimi %6.20 olarak belirlenmiştir. Elektrokaplama ile farklı morfolojik özelliklere sahip TiO₂ nanopartikülleri sentezlenmiş ve karakterizasyonları gerçekleştirilerek farklı güneş pili özellikleri gözlenmiştir. Sonuçlar, BDGP'lerinin dönüşüm verimliliğinin, elektrokaplama ile uygun maliyetli bir şekilde hazırlanan fotoanotlar ile iyileştirilebileceğini göstermekte, sürdürülebilir ve verimli enerji çözümlerinin potansiyelini vurgulamaktadır. Yapılan bu çalışma ile elde edilen sonuçlar ışığında düşük maliyetli TiO₂ fotoanotların üretimi ve farklı morfolojik özelliklere sahip yapıların elde edilmesiyle hem güneş pillerinde hem de UV absorpsiyon gerektiren yapılarda kullanımına yönelik çalışmalar gerçekleştirilebilir. Elde edilen bu fotoanot yapıları UV koruma, TiO₂'in antimikrobiyal özelliği, UV katalizli boya giderimi gibi alanlarda kullanılabilir.

Teşekkür: Bu çalışma Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje Koordinatörlüğü tarafından desteklenmiştir (Proje No: 2021-72118496-04, 2023-72118496-01, 2022-72118496-03, 2022-72118496-02, 2024-72118496-07.)

Yazar katkısı: Soner ÇAKAR: çalışmayı planlamış, tasarlamış, çalışma hakkında verileri toplamış ve çalışmanın analizlerini yaparak makaleyi yazmıştır.

Etik kurul onayı: Etik Kurul onayına gerek yoktur.

5. Kaynaklar

- An, HJ., Jang SR., Vittal R., Lee, J., Kim, KJ., 2005. Cationic Surfactant Promoted Reductive Electrodeposition of Nanocrystalline Anatase TiO₂ for Application to Dye-Sensitized Solar Cells. *Electrochim. Acta* 50(13): 2713–18. Doi:10.1016/j.electacta.2004.11.017.
- Bindu, P., Thomas, S., 2014. Estimation of Lattice Strain in ZnO Nanoparticles: X-Ray Peak Profile Analysis. *J. Theor. Appl. Phys.* 8(4): 123–34. Doi:10.1007/s40094-014-0141-9.
- Budiman, H., Wibowo, R., Zuas, O., Gunlazuardi, J., 2019. Photo-Electrochemical Properties of TiO₂ Nanotube Arrays: Effect of Different Polishing Method of Ti Substrate Prior to Anodization in Fluoride-H₂O₂-Containing Electrolyte. *J. Phys. Conf. Ser.* 1153(1): 012073. Doi:10.1088/1742-6596/1153/1/012073.
- Byranvand, M., Kharat, MAN., Fatholahi, L., Beiranvand, ZM., 2013. A Review on Synthesis of Nano-TiO₂ via Different Methods. *J. Nanostruct.* 3(1): 1–9. Doi:10.7508/jns.2013.01.001.
- Çakar, S., Özacar, M., 2016. Fe-Tannic Acid Complex Dye as Photo Sensitizer for Different Morphological ZnO Based DSSCs. *Spectrochim. Acta A. Mol. Biomol. Spectrosc.* 163: 79–88. Doi:10.1016/j.saa.2016.03.031.
- Das, TK., Ilaiyaraja, P., Mocherla PSV., Bhalerao, GM., Sudakar, C., 2016. Influence of Surface Disorder, Oxygen Defects and Bandgap in TiO₂ Nanostructures on the Photovoltaic Properties of Dye Sensitized Solar Cells. *Sol. Energy Mater.* 144: 194–209. Doi:10.1016/j.solmat.2015.08.036.
- Devadiga, D., Selvakumar M., Shetty P., Santosh, MS., 2021. Recent Progress in Dye Sensitized Solar Cell Materials and Photo-Supercapacitors: A Review. *J. Power Sources* 493: 229698. Doi:10.1016/j.jpowsour.2021.229698.
- Grätzel, M., 2001. Photoelectrochemical Cells. *Nature* 414(6861): 338–344. Doi:10.1038/35104607.
- Hagfeldt, A., Boschloo, G., Sun, L., Kloo, L., Pettersson, H., 2010. Dye-Sensitized Solar Cells. *Chem. Rev.* 110: 6595–6663. Doi:10.1002/chem.201101923.
- Haider, AJ., Zainab NJ., Al-Hussaini, IHM., 2019. Review on: Titanium Dioxide Applications. *Energy Procedia* 157: 17–29. Doi:10.1016/j.egypro.2018.11.159.
- Ikreedeeagh, RR., Hossen MA., Tahir, M., Aziz, AA., 2024. A Comprehensive Review on Anodic TiO₂ Nanotube Arrays (TNTAs) and Their Composite Photocatalysts for Environmental and Energy Applications: Fundamentals, Recent Advances and Applications. *Coord. Chem. Rev.* 499: 215495. Doi:10.1016/j.ccr.2023.215495.
- Lee, SA., Yang, JW., Choi, S., Jang, HW., 2021. Nanoscale Electrodeposition: Dimension Control and 3D Conformality. *Exploration* 1(3): 20210012. Doi:10.1002/EXP.20210012.
- Mustapha, S., Tijani, JO., Ndamitso, MM., Abdulkareem, AS., Shuaib, DT., Amigun, AT., Abubakar. HL., 2021. Facile Synthesis and Characterization of TiO₂ Nanoparticles: X-Ray Peak Profile Analysis Using Williamson–Hall and Debye–Scherrer Methods. *Int. Nano Lett.* 11(3): 241–61. Doi:10.1007/s40089-021-00338-w.

- Narayan, MR., 2012.** Review : Dye Sensitized Solar Cells Based on Natural Photosensitizers. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 16(1): 208–15. Doi:10.1016/j.rser.2011.07.148.
- Nguyen, TV., Lee, HC., Khan, MA., Yang, OB., 2007.** Electrodeposition of TiO₂/SiO₂ Nanocomposite for Dye-Sensitized Solar Cell. *Sol. Energy* 81(4): 529–34. Doi:10.1016/j.solener.2006.07.008.
- O'Regan, B., Grätzel, M., 1991.** A Low-Cost, High-Efficiency Solar Cell Based on Dye-Sensitized Colloidal TiO₂ Films. *Nature* 353(6346): 737–40.
- Roose, B., Pathak, S., Steiner, U., 2015.** Doping of TiO₂ for Sensitized Solar Cells. *Chem. Soc. Rev.* 44(22): 8326–8349. Doi:10.1039/C5CS00352K.
- Said, M., Damsyik, N., Sahdan, MZ., Nayan, N., Saim, H., Adriyanto, F., Bakri, AS., Morsin, M., 2018.** Difference in Structural and Chemical Properties of Sol-Gel Spin Coated Al Doped TiO₂, y Doped TiO₂ and Gd Doped TiO₂ Based on Trivalent Dopants. *RSC Advances* 8(52): 29686–97. Doi:10.1039/c8ra03950j.
- Torun, HO., Çakar, S., 2018.** Thermal Characterization of Er-Doped and Er–Gd Co-Doped Ceria-Based Electrolyte Materials for SOFC. *J. Therm. Anal. Calorim.* 133(3): 1233–39. Doi:10.1007/s10973-018-7189-8.
- Tripathi, AK., Singh MK., Mathpal, MC., Mishra, SK., Agarwal, A., 2013.** Study of Structural Transformation in TiO₂ Nanoparticles and Its Optical Properties. *J. Alloys Compd.* 549: 114–20. Doi:10.1016/j.jallcom.2012.09.012.
- Yang, HY., Lee, SH., Kim, HM., Pham, XH., Hahm, E., Kang, EJ., Kim, TH., Ha, Y., Jun, BH., Rho, VY., 2019.** Plasmonic and Charging Effects in Dye-Sensitized Solar Cells with Au Nanoparticles Incorporated into the Channels of Freestanding TiO₂ Nanotube Arrays by an Electrodeposition Method. *J. Ind. Eng. Chem.* 80: 311–17. Doi:10.1016/j.jiec.2019.08.009.