Boya İle Aktiflenmiş Güneş Hücreleri İçin Ni İçeren CoS Temelli Karşıt Elektrotların Üretimi ve Karakterizasyonu

Ali Can KOCAL

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Fizik Anabilim Dalı

Mayıs 2025

Production and Characterization of Ni-containing CoS-Based Counter Elektrodes for Dye-Sentisized Solar Cells

Ali Can KOCAL

MASTER OF SCIENCE THESIS

Department of Physics

May 2025

Boya İle Aktiflenmiş Güneş Hücreleri İçin Ni İçeren CoS Temelli Karşıt Elektrotların Üretimi ve Karakterizasyonu

Ali Can KOCAL

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği Uyarınca
Fizik Anabilim Dalı
Katıhal Fiziği Bilim Dalında
YÜKSEK LİSANS TEZİ
olarak hazırlanmıştır.

Danışman: Prof. Dr. Ferhunde Atay

“ESOGÜ-BAP tarafından FYL-2024-3066 numaralı proje kapsamında desteklenmiştir.”

Mayıs 2025

ONAY

Fizik Anabilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi **Ali Can KOCAL**'ın YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı "Boya İle Aktiflenmiş Güneş Hücreleri İçin Ni İçeren CoS Temelli Karşıt Elektrotların Üretimi ve Karakterizasyonu" başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek oybirliği ile kabul edilmiştir.

Danışman : Prof. Dr. Ferhunde ATAY

İkinci Danışman : -

Yüksek Lisans Tez Savunma Jürisi:

Üye: Prof. Dr. Ferhunde ATAY

Üye: Prof. Dr. Emre GÜR

Üye: Prof. Dr. Huriye Senem AYDOĞU

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun ……..…….. tarih ve ……..……. sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. ....

Enstitü Müdürü

ETİK BEYAN

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kılavuzuna göre, Prof. Dr. Ferhunde ATAY danışmanlığında hazırlamış olduğum "Boya İle Aktiflenmiş Güneş Hücreleri İçin Ni İçeren CoS Temelli Karşıt Elektrotların Üretimi ve Karakterizasyonu" başlıklı Yüksek Lisans tezimin özgün bir çalışma olduğunu; tez çalışmamın tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallarına uygun davrandığımı; tezimde verdiğim bilgileri, verileri akademik ve bilimsel ilke ve kurallara uygun olarak elde ettiğimi; tez çalışmamda yararlandığım eserlerin tümüne atıf yaptığımı ve kaynak gösterdiğimi ve bilgi, belge ve sonuçları bilimsel etik ilke ve kurallara göre sunduğumu beyan ederim. 27/05/2025

Ali Can KOCAL

İmza

ÖZET

CoS; iyi elektrokimyasal ve fiziksel özellikleri, yüksek korozyon direnci, hızlı reaksiyon kinetiği, yüksek termal iletkenlik ve düşük kullanım maaliyeti gibi özellikleriyle boya ile aktiflenmiş güneş hücreleri için karşıt elektrot malzemesi olarak umut vadetmektedir. Ancak CoS'ün yetersiz kalan iletkenliği, sınırlı iyon difüzyon hızı, yüksek seri direnci ve bazı durumlarda çevresel koşullara karşı kararlı olmaması, aygıt performansını olumsuz etkilemektedir. Bu sebeple CoS filmlerine farklı elementler eklenerek, karşıt elektrot performansının iyileştirilmesi gerekmektedir. Bu yüzden metal ekleme işlemine bağlı kısıtlı çalışmaların arttırılması önemlidir.

Bu tez çalışmasında, CoS karşıt elektrotların DSSC uygulamalarını sınırlayan etkenleri en aza indirmek için CoS içerisine yüksek hacimsel oranlarda Ni elementi eklenmiştir. Tüm elektrotlar elektrokimyasal biriktirme yöntemi ile FTO alttaşlar üzerine doğrudan büyütülmüştür. CoS, NiS ve Ni içeren CoS filmlerinin 2-boyutlu nanoyapraklı yapıda üretimleri gerçekleştirilmiştir. Yüksek oranlarda Ni eklenerek CoS-NiS ikili sülfür sistemlerinin özgün DSSC karşıt elektrotları olarak geliştirilmesi hedefine ulaşılmıştır. Tüm filmlerin XRD desenleri, Raman spektrumları ve FESEM görüntüleri alınarak yapısal ve yüzey özellikleri detaylı olarak incelenmiştir. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi ile yük transfer kinetikleri ve Tafel eğrileri ile korozyon özellikleri incelenerek DSSC' lerde karşıt elektrot olarak kullanım potansiyelleri araştırılmıştır. CoS filminin yüksek yük transfer direncinin yapıya Ni elementi girdikçe düştüğü ve en düşük değerin NiS filminde elde edildiği belirlenmiştir. Ayrıca, %60 ve %80 oranlarında Ni eklenmesi ile CoS filminin korozyona karşı direnç gösterme kapasitesi iyileştirilmiştir. CoS filmine göre, CoSNi-60 ve CoSNi-80 filmlerinde korozyon akım yoğunlukları sırasıyla %43,83 ve %63,31 azalırken, korozyon hızları ise %43,90 ve %63,45 oranlarında düşmüştür. Tüm analizler değerlendirilerek, yük transfer kinetikleri iyi ve korozif ortamda daha kararlı olan CoSNi-60 ve CoSNi-80 nanoyapraklı filmlerin DSSC uygulamaları için daha uygun karşıt elektrot malzemeleri oldukları sonucuna varılmıştır.

Anahtar Kelimeler: DSSC; CoS; CoSNi; NiS; XRD; Raman; Elektrokimyasal empedans spektroskopisi; Tafel eğrileri; Korozyon.

SUMMARY

CoS has emerged as a promising counter electrode material for dye sentisized solar cells (DSSC) due to its favorable electrochemical and physical properties, such as high corrosion resistance, fast reaction kinetics, high thermal conductivity, and low production cost. However, its insufficient conductivity, limited ion diffusion rate, high series resistance, and, in some cases, lack of stability under environmental conditions negatively affect device performance. For this reason, it is necessary to incorporate different elements into CoS films to improve the performance of the counter electrode. Therefore, it is important to increase the limited studies related to metal incorporation.

In this thesis, Ni element was added into CoS in high volumetric proportions to minimize the factors limiting the DSSC applications of CoS counter electrodes. All electrodes were directly deposited onto FTO substrates using the electrochemical deposition method. CoS, NiS and Ni containing CoS films were produced in 2-dimensional nanoleaf structure. By adding high amounts of Ni, the goal of developing CoS-NiS binary sulfur systems as unique DSSC counter electrodes was achieved. XRD patterns, Raman spectra and FESEM images of all films were taken and their structural and surface properties were examined in detail. The potential use of the materials as counter electrodes in DSSCs was investigated by examining the charge transfer kinetics through electrochemical impedance spectroscopy and the corrosion properties through Tafel plots. It was determined that the high charge transfer resistance of the CoS film decreased as the Ni element entered the structure and the lowest value was obtained in the NiS film. Additionally, the corrosion resistance capacity of the CoS film was improved with the addition of 60% and 80% Ni. According to the CoS film, the corrosion current densities of CoSNi-60 and CoSNi-80 films decreased by 43.83% and 63.31%, respectively, while their corrosion rates were reduced by 43.90% and 63.45%, respectively. Considering all analyses, it was concluded that CoSNi-60 and CoSNi-80 nanoflake films, which exhibit better charge transfer kinetics and greater stability in corrosive environments, are more suitable counter electrode materials for DSSC applications.

Keywords: DSSC; CoS; CoSNi; NiS; XRD; Raman; Electrochemical impedance spectroscopy; Tafel curves; Corrosion.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından FYL-2024-3066 no'lu "Boya İle Aktiflenmiş Güneş Hücreleri İçin Ni İçeren CoS Temelli Karşıt Elektrotların Üretimi ve Karakterizasyonu" başlıklı proje kapsamında desteklenmiştir.

Lisans eğitimimden beri bana değerli birikimini aktaran, yüksek lisans eğitimimde bilimsel deneyimleri ve tavsiyeleri ile beni yönlendiren, motive eden, her koşulda pozitif yaklaşıp desteğini hissettiren, farklı bilimsel makale ve projelerde bulunmama katkı sağlayan ve geleceğimi aydınlatan bir hocadan fazlası olan kıymetli danışmanım Prof. Dr. Ferhunde ATAY'a teşekkürlerimi sunmayı borç bilirim.

Deneysel ve teorik tüm çalışmalarımızda laboratuvarda bana her zaman yardımcı olan, karşılaştığımız her sorunda teknik desteği ile süreci kolaylaştıran Dr. Orkun GÜLTEPE'ye katkılarından dolayı teşekkür ederim.

Yüksek lisans sürecinde bilgi ve deneyimlerini paylaşarak yol gösteren Prof. Dr. Emre GÜR'e teşekkür ederim.

Yüksek lisans sürecinde ders, teorik ve deneysel tüm aşamalarda birlikte çalışmaktan büyük mutluluk duyduğum, her zaman karşılıklı destek ve dayanışma içinde olduğumuz yol arkadaşım Hande YALDIZ'a teşekkür ederim.

Her koşulda yanımda olan, maddi ve manevi destekleriyle beni her zaman güçlü hissettiren sevgili aileme sonsuz teşekkür ederim.

Ayrıca, bana moral ve motivasyon kaynağı olan, İzmir ve Eskişehir'deki tüm dostlarıma da içtenlikle teşekkür ederim. Varlığınız bu süreci benim için çok daha anlamlı kıldı.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET ..... **vi**

SUMMARY ..... **vii**

TEŞEKKÜR ..... **viii**

İÇİNDEKİLER ..... **ix**

ŞEKİLLER DİZİNİ ..... **xi**

ÇİZELGELER DİZİNİ ..... **xiii**

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ ..... **xiv**

1. GİRİŞ VE AMAÇ **1**

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI **3**

2.1. Giriş 3

2.2. Güneş Hücreleri 3

2.3. Boya İle Aktiflenmiş Güneş Hücreleri 5

2.4. DSSC Aygıtlarında Kullanılan Karşıt Elektrot Malzemeleri 7

2.5. CoS ve NiS Karşıt Elektrotları 9

3. MATERYAL VE YÖNTEM **13**

3.1. Giriş 13

3.2. Elektrokimyasal Biriktirme Tekniği 13

3.3. Ni içeren CoS Filmlerinin Elektrokimyasal Biriktirme Tekniği İle Sentezi 15

3.4. Ni içeren CoS Filmlerinin Analiz Teknikleri 17

3.4.1. X-ışını kırınımı tekniği 17

3.4.2. Raman spektroskopisi 21

3.4.3. Taramalı elektron mikroskobu 24

3.4.4. Elekrokimyasal empedans spekroskopisi 28

3.4.5. Tafel tekniği ile korozyon analizi 30

4. BULGULAR VE TARTIŞMA 32

4.1. Giriş 32

4.2. Ni İçeren CoS Filmlerinin Analizi 32

4.2.1. Ni içeren CoS filmlerinin yapısal özellikleri 32

4.2.2. Ni içeren CoS filmlerinin yüzey özellikleri 46

4.2.3. Ni içeren CoS filmlerinin elektrokimyasal empedans analizleri 56

4.2.4. Ni içeren CoS filmlerinin korozyon testleri 61

5. SONUÇ VE ÖNERİLER 71

5.1. Sonuç 71

5.2. Öneriler 75

KAYNAKLAR DİZİNİ 77

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil
Sayfa

2.1. Üçüncü nesil güneş hücrelerinin avantaj ve dezavantajları. 4
2.2. TiO_2 temelli DSSC'lerin temel yapısı 6
2.3. DSSC'lerin temel çalışma prensibi. 6
3.1. Elektrokimyasal biriktirme sisteminin şematik gösterimi 14
3.2. Gamry Interface 1010E potansiyostat/galvanostat/ZRA cihazı. 16
3.3. X-ışınlarının üretimi. 18
3.4. Panalytical EMPYREAN marka XRD cihazının fotoğrafı. 21
3.5. Raman spektroskopisinde (a) farklı ışık saçılmaları, (b) saçılma süreçleri. 22
3.6. Raman cihazlarının temel çalışma mekanizması. 23
3.7. Renishaw inVia Raman Microscope marka cihazın fotoğrafı. 24
3.8. Elektron demeti ile numune etkileşimleri sonucunda oluşan farklı sinyaller. 26
3.9. SEM cihazının şematik gösterimi 27
3.10. Hitachi Regulus 8230 FESEM mikroskobu. 28
3.11. Tipik bir empedans spektrumu ve Nyquist eğrisi. 29
3.12. Tipik bir tafel eğrisi. 31
4.1. CoSNi filmlerinin XRD desenleri. 34
4.2. CoSNi filmlerinin Raman spektrumları. 44
4.3. CoS filminin FESEM görüntüleri. 47
4.4. CoSNi-20 filminin FESEM görüntüleri. 48
4.5. CoSNi-40 filminin FESEM görüntüleri. 49
4.6. CoSNi-60 filminin FESEM görüntüleri. 50
4.7. CoSNi-80 filminin FESEM görüntüleri. 51
4.8. NiS filminin FESEM görüntüleri. 52
4.9. CoSNi filmlerinin 5kx büyütmede alınan FESEM görüntüleri. 54
4.10. CoSNi filmlerinin 50kx büyütmede alınan FESEM görüntüleri. 55
4.11. CoSNi filmlerinin Nyquist eğrileri. 57
4.12. CoSNi filmlerinin EIS verilerini elde etmek için kullanılan eşdeğer devre. 58
4.13. CoSNi filmleri için R_{ct} ile W_d değerlerinin değişimi. 60
4.14. CoSNi filmlerinin Tafel eğrileri. 62

Şekil

Sayfa

4.15. CoSNi filmlerinin korozyon sonrası Nyquist eğrileri. 68
4.16. CoSNi filmlerinin Tafel ve korozyon sonrası EIS verileri. 70

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge **Sayfa**

2.1. Pt alaşımlı karşıt elektrotların DSSC verimlilikleri. 8
3.1. CoSNi filmleri için çözeltilerin hazırlanma reçeteleri, kronoamporametri sentez parametreleri ve film kodları. 17
4.1. CoS filminin XRD verileri. 35
4.2. CoSNi-20 filminin XRD verileri. 35
4.3. CoSNi-40 filminin XRD verileri. 36
4.4. CoSNi-60 filminin XRD verileri. 36
4.5. CoSNi-80 filminin XRD verileri. 37
4.6. NiS filminin XRD verileri. 37
4.7. CoSNi filmlerinin kristalit boyutu (D) ve makrogerilme ($<e>$) değerleri. 39
4.8. CoSNi filmlerinin CoS fazı için birim hücre parametreleri ve hacim değerleri. 40
4.9. CoSNi filmlerinin CoS_2 fazı için birim hücre parametreleri ve hacim değerleri. 41
4.10. CoSNi filmlerinin NiS fazı için birim hücre parametreleri ve hacim değerleri. 41
4.11. CoSNi filmlerinin NiS_2 fazı için birim hücre parametreleri ve hacim değerleri. 42
4.12. Raman spektrumlarda gözlenen fazlar için Raman kayması (k) değerleri. 45
4.13. CoS, CoS_2, NiS ve NiS_2 fazları için literatürde verilen karakteristik k değerleri. 46
4.14. Eşdeğer devrede kullanılan devre elemanları. 58
4.15. CoSNi filmleri için elde edilen EIS verileri. 60
4.16. Kobalt sülfür ve kompozitlerinin R_{ct} değerlerinin karşılaştırılması. 61
4.17. CoSNi filmleri için korozyon özellikleri. 63
4.18. CoSNi filmlerinin korozyon sonrası EIS verileri. 69

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler	**Açıklama**
μ	Mikro
β	Yarıpik genişliği
D	Kristalit boyutu
<e>	Makrogerilme
d	Ölçülen düzlemler arası uzaklık
d_0	Standart kartlarda verilen düzlemler arası uzaklık
I/I_0	Bağıl şiddet
(hkl)	Miller indisleri
2θ	Kırınım açısı
Co	Kobalt
Ni	Nikel
Pt	Platin
Fe	Demir
Mo	Molibden
Cr	Krom
Pd	Paladyum
Ru	Rutenyum
Au	Altın
Cu	Bakır
Si	Silisyum
Zn	Çinko
W	Tungsten
Ti	Tiyantum
Sn	Kalay
V	Volt
s	Saniye
λ	Dalgaboyu
nm	Nanometre

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler	Açıklama
Ω	Ohm
Z	Empedans
H	Hekzagonal
Å	Angstrom
eV	Elektron volt
meV	Mili elektron volt
R_{ct}	Yük transfer direnci
Q	Sabit faz elemanı
V_{kor}	Korozyon potansiyeli
J_{kor}	Korozyon akım yoğunluğu
β_a	Anodik Tafel eğimi
β_c	Katodik Tafel eğimi
V_{kh}	Korozyon hızı
R_s	Çözelti direnci
A	Yüzey pürüzlülüğü
V_{oc}	Açık devre potasiyeli
k	Raman kayması
W_d	Warburg direnci

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Kısaltmalar	Açıklama
CoS	Kobalt sülfür
CoSNi-20	%20 Ni katkılı kobalt sülfür
CoSNi-40	%40 Ni katkılı kobalt sülfür
CoSNi-60	%60 Ni katkılı kobalt sülfür
CoSNi-80	%80 Ni katkılı kobalt sülfür
DIS	Deiyonize su
DSSC	Boya ile aktiflenmiş güneş hücresi
EIS	Elektrokimyasal empedans spektroskopi
FESEM	Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskopu
FTO	Flor katkılı kalay oksit
HCl	Hidroklorik asit
IPA	İzopropanol
JCPDS	Toz Kırınımı Standartları Ortak Komitesi
MEA	Monoethanolamine
NiS	Nikel Sülfür
rpm	Dakikadaki devir sayısı
XRD	X-ışını kırınımı

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Fosil yakıtların çevreye olumsuz etkileri, tükenme tehlikeleri ve artan maliyetleri göz önünde bulundurulduğunda, güneş enerjisi gibi yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımı büyük önem taşımaktadır. Bu alandaki araştırmalarda, özellikle fotovoltaik güneş hücreleri ve bu sistemlerde yer alan yarıiletken kaplamalar oldukça dikkat çekmektedir. Gelişen teknoloji sayesinde farklı nesil güneş hücreleri geliştirilmiştir. Ancak verimlilik, maliyet ve kararlılık gibi temel sorunlar nedeniyle bu hücrelerin yaygın kullanımları kısıtlı kalmaktadır (Bagnall vd., 2008). Bu bağlamda, özellikle maaliyetlerinin düşürülmesi için üçüncü nesil güneş hücrelerinden boya ile aktiflenmiş güneş hücreleri (Dye Sensitized Solar Cells, DSSC) öne çıkmaktadır. DSSC sistemlerinin; düşük üretim maliyetleri, geniş uygulama alanları ve boyalar sayesinde görünür ışıktan yararlanabilmeleri gibi önemli avantajları bulunmaktadır.

Mimarilerinde metal oksit kaplamaların ve organik boyaların kullanıldığı DSSC'ler, çevre ve enerji alanındaki birçok sorunun giderilmesinde potansiyeli olan fotoelektrokimyasal sistemlerdir. Bu hücrelerin performansı, kullanılan elektrot malzemelerine ve yük taşıma mekanizmalarına doğrudan bağlıdır. Tipik bir DSSC; fotoanot, elektrolit ve karşıt elektrot olarak adlandıran üç yapı bileşeni içerir. İletken bir alttaş üzerine kaplanan karşıt elektrot malzemesinin rolü, katalizör olarak davranarak yük taşıma aracısının (elektrolit) yenilenmesi için indirgenme reaksiyonlarını başlatmaktır. Bu süreç dış devreden gelen elektronların karşıt elektroda ulaşması ve daha sonra hücreye enjekte edilmesi ile gerçekleşir. İyi bir karşıt elektrot; optimum kalınlık, yüksek katalitik aktivite, yüksek elektriksel iletkenlik, geniş yüzey alanı, gözenekli yapı, elektrolitlere karşı yüksek korozyon direnci, alttaşa iyi tutunma, elektrolit ile enerji seviyesi hizalanması gibi özelliklere sahip olmalıdır.

DSSC sistemlerinde genellikle indirgenme reaksiyonları hızlı olan ve aynı zamanda yüksek şeffaflığını koruyan Platin (Pt) karşıt elektrotları kullanılmaktadır. Ancak Pt'in elektrolit ile etkileşiminden dolayı zaman içinde alttaştan ayrılması aygıt verimini olumsuz yönde etkilemektedir. Ayrıca Pt pahalı bir metaldir ve hazırlanması yüksek sıcaklıkta üretim yöntemleri gerektirir. Bu yüzden Pt'e alternatif olabilecek Pt içermeyen karşıt elektrotların üretimi önemlidir. Bu noktada grafen, aktif karbon, metal sülfür bileşikleri ve iletken

polimerler araştırmacılardan büyük ilgi görmektedir. Ayrıca CoS ve NiS gibi 2-boyutlu nanoyapılar da Pt yerine tercih edilebilecek potansiyel adaylar arasındadır (Martinson vd., 2007; Chen ve vd., 2009). CoS temelli nanoyapılar üzerine yapılan çalışmalar; nanotel, nanoçubuk, nanotüp, nanoçiçek ve nanotabaka gibi çeşitli formlardaki CoS nanoyapılarının DSSC sistemlerinde karşıt elektrot olarak kullanılabilme potansiyelleri olduğunu göstermiştir. Ancak CoS temelli DSSC'lerin güç dönüşüm verim değerleri, Pt temelli DSSC'lere kıyasla hala düşüktür. Bu nedenle, CoS nanoyapıların etkin biçimde kullanılabilmesi için yapısal, yüzey ve elektrokimyasal özelliklerinin geliştirilmesi ve yeni karşıt elektrot mimarilerinin tasarlanması gerekmektedir.

CoS nanoyapıların DSSC sistemlerinde karşıt elektrot olarak kullanımını kısıtlayan başlıca etkenler; alttaşa iyi tutunamama, elektrolite karşı düşük korozyon direnci ve düşük katalitik aktivitedir. Bu tez çalışmasında, söz konusu sınırlamaların azaltılmasına yönelik etkili yaklaşımların geliştirilmesi hedeflenmiştir. Elektrokimyasal biriktirme tekniği ile aynı üretim koşullarında CoS filmleri içerisine yüksek hacimsel oranlarda (%0, 20, 40, 60, 80, 100) Ni elementi ekleyerek özgün 2-boyutlu Ni içeren CoS temelli filmler büyütmek ve DSSC sistemlerinde karşıt elektrot olarak kullanıma uygunluklarını araştırmak temel amacımızdır. Farklı elektrokimyasal ve korozyon özelliklerine sahip CoS (%0) ve NiS (%100) filmleri yanında diğer Ni oranlarında aynı elektrot içerisinde CoS ve NiS fazlarının bir arada bulunduğu CoS-NiS ikili faz sistemlerinin CoS/NiS kompozitlerine ya da heteroyapılarına alternatif olarak tek bir süreçle üretilmesi de amaçlarımız arasındadır. Ayrıca CoS, Ni içeren CoS ve NiS nanoyapılarının karşıt elektrot olarak performanslarının değerlendirilmesi amacıyla XRD, Raman ve SEM analizlerinin yanı sıra, elektrokimyasal ve korozyon özelliklerinin de ayrıntılı olarak incelenmesi diğer bir amacımızdır. Bu tez çalışmasının nihai hedefi yüksek oranlarda Ni elementi ekleme stratejisiyle CoS temelli DSSC'ler için üstün özelliklere sahip nanoyapılı karşıt elektrotların tasarlanması ve 2-boyutlu CoS-NiS ikili faz sistemlerinin nanoyapraklı yapıda sentezlenmesinde kullanılabilecek etkili bir yaklaşımın literatüre kazandırılmasıdır.

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

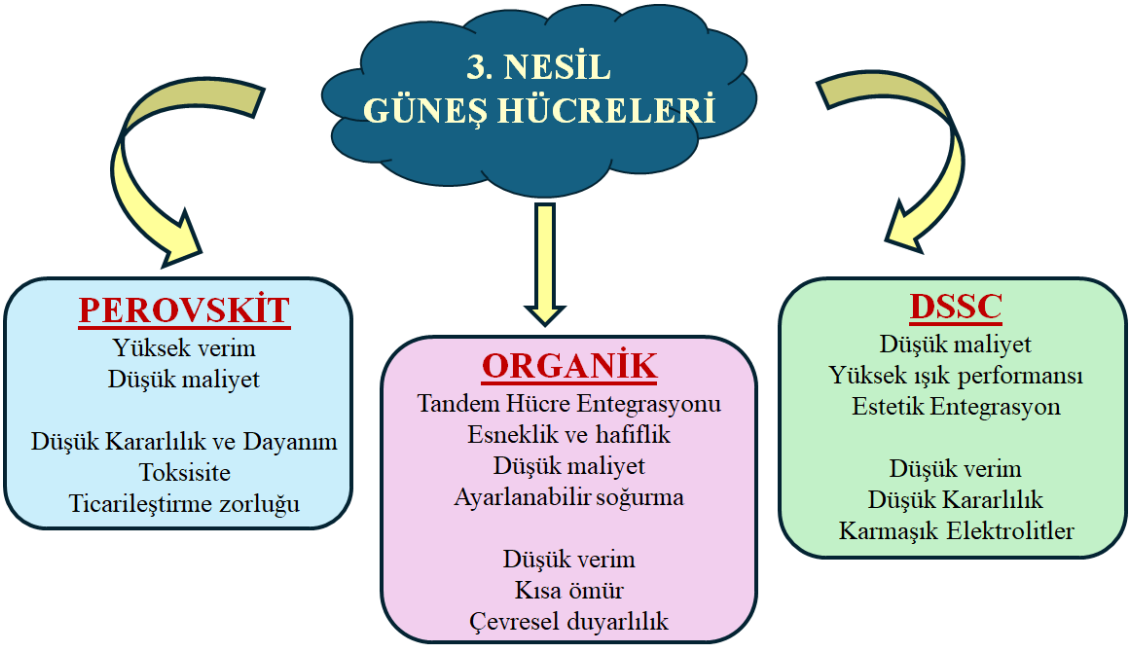
2.1. Giriş

Dünyadaki nüfus artışı ve gelişen teknoloji ile birlikte enerji taleplerinin ve tüketiminin artması, enerji ihtiyacını karşılamak için bilim insanlarını alternatif enerji kaynakları arayışına yönlendirmiştir (Kharboot vd., 2023). Günümüzde küresel enerji kaynağı olarak bilinen fosil yakıtlar, kısıtlı rezervlere ve yenilenemeyen özelliklere sahiptirler (Huang ve Lee, 2021). Ayrıca fosil yakıtların oluşturduğu sera gazları küresel ısınmaya da yol açmaktadır (Kharboot vd., 2023). Belirtilen sebeplerden dolayı fosil yakıtlara alternatif olarak sürdürülebilir ve çevre dostu olan yeni enerji kaynaklarına ihtiyaç vardır (Kharboot vd., 2023). Yenilenebilir enerji kaynakları ve özellikle de güneş enerjisi dünya enerji ihtiyaçlarının fosil yakıtlara olan bağımlılığını azaltmak ve enerji konusunda gelecekte karşılaşılacak problemlerin çözümüne katkıda bulunmak için büyük önem arz etmektedir (Theerthagiri vd., 2015). Güneş enerjisinden faydalanmanın etkin yollarından biri güneş hücreleridir. Bu bölümde güneş enerjisinden elektrik enerjisi üretmeye imkan sağlayan DSSC aygıtlarının yapısı, temel özellikleri ve konu ile ilgili yapılan literatür araştırması verilmiştir.

2.2. Güneş Hücreleri

Güneş hücreleri, güneş enerjisini doğrudan elektrik enerjisine çeviren aygıtlardır (Guai vd., 2012). Güneş hücrelerinin çevre kirliliğine yol açmaması, hasar görecek hareketli bileşenlere sahip olmaması, çok fazla bakım gerektirmemesi ve kontrol veya gözleme ihtiyaç duyulmaması gibi önemli avantajları vardır. Ancak güneş enerjisinin ve hücrelerinin kullanımında güneş ışığı miktarı ve donanım maliyeti en temel iki dezavantajdır. Bir bölgenin aldığı güneş ışığı miktarı; coğrafi konuma, günün saatine, mevsimlere ve bulut durumuna bağlı olarak önemli ölçüde değişir. Güneş hücreleri binalarda çatı görevi görmek ve enerji üretimini sağlamak için kullanılabileceği gibi pencere/bina yüzeylerinde, cephe panellerinde, dekoratif ürünlerde, kamusal aydınlatma, akıllı telefon şarjı, havacılık ve taşınabilir elektronik cihazlarda da uygulama alanı bulmaktadır.

Güneş hücreleri; aktif tabaka (soğurucu) olarak kullanılan malzemelere göre dört grupta sınıflandırılabilir. Birinci nesil hücrelerin mimarisinde tek-kristal Si (c-Si) kullanılır ve bu tip hücreler yüksek enerji verimliliğine sahiptir. Ancak, Si'un geliştirilmesi ve işlenmesi yüksek enerji ve fazla zaman gerektirir. Ayrıca üretim teknolojileri de yüksek maliyetlidir. Belirtilen bu hususlar daha düşük maliyetle ince film formunda kaplamalara dayalı ikinci nesil hücre grubunun geliştirilmesine yol açmıştır. Amorf-Si, polikristal-Si, CdTe ve $CuInGaSe_2$ (veya sülfür) tabanlı güneş hücreleri bu grubun en iyi bilinen üyeleridir. Ancak ikinci nesil güneş hücrelerinin güç dönüşüm verim değerleri birinci nesil güneş hücrelerininkine göre düşüktür. Si güneş hücrelerinin güç dönüşüm verimlilikleri yüksek olmasına rağmen, maaliyetlerinin yüksek olması üçüncü nesil grubun geliştirilmesine neden olmuştur. Bu ailenin en bilinen üyeleri boya ile aktiflenmiş güneş hücreleri, organik güneş hücreleri ve perovskit güneş hücreleridir. (Green, 2002; Szweda, 2003; Yan ve Saunders, 2014). Şekil 2.1' de bu neslin üyelerinin avantaj ve dezavantajları verilmektedir. Bu hücrelerin mimarisinde geleneksel pn-eklemi yoktur ve üretim maaliyetleri geleneksel Si tabanlı güneş hücrelerine göre daha ekonomiktir (Sun vd., 2014). Dördüncü nesil güneş hücreleri ise organik-inorganik hibrit güneş hücreleridir (Günes ve Sariciftci, 2007). Düşük maliyetli sentez, kolay işlenebilirlik ve ince filmlerin çok yönlü üretimi gibi avantajları vardır (Günes ve Sariciftci, 2007).

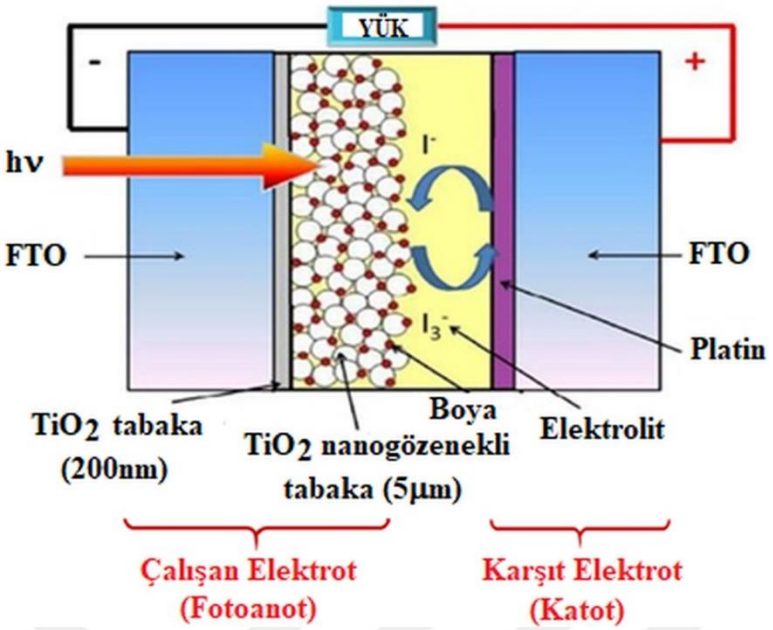


Şekil 2.1. Üçüncü nesil güneş hücrelerinin avantaj ve dezavantajları (Mdallal vd., 2025).

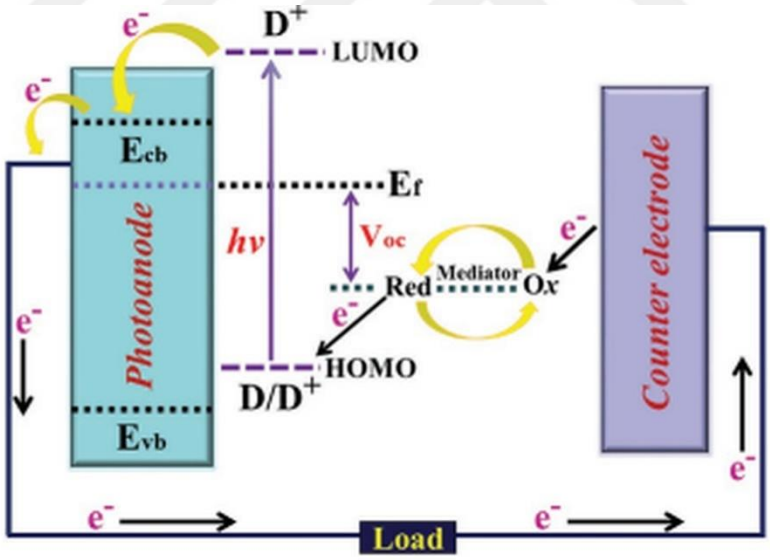
2.3. Boya İle Aktiflenmiş Güneş Hücreleri

DSSC aygıtları, birçok çevre/enerji sorununun çözümlenmesine katkı sağlayabilecek fotoelektrokimyasal sistemlerdir. DSSC'lerin düşük maliyetle yüksek verim etkinliğine sahip bir fotovoltaik aygıt olarak birinci ve ikinci nesil güneş hücrelerine alternatif olabilecekleri öngörülmektedir. DSSC'ler üretim kolaylığı, maaliyet ve doğaya uyum açısından da avantajlıdır (Zhang vd., 2015). Ayrıca diğer güneş hücrelerine göre verimliliği her ne kadar düşük kalsa da; basit ve ekonomik olarak üretilebilmeleri, çevre dostu olmaları ve kullanılan boya sayesinde gün ışığından daha fazla yararlanma imkanı sunmaları en önemli üstünlükleridir. İlave olarak DSSC'ler iç mekân dahil olmak üzere çok düşük aydınlatma koşullarında da elektrik üretebilme yeteneğine sahiptir. Yapısal tasarım ve farklı renk boya çeşitliliği DSSC'lerin renkli ve şeffaf bir yapıya sahip olmasına ve dış mimaride, iç mekan uygulamalarında, elektronik cihazlarda ve taşınabilir güç sistemlerinde kullanılmalarına imkan sağlamaktadır. 1991'de O'Regan ve Gratzel tarafından ilk TiO_2 temelli DSSC tasarlanmıştır (O'Regan ve Gratzel, 1991) ve NREL hücre verimlilik kartına göre günümüze kadar olan gelişmelerle %13 verimlilik elde edilmiştir.

TiO_2 temelli DSSC aygıtının mimarisinde kullanılan elemanlar Şekil 2.2'de verilmektedir. Bu hücrelerde adsorplanan boya moleküllerini içeren ışığa duyarlı anot "fotoanot" olarak bilinir. Bu elektrot genellikle flor katkılı kalay oksit (FTO) kaplı iletken alttaşlar üzerine büyütülür. TiO_2, en yaygın olarak kullanılan fotoanot malzemesidir. Ru bazlı boyalar ışığa duyarlı tabaka görevi yapar. Pt kaplı FTO malzemesi, "karşıt elektrot (katot)" olarak kullanılır. $3I^-/I_3^-$ redoks çiftleri içeren elektrolit anot ve katot arasında elektriksel bağlantı sağlar (Gratzel, 2001; Gratzel, 2000). DSSC'lerin çalışma prensibi ise Şekil 2.3'te verilmektedir. Kovalent bağ ile metal oksit yarıiletkenine bağlanan boya molekülleri, güneş ışınlarını soğurur ve elektronları uyarılır. Boyanın uyarılmış elektronları yarıiletkenin iletim bandına geçer ve yarıiletken film aracılığı ile alttaşta toplanırlar. Elektronlar iletken alttaştan harici bir devre ile karşıt elektrota taşınırlar. Bu arada yükseltgenme reaksiyonu gerçekleşerek elektrolit boyayı yeniden düzenler. Karşıt elektrottan elektrolite akan elektronlar ise indirgenme reaksiyonları sonucunda elektroliti yeniden düzenler. Böylece DSSC'nin çalışma döngüsü tamamlanır (Assi, 2014).



Şekil 2.2. TiO_2 temelli DSSC'lerin temel yapısı (Assi, 2014).



Şekil 2.3. DSSC'lerin temel çalışma prensibi (Wang vd., 2022).

DSSC'lerin performansını fotoanot, karşıt elektrot ve elektrolit olarak bilinen yapı bileşenleri belirler. Bu tez kapsamında 2-boyutlu nanoyapılı karşıt elektrotların geliştirilmesi üzerine odaklanılmıştır. Karşıt elektrotun, dış elektronları toplama ve elektrokatalitik olarak elektroliti yükseltgenme durumundan indirgenme durumuna getirme gibi önemli görevleri

vardır (Tai vd., 2014; Wang vd., 2015). DSSC aygıtlarında karşıt elektrot olarak kullanılacak malzemelerin; elektroliti sağlıklı bir şekilde yenilemek için yüksek elektrokatalitik aktiviteye, yük verimini artırmak için yüksek elektriksel iletkenliğe, daha fazla kimyasal reaksiyon elde edebilmek için yüksek yüzey alanına ve kimyasal reaksiyonlara karşı daha uzun süreli kullanmak için yüksek korozyon direncine ve kimyasal kararlılığa sahip olması gerekir (Iqbal and Khan, 2018; Yun vd.,2014).

2.4. DSSC Aygıtlarında Kullanılan Karşıt Elektrot Malzemeleri

Birçok teknolojik uygulamaları bulunan Pt, özellikle DSSC aygıtlarında karşıt elektrot olarak en sık kullanılan bir malzemedir. Pt yüksek elektriksel iletkenliğe, iyot/tri-iyodür redoks sistemi üzerinde üstün elektrokatalitik aktiviteye ve iyi kimyasal kararlılığa sahiptir (Calogero vd., 2011). Ayrıca, Pt alaşımlı karşıt elektrotlar da DSSC'lerde kullanılmaktadır (Çizelge 2.1). Ancak, yüksek maliyeti ve doğada az bulunması gibi dezavantajları büyük ölçekli uygulamalarını sınırlandırmaktadır (Wan vd., 2015). Ayrıca, iyon çeşitleri içeren elektrolit Pt'i zamanla aşındırmakta (Qiu vd., 2021) ve özellikle iyodür/triiyodür içeren elektrolitte PtI_4 veya H_2PtI_6 gibi yan ürünlere ayrışabilmektedir (Chiang vd., 2011). Pt'in alttaşa zayıf tutunması ve elektrolit ile etkileşiminden dolayı alttaştan ayrılması da aygıt verimini olumsuz yönde etkilemektedir. Belirtilen sebeplerden dolayı Pt karşıt elektrotlara alternatif olabilecek nanoyapılı malzemelerin geliştirilmesi önemlidir. Özellikle düşük maliyetli fakat yüksek performansa sahip Pt içermeyen alternatif karşıt elektrot malzemelerin tasarlanması literatürde kısır kalmış sorunların çözümüne katkı sağlayabilir. Literatürde karbon esaslı malzemeler (Lee vd., 2008; Qin vd., 2014; Xu vd., 2017), iletken polimerler (Yun vd., 2016; W. Zhang vd., 2014) ve metal alaşımlar DSSC mimarisinde karşıt elektrot olarak kullanılmıştır. Grafen (Zhang vd., 2011), karbon nanotüp (Kaynak), mezogözenekli karbon (Peng vd., 2013) ve karbon siyahı (Kim ve Rhee, 2012) gibi karbon malzemelerinin çeşitli formlarının, Pt ile benzer performans sergiledikleri gösterilmiştir. Ancak, karbon esaslı malzemelerin alttaşa zayıf tutunma sorunu aygıt performansını olumsuz yönde etkilemektedir. Diğer yandan, yüksek elektriksel iletkenliğe sahip PEDOT (Ahmad vd., 2010), PANI (Hou vd., 2016) ve PProDOT (Lee vd., 2009a, 2009b) gibi çeşitli organik polimerler de karşıt elektrot olarak iyi sonuçlar vermiştir. Ayrıca, bazı geçiş metal bileşikleri düşük maliyet ile kolay bir şekilde üretilmeleri ve yüksek katalitik aktivite sergilemeleri gibi özellikleri ile karşıt elektrot malzemesi olarak

araştırmacıların dikkatini çekmektedir. Özellikle nanoyapılı geçiş metal bileşikleri, elektrokatalitik reaksiyon için yüksek yüzey alanı sağlamak ve farklı elektron taşıma yolları sunmak gibi avantajlara sahiptir. Geçiş metal bileşiklerinin sahip olduğu bu özellikler, Pt içermeyen karşıt elektrotlara alternatif bir malzeme olmalarına neden olmuştur. Günümüzde, Pt içermeyen karşıt elektrotlar için geçiş metallerin sülfitleri (Kim vd., 2014 Sun vd., 2011), karbürleri (Wu vd., 2011) ve bunların kompozitleri (Kim vd., 2011; Kim vd., 2014) DSSC mimarisinde karşıt elektrot olarak kullanılmış ve yüksek performans sergiledikleri gösterilmiştir. Özellikle ikili metal sülfitler (NiS, CoS, MoS, ZnS, WS_2, TiS_2, FeS_2, SnS_2 ve MoS_2) yüksek elektrokatalitik aktiviteleri, morfolojik çeşitlilikleri, düşük maliyetleri ve karbürler, nitratlar ve selenitlere kıyasla nispeten kolay hazırlanabilir olmaları nedeniyle oldukça ilgi görmektedir. Ayrıca, ikili metal sülfit karşıt elektrotların, iyot bazlı elektrolitlerde geleneksel Pt karşıt elektrotlarına göre daha iyi elektrokimyasal kararlılık sergilediği de gösterilmiştir (Singh vd., 2017).

Çizelge 2.1. Pt alaşımlı karşıt elektrotların DSSC verimlilikleri.

Karşıt Elektrot	**Verim (%)**	**Kaynak**
$Pt_{0,02}Co$	10,23	He vd., 2014
Pt_3Ni	8,78	Wan vd., 2014
$Pt_{0,06}Ni_{0,94}$	8,21	Peng vd., 2009
PtFe	7,30	Yang vd., 2016
PtMo	6,75	Tang vd., 2015
$PtMo_{0,05}$	7,05	Cai vd., 2014
$PtCr_{0,05}$	6,88	Dao vd., 2015
$PtPd_{1,25}$	7,22	Stamenkovic vd., 2007
$PtRu_3$	6,80	Stamenkovic vd., 2007
PtAu	3,40	Wang vd., 2012
PtCoNi	8,71	Yang vd., 2016
PtPdNi	8,28	Yang vd., 2016
PtCuNi	9,66	Yang ve Tang, 2016

2.5. CoS ve NiS Karşıt Elektrotları

Geçiş metal sülfitler arasında kobalt içeren sülfür bileşikleri hızlı reaksiyon kinetiğine, yüksek iyon tutma kapasitesine, düşük çalışma potansiyeline ve yüksek katalitik aktiviteye sahiptir (Zhang vd., 2019; Song vd., 2020; Saeed vd., 2021). Literatürde çeşitli kobalt sülfür fazları (CoS, CoS_2, Co_3S_4, Co_4S_3, Co_9S_8, vb.) DSSC aygıtlarında karşıt elektrot olarak kullanılmıştır (Kim vd., 2014; Huo vd., 2015; Zuang vd., 2018). Ayrıca gelişen nanoteknoloji ile birlikte farklı morfolojilere sahip 1, 2 veya 3-boyutlu nanoyapılı kobalt içeren sülfür bileşiklerinin üretilebilmesi, elektron taşınması için daha büyük bir yüzey alanı sağlayarak katalizi kolaylaştırma ve DSSC aygıtının performansını arttırma açısından olumlu etkilere neden olmuştur. Hu vd. tarafından yapılan bir çalışmada hidrotermal yöntem kullanılarak FTO alttaşlar üzerine Co_3S_4 nanotabakaları (nanosheet) büyütülmüştür. Karşıt elektrot olarak kullanılan Co_3S_4 nanotabakalarının iyodür redoks çiftine karşı katalitik aktivitesinin yüksek olduğu ve DSSC aygıtının güç dönüşüm verimlilik değerinin (%7,19) Pt içeren DSSC' lerinkine (%7,27) yaklaştığı bildirilmiştir (Kharboot vd., 2023). Jin ve He tarafından yapılan bir çalışmada ise hidrotermal yöntemle sentezlenen CoS_2 nanokristalleri DSSC mimarisinde karşıt elektrot olarak kullanılmış ve iyodür redoks çiftine karşı güçlü elektrokatalitik aktivite sergilemeleri ile %6,78 verim değerine ulaşılmıştır (Kharboot vd., 2023).

CoS; iyi elektrokimyasal ve fiziksel özellikleri, elektrolite karşı yüksek korozyon direnci, hızlı reaksiyon kinetiği, yüksek termal iletkenliği ve düşük kullanım maliyeti ile diğer kobalt sülfür fazlarına göre ön plana çıkmaktadır (Shinde vd., 2018; Li vd., 2018; Wei vd., 2019). CoS bileşiğinin güneş ışığını elektrik enerjisine daha hızlı dönüştürebilmesi ve CoS tabakalarının esnek alttaşlara uygulanabilmesi DSSC'lerin daha hafif, esnek ve ince olmalarına da olanak sağlamaktadır. Gratzel vd. ilk olarak tek adımlı bir elektrokimyasal biriktirme yöntemini kullanarak esnek zerine CoS karşıt elektrotu üretmişlerdir (Gratzel vd., 2009). Gularte vd. tarafından yapılan bir çalışmada mikrodalga destekli kimyasal banyo yöntemi ile üretilen CoS karşıt elektrotunun yüksek elektrokatalitik aktiviteye sahip olduğu ve hızlı yük transfer yeteneği sergilediği bildirilmiştir (Gularte vd., 2020). Özellikle kompozit yapıda oluşturulan CoS karşıt elektrotların DSSC aygıtının açık devre gerilimini korurken kısa devre akımını arttırma etkisi yarattığı gösterilmiştir (Kharboot vd., 2023). Huo vd. FTO alttaşlar üzerine elektroforetik biriktirme ve iyon değişim biriktirme ile ürettikleri

CoS karşıt elektrotunu $NaBH_4$ ve H_2SO_4'ün sulu çözeltileri ile işleyerek verimli kütle aktarımı, verimli elektron transferi ve yüksek katalitik aktiviteye neden olan birçok kıvrım ve delik içeren bal peteği benzeri bir morfoloji oluşturarak %7,72'lik bir güç dönüşüm verimliliğine sahip DSSC aygıtı tasarlamışlardır (Huo vd., 2015). Kung vd., Co_3O_4 nanoçubuk dizisinin iyon değişim biriktirmesi ve kimyasal banyo işlemi ile FTO iletken cam yüzeyi üzerine CoS iğneli nanoçubuk dizileri üretmişler ve DSSC mimarisinde karşıt elektrot olarak kullanarak %7,67 güç dönüşüm verim değerine ulaşmışlardır (Kung vd., 2012). Hsu ve vd. tarafından yapılan bir çalışmada metal organik bir çerçeve olan ZIF-67'nin CTAB destekli hazırlanmasından sonra oksidasyon ve sülfit dönüşümü yoluyla sentezlenen CoS nanoyapıları, DSSC aygıtında karşıt elektrot olarak kullanılmış ve verimlilik değerinin %8,1'e ulaştığı bildirilmiştir (Hsu vd., 2014). Chae vd. tarafından yapılan bir çalışmada elektrokimyasal biriktirme tekniği ile CoS karşıt elektrot üretimi gerçekleştirilmiş ve tasarlanan DSSC için kısa devre akım yoğunluğunun 7,228 $mAcm^{-2}$ olduğu ve Pt karşıt elektrotuna göre (6,443 $mAcm^{-2}$) %13 daha yüksek olduğu gösterilmiştir (Chae vd., 2013). Liu vd. tarafından yapılan bir çalışmada ise polipirol kaplanmış FTO alttaş üzerine elektrokimyasal biriktirme tekniği ile CoS tabakası büyütülmüş ve DSSC mimarisinde karşıt elektot olarak kullanılarak %7,52 verim değeri bildirilmiştir (Liu vd., 2021).

CoS temelli karşıt elektrotların DSSC aygıtının fotovoltaik parametrelerini iyileştirme etkisi yaratması enerji uygulamalarında gelecek vadettiğinin bir göstergesidir. Ancak, CoS bileşiklerinin yaygın kullanımlarını kısıtlayan ve çözüm bekleyen bazı sorunları vardır. Özellikle CoS'ün yetersiz kalan iletkenliği, sınırlı iyon difüzyon hızı, yüksek seri direnci ve bazı durumlarda çevresel koşullara karşı kararlı kalamaması gibi durumlar hem karşıt elektrotun elektrokimyasal reaksiyon hızını azaltmakta hem de enerji kayıplarına yol açarak aygıt performansını olumsuz yönde etkilemektedir. Literatürde belirtilen sorunların üstesinden gelebilmek için CoS/CuS (Yang vd., 2011), CoS/NiS (Kim vd., 2014) ve CoS/MoS_2 (Wang vd., 2018) gibi kompozitler geliştirilmiştir. Ayrıca $CoNi_2S_4$ üçlü bileşikleri de DSSC karşıt elektrotu olarak kullanılmıştır (Shi vd., 2015). Ancak uygulanan bu yaklaşımlara rağmen CoS temelli DSSC aygıtlarının güç dönüşüm verim değerlerinin düşük kalması konu ile ilgili Ar-Ge çalışmalarının devam etmesi gerektiğini göstermektedir.

Saf CoS karşıt elektrotların DSSC aygıt performansını olumsuz yönde etkileyen sorunlarının çözülebilmesi ve özelliklerinin geliştirilebilmesi için safsızlık katkısı ile

modifikasyonu da etkin bir stratejidir. Safsızlık katkılama, metal sülfitlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini ayarlamak ve hatta malzemelere kusurlar ekleyerek kristal yapılarını ve morfolojilerini optimize etmek için uygun maliyetli bir stratejidir. Ayrıca katkılama işlemi ile malzemedeki aktif yüzlerin aktivitesi ve kararlılığı değiştirilebilir. Literatürde CoS bileşiğine Zn, Ag, Cu ve Ni gibi elementler katkılanmıştır, ancak katkı elementi eklemenin belirtilen avantajlarına rağmen yapılan çalışma sayısı oldukça sınırlı kalmıştır. Tashenov vd. tarafından yapılan bir çalışmada solvotermal yöntem kullanarak $Zn_{0.76}Co_{0.24}S$ karşıt elektrotu üretilmiş ve aygıt verimi %7,94 olarak bildirilmiştir (Tashenov vd., 2023). Zhuang vd. tarafından yapılan bir çalışmada %5 Ag-katkılı CoS karşıt elektrotları hidrotermal yöntemle sentezlenen tozların pasta halinde FTO alttaşlar üzerine uygulanması ile hazırlanmış, aygıt mimarisinde kullanılarak %8,35 güç dönüşüm verim değerine ulaşılmış ve katkısız CoS karşıt elektrotunun (%6,93) kullanılması durumuna göre aygıt performansı arttırılmıştır (Zhuang vd., 2018). Yin vd. tarafından yapılan bir çalışmada ise hidrotermal yöntem ile büyütülen Cu-katkılı CoS_2 karşıt elektrot içeren DSSC aygıtı ile %7,34'lük verim değeri elde edilmiştir. Ni katkılı CoS bileşikleri de DSSC uygulamalarında karşıt elektrot olarak kullanılan bir malzemedir. Özelikle Ni geçiş metalinin CoS_2 karşıt elektrot/elektrolit arayüzündeki yük transfer direncini azaltma etkisi yaratarak, aygıt performansını iyileştirdiği gösterilmiştir (Yin vd., 2020). Kim vd. tarafından yapılan bir çalışmada katkısız ve farklı oranlarda (%5-20) Ni katkılı CoS_2 karşıt elektrotları kimyasal banyo çöktürme tekniği ile FTO alttaşlar üzerine üretilmiş ve katkısız CoS_2 elektrotu ile DSSC aygıtının güç dönüşüm verim değeri %4,01 iken %15 oranında Ni elementinin eklenmesi ile %5,5 değerine ulaşılmıştır (Kim vd., 2015). Sygkridou vd. tarafından yapılan bir çalışmada ise Ni katkılı CoS_2 karşıt elektrotları kimyasal banyo çöktürme yöntemiyle üretilmiş ve Pt kullanılan DSSC' lere göre verim değeri %3,44' ten %3,76' ya yükseltilmiştir (Sygkridou vd., 2015).

Yapılan literatür araştırmasına göre farklı safsızlıklar içeren CoS karşıt elektrotların DSSC mimarisinde kullanımı üzerine yapılan çalışmalar oldukça sınırlı sayıdadır. Bu yüzden CoS nanoyapılı filmlerin DSSC uygulamalarında karşıt elektrot olarak kullanım potansiyellerini arttırmak için özellikle farklı oksidasyon durumlarına sahip geçiş metal elementleri eklenerek sistematik Ar-Ge çalışmalarının yapılması gerekmektedir. Ayrıca morfoloji, kristal yapı ve katkı maddeleri gibi faktörlerin CoS nanoyapılı filmlerin elektrokatalitik özellikleri üzerindeki etkisinin kapsamlı bir şekilde araştırılması da

önemlidir. Bu tez çalışmasında CoS filmlerinin elektrokimyasal özelliklerini, redoks reaksiyon kinetiklerini, yüzey morfolojilerini, aktif sitelerini geliştirmek ve elektrot/elektrolit arayüzünde etkin bir yük transferi sağlamanın yanında elektrolit ortamına karşı dayanımını ve kararlılığını arttırmak için çoklu oksidasyon derecelerine sahip Ni geçiş elementinin yüksek oranlarda yapıya dahil edilmesi hedeflenmiştir. Mevcut literatürde Ni elementi genellikle katkı yoluyla yapıya sokulmaktadır ve yüksek oranlarda eklenmesi durumunda etkileri incelenmemiştir. Bu durum dikkate alındığında, bu çalışmada katkılama işleminden ziyade yüksek oranlarda Ni elementinin eklenmesi ile CoS-NiS ikili fazlı karşıt elektrotların geliştirilecek olması çalışmanın özgün yanıdır. Ayrıca, CoS, NiS ve CoS-NiS ikili fazlı 2-boyutlu nanoyapılı filmlerin yapısal ve yüzey özellikleri yanında elektrokimyasal ve korozyon özellikleri de kapsamlı bir şekilde incelenerek, Ni elementinin ve ikili sülfür fazların belirtilen özellikler üzerindeki etkisi ortaya çıkarılacaktır.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Giriş

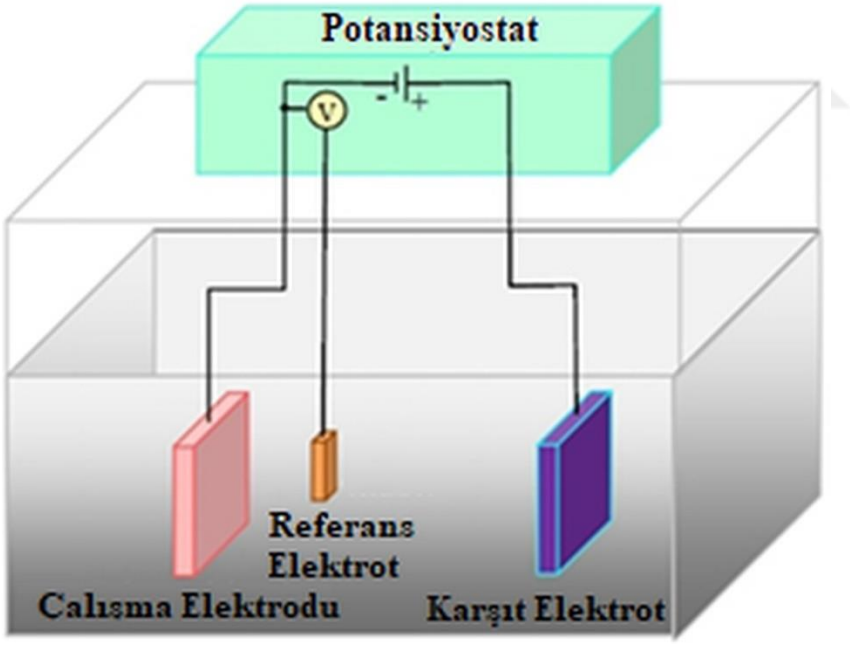
DSSC mimarisinde kullanılacak CoS karşıt elektrotların sahip olacakları yapısal, yüzey, elektrokimyasal ve korozyon özellikleri aygıt performansını belirlemede büyük rol oynar. Bu noktada malzemelerin düşük maliyetle üretimleri kadar belirtilen özelliklerinin detaylı analizleri de önem kazanır. Bu tez çalışmasında yüksek oranlarda Ni içeren CoS filmleri elektrokimyasal biriktirme tekniği ile düşük maliyetle büyütülmüş ve DSSC'lerde karşıt elektrot olarak kullanım potansiyellerini araştırmak için standart (XRD, Raman, FESEM) ve ileri elektrokimyasal analizleri (EIS, Tafel) yapılmıştır. Bu bölümde Ni içeren CoS filmlerinin elektrokimyasal biriktirme tekniği ile üretimleri ve özelliklerinin incelenmesinde kullunılan analiz teknikleri hakkında bilgi verilmiştir.

3.2. Elektrokimyasal Biriktirme Tekniği

Elektrokimyasal (elektroliz) biriktirme yöntemi çözelti bazlı bir kimyasal üretim tekniğidir. Çözeltilerden ince film kaplaması, maddenin metalik ya da iletken yüzeyler üzerine biriktirilmesi ile gerçekleşir. Bu yöntem, özellikle karmaşık yapıların üretilebilmesi ve geniş yüzeylerin kaplanması açısından önemli avantajlar sunar. Elektroliz işlemleri, kontrol edilen değişkenin akım ya da potansiyel olmasına bağlı olarak akım kontrollü ve potansiyel kontrollü olarak iki ana gruba ayrılır. Akım kontrollü elektroliz yönteminde, süreç boyunca madde derişiminde azalma yaşansa bile sabit akım sağlanabilir. Bu durum uygulanan potansiyelin artırılmasıyla mümkün olur. Ancak potansiyel artışın neden olabileceği olumsuz etkileri önlemek amacıyla genellikle tükenen madde çözeltiye sürekli eklenerek derişim dengede tutulur (Kaya, 2005; Monsieur, 1857; Lin ve Nguyen, 1988). Elektron alışverişi içeren ardışık reaksiyonların söz konusu olduğu durumlarda ise potansiyel kontrollü elektroliz tekniği daha avantajlıdır (Bard ve Faulkner, 2001). Ayrıca, klasik analitik yöntemlerle ölçüm için gerekli miktarda ürün elde etmek amacıyla da bu yöntem kullanılmaktadır. Farklı potansiyel değerlerinde çeşitli reaksiyonların gerçekleşme ihtimali varsa, istenilen ürünün oluşması potansiyel kontrollü elektroliz yoluyla sağlanabilir (Kaya, 2005). Elektrokimyasal biriktirme yöntemiyle üretilen kaplamaların özelikleri çeşitli parametrelere bağlıdır. Bu parametrelerdeki değişiklikler istenen özelliklere sahip

kaplamaların üretilmesine imkan sağlar. Bu parametreler; biriktirme potansiyeli, elektrokimyasal kaynak çözeltisinin hazırlanmasında kullanılan kimyasallar, pH değeri, biriktirme süresi ve biriktirme sıcaklığı olarak sıralanabilir (Monsieur, 1857; Lin ve Nguyen, 1988; Özdemir, 2010).

Elektrokimyasal biriktirme sisteminin basit bir şematik gösterimi Şekil 3.1'de verilmektedir. Üç elektrotlu elektrokimyasal sistemde; potansiyostat ile çalışma, karşıt ve referans elektrotlar kullanılır. Referans elektrot, daldırıldığı çözeltiden etkilenmeyen ve sabit bir potansiyel sağlayan elektrottur. Bu potansiyel, çözeltinin bileşimine bağlı olmamakla birlikte, sıcaklıkla bir miktar değişkenlik gösterebilir. Bu tür elektrotlar sayesinde, çözelti içinde iyonların aktivite ya da derişimleri belirlenebilir. Referans elektrotların; içeriğindeki kimyasal maddeleri dış ortama sızdırmaz, iletkenliği yüksek, uzun süreli kullanıma uygun ve dayanıklı olması önemlidir. Ag/AgCl veya Hg/HgCl en sık kullanılan referans elektrotlarıdır (Bakker ve Diaz, 2002; Ives ve Janz, 1961).



Şekil 3.1. Elektrokimyasal biriktirme sisteminin şematik gösterimi (Özdemir, 2010).

Çalışma elektrodu, çözelti içindeki elektroaktif türlerin (iyonlar) indirgenme ya da yükseltgenme reaksiyonlarının gerçekleştiği ve filmin biriktirileceği alttaş malzemedir. Üretimlerde FTO gibi iletken alttaşlar çalışma elektrodu olarak kullanılır. Elektrokimyasal biriktirme tekniğinin temeli, yükseltgenme ve indirgenme süreçleri ile üretilecek

malzemenin iletken bir alttaş yüzeyinde biriktirilmesine dayanır. Elektrokimyasal biriktirme işlemi ile ince film üretimi, elektrotlar aracılığı ile elektrolite elektrik verilerek üretilecek malzemeye göre hazırlanan kaynak çözeltisindeki (elektrolit içindeki) iyonların çalışan elektrot (iletken alttaş) üzerine biriktirilmesi ile gerçekleşir (Kumar ve Sasikumar, 2014).

Karşıt (yardımcı) elektrot, bu sistemde en az çalışma elektrodu kadar kritik bir role sahiptir. Bu elektrot, dış devreden gelen elektronların elektrolit ortamına aktarılmasını ve böylece redoks reaksiyonlarının devam etmesini sağlar. Hücrede akım iletimini sürdüren bu elektrot için genellikle yüksek iletkenliğe sahip altın (Au) veya platin (Pt) tercih edilir. Ayrıca bu elektrot, çalışma elektrodu ile bir çift oluşturur (Brett, 1993). Hem çalışma hem de referans elektrotları elektrolit çözeltisi içinde yer alır. Gerilim kontrolü elektrolite yerleştirilen karşıt elektrot aracılığıyla sağlanır (Özdemir, 2010; Allen ve Larry, 2000).

3.3. Ni içeren CoS Filmlerinin Elektrokimyasal Biriktirme Tekniği İle Sentezi

Bu tez çalışmasında DSSC aygıtlarında karşıt elektrot olarak kullanılabilecek Ni içeren CoS temelli filmler elektrokimyasal biriktirme tekniği ile düşük maliyetle üretilmiştir. Öncelikle literatürde katkısız ve safsızlık atomları içeren CoS karşıt elektrotların üretiminde solvotermal/hidrotermal yöntem, kimyasal banyo çöktürme, elektrokimyasal biriktirme ve iyon değişim biriktirme teknikleri kullanılmaktadır (Wang vd., 2009; Gularte vd., 2020; Huo vd., 2015; Hsu vd., 2014; Chae vd., 2013; Liu vd., 2021; Tashenov vd., 2023; Zhuang vd., 2018; Yin vd., 2020; Kim vd., 2014 ; Sygkridou vd., 2015). Bu tez çalışmasında ise, bildiğimiz kadarı ile literatürde ilk kez, yüksek oranlarda Ni içeren CoS temelli karşıt elektrotlar CoS-NiS ikili fazlı sistemler olarak doğrudan FTO alttaşlar üzerine elektrokimyasal biriktirme tekniği ile büyütülmüştür.

Ni içeren CoS filmlerinin elektrokimyasal biriktirme tekniği ile üretimleri Şekil 3.2'de fotoğrafı verilen "Gamry Interface 1010E potansiyostat/galvanostat/ZRA" cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Üçlü elektrokimyasal düzenekte Ag/AgCl referans elektrot, Pt tel karşıt elektrot ve FTO iletken alttaş çalışma elektrotu olarak kullanılmıştır. Elektrokimyasal öncül çözeltilerin hazırlanmasında Co kaynağı olarak $Co(NO_3)_2.6H_2O$ (CARLO ERBA, %98), Ni kaynağı olarak $Ni(NO_3)_2.6H_2O$ (CARLO ERBA, %98), S kaynağı olarak thioasetamid (C_2H_5NS, MERCK, ≥99), çözücü olarak deiyonize su (DIS, 23,8 μScm^{-1}) ve çözeltinin

iletkenliğini arttırıcı madde olarak KNO_3 (1M, MERCK, ≥99) kullanılmıştır. Çözeltiler manyetik karıştırıcıda hem üretim öncesi hem de biriktirme esnasında karıştırılmış ve üretimler oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. CoS kaynak çözeltisi içerisine farklı hacimsel oranlarda (%0, 20, 40, 60, 80 ve 100) Ni elementi eklenerek CoS (%0), NiS (%100) ve diğer oranlarda CoS-NiS ikili fazlı sistemler üretilmiştir. Üretimlerden önce FTO alttaşlar (1×2 cm^2) ultrasonik banyoda 5'er dk sırası ile 60 °C'de deiyonize su, aseton, izopropanol, 60 °C'de deiyonize su ile yıkanmış ve son aşamada 60 °C'de 10 dk fırında kurutulmuştur. Hazırlanan çözeltiler üç elektrotlu elektrokimyasal hücreye aktarıldıktan sonra, FTO'nun $1cm^2$' lik kısmı çözeltiye daldırılarak kronoamperometri yöntemi ile bu alan üzerine kaplamalar yapılmıştır. Üretimler -0,65 V biriktirme geriliminde 30 dk'lık biriktirme süresinde gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.2. Gamry Interface 1010E potansiyostat/galvanostat/ZRA cihazı.

Elektrokimyasal biriktirme tekniği ile FTO alttaş üzerine CoS tohum tabakalarının üretimi için reçete şöyledir: 50 mL deiyonize su içerisinde 0,1 M' lık $Co(NO_3)_2.6H_2O$ çözeltisi oda sıcaklığında 800 rpm hızında karıştırılarak hazırlanmıştır. Daha sonra n_{Co}/n_S mol oranı 1/2 olacak şekilde çözeltiye C_2H_5NS eklenmiştir. Ardından kaplama kalitesini arttımak için 1M KNO_3 çözeltiye eklenerek iletkenliği arttırılmış ve karışım 30 dk daha karıştırılmıştır. Ag/AgCl referans elektrot, Pt tel karşıt elektrot, FTO alttaş çalışma elektrotu ve hazırlanan elektrokimyasal öncül çözeltisi elektrolit olarak kullanılarak üçlü elektrokimyasal hücre düzeneği kurulmuştur. Ardından çalışma ve referans elektrotları arasına -0,65 V' luk biriktirme gerilimi 30 dk uygulanarak FTO alttaş üzerine CoS filmi üretilmiştir. Üretim esnasında çözelti oda sıcaklığında 100 rpm hızında karıştırılmıştır. Ni içeren CoS (CoSNi) filmlerinin kodları, çözeltilerin hazırlanma reçeteleri ve elektrokimyasal sentez parametreleri Çizelge 3.1' de verilmektedir.

Çizelge 3.1. CoSNi filmleri için çözeltilerin hazırlanma reçeteleri, kronoamporametri sentez parametreleri ve film kodları.

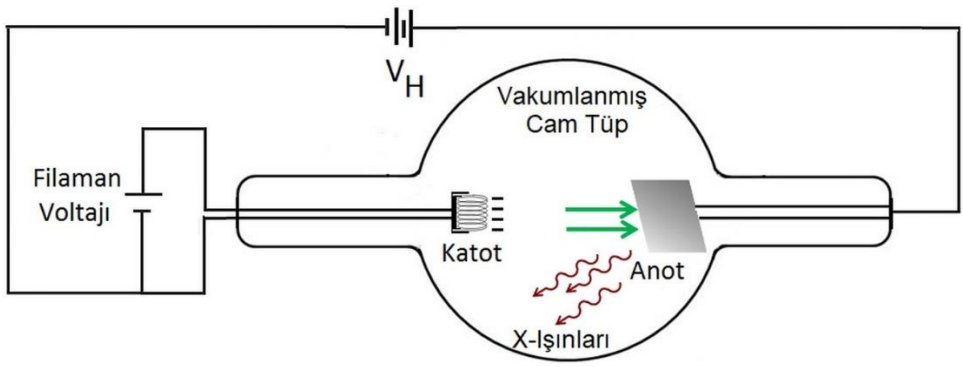
<table>
<tr><th rowspan="2">KOD</th><th rowspan="2">Ni Hacimce Oran (%)</th><th rowspan="2">Ni Kütlece Oran (%)</th><th colspan="4">Toplam Çözelti: 50 mL</th></tr>
<tr><th>$Co(NO_3)_2$ $6H_2O$</th><th>C_2H_5NS</th><th>$Ni(NO_3)_2$ $6H_2O$</th><th>KNO_3</th></tr>
<tr><td>CoS</td><td>-</td><td>-</td><td>0,1 M
50 mL
1,4552 g</td><td rowspan="6">0,2 M
50 mL
0,7513 g</td><td>-</td><td rowspan="6">1 M
50 mL
5,055 g</td></tr>
<tr><td>CoSNi-20</td><td>20</td><td>13</td><td>0,1 M
40 mL
1,1649 g</td><td>0,1 M
10 mL
0,2908 g</td></tr>
<tr><td>CoSNi-40</td><td>40</td><td>26</td><td>0,1 M
30 mL
0,8739 g</td><td>0,1 M
20 mL
0,5816 g</td></tr>
<tr><td>CoSNi-60</td><td>60</td><td>40</td><td>0,1 M
20 mL
0,5821 g</td><td>0,1 M
30 mL
0,8733 g</td></tr>
<tr><td>CoSNi-80</td><td>80</td><td>53</td><td>0,1 M
10 mL
0,2910 g</td><td>0,1 M
40 mL
1,1632 g</td></tr>
<tr><td>NiS</td><td>100</td><td>66</td><td>-</td><td>0,1 M
50 mL
1,4541 g</td></tr>
<tr><td colspan="7">Biriktirme Süresi: 30 dk
Biriktirme Gerilimi: -0,65V
Biriktirme Sıcaklığı: Oda sıcaklığı</td></tr>
</table>

3.4. Ni içeren CoS Filmlerinin Analiz Teknikleri

3.4.1. X-ışını kırınımı tekniği

1895 yılında Alman fizikçi Wilhelm Röntgen tarafından keşfedilen ve o yıllarda özellikleri bilinmeyen elektromanyetik dalgalar X-ışınları olarak adrandırılmıştır. Ultraviyole ve gama ışınları arasında konumlanan X-ışınları kısa dalgaboylarına (0,1-100 Å) sahip oldukları için gözle görünmezler, ancak fotoğraf filmleri ya da dedektörle varlıkları teyit edilebilir. X-ışınları farklı maddelerle etkileşime girdiklerinde, bazı maddeler tarafından soğurulabilir ya da onların içinden geçebilirler. Bazı özel şartlar sağlandığında ise madde tarafından kırınıma uğratılabilirler (Cullity, 1978; Durlu, 1996).

X-ışınları Şekil 3.3'te verilen vakumlanmış bir cam tüp içinde yüksek hızlı elektronların bir metal hedefe (anot) çarptırılması prensibiyle üretilirler. Cam tüp içerisinde anot ve katot olarak iki elektrot kullanılır. Katot ucundaki filaman düşük bir gerilimle ısıtıldığında, termiyonik emisyonla serbest elektronlar üretir. Katot ile hedef metal arasına yüksek hızlandırma gerilimi uygulandığında, filamanın ucunda biriken bu elektronlar yüksek kinetik enerji kazanarak hedefe metale doğru hareket ederler. Gelen elektronlar metal hedefin çekirdeği ile etkileşime girdiklerinde frenleme hareketi yaparlar. Elektronların ivmeli hareketi ışıma yapmalarına neden olur. Bu mekanizma ile oluşan ışımalara "sürekli X-ışınları" adı verilir. Hızlandırma gerilimi hedef metal için eşik değerden büyük olduğunda ise "karakteristik X-ışınları" oluşur. Hızlandırma gerilimi çok yüksek olduğu için gelen bir elektron hedef metalin bir atomunun iç kabuklarından bir elektron kopartır. Sökülen elektronun yerine daha dıştaki kabuklardan bir elektron geldiğinde, iki seviye arasındaki enerji farkına eşit enerjili bir foton salınır. Bu mekanizma karakteristik X-ışınlarının üretilmesine yol açar. Karakteristik X-ışınları polikristal malzemelerin yapısal analizinde malzeme üzerine gönderilen X-ışınlarıdır (Ulzheimer ve Kalender, 2003; Nielsen ve McMorrow, 2011).



Şekil 3.3. X-ışınlarının üretimi.

Kristal yapıların belirlenmesinde en yaygın olarak kullanılan deneysel yöntem X-ışını kırınımı (XRD) tekniğidir. Düzlemler arası mesafe ile kıyaslanabilir mertebede dalgaboylarına sahip X-ışınları bir demet olarak malzeme üzerine gönderildiğinde, X-ışınları kırınıma uğrar. Bu keşif malzemelerin iç yapılarını tayin etmek açısından oldukça devrim niteliğindedir (Giacovazzo, 2002). Bu keşfin ilk adımları Laue hipotezlerine dayanır. Laue' ye göre, X-ışınlarının dalgaboyu kristallerdeki atomlar arası mesafe ile kıyaslanabilir

olduklarında, kristaller üç boyutlu bir kırınım ağı gibi davranarak gelen X-ışınlarını kırınıma uğratabilirler (Eckert, 2012). Laue hipotezlerinin doğruluğunu kabul eden Bragg, kırınım şartını Bragg yasası olarak matemetiksel bir forma sokmuştur (Bowen ve Tanner, 1998). Bragg yasası,

$$n\lambda = 2d_{hkl}sin\theta \tag{3.1}$$

şeklindedir. Burada n; yansıma mertebesini veren tamsayıyı, λ gönderilen X-ışınlarının dalgaboyunu, d_{hkl} düzlemler arası uzaklığı ve θ Bragg açısını temsil etmektedir. Karakteristik X-ışınları kristal ile etkileşime girdiklerinde, X-ışınları kristalin ardışık düzlemlerinden saçılmaya uğrarlar. Saçılan X-ışınlarından yapıcı girişim yapanlar Bragg yasasını sağlarlar. Bu durum X-ışınlarının kırınıma uğradığı anlamını verir. Kırınıma uğrayan X-ışınları dedektörle toplandığında malzemenin kristal yapısı hakkında bilgi veren XRD desenleri elde edilir (Cullity, 1978). Kristal yapı analizinde 0,5-2,5 Å dalgaboylu X-ışınları kullanılır (Lee ve Ebong, 2017).

XRD tekniği ile malzemelerin kristal yapısını incelemek için ilk yapılması gereken XRD desenlerinin alınmasıdır. XRD desenleri, kırınıma uğrayan X-ışınlarının kırınım açılarını (2θ) ve şiddetlerini veren bir deneysel veridir. Bu desenler ile üretilen malzemelerin kristalizasyonu, atomların büyüme yönleri, fazları, birim hücre parametreleri, kristalit (tane) boyutları ve yapısal kusurları belirlenebilir.

Atomların birkaç farklı doğrultuda büyüme sergiledikleri polikristal malzemelerde, farklı boyutlarda kristalitler bulunur. Bu kristalitleri biribirine bağlayan yüzey sınırları "kristalit sınırı" olarak bilinen yüzey kusurlarıdır. Kristalit sınırlarında atomik düzende bozulmalar gerçekleşir ve bu durum malzemenin fiziksel ve mekanik özelliklerinin değişmesine neden olur (Sun ve Lu, 1999). Kristalit boyutlarının küçülmesi, kristalit sınırlarının arttığı anlamına gelir. Bu durum XRD piklerinde genişlemelere yol açar (Idris vd., 2015). Polikristal yapılarda kristalit boyutları Scherrer formülü ile hesaplanabilir:

$$D = \frac{0.94\lambda}{\beta Cos\theta} \tag{3.2}$$

Burada *D* kristalitin çapı, β maksimum şiddetli pikin radyan olarak yarı pik genişliği, θ Bragg açısı ve λ kullanılan X-ışınının dalgaboyudur (Cullity, 1978). Kristallerde düzlemlerin hatalı dizilimleri ile makrogerilme (<*e*>) kusurları da oluşabilir. XRD desenlerinde piklerin 2θ konumlarındaki kaymalar, bu kusurların varlığını işaret eder. Makrogerilme kusurları birim hücre örgü parametrelerinin değişmesine neden olur. Piklerdeki konumsal kaymalar düzlemlerin gerilmesine ya da sıkışmasına yol açarak kristalde deformasyonlara yol açar. Bu durum makrogerilme değerlerinin pozitif ya da negatif olabileceğini gösterir. Makrogerilme değeri Eşitlik 3.3' ten belirlenebilir.

$$<e> = \frac{d-d_0}{d_0} \tag{3.3}$$

Burada *d* kristalde deformasyonun olduğu durumdaki düzlemler arası mesafeyi ve d_0 deformasyonun olmadığı durumdaki düzlemler arası mesafeyi göstermektedir (Vigil vd, 2001).

XRD desenleri birim hücre örgü sabitlerinin (*a*, *b*, *c*) ve hacimlerinin (*V*) de hesaplanmasına imkan sağlar. Kübik ve hegzagonal kristal sistemleri için Eşitlik 3.4-3.5 kullanılarak birim hücre örgü sabitleri ve hacim değerleri hesaplanabilir. Eşitliklerde *(hkl)* Miller indislerini temsil etmektedir.

Kübik $$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2+k^2+l^2}{a^2} \qquad V = a^3 \tag{3.4}$$

Hekzagonal $$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3}\left[\frac{h^2+hk+k^2}{a^2}\right] + \frac{l^2}{c^2} \qquad V = \frac{a^2 c\sqrt{3}}{2} \tag{3.5}$$

Bu çalışmada CoSNi filmlerinin XRD desenleri Şekil 3.4'te fotoğrafı verilen "Panalytical EMPYREAN" XRD cihazı kullanılarak alınmıştır. Kullanılan CuK_α karakteristik X-ışınlarının dalgaboyu 1,5405 Å' dur. $20° \leq 2\theta \leq 80°$ aralığında alınan XRD desenleri ile CoSNi filmlerinin kristalizasyonları, fazları, kristalit boyutları, makrogerilme değerleri, örgü sabitleri ve birim hücre hacimleri belirlenmiştir.



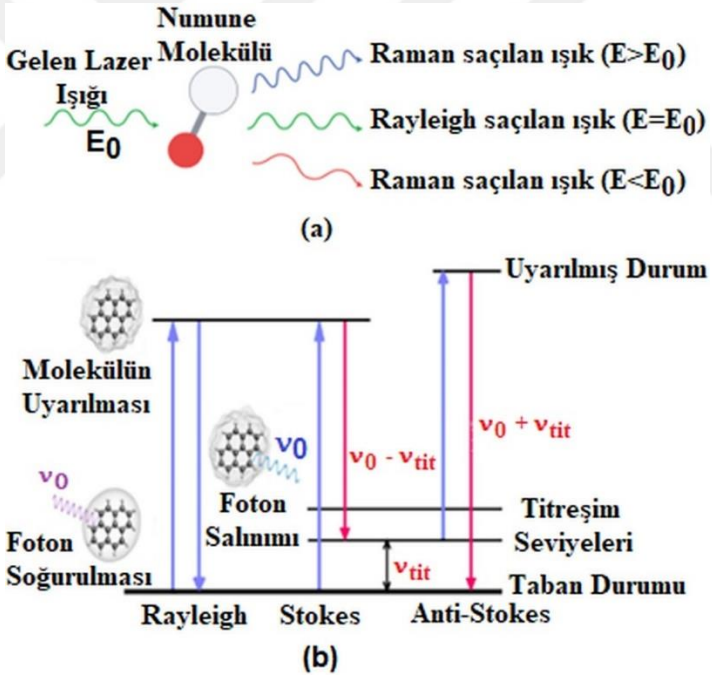
Şekil 3.4. Panalytical EMPYREAN marka XRD cihazının fotoğrafı.

3.4.2. Raman spektroskopisi

Raman spektroskopisinin temeli lazer teknolojisine dayanır ve moleküler yapı ile kimyasal bileşim hakkında bilgi sağlar. Hızlı ölçüm alınabilmesi, numuneye zarar vermemesi, ölçüm için numune hazırlığına ihtiyaç olmaması ve kristal fazlarını ayırt edebilme yeteneği en önemli üstünlükleridir (Schmitt ve Popp, 2006; Vašková, 2011). 1928 yılında C.V. Raman tarafından gözlenen Raman etkisi bu tekniğin doğuşunun kaynağıdır. Raman spektroskopisinde, monokromatik lazer ışınının inelastik saçılmaları ve moleküler kutuplanmalar malzemeler hakkında bilgi verir (Raman ve Krishnan, 1928). Yüksek hassasiyetli dedektör sistemlerinin bulunması, Rayleigh saçılmalarının filtrelenebilmesi ve lazer ışık kaynaklarının geliştirilmesi Raman spektroskopisinin daha geniş bir alanda kullanılmasına yol açmıştır (Long, 2002). Raman spektroskopisi malzeme ile ilgili karakteristik bilgiler verir ve her maddenin Raman spektrumu kendine özgüdür. Bu teknikle farklı faz oluşumları belirlenebilir, numune yüzeyleri haritalanabilir ve derinlik profili çıkartılabilir (Agarwal ve Atalla, 1995; Vašková, 2011). Ayrıca, XRD desenlerinde gözlenemeyen veya birbirinden ayırt edilemeyen fazları belirlemek için eşsiz bir tekniktir. Raman spektroskopisinde, monokromatik bir lazer ışını incelenecek malzeme üzerine odaklı olarak gönderilir. Gelen ışıkla moleküller arasındaki etkileşimler ışınların farklı frekanslarda saçılmalarına neden olur (Vašková, 2011). Frekanstaki bu değişim, “Raman saçılması”

olarak bilinir. Frekanstaki kaymalar, moleküllerin titreşim modlarına (fononlara) bağlıdır. Bu yüzden Raman spektrumları analiz edilerek fazlar hakkında bilgiye ulaşılabilir (Kumar vd., 2020). Raman spektroskopisinde kullanılan lazer kaynakları genellikle 785 nm ve 1064 nm dalgaboyludur (Larkin, 2017).

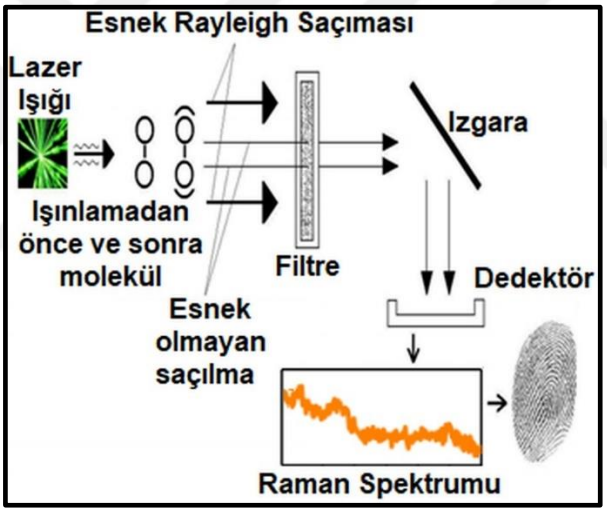
Gelen fotonların moleküler etkileşimi sonucunda saçılmaları, daha çok elastik Rayleigh saçılmaları şeklindedir ve küçük bir kısmı Raman saçılması yoluyla frekansta kayma verir (Long, 1977). Saçılan fotonun enerjisi gelen fotonun enerjisine eşit ise, Rayleigh saçılmaları gerçekleşir. Gelen fotonun enerjisine göre daha düşük enerjili bir foton yayınlandığında ise Stokes Raman saçılması ve gelen fotonun enerjisine göre daha yüksek enerjili bir foton yayınlanırsa, anti-Stokes Raman saçılması meydana gelir (Vašková, 2011). Bu tip saçılmalar ve saçılma mekanizmaları Şekil 3.5(a)'da verilmektedir.



Şekil 3.5. Raman spektroskopisinde (a) farklı ışık saçılmaları, (b) saçılma süreçleri (Vašková, 2011).

Raman kaymaları, molekülün kuantum enerji seviyeleri arasındaki farklara bağlı olarak malzemedeki fazların belirlenmesine imkan sağlar (Ferrar ve Nakamoto, 1994). Bu kaymalar moleküler yapılar için karakteristiktir ve kullanılan lazerin uyarma dalgaboyuna bağlı değildir (Smith ve Dent, 2005). Spektrumdaki bantların konumları ve dağılımları,

molekül içerisindeki kimyasal bağlara dair bilgi sunar. Ancak Raman etkisi oldukça zayıf bir saçılma olduğundan, dönüşüm verimliliği düşüktür. Bu durum, spektral çözünürlüğü ve sinyal şiddetini artırmaya yönelik yüzey geliştirilmiş, rezonans, iletim tipi, zaman çözünürlüklü ve uç destekli Raman cihazlarının geliştirilmesine neden olmuştur (Krishna vd., 2016; Vašková, 2011). Tipik bir Raman cihazının çalışma mekanizması Şekil 3.6'da verilmektedir. Numune lazer ışını ile uyarılır, oluşan Rayleigh saçılımı filtreyle giderilir ve saçılan ışık bir ızgara aracılığıyla dedektöre yönlendirilerek Raman spektrumu elde edilir. Bu spektrum, moleküler bağlara dair bilgiler içerir ve malzemenin kimyasal tanımlanmasında "parmak izi" görevi görür. Raman saçılmasının şiddeti; lazerin dalgaboyu ve gücü, kutuplanma değişimleri, numunedeki Raman aktif molekül miktarı ve sıcaklık gibi çeşitli faktörlerden etkilenir. Ayrıca, Raman spektrumu numunenin kimyasal yapısına karşı oldukça hassastır (Ferraro vd., 2003).



Şekil 3.6. Raman cihazlarının temel çalışma mekanizması (Vašková, 2011).

Bu çalışmada Şekil 3.7'de fotoğrafı verilen "Renishaw inVia Raman Microscope" cihazı kullanılarak CoSNi filmlerinin Raman spektrumları alınmıştır. Raman ölçümleri için 735 nm dalgaboylu lazer ışınları kullanılmıştır. Bu spektrumlardan CoSNi filmlerinin yapılarında bulunan fazlar belirlenmiş ve XRD sonuçları desteklenmiştir.



Şekil 3.7. Renishaw inVia Raman Microscope marka cihazın fotoğrafı.

3.4.3. Taramalı elektron mikroskobu

Taramalı elektron mikroskobu (SEM), malzemelerin yüzey özelliklerini incelemek için kullanılan ve temeli elektronların kırınımına dayanan bir tekniktir. Yüksek hızlandırma gerilimi ile hızlandırılan elektronlara eşlik eden madde dalgalarının dalgaboylarının atomik ölçeklere taşınması, ~1 nm seviyesinde yüksek çözünürlükle görüntü alınmasına imkan sağlar (Egerton, 2005). SEM görüntüleri incelenen malzemenin yüzey topografisi, morfolojisi (parçacık boyutu ve şekli) ve kimyasal bileşimi (element analizi) hakkında bilgi verir (Stefanaki, 2008). Elektron mikroskopları optik mikroskopların ayırma gücünün düşük olması ve yüksek büyütmelerde görüntü alınamaması gibi yetersizliklerinden dolayı gelişen teknoloji ile birlikte hayatımıza girmiştir. 1890'larda elektronların manyetik alanda saptırılabildiği keşfedildikten sonra, optik mikroskoplarda kullanılan ışık kaynakları yerine yüksek enerjili elektronlarla malzeme yüzeyinin taratılması düşüncesi ortaya atılmıştır. Optik mikroskoplarda kullanılan cam merceklerin yerini ise elektromanyetik mercekler doldurmuştur. Bu gelişmeler vakum ortamında çalışan elektron mikroskoplarının tasarlanmasına temel olmuştur (Zhou ve Wang, 2007).

SEM sistemlerinde elektron kaynağı olarak, termiyonik ya da soğuk alan emisyonu prensibine dayalı elektron tabancaları kullanılır. Termiyonik emisyonlu tabancalarda, V-şeklinde bükülmüş Tungsten tel elektrik akımı ile ısıtılır ve elektronları kopartılır. Bu elektronların tarama ucu olarak kullanılabilmesi için, katot ve anot arasına yüksek gerilim uygulanır ve kolona yüksek hızla girmeleri sağlanır. Soğuk alan emisyonlu tabancalarda ise

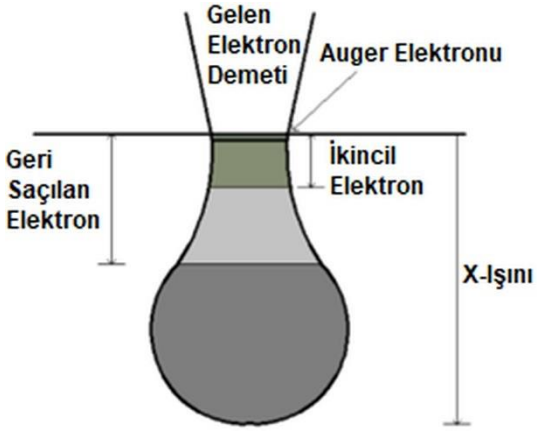
filaman ısıtılmaz ve oldukça sivri Tungsten uçtan tünelleme yolu ile oda sıcaklığında elektronlar üretilir. Soğuk alan emisyonlu tabancaların kullanıldığı elektron mikroskopları "alan emisyon taramalı elektron mikroskobu (FESEM)" olarak bilinir. FESEM görüntüleri SEM mikroskoplarına göre çok daha büyük büyütmeli görüntü alma imkanı sunar. Bununla birlikte FESEM cihazları yüksek maliyetlidir ve yüksek vakum altında görüntülerin alınması gerekir (Kaech, 2002).

SEM görüntüleri, yüksek hızlı elektronların malzeme yüzeyini tararken birincil (gelen) elektron demeti ile malzemenin etkişimi sonucunda oluşan çeşitli sinyallerin toplanması ile elde edilir. Şekil 3.8'de verilen sinyaller aşağıda kısaca açıklanmıştır:

i) Geri Saçılan Elektronlar: Gelen elektronlar, malzeme atomlarının çekirdekleriyle elektrostatik olarak etkileşerek elastik saçılmaya uğrarlar ve enerjilerinde kayıp olmadan geri saçılırlar. Geri saçılan elektronların miktarı, elementlerin atom numarasına bağlıdır. Daha yüksek atom numarasına sahip elementlerden daha fazla geri saçılan elektron çıkar. Bu durum, SEM görüntülerinde yüksek atom numaralı bölgelerin daha parlak görünmesine ve atom numarasına dayalı kontrastın oluşmasına neden olur (Goldstein vd, 2017).

ii) Karakteristik X-ışınları: Elektronların atomlarla elastik etkileşimleri sonucunda oluşurlar. Karakteristik X-ışınlarının oluşumu Kısım 3.4.1'de anlatılmıştır. SEM veya FESEM sistemine entegre edilen X-ışını dedektörü bu sinyalleri topladığında, nitel ve nicel olarak element analizi yapılabilir (Goldstein vd, 2017).

iii) İkincil ve Auger Elektronları: Elektron demeti ile numune atomlarının elektron bulutları arasında inelastik saçılmalar meydana geldiğinde, elektronlar enerji kaybederler. Bu süreçte ikincil elektronlar ve Auger elektronları ortaya çıkabilir. İkincil elektronlar, gelen elektronların numune atomlarının dış yörüngelerindeki elektronlara enerji aktarmasıyla oluşur. SEM görüntüleri, genellikle her noktadan yayılan bu ikincil elektronların toplanmasıyla elde edilir (Jordan vd, 2016). Diğer yandan, Auger elektronları, yüksek enerjili bir elektronun numune atomunun iç kabuğundan bir elektron koparması ve yerine daha dış bir kabuktan bir elektronun geçmesi sonucunda ortaya çıkar. Bu geçişle birlikte serbest kalan enerji, üçüncü bir elektronun atomdan ayrılmasıyla kinetik enerjiye dönüşür. Atomdan ayrılan bu elektrona "Auger elektronu" adı verilir (Goldstein vd, 2017).



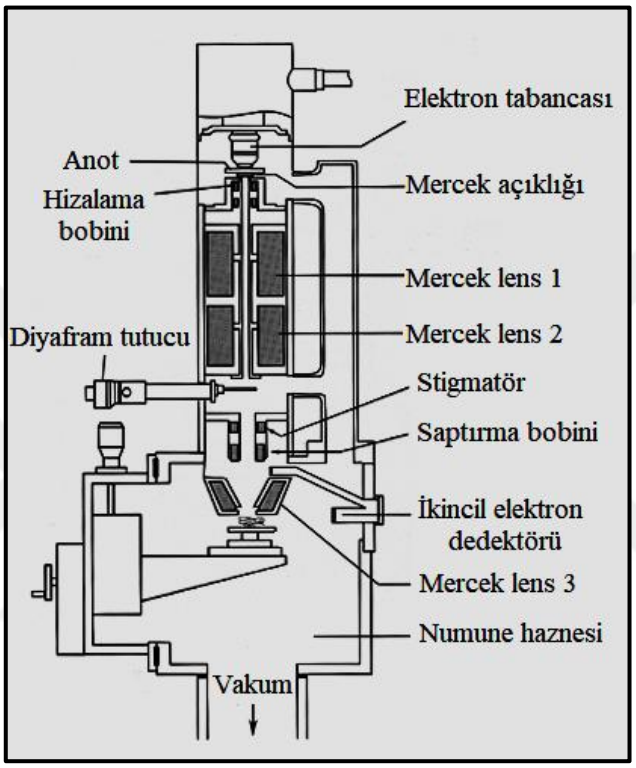
Şekil 3.8. Elektron demeti ile numune etkileşimleri sonucunda oluşan farklı sinyaller (Goldstein vd, 2017).

Tipik bir SEM cihazının yapısı Şekil 3.9'da şematik olarak verilmektedir. Bu tür sistemlerde, elektron üretim kaynağı olarak elektron tabancaları kullanılır ve oluşturulan elektron demeti genellikle 1 ila 30 keV aralığında bir enerjiyle hızlandırılır. Günümüzdeki gelişmiş SEM sistemlerinde; yüksek akım sağlayan, küçük bir nokta boyutuna sahip, enerji ayarlanabilirliği olan ve düşük enerji dağılımına sahip kararlı bir elektron demeti üretimi esastır. Ancak, bu şartlar sağlansa bile, oluşturulan elektron demetinin çapı genellikle yüksek çözünürlüklü görüntü elde etmek için yeterince küçük olmaz. Bu nedenle, elektromanyetik mercekler, demeti daraltmak ve numune yüzeyine daha küçük bir odak noktası halinde ulaştırmak amacıyla kullanılır. Elektron demetinin odaklanması elektrostatik ya da manyetik alanlarla sağlanabilir; fakat manyetik alanla kontrol edilen demetler daha az sapma gösterdiği için SEM sistemlerinde genellikle yalnızca manyetik alan tercih edilir. Manyetik alanın oluşturulmasında elektromıknatıs olarak bilinen tel bobinlerinden yararlanılır. Bu bobinlere uygulanan elektrik akımı sayesinde manyetik kuvvet ve dolayısıyla elektronların yörüngesi kontrol edilir. Ayrıca SEM'in doğru şekilde çalışabilmesi için, tüm bu işlemlerin yüksek vakum altında gerçekleşmesi gerekir (Goldstein vd, 2017).

İkincil elektronlar kullanılarak SEM görüntüsünün oluşturulması süreci ise dört ana adımdan oluşur (Goodhew vd, 2000):

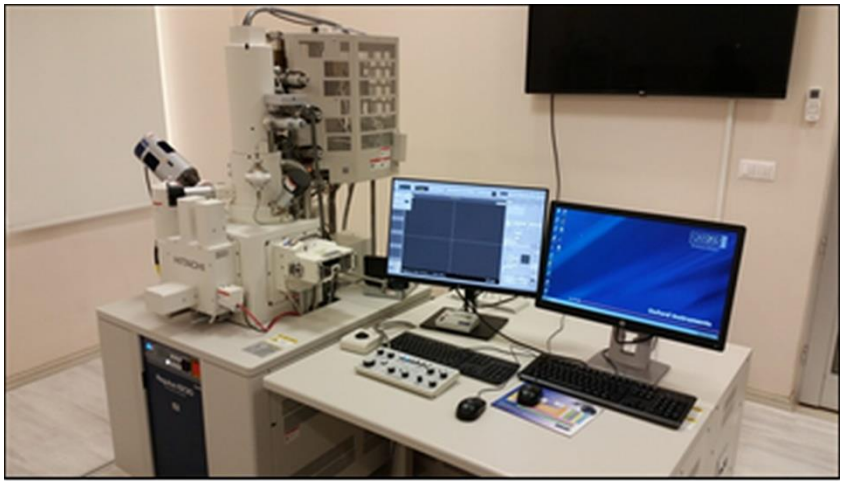
- Elektron tabancası ile oluşturulan elektron demeti hızlandırılır ve yoğunlaştırıcı mercekler ile inceltilerek numune yüzeyine odaklanır.
- Odaklanan bu demet, tarama bobinleri yardımıyla numune yüzeyini tarar.

- Elektron demeti ile numune etkileşimi sonucunda oluşan ikincil elektronlar ilgili dedektör tarafından toplanır.
- Detektörden alınan analog sinyaller dijital sinyallere dönüştürülür ve sinyal güçlendiricilerden geçtirildikten sonra bilgisayar ekranına görüntü aktarılır.



Şekil 3.9. SEM cihazının şematik gösterimi (Jordan vd, 2016).

Bu çalışmada CoSNi filmlerinin FESEM görüntüleri Şekil 3.10'da fotoğrafı verilen "Hitachi Regulus 8230 alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FESEM)" ile farklı büyütme oranlarında alınmıştır. Tüm filmlerin yüzey morfolojileri incelenmiş ve Ni elementi ile CoS-NiS ikili faz sistemlerinin yüzey özellikler üzerindeki etkisi aydınlatılmıştır.



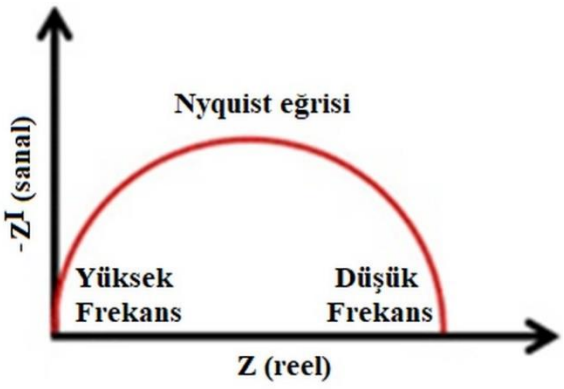
Şekil 3.10. Hitachi Regulus 8230 FESEM mikroskobu.

3.4.4. Elekrokimyasal empedans spekroskopisi

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS), elektrokimyasal sistemlerin yük transfer kinetiklerinin incelenmesinde kullanılır. Bu teknik diğer elektrokimyasal tekniklerden farklı olarak hem hacimsel araştırmalarda hem de mikrosaniyelerden dakikalara kadar uzanan zaman sabitlerine sahip arayüzey olaylarının analizinde üstünlük sağlar. Temeli, ölçülen elektrokimyasal hücreye küçük genlikli bir ac dalga sinyaliyle yapılan pertürbasyona dayanır (Bueno vd., 2023). Pertürbasyon; uygulanan potansiyel, akım veya hidrodinamik elektrotlarda konveksiyon hızı gibi farklı parametrelerle gerçekleştirilebilir. En önemli avantajı, uygulanan pertürbasyonlar yeterince küçük olduğunda, sistemin cevabının yaklaşık olarak lineer olmasıdır (Bard ve Faulkner, 2001). Empedans ölçümleri ile yüksek frekanslarda uygulanan sinyallerle, kapasitif ve indüktif etkilerden kaynaklanan direnç değişiklikleri belirlenir. Elektriksel direnç, bir devre elemanının elektrik akımına karşı gösterdiği dirençtir. Empedans da direnç gibi elektrik akımına karşı bir devrenin karşı koyma özelliğini ifade eder. Ancak ideal dirençte bulunmayan karmaşık özelliklere sahiptir (Huang, 2024). EIS; biyosensörlerde, metal kaplama analizlerinde, biyolojik sistemlerin incelenmesinde, iletken polimerlerin özelliklerinin araştırılmasında, ince organik filmlerin karakterizasyonunda, korozyon çalışmalarında, batarya değerlendirmelerinde ve yarıiletken elektrotlarda yaygın olarak kullanılmaktadır (Magar vd., 2021).

EIS verilerinin doğruluğu, genellikle uygun bir elektriksel devre modeli ile karşılaştırılarak test edilir. Eşdeğer devrelerde en sık kullanılan bileşenler; dirençler, kapasitörler ve indüktörlerdir. Bu teknik, elektrokimyasal sistemlerin analizinde yaygın ve güçlü bir araçtır. Düşük genlikte uygulanan potansiyeller sayesinde modifiye yüzeylerdeki moleküller zarar görmeden karakterize edilebilir. Bu, potansiyel aralığının geniş olduğu döngüsel voltametri (CV) tekniğine kıyasla önemli bir avantajdır. Çünkü CV'de yüzey hasar görebilir. EIS'nin en temel devresi Randles devresi olarak bilinir ve bu devre, elektrolit direnci, çift tabaka kapasitörü ve yük transferi veya polarizasyon dirençlerinden oluşur (Barsoukov ve Macdonald, 2005). EIS; elektron transferi, kütle transferi ve kimyasal reaksiyon mekanizmaları gibi karmaşık süreçlerde dahi etkili sonuçlar verir. Hem katılarda hem de elektrolit ortamındaki fiziksel ve kimyasal olayları analiz etmek için güçlü bir yöntemdir (Katzenmeier vd., 2023).

EIS ölçümlerinde belirli bir frekans aralığında ac voltaj sinyaline karşı akım tepkisi ölçülür. Uygulanan frekanslar için empedans değerleri cihaz yazılımı ile hesaplanır. y-eksen empedansın sanal bileşeni ve x-eksen reel bileşeni olmak üzere empedans spektrumu elde edilir. Tipik bir empedans spektrumu Şekil 3.11'de verilmektedir. Empedansın frekansa göre değişimi Nyquist eğrisi olarak bilinir. Nyquist eğrisinde düşük frekans aralığı, malzeme içinde kütle taşınımı ya da elektrolitteki iyonların difüzyonu hakkında bilgi verir. Orta frekans bölgesinde, elektrot-elektrolit arayüzünde yük transfer reaksiyonları ve elektriksel çift tabaka yüklenmesi gibi süreçler oluşur. Yüksek frekans aralığı ise elektrolit ve elektrot dirençleri gibi hücre dirençleri hakkında bilgi verir. Küçük çaplı Nyquist eğrileri yük transfer direncinin küçük olduğunu ve daha hızlı yük geçişi gerçekleştiğini gösterir. (Schoetz vd., 2022; Yanardağ, 2019).

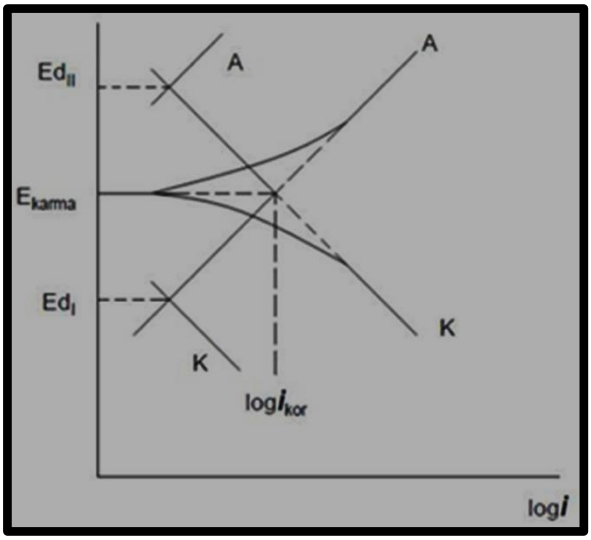


Şekil 3.11. Tipik bir empedans spektrumu ve Nyquist eğrisi.

3.4.5. Tafel tekniği ile korozyon analizi

Korozyon hızı, anodik ve katodik polarizasyon eğrilerinin Tafel bölgeleri kullanılarak, bu bölgelerin korozyon potansiyeline ekstrapolasyonu yoluyla belirlenmektedir. Eğer hem anodik hem de katodik Tafel bölgeleri birlikte elde edilememişse, yalnızca birinin korozyon potansiyeline uzatılması da bu hesabı yapmak için yeterli olabilmektedir (Oğuz, 1990). Korozyon, yalnızca tek bir çözünme reaksiyonuyla sınırlı kalmaz. Elektrot yüzeyinde birden fazla indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonu eşzamanlı olarak gerçekleşir. Özellikle alaşımlarda bu reaksiyonlar oldukça karmaşık bir yapı sergiler. Bu nedenle, elektrokimyasal yöntemlerle korozyonun incelenmesinde, sistemin tümünü temsil eden karma potansiyel kuramı temel alınır (Pyun, 2020).

Tek bir elektrokimyasal tepkimede, yükseltgenme ve indirgenme akımlarının eşit olduğu potansiyele denge potansiyeli (E_d) adı verilir. Birden fazla redoks tepkimesinin aynı anda gerçekleştiği ortamlarda, toplam anodik ve katodik akımların eşit olduğu potansiyel ise korozyon potansiyeli (E_{kor}) olarak tanımlanır. Bu noktada net bir akım söz konusu olmasına rağmen, anodik ve katodik akımlar birbirini dengelediği için bu akım doğrudan ölçülemez. Bu ölçülemeyen akım, korozyon akımı (I_{kor}) olarak adlandırılır. I_{cor} akımının elektrot yüzey alanına oranlanmasıyla elde edilen akım yoğunluğu (J_{kor}), malzemenin korozyon hızını belirleyen temel parametredir. Tipik bir Tafel eğrisi Şekil 3.12'de verilmektedir. Tafel eğrileri, sistemde ya akımın ya da potansiyelin kontrollü bir şekilde değiştirilmesi ve buna karşılık gelen diğer parametrenin ölçülerek grafik haline getirilmesiyle elde edilir. Korozyona maruz kalan malzemelerde, anodik ve katodik Tafel bölgeleri deneysel yöntemlerle belirlenir. Elde edilen veriler grafik üzerinde gösterildiğinde, doğrusal davranış sergileyen Tafel bölgeleri uzatılarak kesişim noktaları saptanır. Bu kesişim noktaları, incelenen sistem için korozyon hızının hesaplanmasında kullanılır (Konuş, 2005).



Şekil 3.12. Tipik bir tafel eğrisi (Erbil, 2013).

Bu tez çalışmasında EIS ve Tafel ölçümlerinin alınmasında Şekil 3.2' de fotoğrafı verilen "Gamry Interface 1010E potentiostat/galvanostat/ZRA" cihazı kullanılmıştır. Tüm elektrokimyasal ölçümlerde çalışma elektrotu, elektrolit, referans elektrotu ve karşıt elektrot olarak sırası ile CoSNi filmler, Na_2SO_4 sulu çözeltisi (pH=7,35), Ag/AgCl ve Pt tel kullanılarak üç elektrotlu elektrokimyasal düzenek kurulmuştur. Korozyon öncesinde malzemelerin yük transfer kinetiklerini incelemek için, 10 mV sinüsoidal genlik ile açık devre potansiyelinde 100 kHz ile 10 mHz frekans aralığında ac voltaj uygulanarak Nyquist eğrileri elde edilmiştir. CoSNi filmlerinin korozyon testleri için Tafel ölçümleri ve korozyon sonrası EIS ölçümleri alınmıştır. Tafel ölçümleri için CoSNi filmleri Na_2SO_4 (pH=7,35) sulu çözeltisine karanlık ortamda daldırılmıştır. 1 gün sonra çıkartılan filmler için açık devre potansiyelinde 1 mV/s tarama hızında ve -0,25 V ile 0,25 V potansiyel aralığında Tafel ölçümleri alınmıştır. Ayrıca korozyon öncesi alınan EIS ölçümleri ile aynı şartlarda (10mV genlikte, 100 kHz ile 10 mHz frekans aralığında) korozyon sonrası EIS ölçümleri alınmıştır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Giriş

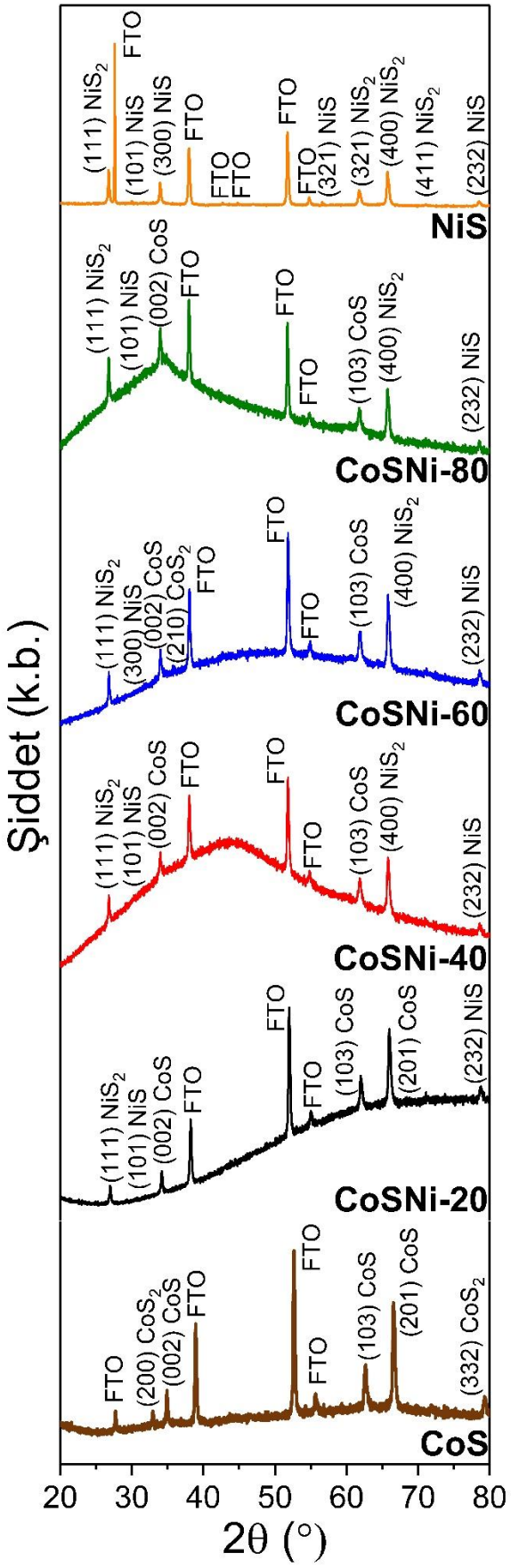
CoS nanoyapılı filmlerin kristal yapıları, fazları, kristalit boyutları, yüzey morfolojileri, yük transfer kinetikleri ve korozif ortamda kararlılıkları DSSC'lerde karşıt elektrot olarak kullanım potansiyellerini belirleyen en önemli faktörlerdir. Bu bölümde elektrokimyasal biriktirme tekniği ile farklı oranlarda Ni eklenmiş CoS filmlerinin yapısal, yüzey, elektrokimyasal ve korozyon özellikleri incelenmiştir. Ayrıca, belirtilen özellikler üzerine Ni elementinin etkisi ortaya çıkarılmış ve 2-boyutlu CoSNi nanoyapılı malzemelerin Pt karşıt elektrotlara alternatif olarak kullanım potansiyelleri araştırılmıştır.

4.2. Ni İçeren CoS Filmlerinin Analizi

4.2.1. Ni içeren CoS filmlerinin yapısal özellikleri

CoSNi filmlerinin XRD desenleri Şekil 4.1'de verilmektedir. Filmlerin büyütülmesinde alttaş olarak kullanılan FTO iletken camlar monoklinik kirstal sistemine (PDF Kart No:01-089-1727) sahiptir. XRD desenlerinde yaklaşık $2\theta=27,733°$, $2\theta=38,899°$, $2\theta=42,709°$, $2\theta=44,789°$, $2\theta=52,654°$ ve $2\theta=55,683°$'lik kırınım açılarında FTO pikleri gözlenmiştir. CoSNi filmlerinin XRD desenlerinde farklı kırınım açılarında farklı şiddetlerle ortaya çıkan pikler, tüm filmlerin polikristal yapıda oluştuklarını göstermektedir. CoS filminin XRD deseninden, şiddetleri yüksek ve yarı pik genişlikleri dar olan piklerden dolayı kristalizasyonun iyi olduğu ve yapıda kobalt elementinin farklı sülfür fazlarının oluştuğu tespit edilmiştir. (002), (103) ve (201) pikleri hegzagonal-CoS fazına (JCPDS: 01-077-7558-CoS) ve düşük şiddetli (200) ile (332) pikleri ise kübik-CoS_2 fazına (JCPDS: 01-071-4835-CoS_2) aittir. Ancak, CoS piklerinin şiddet olarak daha büyük olması, bu fazın daha baskın olduğunu ve (201) düzlemi boyunca tercihli büyüme gerçekleştiğini göstermektedir. CoSNi-20 filminin XRD deseninde, CoS fazına ait (002), (103) ve (201) piklerinin şiddetlerindeki azalma ve CoS_2 fazına ait piklerin gözlenmemesi dikkat çekmektedir. Ayrıca, Ni'in yapıya girmesine bağlı olarak nikel elementinin farklı sülfür fazları da oluşmuştur. $2\theta=26,983°$'deki pik NiS_2 (JCPDS: 03-065-3325-NiS_2) fazına ve $2\theta=30,528°$ ile $2\theta=78,686°$'deki pikler ise NiS (JCPDS: 01-074-7239-NiS) fazına aittir. NiS ve NiS_2

fazları, CoS fazına ait piklerin şiddetlerinin azalmasına ve kristalleşme seviyesinde bozulmaya neden olmuştur. Bununla birlikte diğer piklere göre (201)-CoS pikinin şiddetinin hala yüksek olması, (201) düzlemi boyunca tercihli büyümenin devam ettiğini göstermektedir. CoSNi-40 filminin XRD deseni incelendiğinde, yapıda CoS, NiS ve NiS_2 fazlarının oluştuğu, ancak CoS ve CoSNi-20 filmlerinde tercihli büyüme yönü olan (201)-CoS pikinin gözlenmediği belirlenmiştir. $2\theta=65,740°$'de gözlenen (400)-NiS_2 piki diğer piklere göre daha şiddetlidir. Bu durum %40 oranında Ni elementinin eklenmesi ile NiS_2 fazının baskın hale geldiğini işaret etmektedir. Ayrıca, XRD deseninde yayvanlaşan bir zemin üzerinde piklerin gözlenmesi, artan Ni oranına bağlı olarak CoSNi-40 filminin kristalleşme seviyesinin daha fazla bozulduğunu göstermektedir. CoSNi-60 filminin XRD deseninden ise, yayvanlığın azaldığı ve CoS, NiS_2, NiS ve NiS_2 fazlarına ait tüm piklerin şiddetlerinin arttığı belirlenmiştir. Ayrıca diğer piklere göre daha şiddetli olan (400)-NiS_2 piki, (400) düzlemi boyunca tercihli büyümenin meydana geldiğini işaret etmektedir. %60 Ni oranında da yapıda Co ve Ni elementlerinin farklı sülfür fazları oluşmasına rağmen, özellikle NiS_2 fazının baskınlığından dolayı CoSNi-40 filmininkine göre kristalizasyonun iyileştiği söylenebilir. CoSNi-80 filminin XRD deseninde ise, artan Ni oranına bağlı olarak pik şiddetlerinin genel olarak azaldığı ve (111)-NiS_2 pikinin şiddeti artarken (400)-NiS_2 pikinin şiddetinin azaldığı tespit edilmiştir. Buradan %80 oranında Ni eklenmesi ile (111) ve (400) düzlemleri boyunca baskın büyümelerin gerçekleştiği ve CoS fazlarının etkilerini yitirmeye başladığı söylenebilir. Ancak, zemin şiddetinin artmasından dolayı yayvanlığın tekrar artması, CoSNi-80 filminin kristalizasyonunun CoSNi-60 filmininkine göre bozulduğunu işaret etmektedir. NiS filminin XRD desenine göre, yapıda NiS ve NiS_2 fazları oluşmuştur. Özellikle (111)-NiS_2 ve (400)-NiS_2 piklerinin şiddetleri NiS fazına ait piklere göre daha büyüktür. Bu durum, NiS_2 fazının daha baskın olduğunu işaret etmektedir. XRD desenlerinin analizinden, CoS filmleri içerisine farklı hacimsel oranlarda Ni elementi tek bir üretim aşamasında eklenerek, aynı filmin içinde Co ve Ni elementlerine ait farklı sülfür fazlarının oluşturulabileceği saptanmıştır. Böylece bu tez çalışmasında iki aşamalı süreçle ve yüksek maliyetle üretilen CoS/NiS veya CoS_2/NiS veya CoS/NiS_2 veya CoS_2/NiS_2 kompozitleri/heteroyapıları ile rekabet edebilecek düşük maliyetli ikili fazlı sistemlerin büyütülebileceği gösterilmiştir. Ayrıca uç malzemeler olan CoS ve NiS filmleri de karışık fazlar içerecek şekilde düşük maliyetle üretilmiştir. DSSC'lerde karşıt elektrot olarak kullanılabilecek CoS, NiS ve CoSNi filmlerinin yapısında var olan farklı fazların aygıt performansı üzerinde farklı etkiler yaratabileceğini düşünmekteyiz.



Şekil 4.1. CoSNi filmlerinin XRD desenleri.

CoSNi filmleri için XRD desenlerinde gözlenen her pike ait XRD verileri, fazlar ve kristal sistemleri Çizelge 4.1-4.6'da verilmektedir. Çizelgelerde *2θ* kırınım açısı, *d* düzlemler arası mesafe ve *(hkl)* kristal düzlemlerini temsil eden Miller indisleridir. XRD desenlerinde gözlenen piklerin *2θ* değerlerinde standart kart verilerine göre meydana gelen kaymalar, yapılarında makrogerilme kusurlarının oluştuğunu göstermektedir. Ayrıca, CoS_2 kristalitlerin kübik, CoS kristalitlerin hegzagonal, NiS_2 kristalitlerin kübik ve NiS kristalitlerin ise hegzagonal kristal sistemine sahip oldukları belirlenmiştir.

Çizelge 4.1. CoS filminin XRD verileri.

	Ölçülen		**JCPDS:** 01-077-7558-CoS **JCPDS:** 01-071-4835-CoS_2		**(hkl)-Faz-Sistem**
CoS	**2θ (°)**	**d (Å)**	**2θ (°)**	**d_0 (Å)**	
	32,956	2,71787	31,704	2.82000	(200)-CoS_2-Kübik
	34,885	2,57189	34,495	2,59800	(002)-CoS-Hegzagonal
	62,540	1,48521	62,210	1,49107	(103)-CoS-Hegzagonal
	66,425	1,40630	66,212	1,41031	(201)-CoS-Hegzagonal
	79,210	1,20932	79,674	1,20245	(332)-CoS_2-Kübik

Çizelge 4.2. CoSNi-20 filminin XRD verileri.

	Ölçülen		**JCPDS:** 01-077-7558-CoS **JCPDS:** 01-074-7239-NiS **JCPDS:** 03-065-3325-NiS_2		**(hkl)-Faz-Sistem**
CoSNi-20	**2θ (°)**	**d (Å)**	**2θ (°)**	**d_0 (Å)**	
	26,983	3,30452	27,181	3.27819	(111)-NiS_2-Kübik
	34,191	2,62254	34,495	2,59800	(002)-CoS-Hegzagonal
	61,952	1.49791	62,210	1,49107	(103)-CoS-Hegzagonal
	66,114	1,41333	66,212	1,41031	(201)-CoS-Hegzagonal
	78,686	1,21606	78,673	1.21522	(232)-NiS-Hegzagonal

Çizelge 4.3. CoSNi-40 filminin XRD verileri.

	Ölçülen		**JCPDS:** 01-077-7558-CoS **JCPDS:** 01-074-7239-NiS **JCPDS:** 03-065-3325-NiS_2		**(hkl)-Faz-Sistem**
CoSNi-40	**2θ (°)**	**d (Å)**	**2θ (°)**	**d_0 (Å)**	
	26,797	3,32696	27,181	3.27819	(111)-NiS_2-Kübik
	33,963	2,63963	34,495	2,59800	(002)-CoS-Hegzagonal
	61,770	1,50187	62,210	1,49107	(103)-CoS-Hegzagonal
	65,760	1,42009	65,729	1,41950	(400)-NiS_2-Kübik
	78,560	1,2177	78,673	1.21522	(232)-NiS-Hegzagonal

Çizelge 4.4. CoSNi-60 filminin XRD verileri.

	Ölçülen		**JCPDS:** 01-077-7558-CoS **JCPDS:** 01-071-4835-CoS_2 **JCPDS:** 01-074-7239-NiS **JCPDS:** 03-065-3325-NiS_2		**(hkl)-Faz-Sistem**
CoSNi-60	**2θ (°)**	**d (Å)**	**2θ (°)**	**d_0 (Å)**	
	26,790	3,3278	27,181	3.27819	(111)-NiS_2-Kübik
	34,000	2.63685	34,495	2,59800	(002)-CoS-Hegzagonal
	35,714	2,5120	35,564	2,52228	(210)-CoS_2-Kübik
	61,743	1,50123	62,210	1,49107	(103)-CoS-Hegzagonal
	65,949	1.41530	65,729	1,41950	(400)-NiS_2-Kübik
	78,532	1.21706	78,673	1.21522	(232)-NiS-Hegzagonal

Çizelge 4.5. CoSNi-80 filminin XRD verileri.

	Ölçülen		**JCPDS:** 01-077-7558-CoS **JCPDS:** 01-074-7239-NiS **JCPDS:** 03-065-3325-NiS_2		**(hkl)-Faz-Sistem**
CoSNi-80	**2θ (°)**	**d (Å)**	**2θ (°)**	**d_0 (Å)**	
	26,792	3,32764	27,181	3.27819	(111)-NiS_2-Kübik
	33,962	2,63969	34,495	2,59800	(002)-CoS-Hegzagonal
	61,722	1,50292	62,210	1,49107	(103)-CoS-Hegzagonal
	65,895	1,41985	65,729	1,41950	(400)-NiS_2-Kübik
	78,5381	1,21697	78,673	1.21522	(232)-NiS-Hegzagonal

Çizelge 4.6. NiS filminin XRD verileri.

	Ölçülen		**JCPDS:** 01-074-7239-NiS **JCPDS:** 03-065-3325-NiS_2		**(hkl)-Faz-Sistem**
NiS	**2θ (°)**	**d (Å)**	**2θ (°)**	**d_0 (Å)**	
	26,777	3,32947	27,181	3.27819	(111)-NiS_2-Kübik
	30,025	2,97376	30,307	2,94674	(101)-NiS-Hegzagonal
	33,926	2,64025	32,238	2,77451	(300)-NiS-Hegzagonal
	56,604	1,62470	56,289	1,63305	(321)-NiS-Hegzagonal
	61,898	1,50156	61,009	1,51751	(321)-NiS_2-Kübik
	65,883	1,42008	65,729	1,41950	(400)-NiS_2-Kübik
	71,031	1,32599	70,279	1,33832	(411)-NiS_2-Kübik
	78,435	1,21831	78,673	1.21522	(232)-NiS-Hegzagonal

CoSNi filmlerinin yapısında oluşan kristal kusurları hakkında bilgi edinmek amacı ile XRD desenlerinde gözlenen kırınım pikleri için hesaplanan kristalit boyutu (*D*) ve makrogerilme (<*e*>) değerleri Çizelge 4.7' de verilmektedir. XRD desenlerinde gözlenen farklı yarı pik genişliklerine sahip pikler, tüm filmlerin polikristal yapıda oluşmalarından dolayı farklı boyutlarda kristalitlerin (tanelerin) yapıda var olduğunu işaret etmektedir. Çizelge 4.7' de verilen *D* değerlerine göre, CoS filmi için boyutları ~6-50 nm arasında değişen CoS ve CoS_2 kristalitlerin oluştuğu ve en iyi kristalizasyon seviyesine sahip olmasından dolayı kristalit boyutlarının diğer CoSNi filmlerine göre yüksek olduğu belirlenmiştir. Bununla birlikte CoSNi filmlerinde yapıya giren Ni elementinin kristalizasyonda bozulmalara ve yapıda deformasyonlara yol açmasından dolayı, yarı pik genişliklerinde artış gözlenmiş ve kristalit boyutları küçülmüştür. Boyut olarak daha küçük kristalitler tane sınırlarının artmasına neden olacağından, yapıya giren Ni elementinin yüzey kusurlarını arttırdığı söylenebilir. Ayrıca kristallerde düzlemlerin dizilimlerindeki bozulmalar neticesinde çizgisel kusur olarak makrogerilme kusurları (<*e*>) da oluşabilir. Bu kusurlar etkilerini XRD desenlerinde gözlenen piklerin 2θ pozisyonlarında kaymalar şeklinde gösterir. Çizelge 4.1-4.6' da verilen XRD verileri incelendiğinde, tüm piklerin 2θ kırınım açılarının standart kartlara göre kaydığı ve yapıda makrogerilme kusurlarının var olduğu saptanmıştır. Çizelge 4.7' de görüldüğü gibi, CoSNi filmleri için Co ve Ni elementlerinin farklı sülfür fazları, <*e*> değerleri üzerinde farklı etkiler yaratmıştır. CoS filminde CoS fazı için <*e*> değerleri negatiftir ve bu durum (002), (103) ve (201) düzlemlerindeki sıkışmalardan dolayı deformasyonların meydana geldiğini göstermektedir. Ancak CoS filminde CoS_2 fazı (200) düzlemlerinde sıkışmaya ve (332) düzlemlerinde ise gerilmeye yol açmıştır. Çizelge 4.7' de dikkat çeken diğer bir durum, Ni elementinin etkisi ile oluşan yeni fazlardan dolayı makrogerilme değerlerinin işaretlerinde meydana gelen değişimlerdir. CoSNi-20, CoSNi-40, CoSNi-60 ve CoSNi-80 filmlerinde yapıda var olan NiS ve NiS_2 fazlarından dolayı deformasyonların artması, CoS fazı için makrogerilme değerlerinin pozitife dönmesine ve belirtilen düzlemlerde gerilmelere neden olmuştur. Ayrıca NiS ve NiS_2 fazları da (111) ve (232) düzlemlerinin gerilmesine yol açmıştır. İlave olarak CoSNi-40 ve CoSNi-80 filmlerinde NiS_2 fazının (400) düzlemlerinde gerilme ve CoSNi-60 filminde ise sıkışma etkisi yarattığı belirlenmiştir. NiS filminde ise NiS ve NiS_2 fazları bazı düzlemleri sıkıştırırken, bazı düzlemlerin gerilmesine neden olmuştur.

Çizelge 4.7. CoSNi filmlerinin kristalit boyutu (*D*) ve makrogerilme (<*e*>) değerleri.

Malzeme	**Miller İndisi**	**D (nm)**	**<e> × 10^{-2}**
CoS	(200) CoS_2	12,9	-3,62
	(002) CoS	14,2	-1,01
	(103) CoS	19,1	-0,39
	(201) CoS	50,2	-0,28
	(332) CoS_2	6,3	0,57
CoSNi-20	(111) NiS_2	13,0	0,80
	(002) CoS	13,7	0,94
	(103) CoS	15,7	0,45
	(201) CoS	37,3	0,21
	(232) NiS	9,8	0,06
CoSNi-40	(111) NiS_2	14,6	1,48
	(002) CoS	12,5	1,60
	(103) CoS	13,3	0,72
	(400) NiS_2	26,9	0,04
	(232) NiS	10,8	0,20
CoSNi-60	(111) NiS_2	16,9	1,51
	(002) CoS	12,2	1,49
	(103) CoS	13,1	0,68
	(400) NiS_2	41,4	-0,29
	(232) NiS	11,2	0,15
CoSNi-80	(111) NiS_2	18,1	1,50
	(002) CoS	11,4	1,60
	(103) CoS	12,9	0,79
	(400) NiS_2	26,3	0,02
	(232) NiS	9,2	0,14
NiS	(111) NiS_2	14,6	1,56
	(101) NiS	4,5	0,91
	(300) NiS	10,1	-4,83
	(321) NiS	5,4	-0,51
	(321) NiS_2	8,8	-1,05
	(400) NiS_2	15,7	0,04
	(411) NiS_2	5,0	-0,92
	(232) NiS	8,2	0,25

CoSNi filmlerinin yapısında var olan Co ve Ni elementlerinin farklı sülfür fazlarının birim hücre geometrisi üzerindeki etkilerini incelemek amacı ile CoS, CoS_2, NiS ve NiS_2 kristalitleri için örgü sabitleri ve birim hücre hacimleri hesaplanmış ve değerler Çizelge 4.8-4.11'de verilmiştir. Çizelge 4.8 incelendiğinde, CoSNi-20 filmi hariç diğer CoSNi filmlerinde CoS fazının birim hücre kenar uzunluklarında (örgü sabitlerinde) ve hacim değerlerinde küçülme etkisi yarattığı belirlenmiştir. Çizelge 4.9' a göre, CoS filminde CoS_2 fazı birim hücre hacminin küçülmesine neden olmuştur. Ancak CoSNi-60 filminde birim hücre hacminin büyüdüğü ve standart değere yaklaşıldığı saptanmıştır. Çizelge 4.10 incelendiğinde, NiS fazının NiS filmleri hariç diğer CoSNi filmlerinin birim hücre hacimlerinin büyümesi yönünde bir etki yarattığı tespit edilmiştir. Çizelge 4.11' e göre ise, NiS_2 fazının CoSNi-20 ve CoSNi-60 filmlerinde birim hücrelerde sırası ile büyüme ve küçülme etkisi yarattığı ve diğer filmlerin birim hücre hacimlerinin standart kartta verilen değerlere oldukça yakın olduğu belirlenmiştir. Yapılan değerlendirmeler ışığında, CoSNi filmlerinin yapısında var olan Co ve Ni elementlerinin farklı sülfür fazlarının birim hücre geometrisi üzerinde etkin rol oynadığı sonucuna varılmıştır.

Çizelge 4.8. CoSNi filmlerinin CoS fazı için birim hücre parametreleri ve hacim değerleri.

CoS Fazı	**Örgü Sabitleri**			**Örgü Sabitleri (JCPDS)**			**Birim hücre hacmi V (Å)^3**	
	a (Å)	**b (Å)**	**c (Å)**	**a (Å)**	**b (Å)**	**c (Å)**		
CoS	3,3763	3,3763	5,1438				50,78	
CoSNi-20	3,3893	3,3893	5,2450				52,17	
CoSNi-40	3,3275	3,3275	5,2793	3,3840	3,3840	5,1960	50,62	51,53
CoSNi-60	3,3317	3,3317	5,2737				50,70	
CoSNi-80	3,3359	3,3359	5,2794				50,88	
NiS	-	-	-	-	-	-	-	-

Çizelge 4.9. CoSNi filmlerinin CoS_2 fazı için birim hücre parametreleri ve hacim değerleri.

CoS_2 Fazı	**Örgü Sabitleri**	**Örgü Sabitleri (JCPDS)**	**Birim hücre hacmi V (Å)³**	
	a=b=c (Å)	**a=b=c (Å)**	**V**	**V_{JCPDS}**
CoS	5,4357	5,6400	160,61	179,41
CoSNi-20	-		-	
CoSNi-40	-		-	
CoSNi-60	5,6170		177,22	
CoSNi-80	-		-	
NiS	-	-	-	-

Çizelge 4.10. CoSNi filmlerinin NiS fazı için birim hücre parametreleri ve hacim değerleri.

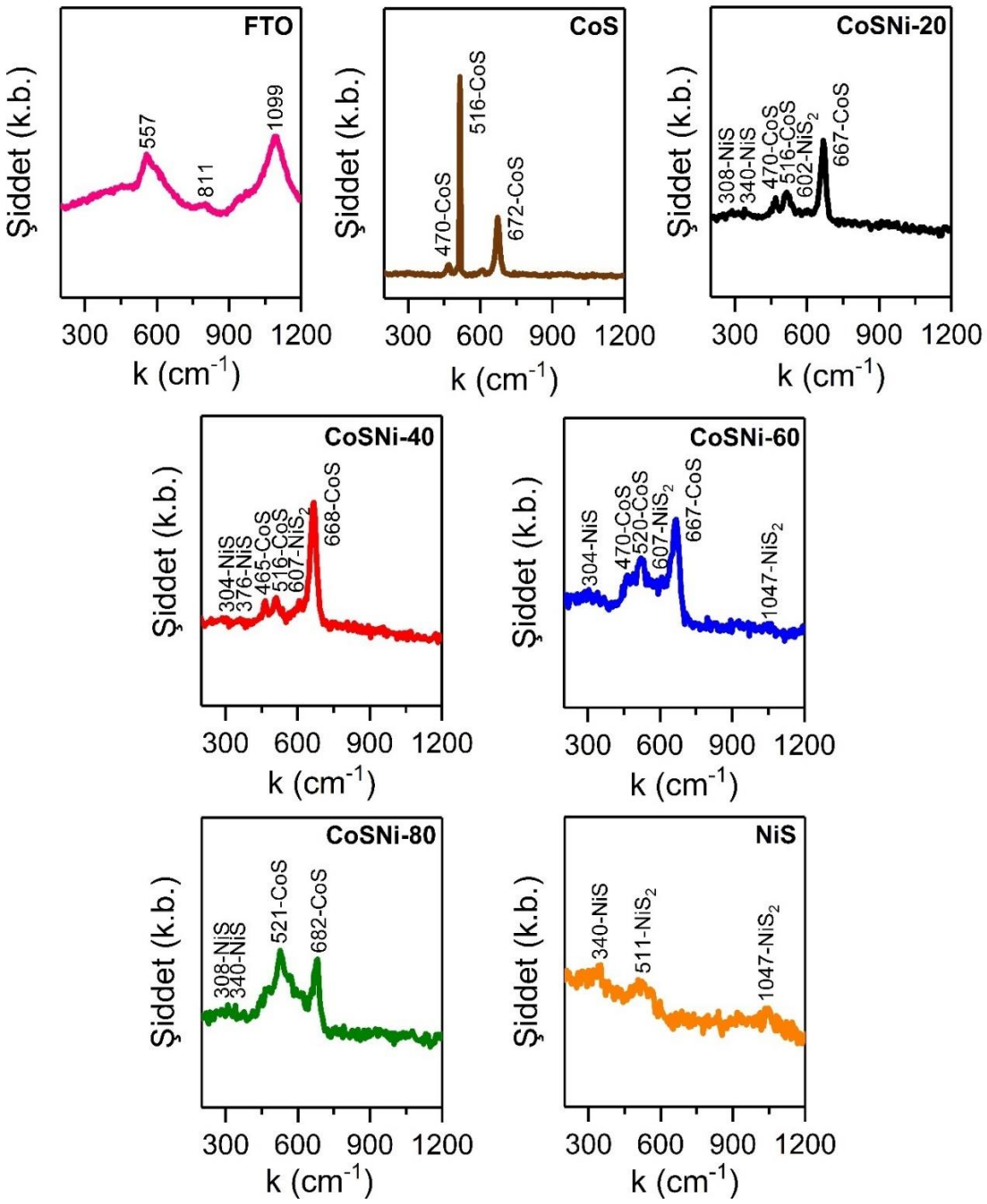
NiS Fazı	**Örgü Sabitleri**			**Örgü Sabitleri (PDF)**			**Birim hücre hacmi V (Å)³**	
	a (Å)	**b (Å)**	**c (Å)**	**a (Å)**	**b (Å)**	**c (Å)**	**V**	**V_{JCPDS}**
CoS	-	-	-	-	-	-	-	
CoSNi-20	9,7836	9,7836	3,1175	9,6112	9,6112	3,1508	258,42	252,06
CoSNi-40	9,6705	9,6705	3,1485				255,0	
CoSNi-60	9,6205	9,6205	3,1568				253,03	
CoSNi-80	9,6903	9,6903	3,1410				255,43	
NiS	9,1461	9,1461	3,1466				227,81	

Çizelge 4.11. CoSNi filmlerinin NiS_2 fazı için birim hücre parametreleri ve hacim değerleri.

NiS_2 Fazı	**Örgü Sabitleri**	**Örgü Sabitleri (JCPDS)**	**Birim hücre hacmi V (Å)^3**	
	a=b=c (Å)	**a=b=c (Å)**	**V**	**V_{JCPDS}**
CoS	-	-	-	-
CoSNi-20	5,7236	5,6780	187,50	183,06
CoSNi-40	5,6804		183,29	
CoSNi-60	5,6612		181,44	
CoSNi-80	5,6794		183,19	
NiS	5,6803		183,28	

CoSNi filmlerinin XRD sonuçlarını desteklemek ve yapılarında var olan Co ve Ni elementlerinin farklı sülfür fazlarını belirlemek için Raman spektroskopi ölçümleri alınmıştır. CoSNi filmlerinin Raman spektrumları Şekil 4.2' de, spektrumlarda gözlenen pikler için Raman kayması (k) değerleri ve fazlar Çizelge 4.12'de ve CoS, CoS_2, NiS ve NiS_2 fazları için literatürde verilen karakteristik k değerleri de Çizelge 4.13'te verilmektedir. Çizelge 4.13' e göre, CoS filminin Raman spektrumunda ~470, 516 ve 672 cm^{-1}'de gözlenen piklerin, CoS fazına ait olduğu belirlenmiştir. Ancak, CoS filminin XRD desenine göre yapıda var olduğu belirlenen CoS_2 fazına ait pikler gözlenmemiştir. Bununla birlikte, literatürde CoS ve CoS_2 fazlarının bir arada bulunduğu durumlarda Raman piklerinde kaymalar gözlenmiştir (Ma vd., 2019, Kinner 2016). Bu bilgiler ışığında CoS filmi için CoS fazının baskın olduğu, ancak CoS ve CoS_2 fazlarının bir arada oluşmasından dolayı pik pozisyonlarında kaymalar meydana geldiği saptanmıştır. Ayrıca XRD desenlerine göre CoS_2 fazı baskın olmadığı için ve gelen fotonların çoğu elastik Rayleigh saçılmalarına maruz kalacakları için Raman spektrumunda CoS_2 fazı ayrı bir pik olarak cihaz tarafından tespit edilememiş olabilir. Şekil 4.2 ve Çizelge 4.12 incelendiğinde, CoSNi-20 filminin yapısında da CoS fazının var olduğu ve özelikle CoS filminde 672 cm^{-1}'de gözlenen CoS fazının karakteristik pikinin 657 cm^{-1}'de konumlandığı belirlenmiştir. Bu kayma yapıda CoS_2 fazının oluştuğunun da dolaylı bir göstergesidir. Ayrıca CoSNi-20 filminin Raman spektrumunda ~308 cm^{-1} ve ~340 cm^{-1}'de gözlenen piklerin NiS fazına ve ~602 cm^{-1}' deki

pikin ise NiS_2 fazına ait olduğu tespit edilmiştir. NiS ve NiS_2 Raman piklerinin şiddet olarak düşük olması da yapıda baskın olarak CoS fazının oluştuğunu işaret etmektedir. CoSNi-40 ve CoSNi-60 filmlerinin Raman spektrumları incelendiğinde, yapılarında CoS, NiS ve NiS_2 fazlarının bulunduğu ve CoSNi-20 filminde olduğu gibi, baskın fazın CoS olduğu saptanmıştır. CoSNi-80 filminin Raman spektrumuna göre, CoS ve NiS fazlarına ait piklerin şiddetlerinde önemli ölçüde azalma meydana geldiği, ancak CoS fazının hala baskın olduğu söylenebilir. NiS filminde ise düşük şiddetli piklerin NiS ve NiS_2 fazlarına ait olduğu belirlenmiştir. Sonuç olarak, XRD analizlerinden Ni içeren CoS filmlerinin yapısında Co ve Ni elementlerinin farklı sülfür fazlarının oluştuğu ve Raman analizleri ile de CoS fazının baskın olduğu söylenebilir.



Şekil 4.2. CoSNi filmlerinin Raman spektrumları.

Çizelge 4.12. Raman spektrumlarda gözlenen fazlar için Raman kayması (*k*) değerleri.

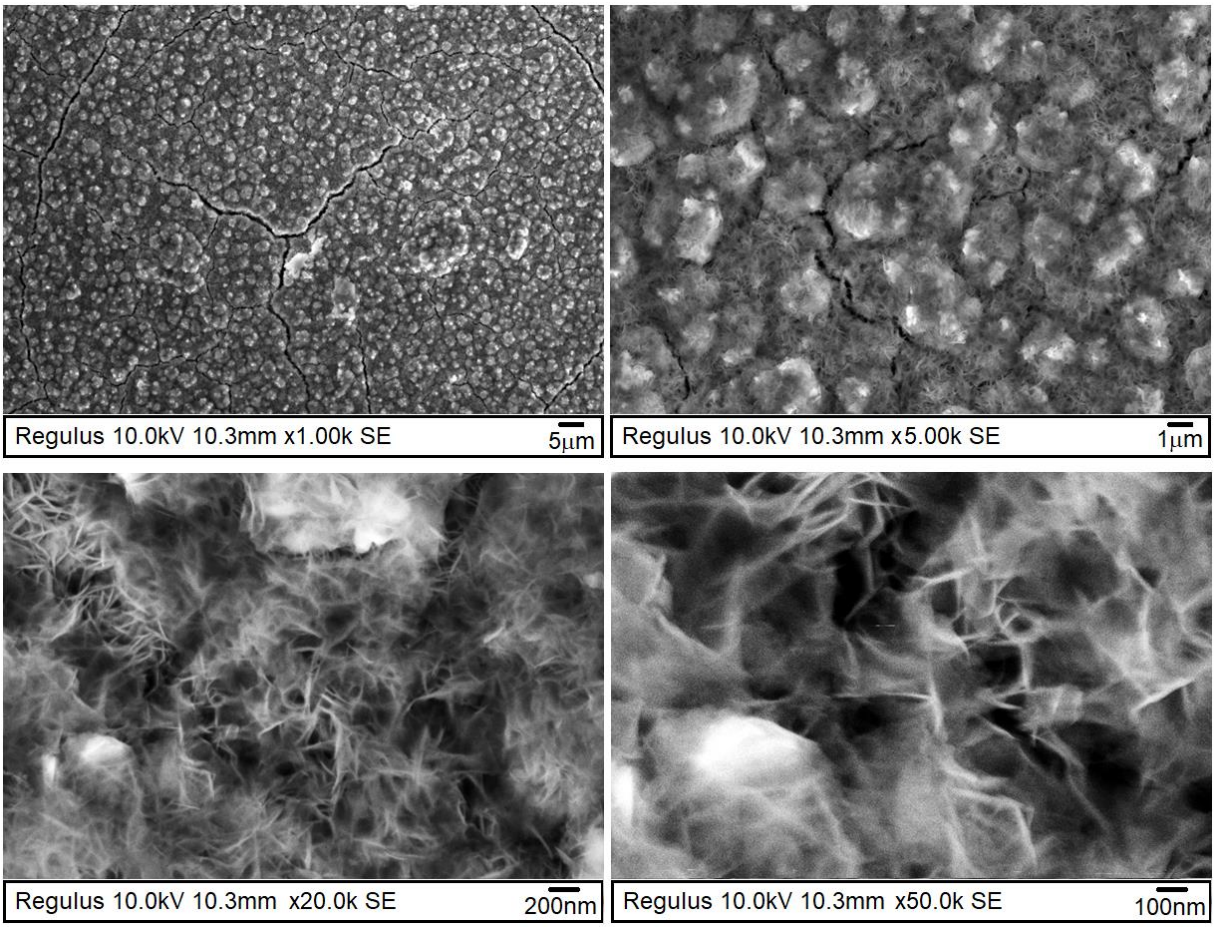
Malzeme	**k (cm^{-1})**	**Faz**
CoS	470 516 672	CoS
CoSNi-20	308 340 470 516 602 667	NiS NiS CoS CoS NiS_2 CoS
CoSNi-40	304 376 465 516 607 668	NiS NiS CoS CoS NiS_2 CoS
CoSNi-60	304 470 520 607 667 1047	NiS CoS CoS NiS_2 CoS NiS_2
CoSNi-80	308 340 521 682	NiS NiS CoS CoS
NiS	340 511 1047	NiS NiS_2 NiS_2

Çizelge 4.13. CoS, CoS_2, NiS ve NiS_2 fazları için literatürde verilen karakteristik *k* değerleri.

Malzeme	k (cm^{-1})	Kaynak
CoS	473, 475, 517, 676, 683	Ma vd., 2019 Peng vd., 2016
CoS_2	288, 292, 323, 388, 393, 484	Ma vd., 2019 Peng vd., 2016 Ahn vd., 2016
NiS	222, 238, 240, 246, 283, 286, 299, 301, 345, 350, 369, 371	Salavati-Niasari vd., 2010 Bishop vd., 1998 Guillaume vd., 2008
NiS_2	268, 270, 278, 281, 485, 480, 487, 513, 596, 600, 1051	Suzuki vd., 1977 Ferreira vd., 2019 Gomaa vd., 2022 Desai vd., 2023

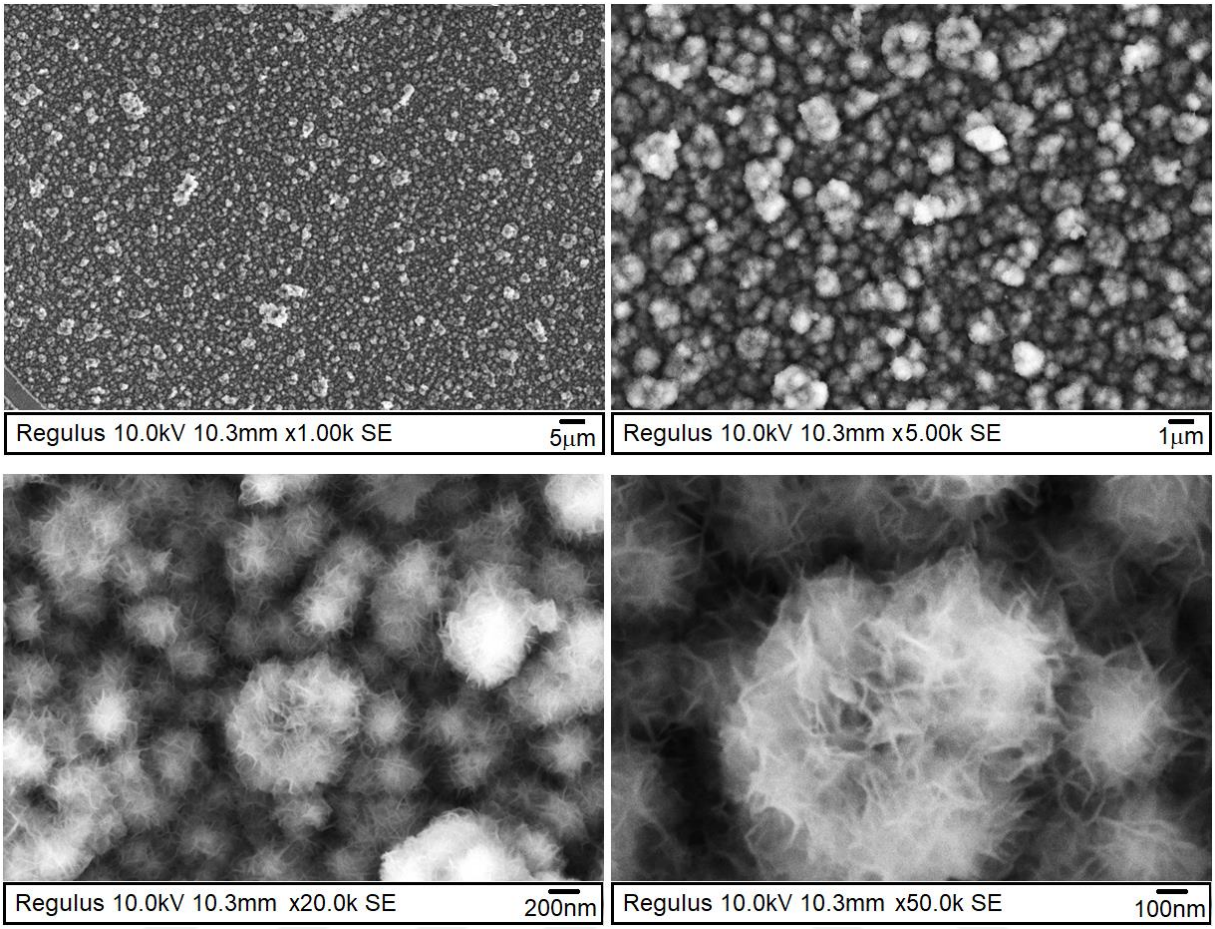
4.2.2. Ni içeren CoS filmlerinin yüzey özellikleri

CoSNi filmlerinin yüzey özellikleri farklı büyütmelerde (1kx, 5kx, 20kx ve 50kx) alınan FESEM görüntüleri ile incelenmiştir. CoS filminin FESEM görüntüleri Şekil 4.3'te verilmektedir. 1kx ve 5kx büyütmeli FESEM görüntüleri incelendiğinde, sıkı ve yüzeye homojen olarak dağılmış mikroboyutlu tanelerin (~1-3 μm) oluştuğu ve yüzey dokusunda yer yer çatlakların meydana geldiği belirlenmiştir. Mikroboyutlu taneler üzerinden alınan 20kx ve 50kx büyütmeli FESEM görüntüleri, mikrotanelerin 2-boyutlu nanoyapraklardan oluştuğunu ve nanoyaprakların tam olarak küme şeklinde yığılarak beyaz birleşim yerleri oluşturmadığını göstermiştir. Bununla birlikte 20kx ve 50kx büyütmeli FESEM görüntüleri birlikte değerlendirildiğinde, nanoyaprakların boyut olarak küçük ve ince oldukları ve nanoyaprakların kısmen birleşmeleri sonucunda oluşan mikroboyutlu kümelerin gözenekli sünger-tipi bir yüzey yapılanmasına neden olduğu söylenebilir.



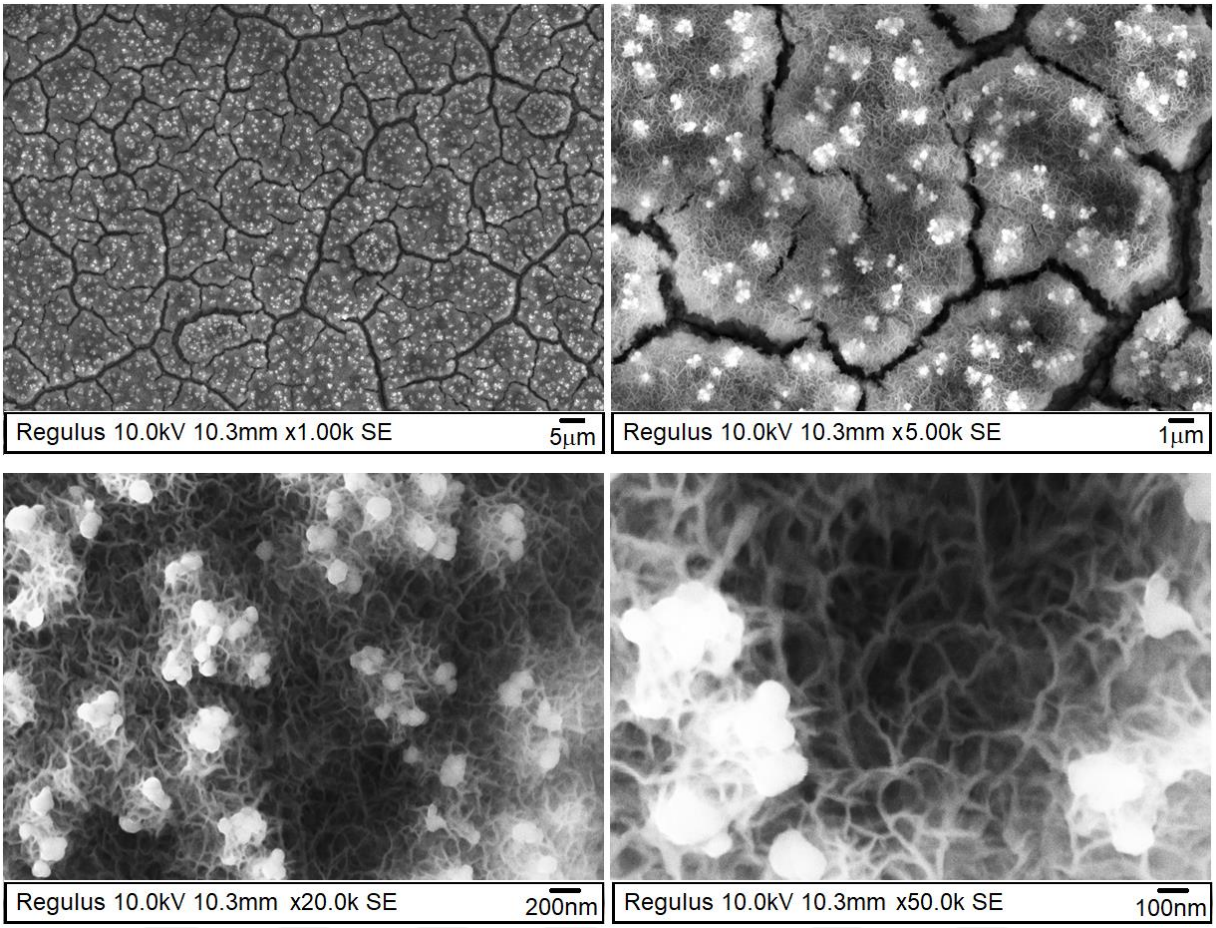
Şekil 4.3. CoS filminin FESEM görüntüleri.

CoSNi-20 filminin FESEM görüntüleri Şekil 4.4'te verilmektedir. 1kx büyütmeli FESEM görüntüsünden, yapıya giren Ni elementinin; CoS filmininkine göre daha sıkı ve yüzeye daha düzgün dağılmış mikroboyutlu tanelerin oluşmasına neden olduğu, bu yapıların boyutlarını küçülttüğü ve yüzeyde çatlak oluşumunu engellediği tespit edilmiştir. Ayrıca, yığılma şeklinde oluşan yapılar beyaz birleşim yerleri olarak etkilerini göstermiştir. 5kx büyütmeli FESEM görüntüsü incelendiğinde, mikroboyutlu tanelerin boyutlarının genel olarak küçüldüğü (< 1μm) ve yüzeye homojen olarak dağıldıkları belirlenmiştir. 20kx ve 50kx büyütmeli FESEM görüntülerinden, oldukça küçük ve ince nanoyaprakların birleşmeleri sonucunda küme şeklinde beyaz birleşim yerlerinin oluştuğu ve boyutları ~200 nm ile ~600 nm arasında değişen sünger-tipi nanoyapraklı kümelerin hakim olduğu belirlenmiştir.



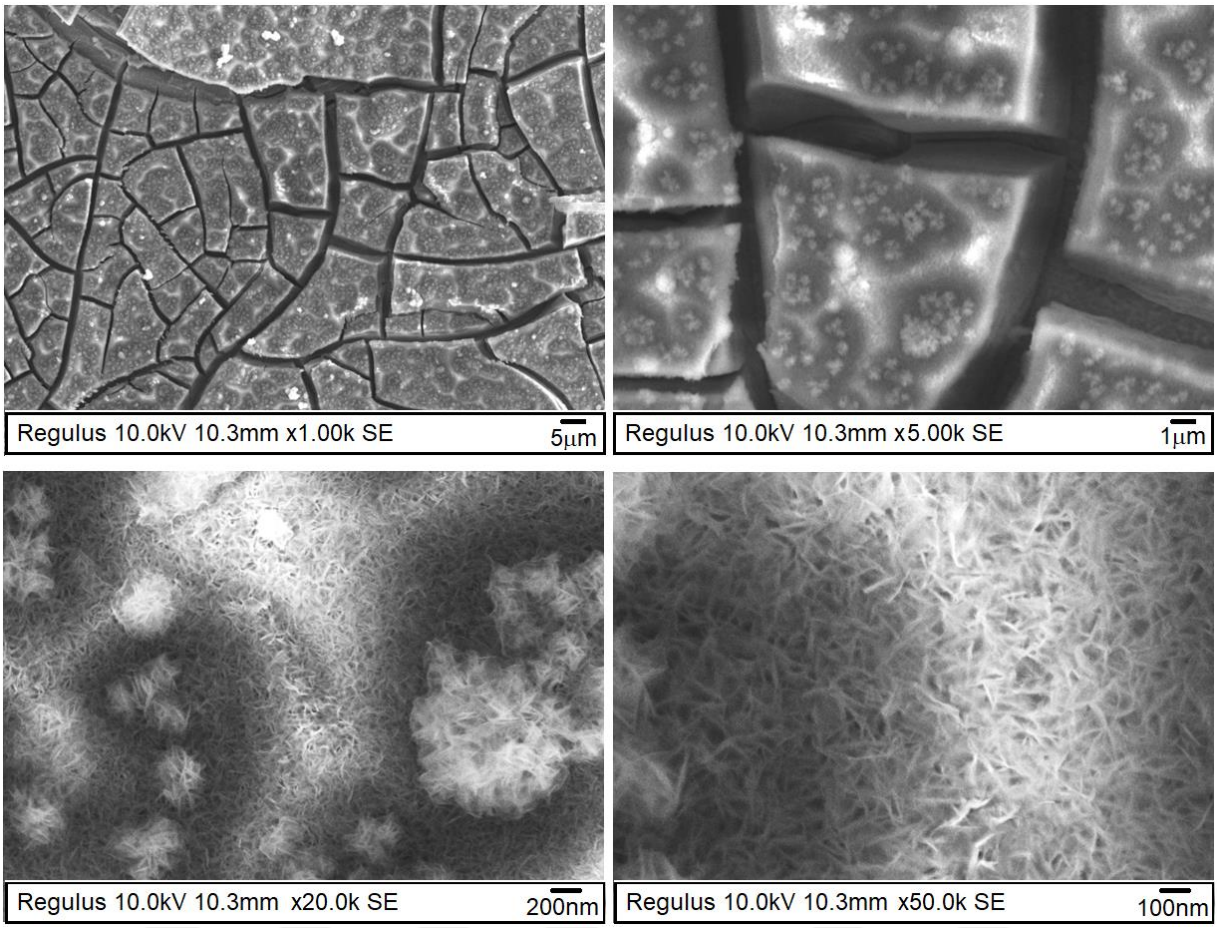
Şekil 4.4. CoSNi-20 filminin FESEM görüntüleri.

CoSNi-40 filminin FESEM görüntüleri Şekil 4.5'te verilmektedir. FESEM görüntülerinden %40 oranında Ni eklenmesi ile yüzey morfolojisinde önemli değişikliklerin meydana geldiği dikkat çekmektedir. 1kx büyütmeli FESEM görüntüsü incelendiğinde, sınırları birbirinden ayırt edilebilen mikroyapıda taneli (>10 μm) bir yapılanmanın hakim olduğu belirlenmiştir. 5kx büyütmeli FESEM görüntüsünde her bir tanenin içerisinde nanoyaprakların oluştuğu ve bu nanoyaprakların birleşmeleri ile de yer yer beyaz kümelenmelerin meydana geldiği görülmektedir. Tanelerin içinden alınan 20kx FESEM görüntüsü incelendiğinde, tanelerin içindeki bu oluşumlar açıkça görülmektedir. 50kx büyütmeli FESEM görüntüsünden ise nanoyaprakların gözenek boyutları ~75nm ve ~200 nm arasında değişen köpük-tipi bir yüzey dokusunun oluşumuna neden olduğu belirlenmiştir.



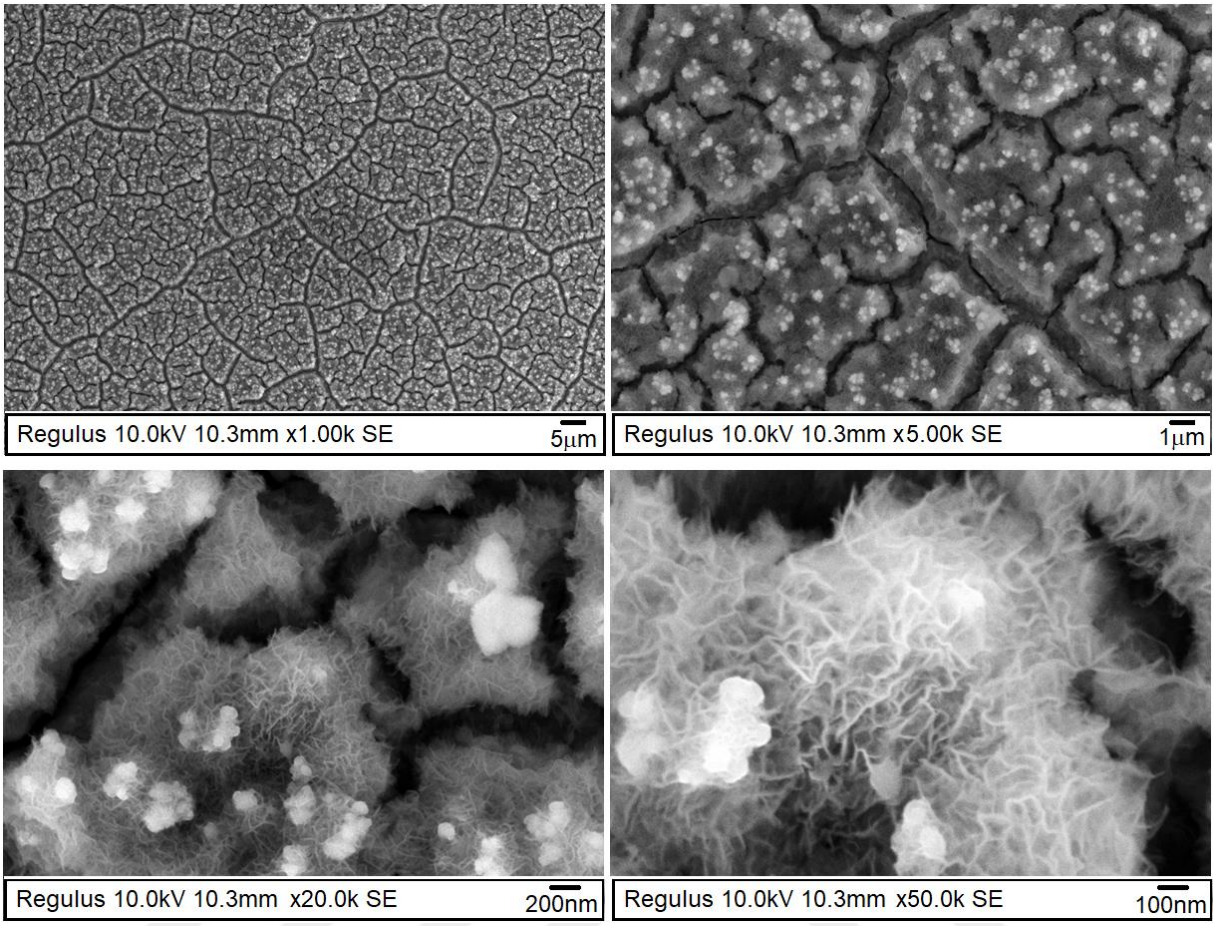
Şekil 4.5. CoSNi-40 filminin FESEM görüntüleri.

CoSNi-60 filminin FESEM görüntüleri Şekil 4.6'da verilmektedir. FESEM görüntülerinde görüldüğü gibi, yapıya giren Ni elementinin artması farklı yüzey morfolojisine sahip CoSNi filminin büyümesine neden olmuştur. 1kx büyütmeli FESEM görüntüsü incelendiğinde, CoSNi-40 filminde olduğu gibi, yüzeyde birbirinden ayırt edilebilir farklı boyutlarda tanelerin oluştuğu, ancak bu tanelerin 3-boyutlu geometrik şekillere sahip oldukları belirlenmiştir. 5kx büyütmeli FESEM görüntüsünde bu durum açıkça görülmektedir ve mikrotaneler daha küçük boyutlu nanoyapılardan oluşmaktadır. 20kx ve 50kx büyütmeli FESEM görüntülerine göre, bu nanoyapılar 2-boyutlu nanoyapraklar şeklinde olup, tanelerin içinde nanoyaprakların yer yer yığılmalarından kaynaklı beyaz birleşim bölgeleri de oluşmuştur. 50kx büyütmeli FESEM görüntüsünden ise nanoyaprakların duvar-tipi benzeri dizilimleri sonucunda gözenek boyutları <20nm olan köpük-tipi yüzey yapılanması baskın hale gelmiştir.



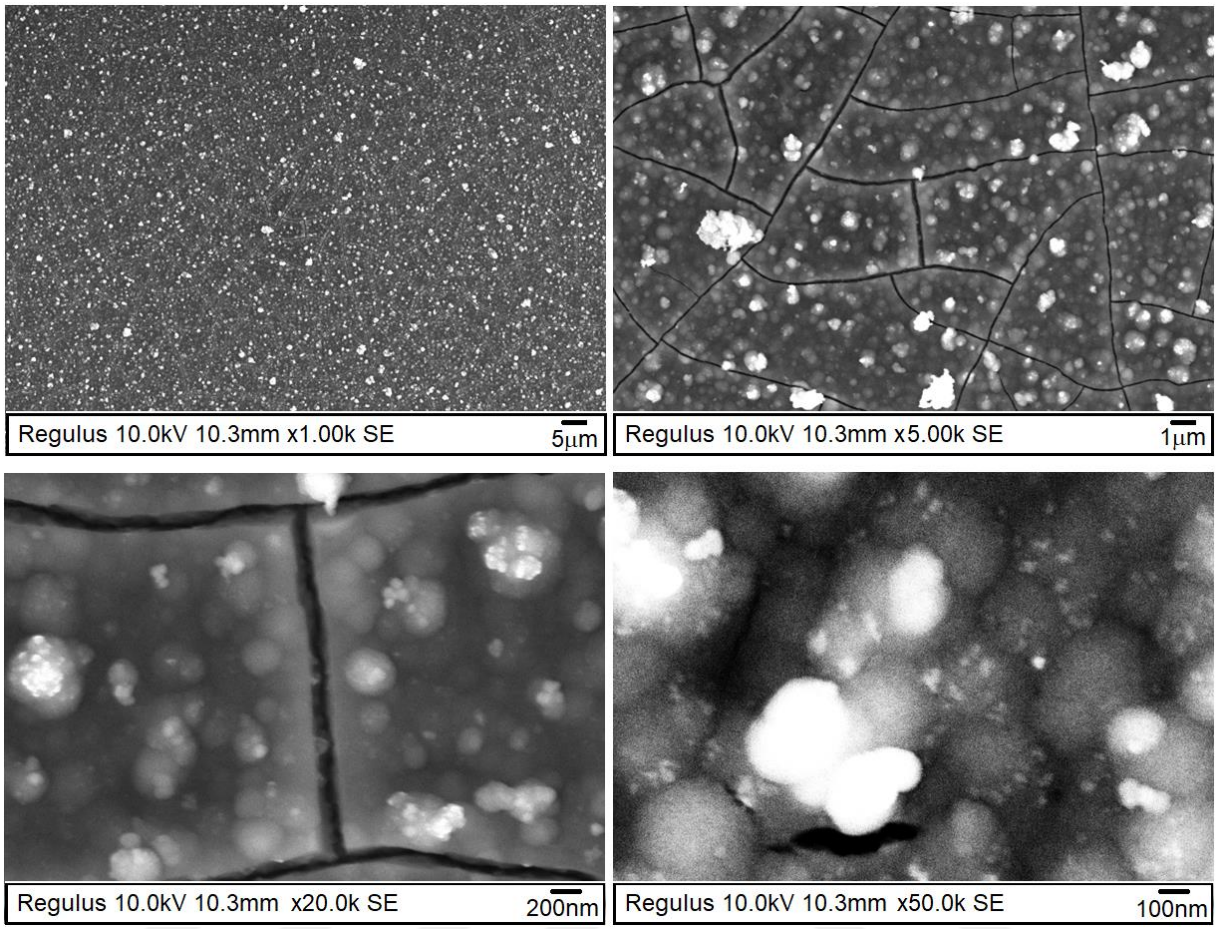
Şekil 4.6. CoSNi-60 filminin FESEM görüntüleri.

CoSNi-80 filminin FESEM görüntüleri Şekil 4.7'de verilmektedir. 1kx büyütmeli FESEM görüntüsüne göre, yüzey homojenliğinin iyileştiği, genişlikleri >15 μm olan mikrotanelerden oluşan bir yüzey dokusunun oluştuğu, ancak bu tanelerin içinde de daha küçük boyutlarda (>2μm) mikrotanelerin bulunduğu söylenebilir. 5kx büyütmeli FESEM görüntüsü incelendiğinde ise küçük mikrotanelerin de nanoyapılardan oluştuğu ve beyaz bölgeler şeklinde etkisini gösteren yığılmaların da meydana geldiği belirlenmiştir. 20kx ve 50kx büyütmeli FESEM görüntülerinde bu yüzey morfolojisi daha net görülmektedir. Oldukça ince ve küçük nanoyaprakların birleşerek kümeler şeklinde yüzeye yayıldıkları, yer yer beyaz bölgeler şeklinde yığılmaların gerçekleştiği ve nanoyaprakların duvar-tipi benzeri dizilimler sergilediği söylenebilir.



Şekil 4.7. CoSNi-80 filminin FESEM görüntüleri.

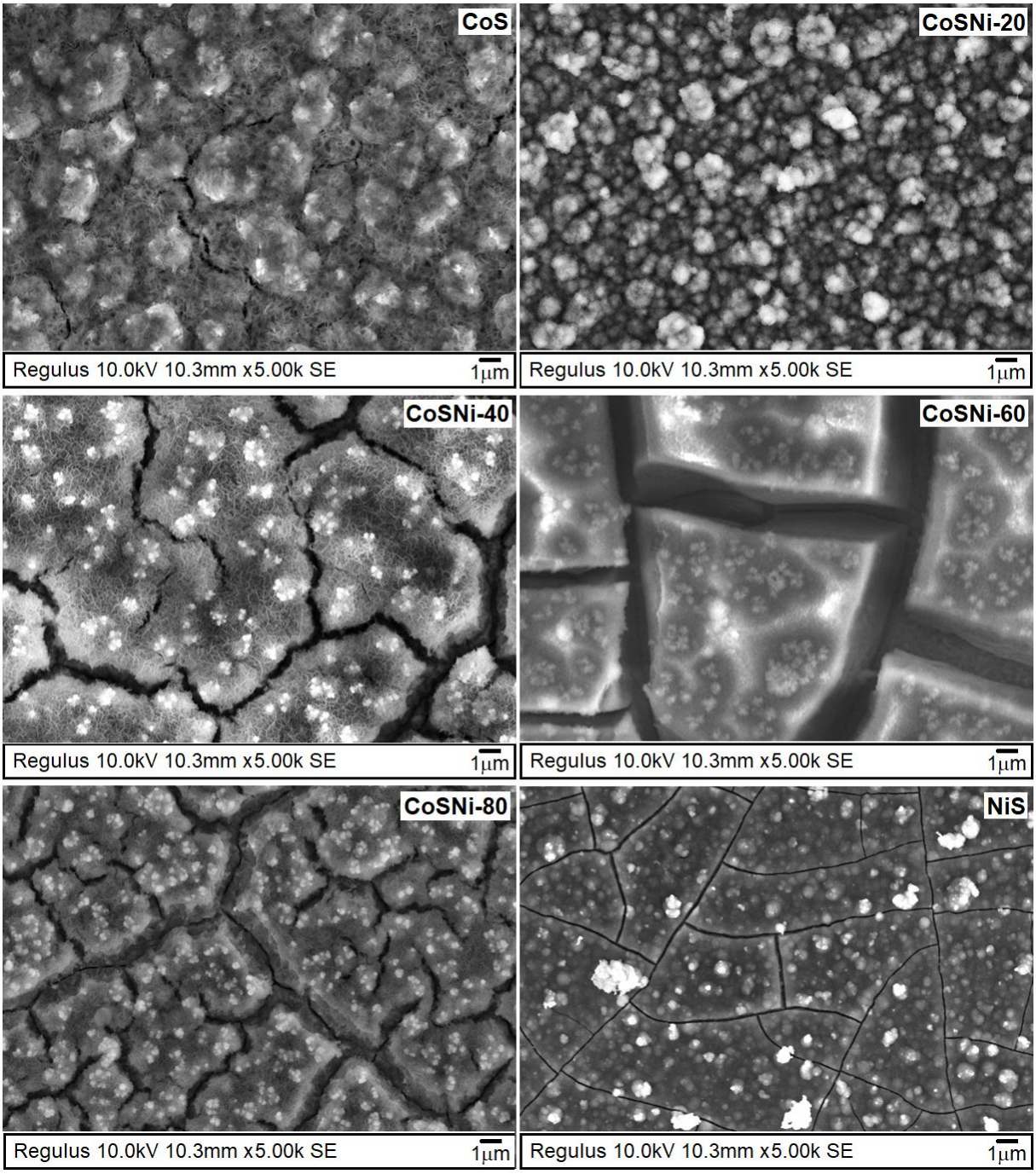
NiS filminin FESEM görüntüleri Şekil 4.8'de verilmektedir. NiS filminin yüzey morfolojisinin diğer filmlere göre farklı olduğu görülmektedir. 1kx büyütmeli FESEM görüntüsü incelendiğinde, yüzeyin oldukça düzgün olduğu, sıkı ve yüzeye homojen olarak dağılmış nanoyapıların oluştuğu ve yüzeyde yer yer beyaz birleşim bölgelerinin var olduğu belirlenmiştir. 5kx ve 20kx büyütmeli FESEM görüntülerinden, mikroyapılar şeklinde oluşan tanelerin içerisinde boyutları <100 nm olan küremsi nanoyapıların oluştuğu ve bu yapıların birleşmeleri ile de daha büyük (>200 nm) küme şeklinde oluşumların meydana geldiği söylenebilir. Bu yapılar 50kx büyütmeli FESEM görüntüsünde daha net görülmekle birlikte, küremsi yapıların 2-boyutlu nanoyaprakların birleşmeleri ile oluştukları söylenebilir.



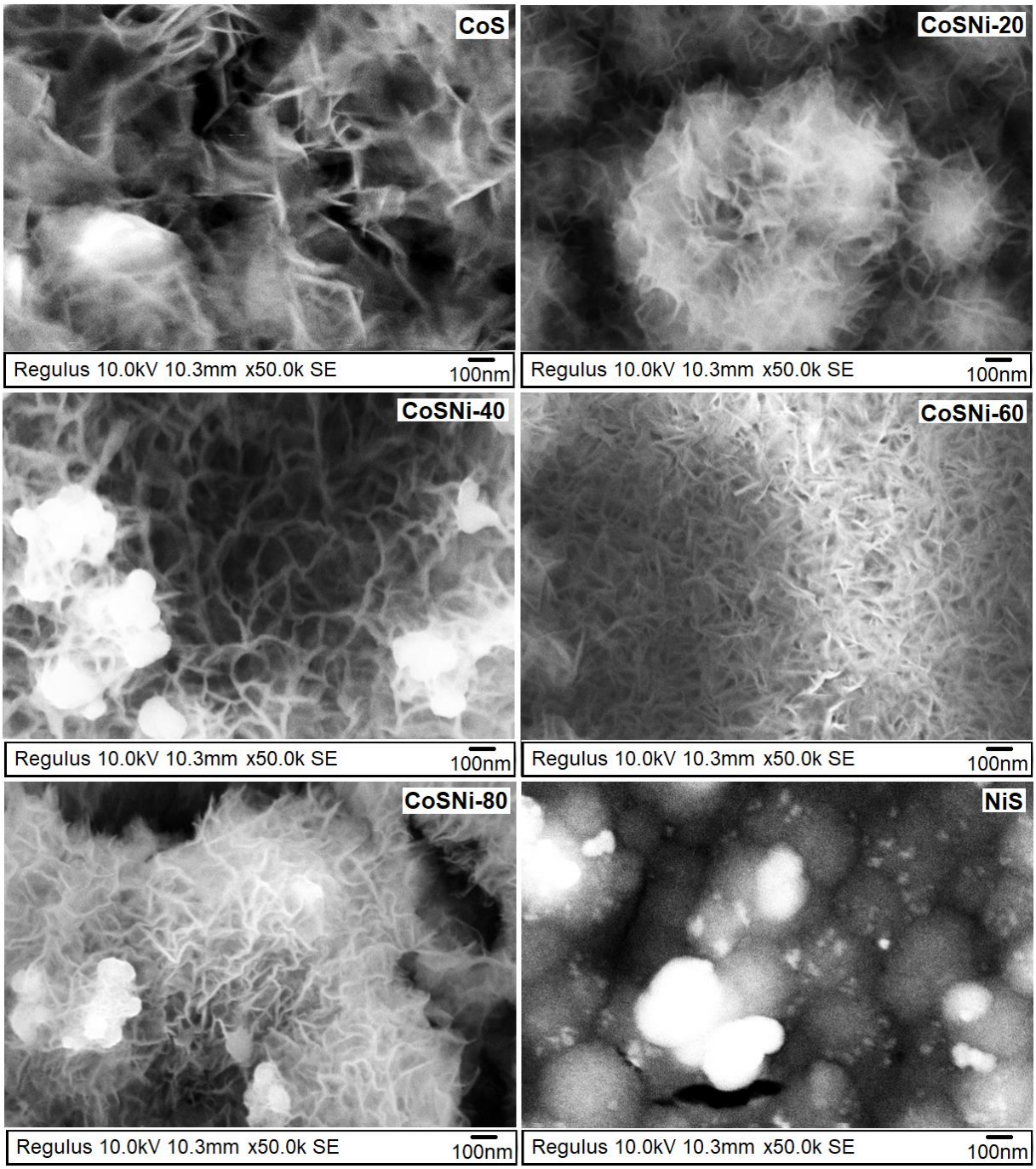
Şekil 4.8. NiS filminin FESEM görüntüleri.

CoS filmlerinin yüzey morfolojileri üzerine farklı oranlarda eklenen Ni elementinin etkisini daha iyi görebilmek için, FESEM görüntüleri toplu halde incelenmiştir. CoSNi filmlerinin 5kx ve 50kx büyütmeli FESEM görüntüleri Şekil 4.9 ve Şekil 4.10'da verilmektedir. Şekil 4.9 incelendiğinde, CoS filminin yüzeyinde homojen olarak dağılmış mikroboyutlu tanelerin (~1-3 μm) oluştuğu ve yapıya %20 oranında eklenen Ni elementinin etkisi ile CoSNi-20 filminde hem mikroboyutlu tanelerin boyutlarının küçüldüğü (< 1μm) hem de CoS filminin yüzeyinde oluşan çatlakların önüne geçildiği tespit edilmiştir. CoSNi-40, CoSNi-60 ve CoSNi-80 filmleri için yüzeylerinde sınırları birbirinden ayırt edilebilen mikroyapıda tanelerin oluştuğu dikkat çekmektedir. CoSNi-40 filmi için mikrotanelerin nanoyapraklardan oluştuğu ve bu tanelerin içinde nanoyaprakların birleşmeleri ile de beyaz birleşim bölgelerinin meydana geldiği söylenebilir. CoSNi-60 filminin yüzeyinde farklı boyutlarda oluşan mikrotaneler 3-boyutlu geometrik şekillere sahiptir ve mikrotaneler daha küçük boyutlu nanoyapılar içermektedir. CoSNi-80 filminin yüzeyinde ise genişlikleri

>15μm olan mikrotanelerin daha küçük boyutlardaki (>2μm) mikrotanelerden oluştuğu ve bu yapıların içinde de nanoyapıların bulunduğu belirlenmiştir. NiS filminin yüzeyinin ise diğer filmlere göre daha düzgün olduğu, birbirinden ayırt edilebilir mikro tanelerin var olduğu ve yüzeyde yer yer beyaz birleşim bölgelerinin oluştuğu tespit edilmiştir. Şekil 4.10' da verilen 50kx büyütmeli FESEM görüntüleri incelendiğinde ise, NiS filmi hariç diğer filmlerin 2-boyutlu nanoyapraklardan oluşan farklı yüzey dokularına sahip oldukları belirlenmiştir. %20 oranında Ni eklenmesi ile CoS filmininkine göre küçülen ve incelen nanoyapraklar birleşmiş ve CoSNi-20 filminin yüzeyinde sünger-tipi nanoyapraklı bir yüzey dokusunun oluşmasına neden olmuştur. CoSNi-40 filminde ise Ni elementindeki artış gözenek boyutları ~75nm ve ~200 nm arasında değişen köpük-tipi bir yüzey dokusu sağlamış ve nanoyaprakların birleşmeleri ile de beyaz bölgelerin oluşmasına yol açmıştır. CoSNi-60 filminde nanoyaprakların duvar-tipi benzeri dizilimleri sonucunda gözenek boyutları <20nm olan köpük-tipi yüzey yapılanması baskın hale gelirken, CoSNi-80 filminin yüzeyi de benzer olmakla birlikte nanoyaprakların birleşerek kümeler şeklinde yüzeye yayıldıkları belirlenmiştir. NiS filminin ise diğerlerinden oldukça farklı bir yüzey morfolosine sahip olduğu dikkat çekmektedir. NiS filminin yüzeyinde 2-boyutlu nanoyaprakların birleşmeleri ile farklı boyutlarda küremsi yapıların oluştuğu ve sünger-tipi yüzey dokusunun hakim olduğu belirlenmiştir. Sonuç olarak, 2-boyutlu nanoyaprakların etkisi ile oluşan gözenekli sünger-tipi veya köpük-tipi yapıların ve duvar-tipi hizalanan nanoyaprakların, karşıt elektrot-elektrolit ara yüzünde etkin bir etkileşime imkan sağlayan etkin bir aktif yüzey alanı sağlayabileceğini ve yük transfer kinetiklerini iyileştirebileceğini düşünmekteyiz.



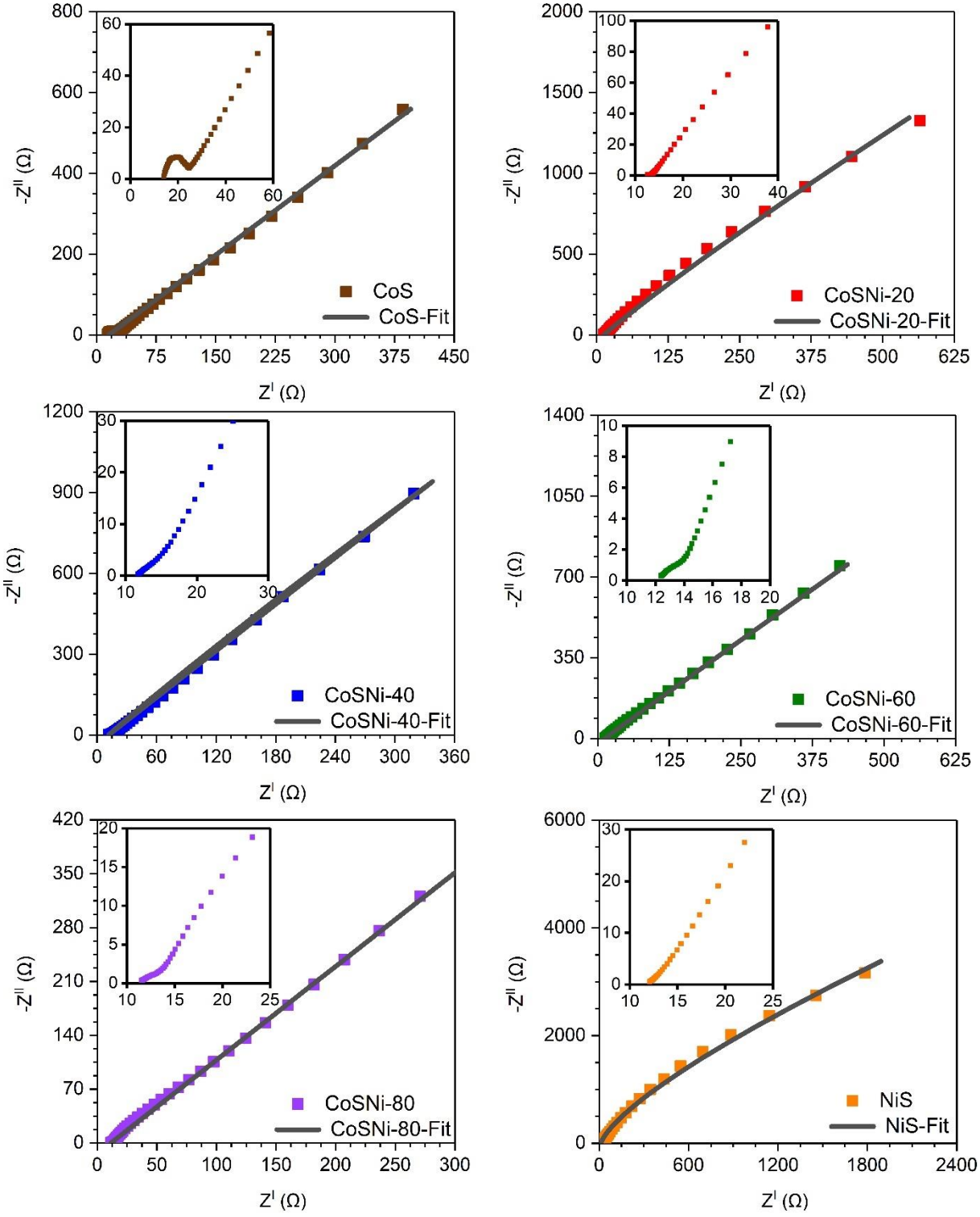
Şekil 4.9. CoSNi filmlerinin 5kx büyütmede alınan FESEM görüntüleri.



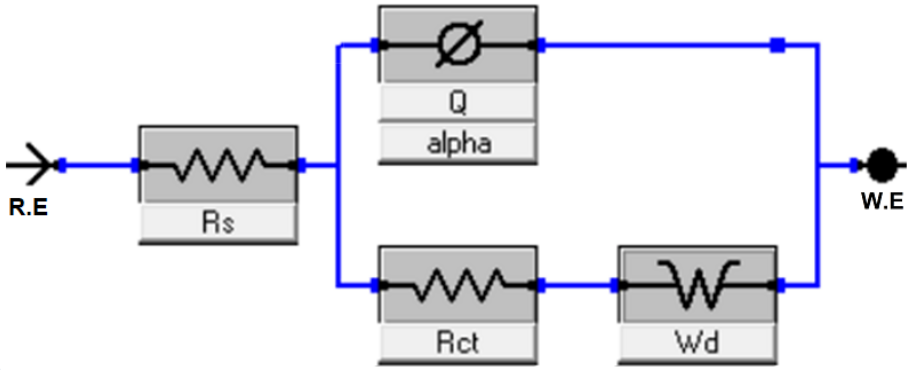
Şekil 4.10. CoSNi filmlerinin 50kx büyütmede alınan FESEM görüntüleri.

4.2.3. Ni içeren CoS filmlerinin elektrokimyasal empedans analizleri

CoSNi filmlerinin EIS eğrileri Şekil 4.11'de verilmektedir. Nyquist eğrileri kullanılan elektrolite bağlı olarak iyon difüzyonunun az olduğu durumlarda yarım daire şeklinde elde edilir. Bu durumda Nyquist eğrilerinin yüksek frekans bölgesinde x-eksenini kestiği noktalar elektrolit direnci (R_s), orta frekans bölgesinde gözlenen çeyrek daireler kapasitif etki ve eğrilerin genişliği ise yük transfer direnci (R_{ct}) hakkında bilgi içerir. Ancak, iyon difüzyonu etkin olarak gerçekleştiğinde Nyquist eğrisinin yüksek frekans bölgesinde yarım daire karakteristiği gözlenirken, düşük frekans bölgesinde düz bir çizgi elde edilir (Shital vd., 2018). Bu durumda da yarım dairenin gerçek eksenle ilk kesişim noktası elektrolitin iyonik direncinden kaynaklanan *Rs* direncine ve yarım dairenin çapı da elektrot yüzeyinde redoks reaksiyonlarının meydana gelmesiyle oluşan R_{ct} direncine karşılık gelir. Düz çizgi ise elektrolit içindeki elektroaktif türlerin (iyonların) difüzyonundan kaynaklanır (Pawar vd., 2017). Bu bilgiler ışığında Şekil 4.11 incelendiğinde, NiS filmi hariç diğer tüm filmlerde belirgin düz çizgilerden dolayı iyon difüzyonunun oldukça fazla olduğu ve NiS filmi için Nyquist eğrisinin çeyrek daire geometrisine yaklaşmasından dolayı iyon difüzyonunun diğerlerine göre daha az gerçekleştiği söylenebilir. Ayrıca, CoSNi filmlerinin yük transfer kinetiği hakkında bilgi edinebilmek için tüm filmlerin EIS eğrileri yüksek frekans bölgesi için ayrıca çizilmiş ve Şekil 4.11' de iç grafik olarak sunulmuştur. İç grafiklerde iyon difüzyonunun fazla olmasından dolayı gözlenemeyen yarım dairelerin parçaları net olarak görülmektedir ve yapıya giren Ni elementinin etkisi ile Nyquist eğrilerinin çaplarında dolayısı ile yük transfer dirençlerinde değişim olduğu söylenebilir. Bununla birlikte, CoSNi filmlerinin elektrokimyasal performansları hakkında sayısal veri sağlayabilmek için, eşdeğer devreler oluşturularak Nyquist grafiklerine fitleme işlemi yapılması gerekir. CoSNi filmlerinin EIS verilerini elde etmek için Şekil 4.12' de verilen eşdeğer devre kullanılmıştır. Eşdeğer devre modeli; eşdeğer seri direnç (R_s), yük transfer direnci (R_{ct}), Warburg empedansı (W_d) ve sabit faz elemanı (Q) içeren bir Randles tipi devredir ve kullanılan elemanlar Çizelge 4.14' te tanımlanmıştır.



Şekil 4.11. CoSNi filmlerinin Nyquist eğrileri.



Şekil 4.12. CoSNi filmlerinin EIS verilerini elde etmek için kullanılan eşdeğer devre.

Çizelge 4.14. Eşdeğer devrede kullanılan devre elemanları.

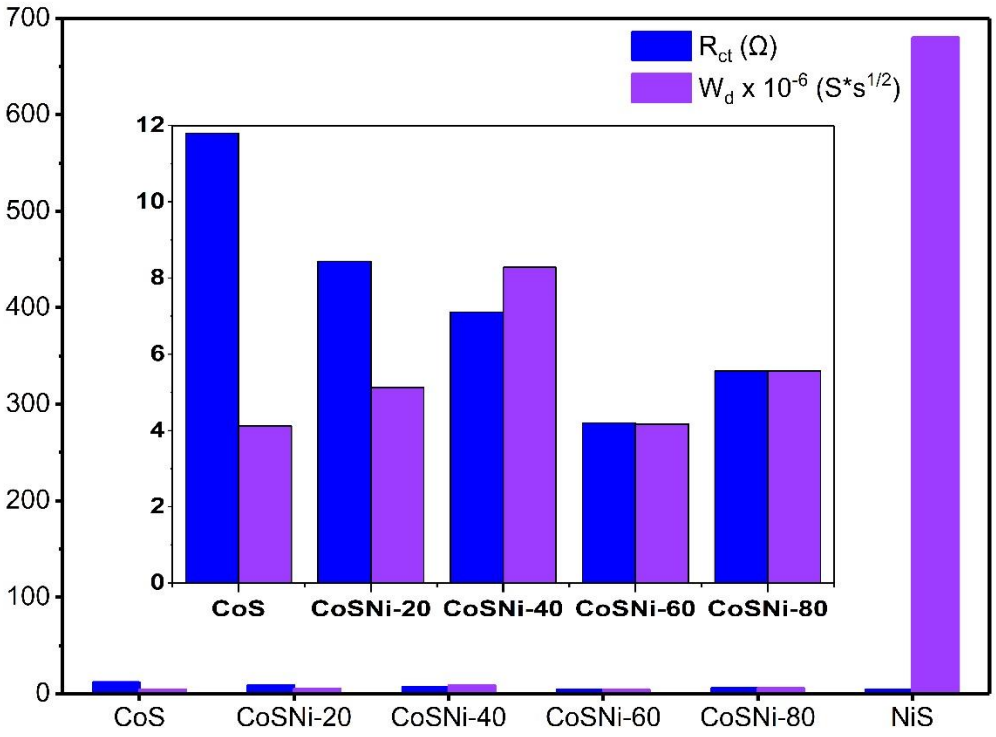
Devre Elemanı	**Tanım**
R_s	Eşdeğer seri direnç (Malzeme (karşıt elektrot), elektrolit ve elektriksel kontak sağlayan tellerin toplam direnci)
R_{ct}	Karşıt elektrot-elektrolit arayüzünde yük transfer direnci
Q	Karşıt elektrot-elektrolit arayüzeyinde kapasitansı tanımlamak için kullanılan sabit faz elemanı
α	Elektrotun yüzey pürüzlülüğü hakkında bilgi içeren terim (α=0 ise malzeme %100 pürüzlü; α=1 ise malzeme %100 pürüzsüz; genellikle 0,5-1 arasında değişir)
W_d	Warburg direnci (empedansı) (İyon difüzyonu hakkında bilgi veren eleman)

CoSNi filmleri için fitleme sonucunda elde edilen EIS verileri Çizelge 4.15'te ve R_{ct} ile W_d değerlerinin değişim grafiği ise Şekil 4.13'te verilmektedir. R_{ct} yük transfer direnci DSSC mimarisinde kullanılacak karşıt elektrotların elektrokimyasal performansı hakkında bilgi veren önemli bir parametredir. Çizelge 4.15 ve Şekil 4.13 incelendiğinde, CoS filminin R_{ct} değerinin büyük olduğu, Ni içeren CoS filmlerinde yapıya giren Ni elementine bağlı olarak değerlerin düştüğü ve NiS filminin ise 4,35Ω' luk R_{ct} değerine sahip olduğu belirlenmiştir. Karşıt elektrot/elektrolit arayüzündeki düşük R_{ct} değerleri, elektrot-elektrolit arayüzünde verimli bir elektron transferinin gerçekleştiğini gösterir. Buna göre, yük transfer

kinetiklerini CoS ve/veya CoS_2 fazlarının olumsuz yönde ve NiS ve/veya NiS_2 fazlarının ise olumlu yönde etkiledikleri söylenebilir. Ayrıca Ni içeren CoS filmleri içerisinde küçük R_{ct} değerlerine sahip CoSNi-60 ve CoSNi-80 filmleri için karşıt elektrot-elektrolit arayüzünde yük geçişlerinin daha hızlı gerçekleştiği ve rekombinasyon olaylarını baskılamak açısından daha etkili oldukları belirlenmiştir. CoSNi-60 ve CoSNi-80 karşıt elektrotların I^-/I^{-3} redoks çifti içeren DSSC'lerde elektronların karşıt elektrottan I^{3-} türlerine transferini kolaylaştıracağını ve böylece güç dönüşüm verimliliğinin iyileştirilebileceğini düşünmekteyiz. İlave olarak Çizelge 4.16' da CoSNi filmlerinin R_{ct} değerleri literatürde bildirilen kobalt sülfür ve kompozitlerine ait değerlerle kıyaslanmıştır. Bu tez çalışmasında üretilen CoS filmi hariç Ni içeren CoSNi filmlerinin R_{ct} değerlerinin diğer çalışmaların çoğuna göre düşük olduğu görülmektedir. Buradan yüksek oranlarda eklenen Ni elementinin aktif malzeme ve elektrolit arasındaki etkileşimleri iyileştirerek yük transfer kinetiğinin artmasına neden olduğu sonucuna varılmıştır. İlave olarak Çizelge 4.15' te verilen iyon difüzyonu hakkında bilgi sağlayan W_d değerleri incelendiğinde ise, NiS filmi hariç diğer tüm filmler için değerlerin oldukça düşük (10^{-6} mertebesinde) olduğu ve NiS filminin en yüksek Warburg empedansına sahip olduğu belirlenmiştir. Warburg empedansının küçük olması iyon difüzyonunun fazla olduğunu gösterir. CoS, CoSNi-20, CoSNi-40, CoSNi-60 ve CoSNi-80 filmlerinin EIS eğrilerinde de bu durum açıkça görülmektedir. Belirtilen filmlerin küçük W_d değerleri DSSC'lerde I^{3-} türünün hızla I^- türüne indirgenebileceğini ve I^{3-} iyonlarının difüzyonunun hızlandırılabileceğini ortaya koymaktadır (Xiao vd., 2015). Ayrıca, NiS filminin Warburg empedansının diğerlerine göre 100 kattan daha fazla artması NiS ve/veya NiS_2 fazlarının iyon difüzyonunu azalttığını işaret etmektedir. Bu açıklamalar doğrultusunda, NiS ve/veya NiS_2 fazlarının yük transfer kinetiğini hızlandırma ve CoS ve/veya CoS_2 fazlarının ise iyon difüzyonlarını hızlandırma etkisi yarattığı sonucuna varılmıştır.

Çizelge 4.15. CoSNi filmleri için elde edilen EIS verileri.

MALZEME	R_s (Ω)	R_{ct} (Ω)	Q x10^{-3} (S*s^α)	α x10^{-3}	W_d (S*s^1/2)
CoS	14,11	11,79	8,220	620,2	4,12x10^{-6}
CoSNi-20	12,56	8,44	5,724	770,5	5,13x10^{-6}
CoSNi-40	11,74	7,11	8,897	782,8	8,28 x10^{-6}
CoSNi-60	12,37	4,20	7,568	681,7	4,17 x10^{-6}
CoSNi-80	11,49	5,56	11,15	568,6	5,56 x10^{-6}
NiS	12,07	4,35	1,544	968,9	6,80 x10^{-4}



Şekil 4.13. CoSNi filmleri için R_{ct} ile W_d değerlerinin değişimi.

Çizelge 4.16. Kobalt sülfür ve kompozitlerinin R_{ct} değerlerinin karşılaştırılması.

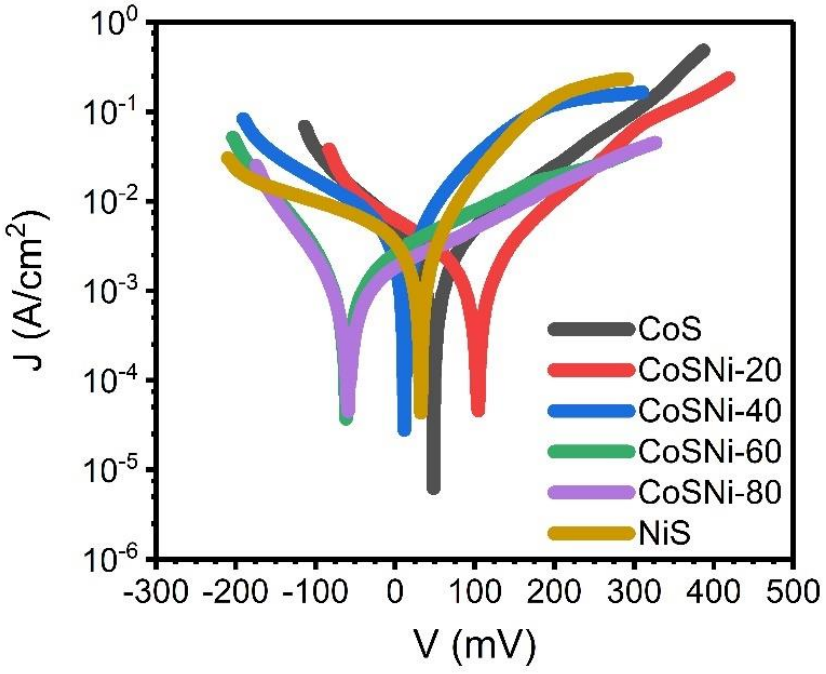
Malzeme	R_{ct} (Ω)	Kaynak
CoS	1,53-6,52	Xiao vd., (2015)
CoS	1,30	Shital vd., (2018)
CoS_2	11,05	Pujari vd., (2016)
CoS	75,00	Wei vd., (2016)
CoS/GO	10,00	
Co_9S_8	26,30	Ramachandran vd., (2014)
Co_3S_4	16,50	Chauhan vd., (2017)
$CuCo_2S_4$	8,30	
$Cu_{0.5}Co_{2.5}S_4$	13,02	
CoS	11,79	**Bu çalışma**
CoSNi-20	8,44	
CoSNi-40	7,11	
CoSNi-60	4,20	
CoSNi-80	5,56	

4.2.4. Ni içeren CoS filmlerinin korozyon testleri

CoSNi filmlerinin Na_2SO_4 elektrolitine karşı dayanımını ve korozyon parametrelerini belirlemek için Tafel (potansiyodinamik polarizasyon) ve EIS teknikleri kullanılmıştır. Öncelikle CoSNi filmleri 24 saat karanlıkta Na_2SO_4 sulu çözeltisine daldırılmış ve ardından Tafel ve EIS testleri yapılmıştır.

CoSNi filmlerinin Tafel eğrileri Şekil 4.14' te verilmektedir. Tafel eğrilerinde dikkat çeken ilk durum, anodik akımın katodik akıma eşit olması halinde ölçülen ve korozyon potansiyeli (V_{kor}) olarak bilinen açık devre potansiyellerindeki değişimdir. V_{kor} değerlerinin

CoS, NiS ve CoSNi-40 filmleri için pozitif olmakla birlikte sıfıra yakın olduğu, CoSNi-20 filmi için 100 mV civarında ve CoSNi-60 ile CoSNi-80 filmleri için ise negatif olduğu görülmektedir. Şekil 4.14' te dikkatleri çeken diğer durum ise, aşırı potansiyel altında (>V_{kor}) NiS ve CoSNi-40 filmleri için katodik kolların yayvanlaşması ve CoSNi-60 ile CoSNi-80 filmlerinde ise yayvanlığın anodik kollarda meydana gelmesidir. Tafel eğrilerinde meydana gelen bu değişimler filmlerin anodik ya da katodik koruma yolu ile korozyona karşı direnç gösterdiklerinin bir işaretidir. CoSNi filmlerinin korozyona karşı korunma şekillerini daha net bir şekilde açıklamak ve korozyon parametrelerini belirleyebilmek için Tafel eğrilerine fitleme işlemi yapılmıştır. Bunun sonucunda korozyon potansiyeli (V_{kor}), korozyon akım yoğunluğu (J_{kor}), anodik ve katodik Tafel eğimleri (β_a ve β_c) ve korozyon hızı (V_{kh}) olarak bilinen korozyon parametrelerine ulaşılmış ve değerler Çizelge 4.17' de verilmiştir.



Şekil 4.14. CoSNi filmlerinin Tafel eğrileri.

Çizelge 4.17. CoSNi filmleri için korozyon özellikleri.

MALZEME	V_{oc} (mV)	J_{kor} ($\mu A/cm^2$)	V_{kor} (mV)	β_a (mV/On yıl)	β_C (mV/On yıl)	V_{kh} (mm/yıl)
CoS	137,5	3,080	48,60	7,135	4,123	40,4876
CoSNi-20	168,6	2,370	104,00	6,812	4,438	51,1912
CoSNi-40	60,70	7,800	11,70	8,549	3,541	102,5652
CoSNi-60	47,35	1,730	-61,10	4,091	9,425	22,71268
CoSNi-80	77,02	1,130	-59,20	4,260	10,989	14,80566
NiS	41,52	5,380	32,30	8,133	2,256	70,6628

Çizelge 4.17' verilen V_{oc} değeri Tafel ölçümlerinden önce alınan açık devre potansiyel ölçümlerinden elde edilen "doğal korozyon potansiyelini" temsil etmektedir. Anodik ve katodik reaksiyonlar numune/elektrolit arayüzünde aynı anda gerçekleştiğinde, anodik akım katodik akıma eşittir ve numuneden akım geçmez. Bu durumda ölçülen açık devre potansiyeli (V_{oc}) doğal korozyon potansiyeli olarak bilinir. Elektrokimyasal reaksiyonların kinetiği hakkında bilgi sağlamayan V_{OC} potansiyeli, incelenen malzemenin içinde bulunduğu elektrolite karşı aktif mi yoksa pasif mi davrandığı hakkında bilgi verir. Yüksek bir V_{OC} potansiyeli, malzemenin pasif olduğunu, yani korozyona karşı dirençli olduğunu gösterir. Bu bilgiler ışığında Çizelge 4.17 incelendiğinde, CoS filminin doğal korozyon potansiyelinin yüksek (137,5 mV) olduğu ve %20 oranında Ni eklenmesi ile değerin yaklaşık 1,23 kat artmasından dolayı CoSNi-20 filminin korozyona karşı daha pasif bir malzeme olduğu söylenebilir. Ancak, daha yüksek oranlarda Ni eklenmesi doğal korozyon potansiyellerinde azalma etkisi yaratmıştır. Bu durum CoSNi-40, CoSNi-60 ve CoSNi-80 filmlerinin aktif oldukları ve korozyona karşı daha az direnç gösterdikleri anlamına gelmektedir. En küçük doğal korozyon potansiyeline sahip olan NiS filminin ise en aktif malzeme olduğu tespit edilmiştir.

Çizelge 4.17' verilen diğer parametreler Tafel ölçümlerinden elde edilen korozyon parametreleridir. Aşırı potansiyel altında belirli bir voltaj aralığında alınan Tafel ölçümlerinde katodikten anodik yöne doğru dc gerilim uygulanırken, katodik ve anodik reaksiyonlar meydana gelir. Bu iki elektrokimyasal reaksiyon arasında bir denge sağlandığında, belirli bir oranda korozyon oluşur. Anodik reaksiyonlarda elektrolitten malzemeye elektronlar transfer edilirken, katodik reksiyonlarda malzemeden elektrolite elektronlar geçer. Anodik ve katodik reaksiyonlar dengede olduğunda, her reaksiyondan kaynaklanan elektron akışı dengelenir ve anodik ve katodik akımlar birbirine eşit olur. Bu durumda ölçülen açık devre potansiyeline "korozyon potansiyeli" ve korozyon potansiyeline karşılık gelen akıma ise "korozyon akımı" denir. Çizelge 4.17' de görüldüğü gibi, CoSNi-60 ve CoSNi-80 filmleri için V_{kor} potansiyelleri negatif iken, diğer tüm filmlerde pozitiftir. CoSNi-40, NiS, CoS, ve CoSNi-20 filmleri için korozyon potansiyelleri sırası ile 11,70mV, 32,30mV, 48,60mV ve 104,00mV olarak belirlenmiştir. Bir malzemenin korozyon potansiyeli pozitif yönde artarsa, yüzeyde anodik koruma gerçekleşir ve korozyon yavaşlar. Anodik korumanın gerçekleştiği, Tafel eğrilerinin anodik kollarındaki yayvanlaşma ile etkisini gösterir ve anodik bölgelerin eğimleri (β_a) anodik koruma hakkında bilgi sağlar. Küçük β_a değerleri anodik korozyon reaksiyonları için gereken aktivasyon enerjisinin yüksek olmasından dolayı malzemenin pasif davrandığını ve anodik korumanın daha etkin gerçekleştiğini gösterir. CoSNi-40, NiS, CoS ve CoSNi-20 filmlerinin β_a değerleri incelendiğinde, en düşük pozitif korozyon potansiyeline sahip CoSNi-40 filminin en yüksek β_a değerine (8,549 mV/On yıl) ve en yüksek pozitif korozyon potansiyeline sahip CoSNi-20 filminin ise belirtilen dört malzeme içinde en düşük β_a değerine (6,812 mV/On yıl) sahip olduğu belirlenmiştir. Buradan CoSNi-20 filminin anodik korumasının CoSNi-40, NiS ve CoS filmlerininkine göre daha iyi gerçekleştiği sonucuna varılmıştır. Ancak, Tafel eğrilerinde görüldüğü gibi, anodik kollardaki yayvanlığın en fazla gözlendiği filmler CoSNi-60 ve CoSNi-80 filmleridir. Çizelge 4.17' de görüldüğü gibi, bu filmler aynı zamanda en düşük β_a değerlerine sahiplerdir. Buna göre CoSNi-60 ve CoSNi-80 filmlerinin yüzeyinde anodik korumanın oldukça etkin bir şekilde gerçekleştiği söylenebilir. Deyab vd. tarafından yapılan bir çalışmada, kaplamalarda ayrılmaların anodik işlemde korozyon ürünlerinin oluşumundan kaynaklandığı ve nano-CoS_2 kaplamaların fiziksel bir koruyucu katman görevi görerek aşındırıcı yüklü parçacıkların kaplamadan dağılmasını sağlayarak korozyonu önledikleri bildirilmiştir (Deyab vd., 2024). Bu bilgiler ışığında, CoSNi-60 ve CoSNi-80 filmlerinin FESEM görüntülerine göre, diğer filmlerden farklı olarak duvar-tipi benzeri

dizilim sergileyen nanoyaprakların yüzeyde koruyucu kalkan katmanı gibi davranarak anodik koruma sağladıkları söylenebilir. CoSNi-60 ve CoSNi-80 filmlerinin yüzeyinde nanoyapraklı kalkan tabakasının, korozyon sürecine dahil olan agrasif türler için bir difüzyon bariyeri oluşturduğunu, alttaki filmi koruyarak daha fazla çözünmesini önlediğini ve korozyon sürecini yavaşlattığını düşünmekteyiz. Ayrıca anodik korozyon süreci sırasında filmlerin yüzeyinde korozyon ürünlerinden kaynaklı pasif korozyon katmanları da büyüyebilir. Bu pasif katmanın kararlılığı, koruyuculuğu ve yapışması, korozyonun doğasını ve hızını belirler (Khaksar vd.,2016; Koteeswaran, 2010; Sun, 2006). Korozif türler için bir difüzyon bariyeri görevi gören bu pasif katmanlar da korozyon hızını sınırlar ve korozyon hızındaki azalma alttaki filmin çözünmesini engeller (Sun vd., 2017; Lee, 2004). Çizelge 4.17' de verilen J_{kor} korozyon akım yoğunluğu ve V_{kh} korozyon hızı değerleri incelendiğinde, CoSNi-60 ve CoSNi-80 filmleri için değerlerin diğerlerine göre daha düşük olduğu görülmektedir. Buradan %60 ve %80 oranlarında Ni eklenmesi ile korozyon ürünlerinin daha işlevsel pasif korozyon katmanları oluşturdukları ve böylece korozyon ortamında kararlılıklarının arttığı tespit edilmiştir. CoSNi-40 filmi için ise korozyon hızının diğerlerine göre daha yüksek olması yüzeyindeki pasif korozyon katmanının oluşum hızının düşük olduğunu işaret etmektedir. Bu durum korozyon katmanının yüzeye zayıf bir şekilde tutunmasına neden olacağından, CoSNi-40 filminin aşındırıcı çözeltiye daha fazla maruz kalarak etkin bir anodik koruma sağlayamadığını ve yüzeyinde lokal korozyon olasılığının arttığını düşünmekteyiz. Tafel eğrilerinin anodik kollarındaki değişimlerin incelenmesi sonucunda, en düşük J_{kor} ve V_{kh} değerlerine sahip CoSNi-60 ve CoSNi-80 filmlerinin daha iyi anodik koruma sağlamalarından dolayı DSSC'lerin kararlığını iyileştirmek açısından en uygun karşıt elektrot adayları oldukları saptanmıştır.

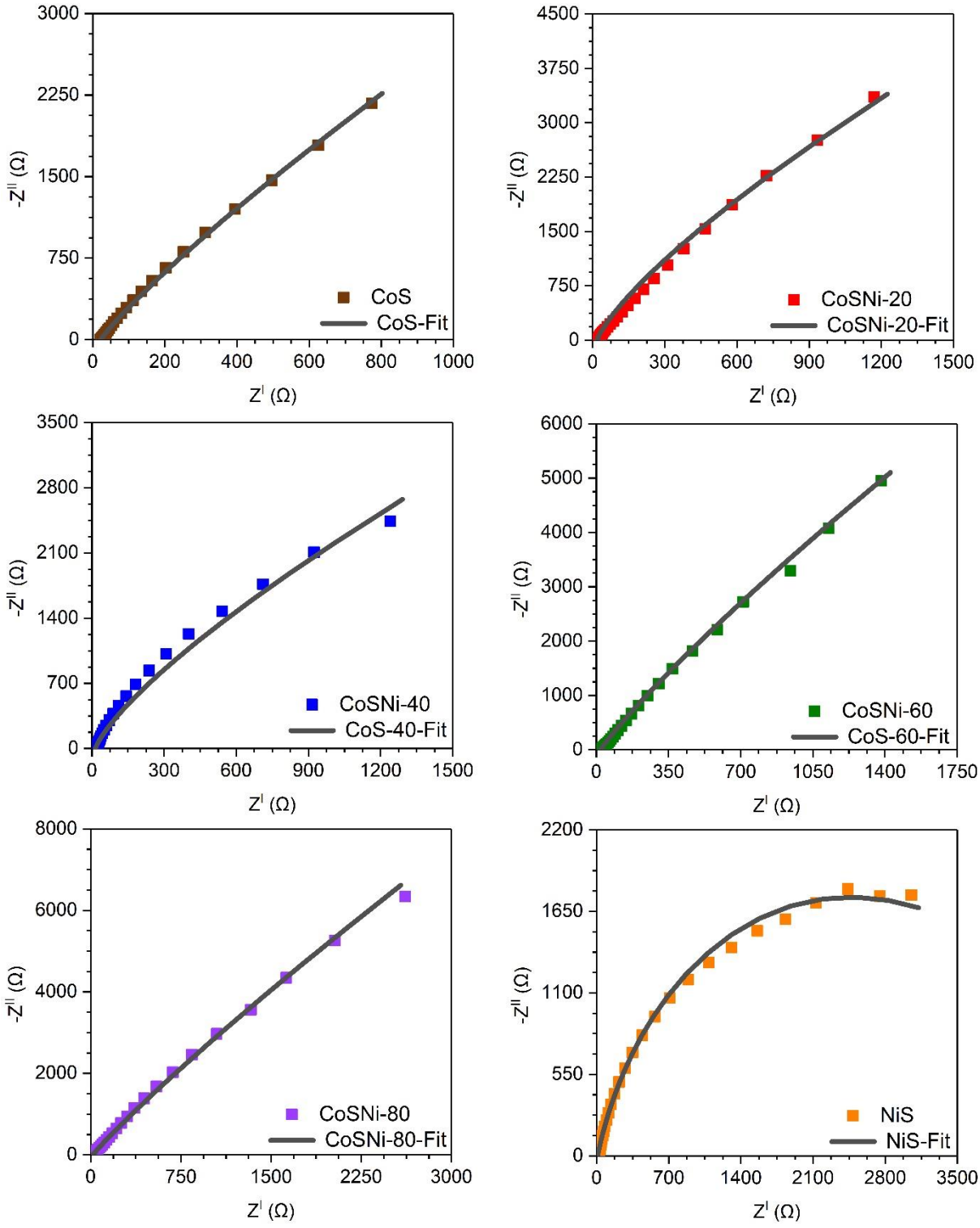
Anodik işlemden kaynaklanan agresif korozyon ürünleri yanında katodik işlem esnasında oluşan katodik korozyon reaksiyonları da kaplamaların deformasyonunda ve ayrılmasında etkin rol oynar (Deyab vd., 2024). Özellikle H_2 gazının oluşumu malzemenin katodik koruma sağlama yeteneğinin düşük olduğunu gösterir. Tafel eğrilerinin katodik kollarında meydana gelen yayvanlıklar ise malzemenin etkin bir katodik koruma sağlandığını işaret eder. Ayrıca, korozif ortamdaki malzeme için korozyon potansiyelinin negatif yönde artması, katodik süreçte korozyon hızında artış olduğu anlamına gelir. Şekil 4.14' te verilen Tafel eğrilerinin katodik kolları incelendiğinde, CoSNi-60 ve CoSNi-80 filmleri hariç diğer filmlerde katodik kollarda yayvanlığın daha fazla olduğu ve özellikle

NiS ile CoSNi-40 filmlerinin öne çıktığı görülmektedir. Bu durum belirtilen filmlerin daha iyi katodik koruma sağladıklarının bir işaretidir. Katodik korumanın ne ölçüde sağlandığı hakkında nicel bilgiye katodik kolların eğiminden (β_c) ulaşılabilir. Küçük β_c değerleri katodik korozyon reaksiyonlarının daha iyi baskılandığını gösterir. Çizelge 4.17 incelendiğinde; NiS, CoSNi-40, CoS ve CoSNi-20 filmleri için β_c değerlerinin sırası ile 2,256 mV/On yıl, 3,541 mV/On yıl, 4,123 mV/On yıl ve 4,438 mV/On yıl olduğu görülmektedir. Buna göre katodik korozyon reaksiyonlarını baskılamada en etkin malzemenin NiS filmi olduğu söylenebilir. Bununla birlikte en etkin anodik koruma sağladıkları belirlenen CoSNi-60 ve CoSNi-80 filmlerinin daha yüksek β_c değerlerine sahip olması, katodik koruma sağlama yeteneklerinin düşük kaldığını göstermektedir. Ancak kaplama yüzeylerinin korozyon ile bozulması daha çok anodik koruma ile engellenir. Bu yüzden katodik korumaları diğerlerine göre nispeten düşük kalsa da korozyon hızlarının küçük olmasından dolayı daha iyi anodik koruma sağlayan CoSNi-60 ve CoSNi-80 filmlerinin DSSC uygulamalarında karşıt elektrot olarak daha uygun olduklarını düşünmekteyiz.

EIS yöntemi malzemelerin korozyon özelliklerini incelemek için kullanılan diğer bir elektrokimyasal tekniktir. Korozyona bağlı olarak Nyquist eğrilerinin yarım daire geometrisinde değişimler meydana gelir. Korozyon sonrası alınan EIS ölçümlerinden elektrolit direnci (veya eşdeğer seri direnç) ile yük transfer direnci belirlenir ve malzemenin korozyon performansı hakkında bilgi edinilir. Malzemenin yük transfer direncinin büyük ve elektrolit direncinin küçük olması, o malzemenin korozyona karşı dayanıklı olduğunu gösterir.

CoSNi filmlerinin korozyon sonrası alınan EIS eğrileri Şekil 4.15'te verilmektedir. Şekil 4.11' de verilen korozyon öncesi EIS eğrileri ile karşılaştırıldığında ilk dikkat çeken durum, eğrilerde düz çizgi olarak etkisini gösteren elektrolit içindeki iyonların difüzyonunun önemli derecede azalmasından dolayı Nyquist eğrilerinin yarım daire geometrisi verecek şekilde bükülerek genişlemeleridir. Bu durum tüm filmler için R_{ct} yük transfer direncinin arttığının bir göstergesidir. Şekil 4.12' de verilen eşdeğer devre ile fitleme işlemi yapılarak elde edilen korozyon sonrası EIS verileri Çizelge 4.18' de verilmektedir. R_{ct} değerleri incelendiğinde, EIS eğrilerinin de işaret ettiği gibi, tüm filmlerin yük transfer dirençlerinin korozyon öncesi değerlerden büyük olduğu belirlenmiştir. Bu durumun özellikle anodik

koruma sağlayan koruyucu kalkan tabakalarının iyon difüzyonunu azaltma etkisi yaratmasından kaynaklanabileceğini düşünmekteyiz. Nitekim Çizelge 4.18' de verilen W_d Warburg empedans değerlerinin korozyon öncesi değerlere göre 100 kat mertebesinde artmış olması iyon difüzyonunun azaldığının net bir göstergesidir. CoSNi filmlerinin korozyon sonrası R_{ct} değerleri kıyaslandığında ise, Tafel analizlerinden en iyi anodik koruma sağladıkları belirlenen CoSNi-60 ve CoSNi-80 filmlerinin en yüksek R_{ct} değerlerine sahip oldukları belirlenmiştir. Koruyucu kalkan tabakalarının etkisi ile yük transfer dirençlerinin artması, CoSNi-60 ve CoSNi-80 filmlerinin korozyona karşı en dirençli malzemeler olduklarının bir kanıtıdır. Ayrıca CoSNi-60 ve CoSNi-80 filmleri için korozyon sonrası R_s eşdeğer seri direnç değerlerinin diğer filmlere göre küçük olması da belirtilen filmlerin korozyon ortamında daha kararlı kaldıklarını desteklemektedir. Korozyon sonrasında küçük R_s değerleri, elektrolite daha az korozyon ürününün geldiği ve böylece elektrolitin daha temiz kaldığı anlamına gelir. Sonuç olarak, korozyon sonrası EIS verileri ile Tafel analizlerin birbirleri ile uyumlu sonuçlar verdiği ve korozyona karşı en kararlı kalan malzemelerin CoSNi-60 ve CoSNi-80 filmlerinin olduğu belirlenmiştir.

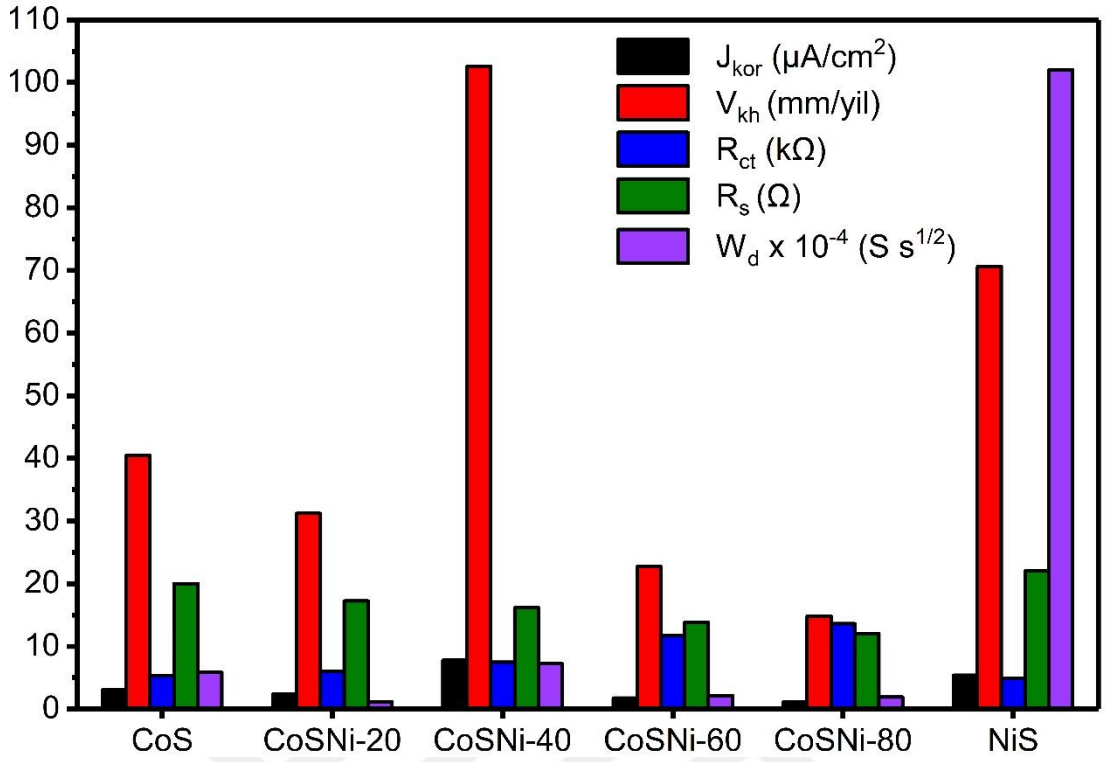


Şekil 4.15. CoSNi filmlerinin korozyon sonrası Nyquist eğrileri.

Çizelge 4.18. CoSNi filmlerinin korozyon sonrası EIS verileri.

MALZEME	R_s (Ω)	R_{ct} (kΩ)	Q x10^{-3} (S*s^α)	α x10^{-3}	W_d (S*s^1/2)
CoS	20,01	5,33	5,984	902,1	5,83 x10^{-4}
CoSNi-20	17,25	6,06	2,542	833,1	1,14 x10^{-4}
CoSNi-40	16,15	7,48	2,655	848,8	7,23 x10^{-4}
CoSNi-60	13,82	11,68	2,085	907,7	2,13x10^{-4}
CoSNi-80	12,01	13,61	1,287	861,1	1,91 x10^{-4}
NiS	22,06	4,92	1,190	769,8	1,02 x10^{-2}

CoSNi filmlerinin korozyon özelliklerini daha iyi ortaya çıkarabilmek için Tafel ve korozyon sonrası EIS verileri Şekil 4.16' da grafik olarak sunulmuştur. Şekil 4.16 incelendiğinde, NiS filmi büyük V_{kh} korozyon hızı ve büyük W_d Warburg empedansı ile öne çıkmaktadır. Buradan korozyon sonrası iyon difüzyonunun azaldığı ve koruyucu kalkan tabakasının etkin bir şekilde oluşamamasından dolayı korozyon hızının arttığı sonucuna varılmıştır. Ayrıca, CoSNi-40 filmi yüksek J_{kor} akım yoğunluğu ve büyük V_{kh} değeri ile dikkat çekmektedir. Bu sonuç CoSNi-40 filminin korozyon ortamında en hızlı korozyona uğrayan malzeme olduğunu ve diğerlerine nazaran daha fazla korozyon ürününün oluştuğunu göstermektedir. CoSNi-40 filminin R_s eşdeğer seri direncinin büyük olması da bu sonucu desteklemektedir. CoSNi-60 ve özellikle CoSNi-80 filmi ise diğerlerine göre düşük korozyon akım yoğunlukları, küçük korozyon hızları, büyük yük transfer dirençleri ve küçük eşdeğer seri dirençleri ile korozyona en dayanıklı malzemeler olarak öne çıkmıştır. CoSNi-60 ve CoSNi-80 filmleri için hem duvar-tipi benzeri dizilim sergileyen nanoyaprakların hem de anodik süreçte korozyon ürünlerinden kaynaklı yüzeyde oluşan pasif koruma katmanlarının, korozyona yol açan agrasif türler için bir difüzyon bariyeri olarak davrandıkları ve korozyon hızını sınırlama açısından etkin rol oynadıkları saptanmıştır. Ayrıca korozyon öncesi ve korozyon sonrası tüm veriler değerlendirilerek, CoSNi-60 ve CoSNi-80 filmlerinin DSSC mimarilerinde Pt içermeyen karşıt elektrotlar olarak kullanılabilecekleri sonucuna varılmıştır.



Şekil 4.16. CoSNi filmlerinin Tafel ve korozyon sonrası EIS verileri.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

5.1. Sonuç

DSSC aygıtlarında karşıt elektrot olarak kullanılacak malzemeler; elektroliti yüksek verimle yenilemek için yüksek elektrokatalitik aktiviteye, daha fazla kimyasal reaksiyon gerçekleşmesini sağlamak için yüksek yüzey alanına ve kimyasal reaksiyonlara karşı daha uzun süreli kullanmak için yüksek korozyon direncine ve kimyasal kararlılığa sahip olmalıdır. DSSC aygıtlarında karşıt elektrot olarak yaygın bir şekilde kullanılan Pt ve Pt-bazlı kaplamalar belirtilen özelliklerin çoğunu sağlamakla birlikte, bu kaplamaların bazı dezavantajları da bulunmaktadır. Özellikle Pt' in yüksek maliyetli olması, doğada az bulunması, iyodür/triiyodür içeren elektrolitte PtI_4 veya H_2PtI_6 gibi yan ürünlere ayrışabilmesi, alttaşa zayıf tutunması ve elektrolit ile olan etkileşiminden dolayı alttaştan ayrılması gibi sorunları büyük ölçekli uygulamalarda kullanım potansiyelini sınırlandırmaktadır. Bu yüzden Pt karşıt elektrotlara alternatif olabilecek nanoyapılı malzemelerin geliştirilmesi gerekmektedir.

Bu tez çalışmasında Pt karşıt elektrotlara alternatif olarak Pt içermeyen CoSNi malzemelerinin geliştirilmesi hedeflenmiştir. CoSNi filmleri elektrokimyasal biriktirme tekniği ile FTO iletken alttaşlar üzerine düşük maliyetle üretilmiş ve yüksek hacimsel oranlarda (%0, 20, 40, 60, 80 ve 100) Ni elementi eklenmiştir. Bu yaklaşımla uç değerlerde (%0 ve %100) CoS ve NiS filmlerinin üretimleri gerçekleştirilmiş ve ara değerlerde ise heteroeklem ya da kompozit yapı oluşturmadan tek bir filmin içerisinde CoS ve NiS fazlarının bir arada bulunduğu CoS-NiS ikili sülfür sistemleri üretilmiştir. Büyütülen CoS, Ni içeren CoS ve NiS filmlerinin yapısal, yüzey, elektrokimyasal ve korozyon özellikleri uygun analiz teknikleri kullanılarak ayrıntılı bir şekilde incelenmiştir. Tüm sonuçlar değerlendirilerek, CoS karşıt elektrotların özellikleri üzerine yüksek oranlarda eklenen Ni elementinin etkisi ve CoSNi filmlerinin DSSC'lerde karşıt elektrot olarak kullanım potansiyelleri ortaya çıkarılmıştır.

CoSNi filmlerinin yapısal özelliklerini incelemek için XRD desenleri alınmıştır. XRD desenlerinden tüm filmlerin polikristal yapıda oluştukları belirlenmiştir. CoS filminin kristalleşme derecesinin yüksek olduğu, yapısında CoS ve CoS_2 fazları bulunmakla birlikte

CoS fazının daha baskın olduğu ve CoS kristalitlerinin (201) düzlemi boyunca tercihli büyüme sergiledikleri saptanmıştır. Yüksek oranlarda Ni elementinin eklenmesi ile CoS filminin kristalleşme seviyesinin bozulduğu, ancak NiS ve NiS_2 fazlarının da oluşmasından dolayı hedeflendiği gibi CoS-NiS ikili sülfür sistemlerinin başarılı bir şekilde üretildiği belirlenmiştir. NiS filminin XRD deseninden de yapıda NiS ve NiS_2 fazlarının oluştuğu ve NiS_2 fazının daha baskın olarak etkisini gösterdiği tespit edilmiştir. Ayrıca, CoSNi filmlerinin yapısında oluşan kristal kusurları hakkında bilgi edinmek amacı ile XRD desenlerinde gözlenen kırınım pikleri için kristalit boyutu (D) ve makrogerilme ($<e>$) değerleri hesaplanmıştır. Farklı boyutlarda kristalitlerin yapıda var olduğu, iyi kristalleşen CoS filmi için kristalit boyutlarının büyük olduğu ve yapıya giren Ni elementinin etkisi ile kristalit boyutlarının küçüldüğü belirlenmiştir. Makrogerilme değerlerinin incelenmesi sonucunda, Co ve Ni elementlerinin farklı sülfür fazlarının düzlemlerin hatalı dizilmelerine yol açtığı ve sıkışma ya da gerilme şeklinde farklı etkilerin ortaya çıktığı saptanmıştır. İlave olarak CoSNi filmlerinin yapısında var olan CoS, CoS_2, NiS ve NiS_2 fazları için örgü sabitleri ve birim hücre hacimleri hesaplanmış ve farklı fazların birim hücre geometrisi üzerinde etkin rol oynadıkları gösterilmiştir.

CoSNi filmlerinin XRD sonuçlarını desteklemek ve yapılarında var olan Co ve Ni elementlerinin farklı sülfür fazlarını belirlemek için Raman spektrumları alınmıştır. CoS filmi için CoS fazının baskın olduğu, ancak CoS ve CoS_2 fazlarının bir arada oluşmasından dolayı pik pozisyonlarında kaymalar meydana geldiği tespit edilmiştir. Yüksek hacimsel oranlarda Ni eklenmiş CoS filmlerinde NiS ve NiS_2 fazları bulunmakla birlikte baskın olarak CoS fazının oluştuğu belirlenmiştir. NiS filminin Raman spektrumunun XRD analizlerini desteklediği ve yapıda NiS ve NiS_2 fazlarının oluştuğu saptanmıştır. XRD analizlerinden Ni içeren CoS filmlerinin yapısında Co ve Ni elementlerinin farklı sülfür fazlarının oluştuğu ve Raman analizleri ile de özellikle CoS fazının baskın olduğu sonucuna varılmıştır.

CoSNi filmlerinin yüzey özellikleri farklı büyütmelerde alınan FESEM görüntüleri ile incelenmiştir. CoS filminin yüzeyinde homojen olarak dağılmış mikroboyutlu tanelerin (~1-3 μm) oluştuğu, yapıya %20 oranında eklenen Ni elementinin etkisi ile mikroboyutlu tanelerin boyut olarak küçüldüğü (< 1μm) ve çatlakların önüne geçildiği belirlenmiştir. CoSNi-40, CoSNi-60 ve CoSNi-80 filmleri için yüzeylerinde sınırları birbirinden ayırt edilebilen mikroyapıda tanelerin oluştuğu, bu mikrotanelerin içinde nanoyaprakların

bulunduğu ve yer yer nanoyaprakların yığılmaları sonucunda beyaz birleşim bölgelerinin meydana geldiği tespit edilmiştir. Ayrıca 50kx büyütmeli FESEM görüntülerinden, CoSNi-20 filminin yüzeyinde sünger-tipi nanoyapraklı bir dokunun oluştuğu ve CoSNi-40 filminde gözenek boyutları ~75nm ve ~200 nm arasında değişen köpük-tipi bir yüzey dokusunun meydana geldiği saptanmıştır. CoSNi-60 filminde nanoyaprakların duvar-tipi benzeri dizilimleri sonucunda gözenek boyutları <20nm olan köpük-tipi yüzey yapılanmasının baskın hale geldiği belirlenmiştir. CoSNi-80 filminin yüzey morfolojisi de benzer olmakla birlikte nanoyaprakların birleşerek kümeler şeklinde yüzeye yayıldıkları tespit edilmiştir. NiS filminin yüzey morfolojisinin ise diğerlerinden oldukça farklı olduğu, 2-boyutlu nanoyaprakların birleşmeleri ile farklı boyutlarda küremsi yapıların oluştuğu ve sünger-tipi yüzey dokusunun hakim olduğu saptanmıştır. FESEM görüntülerinden, 2-boyutlu nanoyaprakların etkisi ile oluşan gözenekli sünger-tipi veya köpük-tipi yapıların ve duvar-tipi hizalanan nanoyaprakların, karşıt elektrot-elektrolit ara yüzünde etkin bir etkileşime imkan sağlayan etkin bir aktif yüzey alanı sağladığı sonucuna varılmıştır.

CoSNi filmlerinin yük transfer kinetiklerini incelemek için EIS analizleri yapılmıştır. EIS eğrilerinden NiS filmi hariç diğer tüm filmlerde Nyquist eğrilerinde gözlenen belirgin düz çizgilerden dolayı iyon difüzyonunun oldukça fazla olduğu ve NiS filmi için Nyquist eğrisinin çeyrek daire geometrisine yaklaşmasından dolayı iyon difüzyonunun daha az gerçekleştiği saptanmıştır. Ayrıca, iyon difüzyonunun fazla olmasından dolayı gözlenemeyen yarım dairelerin parçalarını net olarak gözleyebilmek için, CoSNi filmlerinin EIS eğrileri yüksek frekans bölgesi için çizilmiş ve yük transfer kinetikleri hakkında bilgi edinilmiştir. Randles tipi devre kullanılarak yapılan fitleme işlemi sonucunda, CoS filminin yük transfer direncinin büyük olduğu, yapıya giren Ni elementine bağlı olarak değerlerin düştüğü ve en küçük R_{ct} değerine sahip malzemenin NiS filmi olduğu belirlenmiştir. Küçük R_{ct} değeri elektrot-elektrolit arayüzünde verimli bir elektron transferinin gerçekleştiğini gösterdiği için, yük transfer kinetiklerini CoS ve/veya CoS_2 fazlarının olumsuz yönde ve NiS ve/veya NiS_2 fazlarının ise olumlu yönde etkiledikleri saptanmıştır. Ayrıca iyon difüzyonu hakkında bilgi sağlayan Warburg empedans değerlerinin incelenmesi sonucunda, NiS filmi hariç diğer tüm filmler için değerlerin oldukça düşük (10^{-6} mertebesinde) olduğu ve NiS filminin en yüksek Warburg empedansına sahip olduğu belirlenmiştir. Warburg empedansının küçük olması iyon difüzyonunun fazla olduğunu gösterdiği için, CoS, CoSNi-20, CoSNi-40, CoSNi-60 ve CoSNi-80 filmlerinin DSSC'lerde I^{3-} türünü hızla I^{-} türüne

indirgeyebilecekleri ve I^{3-} iyonlarının difüzyonunu hızlandırılabilecekleri tespit edilmiştir. NiS filmi için ise Warburg empedansının 100 kattan daha fazla arttığı ve böylece iyon difüzyonunun daha az gerçekleştiği belirlenmiştir. EIS analizlerinden NiS ve/veya NiS_2 fazlarının yük transfer kinetiğini hızlandırma ve CoS ve/veya CoS_2 fazlarının ise iyon difüzyonlarını hızlandırma etkisi yarattığı sonucuna varılmıştır.

CoSNi filmlerinin korozyon parametrelerini belirlemek için Tafel ölçümleri alınmıştır. Açık devre potansiyel ölçümlerinden, doğal korozyon potansiyeli en yüksek ve en düşük olan malzemelerin sırası ile CoS ve NiS filmleri olduğu ve NiS filminin korozyona karşı daha aktif yani korozyona daha az direnç gösteren daha kararsız bir malzeme olduğu belirlenmiştir. Tafel analizlerinden, en düşük korozyon akım yoğunluğuna ve korozyon hızına sahip CoSNi-60 ve CoSNi-80 filmlerinin korozyona karşı daha etkin anodik koruma sağladıkları saptanmıştır. Malzemelerin yüzey morfolojilerinin anodik korumada önemli rol oynadığı ve duvar-tipi benzeri dizilim sergileyen nanoyaprakların ve anodik süreçte korozyon ürünlerinden kaynaklı yüzeyde oluşan pasif katmanların agrasif türler için bir difüzyon bariyeri olarak davranarak korozyon sürecini yavaşlattıkları saptanmıştır. Ayrıca, CoSNi-40 ve özellikle NiS filminin katodik Tafel eğimlerinin küçük olmasından dolayı katodik korozyon reaksiyonlarını baskılamada öne çıktıkları ve daha iyi katodik koruma sağladıkları belirlenmiştir. Anodik korozyon reaksiyonları kaplama yüzeylerinin çözünmesinin esas kaynağı olduğu için, katodik koruma olarak diğerlerinin gerisinde kalsalar da daha iyi anodik koruma sağlayan CoSNi-60 ve CoSNi-80 filmlerinin DSSC'lerin kararlığını iyileştirmek açısından en uygun karşıt elektrot adayları oldukları sonucuna varılmıştır. İlave olarak CoSNi filmlerinin korozyon özelliklerini incelemek için korozyon sonrası EIS analizleri de yapılmıştır. Warburg empedans değerlerinin korozyon öncesi değerlere göre 100 kat mertebesinde artmasından dolayı, anodik koruma sağlayan koruyucu kalkan tabakalarının iyon difüzyonlarını azaltma etkisi yarattığı belirlenmiştir. Tafel analizlerinden en iyi anodik koruma sağladıkları belirlenen CoSNi-60 ve CoSNi-80 filmlerinin daha etkili koruyucu kalkan tabakalarına sahip olmalarından dolayı, en yüksek yük transfer dirençleri ve en düşük eşdeğer seri dirençleri ile en kararlı malzemeler olarak öne çıktıkları tespit edilmiştir. Sonuç olarak korozyon sonrası EIS analizleri ile Tafel analizlerinin birbirleri ile tutarlı sonuçlar verdiği saptanmıştır.

CoSNi filmlerinin yapısal, yüzey, elektrokimyasal ve korozyon özelliklerinin incelenmesi sonucunda, yüksek oranlarda Ni elementinin eklenmesi yaklaşımı ile 2-boyutlu nanoyapraklı CoSNi filmlerinin hedeflendiği gibi CoS-NiS ikili sülfür sistemlerini içerecek şekilde başarılı bir şekilde üretildiği ve belirtilen özellikler üzerinde Ni elementinin etkin rol oynadığı tespit edilmiştir. Yük transfer kinetikleri iyi olan ve korozif ortamda en kararlı kalan CoSNi-60 ve CoSNi-80 nanoyapraklı filmlerin DSSC mimarilerinde Pt içermeyen karşıt elektrotlar olarak kullanılabilecekleri sonucu çıkarılmıştır.

5.2. Öneriler

DSSC'ler, aktifleyici olarak kullanılan boya sayesinde geniş yelpazede güneş ışınlarından yararlanarak güneş enerjisini elektrik enerjisine çeviren üçüncü nesil güneş hücreleridir. DSSC' lerin yaygın olarak kullanılabilmeleri için bilim insanları daha çok aygıt mimarisinde fotoanot olarak kullanılan nanoyapılı filmlerin özelliklerini iyileştirme çabası içindedirler. Bununla birlikte mimarilerinde kullanılan karşıt elektrotlar da güç dönüşüm verimliliği üzerinde kritik ve büyük bir öneme sahiptir. Ancak, literatürde karşıt elektrotlar üzerine yapılan sistematik çalışmalar fotoanotlara göre oldukça sınırlıdır. Bu yüzden özellikle maliyetli ve sınırlı rezervleri olan Pt ve Pt-bazlı karşıt elektrotlara alternatif olarak düşük maliyetli ve üstün özelliklere sahip Pt içermeyen 2-boyutlu metal sülfit karşıt elektrotların tasarlanması üzerine Ar-Ge çalışmalarının yapılması büyük önem arz etmektedir. Bu tez çalışmasında metal sülfit karşıt elektrot olarak CoS seçilmiş ve yüksek hacimsel oranlarda Ni elementi eklenerek farklı yapısal ve yüzey özelliklere sahip CoS filmlerinin elektrokimyasal ve korozyon özelliklerinin iyileştirilebileceği ortaya çıkarılmıştır. Ayrıca, üretim maliyeti daha yüksek olan CoS/NiS heteroeklemlerine alternatif olarak tek bir süreçte CoS-NiS ikili sülfür sitemlerinin ekonomik olarak üretilebileceği gösterilmiştir. Ayrıca üretilen karşıt elektrotların XRD, Raman ve FESEM rutin analizlerine ilave olarak elektrokimyasal analizleri (EIS ve Tafel) de yapılarak, CoS-NiS ikili sülfür sistemlerinin yük transfer kinetikleri ve korozyon özellikleri üzerindeki etkileri aydınlatılmıştır. Bu tez çalışmasında, CoS filmlerinin içerisine %60 ve %80 oranlarında Ni elementinin eklenmesi ile; aktif yüzey alanı büyük, dış elektronları toplama kapasitesi ve katalitik aktivitesi yüksek, kimyasal reaksiyonlara karşı uzun süreli kullanıma uygun, korozyon hızı düşük ve kimyasal kararlılığı yüksek CoS karşıt elektrotlarının üretilebileceği gösterilmiştir.

Bu tez çalışmasında her ne kadar gelişmiş özelliklere sahip Ni içeren 2-boyutlu CoS karşıt elektrotların büyütülmesi başarılı bir şekilde gerçekleştirilse de, DSSC uygulamaları için daha üstün özelliklere sahip CoS filmlerinin üretilmesi gerekmektedir. CoS nanoyapılı filmlerin üretimlerinde yenilikçi yaklaşımlar geliştirilerek ve Ni elementinin CoS'in yapısına farklı şekillerde girmesi sağlanarak özgün Pt içermeyen CoS temelli karşıt elektrotlar tasarlanabilir. Bunun için etkin bir yol olarak CoS ve Ni içeren CoS nanoyapılı filmleri doğrudan FTO alttaşlar üzerine üretmek yerine, FTO alttaşlar üzerine büyütülecek CoS tohum tabakaları üzerine farklı bir kimyasal teknikle CoS nanoyapılı filmlerin üretilmesini önermekteyiz. Bu iki aşamalı süreçle üretimlerde CoS tohum tabakaları çekirdeklenme merkezleri olarak davranacağından, üzerine büyütülen CoS nanoyapılı filmlerin özelliklerinin iyileştirilebileceğini ve farklı morfolojik ve elektrokimyasal özelliklere sahip CoS karşıt elektrotların sentezlenebileceğini düşünmekteyiz. Ayrıca iki aşamalı üretimlerde tohum tabakalarının sentezi için elektrokimyasal biriktirme tekniğinin ve nanoyapıların kontrollü büyütülmesi için de hidrotermal yöntemin tercih edilebileceğini önermekteyiz. İlave olarak farklı özelliklerde CoS tohum tabakaları üretilerek üzerlerine büyütülecek CoS ve Ni içeren CoS nanoyapılı filmlerin özelliklerinin iyileştirilebileceği kanaatindeyiz. Son olarak CoS filmlerinin karşıt elektrot olarak potansiyel kullanımlarını arttırmak için farklı oranlarda Ni ekleme, üretim sonrası farklı gaz ortamlarında ısıl tavlama, plazma işlemi ile yüzey modifikasyonu yapma ve Ni dışında farklı elementler ekleme gibi işlemlerin uygulanabileceğini önermekteyiz. Bu tez çalışmasında yapılan önerilerin literatürde neredeyse hiç uygulanmadığı göz önüne alındığında, elde edilecek sonuçların geçiş metal sülfit karşıt elektrotların gelişimine katkı sağlayacağını ve bu konuda çalışan genç bilim insanlarına yol gösterici olacağını ön görmekteyiz.

KAYNAKLAR DİZİNİ

Agarwal, U. P., Atalla, R. 1995. FT Raman spectroscopy: What it is and what it can do for research on lignocellulosic materials. Wood Pulp, Chemical, 67-72.

Ahmad, S., Yum, J.H., Xianxi, Z., Grätzel, M., Butt, H.J., Nazeeruddin, M.K. 2010. Dyesensitized solar cells based on poly (3,4-ethylenedioxythiophene) counter electrode derived from ionic liquids. J. Materials, Chemical., 20 (9), 1654–1658.

Allen, B., Larry, R.F. 2000. Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications, Wiley, 856 pages.

Als-Nielsen, J. and McMorrow, D. 2011. Elements of Modern X-ray Physics (2nd ed.). Wiley.

Assi, A.A. 2014. Conductive Polymer Dye Sensitive Solar Cell (DSSC) for Improving the Efficiency, Master Thesis, University of Baghdad, 110 pages.

Bagnall, D.M., Boreland, M. 2008. Photovoltaic Technologies, Energy Policy, 36 (12), 4390-4396.

Bakker, E., Telting-Diaz, M. 2002. Electrochemical sensors. Analytical Chemistry, 74 (12), 2781-2800.

Bard, A.J., Faulkner, L.R. 2001. Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications, Wiley, New York, 850 pages.

Barsoukov, E., Macdonald, J. R. 2005. Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications (2nd ed.). Wiley-Interscience.

Bowen, D. K., Tanner, B.K. 1998. High resolution X-ray diffractometry and topography. Durham: CRC press.

Brett, C.M.A., Brett, A.M.O. 1993. Electrochemistry: Principles, Methods, and Applications. Oxford University Press.

Bueno, P.R., Sales, M.J.A., Andrade, A.R. 2023. Electrochemical Impedance Spectroscopy-A Tutorial, ACS Measurement Science. DOI: 10.1021/acsmeasuresciau.2c00070.

KAYNAKLAR DİZİNİ

Calogero, G., Calandra, P., Irrera, A., Sinopoli, A., Citro, I., Di Marco, G. 2011. A new type of transparent and low cost counter-electrode based on platinum nanoparticles for dye-sensitized solar cells, Energy Environ. Sci., 4 (5), 1838–1844.

Chen, J. T., Wang, J., Zhuo, R. F., Yan, D., Feng, J. J., Zhang, F., Yan, P. X. 2009. The effect of Al doping on the morphology and optical property of ZnO nanostructures prepared by hydrothermal process, Applied Surface Science, 255, (7), 3959-3964.

Chen, Z., Duan, X., Wei, W., Wang, S., Ni, B.J. 2019. J. Materials Chemical A., 7, 14971.

Chiang, T., Chou, C., Wu, D., Hsiung, C. 2011. Applications of P-type NiO in dyesensitized solar cells. Advantage Materials Reserarch, 239 1747.

Clausen, B. S., Topsøe, H. 1998. Application of Combined X-Ray Diffraction and Absorption Techniques. Advances in Catalysis, 42, 315.

Cullity, B. 1996. X ışınlarının Difraksiyonu. (Çev. A. Sümer). İstanbul: İstanbul Teknik Üniversitesi Yayınları.

Cullity, B. D. 1978. Elements of X-ray diffraction, Addison. Wesley Mass, 127-131.

Deyab, M. A., Alghamdi, M. M., El-Zahhar, A. A., El-Shamy, O. A. A. 2024. Advantages of CoS2 nano-particles on the corrosion resistance and adhesiveness of epoxy coatings. Scientific Reports, 14, 14684.

Durlu, T. N. 1996. Katıhal fiziğine giriş. İstanbul: Bilim Kitap Kırtasiye Limited Şirketi.

Eckert, M. 2012. Disputed discovery: the beginnings of X-ray diffraction in crystals in 1912 and its repercussions. Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography. 68 (1). 30-39.

Egerton, R. F. 2005. Physical principles of electron microscopy, Springer.

Erbil, M. 2013. Elektrokimyasal Teknikler Üzerine Korozyon Ders Notu. Çukurova Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi 01330, Adana Alındığı Yer, Erişim 15 Ekim.

Ferrar, J., Nakamoto, K. 1994. Introductory raman spectroscopy. Publishers, Boston–San Diego–NY–London–Sidney: Acad. Press.

KAYNAKLAR DİZİNİ

Ferraro, J. R., Nakamoto, K., Brown, C. W. 2003. Introductory Raman Spectroscopy (2nd ed.). Academic Press.

Giacovazzo, C. 2002. Fundamentals of Crystallography (2nd ed.). Oxford University Press.

Goldstein, J. I., Newbury, D. E., Michael, J. R., Ritchie, N. W., Scott, J. H. J. ve Joy, D. C. 2017. Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis. Springer.

Goodhew, P. J., Humphreys, J. ve Beanland, R. 2000. Electron microscopy and analysis. CRC Press.

Gratzel M., 2000. Perspectives for Dye-sensitized Nanocrystalline Solar Cells, Program Photovoltaic Resolution Application. 8, 171-185.

Gratzel, M. 2001. Photoelectrochemical cells, Insight Review Articles, 414.

Green, M. A. 2002. Third generation photovoltaics: solar cells for 2020 and beyond. Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures. 14 (1-2). 65-70.

Guai, G.H., Leiw, M.Y., Ng, C.M. 2012. Advantage Energy Materials 2, 334–338.

Gularte, L.T., Fernandes, C.D., Moreira, M.L., Raubach, C.W., Jardim, P.L.G., Cava, S.S. 2020. In situ microwave-assisted deposition of CoS counter electrode for dye-sensitized solar cells. Solar Energy Volume 198, 1 March 2020, Pages 658-664.

Güneş, S., Fritz, K.P., Neugebauer, H., Sarıçiftçi, N.S., Kumar, S., Scholes, G.D. 2007. Hybrid solar cells using PbS nanoparticles, Solar Energy Materials and Solar Cells, Volume 91, Issue 5, 6 March 2007, Pages 420-423.

Hollas, J. M. 2004. Modern spectroscopy. John Wiley, Sons.

Hou, W., Xiao, Y., Han, G., Fu, D., Wu, R., 2016. Serrated, flexible and ultrathin polyaniline nanoribbons: an efficient counter electrode for the dye-sensitized solar cell. J. Power Sources, 322, 155–162.

KAYNAKLAR DİZİNİ

Hsu, S., Li, C., Chien, H., Salunkhe, R., Suzuki, N., Yamauchi, Y., Ho, K., Wu, K. 2014. Platinum-free counter electrode comprised of metal-organic-framework (MOF)-derived cobalt sulfide nanoparticles for efficient dye-sensitized solar cells (DSSCs). Scientific Reports, 4 6983.

Huang, Y.J., Lee, C.P. 2021. Nanostructured Transition Metal Compounds as Highly Efficient Electrocatalysts for Dye-Sensitized Solar Cells.

Huang, T. 2024. Understanding Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS). Retrieved.

Huo, J., Zheng, M., Tu, Y., Wu, J., Hu, L., Dai, S. 2015. A high performance cobalt sulfide counter electrode for dye-sensitized solar cells. Electrochemical Acta, 159, 166–173.

Idris, B., Rafik, Z., Kamal, D., Abdessalam, B., Faouzi, G. 2015. Size and grain-boundary effects on the performance of polycrystalline CIGS-based solar cells. IREC2015 The Sixth International Renewable Energy Congress, IEEE, 1-5.

Iqbal, M., Khan, S., 2018. Progress in the performance of dye sensitized solar cells by incorporating cost effective counter electrodes. Sol. Energy 160, 130–152.

Ives, D. J. G., Janz, G. J. 1961. Reference Electrodes- Theory and Practice.

Jin, J., Zhang, X., He, T. 2014. Self-assembled CoS_2 nanocrystal film as an efficient counter electrode for dye-sensitized solar cells. J. Physical Chemistry. C, 118, 24877–24883.

Jordan, J. T., Box, M. C., Eguren, K. E., Parker, T. A., Saraldi, Gallardo, V.M., Wolfe, M.I. ve Gallardo,Williams, M. T. 2016. Effectiveness of student-generated video as a teaching tool for an instrumental technique in the organic chemistry laboratory. Journal of Chemical Education. 93 (1). 141-145.

Kaech, A. 2002. An introduction to electron microscopy instrumentation, imaging and preparation. Cent. Microsc, Image Anal. 1-26.

KAYNAKLAR DİZİNİ

Katzenmeier, L., Gößwein, M., Carstensen, L., Sterzinger, J., Ederer, M., Müller-Buschbaum, P., Gagliardi, A., Bandarenka, A. S. 2023. Mass transport and charge transfer through an electrified interface between metallic lithium and solid-state electrolytes. Communications Chemistry, 6, 124. https://doi.org/10.1038/s42004-023-00923-4.

Kaya, H. 2005. CoNiFe ince Film Alaşımlarının Elektrokimyasal Olarak Elde Edilmesi ve Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya.

Khanksar, L., Whelan, G., Shirokoff, J. 2016. Electrochemical and Microstructural Analysis of FeS Films from Acidic Chemical Bath at Varying Temperatures, pH, and Immersion Time. Hindawi Publishing Corporation International Journal of Corrosion Volume, Article ID 1025261, 9 pages.

Kharboot, L.H., Fadil, N.A., Bakar, T.A.A., Najib, A.S.M., Nordin, N.H., Ghazali, H.A. 2023. Review of Transition Metal Sulfides as Counter Electrodes for Dye-Sensitized and Quantum Dot-Sensitized Solar Cells. Materials, 16, 2881.

Kim, H.J., Kim, C.W., Punnoose, D., Gopi, C.V.V.M., Kim, S.K., Prabakar, K., Rao, S.S. 2015. Nickel doped cobalt sulfide as a high performance counter electrode for dye-sensitized solar cells. Applied Surface Science, 328 (2015) 78–85.

Kim, H.J., Kim, S.W., Gopi, C.V.V.M., Kim, S.K., Rao, S.S., Jeong, M.S. 2014. Improved performance of quantum dot-sensitized solar cells adopting a highly efficient cobalt sulfide/nickel sulfide composite thin film counter electrode. Journal of Power Sources, 163-170.

Kim, J.M., Rhee, S.W. 2012. Electrochemical properties of porous carbon black layer as an electron injector into iodide redox couple. Electrochimica Acta 83, 264–270.

Kinner, T., Bhandari, K. P., Bastola, E., Monahan, B.M., Haugen, N.O., Roland, P.J., Bigioni, T.P., Ellingson, R. J., J. Physical Chemical C 2016, 120, 5706 5713.

KAYNAKLAR DİZİNİ

Konuş, M.T. 2005. Aluminyum, Bakır, Silisyum Alaşımlarının Sulu Ortamlardaki Korozyonuna Lantanitlerin Etkisi. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

Koteeswaran, M. 2010. CO_2 and H_2S corrosion in oil pipelines M.S. thesis, University of Stavanger, Stavanger, Norway.

Krishna, R., Unsworth, T., Edge, R. 2016. Raman spectroscopy and microscopy. Elsevier.

Kumar, S., Kumar, P., Das, A. ve Pathak, C. S. (2020). Recent Advances in Nanophotonics-Fundamentals and Applications. IntechOpen London, UK. 1-24.

Kumar, M., Sasikumar C., 2014. Electrodeposition of Nanostructured ZnO Thin Film: A review. American Journal of Materials Science and Engineering, 2 (2) 18-23.

Kung, C., Chen, H., Lin, C., Huang, K., Vittal, R., Ho, K. 2012. CoS acicular nanorod arrays for the counter electrode of an efficient dye-sensitized solar cell. ACS Nano, 6, 7016.

Larkin, P. 2017. Infrared and Raman spectroscopy: principles and spectral interpretation. Elsevier.

Lee, K.J. 2004. A mechanistic modeling of CO_2 corrosion of mild steel in the presence of H_2S, Ph. D. thesis, Ohio University.

Lee, K.M., Chen, P.Y., Hsu, C.Y., Huang, J.H., Ho, W.H., Chen, H.C., Ho, K.C. 2009a. A high-performance counter electrode based on poly (3, 4-alkylenedioxythiophene) for dye-sensitized solar cells. J. Power Sources 188 (1), 313–318.

Lee, T.D., Ebong, A. U. 2017. A review of thin film solar cell technologies and challenges. Renewable and Sustainable Energy Reviews., 70. 1286-1297.

Lee, W.J., Ramasamy, E.,Lee, D.Y., Song, J.S. 2008. Performance variation of carbon counter electrode based dye-sensitized solar cell. Solar Energy Materials and Solar Cells. Volume 92, Issue 7, July 2008, Pages 814-818.

KAYNAKLAR DİZİNİ

Lee, W.J., Ramasamy, E., Lee, D.Y., Song, J.S., 2009b. Efficient dye-sensitized solar cells with catalytic multiwall carbon nanotube counter electrodes. ACS Application Materials Interfaces, 1 (6), 1145–1149.

Li, F., Wang, J., Zheng, L., Zhao, Y., Huang, N., Sun, P., Fang, L., Wang, L., Sun, X. 2018. In situ preparation of NiS_2/CoS_2 composite electrocatalytic materials on conductive glass substrates with electronic modulation for high-performance counter electrodes of dye-sensitized solar cells. Journal of Power Sources Volume 384, 30 April 2018, Pages 1-9.

Lin, C., Nguyen, T. 1988. Electrochemical Technique Rapidly Evaluating Protective Coating Metals, s. 19, U.S. Dept. of Commerce.

Liu, Q., Cheng, C. 2021. Facile construction of a polypyrrole-cobalt sulfide counter electrode for low-cost dye-sensitized solar cells. Royal Society of Chemistry, 11, 38146.

Long, D. A. 1977. Raman spectroscopy. London, Butterworths.

Long, D. A. 2002. The Raman Effect: A Unified Treatment of the Theory of Raman Scattering by Molecules. John Wiley, Sons.

Ma, D., Hu, B., Wu, W.D., Liu, X., Zai, J.T., Shu, C., Tsega, T.T., Chen, L.W., Qian, X.F., Liu, T.L. 2019. Nat. Commun, 10, 3367.

Magar, H. S., Hassan, R. Y. A., Mulchandani, A. 2021. Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS): Principles, Construction, and Biosensing Applications. Sensors, 21(19), 6578. https://doi.org/10.3390/s21196578ResearchGate.

Martinson, A. B. F., Elam, J. W., Hupp, J. T., Pellin, M. J. 2007. ZnO nanotube based dye-sensitized solar cells. Nano Letters, 7 (8), 2183-2187.

Mdallal, A., Yasin, A., Mahmoud, M., Abdelkareem, M. A., Alami, A. H., Olabi, A. G. 2025. A comprehensive review on solar photovoltaics: Navigating generational shifts, innovations, and sustainability. Sustainable Horizons 13, 100137 Contents lists available at Science Direct Sustainable Horizons.

KAYNAKLAR DİZİNİ

Monsieur, J., Caplin, M.D., The Electro-Chemical Bath, s. 132, William Freeman, London, 1857.

Niu, H., Qin, X., Zhang, R., Wang, L., Wan, J. Miao. Electrochemical Acta 1411 285–293.

O'Regan B., Gratzel M. 1991. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO_2 films. Nature, 353, 737-740.

Oğuz, B. 1990. Demirdışı Metallerin Kaynağı, Oerlikon Yayınları.

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, Kilis.

Pawar, S.M., Pawar, B.S., Inamdar, A.I., Kim, J., Jo, Y., Cho, S., Mali, S.S., Hong, C.K., Kwak, J., Kim, H., Im, H. 2017. Materials Letters, 187 60–63.

Peng, T., Sun, W., Sun, X., Huang, N., Liu, Y., Bu, C., Guo, S., Zhao, X.Z. 2013. Direct triconstituent co-assembly of highly ordered mesoporous carbon counter electrode for dye-sensitized solar cells. Nanoscale 5 (1), 337–341.

Pitt, G., Batchelder, D., Bennett, R., Bormett, R., Hayward, I., Smith, B., Williams, K., Yang, Y., Baldwin, K., Webster, S. 2005. Engineering aspects and applications of the new Raman instrumentation. IEE Proceedings-Science, Measurement and Technologies, 152 (6), 241-318.

Pyun, S.I. 2020. Strategies of metal corrosion protection. ChemTexts, 7(1).

Qiu, J., Wang, H., Wang, J., Wang, C. 2021. Synthesis of Ternary Ni/Mo_2C/Carbon Nanofibers as Low-cost Counter Electrode for Efficient Dye-sensitized Solar Cells. Chemical Research in Chinese Universities, Volume 37, pages 480–487.

Raman, C. V. ve Krishnan, K. S. 1928. A new type of secondary radiation. Nature, 121 (3048), 501-502.

KAYNAKLAR DİZİNİ

Saeed, M.A., Kang, H.C., Yoo, K., Asiam, F.K., Lee, J.J., Shim, J.W. 2021. Cosensitization of metal-based dyes for high-performance dye-sensitized photovoltaics under ambient lighting conditions. Dyes and Pigments Volume 194, October 2021, 109624.

Schmitt, M., Popp, J. 2006. Raman spectroscopy at the beginning of the twenty-first century. Journal of Raman Spectroscopy: An International Journal for Original Work in all Aspects of Raman Spectroscopy, Including Higher Order Processes, and also Brillouin and Rayleigh Scattering, 37 (1-3). 20-28.

Schoetz, T., Gordon, L.W., Ivanov, S., Bund, A., Mandler, D., Messinger, R.J. 2022. Disentangling faradaic, pseudocapacitive, and capacitive charge storage: A tutorial for the characterization of batteries, supercapacitors, and hybrid systems, 412, 140072. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2022.140072.

Shi, Z., Deng, K., Li, Liang. 2015. Pt-free and efficient counter electrode with nanostructured $CoNi_2S_4$ for dye-sesitized solar cells, Scientific Reports, 5,9317.

Shinde, S.K., Jalak, M.B., Kim, S.Y., Yadav, H.M., Ghodake, G.S., Kadam, A.A., Kim, D.Y. 2018. Effect of Mn doping on the chemical synthesis of interconnected nanoflakes-like CoS thin films for high performance supercapacitor applications. Ceramics International Volume 44, Issue 18, 15 December, Pages 23102-23108.

Shital, B. K., Abhishek C. L., Rahul B. P., Chandrakant D. L. 2018. Cobalt sulfide thin films for electrocatalytic oxygen evolution reaction and supercapasitor applications. Journalof Colloidand Interface Science 532, 491–499.

Singh, E., Kim, K.S., Yeom, G.Y., Nalwa, H.S. 2017. Two-dimensional transition metal dichalcogenide-based counter electrodes for dye-sensitized solar cells. RSC Advances, 7, 28234-28290.

Smith, E., Dent, G. 2005. Modern Raman Spectroscopy: A Practical Approach. John Wiley, Sons.

Stefanaki, E.C. 2008. Electron Microscopy: The Basics. Physics of Advanced Materials Winter School. 1-11.

KAYNAKLAR DİZİNİ

Sun, H., Qin, D., Huang, S., Guo, X., Li, D., Luo, Y., Meng, Q. 2011. Dye-sensitized solar cells with NiS counter electrodes electrodeposited by a potential reversaltechnique, Energy Environ, Sci. 4, 2630–2637.

Sun, N., Lu, K. 1999. Grain-size limit of polycrystalline materials. Physical Review B. 59 (9). 5987.

Sun, W. 2006. Kinetics of iron carbonate and iron sulfides cale formation in CO_2/H_2S corrosion Ph. D. thesis, Ohio University, Athens, Ohio, USA.

Sun, W., Nesic, S., Papavinasan, S. 2007. Kinetics of iron sulfide and mixed iron sulfide/carbonate scale precipitation in CO_2/H_2S Corrosion, CORROSION, NACE International paperno. 06644,2007.

Sygkridou, D., Karageorgopoulos, D., Stathatos, E., Vitoratos, E. 2015. Comparison of Transparent Nickel Doped Cobalt Sulfide and Platinum Counter Electrodes Used in Quasi-Solid State Dye Sensitized Solar Cells. International Scholarly and Scientific Research & Innovation 9(6).

Szweda, R. 2003. Third generation solar cells. III-Vs Review. 16 (6). 53-55.

Tashenov, Y., Suleimenova, D., Baptayev, B,. Adilov, S., Balanay M.P. 2023. Efficient One-Step Synthesis of a Pt-Free Zn0.76Co0.24S Counter Electrode for Dye-Sensitized Solar Cells and Its Versatile Application in Photoelectrochromic Devices. MDPI, 13, 2812.

Theerthagiri, J.; Senthil, A.R.; Madhavan, J.; Maiyalagan, T. 2015. Recent Progress in NonPlatinum Counter lectrode Materials for Dye ensitized olar Cells, ChemElectroChem Reviews, 928-945.

Vašková, H. 2011. A powerful tool for material identification: Raman spectroscopy. Int. J. Mathematical Model. Methods Application Sci. 5. 1205-1212.

Vigil, O., Cruz, F., Morales-Acevedo, A., Contreras-Puente, G., Vaillant, L., Santana, G. 2001. Structural and optical properties of annealed CdO thin films prepared by spray pyrolysis. Materials Chemistry and Physics. 68 (1-3). 249-252.

KAYNAKLAR DİZİNİ

Wan, Z., Jia, C., Wang, Y. 2015. In situ growth of hierarchical NiS2 hollow microspheres as efficient counter electrode for dye-sensitized solar cell. Nanoscale 7 (29), 12737–12742.

Wang, L., Liu, J., Zhang, L.L., Dai, B., Xu, M., Ji, M., Zhao, X.S., Cao, C., Zhang, J., Zhu, H. 2015. Rigid three-dimensional Ni_3S_4 nanosheet frames: controlled synthesis and their enhanced electrochemical performance. RSC Adv. 5 (11) 8422– 8426.

Wang, Q., Gao, F., Xu, B., Cai, F., Zhan, F., Gao, F., Wang, Q. 2017. ZIF-67 derived amorphous $CoNi_2S_4$ nanocages with nanosheet arrays on the shell for a high-per formance asymmetric supercapacitor. Chemical Engineering, J. 327, 387–396.

Wang, X., Xie, Y., Cai, Z., Xiong, N., Xu, Z., Li, M., Feng, Q., Zhou, W., Pan, K. 2018. ‘’The sesame ball-like CoS/MoS_2 nanospheres as efficient counter electrode catalysts for dye-sesitized solar cells’’, Journal of Allays and Coumpounds, 568-576.

Wang, X., Zhao, B., Kan, W., Xie, Y., Pan, K. 2022. Review on Low-Cost Counter Electrode Materials for Dye-Sensitized Solar Cells: Effective Strategy to Improve Photovoltaic Performance, Advantage Materials Interfaces, 9, 2101229.

Wu, M., Lin, X., Hagfeldt, A., Ma, T. 2011. Low-cost molybdenum carbide and tungsten carbide counter electrodes for dye-sensitized solar cells, Angew. Chem. Int. Ed. 50 3520–3524.

Xiao, Y., Han, G., Chang, Y., Zhang, Y., Lin, J. Y. 2015. Cobalt sulfide counter electrodes enhanced by a hydro-thermal treatment for use in platinum-free dye-sensitized solar cells. Materials Research Bulletin 68, 9–15.

Xu, X., Yang, W.Y., Tu, Z., Wu, S., Ma, X., Yang, F., Zhang, L., Chen, S., Wang, A., Liu, R. 2015. HP. Chemical Engineering, J. 267 289–296.

Tai, S., Lu, M., Ho, H., Xiao, Y., Lin, J. 2014. Electrochimica Acta, 143, 216–221.

Yan, J., Saunders, B.R. 2014. Third-generation solar cells: a review and comparison of polymer: fullerene, hybrid polymer and perovskite solar cells. Rsc Advances. 4 (82). 43286-43314.

KAYNAKLAR DİZİNİ

Yanardağ, T. 2019. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi, 52-56

Yang, Z., Chen, C. Y., Liu, C. W., Li, C. L., Chang, H.T. 2011. Quantum Dot−Sensitized Solar Cells Featuring CuS/CoS Electrodes Provide 4.1% Efficiency. Advantage Energy Materials **1**, 259–264.

Yin, J., Chen, P., Lu, M., Song, L., Zhang, R., Xu, F., Wu, N., Wang, Y. 2020. Cu-doped CoS_2 polyhedrons with high catalytic activity and long-term stability. SCIENCE CHINA Materials, 63(7): 1337–1344.

Yun, S., Hagfeldt, A., Ma, T. 2014. Pt-free counter electrode for dye-sensitized solar cells with high efficiency. Advantage Materials, 26 (36), 6210–6237.

Zhang, H., Ji, X., Liu, N., Zhao, Q. 2019. Synergy effect of carbon nanotube and graphene hydrogel on highly efficient quantum dot sensitized solar cells. Electrochimica. Acta, 327, 134937.

Zhang, D.W., Li, X.D., Li, H.B., Chen, S., Sun, Z., Yin, X.J., Huang, S.M. 2011. Carbon, 49, 5382-5388.

Zhou, W., Wang, Z.L. 2007. Scanning microscopy for nanotechnology: techniques and applications. Springer science & business media.

Zhuang, G., Liu, H., Chen, X. 2018. High-performance dye-sensitized solar cells using Ag-doped CoS counter electrodes. Royal Society of Chemistry, 8, 18792.