



Makale / Research Paper

Bilyalı Öğütücü ile Üretilen Ekonomik Fe@Ni Alaşımların Boya Duyarlı Güneş Hücrelerinde Karşıt Elektrot Potansiyelinin Araştırılması

Seçkin AKIN^{1,2a}, Erdi AKMAN^{1,3b*}

¹Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Fotovoltaik Hücreler (PV^{cells}) Laboratuvarı, Karaman, Türkiye

²Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Karaman, Türkiye

³Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi, Bilimsel ve Teknolojik Araştırmalar Uygulama ve Araştırma Merkezi, Karaman, Türkiye
erdiakman@kmu.edu.tr

Received/Geliş: 13.04.2021

Accepted/Kabul: 12.10.2021

Öz: Boya duyarlı güneş hücreleri (DSSCs) sahip oldukları kolay üretim tekniği ve uygun maliyeti ile son yılların en çok araştırılan üçüncü nesil güneş hücreleri arasında yer almaktadır. DSSC mimarisinde karşıt elektrot olarak kullanılan platin (Pt) malzemesi yüksek maliyet ve düşük elektrokimyasal kararlılık nedeniyle alternatif karşıt elektrot malzeme arayışlarına neden olmuştur. Bu çalışmada, Pt malzemesine alternatif olarak demir@nikel (Fe@Ni) alaşımları uygun maliyetli ve kolay uygulanabilir bir yöntem olan bilyalı öğütme yöntemi ile üretilmiş ve hücre mimarisinde karşıt elektrot olarak kullanılmıştır. Farklı oranlarda Fe@Ni alaşımlarının üretildiği çalışmada, Fe:Ni (0.25:0.75) alaşımıyla üretilen hücrenin güç dönüşüm verimi %3.3 olarak elde edilmiştir. Bu değer Pt karşıt elektrot tabanlı referans hücrenin verim değerinden (%4.7) kısmen düşük olsa da yaklaşık maliyet değerleri göz önünde bulundurulduğunda Fe@Ni alaşımların DSSC teknolojisinin ticarileşmesi yolunda önemli bir potansiyel sunduğu görülmektedir. Yapılan bu çalışma, metal-bazlı ve uygun maliyetli alaşım malzemelerinin DSSC uygulamalarında alternatif karşıt elektrot malzemesi olarak değerlendirilmesinin önünü açmaktadır.

Anahtar Kelimeler: Boya duyarlı güneş hücresi (DSSC), Karşıt elektrot, Alaşımlar, Güneş hücreleri.

Investigation of the Potential of Economical Fe@Ni Alloys Produced by Ball Milling as Counter Electrode in Dye-Sensitized Solar Cells

Abstract: Dye sensitized solar cells (DSSCs) with facile production technique and low cost are among the most investigated third generation solar cells. However, several alternative materials have been investigated as alternative due to high cost and low electrochemical stability of platinum (Pt) material being used as counter electrode in DSSC architecture. In this study, iron@nickel (Fe@Ni) alloys as alternative to Pt material were produced by cost-effective and facile applied ball milling method and used as counter electrode in the cell architecture. In this study, different proportions of Fe@Ni alloys have been prepared and 3.3% of power conversion efficiency was achieved with Fe:Ni (0.25:0.75) alloy. Although it is slightly lower than the efficiency value of the Pt counter electrode-based reference cell (4.7%), considering the approximate cost values, it is seen that Fe@Ni alloys offer a significant potential for the commercialization of DSSC technology. This study paves the way for the evaluation of metal-based and cost-effective alloy materials as alternative counter electrode materials in DSSC applications.

Keywords: Dye sensitized solar cell (DSSC), Counter electrode, Alloys, Solar cells

1. Giriş

Güneş bir yılda yaydığı ~174 petawatt güneş radyasyonundan dünya yüzeyine ulaşan 120.000 terawatt ışınım gücüyle dünyamız için en büyük enerji kaynağı olarak kabul edilmektedir [1-2]. Bu

Bu makaleye atıf yapmak için

Akın, S., Akman, E., "Bilyalı Öğütücü ile Üretilen Ekonomik Fe@Ni Alaşımların Boya Duyarlı Güneş Hücrelerinde Karşıt Elektrot Potansiyelinin Araştırılması" El-Cezeri Fen ve Mühendislik Dergisi 2022, 9(1); 24-34.

How to cite this article

Akın, S., Akman, E., "Investigation of the Potential of Economical Fe@Ni Alloys Produced by Ball Milling as Counter Electrode in Dye-Sensitized Solar Cells" El-Cezeri Journal of Science and Engineering, 2022, 9(1); 24-34.

ORCID ID: ^a0000-0001-9852-7246; ^b0000-0002-2626-4050

muazzam büyüklükteki evrensel enerji kaynağından yararlanmak isteyen bilim insanları çeşitli uygulamalar geliştirmeye çaba göstermişlerdir. Geliştirilen mevcut uygulamalar arasında güneş hücreleri, ilk olarak 1839 yılında Becquerel adlı bilim insanı tarafından başlatılan fotovoltaik etki olayı ile başlayan ve günümüze kadar farklı nesillerde ve teknolojilerde devam eden en dikkat çeken uygulamalardan birisi olmuştur. Günümüzde hala endüstriyel gelişimi için yoğun çaba sarf edilen güneş hücreleri için çizilen yol haritasında “düşük maliyet/yüksek verim/uzun dönem kararlılık” ilkesi benimsenmiş ve bu üç ilkenin aynı anda karşılanması adına yoğun araştırmalar yapılmıştır. Günümüze kadar geliştirilen farklı güneş hücre türleri arasında şüphesiz en büyük etkiyi kristal silisyum (c-Si) tabanlı güneş hücreleri göstermiş ve zaman içinde fotovoltaik pazarda ciddi bir pay ile öncü konuma gelmiştir. Si tabanlı güneş hücreleri yakaladıkları %26 sertifikalı verim değeri ve uzun dönem kararlılıkları ile büyük bir ilgi çekse de gerek yüksek sıcaklık ve basınç gerektiren zorlu üretim koşulları gerekse pahalı altyapı teknolojileri gerektirmesi sebebiyle bu alanda çalışan araştırma gruplarını farklı teknoloji arayışlarına itmiştir [3-6]. Alternatif arayışlarında olan bilim insanları ikinci ve üçüncü nesil olarak sınıflandırılan hücre teknolojilerine odaklanmış ve daha uygun maliyetli güneş hücreleri üretme çabası içine girmişlerdir. Bu nesiller arasında üçüncü nesil güneş hücreleri üretim aşamalarının basit ve uygun maliyetli olması sebebiyle özellikle son yıllarda çalışmaların bu yöne yoğunlaşmasına sebep olmuştur. Üçüncü nesil güneş hücreleri arasında bulunan organik güneş hücreleri, DSSC, kuantum nokta güneş hücreleri ve perovskite güneş hücreleri (PSCs) elde edilen yüksek performans göstergeleri, kolay üretimleri metotlarına sahip olmaları ve karmaşık üretim teknolojileri içermemesi bakımından son on yılın en çok çalışılan aygıt teknolojileri arasında yer almıştır [7-11].

Üçüncü nesil güneş hücreleri arasında bulunan DSSC ise kendi grubundaki diğer güneş hücrelerine nazaran yüksek verim değerlerinin elde edilmesi, kolay üretilebilirlik, daha kısa zaman içinde üretilip sonuç alınabilmesi ve laboratuvar ölçekli üretiminde basit ve ucuz teknoloji gerektirmesi bakımından en ilgi çekici aygıt teknolojisi olarak göze çarpmaktadır [12]. Bilindiği üzere, standart bir DSSC boya ile duyarlaştırılmış TiO_2 veya ZnO gibi yarıiletken bir foto-anot, sıvı elektrolit ve karşıt elektrot olmak üzere üç ana bileşenden oluşmaktadır. Bu üç bileşenin en önemli parçalarından olan karşıt elektrot; tasarlanan aygıtın indirgenme yükseltgenme reaksiyonunda ortaya çıkan elektronları elektrolite enjekte etmenin ve dış devredeki elektronları toplamanın yanı sıra elektriksel iletkenliği sayesinde elektrolit ile flor katkılı kalay oksit (FTO) alttaş arasında köprü görevi görmektedir [13-14]. Karşıt elektrotun hem bahsedilen bu görevleri yerine getirmesi için hem de DSSC aygıt teknolojisinde yüksek performans sergileyebilmesi için belli başlı özelliklere sahip olması gerekmektedir. İdeal bir karşıt elektrotta bulunması gereken özellikler sırasıyla; i-) yüksek fotokatalitik aktivite, ii-) yüksek elektriksel iletkenlik, iii-) kullanılan elektrolitlere karşı yüksek elektrokimyasal kararlılık ve iv-) düşük maliyet olarak sıralanabilir [15]. Bilindiği üzere yüksek verimli DSSC aygıt teknolojisinde platin (Pt) malzemesi sahip olduğu üstün özelliklerinden dolayı referans karşıt elektrot malzemesi olarak kullanılmaktadır. Pt malzemesi iyi bir fotokatalitik aktiviteye ve elektriksel iletkenliğe sahip olmasına rağmen, mevcut rezerv sıkıntısından dolayı çok pahalı olması yanı sıra kullanılan iyodür (I_3^-/I^-) tabanlı elektrolitlere karşı düşük elektrokimyasal kararlılık/dayanım göstermesi sebebiyle DSSC teknolojisinin ticari boyut kazanması aşamasında en büyük kısıtlayıcı faktör olarak kabul edilmektedir [16]. Bahsedilen bu kısıtlayıcı faktörleri ortadan kaldırmak için Pt karşıt elektrot malzemesine alternatif daha ekonomik ve daha iyi elektrokimyasal kararlılık sergileyen farklı malzemeler geliştirilmeye çalışılmıştır. Geliştirilen bu alternatif malzemelerinin başlıcaları; iletken polimerler, karbon bazlı alaşım/bileşikler, metal bazlı alaşım/bileşikler ile sülfür ve selenyum bazlı bileşiklerdir [17-19].

Bu alternatif malzemeler arasında metal bazlı alaşımlar grubuna ait olan, ucuz ve iyi bir elektriksel özelliğe sahip demir (Fe) bazlı alaşımlar son dönemlerde Pt malzemesine alternatif olarak denenmiş ve Pt ile kıyaslandığında performans/maliyet oranında tatmin edici sonuçlar elde edildiği görülmüştür [20-21]. Fe-bazlı alaşım çalışmalarının yanında pahalı ve rezerv sıkıntısı olan Pt

miktarının daha az kullanılması adına Fe ile alaşım yaptırılarak Pt@Fe üretilmiş ve son ürün maliyetinin beşte birine kadar düşürülmesi hedeflenmiştir [22-24]. Yapılan literatür çalışmalarından elde edilen sonuçlar Fe-bazlı alaşımların DSSC aygıt teknolojisinde hem platin malzemesine verim açısından iyi bir alternatif oluşturduğu hem de Pt malzemesini destekleyici bir rol oynayarak ekonomik karşıt elektrot malzemelerinin üretimine imkân sunduğu görülmektedir.

Alternatif malzemelerin üretimi konusunda birçok farklı üretim yöntemi rapor edilmiş olup; son yıllarda karşıt elektrot malzeme hazırlama yöntemleri daha da çeşitlenmiştir. Bu üretim yöntemleri arasında hidrotermal reaksiyon, elektrokimyasal biriktirme, kimyasal indirgeme, kimyasal buhar biriktirme, püskürtme ile biriktirme ve mekanik bilyalı öğütme yöntemleri bulunmaktadır. Kullanılan yöntemlerin birçoğu ya vakum ortamı ya da kimyasal ajan/çözücü gerektirmesi bakımından hem malzeme üretim prosesine hem de aygıt üretim maliyetine ekstra yük getirmektedir. Bahsedilen yöntemler arasında, mekanik bilyalı öğütme yöntemi ise özellikle alaşım tabanlı nanomalzeme üretiminde vakum gerektirmemesi ve üretim aşamasında herhangi bir kimyasal kullanılmaması sebebiyle oldukça ekonomik bir üretim yöntemi olmasının yanı sıra üretilecek malzemeler için boyut kontrolü sağlaması bakımından da nanomalzeme üretiminde ön plana çıkmaktadır [25-26].

Bu çalışmada ise DSSC mimarisinde karşıt elektrot olarak kullanılan yüksek maliyetli ve düşük elektrokimyasal kararlılık gösteren Pt malzemesine alternatif olarak Fe@Ni (w:w, Fe:Ni= 0.75:0.25, 0.50:0.50, 0.25:0.75) alaşımları mekanik bilyalı öğütme yöntemi ile elde edilmiş ve ilk defa hücre yapısında karşıt elektrot malzemesi olarak kullanılmıştır. Uygun maliyetli ve kolay üretilebilir Fe@Ni karşıt elektrotları ile üretilen DSSC için %3.28'lik bir güç dönüşüm verimi elde edilmiştir. Yapılan bu çalışmada geçiş metalleri ile uygun maliyetli alaşımlar elde edilerek enerji uygulamasında kullanılıp hem literatürdeki önemli bir boşluk doldurulmuş hem de farklı geçiş metalleri ile yeni alaşım üretilmesi fikrinin oluşumu sağlanmıştır.

2. Materyal ve Metot

2.1. Malzemeler

Pasta hazırlamada kullanılan TiO₂ nano-toz (P25), titanyum tetra-izopropoksitortanayt (TTIP, % 99.0), etanol (% 99.5), etil selüloz, asedik asit, terpinol, boya kaynağı N-719 olarak bilinen Di-tetrabutylammonium cisbis(isothiocyanato)bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato)ruthenium (II), elektrolit kaynağı olarak potasyum iyodür (I) ve iyot,4-tert-butilpiridin, asetonitril, karşıt elektrolit kaynağı Pt için chloroplatinicacid hexahydrate [H₂PtCl₆·6H₂O] ve 2-propanol, döngüsel voltametri ölçümlerinde kullanılacak tampon çözeltilerde lityum perklorat (LiClO₄) ve sodyum iyodür (NaI), Fe kaynağı için % 99.9 saflıkta toz Fe, Ni kaynağı için %99,9 saflıkta toz Ni ve alttaş olarak da flor katkılı kalay oksit (FTO) ticari olarak Sigma-Aldrich üzerinden temin edilmiştir. Deneysel aşamalarda kullanılan kimyasalların hiç birisi safsızlık içermemektedir.

2.2. Fe@Ni ve Pt Karşıt Elektrotların Üretilmesi ve Büyütülmesi

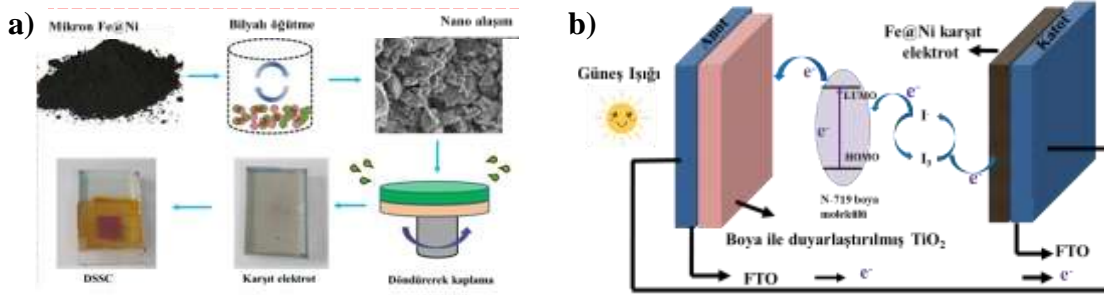
Saf toz formunda bulunan demir (Fe) ve nikel (Ni) ağırlıkça Fe@Ni (w:w, Fe:Ni= 0.75:0.25, 0.50:0.50, 0.25:0.75) oranlarında tartılmıştır. Tartılan malzemeler mekanik bilyalı öğütme sistemi içerisinde bulunan paslanmaz çelik öğütme haznesi ve tungsten karbürden üretilmiş farklı büyüklükteki bilyaların olduğu hazneye aktarılmıştır. Öğütülmeye hazır hale getirilen sistem 5 saat çalışma süresi, 450 rpm dönme hızı ve her 5 dk içinde bir ters yönde dönecek şekilde ayarlanmış ve alaşım üretme işlemi başlatılmıştır. Bu işlem tüm alaşım oranları için gerçekleştirilmiştir. Elde edilen son ürün alaşımlara herhangi bir tavlama işlemi uygulanmadan kullanıma hazır hale getirilmiştir. Üretilen alaşımlar DSSC yapısında karşıt elektrot olarak kullanılması amacıyla etanol

içerisinde dağıtıldı ve daha sonra ultrasonik olarak temizlenmiş alttaşlar üzerine döndürerek kaplama tekniği ile 3000 rpm hızında 30 sn boyunca kaplanmıştır. Kaplama işleminden sonra hem etanolün uzaklaşması hem de alaşımların yüzeye daha iyi tutunması amacıyla sıcak tabla (hot plate) üzerinde 200 °C sıcaklıkta 20 dk kurutma işlemi yapılmıştır.

Diğer taraftan, referans karşıt elektrot malzemesi olan Pt daha önceki çalışmamızda [12] rapor edilen sentez prosedürü kullanılarak hazırlanmıştır. Kullanılan sentez prosedürü kısaca; 5 mM $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ Pt kaynağı 2-propanol içinde 2 saat oda şartlarında karıştırıldıktan sonra ultrasonik olarak temizlenmiş alttaşlar üzerine döndürerek kaplama tekniği ile 3000 rpm hızında 30 sn boyunca kaplanmış ve kaplanan filmler 400 °C sıcaklıkta 30 dk boyunca tavlama işlemine maruz bırakılmıştır.

2.3. DSSC'lerin Üretilmesi

Titanyum dioksit (TiO_2) sentezi sol-jel yöntemi kullanılarak daha önceki çalışmalarımızda rapor edilen sentez yöntemi kullanılarak hazırlanmıştır. Sentez basamakları kısaca özetlenecek olursa; belirli miktarda alınan TiO_2 nano-toz bir beher içinde etanol ile iyice karıştırılıp homojen dağılması (büyük partikül kalmayacak şekilde) sağlandıktan sonra çok az miktarda TTIP katılarak pastanın jel kıvamına gelmesi sağlanmıştır. Daha sonra birkaç damla saf su ile belirli miktar etil selüloz ve iki-üç damla asetik asit damlatılarak 2 saat karışımı sağlanmıştır. Hazırlanan TiO_2 pastası dr blade yöntemiyle FTO camlarının üzerine kaplanıp kristallenmesi ve yüzeye tutunmanın artırılması amacıyla 500 °C sıcaklıkta 1 saat boyunca tavlama işlemi sağlanmıştır. Tavlama işleminden sonra soğumaya bırakılan pastalar metanol içinde çözündürülmüş, N-719 boya çözeltisine daldırılarak yüzeye tutunması sağlanmıştır (12 saat karanlık bir ortamda boyanın içinde bekletilmiştir). Üretilen DSSC mimarisinde kullanılan I_3^-/I^- elektrolit daha önceki çalışmalarımız baz alınarak üretilmiştir [27]. Üretilen Fe@Ni alaşımlarının DSSC mimarisinde karşıt elektrot malzemesi olarak kullanım aşamaları Şekil 1a'da gösterilmiştir. Ayrıca bu çalışmada kullanılan hücre mimarisinin şematik bir gösterimi Şekil 1b'de sergilenmiştir.



Şekil 1. a) Fe@Ni alaşımlarının DSSC mimarisinde karşıt elektrot olarak kullanımı ve hücre üretim aşamaları, b) Bu çalışmada kullanılan hücre mimarisinin şematik bir gösterimi.

2.4. Karakterizasyon Teknikleri

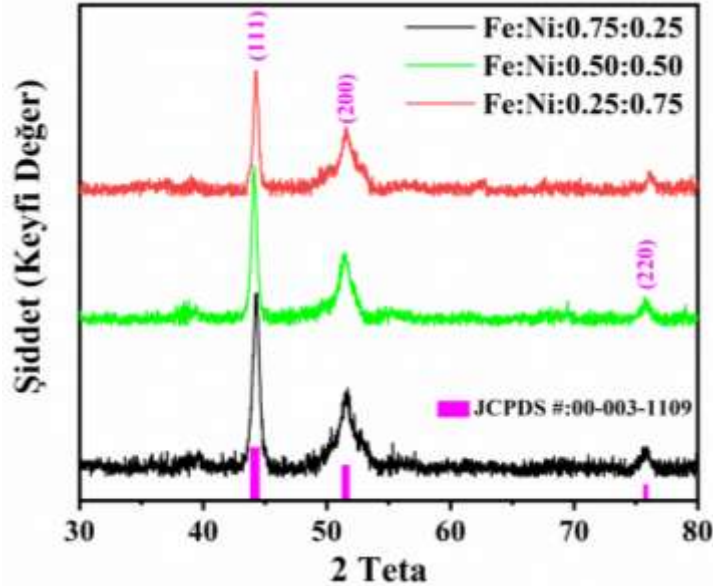
Üretilen Fe@Ni alaşımlarının kristal özellikleri 1.5406 Å dalgaboyuna sahip $CuK\alpha$ radyasyona sahip Bruker D8 Advance with DAVINCI model X-ışınları difraktometre (XRD) sistemi ile analiz edilmiştir. Fe@Ni alaşımlarının yüzey görüntüleri 20 kV hızlandırma voltajı altında Hitachi marka SU5000 model alan emisyonlu-taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM) kullanılarak görüntülenmiştir. Karşıt elektrotların elektrokimyasal özelliklerinin incelenmesi döngüsel voltametri (CV) tekniği kullanılarak 1 mM I_2 , 10 mM NaI ve 0,1 M $LiClO_4$ içeren elektrolit içindeki üç elektrotlu bir sistemle ve 20 mV s^{-1} tarama hızında gerçekleştirilmiştir. Hücrelerin akım-

gerilim analizleri ise oda sıcaklığında Keithley 4200 model sistem aracılığıyla standart 100 mW.cm^{-2} bir aydınlatma uygulanarak yapılmıştır.

3. Sonuç ve Tartışma

3.1. Fe@Ni Alaşımlarının Yapısal Özellikleri

Üretilen alaşımların istenilen kristal formda oluşup oluşmadığını belirlemek için kullanılan en temel yöntemlerden birisi XRD analiz yöntemidir. XRD analiz tekniği alaşımların oluşup oluşmadığını bilgisinin yanında oluşan alaşımların kristal kalitesi ve kristal parametreleri hakkında geniş bilgiler sunmaktadır. Şekil 2’de farklı oranlarda üretilen Fe@Ni alaşımlarının XRD analizleri gösterilmektedir. Elde edilen XRD desenlerinde 44.2° , 51.5° ve 75.6° kırınım açılarında ve bu kırınım açılara karşılık gelen (111), (200) ve (220) yönelimlerinde pikler elde edilmiştir. Elde edilen bu kırınım piklerinin Fe@Ni alaşımına ait olup olmadığını tespit etmek ve üretilen alaşımların saf olup olmadığını ve kristal kalitesini belirlemek için XRD kütüphanesinde (database) Fe ve Ni elementleri seçilerek pik eşleştirme işlemleri yapılmıştır. Yapılan eşleştirmeler neticesinde tüm piklerin mevcut kütüphanede bulunan ve “star grubu” olarak sınıflandırılan güvenilirliği yüksek 00-003-1109 numaralı JCPDS kart ile eşleşme gösterdiği tespit edilmiştir. Elde edilen yüksek eşleşme oranı üretilen alaşımların hem saf olarak hem de yüksek kristal kalitede alaşımlar olarak üretildiğini göstermektedir [28-29]. Ayrıca alaşımlardan elde edilen XRD desenleri kullanılarak Scherrer denklemi yardımıyla üretilen alaşımların kristalite boyutları da belirlenmiştir. Üretilen farklı oranlardaki Fe@Ni = 0.75:0.25, 0.50:0.50 ve 0.25:0.75 alaşımları için hesaplanan kristalite boyutları sırasıyla 13.62, 17.51 ve 20.78 nm olarak elde edilmiştir. Azalan Fe oranı ile beraber alaşımların kristalite boyutlarında artış olduğu görülmektedir. Bu değişim alaşımı oluşturan Fe ve Ni atomlarının atomik yarıçapları ile ilişkilendirilebilir (Fe için atomik yarıçap; 1.26 \AA , Ni için atomik yarıçap; 1.63 \AA).

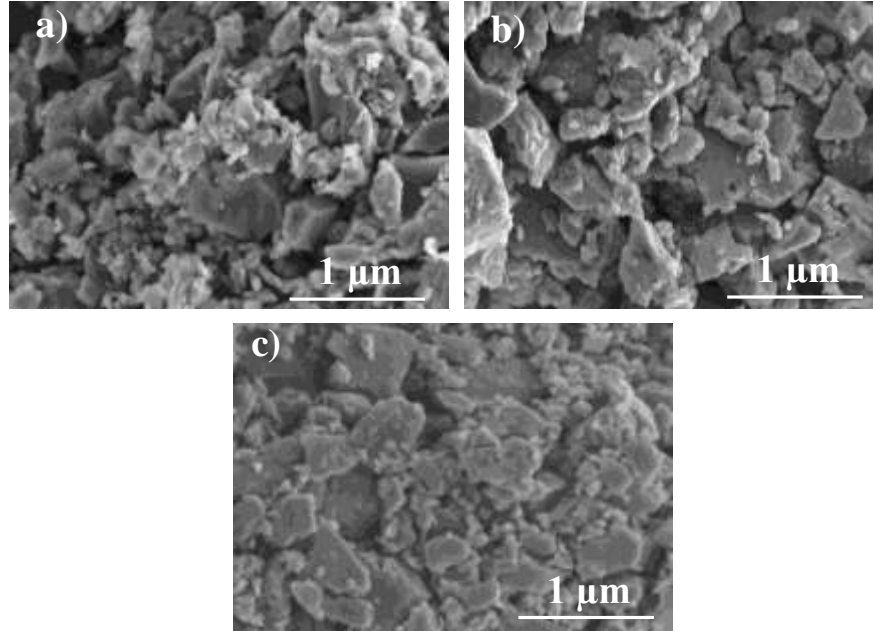


Şekil 2. Farklı oranlarda üretilen Fe@Ni alaşımların toz formuna ait XRD desenleri.

3.2. Fe@Ni Karşıt Elektrotların Morfolojik Özellikleri

Üretilen Fe@Ni alaşımlarının morfolojik özelliklerinin tespiti için SEM analizi kullanılmıştır. Alaşımlardan elde edilen SEM görüntüleri Şekil 3’te gösterilmiştir. Şekil 3a 0.75:0.25 Fe@Ni, Şekil 3b 0.50:0.50 Fe@Ni, Şekil 3c ise 0.25:0.75 Fe@Ni alaşımlarının SEM görüntüsünü temsil

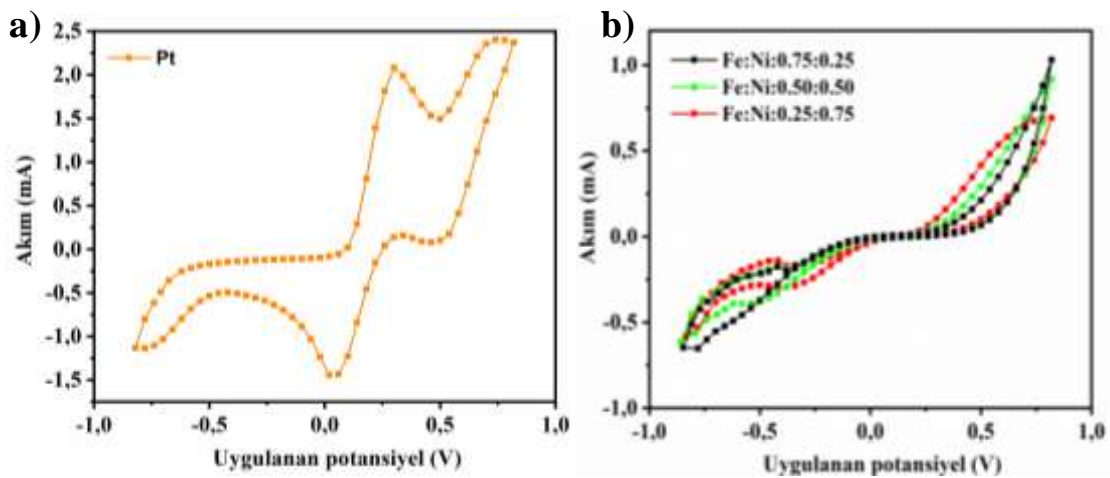
etmektedir. Elde edilen SEM görüntülerinden alaşımları oluşturan tanelerin kümelenme olmaksızın dağılım gösterdiği görülmektedir. Ayrıca, kaydedilen SEM görüntülerinde azalan Fe (artan Ni) oranıyla birlikte tane büyümesi meydana gelmiş ve alaşımı oluşturan tanelerin tane boyutlarının ve tane büyüklük dağılımının birbirine daha yakın olduğu gözlemlenmiştir.



Şekil 3. Farklı oranlarda üretilen Fe@Ni toz alaşımların SEM görüntüleri.

3.3. Fe@Ni ve Pt Karşıt Elektrotların Elektrokimyasal Özellikleri

Pt ve Fe@Ni karşıt elektrotların DSSC uygulamalarında kullanılan I_3^-/Γ elektrolit ile redoks etkileşimlerini ve fotokatalitik aktivitelerini incelemek için 20 mV s^{-1} tarama hızında döngüsel voltametri (CV) ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen C-V eğrileri Şekil 4'de gösterilmiştir. Pt karşıt elektrot için elde edilen eğri incelendiğinde eğrinin pozitif ve negatif bölgelerinde Pt malzemesine ait karakteristik piklerin olduğu ve piklerin keskin görünümü ile I_3^-/Γ elektrolit ile iyi bir indirgenme yükseltgenme aktivitesi içerisine girdikleri görülmektedir.



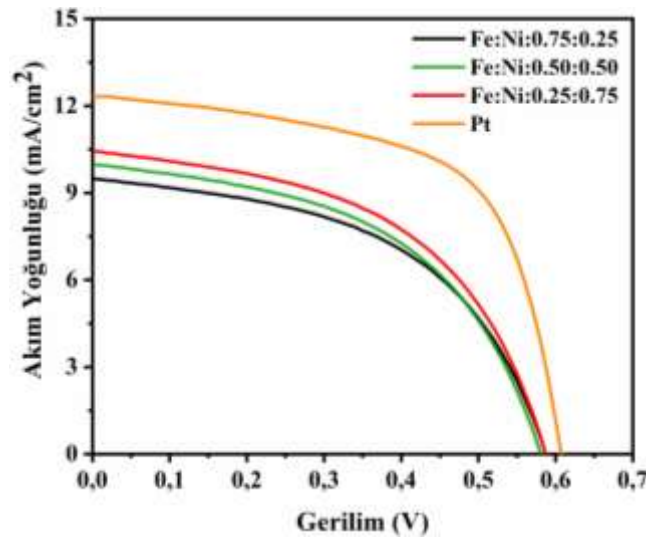
Şekil 4. 20 mV s^{-1} tarama hızında kaydedilen a) Pt, b) Fe@Ni karşıt elektrotlarına ait CV eğrileri.

Diğer taraftan, Fe@Ni tabanlı alaşım kullanılan I_3^-/Γ elektrolit ile sınırlı bir indirgenme yükseltgenme etkileşimine girdikleri gözlemlenmiştir. Ayrıca kullanılan karşıt elektrotların

fotokatalitik aktivitelerinin bir göstergesi olan pikten pike ayırım (ΔE) değerleri hesaplanmıştır. Hesaplanan ΔE değerleri Tablo 1’de listelenmiştir. Tablo 1’deki değerlerden de görüleceği üzere Pt karşıt elektrot için elde edilen ΔE değeri 296 mV iken; bu değer alaşımlar için 351 ile 386 mV arasında değişmektedir. Bilindiği üzere ΔE değerinin düşük olması artan katalitik alan nedeniyle daha hızlı bir I_3^-/Γ redoks reaksiyon hızına sahip olduğunun bir göstergesidir [30-31]. Alaşım malzemelerine ait CV eğrilerinden elde edilen sonuçların aygıt performansı için umut verici bir gelişme olduğu söylenebilir.

3.4. Fe@Ni ve Pt Karşıt Elektrotların Fotovoltaik Performansı

Üretilen Fe@Ni karşıt elektrotların fotovoltaik performanslarını belirlemek ve referans karşıt elektrot olan Pt ile kıyaslamak için her alaşım oranı ile hücreler üretilmiş ve standart bir (100 mWcm^{-2}) aydınlatma şiddeti altında ölçümler gerçekleştirilmiştir. Tasarlanan DSSC aygıtlarına ait akım yoğunluğu-gerilim ($J-V$) eğrileri Şekil 5’te gösterilmiştir. Bu hücrelerden elde edilen eğrilerden belirli fotovoltaik parametreler hesaplanmış ve hesaplanan parametreler Tablo 1’de sergilenmiştir. Alaşımların fotovoltaik parametreleri incelendiğinde en iyi performans verimine sahip alaşımın Fe:Ni = 0.25:0.75 oranına sahip alaşım için elde edildiği gözlemlenmiştir. Özellikle Ni oranının en fazla olduğu diğer bir deyişle Fe oranının en az olduğu alaşım, diğer alaşım türlerine nazaran daha iyi bir performans sergilemiş ve elde edilen verim değeri %2.86’dan %3.28’e artmıştır. Verim değerindeki bu artışın Ni elementinin Fe elementine kıyasla daha iyi bir elektriksel iletkenlik değerine sahip olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir [32-33]. Ayrıca alaşımların elektrokimyasal analizlerinde Fe:Ni = 0.25:0.75 alaşımının diğer alaşım oranlarına nazaran daha düşük bir ΔE değeri göstermesi, kullanılan I_3^-/Γ elektrolit ile daha iyi bir redoks reaksiyon gerçekleştirilmesi sebebiyle daha iyi bir aygıt performansı sunmuştur.



Şekil 5. Farklı karşıt elektrotların standart koşul altında ölçülen karakteristik J-V eğrileri.

Tablo 1. Üretilen DSSC aygıtların fotovoltaik parametreleri ve karşıt elektrotların elektrokatalitik özellikleri.

Karşıt elektrot	J_{sc} (mA/cm^2)	V_{oc} (V)	FF	η (%)	ΔE (mV)
Fe@Ni:0.75:0.25	9.52	0.59	0.51	2.86	386
Fe@Ni:0.50:0.50	10.02	0.58	0.52	3.02	370
Fe@Ni:0.25:0.75	10.49	0.59	0.53	3.28	351
Pt	12.37	0.61	0.62	4.67	296

Diğer taraftan, Tablo 1 incelendiğinde Pt karşıt elektrotun kullanılan alaşımlara nazaran %4.67 verim değeri ile daha iyi bir aygıt performansı sunduğu görülmektedir ($J_{sc} = 12.37 \text{ mA/cm}^2$, $V_{oc} = 0.61 \text{ V}$, $FF = 0.62$). Pt karşıt elektrot içeren hücrenin sunmuş olduğu yüksek performans Pt malzemesinin I_3^-/I^- elektrolit ile olan yüksek indirgenme yükseltgenme kabiliyeti ve sahip olduğu yüksek elektriksel iletkenlikten kaynaklanmaktadır [34-35].

Ayrıca bu çalışmada karşıt elektrot malzemesi olarak kullanılan Fe@Ni alaşımlarının ve Pt malzemesinin standart bir DSSC aygıt mimarisine getirdiği tahmini maliyet hesaplanmıştır. Hesaplanan tahmini maliyet değerleri Tablo 2’de gösterilmiştir. Yaklaşık üretim maliyeti tablosu oluşturulurken sadece kullanılan başlangıç malzemeleri dikkate alınmış olup üretim süreçleri (çözelti oluşum aşamaları, büyütme prosesleri, tavlama prosesleri) dikkate alınmamıştır. Ayrıca Pt malzemesinin 400 °C gibi yüksek sıcaklıklarda tavlama işlemleri aygıt üretim maliyetine ekstra yük getirmektedir. Tablo 2 de verilen maliyet değerleri ile kıyaslandığında; Pt malzemesi standart bir DSSC üretiminde Fe@Ni alaşımlardan yaklaşık 50 kat daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. (Malzeme birim fiyatı “<https://www.sigmaaldrich.com/>” internet sitesinde belirtilen ve 21.05.2021 tarihli fiyatlar baz alınarak hesaplanmıştır.) [36].

Tablo 2. Standart bir DSSC için üretilen karşıt elektrotların yaklaşık maliyet değerleri.

Karşıt Elektrot	Kullanılan Malzemeler	Kullanılan Miktar	Maliyeti (€/10ml)	Kaplama Miktarı	Toplam Kat Sayısı	Hücre Başına Maliyet(€)
Fe@Ni	Fe kaynağı	0.10 gr	0.008	50 µl	5	0,011
	Ni kaynağı	0.10 gr	0.033			
	Etanol	10 ml	0.066			
	FTO cam	1.5x1.5 cm ²	0.315			
Pt	Pt kaynağı	0.08 gr	10.45	50 µl	10	0,541
	2-propanol	10 ml	0.050			
	FTO cam	1.5x1.5 cm ²	0.315			

4. Sonuç ve Öneriler

Yapılan çalışmada karmaşık bir teknoloji içermemesi sebebiyle basit kullanıma sahip ve oldukça ekonomik bir üretim yöntemi olan mekanik bilyalı öğütme yöntemi ile farklı oranlarda Fe@Ni alaşımları üretilerek DSSC yapısında karşıt elektrot olarak kullanım potansiyeli araştırılmıştır. Üretilen Fe@Ni alaşımları için yapılan analizlerde, alaşımların yüksek saflıkta ve kümelenme olmaksızın elde edildiği görülmüştür. Yapılan fotovoltaj analizlerinde ise en iyi performans sunan alaşımın %3.28’lik verim değeri ile Fe@Ni:0.25:0.75 oranına sahip alaşım olduğu tespit edilmiştir. Buna karşılık Pt karşıt elektrot ile yapılan hücrede ise %4.67’lik bir verim değeri yakalanmıştır. Ayrıca her bir karşıt elektrot için maliyet analizi yapılmış ve gerekli kıyaslamalar sunulmuştur. Özet olarak; Pt karşıt elektrot Fe@Ni alaşımlarına nazaran daha iyi bir elektrokimyasal ve fotovoltaj performans gösterdiği tespit edilse de Fe@Ni alaşımların azımsanmayacak güç dönüşüm değeri ve daha da önemlisi uygun maliyeti sebebiyle daha ekonomik hücre üretiminde ciddi bir potansiyel sunduğu tespit edilmiştir. Bu çalışmanın sonuçlarından elde edilen veriler ışığında; Fe ve Ni elementlerine alternatif metal kaynaklarıyla farklı alaşımlar üretilip değerlendirilebileceğini, üretilen farklı alaşımlara fotokatalitik özelliğini artırıcı farklı katkıların yapılabileceğini ve alaşımları farklı yöntemlerle üretilip DSSC’de karşıt elektrot olarak kullanılabilceği önerilmektedir.

Yazarların Katkıları

EA çalışma kapsamında gerçekleştirilen deneysel prosedürlerin ve aygıt tasarımlarının tümünü gerçekleştirmiştir. SA ve EA karakterizasyon aşamalarını birlikte gerçekleştirmiş ve makale yazımını birlikte yapmışlardır. EA çalışmanın orijinal ilk fikrini ortaya atan kişi olup; çalışmanın genel yürütücüsüdür. Her iki yazar da makalenin son halini okudu ve onayladı.

Çıkar Çatışması

Yazarlar, çıkar çatışması olmadığını beyan eder.

Kaynaklar

- [1]. Wagner, P. L., General Energetics - Energy in the Biosphere and Civilization - Smil, V. *Geogr Rev* 1993, 83 (1), 110-112.
- [2]. Sil, D.; Chakrabarti, S., Photocatalytic Degradation of PVC-ZnO Composite Film Under Tropical Sunlight and Artificial UV Radiation: A Comparative Study. *Sol Energy* 2010, 84 (3), 476-485.
- [3]. Akin, S., Hysteresis-Free Planar Perovskite Solar Cells with a Breakthrough Efficiency of 22% and Superior Operational Stability over 2000 h. *Acs Appl Mater Inter* 2019, 11 (43), 39998-40005.
- [4]. Liao, C. Y.; Hsiao, Y. T.; Tsai, K. W.; Teng, N. W.; Li, W. L.; Wu, J. L.; Kao, J. C.; Lee, C. C.; Yang, C. M.; Tan, H. S.; Chung, K. H.; Chang, Y. M., Photoactive Material for Highly Efficient and All Solution-Processed Organic Photovoltaic Modules: Study on the Efficiency, Stability, and Synthetic Complexity. *Sol Rrl* 2021, 5 (3), 2000749.
- [5]. Wang, A.; Chang, N. L.; Sun, K. W.; Xue, C. W.; Egan, R. J.; Li, J. J.; Yan, C.; Huang, J. L.; Rong, H.; Ramsden, C.; Hao, X. J., Analysis of Manufacturing cost and Market Niches for Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) Solar Cells. *Sustain Energ Fuels* 2021, 5 (4), 1044-1058.
- [6]. Akin, S.; Arora, N.; Zakeeruddin, S. M.; Gratzel, M.; Friend, R. H.; Dar, M. I., New Strategies for Defect Passivation in High-Efficiency Perovskite Solar Cells. *Adv Energy Mater* 2020, 10 (13), 1903090.
- [7]. Shalan, A. E.; Akman, E.; Sadegh, F.; Akin, S., Efficient and Stable Perovskite Solar Cells Enabled by Dicarboxylic Acid-Supported Perovskite Crystallization. *J Phys Chem Lett* 2021, 12 (3), 997-1004.
- [8]. Akin, S.; Akman, E.; Sonmezoglu, S., FAPbI₃-Based Perovskite Solar Cells Employing Hexyl-Based Ionic Liquid with an Efficiency Over 20% and Excellent Long-Term Stability. *Adv Funct Mater* 2020, 30 (28), 2002964.
- [9]. Akman, E.; Akin, S., Poly(N,N'-bis-4-butylphenyl-N,N'-bisphenyl)benzidine-Based Interfacial Passivation Strategy Promoting Efficiency and Operational Stability of Perovskite Solar Cells in Regular Architecture. *Adv Mater* 2021, 33 (2), 2006087.
- [10]. Akman, E.; Shalan, A. E.; Sadegh, F.; Akin, S., Moisture-Resistant FAPbI₃ Perovskite Solar Cell with 22.25 % Power Conversion Efficiency through Pentafluorobenzyl Phosphonic Acid Passivation. *Chemsuschem* 2021, 14 (4), 1176-1183.
- [11]. Akman, E.; Altintas, Y.; Gulen, M.; Yilmaz, M.; Mutlugun, E.; Sonmezoglu, S., Improving Performance and Stability in Quantum Dot-Sensitized Solar Cell through Single Layer Graphene/Cu₂S Nanocomposite Counter Electrode. *Renew Energ* 2020, 145, 2192-2200.
- [12]. Akman, E., Enhanced Photovoltaic Performance and Stability of Dye-Sensitized Solar Cells by utilizing Manganese-doped ZnO Photoanode with Europium Compact Layer. *Journal of Molecular Liquids* 2020, 317, 114223.
- [13]. Gnanasekar, S.; Kollu, P.; Jeong, S. K.; Grace, A. N., Pt-Free, Low-Cost and Efficient Counter Electrode with Carbon Wrapped VO₂(M) Nanofiber for Dye-Sensitized Solar Cells. *Sci Rep-Uk* 2019, 9, 5177.

- [14]. Wu, J. H.; Li, Y.; Tang, Q. W.; Yue, G. T.; Lin, J. M.; Huang, M. L.; Meng, L. J., Bifacial Dye-Sensitized Solar Cells: A Strategy to Enhance Overall Efficiency based on Transparent Polyaniline Electrode. *Sci Rep-Uk* 2014, 4, 4028.
- [15]. Papageorgiou, N., Counter-Electrode Function in Nanocrystalline Photoelectrochemical Cell Configurations. *Coordin Chem Rev* 2004, 248 (13-14), 1421-1446.
- [16]. Saranya, K.; Rameez, M.; Subramania, A., Developments in Conducting Polymer based Counter Electrodes for Dye-Sensitized Solar Cells - An Overview. *Eur Polym J* 2015, 66, 207-227.
- [17]. Lu, W. L.; Jiang, R.; Yin, X.; Wang, L. Y., Porous N-doped-Carbon Coated CoSe₂ Anchored on Carbon Cloth as 3D Photocathode for Dye-Sensitized Solar Cell with Efficiency and Stability Outperforming Pt. *Nano Res* 2019, 12 (1), 159-163.
- [18]. Liu, W. W.; Jiang, W.; Liu, Y. C.; Niu, W. J.; Liu, M. C.; Kong, L. B.; Lee, L.; Wang, Z. M. M.; Chueh, Y. L., Interface Engineered Binary Platinum Free Alloy-based Counter Electrodes with Improved Performance in Dye-Sensitized Solar Cells. *Sci Rep-Uk* 2020, 10 (1), 9157.
- [19]. Zhang, Y. N.; Wang, P. F.; Zhang, T. Y.; Gou, B. W., High-Efficiency Dye-Sensitized Solar Cells Based on Kesterite Cu₂ZnSnSe₄ Inlaid on a Flexible Carbon Fabric Composite Counter Electrode. *Acs Omega* 2020, 5 (38), 24898-24905.
- [20]. Sim, E.; Dao, V. D.; Choi, H. S., Pt-Free Counter Electrode based on FeNi Alloy/Reduced Graphene Oxide in Liquid Junction Photovoltaic Devices. *J Alloy Compd* 2018, 742, 334-341.
- [21]. Zheng, X. J.; Deng, J.; Wang, N.; Deng, D. H.; Zhang, W. H.; Bao, X. H.; Li, C., Podlike N-Doped Carbon Nanotubes Encapsulating FeNi Alloy Nanoparticles: High-Performance Counter Electrode Materials for Dye-Sensitized Solar Cells. *Angew Chem Int Edit* 2014, 53 (27), 7023-7027.
- [22]. Tang, Q. W.; Liu, J.; Zhang, H. H.; He, B. L.; Yu, L. M., Cost-Effective Counter Electrode Electrocatalysts from Iron@Palladium and Iron@Platinum Alloy Nanospheres for Dye-Sensitized Solar Cells. *J Power Sources* 2015, 297, 1-8.
- [23]. Tang, Q. W.; Zhang, H. H.; Meng, Y. Y.; He, B. L.; Yu, L. M., Dissolution Engineering of Platinum Alloy Counter Electrodes in Dye-Sensitized Solar Cells. *Angew Chem Int Edit* 2015, 54 (39), 11448-11452.
- [24]. Barakat, N. A. M.; Akhtar, M. S.; Mohamed, I. M. A.; Abu Dakka, Y.; Hamdan, R.; El-Deen, A. G.; Elsaid, K.; Obaid, M.; Al-Meer, S., Effective and Stable FeNi@ N-doped Graphene Counter Electrode for Enhanced Performance Dye Sensitized Solar Cells. *Mater Lett* 2017, 191, 80-84.
- [25]. Yi, H. M.; Lin, L.; Ling, M. X.; Lv, Z. Q.; Li, R.; Fu, Q.; Zhang, H. M.; Zheng, Q.; Li, X. F., Scalable and Economic Synthesis of High-Performance Na₃V₂(PO₄)₂F₃ by a Solvothermal-Ball-Milling Method. *Acs Energy Lett* 2019, 4 (7), 1565-1571.
- [26]. Wang, B.; Gao, B.; Fang, J., Recent Advances in Engineered Biochar Productions and Applications. *Crit Rev Env Sci Tec* 2017, 47 (22), 2158-2207.
- [27]. Akman, E.; Akin, S.; Ozturk, T.; Gulveren, B.; Sonmezoglu, S., Europium and Terbium Lanthanide Ions Co-Doping in TiO₂ Photoanode to Synchronously Improve Light-Harvesting and Open-Circuit Voltage for High-Efficiency Dye-Sensitized Solar Cells. *Sol Energy* 2020, 202, 227-237.
- [28]. Qazi, U. Y.; Yuan, C. Z.; Ullah, N.; Jiang, Y. F.; Imran, M.; Zeb, A.; Zhao, S. J.; Javaid, R.; Xu, A. W., One-Step Growth of Iron-Nickel Bimetallic Nanoparticles on FeNi Alloy Foils: Highly Efficient Advanced Electrodes for the Oxygen Evolution Reaction. *Acs Appl Mater Inter* 2017, 9 (34), 28627-28634.
- [29]. Yan, S. J.; Zhen, L.; Xu, C. Y.; Jiang, J. T.; Shao, W. Z., Microwave Absorption Properties of FeNi₃ Submicrometre Spheres and SiO₂@FeNi₃ Core-Shell Structures. *J Phys D Appl Phys* 2010, 43 (24), 245003.

- [30]. Zhang, J.; Cao, H.; Xie, J.; Fan, C.; Xie, Y.; He, X.; Liao, M.; Zhang, S.; Wang, H., The oncogene Etv5 promotes MET in somatic reprogramming and orchestrates epiblast/primitive endoderm specification during mESCs differentiation. *Cell death & disease* 2018, 9 (2), 224.
- [31]. Jeong, H.; Pak, Y.; Hwang, Y.; Song, H.; Lee, K. H.; Ko, H. C.; Jung, G. Y., Enhancing the Charge Transfer of the Counter Electrode in Dye-Sensitized Solar Cells Using Periodically Aligned Platinum Nanocups. *Small* 2012, 8 (24), 3757-3761.
- [32]. Sarkar, A.; Chakraborty, A. K.; Bera, S., NiS/rGO Nanohybrid: An Excellent Counter Electrode for Dye Sensitized Solar Cell. *Sol Energ Mat Sol C* 2018, 182, 314-320.
- [33]. Li, L.; Zhang, X.; Liu, S. A.; Liang, B. L.; Zhang, Y. C.; Zhang, W. M., One-Step Hydrothermal Synthesis of NiCo₂S₄ Loaded on Electrospun Carbon Nanofibers as an Efficient Counter Electrode for Dye-Sensitized Solar Cells. *Sol Energy* 2020, 202, 358-364.
- [34]. Nemala, S. S.; Ravulapalli, S.; Kartikay, P.; Banavath, R.; Mallick, S.; Bhargava, P.; Bhushan, M.; Mohapatra, D., Natural Solvent Facilitated High-Shear Exfoliated Graphene Nanoplatelets Enabled Economically-Efficient and Stable DSSC. *Mater Lett* 2021, 287, 129263.
- [35]. Gong, J. W.; Sumathy, K.; Qiao, Q. Q.; Zhou, Z. P., Review on Dye-Sensitized Solar Cells (DSSCs): Advanced Techniques and Research Trends. *Renew Sust Energ Rev* 2017, 68, 234-246.
- [36]. <https://www.sigmaaldrich.com>.