

Elektrokimyasal Depolama Yöntemi ile Kaplanmış Boyar Maddeli Güneş Pili Yapımı

Nalan Çiçek BEZİR¹, Gülten ONAY¹, Gizem YILDIRIM², Sabriye Perçin ÖZKORUCUKLU², Atilla EVCİN³, Murat KALELİ¹

¹Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, Isparta

²Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Isparta

³Afyon Kocatepe Üniversitesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü, Afyon

Geliş Tarihi:22.10.2012; Kabul Tarihi:11.11.2013

Özet

Anahtar kelimeler
“Elektrokimyasal”,
“Güneş Pili”, “Boyar
Madde”

TiO₂ UV ışığı ile uyarıldığı zaman fotoaktif özellik gösteren önemli yarıiletkenlerin başında gelir. Boyar madde molekülündeki elektronlar, güneş ışığının absorplanmasıyla daha yüksek enerji seviyelerine çıkar ve bu sayede boyar madde molekülü aktif hale geçer. Boyar maddeli güneş pili, iletken cam yüzeyine kaplanmış, boya ile duyarlaştırılmış TiO₂ ile elde edilen yarıiletken film, çalışma elektrodu iletken cam, sayıcı elektrot ve sıvı elektrottan oluşmaktadır. Bu çalışmada, elektrokimyasal depolama yöntemi ile TiO₂ kaplanan iletken camların üzerine yine aynı yöntem ile boya kaplanan güneş pili üretildi. Güneş pilinin ışığa karşı duyarlı olduğu görülmüştür ve verim %1 civarındadır.

Production of Dye Sensitized Solar Cell Coated by Electrochemical Desposition Method

Abstract

Key words
“Electrochemistry”,
“Solar Cell”,
“Dyestuffs”

When stimulated by UV light, TiO₂ is among the most important semiconductors to have photoactive properties. The electrons in dye molecule reach higher energy levels with the absorption of the sunlight and thus dye-molecule is activated. Dye-material solar cell is made up of semi conductive film obtained through TiO₂ which is sensitized with dye and coated on surface of conductive glass, conductive glass coated with working electrode platinum, counter electrode, and liquid electrode. In this study, the solar cell has been produced with dye over the TiO₂ coated conductive glasses by the electrochemical deposition method. It has seen that the solar cell sensitive to incoming light and the conversion efficiency was around 1%.

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

1. Giriş

TiO₂; optik elektronik özellikleri, düşük maliyeti, kimyasal kararlılığı ve zehirli olmayan özelliklerinden dolayı fotokatalizör olarak yaygın bir kullanım alanına sahiptir. TiO₂ ince filmler sol jel yöntemi ile kolaylıkla hazırlanabildiği gibi elektrokimyasal depolama yöntemi ile de oldukça kolay ve homojen bir şekilde iletken cam yüzeylere istenilen kalınlıkta oluşturulabilmektedir. Elektrokimyasal depolama yönteminde konsantrasyon, uygulanan gerilim ve zaman kolaylıkla kontrol edilebildiğinden bu yöntem ile uygun yüzey özelliklerinin oluşturulabileceği düşünülmektedir. TiO₂, UV ışığı ile uyarıldığı zaman foto aktif özellik gösteren önemli yarıiletkenlerin başında gelir.

Metaller üzerine değerli metallerin elektrodepolama yöntemi ile kaplanması 1800lü yıllara dayanır. İtalyan kimyacı profesör Luigi Brugnatelli, elektrodepolama ile kaplamada altından faydalanmayı düşünmüş ve bu konuda çalışmalar yapmıştır. Daha sonra metaller üzerine farklı metaller kaplanarak çalışmalar artırılmıştır. Elektrokimyasal depolama; bir çözeltilde gerçekleşen reaksiyonlar yardımıyla katı bir alt taban üzerinde ince film oluşturma tekniğidir. Bu yöntem; ucuz, hazırlanması kolay ve gerekli aletleri herhangi bir kimya laboratuvarında bulunabilecek bir yöntemdir. Özdemir çalışmasında, elektrokimyasal depolama yöntemi ile elde edilmiş ZnFe alaşımlarının öz dirençleri üzerine ortam sıcaklığı, alaşım filmindeki demir ve çinko miktarı, elektrolite katılan demir ve çinko miktarı ile

korozyon potansiyelinin nasıl etki ettiği ile ilgili olarak Genetik Programlama ve Neural Network programının her birinin dikkate alındığı yeni bir elektriksel öz direnç formülü üretilmiştir (Özdemir,2010). Karabey çalışmasında 5 ve 25 mM $ZnCl_2$ çözeltilerinde hazırlanan ZnO filmlerinde ZnO'ya ait karakteristik özellikler incelemiş ve elektro depolama için en uygun derişimin 25-50 mM olduğunu belirlemiştir (Karabey, 2011). Göde çalışmasında kimyasal depolama yöntemi ile oda sıcaklığında ve $80^{\circ}C$ ' de, farklı depolama sürelerinde ve cam alt tabanlar üzerinde elde edilen ZnS ince filmlerinin yapısal, optik ve bazı elektriksel özellikleri incelemiştir (Göde, 2007). Güneri çalışmasında cam alt taban üzerinde SnS ince filmlerini kimyasal depolama yöntemi kullanılarak hazırlamıştır. Reaksiyon hızını ayarlamak için farklı öncüller, sıcaklık ve pH içeren birçok parametre kontrol edilerek yüzey üzerinde homojenlik sağlanmaya çalışılmıştır. Ayrıca SnS filmler için hesaplanan soğurma sabiti ile ince tabakaların gelen radyasyonun çoğunu absorbe ettiği ve ince filmlerin güneş pillerinde soğurucu tabaka olarak kullanılabilmesi için yeterli olduğu sonucuna varılmıştır (Güneri, 2009). Karahan çalışmasında elektrokimyasal depolama metoduyla değişik kompozisyonlarda Cu-Co alaşımları yapmış ve bu kobalt bakır alaşımlarının kristal yapı analizleri gerçekleştirilmiştir (Karahan, 1997). Karahan çalışmasında elektrokimyasal depolama yöntemi kullanarak, farklı pH değerlerinde CuCo alaşım filmleri ve farklı Ni miktarlarına sahip CuCoNi alaşım filmlerini büyütmüş, ayrıca elektrokimyasal depolamada film oluşumuna etki eden pH, akım yoğunluğu ve zaman gibi faktörlerin en uygun değerlerini tespit etmiştir (Karahan, 2002). Ulutaş çalışmasında elektrokimyasal depolama yöntemi ile sanayide yaygın bir biçimde kullanılan, mükemmel mekanik ve korozyon direnci özelliklerine sahip fakat çevre açısından en tehlikeli maddelerden biri olan kadmiyuma alternatif olan çevreci Zn, ZnCo, ZnCrCo alaşım filmleri üretmiştir (Ulutaş, 2009). Boyar madde molekülündeki ortaktanmamış elektronlar, güneş ışığının absorplanmasıyla daha yüksek enerji seviyelerine çıkar ve bu sayede boyar madde molekülü aktif

hale geçer. Boyar maddeli güneş pili, iletken cam yüzeyine kaplanmış, boya ile duyarlaştırılmış TiO_2 ile elde edilen yarıiletken film, çalışma elektrodu platin kaplı iletken cam, sayıcı elektrot ve sıvı elektrottan oluşmaktadır. Bu konuda yapılan çalışmalardan bazıları; S. Karuppuchamy ve arkadaşları, TiO_2 ve ZnO ince filmlerini katodik elektrokimyasal depolama ile boya katkılı güneş pilleri üzerine çalışmışlardır (Karuppuchamy, Nonomura, Yoshida, Sugiura, Minoura, 2001). Hyeon-Ju An ve arkadaşları elektrokimyasal depolama yöntemi ile TiO_2 ince filmleri elde etmişler ve sonrasında da boya katkılı güneş pilleri üzerine çalışmalarını sürdürmüşlerdir . (An, Jang, Vittal, Lee, Kim, 2004). T. Y. Tsai ve arkadaşları, FTO cam altlıklar üzerine elektrokimyasal depolama yöntemi ile TiO_2 kaplama işlemi gerçekleştirmişlerdir. Bu işlemde $TiCl_3$ çözeltisi pH'ı 2.8 e ayarlanmış ve kalomel elektrotu kullanılmıştır. Çalışmanın devamında güneş pili çalışmaları yapılmıştır (Tsai, S. Y. Lu, 2009). Ayrıca The-Vinh Nguyen ve arkadaşlarının yaptığı diğer bir çalışmada elektrokimyasal depolama yöntemi ile TiO_2/SiO_2 nano bileşiği oda sıcaklığında cam üzerine kaplanmıştır. Üretilen elektrot ve boya katkılı güneş pilinin optik özellikleri incelenmiştir (Nguyen, Lee, Khan, Yang, 2006). Chen ve arkadaşları elektrokimyasal depolama yöntemi ile kaplanmış Ni- TiO_2 bileşik kaplamalarının yapısal ve optik özelliklerini incelemiştir (Chen, He, Gao, 2010). D. Lokhande ve arkadaşları elektrokimyasal depolama yöntemi ile kaplanmış TiO_2 ve RuO_2 ince filmlerinin yapısal özellikleri incelenmiştir (Lokhande, B. Park, Park, Jung, Joo, 2004). Z. Yuan-yuan ve arkadaşları, hidroksiapatit kaplamaları elektrokimyasal depolama yöntemi kullanılarak Ti substratı üzerine hazırlanmıştır. Bu kaplamaların SEM ve XRD ölçümleri alınarak mikroyapısal ve optik özellikleri incelenmiştir (Yuan-yuan, Jie, Ying-Chun, Wei, Tao, 2006). I. Boskovic ve arkadaşları yaptıkları çalışmada elektrokimyasal depolama yöntemi ile Ag/ TiO_2 bileşiklerinin davranışını incelemiştir. Oluşturulan bileşik tabakasında Ag taneciklerinin dağılımı elektron mikroskobu ile incelenmiştir (Boskovic, Mentus, Pjescic, 2005).

Bu çalışmada amaç; elektrokimyasal depolama yöntemi kullanarak olabildiğince yüksek verimli güneş pili üretmektir.

2. Materyal ve Metot

2.1. Filmlerin Hazırlanması

Deneyimizde temel kimyasal malzeme olarak $TiCl_3$ kullanılmıştır. 1:2 oranında 0,005 M $TiCl_3$ ve derişik HCl ile hazırlanan çözeltinin pH'sı %7'lik $NaHCO_3$ ile 3'e ayarlanmıştır. Elektrokimyasal depolama yöntemi Autolab Potentiostat/ Galvanostat PGSTAT – 302N cihazı ile yapılmıştır. Referans elektrot olarak Ag/AgCl elektrot, karşı elektrot olarak Pt tel ve çalışma elektrodu olarak ise FTO iletken camlar kullanılmıştır. Hazırlanan çözeltinin bulunduğu hücre içerisinde 5 dk. süre ile değişik 1 V gerilim uygulanarak FTO iletken cam yüzeyi TiO_2 ince filmi ile kaplanmıştır. Çözelti hazırlanırken kaplanacak olan iletken camların temizleme işlemi yapılır. İlk kaba NaOH çözeltisi eklenir. Cam altlık içine atılarak 10 dakika beklenir. Süre sonunda cam kaptan alınıp temiz bir ortamda kurutulur. İkinci kaba konulmuş olan saf su içerisine kuruyan altlık konulur. 10 dakika beklenir ve kuruması için dışarıya alınır. Altlık bu kez üçüncü kaptan bulunan H_3PO_4 çözeltisi içerisine konulur. 10 dakika beklenir ve kuruması için dışarıya alınır. Son aşamada 2. aşama tekrar edilir. Ve altlık temizleme işlemimiz tamamlanmış olur.

2.2. Sıvı Elektrotun Hazırlanması

Elektron döngüsünün gerçekleşebilmesi için gerekli olan redoks tepkimesinin gerçekleştiği sıvı tabaka olan bu çözelti iyice karıştırıldıktan sonra, çözeltinin bozunmasını önlemek için karanlık bir ortamda ya da koyu renkli bir cam kap içerisinde muhafaza edildi. Bu çözelti BMGP çalışması esnasında gerekli olan tepkimelerin gerçekleştiği tabakadır ve çalışma elektrotu ile karşı elektrot arasında yer alır. Sıvı elektrolit 0,05 M iyot (I_2) 10 mL saf etilen glikol içerisinde çözülüp, sonra içerisine 0,5 M potasyum iyodür (KI) eklenmesiyle oluşturulmuştur.

2.3. Pastanın Hazırlanması

TiO_2 hazırlanması aşamasında ilk olarak; etil alkol içerisine belirli oranlarda; tetrabutyl ortotitanat

($C_{16}H_{36}O_4Ti$) ve dietanolamin ($C_4H_{11}NO_2$) ilave edilerek; oda sıcaklığında berrak çözelti elde edilene kadar manyetik karıştırıcı içinde karıştırılır. Karıştırma işlemi devam ederken TiO_2 çözeltisinin içerisine belirli oranda polietilenglikol ($HO(C_2H_4O)_nH$) çok yavaş bir şekilde eklenir. İlk çözeltimiz bu şekilde hazırlandıktan sonra ikinci olarak ayrı bir yerde 0,5 mL titanyum(IV) tetraizopropoksit 15 mL etanol içerisinde yaklaşık 30 dk süresince karıştırılır. Daha sonra bu süspansiyon üzerine, 3,5 gr TiO_2 nano-toz (Degussa P25), eklenir ve karıştırılarak homojen kıvama getirilir.

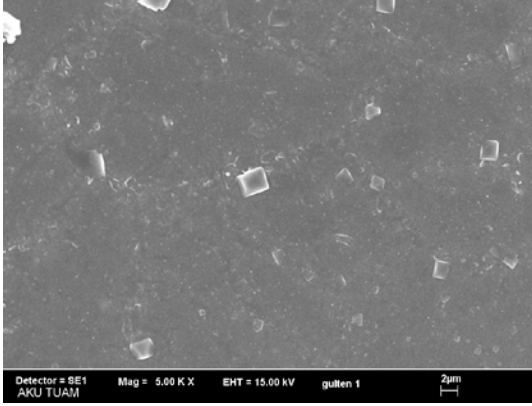
2.4. Çalışma ve Karşı Elektrotun Hazırlanması

Elektrokimyasal depolama yöntemi ile çalışma elektrodu hazırlanmıştır. Daha sonra Doctor Blade yöntemi kullanıldı. Film oluşturmak için TiO_2 kaplanmış FTO camlar masa üzerine şeffaf bant yardımıyla sabitlenerek ince filmlerin aktif bölgesi boşlukta kalacak şekilde bantla maskelendi. TiO_2 pasta aktif bölgeye konularak bir cam kullanılarak sıvandı ve oda sıcaklığında kurutulmaya bırakıldı. iletken cam üzerinde kabaran kabuk şeklindeki titanyum parçacıkları temizlenerek tekrar TiO_2 pastadan sürülüp bu işlem biraz daha kalın bir kaplama gerçekleşinceye kadar tekrar edildi. Daha sonra TiO_2 'nin kristal dizinine geçmesi için 60 dk $500^\circ C$ sıcaklıktaki kül fırınında sinterlenmeye bırakıldı. Böylece iletken FTO ince filmler üzerine, boyaların yüzeye tutunmalarını sağlayacak olan gözenekli yapıda TiO_2 kaplama gerçekleştirildi. Organik boya olarak(1-(2-thiazolylazo)-2-naphthol) azo boya kullanılmıştır. Azo boya uygun orandaki metil alkol içerisinde çözülmüştür. Çözülen boyanın içerisine hazırlanan TiO_2 ince film bir gün süreyle bu boyanın içerisinde bekletilmiştir. Daha sonra 50 derecede etüvde kurumaya bırakılmıştır. Bu şekilde çalışma elektrodu hazırlanmıştır. Karşı elektrot olarak da yine FTO camlar üzerine sputter tekniği ile Pt kaplanmıştır.

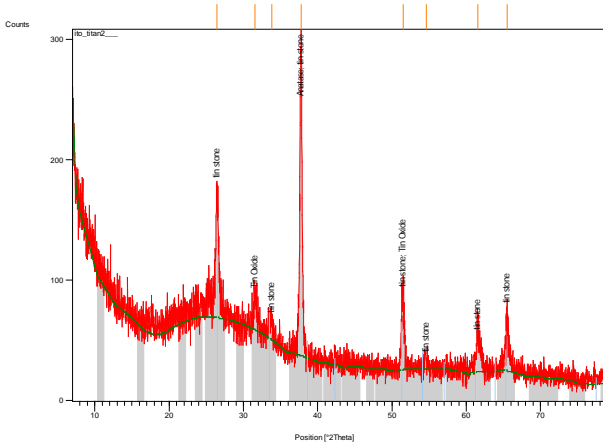
3. Bulgular

Şekil 1. de iletken camlar üzerine elektrokimyasal depolama yöntemi ile kaplanan TiO_2 ince filmlerin elektron taramalı mikroskop ile çekilmiş fotoğrafı görülmektedir. Buradaki SEM görüntüsünden de

anlaşılabacağı gibi kaplama homojen bir şekilde elde edilmiştir. Şekil 2 de XRD grafiğinden anlaşılacağı gibi iletken camın pikleri ve TiO₂ in anataz yapıdaki pikleri görülmektedir.

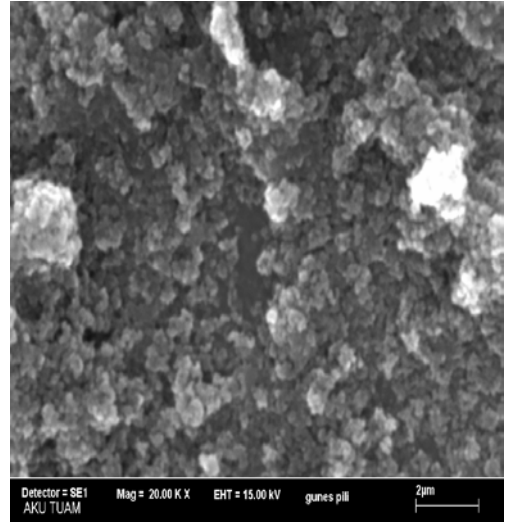


Şekil 1. Elektrokimyasal depolama ile kaplanan TiO₂ ince filmlerin SEM görüntüsü.

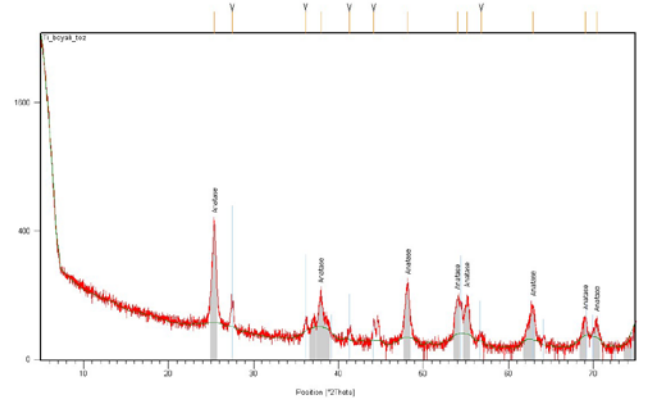


Şekil 2. Elektrokimyasal depolama ile kaplanan TiO₂ ince filmlerin SEM görüntüsü.

Elektrokimyasal depolama yöntemi ile ilk kısmı oluşturulan çalışma elektrodunun üzerine nano toz TiO₂ ile hazırlanan pasta sıyırma yöntemi ile tekrar kaplanmıştır. Nano toz TiO₂ ile kaplanan bu çalışma elektrodu daha sonra hazırlanan azo boya içerisinde bir gün süreyle bekletilmiştir. Bu en son hazırlanan çalışma elektrodunun SEM görüntüsü ise Şekil 3 de verilmiştir. Şekilden de görüleceği gibi literatürlerle de uyumlu olan ve güneş pili içinde verimi arttıran gözenekli bir yapı elde edilmiştir.



Şekil 3. Sıyırma yönteminden sonra elde edilen nano toz TiO₂ çalışma elektrodunun SEM görüntüsü.

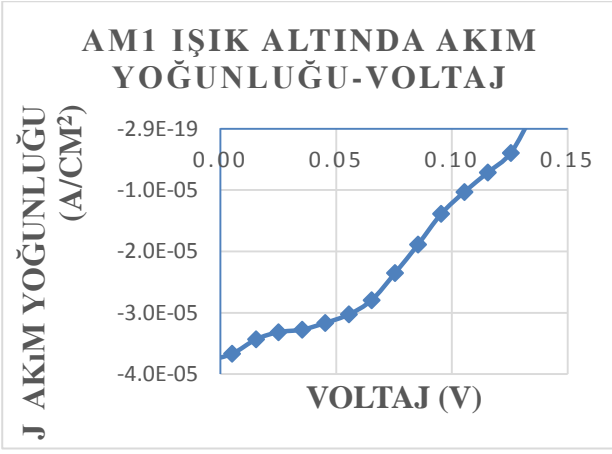


Şekil 4. Sıyırma yönteminden sonra elde edilen nano toz TiO₂ çalışma elektrodunun XRD grafiği.

Şekil 4 de nano toz TiO₂ in kaplandıktan sonraki XRD grafiği görülmektedir. Buradan da görüleceği gibi nano toz TiO₂ anataz yapıdadır ve güneş pilleri için bu yapının oldukça verimli olduğu bilinmektedir.

4. Tartışma ve Sonuç

Oluşturulan aygıtların AM1 şartları altında oda sıcaklığında Akım-Voltaj ölçümleri yapıldı ve ışık çevrim verimleri hesaplandı. Yapılan analizlerden; açık devre voltajı $V_{oc}=0,13$ V, kısa devre akım yoğunluğu $J_{sc}=3,7 \times 10^{-5}$ A/cm², maksimum voltaj $V_{max}=0,065$ V ve maksimum akım yoğunluğu $J_{max}=2,8 \times 10^{-5}$ A/cm² olarak ölçüldü. Bu ölçüm sonuçlarından çevrim faktörü $\eta=0,0018$ ve doldurma faktörü $FF=0,38$ olarak hesaplandı.



Şekil 5. AM1 ışık altında akım yoğunluğu-voltaj grafiği.

Teşekkür

SDU Bilimsel Araştırma Projeleri birimine 3404-YL1-12 No'lu projeyi desteklediği için teşekkür ederiz.

Kaynaklar

- An, S. R. Jang, R. Vittal, J. Lee, K. J. Kim, 2004, Cathodic surfactant promoted reductive electrodeposition of nanocrystalline anatase TiO₂ for application to dye-sensitized solar cells. *Electrochimica Acta*. 50 (2005) 2713-2718.
- Boskovic, S. V. Mentus, M. Pjesic, 2005. Electrochemical behavior of an Ag/TiO₂ composite surfaces. *Electrochimica Acta* 51 (2006) 2793-2799
- Chen, Y. He, W. Gao, 2010. Electrodeposition of sol-enhanced nanostructured Ni-TiO₂ composite coatings. *Surface&Coatings Technology* 204 (2010) 2487-2492.
- Göde, F. ,2007. Kimyasal Depolama Yöntemi ile Elde Edilen ZnS Yarıiletken Filmlerin Yapısal, Optik ve Elektriksel Özelliklerinin incelenmesi. Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Güneri, E. , 2009. Kimyasal Depolama Yöntemi ile Elde Edilmiş SnS ince filmlerin Yapısal, Elektriksel ve Optiksel Özelliklerinin incelenmesi. Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

- Karabey, T. 2011. ZnO Nanoyapıların Elektrokimyasal Depolama Yöntemiyle Büyütülmesi ve Optik Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Karahan, İ.H. , 1997. Elektrokimyasal Depolama Yoluyla Elde Edilen Cu-Co Alaşım Filmlerinde Sıcaklığa Bağlı Boyuna Magnetorezistans ve Özdirenç. Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Karahan, İ.H. , 2002. Elektrokimyasal Depolama Yoluyla Elde Edilen Co-Cu ve Co-Cu-Ni Alaşım Filmlerinin Yapısal ve Magnetorezistans Özellikleri. Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Karuppuchamy, K. Nonomura, T. Yoshida, T. Sugiura, H. Minoura, 2001. Cathodic electrodeposition of oxide semiconductor thin films and their application to dye-sensitized solar cells. *Solid Ionics* 151 (2002) 19-27.
- Lokhande, B. Park, H. S. Park, K. D. Jung, O. S. Joo, 2004. Electodeposition of TiO₂ and RuO₂ thin films for morphology-dependent applications. *Ultramicroscopy* 105 (2005) 267-274.
- Nguyen, H. Lee, A. Khan, O. Yang, 2006. Electrodeposition of TiO₂/SiO₂ nanocomposite for dye-sensitized solar cell. *Solarenergy* 81 (2007) 529-534.
- Özdemir, R. , 2010. Elektrodepolama Yöntemi ile Elde Edilen ZnFe İnce Filmlerinin Elektriksel Özdirenç Özelliklerinin Sezgisel Yöntemler Yardımıyla İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Kilis 7 Aralık Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Tsai, S. Y. Lu, 2009, A novel way of improving light harvesting in dye-sensitized solar cells- Electrodeposition of titania. *Electrochemistry Communications* 11 (2009) 2180-2183
- Ulutaş, Ü. , 2009. ZnCrCo Alaşım Filmlerinin Elektrokimyasal Depolama Yöntemi ile Üretimi, Karakterizasyonu ve Korozyon Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Mustafa Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Yuan-yuan, T. Jie, P. Ying-Chun, W. Wei, W. Tao, 2006. Electrochemical deposition of hydroxyapatite coatings on titanium. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 16 (2006) 633-637.