

**T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BOYA DUYARLI GÜNEŞ PİLLERİ İÇİN FTALOSİYANİN
BOYALARIN GELİŞTİRİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Yiğit Can DEMİRCİ

Kimya Anabilim Dalı

Fizikokimya Bilim Dalı

ARALIK 2022

**T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BOYA DUYARLI GÜNEŞ PİLLERİ İÇİN FTALOSİYANİN
BOYALARIN GELİŞTİRİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Yiğit Can DEMİRCİ

Kimya Anabilim Dalı

Fizikokimya Bilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Mahmut ÖZACAR

ARALIK 2022

Yiğit Can DEMİRCİ tarafından hazırlanan “Boya Duyarlı Güneş Pilleri İçin Ftalosiyanın Boyaların Geliştirilmesi” adlı tez çalışması 30.12.2022 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

Jüri Başkanı : **Prof. Dr.Mahmut ÖZACAR** (Danışman)
Sakarya Üniversitesi

Jüri Üyesi : **Prof. Dr. Hüseyin ALTUNDAĞ**
Sakarya Üniversitesi

Jüri Üyesi : **Prof. Dr. Fehim FINDIK**
Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi



ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Eğitim-Öğretim Yönetmeliğine ve Yükseköğretim Kurumları Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiği Yönergesine uygun olarak hazırlamış olduğum “Boya Duyarlı Güneş Pilleri İçin Ftalosiyenin Boyaların Geliştirilmesi” başlıklı tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın tüm aşamalarında yukarıda belirtilen yönetmelik ve yönergeye uygun davrandığımı, tezin içerdiği yenilik ve sonuçları başka bir yerden almadığımı, tezde kullandığım eserleri usulüne göre kaynak olarak gösterdiğimi, bu tezi başka bir bilim kuruluna akademik amaç ve unvan almak amacıyla vermediğimi ve 20.04.2016 tarihli Resmi Gazete’de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince Sakarya Üniversitesi’nin abonesi olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Enstitü tarafından belirlenmiş ölçütlere uygun rapor alındığını, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun ortaya çıkması halinde doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi beyan ederim.

(30/12/2022).

Yiğit Can DEMİRCİ





Aileme



TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca değerli bilgisi ve deneyimleriyle sürekli yanımda olan her türlü desteğini esirgemeyen, bakış açımın yetersiz kaldığı noktalarda bana farklı pencereden bakmamı sağlayan, beni sürekli çalışmaya teşvik eden ve aynı titizlikle yönlendiren danışmanım Sayın Hocam Prof. Dr. Mahmut ÖZACAR'a sonsuz teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım. Tez çalışmalarım süresince fikirlerini benimle paylaşan, beraber tartışma ortamı oluşturup yeni fikirlerin ortaya çıkmasına imkân sağlayan değerli hocam Doç. Dr. Soner ÇAKAR'a saygılarımı sunarım.

Her zaman büyük desteklerini gördüğüm, bugünlere gelmemi sağlayan, sevgisiyle ve şefkatiyle beni büyüten, başarılarımı borçlu olduğum annem Ümmü Gülsüm DEMİRCİ ve babam Şevket DEMİRCİ'ye, yüksek lisansımı bitireceğime yürekten inanan abim Nuri DEMİRCİ'ye ve değerli arkadaşım Sefa GÜN'e teşekkürlerimi ve sevgilerimi sunarım.

Tez çalışmam süresince bilgi ve birikimlerini benimle paylaşan, çalışmalarına yön gösteren Araş. Gör. Burak ÜNLÜ'ye ve ftalosiyeninlerin temininde desteklerinden dolayı İstanbul Teknik Üniversitesi (İTÜ)'ye saygıdeğer Hocam Prof. Dr. Ahmet GÜL'e teşekkürü borç bilirim.

Ayrıca bu çalışmanın maddi açıdan desteklenmesine olanak sağlayan tez danışmanım nezninde Türkiye Bilimler ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK)'a (Proje No:119Z082) teşekkür ederim.

Yiğit Can DEMİRCİ

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ	v
TEŞEKKÜR	ix
İÇİNDEKİLER	xi
KISALTMALAR	xiii
TABLO LİSTESİ	xv
ŞEKİL LİSTESİ	xvii
ÖZET	xix
SUMMARY	xxiii
1. GİRİŞ	1
2. FTALOSİYANİNLER	5
2.1. Ftalosiyanınlar	5
2.1.1. Ftalosiyanınların yapısı	6
2.1.2. Ftalosiyanınların sentez metotları	7
2.1.3. Ftalosiyanınların karakterizasyonları	10
2.1.4. Ftalosiyanınların uygulama alanları	13
2.1.5. Naftoftalosiyanınlar	14
2.2. Güneş Pilleri	15
2.2.1. Güneş pili türleri	15
2.3. Boya Duyarlı Güneş Pilleri	21
2.3.1. Boya duyarlı güneş pillerinin çalışma mekanizması	21
2.3.2. Boya duyarlı güneş pillerinin kullanılan şeffaf iletken oksit (tco) tabakasının özellikleri	23
2.3.3. Boya duyarlı güneş pillerinin kullanılan yarı iletkenlerin özellikleri	23
2.3.4. Boya duyarlı güneş pillerinin kullanılan boyaların özellikleri	24
2.3.5. Boya duyarlı güneş pillerinin kullanılan elektrolitin özellikleri	26
2.3.6. Boya duyarlı güneş pillerinin kullanılan karşıt elektrotların özellikleri	27
2.4. Ftalosiyanınların Güneş Pili Uygulamaları	28
3. MATERYAL VE YÖNTEM	33
3.1. Kullanılan Cihaz ve Ekipmanlar	33
3.2. Kullanılan Kimyasal Madde ve Malzemeler	33
3.3. Ftalosiyanınların Sentezi	34
3.4. Başlangıç Bileşiklerinin Sentezi	35
3.4.1. 4-Ferrosenil fenol sentezi	35
3.4.2. 4-(Ferrosenilfenoksi) ftalonitril sentezi (L1)	35
3.4.3. 4-(4-ter-bütilfenoksi)ftalonitril sentezi (L2)	36
3.5. Simetrik olmayan naftoftalosiyanınların sentezi için çıkış bileşiği olan 6- karbolsimetil-2,3-disiyanonaftalen ile ilgili çalışmalar	37
3.5.1. Metil 3,4-dimetilbenzoat sentezi (N1)	37
3.5.2. Metil 3,4-dibromometilbenzoat sentezi (N2)	37
3.5.3. 6-Karboksimetil-2,3-disiyanonaftalen sentezi (N3)	38
3.6. Çinko (II) Ftalosiyanın (ZnPc7-8) Bileşiklerinin Sentezi	39

3.6.1. [2,3-(4-Karboksibenzo-9(10),16(17),23(24)-tris(4-ferrosenil)-feniloksi)ftalosiyanimato] Çinko (II) Sentezi (ZnPc7).....	39
3.6.2. [2,3-(4-Karboksibenzo-9(10),16(17),23(24)-tris(4-ter-bütülfeniloksi)-ftalosiyanimato] çinko (II) sentezi (ZnPc8)	40
3.7. Oksotitanyum (IV) Ftalosiyanın (TiOPc7-8) Bileşiklerinin Sentezi	41
3.7.1. [2,3-(4-Karboksibenzo-9(10),16(17),23(24)-tris(4-ferrosenil)-feniloksi)-ftalosiyanimato]oksotitanyum (IV) sentezi (TiOPc7).....	41
3.8. YD2 Porfirinin ve Ftalosiyanın Karışımlarının Hazırlanması.....	43
3.9. Yarı iletken Sentezi	44
3.10. Fotoanotların Oluşturulması	44
3.11. Güneş Pillerinin Oluşturulması	46
3.12. Ftalosiyanın Yapılarının ve Güneş Pillerinin Karakterizasyonu	48
4. ARAŞTIRMA BULGULARI	51
4.1. Başlangıç/Çıkış Bileşiklerinin ve Ftalosiyanınların Karakterizasyonu	51
4.2. Ftalosiyanınların Elektrokimyasal Karakterizasyonu.....	55
4.2.1. Sentezlenen fталosiyanınların deneysel bulguları	55
4.2.2. Sentezlenen fталosiyanınların teorik bulguları	61
4.3. Boya Duyarlı Güneş Pili Malzemelerinin Karakterizasyonu	64
4.3.1. X-ışınları toz diffraksiyonu (XRD).....	64
4.3.2. Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM).....	68
4.3.3. Difüz reflektans spektroskopisi (DRS)	70
4.3.4. Fotoluminesans spektroskopisi (PL).....	72
4.3.5. Ultraviole görünür bölge spektroskopisi (UV-Vis)	76
4.4. Boya Duyarlı Güneş Pillerinin Karakterizasyonu	85
4.4.1. Akım-voltaj eğrileri	85
4.4.2. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi	90
5. TARTIŞMA VE GENEL DEĞERLENDİRME.....	99
KAYNAKLAR.....	101
EKLER.....	115
ÖZGEÇMİŞ	149

KISALTMALAR

Å	: Angström
AM 1,5	: Air mass 1.5 filtre
C-NMR	: Karbon nükleer manyetik rezonans
CV	: Dönüşümlü voltametri
DRS	: Difüz reflektans spektroskopisi
DSSC	: Boya duyarlı güneş pili
eV	: Elektron volt
E_{ox}	: Oksidasyon potansiyeli
E_{red}	: Redüksiyon potansiyeli
FE-SEM	: Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu
FF	: Doluluk faktörü (fill faktörü)
FTIR	: Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
FTO cam	: Flor katkılı kalay oksit kaplı cam substrat
g	: Gram
H-NMR	: Proton nükleer manyetik rezonans
HOMO	: En yüksek enerjili dolu moleküler orbital
H₂Pc	: Metalsiz ftalosiyenin
HR-TEM	: Yüksek çözünürlüklü transmisyon elektron mikroskobu
J_{max}	: Maksimum akım yoğunluğu
J_{sc}	: Kısa devre akım yoğunluğu
J-V	: Akım yoğunluğu voltaj eğrisi
kWh/cm²	: Metre kare başına saatlik güç
LMCT	: Ligand-metal yük transferi

LUMO	: En düşük enerjili boş moleküler orbital
L1	: 4-(Ferrosenilfenoksi)ftalonitril
L2	: 4-(4-ter-bütilfenoksi)ftalonitril
mg	: Miligram
MLCT	: Metal-ligand yük transferi
mL	: Mililitre
MPc	: Metalli Ftalosiyanin
nm	: Nanometre
N1	: Metil, 3,4-dimetilbenzoat
N2	: Metil, 3,4-dibromometilbenzoat
N3	: 6-Karboksimetil-2,3-disiyanonaftalen
N719	: Di-tetrabütilamonyum cis-bis(2,2'-biridil-4,4'-dikarboksilato) rutenyum(II)
Pc	: Ftalosiyanin
PL	: Fotoluminesans
SWV	: Kare dalga voltametrisi
THF	: Tetrahidrofur
TiO₂	: Titanyum dioksit
TiOPc	: Oksotitanyum(IV) ftalosiyanin
UV-Vis	: Ultraviyole-görünür bölge absorpsiyon spektroskopisi
Voc	: Açık devre voltajı
Xe	: Ksenon
XRD	: X-ışını kırınımı
YD2	: [5-[Bis(4-hegzilfenil)amino]-15-[2-(4-karboksifenil)etil]-10,20 -bis(3,5-di-ter-bütilfenil)porfirinato] çinko(II)
ZnPc	: Çinko(II) ftalosiyanin

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 2.1. DSSC’lerde platine alternatif olarak kullanılan 8 çeşit karbon elektrotun fotovoltaiik parametreleri [92]	28
Tablo 4.1. ZnPc7-8 ve TiOPc7-8 boyaların elektrokimyasal parametreleri	59
Tablo 4.2. ZnPc7-8 ve TiOPc7-8 boyaların elektrokimyasal parametreleri	64
Tablo 4.3. TiO ₂ nanopartikülü ve FTO@TiO ₂ örneklerinin kristal parametreleri	67
Tablo 4.4. TiO ₂ @YD2, TiO ₂ @ZnPc7-8 ve TiO ₂ @YD2+ZnPc7-8 fotoanotlarının güneş pili parametreleri	80
Tablo 4.5. TiO ₂ @YD2, TiO ₂ @ ZnPc7-8 ve TiO ₂ @YD2+ ZnPc7-8 fotoanotlarının güneş pili parametreleri.....	89
Tablo 4.6. TiO ₂ @YD2, TiO ₂ @ TiOPc7-8 ve TiO ₂ @YD2+TiOPc7-8 fotoanotlarının güneş pili parametreleri.....	90
Tablo 4.7. TiO ₂ @YD2, TiO ₂ @ ZnPc7-8 ve TiO ₂ @YD2+ZnPc7-8 fotoanotlarına ait empedans parametreleri	97
Tablo 4.8. TiO ₂ @YD2, TiO ₂ @ TiOPc7-8 ve TiO ₂ @YD2+TiOPc7-8 fotoanotlarına ait empedans parametreleri	98



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1. a) Metalsiz (H_2Pc) b) Metatalli (MPc) ftalosiyanin yapıları	7
Şekil 2.2. Metalsiz ftalosiyaninlerin (H_2Pc) sentez metotları	7
Şekil 2.3. Metalli ftalosiyaninlerin (MPc) sentez metotları	8
Şekil 2.4. MPc ve H_2Pc bileşiklerine ait UV-Vis spektrumları	11
Şekil 2.5. Ftalosiyaninlerin başlıca uygulama alanları	14
Şekil 2.6. Güneş pili türlerine ait akım şeması	20
Şekil 2.7. Boya duyarlı güneş pillerinin (DSSC) çalışma prensibi.....	22
Şekil 3.1. YD2+Pc kokteyl boyaların hazırlanması	43
Şekil 3.2. Güneş pillerinde kullanılan TiO_2 nanopartiküllerin sentez aşamaları	44
Şekil 3.3. Güneş pillerinde kullanılan TiO_2 nanopartiküllerin sentez aşamaları	45
Şekil 3.4. FTO@ TiO_2 fotoanotlarının hazırlanması ve Pc veya YD2+Pc adsorpsiyonuna ait akım şeması.....	46
Şekil 3.5. Tipik bir güneş pili hücresinin oluşumu	47
Şekil 3.6. Tipik bir güneş pili hücresinin oluşumu	47
Şekil 4.1. ZnPc7-8 ile TiOPc7-8 boyaların A) CV B) SWV eğrileri	57
Şekil 4.2. ZnPc7-8 ile TiOPc7-8 boyaların HOMO-LUMO enerji düzeyleri	60
Şekil 4.3. ZnPc7 moleküler yapısı ve HOMO (sağ altta) LUMO (sağ üstte) dağılımları.	62
Şekil 4.4. ZnPc8 moleküler yapısı ve HOMO (sağ altta) LUMO (sağ üstte) dağılımları.	63
Şekil 4.5. TiOPc7 moleküler yapısı ve HOMO (sağ altta) LUMO (sağ üstte) dağılımları.	63
Şekil 4.6. TiOPc8 moleküler yapısı ve HOMO (sağ altta) LUMO (sağ üstte) dağılımları.	64
Şekil 4.7. TiO_2 ve FTO@ TiO_2 örneklerine ait XRD desenleri.....	66
Şekil 4.8. TiO_2 nanopartiküllerine ait FE-SEM yüzey görüntüleri.....	69
Şekil 4.9. FTO@ TiO_2 fotoanoduna ait FE-SEM yüzey görüntüleri.....	69
Şekil 4.10. TiO_2 nanopartiküllerine ait HR-TEM görüntüleri	70
Şekil 4.11. Sentezlenen TiO_2 nanopartiküllerinin ve FTO@ TiO_2 fotoanotunun DRS spektrumları.....	71
Şekil 4.12. Sentezlenen TiO_2 nanopartiküllerinin ve FTO@ TiO_2 fotoanotunun Kubelka-Munk grafikleri	71
Şekil 4.13. TiO_2 nanopartiküllerinin ve FTO@ TiO_2 fotoanotunun PL emisyon spektrumları.....	72
Şekil 4.14. TiO_2 @ZnPc7-8 ve TiO_2 @TiOPc7-8 fotoanotlarına ait PL emisyon spektrumları.....	74
Şekil 4.15. TiO_2 @YD2, TiO_2 @ZnPc7 fotoanotlarına ait PL emisyon spektrumları	74
Şekil 4.16. TiO_2 @YD2, TiO_2 @ZnPc8 fotoanotlarına ait PL emisyon spektrumları	75

Şekil 4.17. $\text{TiO}_2@\text{YD2}$, $\text{TiO}_2@\text{TiOPc7}$ fotoanotlarına ait PL emisyon spekturumları	75
Şekil 4.18. $\text{TiO}_2@\text{YD2}$ ve $\text{TiO}_2@\text{TiOPc8}$ fotoanotlarına ait PL emisyon spekturumları	76
Şekil 4.19. ZnPc7-8 ve TiOPc7-8 boya ların UV-Vis spekturumları	77
Şekil 4.20. $\text{YD2}+\text{ZnPc7}$ kokteyl boya ların UV-Vis spekturumları	77
Şekil 4.21. $\text{YD2}+\text{ZnPc8}$ kokteyl boya ların UV-Vis spekturumları	78
Şekil 4.22. $\text{YD2}+\text{TiOPc7}$ kokteyl boya ların UV-Vis spekturumları	78
Şekil 4.23. $\text{YD2}+\text{TiOPc8}$ kokteyl boya ların UV-Vis spekturumları	79
Şekil 4.24. YD2 ve N719 boya ların UV-Vis spekturumları	80
Şekil 4.25. $\text{TiO}_2@\text{ZnPc7-8}$ ve $\text{TiO}_2@\text{TiOPc7-8}$ fotoanotlarına ait UV-Vis spekturumları.....	82
Şekil 4.26. $\text{TiO}_2@\text{YD2}+\text{ZnPc7}$ fotoanotlarına ait UV-Vis spekturumları	82
Şekil 4.27. $\text{TiO}_2@\text{YD2}+\text{ZnPc8}$ fotoanotlarına ait UV-Vis spekturumları	83
Şekil 4.28. $\text{TiO}_2@\text{YD2}+\text{TiOPc7}$ fotoanotlarına ait UV-Vis spekturumları	83
Şekil 4.29. $\text{TiO}_2@\text{YD2}+\text{TiOPc8}$ fotoanotlarına ait UV-Vis spekturumları	84
Şekil 4.30. $\text{TiO}_2@\text{YD2}$ ve $\text{TiO}_2@\text{N719}$ fotoanotlarına ait UV-Vis spekturumları...	84
Şekil 4.31. $\text{TiO}_2@\text{YD2}$, $\text{TiO}_2@\text{ZnPc7}$ ve $\text{TiO}_2@\text{YD2}+\text{ZnPc7}$ fotoanotlarına ait J-V eğrileri	86
Şekil 4.32. $\text{TiO}_2@\text{YD2}$, $\text{TiO}_2@\text{ZnPc8}$ ve $\text{TiO}_2@\text{YD2}+\text{ZnPc8}$ fotoanotlarına ait J-V eğrileri	87
Şekil 4.33. $\text{TiO}_2@\text{YD2}$, $\text{TiO}_2@\text{TiOPc7}$ ve $\text{TiO}_2@\text{YD2}+\text{TiOPc7}$ fotoanotlarına ait J-V eğrileri	87
Şekil 4.34. $\text{TiO}_2@\text{YD2}$, $\text{TiO}_2@\text{TiOPc8}$ ve $\text{TiO}_2@\text{YD2}+\text{TiOPc8}$ fotoanotlarına ait J-V eğrileri	88
Şekil 4.35. $\text{TiO}_2@\text{N719}$ fotoanotuna ait J-V eğrileri.....	88
Şekil 4.36. $\text{TiO}_2@\text{YD2}$, $\text{TiO}_2@\text{ZnPc7}$ ve $\text{TiO}_2@\text{YD2}+\text{ZnPc7}$ fotoanotlarına ait A)Nyquist B)Bode eğrileri	92
Şekil 4.37. $\text{TiO}_2@\text{YD2}$, $\text{TiO}_2@\text{ZnPc8}$ ve $\text{TiO}_2@\text{YD2}+\text{ZnPc8}$ fotoanotlarına ait A)Nyquist B)Bode eğrileri	93
Şekil 4.38. $\text{TiO}_2@\text{YD2}$, $\text{TiO}_2@\text{TiOPc7}$ ve $\text{TiO}_2@\text{YD2}+\text{TiOPc7}$ fotoanotlarına ait A)Nyquist B)Bode eğrileri	94
Şekil 4.39. $\text{TiO}_2@\text{YD2}$, $\text{TiO}_2@\text{TiOPc8}$ ve $\text{TiO}_2@\text{YD2}+\text{TiOPc8}$ fotoanotlarına ait A)Nyquist B)Bode eğrileri	95
Şekil 4.40. $\text{TiO}_2@\text{N719}$ fotoanotuna ait A)Nyquist B)Bode eğrisi.....	96

BOYA DUYARLI GÜNEŞ PİLLERİ İÇİN FTALOSİYANİN BOYALARIN GELİŞTİRİLMESİ

ÖZET

Artan nüfusla birlikte fosil kaynaklardan elde edilen enerjinin tükeniyor olması yenilenebilir (sürdürülebilir) enerji kaynaklarına yönelik ilgiyi gün geçtikçe artırmaktadır. Sürdürülebilir enerji kaynakları içerisinde güneş enerjisinin ücretsiz, temiz ve sınırsız olması sürdürülebilirlik açısından büyük bir öneme sahiptir. Bu nedenle, güneşten gelen ışınların değerlendirilmesi amaçlanmış ve bu ışınlar yardımıyla elektrik enerjisi üretebilen güneş pilleri içerisinde DSSC'ler önemli bir değer kazanmıştır. DSSC'lerde en önemli bileşen fotohassaslaştırıcılar (boya) olup güneş pillerinde yüksek hücre verimine ulaşılabilmesi için araştırmacıların ilgi odağı olmuştur. Fotohassaslaştırıcılar içerisinde rutenyum kompleks boyalar, (N3, N719) kararlılıklarından ve göstermiş oldukları yüksek hücre verimlerinden dolayı bu alanda kullanılan en başarılı boyalardandır. Fakat kırmızı ve yakın IR bölgelerinde absorpsiyon yapamamaları, komplekslerde kullanılan rutenyum metalinin maliyetinin yüksek ve nadir olması bu boyaların en büyük dezavantajıdır. Bu nedenle araştırmacılar, yakın IR bölgede absorpsiyon yapma yeteneklerinden dolayı rutenyum kompleks boyalara alternatif olabilen ftalosiyanın (Pc) yapılarına yönelmiştir.

Pc'ler sekiz azot atomu ve sekiz karbon atomlarından oluşan on altı üyeli yüksek konjugasyonlu $18-\pi$ elektronuna sahip makrosiklik bileşiklerdir. Yapısal olarak dört pirol ünitesinin α -karbonuyla bağlı metin köprülerinin birleşmesi sonucu oluşan porfirin molekülünün, benzen halkasıyla izoindol gruplarına dönüşmüş ve azot köprüsüyle bağlanmış formudur. Pc molekülleri genellikle metalsiz ve metalli ftalosiyanın türevlerinden oluşmaktadır. Merkezinde iki hidrojen atomu bulunduran yapılar metalsiz olarak adlandırılırken, merkezinde metal, yarı metal veya fosfor gibi ametal iki boyutlu atomları bulunduran yapılar metalli olarak adlandırılmaktadır. Günümüzde 70'e yakın farklı element ftalosiyanın ligantları ile etkileşerek yapının merkezine koordine olabildiğinden, Pc moleküllerinin, merkezindeki iki hidrojen atomu yerine periyodik tablodaki diğer metal atomlarıyla yer değiştirilmesi sonucu çok sayıda metalli Pc türevleri elde edilebilmektedir.

Metalli Pc'ler (Zn, Ni, Co, Cu, TiO vb.) genellikle düzlemsel yapıda ve D_{4h} simetrilerine sahip olup düzlemsellikten sapmaları yaklaşık 0,3 Å civarındadır. Periferel pozisyonlarına farklı gruplar ilave edilmesi ile beş veya altı koordinasyonlu yapılar elde edilebilmektedir. Kalınlıkları 3,4 Å olup $18-\pi$ elektron sistemleri sayesinde aromatik özellik göstermektedirler. Halka üzerine +2 değerlikli bir metal katyonu veya iki adet proton bağlanmasıyla nötrallik sağlanabilmektedir. Genellikle kimyasal özelliklerinin belirlenmesinde önemli role sahip olan merkez atomunun çapı, molekülün merkez boşluğuna uygun olduğundan son derece kararlılık gösterebilmektedir. Buna karşın merkez atom çapının, Pc boşuk çapından (1,35 Å) büyük veya küçük olması durumunda molekül kararsızlık göstererek merkez atomunun Pc halkasından kolaylıkla ayrılmasına neden olmaktadır. Pc bileşiklerinin periferel veya nonperiferel pozisyonlarına süstitüe grupların ilave edilmesi, Pc'lerin

konjuge π elektronlarının birbirleri arasındaki mesafeyi genişleterek çözünürlüklerinin artmasına olanak sağlamaktadır. Özellikle periferale pozisyonundan bağlanan gruplar, Pc yapılarına çok yönlülük kazandırdığından istenilen özelliklere göre değişiklik yapılarak bileşiklerin sentezlenmesini mümkün kılmaktadır.

Ftalosiyanimler (Pc), kırmızı/yakın IR bölgede yüksek absorpsiyon gösteren ender moleküller olmalarından dolayı rutenyum boyalar için umut verici bir alternatiftir. Kimyasal ve termal olarak yüksek kararlılık göstermelerinin yanı sıra geniş bant aralığına sahip yarı iletkenlerle (metal oksit) duyarlaştırılmaları için uygun redoks özelliği göstermeleri DSSC'lerde kullanılabilirliğini mümkün kılmaktadır. Fakat yapılan çalışmalar sonucunda iç geçiş metalleri içeren Pc'lerin dönüşüm verimlilikleri rutenyum kompleks boyalara göre düşük kalmıştır. Bunun nedeni Pc bileşiklerinin UV-Vis bölgeyi yeterince soğuramaması ve fotoanotlarla güçlü bağlar oluşturamamasıdır. Ayrıca organik çözücülerde çözünürlüklerinin düşük olması ve agregasyon özelliği göstermeleri gibi dezavantajları da mevcuttur.

İkame edilmemiş Pc bileşikleri, şiddetli agregasyon eğilimlerinden, düşük çözünürlüklerinden ve yarı iletken yüzeyine tutunmaya izin verecek bir çapa grubunun olmamasından dolayı DSSC'lerde ilgi görememektedir. Bu nedenle araştırmacılar agregasyon ve çözünürlük gibi önemli problemlerin üstesinden gelebilmek adına asimetrik Pc'lere yönelmişlerdir.

Asimetrik Pc'ler, dört izoindol birimlerinden oluşmakta olup bu izoindol birimlerinin bir tanesi asit çapa grubu ikamesiyle diğer üç birimi ise agregasyon önleyici ligant ikamesiyle elde edilmektedir. Asit çapa grubu yarı iletken yüzeyine iyi bir şekilde tutunma gerçekleştirirken, agregasyon önleyici ligantlar ise asimetrik Pc'leri daha çözünür hale getirmekte ve böylece DSSC'lerdeki performansını artırmaktadır.

Bu tez çalışmasında 4-(Ferrosenilfenoksi)ftalonitril (L1), 4-(4-ter-bütilfenoksi)ftalonitril (L2) ve 6-Karboksimetil-2,3-disiyano naftalen (N3) bileşiklerinin siklotetramerizasyonu ile daha literatürde çalışılmayan A₃B tipi asimetrik çinko (II) ve oksotitanyum (IV) naftofthalosiyanimler (ZnPc7, ZnPc8, TiOPc7 ve TiOPc8) sentezlenmiştir. 4-(ferrosenilfenoksi)ftalonitril (L1) bileşiğinin sentezi iki aşamalı gerçekleştirilmiştir. İlk aşamada aminofenol bileşiği asidik ortamda ferrosenle diazolama reaksiyonuna sokularak 4-ferrosenil fenol bileşiği elde edilmiştir. Ardından ikinci aşamada bu bileşik, 4-nitroftalonitril ve 4-ter-bütilfenol bileşikleriyle K₂CO₃ baz katalizörü varlığında nükleofilik aromatik süstitüsyon reaksiyonu sonucu ilk başlangıç bileşiği olan L1 elde edilmiştir. İkinci başlangıç bileşiği olan 4-(4-ter-bütilfenoksi)ftalonitril (L2) ise yine 4-nitroftalonitril ve 4-ter-bütilfenol bileşiklerinin K₂CO₃ baz katalizörü varlığında nükleofilik aromatik süstitüsyon reaksiyonuyla elde edilmiştir. Naftofthalosiyanim çıkış bileşiği olan 6-karboksimetil-2,3-disyanonaftalen (N3) bileşiğinin sentezi üç basamakta gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla ilk kademede, 3,4-dimetilbenzoik asit bileşiğinin H₂SO₄ varlığında metanol ile reaksiyonuyla metil 3,4-dimetilbenzoat (N1) bileşiği hazırlanmıştır. Daha sonra, ikinci kademe olarak esterleşme sonucu elde edilen N1 bileşiğinin orto metil grupları karbontetraklorür içinde 100W lık UV ışık altında (362nm) N-bromo süksinimid (NBS) ile bromlanmış ve metil 3,4-dibromometil benzoat (N2) bileşiği elde edilmiştir. Üçüncü ve son kademede N2 bileşiğinin fumarodinitril bileşiği ile susuz DMF içinde NaI varlığında tepkimesiyle hedef çıkış bileşiği 6-karboksimetil-2,3-disyanonaftalen (N3) elde edilmiştir. N3 çıkış bileşiğinin eldesinden sonra ilk olarak iki adet çinko(II)naftofthalosiyanim (ZnPc7 ve ZnPc8) bileşiklerinin hazırlanmasına geçilmiştir. Bu bağlamda sentezi gerçekleştirilen N3 bileşiği sırasıyla, çözünürlüğü artırıcı-

agregasyon engelleyici L1 ve L2 ligandı ile (3:1) oranında siklotetramerizasyona uğratarak Pc halkasına direkt olarak bağlı mono karboksilik asit grupları içeren A₃B tipi çinko(II)naftohtalosiyeninlerin sentezi gerçekleştirilmiştir. ZnPc7-8 naftohtalosiyeninlerin sentezinin ardından aynı süstitüent gruplara sahip fakat merkezi metal atomu olarak titanyum atomu içeren oksotitanyum(IV) naftohtalosiyeninler hazırlanmıştır (TiOPc7-8). Bu bağlamda L1 ve L2 ligandları, N3 ile istatistiksel kondenzasyon yöntemiyle 3:1 oranında çözücü olarak yüksek kaynama noktasına sahip n-pentanol ortamında, baz olarak DBU ve titanyum(IV) izopropoksit (Ti[OCH(CH₃)₂]₄) tuzu varlığında 145 °C'de N₂ atmosferinde karıştırılarak sentezlenmiştir. Sentezlenen naftohtalosiyeninlerin yapısal karakterin yapısal karakterizasyonları H-NMR, C-NMR, MALDI-TOF-MS, FTIR, UV-Vis ve PL teknikleri ile aydınlatılmıştır. Özellikle FTIR ve H-NMR teknikleri yapılar hakkında önemli bilgiler sunmaktadır. ZnPc7-8 ve TiOPc7-8 bileşiklerinin FTIR spektrumları incelendiğinde ilgili süstitüe ftalonitrillerdeki (L1 ve L2) siyano C≡N gruplarına ait yaklaşık 2230 cm⁻¹'deki gerilme titreşimlerinin olmayışı siklotetramerizasyonların gerçekleştiğinin en büyük kanıtıdır. Ayrıca TiOPc7-8 bileşiklerinde merkezi titanyum metal atomuna ait karakteristik Ti=O gerilmesine ait piklerin beklenildiği gibi 1109-1101 cm⁻¹ arasında görülmesi hedef yapıların oluştuğunun en büyük kanıtıdır. ZnPc7-8 ve TiOPc7-8 bileşiklerinin H-NMR spektrumları incelendiğinde, aromatik protonlar 7,83-6,98 ppm gözlemlenirken, L1 ligandından gelen ferrosen gruplarına ait protonlar 4,63-4,08 ppm'de ve L2 ligandından gelen tersiyer bütıl grubuna ait protonlar da 1,36-1,37 ppm'de gözlemlenmiştir.

Sentezlenen ZnPc7, ZnPc8, TiOPc7 ve TiOPc8 boyalar ile oluşturulan güneş pillerinin AM 1,5 filtre içeren Xe lambaya sahip bir güneş benzetici altında fotovoltaiik parametreleri incelenmiş ve hücre verimleri sırasıyla %5,38, %5,31, %5,81 ve %6,54 olarak bulunmuştur. Ayrıca ZnPc7, ZnPc8, TiOPc7 ve TiOPc8 boyalar ticari olarak temin edilen YD2 porfirini ile farklı oranlarda karıştırılarak hazırlanan kokteyl boyaların fotovoltaiik parametreleri de incelenmiştir. 3:1 oranındaki YD2+ZnPc7, YD2+ZnPc8, YD2+TiOPc7 ve YD2+TiOPc8 boyalar ile sırasıyla %9,96, %9,98, %10,72 ve %10,96'lık hücre verimliliğine ulaşılmış olup bu boyaların DSSC çalışmalarında N719 için alternatif olabileceği görülmüştür.



DEVELOPMENT OF PHTHALOCYANINE DYES FOR DYE SENSITIZED SOLAR CELL

SUMMARY

With the increasing population and fast growing industry, the need for energy has increased over the years. More than 80% of the total energy in the world consists of fossil resources such as coal, oil and natural gas, and the use of energy obtained from these resources has gradually reduced the available resources with the increasing population. Especially considering that the world population is increasing by 5% every year, the need for energy will not be met because these resources, which are already limited, may be depleted in the near future. In addition, carbon dioxide released from the production of fossil resources can cause many environmental problems such as climate changes with the effect of greenhouse gasses. For this reason, scientists have turned to clean and sustainable renewable energy sources in order to find solutions to these problems.

Solar energy is of great importance among renewable energy sources. Because it is free, clean, unlimited and does not leave any residue, it provides superiority over other energy sources. Today, it is thought that this energy should be evaluated and solar cells that produce electrical energy with the help of this energy have been designed.

Renewable energy technologies, which are increasing rapidly, can be realized through solar cells today. These systems, also called photovoltaic devices, can convert the light falling on them into electrical energy with the photovoltaic effect. Historically, a solar cell has been studied in three different generations. These; First generation solar cells such as single-crystalline, polycrystalline, single-linked gallium arsenide obtained by forming a p-n system of crystalline semiconductors, second generation solar cells based on thin film systems such as copper indium gallium diselenide, cadmium tellurium, amorphous silicon, and quantum dot, perovskite, organic are grouped into three classes, third generation solar cells based on innovative systems such as dye-sensitivity.

First generation solar cells, which are based on silicon and make up the majority of the industry, have cell efficiencies ranging from 23% to 30%. However, due to the high cost of these batteries and the release of toxic substances, the second generation solar cells, which constitute a small part of the industry, have been switched. Second generation solar cells with thin film systems have cell efficiencies ranging from 14% to 23%. Although it seems to be a good advantage that they basically have similar performance as silicon-based batteries and offer low cost, they can cause recombination due to poor film quality. In order to eliminate the disadvantages of first and second generation solar cells, third generation solar cells have been put forward. The cell efficiencies of solar cells created with the third generation can vary between 12% and 16%. In addition, the cells created with this generation use sunlight more effectively and sensitively, and one of their most striking features is that they can be created with new materials other than silicon.

With the increasing interest in solar energy conversion, photovoltaic systems of different generations have emerged and DSSCs have gained great momentum in recent years. DSSCs have the potential to generate large amounts of energy with little environmental impact and unlimited supply.

DSSCs offer significant potential as an alternative to ordinary silicon photovoltaics since their introduction over two decades ago. DSSCs have some important efficiency and stability constraints that still need to be overcome and are open for improvement. Although various dyes have been developed for these cells in order to overcome these limitations, alternative dyes have been sought in order to find solutions to the efficiency and stability limitations. Phthalocyanines (Pc) show promising promise especially in DSSCs due to their planarity, symmetry and good electron delocalization.

Among the third generation solar cells, dye-sensitized solar cells (DSSC) are photoelectrochemical cells based on organic thin-film systems. The dye molecules used as photosensitizers in these cells are coated in a metal oxide film layer, thus forming an active structure that is photosensitive to light. The dye molecules on this active structure absorb the light and provide the formation of electron vacancies inside the cell. Then, while the electrons are charged to generate electrical energy by passing to the conduction band of the metal oxide layer, the excited dye molecule is regenerated with the electrolyte. Many dye molecules are used in DSSC studies and the most common one is ruthenium complex dyes.

Ruthenium complex dyes can show an absorbance range from the visible to the near IR region due to their high thermal and chemical stability. Although these dyes perform a moderate absorbance due to charge transfer transitions from metal to ligand, they can exhibit high yields thanks to their strong adsorption abilities. However, since the ruthenium metal used in the synthesis of these dyes is more expensive than other noble metals, alternative dyes have been sought.

Phthalocyanine (Pc) molecules are planar, macrocyclic compounds with 18-conjugated electron aromatic ring systems consisting of an inner porphyrazine ring connecting four isoindole groups, giving them their distinctive cross-like structure. They are two-dimensional tetrapyrrole macros with 18 delocalized electrons that cause significant absorption and are thermally and chemically stable. Dense Soret- and Q-bands separate them, the latter having high molar extinction coefficients and strong fluorescence quantum yields. The electronic and optical properties of the molecule can be tuned to some extent depending on the metal ion. In particular, naphthalocyanines are of great interest in this field.

Naphthalocyanines are macrocyclic compounds that are formed by the addition of a benzo ring to each isoindole subunit and can absorb strongly at about 740-780 nm. They are crystalline compounds that have a light or dark green color due to the π electrons added to the pc ring. Since they cannot be easily sublimated, they are purified by recrystallization in solvents with high boiling points. Generally, expansion of Pc molecules in π -electron systems causes a decrease in the energy difference in HOMO-LUMO levels. While this increases the aggregation caused by intermolecular π - π interactions, it complicates the solubility of the molecules. Since such molecules have 18- π electron systems, they form strong π interactions between molecules. This situation is called π collision event and it affects the solubility of Pc molecules in different solvents. In particular, Pc derivatives obtained by bonding electron-donating naphtho groups to the carboxylic acid groups, which affect the efficiency of solar cells,

have strong absorption in the near IR region, as well as increase the Pc solubility and allow the formation of low molecular aggregation.

It is of great importance that DSSCs have a group that will allow them to bind to the semiconductor surface. Because the absence of these groups can cause significant accumulation tendencies and serious problems such as the failure of electronic transfer. In addition, unsymmetrical phthalocyanines are also used to improve important aspects such as aggregation and solubility and provide excellent results.

For enhanced TiO₂ surface binding, it can be produced with an carboxylic acid substitution in one of the isoindoline units. The other three isoindoline units can be functionalized with different substituents to make them more soluble, easier to purify, and reduce aggregation, which is undesired in DSSC applications.

In this thesis, it is aimed to develop alternative solar cell systems to ruthenium complexes, which can show high efficiency when the strong absorption properties of phthalocyanine dyes in the near infrared region and the strong absorption properties of porphyrins in the visible region are combined. For this purpose, four unsymmetrical A3B-type monocarboxylic acid-substituted zinc (II) and oxotitanium (IV) phthalocyanine compounds were successfully synthesized to be used as photosensitizers, and the structures of the new macrocycles obtained were FTIR, UV-Vis, ¹H-NMR and MALDI-TOF mass spectroscopy. fully elucidated by techniques such as In these syntheses, two different B groups (ferrocenylphenoxy and 4-terbutylphenoxy) that reduce aggregation, and the carboxylic acid group (carboxyphenyl) conjugated to the Pc ring, which provides attachment on the TiO₂ semiconductor, were used and the effects of these structures on the efficiency of the solar cell were compared.

Electrochemical analyzes of Pc paints were carried out in a conventional triple electrode system consisting of Ag/AgCl reference electrode, Pt wire counter electrode and glassy glassy carbon working electrode. Pc dyes were dissolved in an electrolyte containing 0.1 M LiClO₄ in DMSO and transferred to the electrochemical cell, and both CV and SWV analyzes were performed with the conventional triple electrode system. In addition, geometric structure optimization of Pc structures, HOMO-LUMO energies and distribution of these molecular orbitals and light absorption properties of dyes were investigated theoretically. All theoretical calculations were performed using Gaussian 09 software. Density Functional Theory (DFT) method Becke-3 parameter-Lee-Yang-Parr (B3LYP) function Los Alamos National Laboratory 2 double- ζ (LANL2DZ) basis set was used for the geometrical structure optimizations of molecules and the theoretical calculation of their HOMO-LUMO energy levels and distributions. Determination of the λ_{max} values of pc-dyes was carried out using the Time Dependent Density Functional Theory (TD-DFT) method with the B3LYP function and the LANL2DZ base set. As a result of the electrochemical characterization of naphthalocyanine compounds, which have the same substituents but different central atoms (ZnPc7 and TiOPc7 and ZnPc8 and TiOPc8) allowing axial substitution of the A3B type, it has been seen that these structures are a good alternative for DSSCs.

TiO₂ nanoparticles (NP) used as semiconductors in DSSCs were synthesized by microwave assisted hydrothermal method. The synthesized TiO₂ NPs were characterized by XRD, FE-SEM, HR-TEM, UV-Vis-DRS and photoluminescence spectroscopy. Coatings were performed on FTO glass substrates with the synthesized TiO₂ nanoparticles, then FTO@TiO₂ photoanodes were prepared and characterized

by XRD, FE-SEM, HR-TEM, UV-Vis-DRS and PL spectroscopy. After adsorbing the Pc dyes synthesized on FTO@TiO₂ photoanodes and commercially available YD2 and their mixtures, they were characterized by UV-Vis, photoluminescence and FTIR spectroscopy. The light spectra of Pc dyes synthesized with YD2 Por and their mixtures at certain ratios were determined by UV-Vis spectroscopy. DSSCs were formed using photocathodes prepared with dye adsorbed photoanodes and electrolyte solution. Electrochemical characterizations of the produced DSSCs were performed with current density-voltage (J-V) curves and impedance measurements. Short circuit current, open circuit voltage occupancy factor and efficiency of solar cells were determined from J-V curves. Using mixtures of YD2 Por dye and Pc dyes at different ratios, optimum 9.96-9.98% for YD2+ZnPc7-8 dye mixtures and 10.72-10.96% for YD2+TiOPc7-8 dye mixtures in DSSCs conversion efficiencies were found. From this point of view, oxotitanium naphthophthalocyanines exhibited high performance in solar cells as a result of shifting to slightly longer wavelengths than zinc naphthalocyanines. In addition, it was observed that naphthophthalocyanines mixed with YD2 porphyrin had significant increases in battery performance.

In the light of the data obtained, it is predicted that the paint systems in which porphyrin and phthalocyanine structures are mixed will shed light on the studies to be done for high efficiency dye sensitive solar cells in the future, since they have wider light absorption in the visible region.

1. GİRİŞ

İnsanlar tarafından icat edilmiş en şaşırtıcı yeniliklerden biri olan elektrik, ev içi kullanım, endüstriyel sektörler, tıp, bilim ve teknoloji merkezleri gibi pek çok kullanım alanlarına sahiptir. Bu nedenle günlük yaşamın vazgeçilemez bir parçası olmuş ve elektriksiz yaşam düşünülemez hale gelmiştir [1]. Fakat artan nüfus ve hızlı büyüyen endüstri ile enerjiye olan ihtiyaç yıllar içerisinde artmıştır. Dünyada toplam enerjinin %80'den fazlasını kömür, petrol ve doğal gaz gibi fosil kaynaklar oluşturmakta olup bu kaynaklarla elde edilen enerjinin kullanımı, artan nüfus ile birlikte mevcut kaynakları giderek azaltmıştır [2]. Özellikle dünya nüfusunun her yıl %5 oranında arttığı düşünüldüğünde zaten kısıtlı olan bu kaynakların yakın gelecekte tükenebilecek olması sebebiyle enerjiye olan ihtiyaç karşılanamayacaktır. Ayrıca fosil kaynakların üretiminden salınan karbondioksit, sera gazı etkisiyle iklim değişiklikleri gibi birçok çevresel sorunlara yol açabilmektedir. Bu nedenle bilim adamları bu problemlere çare bulabilmek adına temiz ve sürdürülebilir olan yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelmişlerdir [3].

Yenilenebilir enerji kaynakları içerisinde güneş enerjisinin önemi büyüktür. Çünkü ücretsiz, temiz, sınırsız olması ve herhangi bir kalıntı bırakmaması sebebiyle diğer enerji kaynaklarına göre üstünlük sağlamaktadır [4]. Güneş enerjisinin atmosfer dışındaki yoğunluğu 1370 W/m^2 iken dünya üzerine düşen miktarı 0 ile 1100 W/m^2 arasında değişebilmektedir. Dünya üzerine düşen ortalama güneş ışığı miktarı ise 1300 kWh/m^2 olup bu değer günlük $3,6 \text{ kWh/m}^2$ 'dir. Ülkemiz bu potansiyelin yalnızca %0,002'sinden yararlanmasına rağmen dünya üzerine düşen bu enerjinin çok küçük bir bölümü bile mevcut tüketilen enerjiden çok daha fazla [5,6] olması nedeniyle güneş enerjisi uygulanabilir bir alternatif olarak kabul edilmekte [7] ve günümüzde bu enerjinin değerlendirilmesi gerektiği düşünüldüğünden bu enerji yardımıyla elektrik enerjisi üreten güneş pilleri tasarlanmıştır.

Hızla artış gösteren yenilenebilir enerji teknolojileri günümüzde güneş pilleri aracılığıyla gerçekleştirilmektedir. Fotovoltaik cihazlar olarak da isimlendirilen bu sistemler, üzerlerine düşen ışığı fotovoltaik etki ile elektrik enerjisine

dönüştürebilmektedir. Tarihsel olarak bakıldığında bir güneş pili üç farklı nesilde incelenmektedir. Bunlar; kristal özelliğe sahip yarıiletkenlerin p-n sistemi oluşturulmasıyla elde edilen tek kristalli, polikristal, tek bağlantılı galyum arsenid gibi birinci nesil güneş pilleri, bakır indiyum galyum diselenid, kadminyum tellür, amorf silikon gibi ince film sistemlerine dayanan ikinci nesil güneş pilleri ve kuantum nokta, perovskit, organik, boya duyarlı gibi yenilikçi sistemlere dayanan üçüncü nesil güneş pilleri olmak üzere üç sınıfta toplanmıştır [8].

Silikon esasına dayanan ve endüstrinin büyük çoğunluğunu oluşturan birinci nesil güneş pilleri %23-%30 arasında değişen hücre verimlerine sahiptir. Fakat bu pillerin yüksek maliyetlerinden ve toksik maddeler açığa çıkarmalarından dolayı endüstrinin küçük bir kısmını oluşturan ikinci nesil güneş pillerine geçilmiştir. İnce film sistemlerine sahip ikinci nesil güneş pilleri %14-%23 arasında değişen hücre verimlerine sahiptir. Temelinde silikon esaslı piller gibi benzer performansa sahip olmaları ve düşük maliyet imkânı sunmaları iyi bir avantaj olarak görünse de film kalitelerinin kötü olması sebebiyle rekombinasyona neden olabilmektedir. Birinci ve ikinci nesil güneş pillerinin dezavantajlarının giderilebilmesi amacıyla üçüncü nesil güneş pilleri ortaya atılmıştır. Üçüncü nesil ile oluşturulan güneş pillerinin hücre verimleri %12-%16 arasında değişiklik gösterebilmektedir. Ayrıca bu nesille oluşturulan hücreler, güneş ışığını daha etkili ve hassas bir şekilde kullanmakta olup en dikkat çekici özelliklerinden birisi de silikon dışında yeni malzemelerle oluşturulabilmeleridir [9,10].

Üçüncü nesil güneş pilleri içerisinde boya duyarlı güneş pilleri (DSSC), organik ince film sistemlerine dayanan fotoelektrokimyasal hücrelerdir. Bu hücrelerde fotohassaslaştırıcı olarak kullanılan boya molekülleri, metal oksit bir film tabakasına kaplanır ve böylece ışığa duyarlı ışığa duyarlı aktif bir yapı oluşturur. Bu aktif yapı üzerindeki boya molekülleri ışığı absorplayarak hücre içeriğinde elektron boşluklarının oluşumunu sağlar. Ardından elektronlar metal oksit tabakanın iletkenlik bandına geçerek elektrik enerjisi üretmek üzere yüklenirken, uyarılmış durumdaki boya molekülü ise elektrolit ile rejenere olur. DSSC çalışmalarında birçok boya molekülü kullanılmakta olup en yaygın olanı rutenyum kompleks boyalardır [11].

Rutenyum kompleks boyalar, yüksek termal ve kimyasal kararlılığa sahip olmaları bakımından görünür bölgeden yakın IR bölgeye kadar absorbans aralığı gösterebilmektedir. Bu boyalar metalden liganda yük transfer geçişleri nedeniyle orta

düzeyde düzeyde bir absorbans gerçekleştirirler de kuvvetli adsorpsiyon yetenekleri sayesinde yüksek verimler sergileyebilmektedirler. Fakat bu boyaların sentezinde kullanılan rutenyum metalinin diğer soy metallerinden pahalı olması sebebiyle alternatif boya arayışına geçilmiştir.

Ftalosiyanimler (Pc), kırmızı/yakın IR bölgede yüksek absorpsiyon gösteren ender moleküller olmalarından dolayı rutenyum boyalar için umut verici bir alternatiftir. Kimyasal ve termal olarak yüksek kararlılık göstermelerinin yanı sıra geniş bant aralığına sahip yarı iletkenlerle (metal oksit) duyarlaştırılmaları için uygun redoks özelliği göstermeleri DSSC'lerde kullanılabilirliğini mümkün kılmaktadır [12]. Fakat yapılan çalışmalar sonucunda iç geçiş metalleri içeren Pc'lerin dönüşüm verimlilikleri rutenyum kompleks boyalara göre düşük kalmıştır. Bunun nedeni Pc bileşiklerinin UV-Vis bölgeyi yeterince soğuramaması ve fotoanotlarla güçlü bağlar oluşturamamasıdır. Ayrıca organik çözücülerde çözünürlüklerinin düşük olması ve agregasyon özelliği göstermeleri gibi dezavantajları da mevcuttur.

Bu tez çalışmasında, literatürde çalışılmamış ve agrega özellik göstermeyen A3B tipi aksiyel süstitüsyona izin veren tersiyer bütıl ve ferrosenıl fenoksi dallanmış grupları ile karboksilli asit çapa grubu içeren farklı merkez atomlarına sahip aynı zamanda yakın IR bölgede güçlü absorpsiyon yapabilen naftotalosiyanimler (ZnPc7-8, TiOPc7-8) sentezlenerek DSSC'lerdeki performansı incelenmiştir. Ayrıca sentezlenen naftotalosiyanimler 400-600 nm arasında düşük soğurum yapmaları sebebiyle YD2 porfirini ile farklı oranlarda karıştırılmış ve güneş ışığını geniş spektrumda soğurabilen yüksek verim özellikli DSSC uygulamaları gerçekleştirilmiştir.



2. FTALOSİYANİNLER

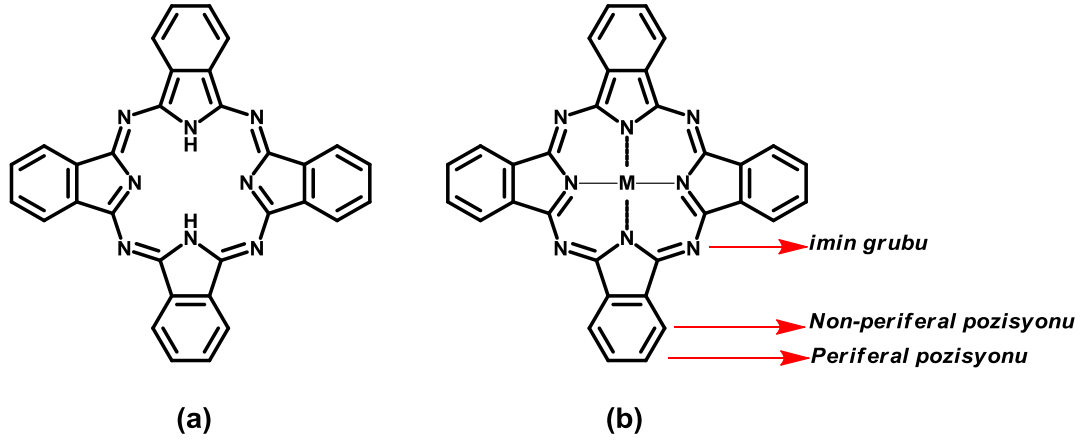
2.1. Ftalosiyanınler

Ftalosiyanınler (Pc) ilk defa 1907 yılında Londra’da çalışan Braun ve Tchemiac adlı iki araştırmacı tarafından ftalimid ve asetikanhidritten, *o*-siyanobenzamid sentezi sırasında reaksiyonun yüksek sıcaklıkta ısıtılmasıyla mavi renkli bir yan ürün olarak raslantı sonucu bulunmuştur [13]. Benzer şekilde 1927’de Diesbach ve Von der Weid, *o*-dibromobenzenin ile bakır(I) siyanürün piridin çözeltisiyle ısıtmaları sonucunda bakır kompleksi oluşumu gözlemlemişler fakat yapısını tam olarak aydınlatamamışlardır. Oluşan bu ürünün daha sonraki çalışmalarda metalsiz bakır(II) ftalosiyanın olduğu ispatlanmıştır [14]. 1928 yılında Scottish Dyes Ltd. Şirketi çalışanları Dnadrige ile Dunsworth tarafından bir reaktör içerisinde ftalikanhidrit ve amonyaktan ftalimid üretmeleriyle ilk endüstriyel keşfi gerçekleştirmişlerdir. Dnadrige ile Dunsworth buldukları demir içeren bu ürün üzerinde yaptıkları çalışmalar sonucunda yüksek kararlılık ve çözünmeyen boyar madde potansiyeline sahip olduklarını ortaya koyarak oluşan bu yan ürünün, cihazdan gelen demir katyonu ile bir Pc kompleksi oluşturduğunu ispatlamışlardır [14,15]. Ftalosiyanınler, 8 adet azot atomu, 18- π elektronu ve çok fazla metal katyonunun içine girebildiği büyük merkezi bir boşluğa sahip makrosiklik yapılar olmalarıyla son yıllarda yapılan çalışmaların ilgi odağı olmuştur [16,17]. Kimyasal ve termal kararlılıklarının yüksek olmaları dışında kuvvetli oksitleyicilere, ısıya ve özellikle kimyasal maddelere karşı oldukça dayanıklı olmaları araştırmacılar için en ilginç özelliklerindedir. 400-500 °C’de vakum altında süblimleşebilen bu komplekslerin büyük çoğunluğu 900 °C’nin altında dekompoze olamazlar. Bununla birlikte kuvvetli asitlere/bazlara karşı son derece dayanıklı olup sadece kuvvetli yükseltgenlerin (dikromat ve seryum tuzları) etkisiyle ftalik asit veya ftalimide parçalanırlar. Kristallendirilmeleri ve süblimleştirilmeleri kolay olduğu için oldukça saf ürün elde edilebildiği gibi periferel, eksenel sübstitüentler veya merkez atomun değiştirilmesiyle farklı özellikte ftalosiyanınlerin üretilmesi de mümkündür [18,19]. Ayrıca genel olarak suda çözünmediklerinden dolayı bu komplekslerin

çözünürlükleri periferik konumdan bağlanan süstitüentlerin (donör grupların) değışimi ile sağlanabilmektedir [20,21].

2.1.1. Ftalosiyanınlerin yapısı

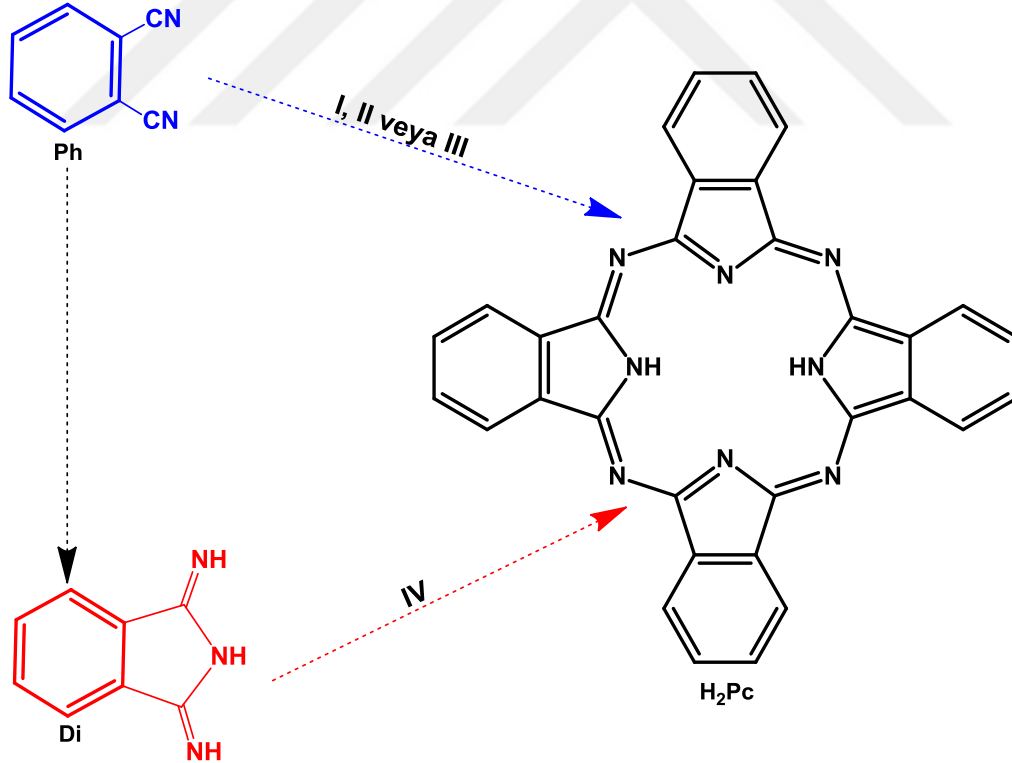
Pc'ler sekiz azot atomu ve sekiz karbon atomlarından oluşan on altı üyeli yüksek konjugasyonlu 18- π elektronuna sahip makrosiklik bileşiklerdir. Yapısal olarak dört pirol ünitesinin α -karbonuyla bağli metin köprülerinin birleşmesi sonucu oluşan porfirin molekülünün, benzen halkasıyla isoindol gruplarına dönüşmüş ve azot köprüsüyle bağlanmış formudur. B12 vitamini, hemoglobin ve krolofil-a gibi yapısal olarak porfirinlerle benzerlik göstermelerine rağmen doğada bulunmadıklarından sentetik olarak üretilmektedirler. Pc grubu bileşikler genellikle metalsiz (H_2Pc) ve metalli (MPc) ftalosiyanın türevlerinden oluşmaktadır. Pc molekülünün merkezinde iki hidrojen atomu bulunan yapılar H_2Pc olarak adlandırılırken, merkezinde metal, yarı metal veya fosfor gibi ametal iki boyutlu atomları bulunduran MPc olarak adlandırılmaktadır (Şekil 2.1.). Günümüzde 70'e yakın farklı element ftalosiyanın ligantları ile etkileşerek yapının merkezine koordine olabildiğinden, Pc moleküllerinin merkezindeki iki hidrojen atomu yerine periyodik tablodaki diğer metal atomlarıyla yer değıştirilmesi sonucu çok sayıda MPc türevleri elde edilebilmektedir. MPc'ler (Zn, Ni, Co, Cu, TiO vb.) genellikle düzlemsel yapıda ve D_{4h} simetrilerine sahip olup düzlemsellikten sapmaları yaklaşık 0,3 Å civarındadır. Periferik pozisyonlarına farklı gruplar ilave edilmesi ile beş veya altı koordinasyonlu yapılar elde edilebilmektedir [22]. Kalınlıkları 3,4 Å olup 18- π elektron sistemleri sayesinde aromatik özellik göstermektedirler. Halka üzerine +2 değerlikli bir metal katyonu veya iki adet proton bağlanmasıyla nötrallik sağlanabilmektedir. Genellikle kimyasal özelliklerinin belirlenmesinde önemli role sahip olan merkez atomunun çapı molekülün merkez boşluğuna uygun olduğundan son derece kararlılık gösterebilmektedir. Buna karşın merkez atom çapının, Pc boşluk çapından (1,35 Å) büyük veya küçük olması durumunda molekül kararsızlık göstererek merkez atomunun Pc halkasından kolaylıkla ayrılmasına neden olmaktadır. Pc bileşiklerinin periferik veya nonperiferik pozisyonlarına süstitüe grupların ilave edilmesi, Pc'lerin konjuge π elektronlarının birbirleri arasındaki mesafeyi genişleterek çözünürlüklerinin artmasına olanak sağlamaktadır. Özellikle periferik pozisyonundan bağlanan gruplar, Pc yapılarına çok yönlülük kazandırdığından istenilen özelliklere göre değışiklik yapılarak bileşiklerin sentezlenmesini mümkün kılmaktadır [22].



Şekil 2.1. a) Metallsız (H_2Pc) b) Metatallı (MPc) ftalosiyanın yapıları

2.1.2. Ftalosiyanınların sentez metotları

MPc ve H_2Pc 'lerin sentezi değişik başlangıç maddeleri kullanılarak çeşitli metotlarla elde edilebilmektedir. Genellikle 1,2 disübstitüe benzen gibi başlangıç maddelerinin kullanıldığı metallsız ve metalli Pc'lerin sentez metotları sırasıyla Şekil 2.2.'de (I-IV nolu metotlar) ve Şekil 2.3.'te (V-XIII metotlar) gösterilmiştir.



Şekil 2.2. Metallsız ftalosiyanınların (H_2Pc) sentez metotları

Metot IV: Bir diğ er sentez yöntemi olan ftalonitrillere NH₃ eklenmesi sonucu oluşan 1,3-diiminoizoidol başlangıç maddesinin N,N-dimetilaminoetanol (DMAE)   zeltisi ortamında ve geri soğutucu altında kaynatılmasıyla H₂Pc'ler elde edilebilmektedir [28,29].

Metot V: Bu yöntem genellikle   z c s z gerçekleştirildiğinden bu tür reaksiyonlarda bir metal veya metal katyonlarının ftalonitril başlangıç maddeleri ile ısıtılması sonucu MPc'ler elde edilir. Reaksiyonların başlama sıcaklıkları genellikle 200  C'nin üzerindedirler [30].

Metot VI: 1-kloronaftalen, DMAE ve DMF gibi yüksek kaynama noktasına sahip çözücüler içinde bir metal tuzu ile ftalonitrilden MPc'ler elde edilmesi temeline dayanmaktadır [31,32].

Metot VII: Metot I ile benzerlik göstermekle olup pentanol gibi bir çözücü ortamına DBU ve DBN gibi bir baza ek olarak metal tuzunun da kullanılmasıyla MPc'ler elde edilebilmektedir [33,34].

Metot VIII: Bu yöntemde ise uygun metal tuzuna ek olarak azot kaynağı bakımından üre ve amonyum molibdat gibi katalizörler gerekmektedir. MPc'lerin sentezleri için ftalimid, ftalik anhidrit ya da ftalik asit en uygun başlangıç maddeleri arasında verilebilmektedir [35,36,37].

Metot IX: Metot IV ile benzerlik göstermekte olup DMAE gibi bir çözücü ortamına metal tuzu eknerak ısı varlığında MPc'ler elde edilebilmektedir [38].

Metot X: Bu yöntemle 1,2-dibromobenzen başlangıç maddesinin DMF ya da kinolin gibi çözücü ortamında bakır(I) siyanür ile tepkimesinden bakır Pc bileşikleri elde edilebilmektedir [39].

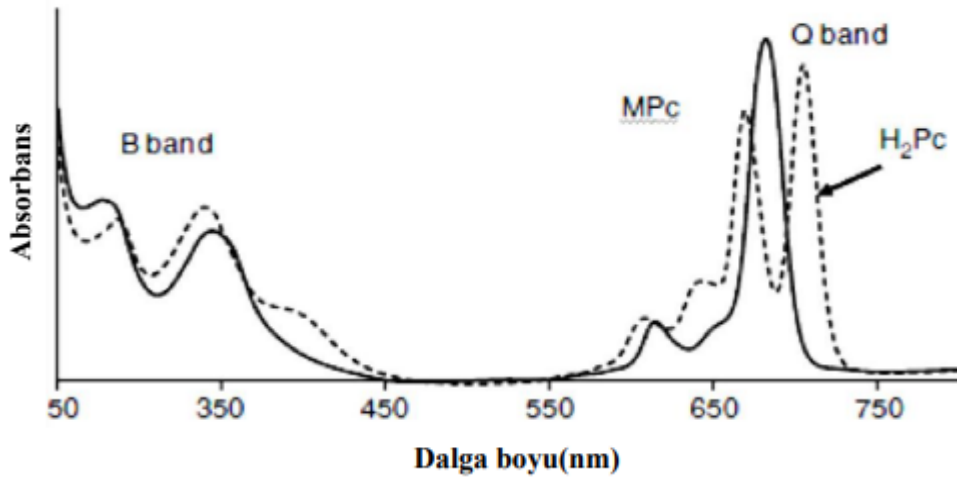
Metot XI: 2-siyanobenzamid başlangıç maddesinin DMAE gibi bir çözücü ortamında metal ya da metal tuzunun ısı varlığında sübstitüe olmamış MPc sentezlerinin hazırlanmasında oldukça uygun bir yöntem olmasına karşın sübstitüe MPc'ler için bu yöntem kullanılamamaktadır [40,41].

Metot XII: H₂Pc'lerden MPc eldesinin temelini oluşturan bu metot organik solventlerde   z neabilen Pc bileşikleri için oldukça uygundur [42]. 1-kloronaftelen veya kinolin gibi yüksek kaynama noktasına sahip aromatik solventler sübstitüe olmamış MPc'lerde kullanılmaktadır [43].

Metot XIII: Bu yöntem genellikle Pc halkasına yeterince tutunamayan lityum veya sodyum gibi kararsız metal katyonlarının değiştirilmesi sonucu çözünürlüğü düşük olan süstitüesiz MPc'lerin sentezinde kullanılmaktadır. Ayrıca polar solventlerde çözünürlüklerinin yüksek olması sağladığı en büyük avantajlardan biridir [44].

2.1.3. Ftalosiyanın karakterizasyonları

Bütün Pc bileşiklerinin karakterizasyonları elemental analiz, NMR, FTIR ve UV-Vis bölge spektroskopisi gibi ölçümlerin gerçekleştirilmesi ile mümkündür [45]. Özellikle $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri Q bandının konumunu, hem merkez atomu hem de bağlı olduğu süstitüentler tarafından etkilendiğinden UV-Vis spektroskopisi ile yararlı bilgiler elde edilebilmektedir [46]. Pc bileşikler zengin π -elektronlarından dolayı Uv ve görünür bölgede $\pi \rightarrow \pi^*$ elektronik geçişlerine karşılık gelen B ve Q olmak üzere iki adet karakteristik absorpsiyon piki verirler. 300-400 nm aralığında görülen ilk yayvan pik B bandı (Soret), 600-700 nm aralığında görülen keskin pik ise Q bandı olarak adlandırılır. Q bandının şekli büyük oranda bir Pc kompleksinin oluşup oluşmadığını ve yapıda metal bulunup bulunmadığının anlaşılmasını sağlar [47]. Q bandının şekli Pc molekülünün simetrisi ile doğrudan ilgilidir ve D_{4h} simetrisine sahip Pc'ler metalli ftalosiyanın (MPc), D_{2h} simetrisine sahip Pc'ler ise metalsiz ftalosiyanın (H_2Pc) olarak adlandırılmaktadır. MPc'ler, Q bandında tek ve keskin bir adsorpsiyon piki verirler. Bu bant elektronun HOMO enerji düzeyinden LUMO enerji seviyesine $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişiyle ve ftalosiyanın halkasında bulunan metalle bağ yapabilen birbirleriyle özdeş 4 azot atomundan kaynaklanmaktadır. H_2Pc 'lerde simetrinin $D_{4h} \rightarrow D_{2h}$ 'a düşmesi Q bandındaki pikin x ve y yönünde polarize olması nedeniyle ikiye yarıp ayrılması sonucudur. Pc halkasındaki N atomlarından ikisinin $-NH(amin)$ yapısında olması molekülün LUMO orbitalinin bozulmasına ve böylece Q bandının birisinin şiddeti diğerinden yüksek olan iki adet absorpsiyon piki oluşturmaya neden olur. Q bandının yanında gözlenen küçük omuzlar ise $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerini temsil etmektedir. Spekturumlarda görülen diğer pikler meal-ligant arasındaki yük transfer geçişlerinden kaynaklanmaktadır. MPc ve H_2Pc bileşiklerine ait UV-Vis spektrumları Şekil 2.4.'te verilmiştir [48,49].



Şekil 2.4. MPc ve H₂Pc bileşiklerine ait UV-Vis spektrumları [50]

Pc'lerin en belirleyici bantlarından biri olan Q bandının yeri ve şiddeti agregasyondan, merkez metal atomundan, süstitüentlerin bağlı bulundukları pozisyondan ve çözücünün polaritesi gibi bazı şartlardan etkilenebilmektedir. Merkez metal atomunun yükseltgenme basamağı +2 değerlikli olan MPc'ler 700 nm'den önce absorpsiyon piki verirken, +3 yükseltgenme basamağına sahip MPc'lerin Q bandı 700 nm'in üzerindeki dalga boylarında absorpsiyon piki vermektedirler [51,52]. Süstitüe grupların moleküle periferol olmayan pozisyonundan bağlı olmaları, çekirdeğe yakınlıkları ve elektron çeken grupların varlığından dolayı Q bandındaki kaymayı oldukça etkilemektedir. Çözücünün polaritesine bakıldığında ise dimetil sülfoksit (DMSO) gibi yüksek kırılma indisine sahip polar çözücüler kullanılması durumunda Q bandının düşük enerji bölgesine kaydığı görülür [53].

Pc'lerin çözünürlükleri ciddi problem teşkil ettiğinden molekülün yapısını tayin etmede FTIR spektroskopisi önemli bir yere sahiptir. Genellikle makrosiklik sistemlerin çok büyük olması ve spektrumda fazla bant gözlemlenmesi Pc bileşiklerinin karakterize edilmesini güçleştirmektedir. MPc ve H₂Pc'lerin FTIR spektrumları birbirleriyle benzer olmalarına karşın 3280 cm⁻¹ civarlarında görülen –NH titreşim piki farklılık gösterebilmektedir [54]. Spektrumlarında görülen 3030 cm⁻¹ civarlarında –CH titreşim piki, 750-790 cm⁻¹ aralığında düzlem dışında olan –CH gerilme piki ve 1600-1475 cm⁻¹ civarlarındaki –C=C titreşim piklerinin hepsi Pc halkasına aittir [54].

Pc'lerin karakterizasyonunda kullanılan bir diğer yöntem ise NMR spektroskopisidir. Genellikle süstitüentsiz Pc'lerin düşük çözünürlük ve agregasyon göstermeleri

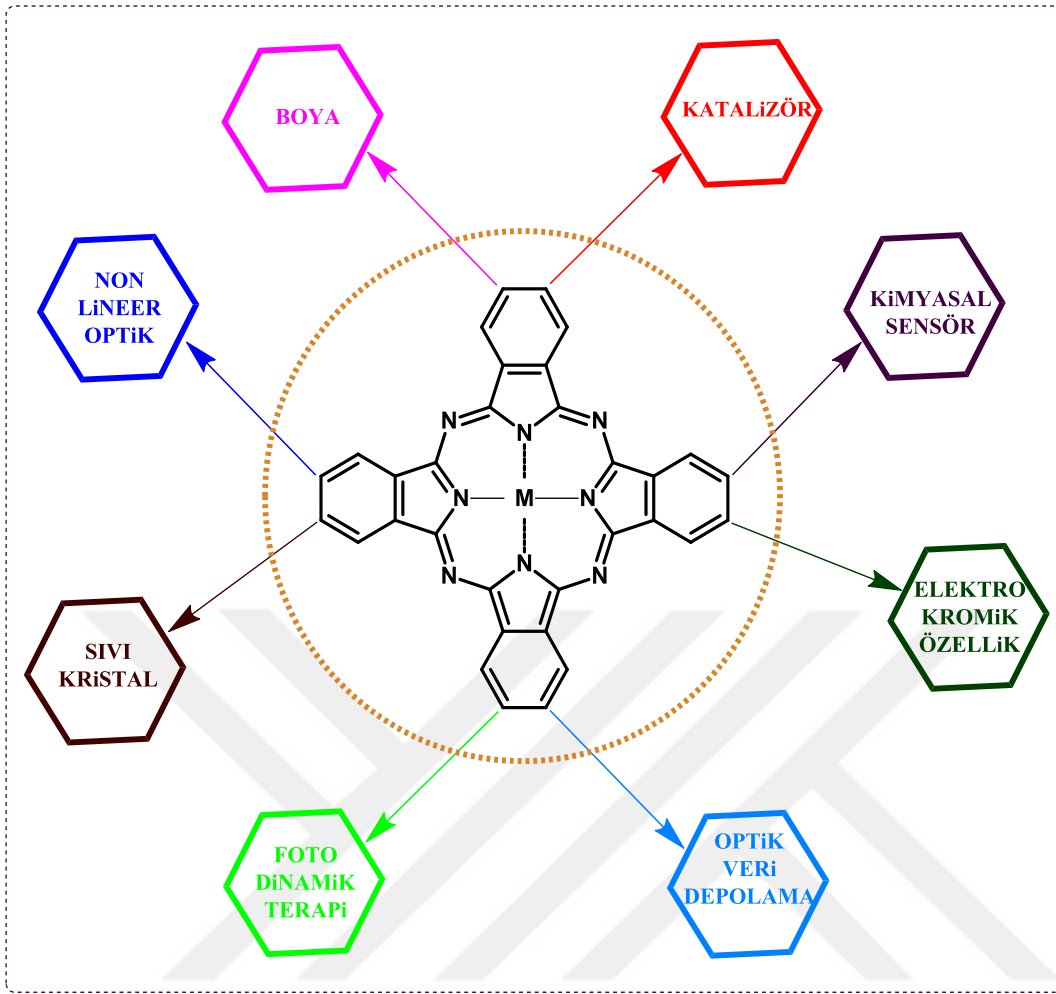
sebebiyle NMR tekniği bu bileşiklerin karakterizasyonunda etkin bir şekilde kullanılamamaktadır. Ancak halka üzerine sübstitüe grupların eklenmesiyle bu bileşiklerin çözünürlükleri artmış ve NMR spektroskopisi daha kullanışlı hale gelmiştir. Sübstitüe Pc'lerle yapılan çalışmalarda genellikle tetra-sübstitü Pc'ler yapısal olarak dört izomer karışımından oluştuğu için ^1H -NMR sinyalleri daha yayvan ve geniş pikler olurken, okta-sübstitü Pc'ler ise yapısal olarak tek bir izomere sahip olduklarından ^1H -NMR sinyalleri daha düzgün ve dar pikler verdiği görülmüştür [55]. Pc'ler genellikle aromatik π -elektron sistemlerinden dolayı ^1H -NMR spektrumlarında diyamanyetik halka akımı kayması gösterebildiğinden aromatik yapıya ait protonların sinyalleri düşük bölgede gözlenebilmektedir [56].

- 1) Pc'lerin karakterizasyonunda sıklıkla kullanılan elektrokimyasal özellikler molekülün sahip olduğu 18π -elektron sistemi ile merkez metal atomu arasındaki etkileşimlerden ve moleküle bağı farklı sübstitüe grupların etkileşimler üzerinde oluşturduğu değışimlerden ileri gelmektedir [57,58].
- 2) Pc kompleksleri bağlanılan ligantların türüne ya da pozisyonlarına, metal atomunun türüne, agregasyon olup olmamasına ve çözücü ortamının çeşidine bağı olarak farklı redoks davranışları sergileyebilmektedirler [59-63].
- 3) MPc komplekslerinde bulunan metal katyonları genellikle +2 yüklü (M^{2+}) olup kovalent olarak bağlandığı halka sisteminde dianyon (Pc^{2-}) olarak bulunurlar.
- 4) Halkada ardışık redoks reaksiyonları sonucunda HOMO orbitali toplam 2 tane elektron vererek katyonik türlere yükseltgenebilirken, LUMO orbitali ise toplam 4 tane elektron alarak anyonik türlere indirgenebilmektedir [64].
- 5) H_2Pc ve redoks olarak aktif olmayan metal merkezli ftalosiyanın komplekslerinde gerçekleşen redoks olayları sadece halkada meydana gelmekte olup, elektroaktif ligandların Pc halkası üzerine sübstitüsyonu farklı potansiyel değerlerinde indirgenme-yükseltgenme redoks çiftleri göstermektedir [65].
- 6) Redoks aktif metaller ile oluşturulan komplekslerde ise redoks olayları hem metal hem de halka merkezli gerçekleştiğı için farklı elektrokimyasal davranışlar sergilenir. Bu komplekslerin $\Delta E_{1/2}$ değerleri genellikle 1.0 V'un altında gerçekleşir [66].

- 7) Pc'ler çözücü ortamına ve çevresel koşullara bağlı olarak bazı türlerin elektrokimyasal davranışlarının değişmesine neden olur. Örneğin; DMSO/tetrabütilamonyumperklorat çözücü ortamında gerçekleştirilen elektrokimyasal ölçümlerde, redoks aktif metaller içeren Pc'lerin ilk oksidasyon ve redüksiyon olayları metal merkezli gerçekleşirken, diklorometan/tetrabütilamonyumperklorat çözücü ortamında ise ilk redüksiyon olayı metal merkezli ve ilk oksidasyon olayı da halka merkezli gerçekleşir [67,68]. Ayrıca DMSO gibi bir çözücü kullanmak halka üzerindeki elektron yoğunluğunu artıracığından tüm redoks süreçlerinin negatif yönde kaymasını sağlar [69,70].
- 8) Benzer şekilde sistematik kaymaya yardımcı olan bir diğer unsur Pc halkasına bağlı süstitüentlerin karakteristik özellikleridir. Halkaya bağlı elektron salıcı gruplar ($-NH_2$, RO^- vb.) ile elektron çekici grupların ($-Cl$, $-NO_2$ vb.) elektrokimyasal davranışları karşılaştırıldığında halkaya elektron desteğinde bulunan grup daha negaif yöne kayar [71]. Bu duruma bağlı olarak redüksiyon olayı zorlaşırken, oksidasyon olayının başlangıç potansiyeline ulaşması kolaylaşır. Elektron çekici gruplarda ise oksidasyon olayı zorlaşırken, redüksiyon olayının başlangıç potansiyeline ulaşması kolaylaşır [72].

2.1.4. Ftalosiyanınların uygulama alanları

Günümüzde yüksek teknolojiyi uygulamaların gelişimini karşılamak için yeni malzemelere ihtiyaç duyulmaktadır. Bu anlamda Pc kompleksleri modifikasyona olanak sağlamaları, yüksek termal kararlılık, katalitik etki ve kimyasal dayanıklılık gibi özellikler göstermeleri sebebiyle farklı alanlarda uygulamaları mevcuttur. Pc'lerin başlıca uygulama alanları Şekil 2.5.'te verilmiş olup bunlara ek olarak fotokopi makinelerinde, bilgi depolama sistemlerinde, benzinin oktan sayısının artırılmasında, gaz sensörlerinde ve kükürtlü bileşiklerin giderilmesinde Pc'lerden yararlanılmaktadır.



Şekil 2.5. Ftalosiyanın başlıca uygulama alanları

2.1.5. Naftoftalosiyaninler

Naftoftalosiyaninler, her izoindol alt ünitelerine bir benzo halkası eklenmesiyle oluşan ve yaklaşık 740-780 nm’de şiddetli soğurum yapabilen makrosiklik bileşiklerdir. Pc halkasına ilave edilen π -elektronları nedeniyle açık veya koyu yeşil renge sahip kristal bileşiklerdir. Kolaylıkla süblimleştirilemediklerinden kaynama noktası yüksek olan çözücülerde tekrar kristallendirilerek saflaştırılmaktadır [73,74]. Genellikle Pc moleküllerin, π -elektron sistemlerindeki genişlemeleri HOMO-LUMO seviyelerinde enerji farkının azalmasına neden olmaktadır. Bu durum moleküller arası π - π etkileşimlerinden kaynaklı oluşan agregasyonu artırırken moleküllerin çözünürlüğünü zorlaştırmaktadır [75]. Bu tür moleküller, 18- π elektron sistemine sahip olduklarından dolayı moleküller arası güçlü π etkileşimleri oluşturmaktadır. Bu durum π çakışması olayı olarak adlandırılmakta olup Pc moleküllerinin farklı çözücülerdeki çözünürlüklerini etkilemektedir. Özellikle güneş pili verimlerini

etkileyen karboksilik asit gruplarının yanına elektron verici nafto grubu bağlanmasıyla elde edilen Pc türevlerinin, yakın IR bölgede kuvvetli absorpsiyon yapabilmeleri yanı sıra Pc çözünürlüğünü artırarak düşük moleküler agregasyon oluşumuna imkan sağlamaktadır.

2.2. Güneş Pilleri

Dünya genelinde küresel ısınmanın artmasıyla oluşan çevresel problemler ve fosil kaynaklardan elde edilen enerjinin azlığı göz önünde bulundurulduğunda sürdürülebilir enerji kaynaklarına olan ilgiyi gün geçtikçe artırmaktadır. Sürdürülebilir enerji kaynakları içerisinde güneş enerjisi önemli bir role sahiptir. Temiz, tükenmez ve dünyanın her noktasına ulaşılabilir olmasının yanı sıra farklı kullanım alanları mevcuttur. Özellikle güneş ışığından gelen enerjinin elektriğe dönüştürülmesi amacıyla yarı iletken malzemelerin fotovoltaik etkisini kullanan güneş pilleri için oldukça kullanışlı bir sürdürülebilir enerji kaynağı çeşididir.

Güneş pilleri, güneş ışığını doğrudan elektriğe dönüştürebilen fotovoltaik sistemlerdir. Fotovoltaik hücreler veya güneş hücreleri olarak da isimlendirilmekte olup şekillerine göre kare, dikdörtgen vb. şekillerde üretilebilmektedir [76]. Üretimleri sırasında kullanılan malzemelere bağlı olarak %4 ile %30 arasında değişen bir verime sahiptirler. Üretimlerinde kullanılmakta olan malzemeler arasında bakır indiyum diselenit, kristal silisyum, amorf silisyum, optik yoğunlaştırıcı, galyum arsenik ve kadminyum tellür hücreleri ticari olarak en çok kullanılan güneş pilleridir [77].

Güneş pilleri, fotovoltaik etki ile elektrik üretmekte olup bu etki, güneşten gelen fotonların elektriğe dönüştürüldüğü fiziksel bir olay olarak ifade edilmektedir. Fotonlar, güneş radyasyonu spektrumundaki her dalga boyu için farklı miktarda enerji içermekte ve çarptıkları yarı iletken yüzeyindeki elektronların salınımını sağlamaktadır [77]. Fotonlar güneş pili üzerine ulaştığında, bu fotonların bir kısmı tam olarak yansıtılırken, diğer kısmı güneş pilleri tarafından emilerek elektriksel akım meydana getirirler [78].

2.2.1. Güneş pili türleri

1839 yılında fransız fizikçi Alexandre-Edmund Becquerel, iletken bir çözeltiye yerleştirdiği iki metal elektrota sahip elektrolitik hücre ile gerçekleştirdiği bir çalışmada tesadüfen voltaj oluşumunu keşfetmiş ve bu hücrenin ışığa maruz

birakılması durumunda elektrik akımı ürettiğini bildirmiştir. Becquerel'in yapmış olduğu bu keşif güneş pili teknolojisinin temelini oluşturmuştur [79]. 1950'li yılların başından bu yana üretilen güneş pilleri, hücre verimliliğinin artırılmasında ve dezavantajlarının bertarafında birçok çalışmalar ve sistemler geliştirilmiş bunun sonucunda silikon esasına dayanan birinci nesil güneş pilleri, ince film teknolojisine dayanan ikinci nesil güneş pilleri ve yenilikçi sistemlere sahip üçüncü nesil güneş pilleri olarak farklı nesillerde ortaya çıkmıştır [80]. Şekil 2.6.'da güneş pili türlerine ait akım şeması gösterilmektedir.

Geleneksel olarak da bilinen birinci nesil güneş pilleri, Si tek kristallerinden başlayarak polikristalin Si yığın katmanlarının kullanımına kadar silikon levhalara dayanmaktadır. Bu piller ticari kullanıma uygun olan bu piller, güneş ışığını dönüştürmedeki etkinlikleri %23 ile %30 arasında değişmekle birlikte üretim yöntemi ve levha kalitesine göre değişiklik gösterebilmektedir [81]. Bu güneş pillerindeki enerji depolanması kurşun asit pillerle gerçekleşmektedir. Yüksek üretim maliyetlerinin yanı sıra karmaşık teknolojik gelişmelerin bir sonucu olarak, tek kristal plakalar yerine polikristal Si plakaların kullanılması yaygınlaşmaktadır. Fakat yüksek üretim maliyetleri, üretimlerinde toksik madde kullanılması ve çok büyük miktarlarda toksik atık oluşumu vb. nedenlerden dolayı bu pillerin çok ciddi dezavantajları vardır. Ayrıca bu pillerin kristallerinde oluşabilecek kusurlar cihaz performansını etkileyebilmektedir. Günümüzde ilerleyen teknoloji ile birinci nesil güneş pilleri üzerine yapılan çalışmalar halen devam etmektedir [82]. Yapılan bir araştırmada manyetik alanla çalışan bir mikrodalga plazma kaynağı üzerinde çalışılmış ve bu kaynak, fotovoltaiik hücrelerde yansıma önleyici ve pasivasyon tabakası olarak kaplamak için kullanılmıştır. Düşük basınç altında kimyasal buhar depolaması kullanılarak silikon plaka üzerine silikon nitrür kaplaması gerçekleştirilmiştir [83]. Nitrür altındaki ince yapılı silikon tabakası, yüksek sıcaklıklarda işlem görmesine rağmen mükemmel bir uyumluluk göstermiştir.

İnce film teknolojisine dayanan ikinci nesil güneş pillerinde ise amorf silikon (a-Si), kadminyum tellür (CdTe), kadminyum indiyum selenit (CIS) ve indiyum kalay oksit üzerinde ince silikon filmler gibi çeşitli malzemeler kullanılmaktadır. Silikon plaka pillere kıyasla, ince film ile oluşturulmuş güneş pilleri, üretim sürecinde maliyetleri düşürmeye yardımcı olmaktadır [84]. Bunun nedeni, kullanılan az miktardaki malzeme, düşük sıcaklıklı işlemler ve seri üretimde yüksek derecede otomasyon

seviyesinden ileri gelmektedir. Amorf silikon güneş pilleri, çelik, cam ve plastik gibi çeşitli malzemelerin, iletken tabaka üzerine birden fazla silisyuma sahip katmanlarının eklenmesiyle oluşturulmaktadır. Bu tür güneş hücreleri bilimsel hesap makinalarının yanı sıra bahçe lambaları vb. alanlarda sıklıkla kullanılmakta olup tek kristal silikon pillere göre ucuz olmasına karşın güneş pillerinde daha az verim özelliği göstermektedirler [85]. Amorf silikon ince filmler, kimyasal buhar biriktirme (CVD) yöntemi ile silan içeren gazlardan üretilmekte olup kullanım çeşitliliği ve üretimin tekrarlanabilirliğin sağlanabilmesi için cam benzeri veya ince metalik levhalar gibi sert yüzeylere ya da plastik gibi esnek yüzeylere de bu katmanlar yerleştirilebilmektedir. İnce film güneş pilleri esnek yüzeylerde de kullanılabileceğinden birinci nesil güneş pillerinden daha sık kullanılmaktadır. CdTe ve bakır indiyum galyum diselenid (CIGS) güneş hücreleri amorf silikon hücrelere göre daha yeni bir teknoloji gelecek vaat etmekle birlikte verim ve güvenilirlik açısından önde gelmektedir [86]. CdTe/CdS güneş hücrelerinin yapısı genellikle şeffaf altlık görevi gören iletken oksit tabakası, ara katman olarak kadmiyum sülfür filmi ve onun üzerinde absorpsiyon yapıcı katman görevi gören kadmiyum tellür filmlerinden oluşmakta olup CdTe'nin bant aralığı 1.5 eV olarak belirtilmiştir [87].

Bakır, gümüş, alüminyum, indiyum ve galyum gibi katyonlarla birlikte selenyum veya kükürt gibi anyonların kombinasyonları ile bant aralığı değiştirilebilen yarı iletken bakır indiyum galyum diselenit (CIGS) bileşikleri elde edilebilmektedir. Genellikle yüksek maliyeti, nadir bulunuşları ve toksikliği nedeniyle ticarileşmesine engel olabilecek kısıtlamalara rağmen yüksek maliyetli silikon pillerin yerini alması beklenmekte olup bu alanda araştırmalar yapılmaktadır [88]. Özellikle neme karşı göstermiş oldukları güçlü direnç, yüksek termal kararlılık, hücre içerisinde oluşan ısıdan etkilenmemeleri ve güneş hücreleri için iyi derecede absorplama yeteneği gösteren mükemmel bir katman oluşturması bu filmlerin en avantajlı özellikleri arasında yer almaktadır [89]. Cu/In/Ga/Se (CIGS) malzemelerin kombinasyonu veya 3/5 A grubu yarıiletkenlerin (GaAs vb.) kullanılmasıyla oluşturulan güneş pilleri %23'e kadar verim elde edilirken amorf (kristalize olmayan) silikon piller için bu değer %10 ile %14 arasında değişiklik gösterebilmektedir [90-92]. Powalla ve ark. yapmış oldukları çalışmada ise Cu(InGa)Se₂ (CIGS) hücreleri üzerine yüksek üretim hacimleri elde etmek ve potansiyel olarak üretim maliyetlerini önemli ölçüde

düşürebilmek adına hücre tasarlamışlar ve ortalama %11 ile %12,7 arasında değişen hücre verim elde edilmiş ve günümüzdeki çalışmalara ışık tutmuştur [92].

Nanobilimlerin ve nanoteknolojinin yanı sıra yüzey bilimin birlikte yenilenebilir enerji sistemlerine katkılar artarak nano yapıları malzemelerin güneş pili uygulamalarında kullanımına imkân sağlamıştır. Pek çok araştırmacı, güneş pillerinin nanoteknolojinin uygulanmasıyla daha etkili hale gelebileceği konusunda hem fikir olduklarından üçüncü nesil güneş pillerine yönelmişlerdir. Üçüncü nesil güneş pilleri için yapılan çalışmalar 1990'lı yılların başında başlamış olup birinci ve ikinci nesil güneş pillerine göre düşük verimli olmasının yanı sıra maliyetlerin az olması sebebiyle güneş pilleri çalışmalarında sıklıkla tercih edilmektedir. Üçüncü nesil güneş pilleri DSSC'ler, organik, kuantum nokta ve perovskit güneş pilleri olmak üzere dört farklı grupta toplanmıştır.

Kuantum nokta, TiO_2 ve nanokompozitler gibi nanogözenekli malzemeler, güneş enerjisinin dönüştürülmesinde önemli rol oynamaktadırlar. Özellikle yarı iletken nanoyapılar, sentetik yöntemlerin basitliği, ayarlanabilir ışık absorpsiyonları, dağınık gelen ışığa karşı duyarlılıkları ve esnek güneş modülünde kullanılabilmesi nedeniyle ışık soğurucu olarak kullanılan çok güçlü adaylardır [93,94]. Ayarlanabilir bant boşlukları ve üretim kolaylığı nedeniyle günümüz teknolojisi için umut vaat etmektedir. Temelde boya duyarlı güneş pilleri ile aynı yapıya sahip olup kuantum noktaları duyarlaştırıcı olarak işlev görmektedir [95]. Ek olarak aynı geometrilere sahip olmalarına rağmen, kuantum nokta güneş pilleri ile yapılan çalışmalarda CdSeTe için %8, CdS/CdSe için %7.1 ve PbS/CdS için %5.7 hücre verimliliği elde edilmiştir [96-98].

Organik güneş pilleri üzerine yapılan çalışmalar son 30 yıldır enerji verimliliğindeki hızlı artış nedeniyle özellikle son yıllarda pek çok araştırmacının dikkatini çekmiştir [99]. Özellikle yarı iletken özelliğe sahip organik malzemelerin geliştirilmesi ile organik güneş pillerinin verimliliği zamanla artmıştır. Yarı iletken özelliğe sahip organik malzemelerin potansiyelleri, karbon atomlarının sp^2 hibritleşmesi sonucu ortaya çıkmakta olup hem elektrik akımının iletilmesi hem de UV-Vis alandaki fotonun soğurulması sağlanabilmektedir [100]. Ayrıca bu tür malzemelerle oluşturulan güneş pillerin absorpsiyon katsayıları silisyum pillere göre büyük olduğundan daha ince aktif katmanlar oluşturulabilmektedir. [101]. Organik güneş pillerinde elektron, HOMO seviyesinden LUMO seviyesine uyarıldığında HOMO orbitalinin üzerinde

oluşan pozitif yüklü boşluğa coulomb kuvveti etki etmektedir. Bu şekilde donör grubu ile akseptör grubunun tabakalar haline geritilmesinin bir sonucu olarak organik güneş pilleri oluşturulmaktadır. Burada gerçekleşen uyarılma iki madde ara yüzeyinde elektronun donörden akseptöre doğru hareket etmesiyle gerçekleşmektedir [101]. Drechsel ve ark. yapmış oldukları bir çalışmada ftalosiyonin ve fullerenlerle oluşturdukları güneş pillerinde iki katlı bir yapı kullanmışlar ve hücre verimini %2,1'den %3,8'e çıkarmayı başarmışlardır [102]. Ma ve ark. yaptıkları çalışmada ise sıcaklık altında kararlılık özellik gösteren poli (3-heksiltufen) ve [6,6]-fenil-C61-bütirik asit metil ester kullanarak %5'lik hücre verimliliği elde etmişlerdir [103].

Pervoksit güneş pilleri ise yeni nesil fotovoltaik teknolojiler için umut verici olarak ortaya çıkmakta olup cihaz performansındaki olağanüstü artış sebebiyle güneş pili endüstrisinin gelişimini hızlandırmıştır [104]. Bu hücrelerde ayarlanabilir bant aralığının (1.4-1.5 eV), yüksek güç dönüşüm verimliliğinin ($PCE = \%14-30$), yüksek absorpsiyon katsayısının ($10^4-10^5 \text{ cm}^{-1}$), üretimlerinin basit olmasının yanı sıra uzun süre kararlılık göstermesi ve düşük sıcaklıklarda kolayca kristalleşebilmeleri en önemli özellikleri arasında yer almaktadır [105]. Mükemmel yük taşıyıcı hareketliliği ve düşük rekombinasyon sergileyen bu hücreler kurşun halojenür perovskit malzemelerden oluşmaktadır [106]. Tipik olarak perovskit malzemelerinde A'nın metilamonyum, formamidinyum gibi organik bir katyon, B'nin kurşun, demir, kalay gibi +2 yüke sahip metal katyonu ile X'in flor, klor, brom gibi tek değerlikli anyonlardan hazırlanan bir ABX_3 perovskit kristal yapıya sahip aktif katman kullanılmaktadır [107]. Klorür katkılı metilamonyum triiyodür karışımı, metilamonyum kurşun bromür, formamidinyum kurşun iyodür ve metilamonyum kurşun iyodür perovskit malzemeler için verilebilecek en iyi örnekler arasında gösterilmektedir. Perovskit güneş pillerinin çalışma mekanizmaları boya duyarlı güneş pilleri ile benzerlik göstermektedir. Boya duyarlı bir güneş pilinde ışığın toplanabilmesi için boya/yarı iletken ara yüzeyinden yararlanılırken, perovskit yapılarına sahip güneş pillerinde ise elektriksel aktivitenin gerçekleşebilmesi için foton soğurucu olarak perovskit maddesi kullanılmaktadır. Bu tür sistemler ile ışığın absorpsiyonu sonrası serbest yük üretimi oluşumu, yük aktarımı ve yükün ayrılması olmak üzere üç basamaktan oluşmaktadır. Perovskit güneş pili üzerine güneşten gelen fotonlar düştüğünde elektron boşluktan ayrılarak elektron transfer tabakasına (ETL) geçiş yapıp anota göç ettirilir. Eş zamanlı olarak da boşluk, HTL denilen boşluk transfer

tabakasından geçerek katota göç ettirilir. Buna bağlı olarak elektron ve boşluklar sırasıyla dış devre üzerinden geçerek çalışma ve karşıt elektrotlarda toplanması sonucu elektrik enerjisi üretilmektedir [108]. Güneş pillerinde perovskit kullanımı, boya duyarlı güneş pillerinde duyarlaştırıcı olarak metilamonyum kurşun bromürün kullanılmasıyla 2006 yılında başlanmış fakat elde edilen verimlilik %2,2'yi geçememiştir. 2009 yılında ise Miyasaka ve ark. metilamonyum kurşun iyodür ve metilamonyum kurşun bromür perovskitlerle duyarlaştırılmış iyot bazlı sıvı elektrolitli güneş pillerinin dönüşüm verimliliğini sırasıyla %3,8 ve %3,1 olarak elde etmişlerdir. Fakat perovskitlerin kısa süre içerisinde elektrolit içerisinde çözünmesi sebebiyle hücreler kararsızlık göstermiştir. 2011 yılında Park ve ark. TiO_2 yüzeyinde yaptığı değişikliklerle beraber elektrolitteki çözücüyü ve perovskit biriktirme yöntemini değiştirerek metilamonyum kurşun iyodür içeren sıvı bazlı hücrelerde %6,5 dönüşüm verimliliğine sahip iyileştirmeler yapmışlardır. Ancak elektrolitte, perovskitin çözünme problemi devam ettiğinden hücreler kararsızlık göstermiştir [109]. 2009 yılında perovskit pillerle yapılan çalışmalarda %3,8 gibi bir güç dönüşüm verimliliği elde edilirken bu değer 2018 yılında %25,2'lere kadar ulaşılmıştır [110]. Böylece geleneksel ticarileştirilmiş silisyum bazlı güneş pillerine alternatif olabilecek yeni nesil güneş pilleri üretildiğinden organik ve boya duyarlı güneş pillerine geçilmiştir [111].



Şekil 2.6. Güneş pili türlerine ait akım şeması

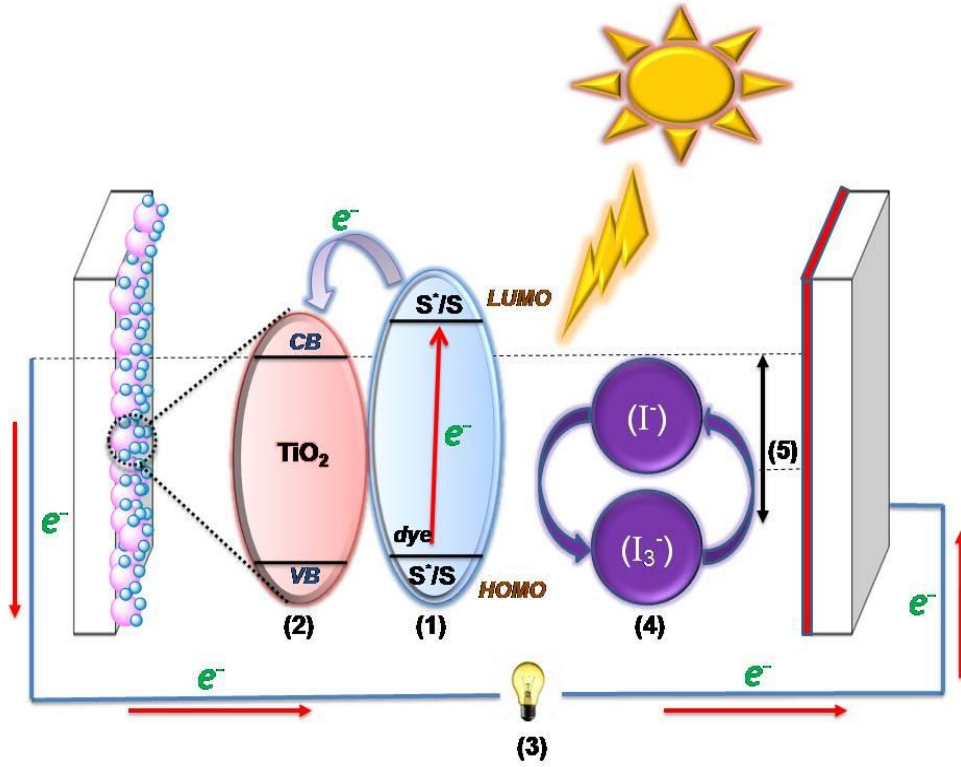
2.3. Boya Duyarlı Güneş Pilleri

DSSC'ler, geniş bant aralığına sahip yarı iletken(metal oksit) üzerine kurulmuş ve gelen ışığa karşı duyarlılığı ile güneş enerjisini elektrik enerjisine dönüştüren fotoelektrokimyasal hücreler olup güneş pilleri için umut verici bir gelecek olarak görülmektedir [112]. İlk keşfi 1991 yılında Michael Gratzel ve ark. tarafından koloidal titanyum dioksit üzerine yapılan boya duyarlılığı ile ortaya çıkmıştır [113]. Bu keşif ile DSSC'ler adına yapılan ilk çalışmanın adımları atılarak %7,1-%7,9 arasında değişen hücre verimleri elde edilmiş ve gelecekteki çalışmalara ilham kaynağı olmuştur [114]. Günümüzde ise %14'lere varan hücre verimliliğine ulaşılmış ve bu alanda ciddi ilerlemeler kaydedilmiştir. DSSC'ler, nispeten ucuz ve çevre dostu oldukları için standart güneş pillere göre daha avantajlı özellikler göstermekte [115] olup sahip oldukları sistemlere ait komponentler aşağıda maddeler halinde verilmektedir:

- 1) Şeffaf iletken oksit (TCO) tabakası (genellikle flor katkılı kalay oksit (FTO), indiyum katkılı kalay oksit (ITO) vb.) ile muamale edilmiş cam substratlardan oluşan bir anot.
- 2) Elektronik aktarımı sağlayabilmesi için anot üzerine yerleştirilen gözenekli metal oksit tabakası (genellikle TiO_2 , ZnO vb.).
- 3) Işık absorpsiyonunu artırması için gözenekli metal oksit tabaka yüzeyine bağlanmış yük transfer boyası (Ru veya Pc kompleksleri vb.).
- 4) Boya rejenerasyonunda redoks çifti olarak görev alan anorganik çözücü içeren bir elektrolit (genellikle I^-/I_3^- veya kobalt (II)/kobalt (III) vb.).
- 5) Elektronun yüzeyden kopmasını kolaylaştırmak amacıyla katalizör ile kaplanarak hazırlanan cam tabakalardan oluşan bir katot (genellikle Pt veya grafen vb.).

2.3.1. Boya duyarlı güneş pillerinin çalışma mekanizması

Tipik bir DSSC fotoanot (TiO_2 , ZnO vb.), ışık absorplayıcı bir boya (Ru kompleks vb.), karşıt elektrot (platin veya grafen tipi) ve elektrolit (I^-/I_3^-) olmak üzere dört bileşenden oluşup [116] çalışma prensibi şematik olarak Şekil 2.7.'de gösterilmiştir.



Şekil 2.7. Boya duyarlı güneş pillerinin (DSSC) çalışma prensibi.

- 1) Boya molekülleri ışığı absorplayarak HOMO orbitalindeki elektronlarını LUMO orbitaline aktararak uyarılmış hale geçer.
- 2) Boyanın LUMO orbitali yarı iletkenin iletkenlik bandının üzerinde olduğundan elektron transferi enerjiye ihtiyaç duymadan kendiliğinden geçer. Bu durumda elektronunu kaybeden boya molekülü oksitlenir.
- 3) İletken fotoanota geçen elektronlar elektrik enerjisi üretmek üzere yüklenir. Ardından geri transfer yaparak dış devre üzerinden katoda oradan da elektrolite transfer edilir.
- 4) Bu aşamada oksitlenmiş boya molekülü iyodürden elektron alır ve iyodür molekülleri triiyodüre oksitlenir.
- 5) Böylelikle triiyodürün katotta oksidasyonu ile iyodür molekülleri yeniden oluşur ve dış devre üzerinden elektron transferi ile devre tamamlanmış olur [117].

2.3.2. Boya duyarlı güneş pillerinin kullanılan şeffaf iletken oksit (tco) tabakasının özellikleri

DSSC’lerde kullanılan TCO tabakaları genellikle yarıiletken malzemelerin destekleyicisi olmakla birlikte üzerlerine düşen akımların toplayıcısı olarak kullanılmaktadır. Bu tür tabakaların sahip olması gereken özellikler arasında, yüksek optik şeffaflığa sahip olması, enerji kayıplarını azaltması ve elektron transferini zorlaştırmaması istenmektedir [118]. DSSC’lerde genellikle TCO olarak FTO ve ITO cam substratlar kullanılmaktadır. ITO cam substratlar, 300 °C’nin üzerindeki sıcaklıklarda tabaka öz direncini büyük oranda artırdığından elektron transferini zorlaştırarak düşük hücre verimine neden olmaktadır. Bu nedenle ITO ile benzer özelliklere sahip flor katkılı kalay oksit (FTO, SnO:F) DSSC’lerde şeffaf atlık olarak kullanılmaktadır. FTO kaplı camların katmanları, ITO kaplı camlara göre %10 daha az olmasının yanı sıra görünür bölgede %70-80 geçirgenliğe sahip olması ayrıca öz dirençlerinin %20 daha düşük olmaları sebebiyle iletkenlikleri kıyaslandığında FTO kaplı camların DSSC’ler için daha uygun olduğu görülmüştür [118].

2.3.3. Boya duyarlı güneş pillerinin kullanılan yarı iletkenlerin özellikleri

DSSC’lerde genellikle TiO₂ veya ZnO gibi geniş band gap aralıklarına sahip yarı iletken malzemeler kullanılmaktadır. Özellikle TiO₂’in yüksek kimyasal kararlılığa ve diğer metal oksitlere göre daha yüksek iletim bandına (CB) sahip olması onu diğer yarı iletkenlere karşı iyi bir aday olarak göstermektedir. Buna ek olarak boya yüklenme kapasitesinin yüksek ve geniş yüzey alanına sahip olması gibi avantajları da olup elektron mobilitelerinin ZnO’ye göre düşük olması gibi dezavantajları da mevcuttur. TiO₂ yapısı bulunduğu faza göre değişmekle birlikte anataz, rutil ve brookit olmak üzere üç farklı polimorfta bulunabilmektedir. Brookit polimorfu özellikle yüksek basınç ve sıcaklıklarda kararlılık göstermesi sebebiyle DSSC çalışmalarında pek tercih edilmemektedir. Her sıcaklıkta dengede durabilen tetragonal kristal yapısına sahip rutil polimorfu TiO₂’nin en kararlı fazı olmasına rağmen iletkenlik bandından elektronları uzun süre tutamaması sebebiyle DSSC’lerde anataz formuna yönelik çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Anataz polimorfunun en büyük dezavantajı yüksek sıcaklıklarda tavlanması sonucu rutil polimorfuna dönüşebildiğinden yarı kararlı özellik gösterebilmesidir. DSSC çalışmalarında aynı kalınlıkta üretilmiş olan rutil ve anataz polimorfa sahip filmlerle oluşturulmuş iki hücrenin, güneş benzeticisi altında

açık devre gerilimleri (V_{oc}) aynı değeri göstermesine karşın anataz polimorflu hücrelerin rutil polimorflu hücelere göre %30 daha yüksek kısa devre akımı (J_{sc}) gösterdiği bilinmektedir. Aralarında görülen bu J_{sc} farkı rutil formunun anataz polimorfuna göre düşük yüzey alanına sahip olmasından dolayı boya moleküllerini daha az absorplamasından kaynaklandığını söylemek mümkündür [118].

DSSC'lerde TiO_2 dışında benzer band gap enerjisine sahip metal oksit yapılar da kullanılmaktadır. Özellikle ZnO 'nun band gap enerjisi (3,37 eV), TiO_2 (3,0-3,2 eV) ile benzerlik göstermesi ve elektron mobilitesinin ($1-5 \text{ cm}^2/\text{V.s}$) fazla olması nedeniyle DSSC'lerde umut verici bir alternatif olarak görülmektedir. DSSC'lerde kullanılan bir diğer yarı iletken SnO_2 olup yüksek elektron hareketliliği ve geniş band gap değerine sahip olması TiO_2 yerine kullanılması bakımından ilgi çekmektedir. SnO_2 yarı iletkenin elektron hareketliliğinin ($\sim 100-200 \text{ cm}^2/\text{V.s}$), TiO_2 'ye ($\sim 0,1-1 \text{ cm}^2/\text{V.s}$) göre yüksek ve band gap değerinin 3,8 eV olmasına rağmen DSSC çalışmalarında TiO_2 'ye göre oldukça düşük performans sergiledikleri belirlenmiştir. Geniş band gap değerine sahip Zn_2SnO_4 (3,6 eV) metal oksitleri ise DSSC çalışmalarından test edilmiş fakat elektron difüzyon yoğunluğunun kısa olmasından dolayı hücre performansı için sınırlayıcı bir faktör olduğu belirlenmiştir [118].

2.3.4. Boya duyarlı güneş pillerinin kullanılan boyaların özellikleri

DSSC bileşenleri arasında önemli bir role sahip olan boya molekülünün (fotoduyarlaştırıcı), daha uzun dalga boyunda güneşten gelen ışınları absorplaması istenmektedir. İdeal bir boya molekülünün DSSC'lerde fotoduyarlaştırıcı olarak kullanılabilmesi için bazı özelliklere sahip olması gerekmektedir: [119].

- 1) Güneş spektrumundaki tüm görünür bölgeyi ve kısmen yakın IR bölgesinde şiddetli absorpsiyon yapabilmelidir.
- 2) Metal oksit tabakası üzerine güçlü bir şekilde adsorpsiyon yapabilmesi için karboksilat, sülfonat veya tiyosiyanat gibi tutunucu gruplar içermelidir.
- 3) Verimli elektron enjeksiyonunun sağlanabilmesi için LUMO orbitali yarıiletkenin iletkenlik bandının üzerinde, HOMO orbitali ise yarı iletkenin değerlik bandının altında olması istenir.
- 4) Boya rejenerasyonunun sağlanabilmesi için boya molekülünün oksidasyon seviyesinin redoks çifti içeren elektrolitin potansiyelinden yüksek olmalıdır.

- 5) Rekombinasyondan kaçınmak için elektrolit tarafından hızlıca yenilenebilmelidir.
- 6) Hem elektrokimyasal hem de termal açıdan iyi bir kararlılık sergilemesi istenmektedir.

DSSC çalışmaları için birbirinden farklı özelliklere sahip çok sayıda boya molekülleri geliştirilmiş ve bunlar metal içeren kompleks boyalar, metalsiz organik boyalar ve doğal yoldan elde edilen boyalar olarak üç sınıfa ayrılmıştır.

Metal katyonlarına bağlı olan en az bir tane tutunucu grup içeren metal kompleks boyaların ışık absorpsiyonları sonucu elektron transferleri metalden liganda doğru gerçekleşmektedir. Merkezde bulunan metal katyonu, moleküllerin özellikleri üzerinde önemli bir role sahiptir. Ayrıca ligandların elektrokimyasal özellikleri de alkil, aril ve heterohalkalı bileşikler gibi farklı fonksiyonel gruplarla birleştirilebilmesi, güneş pili hücrelerinin fotovoltaiik performanslarını artırabilmektedir. Diğer boyalarla kıyaslandığında, metal kompleks boyaların en büyük avantajı yüksek termal ve kimyasal kararlılığa sahip olmalarıdır. Metal kompleksler arasında polipiridil liganların rutenyum triklorürle reaksiyonu sonucu elde edilen, rutenyum polipiridil kompleksler olup yüksek kararlılıkları ve görünür bölgede absorpsiyon yapabilmelerinden dolayı DSSC çalışmalarında sıklıkla kullanılmaktadır. En bilinen rutenyum kompleksleri arasında N3, N719 ve N749 örnek verilebilir. N3 kompleksleri, iki adet bipiridin ve iki adet de tiyosiyanat ligantları içermekte olup 800 nm'ye kadar absorpsiyon yapabilmektedirler. Ayrıca bu boyalar ile oluşturulan güneş pillerinde, yüksek kısa devre akım değeri elde edilmesine rağmen açık devre voltajı değeri düşüktür. N719 boyalar ise yapı bakımından N3 boyalara benzemekte olup iki karboksil grubundaki proton yerine tetrabütilamonyum grupları bulundurmaktadır. Literatürde siyah boya adıyla da kullanılan N749, en fazla 860 nm'ye kadar absorpsiyon yapabilmiş, N3 ve N719 boyalarla benzer özellikler gösterdiği görülmüştür. Fakat N749 boyaların, soğurum katsayılarının diğer rutenyum boyalara göre düşük olması sebebiyle metal oksit tabakası yüzeyine adsorplanabilmesi için kalın film tabaklarının oluşturulması gerekmektedir. Film kalınlığının artması elektron transferini zorlaştırdığından kısa devre akımını ve açık devre voltajını düşürmektedir. Bu istenmeyen bir durum olup hücrelerin fotovoltaiik performanslarını etkileyebilmektedir [120].

DSSC’lerde kullanılan metal içermeyen organik boyalar ise genellikle donör- π -akseptör sistemlerinde bulunmakta olup bu sistemler sayesinde moleküllere ait absorpsiyon spektrumları büyütülebilmekte aynı zamanda HOMO-LUMO orbitallerinin enerji düzeylerini de konumlandırmak mümkün hale gelebilmektedir. Bu tür boyalar güneşten gelen ışığı absorpladıklarında, π köprüleri sayesinde akseptörden donöre elektron aktarımı gerçekleştirebilmektedir. Kumarin, indolin, karbazol, triarilamin, hemisiyanin, perilen, tetrahidrokinolin, merosiyanin, antrakinin, oligotiyofen, N,N-dialkilanilin, heteroantresan, boradiazaindasen ve polimerik boyalar bugüne kadar DSSC çalışmalarından kullanılan metal içermeyen organik boyalardır. Metal içermeyen organik boyaların sentezlerinin kolay ve maliyetlerinin düşük olması dikkate alındığında onları metal kompleks boyalara karşı avantajlı kılmaktadır [121].

Doğal boyalar ise etanol, metanol veya su gibi çözücülerin kullanılarak çiçeklerin, yaprakların veya köklerin ekstraksiyonu ile elde edilmektedir. Doğal kaynaklardan elde edildiklerinden üretim maliyeti ve çevresel sorunlar oluşturmamaktadır. Özellikle maliyetlerinin düşük olması önemli bir avantaj olarak görülmekte güneş ışığı altında kolaylıkla bozulabilmelerinden dolayı hücre verimleri oldukça düşüktür [122].

2.3.5. Boya duyarlı güneş pillerinin kullanılan elektrolitin özellikleri

DSSC’lerde genellikle J_{sc} ve V_{oc} gibi parametreler önemli ölçüde elektrolite bağlı olmakla birlikte karşıt elektrot ile fotoanot arayüzüne aracılık eden iyodür/triiodür (I^-/I_3^-) redoks çifti içeren sıvı elektrolitler kullanılmakta olup en önemli görevi fotoanotta, yarı iletken transfer edilen elektronun geride bırakmış olduğu oksitlenmiş boya molekülünün kaybettiği elektronunu, I^- tarafından alabilmesini ve I^- moleküllerini I_3^- moleküllerine yükseltmesini sağlamaktadır. Bu elektrolitin en büyük avantajları arasında fotoanot/elektrolit arayüzünde I^- ’ün hızlıca yükseltgenmesi, elektrolite/karşıt elektrot arayüzünde gerçekleşen I_3^- ’ün yavaş indirgenmesi, hücre içerisine kolay ve iyi bir şekilde sızması sayılabilmektedir. Bunların yanı sıra bu elektrolitlerin, çözücülerinin uçucu olması hücre dışına sızmalarına neden olmakla birlikte fotoanot üzerine adsorbe olmuş boya moleküllerinin de bozulmasına sebebiyet vermektedir [123]. Bu nedenle DSSC’lerde kullanılacak olan ideal bir elektrolitin şu özellikleri içermesi gerekmektedir: [124].

- 1) Hücre voltajını maksimum değerine çıkarabilmek için termodinamik açıdan uygun bir redoks potansiyeli göstermeli,

- 2) Gelen fotonun absorpsiyonunu önlenemeli ve görünür bölge spektrumunda önemli bir spektral özellik göstermemeli,
- 3) İndirgenmiş ve yükseltgenmiş formlarının DSSC'lerde uzun ömürlü olabilmesi için yüksek stabilite göstermeli,
- 4) Yüksek konsantrasyonda yük taşıyıcılarının sağlanabilmesi için çözücünün yüksek çözünürlüğe sahip olması,
- 5) DSSC'lerdeki diğer komponentlere karşı kimyasal açıdan inert özellik göstermeli,
- 6) Elektron transfer kinetiğinin etkin ve hızlı bir şekilde sağlanabilmesi amacıyla için tersinir redoks çifti içermeli,
- 7) Etkili yük aktarımının gerçekleştirilebilmesi için kullanılacak olan çözücülere ait difüzyon katsayılarının yüksek olması gerekir.

2.3.6. Boya duyarlı güneş pillerinin kullanılan karşıt elektrotların özellikleri

DSSC'lerde kullanılan bir diğer eleman ise karşıt elektrot olup nano yapıli malzemeler için oldukça önemlidir. Temel görevi dış devreden gelen elektronları redoks çiftine aktararak rejenerasyonu sağlamaktır. Genellikle I^-/I_3^- elektrolitinin kullanıldığı redoks çiftinde iyodür iyonlarının redüksiyonu sonucu oluşan triiyodür iyonlarının, katalizasyonunun gerçekleştirilebilmesi için karşıt elektrot olarak platin kullanılmaktadır [125]. Platin yüksek dönüşüm verimliliğine sahip olmasına karşın hem pahalı bir soy metal olması hem de redoks elektrolitinde kararsızlık göstermesi bakımından karbon siyahı, grafen ve grafit gibi düşük maliyete sahip alternatif malzemeler üzerinde çalışmalar yapılmaktadır [126,127]. Wu vd. 2011 yılında DSSC çalışmalarında karşıt elektrot olarak 8 farklı karbon metalini I^-/I_3^- redoks çifti ile standart N719 boyaya karşı kullanmışlar ve elde edilen sonuçların platin ile kıyaslandıklarında %2,8-%7,5 arasında değişen dönüşüm verimliliği elde etmişlerdir. Bu metaryaller içinde iyi sıralanmış gözenekli karbon, platine benzer katalitik aktivite göstererek DSSC çalışmalarında umut verici olmuştur [128]. Tablo 2.1.'de DSSC'lerde platine alternatif olabilecek 8 farklı karbon elektrotun fotovoltaiik parametreleri kıyaslanmıştır [128].

Tablo 2.1. DSSC’lerde platine alternatif olarak kullanılan 8 çeşit karbon elektrotun fotovoltaiik parametreleri [128]

Karşıit Elektrot	Redoks Çifti	Boya	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF	η(%)
Platin	I ⁻ /I ₃ ⁻	N719	0,799	13,71	0,682	7,5
Karbon Siyahı	I ⁻ /I ₃ ⁻	N719	0,805	12,30	0,631	6,3
Karbon Boyası	I ⁻ /I ₃ ⁻	N719	0,809	13,38	0,697	7,5
Karbon Nanotüp	I ⁻ /I ₃ ⁻	N719	0,808	13,25	0,656	7,0
Karbon Fiber	I ⁻ /I ₃ ⁻	N719	0,806	13,20	0,625	6,7
İyi Sıralanmış Gözenekli Karbon	I ⁻ /I ₃ ⁻	N719	0,807	14,40	0,646	7,5
Aktif Karbon	I ⁻ /I ₃ ⁻	N719	0,802	13,07	0,626	6,6
Fulleren (C ₆₀)	I ⁻ /I ₃ ⁻	N719	0,750	11,60	0,323	2,8
Yazıcı toneri	I ⁻ /I ₃ ⁻	N719	0,780	12,02	0,455	4,3

2.4. Ftalosiyanınların Güneş Pili Uygulamaları

1999 yılında Nazeeruddin ve ark. titanyum dioksit film yüzeyine tutunmayı kolaylaştırmak adına karboksilik ve sülfonik asit gibi süstitüe gruplar içeren simetrik Zn(II)Pc ve Al(III)Pc bileşikleri sentezlenmişler. Bu bileşikler içerisinde tetrakarboksilik asit ikameli Zn(II)Pc bileşiği ile %1 gibi bir enerji dönüşüm verimliliği (η) elde edilmiş ve fotonun akıma dönüşüm verimliliği ise (IPCE) %43 olarak bulunmuştur. Tetrasülfonik asit ikâmeli Zn(II)Pc bileşiği ile η=%0,77 ve IPCE=%30, tetrasülfonik asit ikâmeli Al(III)Pc bileşiklerinden η=%0,14 ve IPCE=%10 ve tetrakarboksilik asit ikâmeli Al(III)Pc bileşiklerinde ise η=%0,42 ve IPCE=%13 verim elde etmişlerdir. Elde edilen bu düşük verimleri Pc bileşiklerinin düzlemsel konfigürasyonuna bağılı olarak agregasyon özelliği göstermeleri sonucu etkinliklerinin azalmalarıyla açıklamışlardır [129].

He ve ark. 2002 yılında hem çözünürlüğü artırmak hem de metal oksit tabakası yüzeyindeki agregasyonu önlemek amacıyla glisin ve tirozin içeren Zn(II)Pc bileşikleri sentemişlerdir. Fakat bu grupların yükseltgenme potansiyelleri Pc

halkasından yüksek olması sebebiyle elektron transferini zorlaştırdığı düşünülmüştür. Sentezlenen Zn(II)Pc bileşikleri sırasıyla %5,5 ve %24,2 IPCE ile %0,13 ve %0,54 dönüşüm verimliliği göstermişlerdir [130].

Reddy ve ark. 2007 yılında agregasyonu azaltmak amacıyla hacimli ter-bütül ikâmeli asimetrik Zn(II)Pc bileşiği sentezlemişler. Bu bileşikte Pc halkasına bağlı elektron desteği sağlayan 2 adet ter-bütül donör grupları ve titanyum dioksit film yüzeyine adsorpsiyonun gerçekleşebilmesi için elektron çekici görevi gören 2 adet karboksilik asit akseptör grupları, DSSC çalışmalarında %75 IPCE göstererek iyodür-triiyodür redoks çifti içeren elektrolite karşı %3,05 dönüşüm verimliliği sergilemiştir [131]. Garibabu ve ark. bütoksi ikâmeli asimetrik Zn(II)Pc bileşiğinin fotovoltaik performansını ter-bütül ikâmeli asimetrik Zn(II)Pc bileşiği ile kıyaslamıştır. Bütoksi ikâmeli Zn(II)Pc bileşiğinin α -pozisyonunda 6 adet elektron desteği sağlayan grup bulundurmasına rağmen %25 IPCE ve %1,13 dönüşüm verimliliği göstermiştir. Bu durumun temel nedeni düşük elektron salınımindan kaynaklı Jsc değerinin düşmesi olarak belirtilmiştir [132]. 2009 yılında yaptıkları başka bir çalışmada molekül üzerine genişletilmiş π -konjugasyonunu sağlamak amacıyla malonik asit grubu içeren asimetrik Zn(II)Pc bileşiği sentezleyerek hacimli ter-bütül Zn(II)Pc ile kıyaslanmıştır. Aynı koşullar altında yaptıkları ölçümler sonucunda hacimli ter-bütül Zn(II)Pc ve malonik asit Zn(II)Pc bileşiklerinin sırasıyla %71 ve %47 IPCE ile %2,80 ve %2,35 dönüşüm verimliliği elde ederek moleküle genişletilmiş π -konjugasyon sağlamanın verimin iyileştirilmesi üzerine etkisinin olmadığını belirtmişlerdir [133]. Cid ve ark. ter-bütül ikâmeli ve mono karboksil grubu içeren asimetrik Zn(II)Pc bileşiği sentezlemişlerdir. Sentezledikleri bu bileşiği 2 adet karboksil grubu içeren asimetrik Zn(II)Pc bileşiği ile kıyasladıklarında %80 IPCE ile %3,52 dönüşüm verimliliği elde etmişler ve bunun sonucunda aromatik yapının bozulmadan Pc halkasına bağlı bulunan tek karboksilik asit grubunun verim artışına imkân sağladığını belirtmişlerdir [134]. Cid ve ark. yaptıkları başka bir çalışmada ise karboksil grubunun Pc çekirdeğinden uzaklığının DSSC verimlerinin belirlenmesinde önemli role sahip olduğunu belirtmişlerdir. Çalışmalarında esnek ve konjuge olmayan pentoksi grubu içeren Zn(II)Pc ile karboksilik asit grubunun Pc halkasına doğrudan bağlı olduğu hacimli tert-bütül ikâmeli Zn(II)Pc bileşiği ile kıyaslandığında %9'luk IPCE ve %0,40'luk dönüşüm verimliliği elde etmişlerdir. Ayrıca fenoksi grubu içeren

Zn(II)Pc'lerle kıyaslandığında ise %16'lık IPCE ve %0,67 gibi düşük dönüşüm verimliliği elde etmişlerdir [135].

Balraju ve ark. seyreltik HNO₃ ile muamele edilmiş TiO₂ ve PEDOT:PSS kaplı FTO cam substratlarla oluşturdıkları hücreler için tetrasülfonik asit içeren Fe(II)Pc bileşiği sentezlemişler ve bu bileşik için %4,10'luk bir dönüşüm verimliliği elde etmişlerdir. Daha sonra aynı Pc bileşiğini TiO₂ ve HCl ile muamele edilmiş TiO₂ yüzeyine adsorpsiyonu gerçekleştirilerek fotovoltaik ölçümler sonucunda hücre verimleri sırasıyla %3,08 ve %3,65 olarak belirlenmiştir [136].

Garcia-Iglesias ve ark. 2011 yılında uyarılma durumundaki yönelimi artırmak amacıyla ter-bütil ikâmeli 2 adet karboksil grubu taşıyan Zn(II)Pc bileşiği sentemişlerdir. Sentezlenen bu bileşik hem uçucu hem de uçucu olmayan elektrolitler varlığında ter-bütil ikâmeli monokarboksilik asit grubu içeren asimetric Zn(II)Pc ile kıyaslanmıştır. Fotovoltaik ölçümler sonucunda uçucu özellik gösteren ve uçucu özellik göstermeyen elektrolitlerin varlığında dönüşüm verimlilikleri sırasıyla %3,33 ve %4,10 olarak belirlenmiştir. Daha sonraki çalışmalarında enjeksiyon verimini iyileştirmek amacıyla ter-bütil ikâmeli Zn(II)Pc halkasına enoik asit, siyanoakrilik asit ve 2-siyanopenta-3-enoik asit gruplar ile fonksiyonelleştirdikleri bileşikleri sentezleyerek ter-bütil ikâmeli monokarboksilik asit grubu içeren asimetric Zn(II)Pc ile kıyaslamışlardır. Elektron desteği sağlayan ter-bütil ikâmeli enoik asit grubu içeren asimetric Zn(II)Pc bileşiği %50 IPCE ve %3,28 dönüşüm verimliliği sağlarken, siyanoakrilik asit ve 2-siyanopenta 3-enoik asit ile fonksiyonelleştirilmiş Pc bileşiklerinde ise sırasıyla %55 ile %67 IPCE, %2,55 ile %2,64 dönüşüm verimliliği elde etmişlerdir. Elde edilen sonuçları ter-bütil ikâmeli monokarboksilik asit grubu ile fonksiyonelleştirilmiş Zn(II)Pc ile kıyaslayarak %68 daha düşük dönüşüm verimliliklerine sahip olduğunu ispatlamışlardır [137].

2012 yılında Ragoussi ve ark.yapmış oldukları bir çalışmada karboksietinil süstitüe grubunu Pc halkalarında kullanarak difenilfenol ikâmeli monokarboksietinil ve dikarboksietinil Zn(II)Pc'ler sentezlemişlerdir. Difenilfenol ikâmeli monokarboksietinil ile fonksiyonelleştirilmiş Zn(II)Pc (%85 IPCE, η = %6,13) bu yıllara kadar rapor edilen en yüksek verimi oluşturmuştur. Dikarboksietinil grubuna sahip bileşikte ise %50 IPCE ve %3,54 dönüşüm verimliliği elde etmişlerdir. Dikarboksietinil grubunun kullanılmasıyla uyarılmış boyanın iletkenlik bandında, elektron enjeksiyonundaki azalma sonucu verimin düştüğünü belirtmişlerdir [138].

Kimura ve ark. difenilfenol gruplarının elektron verici özelliklerini ve çözünürlüklerini artırmak amacıyla metoksi gruplarıyla zenginleştirerek 2,6 difenil-4-metoksifenoksi Zn(II)Pc sentezlemişler ve bu bileşiğin fotovoltaiik ölçümlerini gerçekleştirerek %72'lik IPCE ve %5,30'luk dönüşüm verimliliği elde etmişlerdir. İyi birer elektron salıcı olan metoksi grupları genellikle enjeksiyon verimini artırdığından DSSC verimlerini iyileştirmede katkıda bulunmaktadır. Kimura ve ark. yaptıkları başka bir çalışmada ise yarı iletken üzerine adsorpsiyonu artırmak amacıyla Pc halkasına periferel pozisyonundan 2,6-diizopropilfenoksi grubu ikâme ederek %82'lik IPCE ve %5,90 dönüşüm verimliliği elde etmişlerdir. Yaptıkları çalışmalar sonucunda bağlayıcı grubun sabit tutulup sterik engelin fazla olduğu süstitüe grupların verim özelliklerini artıracağı ifadesinin her zaman doğru olmadığını ve verimliliğin yarı iletken üzerine bağlanmış olan bileşiğin adsorpsiyon yoğunluğuna bağlı olduğunu kanıtlamışlardır [139,140].

2018 yılında Sevim ve ark. kükürt ve oksijen gibi farklı heteroatomlarla zenginleştirilmiş simetrik okso köprülü Zn(II)Pc ile Co(II)Pc ve sülfür köprülü Co(II)Pc sentezlemiştir. Okso köprülü Zn(II)Pc %2,99 dönüşüm verimliliği gösterirken, okso köprülü Co(II)Pc ise 3,70 gibi bir dönüşüm verimliliği göstermiştir. Bu durum okso köprülü Co(II)Pc bileşiğinin daha uzun elektron ömrü ve düşük dirence sahip olmasıyla açıklanmıştır. Ayrıca bu çalışmada heteroatom etkisinin daha iyi anlaşılabilmesi için okso ve sülfür köprülü Co(II)Pc'lerin fotovoltaiik performansları karşılaştırılmıştır. Sülfür köprülü Co(II)Pc'nin ($\eta = \%4,18$) okso köprülü Co(II)Pc'ye göre düşük elektron rekombinasyonu göstermesi sonucu daha etkili elektron transferi sağladığı ileri sürülmüştür [141].



3. MATERİYAL VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Cihaz ve Ekipmanlar

Sentezi gerçekleştirilen Pc bileşiklerinin karakterizasyonunda Infrared spektrumları için Perkin-Elmer ATR FTIR spektrofotometre cihazı kullanılmıştır. ^1H -NMR spektrumları, Agilent VNMRS 500 MHz spektrofotometre cihazında CDCl_3 çözücülerini ile alınmıştır. Yapısal karakterizasyonlarının belirlenmesi amacıyla kütle spektrumları için Bruker microflex LT MALDI-TOF MS cihazı, UV-Visible ölçümleri için Scinco SD-1000 spektrofotometre cihazı kullanılmıştır. Ayrıca yarı iletkenlerin ve fotoanotların yapısal karakterizasyonlarının belirlenmesinde Panalytical marka Empyrean model X-ışını difraksiyonu (XRD) cihazı (45 kV çalışma gerilimi ve 40 Ma akım çalışma şartları altında $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$) x-ışınları tüpü ile) kullanılmış olup yüzey morfolojisinin belirlenmesinde Zeiss marka Gemini model alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM), 200 keV voltajda çalışan bir FEI TALOS F200S model yüksek çözünürlüklü transmisyon elektron mikroskobu (HR-TEM) ve fotoluminesans (PL) ölçümleri için Hitachi S-7000 floresans spektrofotometre cihazı kullanılmıştır. Yarı iletken karakterizasyonu için Renishaw marka Invia model Raman spektroskopisi cihazı kullanılmıştır. Yarıiletken ve fotoanotların difüz reflektans spektroskopisi (DRS) ölçümleri ile Pc bileşiklerin absorpsiyon kapasitesi ve spektrumlarının ölçümü için Shimadzu marka UV-2600 model UV-Vis spektrofotometre cihazı kullanılmıştır. Pc bileşiklerinin elektrokimyasal ölçümleri ile hazırlanan güneş hücrelerinin fotovoltaj ölçümleri AM 1,5 100 mW/cm² Xe lambalı güneş benzetici altında, CHI marka 660C model elektrokimyasal iş istasyonu ile gerçekleştirilmiştir.

3.2. Kullanılan Kimyasal Madde ve Malzemeler

Bu tez çalışmasında; 4-aminofenol ($\geq 98\%$, Merck), hidroklorik asit (HCl; 37%, Sigma Aldrich), sodyum nitrit (NaNO_2 ; $\geq 98\%$, Sigma Aldrich), sodyum hidroksit (NaOH; $\geq 99,0\%$, Sigma Aldrich), dietileter ($\geq 99,7\%$, Sigma Aldrich), ferrosen ($\geq 98\%$, Sigma Aldrich), sodyum sülfat (Na_2SO_4 ; $\geq 98\%$, Sigma Aldrich), hekzan ($\geq 98\%$, Sigma

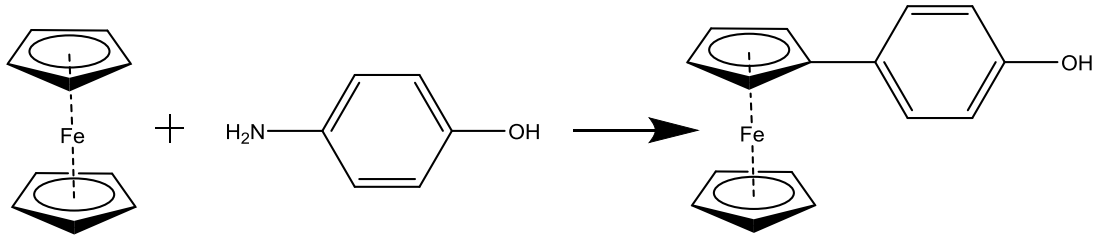
Aldrich), diklorometan ($\geq 99,8\%$, Merck), 4-nitroftalonitril ($\geq 99,0\%$, Merck), 4-tertbutil fenol ($\geq 99\%$, Merck), potasyum karbonat (K_2CO_3 $\geq 99,9\%$, Sigma Aldrich), dimetil formamid (DMF; $\geq 99,9\%$, Merck), dimetilaminoetanol (DMAE; $\geq 99,5\%$, Sigma Aldrich), N-bromosüksinimid (NBS; $\geq 99,0\%$, Merck), kloroform ($\geq 99,0\%$, Sigma Aldrich), metanol ($\geq 99,9\%$, Merck), etanol ($\geq 96,0\%$, Merck), propanol ($\geq 99,9\%$, Sigma Aldrich), aseton ($\geq 99,5\%$, Merck), toluen ($\geq 99,8\%$, Sigma Aldrich), n-pentan ($\geq 99,0\%$, Merck), karbon tetraklorür (CCl_4 ; $\geq 99,5\%$, Merck), fumarodinitril ($\geq 98,0\%$, Merck), sodyum iyodür (NaI; $\geq 99,9\%$, Merck), sodyum tiyosülfat ($Na_2S_2O_3$; $\geq 98,0\%$, Merck), çinko asetat ($Zn(CH_3COO)_2$; $\geq 99,9\%$, Sigma Aldrich), 1,8-Diazabicyclo (5.4.0) undec-7-ene (DBU; ($\geq 98,0\%$, Merck), metil 3,4-dimetilbenzoat (N2), titanyum (IV) izopropoksit ($(Ti[OCH(CH_3)_2]_4)$; $\geq 97,0\%$, Sigma Aldrich), tetrahidrofuran (THF; $\geq 99,9\%$, Sigma Aldrich), dimetilsülfoksit (DMSO; $\geq 99,7\%$, Sigma Aldrich), lityum perklorat ($LiClO_4$; $\geq 99,9\%$, Sigma Aldrich), etil selüloz (48,0-49,5%, Sigma Aldrich), α -terpineol (90%, Sigma Aldrich), lityum iyodür (LiI; $\geq 99,9\%$, Merck), iyot (I_2 ; $\geq 99,8\%$, Riedel de Haen), 4-tersiyer bütülpiridin (98,0%, Sigma Aldrich), guanidin tiyosiyanat ($GuSCN$; $\geq 99,0\%$, Merck), gama-bütülaseton ($\geq 99,0\%$, Merck), 1-metil 3 propilimidazolyum iyodür ($\geq 98,0\%$, Merck), dihidrojen hekza kloro platinat (IV) (Alfa Aesar), flor katkılı kalay oksit cam substrat (FTO; $7\Omega/sq$, Sigma Aldrich) ve diterabütülamonyum cis-bis(izotiyosiyanat) bis(2,2'-bipiridil-4,4'-dikarboksilato) rutenyum(II) (N719 boya; 95%, Sigma Aldrich) temin edilmiştir.

3.3. Ftalosiyanın Sentezi

Bu tez çalışmasında fotoduyarlaştırıcı olarak kullanılmak üzere 4 adet asimetric A3B tipi monokarboksilik asit süstitüe çinko (II) ve oksotitanyum (IV) Pc'lerin başlangıç bileşikleri ile sentezleri aşağıda sunulmuştur.

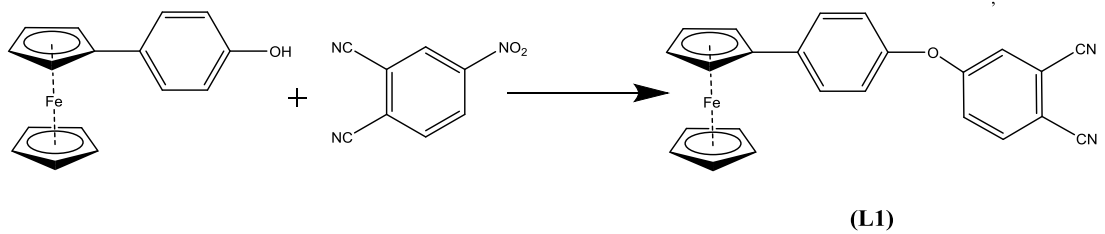
3.4. Başlangıç Bileşiklerinin Sentezi

3.4.1. 4-Ferrosenil fenol sentezi



4-Aminofenol ($\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{OH}$; 12,00 g, 0,11 mol) yeteri kadar hidroklorik asit (HCl; 2M) içerisinde tamamen çözüldü ve sıcaklık 5°C 'yi geçmeyecek şekilde yavaş yavaş 20 mL soğuk suda çözünmüş sodyum nitrit (NaNO_2 ; 8,00 g, 0,11 mol) çözeltisine eklenmiştir. Çözelti karışımı 30 dakika süreyle bu sıcaklıkta karıştırıldıktan sonra süzölmüştür. Elde edilen süzöntü hızlıca önceden soğutulmuş 200 mL dietileterde çözülmüş ferrosen ($\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Fe}$; 18,00 g, 0,10 mol) çözeltisine eklenerek 5°C 'de 8 saat boyunca karıştırılmıştır. Bu süre sonunda organik faz ayrılarak birkaç kez suyla yıkanarak susuz sodyum sülfat (Na_2SO_4) ile kurutulmuştur. Konsantre edilen çözelti, elüent olarak hekzan:diklorometan (1:1) karışımının kullanıldığı alümina kolondan geçirilerek reaksiyona girmemiş ferrosen ayrılmıştır. Daha sonra dietileter ile kolona devam edilerek istenen tüm ürün elde edilmiştir. Elde edilen katı ürün ilaveten hekzanda yeniden kristallendirilerek (sarı kristaller) saflaştırılmıştır.

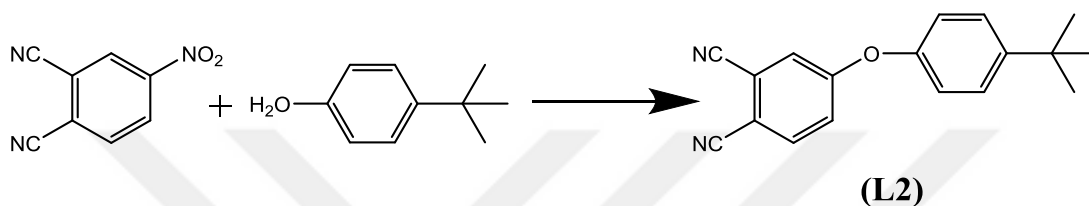
3.4.2. 4-(Ferrosenilfenoksi) ftalonitril sentezi (L1)



278 mg (1 mmol) 4-Ferrosenil fenol, 173 mg (1 mmol) 4-nitroftalonitril ve 2 g K_2CO_3 (15,5 mmol) 10 mL kuru DMF içerisinde karıştırılmıştır. Reaksiyon sıcaklığı 60°C 'ye ayarlanarak çözelti, azot atmosferi altında 4 gün boyunca karıştırılmıştır. Bu süre sonunda buzlu suya dökülen çözelti kloroform ile ekstrakte edilerek Na_2SO_4 ile kurutulmuştur. Organik faz süzgeç kâğıdıyla süzöldükten sonra çözücüsü evaporatör yardımıyla uzaklaştırılmıştır. Elde edilen ürün etanol ile kristallendirilerek saflaştırılmıştır.

Verim: 0,166 g, (%41), Erime Noktası: 159-160 0C, FTIR: ν_{max} (cm⁻¹): 3079 (Ar-H), 2229 (C≡N), 1588, 1519, 1520, 1484, 1451, 1408, 1303, 1284, 1248, 1206, 1172, 1104, 1081, 1033, 1013, 997, 950, 877, 839, 810, 743, 826. ¹H-NMR (CDCl₃, δ ppm): 7,75 (d, 1H, Ar-H), 7,55 (d, 2H, Ar-H), 7,33 (m, 2H, Ar-H), 7,01 (d, 2H, Ar-H), 4,64 (s, 2H, C₅H₄), 4,37 (s, 2H, C₅H₄), 4,09 (s, 5H, C₅H₅). ¹³C-NMR (CDCl₃, δ ppm): 161,18, 151,51, 137,96, 135,41, 128,07, 121,49, 121,34, 120,54, 117,68, 115,42, 115,00, 108,76, 84,10, 69,67, 69,26, 66,61.

3.4.3. 4-(4-ter-bütilfenoksi)ftalonitril sentezi (L2)

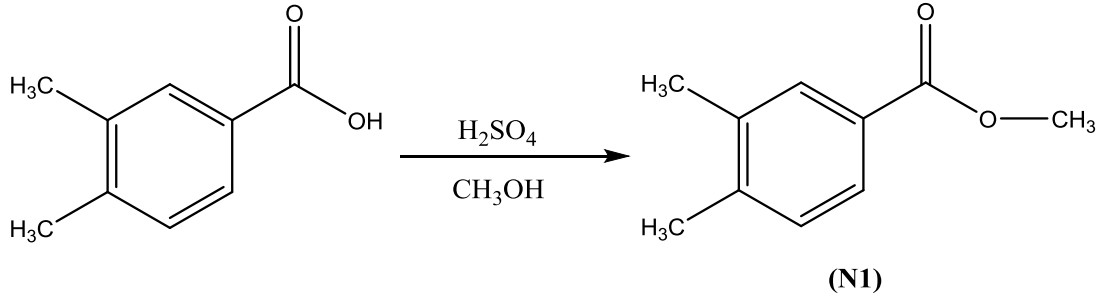


4-nitroftalonitril (1,00 g; 5,74 mmol) ve 4-tertbütilfenol (1,72 g; 11,48 mmol), 10 mL kuru DMF içerisinde 1 saat boyunca karıştırılırken susuz K₂CO₃ (1,40 g; 10,11 mmol) 0,53 g olacak şekilde porsiyonlar halinde azot atmosferi içerisinde katılmıştır. Reaksiyon azot atmosferi içerisinde oda sıcaklığında 48 saat boyunca karıştırdı ve bu süre sonunda çözünmeyen tuzlar süzülerek uzaklaştırılmıştır. Karışım 200 mL buzlu suya dökülerek 1 saat boyunca şiddetli bir şekilde karıştırılarak oluşan katı ürün su ile yıkanıp vakum altında süzülmüştür.

Verim: 0,743 g, (%47). Erime Noktası: 114-116 0C. FTIR: ν_{max} (cm⁻¹): 3084-3059 (Ar-H), 2961-2868 (Alkil H), 2230 (C≡N), 1584, 1505, 1480, 1313, 1279, 1242, 1208, 1177, 1109, 1086, 1019, 953, 872, 840, 825. ¹H-NMR (CDCl₃, δ ppm): 7,73-7,71 (d, 1H, Ar-H), 7,49-7,47 (d, 2H, Ar-H), 7,27-7,25 (d, 2H, Ar-H), 7,01-6,99 (d, 2H, Ar-H), 1,37 (s, 9H, CH₃). ¹³C-NMR (CDCl₃, δ ppm): 162,12, 151,05, 149,46, 135,32, 127,54, 121,33, 120,08, 117,56, 115,45, 115,05, 108,51, 34,63, 31,40.

3.5. Simetrik olmayan naftotalosiyaninlerin sentezi için çıkış bileşiği olan 6-karbolsimetil-2,3-disiyanonaftalen ile ilgili çalışmalar

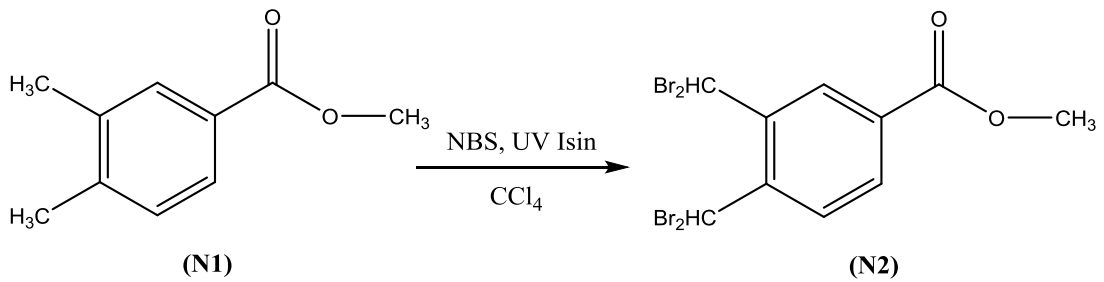
3.5.1. Metil 3,4-dimetilbenzoat sentezi (N1)



3,4-Dimetilbenzoik asit (5,00 g; 0,03 mol) bileşiği ve sülfirik asit (H_2SO_4 ; 1 mL), 100 mL metanol içerisinde karıştırıldı ve ardından 24 saat boyunca etkili bir karıştırma ile geri soğutucu altında kaynatıldı. Bu süre sonunda, reaksiyon çözücüsü vakum altında buharlaştırılarak uzaklaştırıldı ve kalan katı 20 mL saf su ile karıştırılarak 3 kez 50 mL etil asetat ile ekstrakte edildi. Birleştirilen ekstratlar sırasıyla önce %5'lik Na_2CO_3 çözeltisi, saf su ve doymuş sodyum klorür (NaCl) çözeltisi ile yıkanıp magnezyum sülfat (MgSO_4) ile kurutulduktan sonra süzüldü. İstenen hedef ürün bir evaporatör yardımıyla kurutuldu.

Verim: 4,76 g (%95). Erime Noktası: 95°C . FTIR: ν_{max} (cm^{-1}): 3025 (Aromatik C-H), 2950-2922 (Alifatik C-H), 1716 ($\text{C}=\text{O}$), 1614 (Aromatik $\text{C}=\text{C}$), 1577, 1434, 1290, 1262, 1219, 1125, 1102, 1005, 889, 837, 791, 758. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ ppm): 7,82 (s, 1H, Ar-H), 7,79-7,77 (d, 1H, $J=8.0$ Hz, Ar-H), 7,20-7,18 (d, 1H, $J=8.0$ Hz, Ar-H), 3,90 (s, 3H, OCH_3), 2,30 (s, 6H, $-\text{CH}_3$). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , δ ppm): 167,34, ($\text{C}=\text{O}$), 142,24, 136,68, 130,61, 129,64, 127,69, 127,13 (Ar-CH), 51,90 ($\text{O}-\text{CH}_3$), 19,99, 19,67 (CH_3).

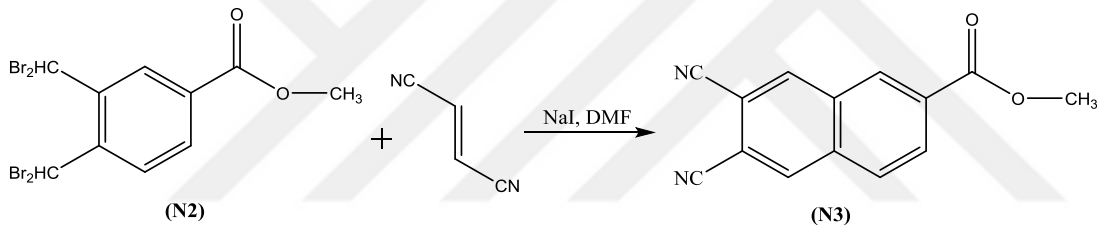
3.5.2. Metil 3,4-dibromometilbenzoat sentezi (N2)



Metil 3,4-dimetilbenzoat (1,00 g; 6,1 mmol) ve N-bromo süksinimid (NBS; 7,50 g; 42,5 mmol) karışımı karbon tetraklorür (CCl₄; 30 mL) içerisinde çözüldükten sonra 48 saat boyunca 100 vW Uv-lamba ışması altında şiddetli bir karıştırma ile geri soğutucu altında kaynatıldı. Bu süre sonunda karışım süzülerek reaksiyona girmeyen NBS'den arındırıldıktan sonra süzöntü bir evaporatör yardımıyla uçuruldu. Elde edilen katı ürün heksanda kristallendirilerek saflaştırıldı.

Verim: 2,32 g (%80). Erime Noktası: 97,5 °C. FTIR: $\nu_{\max}$ (cm⁻¹): 3034 (Aromatik C-H), 2952 (Alifatik C-H), 1718 (C=O), 1609, 1433, 1414 (Aromatik C=C), 1289, 1217, 1131, 989, 807, 791, 774, 653. ¹H-NMR (CDCl₃, δ ppm): 8,30 (s, 1H, Ar-H), 8,04-8,02 (d, 1H, J=8,34 Hz, Ar-H), 7,82 (s, 1H, Ar-H), 7,19 (s, 1H, -CHBr₂), 7,09 (s, 1H, -CHBr₂), 3,97 (s, 3H, OCH₃). ¹³C-NMR (CDCl₃, δ ppm): 165,18 (C=O), 144,57, 141,36, 140,66, 136,88, 131,24, 130,42, (Ar-CH'ler), 52,66 (O-CH₃), 35,36 (CHBr₂).

3.5.3. 6-Karboksimetil-2,3-disiyanonaftalen sentezi (N3)

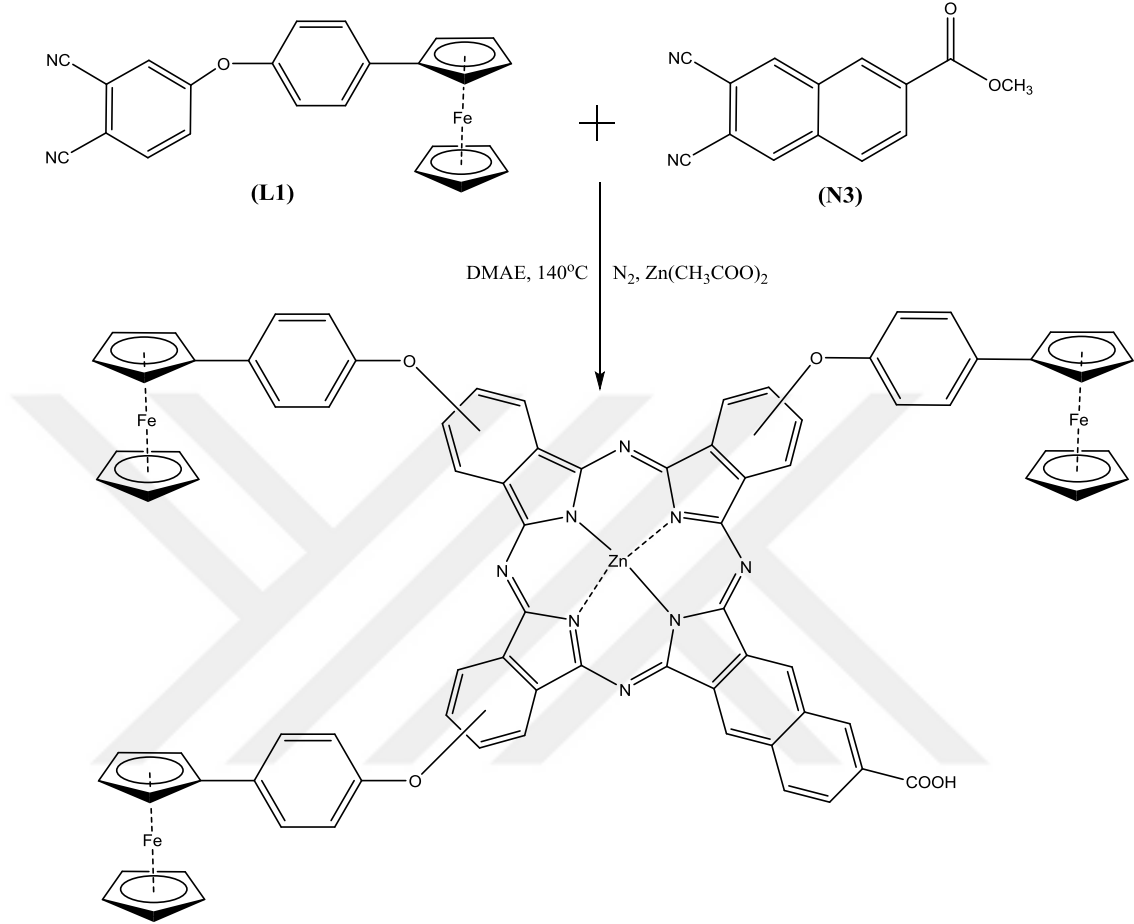


100 mL kuru DMF içerisindeki metil 3,4-dibromometil benzoat (N2; 6,72 g, 13,6 mmol) çözeltisine, fumarodinitril (2,16 g; 27,7 mmol) ve susuz sodyum iyodür (NaI; 13,79 g, 91,9 mmol) eklendi. Karışım 80 °C'de 24 saat boyunca karıştırılmış ve elde edilen koyu renkli reaksiyon karışımı, 300 mL su içerisindeki bir sodyum tiyosülfat (Na₂S₂O₃; 16,60 g, 65,0 mmol) çözeltisine yavaş yavaş ilave edildi. Oluşan sarı renkli çözelti süzüldü ve aseton ile kristallendirilerek saflaştırıldı.

Verim: 2,44 g (%98). Erime Noktası: 267,5 °C. FTIR: $\nu_{\max}$ (cm⁻¹): 3084-3037 (Aromatik C-H), 2962 (Alifatik C-H), 2234 (C≡N), 1716 (C=O), 1629, 1434 (Aromatik C=C), 1281, 1265, 1102, 978, 922, 764, 747. ¹H-NMR (CDCl₃, δ ppm): 8,72 (s, 1H, Ar-H), 8,48 (s, 1H, Ar-H), 8,42 (s, 1H, Ar-H), 8,39-8,37 (d, 1H, J=8.8 Hz, Ar-H), 8,08-8,06 (d, 1H, J=8.8 Hz, Ar-H), 4,05 (s, 3H, OCH₃). ¹³C-NMR (CDCl₃, δ ppm): 165.52 (C=O), 137,00, 135,67, 135,01, 132,09, 131,05, 130,23, 129,07, 115,42 (C≡N), 112,22, 111,11, 52,29 (O-CH₃).

3.6. Çinko (II) Ftalosiyenin (ZnPc7-8) Bileşiklerinin Sentezi

3.6.1. [2,3-(4-Karboksibenzo-9(10),16(17),23(24)-tris(4-ferrosenil)-feniloksi) ftalosiyaninato] Çinko (II) Sentezi (ZnPc7)

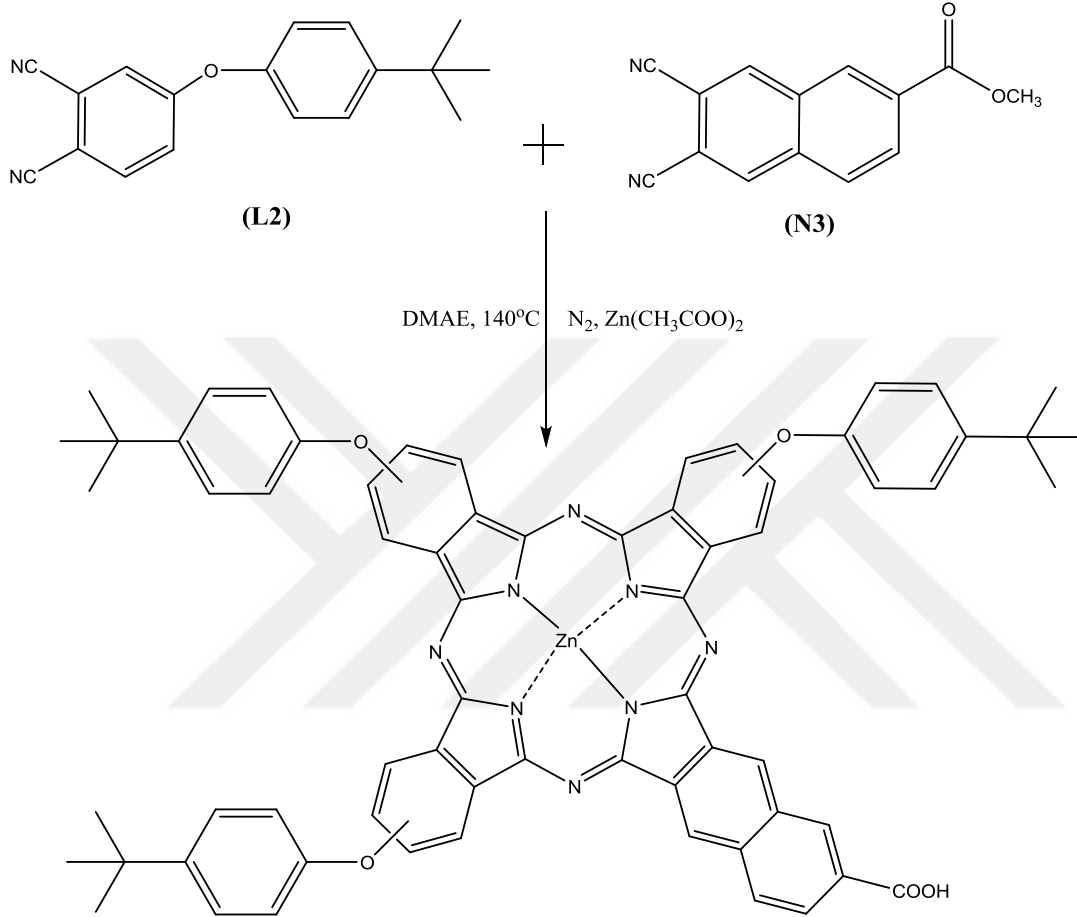


4-(Ferrosenilfenoksi)ftalonitril (**L1**; 0,160 g, 0,60 mmol) bileşiği, 6-Karboksimetil-2,3-disiyanonaftalen (**N3**; 0,047 g, 0,20 mmol) bileşiği ve çinko asetat (Zn(CH₃COO)₂; 0,035 g, 0,20 mmol), 3 mL dimetilaminoetanol (DMAE) içerisinde 140 °C’de azot atmosferinde 24 saat boyunca karıştırılmıştır. Bu süre sonunda oda sıcaklığına getirilen yeşil renkli ürün su:metanol (3:1) karışımına dökülerek çöktürülmüş ve süzölmüştür. Elde edilen ürün, silica yüklü kolonda yürütücü olarak diklorometan:dioksan (1:2) kullanılarak saflaştırılmıştır. Kolondan alınan ikinci yeşil renkli fraksiyon ZnPc7 molekülüne aittir.

Verim: 0,029 g (%10). FTIR: $\nu_{\max}$ (cm⁻¹): 3600-1800 (OH, karboksilik asit), 3080 (Aromatik C-H), 1714 (C=O), 1601, 1519, 1452 (Aromatik C=C), 1225 (Ar-O-Ar), 1084, 1038, 943, 888, 817, 743, 647. ¹H-NMR (CDCl₃, δ ppm): 7,80-7,00 (m, Ar-H, 26H), 4,61 (s, 6H, C₅H₄), 4,33 (s, 6H, C₅H₄), 4,08 (s, 15H, C₅H₅). Uv-Vis (THF): $\lambda_{\max}$

/ nm (log ϵ , L mol⁻¹cm⁻¹); 346, (4,77), 677 (5,08). MALDI-TOF MS: m/z; 1500,18 [M]⁺.

3.6.2. [2,3-(4-Karboksibenzo-9(10),16(17),23(24)-tris(4-ter-bütilfeniloksi)-ftalosiyaninato] çinko (II) sentezi (ZnPc8)



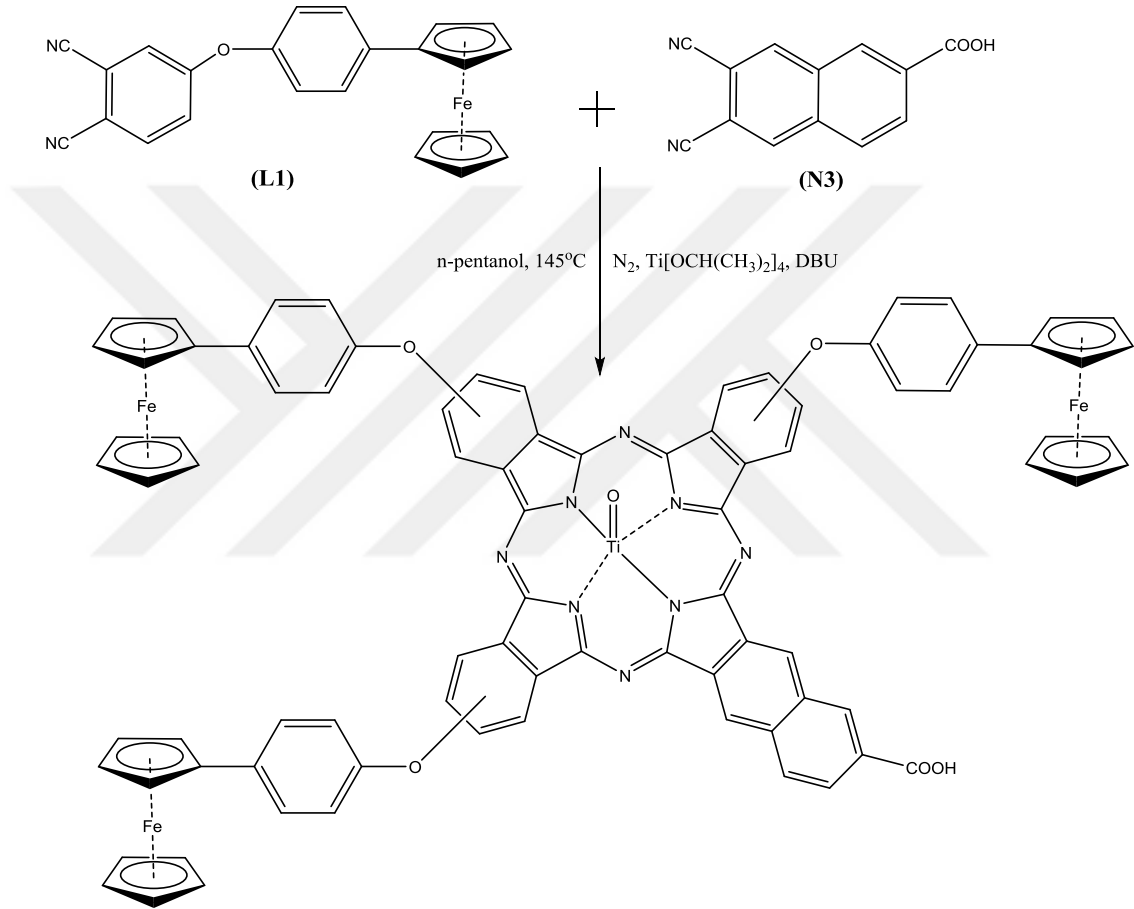
4-(4-ter-bütilfenoksi) ftalonitril (**L2**; 0,165 g, 0,60 mmol) bileşiği, 6-Karboksimetil - 2,3-diyanonaftalen (**N3**; 0,047 g, 0,20 mmol) bileşiği ve çinko asetat ((Zn(CH₃COO)₂; 0,035 g, 0,20 mmol), 2 mL dimetilaminoetanol (DMAE) içerisinde 145 °C'de azot atmosferi içerisinde 24 saat boyunca bir schlenk tüpünde karıştırılmıştır. Daha sonra oda sıcaklığına getirilen reaksiyon karışımı su:metanol (3:1) karışımı ile çöktürülerek vakum altında süzülüp kurutulmuştur. Kurutulan katı ürün, silika yüklü kolonda yütrütücü olarak kloroform:hekzan (4:1) kullanılarak saflaştırılmıştır. Kolonda ikinci elüe olan yeşil renkli bant ZnPc8 molekülüne aittir.

Verim: 0,031 g (%14). FTIR: $\nu_{\max}$ (cm⁻¹): 3600-1800 (OH, karboksilik asit), 3050 (Aromatik C-H), 2959 (Alifatik C-H), 1721 (C=O), 1601, 1507, 1452, (Aromatik C=C), 1394, 1363, 1226, (Ar-O-Ar), 1173, 1089, 1042, 946, 828, 817, 745. ¹H-NMR

(CDCl₃, δ ppm): 7,74-7,35 (m, Ar-H, 20H), 7,32-7,13 (m, Ar-H, 4H), 7,01-7,00 (d, J=8.2 Hz, Ar-H, 2H), 1,36 (s, 27H, CH₃). Uv-Vis (THF): λ_{max} / nm (log ϵ , L mol⁻¹cm⁻¹); 351 (4,58), 676 (5,01). MALDI-TOF MS: m/z; 1116,82 [M]⁺.

3.7. Oksotitanyum (IV) Ftalosiyenin (TiOPc7-8) Bileşiklerinin Sentezi

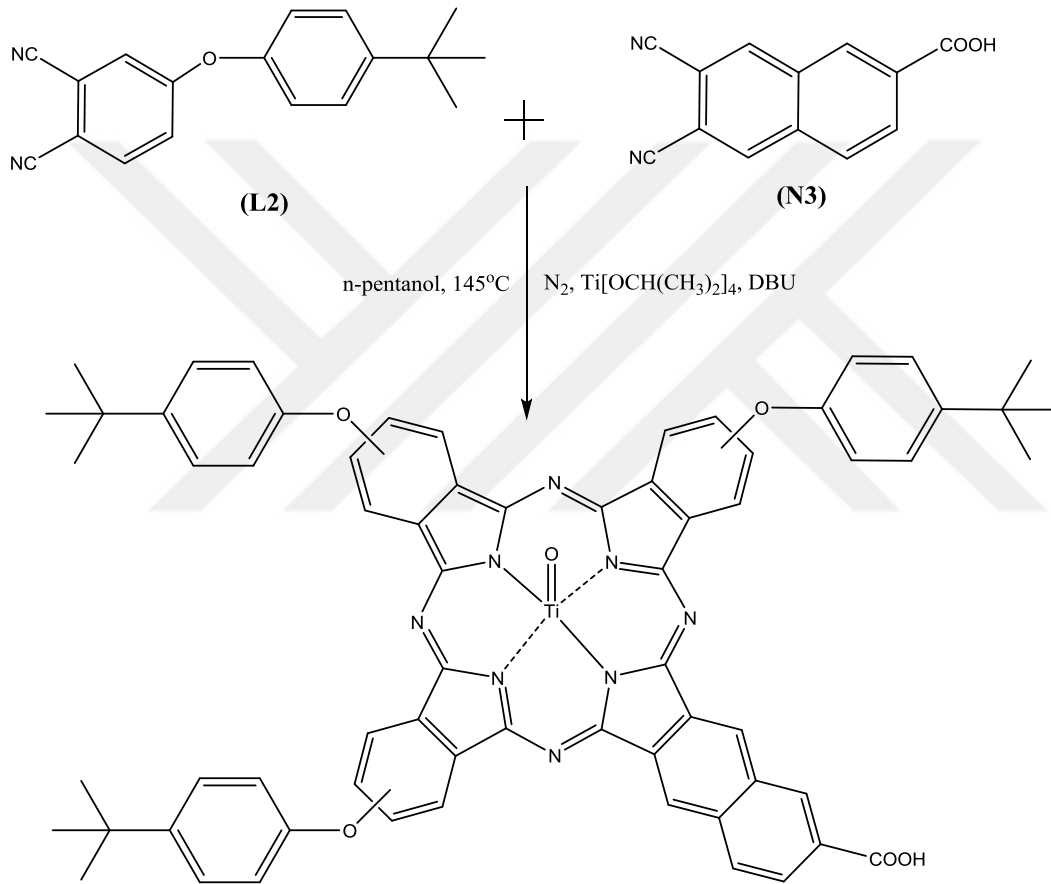
3.7.1. [2,3-(4-Karboksibenzo-9(10),16(17),23(24)-tris(4-ferrosenil)-feniloksi)-ftalosiyaninato]oksotitanyum (IV) sentezi (TiOPc7)



4-(Ferrosenilfenoksi) ftalonitril (L1; 0,160 g, 0,60 mmol) bileşiği, 6-Karboksimetil-2,3-disiyanonaften (N3; 0,047 g, 0,20 mmol) bileşiği ve titanyum izopropoksit (Ti[OCH(CH₃)₂]₄; 0,4 mL, 1,40 mmol), 4 mL n-pentanol içerisinde katalitik miktarda 1,8-Diazabicyclo (5.4.0) undec-7-ene (DBU) varlığında ve 145 °C’de azot atmosferi içerisinde 24 saat boyunca bir schlenk tüpünde karıştırıldı. Bu süre sonunda oda sıcaklığına getirilen ürün su:metanol (3:1) karışımı ile çöktürülerek vakum altında süzüldü. Çöken koyu yeşil renkli ürün sırası ile sıcak metanol, etanol, hekzan ve aseton ile yıkandı ve vakum etüvünde kurutuldu. Daha sonra kurutulan ürün, silika yüklü

kolonda hareketli faz olarak kloroform:toluen (10:1) kullanılarak kolon kromatografisi ile saflaştırıldı.

Verim: 0,045 g (%15). FTIR: $\nu_{\max}$ (cm^{-1}): 3600-1800 (OH, karboksilik asit), 3083 (Aromatik C-H), 1707 (C=O), 1602, 1519, 1451, (Aromatik C=C), 1394, 1262, 1229, (Ar-O-Ar), 1103 (Ti=O), 1081, 815. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ ppm): 7,83-7,78 (m, 4H, Ar-H), 7,54-7,51 (m, 8H, Ar-H), 7,38-7,32 (m, 6H, Ar-H), 7,03-7,00 (m, 8H, Ar-H), 4,63 (s, 6H, C_5H_4), 4,35 (s, 6H, C_5H_4), 4,10 (s, 15H, C_5H_5). Uv-Vis (THF): $\lambda_{\max}$ / nm ($\log \epsilon$, $\text{L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$); 351 (4,83), 703 (5,00). MALDI-TOF MS: m/z ; 1498,83 $[\text{M}]^+$.

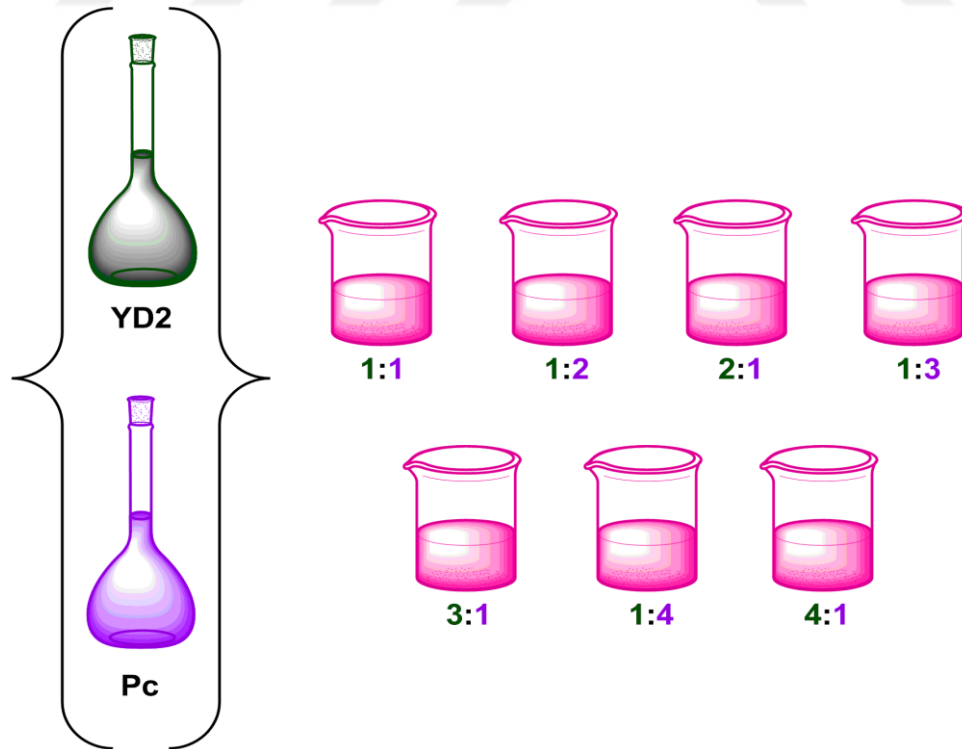


4-(4-tert-bütilfenoksi) ftalonitril (**L2**; 0,165 g, 0,60 mmol) bileşiği, 6-Karboksimetil-2,3-disiyanonaftalen (**N3**; 0,047 g, 0,20 mmol) bileşiği ve titanyum (IV) izopropoksit ($\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$; 0,4 mL, 1,40 mmol), 4 mL n-pentanol içerisinde katalitik miktarda 1,8-Diazabicyclo (5.4.0) undec-7-ene (DBU) varlığında ve 145°C 'de azot atmosferi içerisinde 24 saat boyunca karıştırıldı. Bu süre sonunda oda sıcaklığına getirilen ürün su:metanol (3:1) karışımı ile çöktürülerek vakum altında süzüldü ve yeşil renkli katı ürün sırası ile sıcak metanol, etanol, hekzan ve aseton ile yıkanarak vakum etüvünde kurutuldu. Daha sonra kurutulan ürün, silika yüklü kolonda hareketli faz olarak diklorometan:toluen (4:1) kullanılarak kolon kromatografisi ile saflaştırıldı.

Verim: 0,020 g (%9). FTIR: $\nu_{\max}$ (cm^{-1}): 3600-1800 (OH, karboksilik asit), 3038 (Aromatik C-H), 2944 (Alifatik C-H), 1711 (C=O), 1599, 1507 (Aromatik C=C), 1393, 1260, 1231, (Ar-O-Ar), 1109 (Ti=O), 1073, 649. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ ppm): 7,81-7,76 (m, Ar- H, 4H), 7,46-7,43 (m, Ar-H 8H), 7,32-7,30 (m, Ar-H, 4H), 7,25-7,23 (d, $J=2.2$ Hz, Ar-H, 2H), 7,03-6.98 (m, Ar-H, 8H), 1,36 (s, 27H, CH_3). Uv-Vis (THF): $\lambda_{\max}$ / nm ($\log \epsilon$, $\text{L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$): 348 (4,71), 701 (5,07). MALDI-TOF MS: m/z ; 1115,54 $[\text{M}]^+$.

3.8. YD2 Porfirinin ve Ftalosiyanın Karışımlarının Hazırlanması

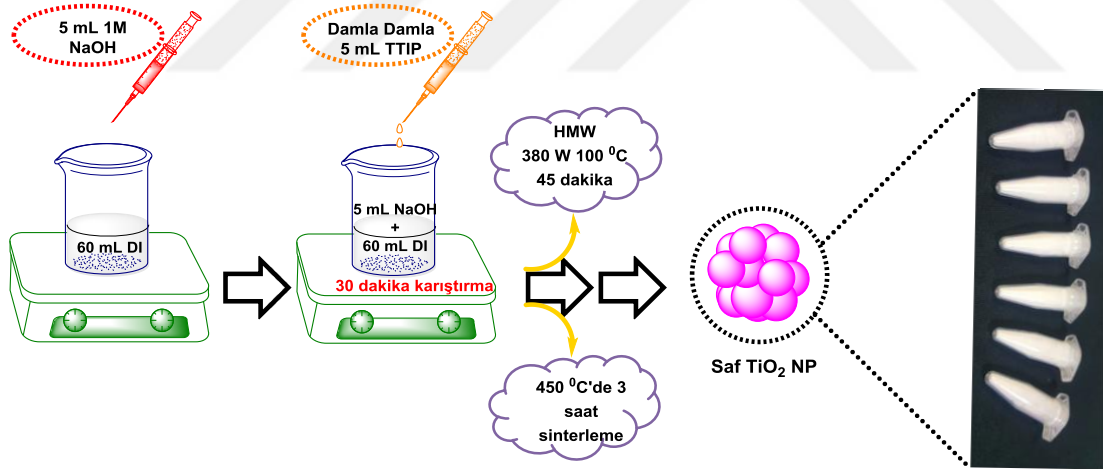
Pc boyaların YD2'li karışımlarının (kokteyl boyaların) hazırlanış aşaması üç aşamada gerçekleştirildi. İlk aşamada ticari olarak temin edilen YD2'den 5 mg tartıldı ve 5 mL THF'de çözüldükten sonra üzerine 45 mL metanol ilave edilerek 50 mL'lik stok çözeltisi hazırlandı. İkinci aşamada ZnPc ve TiOPc'lerden 1 mg tartılıp 2 mL THF'de çözülmesi sağlandıktan sonra üzeri 8 mL metanol ile 10 mL'ye tamamlanmıştır. Üçüncü aşamada ise hem ZnPc hem de TiOPc boyalar YD2 ile çeşitli oranlarda (YD2+Pc; 1:1, 1:2, 2:1, 1:3, 3:1, 1:4, 4:1) kokteyl boyalar hazırlanarak güneş pili çalışmaları için hazır hale getirilmiştir (Şekil 3.1.).



Şekil 3.1. YD2+Pc kokteyl boyaların hazırlanması.

3.9. Yarı iletken Sentezi

Fotoanotların oluşturulmasında yarı iletken malzeme olarak kullanılan TiO_2 nanopartiküllerin sentez aşamaları Şekil 3.2.'de verilmiştir. Teflon esaslı mikrodalga hidrotermal kabına 60 mL deiyonize su ve 5 mL 1M NaOH çözeltisi ilave edilip manyetik karıştırıcı yardımıyla vorteks oluşturacak şekilde kuvvetlice karıştırılmıştır. Karıştırma sırasında çözeltiye damla damla 5 mL titanyum izopropoksit ilave ederek 30 dakika daha karıştırılmıştır. Hazırlan süspansiyon, CEM Mars marka mikrodalga fırında 100°C sıcaklıkta, 45 dakika ve 380W mikrodalga şartlarında TiO_2 nanopartiküllerin sentezi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen TiO_2 nanopartiküllerin safsızlıklarından arındırılması için yıkama işlemi uygulanarak bir gece boyunca 80°C 'de etüvde kurutulmuştur. Ardında PROTHERM marka kül fırınında 450°C 'de 3 saat sinterlenmiştir. Sentezlenen TiO_2 nanopartiküller karakterize edilerek fotoanotların oluşturulmasında kullanılmak üzere desikatörde saklanmıştır.

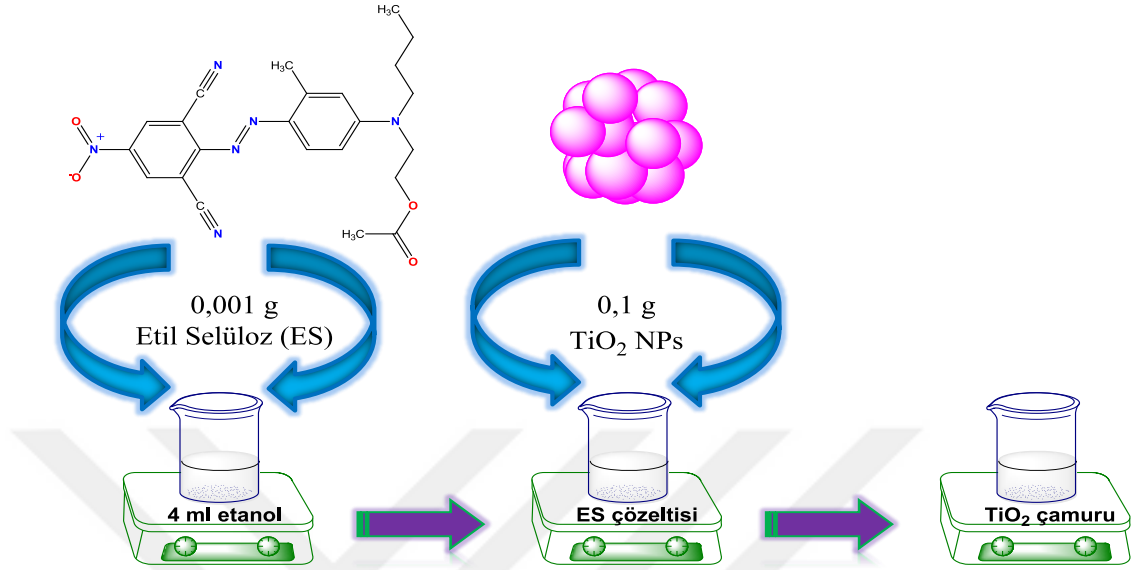


Şekil 3.2. Güneş pillerinde kullanılan TiO_2 nanopartiküllerin sentez aşamaları.

3.10. Fotoanotların Oluşturulması

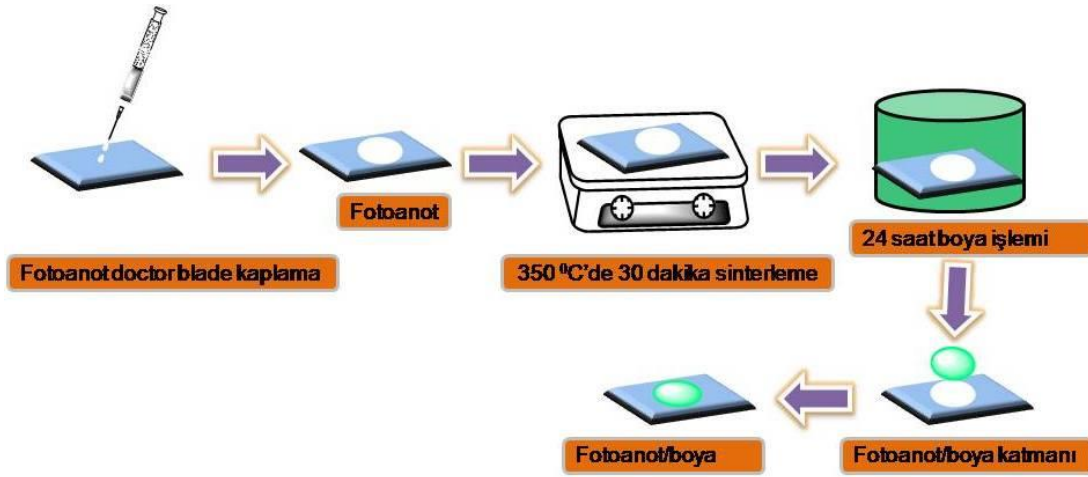
Güneş pillerinde kullanılan fotoanotların (FTO@TiO_2) hazırlanması iki aşamalı olarak gerçekleştirilmiştir. Birinci aşamada, bağlayıcı görevi gören 0,001 g etil selülozun (ES) 4 ml etanoldeki çözeltisi hazırlanmıştır. Ardından bu çözeltiye 0,1 g TiO_2 nanopartikülleri (NPs) yavaş yavaş ilave edilerek bu karışımın etil alkoldeki süspansiyonu hazırlanmıştır. Elde edilen süspansiyon çamur kıvamına gelene kadar

manyetik karıştırıcı yardımıyla 1 saat karıştırılmış ardından partiküllerin dağıtılıp homojen bir karışım elde edilebilmesi için 15 dakika ultrasonikatör altında işleme tabi tutulmuştur. Beklenen süre sonunda TiO_2 çamuru elde edilmiştir (Şekil 3.3.).



Şekil 3.3. Güneş pillerinde kullanılan TiO_2 nanopartiküllerin sentez aşamaları.

İkinci aşamada ise hazırlanan TiO_2 çamuru, doctor blade yöntemi ile 2,5 cm x 2,5 cm FTO cam substratlar üzerine kaplanmıştır. Kaplamadan önce FTO cam substratlar üç kez etil alkol ve sonra üç kez de saf su ile ultasonik banyoda 15'er dakika süreyle temizlenmiştir. Aktif hücre boyutu, FTO cam substratların iletken yüzeyleri üzerinde maskeyle 0,5 cm çaplı daire olarak belirlenmiştir. Hazırlanan TiO_2 çamurundan bir miktar enjektör yardımıyla aktif hücre yüzeyine damlatılarak doktor bıçağı yöntemiyle kaplanmıştır. Hazırlanan fotoanotlara sinterleme işlemi uygulanmıştır. Bu işlem ortamdaki etil selüloz ve etanol gibi uçucu bileşenlerin ortamdan uzaklaştırılması amacıyla gerçekleştirilmiştir. Oluşturulan fotoanotların sinterleme işlemi için farklı sıcaklık ve sürelerde denemeler yapılmış olup optimum şartlar sırasıyla 350 $^{\circ}\text{C}$ ve 30 dakika olarak belirlenmiştir. Ardından Pc veya YD2+Pc adsorpsiyonu için 24 saat karanlıkta bekletilmiştir. FTO@ TiO_2 fotoanotlarının hazırlanmasına ve Pc veya YD2+Pc adsorpsiyonuna ait akım şeması gösterilmiştir (Şekil 3.4.).



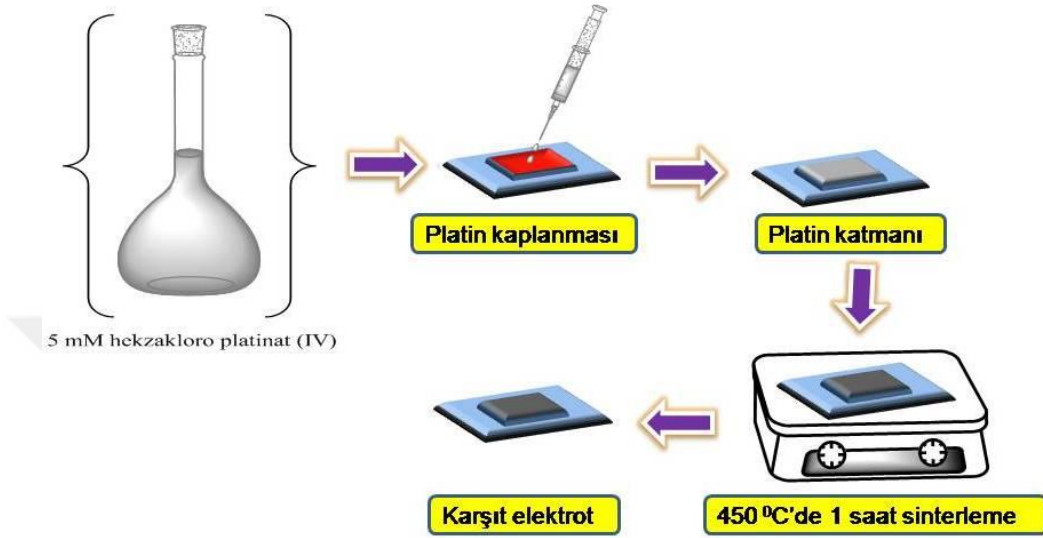
Şekil 3.4. FTO@TiO₂ fotoanotlarının hazırlanması ve Pc veya YD2+Pc adsorpsiyonuna ait akım şeması

3.11. Güneş Pillerinin Oluşturulması

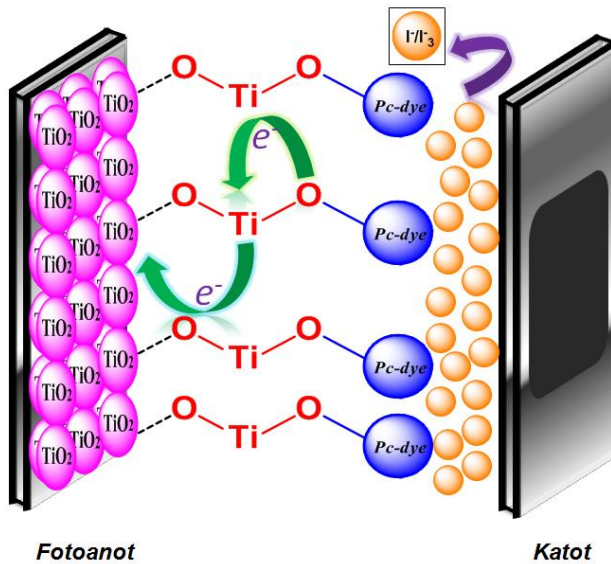
Bir DSSC, fotoanot@Pc-boya, karşıt elektrot ve elektrolit olmak üzere üç komponentin bir araya gelmesiyle oluşturulmaktadır. Güneş pillerinin oluşturulması kısmı üç aşamada gerçekleştirilmiş olup ilk olarak elektrolit çözeltisi hazırlanmıştır. Elektrolit olarak kullanılan I⁻/I₃⁻ redoks çifti 0,1 M LiI, 0,05 M I₂, 0,5 M 4-tertiyer bütülpiridin, 0,1 M GuSCN ve 0,5 M 1-metil 3-propilimidazolyum iyodürün, gama-bütülasetonunda çözünmesiyle hazırlanmıştır. Hazırlanan elektrolit, uçucu olmasından ve gün ışığında bozulabileceğinden dolayı ağzı kapalı bir kaptaki, alüminyum folyoya sarılarak saklanmıştır. İkinci aşamada dış devreden gelen elektronları elektrolite aktarabilmesi için karşıt elektrotlar (katot) hazırlanmıştır. Karşıt elektrotlar 5 mM hekzakloro platinat(IV)'in, 10 mL 2-propanol içerisinde çözüldükten sonra FTO cam substratlar üzerine bu çözeltiden damlatılıp kaplanması ile elde edilmiştir. Hazırlanan karşıt elektrotlar (Pt), 450 °C'de 1 saat sinterlenmiş ve güneş pili çalışmaları için hazır hale getirilmiş olup Şekil 3.5.'de şematik olarak gösterilmiştir. Üçüncü aşamada ise fotoanot@Pc-boya adsorpsiyonu gerçekleştirilmiştir. Bu aşamada fotoanotların Pc adsorpsiyonu için optimum şartlar belirlenmiş ve Pc-boyaların adsorpsiyonu fotoanotların boya çözeltisine daldırılıp 24 saat bekletilmesiyle gerçekleştirilmiştir. Ayrıca boyaların ışık ile etkileşime girebileceği düşünüldüğünden tüm adsorpsiyon işlemleri süresince fotoanotlar ağzı kapalı bir kaptaki karanlıkta bekletilmiştir.

Güneş pillerinin oluşturulmasında, hazırlanan fotoanot@Pc-boya sistemleri platin kaplı elektrot ile yüzeyleri birbirine gelecek şekilde sandviç edilip küçük klipsler

yardımıyla tutturulmuştur. Oluşan hücreler arası iç boşluğun doldurulması için daha önceden hazırlanmış olan I^-/I_3^- elektrolit çözeltisi, karşıt elektrot ile fotoanot arasına şırınga yardımıyla enjekte edilmiş ve güneş simülatörü altında elektrokimyasal iş istasyonu ile karakterize edilmek üzere hazır hale getirilmiştir. Şekil 3.6.'da tipik bir güneş pili hücresinin oluşumu gösterilmektedir.



Şekil 3.5. Güneş pillerinde kullanılan karşıt elektrotların hazırlanması



Şekil 3.6. Tipik bir güneş pili hücresinin oluşumu

3.12. Ftalosiyanin Yapılarının ve Güneş Pillerinin Karakterizasyonu

Başlangıç / çıkış bileşiklerinin (**L1**, **L2** /**N3**) ve ftalosiyanin boyaların (**ZnPc7-8**, **TiOPc7-8**) karakterizasyon çalışmalarında H-NMR, C-NMR, MALDI-TOF-MS, FTIR, UV-Vis ve PL teknikleri kullanılmış olup bu teknikler ile yapılar tamamen aydınlatılmıştır. H-NMR ve C-NMR teknikleri Agilent VNMRs 500 MHz spektroskopi cihazı ile kütle spektrumları ise Bruker Microflex LT MALDI-TOF-MS cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Pc boyaların ve YD2 porfirininin, absorpsiyon yaptıkları bölgelerin belirlenmesi için çift yollu Shimadzu marka UV-2600 model Uv-Vis spektrofotometre cihazı kullanılmıştır. Elektronik yapıların belirlenmesinde HITACHI F-700 marka 5J1-0032 model floresans spektrofotometre cihazı kullanılmıştır.

Pc boyaların elektrokimyasal analizleri Ag/AgCl referans elektrot, Pt tel karşıt elektrot ve camlı glasi karbon çalışma elektrodundan oluşan geleneksel üçlü elektrot sistemde gerçekleştirilmiştir. Pc boyalar DMSO içinde 0.1 M LiClO₄ içeren elektrolitte çözülerek elektrokimyasal hücreye aktarılmış ve geleneksel üçlü elektrot sistemiyle hem CV hem de SWV analizleri CHI marka 660C model elektrokimyasal iş istasyonu yardımıyla gerçekleştirilmiştir. Ayrıca Pc yapılarının geometrik yapı optimizasyonu, HOMO-LUMO enerjileri ve bu molekül orbitallerin dağılımı ve boyaların ışık soğurma özellikleri teorik olarak incelenmiştir. Bütün teorik hesaplamalar Gaussian 09 yazılımı kullanılarak gerçekleştirilmiştir [142]. Moleküllerin geometrik yapı optimizasyonları ve HOMO-LUMO enerji düzeyleri ile dağılımlarının teorik hesaplamasında Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT) yöntemi Becke-3 parametre-Lee-Yang-Parr (B3LYP) fonksiyonu Los Alamos National Laboratory 2 double- ζ (LANL2DZ) temel kümesi kullanılmıştır. Pc-boyaların λ_{max} değerlerinin tespit edilmesi, Zamana Bağımlı Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (TD-DFT) yöntemi B3LYP fonksiyonu ile LANL2DZ temel kümesi kullanarak gerçekleştirilmiştir.

TiO₂ nanopartikülün ve FTO@ TiO₂ fotoanotun yapısal karakterizasyonu, Panalytical marka Empyrean model XRD cihazı ile 45 kV çalışma voltajı ile 40 mA akım çalışma şartları altında Cu K α ($\lambda=1,54056 \text{ \AA}$) x-ışınları tüpü ile gerçekleştirilmiştir. Morfolojik yapılarının aydınlatılmasında Zeiss marka Gemini model FE-SEM cihazı kullanılmış olup her birinin yüzey görüntüleri incelenmiştir. Yüzey görüntülerinin ve düzlemlerin daha ayrıntılı bir şekilde incelenebilmesi için 200 keV voltajda çalışan FEI TALOS

F200S HR-TEM cihazı kullanılmıştır. TiO_2 nanopartikülün ve FTO@TiO_2 fotoanotun bant boşluklarının belirlenmesinde DRS tekniği ve fotoanot üzerine adsorplanmış **ZnPc7-8** ile **TiOPc7-8** boyaların absorpsiyon yaptıkları bölgelerin belirlenmesinde Shimadzu marka Uv 2600 model UV-Vis spektrofotometre cihazı kullanılmıştır. Ayrıca bu cihaz ile YD2 Por ve Pc boyalar ile bunların farklı oranlardaki karışımları UV-Vis absorpsiyon spektrumları incelenmiştir. TiO_2 nanopartikülün ve fotoanotların elektronik yapıların belirlenmesinde ve fotoanot üzerine adsorplanmış **ZnPc7-8** ile **TiOPc7-8** boyaların floresans özelliklerinin incelenmesinde HITACHI F-700 marka 5J1-0032 model floresans spektrofotometre cihazı kullanılmıştır.

Güneş pillerinin karakterizasyon çalışmalarında akım yoğunluğu-voltaj (J-V) eğrileri ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi yöntemleri kullanılmaktadır. J-V eğrileri güneş pili çalışmalarında en çok kullanılan yöntem olmakla birlikte bu eğriler yardımıyla kısa devre akımı (J_{sc}), açık devre voltajı (V_{oc}), maksimum voltaj (V_{max}), maksimum akım (J_{max}), doluluk faktörü (FF) ve hücre verimi (η) gibi parametreler belirlenebilmektedir. Elektrokimyasal empedans yöntemi ise oluşturulan güneş hücrelerinin direnç özelliklerinden faydalanılarak iletkenlikleri hakkında bilgi edinilip, bu iletkenliklerin hücre verimi üzerine etkilerinin incelenmesine imkân sağlamaktadır. DSSC'lerde empedans grafikleri genellikle R_s , R_{CT1} ve R_{CT2} gibi parametrelerle ifade edilmektedir. R_s direnci, FTO cam substrat üzerinde oluşan direnç olup kullanılan malzemenin homojenliğine, substratın cinsine, kaplama kalınlığına veya yüzeyine kaplanan iletken malzemeye göre değişiklik gösterebilmektedir. R_{CT1} direnci, elektrolit ile katot arasında gerçekleşen arayüzey direnci olup substratın özelliklerine ve elektrolit türüne göre değişebilmektedir. R_{CT2} direnci ise, yarı iletken/boya/elektrolit arasındaki arayüzey direnci olup substrat özelliklerine, boya ve elektrolitin türüne göre değişiklik gösterebilmektedir. Oluşturulan bütün güneş pillerinin karakterizasyonları için bu iki yöntem kullanılmış olup AM 1,5 filtre içeren Xe lambaya sahip bir güneş benzetici altında gerçekleştirilerek 100 mW/cm^2 'lik standart şartlar altında karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir.



4. ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1. Başlangıç/Çıkış Bileşiklerinin ve Ftalosiyanınların Karakterizasyonu

Ftalosiyanınların sentezinde kullanılmak üzere ilk başlangıç bileşiği olan 4-(ferrosenilfenoksi)ftalonitril (**L1**) bileşiğinin sentezi gerçekleştirilmiştir. Bu sentez iki aşamalı gerçekleştirilmiş olup, ilk aşamada aminofenol bileşiği asidik ortamda ferrosenle diazolama reaksiyonuna sokularak 4-ferrosenil fenol bileşiği elde edilmiştir. Ardından ikinci aşamada bu bileşik, 4-nitroftalonitril ve 4-ter-bütilfenol bileşikleriyle K_2CO_3 baz katalizörü varlığında nükleofilik aromatik süstitüsyon reaksiyonu sonucu ilk başlangıç bileşiği olan **L1** elde edilmiştir. **L1** bileşiğinin FTIR spektrumu incelendiğinde, 3079 cm^{-1} dalga sayısı civarında aromatik C-H gruplarına ait gerilme piklerinin, 2229 cm^{-1} dalga sayısında ise siyano ($C\equiv N$) grubuna ait gerilme piklerinin olduğu görülmektedir (Şekil A.1.). **L1** bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde, aromatik protonlara ait piklerin 7,75, 7,55 ve 7,01 ppm'de dublet olarak, ferrosenil grubundaki protonlar ise 4,64, 4,37 ve 4,09 ppm'de singlet olarak görülmekte olup bileşiğe ait toplam 16 proton, spektrumdan alınan hidrojen integrasyonu ile uyumlu olduğu belirlenmiştir (Şekil A.2.). İkinci başlangıç bileşiği olan 4-(4-ter-bütilfenoksi)ftalonitril (**L2**) ise yine 4-nitroftalonitril ve 4-ter-bütilfenol bileşiklerinin K_2CO_3 baz katalizörü varlığında nükleofilik aromatik süstitüsyon reaksiyonuyla elde edilmiştir. **L2** bileşiğinin FTIR spektrumu incelendiğinde, 3084 - 3059 cm^{-1} dalga sayısı aralığında aromatik C-H gruplarına ait gerilme piklerinin, 2961 - 2868 cm^{-1} dalga sayısı aralığında alkil H gruplarına ait gerilme piklerinin ve 2230 cm^{-1} dalga sayısında ise siyano ($C\equiv N$) grubuna ait gerilme piklerinin olduğu görülmektedir (Şekil A.4.). **L2** bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde, aromatik protonlara ait piklerin 7,73-7,71, 7,49-7,47, 7,27-7,25 ve 7,01-6,99 ppm'de dublet olarak, ter-bütil grubundaki protonlar ise 1,37 ppm'de singlet olarak görülmekte olup bileşiğe ait toplam 16 proton, spektrumdan alınan hidrojen integrasyonu ile uyumlu olduğu belirlenmiştir (Şekil A.5.).

Naftoftalosiyanın çıkış bileşiği olan 6-karboksimetil-2,3-disyanonaftalen (**N3**) bileşiğinin sentezi üç basamakta gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla ilk kademede, 3,4-

dimetilbenzoik asit bileşiğinin H_2SO_4 varlığında metanol ile reaksiyonuyla metil 3,4-dimetilbenzoat (**N1**) bileşiği hazırlanmıştır. Daha sonra, ikinci kademe olarak esterleşme sonucu elde edilen **N1** bileşiğinin orto metil grupları karbontetraklorür içinde 100W lık UV ışık altında (362 nm) N-bromo süksinimid (NBS) ile bromlanmıştır. Sentezlenen metil 3,4-dibromometil benzoat bileşiğinin yapısı ^1H -NMR, ^{13}C -NMR ve FTIR gibi spektroskopik yöntemler ile belirlenerek aydınlatılmıştır. Burada bromlama işleminin doğru bir şekilde gerçekleştiği FTIR dan ziyade NMR tekniğiyle tam olarak anlaşılmaktadır. **N2** bileşiğine ait ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde yapısal beklenen piklerin dışında, çıkış bileşiğinin (**N1**) spektrumunda 2,39 ppm de gözlenen metil protonlarına ait pikin yok olduğu (Şekil A.8.) ve bromlama sonrası her bir metil grubunda kalan birer proton ise elektronegatif Br atomlarının etkisiyle 7,09 ve 7,19 ppm’de singlet olarak saptanmıştır (Şekil A.11.). H-integrallerinin yapıyla uyum içinde olması hedef bileşiği **N2** nin istenilen doğrultuda bromlandığını göstermektedir. Yine ^{13}C -NMR spektrumunda, çıkış bileşiğinin (**N1**) spektrumunda 19,66 ppm civarında gözlenen metil karbonlarına ait pikin (Şekil A.9.) bromlama sonrası 35,36 ppm’e kaydığı gözlenmiştir (Şekil A.12.). Üçüncü ve son kademede **N2** bileşiğinin fumarodinitril bileşiği ile susuz DMF içinde NaI varlığında tepkimesiyle hedef çıkış bileşiği 6-karboksimetil-2,3-disyanonaftalen (**N3**) elde edilmiştir. Bileşiğin FTIR spektrumuna bakıldığında yeni yapıda bulunan $C\equiv N$ gruplarına ait gerilme titreşim piki 2234 cm^{-1} dalga sayısında, aromatik C-H gruplarına ait gerilme pikleri $3084\text{--}3037\text{ cm}^{-1}$ arasında, yine aromatik halkadaki $-C=C-$ gerilme pikleri $1600\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı arasında gözlenmiştir. Son olarak yapıya ait karbonil grubuna ait titreşim piki 1716 cm^{-1} de saptanmıştır (Şekil A.13.). **N3** bileşiğine ait $CDCl_3$ içinde alınan ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde, yapıya ait aromatik protonlar beklenildiği gibi 8,72, 8,48 ve 8,42 ppm’de singlet olarak, 8,39-8,37 ve 7,08-8,06 ppm’de ise dublet olarak gözlenmiştir. Ayrıca ester metil grubuna ait protonlar 4,05 ppm’de singlet olarak gözlenmiştir. Yapıya ait toplam 8 proton, spektrumdan alınan hidrojen integrasyonu ile uyum içindedir (Şekil A.14.). Son olarak **N3** bileşiğine ait ^{13}C -NMR spektrumunun yine önerilen yapıyla uyum içinde olduğu gözlenmiştir (Şekil A.15.). Elde edilen veriler deneysel kısımda ayrıntılı şekilde belirtilmiştir. Bu veriler arasında karakteristik karbonil karbonuna ait pik 165,52 ppm’de, aromatik karbonlara ait pikler 137,00-111,11 ppm arasında gözlenmiştir. Ayrıca nitril gruplarına ait karbon piki 115,42 ppm civarında tespit edilmiştir. Son olarak karakteristik ester metil karbonuna ait pik 57,94 ppm de gözlenmiş ve **N2**

bileşiğindeki 35,36 ppm'deki bromometil karbonuna ait pikin yok olması halkalaşmanın gerçekleştiğini kanıtlayan bir başka spektroskopik veridir.

N3 çıkış bileşiğinin eldesinden sonra ilk olarak iki adet çinko(II)naftoftalosiyenin (**ZnPc7** ve **ZnPc8**) bileşiklerinin hazırlanmasına geçilmiştir. Bu bağlamda sentezi gerçekleştirilen **N3** bileşiği sırasıyla, çözünürlüğü arttırıcı-agregasyon engelleyici **L1** ve **L2** ligandı ile (3:1) oranında siklotetramerizasyona uğratarak Pc halkasına direkt olarak bağlı mono karboksilik asit grupları içeren A₃B tipi çinko (II) naftoftalosiyeninlerin sentezi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen çinko naftoftalosiyeninlerin FTIR spektrumları dikkatlice incelendiğinde, en önemli nokta, ilgili süstitüe ftalonitrillerdeki (**L1** ve **L2**) siyano C≡N gruplarına ait yaklaşık 2230 cm⁻¹'deki gerilme titreşimlerinin olmayışı siklotetramerizasyonların gerçekleştiğinin en büyük kanıtıdır. Yine elde edilen naftoftalosiyeninlerde karboksilik asit süstitüsyonundan dolayı beklenen, 1721-1714 cm⁻¹ civarındaki karbonil C=O gruplarına ait titreşimlerin ve 1800-3600 cm⁻¹ arasındaki karboksilik asit O-H gruplarına ait geniş yayvan gerilme bantlarının varlığı istenilen yapılara ulaşıldığını ispatlamaktadır (Şekil A.16., Şekil A.20.). Çinko içeren **ZnPc7** ve **ZnPc8** naftoftalosiyenin bileşiklerinin ¹H-NMR spektrumları, ilgili süstitüe ftalonitrillerinkine oldukça benzemekte olup elde edilen spektrumlardaki H-integrasyonlarının hemen hemen yapılarla uyum içinde olduğu gözlenmiştir. **ZnPc7** için spektrum incelendiğinde, aromatik protonların 7,80-7,00 ppm arasında, süstitüe üç adet **L1** ligandındaki ferrosen gruplarına ait protonlar 4,61, 4,33 ve 4,08 ppm'de beklenen bölgelerde H-integralleriyle uyum içinde saptanmıştır (Şekil A.17.). **ZnPc8** için spektrum incelendiğinde, aromatik protonların 7,74-7,00 ppm arasında, süstitüe üç adet **L2** ligandındaki tersiyer bütıl gruplarına ait protonlar ise 1,36 ppm'de gözlenmiştir. Tüm bu spektral sonuçlar elde edilen yapıları destekler niteliktedir (Şekil A.21.). Elde edilen **ZnPc7** ve **ZnPc8** naftoftalosiyeninlerin UV-Vis spektrumları oda sıcaklığında THF çözücüsü içerisinde kaydedilmiş ve ftalosiyeninlerin Q-bantlarının keskin bir bant şeklinde sırasıyla 677 ve 676 nm'de gözlemlenmesi bu bileşiklerin 1x10⁻⁵M konsantrasyonunda agregasyona uğramadığını ayrıca D_{4h} simetrisine de sahip olduğunu açıkça göstermektedir. Yine elde edilen **ZnPc7-8** ftalosiyeninlerin karakteristik B bantları ise sırasıyla 346 ve 351 nm'de gözlemlenmiştir (Şekil A.18., Şekil A.22.). Sentezlenen **ZnPc7-8** naftoftalosiyeninlerin kütle spektrumları MALDI-TOF tekniği ile alınmış ve kütle spektrumları incelendiğinde sırasıyla *m/z* = 1500,18

ve 1116,82 [M]⁺ iyon piklerinin gözlenmesi önerilen yapıların doğruluğunu teyit etmiştir (Şekil A.19., Şekil A.23.). Ayrıca sentezlenen çinko(II) naftoftalosiyeninlerin yine 1x10⁻⁵M THF çözücüsü içerisindeki fotoluminesans (PL) spektrumları incelenmiş ve Uv-Vis absorpsiyon spektrumları ile uyum içerisinde olduğu görülmüştür. PL spektrumlarında **ZnPc7-8** naftoftalosiyeninlerin karakteristik bantları olan Q bandının sırasıyla 684 ve 683 nm’de, B bandının ise 429 ve 428 nm’de olduğu görülmektedir. Buradan anlaşılabileceği üzere floresans uyarılma ile sentezi gerçekleştirilen **ZnPc7-8** boyaların yapısında bozulma olmadığı açıkça görülmektedir (Şekil A.24.).

ZnPc7-8 naftoftalosiyeninlerin sentezinin ardından aynı süstitüent gruplara sahip fakat merkezi metal atomu olarak titanyum atomu içeren oksotitanyum(IV) naftoftalosiyeninler hazırlanmıştır (**TiOPc7-8**). Bu bağlamda **L1** ve **L2** ligandları, **N3** ile istatistiksel kondenzasyon yöntemiyle 3:1 oranında çözücü olarak yüksek kaynama noktasına sahip n-pentanol ortamında, baz olarak DBU ve titanyum(IV) izopropoksit (Ti[OCH(CH₃)₂]₄) tuzu varlığında 145 °C’de N₂ atmosferinde karıştırılarak sentezlenmiştir. Elde edilen oksotitanyum(IV) naftoftalosiyeninlerin yapılarının aydınlatılmasında kullanılan tekniklerin FTIR ve ¹H-NMR spektrumları, ilgili süstitüe çinko(II)naftoftalosiyeninlerinkine oldukça benzemektedir. Yine sentezi gerçekleştirilen titanyum naftoftalosiyeninlerin FTIR spektrumları incelendiğinde, çinko türevleriyle aynı şekilde en önemli nokta, ilgili süstitüe ftalonitrillerdeki (**L1** ve **L2**) siyano C≡N gruplarına ait yaklaşık 2230 cm⁻¹’deki gerilme titreşimlerinin olmayışı siklotetramerizasyonların gerçekleştiğinin ve **TiOPc7-8** makrohalkalarının oluştuğunun en büyük kanıtıdır. Yine elde edilen naftoftalosiyeninlerde karboksilik asit süstitüsyonundan dolayı beklenen, 1707-1711 cm⁻¹ civarındaki karbonil C=O gruplarına ait titreşimlerin ve 1800-3600 cm⁻¹ arasındaki karboksilik asit O-H gruplarına ait geniş yayvan gerilme bantlarının varlığı istenilen mono karboksilik asit içeren yapılara ulaşıldığını göstermektedir. Ayrıca yeni titanyum makro halkalarda **TiOPc7-8**, merkezi titanyum metal atomuna ait karakteristik Ti=O gerilmesine ait piklerin beklenildiği gibi 1109-1101 cm⁻¹ arasında görülmesi hedef yapıların oluştuğunun en büyük kanıtıdır (Şekil A.25., Şekil A.29.). Oksotitanyum(IV) naftoftalosiyeninlerin ¹H-NMR spektrumları çinko içeren naftoftalosiyenin bileşiklerle benzerlik göstermekte olup **TiOPc7-8** bileşikleri için süstitüe üç adet **L2** ligandına ait tersiyer bütıl grubu protonlar yaklaşık 1,37-1,36 ppm aralığında

gözlemlenmiştir. Tüm **TiOPc7-8** yapılarına ait aromatik protonlar ise yaklaşık 7,83-6,98 ppm aralığında beklenen bölgelerde H-integralleriyle uyum içerisinde olduğu saptanmıştır. Ayrıca **L1** ligandından gelen ferrosen grupları içeren **TiOPc7** yapısının ¹H-NMR spektrumu incelendiğinde; ferrosen gruplarına ait protonlar sırasıyla yaklaşık 4,63, 4,35 ve 4,10 ppm olarak bulunmuş olup bu spektrumlar H-integrasyonu ile uyumlu olduğu gözlenmiştir (Şekil A.26., Şekil A.30.). Elde edilen **TiOPc7-8** naftoftalosiyeninlerin UV-Vis spektrumları oda sıcaklığında THF çözücüsü içerisinde kaydedilmiş ve Q-bantlarının keskin bir bant şeklinde sırasıyla 703 ve 701 nm’de gözlemlenmesi bu bileşiklerin 1x10⁻⁵M konsantrasyonunda agregasyona uğramadığını ayrıca D_{4h} simetrisine de sahip olduğunu açıkça göstermektedir. Beklenildiği gibi merkezi titanyum atomunun varlığı ftalosiyeninlere ait Q bandının çinko türevlerine göre 25-26 nm batokromik kaymaya sebep olmuştur. Bu durum çinko türevleriyle karşılaştırıldığında halka merkezlerinde titanyum metalinin bulunduğunu ispatlamaktadır. Yine elde edilen **TiOPc7-8** ftalosiyeninlerin karakteristik B bandları ise sırasıyla 351 ve 348 nm’de gözlemlenmiştir (Şekil A.27., Şekil A.31.). Sentezlenen **TiOPc7-8** naftoftalosiyeninlerin kütle spektrumları MALDI-TOF tekniği ile alınmış ve kütle spektrumları incelendiğinde sırasıyla *m/z* = 1498,83 ve 1115,54 [M]⁺ iyon piklerinin gözlenmesi önerilen yapıların doğruluğunu teyit etmiştir (Şekil A.28., Şekil A.32.). Ayrıca sentezlenen oksotitanyum(IV) naftoftalosiyeninlerin yine 1x10⁻⁵M THF çözücüsü içerisindeki fotoluminesans (PL) spektrumları incelenmiş ve Uv-Vis absorpsiyon spektrumları ile uyum içerisinde olduğu görülmüştür. PL spektrumlarında **TiOPc7-8** naftoftalosiyeninlerin karakteristik bantları olan Q bandının sırasıyla 703 ve 705 nm’de, B bandının ise 420 ve 428 nm’de olduğu görülmektedir. Buradan anlaşılabileceği üzere floresans uyarılma ile sentezi gerçekleştirilen **TiOPc7-8** boyaların yapısında bozulma olmadığı açıkça görülmektedir (Şekil A.33.).

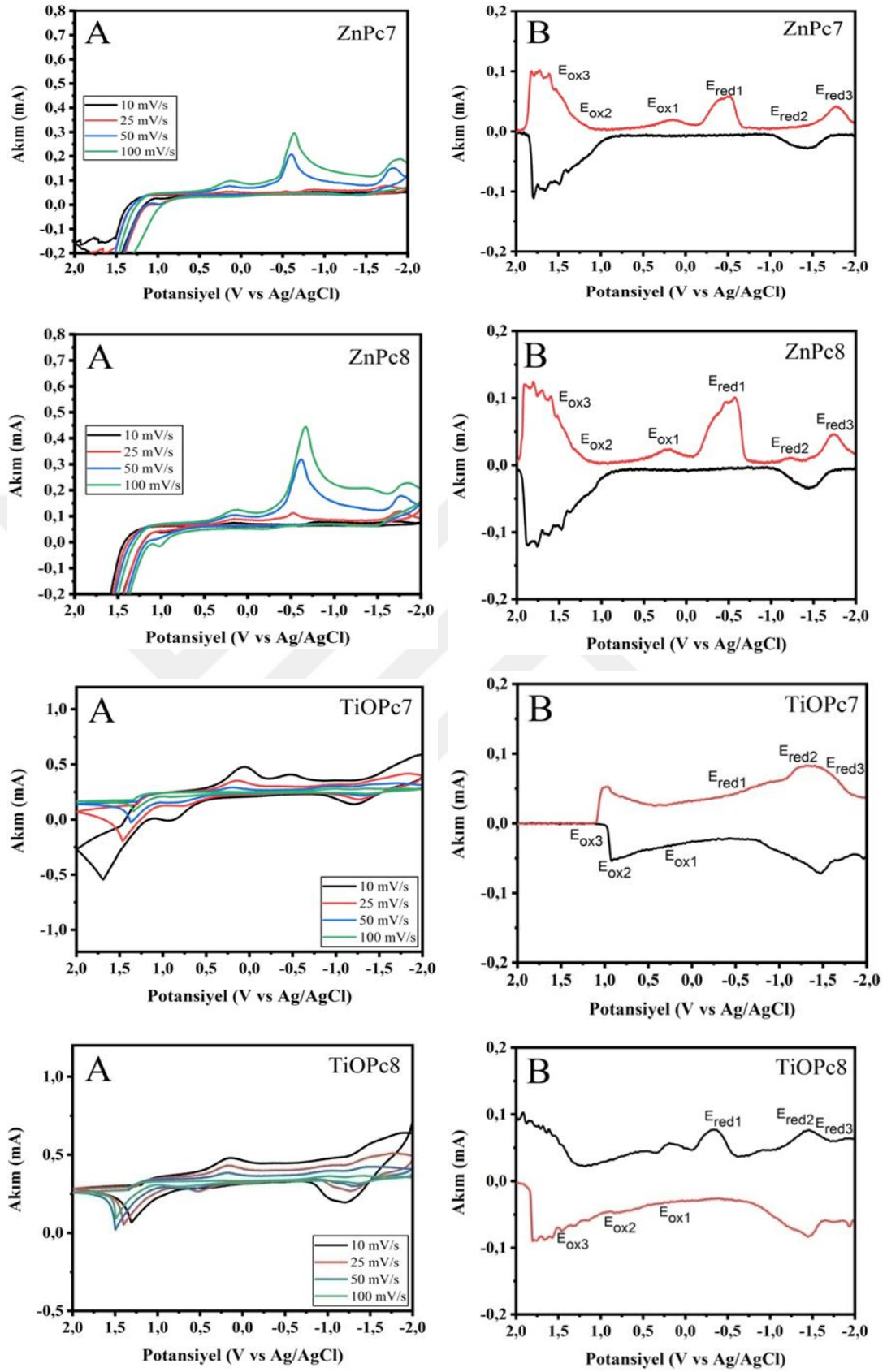
4.2. Ftalosiyeninlerin Elektrokimyasal Karakterizasyonu

4.2.1. Sentezlenen ftalosiyeninlerin deneysel bulguları

Boyaların elektrokimyasal özelliklerinin belirlenmesinde dönüşümlü voltametri (CV) tekniği kullanılmış daha sonra sentezlenen ftalosiyenin boyaların oksidasyon ve redüksiyon değerleri kare dalga voltametrisi (SWV) tekniği kullanılarak daha hassas bir şekilde analiz edilerek karakterize edilmiştir. Sentezi gerçekleştirilen **ZnPc7-8** ve

TiOPc7-8 boyaların CV ve SWV eğrileri Şekil 4.1.'de verilmiştir. Farklı tarama hızlarıyla gerçekleştirilen CV eğrilerinden de görüldüğü gibi Pc boyalar, iki elektrokimyasal geri döndürülemez oksidasyon piki ve iki halka bazlı tersinir redüksiyon pikine sahiptir. SWV eğrilerinde ise oksidasyon ve redüksiyon piklerinin sayısı üçtür. Bu sebeple SWV tekniği, CV eğrilerinde özellikle indirgeme potansiyellerinde tarama hızına bağlı olarak değişmesi ve birbirine çok yakın görünmesi nedeniyle oksidasyon ve redüksiyon piklerinin belirlenip HOMO ve LUMO değerlerinin hesaplanmasında kullanılmıştır.





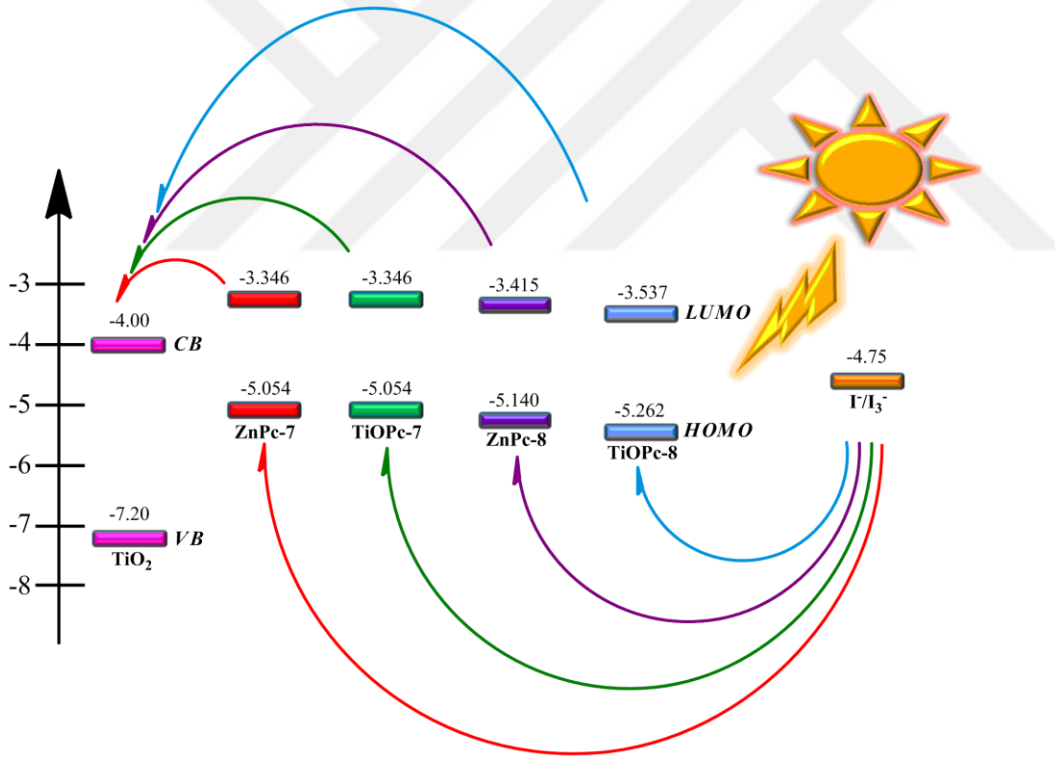
Şekil 4.1. ZnPc7-8 ile TiOPc7-8 boyaların A) CV B) SWV eğrileri

DSSC'lerde kullanılacak boyaların LUMO enerji düzeylerinin kullanılması istenen yarı iletkenlerin (metal oksit), iletkenlik bantlarının üzerinde olması istenmektedir. Bu şekilde uyarılmış olan elektron kendiliğinden yarı iletkenin iletkenlik bandına transfer olarak devre boyunca akar. Aynı şekilde boyanın HOMO enerji düzeyi de, hücre çalışmaları için kullanılması istenen elektrolitlerin enerji seviyelerinin altında olmalıdır ki boyanın rejenerasyonu için herhangi bir enerjiye ihtiyaç duyulmadan elektron aktarımına olanak sağlanabilsin. **ZnPc7-8** ile **TiOPc7-8** HOMO ve LUMO değerleri, SWV eğrilerinden elde edilen oksidasyon ve redüksiyon piklerinin belirlenmesiyle hesaplanmıştır. HOMO enerji düzeyleri, Leeuw formülü yardımıyla [143,144] birinci oksidasyon piki kullanılarak hesaplanmıştır. Ardından LUMO enerji seviyeleri ise HOMO enerji seviyelerinin optik bant aralığı değerlerinden çıkarılmasıyla hesaplanmıştır. Yapılan hesaplamalar sonucunda **ZnPc7-8** boyaların sırasıyla HOMO değerleri -5,054, -5,140 eV ve LUMO değerleri ise -3,346, -3,415 eV olarak hesaplanmıştır. Aynı hesaplamalar **TiOPc7-8** boyalar için gerçekleştirilmiş olup sırasıyla HOMO değerleri -5,054, -5,262 eV ve LUMO değerleri ise -3,346, -3,537 eV olarak hesaplanmıştır. Böylece sentezi gerçekleştirilen **ZnPc7-8** ile **TiOPc7-8** boyaların HOMO ve LUMO moleküler orbital seviyelerinin, elektron aktarımı ve boya rejenerasyonu için uygun olduğu gözlenmiştir. **ZnPc7-8** ile **TiOPc7-8** boyalar için belirlenen HOMO ve LUMO değerleri Tablo 4.1.'de verilmiş olup bu değerlerin DSSC'lerde kullanılmasının uygun olduğu görülmüştür.

Tablo 4.1. ZnPc7-8 ve TiOPc7-8 boyaların elektrokimyasal parametreleri

Boya türü	E_{red1} (V vs Ag/AgCl)	E_{red2} (V vs Ag/AgCl)	E_{red3} (V vs Ag/AgCl)	E_{ox1} (V vs Ag/AgCl)	E_{ox2} (V vs Ag/AgCl)	E_{ox3} (V vs Ag/AgCl)	λ_{onset} (nm)	E₀₋₀ EC (eV)	HOMO (eV)	LUMO (eV)
ZnPc-7	-0,519	-1,419	-1,776	0,147	0,977	1,528	726	1,707	-5,054	-3,346
ZnPc-8	-0,573	-1,241	-1,745	0,233	1,016	1,521	719	1,725	-5,140	-3,415
TiOPc-7	-0,487	-1,281	-1,681	0,147	0,921	1,226	726	1,708	-5,054	-3,346
TiOPc-8	-0,328	-1,462	-1,842	0,355	0,873	1,446	719	1,725	-5,262	-3,537

ZnPc7-8 ve **TiOPc7-8** boyaların LUMO enerji seviyelerinin TiO_2 'nin iletkenlik bandının üzerinde olması, elektron transferi sırasında ilave enerjiye ihtiyaç duyulmadan kendiliğinden TiO_2 'nin iletkenlik bandına geçişi sağlanmıştır. Pc boyaların HOMO orbitalleri ise hücre çalışmaları için gerekli olan I^-/I_3^- redoks çiftinin altında olması oksitlenmiş olan boya moleküllerinin rejenerasyonunda yine ilave enerjiye ihtiyaç duyulmadan kendiliğinden elektron transferinin gerçekleşmesine olanak sağlamıştır. Ayrıca Pc boyaların HOMO ve LUMO enerji düzeyleri arasındaki farkın azalması, elektronların tekrardan HOMO enerji düzeyine gelmesine neden olarak hücre verimini düşürebilmektedir. Bu nedenle sentezi gerçekleştirilen **ZnPc7-8** ile **TiOPc7-8** boyaların, HOMO - LUMO enerji düzeyleri arasındaki farklar incelenmiş ve bu farkların ideal olduğu belirlenmiştir. SWV tekniğiyle hesaplanan **ZnPc7-8** ile **TiOPc7-8** boyaların HOMO-LUMO enerji düzeylerinin, TiO_2 'nin ve I^-/I_3^- redoks çifti elektrolitin enerji düzeyleri arasındaki ilişki Şekil 4.2.'de verilmiştir.



Şekil 4.2. ZnPc7-8 ile TiOPc7-8 boyaların HOMO-LUMO enerji düzeyleri

4.2.2. Sentezlenen ftalosiyanın teorik bulguları

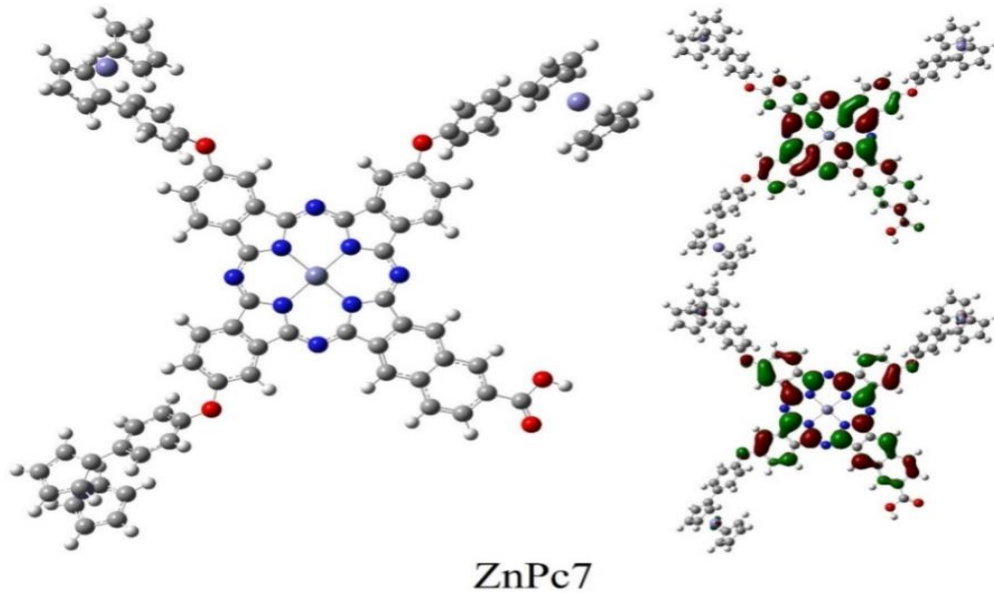
Sentezi gerçekleştirilen Pc'lerin geometrik olarak optimize edilmiş yapıları ile HOMO-LUMO dağılımları teorik olarak incelenmiş olup geometrik yapıları Şekil 4.3.-4.6.'da verilmiştir. Optimize edilmiş **ZnPc7-8** boyalar incelendiğinde, yan zincirdeki fonksiyonel gruplar hariç ana ftalosiyanın yapısının beklendiği gibi düzlemsel olduğu (N-Zn-N arasındaki açı 180°) gözlenmiştir. Fakat **TiOPc7-8** boyalarının moleküler yapılarında ise farklı bir durum bulunmaktadır. Titanyum etrafındaki aromatik halkalar düzlemsel iken, titanyum atomu aromatik halkalarla aynı düzelmde değil, düzlem üzerinde bulunmaktadır (N-Ti-N arasındaki açı 180° 'den daha küçük). Bu durum, titanyumun değerlik elektronlarının çinkodan fazla olması nedeniyle azot atomlarına ek olarak oksijen atomuyla çift bağ yapmasından kaynaklanmaktadır.

Sentezi gerçekleştirilen **TiOPc7-8** boyaların teorik olarak elde edilen HOMO değerleri sırasıyla -5,37, -5,34 eV olarak bulunurken, LUMO değerleri ise sırasıyla -3,42, -3,36 eV olarak bulunmuştur. Aynı şekilde sentezlenen **ZnPc7-8** boyaların HOMO değerleri de sırasıyla -5,26, -5,19 eV olarak bulunurken, LUMO değerleri ise sırasıyla -3,24, -3,15 eV olarak bulunmuştur. Elde edilen veriler karşılaştırıldığında **TiOPc7-8** boyaların HOMO değerleri **ZnPc7-8** boyalara göre -0,11 ile -0,15 eV daha düşüktür. Aynı şekilde **TiOPc7-8** boyalara karşılık gelen LUMO değerleri de **ZnPc7-8** boyalara göre -0,18 ile -0,21 eV daha düşük olduğu görülmüştür. Bu farklılık, çinko ile titanyum atomlarının farklı değerlik elektronlarından ve farklı elektronegatifliğe sahip olmalarından ileri gelmektedir.

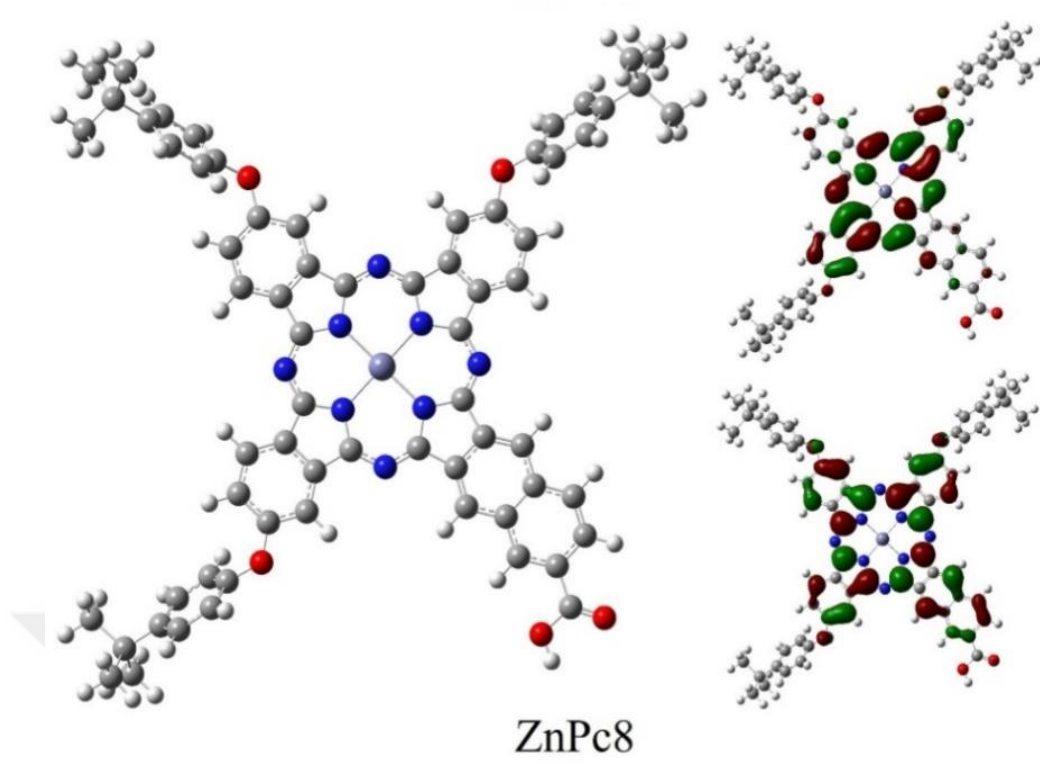
HOMO-LUMO'nun molekül üzerine dağılımı molekül içerisindeki yük transferinin ve dolaylı olarak DSSC'lerdeki boya etkisini belirleyen en önemli faktörlerden birisidir. Boya molekülünden güneş ışığı yardımıyla uyarılan elektronun yarı iletkenin iletkenin bandına başarılı bir şekilde aktarılabilmesini sağlayan etkenlerden birisi, boya molekülü üzerinde HOMO'nun elektronca zengin olan bölgenin üzerinde dağılmış olması ve LUMO'nun çapa grubu olarak yarı iletken yüzeyine tutunmayı sağlayan fonksiyonel grup üzerinde dağılmış olmasıdır. HOMO dağılımı, metal grubuna (merkez atom) azot atomlarının etrafındaki karbon atomları üzerinde bulunmakta olup ftalosiyanın grubunun merkezinde konumlanmıştır. Bu durum boya moleküllerinden beklenen ideal bir durumdur. Sentezi gerçekleştiren ftalosiyanın boyaların molekül orbitallerinin dağılması incelendiğinde, nafto grubu üzerinde

bulununan karboksilik asit fonksiyonel grubunun, HOMO orbitallerinin dağılımı üzerinde çok büyük bir etkisinin olmadığı görülmüştür. LUMO dağılımı ise çapa görevi gören karboksilik asit grubuna bağlanan ara bağlayıcı değişikçe farklılık gösterebilmektedir. Sentezi gerçekleştirilen **ZnPc7-8** ile **TiOPc7-8** boyaların LUMO dağılımları ise nafto grubu üzerinde bulunmaktadır. Bunun nedeni, elektron yoğunluğu fazla olan nafto grubunun LUMO dağılımının karboksilik asit üzerinde konumlanmasını engellemesidir.

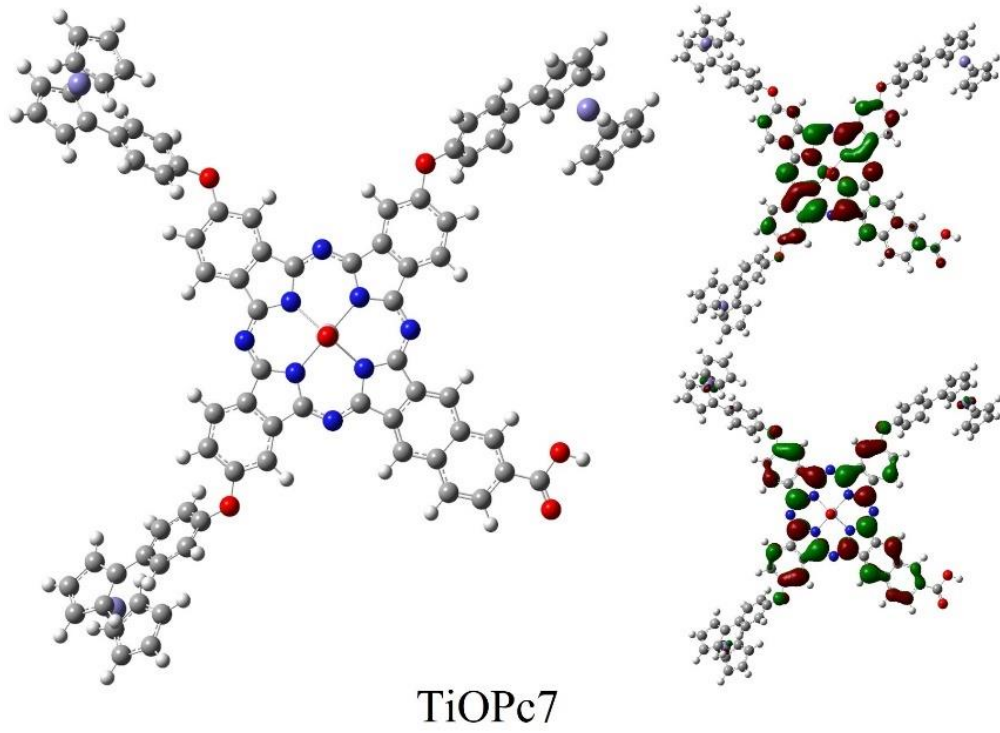
ZnPc7-8 ile **TiOPc7-8** boyaların $\lambda_{\max}$ değerleri ise sırasıyla 705,47-636,81 ve 705,96-657,17 nm olarak bulunmuş olup bu değerler 620 nm üzerinde olduğu görülmüştür. Bu değerler üzerinde metal atomlarının etkisinin çok az olduğu, asıl etkinin ana ftalosiyanın yapısına bağlı olan gruplardan kaynaklandığı görülmektedir. Ayrıca bu değerlerin 620 nm ve üzerinde çıkmasının bir başka nedeni ise metal atomları ile ligadlar arasındaki etkileşimle meydana gelen yük transfer geçişleridir. $\lambda_{\max}$ değerlerinde görülen bu farklılıklar halka üzerine bağlı grupların indüktif ve mezomerik etkilerinden kaynaklanmaktadır. Bu şekilde sentezlenen **ZnPc7-8** ve **TiOPc7-8** boyaların elektrokimyasal yöntemle bulunan HOMO, LUMO ve $\lambda_{\text{başlangıç}}$ değerleri ile teorik olarak hesaplanan HOMO, LUMO ve $\lambda_{\max}$ değerlerinin uyum içerisinde olduğu görülmüş olup teorik olarak hesaplanan değerler Tablo 4.2.'de verilmiştir.



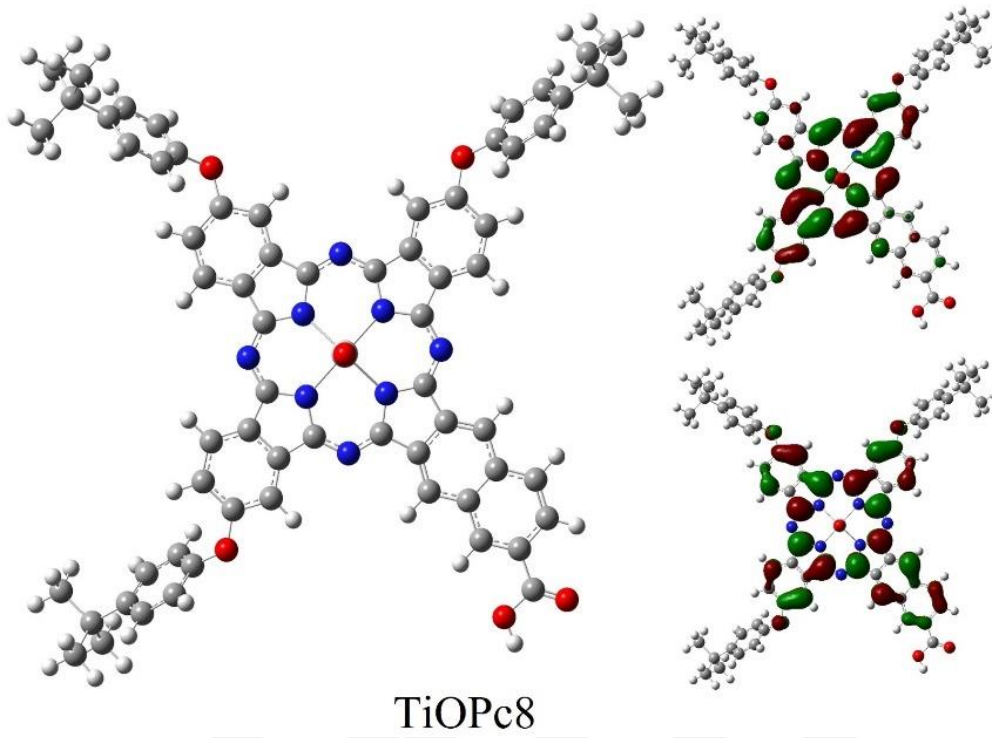
Şekil 4.3. ZnPc7 moleküler yapısı ve HOMO (sağ altta) LUMO (sağ üstte) dağılımları.



Şekil 4.4. ZnPc8 moleküler yapısı ve HOMO (sağ altta) LUMO (sağ üstte) dağılımları.



Şekil 4.5. TiOPc7 moleküler yapısı ve HOMO (sağ altta) LUMO (sağ üstte) dağılımları.



Şekil 4.6. TiOPc8 moleküler yapısı ve HOMO (sağ altta) LUMO (sağ üstte) dağılımları.

Tablo 4.2. ZnPc7-8 ve TiOPc7-8 boyaların elektrokimyasal parametreleri

Boya	HOMO(eV)	LUMO(eV)	$\lambda_{\max}$ (nm)
ZnPc-7	-5,26	-3,24	705,47
ZnPc-8	-5,19	-3,15	636,81
TiOPc-7	-5,37	-3,42	705,96
TiOPc-8	-5,34	-3,36	657,17

4.3. Boya Duyarlı Güneş Pili Malzemelerinin Karakterizasyonu

4.3.1. X-ışınları toz diffraksiyonu (XRD)

Mikrodalga destekli hidrotermal yöntemle sentezi gerçekleştirilen TiO_2 nanopartiküllerinin ve FTO@TiO_2 fotoanotların yapısal karakterizasyonları XRD ile yapılmış olup TiO_2 ve FTO@TiO_2 örneklerine ait XRD toz desenleri Şekil 4.7.'de gösterilmiştir. Hem toz haldeki hem de FTO-cam substrat üzerine kaplanmış TiO_2 örneklerinin kristal gerilmeleri ve kristal büyüklükleri hesaplanmış en yüksek şiddete

sahip piklerin anataz TiO_2 'nin ICDS: 98-015-4601 deseni ile uyumlu olduğu görülmüştür. FTO@ TiO_2 fotoanot XRD deseninde FTO pikleri de görülmektedir. Bu pikler TiO_2 piklerini etkilememiş olup kristal büyümesi ve kristal gerilmesi değerleri hesaplanmıştır. FTO@ TiO_2 fotoanota ısıtma işlemi uygulanmasıyla TiO_2 'nin piklerinde az miktarda genişleme ve keskinleşme olduğu görülmüştür. Bu durum taneciklerin ısıyla daha fazla agrega olmasından ve TiO_2 'in kristalinite özelliğini artırmasından kaynaklanmaktadır. XRD toz desenlerinden sentezlenen TiO_2 örneklerinin anataz kristal yapısına sahip olduğu belirlenmiş ve birim hücre özellikleri Tablo 4.3.'te verilmiştir. Sentezlenen toz TiO_2 örneğinin ile FTO@ TiO_2 fotoanot yapılarının kristal büyüklüklerinin incelenmesinde Debye-Scherrer eşitliği kullanılmıştır. Debye-Scherrer eşitliği;

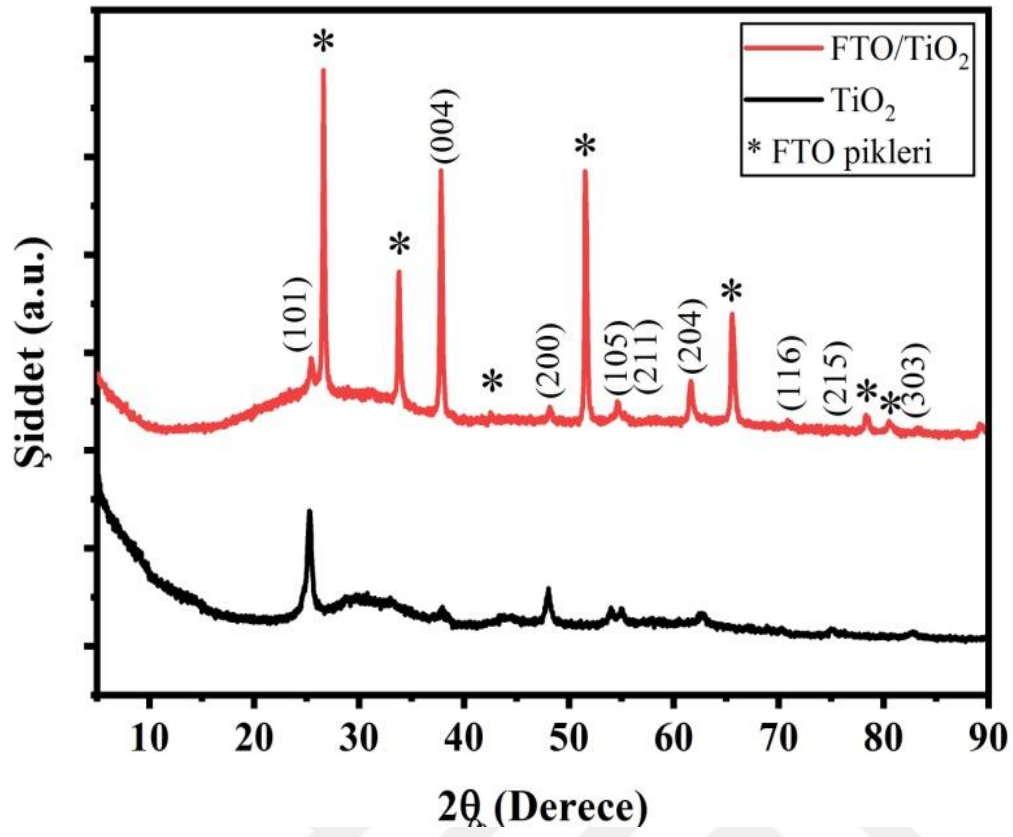
$$D = \frac{0.89 \lambda}{\beta \cos \theta} \quad \beta = \beta_{obs} - \beta_{std} \quad (4.1)$$

$$\varepsilon = \frac{\beta}{4 \tan \theta} \beta = \sqrt{(\beta_{obs}^2 - \beta_{std}^2)} \quad (4.2)$$

Burada D, λ , β , θ , ε değerleri sırasıyla kristal büyüklüğü, X-ışınının dalga boyu, diffraksiyon pikine ait pik yarı yüksekliğinin genişliği (FWHM), Bragg açısı ve mikro gerilme değerleridir. FWHM değerlerinin belirlenmesinde cihazdan gelen hataların minimize edilmesi amacıyla standart silikon referans kullanılmıştır. Sentezlenen TiO_2 nanopartükülleri ve FTO@ TiO_2 fotoanotlarının düzlemler arası mesafe (d-spacing) değerleri Bragg eşitliği (3) yardımıyla hesaplanmıştır.

$$n\lambda = 2 d \sin \theta \quad (4.3)$$

Bu denklemde λ x-ışının dalga boyunu (1,5406 CuK α), n diffraksiyon sayısını (1), θ radyan cinsinden pik pozisyonunu ve d değeri düzlemler arasındaki mesafeyi ifade etmektedir. Bragg eşitliğinden TiO_2 ve FTO@ TiO_2 fotoanoduna ait 101 düzlemi için düzlemler arası mesafe değerleri sırasıyla 0,305 ve 0,316 nm olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.7. TiO₂ ve FTO@TiO₂ örneklerine ait XRD desenleri

Tablo 4.3. TiO₂ nanopartikülü ve FTO@TiO₂ örneklerinin kristal parametreleri

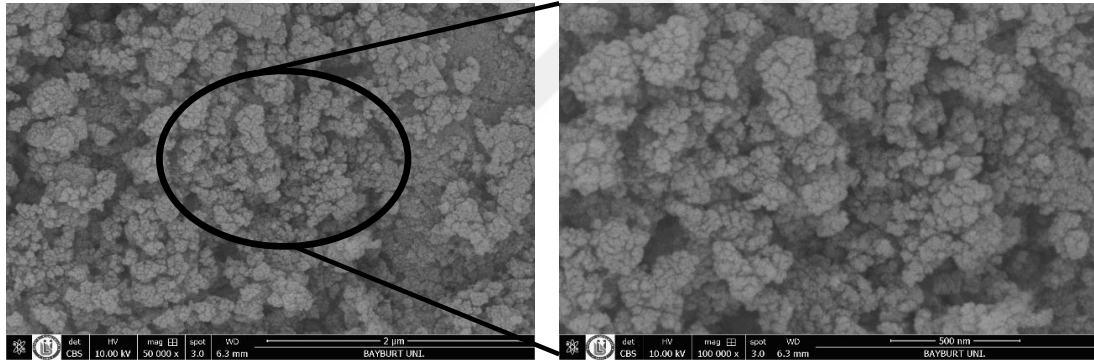
Örnek	Birim parametresi (Å)	hücre parametresi (Å)	Uzay Grubu	Hacim (Å) ³	Debye-Scherrer Yöntemi							
					Kristal Büyüklüğü (nm)				Mikro Gerilme (%)			
					Orta Değer	(101)	(004)	(200)	Orta Değer	(101)	(004)	(200)
TiO ₂	3.804	9.39	I41/acd	135.89	25.4	23.9	31.2	28.6	0.64	0.73	0.38	0.56
FTO@TiO ₂	3.776	9.484	I41/acd	135.20	88.9	85.8	70.6	90.3	0.08	0.10	0.13	0.04

DSSC'lerde kullanılan yarı iletkenler (TiO_2 , SnO_2 , ZnO , Nb_2O_5 , vb.) içerisinde TiO_2 kimyasal kararlılığı ve yüksek boya adsorplama kapasitesine sahip olması nedeniyle çalışmalarda ilgi çekici olmuştur [145]. TiO_2 'in üç farklı polimorfu bulunmakta olup bunlar; rutil (tetragonal), anataz (tetragonal) ve brokit (ortorombik) olarak isimlendirilmektedir [146]. Rutil fazı TiO_2 sentezinde termal olarak en kararlı fazı olmasına rağmen, anataz TiO_2 özellikle nano boyutlarda daha kararlı yapıdadır [147]. Ayrıca DSSC'lerde yapılan çalışmalar sonucunda rutil TiO_2 kullanıldığında anataz TiO_2 'e göre yaklaşık %30 daha az kısa devre akımı değerleri elde edildiği gözlenmiştir [148]. Bu durum rutil formuna sahip TiO_2 'nin, kristal yapısındaki bozukluk sebebiyle elektronlarını iletkenlik bandında tutamayıp rekombinasyona uğramasından ileri gelmektedir. Anataz TiO_2 fotoaktifliği, yüksek kırılma indisi ve yüksek elektron difüzyon katsayısına sahip olması, çok sayıda yükseltgenme-indirgenme proseslerini desteklemesi, farklı koşullarda yüksek stabilite göstermesi, düşük maliyetli ve aynı zamanda toksik özellik göstermemesi nedeniyle güneş pili çalışmalarında rutil TiO_2 'ye göre daha ön plandadır [149,150]. Ayrıca güneş pili çalışmalarında daha yüksek bant aralığına sahip olması ve iletim bandı sınır değerinin de yüksek olması sebebiyle metal oksit olarak genelde anataz formu tercih edilmektedir. Anataz TiO_2 'nin bant aralığı değeri 3,2 eV, rutil TiO_2 'nin bant aralığı değeri ise 3,0 eV'dir. Brookit TiO_2 ise kararsız bir faz olup, genellikle yüksek basınç ve sıcaklık gibi özel şartlarda sentezlenebilmektedir. DSSC çalışmalarında Degussa-P25 anataz ve rutil fazını içeren (3:1) 10 nm partikül büyüklüğüne sahip TiO_2 nanopartikülleri ile saf anataz TiO_2 nanopartikülleri kullanılmaktadır. Literatürdeki çalışmalarda Degussa TiO_2 'nin ortalama kristal büyüklüğünün 20 ± 5 nm olduğu bulunmuştur. Ayrıca hem ITO hem de FTO cam substrat üzerine kaplanan TiO_2 NP'nin kristal büyüklüğü 100 ± 20 nm olarak belirtilmektedir [151]. Saf anataz TiO_2 literatürde 10 ± 5 nm kristal büyüklüğüne sahip iken, bu saf anataz TiO_2 ile oluşturulan FTO@TiO_2 'in kristal büyüklükleri 70 ± 20 nm'dir [152]. Bu tez çalışması için sentezlenen anataz TiO_2 'nin ortalama kristal büyüklüğü, XRD sonuçlarından 25,4 nm ve FTO@TiO_2 'in kristal büyüklüğü ise 88,9 nm olarak bulunmuştur.

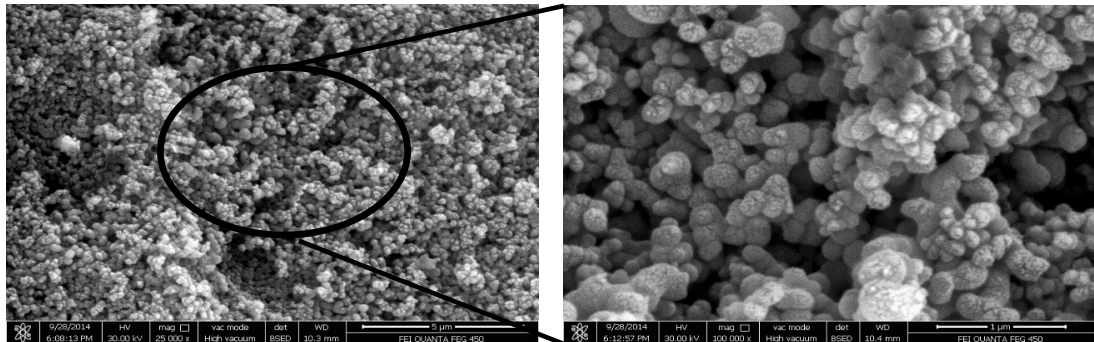
4.3.2. Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM)

Sentezi gerçekleştirilen TiO_2 nanopartikülleri ile FTO@TiO_2 fotoanotun morfolojik yapıları, FE-SEM ile belirlenmiş ve elde edilen yüzey görüntüleri sırasıyla Şekil 4.8. ve 4.9.'da verilmiştir. Elde edilen görüntüler incelendiğinde TiO_2 nanopartiküllerine

ait ortalama tanecik büyüklüğü değerleri FE-SEM sonuçlarından 20-30 nm olarak belirlenmiştir (Şekil 4.8.). Literatürdeki bir çalışmada TiO_2 Degussa-P25 anataz ve rutil fazlarının karışımı olan (3:1) ve ticari olarak temin edilebilen TiO_2 'nin partikül büyüklüğü 20-30 nm bulunmuştur. Anataz TiO_2 11 nm'den daha düşük tanecik boyutlarına sahip olduğunda termodinamik olarak en kararlı TiO_2 polimorfunu oluşturmaktadır [153]. FTO cam substrat üzerine kaplanmış TiO_2 örneklerinin FE-SEM görüntüleri incelendiğinde herhangi bir safsızlığa rastlanılmamıştır. Hazırlanan FTO@TiO_2 fotoanotuna ait FE-SEM görüntüleri (Şekil 4.9.) incelendiğinde, uygulanan ısı işlem sıcaklığına bağlı olarak tanecik boyutlarında artış meydana geldiği gözlenmektedir. Hazırlanan fotoanotlardaki TiO_2 nanoprtiküllerinin ortalama tanecik boyutları 70-80 nm olup bu değer literatürdeki çalışmalarla karşılaştırıldığında ortalama tanecik büyüklükleri üretim mekanizmasına bağlı olarak 50-100 nm arasında değiştiği bildirilmiştir [154]. TiO_2 nanopartiküllerinin ve FTO@TiO_2 fotoanotun FE-SEM sonuçları karşılaştırıldığında, yapıların bir araya toplanmış karnabahar şeklinde homojen bir dağılım gösterdiği görülmektedir.



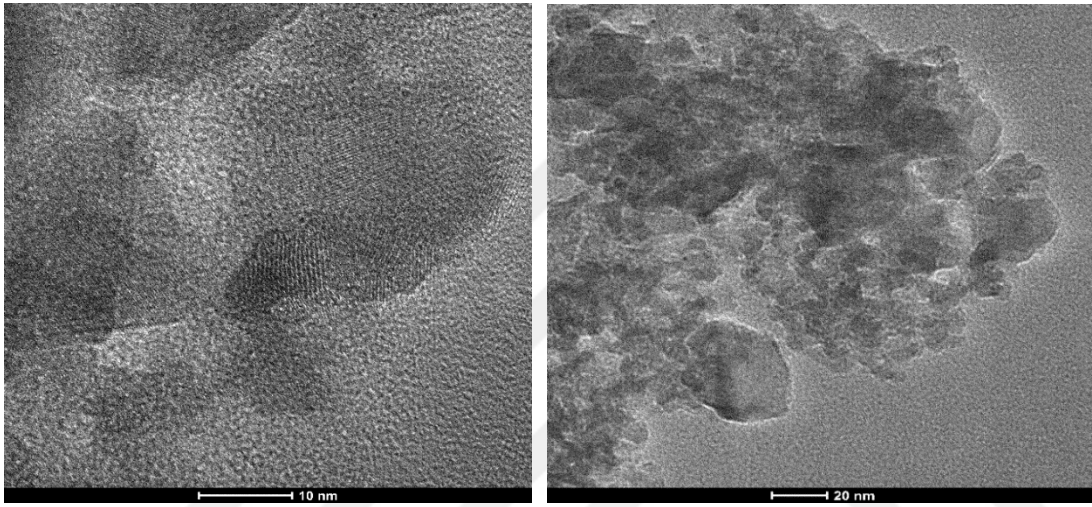
Şekil 4.8. TiO_2 nanopartiküllerine ait FE-SEM yüzey görüntüleri



Şekil 4.9. FTO@TiO_2 fotoanoduna ait FE-SEM yüzey görüntüleri

FE-SEM görüntülerinden nano boyutlarda sentezlendiği belirlenen TiO_2 örneğinin yüzey görüntülerinin ve düzlemlerinin daha ayrıntılı bir şekilde görülmesi amacıyla

HR-TEM görüntüleri alınmıştır. Bu görüntülerden (Şekil 4.10.) elde edilen bilgiler ışığında ortalama tanecik büyüklüklerinin 5-10 nm arasında olduğu görülmektedir. Ayrıca HR-TEM görüntülerinden 101 düzlemlerine ait düzlemler arası mesafe değeri 0,318 nm olduğu görülmektedir. XRD verilerinden ve Bragg eşitliğinden yararlanılarak 101 düzlemi için hesaplanan düzlemler arası mesafe değeri ile HR-TEM görüntülerinden elde edilen veriler birbiri ile uyum içerisindedir. Ayrıca literatürde sentezlenen anataz TiO_2 'nin HR-TEM görüntüleri ile elde edilen düzlemler arası mesafe değeri 0,3-0,35 nm arasında değiştiği belirtilmiştir [155,156].

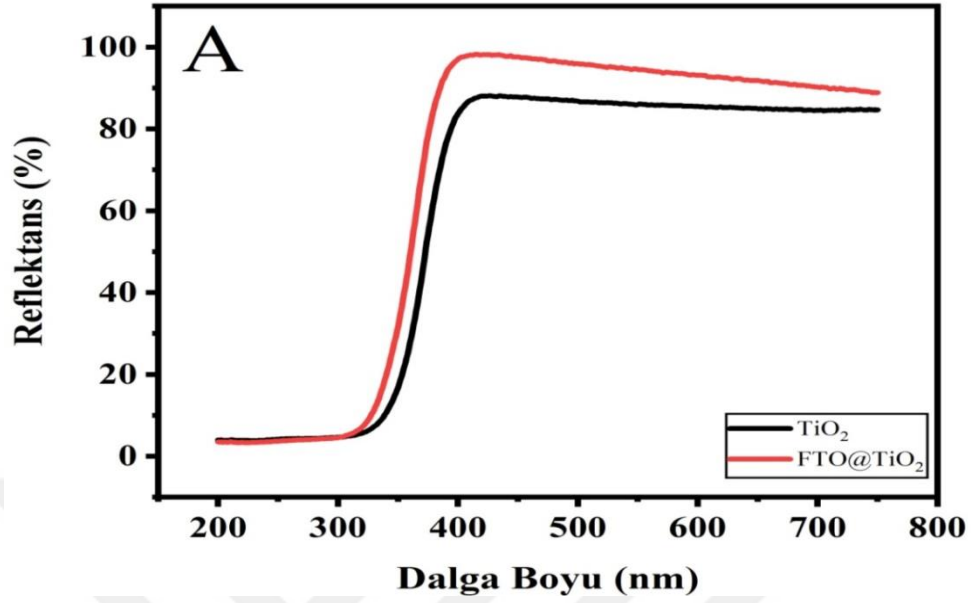


Şekil 4.10. TiO_2 nanopartiküllerine ait HR-TEM görüntüleri

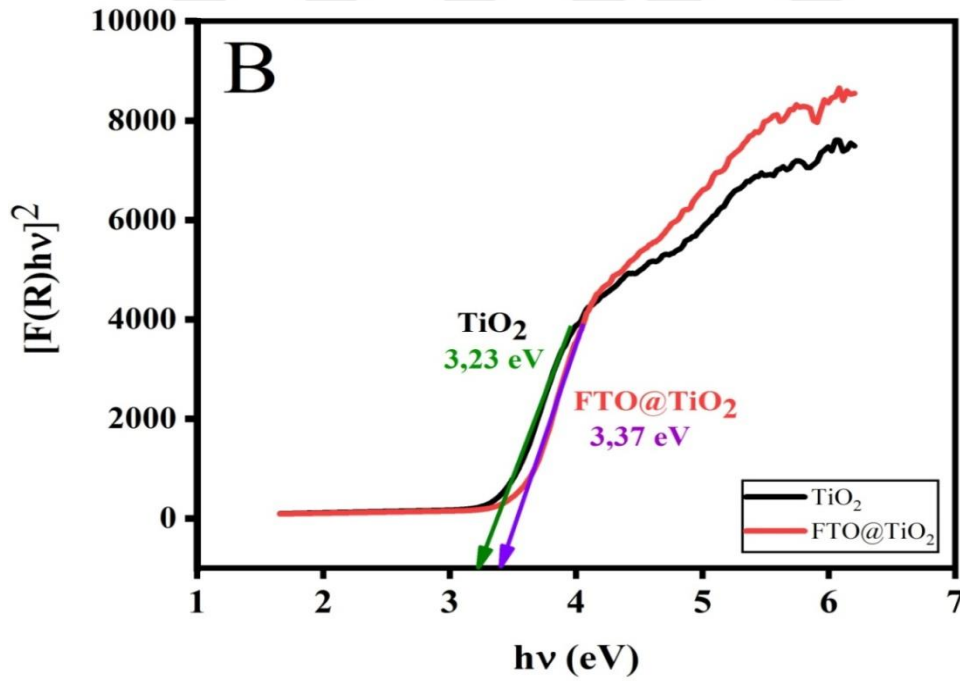
4.3.3. Difüz reflektans spektroskopisi (DRS)

TiO_2 nanopartikülleri ve FTO@TiO_2 fotoanotun DRS ölçümleri UV-Vis spektrometre cihazı ile gerçekleştirilmiş olup sonuçlar Şekil 4.11.'de gösterilmiştir. Örneklerin DRS spektrumları incelendiğinde TiO_2 örneklerine ait pik bölgelerinin 370-390 nm arasında olduğu görülmüştür. Bu bölgeler, elektronun oksijenin 2p orbitalinden titanyumun 3d orbitaline transferini ifade etmektedir. Difüz reflektans sonuçlarına Kubelka-Munk fonksiyonu uygulanarak örneklerin optik bant aralığı değerleri hesaplanmış ve Şekil 4.12.'de Kubelka-Munk grafikleri gösterilmiştir. Sentezlenen TiO_2 nanopartiküllerinin bant aralığı değeri 3,23 eV ve FTO@TiO_2 fotoanotun bant aralığı değeri ise 3,37 eV olarak belirlenmiştir. Bu farklılık, TiO_2 nanopartikülleri ile FTO arasındaki etkileşimden kaynaklı olduğu söylenebilir. Teorik olarak anataz TiO_2 'nin bant aralığı değeri 3,20 eV [157] olup örneklerde görülen bu farklılık, kristal yapıda oluşan etkileşimlerden kaynaklanmaktadır. Ayrıca bu etkileşimler XRD spektrumundaki pik şiddetleri ve pik genişlemesi değerlerinden görülebilmektedir. Her ne kadar küçük

farlılıklar görünse de TiO_2 örneklerinin ikisi içinde belirlenen bant aralığı değerlerinin, teorik bant aralığı değeri ile uyumlu olduğu söylenebilmektedir.



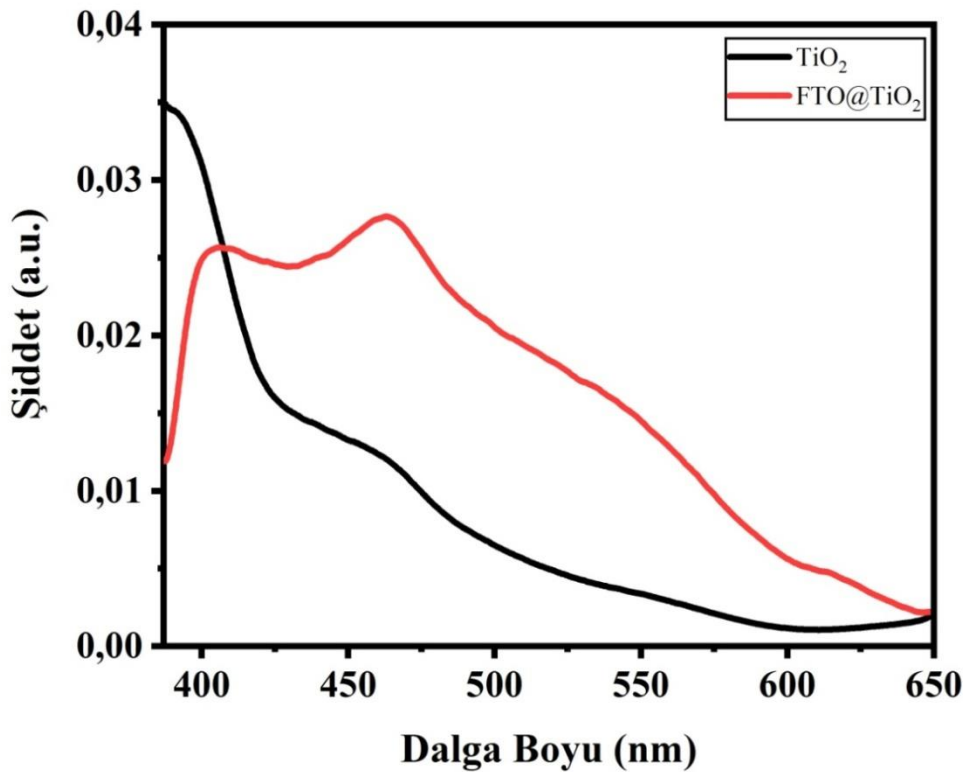
Şekil 4.11. Sentezlenen TiO_2 nanopartiküllerinin ve FTO@TiO_2 fotoanotunun DRS spekturumları



Şekil 4.12. Sentezlenen TiO_2 nanopartiküllerinin ve FTO@TiO_2 fotoanotunun Kubelka-Munk grafikleri

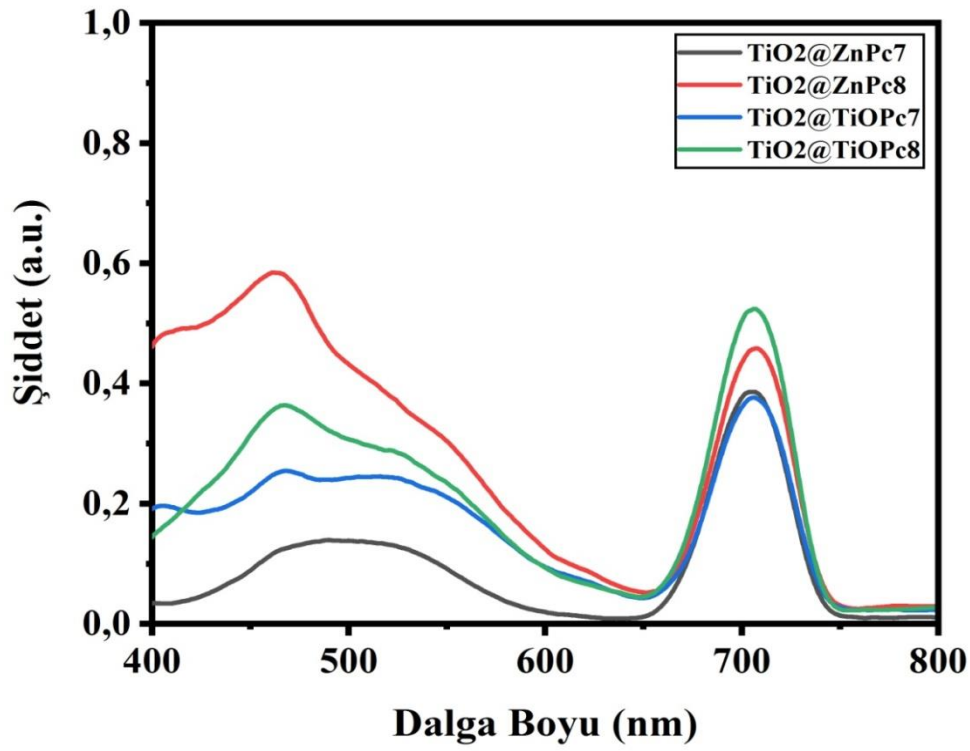
4.3.4. Fotolüminesans spektroskopisi (PL)

Sentezlenen TiO_2 nanopartikülleri ve FTO@TiO_2 fotoanotun fotolüminesans emisyon spektroskopisi ölçümleri 350 nm uyarılma dalga boyunda alınmış ve sonuçlar Şekil 4.13.'de verilmiştir. Katı malzemelerde fotolüminesans spektrumlarında oksijen boşlukları nedeniyle yapıda oluşan kusurlardan dolayı görünür bölgede (400-600 nm) geçişler bulunmaktadır. Spektrumlarda TiO_2 nanopartiküllerinin emisyon pikleri sırasıyla 426 nm ve 459 nm'dir. Benzer şekilde FTO@TiO_2 fotoanotların emisyon pikleri sırasıyla 403 nm ve 463 nm'dir. Literatürde aynı emisyon bölgesinde anataz kristal yapısına ait pikler olduğu ve bu piklerin oksijen boşluklarının varlığından kaynakladığı bildirilmiştir [158]. FTO@TiO_2 fotoanotların fotoluminesans ölçüm sonuçları incelendiğinde anataz TiO_2 'e ait piklerin mavi bölgeye (düşük dalga boylu) kaydığı gözlenmiştir. Güneş pilleri çalışmalarında UV-Vis ve NIR bölgenin boya molekülleri tarafından absorplanmasının önemli olduğu bilindiğinden bu kaymalar güneş pili çalışmalarında TiO_2 'in güneş ışığının hem absorpsiyon hem de emisyon bölgesinin UV bölgeye doğru kayması ile gelen güneş ışığının şiddetine olumsuz etki oluşturmayacağı görülmektedir.

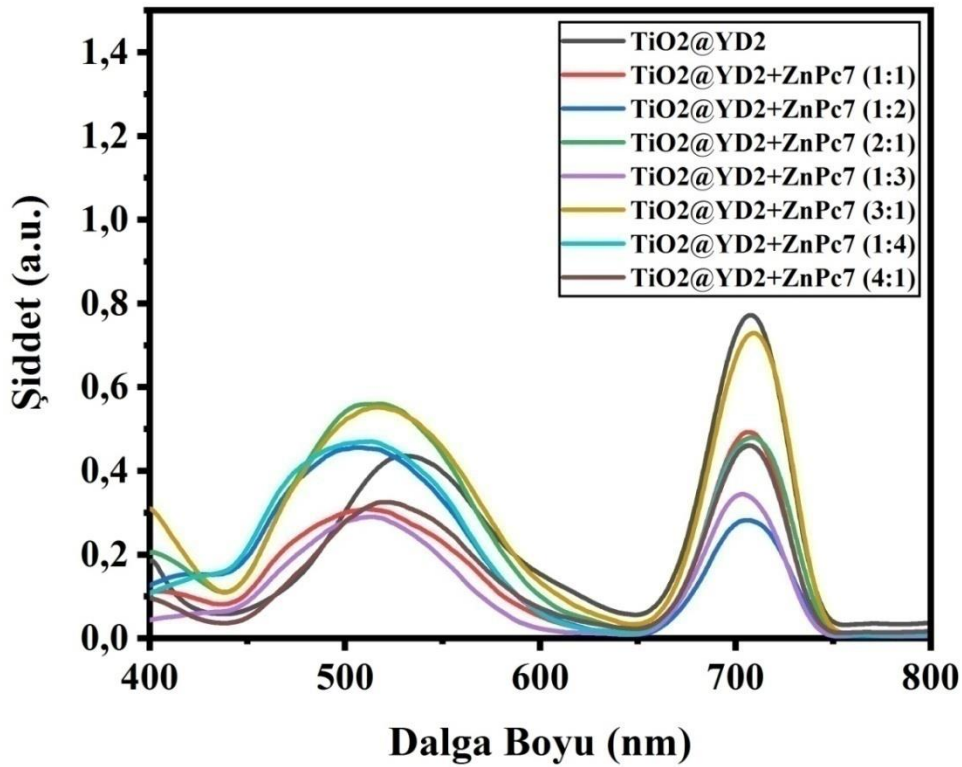


Şekil 4.13. TiO_2 nanopartiküllerinin ve FTO@TiO_2 fotoanotunun PL emisyon spektrumları

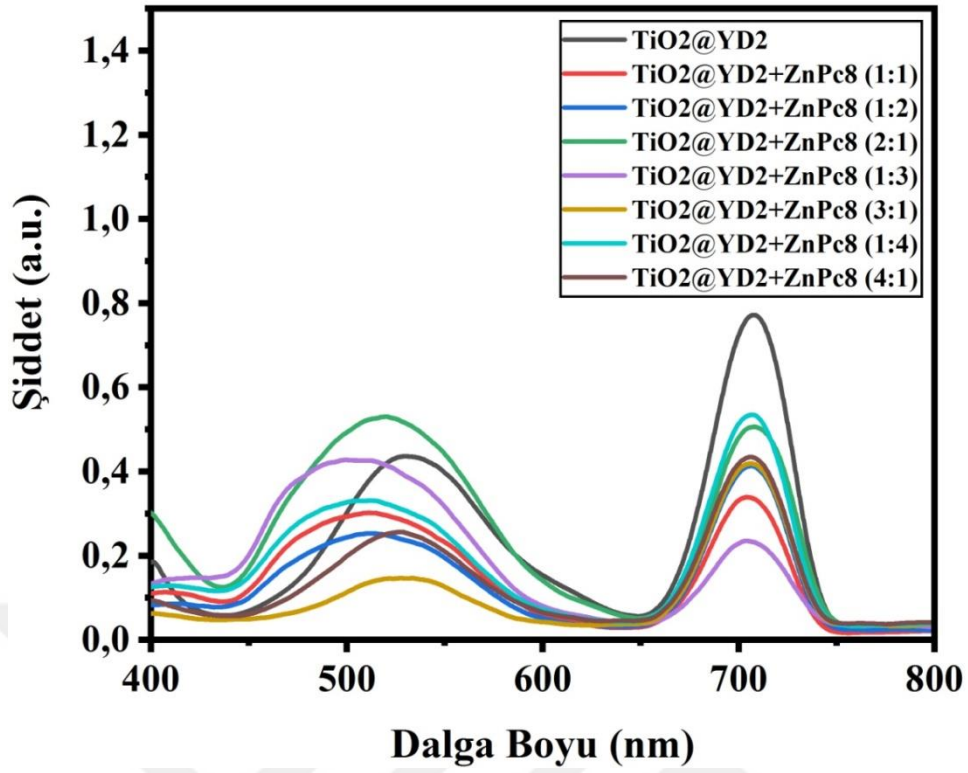
Fotoanotlar üzerine adsorplanmış **ZnPc7-8** ve **TiOPc7-8** boyaların Şekil 4.14.'de gösterilen PL spektrumları incelendiğinde, boyaların TiO_2 üzerine adsorplandıkları ve yapılarını korudukları gözlenmektedir. **$\text{TiO}_2@\text{ZnPc7-8}$** fotoanotuna ait B bandının karakteristik pikleri 462 nm'de gözlemlenirken, Q bandına ait karakteristik pikler sırasıyla 705 ve 706 nm'de gözlenmiştir. Aynı şekilde **$\text{TiO}_2@\text{TiOPc7-8}$** fotoanotuna ait B bandının karakteristik pikleri 466 nm'de görülmüş olup Q bandına ait karakteristik pikler ise sırasıyla 705 ve 706 nm'de görülmüştür. Bu durum çözelti halinde alınan **ZnPc7-8** ve **TiOPc7-8** boyaların PL emisyon spektrumlarıyla karşılaştırıldığında, karakteristik bantların kırmızı bölgeye kaydığı anlaşılmaktadır. Bunun nedeni, TiO_2 'nin naftofalosiyenin molekülleriyle oluşturduğu adsorpsiyondan ileri gelmektedir. Fotoanotlar üzerine adsorplanmış **ZnPc7-8** ile **TiOPc7-8** boyaların adsorpsiyonundan sonra TiO_2 üzerine farklı oranlarda adsorplanmış kokteyl boyalarla PL spektrumları incelenmiş, elde edilen spektrumlar Şekil 4.15.-4.18.'de verilmiştir. Oluşturulan **$\text{TiO}_2@\text{YD2}$** , **$\text{TiO}_2@\text{YD2}+\text{ZnPc7-8}$** ve **$\text{TiO}_2@\text{YD2}+\text{TiOPc7-8}$** fotoanotların PL spektrumları incelendiğinde, B bantlarının 510-532 nm arasında, Q bantlarının ise sırasıyla 708, 705, 707, 706 ve 707 nm'de olduğu görülmüştür. Spektrumlardan anlaşılabileceği üzere YD2'nin Q bandı üzerinde çok büyük bir etkisinin olmadığı, B bandında ise büyük bir değişikliğin olduğu görülmüştür. Bu değişikliğin nedeni, YD2 molekülün 400-500 nm arasındaki göstermiş olduğu absorpsiyon kapasitesindedir. Bir maddenin fotoluminesansı, absorpladığı bir ışını aynı veya daha uzun dalga boyunda bir ışın olarak vermesiyle anlaşılmaktadır. YD2 molekülü 400-500 nm'de güçlü absorpsiyon göstermesi sebebiyle PL emisyon sektöründe yeşil bölgeye doğru kaymalar gerçekleşmiştir. Aynı şekilde TiO_2 üzerine adsorplanmış **ZnPc7-8** ile **TiOPc7-8** boyaların, B bantlarında görülen kaymalar da bu şekilde açıklanmaktadır.



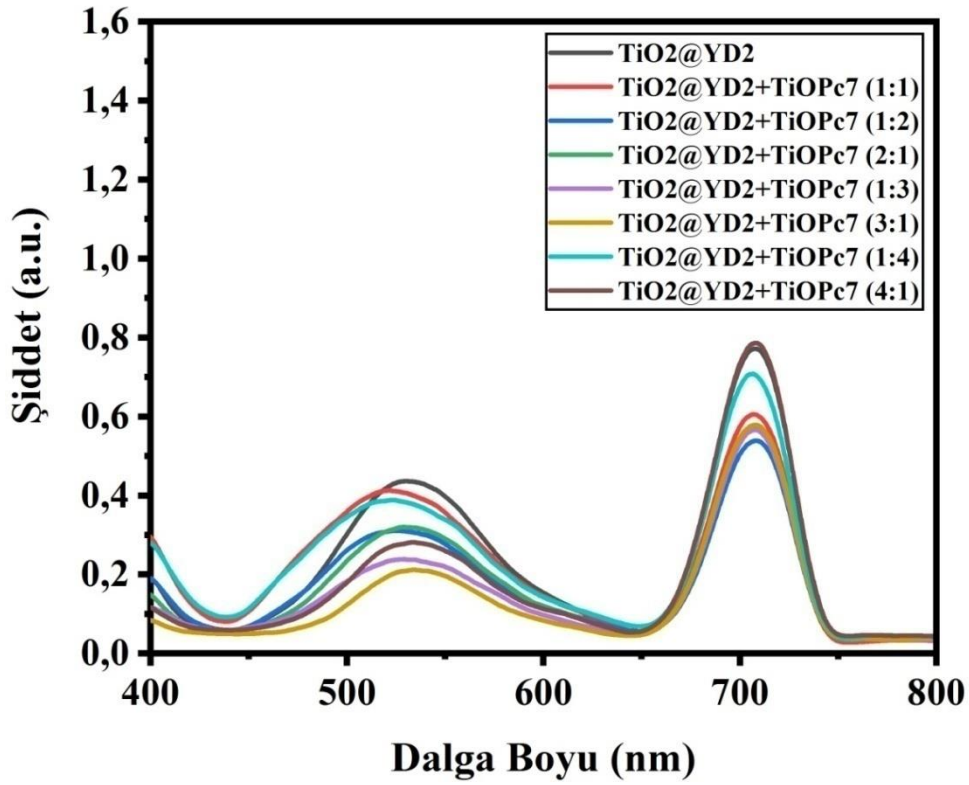
Şekil 4.14. $\text{TiO}_2@\text{ZnPc7-8}$ ve $\text{TiO}_2@\text{TiOPc7-8}$ fotoanotlarına ait PL emisyon spektrumları



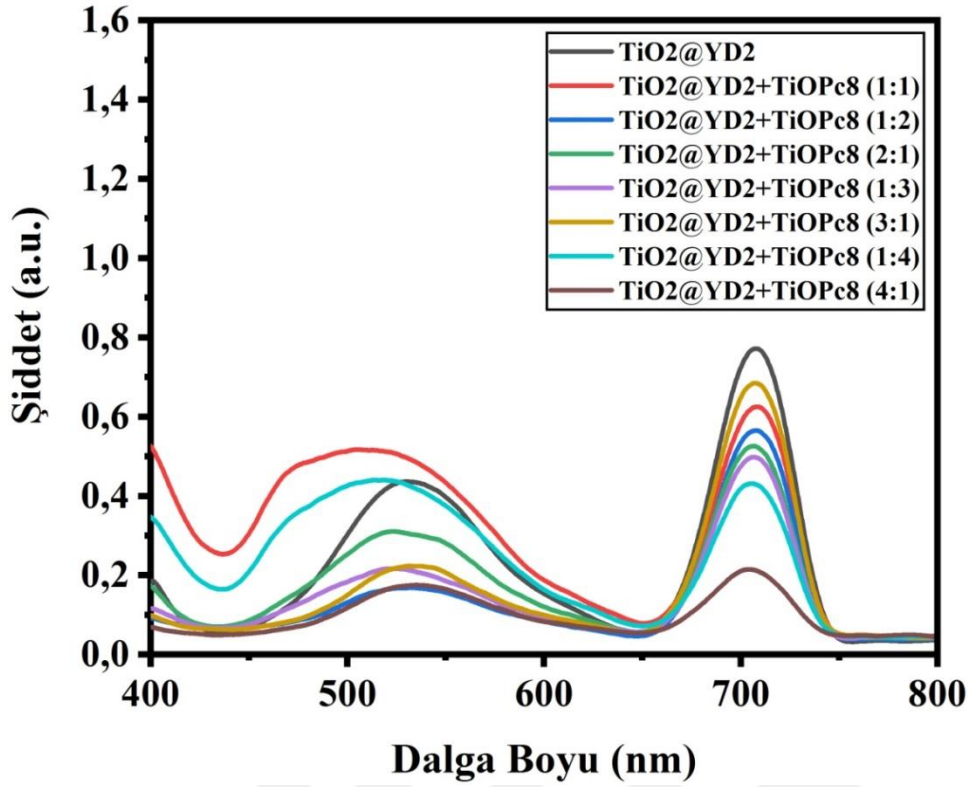
Şekil 4.15. $\text{TiO}_2@\text{YD2}$, $\text{TiO}_2@\text{ZnPc7}$ fotoanotlarına ait PL emisyon spektrumları



Şekil 4.16. TiO₂@YD₂, TiO₂@ZnPc₈ fotoanotlarına ait PL emisyon spektrumları



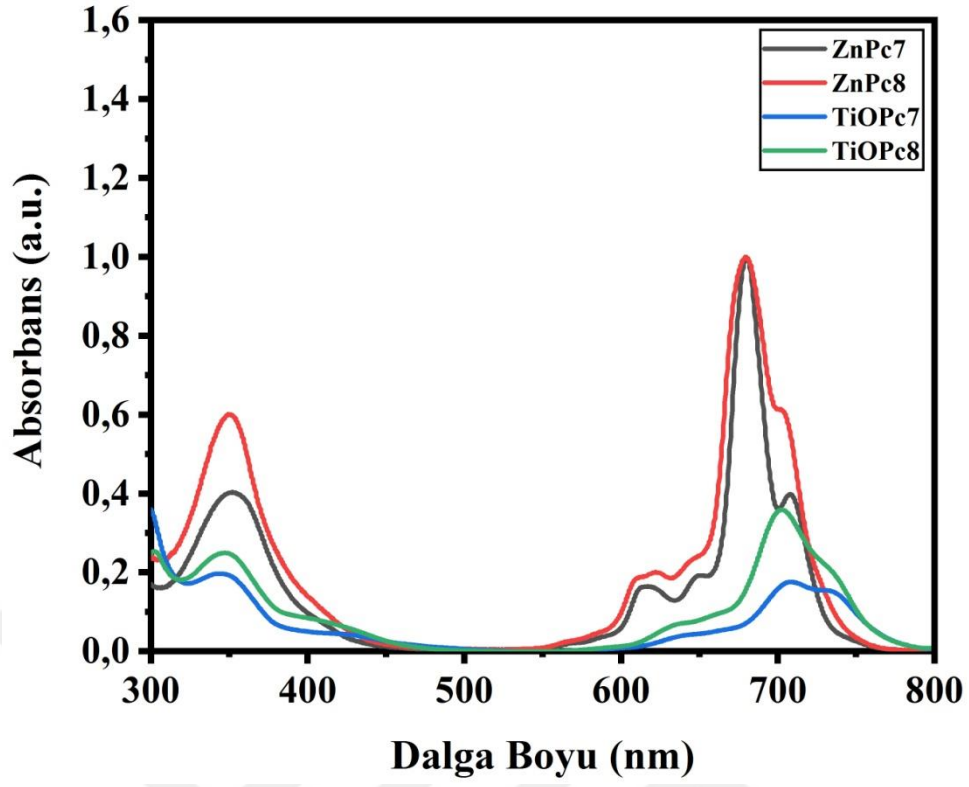
Şekil 4.17. TiO₂@YD₂, TiO₂@TiOPc₇ fotoanotlarına ait PL emisyon spektrumları



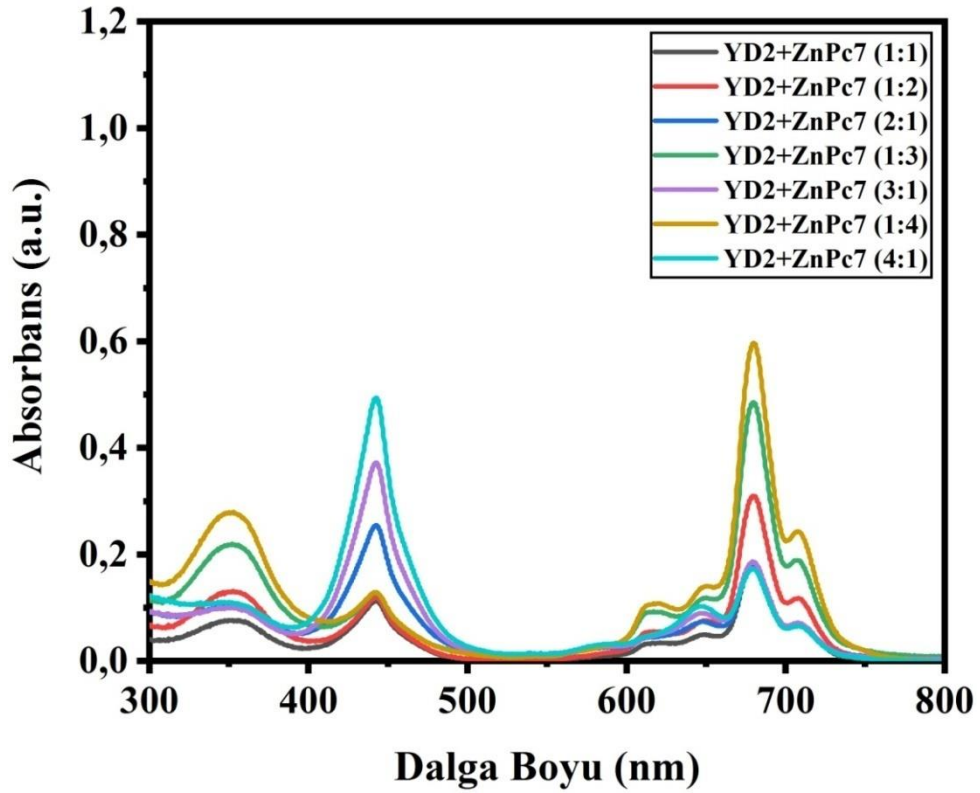
Şekil 4.18. $\text{TiO}_2@\text{YD2}$ ve $\text{TiO}_2@\text{TiOPc8}$ fotoanotlarına ait PL emisyon spektrumları

4.3.5. Ultraviole görünür bölge spektroskopisi (UV-Vis)

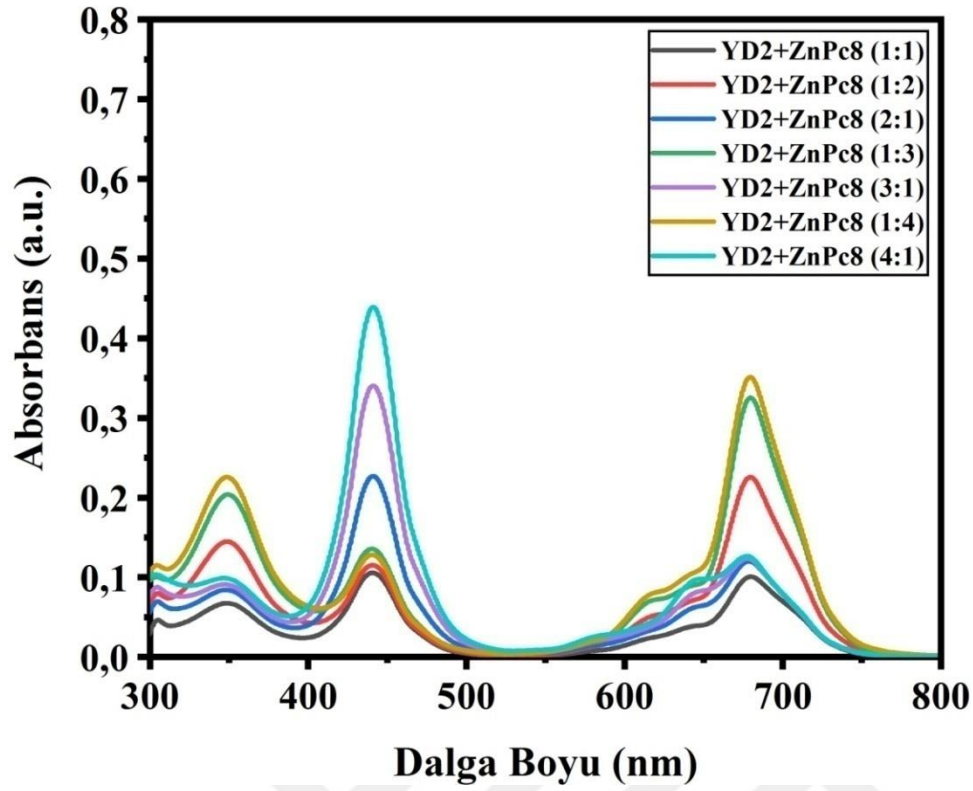
Ftalosiyanın bileşikler zengin π -elektronlarından dolayı Uv ve görünür bölgede $\pi \rightarrow \pi^*$ elektronik geçişlerine karşılık gelen B (300-400 nm) ve Q (600-700 nm) olmak üzere iki adet karakteristik absorpsiyon piki vermektedirler. Bu durum ftalosiyanın yakın infrared bölgede güçlü absorpsiyon özelliği gösterdiğini ispatlarken, güneş pili uygulamaları için iyi bir alternatif olduğu düşünülen ftalosiyanın, 400-600 nm aralığında düşük absorpsiyon yapması güneş spektrumunu yeterince soğuramadığını da açıkça göstermektedir. Bu sebeple bu bölgeyi soğurabilen ticari olarak temin edilen YD2 porfirini, farklı oranlardaki ftalosiyanın ile karıştırılarak (**YD2+ZnPc7-8**, **YD2+TiOPc7-8**) Uv-Vis tekniğiyle karakterize edilmiş ve elde edilen absorpsiyon spektrumları **ZnPc7-8**, **TiOPc7-8** boyalarla birlikte Şekil 4.19.-4.23.'de gösterilmiştir.



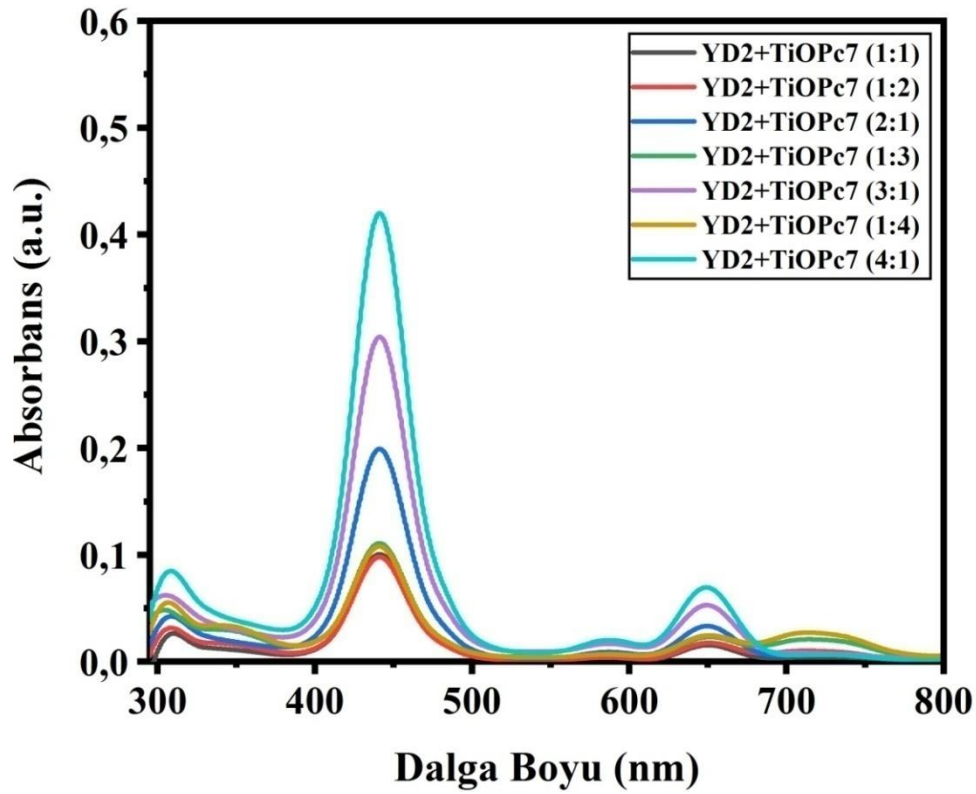
Şekil 4.19. ZnPc7-8 ve TiOPc7-8 boyaların UV-Vis spekturumları



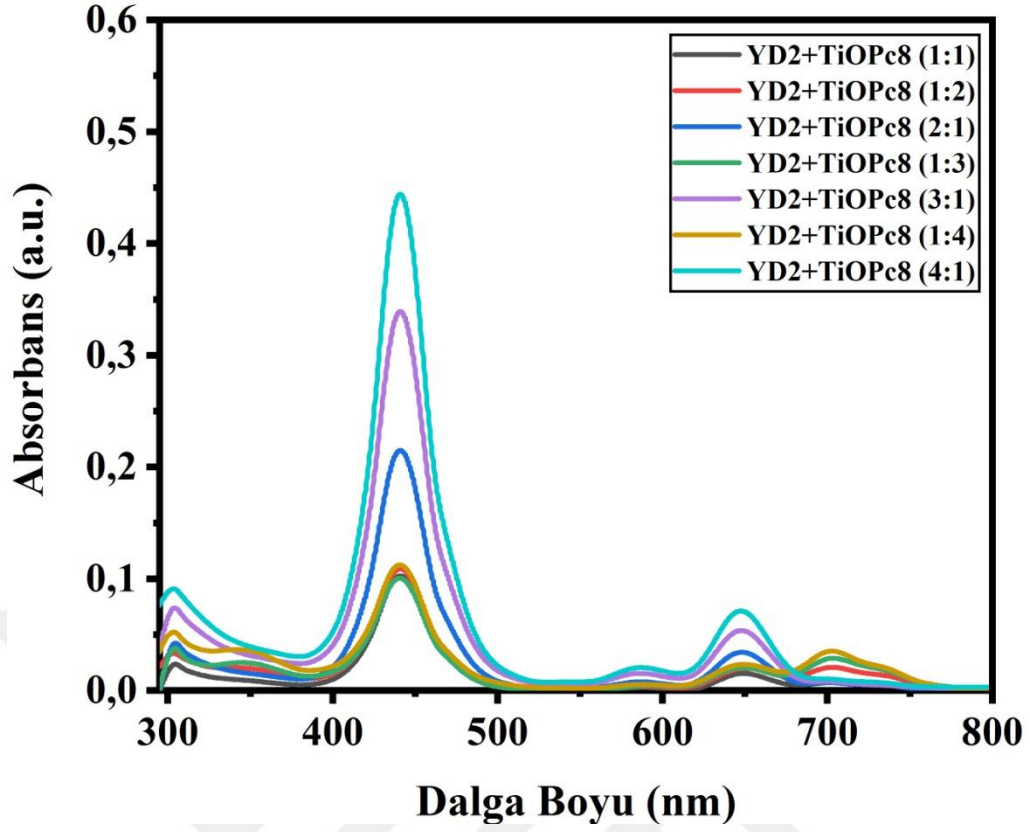
Şekil 4.20. YD2+ZnPc7 kokteyl boyaların UV-Vis spekturumları



Şekil 4.21. YD2+ZnPc8 kokteyl boyaların UV-Vis spekturumları



Şekil 4.22. YD2+TiOPc7 kokteyl boyaların UV-Vis spekturumları



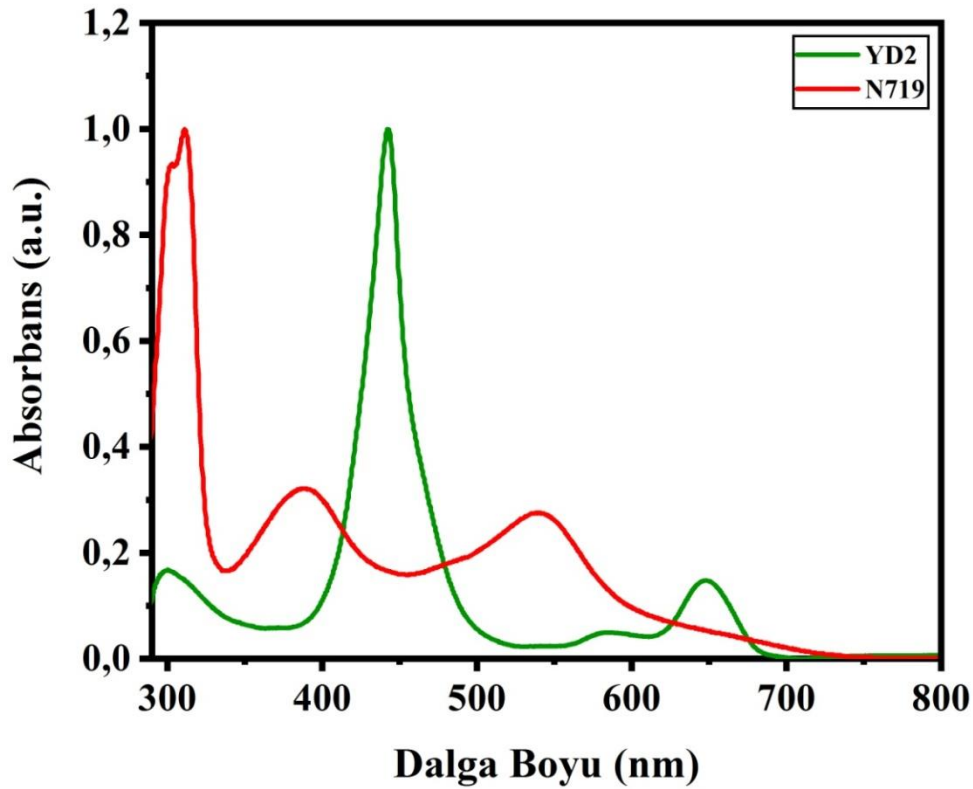
Şekil 4.23. YD2+TiOPc8 kokteyl boyaların UV-Vis spekturumları

Hazırlanan **YD2+ZnPc7-8** kokteyl boyaların absorpsiyon spekturumları incelendiğinde, Pc'lere ait Q bantlarının sırasıyla 679, 678 nm'de olduğu görülürken, YD2 molekülüne ait pikler 647 ve 644 nm'de görülmüştür. Pc'lere ait B bantları ise sırasıyla 350 ve 349 nm'de görülürken, YD2 molekülüne ait pikler 442 ve 440 nm'de görülmüştür. Aynı şekilde **YD2+TiOPc7-8** kokteyl boyaların absorpsiyon spekturumları incelendiğinde, Q bantlarının sırasıyla 703, 701 (Pc'ler için), 649 ve 647 nm (YD2 için) olduğu görülmüştür. B bantlarının ise sırasıyla 350, 347 (Pc'ler için) ve 440 nm (YD2 için) olduğu görülmüştür (Tablo 4.4.'de). Bu sonuçlardan hareketle farklı oranlarda hazırlanan **YD2+ZnPc7-8** ve **YD2+TiOPc7-8** kokteyl boya karışımlarının (1:1, 1:2, 2:1, 1:3, 3:1, 1:4, 4:1), absorpsiyon yaptıkları bölgelerin **ZnPc7-8** ve **TiOPc7-8** ile aynı olduğu, absorbans şiddetlerinin ise konsantrasyona bağlı olarak arttığı olduğu görülmüştür. Elde edilen spektrumlar incelendiğinde, Pc boyalar için karakteristik olan 678-703 nm arasındaki Q bandının ftalosiyanın oranına bağlı olarak karakteristik pik şiddetinin arttığı, porfirin yapılarından olan YD2'nin, 440-442 nm arasındaki kuvvetli absorpsiyon pikinin de YD2 oranının artmasına bağlı olarak arttığı gözlenmiştir. Bu durum geniş ışık spektrumunu kuvvetli soğurabilen kokteyl boya sistemlerinin hazırlanabildiğini göstermektedir. YD2'nin B bandı 442

nm görülürken, Q bandı ise 648 nm de görülmüş olup bu veriler kokteyl boyalardaki YD2 ile kıyaslandığında, söz konusu karakteristik piklerin birbirleriyle uyum içerisinde olduğu görülmüştür. Ayrıca YD2, rutenyum boyalardan olan N719 ile karşılaştırılmış ve elde edilen absorpsiyon spektrumları Şekil 4.24.'te verilmiştir. N719 boyasına ait absorpsiyon spektrumu incelendiğinde, 540 ile 388 nm'de metal-ligant arası yük transfer geçişleri olduğu, 312 nm'de ise ligant-ligant arası yük transfer geçişleri olduğu görülmüştür. Bu durum N719'un YD2 gibi yakın IR bölgede absorpsiyon yapamamasından kaynaklanmaktadır.

Tablo 4.4. TiO₂@YD2, TiO₂@ZnPc7-8 ve TiO₂@YD2+ZnPc7-8 fotoanotlarının güneş pili parametreleri

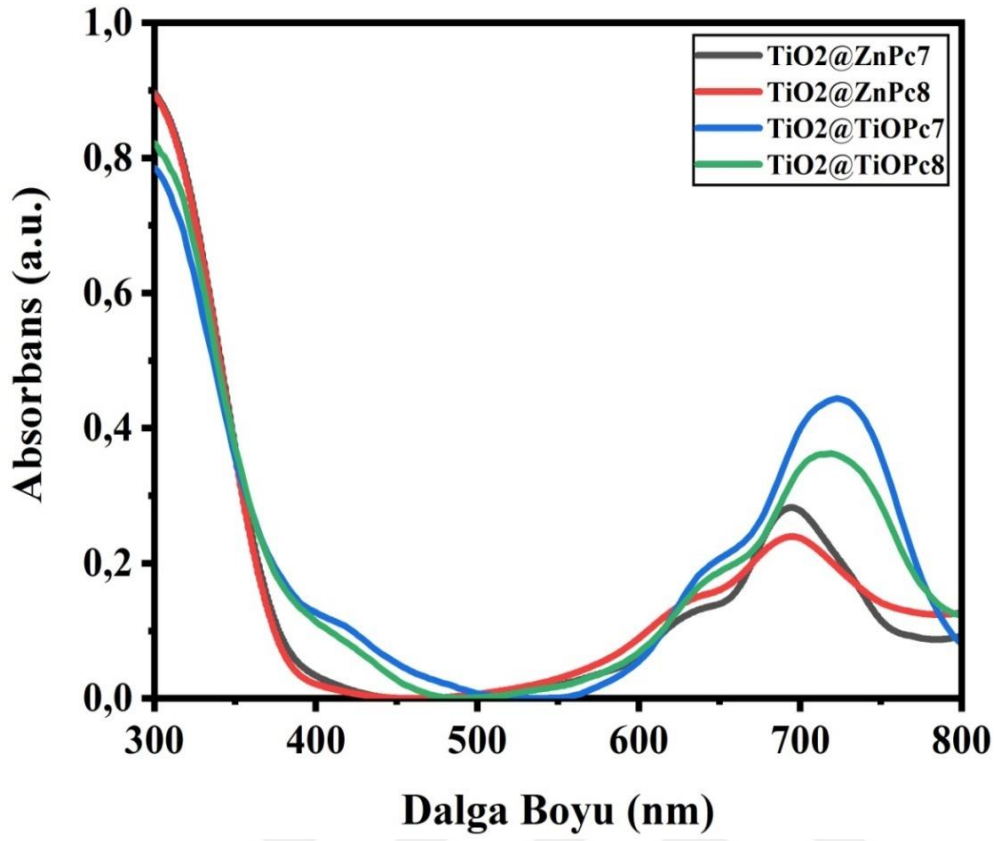
Kokteyl Boya	B bandı		Q bandı	
	YD2	Pc	YD2	Pc
YD2+ZnPc7	442	350	647	679
YD2+ZnPc8	440	349	644	678
YD2+TiOPc7	440	350	649	703
YD2+TiOPc8	440	347	647	701



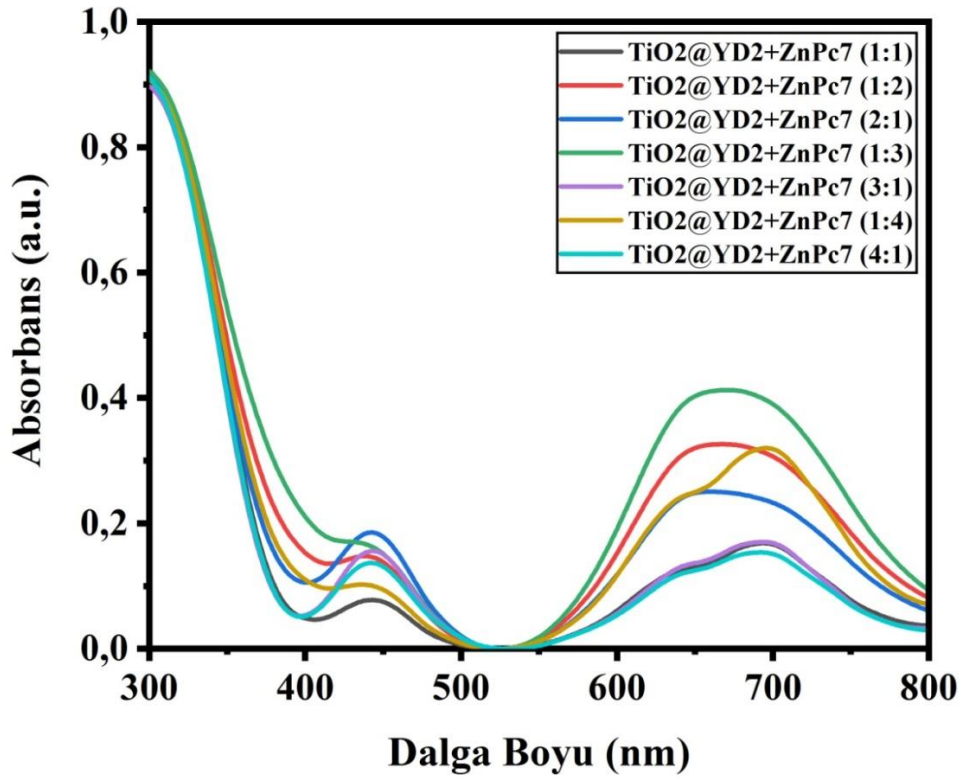
Şekil 4.24. YD2 ve N719 boyaların UV-Vis spekturumları

Sentezi gerçekleştirilen **ZnPc7-8** ve **TiOPc7-8** boyaların TiO_2 üzerine adsorpsiyonu da incelenmiş ve elde edilen spektrumlar Şekil 5.25.'te verilmiştir. Spektrumlar incelendiğinde, **$\text{TiO}_2@\text{ZnPc7-8}$** fotoanotuna ait Q bantları sırasıyla 690 ile 689 nm de gözlemlenirken, **$\text{TiO}_2@\text{TiOPc7-8}$** fotoanotlara ait Q bantları 717 ve 714 nm'de gözlenmiştir. Spekturumlarda görülen kaymalar Pc boyalar ile TiO_2 arasındaki etkileşimlerden kaynaklı olsa da elde edilen verilerin, çözelti halindeki Pc'lerle karşılaştırıldığında birbirleriyle uyum içerisinde olduğu görülmüştür. **ZnPc7-8** ve **TiOPc7-8** boyaların 300-400 nm arasındaki B bantları ise net bir şekilde görülememektedir. Bunun nedeni, bu aralıkta görülen geniş bandın anataz TiO_2 için karakteritik olmasından ileri gelmektedir. Anataz TiO_2 390 nm'nin altında soğurum yapması sebebiyle bu aralıkta görülen pikler baskılanmaktadır. Ayrıca DSSC'lerde ve tüm güneş pillerinde, güneş ışığının %5'lik kısmının UV bölgeye ait olması nedeniyle 350 nm ve altındaki bölgelerin güneş pilinin verimine katkısı sınırlıdır.

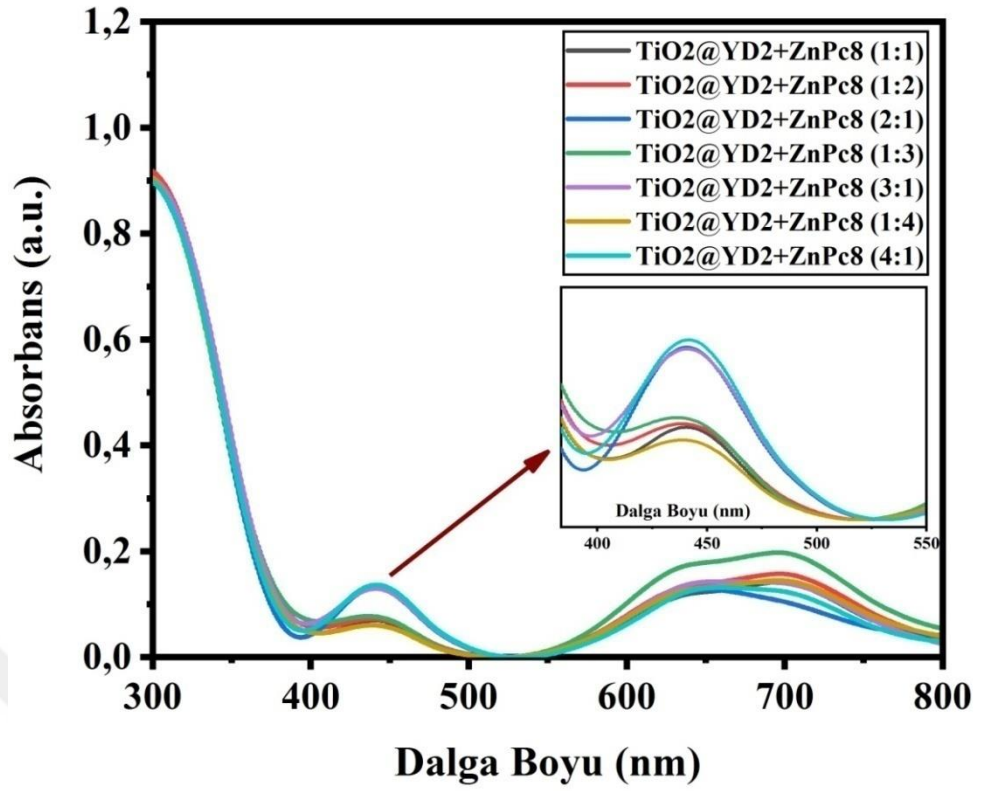
Fotoanotlar üzerine adsorplanmış **ZnPc7-8** ile **TiOPc7-8** boyaların adsorpsiyonundan sonra TiO_2 üzerine farklı oranlarda adsorplanmış kokteyl boyalarla UV-Vis spektrumları incelenmiş, elde edilen spektrumlar Şekil 4.26.-4.29.'da verilmiştir. Oluşturulan **$\text{TiO}_2@\text{YD2}+\text{ZnPc7-8}$** ve **$\text{TiO}_2@\text{YD2}+\text{TiOPc7-8}$** fotoanotların spektrumları incelendiğinde, B bantlarının 439-442 nm arasında, Q bantlarının ise sırasıyla 688, 691, 655 ve 656 nm'de olduğu görülmüştür. Ayrıca YD2 ile N719'un TiO_2 üzerine adsorpsiyonu da incelenerek elde edilen spektrumlar Şekil 4.30.'da verilmiştir. **$\text{TiO}_2@\text{YD2}$** fotoanotunun ait B bandı 440 nm'de, Q bandı ise 654 nm'de görülmüştür. **$\text{TiO}_2@\text{N719}$** fotoanotunda ise 388 ve 525 nm'de görülen piklerin metal-ligant arası yük transfer geçişleri olduğu anlaşılmıştır.



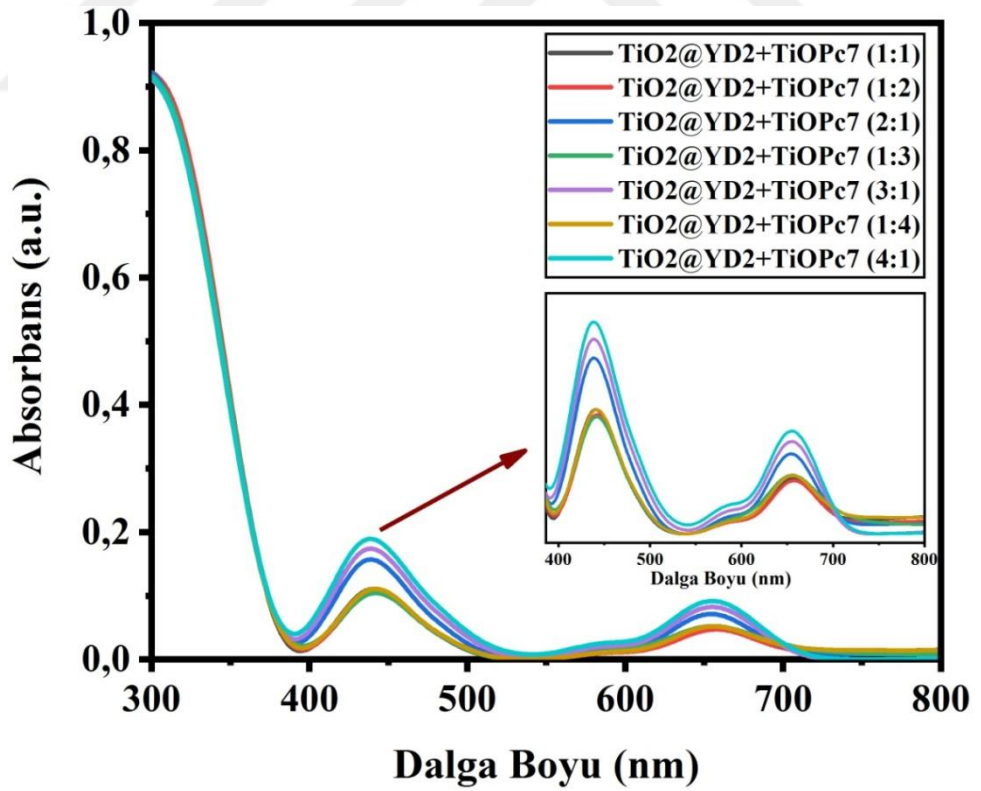
Şekil 4.25. $\text{TiO}_2@\text{ZnPc7-8}$ ve $\text{TiO}_2@\text{TiOPc7-8}$ fotoanotlarına ait UV-Vis spekturumları



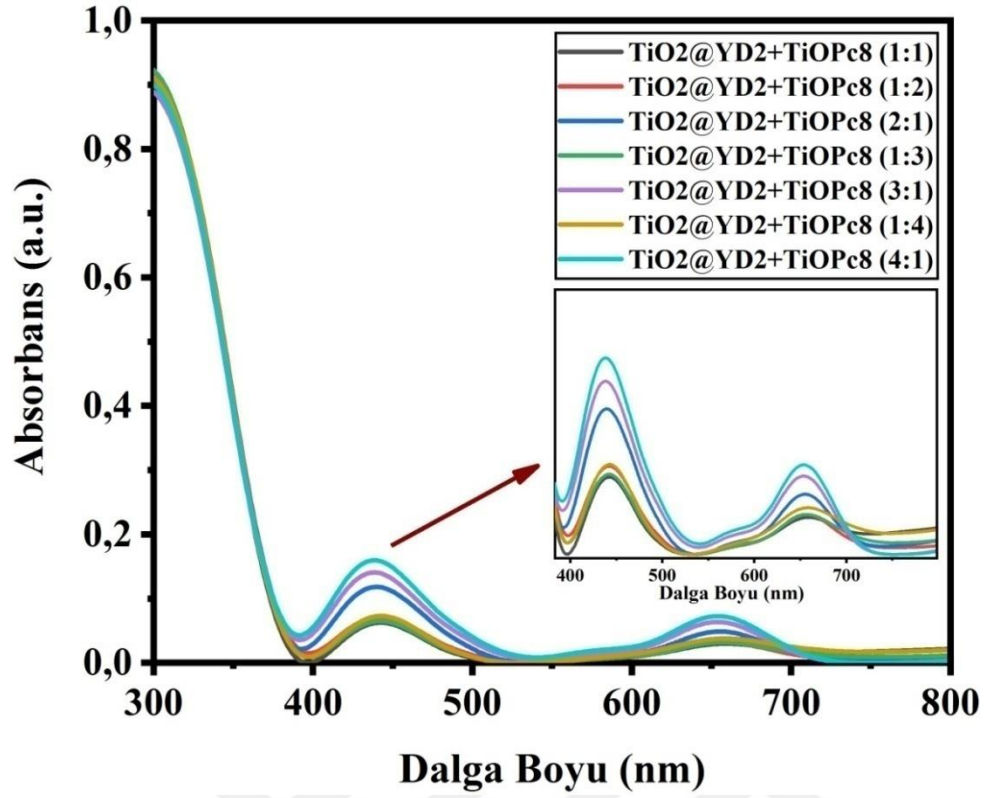
Şekil 4.26. $\text{TiO}_2@\text{YD2+ZnPc7}$ fotoanotlarına ait UV-Vis spekturumları



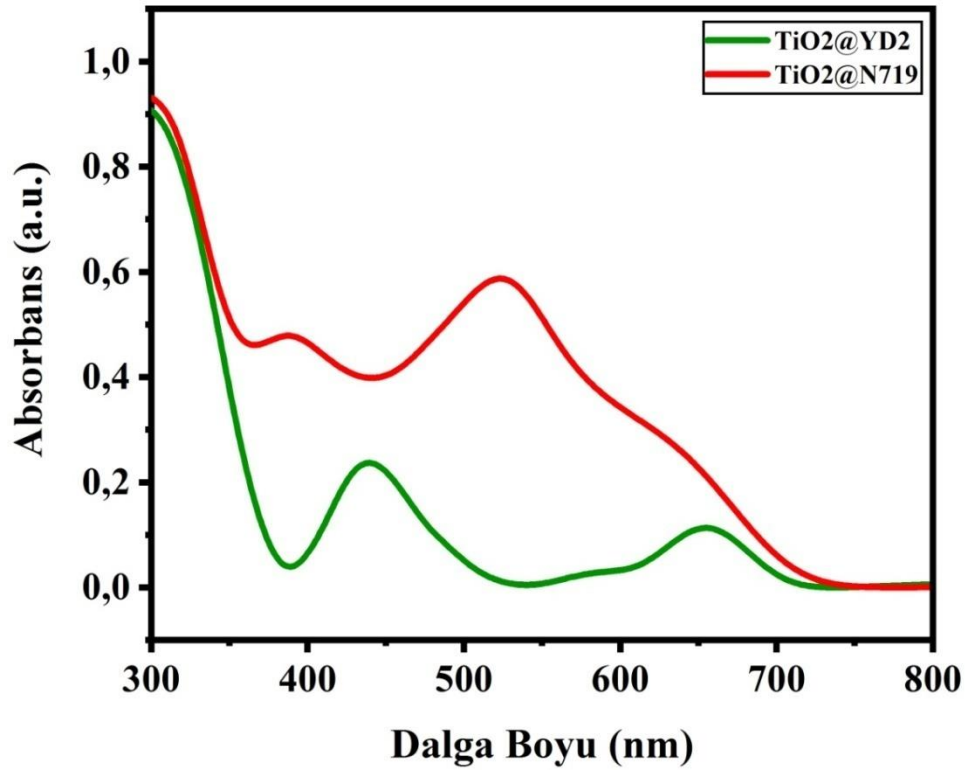
Şekil 4.27. $\text{TiO}_2@\text{YD2}+\text{ZnPc8}$ fotoanotlarına ait UV-Vis spektrumları



Şekil 4.28. $\text{TiO}_2@\text{YD2}+\text{TiOPc7}$ fotoanotlarına ait UV-Vis spektrumları



Şekil 4.29. $\text{TiO}_2@\text{YD2}+\text{TiOPc8}$ fotoanotlarına ait UV-Vis spekturumları



Şekil 4.30. $\text{TiO}_2@\text{YD2}$ ve $\text{TiO}_2@\text{N719}$ fotoanotlarına ait UV-Vis spekturumları

4.4. Boya Duyarlı Güneş Pillerinin Karakterizasyonu

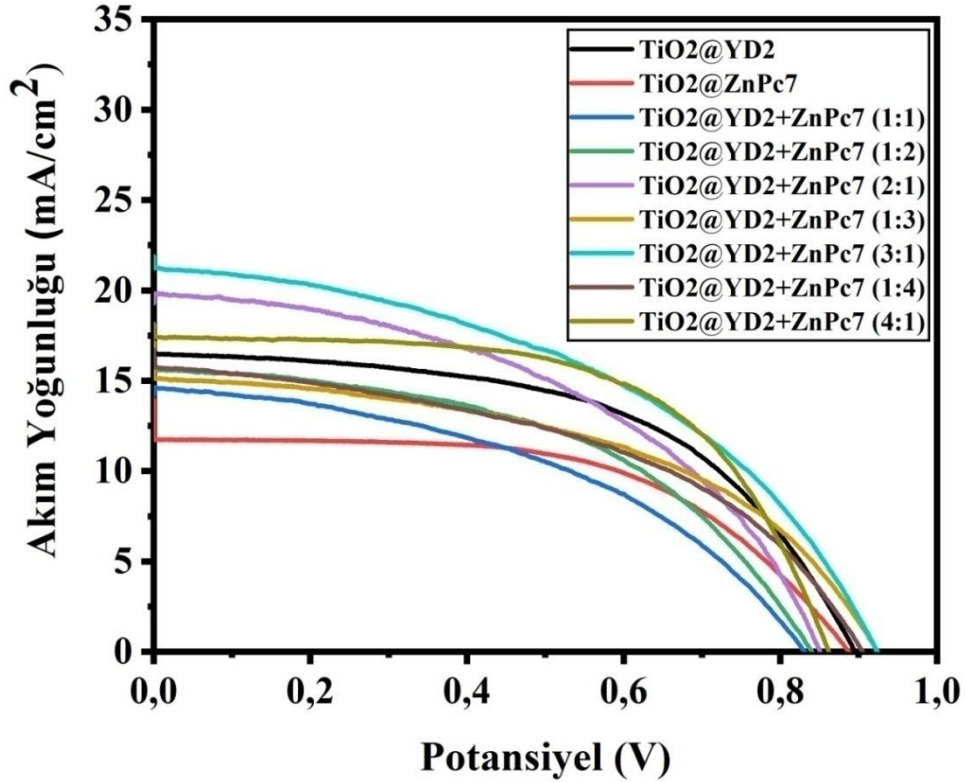
4.4.1. Akım-voltaj eğrileri

Sentezlenen örneklerin güneş pili parametrelerinin belirlenmesinde en önemli karakterizasyonlardan biri akım-voltaj (J-V) analizleridir. Bu analizler ile hazırlanan güneş pillerinin J_{SC} , V_{OC} , FF ve η özellikleri belirlenebilmektedir. Bu tez çalışmasında sentezlenen Zn ve TiO merkez atomuna sahip naftofalosiyenin boyaların ve bu boyalar ile YD2 kullanılarak hazırlanan kokteyl şeklindeki boya karışımlarının güneş pili verimleri araştırılmıştır. Hazırlanan Pc-boya ve Pc-boya karışımlarına ait J-V eğrileri Şekil 4.31.-4.34.'de gösterilmiştir. Ayrıca bu eğrilerden hesaplanan güneş pili parametrelerinin değerleri Tablo 4.5. ve 4.6.'da verilmiştir.

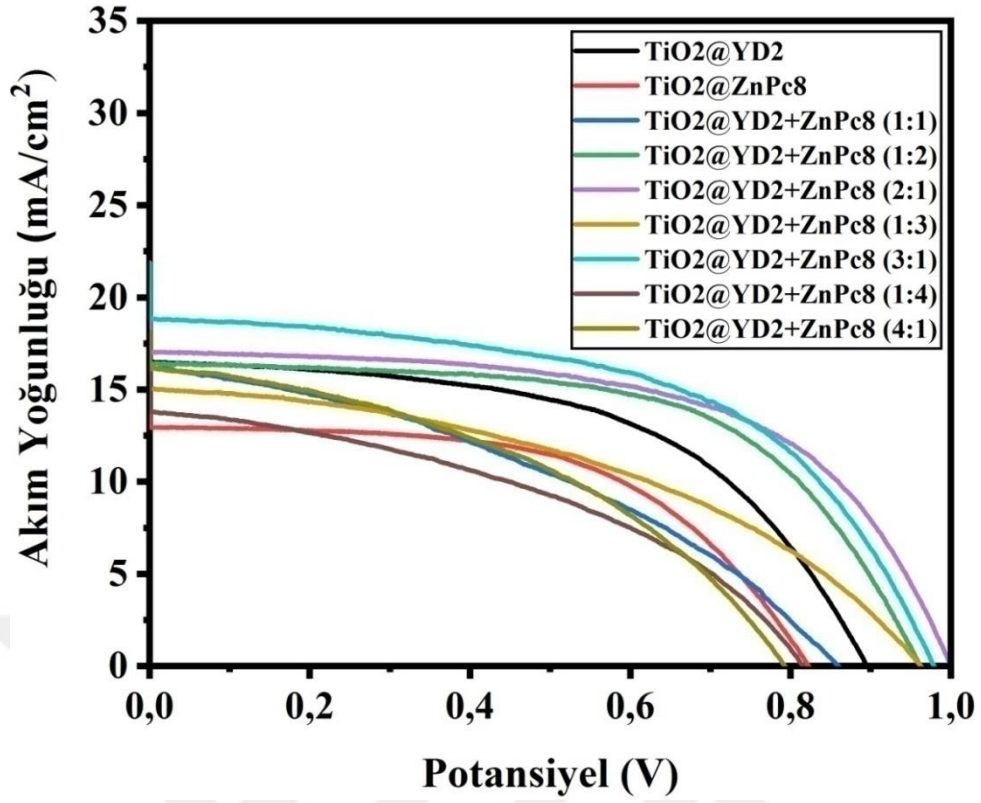
Sentezlenen **ZnPc7-8** ve **TiOPc7-8** naftofalosiyenlerin DSSC çalışmalarındaki hücre verimleri sırasıyla %5,38, %5,31, %5,81 ve %6,54 olarak bulunmuştur. Elde edilen veriler birbirleriyle karşılaştırıldığında ferrosenli yapılarında (**ZnPc7** ve **TiOPc7**) ve ter-bütil ikâmeli yapılarda (**ZnPc8** ve **TiOPc8**) görülen bu farklılığın temel nedeni, naftofalosiyenin yapısında merkez atomu olarak Ti atomunun kullanılması UV-Vis spektrumunda az da olsa daha uzun dalga boylarına kaymalarından kaynaklanmaktadır. Bu nedenle **TiOPc7-8** boyaların güneş pili verimleri **ZnPc7-8** boyalara göre yüksek çıkmıştır. Ferrosenil grupları (**ZnPc7** ve **TiOPc7**) hacimli ve düzlemsel olmayan bir yapı oluşturduklarından siterik engeller nedeni ile TiO_2 yüzeyine absorplanan boya miktarını azaltarak güneş pili verimlerini düşürmüştür. Ter-bütil ikâmeli yapılar (**ZnPc8** ve **TiOPc8**) ise TiO_2 'yi daha etkin bir şekilde kapladığı, boyadan aktarılan elektronun elektrolitteki triiyodür ile yük rekombinasyonunu geciktirdiği ve bu sayede daha yüksek açık devre voltajına ulaşıldığı anlaşılmaktadır.

YD2 porfirin ile kokteyl olarak hazırlanan Pc boyaların ölçüm sonuçları incelendiğinde ise optimum karışım oranının **YD2+ZnPc7-8** ile **YD2+TiOPc7-8** boyalarda 3:1 oranında olduğu gözlenmektedir. Kokteyl boyaların UV-Vis spektrumlarından da anlaşılabacağı üzere YD2 oranı artmasıyla güneş pillerinin verimleri artış göstermektedir. Fakat YD2+Pc (**YD2+ZnPc7-8** ile **YD2+TiOPc7-8**) oranının 4:1 olması durumunda güneş pili verimlerinde ani bir düşüş gözlenmektedir. Bunun temel sebebi, 5 mmol oranındaki hacimli yapının agregasyona uğramasından ve bu karışımın TiO_2 yüzeyine yeterince tutunamamasından kaynaklanmaktadır. Bu

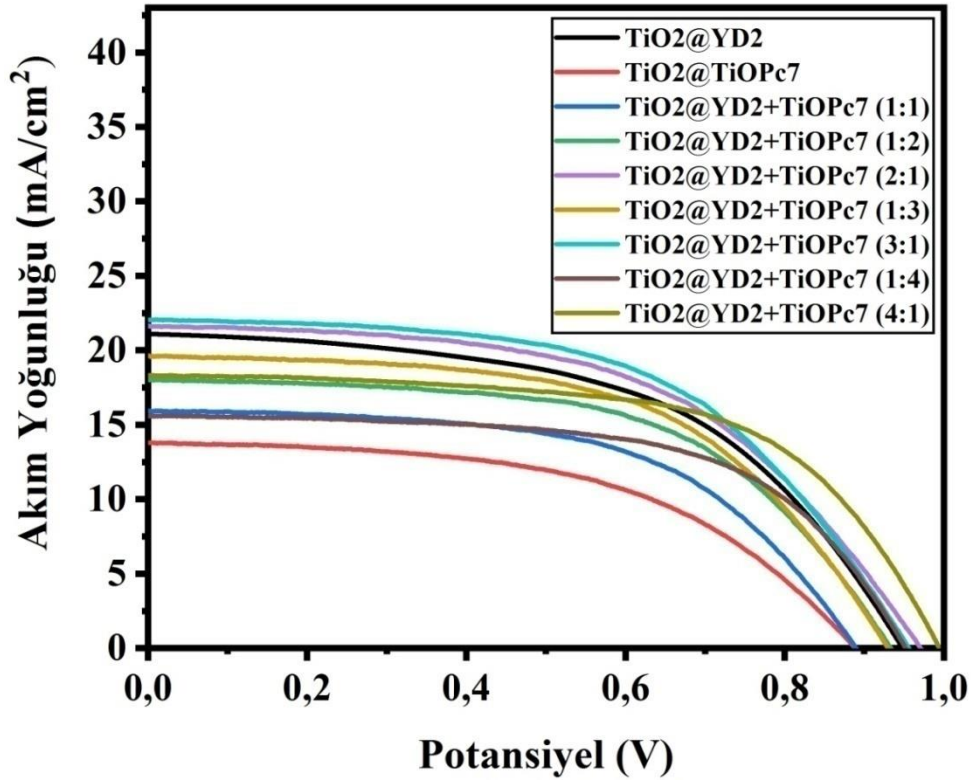
nedenle **YD2+ZnPc7-8** ile **YD2+TiOPc7-8** boya ların optimum karışım oranları 3:1 olarak belirlenmiş elde edilen hücre verimleri sırasıyla %9,96, %9,98, %10,72 ve %10,96 olarak bulunmuştur. Ayrıca bu sonuçlar rutenyum kompleks boyalardan olan N719 ile karşılaştırılmış olup Jsc değeri 13,56 mA/cm², Voc değeri 0,88 V, doluluk faktörü 0,61 ve hücre ait verim %7,28 olarak bulunmuştur. Bu sonuçlar ışığında kokteyl boya larla elde edilen hücre verimlerinin rutenyum boyalara alternatif olabileceği görülmüştür.



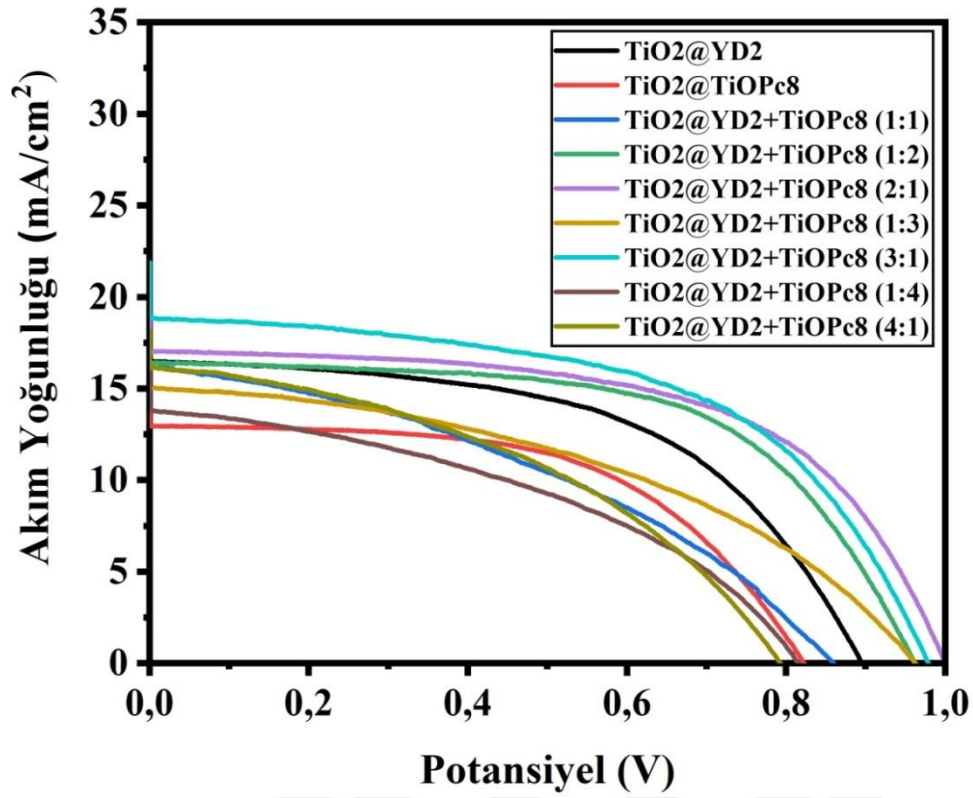
Şekil 4.31. TiO₂@YD2, TiO₂@ZnPc7 ve TiO₂@YD2+ZnPc7 fotoanotlarına ait J-V eğrileri



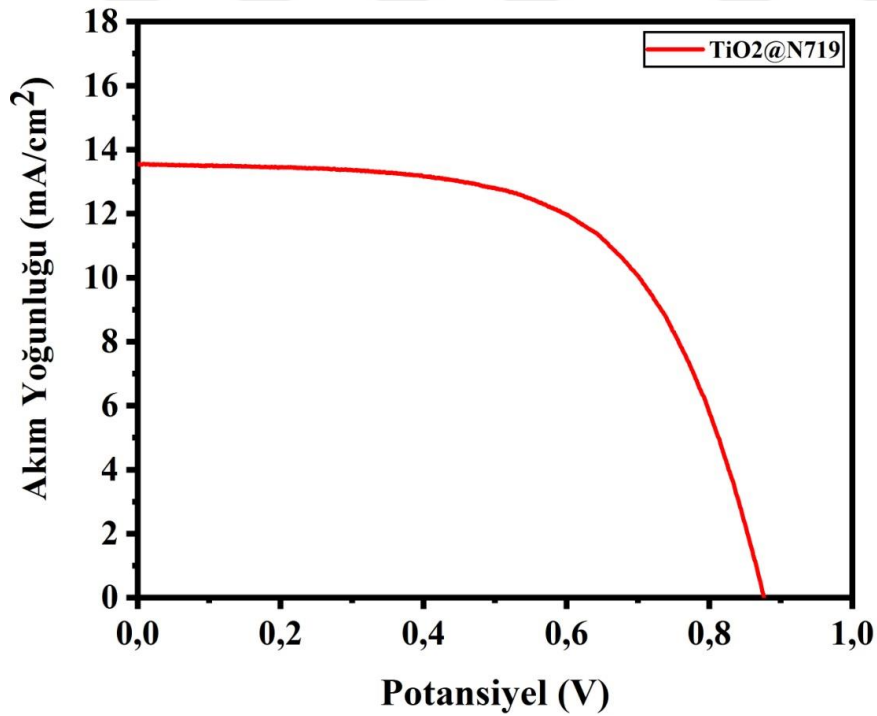
Şekil 4.32. $\text{TiO}_2@\text{YD2}$, $\text{TiO}_2@\text{ZnPc8}$ ve $\text{TiO}_2@\text{YD2}+\text{ZnPc8}$ fotoanotlarına ait J-V eğrileri



Şekil 4.33. $\text{TiO}_2@\text{YD2}$, $\text{TiO}_2@\text{TiOPc7}$ ve $\text{TiO}_2@\text{YD2}+\text{TiOPc7}$ fotoanotlarına ait J-V eğrileri



Şekil 4.34. $\text{TiO}_2@\text{YD2}$, $\text{TiO}_2@\text{TiOPc8}$ ve $\text{TiO}_2@\text{YD2}+\text{TiOPc8}$ fotoanotlarına ait J-V eğrileri



Şekil 4.35. $\text{TiO}_2@\text{N719}$ fotoanotuna ait J-V eğrileri

Tablo 4.5. TiO₂@YD2, TiO₂@ZnPc7-8 ve TiO₂@YD2+ZnPc7-8 fotoanotlarının güneş pili parametreleri

6	Boya tutunma kapasitesi 10 ⁻⁸ (mol/cm ²)	Jsc (mA/cm ²)	Voc (V)	FF	η (%)
TiO ₂ @YD2	10,67	16,56	0,89	0,54	7,96
TiO ₂ @ZnPc7	4,26	11,75	0,88	0,52	5,38
TiO ₂ @YD2+ZnPc7 (1:1)	4,92	14,65	0,83	0,50	6,08
TiO ₂ @YD2+ZnPc7 (1:2)	5,21	15,63	0,85	0,52	6,90
TiO ₂ @YD2+ZnPc7 (2:1)	6,26	19,83	0,85	0,50	8,42
TiO ₂ @YD2+ZnPc7 (1:3)	6,14	15,14	0,92	0,51	7,10
TiO ₂ @YD2+ZnPc7 (3:1)	6,38	21,24	0,92	0,51	9,96
TiO ₂ @YD2+ZnPc7 (1:4)	5,36	15,77	0,90	0,49	6,95
TiO ₂ @YD2+ZnPc7 (4:1)	6,01	17,45	0,86	0,52	7,80
TiO ₂ @YD2	10,67	16,56	0,89	0,54	7,96
TiO ₂ @ZnPc8	4,28	12,96	0,82	0,50	5,31
TiO ₂ @YD2+ZnPc8 (1:1)	5,01	16,25	0,86	0,48	6,71
TiO ₂ @YD2+ZnPc8 (1:2)	5,36	16,43	0,96	0,50	7,02
TiO ₂ @YD2+ZnPc8 (2:1)	6,43	17,03	0,99	0,53	8,93
TiO ₂ @YD2+ZnPc8 (1:3)	6,21	15,07	0,96	0,51	7,37
TiO ₂ @YD2+ZnPc8 (3:1)	6,52	18,87	0,98	0,54	9,98
TiO ₂ @YD2+ZnPc8 (1:4)	5,61	13,83	0,82	0,52	5,89
TiO ₂ @YD2+ZnPc8 (4:1)	6,11	16,18	0,79	0,53	6,77

Tablo 4.6. TiO₂@YD2, TiO₂@TiOPc7-8 ve TiO₂@YD2+TiOPc7-8 fotoanotlarının güneş pili parametreleri

Boya	Boya tutunma kapasitesi (mol/cm ²)	10 ⁻⁸	Jsc (mA/cm ²)	Voc (V)	FF	η (%)
TiO ₂ @YD2	10,68	21,23	0,92	0,52	10,19	
TiO ₂ @TiOPc7	4,31	13,76	0,88	0,48	5,81	
TiO ₂ @YD2+TiOPc7 (1:1)	5,12	15,92	0,92	0,50	7,32	
TiO ₂ @YD2+TiOPc7 (1:2)	5,48	18,02	0,95	0,49	8,38	
TiO ₂ @YD2+TiOPc7 (2:1)	6,59	21,72	0,96	0,51	10,63	
TiO ₂ @YD2+TiOPc7 (1:3)	6,46	19,69	0,98	0,48	9,26	
TiO ₂ @YD2+TiOPc7 (3:1)	6,79	22,11	0,95	0,51	10,72	
TiO ₂ @YD2+TiOPc7 (1:4)	5,68	15,65	0,93	0,50	7,28	
TiO ₂ @YD2+TiOPc7 (4:1)	6,22	19,12	0,99	0,49	9,27	
TiO ₂ @YD2	10,68	21,23	0,92	0,52	10,19	
TiO ₂ @TiOPc8	4,65	13,95	0,92	0,51	6,54	
TiO ₂ @YD2+TiOPc8 (1:1)	5,26	13,62	0,96	0,51	6,66	
TiO ₂ @YD2+TiOPc8 (1:2)	5,42	17,56	0,88	0,49	7,57	
TiO ₂ @YD2+TiOPc8 (2:1)	6,71	23,47	0,89	0,48	10,02	
TiO ₂ @YD2+TiOPc8 (1:3)	6,44	17,14	0,99	0,52	8,82	
TiO ₂ @YD2+TiOPc8 (3:1)	6,72	24,83	0,94	0,47	10,96	
TiO ₂ @YD2+TiOPc8 (1:4)	5,89	13,35	0,80	0,48	5,13	
TiO ₂ @YD2+TiOPc8 (4:1)	6,18	15,84	0,94	0,49	7,29	

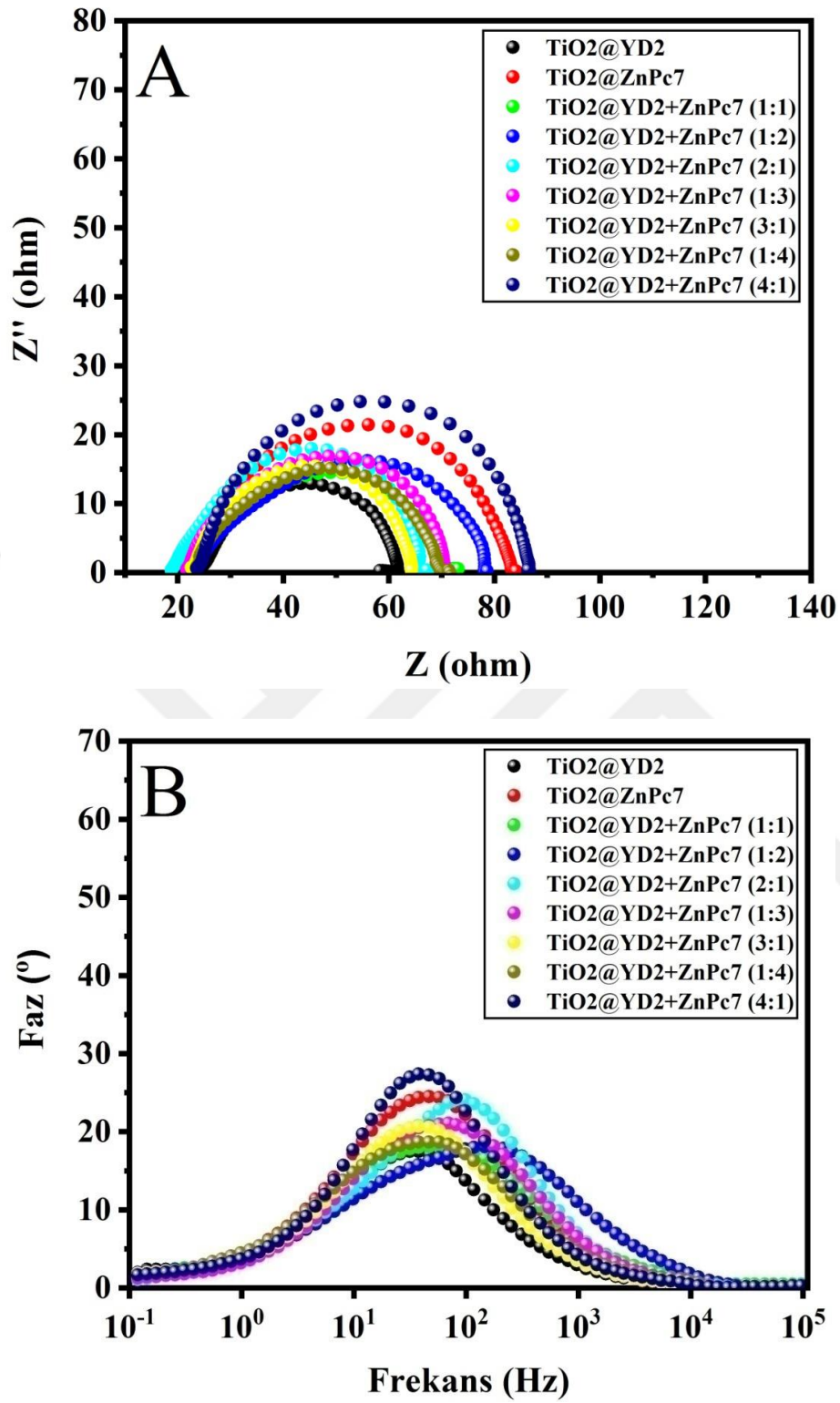
4.4.2. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi

Sentezlenen örneklerin güneş pili verimlerini etkileyen bir başka özellikte o pillerin iletkenlik davranışlarıdır. Bir güneş pilinin direnç özellikleri incelenerek onun

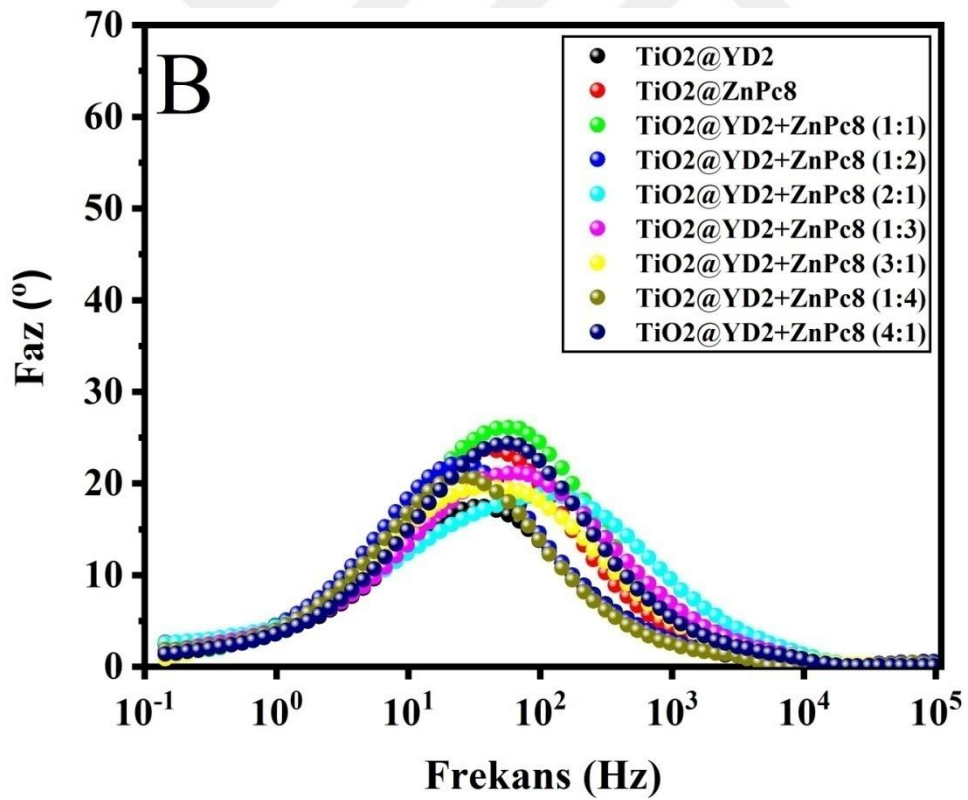
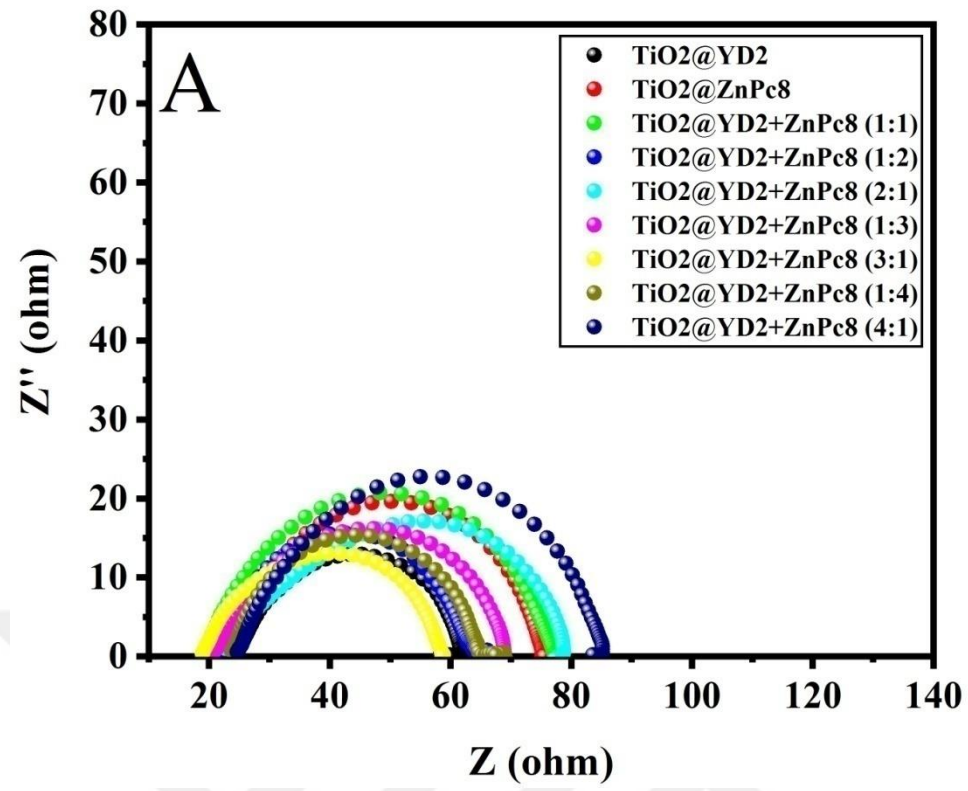
iletkenliği hakkında bilgi sahibi olunulabilmektedir. Direnç özelliklerinin belirlenmesinde elektrokimyasal empedans spektroskopisi özellikle son yıllarda yaygın kullanılan bir tekniktir. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi tekniğinde Nyquist ve Bode tipi eğriler ile direnç özellikleri belirlenir. YD2 porfirini ile hazırlanan **ZnPc7-8** ve **TiOPc7-8** kokteyl boyalarla birlikte N719 ait Nyquist ve Bode eğrileri 4.36-4.40'da verilmiştir. Bu eğrilerden hesaplanan elektrokimyasal empedans parametreleri Tablo 4.7. ve 4.8.'de gösterilmiştir.

Nyquist eğrileri incelendiğinde YD2 ve Pc boya kokteyllerinde 3:1 oranına sahip güneş pili hücreleri için R_{CT2} (elektrolit/boya/fotoanot arayüzey) dirençlerinin daha düşük olduğu görülmüştür. Bu durum daha yüksek iletkenliğe ve bununla birlikte daha yüksek hücre verimlerine ulaşılmasına olanak sağlanmıştır. **ZnPc7-8** ve **TiOPc7-8** boyalarla hazırlanan 3:1 oranındaki güneş pili hücrelerinin R_{CT2} dirençleri sırasıyla 40,09, 39,91, 36,79 ve 35,65 olarak bulunmuştur. Bu veriler ışığında **TiOPc7-8** boyalarla hazırlanan 3:1 oranına sahip kokteyl karışımlarının daha düşük R_{CT2} direnci gösterdiği görülmüştür. Bu durum **TiOPc7-8** boyaların daha uzun dalga boylarında absorpsiyon yapmalarıyla ve daha yüksek iletkenlik göstermeleriyle açıklanabilmektedir. N719 boyasına ait Nyquist eğrisinde ise R_s (FTO tabaka) direnci 22,6 Ω , R_{CT1} (karşıt elektrot/elektrolit arayüzey) direnci 1,01 Ω ve R_{CT2} direnci 47,04 olarak bulunmuştur.

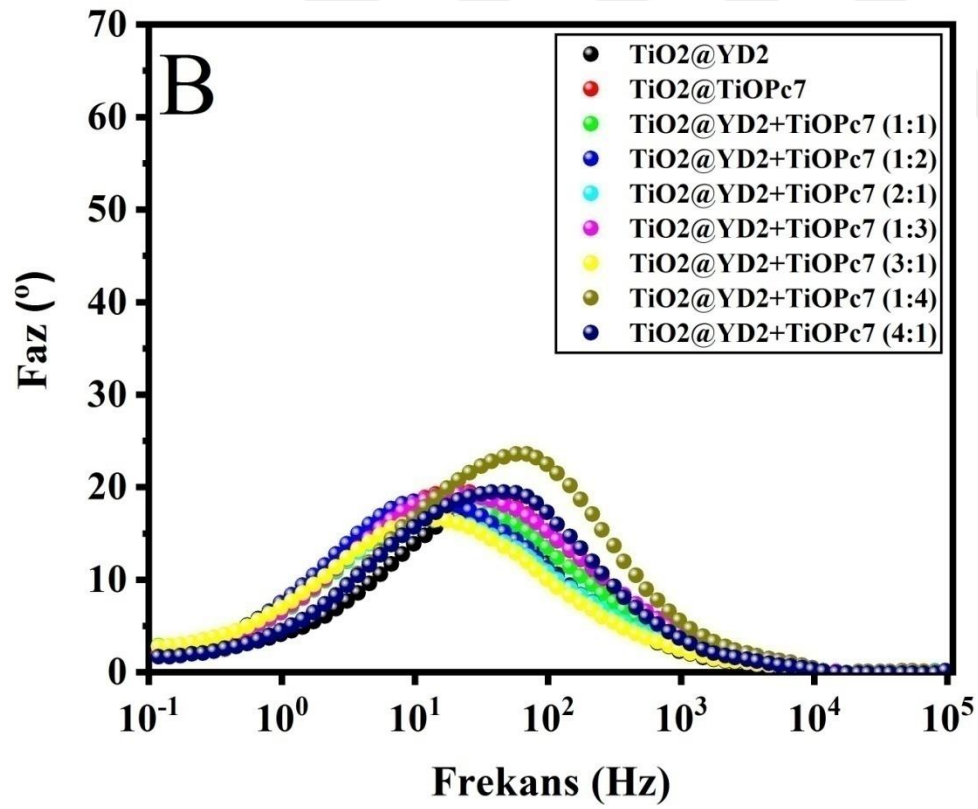
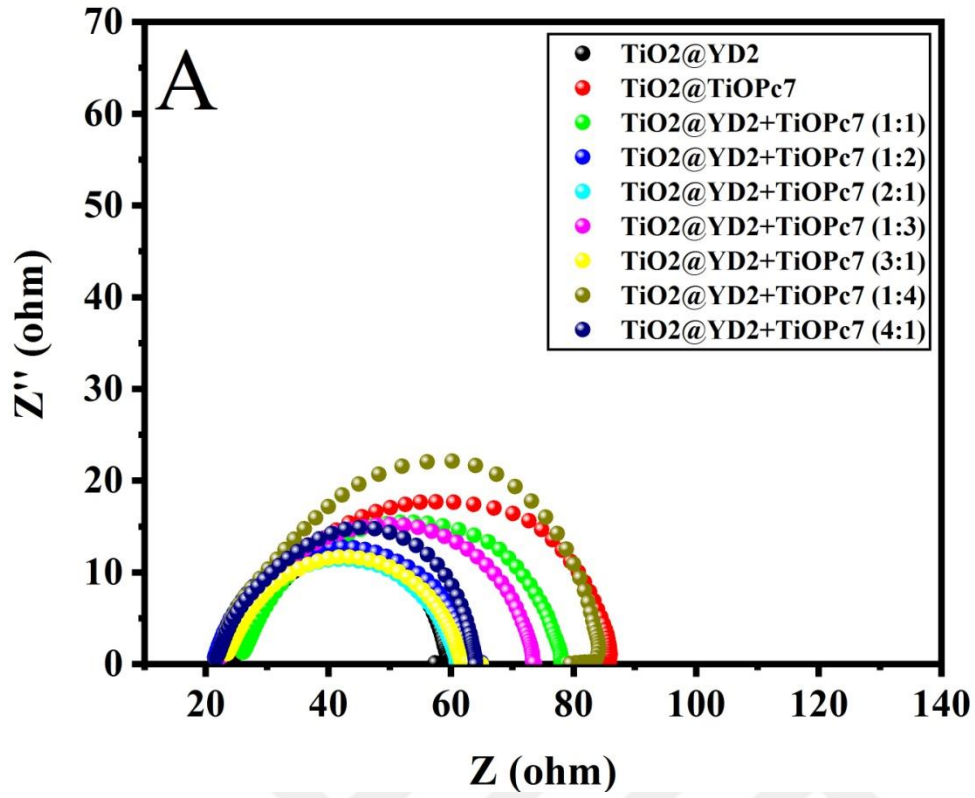
Hazırlanan güneş pillerinin bode eğrileri yardımıyla τ_e (devrede geçirilen süre) elektronun devrede geçirdiği süre hesaplanmıştır. 3:1 oranındaki **TiOPc7** kokteyl boyanın, **ZnPc7** kokteyl boyaya göre elektronun devrede geçirdiği süre beklenildiği gibi daha yüksek çıkmıştır. **TiOPc8** kokteyl boyanın ise **ZnPc8** kokteyl boyaya göre elektronun devrede geçirdiği süre beklenilenden daha düşük çıkmasına rağmen hücre verimine olumsuz bir etkisinin olmadığı görülmüştür. Bu durum 3:1 oranındaki **TiOPc8** kokteyl boyanın, düşük R_{CT2} direncine sahip olmasıyla ve aynı zamanda yüksek iletkenlik göstermesiyle açıklanabilmektedir. N719 boyasıyla hazırlanan güneş pilinin Bode eğrisinden elde edilen f_{max} (maksimum frekans) ve τ_e değerleri sırasıyla 365 Hz ve 0,43 ms olarak bulunmuştur. Buradan da anlaşılacağı üzere elektronun devrede geçirdiği süreler tek başına güneş pili verimlerini etkileyen faktörler arasında yer alamamaktadır.



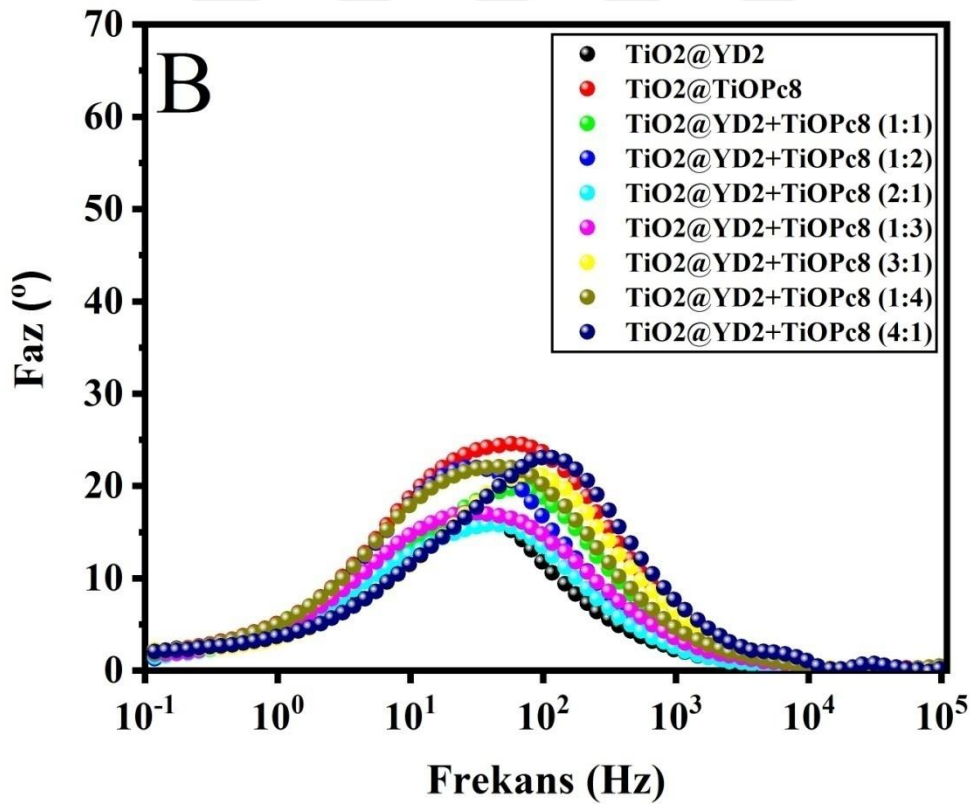
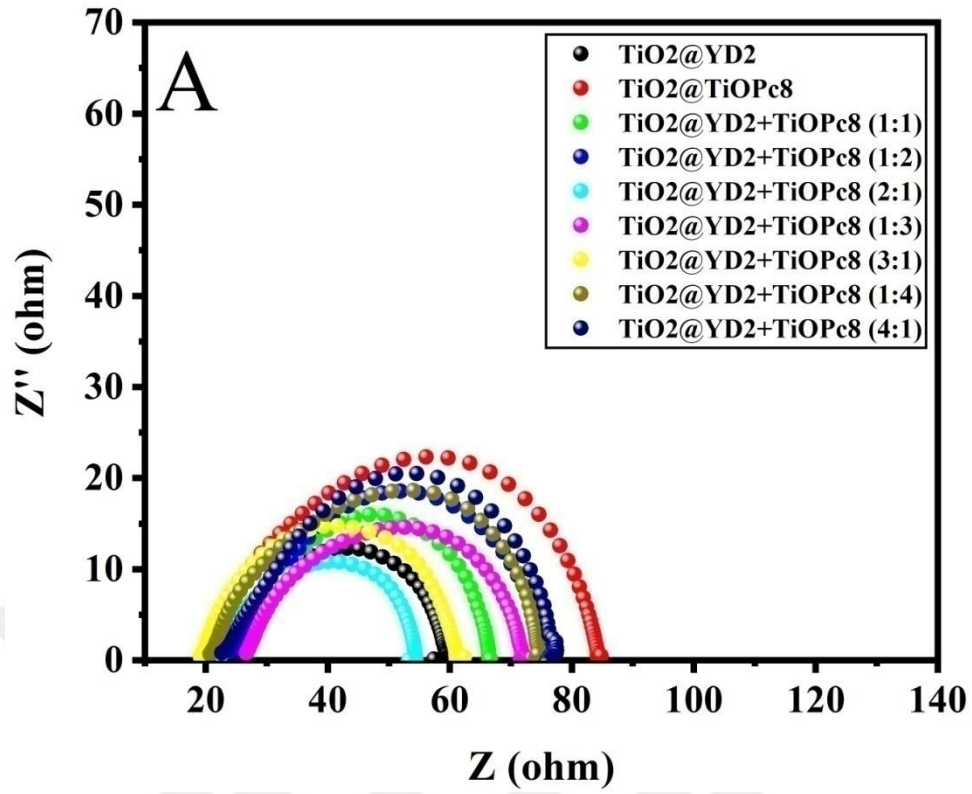
Şekil 4.36. TiO₂@YD₂, TiO₂@ZnPc₇ ve TiO₂@YD₂+ZnPc₇ fotoanotlarına ait A)Nyquist B)Bode eğrileri



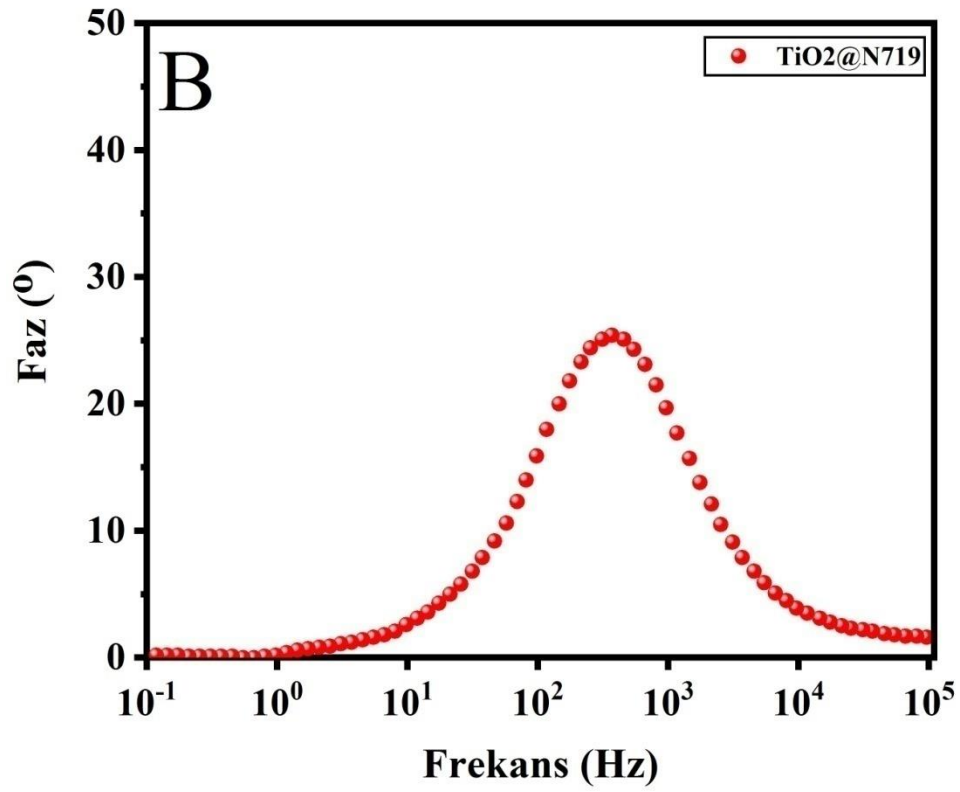
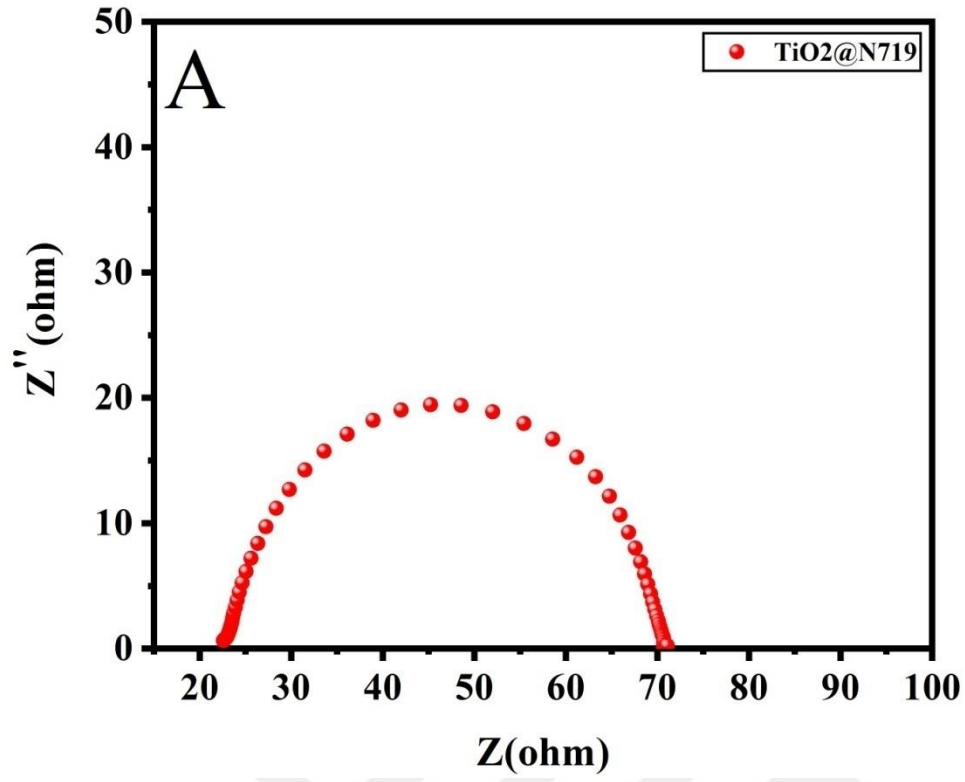
Şekil 4.37. $\text{TiO}_2@\text{YD}_2$, $\text{TiO}_2@\text{ZnPc}8$ ve $\text{TiO}_2@\text{YD}_2+\text{ZnPc}8$ fotoanotlarına ait A)Nyquist B)Bode eğrileri



Şekil 4.38. $\text{TiO}_2@\text{YD2}$, $\text{TiO}_2@\text{TiOPc7}$ ve $\text{TiO}_2@\text{YD2}+\text{TiOPc7}$ fotoanotlarına ait
A)Nyquist B)Bode eğrileri



Şekil 4.39. $\text{TiO}_2@\text{YD}_2$, $\text{TiO}_2@\text{TiOPc8}$ ve $\text{TiO}_2@\text{YD}_2+\text{TiOPc8}$ fotoanotlarına ait A)Nyquist B)Bode eğrileri



Şekil 4.40. TiO₂@N719 fotoanotuna ait A)Nyquist B)Bode eğrisi

Tablo 4.7. $\text{TiO}_2@\text{YD2}$, $\text{TiO}_2@\text{ZnPc7-8}$ ve $\text{TiO}_2@\text{YD2+ZnPc7-8}$ fotoanotlarına ait empedans parametreleri

Boya	R_s (Ω)	R_{CT1} (Ω)	R_{CT2} (Ω)	$f_{\max}$ (Hz)	τ_e (ms)
$\text{TiO}_2@\text{YD2}$	24,52	1,03	33,89	31,72	5,02
$\text{TiO}_2@\text{ZnPc7}$	21,72	0,53	61,14	50,58	3,14
$\text{TiO}_2@\text{YD2+ZnPc7}$ (1:1)	22,28	0,62	47,71	66,95	2,37
$\text{TiO}_2@\text{YD2+ZnPc7}$ (1:2)	23,05	0,71	54,26	117,17	0,89
$\text{TiO}_2@\text{YD2+ZnPc7}$ (2:1)	18,73	0,44	47,03	96,13	1,65
$\text{TiO}_2@\text{YD2+ZnPc7}$ (1:3)	21,77	0,48	48,25	68,94	2,31
$\text{TiO}_2@\text{YD2+ZnPc7}$ (3:1)	22,58	0,52	40,09	41,13	3,87
$\text{TiO}_2@\text{YD2+ZnPc7}$ (1:4)	23,52	0,73	47,04	48,12	3,31
$\text{TiO}_2@\text{YD2+ZnPc7}$ (4:1)	23,63	0,62	62,18	41,46	3,84
$\text{TiO}_2@\text{YD2}$	23,65	1,12	32,46	30,46	5,22
$\text{TiO}_2@\text{ZnPc8}$	23,41	1,05	50,65	40,49	3,93
$\text{TiO}_2@\text{YD2+ZnPc8}$ (1:1)	19,51	0,52	54,72	58,93	2,70
$\text{TiO}_2@\text{YD2+ZnPc8}$ (1:2)	21,82	0,48	44,01	24,18	6,58
$\text{TiO}_2@\text{YD2+ZnPc8}$ (2:1)	22,78	1,06	54,79	107,06	1,48
$\text{TiO}_2@\text{YD2+ZnPc8}$ (1:3)	20,96	0,92	47,12	66,88	2,38
$\text{TiO}_2@\text{YD2+ZnPc8}$ (3:1)	18,86	0,75	39,91	40,73	3,91
$\text{TiO}_2@\text{YD2+ZnPc8}$ (1:4)	23,82	0,64	40,18	25,79	6,17
$\text{TiO}_2@\text{YD2+ZnPc8}$ (4:1)	24,75	0,62	59,98	58,18	2,73

Tablo 4.8. TiO₂@YD2, TiO₂@TiOPc7-8 ve TiO₂@YD2+TiOPc7-8 fotoanotlarına ait empedans parametreleri

Boya	R _s (Ω)	R _{CT1} (Ω)	R _{CT2} (Ω)	f _{max} (Hz)	τ _e (ms)
TiO ₂ @YD2	24,59	0,90	33,66	27,51	5,78
TiO ₂ @TiOPc7	25,85	0,62	59,15	21,25	7,49
TiO ₂ @YD2+TiOPc7 (1:1)	25,97	0,54	51,70	19,00	8,38
TiO ₂ @YD2+TiOPc7 (1:2)	21,48	0,46	41,64	12,89	12,35
TiO ₂ @YD2+TiOPc7 (2:1)	22,63	0,52	38,64	14,08	11,30
TiO ₂ @YD2+TiOPc7 (1:3)	22,52	0,61	50,28	22,15	7,19
TiO ₂ @YD2+TiOPc7 (3:1)	23,42	0,53	36,79	13,79	11,55
TiO ₂ @YD2+TiOPc7 (1:4)	21,66	0,49	60,91	64,54	2,47
TiO ₂ @YD2+TiOPc7 (4:1)	21,76	0,59	41,65	45,88	3,47
TiO ₂ @YD2	24,59	0,90	33,66	27,51	5,78
TiO ₂ @TiOPc8	19,97	0,68	63,82	60,29	2,64
TiO ₂ @YD2+TiOPc8 (1:1)	22,71	0,58	43,19	64,28	2,47
TiO ₂ @YD2+TiOPc8 (1:2)	23,96	0,72	51,25	27,88	5,71
TiO ₂ @YD2+TiOPc8 (2:1)	22,55	0,71	30,92	43,70	3,64
TiO ₂ @YD2+TiOPc8 (1:3)	26,68	0,45	44,81	33,41	4,76
TiO ₂ @YD2+TiOPc8 (3:1)	19,13	0,51	35,63	84,86	1,87
TiO ₂ @YD2+TiOPc8 (1:4)	20,66	0,64	52,81	43,63	3,65
TiO ₂ @YD2+TiOPc8 (4:1)	22,64	0,49	52,83	108,33	1,47

5. TARTIŞMA VE GENEL DEĞERLENDİRME

Bu tez çalışmasında 4 adet asimetrik A₃B tipi çinko ve oksotitanyum Pc'ler sentezlenerek karakterize edilmiştir. Bu amaçla ilk olarak, “B” grupları olarak agregasyon önleyici 4-ter-bütil fenoksi ve 4-ferrosenil fenoksi sübstituentlerini içeren karboksilik asit grubunun halka konjugasyonunu arttıran naftol grubu üzerinde direkt Pc halkasına bağlı olduğu, 2 adet çinko (**ZnPc7-8**) ile 2 adet oksotitanyum naftoftalosiyanın bileşiklerinin (**TiOPc7-8**) sentezi gerçekleştirilmiştir. Ardından bu naftoftalosiyanın bileşiklerinin yapıları, FTIR, ¹H-NMR, UV-Vis, MALDI-TOF ve PL karakterizasyon teknikleriyle tamamen aydınlatılmıştır. Ayrıca sentezlenen naftoftalosiyanın bileşikleri (**ZnPc7-8**, **TiOPc7-8**) CV ve SWV teknikleri yardımıyla elektrokimyasal karakterizasyonları gerçekleştirilmiş olup HOMO-LUMO enerji düzeyleri belirlenmiştir. Bu şekilde bu bileşiklerin DSSC'lerde kullanılmasının uygun olduğu görülmüştür.

Bu tez çalışmasında elde edilen veriler ışığında genel değerlendirme ve öneriler şu şekilde özetlenebilir:

- a) Aynı sübstitüe gruplara sahip fakat farklı merkez atom içeren (**ZnPc7** ile **TiOPc7** ve **ZnPc8** ile **TiOPc8**) A₃B tipi aksiyel sübstitisyona izin veren naftoftalosiyanın bileşiklerinin karakterizasyonları sonucunda bu yapıların DSSC'ler için iyi bir alternatif olduğu görülmüştür.
- b) Sentezlenen naftoftalosiyanın bileşiklerinin UV-Vis bölgede 400-600 nm arasında düşük soğurum yapması sebebiyle bu bölgeyi soğurabilen ticari olarak temin edilen YD2 porfirini ile farklı oranlarda karıştırılmıştır. Böylece görünür bölgeyi güçlü soğurabilen yeni boya sistemleri hazırlanmıştır.
- c) İyi bir elektron toplayıcısı görevi gören aynı zamanda yarıiletken olarak kullanılan **TiO₂**'nin, **ZnPc7-8** ve **TiOPc7-8** boyalarla oluşturulan güneş pili hücrelerinin verimleri sırasıyla %5,38, %5,31, %5,81 ve %6,54 olarak bulunmuştur. Daha sonra yapılan denemeler sonucunda **YD2+ZnPc7-8** ve **YD2+TiOPc7-8** kokteyl boyalarla oluşturulan güneş pillerinin optimum

karışım oranı 3:1 olarak belirlenmiş, hücre verimleri ise sırasıyla %9,96, %9,98, %10,72 ve %10,96 olarak hesaplanmıştır. Buradan hareketle oksotitanyum naftotalosiyaninlerin, çinko naftotalosiyaninlere göre az da olsa daha uzun dalga boylarına kayması sonucu güneş pillerinde yüksek performans sergilemişlerdir. Ayrıca YD2 porfirini ile karıştırılan naftotalosiyaninlerin pil performanslarında önemli artışlar olduğu görülmüştür.

- d) Elde edilen veriler ışığında porfirin ve ftalosiyenin yapıların karıştırıldığı boya sistemleri, görünür bölgede daha geniş ışık absorpsiyonu gerçekleştirdiğinden ileride yüksek verim özellikli boya duyarlı güneş pilleri için yapılacak olan çalışmalara ışık tutması öngörülmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Aqrawal, A., Siddiqui, S. A., Soni, A., Sharma, G. D., “Advancements, frontiers and analysis of metal oxidesemiconductor, dye, electrolyte amd counter electrode of dye sensitized solar cell”, *Solar Energy* 223, 378-407, 2022.
- [2] Devadiga, D., Selvakumar, M., Shetty, P., Santosh, M. S., “Recent progress in dye sensitized solar cell materials and photo-supercapacitors – A review”, *Journal of Power Sources* 493 229698, 2021.
- [3] Sarı, F. A., “Yeni Ftalosiyenin Türlerinin Sentezi Kaakterizasyonu ve Fotosensör Uygulamaları”, Mersin Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Nanoteknoloji ve İleri Malzemeler Anabilim Dalı, Doktora Tezi, 2021.
- [4] R., Kumar, A., Umar, G., Kumar, H. S., Nalwa, A., Kumar, and M. S. Akhtar, “Zinc oxide nanostructure-based dye-sensitized solar cells”, *J. Mater. Sci.*, 52, 9, 4743-4795, 2017.
- [5] Hossain, F. M., Sheppard L., Nowonty, J., and Murch, G. E., “Optical properties of anatase and rutile titanium dioxide: Ab initio calculations for pure and anion-doped material”, *J. Phys. Chem. Solids*, 69, 7, 1820-1828, 2008.
- [6] Brown, G. F., and Wu, J., “Third generation photovoltaics”, *Laser Photonics Rev.*, 3, 4, 394-405, 2009.
- [7] Chebrolu, V. T., Kim, H. J., “Recent progress in quantum dot sensitized solar cells – on inclusive review of photoanodes, sensitizer, electrolyte and the counter electrode”, *Journal of Materials Chemistry C*, 4911-4933, 2019.
- [8] S., Gardelis, A. G., Nassiopouou, P., Manousiadis, N., Vouroutzis, and N. Frangis, “A silicon-wafer based p-n junction solar cell by aluminum-induced recrystallization and doping”, *Appl. Phys. Lett.*, 103, 24, 2013.
- [9] G. F., Brown and J., Wu, “Third generation Photovoltaics”, *Laser Photonics Rev.*, 3, 4, 394-405, 2009.
- [10] D., Sengupte, P., Das, B., Mondal, and K., Mukherjee, “Effects of doping, morphology and film-thickness of photo-anode materials for dye sensitized solar cell application – A review”, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 60, 356-376, 2016.
- [11] H. S., Jung and J., Lee, “Dye Sensitized Solar Cells for Economically Viable Photovoltaic Systems”, 4, 1682-1693, 2013.

- [12] Sarah, R. H., "Synthesis of phthalocyanines for dye sensitized solar cells and stabilised pigment system", Swansea University, Department of Materials Engineering, Doctoral Thesis, 2010.
- [13] Anderson, S., Anderson H., "Templates in Organic Synthesis: Definitions and Roles (Diederich, F., and Stang, P. J., eds)", *Wiley-VCH*, 1-35.
- [14] De Diesbach H., ve Von der Weid E., helv, "Quelques sels complexes des o-dinitriles avec le cuivre et la pyridine", *Chim. Acta.*, 10, 886-888, 1927.
- [15] Dandridge, A. G., Dreacher, H. a. E., Thomas, J., G. B. Patent. GB 1928-14415, GB 322160, 1929.
- [16] Wöhrle, D., "Phthalocyanines in macromolecular phases – Methods of synthesis and properties of the materials", *Macromol. Rapid Commun.*, 22 (2), 68-97, 2001.
- [17] Özkaya, A. R., Gürek, A. G., Gül, A., Bekaroğlu, Ö., "Electrochemical and spectral properties of octakis (hexylthio)-substituted phthalocyanines", *Polyhedron*, 16 (11), 1877-1883, 1997.
- [18] Yabaş, E., Sülü, M., Dumludağ, F., Özkaya, A. R., Salih, B., Bekaroğlu, Ö., "Electrical and electrochemical properties of double-decker Lu (III) and Eu (III) phthalocyanines with four imidazoles and N-alkylated imidazoles", *Polyhedron*, 42, 196-206, 2012.
- [19] Bekaroğlu, Ö., "Ball Type Phthalocyanines: Synthesis: Synthesis and Properties, in J. Jiang (Ed), Structure and Bonding, Functional Phthalocyanine Molecular Materials", (Vol. 135, pp. 105-136), 2010.
- [20] Özer, M., Aldındal, A., Salih, B., Bulut, M., Bekaroğlu, Ö., "Synthesis and characterization of novel cofacial bis-phthalocyanines containing 16-crown-5 ether groups", *Tetrahedron Lett.*, 49, 896-900, 2008.
- [21] Yağlıoğlu, H. G., Arslan, M., Abdurrahmanoğlu, Ş., Ünver, H., Elmalı, A., Bekaroğlu, Ö., "The nonlinear refraction and nonlinear absorption in 4-(4,6-diaminopyrimidin-2-ylthio) substituted double-decker Lu (III) phthalocyanine", *J. Phys. Chem. Solids*, 69 (1), 161-197, 2008.
- [22] Atsay, A., "Suda çözünen yeni tetra-katyonik ftalosiyeninler", İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 2009.
- [23] Tomoda, A., Saito, S., Ogawa, S., Shiraishi, S., "Synthesis of phthalocyanines from phthalonitrile with organic strong based", *Chem. Lett.*, 10, 1277-1280, 1980.
- [24] Lever, A. B. P., "The phthalocyanines", *Adv. Inorg. Radiochem.*, 27, 27-114, 1965.

- [25] Brewis, M., Clarkson, G. J., Humberstone, P., Makhseed, S., McKeown, N. B., "The synthesis of some phthalocyanines and naphthalocyanines derived from sterically hindered phenols", *Chem. Eur. J.*, 4 (9), 1633-1640, 1998.
- [26] McKeown, N. B., Chambrier, I., Cook, M. J., "Synthesis and characterization of some 1, 4, 8, 11, 15, 18, 22, 25-octa-alkyl-22, 25-bis (carboxypropyl) phthalocyanines", *J. Chem. Soc. – Perkin Trans.*, 1, 4, 1169-1177, 1990.
- [27] Snow, A. W., Griffith, J. R., Marullu, N. P., "Synthesis and characterization of heteroatom-bridged metal-free phthalocyanine network polymers and model compounds", *Macromolecules.*, 17 (8), 1614-1624, 1984.
- [28] Brach, P. J., Grammatica, S. J., Ossanna, O. A., Weinberger, L., "Improved synthesis of metal free phthalocyanines", *J. Heterocycl. Chem.*, 7 (6), 1403-1405, 1970.
- [29] Leznoff, C. C., Drew, D. M., "The use of bisphthalonitriles in the synthesis of side-strapped 1, 11, 15, 25-tetrasubstituted phthalocyanines", *Can. J. Chem.*, 74 (3), 307-318, 1996.
- [30] TAMILOVA, L. G., Chernykh, E. V., Ioffe, T. T., Luk'yanest, E. A., "Phthalocyanines and related-compounds 22. synthesis and spectral-electrochemical study of rare-earth elements diphthalocyanines", *Zh. Obshch. Khim.* 53(11), 2594-2601, 1983.
- [31] Thompson, J. A., Murata, K., Miller, D. C., Stanton, J. L., Broderick, W. E., Hoffman, B. M., Ibers, J. A., "Synthesis of high-purity phthalocyanines (Pc) – high intrinsic conductivities in the molecular conductors H₂ (Pc)I and Ni(Pc)I", *Inorg. Chem.*, 32 (16), 3546-3553, 1993.
- [32] Gürol, I., Ahsen, V., Bekaroğlu, Ö., "Synthesis of tetraalkylthio-substituted phthalocyanines and their complexation with Ag(I) and Pd(II)", *J. Chem. Soc.-Dalton Trans.*, 4, 497-500, 1994.
- [33] Tomoda, A., Saito, S., Ogawa, S., Shiraishi, S., "Synthesis of phthalocyanines from phthalonitrile with organic strong bases", *Chem. Lett.*, 3, 313-316, 1983.
- [34] Poon, K. W., Yan, Y., Li, X. Y., Ng, D. K. P., "Synthesis and electrochemistry of ferrocenylphthalocyanines", *Organometallics.*, 18 (17), 3528-3533, 1999.
- [35] Kempa, A., Dobrowolski, J., "Palladium phthalocyanine and its polymorphic forms", *Can. J. Chem.*, 66 (10), 2553-2555, 1988.
- [36] Shaabani, A., "Synthesis of metallophthalocyanines under solvent-free conditions using microwave irradiation", *J. Chem. Res.-S.*, 10, 672-673, 1998.
- [37] Mikhalenko, S. A., Luk'yanest, E. A., "Phthalocyanines and related compounds. I. Synthesis and some properties of tetraphenyl phthalocyanines", *Zh. Obshch. Khim.*, 39 (9), 2129-2136, 1969.

- [38] Kobayashi, N., Higashi, R., Tomura, T., "Phthalocyanines containing silicon in their peripheral substituent groups", *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 70, 2693-2698, 1997.
- [39] De Diesbach, H., Von der Weid, E., "Quelques sels complexes des o-dinitriles avec le cuivre et la pyridine", *Helv. Chem. Acta.*, 10, 886-888, 1927.
- [40] Braun, A., Tscherniac, J., "Products of the action of acetic anhydride on phthalamide", *Chem. Ber.*, 40, 2709-2714, 1907.
- [41] Hanack, M., Vermehren, P., "Soluble bisaxially substituted (phthalocyaninato) ruthenium complexes", *Chem. Ber.*, 124 (8), 1733-1738, 1991.
- [42] McKeown, N. B., Chambrier, I., Cook, M. J., "Synthesis and characterization of some 1, 4, 8, 11, 15, 18, 22, 25-octa-alkyl-22, 25-bis (carboxypropyl) phthalocyanines", *J. Chem. Soc. - Perkin Trans.*, 1, 4, 1169-1177, 1990.
- [43] Dent, C. E., Linstead, R. P., "Phthalocyanines. Part IV. Copper phthalocyanines", *J. Chem. Soc.*, 1027-1031, 1934.
- [44] Barret, P. A., Frye, D. A., Linstead, R. P., "Phthalocyanines and associated compounds. Part XIV. Further investigations of metallic derivatives", *J. Chem. Soc.*, 1157-1163, 1938.
- [45] Orman, E. B., Altun, S., Odabaş, Z., Altındal, A., Özkaya, A. R. "Electrochemical, Electrocatalytic Dioxygen Reducing and Dielectric Relaxation Properties of Non-Peripheral Tetra-2,3-dihydro-1H-inden-5-yloxy Substituted Phthalocyanines", *Journal of The Electrochemical Society*, 162(12), H825-H840, 2015.
- [46] McKeown, N. B., "Phthalocyanine Materials: Synthesis, Structure and Function. Cambridge University Press", 1998.
- [47] Isago, H., "Spectral properties of a novel antimony (III)-phthalocyanine complex that behaves like J-aggregates in non-aqueous media", *Chemical Communications*, 2003(15): p. 1864-1865.
- [48] Yiru, P., H. Fenghua, L. Zhipeng, C. Naisheng and H. Jinling., "Synthesis and characterization of an unsymmetrical diimidedisulfonatophthalocyaninatozinc dipotassium salt", *Inorg. Chem. Commun.*, 7, 967, 2004.
- [49] Leznoff C. C., Lever, A. B. P., "Phthalocyanines Properties and Applications", Vol. 3, VCH Publishers, New York, 1993.
- [50] Lever, A. B. P., Pickens, S. R., Minor, P. C., Licoccia, S., Ramaswamy, B.S., Magnell, K., "Charge-transfer spectra of metallophthalocyanines: correlation with electrode potentials", *Journal of the American Chemical Society*, 103, 6800-6806, 1981.

- [51] Kobayashi, N., "A rigid laterally bridged binuclear subphthalocyanine: the first Dimer of aromatic macrocyclic complexes containing boron", *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* (17), 1203-1205, 1991.
- [52] Rauschnabel, J., Hanack, M., "New derivatives and homologues of subphthalocyanine", *Tetrahedron Letters*, 36(10), 1629-1632, 1995.
- [53] Keizer, S. P., Mack, J., Bench, B. A., Gorun, S. M., Stillman, M. J., "Spectroscopy and electronic structure of electron deficient zinc phthalocyanines", *Journal of the American Chemical Society*, 125(23), 7067-7085, 2003.
- [54] Sammes M. P., "The Infrared Spectrum of Phthalocyanine: Assignment of N-H Modes", *J. Chem. Soc., Perkin Trans*, 2, DOI: 10.1039/p29720000160.
- [55] Sommerauer M., Rager C., Hanack M., "Separation of 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-Tetrasubstituted Phthalocyanines with Newly Developed HPLC Phases", *J. Am. Chem. Soc.*, 118, 10085-10093, 1996.
- [56] McKeown, N. B., "Phthalocyanine Containing Polymers", *J. Mater. Chem.*, 10, 1979-1995, 2000.
- [57] Choi, M. T. M., Li, P. P. S., Ng, D. K. P., "A Direct Comparison of the Aggregation Behavior of Phthalocyanines and 2,3-Naphthalocyanines", *Tetrahedron*, 56, 3881-3887, 2000.
- [58] Kostka, M., Zimcik, P., Miletin, M., Klemra, P., Kopecky, K., Musil, Z., "Comparison of aggregation properties and photodynamic activity of phthalocyanines and azaphthalocyanines", *J. Photochem. Photo-biol. A Chem.*, 178, 16-25, 2006.
- [59] Kandaz, M., et al., "Metal ion sensing multi-functional differently octasubstituted ionophore chiral metallophthalocyanines: Synthesis, characterization, spectroscopy, and electrochemistry", *Dyes and pigments*, 74(2): p. 298-305, 2007.
- [60] Özer, M., et al., "Synthesis, characterization, and electrol, electrochemical and gas sensing properties of a novel cyclic borazine derivative containing three phthalocyaninato zinc (II) macrocycles", *Synthetic Metals*, 155(1): p. 222-231, 2005.
- [61] Kulaç, D., et al., "Synthesis and characterization of novel 4-nitro-2-(octyloxy) phenoxy substituted symmetrical and unsymmetrical Zn(II), Co (II) and Lu (III) phthalocyanines", *Polyhedron*, 26(18): p. 5432-5440, 2007.
- [62] Osmanbaş, Ö. A., et al., "Voltametric, spectroelectrochemical, and electrocatalytic properties of thiol-derivatized phthalocyanines", *Electrochimica Acta*, 53(15): p. 4969-4980, 2008.

- [63] Esenpınar, A. A., Özkaya, A. R., and Bulut, M., “Synthesis and electrochemical of tetrakis (7-coumarinthio-4-methyl)-phthalocyanines, and preparation of their cinnamic acid and sodium cinnamate derivatives”, *Polyhedron*, 28(1): p. 33-42, 2009.
- [64] Diebach, H., and Von Der Weid, E., “Derivatives of cumidinic and pyromellitic acids”, *Helv. Chim. Acta*, 10: p. 886, 1927.
- [65] Rawling, T., Xiao, H., Lee, S.-T., Colbran, S. B., McDonagh, A. M., “Optical and redox properties of ruthenium phthalocyanine complexes tuned with axial ligand substituents”, *Inorganic chemistry*, 46(7), p. 2805-2813, 2007.
- [66] Orman, E., “Değişik Ftalosiyanın Komplekslerinin Elektrokimyasal Karakterizasyonu, Elektrokatalitik ve Elektrokromik Uygulamaları”, Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Doktora Tezi, 2017.
- [67] Koca, A., et al., “Electrochemistry, spectroelectrochemistry and electrochemical polymerization of titanylphthalocyanines”, *Electrochimica Acta*, 52(9): p. 3216-32321, 2007.
- [68] Kara, H., “Bir grup ftalosiyanın bileşiğinin redoks davranışlarının elektrokimyasal ve spektroelettrokimyasal yöntemlerle incelenmesi”, 2013.
- [69] Milaeva, E., Speier, G., Lever, A., “The redox chemistry of metallophthalocyanines in solution”, Retrieved from, 1992.
- [70] Clack, D., Hush, N., Woolsey, I., “Reduction potentials of some metal phtalocyanines”, *Inorganica Chimica Acta*, 19, p: 129-132, 1976.
- [71] Sevim, A. M., Yenilmez, H. Y., Aydemir, M., Koca, A., Bayir, Z. A., “Synthesis, electrochemical and spectroelectrochemical properties of novel phthalocyanine complexes of manganese, titanium and indium”, *Electrochimica Acta*, p: 137,602,615, 2014.
- [72] Huraibat B., “Farklı Metal Merkezleri içeren Tetrakloro Tetratimol Ftalosiyanın Bileşiklerinin Elektrokimyasal Spektroelettrokimyasal ve Elektrokatalitik İncelenmesi”, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Doktora Tezi, 2018.
- [73] Hanack, M., Renz, G., Strohle J., and Schmid, S., “Synthesis and Characterization of Substituted (1,2-Naphthalocyaninato) Iron Compound and Bisaxially, Coordinated Isocyanide Complexes”, *J. Org. Chem.*, 56, 3501-3509, 1991.
- [74] Ali, H., ve Van Lier, J. E., “Metal Complexes as Photo- and Radiosensitizers”, *Chem. Rev.*, 99, 2379-2450, 1990.

- [75] Mario, C., Binuclear Phthalocyanine: “Synthesis, Characterization and Optical Limiting Properties, Universitat Tübingen, Fakultät für Chemie und Pharmazie, Doctoral Thesis, 2004.
- [76] Hoppe, H., and Sariciftci, N., “Organic solar cells - An overview”, *J. Mater. Res.*, 19, 7, 1924-1945, 2004.
- [77] Snaith, H. J., “Estimating the maximum attainable efficiency in Dye-sensitized solar cells”, *Adv. Funct. Mater.*, 20, 1, 13-19, 2010.
- [78] Schlemm, H. M. H., Mai, A., Roth, S., Baumgartner, K. M., “Industrial large silicon nitride deposition on photovoltaic cells with linear microwave plasma sources”, *Surf. Coatings Technol.*, 174-175, 208-211, 2003.
- [79] V. D., Mugdha, B., Bhavana and S. V., Moharil, “Solar photovoltaic technology – A review of different types of solar cells and its future trends”, *Journal of Physies*, 2021.
- [80] Yang, J., Mei, S., and Ferreira, J. M. F., “Hydrothermal synthesis of TiO₂ nanopowers from tetraalkylammonium hydroxide peptized sols”, *Mater. Sci. Eng. C*, 15, 1-2, 183-185, 2001.
- [81] Reddy, K. M., Manorama S. V., and Reddy A. R., “Bandgap studies on anatase titanium dioxide nanoparticles”, *Mater. Chem. Phys.*, 78, 1, 239-245, 2003.
- [82] Zhao, K., Pan, Z., Mora-Sero, I., Canovas, E., Wang, H., Song, Y., “Boosting power conversion efficiencies of quantum-dot-sensitized solar cells beyond 8% by recombination control”, *J. Am. Chem. Soc.*, 137, 16, 5602-5609, 2015.
- [83] Ze Yu, L. K., Vlachopoulos, N., Gorlov, M., “Liquid electrolytes for dye-sensitized solar cells”, *Dalt. Trans.*, 40, 40, 10289, 2011.
- [84] Sponza, L., Goniakowski, J., and Noguera, C., “Structural, electronic, and spectral properties of six ZnO bulk polymorphs”, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, 91, 7, 1-11, 2015.
- [85] Ganesamoorthy R., Sathiyar G., Sakthivel, P., “Fullerene based acceptors for efficient bulk heterojunction organic solar cell applications - Review”, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 161, 102-148, 2017.
- [86] Sinha, T., Lilhare, D., Khare, A., “A review on the improvement in performance of CdTe/CdS thin-film solar cells through optimization of structural parameters”, *Journal of Materials Science*, 54, 12189-12205, 2019.
- [87] Morales-Acevedo A., “Thin film CdS/CdTe solar cells – Research perspectives”, *Solar Energy*, 80(6), 675-681, 2006.

- [88] Jun, B. M., Kim, G., Kim, H., Lee, D. J., Kim, H. S., Choi, S. G., Shan, F., Kim, S. J., “High-efficiency Cu(In,Ga)Se₂ thin film solar cells using ZnS and CdS buffer layers”, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 19(3), 1814-1819, 2019.
- [89] Ömeroğlu, İ., “Işık Toplayıcı Gruplar ile Fonkiyonlandırılmış Yeni Ftalosiyanın Sentezi ve Güneş Pili Uygulamalarının Araştırılması”, Gebze Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Doktora Tezi, 2020.
- [90] McCann, M., Weber, K., Blakers, A., “Surface passivation by rehydrogenation of silicon-nitride-coated silicon wafers”, *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, 13, 3, 195-200, 2005.
- [91] Ohnishi, M., Takeoka, A., Nakano, S., Kuwano, Y., “Advanced photovoltaic technologies and residential applications”, *Renew. Energy*, 6, 3, 275-282, 1995.
- [92] Powalla, M., Dimmler, B., “CIGS solar cells on the way to mass production: Process statistics of a 30 cm*30 cm module line”, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 67, 1-4, 337-344, 2001.
- [93] Ali, N., Hussian, A., Ahmed, R., Wang, M. K., Zhao, C., UlHaq, B., Fu, Y. Q., “Advances in nanostructured thin film materials for solar cell applications”, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 59, 726-737, 2016.
- [94] Sekar, N., Gehlot, V., “Metal complex dyes for dye-sensitized solar cells: Recent developments”, *Resonance*, 819-831, 2010.
- [95] Kamat, P. V., “Quantum Dot Solar Cells . The Next Big Thing in Photovoltaics”, *J. Phys. Chem. Lett.*, 4, 908-918, 2013.
- [96] Zhao, K., Pan, Z., Mora-Sero, I., Canovas, E., Wang, H., Song, Y., “Boosting power conversion efficiencies of quantum-dot-sensitized solar cells beyond 8% by recombination control”, *J. Am. Chem. Soc.*, 137, 16, 5602-5609, 2015.
- [97] Bai, Y., Han, C., Chen, X., Yu, H., Zong, X., Li, Z., Wang, L., “Boosting the efficiency of quantum dot sensitized solar cells up to 7.11% through simultaneous engineering of photocathode and photoanode”, *Nano Energy*, 13, 609-619, 2015.
- [98] Manjceevan, A., Bandara, J., “Robust Surface passivation of trap sites in PbS q-dots by controlling the thickness of CdS layers in PbS/CdS quantum dot solar cells”, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 147, 157-163, 2016.
- [99] Schiermeier, Q., Tollefson, J., Scully, T., Witze, A., Morton, O., “Electricity without carbon”, *Nature*, 5, 10-15, 2008.
- [100] Service, R. F., “Solar energy. Is it time to shoot for the sun?”, *Science*, 309, no. 5734, 548-551, 2005.

- [101] Mitchell, V. D., Jones, D. J., “Advances toward the effective use of block copolymers as organic photovoltaic active layers”, *Polymer Chemistry*, 9(7), 795-814, 2018.
- [102] Drechsel, J., Manning, B., Kozlowski, F., Pfeiffer, M., Leo, K., Hoppe, H., “Efficient organic solar cells based on a double p-i-n architecture using doped wide-gap transport layers”, *Appl. Phys. Lett.*, 86, 24, 1-3, 2005.
- [103] Kumar, R., Umar, A., Kumar, G., Nalwa H. S., Kumar A., Akhtar, S., “Zinc oxide nanostructure-based dye-sensitized solar cells”, *J. Mater. Sci.*, 52, 9, 4743-4795, 2017.
- [104] Liu, Z., Sun, B., Liu, X., Han, J., Ye, H., Shi, T., Tang, Z., Liao, G., “Efficient carbon-based CsPbBr₃ inorganic perovskite solar cells by using Cu-phthalocyanine as hole transport material”, *Nano-Micro Lett.*, 10 (2), 1-13, 2018.
- [105] Targhi, F. F., Jalili Y. S., Kanjouri, F., “MAPbI₃ and FAPbI₃ perovskites as solar cells: Case study on structural, electrical and optical properties”, *Result in Physics*, 10, 616-627.
- [106] Javier Ramos, F., Ince, M., Urbani, M., Abate, A., Gratzel, M., Ahmad, S., Torres, T., Nazeeruddin, M. K., “Non-aggregated Zn(II) octa (2,6-diphenylphenoxy) phthalocyanine as a hole transporting material for efficient perovskite solar cells”, *Dalton Transactions*, 44(23), 10847-10851, 2015.
- [107] Schlomer, T. H., Christians, J. A., Luther, J. M., Sellinger, A., “Dopping strategies for small molecule organic hole-transport material: impacts on perovskite solar cell performance and stability”, *Chemical Science*, 10(7), 1904-1935, 2019.
- [108] Hussain, I., Tran, H. P., Jaksik J., Moore, J., Islam, N., Uddin, M. J., “Functional materials, device architecture, and flexibility of perovskite solar cell”, *Emergent Materials*, 1(3-4), 133-154, 2018.
- [109] Calio, L., Kazim, S., Gratzel, M., Ahmad, S., “Hole-transport materials for perovskite solar cells”, *Angewandte Chemie-International Edition*, 55(47), 14522-14545, 2016.
- [110] Li, C., Hu, Q., Chen, Q., Yu, W., Xu, J., Xu, Z. K., “Tetrapropyl-substituted Palladium phthalocyanine used as an efficient hole transport material in perovskite solar cells”, *Organic Electronics*, 88, 106018, 2021.
- [111] Seo, J., Noh, J. H., Il Seok, S., “Rational Strategies for Efficient Perovskite Solar Cells”, *Acc. Chem. Res.*, 49, 3, 562-572, 2016.
- [112] Adedokun, O., Titilope, K., Awodugba, A. O., “Natural Dye-Sensitized Solar Cells – Review”, *International Journal of Engineering Technologies* Vol.2, No.2, 2016.

- [113] Oregan, B., Gratzel, M., "A Low-Cost, High-Efficiency Solar-Cell Based on Dye-Sensitized Colloidal TiO₂ Films", *Nature*, 353, 6346, 737-740, 1991.
- [114] Mahmoud, S. A., Fouad, O. A., "Synthesis and application of zinc/tin oxide nanostructures in photocatalysis and dye sensitized solar cells", *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 136, 38-43, 2015.
- [115] Ahmadi, S., Asim, N., Alghoul, M. A., Hammadi, F. Y., Saeedfar, K., "The role of physical techniques on the preparation of photoanodes for dye sensitized solar cells", *Int. J. Photoenergy*, 2014.
- [116] Çakar, S., Özacar, M., "The effect of iron complexes of quercetin on dye-sensitized solar cell efficiency", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 346, 512-522, 2017.
- [117] Calogero, G., Yum, J.-H., Sinopoli, A., Di Marco, G., Gratzel, M., Nazeeruddin, M. K., "Anthocyanins and betalains as light-harvesting pigments for dye-sensitized solar cells". *Solar Energy* 86, 1563–1575, 2012.
- [118] Gong, J., Liang J., Sumathy, K., "Review on dye-sensitized solar cells (DSSCs): Fundamental concepts and novel materials", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16 (8), 5848-5860, 2012.
- [119] Hagfeldt, A., Boschloo, G., Sun, L., Kloo, L., Pettersson, H., "Dye-sensitized solar cells", *Chem. Rev.* 110, 6595-6663, 2010.
- [120] Sekar, N., Gehlot, V., "Metal complex dyes for-sensitized solar cells: Recent developments", *Resonance*, 819-831, 2010.
- [121] Thomas, S., Deepak, T. G., Anjusree, G. S., a Arun, T., Nair, S. V., Nair, a S., "A review on counter electrode materials in dye-sensitized solar cells", *J. Mater. Chem. A Mater. Energy Sustain.*, 2, 13, 4474-4490, 2014.
- [122] Richhariya, G., Kumar, A., Tekasakul, P., Gupta, B., "Natural dyes for dye sensitized solar cell: A review", *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 69, 705-718, 2017.
- [123] Ye, M., Wen, X., Wang, M., Ioccozzia, J., Zhang, N., Lin, C., Lin, Z., "Recent advances in dye-sensitized solar cells: From photoanodes, sensitizers and electrolytes to counterelectrodes", *Mater. Today*, 18, 3, 155-162, 2015.
- [124] Wolfbauer, G., Alan, M. Bond., John, C. Eklund., Douglas, R. MacFarlane., "A channel flow cell system specifically designed to test the Efficiency of redoks shuttles in dye sensitized solar cells", *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 70, 85-101, 2001.
- [125] Kim, S. S., Nah, Y. C., Noh, Y. Y., Jo, J., Kim, D. Y., "Electrodeposited Pt For Cost-Efficient and Flexible Dye-Sensitized Solar Cells", *Electrochim Acta*, 51, 3814-3819, 2006.

- [126] Veerappan, G., Bojan, K., Rhee, S. W., “Amorphous carbon as a flexible counter electrode for low cost and efficient dye sensitized solar cell”, *Renewable Energy*, 41, 383-388, 2012.
- [127] Yue, G., Wu, J., Xiao, Y., Huang, M., Lin, J., Fan L., Lan, Z., “Platinum/graphene hybrid film as a counter electrode for dye-sensitized solar cells”, *Electrochim Acta*, 92, 64-70, 2013.
- [128] Wu, M., Lin, X., Wang, T., Oiu, J., Ma, T., “Low-Cost Dye-Sensitized Solar Cell Based on Nine Kinds of Carbon Counter Electrodes”, *Energy & Environmental Science*, 4(6), 2308, 2011.
- [129] Nazeeruddin, M. K., Humphry-Baker, R., Gratzel M., Wöhrle D., Schnurpfeil G., Schneider, G., Hirth, A., Trombach, N., “Efficient near-IR sensitization of nanocrystalline TiO₂ films by zinc and aluminum phthalocyanines”, *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 3(03), 230-237, 1999.
- [130] He, J., Benkő, G., Korodi F., Polivka, T., Lomoth, R., Akermark, B., Sun, L., Hagfeldt, A., Sundström, V., “Modified phthalocyanines for efficient near-IR sensitization of nanostructured TiO₂ electrode”, *Journal of the American Chemical Society*, 124(17), 4922-4932, 2002.
- [131] Reddy, P. Y., Giribabu, L., Lyness, C., Snaith, H. J., Vijaykumar, C., Chandrasekharam, M., Lakshmikantam, M., Yum, J. H., Kalyanasundaram, K., Gratzel, M., Nazeeruddin, M. K., “Efficient sensitization of nanocrystalline TiO₂ films by a near-IR-absorbing unsymmetrical zinc phthalocyanine”, *Angewandte Chemie International Edition*, 46(3), 373-376, 2007.
- [132] Giribabu, L., Kumar, C. V., Reddy V. G., Reddy, P. Y., Rao, C. S., Jang, S. R., Yum, J. H., Nazeeruddin, M. K., Gratzel, M., “Unsymmetrical alkoxy zinc phthalocyanine for sensitization of nanocrystalline TiO₂ films”, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 91 (17), 1611-1617, 2007.
- [133] Giribabu, L., Kumar, C. V., Reddy, P. Y., Yum, J. H., Gratzel, M., Nazeeruddin, M. K., “Unsymmetrical extended π -conjugated zinc phthalocyanine for sensitization of nanocrystalline TiO₂ films”, *Journal of Chemical Sciences*, 121(1), 75-82, 2009.
- [134] Cid, J. J., Yum, J. H., Jang, S. R., Nazeeruddin, M. K., Martinez-Ferrero, E., Palomares, E., Ko, J., Gratzel, M., Torres, T., “Molecular cosensitization for efficient panchromatic dye-sensitized solar cells”, *Angewandte Chemie International Edition*, 46(44), 8358-8362, 2007.
- [135] Cid, J. J., Garcia-Iglesias, M., Yum, J. H., Forneli, A., Albero, J., Martinez-Ferrero, E., Vazquez, P., Gratzel, M., Nazeeruddin, M. K., Palomares, E., Torres, T., “Structure-function relationships in unsymmetrical zinc phthalocyanines for dye-sensitized solar cells”, *Chemistry-A European Journal*, 15(20), 5130-5137, 2009.

- [136] Balraju, P., Kumar, M., Roy, M. S., Sharma, G. D., "Dye sensitized solar cells (DSSCs) based on modified iron phthalocyanine nanostructured TiO₂ electrode and PEDOT:PSS counter electrode", *Synthetic Metals*, 159(13), 1325-1331, 2009.
- [137] Garcia-Iglesias, M., Cid, J. J., Yum, J. H., Forneli, A., Vazquez, P., Nazeeruddin, M. K., Palomares, E., Gratzel, M., Torres, T., "Increasing the Efficiency of zinc-phthalocyanine based solar cells through modification of the anchoring ligand", *Energy & Environmental Science*, 4(1), 189-194, 2011.
- [138] Ragoussi, M. E., Cid, J. J., Yum, J. H., de la Torre, G., Di Censo, D., Gratzel, M., Nazeeruddin, M. K., Torres, T., "Carboxyethynly anchoring ligands: A means to improving the Efficiency of phthalocyanine-sensitized solar cells", *Angewandte Chemie International Edition*, 51(18), 4375-4378, 2012.
- [139] Kimura, M., Nomoto, H., Masaki, N., Mori, S., "Dye molecules for simple co-sensitization process: Fabrication of mixed dye-sensitized solar cells", *Angewandte Chemie International Edition*, 51(18), 4371-4374, 2012.
- [140] Kimura, M., Nomoto, H., Suzuki, H., Ikeuchi, T., Matsuzaki, H., Murakami, T. N., Furube, A., Masaki, N., Griffith, M. J., Mori, S., "Molecular design rule of phthalocyanine dyes for highly efficient near-IR performance in dye-sensitized solar cells", *Chemistry-A European Journal*, 19(23), 7496-7502, 2013.
- [141] Sevim, A. M., Çakar, S., Özacar, M., Gül, A., "Electrochemical and photovoltaic properties of highly efficient solar cells with cobalt/zinc phthalocyanine sensitizers", *Solar Energy*, 160, 18-24, 2018.
- [142] Frish, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., Scalmani, G., Barone, V., Pettersson, G. A., Nakatsuji, H., Li, X., Caricato, M., Marenich, A. V., Bloino, J., Janesko, B. G., Gomperts, R., Mennucci, B., Hratchian, H. P., Ortiz, J. V., Izmaylov, A. F., Sonnenberg, J. L., Williams-Young, D., Ding, F., Lipparini, F., Egidi, F., Goings, J., Peng, B., Petrone, A., Henderson, T., Ranasinghe, D., Zakrzewski, V. G., Gao, J., Rega, N., Zheng, G., Liang, W., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Naakai, H., Vreven, T., Throssell, K., Montgomery, Jr., J. A., Peralta, J. E., Ogliaro, F., Bearpark, M. J., Heyd, J. J., Brothers, E. N., Kudin, K. N., Staroverov, V. N., Keith, T. A., Kobayashi, R., Normand, J., Raghavachari, K., Rendell, A. P., Burant, J. C., Iyengar, S. S., Tomasi, J., Cossi, M., Millam, J. M., Klene, M., Adamo, C., Cammi, R., Ochterski, J. M., Martin, R. L., Morokuma, K., Farkas, O., Foresman, J. B., Fox, D. J., "Gaussian 16, Revision B.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT 2016 GausView 5.0. Wallingford, E.U.A."
- [143] Shi, W., Peng, B., Lin, L., Li, R., Zhang, J., Peng, T., "Effect of carboxyl anchoring groups in asymmetric zinc phthalocyanine with large steric hindrance on the dye-sensitized solar cell performance", *Materials Chemistry and Physics*, 163, 348-354, 2015.

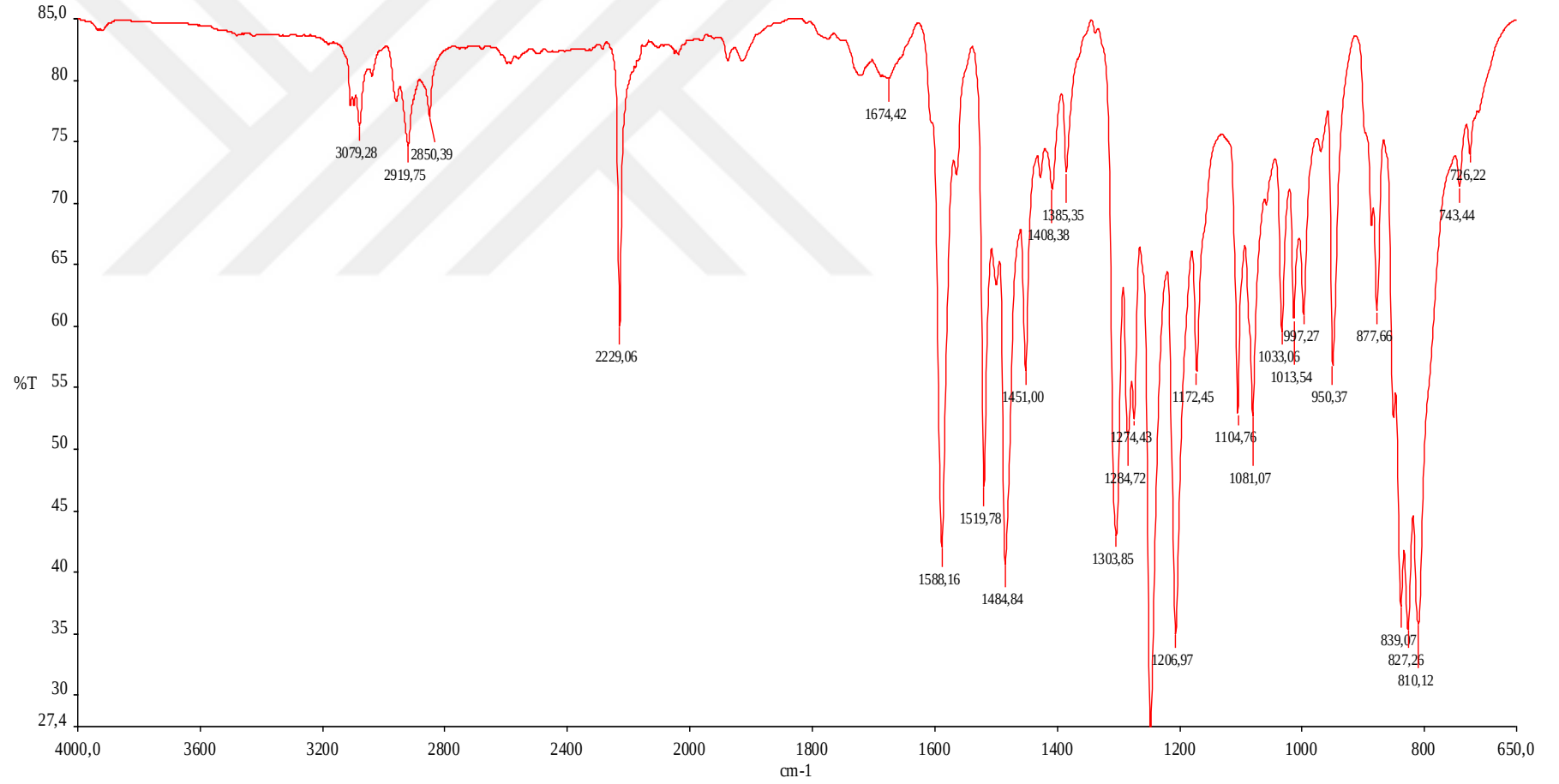
- [144] Yu, L., Fan, K., Duan, T., Chen, X., Li, R., Peng, T., “Efficient Panchromatic Light Harvesting with Co-Sensitization of Zinc Phthalocyanine and Bithiophene-Based Organic Dye for Dye-Sensitized Solar Cells”, *ACS Sustainable Chemistry Engineering* 2, 718-725, 2014.
- [145] Ahmad, M. S., Pandey, A. K., Rahim, N. A., “Advancements in the development of TiO₂ photoanodes and its fabrication methods for dye sensitized solar cell (DSSC) applications – A review”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 77, 89-108, 2017.
- [146] Liu, X. Chen., “Titanium dioxide nanomaterials: self-structural modifications”, *Chemical Reviews*, 114, 9890–9918, 2014.
- [147] Fazli, I. M., Ahmad, C. F., Soon, N., Nafarizal, A. B., Suriani, A. B., Mohammed, A., Mamat, M. F., Malek, M., Shimomura, K., Murakami, K., “Dye-sensitized solar cell using pure anatase TiO₂ annealed at different temperatures”, *Optik - International Journal for Light and Electron Optics*, 140, 1063–1068, 2017.
- [148] Bai, I. Mora-Seró., F. De Angelis., J. Bisquert., P. Wang., “Titanium dioxide nanomaterials for photovoltaic applications”, *Chemical Reviews* 114, 10095–10130, 2014.
- [149] Hossian, M. K., Pervez, M. F., Tayyaba, S., Uddin, M. J., Mortuza, A. A., Mia, M. N. H., Manir, M. S., Karim, M. R., Khan, M. A., “Efficiency enhancement of natural dye sensitized solar cell by optimizing electrode fabrication parameters”, *Mater. Science-Poland* 35(4), 816–823, 2017.
- [150] Li, G., Richter, C. P., Milot, R. L., Cai, L., Schmittenmaer, C. A., Crabtree, R. H., Brudvig, G. W., Batista, V. S., “Synergistic effect between anatase and rutile TiO₂ nanoparticles in dye-sensitized solar cells”, *Dalton Transactions*, 10078-10085, 2009.
- [151] Han, E., Vijayarangamuthu, K., Youn, J. S., Park, Y. K., Jung, S. C., Jeon, K. J., “Degussa P25 TiO₂ modified with H₂O₂ under microwave treatment to enhance photocatalytic properties”, *Catalysis Today*, 303, 305-312, 2018.
- [152] Leong, K. H., Monash, P., Ibrahim, S., Saravanan, P., “Solar photocatalytic activity of anatase TiO₂ nanocrystals synthesized by non-hydrolitic sol–gel method”, *Solar Energy*, 101, 321-332, 2014.
- [153] Wei, X., Zhu, G., Fang, J., Chen, J., “Synthesis, Characterization, and Photocatalysis of Well-Dispersible Phase-Pure Anatase TiO₂ Nanoparticles”, *International Journal of Photoenergy*, 726-872, 2013.
- [154] Cueto, L. F., Martinez, G. T., Zavala, G., Sanchez, E. M., “Surface Characterization and CO₂ Reduction Using Electrodeposited Silver Particles over TiO₂ Thin Film”, *Journal of Nano Research*, 9, 89-100, 2010.

- [155] Yang, V., Shen, H., Min, H. M., “Enhanced visible light-driven photodegradation of rhodamine B by Ti^{3+} self-doped $\text{TiO}_2@\text{Ag}$ nanoparticles prepared using Ti vapor annealing”, *Journal of Materials Science*, 55(2), 701-712, 2020.
- [156] Stengl, V., Grygar, T. M., 2011. “The Simplest Way to Iodine-Doped Anatase for Photocatalysts Activated by Visible Light”, *International Journal of Photoenergy*, 2011, 685-935, 2011.
- [157] Dette, C., Pérez-Osorio, M. A., Kley, C. S., Punke, P., Patrick, C. E., Jacobson, P., Giustino, F., Jung, S. J., Kern, K., 2014. “ TiO_2 anatase with a bandgap in the visible region”, *Nano Lett.*, 12;14(11), 6533-6538, 2014.
- [158] Tsega, M., Dejene, F. B., “Influence of acidic pH on the formulation of TiO_2 nanocrystalline powders with enhanced photoluminescence property, heliyon”, 3(2), e00246, 2017.

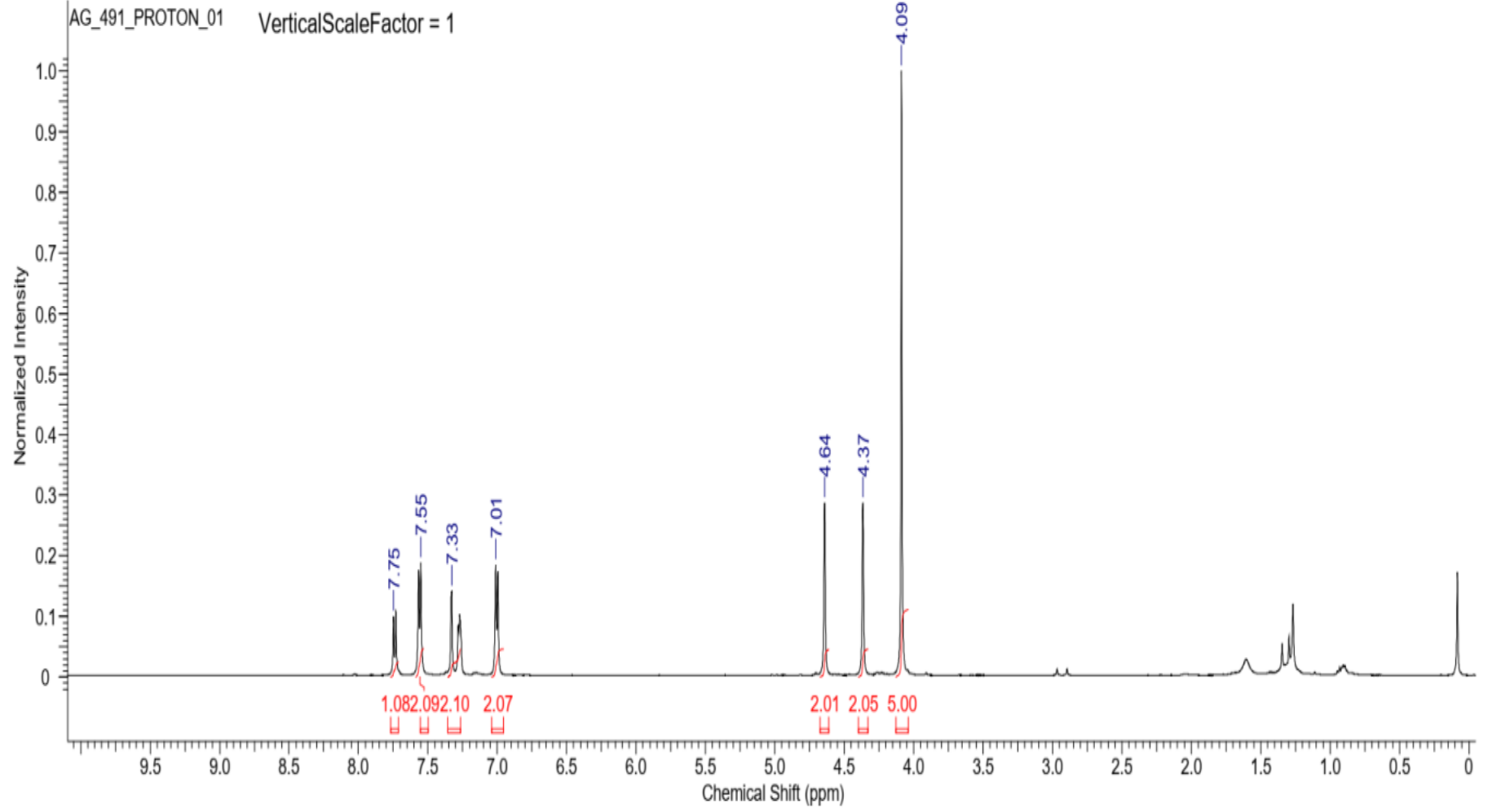
EKLER

EK A: Sentezlenen bileşiklere ait yapısal analiz spektrumları

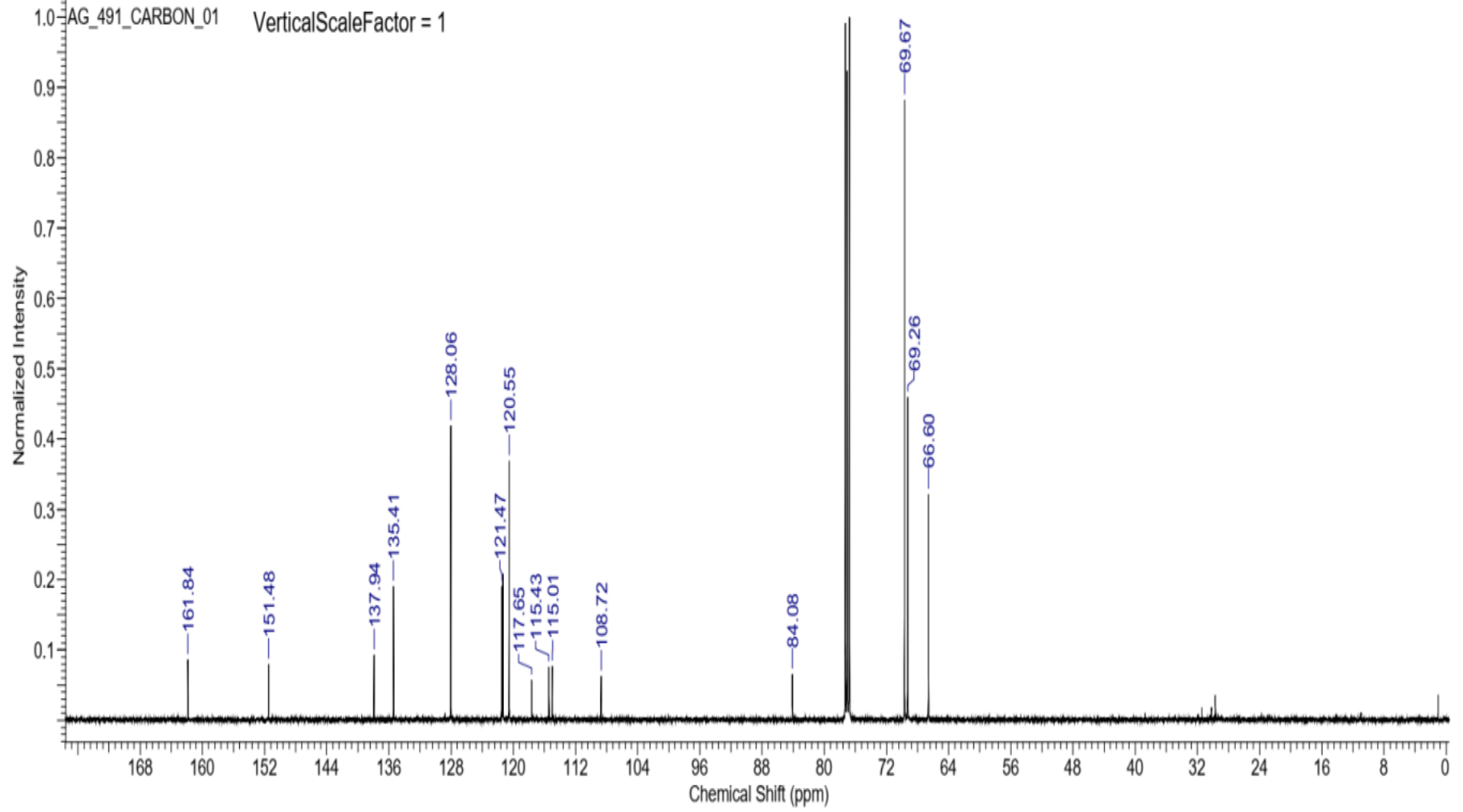




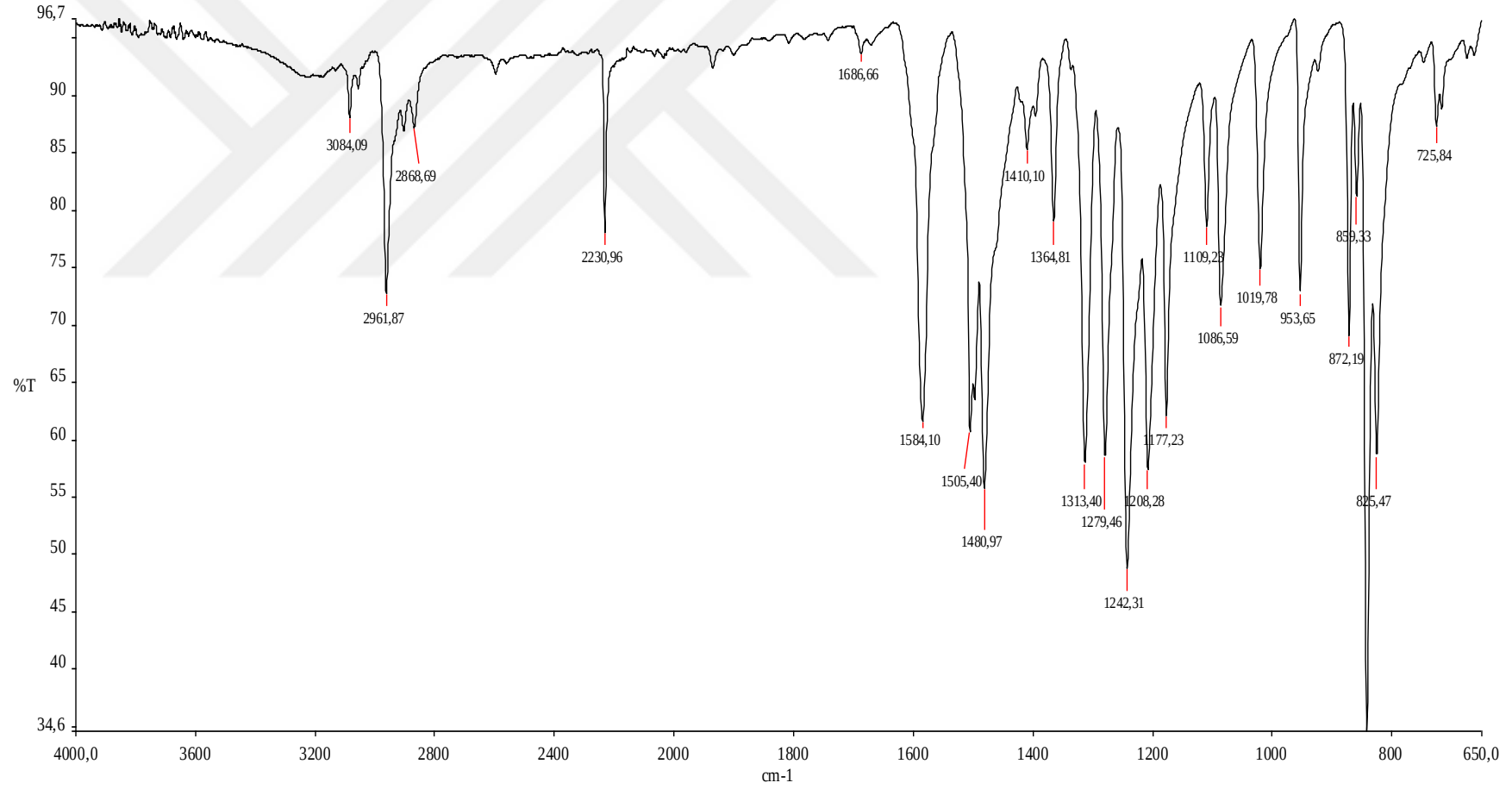
Şekil A.1. 4-(Ferrosenilfenoksi)ftalonitril (L1) bileşiğine ait FTIR spektrumu.



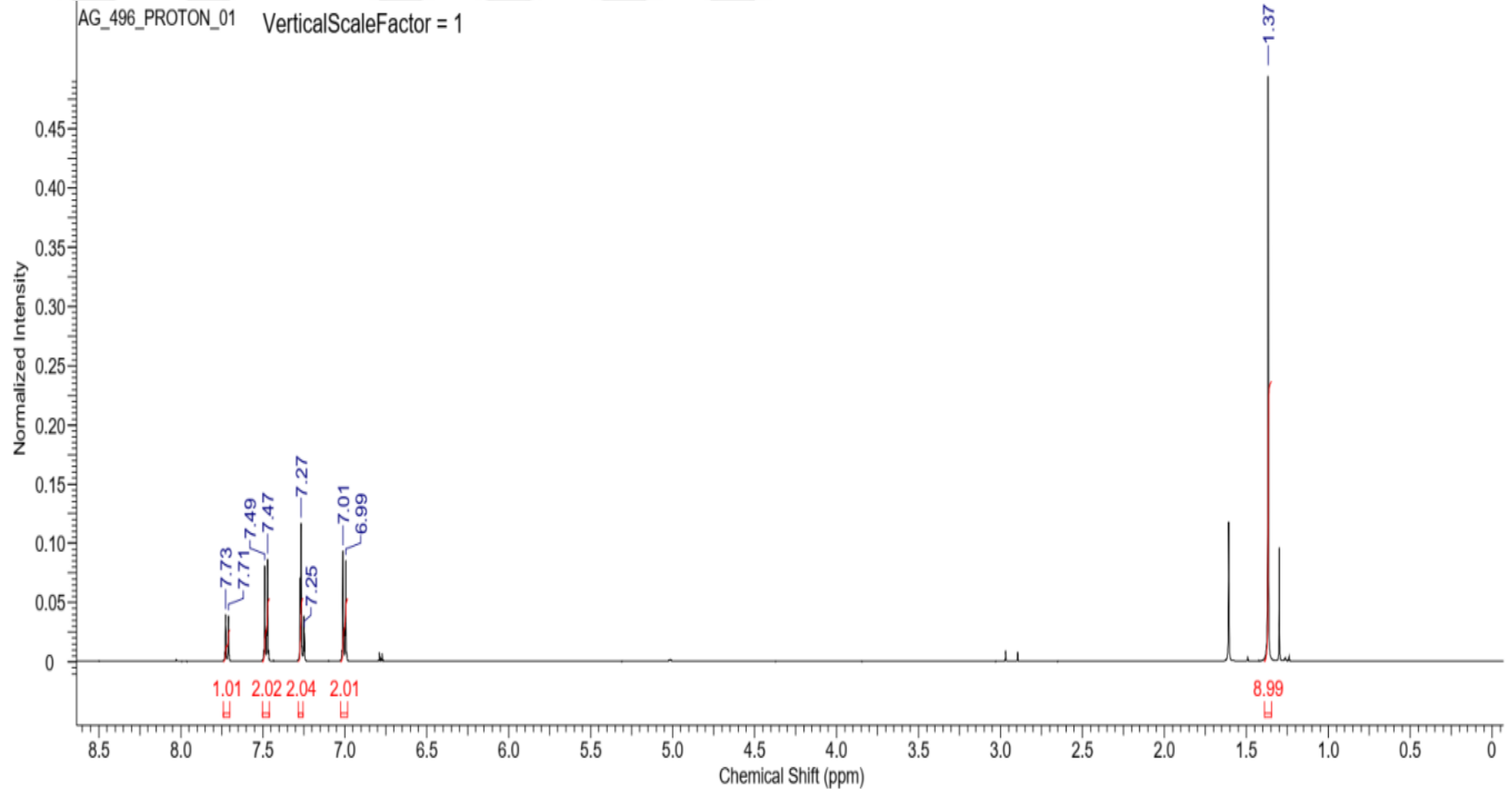
Şekil A.2. 4-(Ferrosenilfenoksi)ftalonitril (L1) bileşiğine ait CDCl_3 içinde alınmış ^1H -NMR spektrumu.



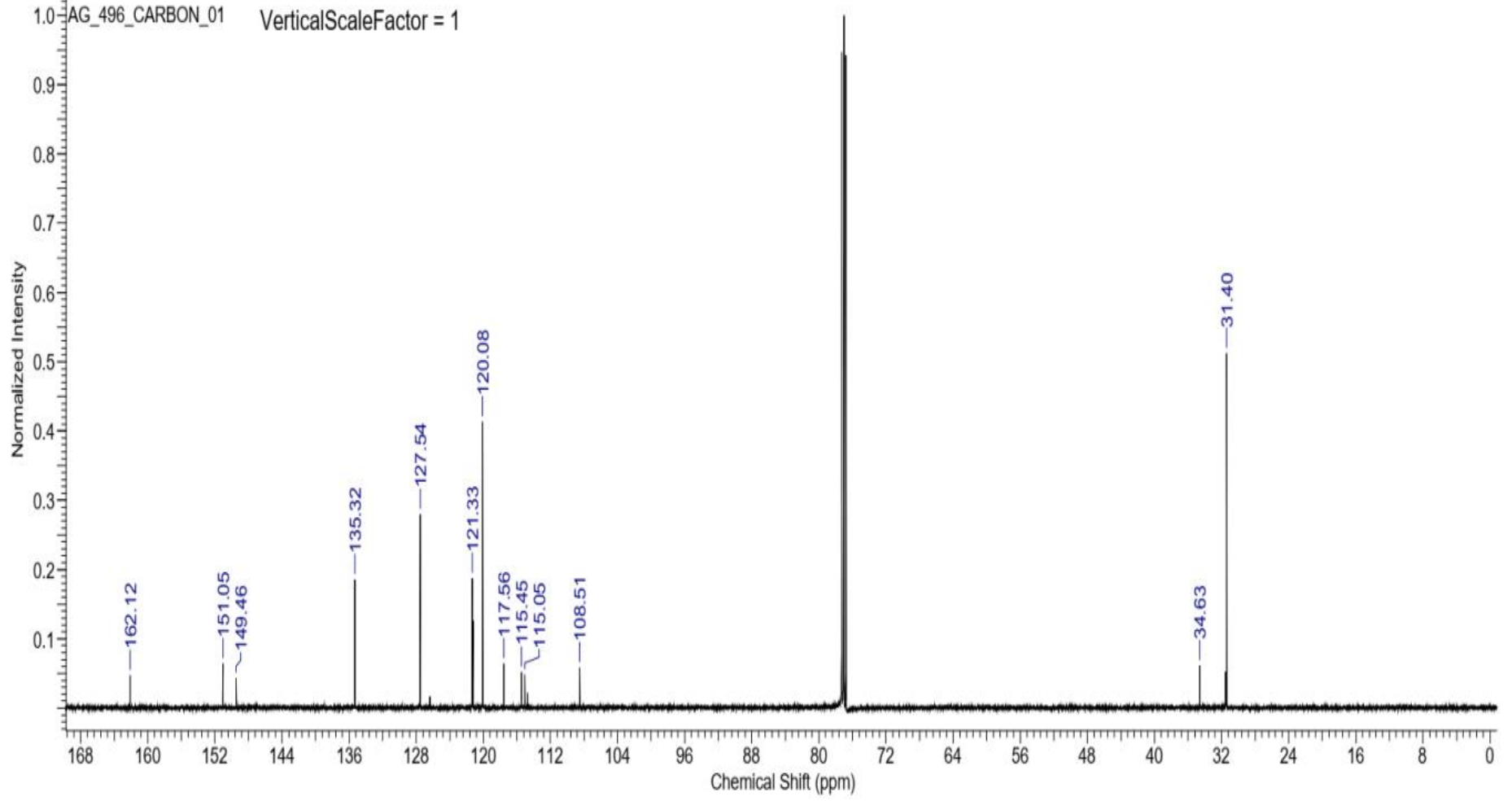
Şekil A.3. 4-(Ferrosenilfenoksi)ftalonitril (**L1**) bileşiğine ait CDCl_3 içinde alınmış ^{13}C -NMR spektrumu.



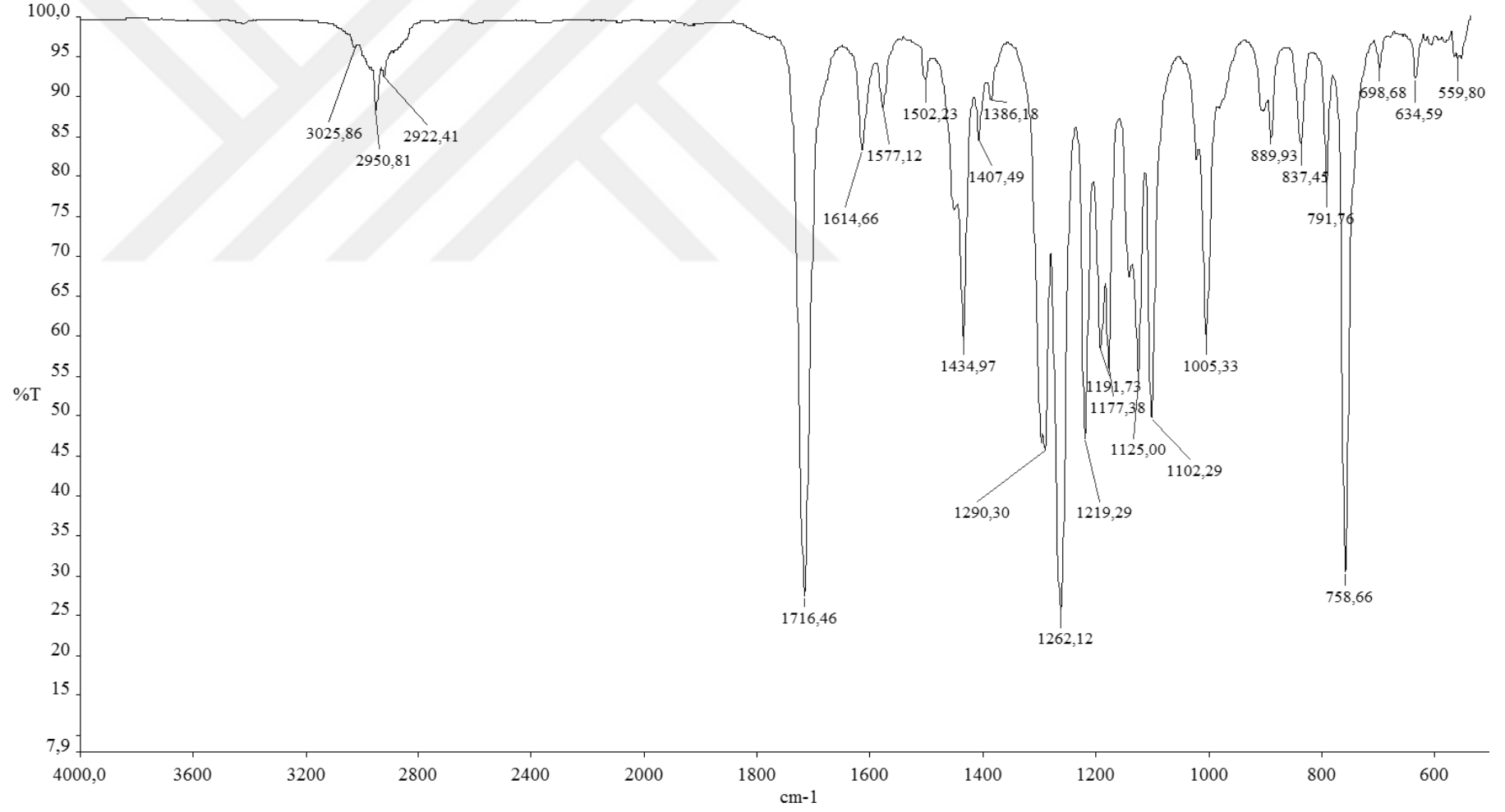
Şekil A.4. 4-(4-ter-bütilfenoksi) ftalonitril (L2) bileşiğine ait FTIR spektrumu.



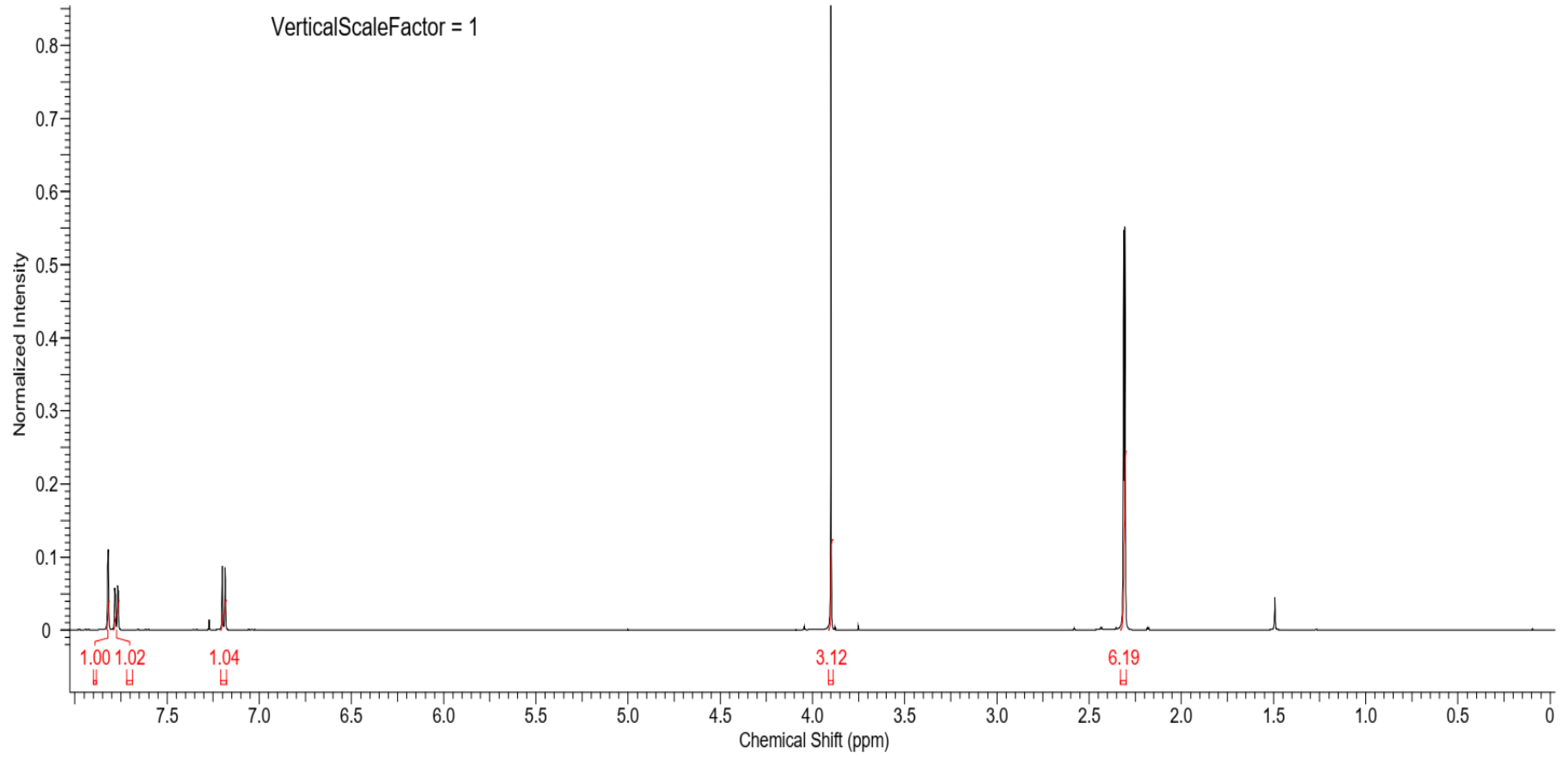
Şekil A.5. 4-(4-ter-bütilfenoksi)ftalonitril (**L2**) bileşiğine ait CDCl_3 içinde alınmış ^1H -NMR spektrumu



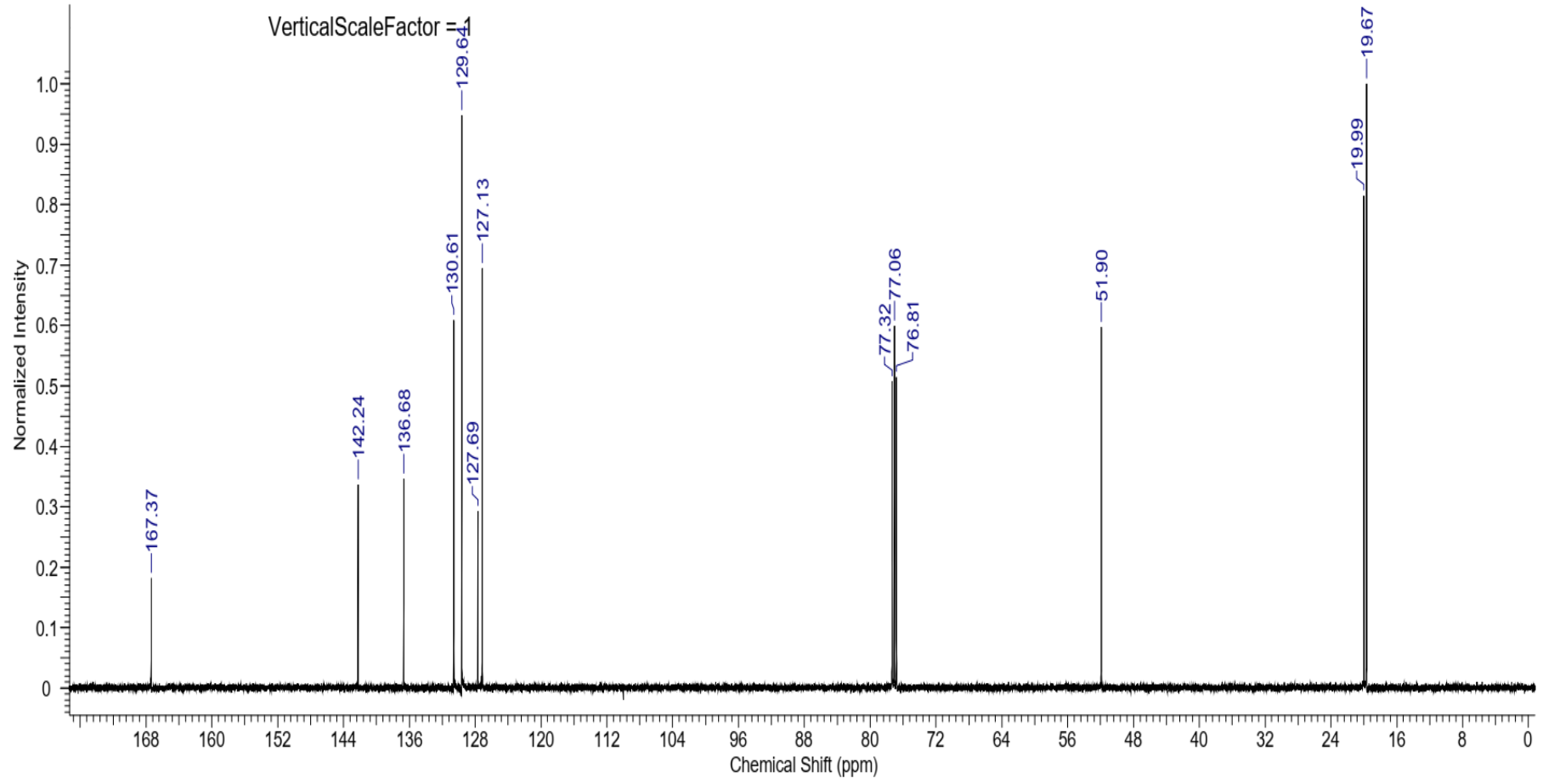
Şekil A.6. 4-(4-ter-bütilfenoksi)ftalonitril (**L2**) bileşiğine ait CDCl_3 içinde alınmış ^{13}C -NMR spektrumu



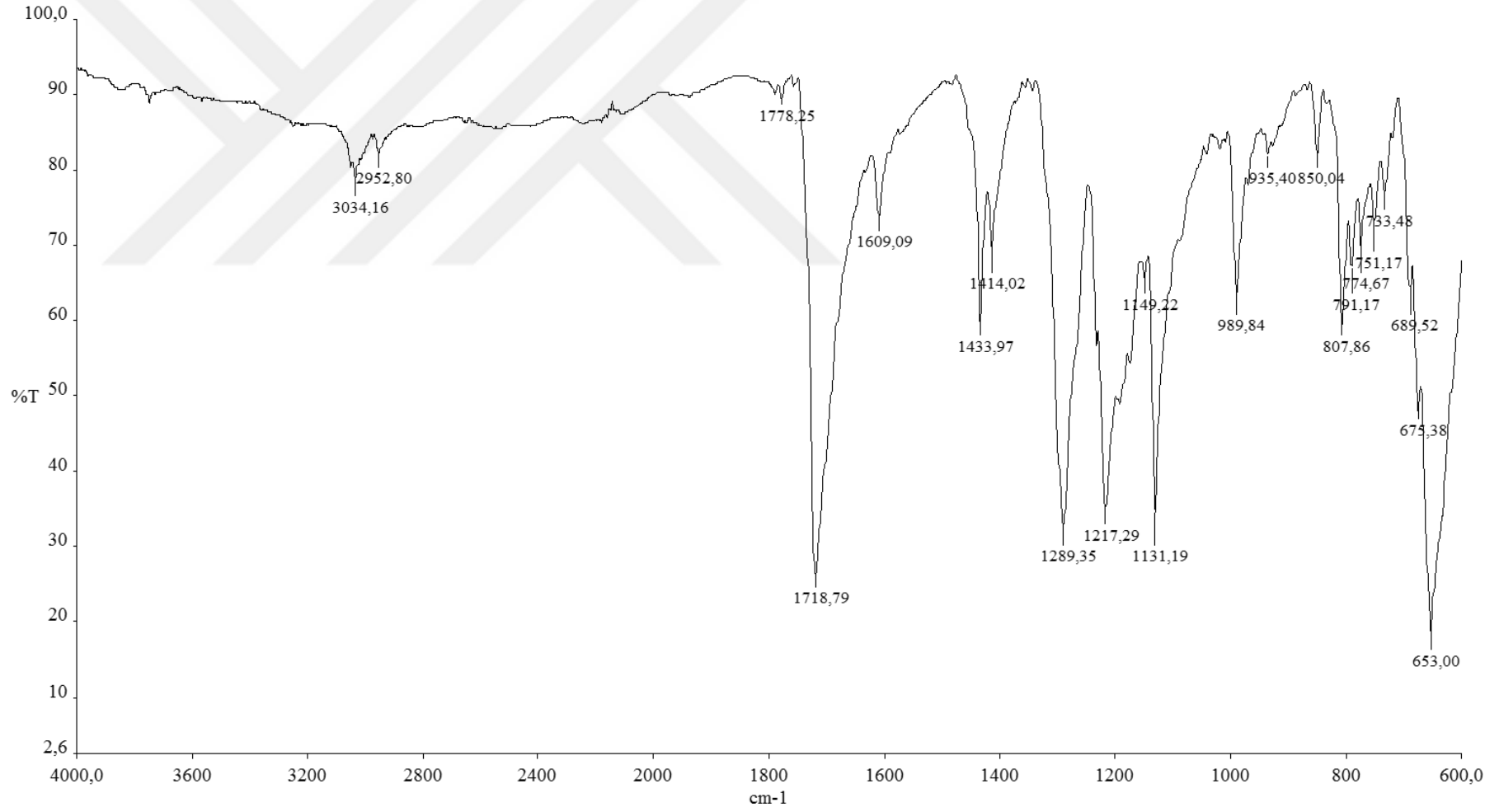
Şekil A.7. Metil 3,4-dimetilbenzoat (N1) bileşiğine ait FTIR spektrum



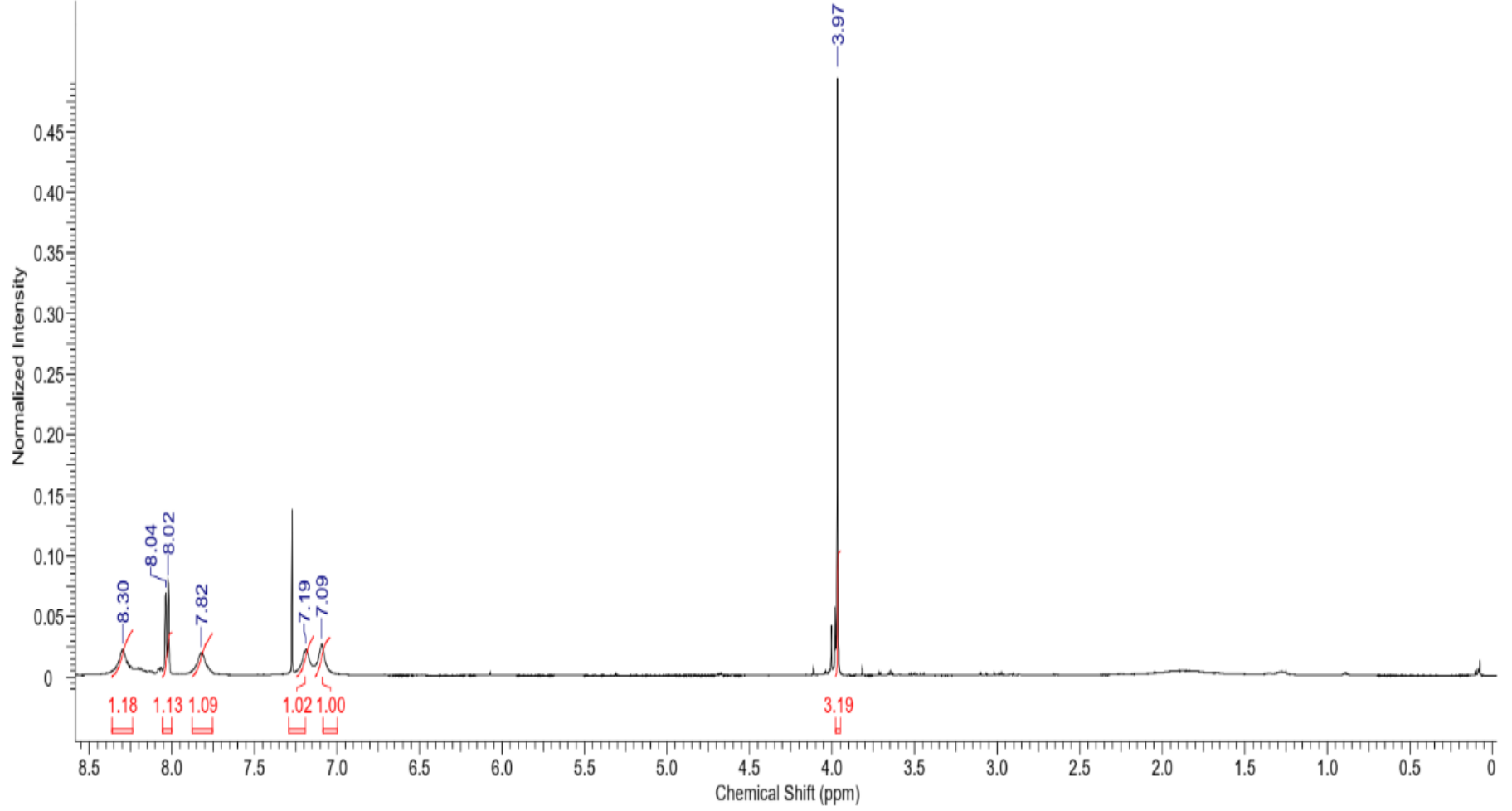
Şekil A.8. Metil 3,4-dimetilbenzoat (N1) bileşiğine ait CDCl_3 içinde alınmış ^1H -NMR spektrumu



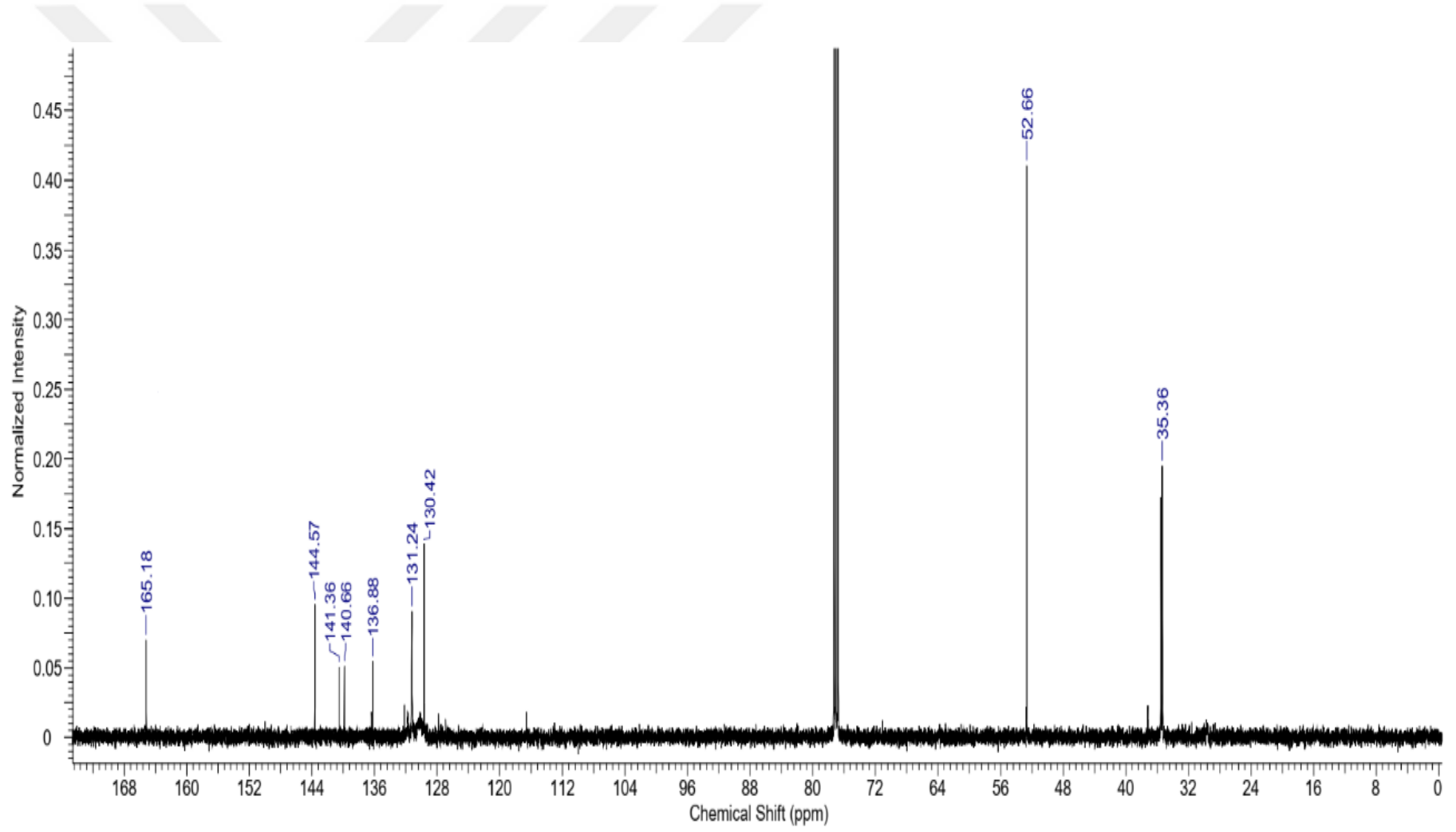
Şekil A.9. Metil 3,4-dimetilbenzoat (N1) bileşiğine ait CDCl_3 içinde alınmış ^{13}C -NMR spektrumu.



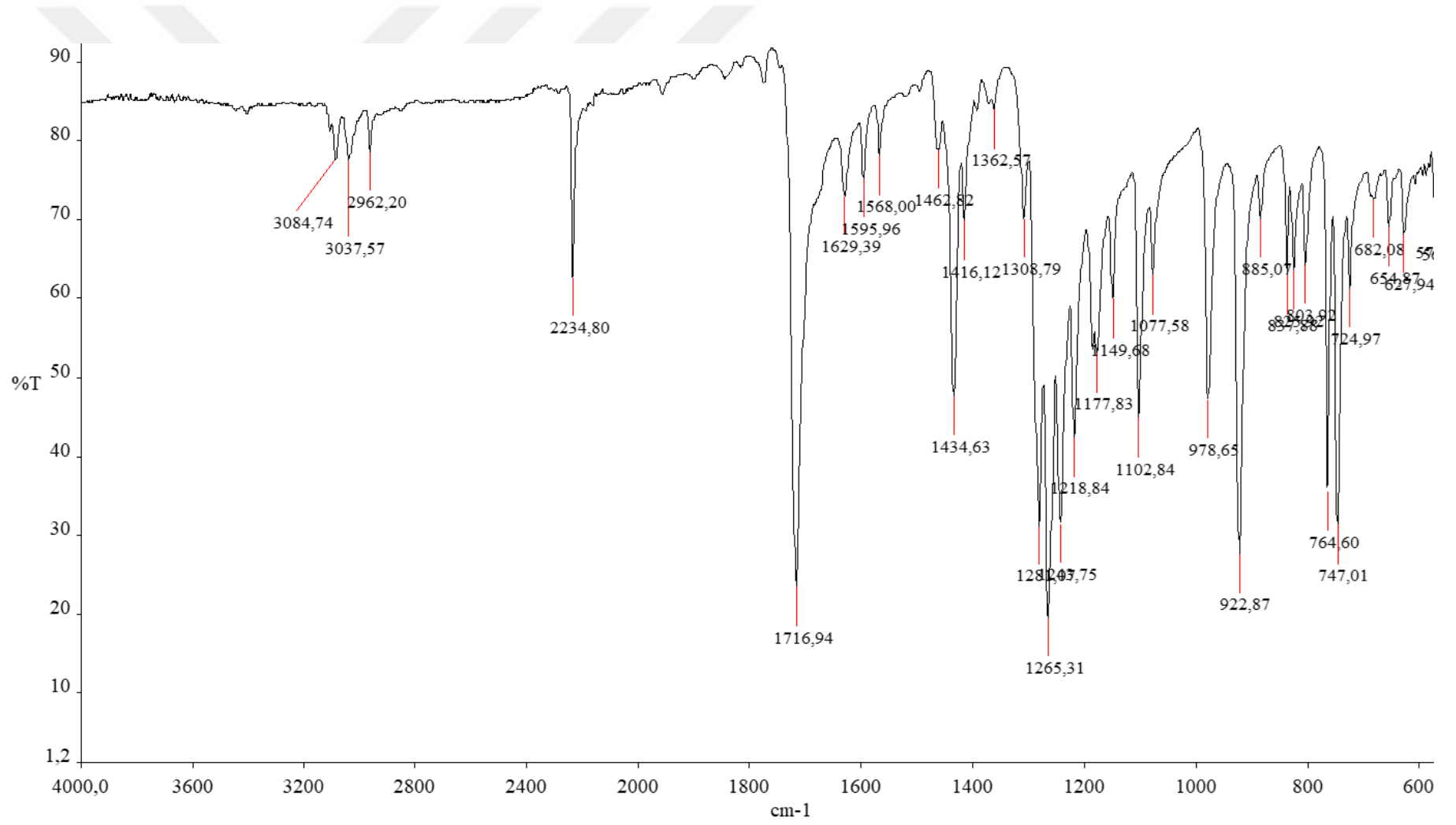
Şekil A.10. Metil 3,4-dibromobenzoat (N2) bileşiğine ait **FTIR** spektrumu



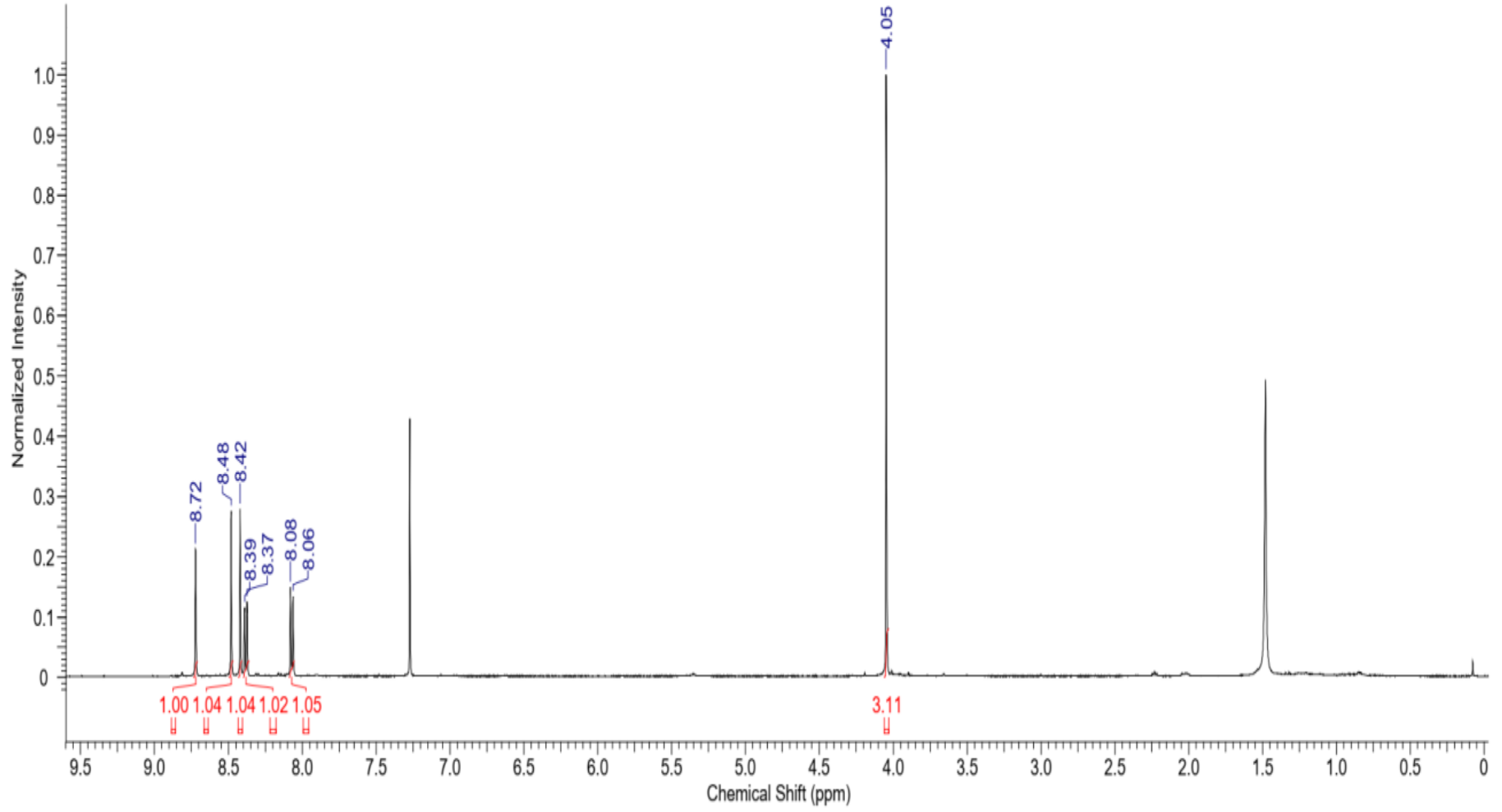
Şekil A.11. Metil 3,4-dibromobenzoat (N2) bileşiğine ait CDCl_3 içinde alınmış ^1H -NMR spektrumu



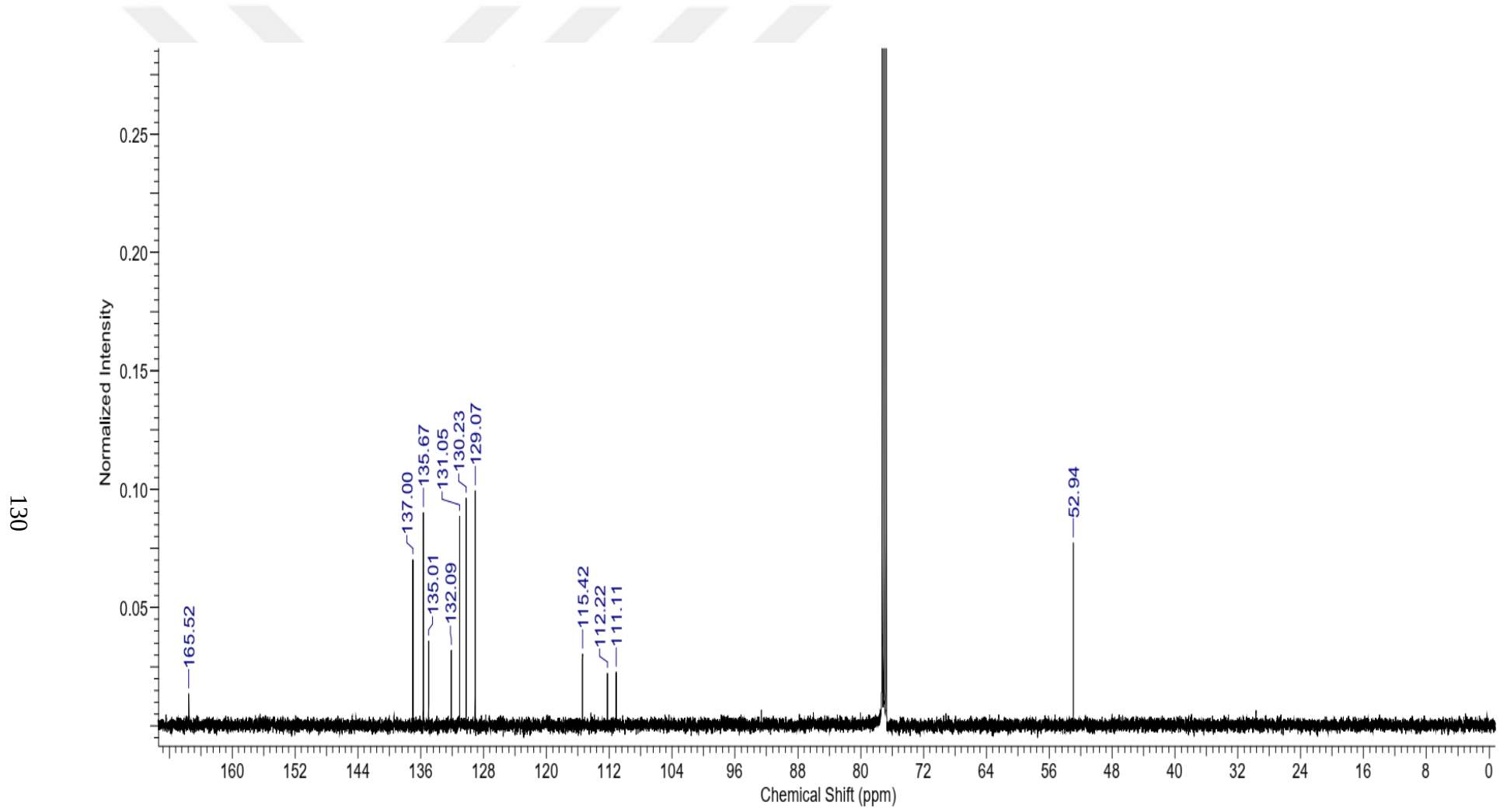
Şekil A.12. Metil 3,4-dibromobenzoat (N2) bileşiğine ait CDCl_3 içinde alınmış ^{13}C -NMR spektrumu



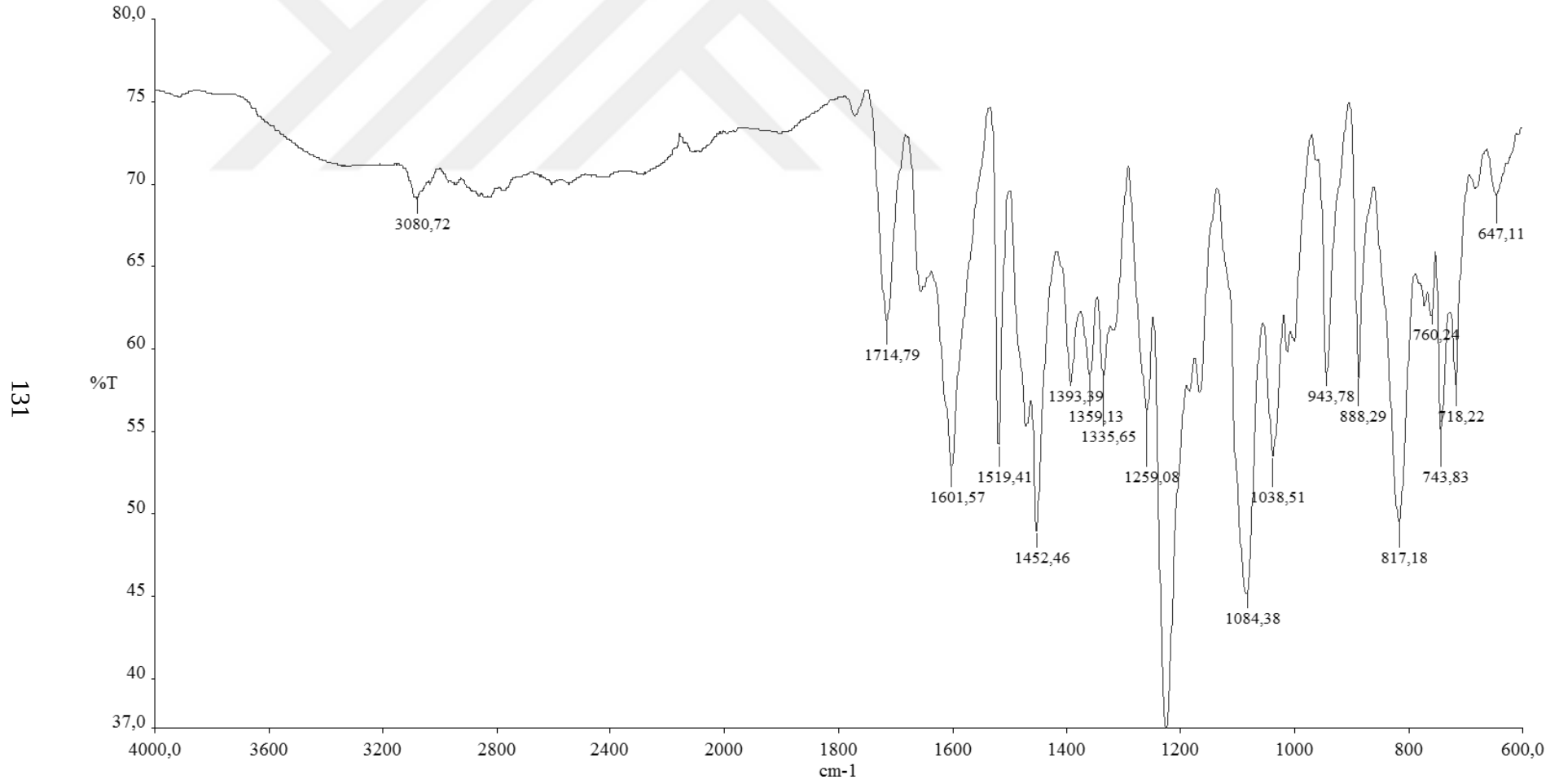
Şekil A.13. 6-Karboksimetil-2,3-disiyanonaftalen (**N3**) bileşiğine ait **FTIR** spektrumu



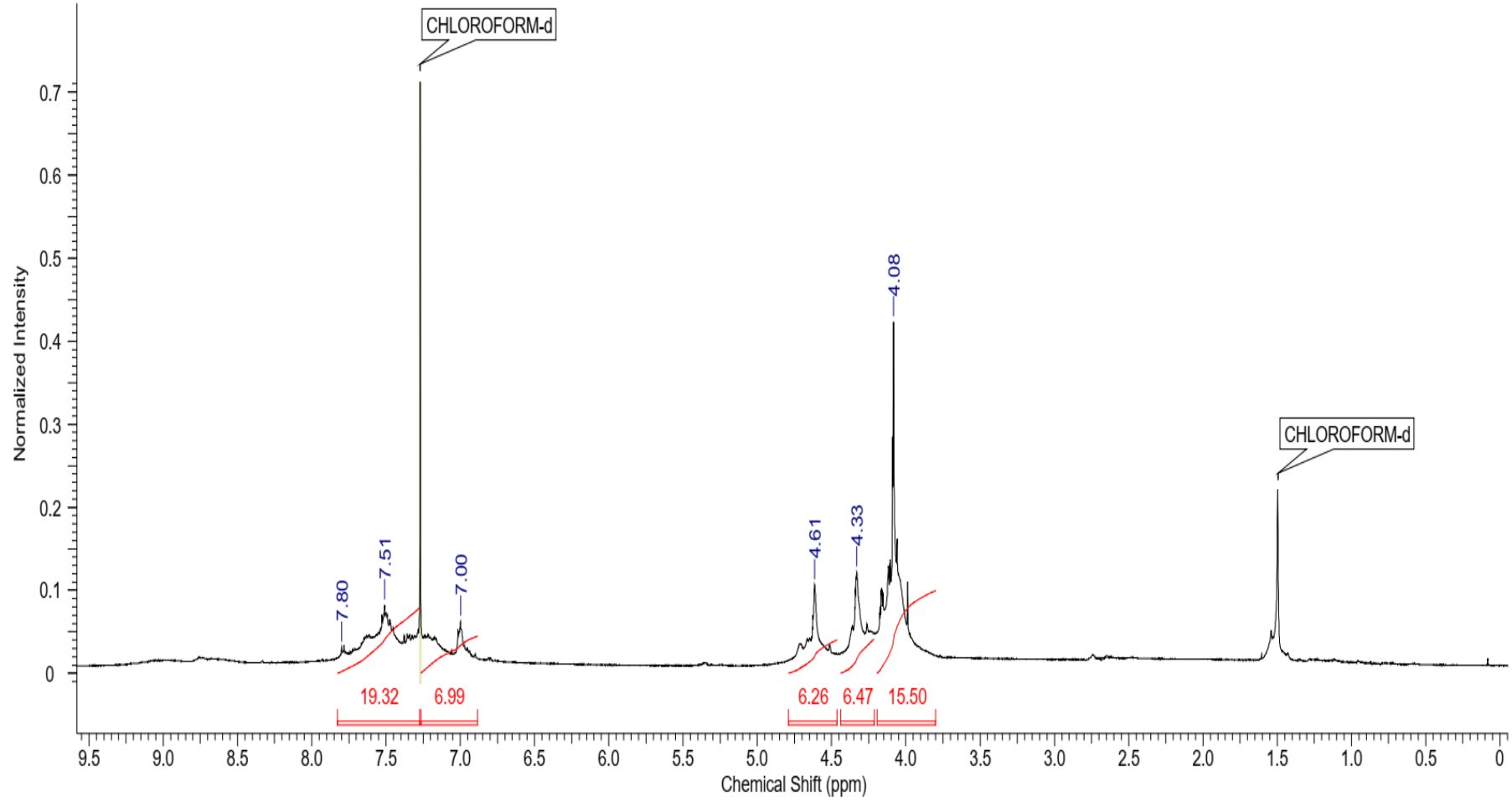
Şekil A.14. 6-Karboximetil-2,3-disiyanonaftalen (N3) bileşiğine ait CDCl_3 içinde alınmış ^1H -NMR spektrumu



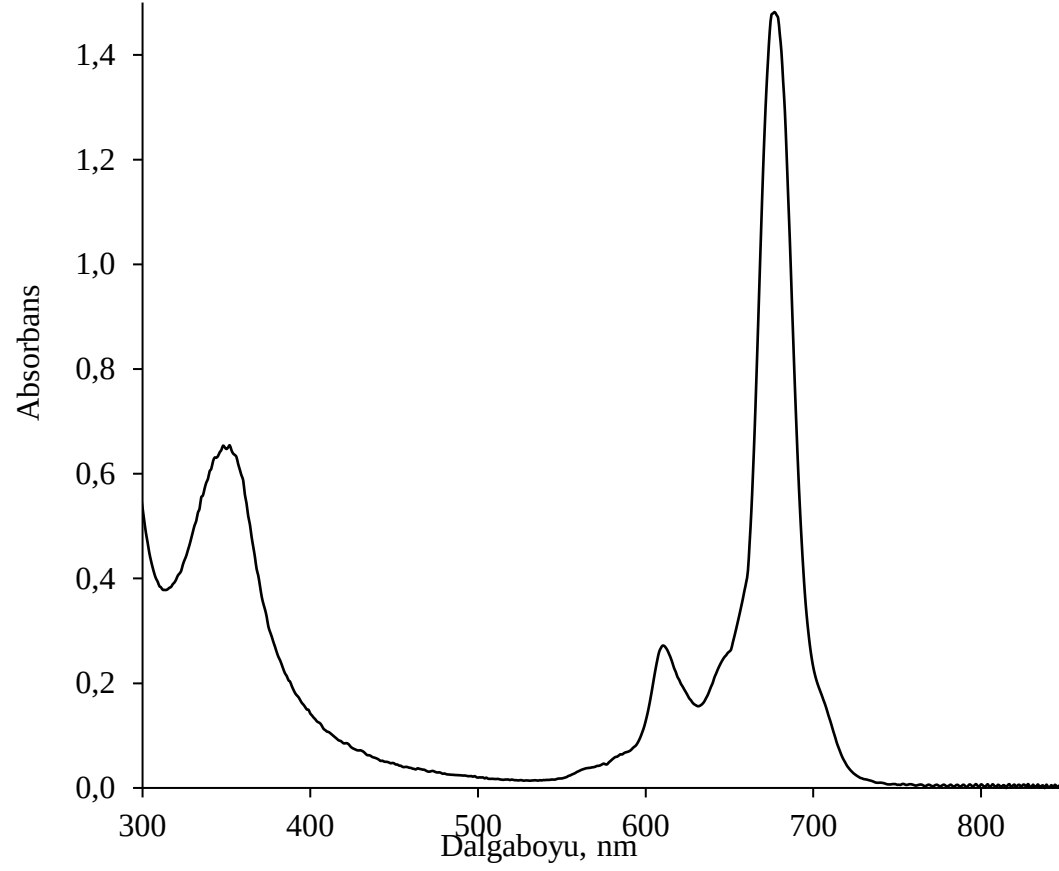
Şekil A.15. 6-Karboksimetil-2,3-disiyanonaftalen (N3) bileşiğine ait **CDCl₃** içinde alınmış **¹³C-NMR** spektrumu



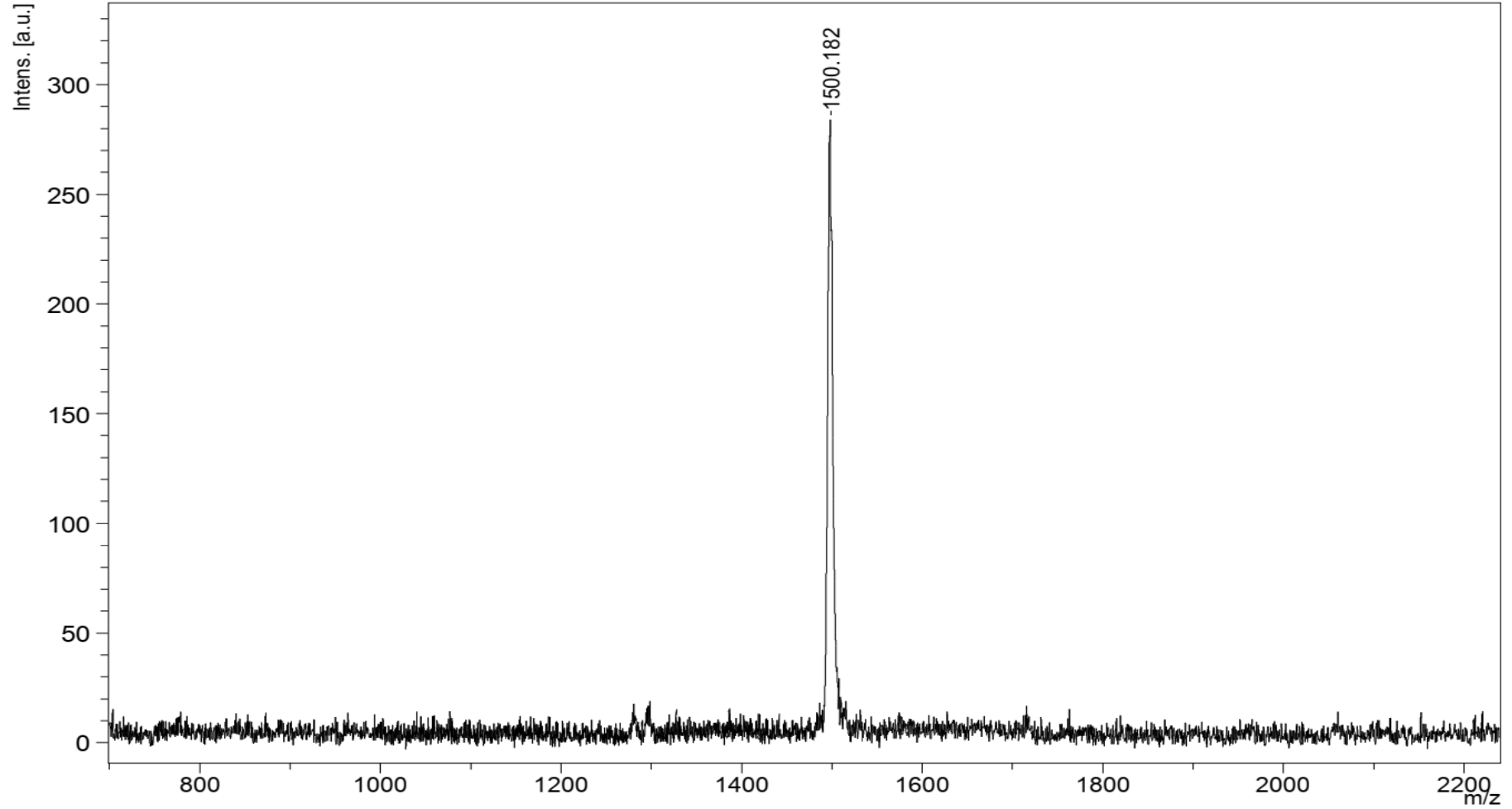
Şekil A.16. ZnPc7 bileşiğine ait **FTIR** spektrumu.



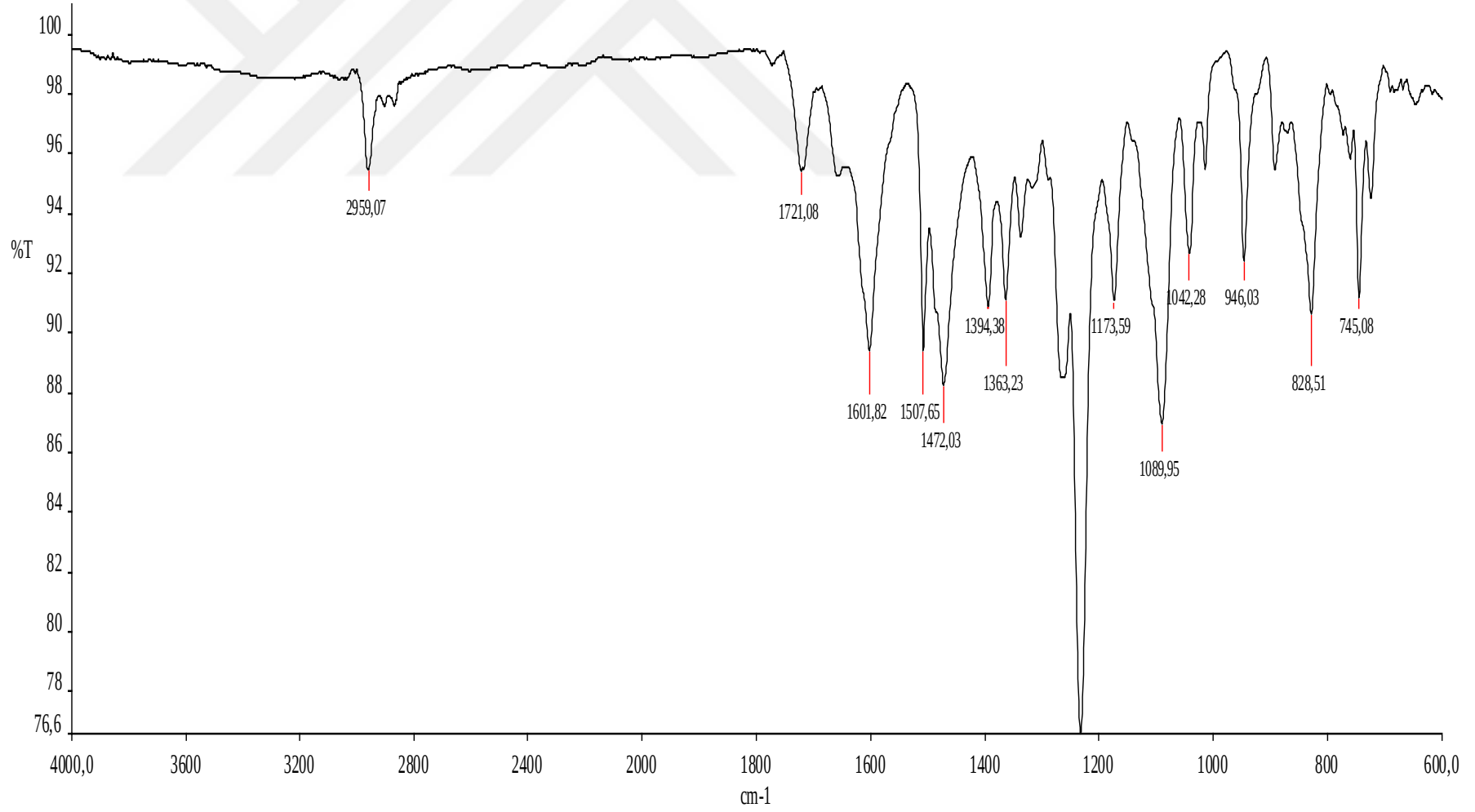
Şekil A.17. ZnPc7 bileşiğine ait CDCl₃ içinde alınmış ¹H-NMR spektrumu



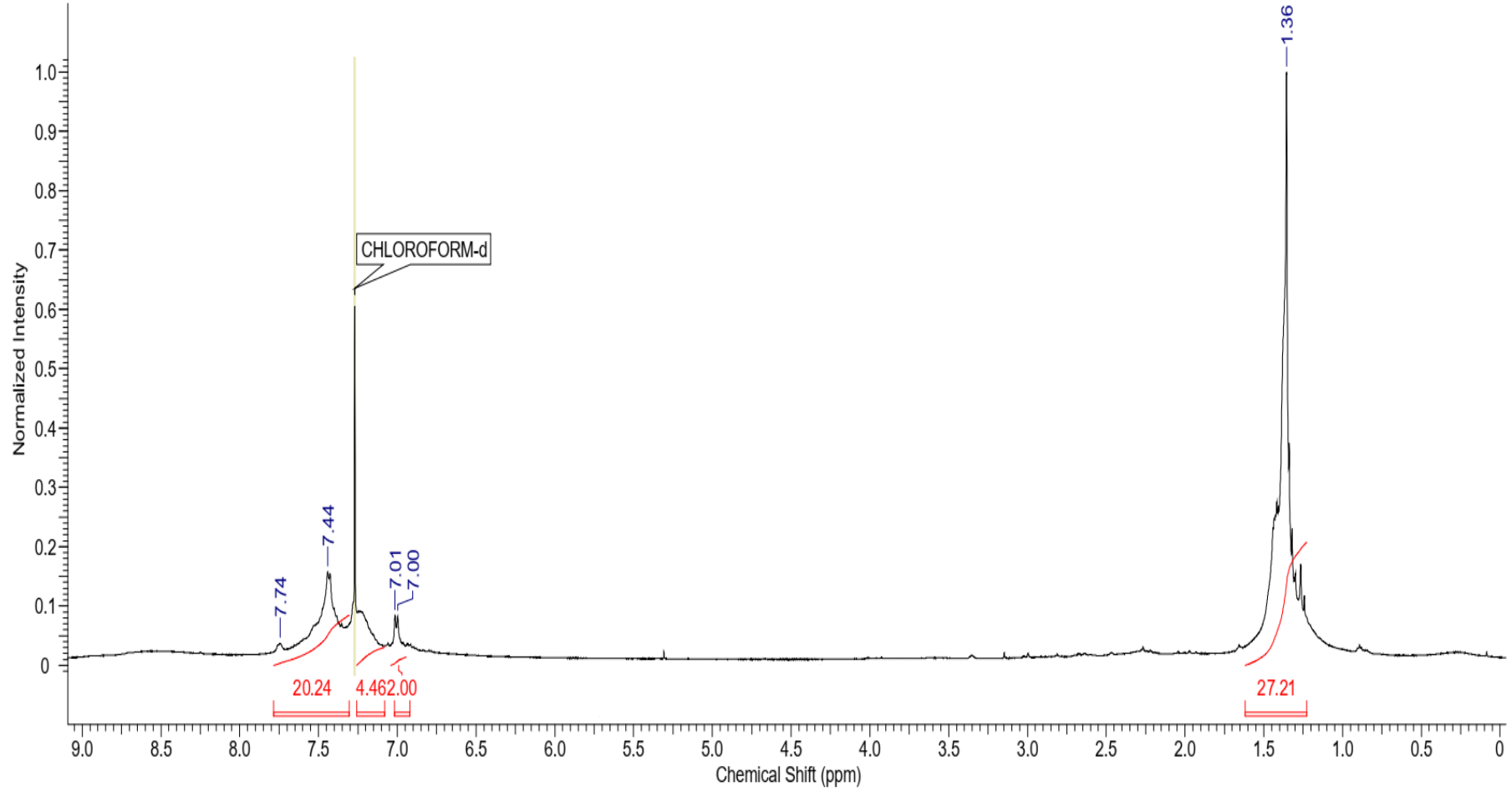
Şekil A.18. ZnPc7 bileşiğine ait THF çözücüsünde alınan UV-Vis spektrumu



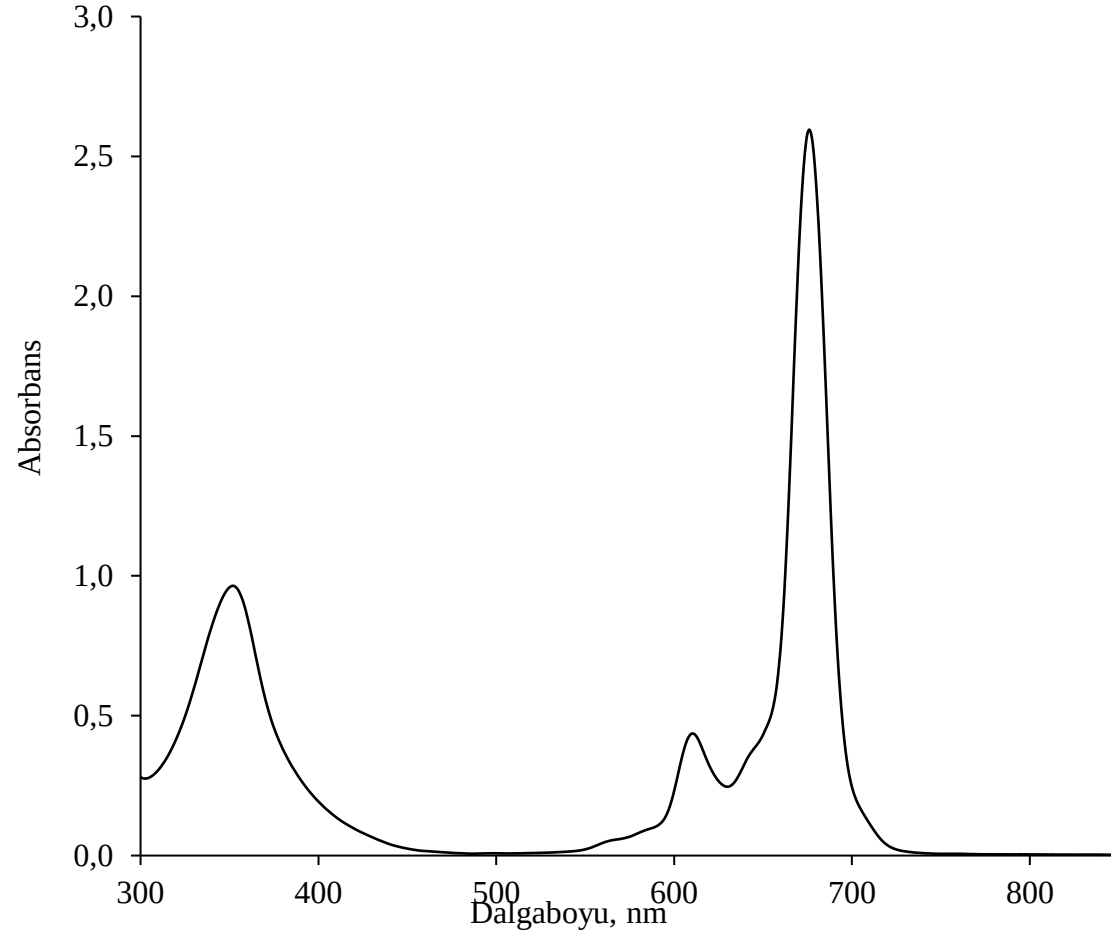
Şekil A.19. ZnPc7 bileşiğine ait MALDI-TOF kütle spektrumu (Matrix: DIT)



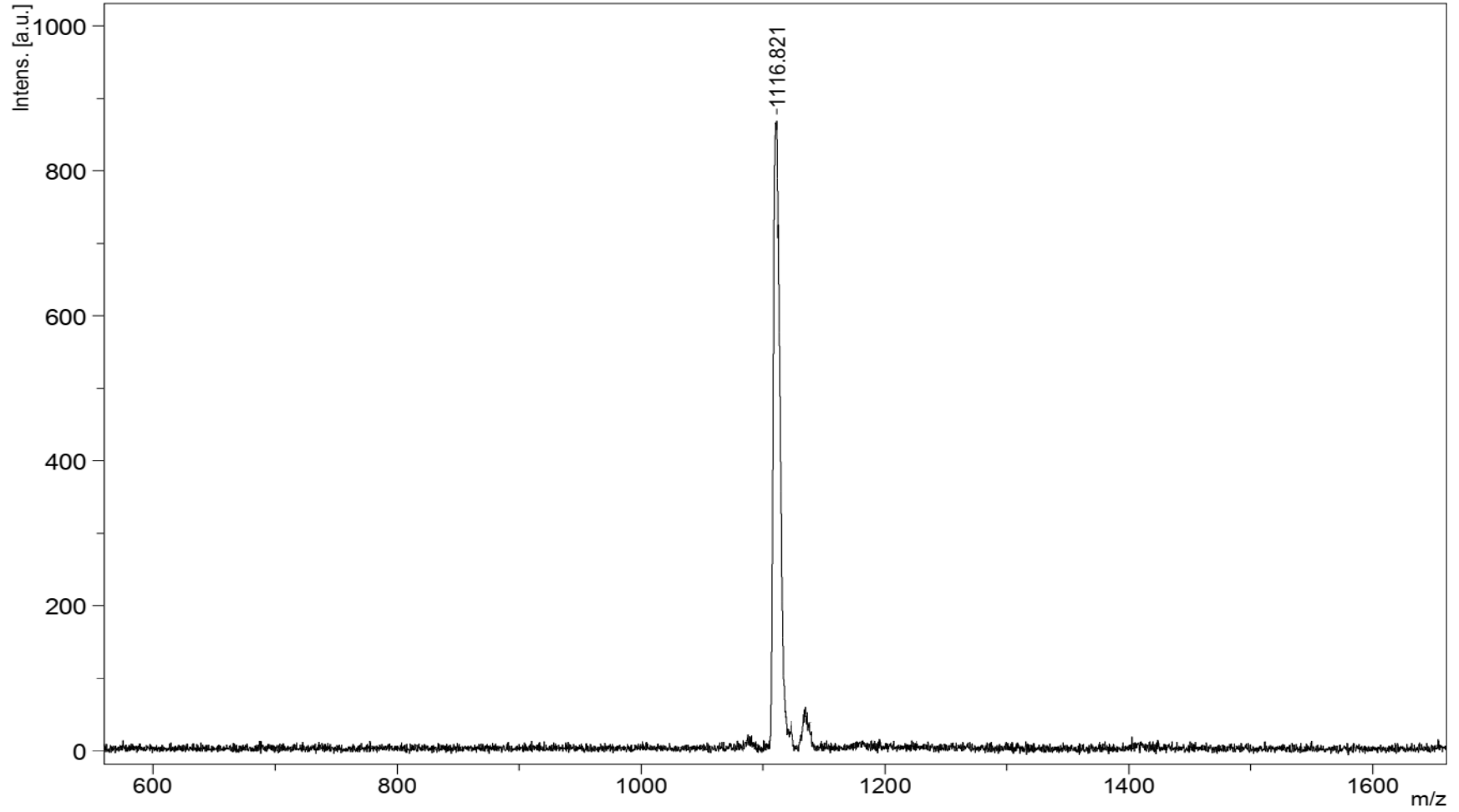
Şekil A.20. ZnPc8 bileşiğine ait FTIR spektrumu



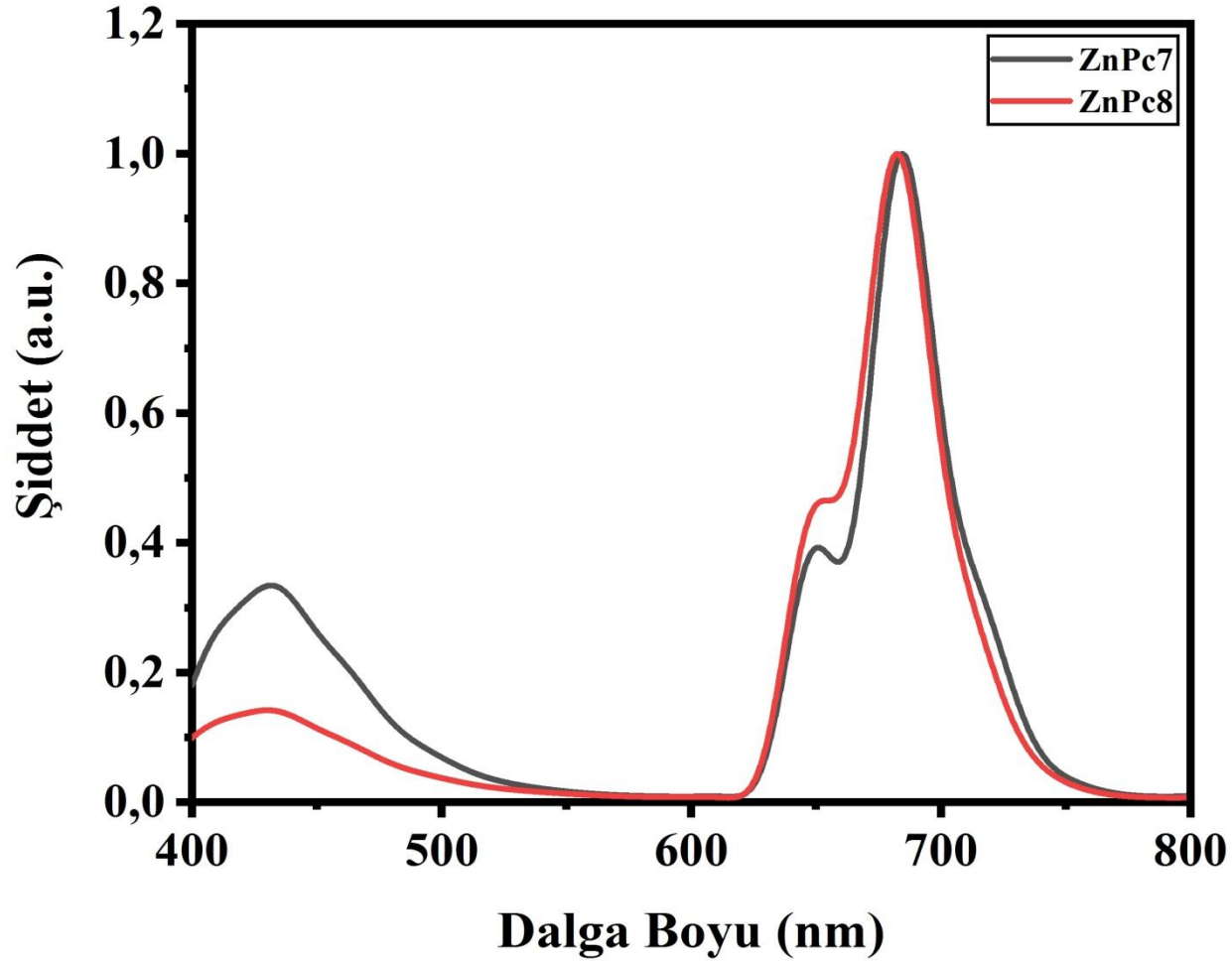
Şekil A.21. ZnPc8 bileşiğine ait CDCl₃ içinde alınmış ¹H-NMR spektrumu.



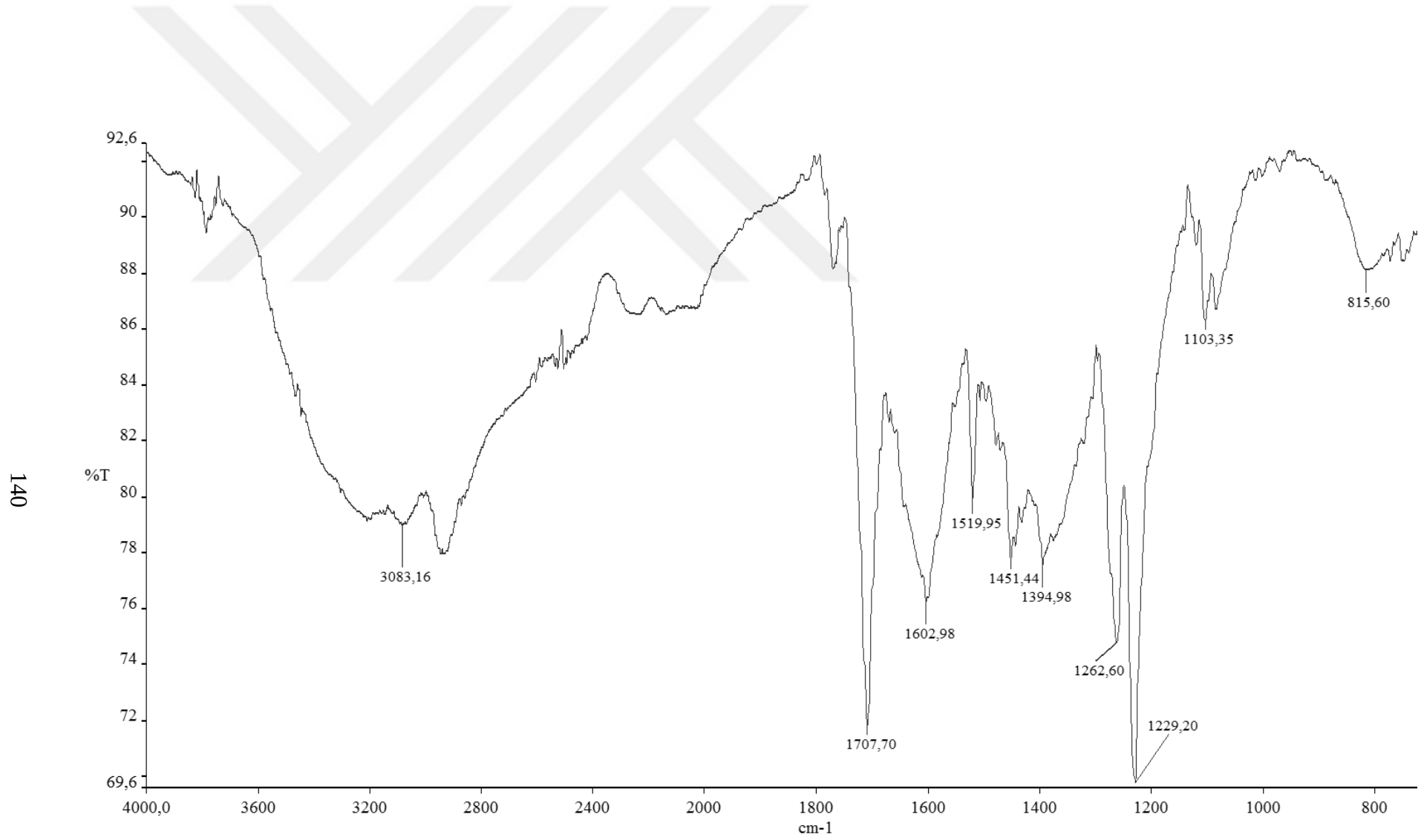
Şekil A.22. ZnPc8 bileşiğine ait THF çözücüsünde alınan UV-Vis spektrumu



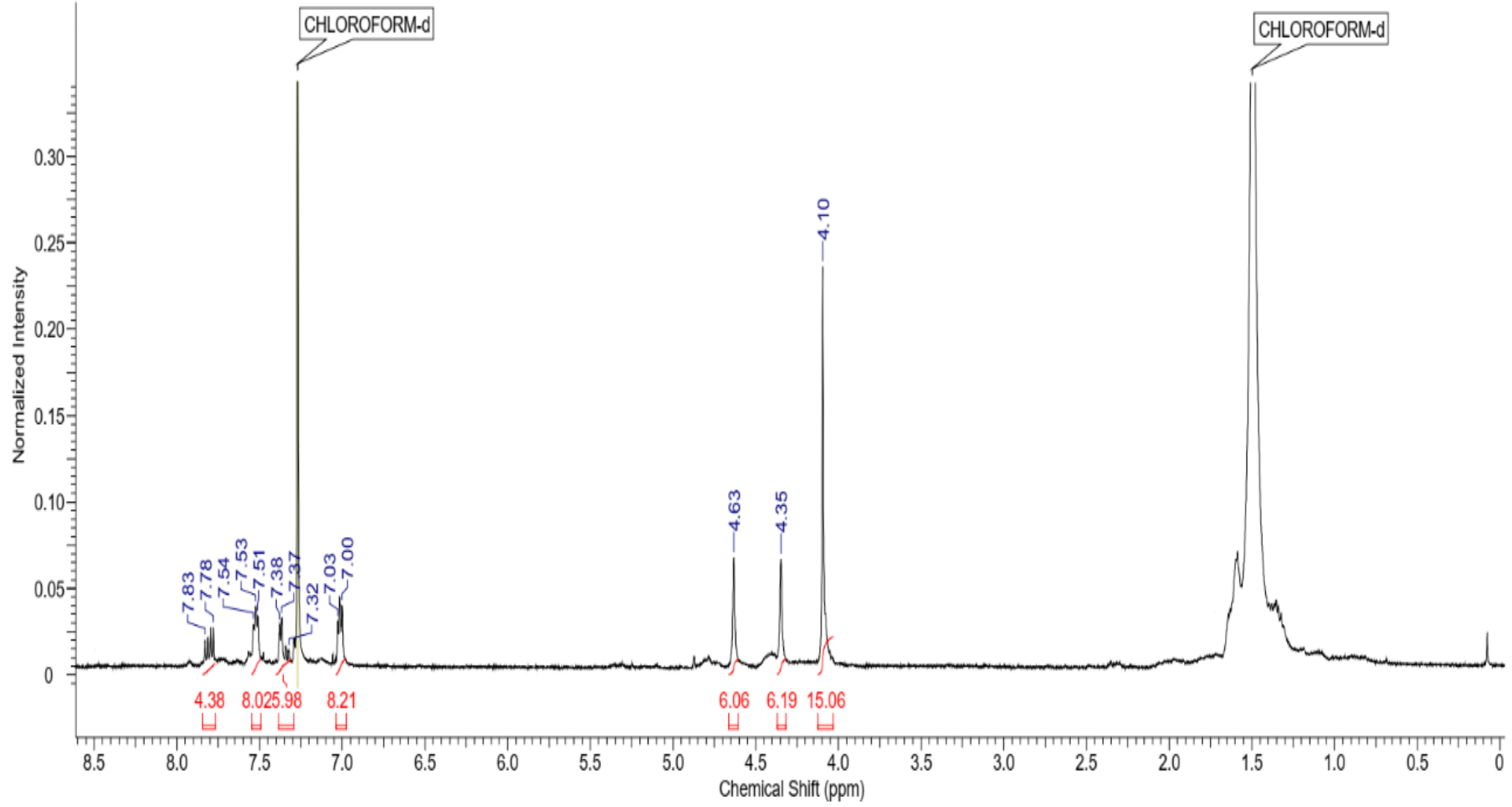
Şekil A.23. ZnPc8 bileşiğine ait MALDI-TOF kütle spektrumu (Matrix: DIT).



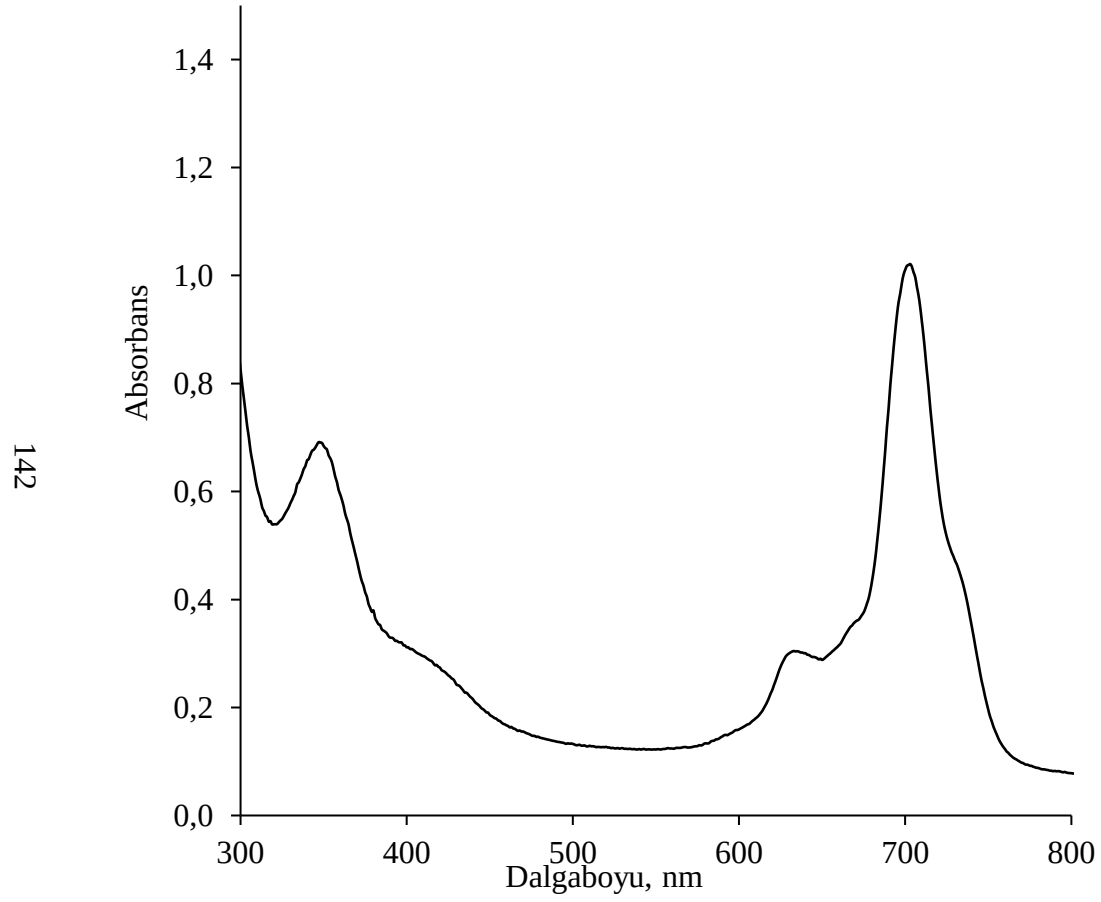
Şekil A.24. ZnPc7-8 bileşiklerine ait fotoluminesans spektrumları ($\lambda_{uyarılma}=650$ nm)



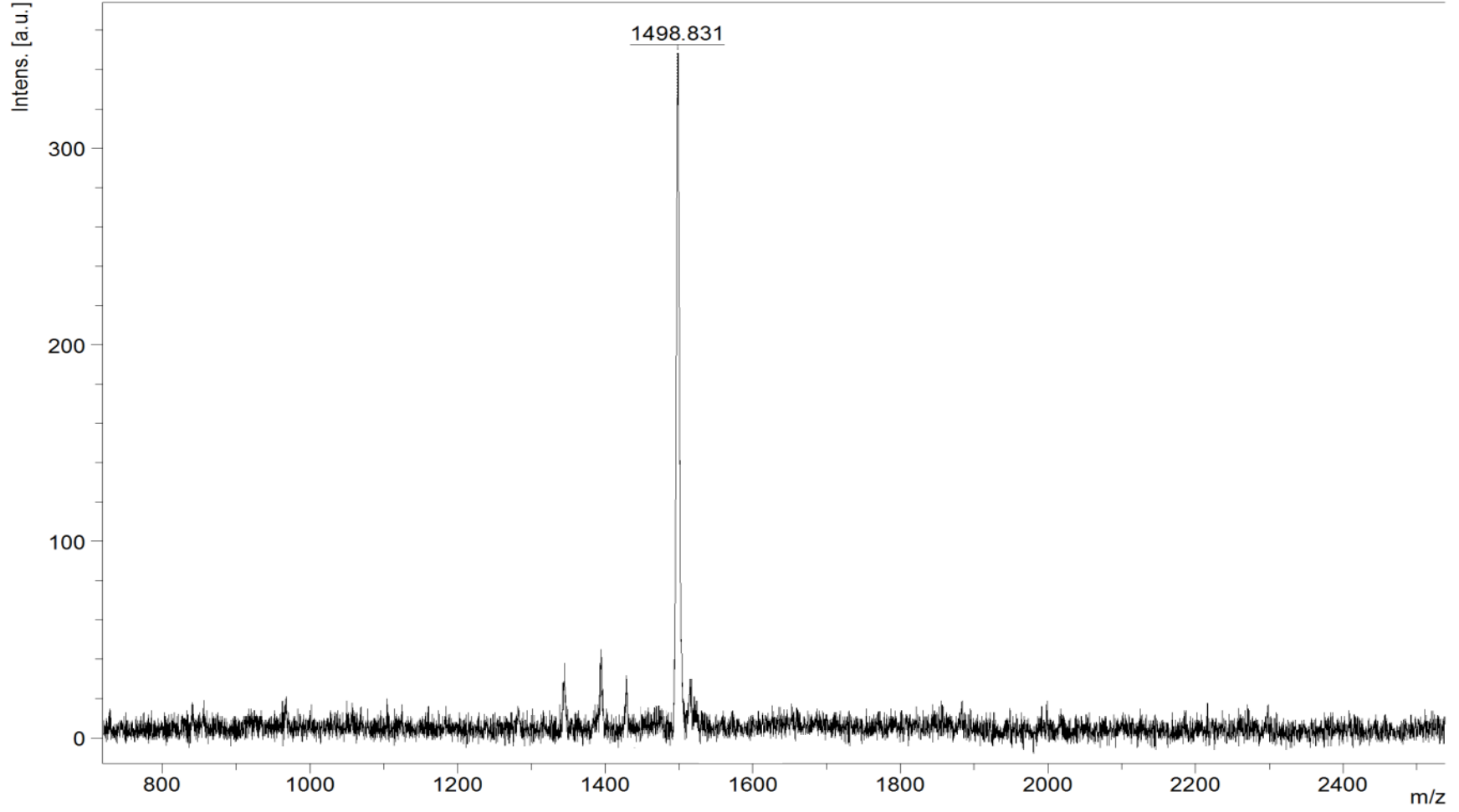
Şekil A.25. TiOPc7 bileşiğine ait FTIR spektrumu



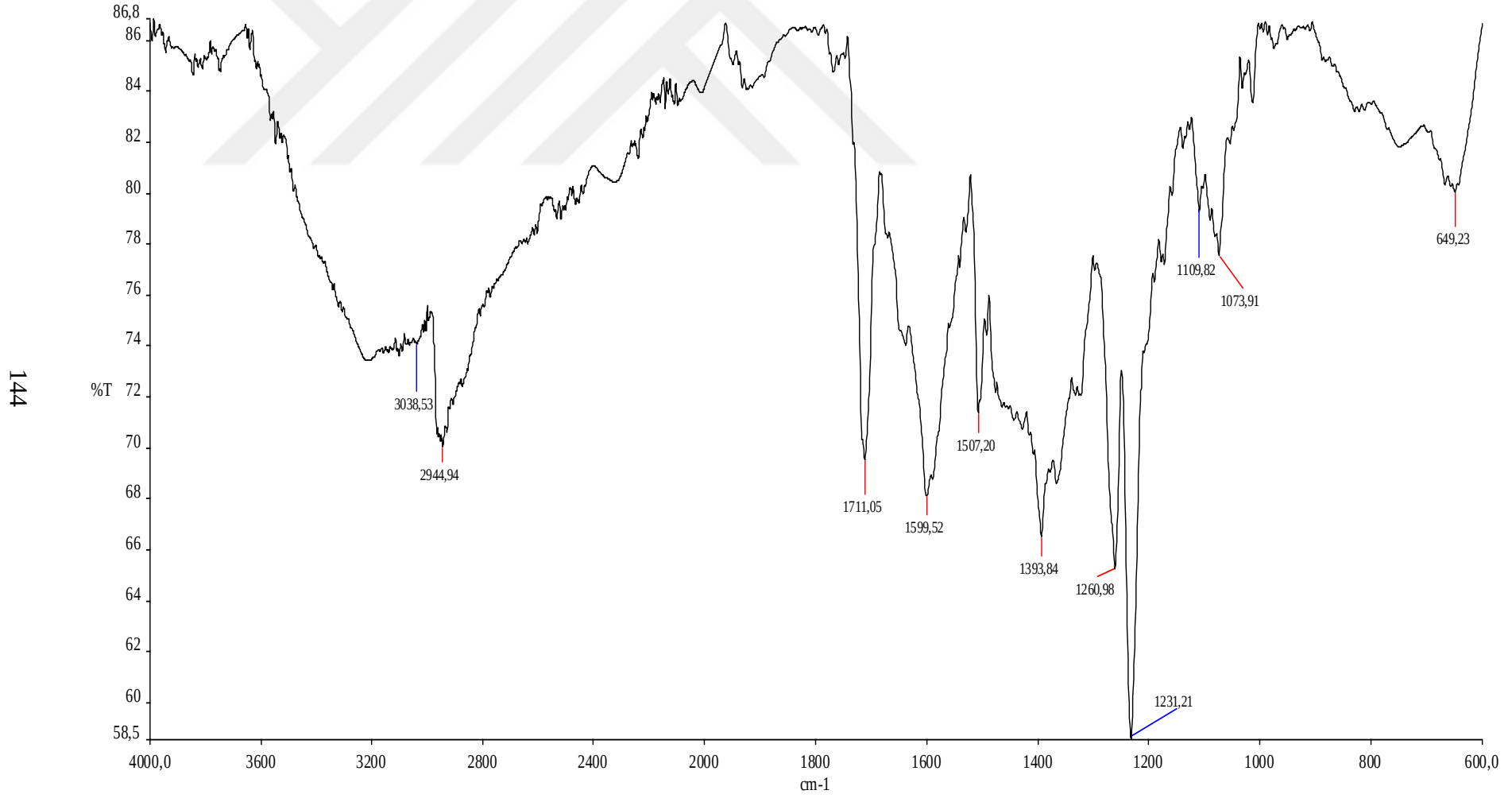
Şekil A.26. TiOPc7 bileşiğine ait CDCl_3 içinde alınmış ^1H -NMR spektrumu



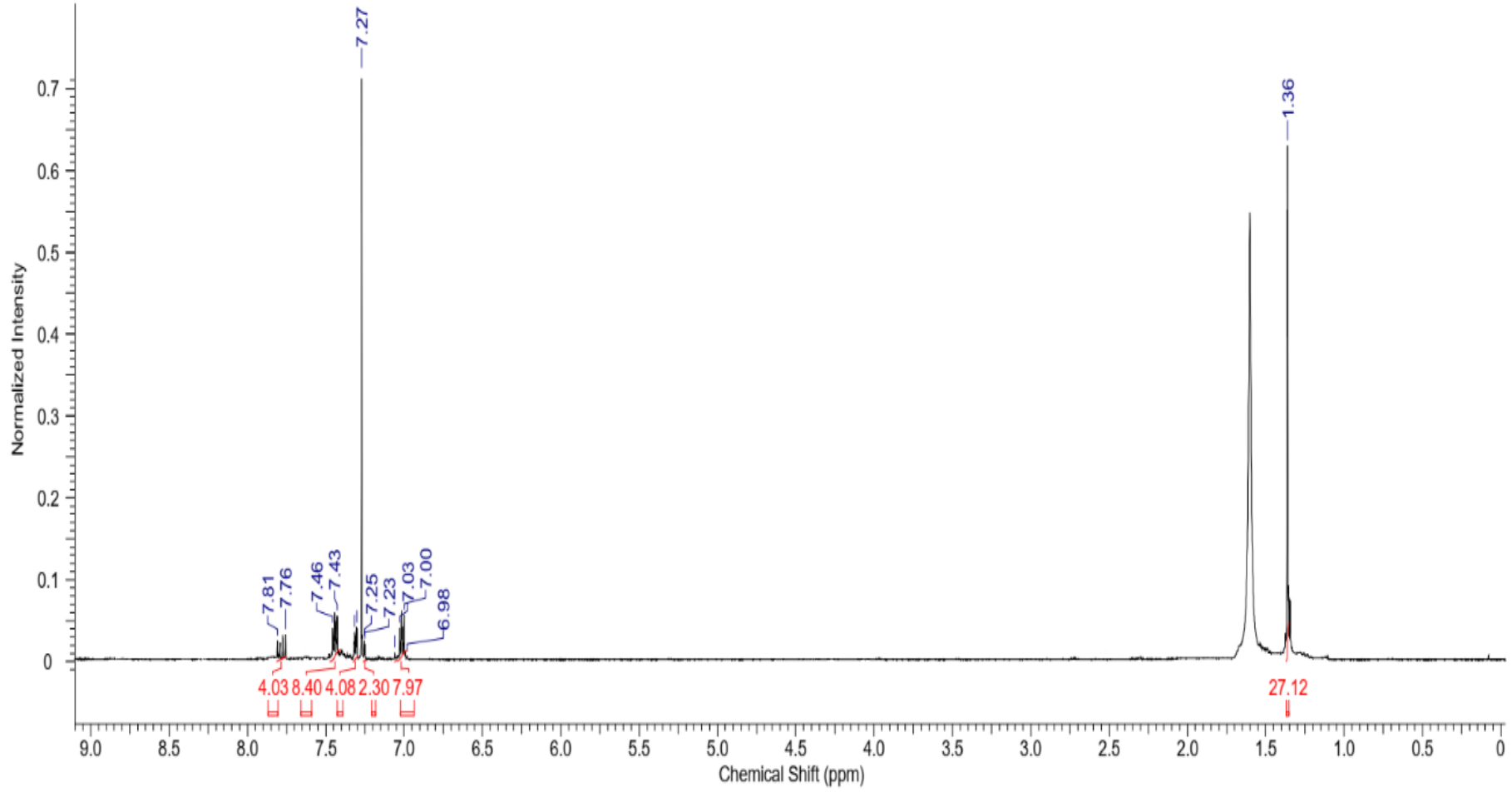
Şekil A.27. TiOPc7 bileşiğine ait THF çözücüsünde alınan UV-Vis spektrumu



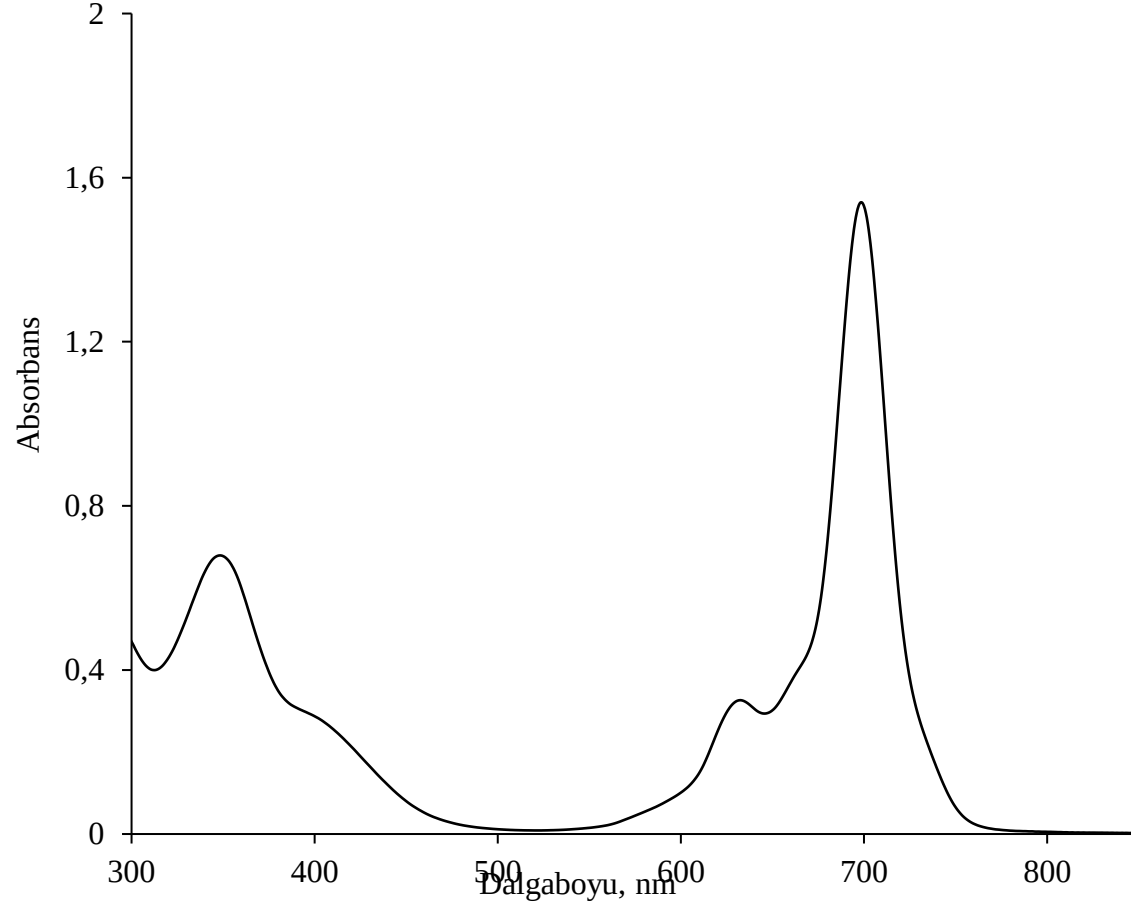
Şekil A.28. TiOPc7 bileşiğine ait MALDI-TOF kütle spektrumu (Matrix: DIT).



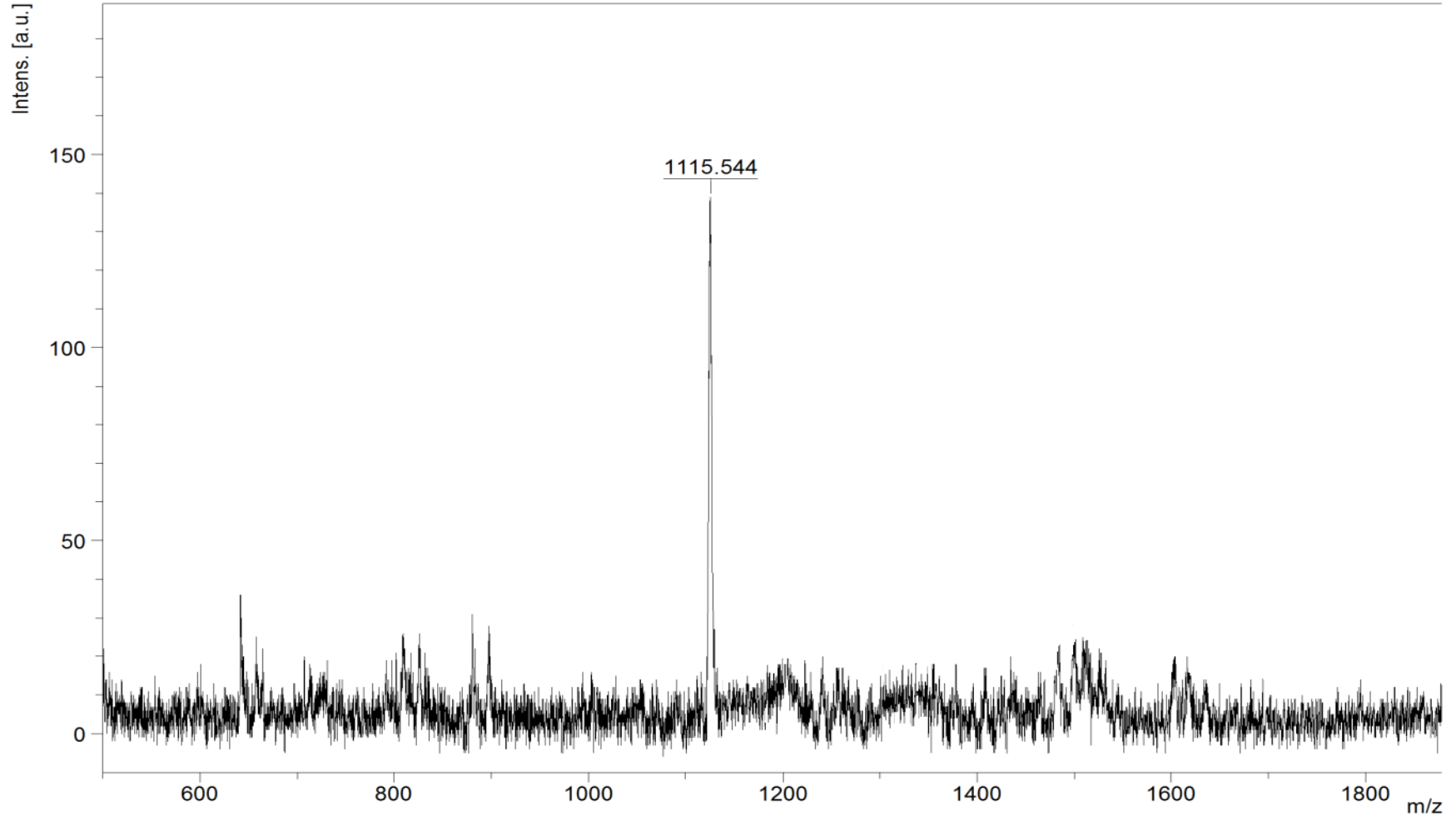
Şekil A.29. TiOPc8 bileşiğine ait FTIR spektrumu



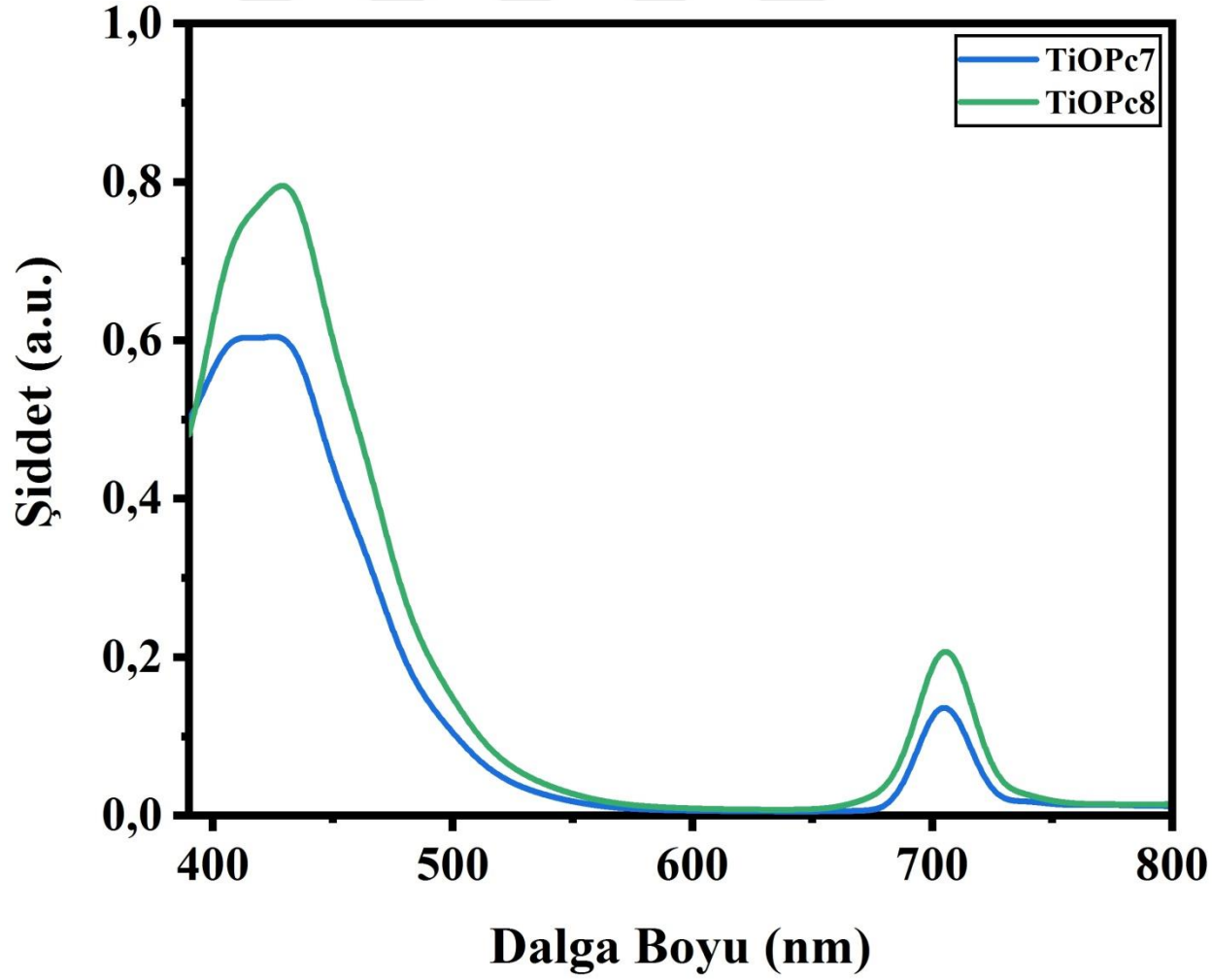
Şekil A.30. TiOPc8 bileşiğine ait CDCl₃ içinde alınmış ¹H-NMR spektrumu



Şekil A.31. TiOPc8 bileşiğine ait THF çözücüsünde alınan UV-Vis spektrumu



Şekil A.32. TiOPc8 bileşiğine ait MALDI-TOF kütle spektrumu (Matrix: DIT).



Şekil A.33. TiOPc7-8 bileşiklerine ait fotoluminesans spektrumları ($\lambda_{uyarılma}=650$ nm)

ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Yiğit Can DEMİRCİ

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2018, Sakarya Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü
- **Yükseklisans** : Devam Ediyor, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Fizikokimya

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

- 2018 yılında Sakarya Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünü birincilikle tamamladı.
- 2020-2022 yılları arasında 119Z082 nolu TÜBİTAK 1001 projesinde bursiyer olarak çalıştı.

TEZDEN TÜRETİLEN ESERLER:

- Electrochemical properties and solar cell assembly of highly efficient 4-ferrosenilfenoksi ftalonitril substituted Zn-phthalocyanines
Şeyma Nur YILDIRIR¹, Nuray ARSLAN¹, Yiğit Can DEMİRCİ^{2,3}, Soner ÇAKAR^{3,4}, Altuğ Mert SEVİM¹, Mahmut ÖZACAR^{2,3}, Ahmet GÜL¹

DİĞER ESERLER