

ZONGULDAK BÜLENT ECEVİT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

GÜNEŞ PİLLERİNDE BOYA OLARAK MONO KARBOKSİLİK ASİT SÜBSTİTÜE
ÇİNKO FTALOSYANİNLERİN KULLANILMASI

KİMYA ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

BORAY TÜRKİLİ

EYLÜL 2021

ZONGULDAK BÜLENT ECEVİT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

GÜNEŞ PİLLERİNDE BOYA OLARAK MONO KARBOKSİLİK ASİT SÜBSTİTÜE
ÇİNKO FTALOSYANİNLERİN KULLANILMASI

KİMYA ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Boray TÜRKİLİ

DANIŞMAN: Doç. Dr. Soner ÇAKAR

ZONGULDAK

Eylül 2021

KABUL:

Boray TÜRKİLİ tarafından hazırlanan ‘‘Güneş Pillerinde Boya Olarak Mono Karboksilik Asit Sübstitüe inko Ftalosyaninlerin Kullanılması’’ başlıklı bu çalışma jürimiz tarafından değerlendirilerek Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans Tezi olarak oybirliğiyle kabul edilmiştir. 22/09/2021

Danışman: Doç. Dr. Soner ÇAKAR

Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakltesi, Kimya Bölümü

ye: Prof. Dr. Mahmut ÖZACAR

Sakarya Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakltesi, Kimya Bölümü

ye: Doç. Dr. Hasan ÇABUK

Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakltesi, Kimya Bölümü

ONAY:

Yukarıdaki imzaların, adı geçen ęretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

..../..../2021

Prof. Dr. Ahmet ÖZARSLAN
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü



“Bu tezdeki tüm bilgilerin akademik kurallara ve etik ilkelere uygun olarak elde edildiğini ve sunulduğunu; ayrıca bu kuralların ve ilkelerin gerektirdiği şekilde, bu çalışmadan kaynaklanmayan bütün atıfları yaptığımı beyan ederim.”

Boray TÜRKİLİ

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

GÜNEŞ PİLLERİNDE BOYA OLARAK MONO KARBOKSİLİK ASİT SÜBSTİTÜE ÇİNKO FTALOSYANİNLERİN KULLANILMASI

Boray TÜRKİLİ

Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Soner ÇAKAR

Eylül 2021, 53 sayfa

Bu çalışmada 4-terbutilfenoksi sübstitüe grupları içeren, 2-karboksifeniletinil (ZnPc3) ve 2-karboksietinil (ZnPc4) bağlayıcı grupları bulunan ftalosyaninlerin sentez ve karakterizasyonu ile boya duyarlı güneş pili (DSSC) uygulamaları gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen ZnPc3 ve ZnPc4 boyaların FTIR, UV-Vis, H-NMR ve PL eğrileri alınarak karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir. Ayrıca sentezlenen boyaların CV ve SWV teknikleri ile elektrokimyasal karakterizasyonları gerçekleştirilerek HOMO ve LUMO enerji düzeyleri belirlenmiştir. Boyaların HOMO ve LUMO enerji düzeyleri ile DSSC’lerde kullanımı ve güneş pili verim özellikleri ile ilişkileri araştırılmıştır. Bu çalışmada ayrıca hidrotermal yöntemle farklı sıcaklıklarda TiO₂ NP’ler sentezlenmiş ve bu NP’ler XRD, FE-SEM ve DRS ile karakterize edilmiştir. Fenil grubuna bağlı karboksi bağlayıcı grubunun güneş pili verim özelliklerinin fenil grubu bulunmayan karboksi bağlayıcı grubuna göre kısmen daha yüksek görülmektedir. Sentezlenen ftalosyanin boyalar arasında en yüksek güneş pili verimi 2-karboksietinil bağlayıcı gruplu (ZnPc4)’ün CDCA aggregasyon önleyici eklenmiş ile hazırlanan örnekte

ÖZET (devam ediyor)

olduğu bulunmuştur. Hazırlanan güneş pillerinin ayrıca elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) çalışmaları gerçekleştirilmiştir. ZnPc4'ün EIS sonuçlarına göre en düşük direnç, en uzun elektron ömrüne ve en kısa elektron taşıma süresine sahip olduğu bulunmuştur. Bu çalışma ile, DSSC'lerde kullanılan fotoanotlara boyaların tutunmasında etkin rol oynayan bağlayıcı gruplarına fenil grubunun eklenmesinin güneş piline etkisi incelenmiştir. DSSC'lerde yakın infrared bölgeyi kuvvetli soğurabilen iki yeni AB3 tipi ftalosyanin kazandırılmış ve DSSC uygulamaları için alternatif boyaların geliştirildiği nispeten yüksek güneş pili verimliliğine sahip sistemler geliştirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Boya duyarlı güneş pilleri, ftalosyaninler, TiO₂, güneş enerjisi yenilenebilir enerji.

Bilim Kodu: 405.03.00

ABSTRACT

M. Sc. Thesis

MONOCARBOXYLIC ACID SUBSTITUTED ZINC PHTHALOCYANINE AS DYE IN SOLAR CELL APPLICATIONS

Boray TÜRKİLİ

**Zonguldak Bülent Ecevit University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry**

Thesis Advisor: Assoc. Prof. Dr. Soner ÇAKAR

September 2021, 53 pages

In this study, the synthesis and characterization of phthalocyanines with 4-terbutylphenoxy substituent groups and 2-carboxyphenylethynyl (ZnPc3) and 2-carboxyethynyl (ZnPc4) linker groups and dye sensitive solar cell applications were carried out. Characterizations of the synthesized ZnPc3 and ZnPc4 dyes were performed by taking FTIR, UV-Vis, H-NMR and PL curves. In addition, HOMO and LUMO energy levels were determined by electrochemical characterization of the synthesized dyes using CV and SWV techniques. The relationship between the HOMO and LUMO energy levels of the dyes, their use in DSSCs and their solar cell efficiency properties were investigated. In addition, in this study, TiO₂ NPs were synthesized at different temperatures by hydrothermal method and XRD, FE-SEM and DRS characterizations were performed. The solar cell efficiency properties of the carboxy linker group with the phenyl group are partially higher than the carboxy linker group without the phenyl group. Among the synthesized phthalocyanine dyes, the highest solar cell efficiency was found in the sample prepared with 2-carboxyethynyl binding group ZnPc4, CDCA aggregation

ABSTRACT (continued)

inhibitor. This complex dye was also found to have the lowest resistance, longest electron lifetime and shortest electron transport time according to electrochemical impedance spectroscopy (EIS) studies. The results obtained in this study, the effect of the addition of phenyl group to the binder groups, which play an active role in the adhesion of dyes to the photoanodes used in dye-sensitized solar cells, on the solar cell were investigated. Two new AB3 type phthalocyanines, which can absorb strongly in the near infrared region, have been added to dye-sensitized solar cells, and systems with relatively high solar cell efficiency have been developed, where alternative dyes have been developed for dye-sensitized solar cell applications.

Keywords: Dye sensitized solar cells, phthalocyanine, TiO_2 , solar energy.

Science Code: 405.03.00

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam süresince bana yol gösteren, destekleyen, çalışmalarım boyunca hep anlayışla yaklaşan ve öğrencisi olmaktan mutluluk duyduğum tez danışmanım çok değerli hocam Doç. Dr. Soner ÇAKAR'a verdiği emeklerinden dolayı en içten teşekkürlerimi sunarım. Güneş pili çalışmalarımı gerçekleştirmemde destek ve hoşgörölü yaklaşımlarından ötürü Sakarya Üniversitesi Fen Edebiyat Faköltesi Kimya Bölümünde Prof. Dr. Mahmut ÖZACAR'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Ftalosyaninlerin sentezi ve karakterizasyonu çalışmalarını gerçekleştirerek çalışmalarıma katkılarından dolayı İstanbul Teknik Üniversitesi Kimya Bölümünden Prof. Dr. Ahmet GÜL ve Doç. Dr. Altuğ Mert SEVİM hocalarıma teşekkürlerimi iletirim. Yüksek Lisans çalışmalarına birlikte başladığım ve bu süreçte her zaman yanımda olan sevgili arkadaşım Onur KAVARACI'ya teşekkür ederim.

Her zaman büyük desteğini gördüğüm ve başarılarımı borçlu olduğum beni sevgiyle büyüten annem Bilhan TÜRKİLİ ve babam Yılmaz TÜRKİLİ'ye, ve kardeşim Tunay TÜRKİLİ'ye teşekkürlerimi ve sevgilerimi sunarım. Desteğini hiçbir zaman esirgemeyen, bu hayatın herasında benimle birlikte yürüyen tüm yardımlarıyla her zaman yanımda olan hayat arkadaşım, biricik eşim EDA TÜRKİLİ'ye ve yüksek lisans çalışmaları süresinde aramıza katılan, varlığıla bize her zaman moral veren, bu tezi bitirmemde manevi olarak destek olan biricik kızım DEFNE TÜRKİLİ'ye teşekkür ederim.

Bu çalışma 119Z082 numaralı TÜBİTAK Projesi ve Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar ve Projeler Koordinatörlüğü (2019-72118496-06) tarafından desteklenmiştir.



İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
KABUL	ii
ÖZET	iii
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xiii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xvii
 BÖLÜM 1 GİRİŞ	 1
 BÖLÜM 2 BOYA DUYARLI GÜNEŞ PİLLERİ VE UYGULAMALARI.....	 3
2.1 FOSİL YAKITLAR.....	4
2.2 YENİLENEBİLİR ENERJİ.....	5
2.2.1 Hidroelektrik Enerji	6
2.2.2 Jeotermal Enerji	6
2.2.3 Rüzgâr Enerjisi.....	7
2.2.4 Biyokütle Enerjisi	7
2.2.5 Güneş Enerjisi	8
2.3 BOYA DUYARLI GÜNEŞ PİLLERİ (DSSC)	9
2.4 FTALOSİYANİNLER	12
 BÖLÜM 3 YÖNTEM	 15
3.1 FTALOSİYANİN YAPILARININ SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONLARI	15
3.1.1 Başlangıç Birleşiklerinin Sentezi	15
3.1.1.1 4-(4-ter-bütilfenoksi)ftalonitril sentezi (L2).....	15

İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

	Sayfa
3.1.1.2 4-(4-karboksifeniletinil)ftalonitril sentezi (L3)	15
3.1.1.3 4-(karboksietinil)ftalonitril sentezi (L4).....	16
3.1.2 9(10),16(17),23(24)-Tris-(4-ter-bütilfenoksi)-2-{karboksifeniletinil} ftalosiyanimato çinko (II) sentezi (ZnPc3)	16
3.1.3 16(17),23(24)-Tris-(4-ter-bütilfenoksi)-2-{karboksietinil} ftalosiyanimato çinko (II) sentezi (ZnPc4)	17
3.1.4 Pc Yapılarının Karakterizasyonları	18
3.2 GÜNEŞ PİLLERİNİN HAZIRLANMASI	19
3.2.1 Güneş Pilleri için Yarıiletken Malzemelerin Sentez ve Karakterizasyonu.....	19
3.2.2 Güneş Pillerinin Fotoanotlarının Hazırlanması ve Karakterizasyonu.....	20
3.2.3 Güneş Pillerinin Oluşturulması.....	20
BÖLÜM 4 DENEYSEL SONUÇLAR VE BULGULAR	23
4.1 FTALOSYANİN YAPILARININ KARAKTERİZASYONU	23
4.1.1 Başlangıç Birleşiklerinin Karakterizasyonları	23
4.1.1.1 4-(4-ter-bütilfenoksi)ftalonitril (L2).....	23
4.1.1.2 4-(4-karboksifeniletinil)ftalonitril (L3)	25
4.1.1.3 4-(karboksietinil)ftalonitril (L4).....	26
4.1.2 9(10),16(17),23(24)-Tris-(4-ter-bütilfenoksi)-2-{karboksifeniletinil} ftalosiyanimato çinko (II) sentezi (ZnPc3)	28
4.1.3 16(17),23(24)-Tris-(4-ter-bütilfenoksi)-2-{karboksietinil} ftalosiyanimato çinko (II) (II) karakterizasyonları (ZnPc4)	31
4.1.4 Ftalosyanin yapılarının elektrokimyasal karakterizasyonları	33
4.2 GÜNEŞ PİLİ MALZEMELERİNİN KARAKTERİZASYONU	36
4.2.1 TiO ₂ Nanopartiküllerinin Karakterizasyonu	36
4.3 GÜNEŞ PİLLERİNİN KARAKTERİZASYONU	41
4.3.1 Güneş Pillerini Akım-Voltaj Eğrileri.....	41
4.3.2 Empedans Eğrileri.....	43

İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

	<u>Sayfa</u>
BÖLÜM 5 TARTIŞMA VE GENEL DEĞERLENDİRME.....	45
KAYNAKLAR.....	47
ÖZGEÇMİŞ	53





ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1 Fosil Yakıtlar.....	4
Şekil 2.2 Yenilenebilir Enerji sınıflandırması.....	6
Şekil 2.3 Güneş pili türleri.	9
Şekil 2.4 Boya uyarımlı güneş pillerinin çalışma prensibi	10
Şekil 3.1 4-(4-ter-bütilfenoksi)ftalonitril sentez reaksiyonu.	15
Şekil 3.2 4-(4-karboksifeniletinil)ftalonitril sentez reaksiyonu.	16
Şekil 3.3 4-(karboksi etinil)ftalonitril sentez reaksiyonu.	16
Şekil 3.4 9(10),16(17),23(24)-Tris-(4-ter-bütilfenoksi)-2-{ karboksifeniletinil } ftalosiyanimato çinko (II) sentez reaksiyonu.	17
Şekil 3.5 16(17),23(24)-Tris-(4-ter-bütilfenoksi)-2-{ karboksietinil } ftalosiyanimato çinko (II) sentez reaksiyonu (ZnPc4)	18
Şekil 4.1 4-(4-ter-bütilfenoksi)ftalonitril (L2) bileşiğine ait FTIR spektrumu.	24
Şekil 4.2 4-(4-ter-bütilfenoksi)ftalonitril bileşiğine ait CDCl ₃ içinde alınmış ¹ H-NMR spektrumu.....	24
Şekil 4.3 L2 bileşiğine ait CDCl ₃ içinde alınmış ¹³ C-NMR spektrumu.	24
Şekil 4.4 4-(4-karboksifeniletinil)ftalonitril (L3) bileşiğine ait FTIR spektrumu.....	25
Şekil 4.5 4-(4-karboksifeniletinil)ftalonitril bileşiğine ait DMSO-d ₆ içinde alınmış ¹ H-NMR spektrumu.	26
Şekil 4.6 4-(4-karboksifeniletinil)ftalonitril bileşiğine ait DMSO-d ₆ içinde alınmış ¹³ C-NMR spektrumu.	26
Şekil 4.7 4-(karboksi etinil)ftalonitril (L4) bileşiğine ait FTIR spektrumu.	27
Şekil 4.8 4-(karboksi etinil)ftalonitril bileşiğine ait DMSO-d ₆ içinde alınmış ¹ H-NMR spektrumu.	27
Şekil 4.9 4-(karboksi etinil)ftalonitril bileşiğine ait DMSO-d ₆ içinde alınmış ¹³ C-NMR spektrumu	30
Şekil 4.10 L2-L3 çinko (II) ftalosiyanim (ZnPc3) bileşiğine ait FTIR spektrumu.	28
Şekil 4.11 ZnPc3 bileşiğine ait CDCl ₃ içinde alınmış ¹ H-NMR spektrumu.....	29
Şekil 4.12 ZnPc3 bileşiğine ait THF çözücüsünde alınan UV-vis spektrumu. (1x10 ⁻⁵ M).....	29
Şekil 4.13 ZnPc3 bileşiğine ait MALDI-TOF kütle spektrumu. (Matrix: DIT)	30
Şekil 4.14 ZnPc3 birleşimine ait fotoluminesans spektrumu (λ _{uyarılma} =650 nm).....	30
Şekil 4.15 L2-L4 çinko (II) ftalosiyanim (ZnPc4) bileşiğine ait FTIR spektrumu.	31
Şekil 4.16 ZnPc4 bileşiğine ait CDCl ₃ içinde alınmış ¹ H-NMR spektrumu.....	31

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

No	Sayfa
Şekil 4.17 ZnPc4 bileşiğine ait THF çözücüsünde alınan UV-vis spektrumu. ($1 \times 10^{-5} \text{M}$).....	34
Şekil 4.18 ZnPc4 bileşiğine ait MALDI-TOF kütle spektrumu. (Matrix: DIT)	32
Şekil 4.19 ZnPc4 birleşimine ait fotoluminesans spektrumu ($\lambda_{\text{uyarılma}}=650 \text{ nm}$).....	33
Şekil 4.20 ZnPc3 boyasına ait (A) CV ve (B) SWV eğrileri.	34
Şekil 4.21 ZnPc4 boyasına ait (A) CV ve (B) SWV eğrileri.	34
Şekil 4.22 Farklı sıcaklıklarda hidrotermal yöntemle sentezlenen TiO_2 yarıiletkenlerini XRD toz desenleri.	37
Şekil 4.23 Hidrotermal yöntemle sentezlenen TiO_2 örneklere ait Williamson-Hall eğrileri (A) $\text{TiO}_2/150^\circ\text{C}$ ve (B) $\text{TiO}_2/180^\circ\text{C}$	38
Şekil 4.24 Farklı sıcaklıklarda sentezlenen TiO_2 nanoyapılarının SEM toz desenleri A; $\text{TiO}_2/100^\circ\text{C}$, B; $\text{TiO}_2/150^\circ\text{C}$ ve C; $\text{TiO}_2/180^\circ\text{C}$	40
Şekil 4.25 Hidrotermal yöntem ile sentezlenen bazı TiO_2 örneklerine ait DRS ölçümleri (A) ve Kubelka-Munk eğrileri (B).	41
Şekil 4.26 Güneş pillerinin J-V eğrileri A: ZnPc3, B: ZnPc4.	42
Şekil 4.27 ZnPc3 ve ZnPc4 boyalarının Nyquist (A,C) ve Bode (B,D) elektrokimyasal empedans eğrileri.	44

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
Çizelge 4.1 Sentezlenen Pc boyaların optik ve elektrokimyasal özellikleri.	35
Çizelge 4.2 Hidrotermal yöntem ile sentezlenen TiO ₂ nanoyapılarının birim hücre parametreleri.....	39
Çizelge 4.3 Hazırlanan güneş pillerinin fotovoltaiik özellikleri.	42
Çizelge 4.4 Hazırlanan güneş pillerinin elektrokimyasal empedans özellikleri.	44





SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

SİMGELER

$\text{\AA}$	: angström
eV	: elektron volt
E_{ox}	: oksidasyon potansiyeli
E_{red}	: indirgenme potansiyeli
J_{sc}	: kısa devre akım yoğunluğu
J_{max}	: maksimum akım yoğunluğu
kWh/cm^2	: metre kare başına saatlik güç
mV	: mili volt
nm	: nanometre
Pm	: maksimum güç
Pin	: gelen ışının gücü
R_s	: tabaka direnci
RCT1	: 1. ara yüzey direnci
RCT2	: 2. ara yüzey direnci
J-V	: Akım yoğunluğu voltaj eğrisi
Voc	: açık devre voltajı
Vmax	: maksimum voltaj
W/m ²	: metre kare başına güç
yy.	: Yüzyıl
λ	: dalga boyu
θ	: Bragg açısı
β	: pik yarı yüksekliğinin genişliği
D	: kristal büyüklüğü
ε	: kristal gerilmesi
ν	: frekans
δ	: kimyasal kayma
η	: hücre verimi
h ν	: fotonun enerjisi
F	: Kubelka-Munk fonksiyonu
R	: Reflektans

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam ediyor)

KISALTMALAR

	: air mass 1.5 filtre
AM 1,5	
BP	: British Petroleum
CDCA	: kenodeoksikolik asit
C-NMR	: karbon nükleer manyetik rezonans
CIGS	: bakır indiyum galyum diselenit
Cu K α	: bakır elementinin K kabuğundaki alfa ışıması
CV	: dönüşümlü voltametri
CPE	: sabit faz element
DMAE	: 2-(dimetilamino)etanol
DMF	: dimetilformamide
DMSO	: dimetilsulfoksit
DSSC	: boya duyarlı güneş pilleri
DRS	: difüz reflektans spektroskopisi
EDS	: enerji dispersif x-ışınları spektroskopisi
FTO cam	: flor katkılı kalay oksit kaplı cam substrat
FE-SEM	: alan emisyonlu-taramalı elektron mikroskobu
FTIR	: fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
FF	: doluluk faktörü (fill faktörü)
FWHM	: pik yarı yüksekliğinin genişliği
HES	: hidroelektrik santrali
H-NMR	: proton nükleer manyetik rezonans
HOMO	: en yüksek dolu moleküler orbital
HT	: hidrotermal yöntem
KOH	: potasyum hidroksit
L2	: 4-(4-ter-bütilfenoksi)ftalonitril
L3	: 4-(4-karboksifeniletinil)ftalonitril
L4	: 4-(karboksi etinil)ftalonitril
LUMO	: en düşük boş moleküler orbital
MALDI-TOF	: Matriks ile desteklenmiş lazer desorpsiyon/ionizasyon uçuş zamanı kütle spektrometresi
N719	: di-tetrabutylammonium cis-bis(isothiocyanato) bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato)ruthenium(II)
NIR	: yakın infrared bölge
Pc	: ftalosyaninler
PL	: fotolumineans spektroskopisi
RES	: Rüzgar enerji santrali
SEM	: taramalı elektron mikroskobu
SWV	: kare dalga voltametri
THF	: tetrahidrofur
UV-Vis	: ultraviyole-görünür bölge ışık absorpsiyon spektroskopisi
XRD	: x-ışınları toz difraktometresi

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam ediyor)

ZnPc3	:9(10),16(17),23(24)-Tris-(4-ter-bütilfenoksi)-2-{karboksifeniletinil} ftalosiyanimato çinko (II)
ZnPc4	:16(17),23(24)-Tris-(4-ter-bütilfenoksi)-2-{karboksietinil} ftalosiyanimato çinko (II)





BÖLÜM 1

GİRİŞ

Boya duyarlı güneş pillerinde (DSSC) en çok kullanılan boya türü olan rutenyum komplekslerinin en büyük dezavantajı yakın infrared bölgede (NIR) absorpsiyonunun olmaması ve bu yüzden tüm güneş spektrumunun soğurulamamasıdır. Bu çalışmada NIR bölgede güneş ışığını soğurabilecek ftalosyanin (Pc) yapıları kullanılarak yüksek verim özelliğine sahip güneş pillerinin geliştirilmesi amaçlanmaktadır. Bu çalışmada Pc'lerin temel problemlerinden biri olan düşük hücre verimi özelliklerine yeni yaklaşımlar getirilmiş ve hücre verimlerinin artırılması hedeflenmiştir.

DSSC'ler düşük maliyetleri ve kolay üretilme gibi avantajları nedeniyle yoğun bir çalışma sahası bulmaktadır. Literatür verileri incelendiğinde DSSC'lerde rutenyum bazlı kompleks boyalar, TiO_2 yarıiletken malzemeler, I^-/I_3^- elektrolit sistemleri ve Pt esaslı karşıt elektrotlar sıklıkla kullanılmaktadır. Ru-kompleks boyalara alternatif olarak, geçiş metalleri içeren Pc'ler çalışmakta, ancak bu boyaların dönüşüm verimleri Ru esaslı boyalardan hala düşük kalmaktadır. Bunun sebebi Pc boyaların UV-Vis bölgenin tamamını soğuramaması ve fotoanotlar ile güçlü bağlanmalar oluşturamamasıdır. Ancak Pc boyalar NIR bölgede kuvvetli absorpsiyon yaptıkları bilindiğinden DSSC'lerde Ru-kompleks boyalara alternatif olarak çalışılmaktadır. Bu çalışmada NIR bölgesindeki güneş ışığını soğurabilecek yeni nesil Pc boyaların sentez, karakterizasyonu ve güneş pillerinde kullanımına yönelik çalışmalar gerçekleştirilmiştir.



BÖLÜM 2

BOYA DUYARLI GÜNEŞ PİLLERİ VE UYGULAMALARI

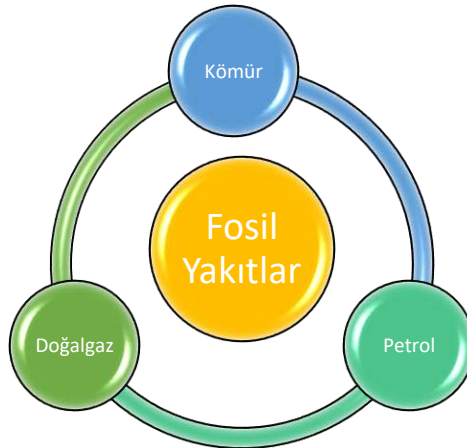
İnsanların gündelik yaşantılarını sürdürebilmelerinde önemli bir yere sahip olan enerji, hızlı bir şekilde artan nüfusa paralel olarak gelişmekte ve gelişmeye devam etmektedir. Ancak gelişen ve gelişmekte olan dünyanın ve insanların ihtiyacı olan enerjiye ihtiyaç gün geçtikçe daha da artış göstermektedir [1]. Artan enerji talebinin karşılanmasında büyük oranda kullanılan fosil yakıtların yüksek verimli olmasına rağmen rezervlerinin sınırlı oluşu ve çevreye olan zararlarından dolayı gelecekte kullanımı sınırlı olacaktır. Bu duruma karşın yenilenebilir enerji kaynakları gelecekte bu fosil yakıtlara alternatif olabilecek özelliklere sahiptir. Bu nedenle yakın gelecekte tercih edilecek enerji kaynakları arasında yenilenebilir enerji kaynakları yer alacaktır. Gelecekte yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımı, gerekli olan enerjiyi üretip insanların ihtiyaçlarını karşılayacak yönde kullanılan yeraltı kaynaklarından (fosil yakıt) daha hızlı bir şekilde kendini yenileyebilen bir enerji çeşidi olduğundan dolayı yaşamın vazgeçilmez bir kaynağı olacaktır. Fosil kaynaklı yakıtların coğrafi konum olarak dünyanın belirli bölgelerde yoğunlaşması, kaynaklarının sınırlı olması, çevreye zararlı etkileri ve enerji ihtiyacının hızla artıyor olması bu enerji kaynaklarına olan ilgiyi gün geçtikçe azaltmaktadır. Bu nedenle sonsuz olduğu öngörülen yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanılması, çevre dostu bir temiz enerji kaynağı olmaları nedeniyle fosil yakıtların yerini alacağı belirtilmektedir. Ayrıca, dünya üzerinde ülkelerin tek bir enerji kaynağına bağlı kalmadan enerji kaynaklarını çeşitlendirerek olası bir enerji krizinde vatandaşlarının mağdur olmamasını sağlayacak yönde çalışmalar gerçekleştirmektedirler. Bu sebeple yenilenebilir enerji kaynaklarına olan ilgi gün geçtikçe artmaktadır. Ayrıca bu enerji kaynaklarının sonsuz bir enerji sağlayıcı olduğu düşünüldüğünde uzun vadede ülke ekonomilerine olumlu katkılar sağlayacağı açıktır [2].

Enerji üretiminde yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelmenin diğer nedeni de fosil yakıtların yanması sonucunda ortaya çıkan zararlı gazların engellenmesine yönelik imzalanan Kyoto protokolüdür [3]. 2000 yılından sonra atmosfere salınan sera gazlarının kontrolü ve ülkelerin atmosfere gösterdiği bu zararlı gazların salınımı Kyoto protokolü ile düzenleme yoluna

gidilmiştir. Kyoto protokolü özellikle gelişmiş ve gelişmekte olan ülkelerin sanayi üretiminde atmosfere göndermiş oldukları zararlı gazların (sera gazına sebep olan) 1990 yılı öncesindeki düşük seviyelere düşürülmesini hedeflemektedir [4]. Dünyanın birçok ülkesinde enerji eldesi için kullanılan kaynakların birçoğu bu fosil yakıtların yanması sonucu elde edilen enerji ile karşılanırken açığa çıkan bu zararlı gaz miktarlarının, artan nüfus ve hızla gelişen sanayiyle doğru orantılı olarak atmosfere salınımı gün geçtikçe daha da artmaktadır [5]. Bu gazlar insan sağlığı açısından zararlı etkileri bulunan ve sera etkisine sebep olan gazlardır. Sera etkisi; güneşten gelen ışınların yeryüzünden yansiyarak atmosferdeki CO₂, su buharı, metan gibi gazlar tarafından tutulması ile yerkürenin ısınması olayıdır. Bu olay sanayileşmenin artmasıyla birlikte hız kazanmış olup, açığa çıkan sera gazlarının miktarının artması ile yansıyan ışınlarının daha çok tutularak yerkürenin ısınmasına neden olmaktadır. Sera gazları içinde yaklaşık olarak %72 CO₂, %19 CH₄, %6 N₂O, %3 F içeren gazlar bulunmaktadır. Sera gazlarının sanayileşmenin az olduğu yıllarda ki yapılan atmosferik ölçümlerde, atmosferde biriken CO₂ 280 ppm iken 2018 yılında 407,96 ppm, CH₄ 715 ppb iken 2017 yılında 1859 ppb ve N₂O 270 ppb iken 2017 yılında ise 330 ppb olduğu ve bu sera gazlarının atmosferde birikme oranlarının gelişen sanayi ile doğru orantılı olarak arttığı görülmektedir [6].

2.1 FOSİL YAKITLAR

Fosil yakıtlar, dünyada oluşum süreçleri ve doğada varoluşları yüzyıllar süren, bitki ve hayvan kalıntılarının toprağın altında termokimyasal dönüşümlerle oluşmuş yenilenemeyen enerji kaynaklarıdır. Fosil yakıtlar kömür, petrol ve doğalgaz olarak sınıflandırılmaktadır [7]. Fosil kaynaklı yakıtların rezervlerinin sınırlı olmasına karşın yüksek enerji verimlerine sahip olması dünya genelinde en çok tercih edilen yakıtlar arasında yer almalarını sağlamaktadır.



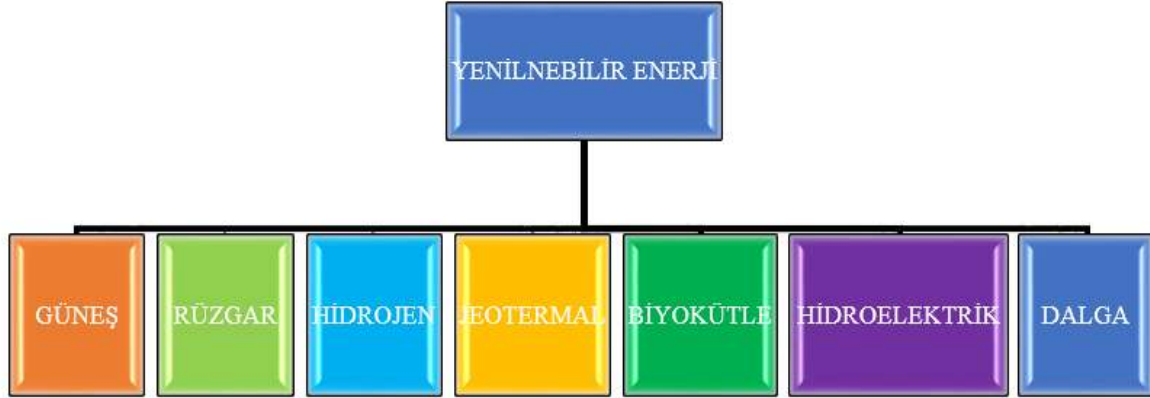
Şekil 2.1 Fosil yakıtlar.

Günümüzde en çok tercih edilen fosil yakıtların arasında yer alan kömür, karbon, oksijen ve hidrojen gibi elementlerden oluşan, bitki kaynaklı maddelerin toprağın altında yüzyıllar boyunca kimyasal ve fiziksel anlamda etkileşimlere maruz kalması sonucunda oluşan kayaç yapısında bulunan bir fosil yakıt türüdür [8]. Petrol ise yapısında hidrokarbonları bulundurmasının yanı sıra eser miktarda kükürt, azot ve oksijen bulunduran, ve kömür gibi yeraltında yüzyıllarca etkileşimi ile oluşan ve kullanım oranı olarak önemli bir paya sahip olan yakıt türüdür. Petrolün içerisinde de bulunan doğalgaz aynı zamanda yer altında rezerv olarak da bulunabilir ve yapıtaşının büyük bir bölümünü metan oluşturmakla birlikte etan, ve propan gibi gazlardan oluşur [9]. Doğalgaz, havadan hafif, renksiz, kokusuz ve yanıcı özelliğe sahiptir. Doğalgaz çevreye karşı olumsuz yönde etkileri en az olan fosil yakıt çeşididir [10].

2.2 YENİLENEBİLİR ENERJİ

Yenilenebilir enerji temel olarak, bir kaynağın tükenme hızına eşit oranda veya tükenme hızından daha hızlı bir şekilde kendini yenileyebilen enerji kaynağına verilen addır. Dünya genelinde enerji ihtiyacına bağlı kullanılan yakıtların %84 fosil (%27 kömür, %24 doğalgaz, %33 petrol), %5 yenilenebilir enerji, %6 hidroelektrik ve %4 nükleer enerji kaynaklarından karşılanır [11]. Fosil yakıtların belirli bir rezervleri ve bu rezervlerinin belirli bir ömrü olması, bu yakıtların kullanılması sonucunda doğaya ve insanlara verdiği zararlar göz ardı edilemeyecek boyutlara ulaşması, hızla artan dünya nüfusuna bağlı olarak harcanan enerji miktarının artması gibi nedenlerden dolayı son yıllarda yenilenebilir kaynaklardan enerji üretimine olan ilgi artmıştır. Özellikle yenilenebilir enerjinin tükenmez bir kaynak olduğu düşüncesinden dolayı gelecekte enerji üretiminde lider bir rol oynayacağı bildirilmektedir. Yenilenebilir enerji kaynakları günümüzde çok kısıtlı bir oranda dünyanın enerji ihtiyacını karşılamasının en temel sebeplerinden biri bu enerji türlerinden elde edilen enerjinin düşük oranda ve yüksek maliyetle olmasıdır. Son yıllarda, gelecekte yapılan ve/veya yapılacak çalışmalar ile yenilenebilir enerji kaynaklarının maliyetlerinin düşürülmesi ve enerji üretim verimlerinin artırılması mümkün olabilecektir. Yenilenebilir enerji kaynaklarının avantajları sırasıyla; temiz ve çevre dostu olmaları, sonsuz bir enerji kaynağı olarak görülmeleri, kaynağın çıkış yerinden bağımsız olarak çalışabilir olmaları vb. özellikleridir [7, 12]. Fakat bu enerji kaynaklarının bu yararlı etkilerinin yanında hala düşük verimlerde ve yüksek maliyetlerde oluşu bu enerji çeşidinin kullanımını sınırlamaktadır. Yakın gelecek için fosil kaynaklı enerjinin kullanımı avantajlı olmasına karşın, yenilenebilir enerjinin yapılan çalışmalar ve son dönemlerdeki kullanım alanlarının hızlı bir şekilde artış göstermesi nedeniyle, yenilenebilir enerjinin gelecekte fosil yakıtlarla olan

rekabetindeki yerini bir adım ileriye taşıyarak daha çok tercih edilen bir enerji çeşidi olacağı açıktır. Fosil yakıtlara alternatif olarak düşünülen yenilenebilir enerji kaynakları güneş, rüzgâr, hidrojen, jeotermal, biokütle, hidroelektrik ve dalga enerjisidir.



Şekil 2.2 Yenilenebilir enerji sınıflandırması.

2.2.1 Hidroelektrik Enerji

Suya hareket aldırılarak sahip olduğu potansiyel enerjinin kinetik enerjiye dönüştürülmesiyle ve akan suyun akış gücüyle türbini döndürerek elde edilen enerjiye hidroelektrik enerji denir. Bu enerjinin elde edildiği tesisler hidroelektrik santrali (HES) olarak adlandırılmaktadır. Suyun sahip olduğu akış gücüyle HES’lerden elde edilen enerji arasında doğru orantı bulunmaktadır. Dünyada ve ülkemizde elektrik üretiminde yaygın olarak kullanılan bu enerji çeşidi doğal kaynakları kullanması, küresel ısınmaya yol açacak etkide bulunmaması, enerji maliyetinin düşük olması, çevre dostu bir enerji kaynağı olarak yenilenebilir enerji kaynakları arasında yer alır [13].

2.2.2 Jeotermal Enerji

Jeotermal enerji, yerkürenin farklı derinliklerdeki katmanların sahip olduğu ısıнын yeraltı sularını ısıtarak bu suların çatlaklardan yeryüzüne ulaşmasına bağlı olarak doğrudan veya dolaylı olarak kullanılmasıyla elde edilen enerji türüdür. Isınan yer altı sularının sızıntılar veya sondaj yardımıyla yerüstüne çıkararak kullanılması mümkün olabilmektedir. Jeotermal enerji kaynaklarından sağlanan enerjinin verimi herhangi bir doğal faktörden (rüzgâr, güneş, yağış miktarı vb.) etkilenmeden sürekli yüksek verimde kullanılabilir. Sıcaklık derecesine göre 200°C’nin üzerinde olan yeraltı suları elektrik enerji üretiminde kullanılırken 50°C gibi

sıcaklıktaki sular kaplıca, sera, ısıtma sistemlerinde kullanılmaktadır ve kullanımı gerçekleşen suların bir kısmı tekrar yeraltına gönderimi sağlanırken kalan diğer kısmı atık su olarak kalmaktadır [14]. Bu nedenle jeotermal enerji yenilenebilir enerji kaynakları arasında yer almaktadır.

2.2.3 Rüzgâr Enerjisi

Atmosferde ısınan sıcak havanın yükselerek oluşturduğu boşluğa soğuk hava kütesinin gelmesiyle gerçekleşen hava hareketi rüzgâr olarak tanımlanır. Rüzgârın sahip olduğu kinetik enerjiden elektrik üretimin sağlandığı tesislere rüzgâr enerji santrali (RES) denilmektedir. RES'lerde hareketli havanın rüzgâr türbinlerine hareket aldırmasıyla elektrik üretimi yapılmaktadır. Rüzgârın hızı ile sahip olduğu kinetik enerji doğru orantı olmasına karşın istenilen havanın hızının sürekli ve istenilen düzeyde olmaması gibi dezavantajlarının bulunması üretim safhasında sürekli üretiminin önünde ki en büyük engeldir. Rüzgâr enerjisi kaynağı ile elektrik enerjisi elde etme basamaklarında doğaya zarar veren, atmosferik değerlerde olumsuz etkilerde emisyon değerlerine etkileri bulunmamaktadır. Bununla beraber RES'lerinin rüzgâr hareketliliğinin ve hızının yüksek olduğu yerlerde olması ve tesislerinin kurulumları için geniş alanlara ihtiyaç olması gibi dezavantajları da olmaktadır [15]. Bu nedenle rüzgar enerjisi yenilenebilir enerji kaynakları arasında yer almaktadır.

2.2.4 Biyokütle Enerjisi

Biyokütle, bitkilerin güneş ışınları ile aldıkları enerjiyi fotosentez yardımıyla kimyasal enerjiye çevirmesiyle oluşturdukları doğal organik maddelerdir. Bitkisel ve hayvansal kökenli atıklar, tarım sonucunda açığa çıkan bitkisel atıkların yanması sonucu elde edilen enerji türü biyokütle enerjisi olarak tanımlanır. Biyokütlelerin yanması sonucunda açığa çıkan karbonun tekrar havaya salınımı ve salınan karbonun tekrar bitki tarafından alınarak güneş enerjisi yardımıyla kullanılmasıyla bu döngü tamamlanır. Gerçekleşen bu karbon döngüsünün atmosferde bulunan karbon miktarının artışı yönünde bir etki sağlamadığı için biyokütle enerjisi yenilenebilir enerji kaynakları arasında yer alır. Biyokütle ile elde edilen enerjinin doğaya olumsuz yönde etkisi olmaması, enerji kaynağının depolanabilir olması gibi avantajları olsa da düşük enerji verimleri elde edilmesi ve yanma sonucunda ortaya çıkan su miktarının fazla olması nedeniyle hava sıcaklığını nemi arttırması gibi olumsuz yönleri bulunmaktadır [16].

2.2.5 Güneş Enerjisi

Güneş enerjisi, güneşin çekirdeğinde yer alan füzyon süreci ile (hidrojen gazının helyuma dönüşmesi) açığa çıkan ısıma enerjisidir. Güneş enerjisinin şiddeti atmosfer dışında, yaklaşık olarak 1370 W/m^2 değerinde olup, yeryüzüne ulaşan miktarı atmosferden dolayı $0-1100 \text{ W/m}^2$ değerleri arasındadır. Bu enerjinin dünyaya gelen küçük bir bölümü dahi, insanlığın mevcut enerji tüketiminden kat kat fazladır. Avrupa Birliği içerisinde özellikle İspanya ve Almanya güneş enerjisinden enerji üretimi konusunda yoğun çalışmaların olduğu ülkelerdir [17]. Günümüzde güneş pili uygulamaları evlerde ısınma suyu ve güç üretimlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Türkiye'de yüzeyin aldığı ortalama güneşlenme miktarı yılda 1300 kWh/m^2 'dir. Bu değer günlük $3,6 \text{ kWh/m}^2$ civarındadır. Buna rağmen ülkemiz günümüzde bu potansiyelin %0,002'sinden yararlanmaktadır. Güneşlenme potansiyeli yeterince verimli olan ülkemizde güneş pilleri ile ilgili araştırmalar gün geçtikçe artmaktadır. Tüm yenilenebilir enerji kaynakları içinde güneş enerjisi; kolay işletilebilen, tükenmeyen, sessiz ve çok geniş bir aralıktaki uygulamalara uygundur [18]. Güneş pilleri; çevre kirliliği, gürültü veya hareketli parça olmadan güneş enerjisini direk elektrik enerjisine çeviren aletlerdir. Güneş pillerinin temel çalışma mekanizması iki farklı iletkenlik özelliğine sahip malzeme arasında yükün hareket etmesi şeklindedir. 19 yy. Charles Fritts selenyum ve ince altın tabakadan oluşan ilk ilkel fotovoltaiik hücreyi oluşturmuştur. 1873'den sonra Hermann Wilhelm Vogel gümüş halojenürlere suda çözülmüş boyalar emdirerek ilk fotoğraf filmi üzerine çalışmalar yapmıştır. Bu çalışma yarıiletkenlerde boya uyarımı ile ilgili ilk çalışmadır. Russel Ohl 1941'de silikon bazlı güneş pillerini üretmiştir. 1954'de Bell Laboratuvarlarında %6 verim özelliğine sahip silikon güneş pilleri üretilmiştir [19]. Güneş pillerinin ticari olarak en yaygın kullanılan türü silikon tabanlı olanlarıdır. Geleneksel güneş pillerinden biri olan tek kristal silikon yaklaşık 50 yıldır çalışmakta olup, güneş pilleri endüstrisinin %94'ünü oluşturmakta ve ticari üretimlerde verimleri %20 civarındadır [20]. Tek kristal silikonun yüksek maliyetleri nedeniyle günümüzde güneş pilleri üreticileri daha düşük maliyetli ince film güneş pillerine yönelmişlerdir [19]. İnce film güneş pillerinin verimleri; galyum arsenür (GaAs) güneş pilleri %28-30, bakır indiyum galyum diselenit (CIGS) %17-20, amorf-silikon %10'dur. Diğer güneş pillerinin verimleri; DSSC %7-11, organik güneş pilleri %4-10 arasında değişmektedir [20].

1954 yılında ilk güneş pilinin üretilmesinden sonra, güneş pillerinin verimliliğini artırmak ve dezavantajlarının üstesinden gelmek için çeşitli yöntemler ve sistemler kullanılmıştır. Bu nedenle farklı nesil güneş pilleri ortaya çıkmıştır. Birinci nesilden sonraki nesiller, önceki neslin

avantajlarını içerecek ve dezavantajları ortadan kaldıracak iyileştirmelere sahiptir [21]. Şekil 2.3’de güneş pili türleri gösterilmektedir.

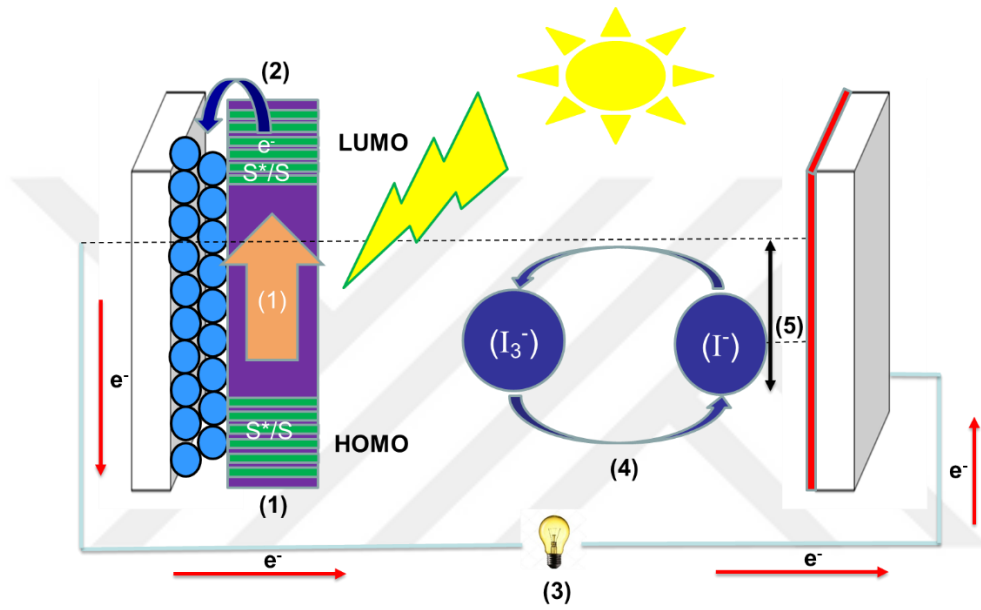


Şekil 2.3 Güneş pili türleri.

2.3 BOYA DUYARLI GÜNEŞ PİLLERİ (DSSC)

DSSC’ler ilk kez 1991 yılında Gratzel ve O’Regan tarafından ortaya atılmıştır [22]. Gratzel ve O’Regan geleneksel güneş pillerinden daha az verim özelliğine sahip olsalar da daha düşük maliyetli daha pratik uygulamalarda kullanılabilecek DSSC’leri ilk kez ürettirler. DSSC’ler son yıllarda güneş pilleri alanında en önemli teknolojik gelişmelerinden biri olarak addedilmektedir. DSSC’lerin birleşenleri; yarıiletken elektrot, ışık absorplayıcı boya, karşıt elektrot ve elektrolittir [23]. Genel olarak en çok kullanılan yarıiletken fotoanotlar geniş band gap aralığına sahip, ZnO ve TiO₂’dir. Karşıt elektrot olarak genellikle Pt ve grafen tipi

elektrotlar kullanılır. En yaygın kullanılan elektrolit tipi I^-/I_3^- redoks çiftidir. Ayrıca absorplayıcı boya olarak en yaygın kullanılan tür rutenyum bipiridin komplekslerdir. DSSC’lerde en yoğun çalışmaların olduğu kısım ışık absorplayıcı farklı boyaların geliştirilmesi, farklı tip ve özellikteki yarıiletken sistemlerinin geliştirilmesi ve farklı karşıt elektrotların kullanılmasıdır [24]. DSSC’lerde kullanılan boya, güneş enerjisinin elektrik enerjisine dönüştürülmesinde ve güneş enerjisinin absorblanmasında kilit öneme sahiptir. DSSC’lerin çalışma prensibi şematik olarak Şekil 2.4’de gösterilmiştir.



Şekil 2.4 Boya uyarımlı güneş pillerinin çalışma prensibi [25–27].

DSSC’lerin en önemli birleşeni boya kısmıdır. Boya molekülünün geniş bir dalga boyu aralığında güneş ışığını soğurması tercih edilir. Boya molekülleri yarıiletkenin iletkenlik bandının üzerinde bir elektronik uyarım bölgesine sahip olmalıdır ki güneşten soğurdukları enerji ile uyarılan boya moleküllerinin elektronları ilave enerji gerektirmeden yarıiletkenin iletkenlik bandına geçebilmelidirler [28]. DSSC’lerde kullanılan boyaların türüne göre verim özellikleri de değişiklik göstermektedir. Fakat DSSC’lerde rutenyum kompleks boyaların kullanılması ile ilgili çalışmalar yoğun şekilde yapılmıştır. Rutenyum kompleks boyaların pahalı oluşu ve çevreye olan muhtemel zararları nedeniyle son yıllarda doğal boyaların boya uyarımlı güneş pillerinde kullanılmasına yönelik çalışmalar artmıştır. Doğal boya içeren DSSC’ler rutenyum bazlı DSSC’ler ile karşılaştırıldıklarında yüksek molar absorpsiyon katsayısı, düşük maliyet, nadir metal içermemesi ve moleküllerin esnek dizayn kabiliyetine sahip olması gibi avantajlara sahiptirler [29]. Kullanılan organik boyaların dezavantajları ise

yarıiletken yüzeyine boyaların yeterince homojen dağılmaması ve kütle transferindeki problemler nedeniyle hücre performanslarının düşük olmasıdır [30, 31]. DSSC’lerde kullanılan Rutenyum bazlı boyalar ile verimler %7-11 civarında olurken, doğal boyaların kullanılması ile verimler %1-4 arasında olmaktadır [32, 33].

Boya molekülleri ışığı absorplayarak en yüksek dolu moleküler orbital (HOMO)’dan en düşük boş moleküler orbitale (LUMO) elektronları aktararak uyarılmış hale geçer. Bu Şekil 2.4 de (1) ile gösterilmiştir. Boyanın LUMO bandı yarıiletkenin iletkenlik bandından yüksek olduğu için elektron aktarımı enerji harcanmadan kendiliğinden gerçekleşir. Elektronlarını kaybeden boya molekülleri oksitlenir. Bu Şekil 2.4 de (2) ile gösterilmiştir. Bu aktarılan elektronlar iletken fotoanoda geçer ve eş zamanlı olarak elektrik enerjisinin üretilmesinde kullanılmak üzere yüklenir. Elektronlar son olarak geri transfer ile dış devreyi tamamlayarak elektrik enerjisi üretir. Bu Şekil 2.4 de (3) ile gösterilmiştir. Elektronlar ardından katotdan elektrolite transfer edilir. Elektrolit genelde redoks çifti içeren sistem olup, en çok kullanılan redoks çifti I^-/I_3^- sistemidir. Oksitlenmiş boya iyodür’den elektronu alır ve iyodür elektronunu kaybeder. İyodür molekülleri triiyodüre oksitlenir. Bu Şekil 2.4 de (4) ile verilmiştir. Bu triiyodür molekülleri ortalıkta dolaşarak elektronu katot elektronundan alır. Böylelikle katot da triiyodürün yükseltgenmesi ile iyodür rejenere olur aynı zamanda dış devreden elektron aktarımı ile devre tamamlanmış olur (Şekil 2.4 de (5)) [27, 34].

DSSC’lerin en önemli bileşeni boya kısmı olup, kullanılacak boya molekülünün güneş ışığını geniş bir dalga boyu aralığında soğurması tercih edilir. Boya molekülleri yarıiletkenin iletkenlik bandının üzerinde bir elektronik uyarım bölgesine sahip olmalıdır ki güneşten soğurdıkları enerji ile uyarılan boya moleküllerinin elektronları ilave enerji gerektirmeden yarıiletkenin iletkenlik bandına geçebilmelidirler. DSSC’lerde kullanılan boyaların türüne göre verim özellikleri de değişiklik göstermektedir. DSSC’lerde kullanılan rutenyum bazlı boyalar ile verimler %7-13 civarında olurken, bu boyalara alternatif olabilecek Pc veya porfirinler (Por) kullanımı ile verimler %4-8 arasında olmaktadır. Boya duyarlı güneş pillerinde kullanılan boyalar üç temel sınıfa ayrılmaktadır. Bunlar; metal kompleks boyalar, organik boyalar ve doğal boyalardır.

Boya duyarlı güneş pillerinde kullanılacak boya aşağıdaki özellikleri içermelidir [33–35]:

- Kullanılacak boyanın absorpsiyon spektrumu tüm görünür bölgeyi ve kısmen yakın infrared bölgeyi kapsamalıdır.
- Boyalar yarıiletken yüzeyine güçlü bir şekilde tutunması için $-\text{COOH}-$, $-\text{H}_2\text{PO}_3-$, $-\text{SO}_3\text{H}-$, $-\text{SCN}-$ gibi tutunacak gruplar içermelidir.
- Boyaların LUMO enerji düzeyleri yarıiletkenin iletkenlik bandının üzerinde ve HOMO enerji düzeyleri yarıiletkenin valens bandının üzerinde olması ve aynı şekilde iletkenlik bandının altında olması istenir.
- Boyanın rejenerasyonu için boyanın oksidasyon seviyesi elektrolitin redoks potansiyelinden yüksek olmalıdır.
- Kullanılacak boyaların foto kararlı, elektrokimyasal ve termal kararlılığa sahip olması istenir.

2.4 FTALOSİYANİNLER

Pc'ler 4-isoindol yapısını içeren aromatik halkalardır. Bu isoindol yapıları birbirine azot atomları ile bağlanmıştır. Pc'lerin absorpsiyon spektrumları incelendiğinde iki karakteristik band yapısının olduğu gözlenmiştir. Bunlar 300-400 nm arasındaki B bandı ve 600-700 nm arasındaki Q bandıdır [36]. Pc'lerin Q bandı kullanılan metal atomunun yapısı ve periferik veya aksiyel konumlardaki gruplar ile değişiklik göstermekle birlikte genelde NIR bölgede absorpsiyon yapan ender organik yapılardandır. Pc'ler güneş pilleri, kataliz, fotodinamik terapi, gaz sensörleri, diyotlar, bataryalar ve absorpsiyon vb. alanlarda kullanılmaktadır. [37, 38]. Pc'ler ayrıca kuvvetli kimyasal kararlılıkları ve geniş redoks özellikleri sebebiyle uygun duyarlı molekül olarak güneş pillerinde geniş kullanım alanları bulmaktadır. Son zamanlarda Pc'lerin farklı periferik ve aksiyel konumlarına çeşitli gruplar bağlanarak NIR bölgenin soğurulmasına yönelik çalışmalar yoğun bir şekilde yapılmaktadır [40]. Fakat hem 400-600 nm arasında soğurmanın yapılamaması hem de elektrokimyasal özelliklerinin değişmesi nedeniyle bu tip Pc'lerin verimleri %4-8 aralığında değişmektedir. Bu değerler DSSC'lerde erişilen maksimum verim değerlerine erişememektedir. Pc'lerin güneş pillerinde kullanımları ile ilgili çalışmalar ilk kez geçmiş yirmi yıl içerisinde yapılmıştır. Son on yılda yapılan bu çalışmalarda Pc halkasına çeşitli organik yapılar eklenerek hücre verimleri incelenmiştir. Fakat elde edilen maksimum verimler %4-8 aralığındadır. Özellikle son yıllarda farklı anchor (TiO_2 'e bağlanan fonksiyonel grup) grupların Pc yapılarına etkisinin incelenmesi için yoğun çalışmalar gerçekleştirilmiş olsa da verimler rutenyum boyalarla yarışır düzeylere getirilememektedir. Bu

nedenle son yıllarda yapılan çalışmalar Pc'lerin ışık absorplama kapasitesinin artırılması ve agregasyonunun önlenmesi üzerine yoğunlaşmıştır. Fakat yapılan çalışmalarda farklı metallerin ve farklı konjugasyon yapılarının kullanılması ile moleküllerin absorpsiyon kapasiteleri artsa bile, hücre verimlerinde yüksek değerlere (%9-13) bir türlü ulaşamamıştır.

Pc'lerin güneş pillerinde kullanımına ilişkin ilk çalışmalar 2003 yılında Amao ve Komori tarafından alüminyum Pc ile başlamış olup, hücre verimleri binde iki mertebesinde [41, 42]. Ardından 2009 yılından itibaren Pc'ler güneş pillerinde yoğun bir şekilde çalışılmıştır. 2009 yılında Cid ve ark. yaptıkları çalışmalarda asimetrik Zn Pc'leri farklı anchor grupları ile sentezleyerek TiO₂ yüzeyine tutunması ve verime etkisini incelemişlerdir. Elde edilen sonuçlar ışığında aksiyel substitüsyonu kesen oksijen atomlarının yapıda bulunmasının verimleri düşürdüğünü belirlemişlerdir [43]. Garcia-Inglesias ve ark. 2011 yılında yaptıkları çalışmalarda karbonil grubu anchorun tek ve ikili olması durumunda verim üzerine etkisini incelemişler ve A3 yapısında tersiyer butil benzen içeren Zn Pc'lerin B halkasında çift karbonil grubunun bulunmasının TiO₂ yüzeyine tutunmayı arttırdığını gözlemişlerdir [44]. Mine Ince ve ark. 2011 yılında gerçekleştirmiş oldukları çalışmada agregasyonu önleyici ajan olarak kullanılan CDAC miktarının verim üzerine etkisini tartışmışlardır [45]. Yamamoto ve ark. 2014 yılında yaptıkları çalışmada karbonil anchor içeren çinko Pc'lerin A gruplarında da dallanmış grupların bulunması ile elde edilen UV-Vis absorpsiyon spektrumlarında kırmızı bölgeye kaymaların (NIR) verimleri arttırdığını gözlemişlerdir [46]. Ragoussi ve ark. 2014 yılında gerçekleştirdiği çalışmada 2,6 isopropil fenol süsbstitue Zn Pc'lerin verim üzerine etkilerini incelemiş ve verimleri %5-6 civarında bulmuşlardır [42]. Yu ve ark 2014 yılında gerçekleştirdiği çalışmada ise t-butoksi grubu ve karbonil anchor grubu içeren çinko Pc ile bitiyofen içeren karışım halindeki boylar ile %6.61 verim özelliklerine sahip güneş pilleri elde etmişlerdir. Bu çalışma ile kokteyl boya içeren çalışmaların yüksek verim özelliklerine sahip olabileceği fikri net olarak ortaya konulmuştur [39]. Ikeuchi ve ark 2014 yılında karbonil anchor içeren A gruplarında iki farklı fenoksil gruplarının farklı organik kromofor grupları içeren yapıların verimleri üzerine çalışmalar gerçekleştirmişlerdir. Elde edilen maksimum verimler %6'nın biraz üzerindedir [47]. Sadık Cogal ve ark 2015 yılında gerçekleştirmiş oldukları çalışmada 4 karboksi fenil süsbstitue Pc'lerin verim üzerine etkisini incelemişlerdir [48]. Yamamoto ve ark. 2016 yılında gerçekleştirdiği çalışmada Zn-Pc'lerin alfa ve beta pozisyonlarında tiyofen içeren tersiyel butoksi fenolün olması durumunda verim özellikleri incelemiş ve verimlerin %3-5.5 aralığında değiştiği gözlenmiştir [49]. Ke ve ark. 2016 yılında gerçekleştirdiği çalışmada silisyum Pc'leri güneş pillerinde kullanımını ve etkisini incelemişlerdir. Elde edilen verimler %2.5-4 aralığında

değişmektedir [50]. Pita ve ark. 2017 yılında gerçekleştirdikleri çalışmada farklı anchor grupları içeren çinko Pc yapıları incelenmiştir. Piridin ve karboksil esaslı farklı anchorların güneş piline etkisi incelenmiştir. Elde edilen verimler %0.5-3.5 arasında değişmektedir [51].

Bu tez çalışmasında iki yeni mono karboksilik asit sübsitüe ZnPc örneğinin sentez, karakterizasyonu, elektrokimyasal özellikleri ile boya duyarlı güneş pili uygulamaları gerçekleştirilmiştir. Ayrıca bu tez çalışmasında üç farklı sıcaklıklarda hidrotermal yöntemle TiO_2 NP'ler sentezlenerek optimum NP'ler ile boya duyarlı güneş pilleri hazırlanmıştır. İki yeni ZnPc yapıları İTÜ MARMARAG Araştırma Grubu tarafından sentezlenmiş ve karakterize edilmiş olup, elektrokimyasal karakterizasyonları ve güneş pili çalışmaları bu tez çalışması kapsamında gerçekleştirilmiştir.



BÖLÜM 3

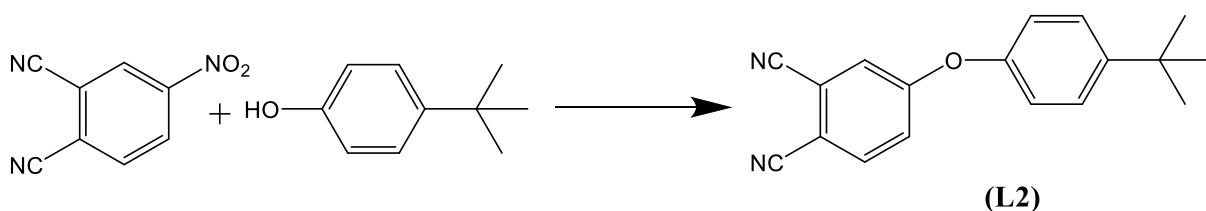
YÖNTEM

3.1 FTALOSYANİN YAPILARININ SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONLARI

3.1.1 Başlangıç Birleşiklerinin Sentezi

3.1.1.1 4-(4-ter-bütilfenoksi)ftalonitril sentezi (L2)

1,00 g 4-nitroftalonitril (5,74 mmol) ve 1,72 g 4-terbutilfenol (11,48mmol), 10 mL kuru DMF’de 1 saat boyunca karıştırıldı. 1,40 g (10,11 mmol) susuz K₂CO₃ 0,53 g’lık porsiyonlar halinde azot atmosferi altında eklenmiştir. Bu çözelti azot altında oda sıcaklığında 48 saat boyunca karıştırılmıştır. Ardından çözünmeyen tuzlar süzme işlemiyle ayrılmıştır. Bu çözeltiye 200 mL buzlu su eklenerek 1 saat boyunca şiddetli bir şekilde karıştırılmıştır. Oluşan katı ürün suyla yıkanarak vakum altında süzümüştür. Elde edilen katı ürün etanol içinde kristallendirilmiştir. Sentez reaksiyonu Şekil 3.1’de verilmiştir.

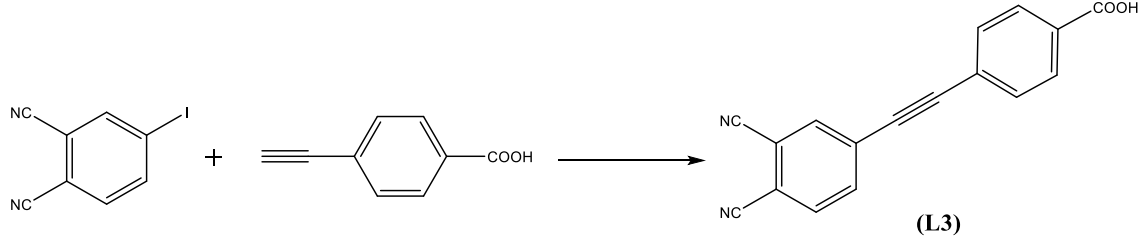


Şekil 3.1 4-(4-ter-bütilfenoksi)ftalonitril sentez reaksiyonu.

3.1.1.2 4-(4-karboksifeniletinil)ftalonitril sentezi (L3)

4 mL kuru DMF ve 4 mL trietilamin sırasıyla bir balonda karıştırılmıştır. Bu karışıma 20 dakika boyunca azot gazı geçirildikten sonra bu çözeltiye sırasıyla 249 mg 4-etinilbenzoik asit (1,65 mmol) ve 290 mg 4-iyodoftalonitril (1,14 mmol) eklenmiştir. Bu çözeltiye katalitik miktarda tetrakis(trifenilfosfin) paladyum (0) ve CuI eklenerek reaksiyon 35°C’de azot gazı altında 48

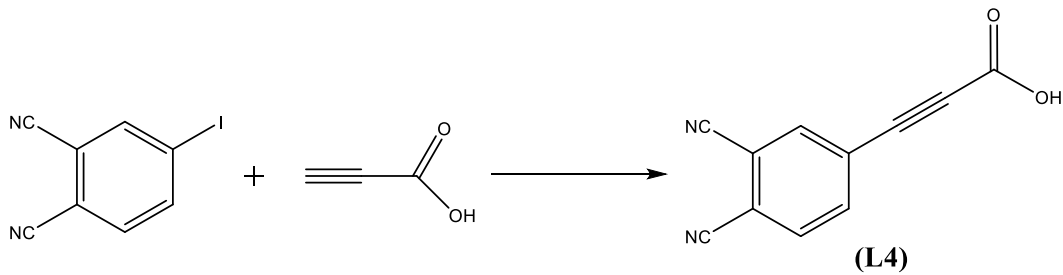
saat sürdürülmüştür. Ardından reaksiyon karışımına 200 mL buzlu su eklenerek çöktürülmüş ve vakum altında süzülerek saf suyla yıkanmıştır. Elde edilen hedef bileşik aseton, hekzan, dietileter vb. gibi çeşitli organik çözücülerle yıkanarak saflaştırılmıştır. Sentez reaksiyonu Şekil 3.2’de verilmiştir.



Şekil 3.2 4-(4-karboksifeniletinil)ftalonitril sentez reaksiyonu.

3.1.1.3 4-(karboksi etinil)ftalonitril sentezi (L4)

4 mL kuru DMF ve 4 mL trietilamin bir balonda karıştırılmıştır. Bu karışıma 20 dakika boyunca azot gazı geçirildikten sonra bu çözeltiye 0,2 mL propiolik asit (3,23 mmol) ve 290 mg 4-iyodoftalonitril (1,14 mmol) eklenmiştir. Bu çözeltiye katalitik miktarda tetrakis(trifenilfosfin) paladyum (0) ve CuI eklenerek reaksiyon oda sıcaklığında azot gazı altında 72 saat sürdürülmüştür. Ardından reaksiyon karışımına 200 mL buzlu su eklenerek çöktürülmüş ve vakum altında süzülerek saf suyla yıkanmıştır. Elde edilen hedef bileşik aseton, hekzan, dietileter vb. gibi çeşitli organik çözücülerle yıkanarak saflaştırılmıştır. Sentez reaksiyonu Şekil 3.3’de verilmiştir.

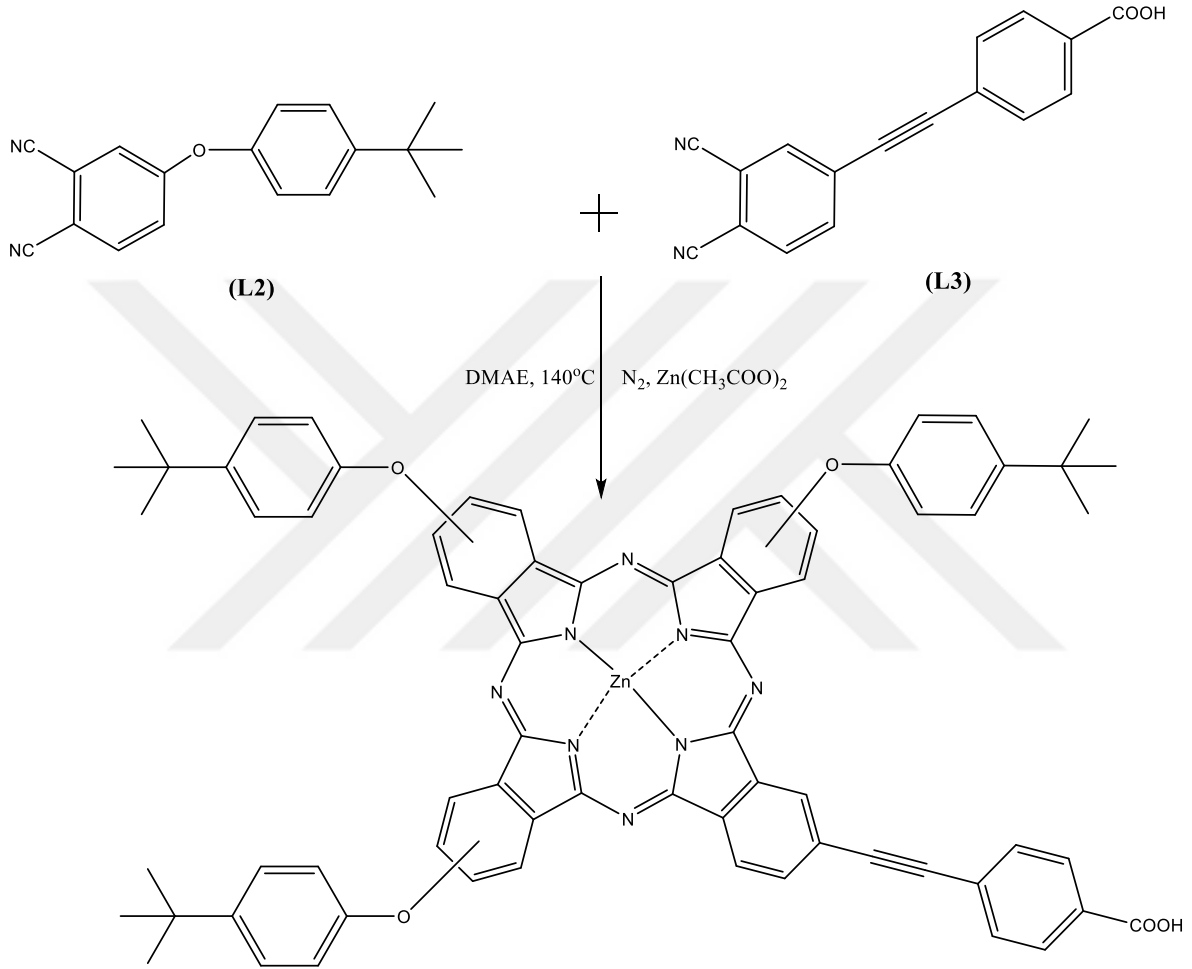


Şekil 3.3 4-(karboksi etinil)ftalonitril sentez reaksiyonu.

3.1.2 9(10),16(17),23(24)-Tris-(4-ter-bütilfenoksi)-2-{karboksifeniletinil} ftalosiyanimato çinko (II) sentezi (ZnPc3)

0,165 g (0,60 mmol) L2 başlangıç bileşiği, 0,055 g (0,20 mmol) L3 başlangıç bileşiği ve 0,035 g (0,20 mmol) $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, 4 mL DMAE içerisinde çözünmüştür. Bu karışım 145°C ’de N_2 atmosferi altında 24 saat boyunca bir schlenk tüpünde karıştırılmıştır. Ardından oda sıcaklığına

soğutulan yeşil renkli ürün su:metanol (3:1) karışımı ile çöktürülmüş ve süzölmüştür. Bu yeşil ürün sırası ile sıcak metanol, etanol, hekzan ve aseton ile yıkanmış ve vakum altında kurutulmuştur. Son olarak kurutulan hedef yeşil renkli ürün, silika yüklü kolonda yürütücü olarak toluen:THF (50:1) kullanılarak kolon kromatografisi ile saflaştırılmıştır. Sentez reaksiyonu Şekil 3.4’de verilmiştir.

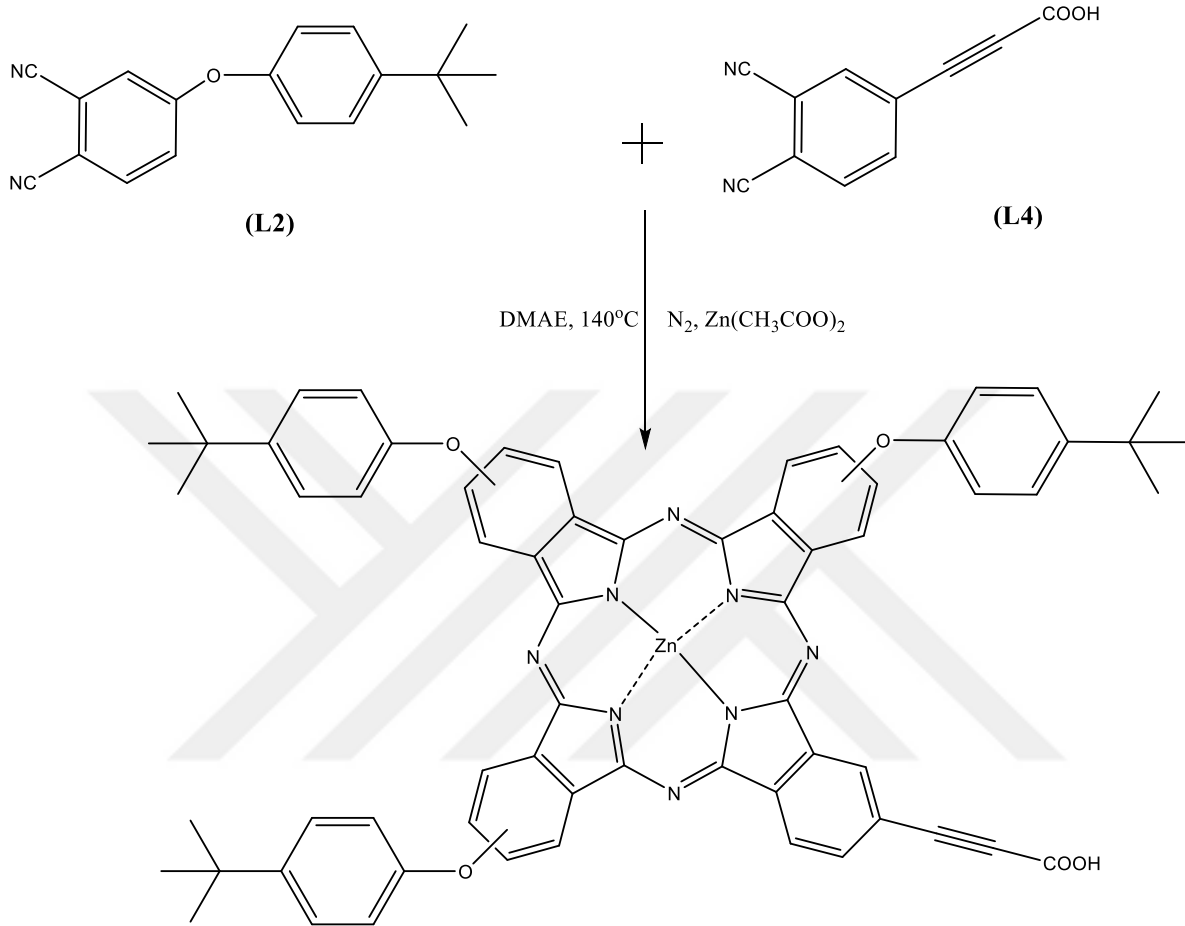


Şekil 3.4 9(10),16(17),23(24)-Tris-(4-ter-bütilfenoksi)-2-{karboksifeniletinil} ftalosiyanimato çinko (II) sentez reaksiyonu.

3.1.3 16(17),23(24)-Tris-(4-ter-bütilfenoksi)-2-{karboksietinil}ftalosiyanimato çinko (II) sentezi (ZnPc4)

0,165 g (0,60 mmol) L2 başlangıç bileşiği, 0,032 g (0,20 mmol) L4 başlangıç bileşiği ve 0,038 g (0,20 mmol) Zn(CH₃COO)₂, 4 mL DMAE içerisinde çözünmüştür. Bu karışım 145°C’de N₂ atmosferi altında 24 saat boyunca bir schlenk tüpünde karıştırılmıştır. Ardından oda sıcaklığına soğutulan ürün su:metanol (3:1) karışımı ile çöktürülerek vakumda süzölmüştür. Bu yeşil ürün

sırası ile sıcak metanol, etanol, hekzan ve aseton ile yıkanmış ve vakum altında kurutulmuştur. Son olarak kurutulan hedef ürün, silika yüklü kolonda yürütücü olarak kloroform kullanılarak kolon kromatografisi ile saflaştırılmıştır. Sentez reaksiyonu Şekil 3.5’de verilmiştir.



Şekil 3.5 16(17),23(24)-Tris-(4-ter-bütilfenoksi)-2-{karboksietinil} ftalosiyanimato çinko (II) sentez reaksiyonu (ZnPc4)

3.1.4 Pc Yapılarının Karakterizasyonları

Hazırlanan Zn Pc’lerin karakterizasyonu proton nükleer manyetik rezonans (H-NMR), karbon nükleer manyetik rezonans (C-NMR), Matriks ile desteklenmiş lazer desorpsiyon/iyonizasyon uçuş zamanı kütle spektrometresi (MALDI-TOF-MS) ve Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi (FTIR) teknikleri ile belirlenmiştir. Zn Pc’lerin absorpsiyon yaptığı bölgeler için ultraviolet-görünür bölge absorpsiyon spektroskopisi (UV-Vis) yöntemi floresans özellikleri fotolumineans spektroskopisi (PL) yöntemi ile tespit edilmiştir. Ek olarak hazırlanan Zn Pc yapılarının elektrokimyasal özellikleri dönüşümlü voltametri (CV) ve kare dalga voltametri (SWV) yöntemi kullanılmıştır. H-NMR ve C-NMR analizleri Agilent VNMRS 500 MHz

spektroskopi cihazı ile gerçekleştirilmiştir. MALDI-TOF analizleri Bruker Microflex LT MALDI-TOF MS cihazı ile gerçekleştirilmiştir. UV-Vis absorpsiyon spektrumları Scinco S-3100 UV/ Vis spektrometre ile Floresans ölçümleri Varian Eclipse spektroskopisi ile FTIR analizleri Perkin-Elmer Spectrum One FT-IR spektroskopisi teknikleri ile gerçekleştirilmiştir. Elektrokimyasal ölçümler CHI 660C elektrokimyasal test istasyonunda gerçekleştirilmiştir. CV ve SWV ölçümleri asetonitrilde çözünmüş 0.1 M LiClO₄ elektrolit çözeltisi içerisine 10 mM Pc çözeltisi ilave edilerek geleneksel üçlü elektrot sistemi ile gerçekleştirilmiştir. Bu elektrot sisteminde camsı karbon elektrot çalışma elektrodu, Pt tel karşıt elektrot ve Ag/AgCl elektrot referans elektrot olarak kullanılmaktadır.

3.2 GÜNEŞ PİLLERİNİN HAZIRLANMASI

3.2.1 Güneş Pilleri için Yarıiletken Malzemelerin Sentez ve Karakterizasyonu

Bu çalışmada hazırlanacak güneş pillerinde fotoanot olarak kullanılacak TiO₂ yarıiletkeninin sentez işlemleri hidrotermal yöntemle gerçekleştirilmiştir. 5 mL titanyum izopropoksit ve 0,13 g KOH 50 mL metil alkolde çözülerek, hidrotermal yöntemle sentezlendi. Bu çalışmada TiO₂ NP için üç farklı sıcaklık kullanılarak tanecik boyutları ve oluşan TiO₂ NP özellikleri araştırılmıştır. Bu çalışmada 100°C, 150°C ve 180°C sıcaklıklarda 24 saat süreyle hidrotermal sentez gerçekleştirilerek partikül büyüklüklerinin güneş piline etkisi üzerine çalışmalar yapıldı. Sentezlenen TiO₂ NP'ler 4000 rpm devirde santrifüjlenerek alkol çözeltisinden ayrıldı. Sentezlenen TiO₂ NP'ler içerisinde kalan safsızlıkların giderilmesi amacıyla üç kez ultra saf su ve üç kez etanolde yıkama ve santifüjleme işlemine tabi tutuldu. Elde edilen katı TiO₂ nanopartikülleri 70 °C'de 12 saat etüvünde kurutuldu. Ardından TiO₂ tozları güneş pillerinde kullanılmak ve karakterizasyon işleminde kullanılmak için karanlık ortamda saklandı.

Sentezlenen TiO₂ nanopartiküllerin karakterizasyonunda x-ışınları toz difraktometresi (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM), Raman ve difuze reflektans spektroskopisi (DRS) teknikleri kullanıldı. Sentezlenen TiO₂'in karakterizasyon işlemlerinde kristal yapısının analizleri ve kristal büyüklüklerinin hesaplanmasında XRD yöntemi kullanılmıştır. Analizler Bruker D8 Advanced marka Cu K α (λ = 1.54056 Å) x-ışını tüpü radyasyonunda 20-90° açının Bragg-Brentano geometrisi (θ -2 θ) ile ve aynı zamanda analizler 40 kV voltaj ve 40 mA akımda gerçekleştirilmiştir. TiO₂'in morfolojik yüzey özelliklerinin belirlenmesi için SEM cihazı kullanılmıştır. SEM analizleri Philips XL30 SFEG SEM 30 kV voltaj, çeşitli spotlarda

ve ~1mm uzaklıkta gerçekleştirilmiştir. TiO_2 'in Raman spektroskopisi tekniği ile sentezlenen kristal yapısının XRD yöntemiyle elde edilen kristal yapısının doğrulanması amacıyla kullanılmıştır. Raman spektroskopisi olarak Renishaw marka inVia model Raman mikroskobu ve 785 nm katı hal diyot lazer ile 1 mW altında gerçekleştirildi. TiO_2 'in yarıiletken özelliğinin band aralığının belirlenmesinde DRS yöntemi kullanılmıştır. Reflektans ölçümleri katı aparatı ile donanımlandırılmış Shimadzu UV-2401 UV-Vis spektrofotometre ile gerçekleştirilmiştir.

3.2.2 Güneş Pillerinin Fotoanotlarının Hazırlanması ve Karakterizasyonu

Güneş pillerinin üretilmesinde florür katkılı kalay oksit kaplanmış cam (FTO) substrat olarak kullanılmıştır. FTO-cam substratlar 2.5cmx2.5cm boyutlarında hazırlanmış ve güneş pili çalışmasında kullanılmıştır. Bu FTO cam substratlar önce ultra saf su ile ardından metanol ve aseton ile yıkanarak temizlenmiştir. Kaplama çözeltisi sentezlenen TiO_2 nanopartiküllerden 0,25 g alınarak üzerine 0,025 g etil selüloz bağlayıcının 5 ml metanolde çözülmesi ile hazırlanmıştır. Bu çözelti çeker ocak içerisinde manyetik karıştırıcı altında yaklaşık 4-5 saat tutularak uygun kaplama kıvamına getirilmiştir. Uygun kıvama getirilen bu kaplama çözeltisi FTO substratlar üzerine spin kaplama tekniği ile kaplanarak uygun fotoanotlar oluşturulmuştur. Spin kaplama yönteminde 1500 rpm 15 s şartlarında TiO_2 süspansiyonu pastör pipeti yardımıyla yüzeye damlatılarak hazırlanmıştır. Hazırlanan bu fotoanotlar 450°C sıcaklıkta 1 saat süre ile sinterlenerek boya duyarlı güneş pilleri için uygun fotoanot sistemi oluşturulmuştur. Bu örneklerde sinterleme işleminin yapılması ortamdaki etil alkolün, etil selilöz ve diğer organik bileşenlerin uzaklaştırılması amacıyla gerçekleştirilmiştir.

3.2.3 Güneş Pillerinin Oluşturulması

Sentezlenen Pc yapılarının hazırlanan fotoanotlar üzerine kaplanmasında adsorpsiyon tekniği kullanılmaktadır. Bu yöntemde Pc boyalar DMSO'da çözülerek hazırlanan çözeltileri içerisinde TiO_2 kaplanmış fotoanotların bir beher içerisinde daldırılmış ve bu sistem 24 saat süre ile karanlık ortamda bekletilmiştir. Ayrıca güneş pillerinin oluşturulmasında ve güneş pili sistemin kontrolünü sağlamak amacıyla standart boya olarak rutenyum bazlı N719 kullanılmıştır. Katot elektrodunun hazırlanmasında 10 mM heksakloro platinat'ın 2-propanoldeki çözeltisi kaplanarak 450°C'de 1 saat sinterlenmiştir. Elde edilen katot ile daha önceden hazırlanan boya kaplanmış foto anotlar sandviç şeklinde birleştirilmiştir. Bu iki elektrot ara yüzeyleri arasına elektrolit çözeltisi enjekte edilmiştir. Elektrolit çözeltisi, redoks çifti olacak şekilde potasyum

iyodür (KI), lityum iyodür (LiI) ve 4-terciyel butil pridinin asetonitrilde çözülmesi ile hazırlanmıştır. Üretilen pillerin AM 1.5 Xe solar simülatör altında elektrokimyasal test istasyonu yardımıyla (CHI-660C) akım-voltaj (I-V) eğrileri incelenmiş olup, bu eğriler yardımıyla üretilen pillerin verim özellikleri hesaplanmıştır. Pillerin açık devre voltajı (Voc), kısa devre akımı (Jsc), maksimum akım ve voltaj değerleri belirlenerek bu değerler yardımıyla doluluk faktörü (FF) ve dönüşüm verimleri (%η) belirlenmiştir. Ayrıca üretilen pillerin iletkenlik davranışlarının incelenmesi için örnekler solar simülatör altında empedans eğrileri alınarak pil özellikleri ile iletkenlik davranışları karşılaştırılmıştır.





BÖLÜM 4

DENEYSEL SONUÇLAR VE BULGULAR

4.1 FTALOSYANİN YAPILARININ KARATERİZASYONU

4.1.1 Başlangıç Birleşiklerinin Karakterizasyonları

4.1.1.1 4-(4-ter-bütilfenoksi)ftalonitril (L2)

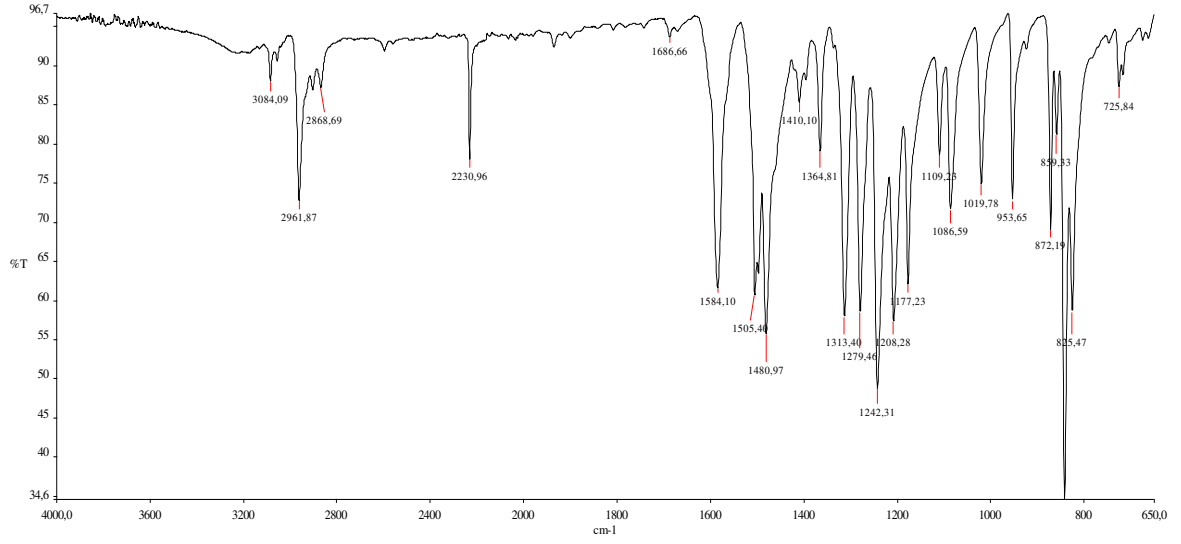
Sentezlenen 4-(4-ter-bütilfenoksi)ftalonitril (L2) bileşiğine ait FTIR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları sırasıyla Şekil 4.1, 4.2 ve 4.3’de verilmiş ve spektrumların karakteristik özellikleri aşağıda özetlenmiştir.

Verim: %47, 0,743 g.

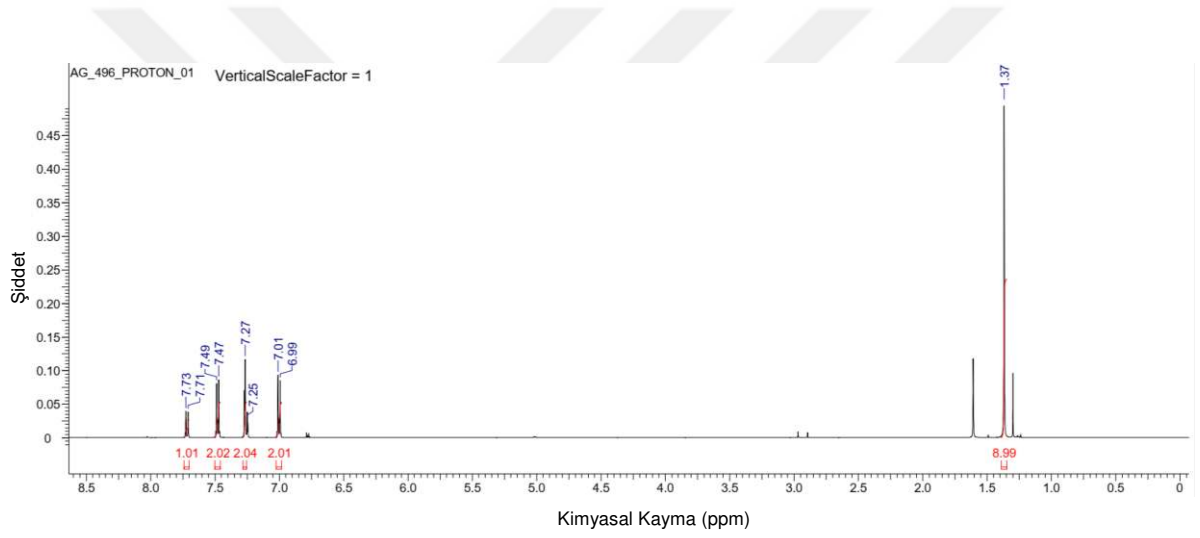
FTIR: $\nu_{\max}(\text{cm}^{-1})$: 3084-3059 (Ar-H), 2961-2868 (Alkyl H), 2230 (C $\equiv$ N), 1584, 1505, 1480, 1313, 1279, 1242, 1208, 1177, 1109, 1086, 1019, 953, 872, 840, 825.

¹H-NMR(CDCl₃, δ ppm): 7,73-7,71 (d, 1H, J= 8.6 Hz, Ar-H), 7,49-7,47 (d, 2H, J= 9 Hz, Ar-H), 7,27-7,25 (d, 2H, J= 9 Hz, Ar-H), 7,01-6,99 (d, 2H, J= 9 Hz, Ar-H), 1.37 (s, 9H, CH₃).

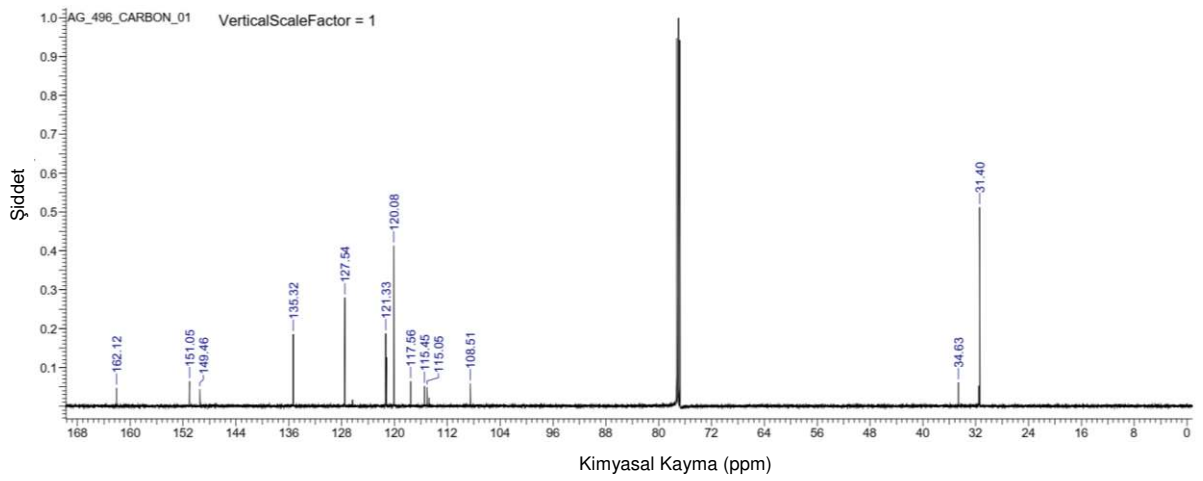
¹³C-NMR(CDCl₃, δ ppm): 162.12, 151.05, 149.46, 135.32, 127.54, 121.33, 120.08, 117.56, 115.45, 115.05, 108.51, 34.63, 31.40.



Şekil 4.1 4-(4-ter-bütilfenoksi)ftalonitril (L2) bileşiğine ait FTIR spektrumu.



Şekil 4.2 4-(4-ter-bütilfenoksi)ftalonitril bileşiğine ait CDCl₃ içinde alınmış ¹H-NMR spektrumu.



Şekil 4.3 L2 bileşiğine ait CDCl₃ içinde alınmış ¹³C-NMR spektrumu.

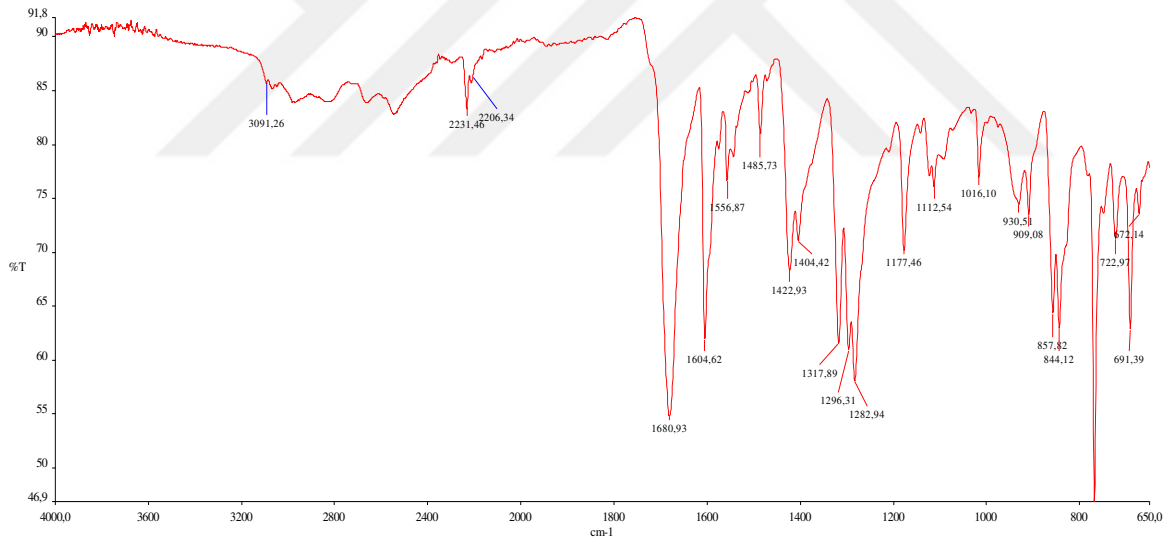
4.1.1.2 4-(4-karboksifeniletinil)ftalonitril (L3)

Sentezlenen 4-(4-karboksifeniletinil)ftalonitril (**L3**) bileşiğinin FTIR, ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları sırasıyla Şekil 4.4, 4.5 ve 4.6’de verilmiş ve spektrumların karakteristik özellikleri aşağıda özetlenmiştir.

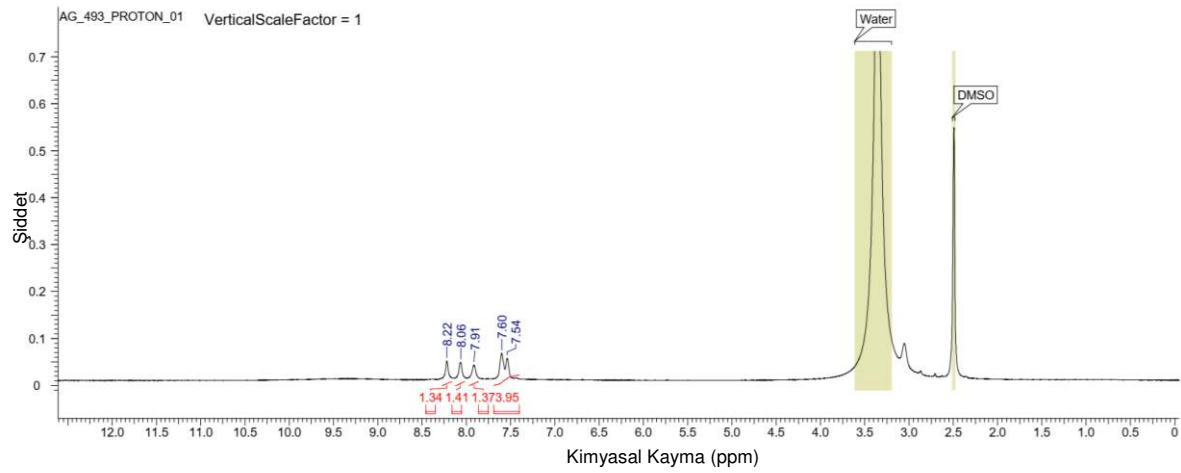
Verim: %40, 0,124 g.

FTIR: $\nu_{\text{max}}(\text{cm}^{-1})$: 3600-1800 (-COOH), 3091-3035 (Ar-H), 2231 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 2206 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1680 ($\text{C}=\text{O}$), 1604, 1556, 1485, 1422, 1404, 1317, 1296, 1282, 1177, 1112, 1016, 930, 909, 857, 844, 774, 691.

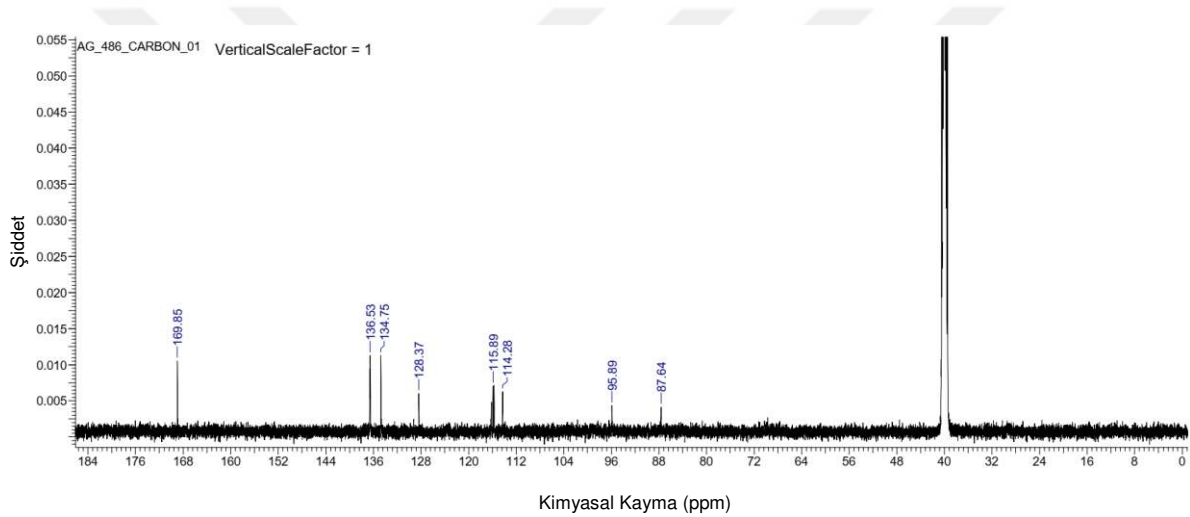
^1H -NMR(DMSO- d_6 , δ ppm): 8,22 (s, 1H, Ar-H), 8,06 (s, 1H, Ar-H), 7,91 (s, 1H, Ar-H), 7.60-7,54 (m, 4H, Ar-H). ^{13}C -NMR(DMSO- d_6 , δ ppm): 169.85, 136.53, 134.75, 128.37, 115.89, 114.28, 95.89, 87.64.



Şekil 4.4 4-(4-karboksifeniletinil)ftalonitril (**L3**) bileşiğine ait FTIR spektrumu.



Şekil 4.5 4-(4-karboxifeniletinil)ftalonitril bileşiğine ait DMSO-d₆ içinde alınmış ¹H-NMR spektrumu.



Şekil 4.6 4-(4-karboxifeniletinil)ftalonitril bileşiğine ait DMSO-d₆ içinde alınmış ¹³C-NMR spektrumu.

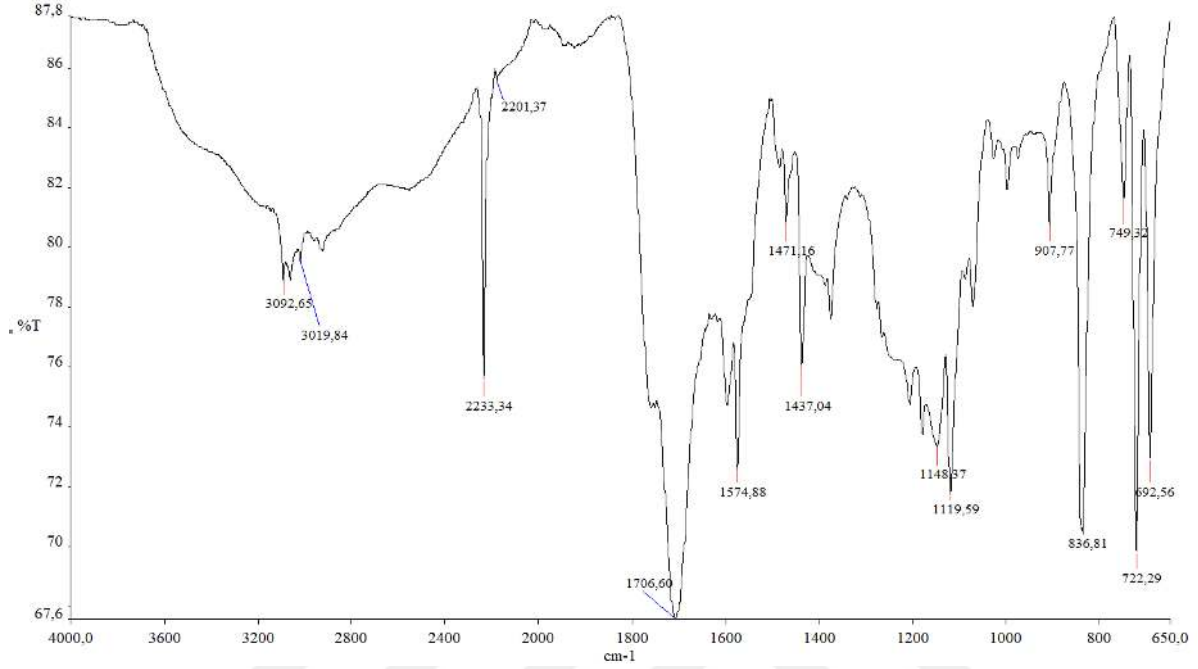
4.1.1.3 4-(karboksi etinil)ftalonitril (L4)

Sentezlenen 4-(karboksi etinil)ftalonitril (**L4**) bileşiğinin FTIR ve ¹H-NMR spektrumları sırasıyla Şekil 4.7, 4.8 ve 4.9’de gösterilmiş ve spektrumların karakteristik özellikleri aşağıda özetlenmiştir.

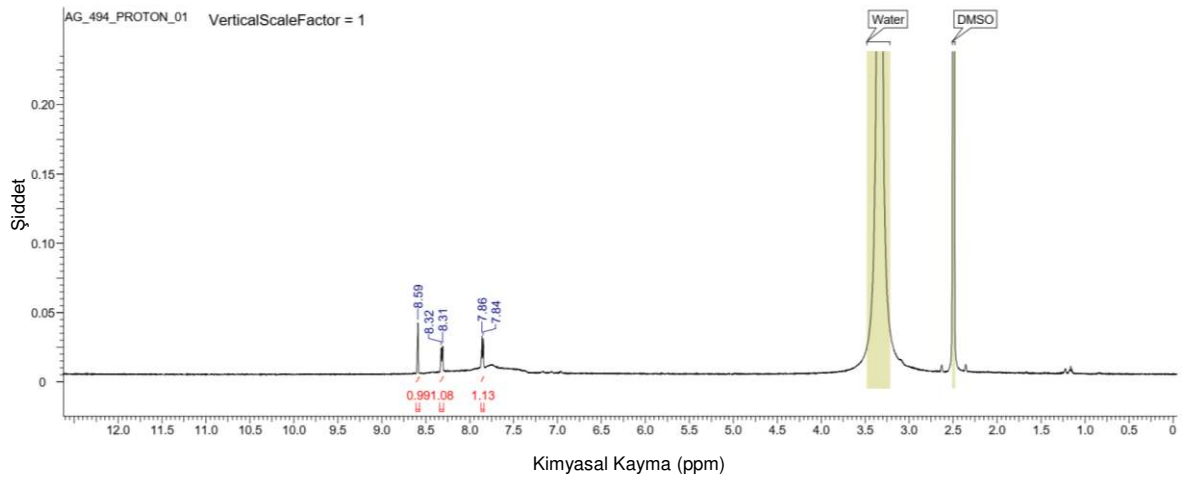
Verim: % 29, 0,064 g

FTIR: $\nu_{\max}(\text{cm}^{-1})$: 3600-2000 (-COOH), 3092-3019 (Ar-H), 2233 (C≡N), 2201 (-C≡C-), 1706 (C=O), 1574, 1471, 1437, 1404, 1148, 1119, 907, 836, 749, 722, 692.

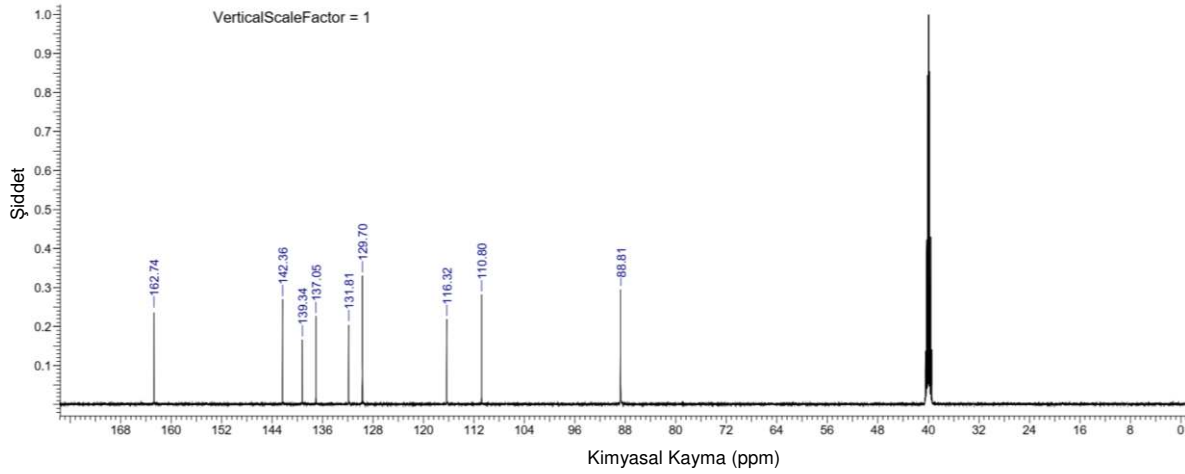
^1H -NMR(DMSO- d_6 , δ ppm): 8.59 (s, 1H, Ar-H), 8.32-8.31 (d, 1H, J = 8 Hz, Ar-H), 7.86-7.84 (d, 1H, J = 8 Hz, Ar-H). ^{13}C -NMR(DMSO- d_6 , δ ppm): 162.74, 142.36, 139.34, 137.05, 131.81, 129.70, 116.32, 110.80, 88.81.



Şekil 4.7 4-(karboksi etinil)ftalonitril (L4) bileşiğine ait FTIR spektrumu.



Şekil 4.8 4-(karboksi etinil)ftalonitril bileşiğine ait DMSO- d_6 içinde alınmış ^1H -NMR spektrumu.

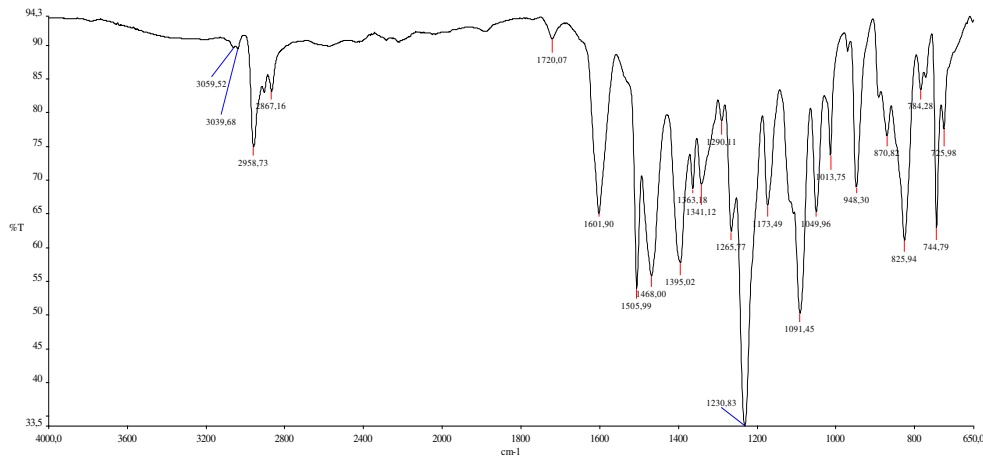


Şekil 4.9 4-(karboksietinil)ftalonitril bileşiğine ait DMSO-d₆ içinde alınmış ¹³C-NMR spektrumu.

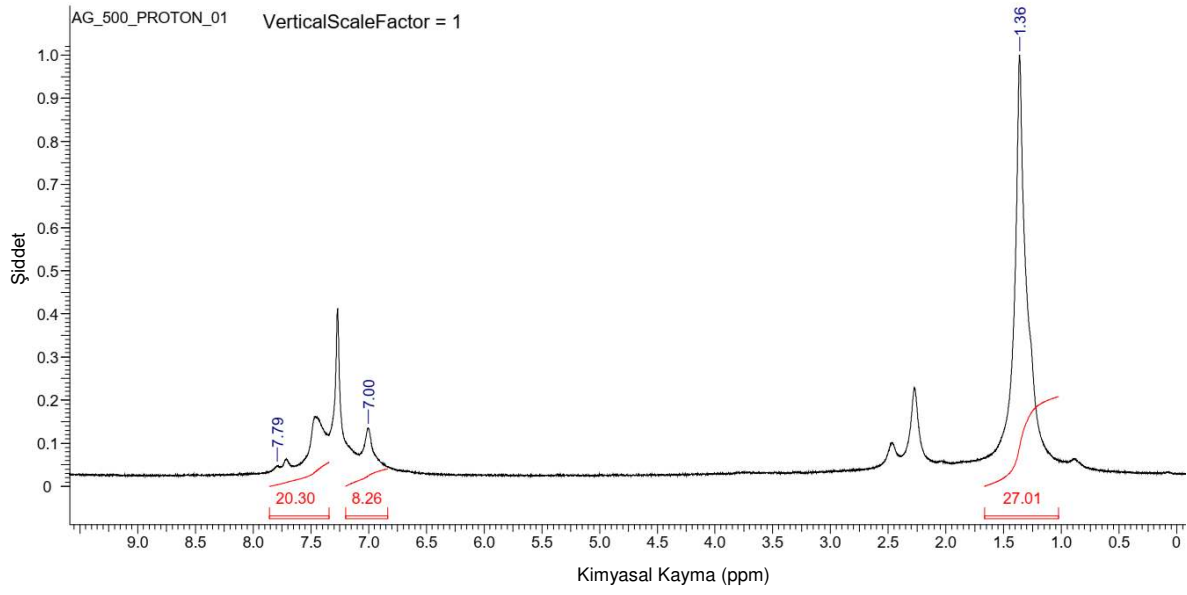
4.1.2 9(10),16(17),23(24)-Tris-(4-ter-bütilfenoksi)-2-{karboksifeniletinil} ftalosiyanimato çinko (II) sentezi (ZnPc3)

Sentezlenen L2-L3 çinko (II) ftalosiyanın (**ZnPc3**) bileşiğinin FTIR, ¹H-NMR, UV-Vis, MALDI-TOF-MS ve PL spektrumları sırasıyla Şekil 4.10-4.14’da gösterilmiş ve spektrumların karakteristik özellikleri aşağıda özetlenmiştir.

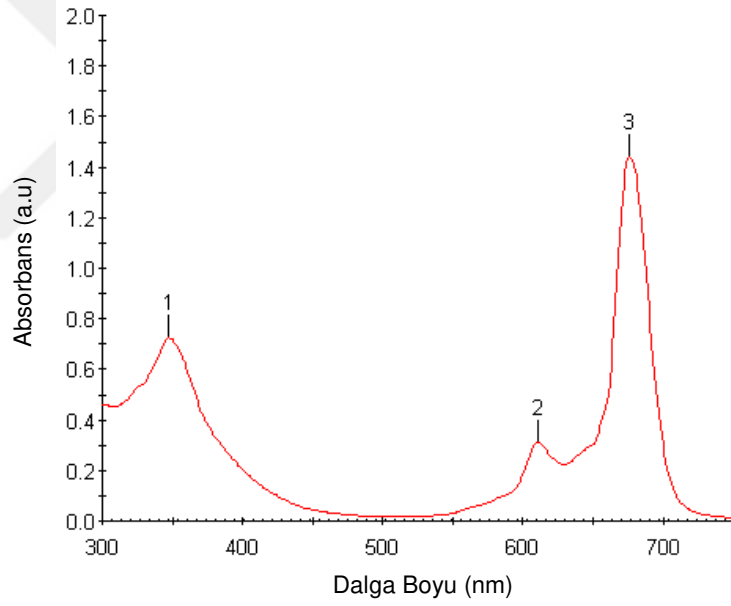
Verim: 0,023 g (% 10), FT-IR ν (cm⁻¹): 3059-3039(Aromatik C-H), 2958-2867 (Alifatik C-H), 1720 (C=O), 1601 (Aromatik C=C), 1505, 1468, 1395, 1230 (Ar-O-Ar), 1173, 1091, 1049, 1013, 948, 870, 825, 744. ¹H-NMR (CDCl₃ : δ , ppm) 7.79-7.00 (m, 28H, Ar-H), 1.36 (s, 27H, -CH₃). UV-vis (THF): λ_{max} / nm (log ϵ , L mol⁻¹cm⁻¹): 347 (4.82), 675 (5.16). MALDI-TOF-MS; m/z: 1167.23 [M+H]⁺.



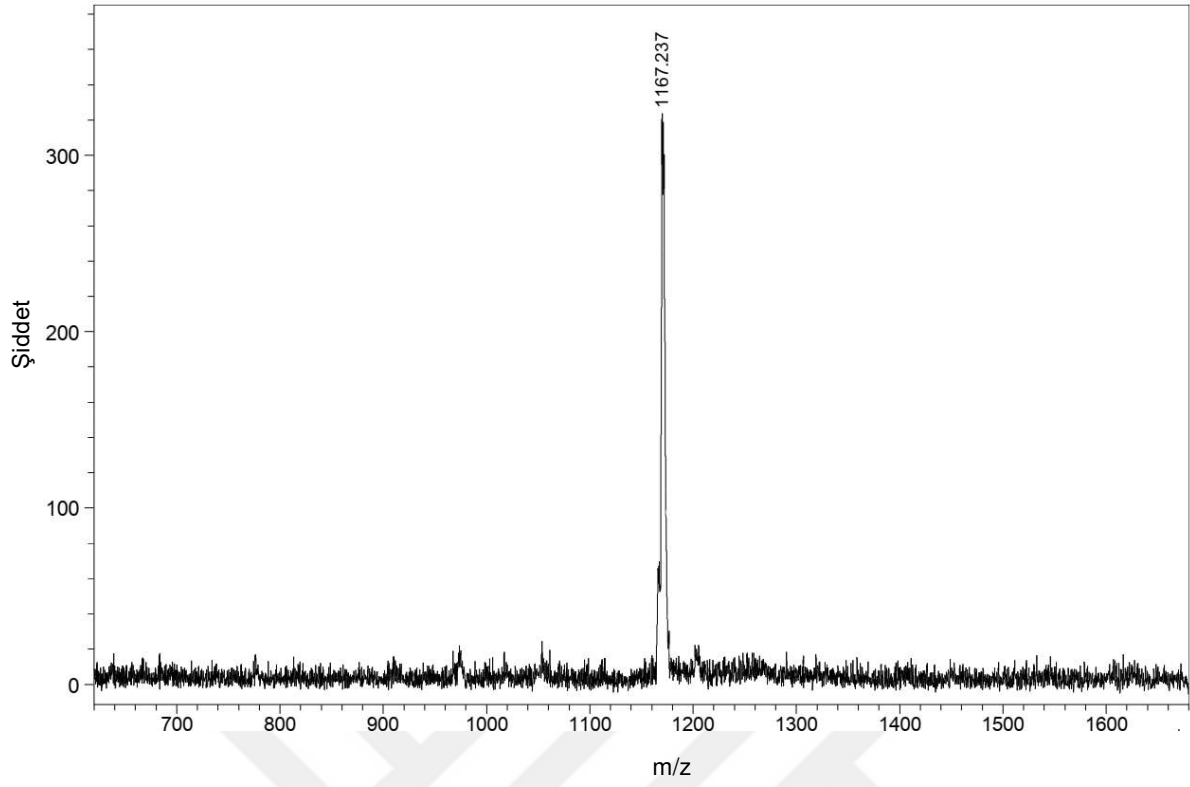
Şekil 4.10 L2-L3 çinko (II) ftalosiyanın (**ZnPc3**) bileşiğine ait FTIR spektrumu.



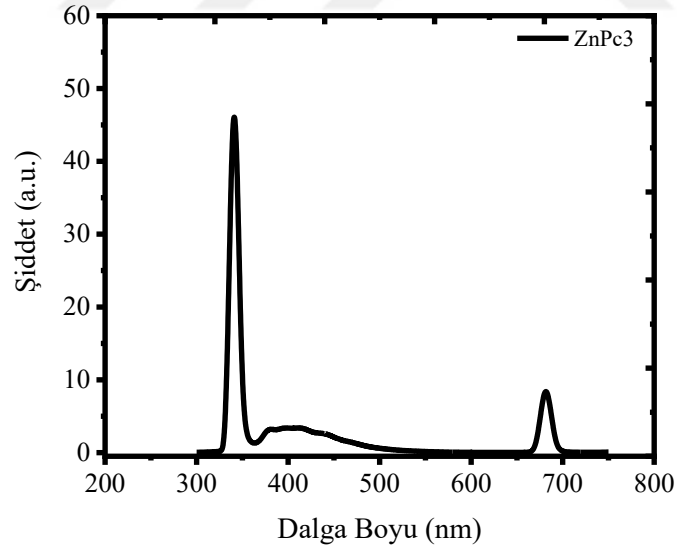
Şekil 4.11 ZnPc3 bileşiğine ait CDCl_3 içinde alınmış ^1H -NMR spektrumu.



Şekil 4.12 ZnPc3 bileşiğine ait THF çözücüsünde alınan UV-vis spektrumu. ($1 \times 10^{-5}\text{M}$).



Şekil 4.13 ZnPc3 bileşiğine ait MALDI-TOF kütle spektrumu. (Matrix: DIT)

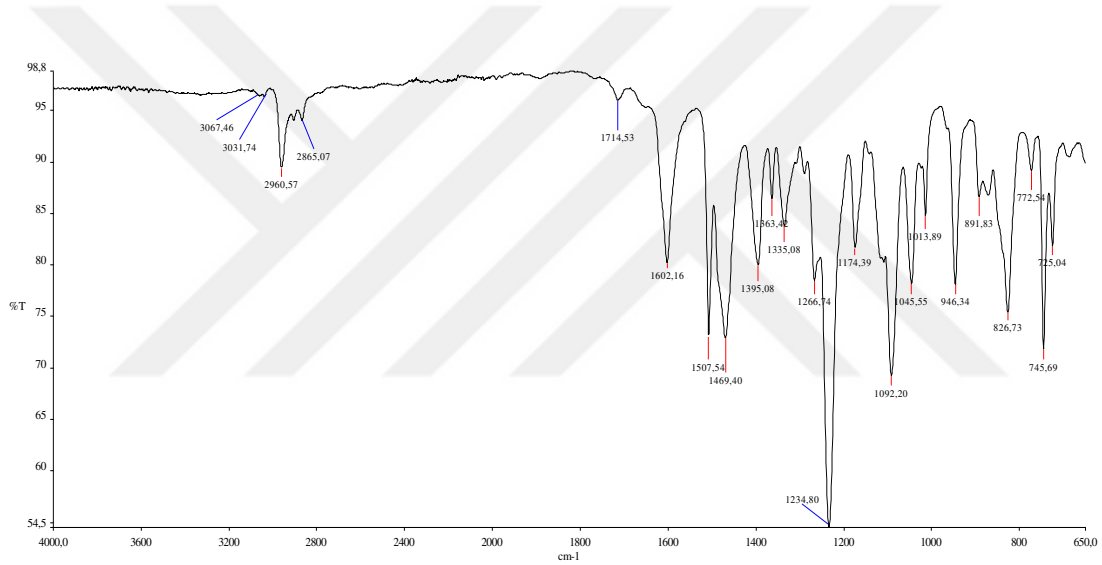


Şekil 4.14 ZnPc3 birleşğine ait fotoluminesans spektrumu ($\lambda_{\text{emisyon}}=650$ nm).

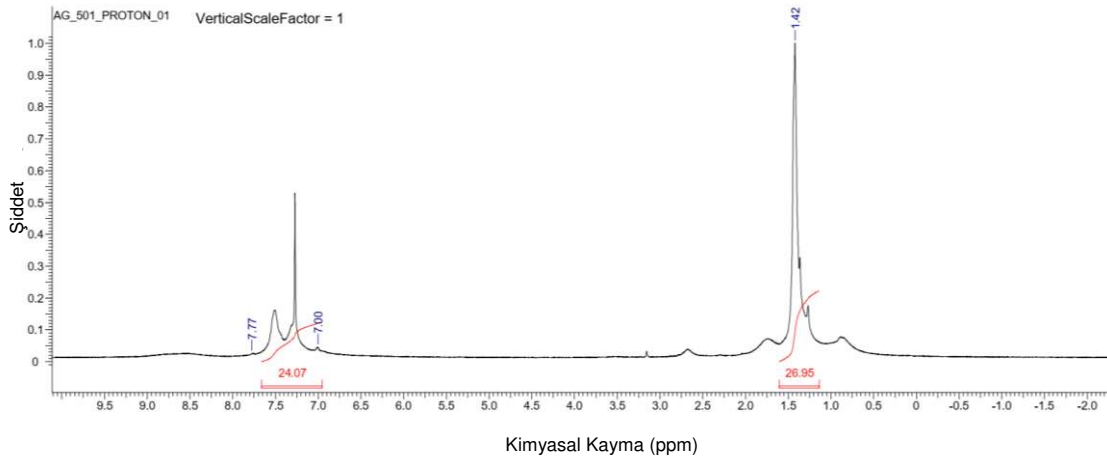
4.1.3 16(17),23(24)-Tris-(4-ter-bütilfenoksi)-2-{karboksietinil}ftalosiyanimato çinko (II) (II) karakterizasyonları (ZnPc4)

Sentezlenen L2-L4 çinko (II) ftalosiyanın (**ZnPc4**) bileşiğinin FTIR, ¹H-NMR, UV-Vis, MALDI-TOF-MS ve PL spektrumları sırasıyla Şekil 4.15-4.19’da gösterilmiş ve spektrumların karakteristik özellikleri aşağıda özetlenmiştir.

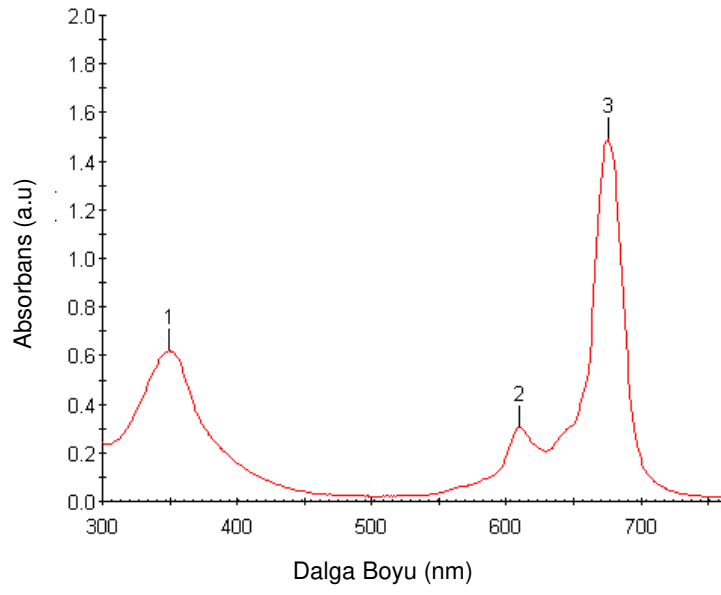
Verim: 0,019 g (% 9), FT-IR ν (cm⁻¹): 3067-3031(Aromatik C-H), 2960-2865 (Alifatik C-H), 1714 (C=O), 1602 (Aromatik C=C), 1507, 1469, 1395, 1234 (Ar-O-Ar), 1174, 1092, 1045, 1013, 946, 891, 826, 745. ¹H-NMR (CDCl₃ : δ , ppm) 7.77-7.00 (m, 24H, Ar-H), 1.42 (s, 27H, -CH₃). UV-vis (THF): λ_{max} / nm (log ϵ , L mol⁻¹cm⁻¹): 348 (4.77), 675 (5.19). MALDI-TOF-MS; m/z: 1091.40 [M+H]⁺.



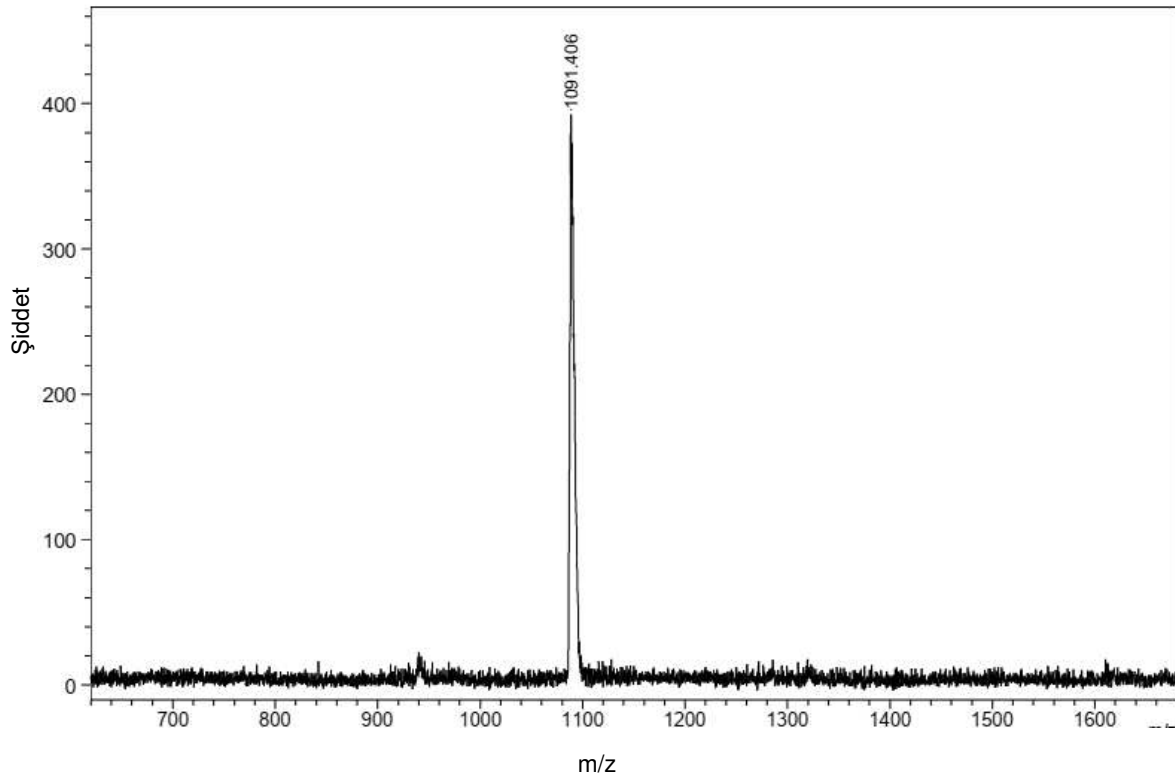
Şekil 4.15 L2-L4 çinko (II) ftalosiyanın (**ZnPc4**) bileşiğine ait FTIR spektrumu.



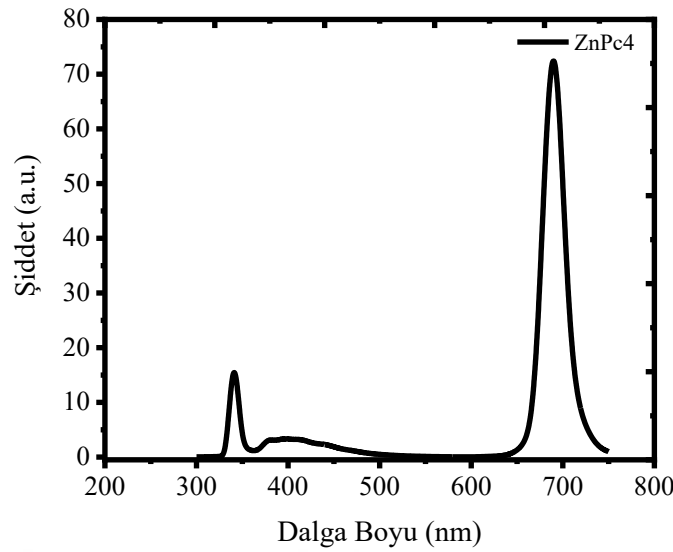
Şekil 4.16 ZnPc4 bileşiğine ait CDCl₃ içinde alınmış ¹H-NMR spektrumu.



Şekil 4.17 ZnPc4 bileşiğine ait THF çözücüsünde alınan UV-vis spektrumu. ($1 \times 10^{-5} \text{M}$)



Şekil 4.18 ZnPc4 bileşiğine ait MALDI-TOF kütle spektrumu. (Matrix: DIT).

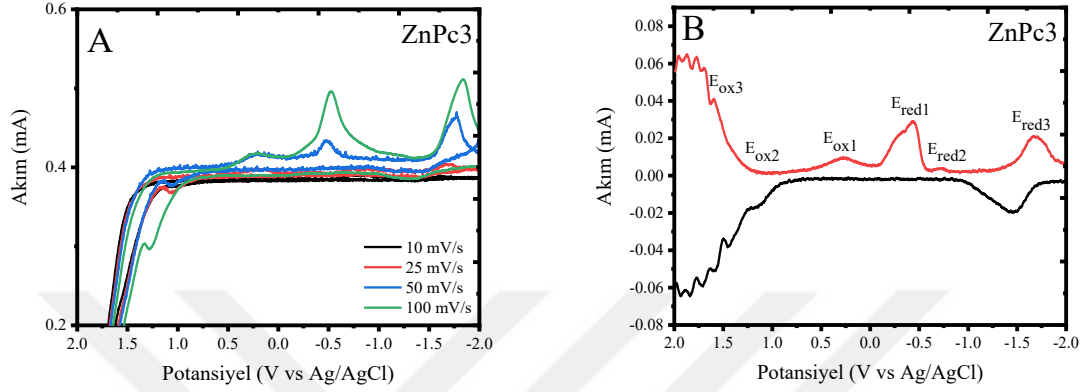


Şekil 4.19 ZnPc4 birleşğine ait fotoluminesans spektrumu ($\lambda_{\text{emisyön}}=650$ nm).

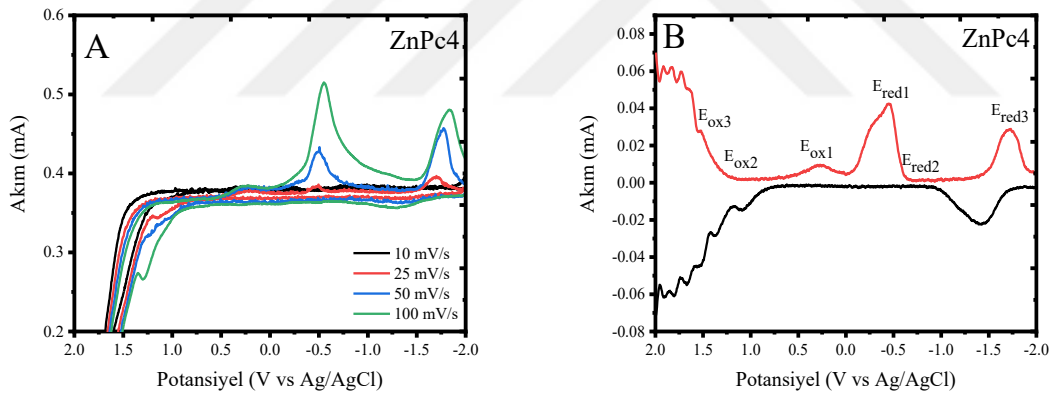
4.1.4 Ftalosyanin yapılarının elektrokimyasal karakterizasyonları

Genel olarak boyaların elektrokimyasal özelliklerinin belirlenmesinde kullanılan CV tekniğine ek olarak, sentezlenen Pc boyalarının oksidasyon ve indirgeme potansiyelleri SWV tekniği kullanılarak daha net bir şekilde analiz edilmiştir. Boyaların CV ve SWV eğrileri Şekil 4.20 ve 4.21’de gösterilmiş ve Ag/AgCl elektrot altında gerçekleştirilmiştir. Bu CV ve SWV eğrilerinden elde edilen boyaların elektrokimyasal parametreleri de Çizelge 4.1’de listelenmiştir. Farklı tarama hızlarında alınan CV eğrilerinde görüldüğü gibi, iki elektrokimyasal geri döndürülemez oksidasyon piki ve iki halka bazlı tersinir indirgeme piki mevcuttur. Ancak SWV tekniğinde, özellikle indirgeme potansiyellerinin birbirine çok yakın görünmesi ve oksidasyon potansiyelleri kesin belirlenememesi nedeniyle kullanılmıştır. Boyaların HOMO ve LUMO enerji düzeyleri, SWV eğrilerindeki oksidasyon ve indirgeme potansiyellerinden hesaplandı. HOMO enerji seviyeleri, Leeuw formülünden [39, 52] ilk oksidasyon potansiyeli ($E_{\text{HOMO}} = - (E_{\text{ox}} + 4.71)$) kullanılarak hesaplandı. LUMO enerji seviyelerinin belirlenmesi, hesaplanan HOMO enerji seviyelerinin optik bant aralığı değerlerinden çıkarılmasıyla gerçekleştirildi. ($E_{\text{LUMO}} = (E_{\text{HOMO}} - E_{0-0})$ eV) Pc boyaları için belirlenen E_{HOMO} ve E_{LUMO} değerleri Çizelge 4.1’de verilmiştir. DSSC’lerde kullanılan boyanın LUMO enerji seviyesinin kullanılan yarı iletkenin iletkenlik bandının üzerinde (TiO_2 için -4.00 eV) olması istenir. Böylece uyarılan elektron kendiliğinden (enerjiye ihtiyaç duymadan) iletkenlik bandına geçerek devre boyunca akar. Boyanın HOMO enerji seviyesi, elektronları

enerjiye ihtiyaç duymadan redoks çiftinden HOMO orbitaline kolayca aktarmak için kullanılan elektrolitin redoks potansiyelinin (I/I_3^- için -4.75 eV) altında olması istenir. [52, 53]. ZnPc3 ve ZnPc4 boyaların hem HOMO hem de LUMO enerji düzeyleri incelendiğinde DSSC'lerde kullanımının uygun olduğu görülmektedir.



Şekil 4.20 ZnPc3 boyasına ait (A) CV ve (B) SWV eğrileri.



Şekil 4.21 ZnPc4 boyasına ait (A) CV ve (B) SWV eğrileri.

Çizelge 4.1 Sentezlenen Pc boyaların optik ve elektrokimyasal özellikleri.

Boya	E ₀₁ [*] (V vs. Ag/AgCl)	E ₀₂ [*] (V vs. Ag/AgCl)	E ₀₃ [*] (V vs. Ag/AgCl)	E _{R1} [*] (V vs. Ag/AgCl)	E _{R2} [*] (V vs. Ag/AgCl)	E _{R3} [*] (V vs. Ag/AgCl)	λ _{max} (nm)	E ₀₋₀ ¹ (eV)	E _{HOMO} ² (eV)	E _{LUMO} ³ (eV)
Zn-Pc-3	0.272	1.13	1.598	-0.427	-0.735	-1.672	724	1.713	-5.179	-3.466
Zn-Pc-4	0.273	1.094	1.528	-0.460	-0.827	-1.722	728	1.703	-5.180	-3.477

* SWV elde edilen pikler.

¹ $E_{0-0} = \frac{1240}{\lambda_{onset}}$, E₀₋₀ 0-0 uyarımıdır ve absorbands spektrumundan elde edilebilir.

² $E_{HOMO} = -[(E_{ox}^{ilk}) + 4.71] eV$, Leeuw'nin formülünden hesaplanır.

³ $E_{LUMO} = [(E_{HOMO}) + E_{0-0}]$

4.2 GÜNEŞ PİLİ MALZEMELERİNİN KARAKTERİZASYONU

4.2.1 TiO₂ Nanopartiküllerinin Karakterizasyonu

Hidrotermal yöntem ile sentezlenen TiO₂ örneklerinin XRD toz desenleri Şekil 4.22.'de gösterilmiştir. XRD ölçümleri sonucunda 100°C'de sentezlenen örneğin XRD piklerinin oldukça düşük şiddette (neredeyse baseline seviyesine indiği) olduğu Şekil 4.22.'de görülmektedir. 100°C'de sentezlenen TiO₂ yapısının oluşmadığı XRD yöntemiyle belirlenmiştir. Bunun nedeni, bu örneklerin çok düşük kristal yapıya sahip olmaları ve/veya kristal yapının bu sıcaklıkta tam olarak oluşamamasıdır. Bu yüzden bu çalışmada TiO₂ örneği olarak 150 ve 180 °C'deki örnekler kullanılmıştır. HT ile sentezlenen TiO₂/150°C ve TiO₂/180°C kodlu örneklerin XRD toz desenleri incelendiğinde örneklerin anataz TiO₂ formunda oldukları ve ICDS: 98-015-4601 [54] katalog numarası ile uyumlu olduğu gözlenmiştir. Ayrıca örneklerde herhangi bir safsızlığa rastlanılmamıştır. Bu örneklerin kristal büyüklükleri ve kristal gerilmesi değerlerinin hesaplanmasında Debye-Scherrer ve Williamson-Hall eşitlikleri kullanılmıştır [55, 56]. Ayrıca yine aynı program yardımıyla sentezlenen örneklerin hem Debye-Scherrer eşitliği hem de Williamson-Hall eşitliği yardımıyla kristal büyüklükleri ve kristal gerilme değerleri hesaplanmıştır. Kristal büyüklükleri ve mikro gerilme değerlerinin hesaplanmasında kullanılan Debye-Scherrer eşitlikleri (4.1, 4.2) ve (4.3, 4.4) de verilmiştir.

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

$$\beta = \beta_{göz} - \beta_{std} \quad (4.2)$$

$$\varepsilon = \frac{\beta}{4 \tan \theta} \quad (4.3)$$

$$\beta = \sqrt{(\beta_{göz}^2 - \beta_{std}^2)} \quad (4.4)$$

Eşitlik 4.1 ve 4.3'de verilen D değeri kristal büyüklüğünü, λ değeri x-ışınının dalga boyunu, β değeri pik yarı yüksekliğinin genişliği (FWHW), θ değeri Bragg açısını ve ε değeri mikro gerilme değerlerini temsil etmektedir. Ayrıca hesaplamalarda cihazdan kaynaklanan hataların

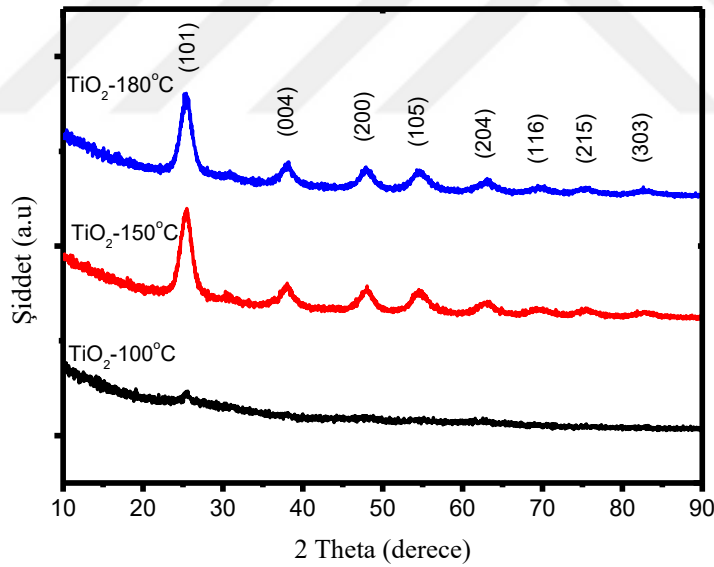
minimize edilmesi için silikon standart kullanılmıştır ve β düzeltmesi için Eşitlik 4.2 ve 4.4 den faydalanılmıştır.

Williamson-Hall eğrilerinin hesaplanmasında eşitlik (4.5) ve (4.6) kullanılmıştır.

$$\beta_r \cos \theta = \frac{k\lambda}{D} + 4\varepsilon \sin \theta \quad (4.5)$$

$$\beta_r^2 = \beta_M^2 - \beta_S^2 \quad (4.6)$$

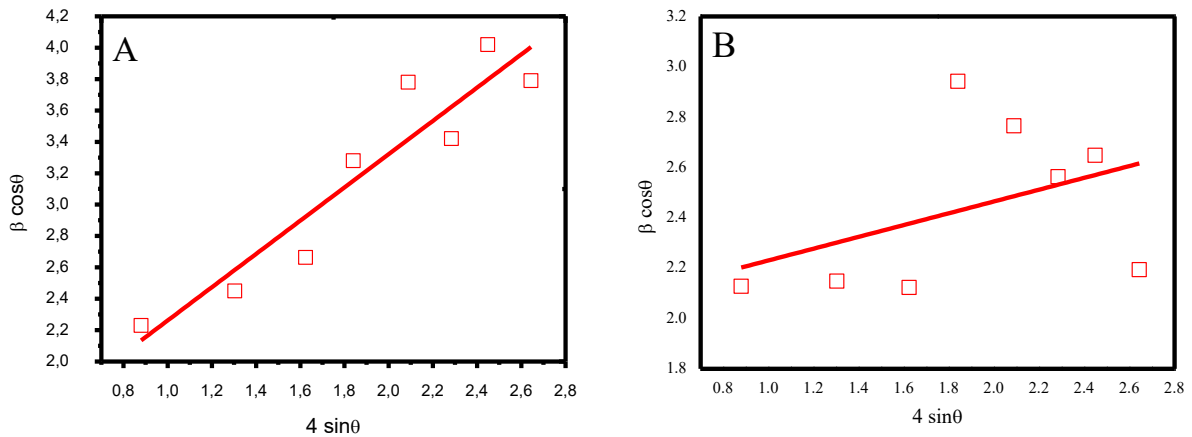
Eşitlik 4.5 de verilen D değeri kristal büyüklüğünü ve ε değeri mikro gerilme değerini, k sabit bir değeri (0.94), θ değeri Bragg açısını, β_r düzeltilmiş pik yarı yüksekliğinin genişliği (FWHM), β_M malzemenin FWHM, β_S standart silikonun FWHM değeridir. Eşitlik 4.5 ve 4.6 ile hesaplanan $\beta_r \cos \theta$ değerlerine karşı $\sin \theta$ 'nin grafiği çizilerek kristal büyüklüğü ve mikro gerilme değerleri hesaplanmıştır.



Şekil 4.22 Farklı sıcaklıklarda hidrotermal yöntemle sentezlenen TiO_2 yarıiletkenlerini XRD toz desenleri.

Bir XRD spektruma ait piklerde oluşan yayvanlaşmalar piklerin FWHM değerlerinin yükselmesine sebep olmaktadır. Debye Scherrer eşitliğinden de görüldüğü gibi FWHM değeri arttıkça malzemenin kristal büyüklüğü azalmaktadır. Genel olarak kristal büyüklükleri ile kristal gerilmesi değerleri birbirleri ile ters orantılıdır. Debye-Scherrer ve Williamson-Hall yöntemiyle hesaplanan kristal büyüklüğü, kristal gerilmeleri ve birim hücre parametreleri

Çizelge 4.2’de verilmiştir. Ayrıca $\text{TiO}_2/150^\circ\text{C}$ ve $\text{TiO}_2/180^\circ\text{C}$ kodlu örneklerinin Williamson-Hall eğrileri Şekil 4.23’de verilmiştir. Çizelge 4.2 görüldüğü üzere Williamson-Hall eğrileri yardımıyla hesaplanan kristal büyüklüğü değerleri Debye-Scherrer yöntemiyle hesaplanan kristal büyüklüğü değerlerinden düşüktür. Bunun sebebi Debye-Scherrer yöntemiyle kristal büyüklüğünün hesaplanmasında en kuvvetli üç pikin (101, 004 ve 200) aritmetik ortalamalarının alınmasıdır. Yani Debye-Scherrer eşitliğinden hesaplanan kristal büyüklüğü değerleri kabaca hesaplanmaktadır. Buna karşın Williamson-Hall eğrilerinden hesaplanan kristal büyüklüğü değerlerinde tüm pikler hesaplama katıldığından dolayı daha düşük kristal büyüklüğü hesaplanmıştır. Ayrıca Debye-Scherrer eşitliğinin çok düşük kristal büyüklüklerinde (≤ 30) sapmalara uğradığı literatür verilerinde mevcuttur. Bununla beraber iki yöntemde de her ne kadar silikon referans ile cihazdan gelen hatalar minimize edilse bile, Williamson-Hall eğrileriyle pik genişlemesi sonucu oluşan hatalar da minimize edilir. Ayrıca literatür verilerinde oldukça tartışma konusu bulan Debye-Scherrer eşitliği yardımıyla hesaplanan kristal büyüklüğü değerlerinde bir sınırlamanın olması, çok düşük kristal büyüklüklerinin hesaplanmasında büyük hatalar olduğu ve bu eşitlik ile çok düşük kristal büyüklüğüne sahip değerlerin hesaplanamayacağına dair yorumlar bulunmaktadır [57, 58]. Literatürde benzer kristal büyüklüğüne sahip yapılar için Debye-Scherrer eşitliğinin sonuçları çok düşük kristal büyüklüğündeki sapmaların olduğu bildirilmektedir. Bu nedenle, özellikle bu TiO_2 örneklerinin kristal büyüklüğünün hesaplanmasında Williamson-Hall eğrileri ile elde edilen sonuçların daha doğru sonuçlar olduğu düşünülmektedir.



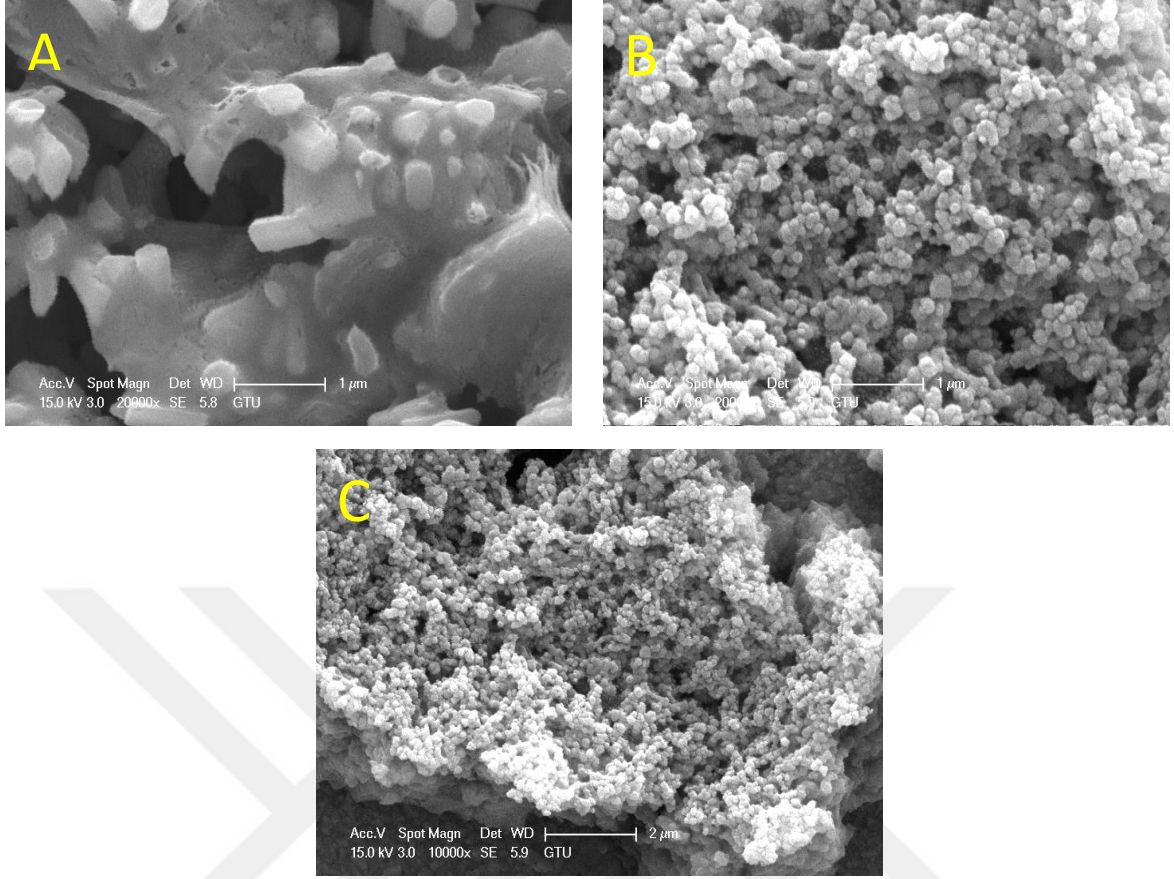
Şekil 4.23 Hidrotermal yöntemle sentezlenen TiO_2 örneklere ait Williamson-Hall eğrileri (A) $\text{TiO}_2/150^\circ\text{C}$ ve (B) $\text{TiO}_2/180^\circ\text{C}$.

Çizelge 4.2’de görüldüğü gibi $\text{TiO}_2/150^\circ\text{C}$ ’nin kristal boyutu ve kristal gerilmesi değerleri Debye-Schererr yöntemiyle 18,6 nm ve % 0,53 olarak belirlenmiştir. $\text{TiO}_2/180^\circ\text{C}$ ’nin Debye-Schererr yöntemiyle hesaplanan kristal büyüklüğü ve kristal gerilmesi değerleri 25,4 nm ve % 0,64 olarak belirlenmiştir. $\text{TiO}_2/150^\circ\text{C}$ ’nin kristal büyüklüğü ve kristal gerilmesi değerleri Williamson-Hall yöntemiyle 5,8 nm ve % 1,5 olarak belirlenmiştir. $\text{TiO}_2/180^\circ\text{C}$ ’nin kristal büyüklüğü ve kristal gerilmesi değerleri Williamson-Hall yöntemiyle 7,4 nm ve % 1,9 olarak belirlenmiştir.

Çizelge 4.2 Hidrotermal yöntem ile sentezlenen TiO_2 nanoyapılarının birim hücre parametreleri.

Örnek	Debye-Scherrer metodu								Williamson-Hall metodu	
	Kristal büyüklüğü (nm)				Kristal gerilmesi (%)				Kristal büyüklüğü (nm)	Kristal gerilmesi (%)
	Ort. Değer	(100)	(002)	(101)	Ort. Değer	(100)	(002)	(101)	Ort. Değer	Ort. Değer
$\text{TiO}_2/150^\circ\text{C}$	18,6	20,4	18,9	25,6	0,53	0,65	0,58	0,46	5,8	1,5
$\text{TiO}_2/180^\circ\text{C}$	25,4	23,9	31,2	28,6	0,64	0,73	0,38	0,56	7,4	1,9

Hidrotermal yöntemle sentezlenen TiO_2 örneklerinin SEM yüzey görüntüleri Şekil 4.24’de verilmiştir. FE-SEM görüntüleri incelendiğinde örneklerin tanecik boyutlarının 30-100 nm boyutlarında olduğu gözlenmektedir. Tanecik boyutları verileri ile XRD toz desenleri yardımıyla farklı yöntemlerle hesaplanan kristal büyüklüğü değerleri uyum içeresindedir. SEM görüntüleri ile sentezlenen TiO_2 tozlarının sıkı paket halinde nanogözenekli yapıda olduğu görülmektedir. XRD ve FE-SEM sonuçlarında herhangi bir safsızlığın bulunmadığı gözlenmiştir. Titanyum isopropoxide su çekici özelliğe sahip olup hava ortamından aldığı nem ile bile TiO_2 ’e dönüşmektedir. Fakat 100°C ’de sentezlenen TiO_2 nanopartiküllerinde bu partiküllerin oluşması gerçekleşmemiştir. Bu duruma ait SEM görüntüleri Şekil 4.24A’da verilmiştir. Bu nedenle 100°C sıcaklık değeri TiO_2 ’in hidrotermal yöntem ile sentezine uygun bir sıcaklık olmadığı gözlenmiştir [26, 59].



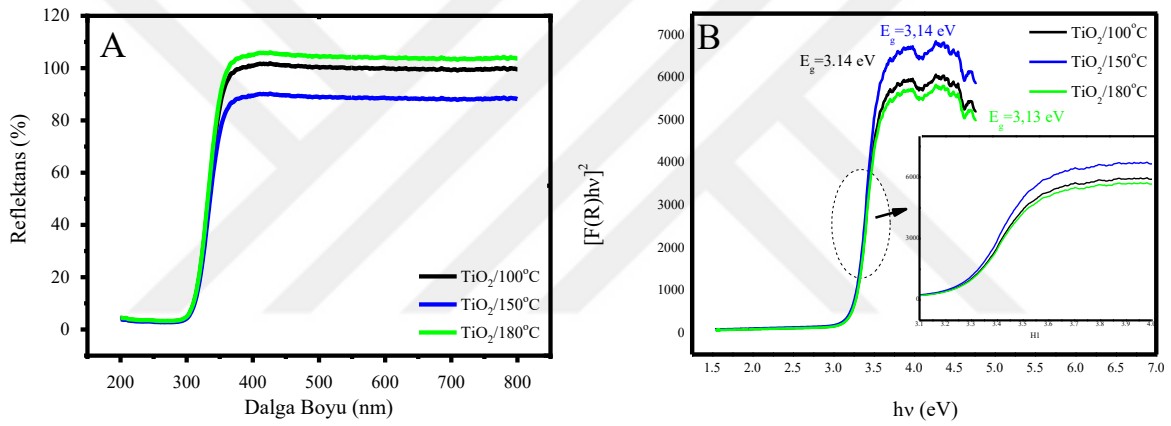
Şekil 4.24 Farklı sıcaklıklarda sentezlenen TiO₂ nanoyapılarının SEM toz desenleri A; TiO₂/100°C, B; TiO₂/150°C ve C; TiO₂/180°C.

Sentezlenen TiO₂ NP'ler difuze reflektans spektrumları (DRS) Şekil 4.25A'da gösterilmiştir. Bu NP'ler 300-350 nm arasındaki reflektans değerindeki keskin düşüşten örneklerin band gap değerleri belirlenebilmektedir. DRS eğrilerinden TiO₂'in sentez sıcaklığına bağlı olarak band gap değerlerinin değiştiği Şekil 4.25'de görülmektedir. değişmektedir. Kubelka Munk fonksiyonu yardımıyla sentezlenen örneklerin band gap değerleri belirlenmektedir [60]. Bu fonksiyon DRS spektrumlarından elde edilen veriler kullanılarak hesaplanmaktadır. Kubelka Munk fonksiyonu;

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} = \frac{K}{s} \quad (4.7)$$

$$K = A(E - E_g)^n \quad (4.8)$$

eşitliklerde $F(R)$ Kubelka Munk fonksiyonunu, R reflektans değerlerini, K absorpsiyon katsayısını ve s değeri saçılma katsayısını vermektedir. Bu eşitlik ile belirlenen K değerleri yardımıyla band gap değeri belirlenmektedir (eşitlik 4.8). Eşitlikte E enerji değerini, A sabit bir değeri ve n değeri $1/2$ 'dir. Band gap değerinin belirlenmesinde $[F(R)hv]^{1/2}$ 'e karşı hv değeri grafiğe geçirilerek x eksenini kestiği nokta belirlenerek bulunmaktadır. Anataz TiO_2 'in teorik band gap değeri 3,20 eV'dur [61]. Kubelka-Munk denklemleri ile hesaplanan değerler Şekil 4.25B'deki eğri üzerinde gösterilmiştir. Band gap değerlerindeki bu farklılıklar yarıiletkenlerin kristal yapıdaki etkileşimlerden kaynaklanmaktadır. Bu etkileşimler ayrıca XRD piklerindeki şiddet ve pik genişlemesindeki değişimleri neden olmaktadır. TiO_2 örneklerinin DRS spektrumlarındaki keskin pik bölgesi 380-390 nm arasında görülmek olup bu keskin pik elektronun O'in 2p orbitalinden Ti'un 3d orbitaline geçişi nedeniyle oluşmaktadır [62].



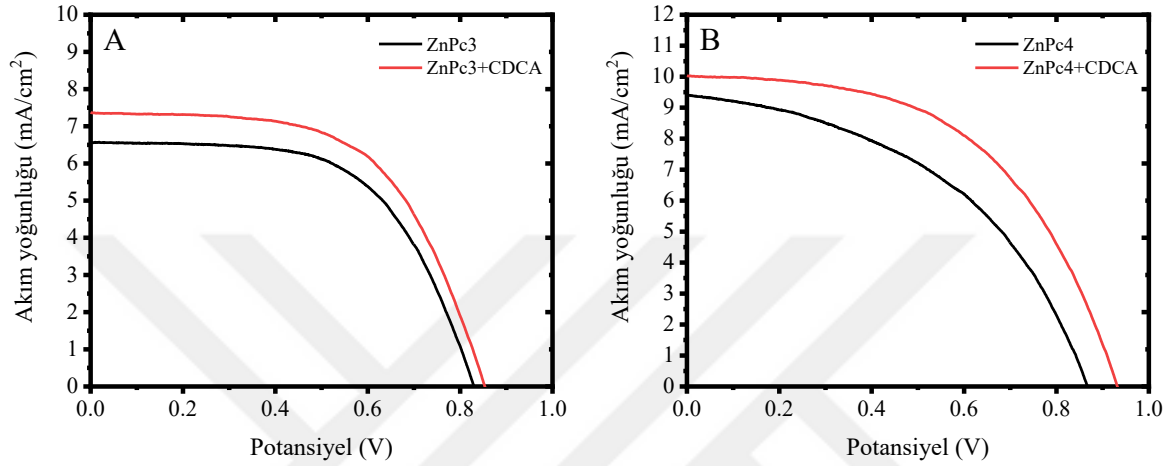
Şekil 4.25 Hidrotermal yöntem ile sentezlenen bazı TiO_2 örneklerine ait DRS ölçümleri (A) ve Kubelka-Munk eğrileri (B).

4.3 GÜNEŞ PİLLERİNİN KARAKTERİZASYONU

4.3.1 Güneş Pillerini Akım-Voltaj Eğrileri

150°C'de hidrotermal metotla sentezlenen TiO_2 NP'ler kullanılarak hazırlanan güneş pillerinde sentezlenen Pc boyalar ile güneş pilleri hazırlanmıştır. Hazırlanan bu güneş pillerinin karakterizasyonlarında AM1.5 filtre içeren solar simülatör altında ($100mW/cm^2$) akım yoğunluğunun (J) potansiyele (V) karşı eğrileri alınarak üretilen güneş pillerinin verimleri belirlenmiştir. Pc'lerin şiddetli bir şekilde agrega olma eğiliminde oldukları bilinmektedir [36, 63]. Bu nedenle hazırlanan boyalara %0.1 oranında kenodeoksikolik asit (CDCA) eklenerek agregasyon engellenmeye çalışılmaktadır. Bu çalışmada sentezlenen $ZnPc3$ ve $ZnPc4$ kodlu

ftalosyaninlerin güneş pili çalışmalarında hem CDCA hem de CDCA olmayan çözeltilerde verim özellikleri araştırılmıştır. Şekil 4.26'da ZnPc3 ve ZnPc4 örneklerinin J-V eğrileri görülmektedir. Bu eğrilerde özellikle CDCA eklenmiş örneklerin hem J_{sc} değerlerinin hem de V_{oc} değerlerinde bir artış gözlenmiştir. ZnPc4 örneğinin güneş pili özellikleri ZnPc3 örneğine göre daha yüksektir. Özellikle CDCA ile hücre verim özelliklerinde kayda değer bir artış görülmektedir. Güneş pili özelliklerine ait veriler Çizelge 4.3'de verilmiştir.



Şekil 4.26 Güneş pillerinin J-V eğrileri A: ZnPc3, B: ZnPc4.

Çizelge 4.3 Hazırlanan güneş pillerinin fotovoltaiik özellikleri.

Boya	Boya tutunma kapasitesi (mol/cm^2)	J_{sc} (mA/cm^2)	V_{oc} (V)	FF (%)	η^* (%)
ZnPc3	$2,75 \times 10^{-8}$	6,57	0,83	0,58	$3,16 \pm 0,07$
ZnPc3+CDCA	$3,18 \times 10^{-8}$	7,37	0,85	0,59	$3,69 \pm 0,06$
ZnPc4	$3,21 \times 10^{-8}$	9,41	0,87	0,55	$4,50 \pm 0,07$
ZnPc4+CDCA	$4,16 \times 10^{-8}$	10,02	0,93	0,56	$5,21 \pm 0,08$

Çizelge 4.3'de ZnPc3 ve ZnPc4 örneği ile hazırlanmış güneş pillerinin boya tutunma kapasiteleri, kısa devre akımları (J_{sc}), açık devre voltajı (V_{oc}), pil doluluk faktörü (FF) ve güneş pili dönüşüm verimi (η) özellikleri verilmektedir. Boya tutunma kapasiteleri ile hücre verim özellikleri arasında ilişki bulunmaktadır. Özellikle boya tutunma kapasitesi arttıkça güneş pili veriminin arttığı literatür verilerinden de açıkça işaret edilmiştir [64, 65]. Güneş pili verim özellikleri içerisinde en yüksek verimi (5.21%) ZnPc4+CDCA örneği vermiştir.

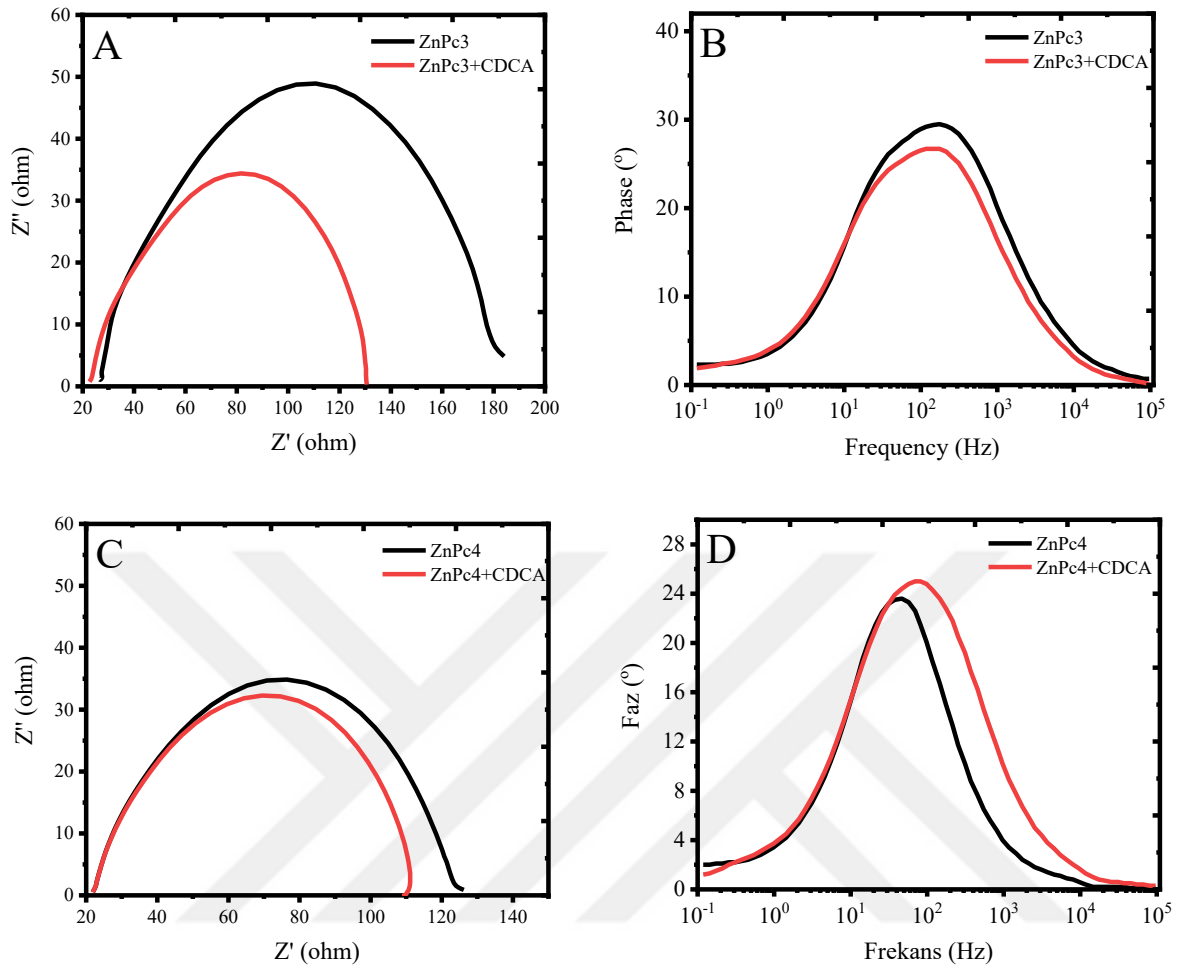
4.3.2 Empedans Eğrileri

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi çalışması, güneş pillerinde hem direnç hem de kapasitans özelliklerini araştırmak için gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen ZnPc3 ve ZnPc4 kodlu örneklerin Nyquist ve Bode grafiği sırasıyla Şekil 4.27 A,B ve C,D'de gösterilmektedir. Güneş pillerinin tipik Nyquist çizimleri iki yarım daireden oluşur ve bu yarım daireler R_{CT1} ve R_{CT2} olarak da bilinir. R_{CT1} , karşı elektrot ile elektrolit arasındaki arayüzeyin, R_{CT2} ise fotoanot, boya ve elektrolit arasındaki arayüzeyin direncidir. Eğrinin başlangıç noktası R_s 'ye karşılık gelir ve R_s , FTO camın direncidir. Boya türü değiştirilerek gerçekleştirilen hücrelerde R_{CT2} direnci çalışmalar için çok önemlidir. Hesaplanan direnç ve kapasitans değerleri Çizelge 3'te listelenmiştir. Kapasitans değerleri Zview yazılımı ile simule edilerek hesaplanmıştır. Şekil 4 ve Çizelge 3'te görüldüğü gibi ZnPc4 kodlu örneğin direnci ZnPc3 kodlu örneğe göre daha düşük çıkmaktadır. Aynı şekilde CDCA eklenmiş boyaların dirençleri eklenmemiş boyaların dirençlerinden daha düşük çıkmaktadır. Düşük direnç değeri iletkenliği arttırdığından, ZnPc4 kodlu boyanın güneş pili dönüşüm veriminin yüksek olduğu bulunmuştur. Ayrıca hazırlanan boyaların güneş pillerinin kapasitans değerleri, güneş pili verim değerleri ile ilişkilendirilmiştir. Düşük kapasitans değerleri benzer şekilde ZnPc4 kodlu boyada gözlenmiştir. Elektron ömrü (τ_e) ve elektron taşıma süresi (τ_n) aşağıdaki denklemler [66, 67] kullanılarak hesaplanabilir:

$$\tau_e = \frac{1}{2\pi f_{max}} \quad (4.9)$$

$$\tau_n = R_{CT2} \times C_{\mu 2} \quad (4.10)$$

f_{max} , Bode grafiklerinde görünen düşük frekans tepe noktasıdır, τ_n yük taşıma/toplama süresidir ve $C_{\mu 2}$ kimyasal kapasitanstır. Genel olarak, daha düşük τ_e ve daha yüksek τ_n , TiO_2 /boya/elektrolit ara yüzeyinde meydana gelen zayıf rekombinasyonu gösterir. En yüksek verim özelliğine sahip güneş pili olan ZnPc4 daha yüksek elektron ömrü ve daha düşük elektron taşıma süresi göstermektedir. Bu iki değere uyum güneş pili verimlerini de artırır. Sonuç olarak, hem ZnPc3 ve ZnPc4 boyalar için elektrokimyasal empedans sonuçları ile fotovoltaiik sonuçlar birbiriyle uyum içindedir. Elektrokimyasal empedans sonuçları çizelge 3.4'de verilmiştir.



Şekil 4.27 ZnPc3 ve ZnPc4 boyaalarının Nyquist (A,C) ve Bode (B,D) elektrokimyasal empedans eğrileri.

Çizelge 4.4 Hazırlanan güneş pillerinin elektrokimyasal empedans özellikleri.

Boya	R_s	R_{CT1}	R_{CT2}	f_{max}	τ_e	$C_{\mu 2}$	τ_n
	(ohm)	(ohm)	(ohm)	(Hz)	(ms)	(μF)	(ms)
ZnPc3	26,89	2,59	150,2	148,6	1,07	37,13	5,58
ZnPc3+CDCA	23,04	2,08	105,1	119,4	1,33	34,21	3,59
ZnPc4	21,68	1,28	120,4	86,98	1,83	31,62	3,81
ZnPc4+CDCA	21,59	1,13	87,97	76,86	2,07	33,16	2,92

BÖLÜM 5

TARTIŞMA VE GENEL DEĞERLENDİRME

Bu çalışmada 4-terbutilfenoksi substütiye grupları içeren, 2-karboksifeniletinil (ZnPc3) ve 2-karboksietinil (ZnPc4) bağlayıcı grupları bulunan Pc'ler sentez ve karakterizasyonu ile boya duyarlı güneş pili uygulamaları gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen ZnPc3 ve ZnPc4 boyaların FTIR, UV-Vis, H-NMR ve PL eğrileri alınarak karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir. Ayrıca sentezlenen boyaların CV ve SWV teknikleri ile elektrokimyasal karakterizasyonları gerçekleştirilerek HOMO ve LUMO enerji düzeyleri belirlenmiştir. Boyaların HOMO ve LUMO enerji düzeyleri ile DSSC'lerde kullanımı ve güneş pili verim özellikleri ile ilişkileri araştırılmıştır. Bu çalışmada ilaveten hidrotermal yöntemle farklı sıcaklıklarda TiO₂ NP'ler sentezlenmiş ve XRD, FE-SEM ve DRS karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir.

Bu tez çalışmasından elde edilen sonuçlar ışığında genel değerlendirme ve öneriler şu şekilde özetlenebilir:

- Bu çalışmada özellikle DSSC'lerde yaygın olarak kullanılan TiO₂ fotoanot üzerine tutunmayı sağlama görevi gören bağlayıcı grup olarak karboksil grubuna fenil grubunun bağlanması ile elektron aktarımının etkisi incelenmiştir. Fenil grubu bağlı karboksil bağlayıcı grubunun güneş pili verim özelliklerinin fenil grubu bulunmayan karboksil bağlayıcı grubuna göre kısmen daha düşük olduğu görülmektedir. Bunun sebebi olarak elektronun fenil grubu üzerinden akışında izlediği yolun uzamasına bağlı olarak direncin bir miktar azalması ile güneş pili verimlerinde düşüş olduğu öngörülmektedir.
- TiO₂ NP'lerin hidrotermal yöntemle sentezinde kullanılan farklı sıcaklıklar olan 100°C'nin nanopartikül oluşumu için yeterli gelmediği ve optimum sıcaklık değerinin 150°C olduğu görülmüştür.
- Pc boyaların aggregasyona uğradığı literatür verilerinden incelendiğinden kenodeoksikolik asit (CDCA) aggregasyon önleyici eklenmesi ile her iki boyada da bir miktar güneş pili veriminde artış gözlenmiştir.

- d) Pc boyaların NIR bölgede kuvvetli absorbsiyon veren ender boyalardan olması nedeniyle son yıllarda özellikle DSSC’lerde yoğun bir şekilde kullanılmaktadır. Fakat Pc’lerin bu NIR bölgedeki kuvvetli absorbsiyonunun tüm güneşten gelen enerjinin tam olarak soğurulamamasına sebep olmasından dolayı güneş pili verimleri düşük olmaktadır. Pc boyaların görünür bölgeyi kuvvetli soğurabilen diğer boyalar ile karışım şeklinde hazırlanarak oluşturulan boya sistemlerine yönelik çalışmaların gerçekleştirilmesi durumunda yüksek verim özellikleri gözleneceği öngörülmektedir.



KAYNAKLAR

- [1] **Mutlu Y** (2012) Türkiye'nin enerji potansiyeli ve yenilenebilir enerji kaynaklarının elektrik enerjisi üretimi açısından önemi. *Ankara Üniversitesi Çevre Bilimleri Derg* 4:33–54
- [2] **Altıntaş A** (2012) Dünyada Yenilenebilir Enerji Kaynaklarından Güneş Enerjisinin Elektrik Üretimi Açısından Ekonomik Etkileri: Avrupa Birliği Ve Türkiye Uygulamaları. Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi, Sos Bilim Enstitüsü İktisat Anabilim Dalı 32
- [3] 2019 Yılı Cumhurbaşkanlığı Yıllık Programı. Resmi Gazete 27 Ekim 2018.
- [4] **Türk M** (2006) Küresel İklimin Geleceği ve Kyoto Protokolü. *Jeopolitik* 99–107
- [5] **Abujarad SY, Mustafa MW and Jamian JJ** (2017) Recent approaches of unit commitment in the presence of intermittent renewable energy resources: A review. *Renew Sustain Energy Rev* 70:215–223
- [6] **Boz Oh** (2011) Günümüzün Alternatif Enerji Kaynağı: Fotovoltaik Güneş Pilleri Yüksek Lisans Tezi Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı 104.
- [7] **Oree V, Sayed Hassen SZ and Fleming PJ** (2017) Generation expansion planning optimisation with renewable energy integration: A review. *Renew Sustain Energy Rev* 69:790–803
- [8] **Manzano-Agugliaro F, Alcayde A, Montoya FG, Zapata-Sierra A and Gil C** (2013) Scientific production of renewable energies worldwide: An overview. *Renew Sustain Energy Rev* 18:134–143
- [9] **Panwar NL, Kaushik SC and Kothari S** (2011) Role of renewable energy sources in environmental protection: A review. *Renew Sustain Energy Rev* 15:1513–1524
- [10] **McJeon H, Edmonds J, Bauer N, Clarke L, Fisher B, Flannery BP, Hilaire J, Krey V, Marangoni G, Mi R, Riahi K, Rogner H and Tavoni M** (2014) Limited impact on decadal-scale climate change from increased use of natural gas. *Nature* 514:482–485
- [11] **Dudley B** (2016) BP Statistical Review of World Energy. In: BP Stat. Rev. World Energy. pp 1–48
- [12] **Shyu CW** (2014) Development of Taiwanese government's climate policy after the Kyoto protocol: Applying policy network theory as an analytical framework. *Energy Policy* 69:334–346
- [13] **Zhou DQ and Deng ZQ** (2017) Ultra-low-head hydroelectric technology: A review. *Renew Sustain Energy Rev* 78:23–30

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- [14] **Soltani M, Kashkooli FM, Dehghani-Saniij AR, Nokhosteen A, Ahmadi-Joughi A, Gharali K, Mahbaz SB and Dusseault MB** (2019) A comprehensive review of geothermal energy evolution and development. *Int J Green Energy* 16:971–1009
- [15] **Gulabani G, Karim BSA, Radhakrishnan J, Shenoy BS and Zuber M** (2020) Review on Unconventional Wind Energy. *J Eng Technol Sci* 52:565–583
- [16] **Nunes LJR, Causer TP and Ciolkosz D** (2020) Biomass for energy: A review on supply chain management models. *Renew Sustain Energy Rev.* 120:109658
- [17] **Mote VD, Dargad JS, Purushotham Y and Dole BN** (2015) Effect of doping on structural, physical, morphological and optical properties of Zn_{1-x}MnxO nano-particles. *Ceram Int* 41:15153–15161
- [18] **Ludin NA, Mahmoud AMA, Bakar A, Amir A, Kadhum H, Sopian K, Shazlinah N and Karim A** (2014) Review on the development of natural dye photosensitizer for dye-sensitized solar cells. *Renew Sustain Energy Rev* 31:386–396
- [19] **Zhang Q, Dandeneau CS, Zhou X and Cao G** (2009) ZnO Nanostructures for Dye-Sensitized Solar Cells. *Adv Mater* 21:4087–4108
- [20] **Green MA, Dunlop ED, Hohl-Ebinger J, Yoshita M, Kopidakis N and Ho-Baillie AWY** (2020) Solar cell efficiency tables (Version 55). *Prog Photovoltaics Res Appl* 28:3–15
- [21] **Shahid M, Shahid-ul-Islam and Mohammad F** (2013) Recent advancements in natural dye applications: a review. *J Clean Prod* 53:310–331
- [22] **O'Regan B and Grätzel M** (1991) A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. *Nature* 353:737–740
- [23] **Vittal R and Ho K-C** (2016) Zinc oxide based dye-sensitized solar cells: A review. *Renew Sustain Energy Rev* 70:920–935
- [24] **Raj CC and Prasanth R** (2016) A critical review of recent developments in nanomaterials for photoelectrodes in dye sensitized solar cells. *J Power Sources* 317:120–132
- [25] **Çakar S and Özacar M** (2017) Fe-quercetin coupled different shaped ZnO rods based dye sensitized solar cell applications. *Solar Energy* 155:233–245
- [26] **Çakar S and Özacar M** (2017) The effect of iron complexes of quercetin on dye-sensitized solar cell efficiency. *J Photochem Photobiol A Chem* 346:512–522
- [27] **Calogero G and Marco G Di** (2008) Red Sicilian orange and purple eggplant fruits as natural sensitizers for dye-sensitized solar cells. *Sol Energy Mater Sol Cells* 92:1341–1346
- [28] **Mishra A, Fischer MKR and Büuerle P** (2009) Metal-Free organic dyes for dye-Sensitized solar cells: From structure: Property relationships to design rules. *Angew Chemie - Int Ed* 48:2474–2499

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- [29] **Narayan MR** (2012) Review : Dye sensitized solar cells based on natural photosensitizers. *Renew Sustain Energy Rev* 16:208–215
- [30] **Jena A, Mohanty SP, Kumar P, Naduvath J, Gondane V, Lekha P, Das J, Narula HK, Mallick S and Bhargava P** (2012) Dye sensitized solar cells: A review. *Trans Indian Ceram Soc* 71:1–16
- [31] **Ye M, Wen X, Wang M, Iocozzia J, Zhang N, Lin C and Lin Z** (2015) Recent advances in dye-sensitized solar cells: From photoanodes, sensitizers and electrolytes to counter electrodes. *Mater Today* 18:155–162
- [32] **Raj CC and Prasanth R** (2016) A critical review of recent developments in nanomaterials for photoelectrodes in dye sensitized solar cells. *J Power Sources* 317:120–132
- [33] **Hagfeldt A, Boschloo G, Sun L, Kloo L and Pettersson H** (2010) Dye-sensitized solar cells. *Chem Rev* 110:6595–6663
- [34] **Kumara NTRN, Lim A, Lim CM, Petra MI and Ekanayake P** (2017) Recent progress and utilization of natural pigments in dye sensitized solar cells: A review. *Renew Sustain Energy Rev* 78:301–317
- [35] **Al-Alwani MAM, Mohamad AB, Ludin NA, Kadhum AAH and Sopian K** (2016) Dye-sensitised solar cells: Development, structure, operation principles, electron kinetics, characterisation, synthesis materials and natural photosensitisers. *Renew Sustain Energy Rev* 65:183–213
- [36] **Urbani M, Ragoussi ME, Nazeeruddin MK and Torres T** (2019) Phthalocyanines for dye-sensitized solar cells. *Coord Chem Rev* 381:1–64
- [37] **de la Torre G, Bottari G and Torres T** (2016) Phthalocyanines and Subphthalocyanines: Perfect Partners for Fullerenes and Carbon Nanotubes in Molecular Photovoltaics. *Adv Energy Mater* 1–21
- [38] **Yu L, Fan K, Duan T, Chen X, Li R and Peng T** (2014) Efficient panchromatic light harvesting with Co-sensitization of zinc phthalocyanine and bithiophene-based organic dye for dye-sensitized solar cells. *ACS Sustain Chem Eng* 2:718–725
- [39] **Yu L, Fan K, Duan T, Chen X, Li R and Peng T** (2014) Efficient panchromatic light harvesting with Co-sensitization of zinc phthalocyanine and bithiophene-based organic dye for dye-sensitized solar cells. *ACS Sustain Chem Eng* 2:718–725
- [40] **Ragoussi M-E, Ince M and Torres T** (2013) Recent Advances in Phthalocyanine-Based Sensitizers for Dye-Sensitized Solar Cells. *European J Org Chem* 2013:6475–6489
- [41] **Komori T and Amao Y** (2003) Dye-sensitized solar cell with the near-infrared sensitization of aluminum phthalocyanine. *J Porphyr Phthalocyanines* 7:131–136

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- [42] **Ragoussi ME, Yum JH, Chandiran AK, Ince M, De La Torre G, Grätzel M, Nazeeruddin MK and Torres T** (2014) Sterically hindered phthalocyanines for dye-sensitized solar cells: Influence of the distance between the aromatic core and the anchoring group. *ChemPhysChem* 15:1033–1036
- [43] **Cid JJ, García-Iglesias M, Yum JH, Forneli A, Albero J, Martínez-Ferrero E, Vázquez P, Gratzel M, Nazeeruddin MK, Palomares E and Torres T** (2009) Structure-function relationships in unsymmetrical zinc phthalocyanines for dye-sensitized solar cells. *Chem - A Eur J* 15:5130–5137
- [44] **García-Iglesias M, Cid JJ, Yum JH, Forneli A, Vázquez P, Nazeeruddin MK, Palomares E, Grätzel M and Torres T** (2011) Increasing the efficiency of zinc-phthalocyanine based solar cells through modification of the anchoring ligand. *Energy Environ Sci* 4:189–194
- [45] **Ince M, Cardinali F, Yum J-H, Martínez-Díaz MV, Nazeeruddin MK, Grätzel M and Torres T** (2012) Convergent Synthesis of Near-Infrared Absorbing, “Push–Pull”, Bisthiophene-Substituted, Zinc(II) Phthalocyanines and their Application in Dye-Sensitized Solar Cells. *Chem – A Eur J* 18:6343–6348
- [46] **Yamamoto S, Ikeuchi T, Mori and, Kimura M** (2014) Light-harvesting in the near-infrared region: Dye-sensitized solar cells sensitized with asymmetric ring-expanded zinc(II) phthalocyanines. *Asian J Org Chem* 3:1083–1088
- [47] **Ikeuchi T, Nomoto H, Masaki N, Griffith MJ, Mori S and Kimura M** (2014) Molecular engineering of zinc phthalocyanine sensitizers for efficient dye-sensitized solar cells. *Chem Commun* 50:1941
- [48] **Cogal S, Erten-Ela S, Ocakoglu K and Oksuz AU** (2015) Asymmetric phthalocyanine derivatives containing 4-carboxyphenyl substituents for dye-sensitized solar cells. *Dye Pigment* 113:474–480
- [49] **Yamamoto S, Zhang A, Stillman MJ, Kobayashi N and Kimura M** (2016) Low-Symmetry Ω -Shaped Zinc Phthalocyanine Sensitizers with Panchromatic Light-Harvesting Properties for Dye-Sensitized Solar Cells. *Chem - A Eur J* 22:18760–18768
- [50] **Ke L, Min J, Adam M, Gasparini N, Hou Y, Perea JD, Chen W, Zhang H, Fladischer S, Sale AC, Spiecker E, Tykwinski RR, Brabec CJ and Tayebbeh A** (2016) A Series of Pyrene-Substituted Silicon Phthalocyanines as Near-IR Sensitizers in Organic Ternary Solar Cells. *Adv Energy Mater* 6:1–13
- [51] **Suanzes Pita J, Urbani M, Bottari G, Ince M, Kumar SA, Chandiran AK, Yum JH, Grätzel M, Nazeeruddin MK and Torres T** (2017) Pyridyl- and Picolinic Acid Substituted Zinc(II) Phthalocyanines for Dye-Sensitized Solar Cells. *Chempluschem* 82:1057–1061
- [52] **Shi W, Peng B, Lin L, Li R, Zhang J and Peng T** (2015) Effect of carboxyl anchoring groups in asymmetric zinc phthalocyanine with large steric hindrance on the dye-sensitized solar cell performance. *Mater Chem Phys* 163:348–354

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- [53] **Shang H, Luo Y, Guo X, Huang X, Zhan X, Jiang K and Meng Q** (2010) The effect of anchoring group number on the performance of dye-sensitized solar cells. *Dye Pigment* 87:249–256
- [54] **Djerdj I and Tonejc AM** (2006) Structural investigations of nanocrystalline TiO₂ samples. *J Alloys Compd* 413:159–174
- [55] **Tripathi AK, Singh MK, Mathpal MC, Mishra SK and Agarwal A** (2013) Study of structural transformation in TiO₂ nanoparticles and its optical properties. *J Alloys Compd* 549:114–120
- [56] **Park S, Jang J, Cheon J, Lee H-H, Lee DR and Lee Y** (2008) Shape-Dependent Compressibility of TiO₂ Anatase Nanoparticles. *J Phys Chem C* 112:9627–9631
- [57] **Morato A and Rives V** (2017) Comments on the application of the Scherrer equation in “Copper aluminum mixed oxide (CuAl MO) catalyst: A green approach for the one-pot synthesis of imines under solvent-free conditions”, by Suib et al. [Appl. Catal. B: Environ, 188 (2016) 227–234, doi: *Appl Catal B Environ* 202:418–419
- [58] **Pahalagedara MN, Pahalagedara LR, Kriz D, Chen SY, Beaulieu F, Thalgaspitiya W and Suib SL** (2016) Copper aluminum mixed oxide (CuAl MO) catalyst: A green approach for the one-pot synthesis of imines under solvent-free conditions. *Appl Catal B Environ* 188:227–234
- [59] **Güy N, Çakar S and Özacar M** (2016) Comparison of palladium/zinc oxide photocatalysts prepared by different palladium doping methods for congo red degradation. *J Colloid Interface Sci* 466:128–137
- [60] **Kumar KA, Subalakshmi K and Senthilselvan J** (2016) Effect of mixed valence state of titanium on reduced recombination for natural dye-sensitized solar cell applications. *J Solid State Electrochem* 1–12
- [61] **Ayed S, Ben Belgacem R, Zayani JO and Matoussi A** (2016) Structural and optical properties of ZnO/TiO₂ composites. *Superlattices Microstruct* 91:118–128
- [62] **Huang JH, Hung PY, Hu SF and Liu RS** (2010) Improvement efficiency of a dye-sensitized solar cell using Eu³⁺ modified TiO₂ nanoparticles as a secondary layer electrode. *J Mater Chem* 20:6505–6511
- [63] **Sevim AM, Çakar S, Özacar M and Gül A** (2018) Electrochemical and photovoltaic properties of highly efficient solar cells with cobalt/zinc phthalocyanine sensitizers. *Sol Energy* 160:18–24
- [64] **Sevim M, Çakar S, Özacar M and Gül A** (2018) Electrochemical and photovoltaic properties of highly efficient solar cells with cobalt / zinc phthalocyanine sensitizers. *Sol. Energy* 160:18–24

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- [65] **Çakar S** (2019) 1,10 phenanthroline 5,6 diol metal complex (Cu, Fe) sensitized solar cells: A cocktail dye effect. *J Power Sources* 435:226825.
- [66] **Chen W, Kong F, Li Z, Pan J, Liu X, Guo F, Zhou L, Huang Y, Yu T and Dai S** (2016) Superior Light-Harvesting Heteroleptic Ruthenium (II) Complexes with Electron-Donating Antennas for High Performance Dye- Sensitized Solar Cells. *ACS Appl Mater Interfaces* 8:19410–19417
- [67] **Dou Y, Wu F, Fang L, Liu G, Mao C, Wan K and Zhou M** (2016) Enhanced performance of dye-sensitized solar cell using Bi₂Te₃ nanotube/ZnO nanoparticle composite photoanode by the synergistic effect of photovoltaic and thermoelectric conversion. *J Power Sources* 307:181–189

ÖZGEÇMİŞ

Boray TÜRKİLİ, İlköğretimini Yayla İlköğretim Okulunda tamamladı. Hasan Ali Yücel Lisesinden mezun olduktan sonra 2008 yılında Karabük Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümüne girdi ve 2015 yılında lisans eğitimini tamamladı. 2018 yılında Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında tezli yüksek lisans eğitimine başladı. 2016 yılında itibaren Eren Enerji Elektrik Üretim A.Ş. firmasında FGD ve ESP kumanda operatörü olarak görev yapmaktadır.