

ELEKTROKİMYASAL DEPOLAMA YÖNTEMİ İLE PEDOT İLETKEN POLİMERİNİN SENTEZLENMESİ VE KARŞIT ELEKTROT OLARAK BOYA DUYARLI GÜNEŞ HÜCRELERİNDE UYGULANMASI

SYNTHESIS OF PEDOT CONDUCTING POLYMER BY USING ELECTROCHEMICAL DEPOSITION METHOD AND ITS APPLICATION IN DYE-SENSITIZED SOLAR CELLS AS COUNTER ELECTRODE

The Journal of Global Engineering Studies

Volume:3 Issue:1 (2016) 72–81

□

3rd Anatolia Energy Symposium Special Issue

Buket Bezgin Çarbaş^{a*} Merve Çelik^a Savaş Sönmezoglu^b

^aKaramanoğlu Mehmetbey Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Enerji Sistemleri Mühendisliği Bölümü, 70200
Karaman, bcarbas@kmu.edu.tr; mervecelik@kmu.edu.tr

^bKaramanoğlu Mehmetbey Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, 70200
Karaman, svssonmezoglu@kmu.edu.tr

Özet

Boya duyarlı güneş hücreleri (BDGH) yüksek verim, düşük maliyet ve kolay kurulumu ile oldukça fazla tercih edilmektedir. Elektrolit içerisinde I_3^-/I^- indirgenme potansiyelini düşürmek amacıyla BDGH'lerde platin karşıt elektrotlar (KE) olarak kullanılmaktadır. Platin I_3^- iyonunun indirgenmesinde oldukça yüksek katalitik aktifliğe sahip olmasına, yüksek iletkenlik ve kararlılık göstermesine rağmen pahalı bir materyal olması sebebiyle sıkıntı teşkil etmektedir. Bu sebeple güneş hücrelerinin üretim maliyetini düşürmek amacıyla alternatif malzemeler kullanılarak yeni karşıt elektrotların kullanımı gündeme gelmektedir. Bu duruma bağlı olarak, iletkenliği, geçirgenliği, termal ve kimyasal kararlılığı ve I_3^- iyonunun indirgenmesinde katalitik aktifliği yüksek olan iletken polimerler tercih edilmektedir. Poli(3,4-etilendioksitiyofen) (PEDOT) bu polimerlerden bir tanesidir. Yüksek optik geçirgenlik, iletken halde optik geçirgenlik, doplanmış halde kararlılık ve uygun bant aralığı ile düşük redoks potansiyeline sahip olmak gibi avantajlarının yanı sıra yaygın kullanılan organik çözücülerde düşük çözünürlük gibi bir dezavantaja da sahiptir. Bu çalışmada, iletken elektrot üzerine PEDOT iletken polimeri elektrokimyasal depolama yöntemiyle kaplanmış ve bu yapı BDGH'lerde karşıt elektrot olarak kullanılmıştır. BDGH'lerin fotovoltaiik parametreleri akım-gerilim (I-V) ve elektrokimyasal empedans b(EIS) ölçümleri kullanılarak belirlenmiştir. Bu iletken polimerin BDGH'lerde karşıt elektrot olarak uygulanmasıyla elde edilen sonuçlar gelecekteki araştırmalar için ümit vaat etmektedir.

*Corresponding author

Anahtar Kelimeler: : Boya duyarlı güneş hücresi, PEDOT, İletken polimer, Elektrokimyasal yöntem.

Abstract

Dye-sensitized solar cells (DSSC) have mostly been preferred because of their high efficiency, low cost and easy process installation. In order to decrease the reduction potential of I_3^-/I^- , platinum counter electrodes (CE) are used in DSSC's. Although platinum possess some difficulties during reduction of I_3^- ion because of its high cost it has a very high catalytic activity and its high conductivity and stability. Therefore, usage of new alternative materials as counter electrodes becomes a current issue to reduce the production cost of solar cells. Depending on this condition, conductive polymers are preferred because of high conductivity, permeability, thermal and chemical and catalytic activity in I_3^- ion reduction. One of that kind of polymers is Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT). While it has some advantages such as optical transparency in its conducting state, high stability doping state and moderate band gap and low redox potential. It has also a disadvantage of poor solubility in common organic solvents. In this study, PEDOT conductive polymer coated on conductive electrode by using electrochemical deposition method was investigated, and applied as a counter electrode in DSSC's, Photovoltaic parameters of DSSC's are were determined by using current-voltage (I-V) measurements and electrochemical impedance measurements (EIS). Results obtained by this conductive polymer as a counter electrode in dye-sensitized solar cells promising for future research.

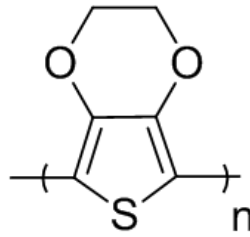
Keywords: Dye-sensitized solar cell, PEDOT, ConductivePolymer, Electrochemical Method.

1 Giriş

Enerjiye olan talebin her geçen gün katlanarak arttığı ve fosil yakıtların (kömür, petrol, doğal gaz vb.) tükenerek talepleri karşılama yetersiz olduğu düşünüldüğünde alternatif enerji kaynaklarına yönelik çalışmalar kaçınılmaz olmuştur. Temiz, doğa dostu alternatif kaynaklara yönelimin temel sebepleri doğal kaynakların yetersizliği, çevre kirliliğindeki artış ve küresel ısınma olarak sıralanabilir. Alternatif enerji kaynakları arasında güneş enerjisi temiz ve yenilenebilir enerji kaynağı olarak son derece umut vericidir [1, 16, 18, 21]. Güneş dünya üzerine 120000 TW gücünde ışıma yapabildiği düşünüldüğünde en büyük temiz enerji kaynağı olarak çalışmalara yön vermektedir [10]. Silikon (Si) güneş hücreleri ile elektrik üretiminin maliyeti, fosil yakıtlar kullanılarak gerçekleştirilen üretimden oldukça fazladır. Saf Si üretimi için oldukça yüksek enerji gerekliliği de bu prensiple çalışan güneş hücrelerinin üretimini kısıtlamaktadır. Bu bağlamda BDGH düşük maliyet ve kolay üretim avantajları ile Si güneş hücrelerine iyi bir alternatiftir [4, 5, 12]. O'Regan ve Gratzel dönüşüm veriminin %1'den %7'ye yükselmesini sağlayan, yüksek yüzey alanına sahip nanoboyutta TiO_2 'nin yarı iletken film olarak ve Ru boyar maddesinin BDGH'de hassasiyeti artırıcı malzeme olarak kullanılmasına öncülük etmişlerdir [12]. Devam eden çalışmalar neticesinde Ru boyar maddesi ile fotoelektrik dönüşüm veriminin %11'in üzerine çıktığı görülmüştür [11]. Son yirmi yıldır güneş hücrelerinde foto anot olarak boya duyarlı nano kristal TiO_2 film, elektrot olarak I^-/I_3^- ve karşıt elektrot olarak da Platin (Pt) kullanılmaktadır [20].

Karşıt elektrot, boyanın hücreye elektron sağlaması sebebiyle dejenerasyonundan sonra redoks bileşenlerini indirgemesi sebebiyle büyük öneme sahiptir [20]. BDGH için ideal bir karşıt elektrot; elektron transferi için yüksek iletkenlik ve elektrolitin indirgenmesi için mükemmel bir katalitik aktiflik sağlamalıdır. Bunun yanında kimyasal kararlılığının oldukça iyi ve maliyetinin de düşük olması beklenmektedir [3, 7, 14]. Şeffaf iletken oksit yüzeyler I_3^- indirgenmesinde yeterli elektron transfer kinetiği sağlayamadığından I_3^- iyonlarının katodik reaksiyonunu kataliz etmesi amacıyla bu iletken yüzeye ince Pt tabaka ile kaplanmaktadır [13]. Korozyona karşı dirençli, katalitik aktifliği yüksek ve mükemmel bir iletken olması sebebiyle standart karşıt elektrot olarak Pt tercih edilmektedir. Fakat Pt kaynaklarının yetersiz olması ve maliyetinin çok yüksek olması (yaklaşık 50000 \$/kg) bu elektrotun özellikle endüstriyel boyutlardaki uygulamasını kısıtlamaktadır. Bu sebeple platinsiz karşıt elektrotların geliştirilmesi gündeme gelmektedir. Platine alternatif olarak karbon esaslı malzemeler (grafen), metal sülfürler katalitik aktiflikleri ve iletkenlikleri sebebiyle BDGH'de doğrudan karşıt elektrot olarak kullanılmaktadırlar [3, 7, 13, 14, 20]. Karbon bazlı karşıt elektrotların verimliliği yaklaşık %9'a çıkardığı görülmüştür. Bunun yanında iletken polimerler de karşıt elektrot olarak oldukça tercih edilmektedir [17].

1977 yılında keşfedilen iletken polimerler üzerinde pek çok çalışma gerçekleştirilmiş ve endüstriyel anlamda talebi karşılayacak pek çok ürün üretilmiştir. 2000 yılında Shirakawa, MacDiarmid ve Heeger bu alana öncülük etmeleri sebebiyle Nobel ödülü ile onurlandırılmışlardır [6]. İletken polimerler arasında üzerinde en çok çalışılan zengin kimyası, kolay ve ucuzca modifiye edilebilen yapısı ile polianilindir. Fakat bozduğunda toksik ürünler meydana getiriyor olması uygulama alanını sınırlandırmaktadır [9]. Bu sebeple çalışmalar polipirrol ve politiyofen gibi çevre dostu polimerler üzerine yoğunlaşmıştır. Bu polimerlerin de en büyük sıkıntısının çözünürlük olması, türevlerinin geliştirilmesine yol açmıştır. 1980'li yıllarda Bayer AG araştırma laboratuvarında politiyofen türevi olan PEDOT keşfedilmiştir (Şekil 1.1).



Şekil 1.1: PEDOT Moleküler Yapısı

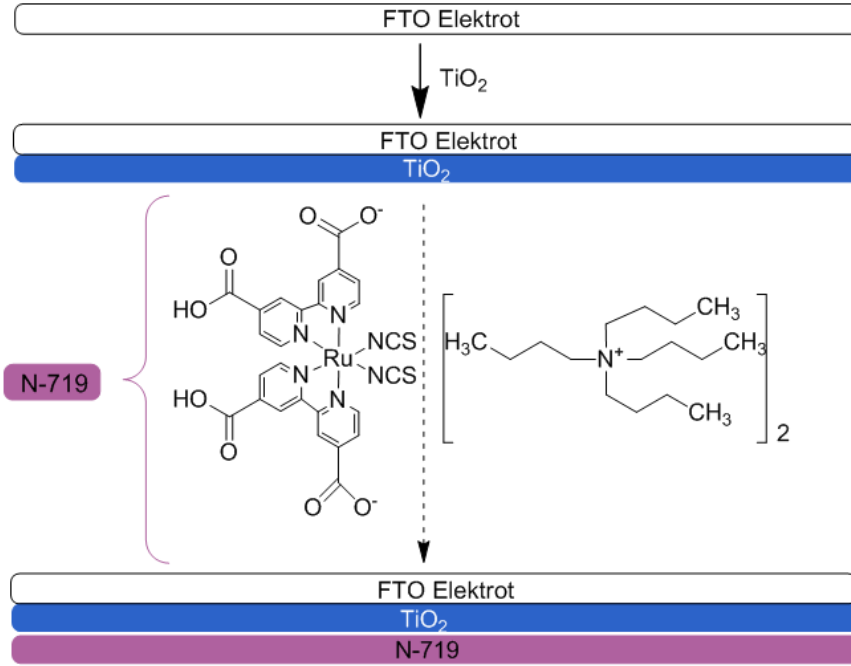
PEDOT polimerinin çözünme problemi olmasına rağmen $300-500 \text{ S cm}^{-1}$ gibi mükemmel bir iletkenlik değerine sahip olduğundan dolayı Pt'den daha ucuz bir malzemedir [6]. Yüksek iletkenliği, görünür ışıkta iyi bir geçirgenliğe sahip olması ve ciddi derecede kararlı bir yapıya sahip olması nedeniyle PEDOT, antistatik, elektronik ve optoelektronik uygulamalarda da tercih edilen bir malzemedir [8]. Yohannes ve Inganas PEDOT'un I^-/I_3^- redoks reaksiyonunu kataliz edebildiğini bulmuştur. Bu çalışmanın ışığında BDGH için PEDOT temelli karşıt elektrot üzerine

çalışmalar gerçekleştirilmiştir [21]. Saito ve arkadaşları ise PEDOT'ü ilk defa iletken cam üzerine kaplayarak BDGH'de karşıt elektrot olarak kullanmışlardır. TiO_2 filmi duyarlaştırmak amacıyla $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Ru}(\text{dcbpyH})_2(\text{NCS})_2]$ (N719) boyar maddesini ve I^-/I_3^- elektrolit olarak kullanmışlardır [15]. Bu çalışmada çözünmeme problemine sahip PEDOT iletken polimeri doğrudan FTO iletken yüzeyine basit ve ucuz bir yöntem olan elektrokimyasal metot ile büyütülmüş ve BDGH'lerde karşıt elektrot olarak kullanılabilirliği incelenmiştir. İleriki çalışmalarda ise daha yüksek performanslı polimerler üzerinde çalışmalar yoğunlaştırılacaktır.

2 Deneysel

2.1 Foto Anot Hazırlanışı

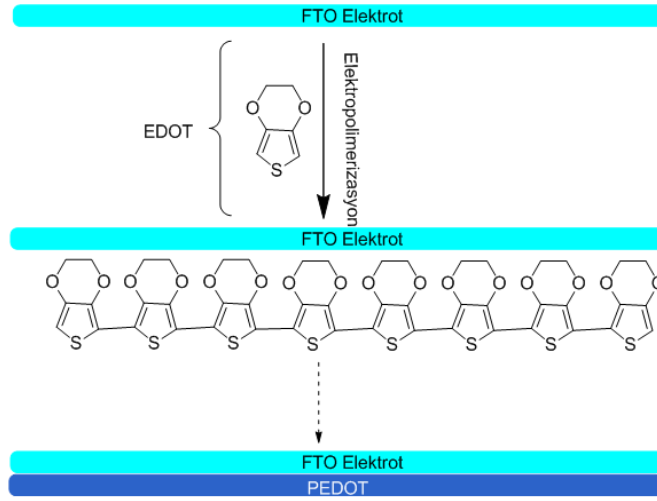
Çalışma elektrotunu (foto anot) hazırlamak için $1.5 \times 1.5 \text{ cm}^2$ boyutlarda kesilen iletken cam plakalar deterjanlı solüsyon ile yıkandıktan sonra sırası ile saf su, etanol ve tekrar saf su ile ultrasonik banyoda 10'ar dakika durulanmış ve kurutulmuştur. Nano boyutta (21 nm) bir miktar toz titanyum (IV) oksit etanol ile çözülerek pasta kıvamına getirilmiştir. Üzerine tetraizopropil ortotitanite ilave edilerek kıvamının yoğunlaşması sağlanmıştır. Screen printing yöntemi ile FTO kaplı camın iletken tarafına TiO_2 film kaplanmıştır. TiO_2 film kaplanan camlar titanyumun kristal hale gelebilmesi için $450 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de 1 saat tavlannmıştır. N-719 boyar maddesi etanol ile 1 saat oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Tüm foto anotlar hazırlanan boya çözeltisi içine batırılarak ağzı kapalı kaptaki, oda sıcaklığında ve karanlık ortamda 10 saat bekletilmişlerdir. FTO camın TiO_2 pasta ve boyar madde ile kaplanma aşamaları Şekil 2.1 de özetlenmektedir.



Şekil 2.1: Foto Anot Hazırlanışı

2.2 Karşıt Elektrot Hazırlanışı

FTO kaplı camlar foto anot hazırlanışında uygulanan prosedür ile yıkamp kurutulmuştur. Kurulan üçlü elektrot sisteminde camlardan biri çalışma elektrotu diğeri ise karşıt elektrot olarak kullanılmıştır. Referans elektrot olarak ise gümüş tel ile çalışılmıştır. 0.1 M EDOT monomeri ACN ile 20 ml'ye tamamlanmıştır. Çözelti reaksiyonun gerçekleşeceği döngülü voltametri hücresine konulduktan sonra üzerine 0,1 M TBAPF₆ elektroliti ilave edilip çözüldükten sonra elektrotlar çözeltiye daldırılmıştır. Sabit potansiyelde cam yüzeyine kaplama işlemi gerçekleştirilmiştir. 1.45 V gerilim altında kaplama süreleri değiştirilerek farklı kalınlıklarda kaplama gerçekleştirilmiştir. Daha sonra PEDOT ile kaplanan camlar ACN içerisine daldırılarak yüzeye tutunmuş monomerlerin uzaklaştırılması sağlanmıştır. Elektrokimyasal kaplama prosedürü Şekil 2.2 ile özetlenmektedir.



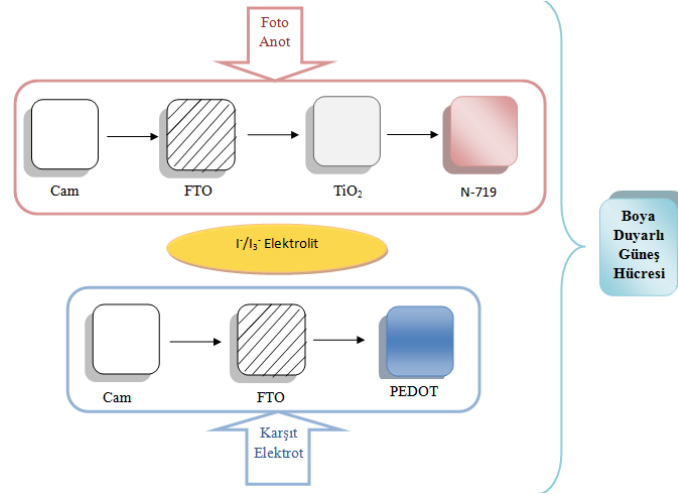
Şekil 2.2: Karşıt Elektrot Hazırlanışı

2.3 Platin Elektrot Hazırlanışı

10 ml 5 mM H₂PtCl₆ (Kloroplatinik asit hidrat) hazırlamak için, yeterli miktarda H₂PtCl₆ ile 2-propanol karıştırılmıştır. Hazırlanan çözelti, 2000 rpm hız ile 30 s spin coater cihazında FTO cam üzerine kaplanmıştır. Kaplama işleminden sonra 400 °C'de 1 saat tavlansmıştır. Performanslarının kıyaslanması için PEDOT ile benzer şekilde karşıt elektrot olarak hazırlanmıştır.

2.4 BDGH Hazırlanışı

TiO₂ film ile kaplanmış camın üzerine I⁻/I₃⁻ elektroliti homojen şekilde damlatılmıştır. Hazırlanan bu çalışma elektrotu PEDOT film ile kaplı elektrot ile birleştirilerek güneş hücresi meydana getirilmiştir. Basit güneş hücresinin şematik gösterimi Şekil 2.3' te gösterilmiştir.



Şekil 2.3: BDGH'nin şematik olarak gösterimi

Tablo 3.1: Güneş Hücresinin Performansını Belirleyen Anahtar Parametreler

Numune	V_{oc}, V	$J_{sc}, \text{mA cm}^{-2}$	$FF\%$	η
PEDOT	0,60	9,12	59	10,87
Pt	0,69	6,55	57	8,73

2.5 BDGH Karakterizasyonu

Ultraviyole görünür (UV-vis) absorpsiyon ölçümleri çift dalga boylu/çift ışınlı UV-3600 spektrofotometre cihazı kullanılarak yapılmıştır. Standart 30 mW/cm^2 gücündeki güneş radyasyonu altında akım-gerilim (I-V) eğrileri Keithley 4200-SCS yarı iletken karakterizasyon sistemi kullanılarak kaydedilmiştir. Empedans ölçümleri için Ivium Compact Stat cihazı kullanılmıştır. Ölçüm yapılan örneklerin aktif alanları yaklaşık 1 cm^2 'dir.

3 Tartışma ve Sonuçlar

3.1 BDGH'nin I-V ve Foto Akım Karakterizasyonu

İletken polimerle kaplanmış karşıt elektrot performansını araştırmak amacıyla, BDGH düzlemsel Pt karşıt elektrot ve PEDOT karşıt elektrotlar üzerine bir çalışma yapılmıştır. Her iki durum için akım- voltaj ve fotoakım ölçümleri Şekil 3.1 de gösterildiği gibi yapılmıştır. Tablo 3.1 ise BDGH'nin kısa devre fotoakım (J_{sc}) ve açık devre gerilimi (V_{oc}), dolun faktörü (FF), dönüşüm verimliliği (η) özetlemektedir. Referans BDGH ile kıyaslandığında Pt kaplamalı karşıt elektrottan daha yüksek dönüşüm verimliliği elde edildiği (yaklaşık %25'lik artış) bulunmuştur. İletken polimer PEDOT ile kaplanmış karşıt elektrotlu cihazın özellikleri ise ($J_{sc} = 9,12 \text{ mA cm}^{-2}$, $V_{oc} = 0.60 \text{ V}$, $FF = 0.59$ and $\eta = 10,87\%$) şeklinde bulunmuştur. Şekil 3.1'de gösterildiği gibi BDGH cihazının fotoakım ölçümlerine bakıldığında Pt ile benzer bir eğilim sergilediği bulunmuştur.

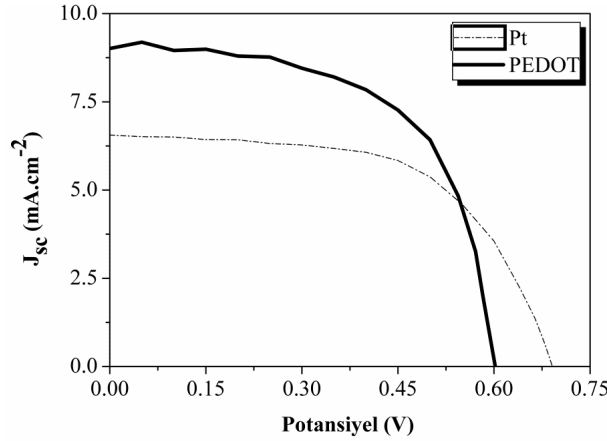
Hesaplamalarla alakalı tüm fotoelektrik parametreler aşağıdaki eşitliklerden bu-

lunmuştur.

$$n = \frac{J_{sc} \times V_{oc} \times FF}{P_{in}} \quad (3.1)$$

Eşitlik (3.1) için; J_{sc} , kısa devre akım yoğunluğu, V_{oc} , açık devre gerilimi, FF , doluluk faktörünü temsil etmektedir. Doluluk faktörü Eşitlik (3.2) yardımıyla bulunmaktadır.

$$FF = \frac{J_m \times V_m}{J_{sc} \times V_{oc}} \quad (3.2)$$



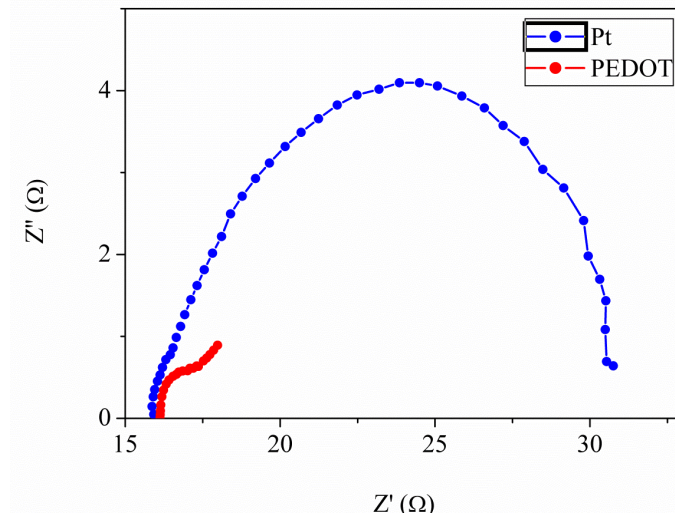
Şekil 3.1: PEDOT ve Pt için Akım yoğunluğu- Gerilim Verileri

3.2 Elektrokimyasal Empedans Spektroskopi Analizi

Tablo 3.2: Empedans Ölçümleri ile elde edilen R_s - R_{ct} verileri

Hücre Tipi	R_s (Ω)	R_{ct} ($\Omega \text{ cm}^2$)
PEDOT	16,2	1,08
Pt	17,1	10,3

Elektrokimyasal empedans spektroskopi BDGH'lerdeki ara yüzey yük transfer prosesini ve elektrot yüzeyindeki reaksiyon performansını karakterize edebilmek için kullanılır. Bu tür ölçümler (EIS) elektrolit ile karşıt elektrot arasındaki dirençleri gözlemleyebilmek için kullanılır. TiO_2 /elektrolit ara yüzeyi elektrot arasındaki yük transfer direncinin karşıt elektrotunkinden bağımsız olması gerekir. 100 kHz civarındaki empedans frekansları, iletken yüzeylerin Ohmik Seri Rezistans (R_s) tarafınca baskındır. 0.1 Hz ile 1 MHz arasında tarama yapıldığında ise Pt/elektrolit ara yüzeyi arasındaki yük transfer rezistansı ise R_{ct} 'dir ve değerleri Tablo 3.2'de özetlenmiştir. Tablodaki değerler karşıt elektrotların güneş hücreleri üzerindeki etkilerini göstermek için kullanılır. Ölçümler -0,9 V gerilim altında alınmıştır.



Şekil 3.2: *Pt ve PEDOT ile hazırlanan karşı elektrotlu oluşan güneş hücrelerinin elektriksel empedans spektrumları*

4 Sonuçlar

Sonuçta karşılaştırma amaçlı karşı elektrotları Pt metali ve PEDOT polimeri ile aynı koşullar altında oluşturulan BDGH'lerin katot elektrotlarının güneş hücresindeki performansları kıyaslanmıştır. Önce foto anot TiO_2 ile kaplanmış FTO cam elektrot üzerine N719 boyar maddesi büyütülerek hazırlanmıştır. Karşı elektrot olarak kullanılacak iletken polimer PEDOT ise elektrokimyasal metotlar kullanılarak EDOT monomerinin ACN çözücüsü içerisinde 0.1 M TBAPF_6 elektroliti kullanılarak FTO cam elektrot yüzeyinde büyütülmüştür. Yine karşı elektrot olarak kullanılacak Pt metali ise propanol ortamında 5 mM H_2PtCl_6 maddesi çözünüp FTO cam elektrotu üzerine püskürtme metodu ile kaplanmıştır. Bu iki elektrot (foto anot ve karşı) arasına I^-/I_3^- elektroliti sürülerek sandviç haline getirilmiş ve güneş hücresi oluşturulmuştur. İki güneş hücresinden elde edilen verilere göre PEDOT ile oluşturulan güneş hücresinin Pt ile oluşturulana göre daha yüksek verimde ve onun aynı davranımı verebilecek kapasitede olduğu karakterizasyon metotları ile ispat edilmiştir. Laboratuvarımızda bu konu ile ilgili çalışmalar halen devam etmektedir.

Semboller

J_{sc}	: Kısa Devre Fotoakım
J_m	: Maksimum Akım
V_{oc}	: Açık Devre Gerilimi
V_m	: Maksimum Gerilim
η	: Dönüşüm Verimliliği
FF	: Doldurma Faktörü
R_s	: Ohmik Seri Resistans

Kaynaklar

- [1] S. Ahmad, T. Bessho, F. Kessler, E. Baranoff, J. Frey, C. Yi, M. Gratzel and K. M. Nazeeruddin, *A new generation of platinum and iodine free efficient dye-sensitized solar cells*, Physical Chemistry Chemical Physics, 14 (2012), 10631–10639.
- [2] Bayer AG., Eur. Patent, 1988, 339340.
- [3] X. M. Fang, T. Ma, G. Guan, M. Akiyama, T. Kida and E. Abe, *Effect of the thickness of the pt film coated on a counter electrode on the performance of a dye-sensitized solar cells*, Journal of Electroanalytical Chemistry, 570 (2004), 257–263.
- [4] M. Gratzel, *Photoelectrochemical cells*, Nature, 414 (2001), 338–344.
- [5] M. Gratzel, *Recent advances in sensitized mesoscopic solar cells*, Accounts of Chemical Research, 42 (2009), 1788–1798.
- [6] L. Groenendal, F. Jonas, D. Freitag, H. Pielartzik and R. J. Reynolds, *Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and its derivatives: past, present and future*, Advanced Materials, 12 (2000), 481–494.
- [7] S. S. Kim, Y. C. Nah, Y. Y. Noh, J. Jo and D. Y. Kim, *Electrodeposited pt for cost-efficient and flexible dye-sensitized solar cells*, Electrochimica Acta, 51 (2004), 3814–3819.
- [8] S. Kirchmeyer and K. Reuter, *Scientific importance, properties and growing applications of poly (3,4-ethylenedioxythiophene)*, Journal of Materials Chemistry, 15 (2005), 2077–2088.
- [9] Z. Li, B. Ye, X. Hu, X. Ma, X. Zhang and Y. Deng, *Facile electropolymerized-PANI as counter electrode for low-cost dye-sensitized solar cells*, Electrochemistry Communications, 11 (2009), 1768–1771.
- [10] D. M. McGehee and C. Goh, *Organic semiconductors low-cost solar cells*, The Bridge, 34 (2005), 33–39.
- [11] M. K. Nazeeruddin, F. De Angelis, S. Fantacci, A. Selloni, G. Viscardi, P. Liska, S. Ito, T. Bessho and M. Gratzel *Combined experimental and DFT-TDDFT computational study of photoelectrochemical cell ruthenium sensitizers*, Journal of American Chemical Society, 127 (2005), 16835–16847.
- [12] B. O'Regan and M. Gratzel, *A low-cost, high efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films*, Nature, 353 (1991), 737–740.
- [13] N. Papageorgiou, *Counter-electrode function in nanocrystalline photoelectrochemical cell configurations*, Coordination Chemistry Review, 248 (2004), 1421–1446.

- [14] N. Papageorgiou, F. W. Maiera and M. Gratzel, *An iodine/triiodide reduction electrocatalyst for aqueous and organic media*, Journal of the Electrochemical Society, 144 (1997), 876–884.
- [15] Y. Saito, T. Kitamura, Y. Wada and S. Yanagida, *Application of poly (3,4-ethylenedioxythiophene) as counter electrode in dye-sensitized solar cells*, Chemistry Letters, 3 (2002), 1060–1061.
- [16] F. R. Service, *Is it time to shoot for the sun*, Science, 309 (2005), 548–551.
- [17] P. G. Smestad, S. Spiekermann, J. Kowalik, D. C. Grant, M. A. Schwartzberg, J. Zhang, M. L. Tolbert and E. Moons, *A technique to compare polythiophene solid-state dye-sensitized TiO₂ solar cells to liquid junction devices*, Solar Energy Materials and Solar Cells, 76 (2013), 85–105.
- [18] S. Sönmezoğlu, C. Akyürek and H. Akış, *Modification of juglon dye as a sensitizer in dye-sensitized solar cells*, IET Optoelectronics, 8 (2014), 270–276.
- [19] H. Wang, K. Sun, F. Tao, J. D. Stacchiola and Y. H. Hu, *3D honeycomb-like structured graphene and its high efficiency as counter electrode catalysts for dye-sensitized solar cells*, Angewandte Chemie, International Edition, 52 (2013), 9210–9214.
- [20] M. Wang, M. A. Anghel, B. Marsan, N. C. Ha, N. Pootrakulchote, M. S. Za-keeruddin and M. Gratzel, *CoS supersedes pt as efficient electrocatalyst for triiodide reduction in dye-sensitized solar cells*, Journal of the American Chemical Society, 131 (2009), 15976–15977.
- [21] W. Wei, H. Wang and Y. H. Hu, *A review on pedot-based counter electrodes for dye-sensitized solar cells*, International Journal of Energy Research, 38 (2014), 1099–1111.
- [22] X. Xin, M. He, W. Han, J. Jung, and Z. Lin, *Low-cost copper zinc tin sulfide counter electrodes for high-efficiency dye-sensitized solar cells*, Angewandte Chemie, International Edition, 50 (2011), 11739–11742.
- [23] T. Yohannes and O. Inganas, *Photoelectrochemical studies of the junction between poly [3-(4-ctylphenyl)thiophene] and a redox polymer electrolyte*, Solar Energy Materials and Solar Cells, 51 (1998), 193–202.