

MOF-5 Katkılı ve Katkısız TiO₂ Fotoanot ile DSSC Üretimi ve Performansı

Esra KAYA^{1*}, Arife GENÇER İMER¹

¹Fizik / Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Türkiye

* (esrakaya1446@gmail.com)

Özet – Güneş enerjisi dönüşüm teknolojileri, çevre dostu ve sürdürülebilir enerji üretiminin önemli bir parçasını temsil etmektedir. Bu bağlamda, boya duyarlı güneş pilleri (DSSC), düşük maliyetli ve yüksek verimli bir enerji dönüşüm yöntemi olarak büyük ilgi çekmektedir. DSSC'lerin katot ve anot kısımlarında yapılan çeşitli katkılamlar, verimliliklerini artırmak için yaygın bir yaklaşım olmuştur. Bu çalışma, DSSC'nin anot kısmına odaklanmaktadır ve saf TiO₂ ile MOF-5 katkılı TiO₂ materyallerinin kullanıldığı deneysel bir araştırmayı sunmaktadır. İlerleyen bölümlerde, bu iki farklı materyalin performansı detaylı olarak incelenecek ve katkılamanın DSSC verimine olan etkisi değerlendirilecektir. Yapılan bu deneysel çalışmada DSSC'nin anot kısmı saf TiO₂ ve MOF-5 katkılı TiO₂ solusyonları hazırlanarak FTO cam üzerine kaplandı. Ardından 450 °C 'de yaklaşık 30 dakika fırınladı. Anot kısmını duyarlaştırmak için Rutenyum kökenli boya kullanıldı. Karşıt elektrot için FTO camın yüzeyine Pt kaplaması yapıldı. Saf TiO₂ ve MOF-5 katkılı TiO₂ FTO camlar ayrı ayrı katot camlar ile üstüste gelecek şekilde birleştirildi. Son olarak Platin kaplı cam üzerinde yer alan küçük delikten iletimi sağlamak üzere elektrolit enjekte edildi ve DSSC'ler üretildi. DSSC'lerin I-V ve P-V ölçümleri performanslarını karşılaştırabilmek adına iki farklı ışık kaynağı altında (Halide ve LED) alındı. Halide ışık altında katkılamanın TiO₂'nin verimini düşürdüğü gözlemlenmiş olsa da; LED ışık altında katkılı TiO₂'nin verimin katkısız TiO₂'nin verimine göre yaklaşık % 102 artış sağladığı gözlemlendi.

Anahtar Kelimeler – Photo Anode, TiO₂, DSSC, MOF-5, Ru

I. GİRİŞ

Boyaya duyarlı güneş pilleri (DSSC'ler), maliyet etkinlikleri ve çevre dostu olmaları nedeniyle geleneksel Si bazlı fotovoltaik hücrelere alternatif olarak temiz ve yenilenebilir enerji uygulamalarında büyük ilgi görmüştür [1-7]. Şekil 1'de standart bir DSSC'nin üç ana bileşeni verilmiştir. (1) Fotoanod (PA) olarak flor katkılı kalay oksit (FTO) üzerinde boyaya batırılmış nanokristalin TiO₂, (2) karşıt elektrot (CE) olarak platinlenmiş FTO (Pt-FTO) ve (3) katot ve anot arasında bir iyodür/triiyodür (I⁻/I₃⁻) çözeltisinden oluşan redoks elektrolittir [4]. Birçok çalışma, yapıda bulunan PA, organik boya, elektrolit ve CE'nin özelliklerini geliştirerek DSSC'nin verimliliğini artırmaya odaklanmıştır [3-7]. Örneğin, CE olarak nikel sülfür (NiS)

kullanıldığında, Ku ve arkadaşları [8] DSSC için % 6.25'lik güç dönüşüm verimliliği (PCE) elde etmiştir. Ticari N719 boyası yerine H2L ligandı ve onun geçiş metal kompleksleri kullanılarak, farklı geçiş metallerinin DSSC verimliliği üzerindeki etkisi İmer ve ark. [6] tarafından incelenmiştir. Bu çalışmalar, her bileşenin DSSC'nin verimliliği üzerinde belirli bir etkiye sahip olduğunu göstermektedir [4-8]. Bunların arasında fotoanot, DSSC'nin fotovoltaik performansında şüphesiz çok önemli bir role sahiptir. Çünkü fotoelektronlar, duyarlılaştırılmış TiO₂ matrisinin arayüzünde görünür ışığın emilmesiyle uyarılmış organik boya moleküllerinden elektronların enjeksiyonu yoluyla üretilir [4,8]. DSSC pili yapısında TiO₂'nin geniş bant aralığı duyarlılaştırılmış fotoanot ile redoks elektrolit arasındaki taşıyıcı taşıma

mekanizmasındaki önemli dezavantajlardan birini teşkil eder [5]. Araştırmacılar, duyarlılaştırıcı olarak Ru bazlı boya, farklı elektrolitleri seçerek ve/veya TiO₂ matrisine geçiş metalleri ile katkı yaparak bu durumun üstesinden gelmeye çalışmaktadırlar [6-15]. Örneğin DSSC pilde ışık hasadını geliştirmek için geçiş metalleri ile Cu [9], Cr [10], Au [11], Ag [12] ve Zr [13] nanoparçacıkları ile TiO₂ katkılama kullanılmıştır. Zhang ve diğerleri. [9] plazmonik Cu nanotelin titanya PA'ya katkılanmasıyla %9.44'lük PCE elde etti. Sol-jel yöntemini kullanarak DSSC için farklı katkı miktarlarıyla nano-MIL-101(Cr) katkılı TiO₂ PA ile DSSC'de verimlilik artırıldı [7] ve yine yapılan bir başka çalışmada TiO₂'de % 0.3 mol Cu katkılama ile %8.65 verim elde edildi [5]. DSSC'nin PCE'sini artırmak için farklı nanomateriyaller kullanılarak PA'nın ışık toplama özelliğinin geliştirilmesi konusunda daha fazla araştırmaya ihtiyaç olduğu açıktır.

Bu noktada, aydınlanma altında yarı iletken özelliğe sahip olması, termo-kimyasal stabilitesi, yüksek yüzey alanı ve iyi tanımlanmış büyük gözenekli yapısı gibi fiziksel özelliklerinden dolayı Metal organik framework çerçeveler (MOF) DSSC, fotodiyot gibi optoelektronik uygulamalar için iyi bir adaydır [14]. Bu çalışmada, cihazın fotovoltaiik performansını arttırmak için sentezlenmiş MOF-5 emdirilmiş PA kullanılarak DSSC'nin hazırlanması rapor edilmiştir. Bu çalışmanın yeniliği, hazırlanan MOF süspansiyonu TiO₂ katmanına fotoanot katkılama için kullanılması ve DSSC uygulamasıdır. Verimi artırmak için genellikle TiO₂'nin katkılanması sol-jel yöntemiyle geçiş metalleriyle gerçekleştirilir.

Bu çalışmada, DSSC'yi üretmek için PA olarak saf TiO₂ yerine MOF-5 emdirilmiş TiO₂ kullanıldı. MOF katkılamanın DSSC performansı üzerindeki etkisini anlamak için Z907 boyası hem referans DSSC (saf TiO₂'den oluşan) hem de MOF katkılı PA için duyarlılaştırıcı olarak kullanıldı. MOF-5 ile TiO₂ fotoanota yapılan katkının dolun faktörü (FF), verim (η), performans gibi güneş pili parametreleri üzerindeki etkisini araştırmak için farklı aydınlanma kaynakları altında akım-gerilim (I-V) ölçümü uygulandı ve katkılamanın verime etkisi I-V ve P-V ölçümlerinden alınan veriler ile incelendi.

II. MATERYAL VE YÖNTEM

DeneySEL çalışmanın bu kısmında laboratuvar ortamında hazırlanan MOF katkılı ve katkısız TiO₂

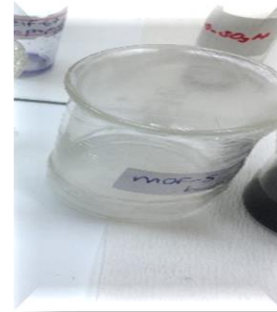
fotoanotların hazırlanan DSSC pillere uygulanmasının detayları verilmiştir.

A. Katkılı DSSC Pillerin Hazırlanması

Öncelikle DSSC pillere temizlik işlemi uygulandı. DSSC yapısında anot üretiminde alttaş olarak kullanılacak FTO camlar beher içine yerleştirilerek 5 dakika boyunca aseton ile ultrasonik cihazda (Şekil 1) titreştirildi ve ardından deiyonize su ile yıkandı. Temizlik prosesinin ikinci aşamasında ise behere etanol katılarak 5 dakika titreştirildi ve deiyonize su ile yıkandı daha sonra ise 250 °C de 15 dakika boyunca fırında bekletilerek kurumması ve yapıdaki alkolün uçması sağlandı.

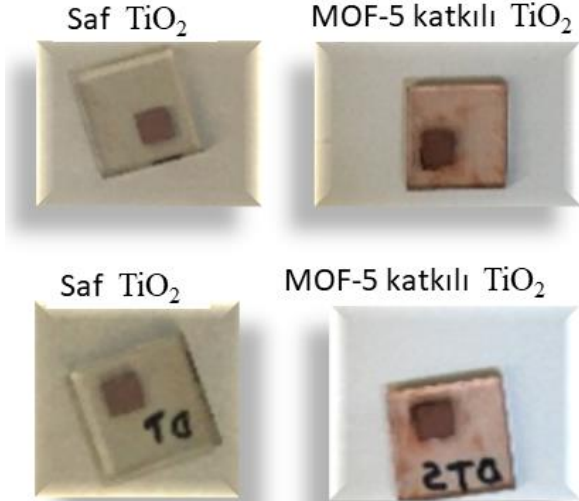


Şekil 1. FTO camların temizleme aşamaları.



Şekil 2. MOF-5 solüsyonları hazırlık aşaması.

Ticari TiO₂ kaplı fotoanot camlar behere konmuş MOF-5 solüsyonu içine atılarak 75 rpm de 1 saat ultrasonik banyoda titreştirildi daha sonra streç film ile kapatılarak (Şekil 2) 24 saat bekletildi. Çıkarıldıktan sonra 450 °C'de 30 dakika tavlama yapıldı. DSSC yapısının anot kısmını boya ile duyarlılaştırmak için 10 mg Ru kökenli boya 25 ml metanolde 1 saat boyunca 450 rpm de karıştırıldı.



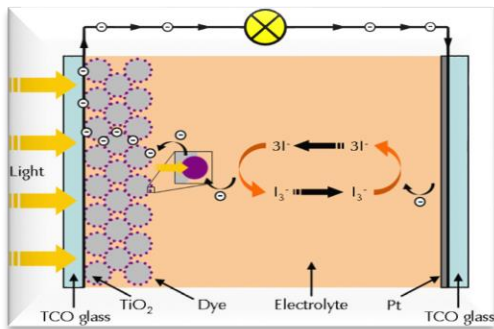
Şekil 3. Katkısız ve MOF-5 Katkılı TiO₂ filmleri boya öncesi ve sonrası.

Homojen bir hal alan boyaya daldırılan fotoanot camlar bir gece karanlık ortamda bekletildi. Şekil 3'de duyarlaştırılmış saf ve katkılı fotoanotlar gösterilmiştir.

B. Karşıt Elektrotun Hazırlanması

Platin kaplı karşıt elektrotun hazırlanması için 10 ml propanal alkolün içerisine 21 mg H₂PtCl₆ (heksakloroplatinik asit) eklenerek yaklaşık 2 saat manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Spin kaplama cihazına FTO camlar yerleştirilerek iletken yüzeyine hazırlanan karışım ile kaplandı. Kaplama işlemlerin ardından camlar önceden 450 °C ye kadar ısıtılmış olan fırına atılarak yaklaşık 1 saat tavlandı ve böylece FTO camın bir yüzeyi Pt kaplanarak karşıt elektrotlar hazırlandı.

Hazırlanan filmler TiO₂ kaplı cama platin kaplı camın iletken kısmı denk gelecek şekilde birleştirildi ve Pt kaplı cam üzerinde yer alan küçük delikten iletimi sağlamak amacıyla elektrolit enjekte edildi.



Şekil 4. Hücrenin şematik gösterimi.

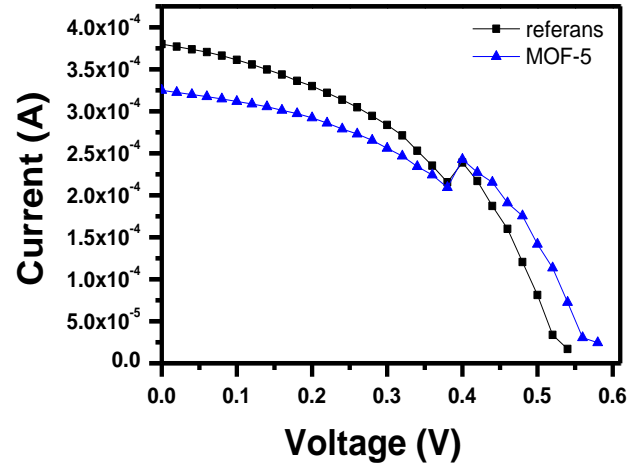
III. BULGULAR

Alınan I-V ölçümlerinden sonra datalar hesaplanarak grafikler oluşturulmuş ve güneş pili parametreleri V_{oc}, I_{sc}, V_m, I_m, P_{max} değerleri grafiklerden belirlenip, dolum faktörü ve verim[7]

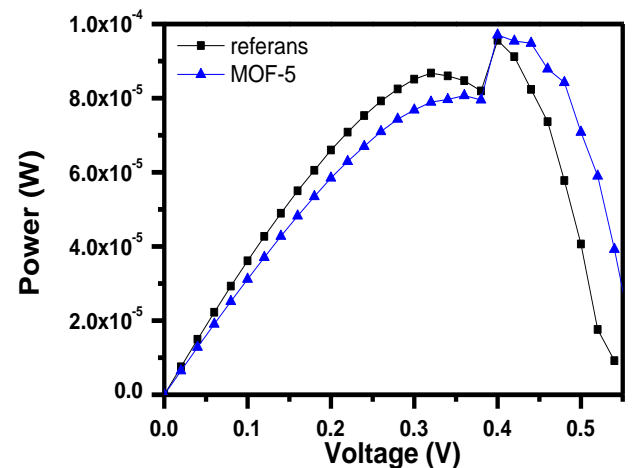
$$FF = \frac{V_m \times I_m}{V_{oc} \times I_{sc}} \quad (1)$$

$$\eta = \frac{\text{Çıkış gücü}}{\text{Giriş gücü}} = \frac{V_m \cdot I_m}{P_{gir}} = \frac{V_{oc} \cdot I_{sc} \cdot FF}{P_{gir}} \quad (2)$$

eşitlikleri yardımıyla hesaplanmıştır.



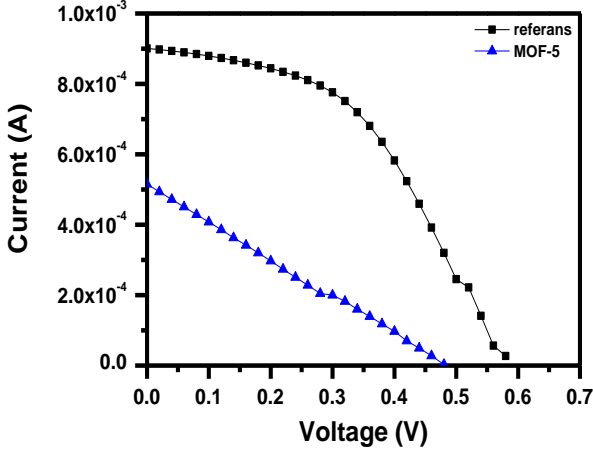
Şekil 6. Halide kaynak altında saf ve MOF-5 katkılı DSSC pillerin I-V grafiği.



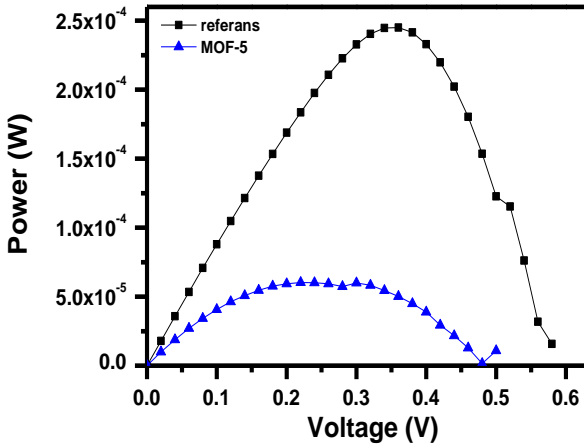
Şekil 7. Halide kaynak altında saf ve MOF-5 katkılı DSSC pillerin P-V grafiği.

Tablo 1. Üretilen DSSC pillerin güneş pili parametreleri

Kaynak	Sample	Pmax W	Voc V	Isc A	FF	η
Hallide 1200 lx, 400 W	Referans.	9.56028×10^{-5}	0.54	3.80026×10^{-4}	0.466	1.209
	MOF-5 katkılı	9.7077×10^{-5}	0.60	3.25103×10^{-4}	0.498	1.228
LED 160 lx, 60 W	Referans.	2.45049×10^{-4}	0.56	9.00309×10^{-4}	0.486	5.157
	MOF-5 katkılı	6.02239×10^{-5}	0.48	5.15224×10^{-4}	0.244	1.267



Şekil 8. LED kaynak altında saf ve MOF-5 katkılı DSSC pillerin I-V grafiği



Şekil 9. LED kaynak altında saf ve MOF-5 katkılı DSSC pillerin P-V grafiği

IV. TARTIŞMA

Halide ışık altında katkısız TiO_2 ve MOF-5 katkılı TiO_2 DDSC pillerin dolun faktörü ve verimleri sırasıyla 0.466, 0.498 ve 1.209, 1.228 olarak bulunmuştur. LED ışık altında katkısız TiO_2 ve MOF-5 katkılı TiO_2 fotoanot kullanılarak üretilen DSSC pillerin temel parametreleri olan FF dolun faktörü ve verimleri sırasıyla 0.486, 0.244

ve 5.157, 1.267 olarak bulunmuştur. Halide kaynak altında MOF ile katkılama sırasında güneş pili parametrelerindeki artışın nedeni duyarlaştırıcı boyanın katkılı fotoanota daha iyi tutunmasına atfedilebilir. Bu sonuç literatürle uyumludur. Yapılan benzer çalışmada MOF-5 katkılı çinkooksit tabanlı DSSC makalesinde verim 6.7 olarak bulunmuştur [15]. Bunun dışında MOF-5 ve TiO_2 DSSC yapısına ait literatüre rastlanmamıştır. Bu sonuçlar ışığında Halide altında alınan yüksek verimin ileriki çalışmalara ışık tutacağı ön görülebilir.

V. SONUÇLAR

Bu bulgular sonucunda halide lamba altında MOF-5'in güneş pili karakteri gösterdiği görülmüştür. Sonuç olarak yaklaşık % 102 'lik bir verim farkı elde edildiği görülmüştür. LED lamba altında ise MOF-5'in yine güneş pili karakteri gösterdiği gözlenmiştir, fakat verim çok düşüktür. Bu çalışmalar sonucunda; TiO_2 fotoanota MOF-5 katkılamanın olumlu etkisi gözlemlenmiştir. Farklı ışık kaynakları altında güneş pili parametrelerinin ve veriminin değiştiği sonucuna varılmıştır..

TEŞEKKÜR

Bu çalışmada katkı malzemesi olarak kullanılan MOF-5 yapının kimyasal sentezini yapan Dr. Öğr. Üyesi Yaşar KARATAŞ'a, hem sentez hem de sonuçların değerlendirme sürecinde değerli katkılarından dolayı Prof. Dr. Mehmet GÜLCAN'a ve Doç. Dr. Abdülkadir KORKUT'a çok teşekkür ederim.

KAYNAKLAR

- [1] A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo, H. Pettersson, "Dye-sensitized solar cells", Chem. Rev. vol. 110 (11) pp. 6595-6663, 2010.
- [2] B. O'Regan, D.T. Schwartz, S.M. Zakeeruddin, M. Grätzel. "Electrodeposited nanocomposite n-p

- heterojunctions for solid-state dye-sensitized photovoltaics,” *Adv. Mater.*, vol. 12 (17), pp 1263-1267, 2000.
- [3] G. Boschloo, A. Hagfeldt, “Characteristics of the iodide/triiodide redox mediator in dye-sensitized solar cells,” *Acc. Chem. Res.* vol. 42(11) pp. 1819–1826, 2009.
- [4] A Sarkar, AK Chakraborty, S Bera, “NiS/rGO nanohybrid: an excellent counter electrode for dye sensitized solar cell,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 182 pp. 314-320, 2018.
- [5] M. Dhonde, K. Sahu, V.V.S. Murty, S.S. Nemala, P. Bhargava, “Surface plasmon resonance effect of Cu nanoparticles in a dye sensitized solar cell,” *Electrochimica Acta*, vol. 249 pp. 89-95, 2017.
- [6] A.G. Imer, R.H.B. Syan, M. Gülcan, Y.S. Ocak, A. Tombak, “The novel pyridine based symmetrical Schiff base ligand and its transition metal complexes: synthesis, spectral definitions and application in dye sensitized solar cells (DSSCs),” *J. Mater. Sci-Mater. El.* vol. 29 (2) , pp. 898-905, 2019.
- [7] O. Dayan, A.G. Imer, M. Tercan, A. Dere, A.G. Al-Sehemi, A.A. Al-Ghamdi, F. Yakuphanoglu, “Dye sensitized solar cell-based optoelectronic device using novel [Ru(L1)(L2)(NCS)2] complex,” *J. Mol. Struct.* vol. 1238 pp. 130464, 2021.
- [8] Z. Ku, X. Li, G. Liu, H. Wang, Y. Rong, M. Xu, L. Liu, M. Hu, Y. Yang, H. Han, “Transparent NiS counter electrodes for thiolate/disulfide mediated dye-sensitized solar cells,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 1 pp. 237-240, 2013.
- [9] Y. Zang, N. Zhou, K. Zang, F. Yan, “Plasmonic copper nanowire@TiO₂ nanostructures for improving the performance of dye-sensitized solar cells,” *J. Power Sources*, vol. 306, pp. 292-300, 2016.
- [10] Y. Xie, N. Huang, S. You, Y. Liu, B. Sebo, L. Liang, X. Fang, W. Liu, S. Guo, X.Z. Zhao, “Improved performance of dye-sensitized solar cells by trace amount Cr-doped TiO₂ photoelectrodes,” *J. Power Sources*, vol. 224, pp. 168-173, 2013.
- [11] M.D. Brown, T. Suteewong, R.S.S. Kumar, V. D’Innocenzo, A. Petrozza, M.M. Lee, U. Wiesner, H.J. Snaith, “Identity profiling of cell surface markers by multiplex gold nanorod probes,” *Nano Lett.* vol. 11, pp. 438–445, 2011.
- [12] K. Guo, M. Li, X. Fang, X. Liu, B. Sebo, Y. Zhu, Z. Hu, X. Zhao, “Enhanced photovoltaic performance of silver@titania plasmonic photoanode in dye sensitized solar cells,” *J. Power Sources*, vol. 230, pp. 155–160, 2013.
- [13] C.S. Kim, J.W. Shin, S.H. An, H.D. Jang, T.O. Kim, “Photodegradation of volatile organic compounds using zirconium- doped TiO₂/SiO₂ visible light photocatalysts”, *Chem. Eng. J.*, vol.40 pp. 204–206, 2012.
- [14] G. Férey, C. Mellot Draznieks, C. Serre, F. Millange, J. Dutour, S. Surblé and I. Margiolaki, A chromium terephthalate-based solid with unusually large pore volumes and surface area, *Science*, 309 (2005) 2040-2042
- [15] Vijayanath, S., Janaki, K., Shkir, M. *et al.*, “Porous ZnO/Carbon nanocomposites derived from metal organic frameworks for highly efficient dye-sensitized solar cells.” *J Mater Sci: Mater Electron*, vol. 33, pp. 19573–19585, 2022.. <https://doi.org/10.1007/s10854-022-08793-7>.