



TARSUS
ÜNİVERSİTESİ

T.C.

TARSUS ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

ENERJİ SİSTEMLERİ MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

FTALOSİYANİN TEMELLİ FOTOSENSÖRLERİN BOYA
DUYARLI GÜNEŞ HÜCRESİ UYGULAMALARI

AYŞE KOCA

YÜKSEK LİSANS TEZİ

TARSUS - 2023

T.C.
TARSUS ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
ENERJİ SİSTEMLERİ MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

FTALOSİYANİN TEMELLİ FOTOSENSÖRLERİN BOYA DUYARLI GÜNEŞ
HÜCRELERİ UYGULAMALARI

AYŞE KOCA

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Abdulcelil YÜZER

YÜKSEK LİSANS TEZİ

TARSUS - 2023

Tarsus Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Müdürlüğüne;

Bu çalışma, jüri tarafından Enerji Sistemleri Mühendisliği Ana Bilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Başkan: Dr. Öğr. Üyesi Abdulcelil YÜZER
(Danışman)

Üye: Prof. Dr. Mine İNCE OCAKOĞLU

Üye: Prof. Dr. Nadir DİZGE

Yukarıdaki Jüri kararı Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun/...../2023 tarih ve/.....sayılı kararıyla onaylanmıştır.

ONAY

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim elemanlarına ait olduklarını onaylıyorum.

.../.../2023

Prof. Dr. Osman Murat ÖZKENDİR
Enstitü Müdürü

NOT: Bu tezde kullanılan ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunu'ndaki hükümlere tabidir.

ETİK BEYANI

Tarsus Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde ve ortaya çıkan sonuçlarda herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim. 11 / 07/ 2023

İMZA

Ayşe KOCA

ÖZET

FTALOSİYANİN TEMELLİ FOTOSENSÖRLERİN BOYA DUYARLI GÜNEŞ HÜCRELERİ UYGULAMALARI

AYŞE KOCA

Yüksek Lisans Tezi, Enerji Sistemleri Mühendisliği Ana Bilim Dalı

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Abdulcelil YÜZER

Temmuz 2023, 107 sayfa

Ftalosiyanimler, 4 izoindol ünitesinden oluşan 18- π elektron sistemine sahip 8 azot ve 8 karbon içeren aromatik makrosilik bileşiklerdir. Halkadaki π elektronlarının delokalizasyonu moleküllerin ışık absorblama kapasitelerinin arttırır. Yapının azot atomları ile çevrili olmasından termal kararlılığı yüksektir. Ayrıca kimyasal kararlılığı ve uygun dalga boyundaki (600-800 nm) absorblama kapasitesinden farklı kullanım alanları bulmuştur. Ftalosiyanimler, özellikle fotovoltaik uygulamalarda tercih edilen moleküllerdir. Ancak, moleküller arasındaki güçlü π - π etkileşimleri, agregasyona neden olarak güneş hücrelerinin verimini etkileyebilir. Bu nedenle, ftalosiyanimlerin agregasyonu önlemek ve güneş hücrelerindeki verimlerini arttırmak için ışık absorblama kapasitesi ve agregasyon gibi parametrelerin optimize edilmesi gerekmektedir.

Bu yüksek lisans çalışmasında, farklı fonksiyonel gruplar içeren ve fotosensör olarak kullanılan ftalosiyanim moleküllerinin yapılarında kaboksilik asit (COOH) bağlayıcı grubuna alternatif olarak imidazol grubu bulunan çeşitli ftalosiyanim türevleri sentezlenmiştir. Bu türevlerin elektrokimyasal ve fotofiziksel özellikleri karakterize edilmiş ve karşılaştırılmıştır. Ayrıca sentezlenen bu türevler, boya temelli güneş hücrelerinde fotosensör olarak kullanılarak fotovoltaik performansları incelenmiştir.

Bu çalışmada, imidazol grubu içeren farklı ftalosiyanim türevleri sentezlenmiştir. Bu türevler, kaboksilik asit (COOH) bağlayıcı grubuna alternatif olarak kullanılmıştır. Sentezlenen türevlerin elektrokimyasal ve fotofiziksel özellikleri incelenerek karşılaştırılmıştır. Bu karakterizasyon çalışmaları, moleküllerin elektronik ve optik özelliklerini anlamak için yapılmıştır. Ayrıca, sentezlenen ftalosiyanim türevleri, boya temelli güneş hücrelerinde fotosensör olarak kullanılmış ve fotovoltaik performansları değerlendirilmiştir. Bu çalışmalar, ftalosiyanimlerin güneş hücrelerindeki uygulamalarını daha iyi anlamak ve verimlerini arttırmak için önemlidir.

Anahtar Kelimeler: Ftalosiyanimler, DSSC, Agregasyon, İmidazol

ABSTRACT

APPLICATIONS OF DYE-SENSITIVE SOLAR CELLS OF PHTHALOCYANINE-BASED PHOTSENSORS

AYŞE KOCA

Master Thesis, Department of Energy Systems Engineering

Supervisor: Assistant Professor Abdulcelil YÜZER

July 2023, 107 pages

Phthalocyanines are aromatic macrocyclic compounds containing 8 nitrogen and 8 carbon atoms, forming an 18- π electron system derived from 4 isoindole units. The delocalization of π electrons in the ring enhances the light absorption capacity of the molecules. The structure's high thermal stability is attributed to the surrounding nitrogen atoms. Phthalocyanines have found diverse applications due to their chemical stability and absorption capacity in the appropriate wavelength range (600-800 nm). They are particularly favored in photovoltaic applications. However, strong π - π interactions between molecules can lead to aggregation, thereby affecting the efficiency of solar cells. Therefore, the optimization of parameters such as light absorption capacity and aggregation is crucial to prevent aggregation and enhance the efficiency of phthalocyanines in solar cells.

In this master's thesis, various phthalocyanine derivatives with different functional groups, serving as photosensitizers, were synthesized to replace the carboxylic acid (COOH) binding group in the molecular structure with an imidazole group. The electrochemical and photophysical properties of these derivatives were characterized and compared. Additionally, the synthesized derivatives were employed as photosensitizers in dye-sensitized solar cells, and their photovoltaic performances were evaluated.

Different phthalocyanine derivatives containing the imidazole group were synthesized in this study as alternatives to the carboxylic acid (COOH) binding group. The electrochemical and photophysical properties of these derivatives were investigated and compared. These characterization studies were conducted to gain insights into the electronic and optical properties of the molecules. Furthermore, the synthesized phthalocyanine derivatives were utilized as photosensitizers in dye-sensitized solar cells, and their photovoltaic performances were examined. These investigations are important for better understanding the applications of phthalocyanines in solar cells and for improving their efficiency.

Keywords: Phthalocyanines, DSSC, Aggregation, Imidazole

ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitim sürecim boyunca güler yüzü ve samimiyetini esirgemeyen, daha iyi şartlarda çalışabilmem için elinden gelen olanakları sunmuş olan Tarsus Üniversitesi Rektörü Sn. Prof. Dr. Orhan AYDIN'a teşekkürü borç bilirim.

Yüksek lisans eğitimim boyunca desteğini esirgemeyen, akademik bilgisinin yanında hayat tecrübelerini de benimle paylaşan, hocalığının yanı sıra abiliğini de hissettiren değerli danışman hocam Dr. Öğr. Üyesi Abdulcelil YÜZER'e maddi ve manevi destekleri için teşekkür ederim.

Lisans eğitimimin başından beri tanıdığım, akademik başarılarının yanında çalışma azmine hayran olduğum ve rol model aldığım, benim için bir hocadan fazlası olan kıymetli hocam Prof. Dr. Mine İNCE OCAKOĞLU'na sonsuz teşekkür ederim.

Lisans eğitimimden bu yana karşılaştığım zorluklara karşı tecrübelerini ve bilgisini benden esirgemeyip bu zorlu yolda yolumu aydınlatan, gelecekteki hayatıma yön vermemde katkıda bulunan değerli hocam Prof. Dr. Kasım OCAKOĞLU'na desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

Yüksek lisans eğitimim boyunca bilgisini ve deneyimlerini sunan, laboratuvar tecrübesinden faydalandığım hocam Ersan HARPUTLU'ya teşekkür ederim.

Her gün aynı ortamda çalıştığım, sevincimi ve hüznümü paylaştığım, desteklerini her zaman hissettiğim, dostluklarının yanında bana abla ve abi oldukları için, laboratuvar arkadaşlarıma yardım ve anlayışları için içten teşekkür ederim.

Bütün çalışmam boyunca yanımda olan, sürekli motive eden, enerjileri ile bana güç veren dostlarım, Eylem Deniz BOZKURT, Necdet DUMAN, Altay ESKİNTAN, Sinem ERSOY, Şevval KILIÇ ve Sude KILIÇ'a gönülden teşekkür ederim.

Tüm yaşamım boyunca, maddi ve manevi olarak desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen, göstermiş oldukları sabırla, yürüdüğüm yolda her zaman arkamda duran ailem; annem Serpil KOCA, babam Mehmet Metin KOCA, kardeşlerim Mehmet Ataman KOCA ve Orhan Efe KOCA'ya tüm kalbimle teşekkür ederim.

aileme...

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	i
ABSTRACT.....	ii
ÖNSÖZ	iii
KISALTMALAR	ix
ŞEKİLLER LİSTESİ	xii
TABLolar LİSTESİ	xiii
GİRİŞ.....	1

BÖLÜM I

FTALOSİYANİNLER

1.1. Makrosilik Bileşikler	3
1.2. Ftalosiyaninler	4
1.3. Ftalosiyaninlerin Tarihçesi	5
1.4. Ftalosiyaninlerin Adlandırılması	6
1.5. Sentez Yöntemleri.....	7
1.5.1. Ftalosiyaninlerde Kullanılan Başlangıç Maddeleri	7
1.5.2. Metalsiz Ftalosiyanin (H ₂ Pc) Sentezi.....	8
1.5.3. Metalli Ftalosiyanin (MPC)	10
1.6. Oluşum Mekanizması	12
1.7. Ftalosiyaninlerde Agregasyon	13
1.8. Ftalosiyaninlerin Özellikleri	14
1.8.1. Ftalosiyaninlerin Fiziksel Özellikleri	14
1.8.2. Ftalosiyaninlerin Kimyasal Özellikleri	15
1.9. Ftalosiyaninlerin Spektral Özellikleri	16
1.9.1. Ultraviyole-Görünür Spektrum (UV-Vis).....	16
1.9.2. Fourier Dönüşümlü Kıızıl Ötesi Spektrometresi (FT-IR).....	17

1.9.3. Nükleer Manyetik Rezonans (NMR)	18
1.9.4. Kütle Spektromu (MALDI).....	18
1.10. Ftalosiyanınların Kullanım Alanı	19
1.10.1. Pigment ve Boyar Madde	19
1.10.2. Katalizör	20
1.10.3. Sıvı Kristal.....	20
1.10.4. Sensör Yapımı	21
1.10.5. Optik Veri Depolama	21
1.10.6. Elektrokromik Görüntüleme.....	21
1.10.7. Fotodinamik Terapi	22

BÖLÜM II

GÜNEŞ ENERJİSİ

2.1. Güneş Hücreleri	23
2.2. Güneş Pillerinin Tarihçesi	24
2.3. Güneş Pillerin Sınıflandırılması.....	26
2.4. İnorganik Güneş Pilleri	26
2.5. Organik Güneş Pilleri	27
2.5.1. Yığın-Hetero Eklemlili Güneş Pilleri	27
2.5.2. Tandem Güneş Pilleri	29
2.5.3. Düzlemsel Tek Tabakalı Güneş Pilleri.....	30
2.5.4. Düzlemsel Çift Tabakalı Güneş Pilleri.....	31
2.5.5. Perovskit Güneş Pilleri	32
2.5.6. Boya Temelli Güneş Pilleri	34
2.5.6.1. DSSC Bileşenleri	36
2.5.6.1.1. Fotoanot	36
2.5.6.1.2. Elektrolit	37
2.5.6.1.3. Organik Işık Absorblayıcılar (Fotosensörler).....	38

2.5.6.2. Rutenyum Boyaları	39
2.5.2.3. Porfirinler	40
2.5.2.4. Ftalosiyeninler	41
2.5.6.5. Subftalosiyeninler	42
2.5.6.6. DSSC'lerde Kullanılan Ftalosiyeninler.....	43
2.5.6.7. Boya Temelli Güneş Pili Verimini Etkileyen Faktörler	47
2.5.6.8. Pili Verimini Etkileyen Faktörler.....	49

BÖLÜM III

YÖNTEM

3.1. Araştırmanın Amacı ve Önemi	50
3.2. Materyal	52
3.2.1. Kullanılan Kimyasallar.....	52
3.2.2. Kullanılan Cihazlar.....	52
3.3. Yöntem.....	52
3.4. Ftalosiyenin Türevlerinin Sentezinde Kullanılan Ftalonitrillerin Sentezi.....	54
3.4.1. 4-(2-Metil-1H-imidazol-1-il) (1) Ftalonitril Sentezi	54
3.4.2. 4,5-Dikloro Ftalonitril (5) Sentezi	56
3.4.2.1. 4,5-Dikloro Ftalikanhidrit (2) Sentezi.....	56
3.4.2.2. 4, 5-Dikloro Ftalimid Sentezi (3)	57
3.4.2.3. 4, 5-Dikloro Ftalamid Sentezi (4)	57
3.4.2.4. 4, 5-Dikloroftalonitril Sentezi (5)	58
3.4.3. 4,5-bis (2,6-diizopropilfenol) Ftalonitril (6) Sentezi	58
3.5. Ftalosiyeninlerin Sentezi.....	59
3.5.1. Simetrik Karboksilik Asit Ftalosiyenin Sentez Yöntemi	59
3.5.1.2. Tetraformamid Çinko Ftalosiyenin (7) Sentezi.....	60
3.5.1.3. Tetrakarboksilik Asit Ftalosiyenin ZnPc (C151) Sentezi	62

3.5.2. Tri -(tert-bütül) 4-(2-metil-1H imidazol-1-il)1 Çinko (II) Ftalosiyanın (AC10) Sentezi.....	64
3.5.3. Tetra-(2-metil-1H imidazol-1-il)1 Çinko (II) Ftalosiyanın (C69) Sentezi.....	67
3.5.4. Tri (4,5-bis (2,6- diizopropilfenol)) 4-(2-Metil-1H-imidazol-1-il) Çinko Ftalosiyanın (AK27) Sentezi	70

BÖLÜM IV

BULGULAR

4.1. Elektrokimyasal ve Optiksel Çalışmalar.....	73
4.2. Pc Türevlerinin Fotofiziksel Özelliklerinin İncelenmesi.....	74
4.2.1. AC10 Molekülü İçin Floresans Uyarım ve Floresans Emisyon Spektrumları....	74
4.2.2. C69 Molekülü İçin Floresans Uyarım ve Floresans Emisyon Spektrumları.....	74
4.2.3. AK27 Molekülü İçin Floresans Uyarım ve Floresans Emisyon Spektrumları....	75
4.2.4. C151 Molekülü İçin Floresans Uyarım ve Floresans Emisyon Spektrumları....	75
4.2.5. Pc Molekülleri İçin Maksimum Absorbans (λ_{max} . Abs), Emisyon ($\lambda_{emisyon}$), E0-0 (Nm) ve E0-0 (Ev) Değerlerinin Hesaplanması	75
4.3. Pc Türevlerinin HOMO-LUMO Seviyelerini Belirlenmesi	76
4.3.1. C151 Molekülünün Döngüsel Voltamogramı	78
4.3.2. AC10 Molekülünün Döngüsel Voltamogramı	78
4.3.3. C69 Molekülünün Döngüsel Voltamogramı	79
4.3.4. AK27 Molekülünün Döngüsel Voltamogramı	79
4.4. Pc Moleküllerine Ait Elektrokimyasal Veriler	80
4.4.1. Pc Moleküllerinin Enerji Band Diyagramı.....	81
4.5. Boya Temelli Güneş Pili Yapımı.....	81
4.5.1. Kullanılan Kimyasallar.....	81
4.5.2. Güneş Hücrelerinin Hazırlanması	82
4.5.3. FTO Üzerine Ti- Nanoxide BL-SP Çekilmesi	82
4.5.4. FTO Yüzeylerinin TiO ₂ Pasta İle Kaplanması	83
4.5.5. FTO Yüzeylerinin Platin İle Kaplanması	83

4.5.6. Elektrotların Boya Çözeltisine Daldırılması	84
4.5.7. Sıvı Elektrolit İle Güneş Hücresi Yapımı.....	84
4.6. Boya Duyarlı Güneş Hücresi Performansının Ölçülmesi	85
SONUÇ VE ÖNERİLER.....	91
KAYNAKÇA.....	94
ÖZGEÇMİŞ	107



KISALTMALAR

Ag/AgCl: Gümüş/Gümüş Klorür

C60: Fulleren

CB: İletkenlik Bandı

CdS: Kadmiyum sülfür

CdTe: Kadmiyum tellürid

CHCl₃: Kloroform

COOH: Karboksilik Asit

CuPc: Bakır Ftalosiyenin

Cu₂S: Bakır(I) sülfür

CV: Döngüsel Voltmetri

DBH: 2,5-Dihidroksibenzoik asit

DBN: 1,5-diazabisiklo[4.3.0]non-5-en

DBU: 1,8-diazabisiklo[5.4.0]undec-7-en

DCM: Diklorometan

DIT: Ditranol

DMAE: Dimetilaminoetanol

DMF: Dimetil sülfoksit

DMPImI: 1-Bütül-3-Metilimidazolyum İyodit

DSSC: Boya Temelli Güneş Hücreleri

EtOH: Etanol

E₀₋₀: Sıfır-Sıfır Uyarma Enerjisi

Fc/Fc⁺: Ferrosen/Ferrosenyum

FF: Dolum Faktörü

FTIR: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi

FTO: Flor Katkılı Kalay Oksit Kaplı Cam

GC: Camsı Karbon

H₂Pc: Metalsiz Ftalosiyenin

HCl: Hidroklorik Asit

HOMO: En Yüksek Dolu Moleküler Orbital

I_{sc}: Fotoakım

I⁻/I_{3⁻}: İyodür/Triiyodat

InGaP/GaAs: Galyum indiyum fosfür/galyum arsenit

ITO: İndiyum Kalay Oksit

I-V: Akım Voltaj

K₂CO₃: Potasyum Karbonat

LiF: Lityum florür

LUMO: En Düşük Boş Moleküler Orbital

MALDI: Manyetik Destekli Lazer Desorpsiyon İyonizasyonu

MeOH: Metanol

MPc: Metalli Ftalosiyenin

Na₂SO₄: Sodyum Sülfat

NHE: Normal Hidrojen Elektrot

NMR: Nükleer Manyetik Rezonans Spektrometresi

P3HT: Poly (3-hexylthiophene)

Pc: Ftalosiyenin

PCBM: fenil-C61-bütirik asit metil ester

PDT: Fotodinamik Terapi

PEDOT: Poli (3,4- Etilendioksitiyofen)

PET: Polietilen tereftalat

PID2: Poli-3-Oksotieno[3,4-D]İzotiyazol-1,1-Dioksit/Benzoditiyofen

Pt: Platin Tel

PTB7: Politieno[3,4-B]-Tiyofen/Benzoditiyofen

SnO₂: Kalay Oksit

SubPc: Subftalosiyeninler

TiO₂: Titanyum dioksit

Voc: Açık Devre Gerilimi

η: Verim

ŞEKİLLER LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 1.1. Makrosilik Bileşikler.....	3
Şekil 1.2. Üç Boyutlu Ftalosiyanın Gösterimi.....	4
Şekil 1.3. İlk Ftalosiyanın Sentezi.....	5
Şekil 1.4. Bakır Ftalosiyanın Sentezi.....	5
Şekil 1.5. o-siyanobenzamid ile MgPc Sentezi.....	6
Şekil 1.6. Ftalosiyanın Adlandırılma Sistemi.....	7
Şekil 1.7. Ftalosiyanın Sentezinde Kullanılan Başlangıç Malzemeleri.....	8
Şekil 1.8. H ₂ Pc Yapısı.....	8
Şekil 1.9. o-siyanobenzamid ile H ₂ Pc Eldesi.....	9
Şekil 1.10. Ftalonitrilden H ₂ Pc Eldesi.....	9
Şekil 1.11. DBN ve DBU Molekül Yapısı.....	9
Şekil 1.12. Metalli Ftalosiyanın (MPc) Yapısı.....	10
Şekil 1.13. Ftalosiyanın Merkez Atomu Olarak Kullanılacak Elementler.....	10
Şekil 1.14. Ftalonitrilden (MPc) Sentezi.....	11
Şekil 1.15. H ₂ Pc'den MPc Eldesi.....	11
Şekil 1.16. Ftalamid veya Ftalokanhidrid ile MPc Eldesi.....	12
Şekil 1.17. Ftalosiyanın Oluşum Mekanizması.....	13
Şekil 1.18. Ftalosiyanın Görülen Agregasyon Şekilleri.....	14
Şekil 1.19. Ftalosiyanın Molekülünün Geometrik Yapısı.....	15
Şekil 1.20. H ₂ Pc ve MPc Ftalosiyanın UV Spektrumunda Görülen Karakteristik Pikleri	17
Şekil 1.21. MALDI Analizinde Kullanılan Matriksler, a) DIT b) DBH	19
Şekil 1.22. CuPc Pigmentlerinin Molekül Yapısı.....	19
Şekil 1.23. Sıvı ve Sıvı Kristal Yapı.....	20
Şekil 1.24. LnPc ₂ Molekülünün Elektrokromik Dönüşümü ve Renk Değişimi.....	21
Şekil 2.1. Ulusal Yenilenebilir Enerji Laboratuvarı Güneş Pili Gelişimi.....	24
Şekil 2.2. Becquerel Fotovoltaik Etki.....	24
Şekil 2.3. Güneş Pillerinin Sınıflandırılması.....	26
Şekil 2.4. Yığın-Hetero Eklem Güneş Hücresi Yapısı.....	28

Şekil 2.5. Bulk Heterojunction Güneş Hücrelerinin Diyagramı Ve Kullanılan Moleküller.....	29
Şekil 2.6. Tandem Güneş Hücrelerinin Gösterimi.....	30
Şekil 2.7. Düzlemsel Tek Tabakalı Güneş Hücre Yapısı.....	30
Şekil 2.8. Düzlemsel Çift Tabakalı Güneş Hücresi Şematik Gösterimi.....	31
Şekil 2.9. Düzlemsel Çift Katmanlı Güneş Pillerindeki Moleküller.....	32
Şekil 2.10. Perovskit Yapısı.....	33
Şekil 2.11. Boya Temelli Güneş Pillerinin Çalışma Mekanizması.....	35
Şekil 2.12. Boya Temelli Güneş Pillerinin Bileşenleri.....	36
Şekil 2.13. DSSC'lerde Kullanılan Yarıiletkenlerin Band Diyagramı.....	37
Şekil 2.14. Boya Temeli Güneş Pillerinde Başarıyla Kullanılmış Moleküller Ve Verim Değerleri.....	40
Şekil 2.15. Boya Temelli Güneş Pillerinde Kullanılan Porfirin Molekülleri	41
Şekil 2.16. Boya Temelli Güneş Pillerinde Kullanılan Ftalosiyanın Molekülleri.....	42
Şekil 2.17. Subftalosiyanın Molekül Yapısı	42
Şekil 2.18. DSSC'lerde Fotosensör Olarak Kullanılmış SubPc Molekülleri.....	43
Şekil 2.19. Güneş Pillerine Ait Akım - Gerilim (I-V) Grafikleri.....	47
Şekil 3.1. Boya Temelli Güneş Hücrelerinde Fotosensör Olarak Kullanılacak Ftalosiyanın Molekülleri.....	51
Şekil 3.2. Çalışmada Kullanılan Ftalosiyanın Sentez Metodları.....	53
Şekil 3.3. 4-(2-Metil-1H-imidazol-1-il) (1) Ftalonitril Sentezi.....	54
Şekil 3.4. 4-(2-metil-1H-imidazol-1-yl) (1) Ftalonitrilin ¹ H-NMR Spektrumu.....	55
Şekil 3.5. 4-(2-metil-1H-imidazol-1-yl) (1) Ftalonitrilin FT-IR Spektrumu.....	55
Şekil 3.6. 4,5-Dikloro Ftalonitril (5) Sentezi.....	56
Şekil 3.7. 4,5- Dikloro Ftalikanhidrit (2) Sentezi.....	56
Şekil 3.8. 4, 5-Dikloro Ftalimid (3) Sentezi.....	57
Şekil 3.9. 4, 5-Dikloro Ftamid (4) Sentezi.....	57
Şekil 3.10. 4, 5-Dikloroftalonitril (5) Sentezi.....	58
Şekil 3.11. 4,5-bis (2,6- diizopropilfenol) (6) Ftalonitril Sentezi.....	58
Şekil 3.12. 4,5-bis (2,6- diizopropilfenol) (6) Ftalonitrilin ¹ H-NMR Spektrumu.....	59
Şekil 3.13. Tetraformamid Ftalosiyanın (7) Sentezi.....	60
Şekil 3.14. Simetrik Formamid Çinko Ftalosiyanın (7) FTIR Spektrumu.....	61
Şekil 3.15. Simetrik Formamid Çinko Ftalosiyanın (7) UV-Vis Spektrumu.....	61

Şekil 3.16. Tetrakarboksilik Ftalosiyanın Sentezi.....	62
Şekil 3.17. C151 Molekülüne Ait FTIR Spektrumu.....	62
Şekil 3.18. C151 Molekülüne Ait UV-Vis Spektrumu.....	63
Şekil 3.19. C151 Molekülüne Ait (MALDI-TOF) Spektrumu.....	63
Şekil 3.20. Tri -(tert-butil) 4-(2-metil-1H imidazol-1-il)1 Çinko (II) Ftalosiyanın Sentezi.....	64
Şekil 3.21. AC10 Molekülüne Ait ¹ H-NMR Spektrumu.....	65
Şekil 3.22. AC10 Molekülüne Ait MALDI Spekturumu.....	65
Şekil 3.23. AC10 Molekülüne Ait FTIR Spektrumu.....	66
Şekil 3.24. AC10 Molekülüne Ait UV-Vis Spektrumu.....	66
Şekil 3.25. Tetra-(2-metil-1H imidazol-1-il)1 Çinko (II) Ftalosiyanın Sentezi.....	67
Şekil 3.26. C69 Molekülüne Ait ¹ H-NMR (MeOD+TFA) Spektrumu.....	68
Şekil 3.27. C69 Molekülüne Ait MALDI Spektrumu.....	68
Şekil 3.28. C69 Molekülüne Ait UV-Vis Spektrumu.....	69
Şekil 3.29. C69 Molekülüne Ait FTIR Spektrumu.....	69
Şekil 3.30. Tri (4,5-bis (2,6- diizopropilfenol)) 4-(2-Metil-1H-imidazol-1-il) Çinko Ftalosiyanın Sentezi.....	70
Şekil 3.31. AK27 Molekülüne Ait ¹ H- NMR Spektroskopisi.....	71
Şekil 3.32. AK27 Molekülüne Ait UV-VİS Absorbsiyon Grafiği.....	71
Şekil 3.33. AK27 Molekülüne Ait FTIR Grafiği.....	72
Şekil 3.34. AK27 Molekülüne Ait MALDI Grafiği.....	72
Şekil 4.1. Tez Kapsamında Sentezlenen Bileşiklerin Yapısı.....	73
Şekil 4.2. AC10 Molekülünün Floresans Uyarım Ve Emisyon Spektrumları.....	74
Şekil 4.3. C69 Molekülünün Floresans Uyarım Ve Emisyon Spektrumları.....	74
Şekil 4.4. AK27 Molekülünün Floresans Uyarım Ve Emisyon Spektrumları.....	75
Şekil 4.5. C151 Molekülünün Floresans Uyarım Ve Emisyon Spektrumları.....	75
Şekil 4.6. CV Ölçümü Alınan Pc Molekülü.....	77
Şekil 4.7. ~1.10 ⁻³ M'lık DMF İçerisinde Platin Çalışma Elektrotunda Kaydedilen C151 Molekülünün Döngüsel Voltamogramı.....	78
Şekil 4.8. ~1.10 ⁻³ M'lık DMF İçerisinde Platin Çalışma Elektrotunda Kaydedilen AC10 Molekülünün Döngüsel Voltamogramı.....	78
Şekil 4.9. ~1.10 ⁻³ M'lık DMF İçerisinde Platin Çalışma Elektrotunda Kaydedilen C69 Molekülünün Döngüsel Voltamogramı.....	79

Şekil 4.9. $\sim 1.10^{-3}$ M'luk DMF İçerisinde Platin Çalışma Elektrotunda Kaydedilen AK27 Molekülünün Döngüsel Voltamogramı	79
Şekil 4.10. Pc Moleküllerine Ait Enerji Band Diyagramı.....	81
Şekil 4.11. FTO Yüzeyinin Block Layer İle Kaplanması.....	82
Şekil 4.12. TiO ₂ Çekilmiş Ve Tavlanmış FTO Yüzeyi.....	83
Şekil 4.13. FTO Yüzeylerinin Pt İle Kaplanması	84
Şekil 4.14. Boya Çözeltisinden Çıkartılan Elektrod İle Karşıt Elektrotun Birleştirilmesi.....	84
Şekil 4.15. (a) Fotovoltaik Ölçümlerde Kullanılan Güneş Simülatörü, (b) Keithley 2400 Kaynak Ölçüm Cihazı, (c) Fotovoltaik Ölçüm Gerçekleştirilen Program.....	86
Şekil 4.16. Ölçüm Alınan Güneş Pilleri.....	86
Şekil 4.17. N719 Molekülünün 25 °C, 100 W/m ² ışık Şiddetinde Spektral Dağılımın 1.5 AM Olduğu Şartlarda I-V Ölçüm Grafiği.....	87
Şekil 4.18. Pc Moleküllerinin MeOH Solüsyonu İle Karşılaştırılması.....	88
Şekil 4.19. Pc Moleküllerinin 100 W/m ² Işık Şiddetinde Ve AM 1.5 Şartlarda I-V Ölçüm Grafiği.....	89
Şekil 4.20. 10 ⁻⁵ M'luk Öncesi Ve Sonrası UV Grafikleri.....	90

TABLolar LİSTESİ

	Sayfa
Tablo 2.1. DSSC'lerde Kullanılmış Moleküller.....	44
Tablo 3.1. Tez Çalışmasında Kullanılan Cihazlar.....	52
Tablo 4.1. Pc Molekülleri İçin (λ_{\max} . abs), (λ_{emiyon}), E_{0-0} (nm) ve E_{0-0} (eV) Değerleri.....	76
Tablo 4.2. Pc Moleküllerine Ait Elektrokimyasal Değerler.....	80
Tablo 4.3. Boya Temelli Güneş Pili Yapımında Kullanılan Kimyasallar.....	81
Tablo 4.4. TiO ₂ Pasta İçin Tavlanma Değerleri.....	83
Tablo 4.5. N719 Molekülünün 100 W/m ² Işık Şiddetinde ve AM 1.5 Olduğu Şartlarda I-V Ölçüm Verileri.....	87
Tablo 4.6. Pc moleküllerinin 100 W/m ² Işık Şiddetinde ve AM 1.5 Olduğu Şartlarda I-V Ölçüm Verileri.....	88
Tablo 4.7. Pc Moleküllerine Ait Boya Tutunma Oranları.....	90
Tablo 4.8. Moleküllerin Elektrokimyasal Ve Fotovoltaik Verimleri.....	93

GİRİŞ

Günümüze kadar insanoğlu ihtiyaçlarını karşılamak için enerjiye ihtiyaç duymuşlardır. İhtiyaçları doğrultusunda enerjiden yüksek potansiyelde yararlanmaya çalışmışlardır. Dünyada ve ülkemizde enerji ihtiyaçlarının büyük bir kısmı fosil yakıtlardan sağlanmaktadır. Fosil yakıtların kullanımından kaynaklanan karbon salınımı ve çevreye olan olumsuz etkileri bu enerji kaynaklarının kullanımında sorun haline gelmiştir. Fakat dünyada enerji kaynakları üzerine en büyük sorun her geçen gün tükenmekte olan fosil yakıtlar yerine kullanılabilir alternatif kaynak ihtiyacı olmuştur. Yenilenebilir enerji kaynakları, evre dostu ve sürdürülebilir bir enerji üretimi için önemli bir role sahiptir. Güneş enerjisi, rüzgar enerjisi, hidrolik enerji, jeotermal enerji, biyokütle enerjisi, hidrojen enerjisi ve gel-git (dalga) enerjisi alternatif enerji kaynaklarıdır. Ülkemizde enerji tüketimi göz önüne alındığında hem ekonomik açıdan hem de enerji üretimindeki çeşitliliğin artması açısından yenilenebilir enerji kaynaklarının önemli bir yeri vardır.

Enerjinin kökeni güneştir. Günümüzdeki en temel kaynak olması ve potansiyelinden dolayı en fazla çalışma ve araştırma konusu güneş olmuştur. Güneş enerjisinden elektrik enerjisi üretim çalışmaları da (fotovoltaik çalışmalar) hızla gelişmiş ve yapılan iyileştirmeler ile kullanımı arttırılmıştır. Fotovoltaik hücreler, kullanılan malzemeye göre inorganik ve organik güneş hücreleri olarak ayrılmaktadır. İnorganik güneş hücreleri günümüzde kullanılan silikon temelli güneş hücreleridir. Organik güneş hücreleri, çalışma ilkelerine ve hücre tasarımlarına göre 5'e ayrılmaktadır. Bunlar; düzlemsel tek katmanlı, yığın-hetero eklemlı, düzlemsel çift katmanlı, tandem ve boya duyarlı güneş hücreleridir. Hibrit (yeni nesil) olarak bilinen perovskit güneş hücreleri de üzerinde çalışma yapılan hcrelerdendir.

Son yıllarda boya duyarlı güneş hücrelerinin (DSSC) verimi yaklaşık %14'leri bulmuştur. DSSC'ler farklı aromatik moleküllerde kullanılsa da >%14 verim ile porfirin ve rutenyumlar türevlerinden yüksek verimler elde edilmiştir. Yakın kızılötesi bölgede yüksek absorpsiyon yapamadıkları ve kararlılıklarını koruyamadıkları için porfirin ve rutenyumlardan farklı boya molekülleri kullanılmalıdır.

Ptalosiyanimler (Pc), dört izoindol ünitesinin birbirine bağlandığı aromatik bileşiklerdir. 18 π elektronuna sahiptir. π elektronlarının halkadaki delokalizasyonu,

molekölün ışık absorblama kapasitesini arttırmaktadır. Fakat moleküller arası kuvvetli aromatik etkileşimlerinden ortaya çıkan agregasyon dezavantaj oluşturmaktadır. Mavi-yeşil renkli olmasından, endüstride mürekkep olarak, tekstil ürünlerinin renklendirilmesinde boyar madde olarak kullanılmıştır. Bunların yanında tıpta fotodinamik terapide foto uyarıcı olarak, elektrokromik görüntü cihazlarında, veri depolama sistemlerinde, sıvı kristal uygulamalarında, güneş hücresi uygulamalarında ve katalizör olarak kullanıldığı uygulama alanları mevcuttur. Pc'lerin süstitüsüyonu veya polimerlerle reaksiyonu sonucu uygulama alanlarının geliştirilmesi, iyileştirilmesi ve modifikasyonu mümkündür (Mohammad vd., 1992, 213:285).

Güneş hücrelerindeki performansını etkileyen birçok faktör bulunmaktadır. Işık absorblama kapasitesi ve agregasyon bu faktörlerden ikisidir. İki değişkenin iyileştirilmesi ile Pc'lerin güneş hücrelerindeki verimleri yükseltilecektir. Ayrıca Pc'lerin ışık absorblama miktarları, halkaya donör grupların bağlanması, konjugasyonun kuvvetlendirilmesi ya da donör ve akseptör gruplar arasında güçlü yük transferinin sağlanması ile artırılabilir. Pc'lerin güneş hücrelerindeki uygulamalarını kısıtlayan parametre, agregasyon yapmalarıdır. Yapılan çalışmalarda agregasyonun engellenmesi üzerinedir.

Tez çalışmasında ise yaygın olarak kullanılan bağlayıcı grup olan karboksil asit gruplarına alternatif olabilecek elektron çekici yeni bir bağlayıcı grup olan imidazol grubu içeren Pc türevleri sentezlenmiştir. Yeni Pc türevleri DSSC'lerde fotosensör olarak kullanılmış ve fotovoltaiik performansları incelenmiştir. Ayrıca COOH içeren Pc türevleri de sentezlenerek, imidazol grubu içeren Pc türevleri ile kıyaslanmıştır.

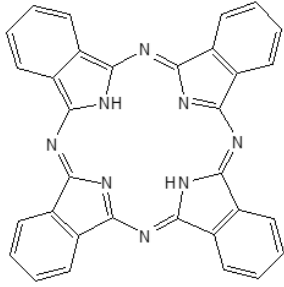
BÖLÜM I

FTALOSİYANİNLER

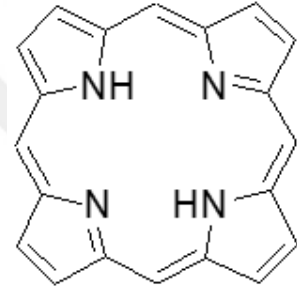
Bu kısımda Pc bileşiklerinin özelliklerinden, tarihsel olarak gelişiminden, oluşum ve sentez mekanizmalarından, kullanım alanlarından bahsedilmiştir.

1.1.Makrosilik Bileşikler

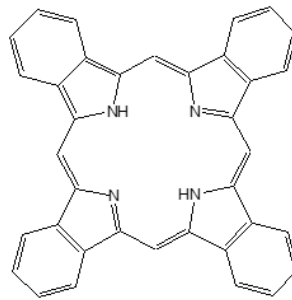
Makrosilik bileşik, en az 9 üyeli ve bunlardan 3 tanesinin heteroatom içerdiği halkalı yapılara denir. Heteroatomlar azot, oksijen ve kükürt atomudur (Pedersen,1988:536-540). Makrosilik bileşiklere porfirinler, tetrabenzoporfirinler, ftalosiyaninler, kaliksarenler, kriptanlar örnek verilebilir. Bu bileşiklerle ilgili en önemli gelişme Pedersen tarafından kaydedilmiştir. Pedersen taç eterler ile yaptığı çalışmasıyla 1987 yılında Nobel Kimya Ödülü'nü almıştır (Pedersen,1967:7017-7036).



Ftalosiyanin



Porfirin



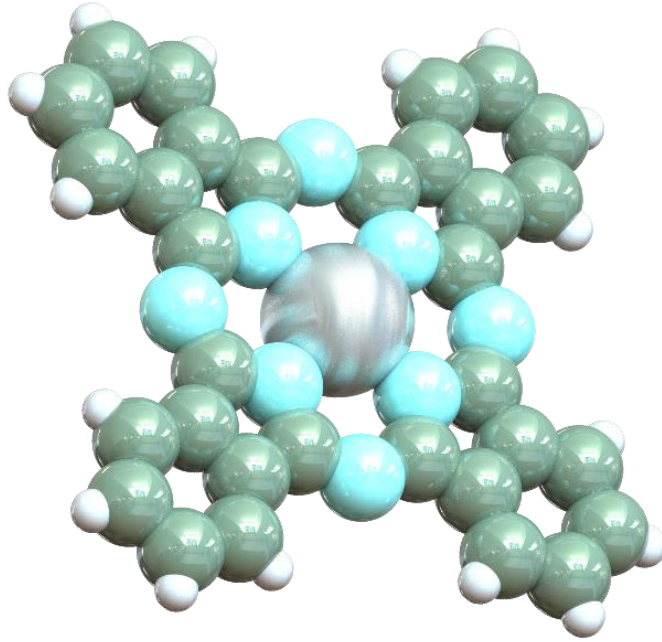
Tetrabenzoporfirin

Şekil 1.1. Makrosilik Bileşikler

Klorofil pigmenti, sitokrom ve kan hücresindeki hemoglobin gibi doğal bileşiklerde makrosilik halkalar içermektedir. Bu sebeple literatürde porfirin ve ftalosiyaninler hakkında çok fazla çalışma mevcuttur.

1.2.Ftalosiyaninler

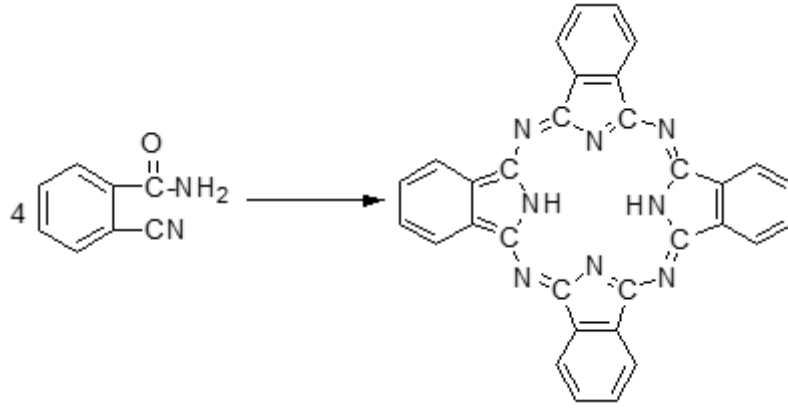
Pc terimi, nafta (kaya yağı) ve siyanin (koyu mavi) sözcüklerin Yunanca terimlerinden üretilmiştir. Porfirinlerin sentetik türevleri olan Pc'ler 4 izoindol ünitesinin birbirine mezo pozisyonlarda bağlandığı aromatik bileşiklerdir. 8 karbon ve 8 azot içeren, 18- π elektronuna sahip makrosilik bileşiklerdir (Lever,1965:27-114; Stuzhin ve Khelevina,1996,147:41-86). π elektronlarının halkadaki delokalizasyonu, molekülün ışık absorblama kapasitesini arttırmaktadır. Fakat moleküller arasındaki güçlü π - π etkileşimlerinin neden olduğu agregasyon dezavantaj oluşturmaktadır. Güneş spektrumunda görünür ve kızılötesi bölgede yaptıkları absorpsiyondan dolayı koyu yeşil ve mavi renklidir (Mack ve Kobayashi,2011:281-321). Bu yüzden de günümüzde de farklı alanlarda kullanılmakta ve çalışma alanlarına uygun farklı uygulamalar ve araştırmalar devam edilmektedir. Tekstilde, sentetik elyafın renklendirilmesinde, tıpta, yakıt hücrelerinde ve malzeme yapımında yarı iletken olarak kullanımları yaygındır.



Şekil 1.2. Üç Boyutlu Ftalosiyanin Gösterimi

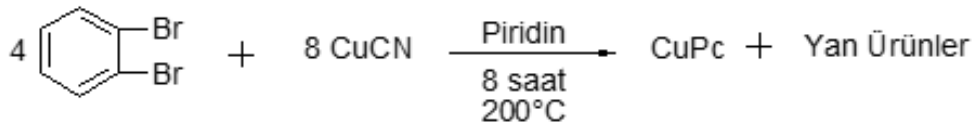
1.3.Ftalosiyanınların Tarihçesi

Pc'ler 1907'de Braun ve Tcherilac tarafından tesadüfen bulunmuştur. Ftalamid ve asetilanhidrit ile o-siyanobenzamid sentezi gerçekleşirken renkli yan ürün olarak elde edilmiştir (Moser,1983:1-20).



Şekil 1.3. İlk Ftalosiyanın Sentezi

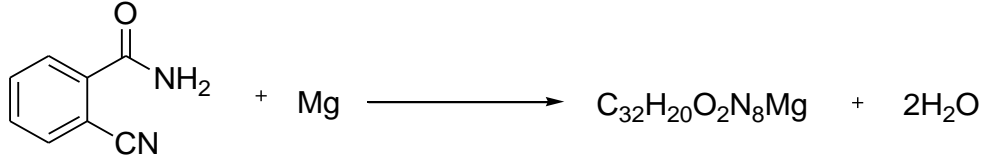
1927'de Diesbach ve Vonderweid o-dibromobenzen ile bakır (I) siyanürün piridin içinde reaksiyonu sonucunda benzen nitrillerinin elde edilmesi çalışılırken %23 verimle mavi bakır kompleksleri elde edilmiştir. Bu kompleksin çok kararlı bir ürün olduğu görülmüştür. Hindsight ilk yan ürünün metalsiz ftalosiyanın, bakır (II) ftalosiyanini ise ikinci yan ürün olarak açıklamıştır (De Biesbach & Von Der Weid,1927:10-886).



Şekil 1.4. Bakır Ftalosiyanın Sentezi

1928 yılında Scottish Dyes Ltd. Şirketinde ftalimid üretiminde koyu mavi safsızlık fark edilmiştir. İncelemeler sonunda safsızlığın reaktör camındaki çatlaktan sızarak demir gövdeyle reaksiyon veren ftalimid olduğu bulunmuştur. Ürün demir ftalosiyanın (FePc) olarak adlandırılmıştır (Byrne vd.,1934:1017-1022). Linstead ve arkadaşları 1929'da ftalosiyanınlar ile porfirinlerin ilişkilerini ve yapılarını incelemiştir (Linstead, 1934:1016-1031). 1930'lar sonrasında Pc'lerin manyetik,

yükseltgenme-indirgenme, katalitik, yarı iletkenlik, fotokimyasal, X-ışınları spektrumu üzerine yapılan araştırmalara yoğunlaşılmıştır (Robertson ve Woodward 1937:219-230). Terim olarak ilk kez Prof. R. Patrick Linstead tarafından 1933’de metalli (MPc) ve metallsiz (H₂Pc) Pc ve türevlerinden elde edilen organik bileşikler olarak kullanılmıştır. 1934’te o-cyanobenzamid ile magnezyumun 240-250 °C’deki reaksiyonu sonucunda %40 verimli parlak mavi ürün elde edilmiştir. (Dent vd.,1934:1033).

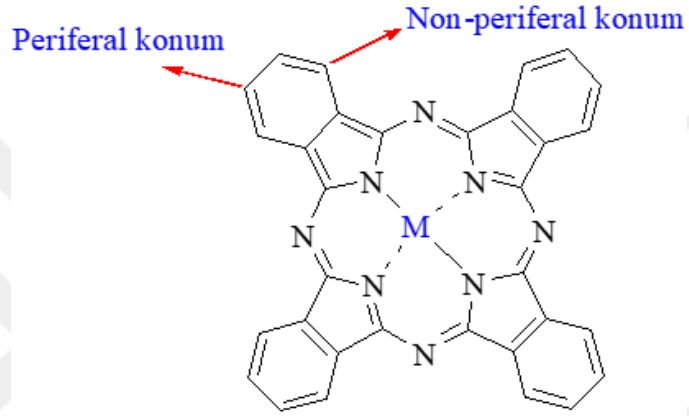
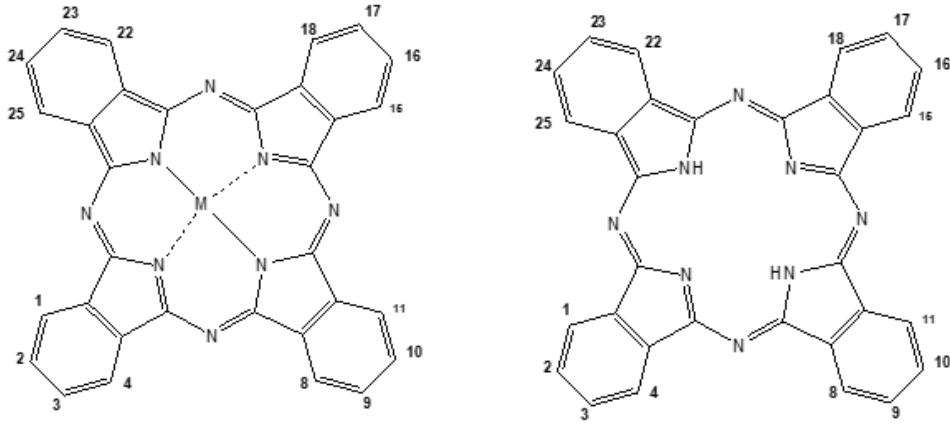


şekil 1.5. o-siyano benzamid ile MgPc Sentezi

İlk kez üretilip patenti alınan Pc boyası poli sülfonat olmuştur (Linstead,1933:465-466). Günümüze kadar metalli ve metallsiz Pc’lerin özellikleri ve sentezlenmesi araştırma konusu olmuştur. Günümüzde de Pc’lerin geniş uygulama alanlarının olması araştırmaları yoğunlaştırmıştır.

1.4.Ftalosiyanınlerin Adlandırılması

Pc’lerde adlandırma yapılırken öncelikle merkezdeki atom isimlendirilmektedir. Sonrasında merkez atomun çevresinde bulunan süstitüent isimlendirilmektedir. Ftalosiyanınlerin halka üzerinde bağlanabilecek 16 uygun konumu mevcuttur. Süstitüe gruplar; 1, 4, 8, 11, 15, 18, 22, 25 pozisyonlarındaki karbon atomlarına bağlanırsa periferal olmayan (non-periferal), 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24 pozisyonlarındaki karbon atomlarına bağlanmış ise periferal konum olarak adlandırılmaktadır. (Mack ve Kobayashi,2011:281-322).

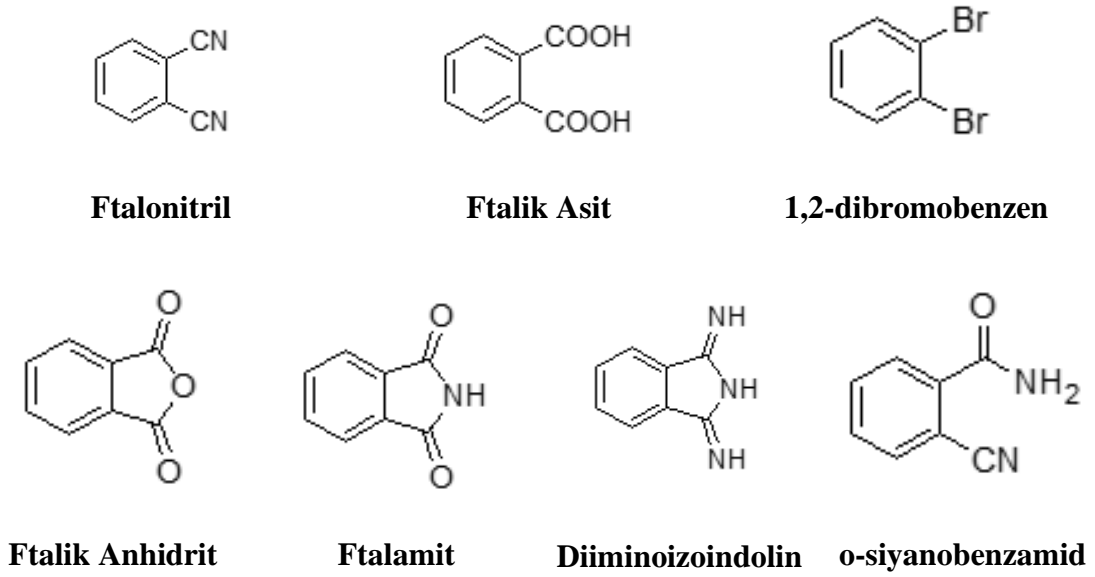


Şekil 1.6. Ftalosiyenin Adlandırılma Sistemi

1.5. Sentez Yöntemleri

1.5.1. Ftalosiyenlerde Kullanılan Başlangıç Maddeleri

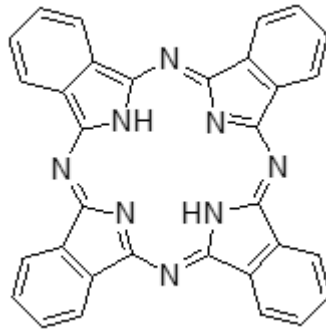
Ftalosiyenin sentezi sonucunda elde edilen ürünler kullanılan başlangıç maddesi ve metotlara göre farklılık gösterir. Kullanılan başlangıç maddeleri olarak o-siyanobenzamid, ftalonitril, ftalik anhidrit, ftalimid, diiminoizoindol bileşikleri gösterilebilir. En kolay sentezlenebilen ve verimi yüksek olan başlangıç maddesinin ftalonitril olduğu bilinmektedir. Ftalik anhidrit ucuzdur fakat verim açısından düşüktür. Ayrıca kullanımına kataliz gerekmektedir (Yiru, P. vd.,2004:7,967). Şekil 1.7.'de kullanılan bazı başlangıç maddeleri gösterilmiştir.



Şekil 1.7. Ftalosiyenin Sentezinde Kullanılan Başlangıç Malzemeleri

1.5.2. Metalsiz Ftalosiyenin (H₂Pc) Sentezi

Metalsiz ftalosiyeninler (H₂Pc), tesadüfen 1907'de yan ürün olarak keşfedilmiştir (De La Torre vd., 1998:1671). Metalli ftalosiyeninlerin (MPc) merkezindeki metal atomunun koparılmasıyla oluşmaktadır (Alzeer, J vd.,2009:1970). Merkez atomu olarak 2 Hidrojen atomu vardır.

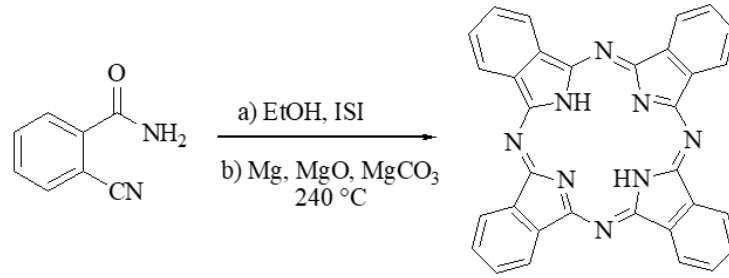


Şekil 1.8. H₂Pc Yapısı

Metalsiz ftalosiyeninlerde (H₂Pc) başlangıç maddesi olarak genelde ftalonitril, ftalimid, ftalikanhidrid ve diiminoisoindolin türevlerinin kullanıldığı sentezler yapılır. Başlangıç maddeleri arasında en yüksek verim ftalonitril ya da diiminoisoindolin bileşiklerindeki sentezler sonucunda bulunmuştur.

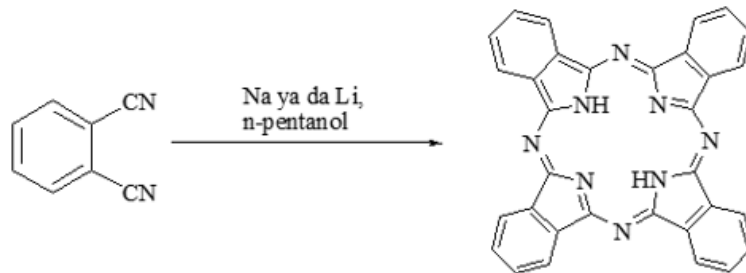
H₂Pc oluşturmak için farklı siklotetramerizasyon yöntemleri vardır. Bunlar:

- 2-siyano-benzamidin etanol (EtOH) ortamında ısınarak sentezlenir, ancak reaksiyon düşük verimle gerçekleşir (Braun ve Tcherniac, 1907:2709). Metalik magnezyum veya magnezyum tuzlarının katalizör olarak kullanılmasıyla verim %40 olarak bulunmuştur.



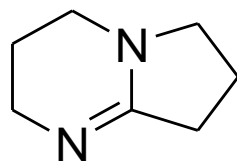
Şekil 1.9. o-siyanobenzamid ile H₂Pc Eldesi

- Diğer yöntem ise sodyum (Na) veya lityumun (Li) alkoksit solüsyonunda ya da n-pentanol ile ftalonitrilin 135-140 °C'de ısıtılmasıyla gerçekleştirilir (Moser ve Thomas, 1964:245).

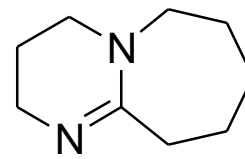


Şekil 1.10. Ftalonitrilden H₂Pc Eldesi

- Başka bir yöntem ise ftalonitrilin DBN (1,5-diazabisiklo[4.3.0]non-5-en) ve DBU (1,8-diazabisiklo[5.4.0]undec-7-en) ısıtılmasıyla elde edilenlerdir (Uchida vd., 2002:10, 1649-1651.; Kopylovich vd., 2004: 15040–15041).



DBN

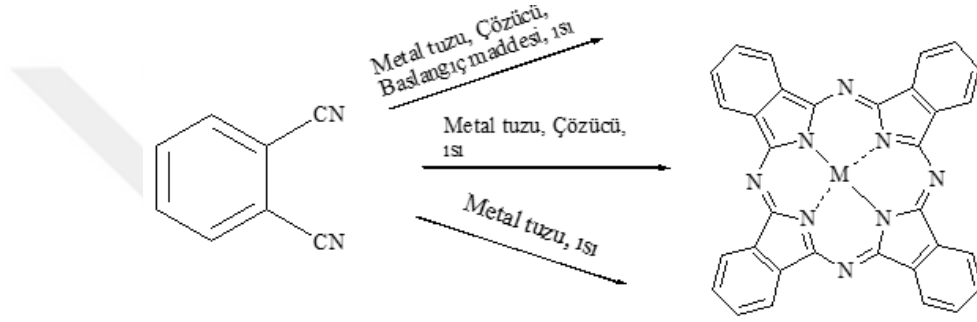


DBU

Şekil 1.11. DBN ve DBU Molekül Yapısı

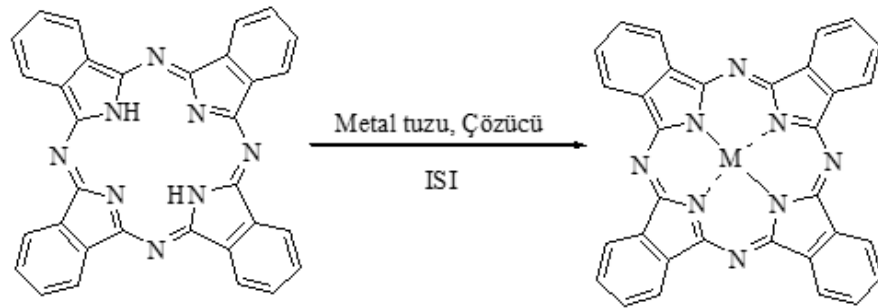
Metalli ftalosiyeninlerin sentezinde farklı yöntemler kullanılmaktadır. Bunlar:

- Metalli ftalosiyenlerde (MPc) başlangıç malzemesi olarak ftalonitrilin kullanıldığı sentez yöntemi yaygındır. Bu sentez yönteminde ftalonitril ve metal tuzu ısıtılarak elde edilir (Lokesh ve Adriaens, 2013:269-277). Bu yöntem çok yüksek sıcaklıklarda gerçekleştiğinden düşük kararlılığa sahip substitüentlerde olumsuz sonuçlar gözlenmektedir. Çözüm olarak ftalonitril ve metal tuzu DMF (N,N Dimetil formamid), DMAE (Dimetilaminoetanol), kinolin, hidrokinon gibi yüksek kaynama sıcaklığına sahip çözücülerde kaynatılır. DBU ve DBN bazik katalizörler kullanılarak da verim artırılabilir.



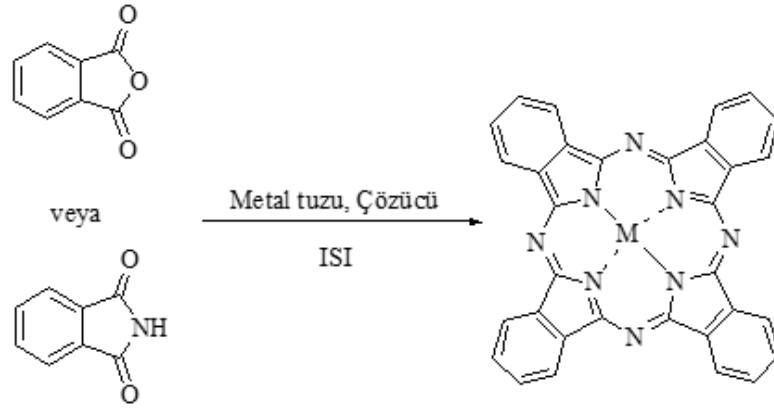
Şekil 1.14. Ftalonitrilden (MPc) Sentezi

- H₂Pc'den MPc'de elde edilmektedir. H₂Pc metal tuzuyla 150 °C'de DMF ile kaynatılması ile elde edilmektedir (Liu vd.,2001:806-807; Bilgin vd.,2016:1285).



Şekil 1.15. H₂Pc'den MPc Eldesi

- Bunun yanında ftalamid ya da ftalikanhidrid ve metal tuzu amonyum molibdat sentezi sonucunda elde edilebilir (Topuz vd.,2013:31; Chen vd.,2016:1285-1294).

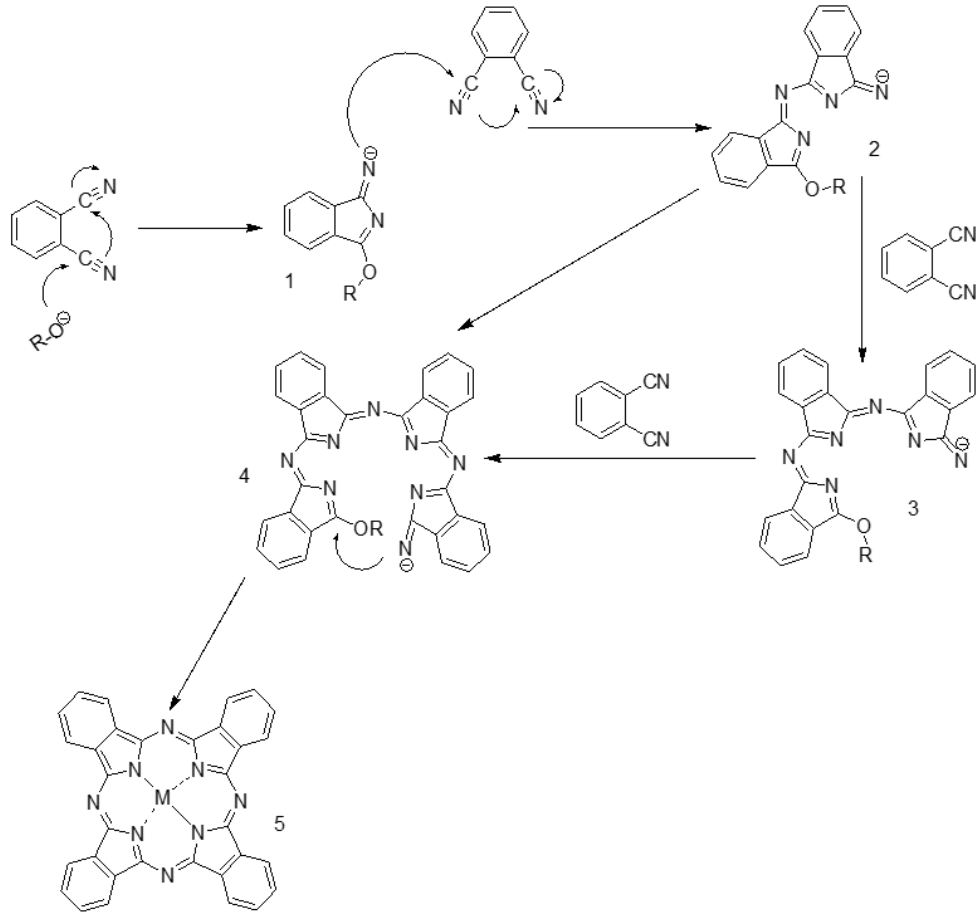


Şekil 1.16. Ftalamid veya Ftalikanhidrid ile MPC Eldesi

1.6. Oluşum Mekanizması

Ftalosiyanın oluşum mekanizmasının analizini gerçekleştirmek, farklı başlangıç maddelerinin kullanılması, reaksiyon şartlarının değiştirilebilir olması ve reaksiyonların çoğunlukla yüksek sıcaklıkta gerçekleştirilmesinden dolayı ayrıntılı bir şekilde analiz etmek zordur. Ama bu zorluklara karşın literatürde mekanizma ile ilgili tavsiyeler bulunmaktadır (Gaspard ve Maillard, 1987:1083). Bu önerilerde en kabul gören mekanizma ftalonitrilin üre ile yüksek sıcaklıklarda eritilmesiyle ftalik anhidrite dönüştürüldüğüdür. Fakat bu mekanizmada diğerleri gibi tam anlamıyla analiz edilmemiştir.

Metalli ftalosiyanın oluşum mekanizması şöyle açıklanabilir (Bauman vd.,1956:133). Öncelikle MPC'nin oluşması için ortamda alkoksit grup bulunmalıdır. Alkoksit grubun nitril gruplarıyla reaksiyonundan C=N bağına indirilmiş ürün oluşmaktadır (1). Ürün ftalonitril ile birleşerek halkanın yarısını meydana getirir (2). Yarı halkanın ftalonitrille etkileşimi sonucunda trimerik ürün elde edilir (3). Ftalonitrille birleşen trimerik ürün halkayı meydana getirir (4). Halkanın tamamen kapanmasıyla ftalosiyanın oluşumu tamamlanmaktadır (5).

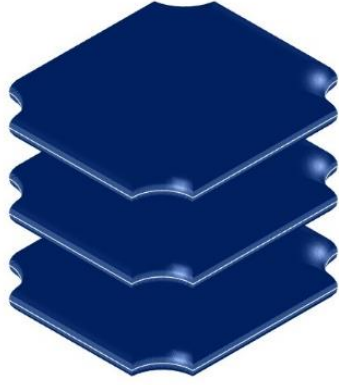


Şekil 1.17. Ftalosiyanın Oluşum Mekanizması

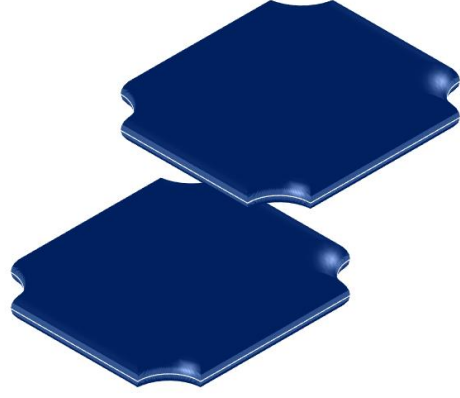
1.7.Ftalosiyaninlerde Agregasyon

Agregasyon; ftalosiyaninlerin çekim kuvvetlerinden kaynaklanarak üst üste istiflenmesi ile oluşan kümelenmedir (Dominguez vd., 2001:5,582-592). Monomer yapıları büyük komplekslere dönüşmektedir. Bu kümelere agregat denir. Bu etkileşimlerde kimyasal bağlar oluşmaz. MPc'lerde dört koordinasyonlularda agregasyonla karşılaşılırken, altı koordinasyonlu da agregasyon oluşumu engellenmektedir.

Ftalosiyaninlerde, H-agregasyonu ve J-agregasyonu olmak üzere iki tip agregasyon yaygın olarak görülür. Yüz yüze kümelenme H-agregasyonu, yan yana kümelenme J-agregasyonunu gösterir (Prokhorov vd., 2012:535, 94-99). H-tipi agregasyonda bileşik rengi maviye kayarken, J-tipi agregasyonda renk kırmızıya kayar. Pc'lerde J-tipi agregasyon daha az gözlenir. Pc'lerde agregasyon görülürse $^1\text{H-NMR}$ spektroskopisinde pikler yayvanlaşır (Makhseed vd.,2012:351-357).



H – Tipi Agregasyon



J – Tipi Agregasyon

Şekil 1.18. Ftalosiyanimlerde Görülen Agregasyon Şekilleri

Agregasyon, merkezde bulunan metal iyonuna, sıcaklığa, çözücüye, çözeltinin konsantrasyonu gibi farklı parametrelere bağlıdır. Agregasyon oluşumunu engellemek için periferel veya non-periferel gibi substitü gruplar kullanılabilir (Yanik vd., 2009:06 (1), 18-26).

1.8. Ftalosiyanimlerin Özellikleri

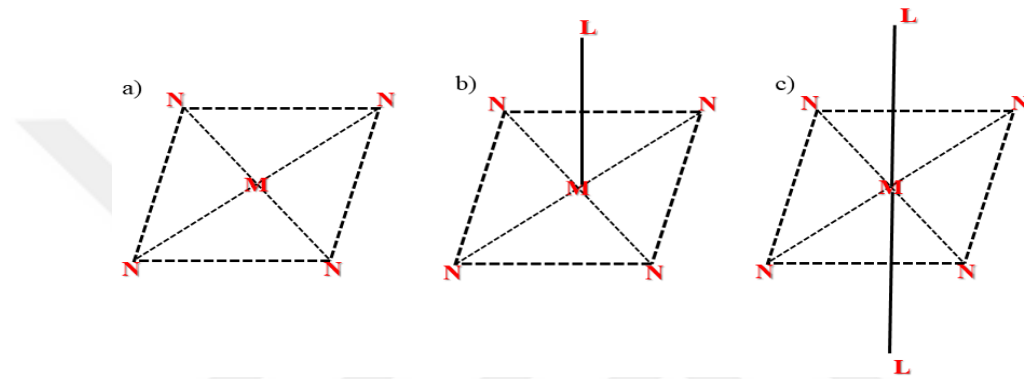
- Pc'ler termik ve kimyasal kararlılığa sahiptir. Havada yaklaşık 400-500 °C'ye kadar bozunmazlar. Vakumda ise 900 °C öncesinde bozunma gerçekleşmez.
- Kuvvetli asit-bazlara karşı dayanıklılık gösterir.
- Kolay kristalleşebilmeleri ve bozunmadan süblimleşmeleri saf olarak elde edilmesinde etkilidir.
- $(4n+2)$ kuralından dolayı 400-700 nm'de çok şiddetli absorpsiyon yaparlar.

1.8.1. Ftalosiyanimlerin Fiziksel Özellikleri

Ftalosiyanimler 3 kristal yapıda bulunmaktadır. Yapılar alfa (α), beta (β) ve gama (γ) yapısıdır. Alfa ve beta formları kristal yapıdadır, γ -formu ise alfa formunun öğütülmesi ile oluşur (Sharp ve Lardon,1968:3230-3235). Alfa ve beta yapılarının termodinamik kararlılıkları, yapıları, çözünürlükleri, renkleri farklıdır. Beta yapısı alfa yapısına göre daha karardır ve daha fazla bulunmaktadır. Ayrıca beta formu alfa

formunun uygun sıcaklık ve çözücü bulunmasıyla elde edilmektedir (Ebert & Gottlieb, 1952:2806).

Pc'lerin merkez atomları bir metal atomdan veya iki hidrojen atomundan oluşur. Metalsiz Pc'ler üzerine yapılan çalışmalar, bu moleküllerin D_{2h} simetrisinde olduğunu kanıtlamıştır (McKeown,2000:1979-1995). Metalli Pc'lerin ise D_{4h} simetrisine sahip olduğu ispatlanmıştır. Pc'ler genellikle kare düzlem kompleksli yapılar oluşturur. Fakat kare piramit, tetrahedral veya oktahedral gibi yüksek koordinasyon sayılı yapılarda oluşturabilir (Fischer vd., 1971:2622; Mooney vd., 1975:3033).



Şekil 1.19. Ftalosiyanın Molekülünün Geometrik Yapısı (M=Metal iyonu, L= Aksiyal pozisyondaki ligandlar)

- a) Kare Düzlemsel,
- b) Kare Tabanlı Piramit,
- c) Tetragonal.

1.8.2. Ftalosiyanın Kimyasal Özellikleri

Pc'ler, 4 isoindol ünitesinin birbirlerine mezo pozisyonda bağlandığı aromatik bileşiklerdir. 16 atom (8 karbon, 8 azot) ve $18-\pi$ elektrona sahiptir. Metalli ve metalsiz olarak iki tane sentez yöntemi vardır. MPC'de bulunan metal iyonu template etkisi verimi arttırmaktadır. Bu nedenle de MPC verimi H_2Pc kıyasla yüksektir. Pc'lerde merkez atomla birlikte yapıdaki gruplarda kimyasal özellikleri etkilemektedir (Claessens vd.,2008:75).

Pc'ler aromatik o-dikarboksili asitlerden ya da bu asitlerin türevlerinden elde edilmektedir. Ayrıca Pc sentezinin gerçekleşmesinde karboksil ya da siyona gruplarını içeren karbon atomlarında çift bağ bulunmalıdır. Pc'ler suda çözünmez. Fakat periferel

konuma asit grupları (sülfonik, karbonik) bağlandığında suda çözünebilir (Darwent vd., 1982:83).

Pc'lerde ortasındaki boşluğun metalin iyon çapı ile uyumlu olması gerekmektedir. Çünkü molekülün kararlılığı bu parametreye bağlıdır. Metal iyonunun çapı 1,35 Å büyük ya da küçük olursa yapıdan ayrılabilir.

Metal içeren Pc'ler elektrovalent ve kovalent olarak 2 kısma ayrılır. Elektrovalent ftalosiyanimlerde alkali ve toprak alkali Pc'leri içerir, organik solventlerde çözünmez. Kovalent ftalosiyanimler ise daha karardır. Bazı türler çözünürken, bazıları vakumda 400-500 °C'de bozunmadan süblime olur, bazılarında da değişiklik gözlenmez.

Ftalosiyanimlerin maviden yeşile kadar farklı renk çeşitliliği vardır. Pc'in kimyasal ve kristal yapısına göre değişiklik gözlenir.

1.9.Ftalosiyanimlerin Spektral Özellikleri

Ftalosiyanim moleküllerinin karakterizasyon yöntemleri Ultraviyole-Görünür Spektrum (UV-Vis), Infrared Spektrum (FT-IR), Nükleer Manyetik Rezonans Spektrumu (NMR) ve Kütle Spektrumu (MALDI)'dur.

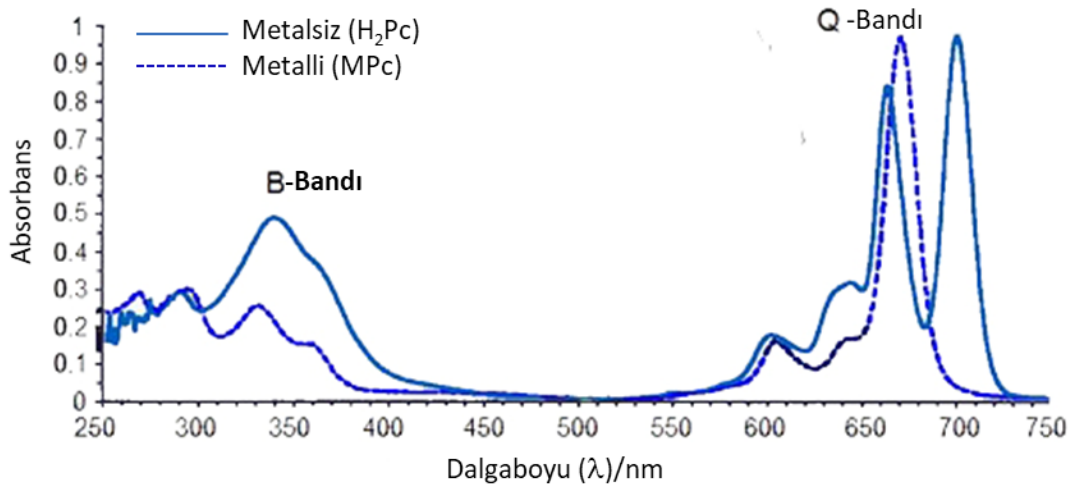
1.9.1. Ultraviyole-Görünür Spektrum (UV-Vis)

Porfirinlerin sentetik türevleri olan Pc molekülleri düzlemsel bir yapıdadır ve yapılarında bulunan 18- π elektrondan dolayı elektronca zengindir. Bu nedenle UV-Vis bölgede çok şiddetli absorpsiyon gerçekleştirirler (Rio,Y. vd., 2008:6-1877). Çözünmüş olarak bulunan ftalosiyanimler UV-Vis spektrumunda iki ana bandı gösterir. Bunlar Q-bandı ve B (Soret) bandıdır (Nyokong,2007:1707-1722). Pc'lerin mavi ve yeşil tonlarında olmasının sebebi Q bandındaki geçişlerden, B bandındaki absorpsiyonlarından kaynaklanmaktadır.

B bandı (Soret band), 300-400 nm'de absorpsiyon gerçekleştirir. Soret bant orbitaller arasındaki π - π^* geçişleri hakkında bilgi sahibi olmamızı sağlar. Substitüentler, çözücü cinsi, çözücü konstrasyonu, metal iyonu ve değerliğine göre değişiklik göstermektedir. Q-bandında ise 620-700 nm'de absorpsiyon göstermektedir. Q bandları Pc'lerin çeşitleri (MPc ve H₂Pc) hakkında bilgi verir. Q-band yapının simetrisi ve HOMO-LUMO seviyeleri arasındaki π - π^* elektronik geçişlerinden kaynaklanmaktadır

(Kobayashi,1999:345-353). Q bandının şiddeti çözücü cinsine, substitüentlere, metal iyonuna ve agregasyona göre değişir (Grace N.vd.,2015:10705-10714).

Metalli Pc'lerde şiddetli ve keskin Q bandı gözlenirken, metallsiz Pc'ler merkezinde metal atomu bulundurmadıklarından N-H bağı yapan azot atomlarından kaynaklanan iki pik gözlenmektedir. Metallik Pc'lerden metallsiz Pc'lere doğru LUMO'da yörünge değişimi olduğundan Pc'lerin UV-Vis spektrumları da farklılık gösterir (Makarov vd., 2007:546– 552).



Şekil 1.20. H₂Pc ve MPc Ftalosiyeninlerin UV Spektrumunda Görülen Karakteristik Pikleri

1.9.2. Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektrometresi (FT-IR)

FTIR (Infrared Spektroskopisi), moleküle gönderilen infrared ışınları sonucunda yapıda bulunan gruplar hakkında bilgi verir. Çözünürlüğü az olan Pc'lerde bu analiz önemlidir. Pc'lerin IR spektroskopisindeki sinyalleri, 400-4000 cm⁻¹ arasındaki değerleri içerir (Kobayashi,1970:1313). Ftalosiyenin molekülünün yapısının büyüklüğü IR spektroskopisinde çok fazla pik (band) oluşturmaktadır. Buna rağmen metallik (MPc) ve metallsiz (H₂Pc) ftalosiyeninlerin pikleri fark edilmektedir. Metallsiz ftalosiyeninlerin merkezindeki -NH bağları gerilme ve eğilme piki meydana getirir. NH gerilme bandı 3300-3000 cm⁻¹ aralığında, NH eğilme bandı ise 1540 cm⁻¹'de gözlemlenir. Aromatik halkadan dolayı C-H, C-C, C-N 3500-3000 cm⁻¹ ve 1650-1200 cm⁻¹'deki gerilme pikleri; C-H 800-750 cm⁻¹'de eğilme pikleri gözlenir (Van Nostrum ve Nolte,1996:2385). Genelde 1610 cm⁻¹'de benzen halkasındaki C=C bağındaki pik görülür (Seuodi vd.,2005:119; Clark ve Hester, 1993).

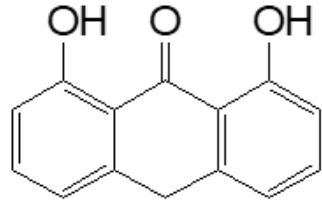
1.9.3. Nükleer Manyetik Rezonans (NMR)

Nükleer manyetik rezonans (NMR) spektroskopisi manyetik alanda yer alan molekülün çekirdeklerinin manyetik özelliklerini inceleyen yöntemdir. NMR spektroskopisi diğer yöntemlerden farklı olarak molekülün çekirdeğiyle ilgilendiği için molekülün karakteristik özellikleri ve atomlar hakkında bilgi verir. Makrosilik bileşik olan ftalosiyeninler 16 atom ve $18-\pi$ elektrondan oluştuğu için proton NMR spektroskopisinde ($^1\text{H-NMR}$) geniş bir diyamanyetik halka kayması meydana getirir. Ftalosiyeninlerin çözünürlüğü NMR spektroskopisinde oldukça önemlidir. Çözünürlüğü az olan Pc'lere farklı substitüe gruplar bağlanarak bu sorun giderilebilir. Bağlanan substitüe gruba ve konumuna göre $^1\text{H-NMR}$ spektroskopisinde yüksek veya düşük rezonans kayması görülür (Sutton ve Kenney,1967:1869). Elektron verici substitüe gruplarını non-periferel konumda periferel konuma bağlanan gruplara göre daha düşük rezonans alanına kayma gerçekleştirir (Tau ve Nyokong,2006:4482). H_2Pc 'lerin proton NMR spektrumları incelendiğinde MPc spektrumlarından farklı olarak halkanın merkezindeki NH atomlarından kaynaklı TMS (tetrametilsilan)'den daha yüksek rezonans alanında görülmektedir. Bu nedenle NMR piki daha geniş ve yayvan olarak gözlemlenir (Riek vd.,2002:12144; Roland, vd.,2002:12144; Nombona, vd.,2010:68). Agregasyon gösteren Pc'lerde halkada bulunan proton pikleri spektroskopide görülmeyebilir (Kantekin vd., 2007:21).

1.9.4. Kütle Spektrumu (MALDI)

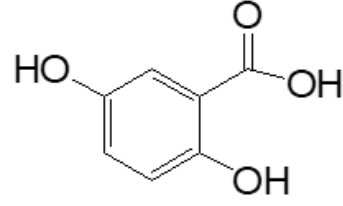
MALDI (Matris destekli lazer desorpsiyon/iyonizasyon), molekülün ağırlığının hesaplandığı ve moleküldeki parçalanmalar hakkında bilgi veren iyonizasyon yöntemidir (Tolbin vd.,2009:4848).

Kütle spektrumu Pc'lerin molekül ağırlığının belirlenmesinde kullanılan önemli bir karakterizasyondur. MALDI analizinde çoğunlukla 2,5-Dihidroksibenzoik asit (DBH) ve Ditranol (DIT) matrisleri kullanılır (Laštovičková vd.,2009:82). Şekil 1.21'de gösterilmiştir.



a) $C_{14}H_{10}O_3$

Mol. Kütle: 226.23



b) $C_7H_6O_4$

Mol. Kütle: 154.12

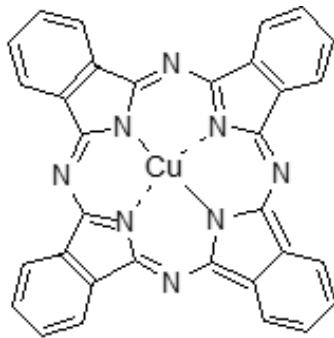
Şekil 1.21. MALDI Analizinde Kullanılan Matriksler, a) DIT b) DBH

1.10. Ftalosiyanın Kullanım Alanı

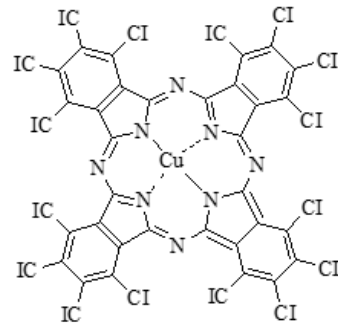
Pc'lerin kimyasal ve fiziksel özellikleri, kararlılıkları ve redoks özelliklerinden dolayı geniş bir uygulama alanı mevcuttur. Günümüzde de farklı ve geniş bir kullanım alanı vardır. Pc'lerin kullanıldığı alanlar şöyledir:

1.10.1. Pigment ve Boyar Madde

İlk keşfedildiği yıllarda Imperial Chemical Industries çalışanları, Pc'lerin üstün bir boya madde olduğunu fark etmişlerdir. 1935 senesinde ilk kez Manastır Mavisi (Monastral Blue) adıyla bakır ftalosiyanın endüstriyel olarak üretimine başlanılmıştır. Sülfürik asitinin çöktürülmesiyle α -tipi tanecikler üretilmiş ve CuPc maddesinin parlaklığı artırılmıştır. Daha mat ve büyük β -tipi taneciklere dönüşmesini engellemek için halojenlenmiş ftalosiyanınlar kullanılmış ve böylece kararlılık artırılmıştır (McKeown, 1998).



Ftalosiyanın Mavisi BN



Ftalosiyanın Yeşili G

Şekil 1.22. CuPc Pigmentlerinin Molekül Yapısı

Ftalosiyanınların mükemmel olan mavi ve yeşil tonları kalem mürekkeplerinde, yüzeylerin renklendirilmesinde de kullanılmaktadır (Bekaroğlu, 1996:605-622).

1.10.2. Katalizör

Redoks aktif metal iyonları içeren Pc'ler birçok kimyasal reaksiyonda katalizör görevi görmektedir. Çoğunlukla reaksiyonlar, reaksiyona giren madde ve MPc katalizörünün çözelti fazında bulunduğu işlemlerdir (Thomas, 1990). Bunun yanında, MPc'lerin katı fazda bulunduğu heterojen işlemlerde, katalizörün geri kazanımı kolay olduğundan tercih sebebidir.

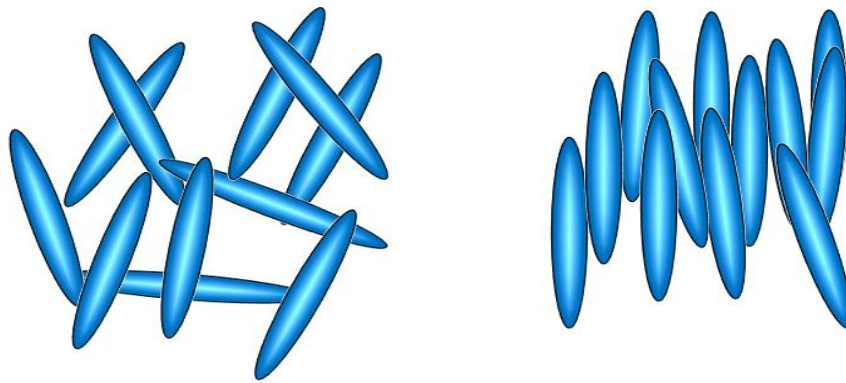
Ftalosiyaninler oksidasyon reaksiyonunda da katalizör olarak kullanılmaktadır. Ham petrolde bulunan kokulu tiyollerin uzaklaştırılmasında heterojen yükseltici katalizör görevi görmektedir.

Alkoller, aminler, polimerler, aromatikler, alkanlar, aldehitler, alkil aromatikler, Fe, Co veya Cu ftalosiyanin ortamında oksijen ile yükseltgenir. Polimerizasyon, hidrojenasyon, dehidrojenasyon, Fischer-Tropsch sentezi ftalosiyaninler tarafından katalizlenen reaksiyonlara örnektir.

1.10.3. Sıvı Kristal

Sıvı kristal özellik gösteren Pc'ler tek boyutlu ve iletken olduklarından ilgi konusu olmaktadır. İletken zincirlerin oluşması için diskotik mezofaz kolonlar gerekir.

İzotropik sıvı faz ile katı faz arasında çıkan faz türü sıvı kristal faz türü olarak bilinir. Sıvı kristal faz molekülleri düzenli ve hareketlidir. Molekül uzun karbon zincirleriyle süstitüe edildiğinde sıvı kristal özellikler gözlenir.



Şekil 1.23. Sıvı ve Sıvı Kristal Yapı

1.10.4. Sensör Yapımı

Ftalosiyanın optik, redoks ve elektriksel özellikleri modifikasyonlar sonucunda sensör uygulamalarında geniş bir alana sahiptir. İndirgen ve yükseltgen gazlara karşı kullanılan dirençli Pc'ler en çok tercih edilen sensörlerdir. NO_x, SO₂ ve CO₂ gibi gazlara karşı Pc'lerin sensör cihazlarında duyarlılıkları vardır (Zhou vd.,1996:557).

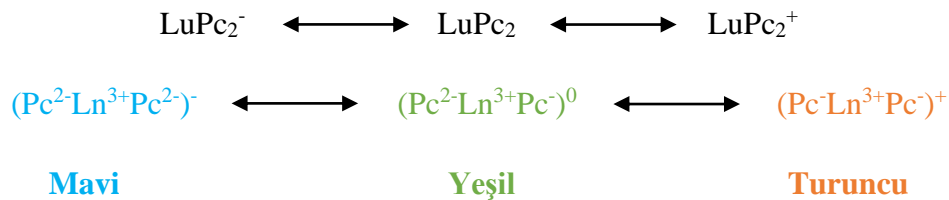
1.10.5. Optik Veri Depolama

Son yıllarda optik veri depolanabilen kompakt diskler (CD) yeni bir devir başlatmıştır. Bilgisayar ve müzik endüstrisinde tercih edilen sistem çalışmalarına da hız kazandırmıştır. Ucuz diot lazerlerinde kullanılması için IR absorplayan boyalar üzerine çalışmalar yoğunlaştırılmıştır. İnce film haline getirilen Pc malzeme üzerine uygulanan noktasal lazer ısıtma malzemeyi süblimleştirir. Oluşan delik de okuma ya da yazma işi gerçekleştirilir. Bir kez yazılıp birden çok okunan diskler de (WORM) çekici hale gelmiştir.

1.10.6. Elektrokromik Görüntüleme

Elektrokromizm, bir elektrik alan hareketinde malzemenin renginin değiştiği çift yönlü işlemler için kullanılan bir terimdir. Bu malzemeler pencereden geçen ışığın ve ısının miktarının kontrol edilmesinde kullanılmaktadır. Ayrıca otomobil endüstrisinde otomobilin farklı hava koşullarında aynaların renginin otomatik olarak değişiminde, akıllı malzeme yapımında ve görüntü panolarında da kullanılmaktadır (Moussavi vd., 1988;1287).

En çok tercih edilen elektrokromatik ftalosiyanın nadir toprak elementlerini içeren bis ftalosiyanın bileşikleridir. Yeşil renkli üründen mavi renkli diğer bir ürüne geçebilir.



Şekil 1.24. LnPc₂ Molekülünün Elektrokromik Dönüşümü ve Renk Değişimi

1.10.7. Fotodinamik Terapi

Ftalosiyanimler, tıp alanında kullanılan önemli bir bileşiktir. Kanserin fotodinamik tedavisinde (PDT) faydalanılmaktadır. Bu teknikte süstitüe olmuş ftalosiyanim kompleksleri fotoalgılayıcı olarak kullanılır. Önce tümörlü bölgenin tespiti yapılır. Tümörlü dokuyu yok edecek ilaç gönderilir. Lazer ışığı kombinasyonunun kullanılması ilacın tümörlü bölgeye ulaşması içindir. Oluşan singlet oksijen tümörlü dokuyu yok eder. Ftalosiyanimlerin PDT ışığa duyarlı materyal özelliğinin olması merkezinde bulunan metal atomuna bağlıdır. Alüminyum ve çinko gibi metalleri bulunduran Pc'ler fotobiyolojik olarak aktifken; demir, kobalt, bakır, nikel gibi metalleri içeren Pc'lerde aktivite gözlenmez.



BÖLÜM II

GÜNEŞ ENERJİSİ

Bu bölümde güneş enerjisinden, güneş hücrelerinin sınıflandırılmasından, kullanılan materyaller ve uygulama alanlarından bahsedilmiştir. Ayrıca o Güneş hücreleriyle ilgili yapılan çalışmalardan ve boya temelli güneş hücrelerinde kullanılan fotosensörlerden bahsedilmiştir.

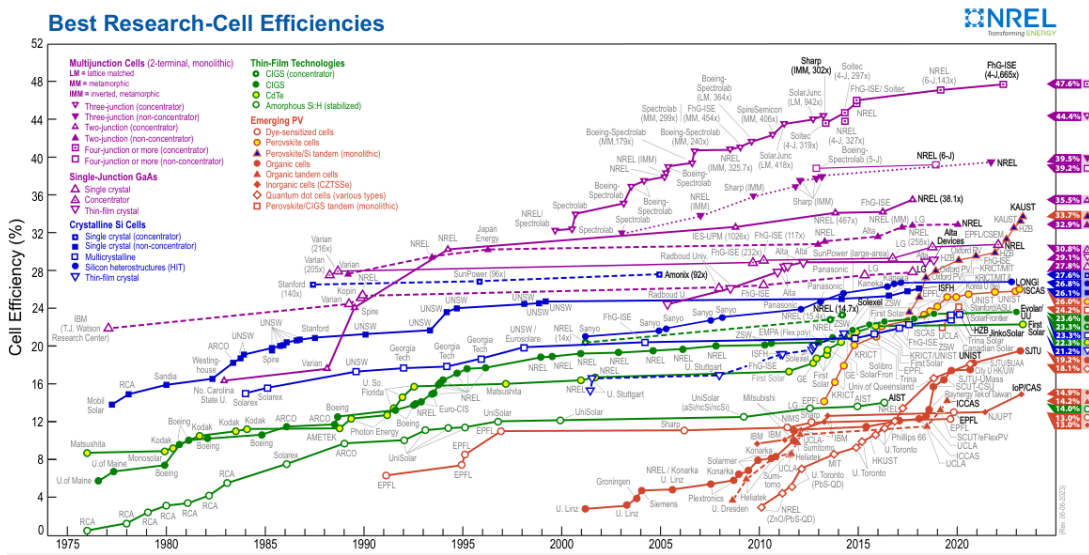
2.1. Güneş Hücreleri

Güneş hücreleri, üzerlerine düşen güneş ışığını elektrik enerjisine dönüştüren yarı iletken cihazlardır. Bu hücreler fotovoltaiik teknolojiye dayanarak çalışırlar. Fotovoltaiik teknoloji ilk kez yeşil bitkilerde bulunan fotosentetik bakterilerin kullanmasıyla oluşmuştur. Fotosentezin basamaklarını oluşturan güneşten gelen fotonların emilmesini ve bu enerjinin elektron akımına dönüşümünü içerir.

Güneş hücrelerinin aktif tabakasını p-tipi ve n-tipi yarıiletkenler oluşturmaktadır. Aktif tabaka fotonlar tarafından uyarıldığında elektron ve boşluk çifti oluşmaktadır. Bu çiftler birbirlerinden ayrılarak elektrotlar üzerinden devreyi tamamlaması sonucu elektrik akımı meydana gelir.

Günümüzde güneş hücreleri üzerinde yürütülen çalışmalar organik güneş hücreleri ve inorganik güneş hücreleridir. Organik güneş hücrelerinde boyalar, pigmentler, sıvı kristaller, iletken polimerler kullanılırken inorganik güneş hücrelerinde silikon içeren malzemeler kullanılmaktadır. Günümüzde silikon tabanlı güneş hücreleri diğer güneş hücrelerine kıyasla daha yüksek verime sahip olmasına rağmen maliyetlidir. Yapılan çalışmalar verimin daha da artırılıp maliyetin azaltılması yönündedir.

Ulusal Yenilenebilir Enerji Laboratuvarı (NREL) 1975'ten beri fotovoltaiik teknolojilerdeki verimi ve gelişimini takip etmektedir. Silikon temelli güneş hücreleri fotovoltaiik teknolojilerin büyük bir paya sahiptir. Bunun yanı sıra, farklı malzemelerinde kullanıldığı güneş hücrelerinin potansiyelleri görülmektedir.

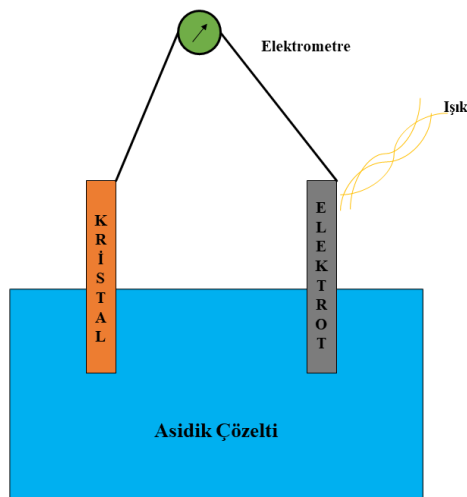


Şekil 2.1. Ulusal Yenilenebilir Enerji Laboratuvarı Güneş Pili Gelişimi

Kaynak: <https://www.nrel.gov>

2.2. Güneş Pillerinin Tarihçesi

Fransız fizikçi A. E. Becquerel, 1839'da güneş pili teknolojisini keşfetmiştir. Becquerel, babasının laboratuvarında ilk güneş pilini yaparak güneş ışığından doğrudan elektrik üretiminin gerçekleşeceğini belirtmiştir. Becquerel, çözeltiye daldırılmış gümüş (Ag) çubukların üstüne düşen ışık ile akım oluşumunu gözlemlemiştir (Regan ve Grätzel, 1991:737).



Şekil 2.2. Becquerel Fotovoltaik Etki

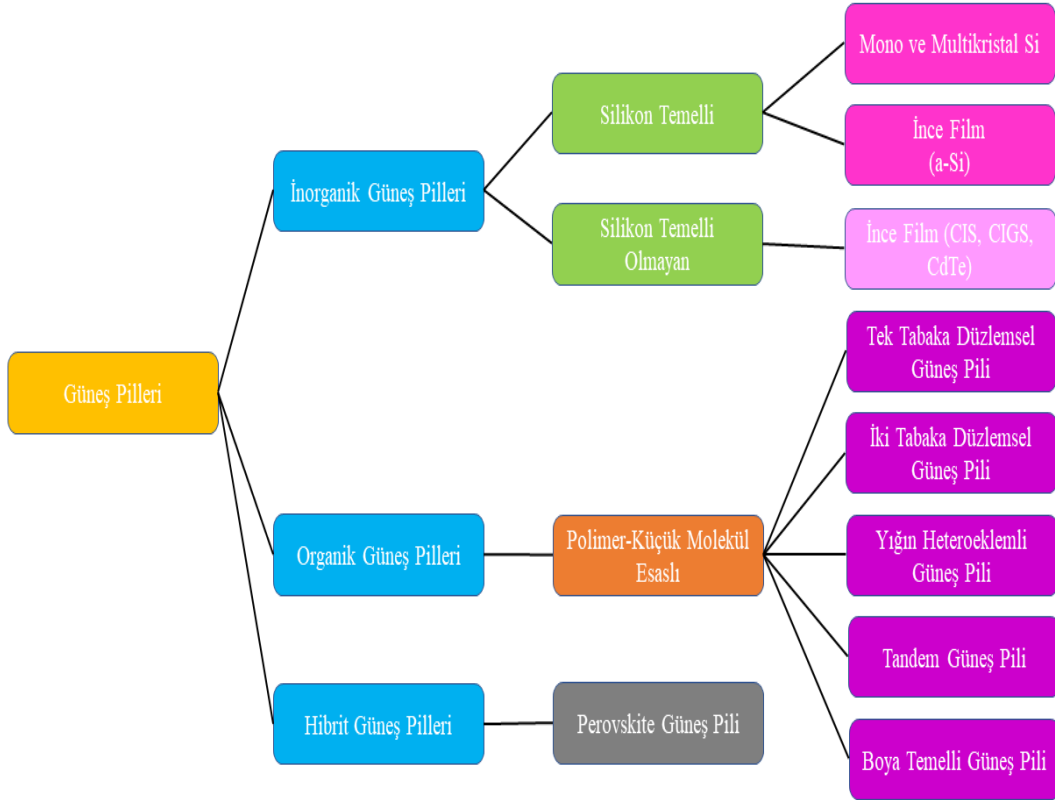
1873 yılında Willoughby Smith, selenyumun (Se) fotovoltaiik etkisini fark etmiştir. W. G. Adams ve R. E. Day ise 1876'da Se güneş ışığına bırakıldığındaki etkileşim ile fotovoltaiik olayın gerçekleşebileceğini bulmuştur. Fakat elektrikli cihazı çalıştırabilecek güçte güneş pili üretilememiştir. 1894'te Charles Fritts altın tabaka üzerinde Se'ü kullanarak %1'den daha az verimli güneş pili hücrelerini yapmıştır (Kumar vd., 2017:4743–4795). Alman fizikçi W. L. Franz Hallwachs 1904 yılında Cu ve CuO (bakır (II) oksit) kullanarak güneş pili elde etmiştir. 1905 senesinde Albert Einstein ışığın fotovoltaiik etkisini açıklamıştır. Bu etkiyi, ışığın fotonlar veya enerji paketleri içeren akışı olarak açıklamıştır. 1916'da Robert Millikan elektronların yükünü ölçerek fotoelektrik etki üzerine yaptığı çalışmalarla Nobel ödülü kazanmıştır (Kumavat vd., 2017:1262).

Jan Czochralski monokristal silikon güneş hücrelerini keşfetmiştir. Üretim 1941 yılında gerçekleşmiştir (Türe, 2008). 1950'de Bell Laboratuvarlarında uzay çalışmalarında kullanılacak güneş pillerinin üretimine başlanmıştır. %6'lık verime sahip ilk silikon (Si) güneş pili 1954'de icat edilmiştir (Chapin vd., 1954). Dünyada kurulan ilk fotovoltaiik laboratuvar 1972 yılında Delaware Üniversitesindedir. Yine 1972'deki bir gelişme David Carlson ve Christopher Wronski RCA Laboratuvarlarından gelmiştir (Carlson ve Wronski, 1976:671). İlk amorf silikon güneş pili %1.1'lik verimle elde edilmiştir. 1980'lerde ise ilk fotovoltaiik laboratuvarda bakır (I) sülfür (Cu_2S) ve kadmiyum sülfür (CdS) kullanılarak %10'dan daha yüksek verimli ince film pil yapılmıştır. 1992 senesinde Güney Florida Üniversitesinde ise kadmiyum tellürid ($CdTe$) ile hazırlanmış ince film hücrelerden %15.9'lük verim elde edilmiştir. NREL, InGaP/GaAs (galyum indiyum fosfür/galyum arsenit) iki eklemlili güneş pillerinden %30 dönüşüm verimliliği elde etmiştir ve 1999'da NREL'de %32.3'lük verim raporlanmıştır (Kumavat vd., 2017:1287). Günümüze yaklaştıkça verim değerlerinde artış gözlenmiştir. 2016 senesinde dört bağlantılı güneş hücresinden %46'lık verim raporlanmıştır (Dimroth, vd.,2016:343). 2017'de ise GaInP/Si hücrelerinden %33, GaInP/GaAs/Si ise %36'lık verim elde edilmiştir (Essig, vd.,2017:1-9).

1986'da ilk organik güneş pili %1'lik verimle elde edilmiştir (Tang,1986:183). Bu verim değerleri zamanla arttırılmıştır. %3'lük verim 1995'de (Yu, vd., 1995:1789), %3,5'lik 2000'de (Takahashi, vd.,2000:403), %3,8'lik 2005'te üretilmiştir (Drechsel, vd., 2005:1-3). 2010 yılında %7,4'e kadar yükseltelen verim değerleri (Liang, vd., 2010:135), 2014'te %13 olarak ölçülmüştür (Mathew, vd., 2014:242).

2.3. Güneş Pillerin Sınıflandırılması

Güneş hücreleri, içerdiği malzeme türüne, kullanılacak alana, optik karakteristiklerine, verimlerine göre birçok farklı kategoriye ayrılmaktadır. Fotovoltaik teknoloji genel olarak 3'e ayrılmaktadır.



Şekil 2.3. Güneş Pillerinin Sınıflandırılması

2.4. İnorganik Güneş Pilleri

İnorganik güneş hücreleri silikon temelli (birinci nesil) ve silikon temelli olmayan (ikinci nesil) güneş pilleri olarak 2'ye ayrılmaktadır (Krc ve Topic, 2016; Markvart ve Castañer 2003).

Birinci nesil güneş pillerinde genellikle mono ve polikristal silikon bulunmaktadır. Yarıiletken malzeme olarak silikon kullanılmaktadır. İlk silikon güneş hücresi verim %6'dır (Türe, 2008). Günümüzde silikon güneş hücrelerinin verimi laboratuvar şartlarında %40'lara ulaşmışken günlük verimi %25'tir.

90'lı yıllara kadar ikinci nesil güneş pilleri önemli bir performans sağlayamamıştır fakat günümüzde silikon temelli güneş pillerine alternatif olmuştur. Bu piller yapılarında mikrometre kalınlığında yarıiletken malzemeler kullanıldığından ince film güneş pilleri

olarak da bilinmektedir. Bakır indiyum galyum selenit (CIGS), kadmiyum tellürür (CdTe), amorf silikon ve galyum arsenür (GaAs) en çok bilinen güneş pilleridir. Son yapılan çalışmalarla CIGS verimi %23'e ulaşmıştır.

Günümüzde ticari olarak kullanılan güneş hücreleri silikon temelli hücrelerdir. Silikonun, Dünya'nın en zengin elementlerden ve güvenli malzeme olması tercih edilme sebebidir (Basore, 1994:2,2; Ranabhat vd., 2016:14,4). Silikon temelli güneş hücreleri, diğer güneş hücrelerine kıyasla daha yüksek verime sahip olmasına rağmen yüksek maliyetleri kullanımını sınırlandırmaktadır. Bu sebepten de organik güneş hücreleri geliştirilmiştir.

2.5. Organik Güneş Pilleri

İnorganik güneş hücrelerinin dezavantajları, organik güneş hücrelerindeki çalışmalara hız kazandırmıştır. Bu teknolojiye amaç çevre dostu malzemeler kullanarak daha ucuz ve yüksek verimli güneş pilleri üretmektir. Organik güneş pilleri üçüncü nesil güneş pilleri olarak bilinmektedir.

1950-1960'ların sonunda, karotenler, klorofiller ve metilen mavisi gibi moleküller, porfirinler, ftalosiyanimler gibi boya ve moleküllerin yarı iletkenlik özelliklerine sahip oldukları bulunmuştur. Bu boyalar, fotovoltajik etki gösteren ilk moleküller olarak bilinmektedir (Friederich vd., 2019:31,26). 1986'da organik güneş hücrelerinden %1'lik verim elde edilmiştir. Bu verim değeri geliştirilerek %13'lere ulaşmıştır. Günümüzde de organik güneş hücrelerine üzerine çalışmalar devam etmektedir.

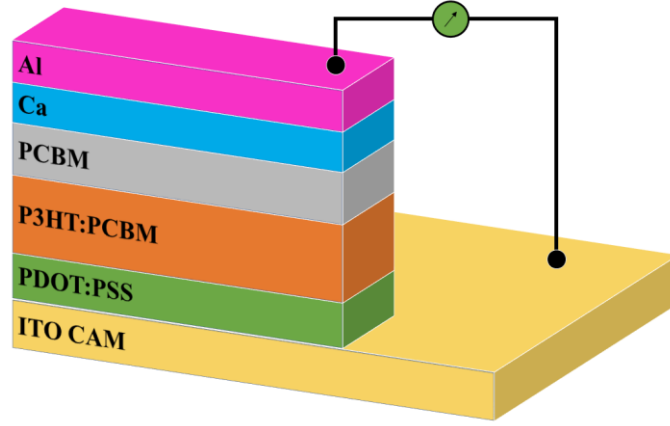
Organik güneş pilleri, çalışma prensibi ve hücre tasarımlarına göre 5'e ayrılmaktadır. Bunlar; yığın-hetero eklemlili güneş pilleri, tandem güneş pilleri, düzlemsel tek katmanlı güneş pilleri, perovskit güneş pilleri ve boya duyarlı güneş pilleridir.

2.5.1. Yığın-Hetero Eklemlili Güneş Pilleri

Yığın-hetero eklemlili (bulk heterojunction) güneş pilleri, elektron verici (donör) ve elektron alıcı (akseptör) moleküllerin karıştırılıp oluşan aktif materyalin iki elektrot arasına yerleştirilmesiyle elde edilmektedir. Esnek, hafif ve düşük maliyetli olmaları araştırma alanını genişletmektedir.

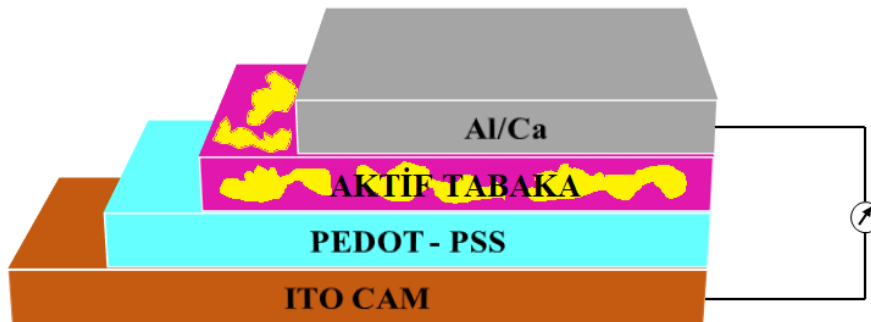
Yığın-hetero eklemlili güneş pilinin yapısı incelendiğinde anot tabakasında ITO (indiyum kalay oksit) kaplı cam ya da PET (polietilen tereftalat) şeffaf yüzey vardır. ITO,

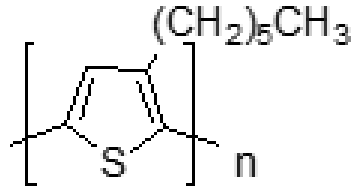
boşlukların anota daha iyi taşınması için “boşluk taşıyıcı tabaka-HTL” görevinde PEDOT: PSS, (sodyum polistiren sülfonat-poli (3,4 etilendioksitiyofen) ile kaplanır. Alüminyum katot görevindedir. Aktif tabaka ve katot arasına LiF (lityum florür) tabakası kaplanır. Bu tabaka etkili şekilde elektron taşınmasını sağlar (Halls vd., 1995:376).



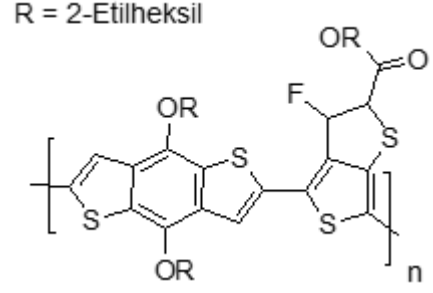
Şekil 2.4. Yığın-Hetero Eklem Güneş Hücresi Yapısı

Bu hücrelerdeki fotosensörler polimer ve küçük moleküller olarak 2'ye ayrılır. Poly (3-hexylthiophene) (P3HT) polimer türevleri arasında en yaygın kullanılan elektron verici moleküldür. Fulleren (C60) ve fenil-C61-bütirik asit metil ester (PCBM) türevleri de en çok kullanılan akseptör moleküllerdir (Cheyns vd., 2010:33301). P3HT yaygın kullanılan donör molekülü olmasına rağmen sınırlı dalga boyu emiliminden dezavantajlıdır (Smestad vd., 2008:371). Şekil 2.5.'de P3HT polimerinin yapısı gösterilmiştir (Dan, vd., 2014:4383). 2014 yılında Luyao Lu ve arkadaşları PTB7 ve PID2 moleküllerini donör olarak PC71BM molekülünü de akseptör olarak kullanmışlardır. Aktif tabakanın iki akseptörden oluşması ışık absorplama kapasitesini arttırmış ve %8.22 verim elde edilmiştir (Şekil 2.5.) (Luyao vd., 2014:716-722).

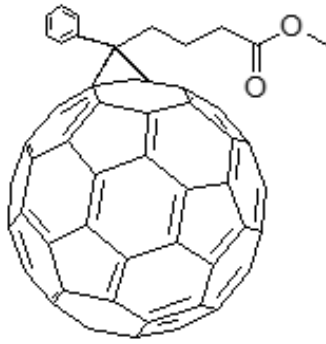




Poly (3-hexylthiophene) (P3HT) %4.24

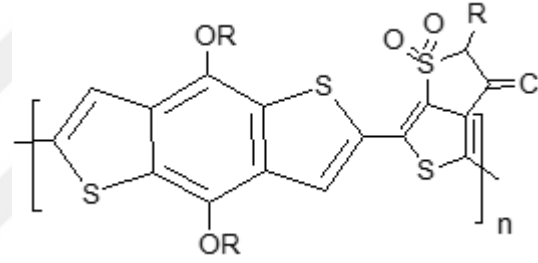


PTB7 %8.22



PC71BM %8.22

R = 2-Etilheksil



PID2 %8.22

Şekil 2.5. Bulk Heterojunction Güneş Hücrelerinin Diyagramı Ve Kullanılan Moleküller

2.5.2. Tandem Güneş Pilleri

Son yıllarda yığın-hetero eklemli güneş hücrelerine ek olarak tandem güneş pilleri ilgi görmeye başlamıştır. Birden fazla güneş hücresinin üst üste getirilmesiyle elde edilen yapısı vardır. Bulk Heterojunction güneş hücrelerine kıyasla daha geniş bir spektrumda absorblama gerçekleştiğinden hücre verimini arttırmaktadır. Dezavantajı dizaynından dolayı üretim sürecindeki maliyetin fazla olmasıdır.

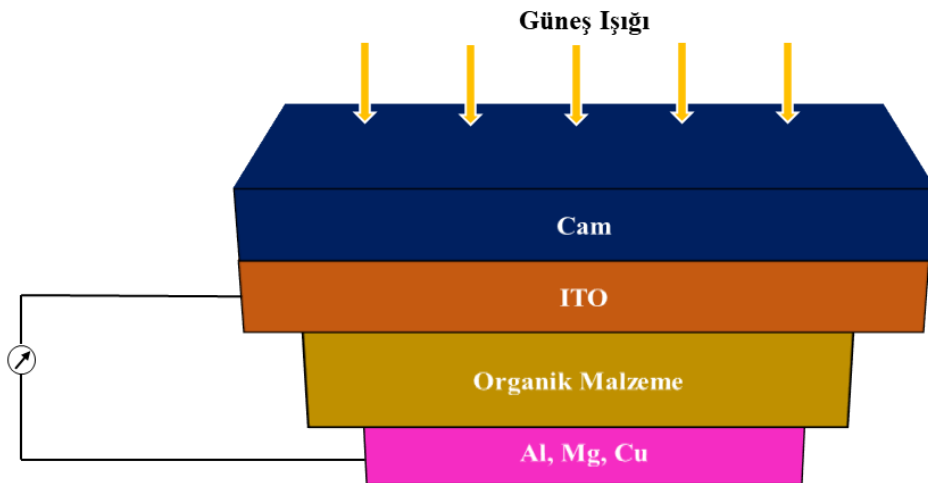


Şekil 2.6. Tandem Güneş Hücrelerinin Gösterimi

Tandem güneş hücrelerinde elektron alıcı olarak fulleren içeren PC71BM molekülü, donör olarak PTB7-Th polimeri kullanıldığında verim %11'lerde elde edilmiştir. (Zhou vd., 2015:1-7).

2.5.3. Düzlemsel Tek Tabakalı Güneş Pilleri

Düzlemsel tek tabakalı güneş pilleri, ilk organik güneş pilli örneğidir. İki farklı elektrot malzemesi arasında bir malzemedan oluşan fotoaktif tabakanın eklenmesiyle dizaynları oluşmaktadır.

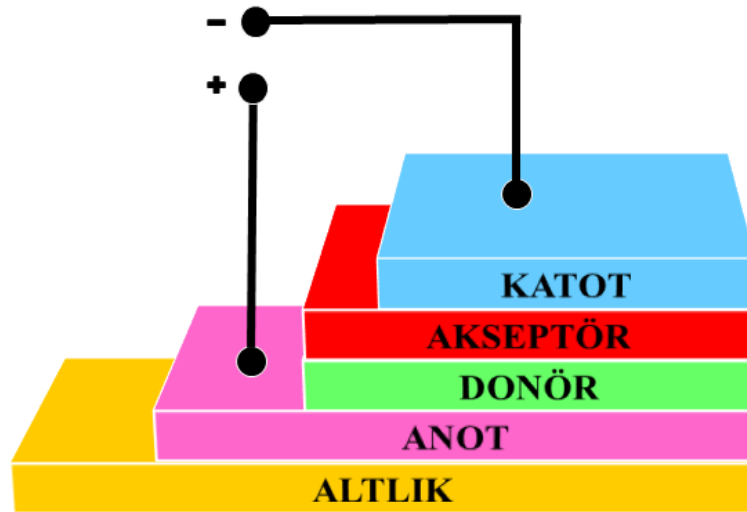


Şekil 2.7. Düzlemsel Tek Tabakalı Güneş Hücre Yapısı

Şeffaf iletken camın altında ITO anot olarak kullanılırken, katot olarak Mg, Al, Ca, Cu gibi metaller kullanılmaktadır. Fotoaktif tabakada organik malzeme bulunmaktadır. Güneş fotonları şeffaf ITO yüzeyden hücreye ulaştırır ve absorblanmasıyla eksiton oluşturur. Fotoaktif tabakada meydana gelen elektrik alandan dolayı elektron ve boşluk çifti ayrılır. Elektron pozitif elektrota, boşluk negatif elektrota gider. Bu güneş hücrelerinin yapımları kolay fakat verimlilikleri düşüktür. Çünkü oluşan eksitonun ayrılması için yeterli elektrik alan sağlanmamaktadır (Uddin vd., 2010:58-66).

2.5.4. Düzlemsel Çift Tabakalı Güneş Pilleri

Katman katman üretilen düzlemsel çift tabakalı güneş pillerinde, iki elektrot arasında donör ve akseptör iki ayrı katman olarak bulunur. Fotonlar tarafından uyarılan elektronlar elektron verici tabakadan elektron alıcı tabakaya gider. Elektrik akımı oluşturmak ve döngüyü gerçekleştirmek için harici bir devreye girerler.

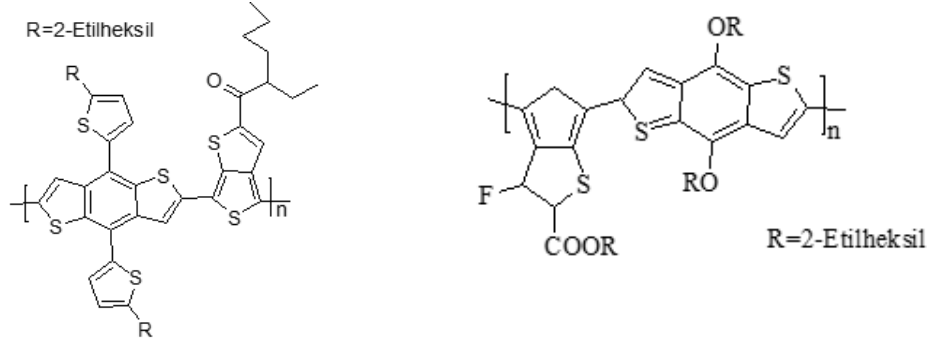


Şekil 2.8. Düzlemsel Çift Tabakalı Güneş Hücresi Şematik Gösterimi

Düzlemsel çift tabakalı güneş hücresine yönelik ilk çalışma Tang tarafından 1986'da yapılmıştır. Bakır ftalosiyanın p-tipi (akseptör), perilen tetrakarboksilik asit bisbenzimidazol ise n-tipi (donör) olarak kullanılmıştır. %1'lik verim elde edilmiştir.

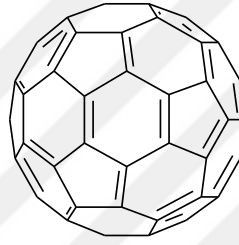
Günümüze kadar düzlemsel güneş hücrelerinde çeşitli akseptör ve donör malzemeler kullanılmıştır. Son yıllardaki çalışmalarda elektron alıcı olarak fulleren türevinin (C70) kullanıldığı pillerde %7.15 verim elde edilirken, donör olarak PBDTTT-

C-T ve PTB7 polimerlerinin kullanıldığı pillerde ise verim %6.55 ölçülmüştür (Chang, vd., 2014:13398).



PBDTTT-C-T $\eta = \% 6.55$

PTB7 $\eta = \% 7.15$

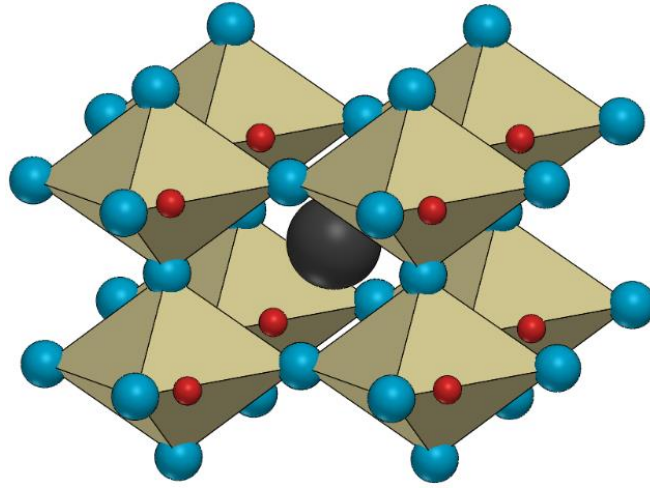


C₇₀

Şekil 2.9. Düzlemsel Çift Tabakalı Güneş Pillerindeki Moleküller

2.5.5. Perovskit Güneş Pilleri

Perovskit, kalsiyum titanattan (CaTiO_3) oluşmuş kristalli mineraldir. Genel yapısı ABX_3 şeklindedir. A ve B iki farklı katyon, X ise anyondur ve birbirlerine bağlıdır. Metil amonyum kurşun iyodür en yaygın kullanılan perovskit malzemesidir. Çok geniş absorpsiyonu vardır. Uygun bir HOMO enerjisi bulunur. Elektron ve boşluk oluştuğu zaman yaklaşık $1 \mu\text{m}$ kadar difüzyon hareket etme imkanları vardır. 1839'da Rus bilim insanı Gustav Rose tarafından keşfedilmiş ve perovskit adını almıştır.



Şekil 2.10. Perovskit Yapısı

Perovskit hücrelerinin üretiminin düşük maliyetli oluşu bilim insanlarının araştırmalarına katkı sağlamıştır (Petrovic' vd.,2015:678; Sahoo vd., 2018:1–24). Esnek yapıları, hafif oluşları ve yarı saydamlık özelliklerinin yanında yüksek verim değerleri de perovskit güneş hücrelerini ilgi odağı yapmıştır (Feng, 2014). Perovskit güneş hücresi ilk kez 2009'da DSSC'lerin yapısında TiO_2 üzerine perovskit tabakasının eklenmesiyle elde edilmiştir. Verimi %3,8 ölçülmüştür. Sıvı elektrolitin kullanılması hücrenin kararlılığını düşürmüştür (Sahoo vd., 2018:1–24). Tasarımda sadece nanokristalin malzeme olarak kuantum noktaları kullanılarak değiştirilmesiyle 2011'de %6,5'lik verim elde edilmiştir. Yapıda yapılan değişiklikler ile 2012 yılında %10'luk verim, 2013 yılında %15'lik ve 2014 yılında Kore üniversitesi araştırmacıları yaklaşık %20 verim elde etmişlerdir. 2015'te %21 verim elde edilmişken 2016'nın başlarında %22,1'lik verim ve yıl sonunda %22,7'e yükselmiş verim elde edilmiştir (Sha vd.,2018:21104; Gao vd.,2014:2448). Son yıllardaki verimi ise % 24.48 olarak ölçülmüştür. Perovskit-silikon tandem güneş pillerinde bu verim %29.52'ye yükseltilmiştir.

APbX_3 yapısındaki hücrelerinde ise konfigirasyonunda yapılan değişikliklerle hücre verimlerinde artış gözlenmiştir. Bu değişikliklere formamidinyum (FA), metilamonyum (MA) ya da sezyum (Cs) katyon olarak, brom (Br), I (iyot), klor (Cl) anyon olarak kullanılması örnek verilebilir. Fakat ticarileşmedeki en büyük problem yapıdaki kararsızlık ve Pb'nin toksit etkisidir. Çalışmalar, sezyumun perovskit güneş hücrelerinde kullanımının kararlılıklarını iyileştirdiğini ortaya koymuştur. Ama Pb'nin toksit etkisi perovskit güneş pillerinin iyileştirilmesinin önüne geçmektedir.

2.5.6. Boya Temelli Güneş Pilleri

Gratzel pilleri olarak da bilinen, boya temelli güneş pilleri (DSSC- Dye-Sensitized Solar Cell) yapay fotosentez üzerine kurulu yani fotosentetik cihazlardır. Doğal fotosentezin tamamen taklididir. 1960'ların sonlarında organik boyalardan elektrik üretilbileceği öne sürülmüştür. Fotosentezdeki ilk süreçleri gözlemlemek için ıspanaktan elde edilen klorofil incelenmiştir. Bu deneyler sonucunda 1972'de elektrik üretimi başlamıştır. ZnO ve klorofilden içeren sistem, klorofil yüzeyleri tarafından emilen ışığın az olmasından %1'den az verim göstermiştir.

1991 yılında DSSC'ler %7'lik verimle piyasada yer almıştır. 1993 yılında N3 boyası kullanılarak %10'luk pil verimine ulaşılmıştır. 2003 yılında DSSC'ler %7-11 verimle geliştirilmiştir. 2005 yılında porfirin yapılı boyalarla verim %5,6 olmuştur. 2008'de sıvı elektrolit ile verim %8,2 açıklanmıştır. 2014 yılında "Gratzel cell" hücreleri ile %13 civarında verime ulaşılmıştır (Mathew vd., 2014:242). NREL verilerine göre 2023 yılı verimleri %13 civarındadır.

DSSC'lerin geleneksel güneş hücrelerine göre avantaj ve dezavantajları vardır.

Avantajları şunlardır:

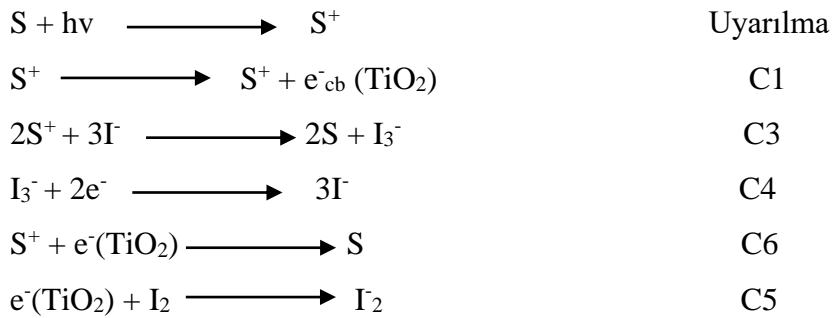
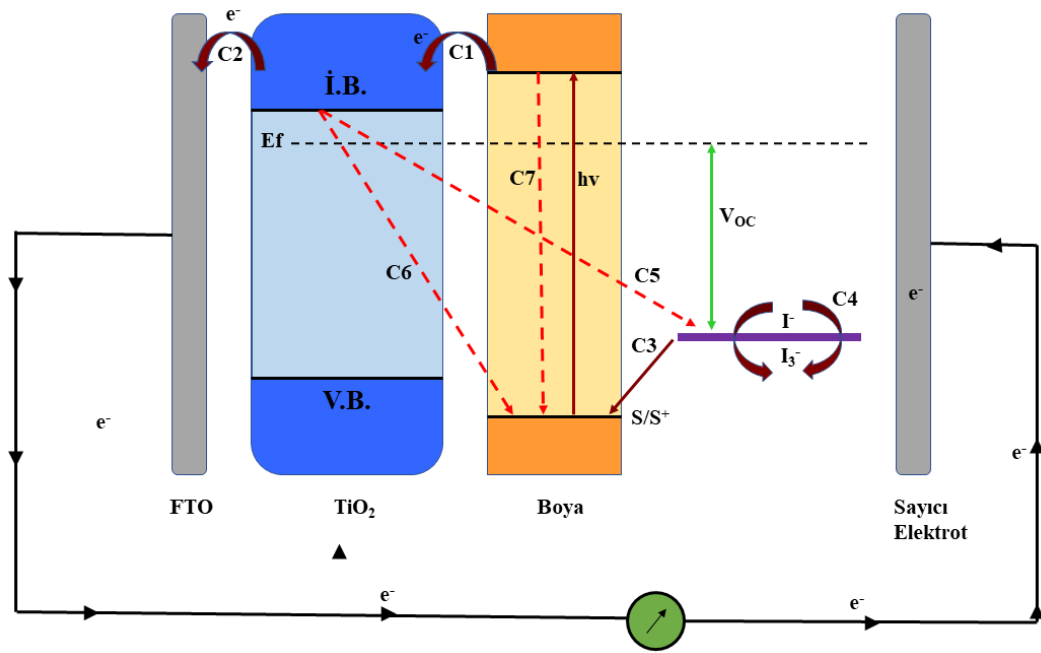
- DSSC'lerde yük ayrılması etkili şekilde olur.
- Boyar maddenin yapısında kimyasal değişim gözlenmez.
- Tasarımları düşük maliyetlidir.
- Yüksek saflıkta (Si gibi) yarı iletken kullanılmasına gerek yoktur.
- Mezo gözenekli yarı iletkenin kullanılması boya molekülünün ışık absorpsiyonunu arttırmaktadır. (Grätzel 2003, Hagfeldt vd. 2010).

Dezavantajları ise şöyledir:

- DSSC'lerin verimleri düşüktür.
- Soğurulan ışık miktarı azdır.
- Sıvı elektrolitin bozulmasıdır.

DSSC'lerin çalışma prensibi boyanın güneş ışığını absorblamasıyla başlar. Güneş ışığı şeffaf camdan boyaya kadar ulaşır. Boya ışığı absorbladığında elektron uyarılarak temel enerji seviyesinden uyarılmış enerji seviyesine yükselir. Uyarılmış enerji seviyesine yükselen elektron, yarı iletkenin (genellikle TiO₂) iletkenlik bandına geçerek elektron transferini başlatır (C1). Uyarılmış elektron TiO₂'nin iletkenlik bandına

geçmezse enerjisini fosforesans, floresans veya ışısız geçiş yaparak temel enerji seviyesine döner (C7). Bu olayın gerçekleşmesi verimi düşürür. Devrenin tamamlanması için TiO_2 'nin iletkenlik bandındaki elektronun iletken cam aracılığıyla sistemin karşıt elektrotuna gelmesi gerekir (C2). Bu olay gerçekleşirken hücre verimi düşürecek iki durum bulunur. İlki rekombinasyon denilen uyarılmış elektronun boya ile etkileşimidir (C6). İkincisi ise uyarılmış elektronun elektrolit ile etkileşmesidir (dark current) (C5). Devrenin tamamlanmasındaki son adım elektronların TiO_2 'e enjektasyonu ile elde edilen boya katyonlarının elektrolit olarak seçilen redoks çiftleri tarafından indirgenmesi ile biter (C3). Böylece güneş pili devresi tamamlanmış olur. Oksitlenmiş redoks çifti (I_3^-/I^-) platin kaplı sayıcı elektrot üzerindeki elektronlar tarafından indirgenerek ilk konumlarına dönerler (İnce 2012; Listorti vd.,2011:3381). Şekil 2.11'de güneş pillerinde gerçekleşen reaksiyonlara yer verilmiştir.



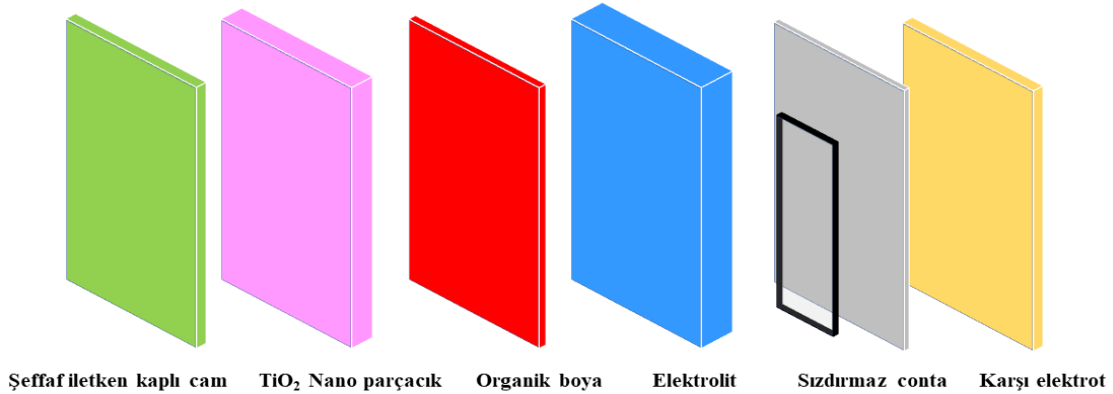
Şekil 2.11. Boya Temelli Güneş Pillerinin Çalışma Mekanizması

Şekil 2.11.'de kahverengi oklarla elektron transfer süreçleri gösterilirken, kırmızı oklarla istenmeyen elektron transferleri gösterilmiştir.

- C1= boyanın uyarılmış halden TiO_2 (yarı iletkenin) iletkenlik bandına geçişi,
- C2= TiO_2 (yarı iletkenin) boyunca elektron difüzyonu,
- C3= boya moleküllerinin yenilenmesi,
- C4= redoks çiftinin (I_3^-/I^-) katoda geçmesi,
- C5= TiO_2 (yarı iletken) iletkenlik bandındaki elektronlarının I_3^-/I^- redoks çifti tarafından indirgenmesi
- C6= boyadaki katyonların TiO_2 (yarı iletkenin) iletkenlik bandındaki elektronlar ile rekombinasyonu,
- C7= boyanın uyarılmış halden temel hale geri dönmesi.

2.5.6.1. DSSC Bileşenleri

DSSC'leri oluşturan tabakalar 5'e ayrılmaktadır. Şeffaf iletken cam yüzeye eklenen yarı iletken tabaka (genellikle TiO_2 veya ZnO , SnO_2 , Nb_2O_5), bir duyarlaştırıcı (boya molekülleri), elektrolit (genellikle I^-/I_3^-) ve karşı elektrottur (Jose vd.,2009:92; Wu vd., 2015:115).

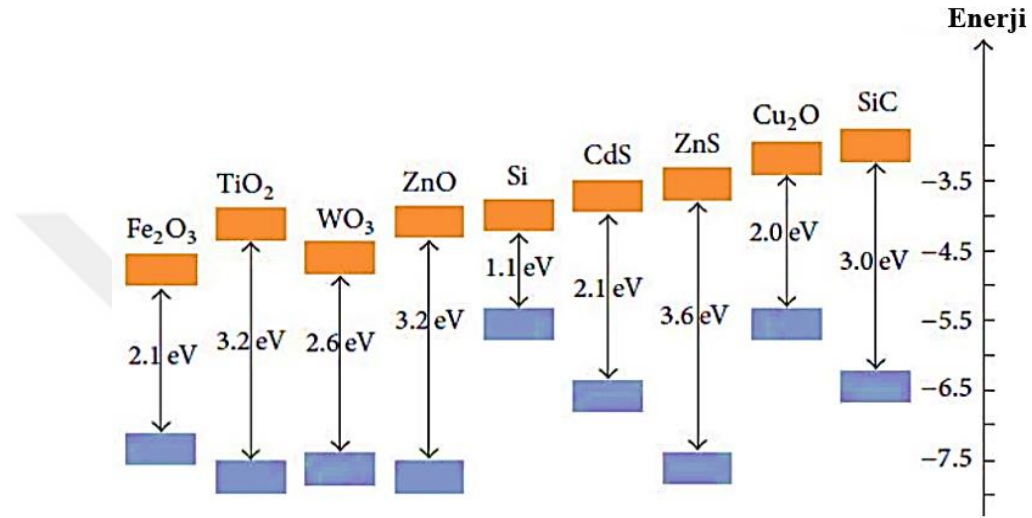


Şekil 2.12. Boya Temelli Güneş Pillerinin Bileşenleri

2.5.6.1.1. Fotoanot

DSSC'lerde elektrot güneş hücresinin negatif ucunu oluşturur. Burada TCO (saydam iletken oksit ince film kaplı iletken cam) ve yarı iletken tabaka bulunur. İletken cam olarak FTO (florin katkılanmış kalay oksit) ve ITO (indiyum katkılanmış kalay oksit) ile yapılan çalışmalar iyi sonuçlar vermiştir. DSSC'lerde TiO_2 , ZnO , SnO_2 ve Nb_2O_5 gibi

geniş band aralığına sahip yarıiletkenler ile Zn_2SnO_4 ve $SrTiO_3$ gibi ikili sistemlerde kullanılmaktadır (Gratzel 2001:338; Hagfeldt vd.,2010:6595). Çoğunlukla yarı iletken tabaka olarak TiO_2 kullanılmaktadır. TiO_2 toksit olmaması, ucuz olması ve elektron transferi için uygun bant aralığında olduğundan sıklıkla tercih edilmektedir. TiO_2 'nin 3 tane kristal formu vardır. Bunlar; anataz, rutil, brukittir. Üç kristal form arasında 3,2 eV ile anataz formu kullanılmaktadır. İletken cam olarak FTO (florin katkılanmış kalay oksit) ve ITO (indiyum katkılanmış kalay oksit) ile yapılan çalışmalar iyi sonuçlar vermiştir.



Şekil 2.13. DSSC'lerde Kullanılan Yarıiletkenlerin Band Diyagramı

2.5.6.1.2. Elektrolit

Elektrolit, elektron döngüsünü sağlayan bileşendir ve iyonik haldedir. Cihaz içerisindeki yük transferini ve uyarılmış olan boyanın rejenerasyonunu sağlamaktadır. Bir elektrolit uzun dönem kararlılığa sahip olmalıdır. Aynı zamanda kimyasal, termal, optik, elektrokimyasal olarak da kararlı olmalıdır. Ayrıca korozyona, bozulmaya imkan vermemelidir. Genelde likit elektrolitler (sıvı elektrolit) kullanılır. Fakat likit elektrolitlerin dezavantajları vardır. Sıvı elektrolit cihazdan sızıntılara sebep olabilir. Sızıntının olması cihaz içinde korozyona sebep olur, istenilmez. Sıvı bir süre sonra buharlaşıp sistemden uzaklaşabilir. Bunlarla ilgili önlem alınmalıdır. En fazla kullanılan elektrolit iyodür/triiodür elektron çiftidir. En büyük dezavantajı düşük bir V_{OC} değerine sebep olmasıdır. Ayrıca I^-/I_3^- sıvı elektrolittir. Dezavantajlarından dolayı katı elektrolitlerin kullanıldığı güneş hücreleri de vardır.

2.5.6.1.3. Organik Işık Absorblayıcılar (Fotosensörler)

Boyaya duyarlı güneş hücrelerinin en önemli malzemesi kullanılan boyalardır. Boyaların kullanılma amacı, kimyasal bağlar oluşturarak yarı iletken katmana elektron aktarımını sağlamaktır. Boyanın içinde bulunan elektronları üzerlerine çarpan ışık uyarır ve elektronlar uyarılmış hale geçer. Elektronlar boyadan ayrılır ve yarı iletken katmana ilerler. Uyarılmış hale geçen boya, elektrolit içinde bulunan redoks tepkimeleri yardımıyla yenilenir ve indirgenir.

Boyaya duyarlı güneş hücrelerinde kullanılan boyalardan yüksek verimlilik elde edilmesi için belirli şartların sağlanması gerekmektedir. Bunlar: (Hagfelt vd., 2010:6595).

- Boyanın absorpsiyon spektrumu ultraviyole görünür ve yakın kızılötesi bölgelerinde yer almalıdır.
- Yarıiletkenin yüzey alanında çok iyi adsorpsiyon yapabilmelidir. Boyanın yarı iletken yüzeyde güçlü bağ yapması için bağlayıcı gruplara ($-COOH$, PO_3H_2 , $-SO_3H$) ihtiyaç vardır.
- HOMO (en yüksek dolu moleküler orbitali) ve LUMO (en düşük boş moleküler orbitali) olmalıdır.
- İletkenlik bandındaki elektron geçişinin yavaş olması kararsızlığı olumsuz etkilemektedir.
- Yarı iletken yüzeyde oluşabilecek yığılımın önlenmesi için boyanın molekül yapısına ko-emiciler eklenebilir.

Bir boyada bulunması gereken özellikler aşağıda sıralanmıştır:

- Soğurma: Boyanın ışığı soğurabilmesi için görünür bölgede ve 920 nm'de olması gerekmektedir.
- Enerji Bilgisi: Fotovoltajın en yüksek seviyede olmasını sağlamak ve enerji kayıplarını minimuma indirmek için, yüzey üzerinde bulunan boyar maddenin uyarılmış hali TiO_2 'nin iletkenlik bandının üzerinde bulunmalıdır.
- Kinetik: Uyarılmış halden yarıiletken yüzeyin iletkenlik bandında yapılan işlemler hızlı bir şekilde gerçekleştirilmelidir.
- Kararlılık: Yüzey üzerinde bulunan boya molekülünün güneş ışığında bozulmaması için kararlı olması gerekmektedir.
- Ara Yüz Özellikleri: Boyar maddenin yarı iletken yüzeye çok iyi yapışması gerekmektedir.

- **Pratik Özellikler:** Boyar malzemenin yüzeye yapışmasını sağlamak için çözücü maddede çok iyi çözünürlük göstermesi gerekmektedir.

Boyaya duyarlı güneş hücrelerinde güçlü bağ yapılmasını sağlamak için moleküllere farklı bağlayıcı fonksiyonel gruplar bağlanır. Böylece boyanın dalga boyundaki ve enerji seviyelerindeki değişimler gözlemlenerek verimin yükseltilmesi adına çalışmalar yapılmaktadır.

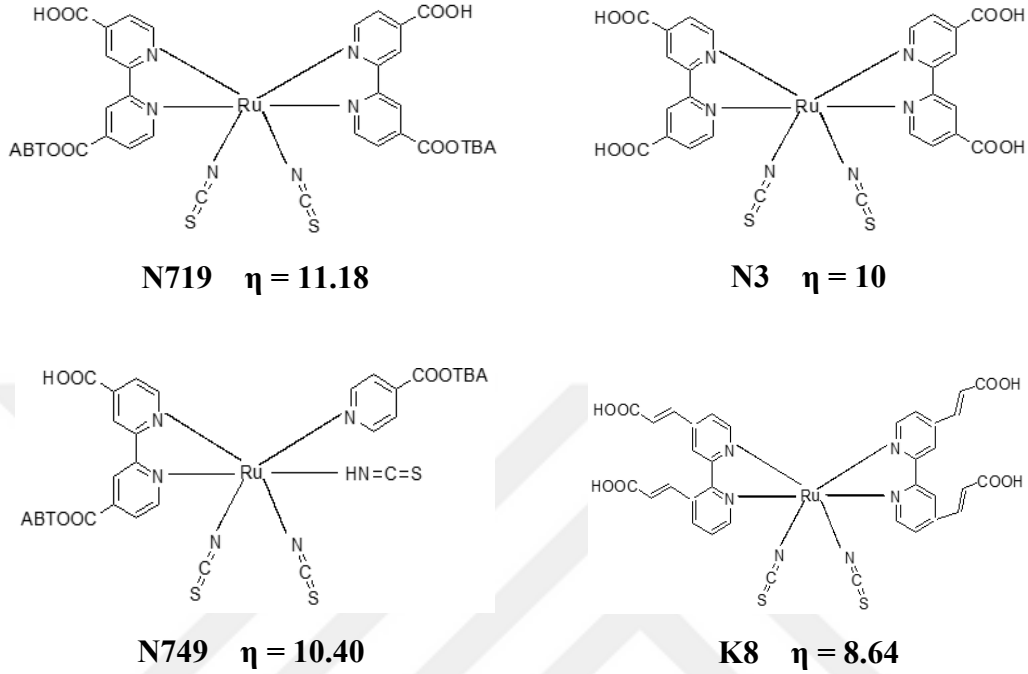
Bu hücrelerde moleküllere farklı bağlayıcı grupların bağlanması ile verim değiştirilmektedir. Verimin yükseltilmesi üzerine çalışmalar devam etmektedir. Bugüne kadar boya temelli güneş pillerinde N3 (Nazeeruddin vd.,1993:6382), N719 (Nazeeruddin vd.,1999:6298), N749 (Nazeeruddin vd.,1997:1705), rutenyum kompleksleri, porfirinler, perilenler, kumarinler, ftalosiyanimler, subftalosiyanimler, konjuge polimerler (Hagfeldt vd., 2010:6595) gibi birçok farklı boya çeşidi denenmiştir.

2.5.6.2. Rutenyum Boyaları

En çok tercih edilen boya N719 gibi polipiridil kompleksleri oluşmuştur. DSSC'lerde sıvı elektrolitler kullanılarak yaklaşık %12'lik verim elde edilmiştir (Nazeeruddin vd., 2005:16835). Bipiridil ligandlarına alkil zincirlerin eklenmesiyle oluşan rutenyum temelli boyalarda, TiO₂ yüzeyinden iyodürün iletilmesi gerçekleştirilmiştir. Böylece rekombinasyon azaltılmış ve %8.2'lik verim (AM 1.5) ölçülmüştür. Sonuç olarak laboratuvar dışındaki DSSC için önemli bir gelişme kaydedilmiştir (Bai vd., 2008:626). Fotosensör görevindeki duyarlaştırıcının, yarıiletken yüzeye bağlanabilmesi için ankoring (bağlayıcı) gruba sahip olması gerekir. Karboksilat grupları, uyarılmış durumdaki kompleksin π^* orbitali ile TiO₂ tabakanın 3d orbitalleri arasında başarılı bir elektronik uyum gerçekleştirdiği bilinmektedir.

Boyaya duyarlı güneş hücrelerinde ilk olarak rutenyum temelli boyaların kullanılması tercih edilmiştir. Rutenyum türevi boyaların tercih edilmesindeki en önemli etkenler; uygulanan enerji bantlarında (HOMO-LUMO) oluşan absorpsiyon ve kararlı elektrokimyasal özellikleridir. Yapılan çalışmalarda yüksek verimin rutenyum türevlerinden elde edildiği sonucuna ulaşılmıştır. Rutenyum(II)bipiridil kompleksleri boya temelli güneş hücrelerindeki en verimli boya molekülleridir. Rutenyum temelli boyaların avantajlarının yanı sıra dezavantajları da bulunmaktadır. Rutenyum zehirli bir elementtir ve sentezleme işleminde oluşabilecek bir sorundur. Ayrıca rutenyum çok nadir bulunan, sınırlı kaynakları olan bir elementtir (Koumura, vd., 2006:14256; Imahori vd., 2009:1809; Tian vd., 2009:674).

Dezavantajlarından dolayı boya temelli güneş hücreleri üzerine yapılan çalışmalar da metal bulunmayan ya da maliyet açısından düşük metal bulunan, toksik olmayan duyarlaştırıcılara yoğunlaşmıştır.



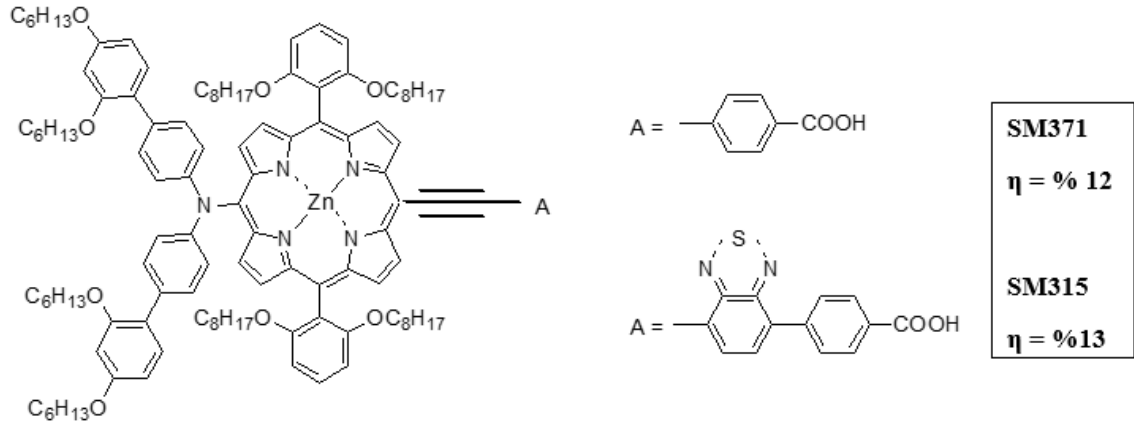
Şekil 2.14. Boya Temeli Güneş Pillerinde Başarıyla Kullanılmış Moleküller Ve Verim Değerleri

Kaynak: Koumura vd.,2006:14256.

2.5.2.3. Porfirinler

Doğada yaşamsal biçimde bulunan porfirin bileşiklerinin temelini pirol halkası oluşturmaktadır. Porfirin ise dört pirol halkasının metilen (-CH=) yapılarının bağlanması sonucu oluşmaktadır (Gündüz, 2017:2). Porfirinlerin yapısı klorofilleri andırmaktadır. Bu sebeple DSSC uygulamalarında kullanılmaktadır. Porfirinler makro halkasındaki 22- π elektronunun 18'ini konjugasyona katarak aromatik yapılar oluşturmaktadır. 400-500 nm arasında belirgin bir Soret bant ve 550-650 nm arasında da Q banta sahiptirler. Bu yüzden görünür bölgede çok şiddetli absorpsiyon gösterirler. Gratzel ve Kay 1993'te yaptığı çalışmalar ile porfirin bulunan DSSC'lerde %2.6 gibi düşük verimlilik sonucuna ulaşmışlardır (Kay ve Grätzel 1993:6272). β -pirolik durumda malonik asit içeren porfirin, pilde %7.1 verim değerine sahiptir. (Campbell vd.,2007:11760). Moleküle elektron verici ve elektron alıcının bağlanması ile oluşan donör-akseptör (Push-Pull) tasarımı ile verim

%11'e ulaşmıştır (Bessho vd.,2010:6646). Elektron verici olarak diarilamin grubunun ve elektron alıcısı olarak karboksifeniletinil grubunu içermesi porfirinlerin güneş pillerindeki verimliliğini %13'e ulaştırmıştır. Böylece porfirin molekülünün pil verimi rutenyum komplekslerinin pil verimini geçmiştir (Mathew vd.,2014:242) (Şekil 2.15).



Şekil 2.15. Boya Temelli Güneş Pillerinde Kullanılan Porfirin Molekülleri

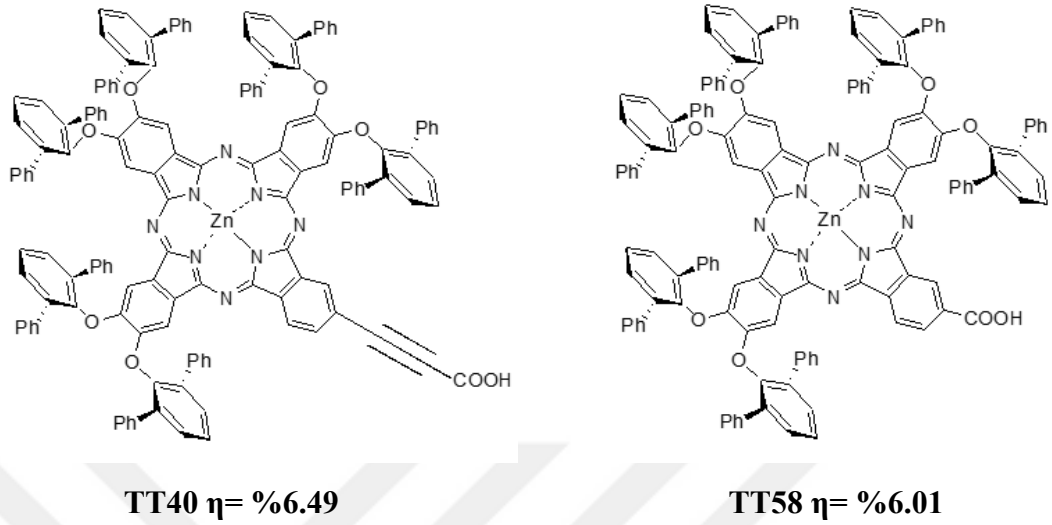
Özetle, porfirinlerden yüksek verimler elde edilmesine rağmen düşük fotostabilite ve görünür bölgedeki düşük absorpsiyonu fotovoltajik verimi olumsuz etkilemektedir. Bu sebeple uygun molekül arayışı devam etmektedir.

2.5.2.4. Ftalosiyaninler

Pc, sentetik porfirin türevidir. Pc'ler, 4 isindol ünitesinden oluşan 18- π elektronuna sahip aromatik, makrosilik, düzlemsel organik bileşiklerdir. Karakteristik ve iki güçlü absorpsiyona sahip olan Soret bant ve Q bantları bulunur. Yüksek termal ve kimyasal kararlılığının yanında 300-400 nm'deki B bant ve 600-700 nm'deki Q bandındaki absorpsiyon spektrumları ftalosiyaninleri DSSC'lerde en yaygın kullanılan molekül haline getirmiştir. (Claessens vd.,2008:75).

Ftalosiyaninler, boya temelli güneş pillerinde ilk kez 1999 yılında denenmiştir (Nazeeruddin vd.,1999:230). Gratzel ve Wöhrlé Çinko-tetrakarboksi-ftalosiyanin ($ZnPc(COOH)_4$) yaklaşık 700 nm'de %1'lik verim ölçmüştür. Çok düşük pil verim eldesinin nedenlerinden ilki molekülün agregasyon göstermesi ikincisi de boya ile yarı iletken arasındaki iletkenliğin yeterince sağlanamamasıdır. Yapılan son çalışmalarda tetra-(2-fenil) fenoksi grubu bulunan ftalosiyanin sentezlenerek % 6.81'e yükselen verim elde edilmiştir (Ragoussi vd., 2014:1033).

En yüksek verimi veren ftalosiyanın molekülleri ve verimleri şekil 2.16'da gösterilmiştir (Ragoussi, M.E., vd.,2014:15, 1033-1036).

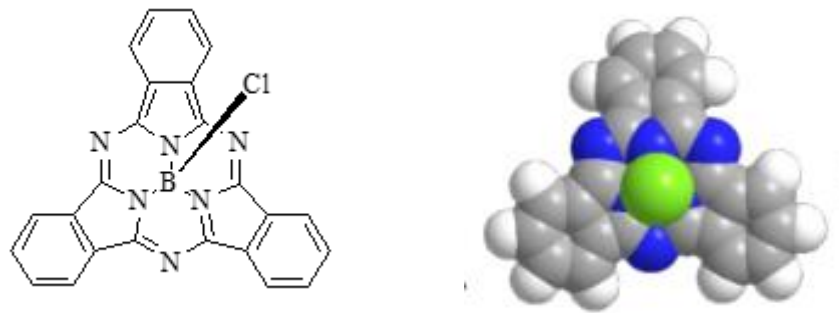


Şekil 2.16. Boya Temelli Güneş Pillerinde Kullanılan Ftalosiyanın Molekülleri

Kaynak: Ragoussi vd.,2014:1033.

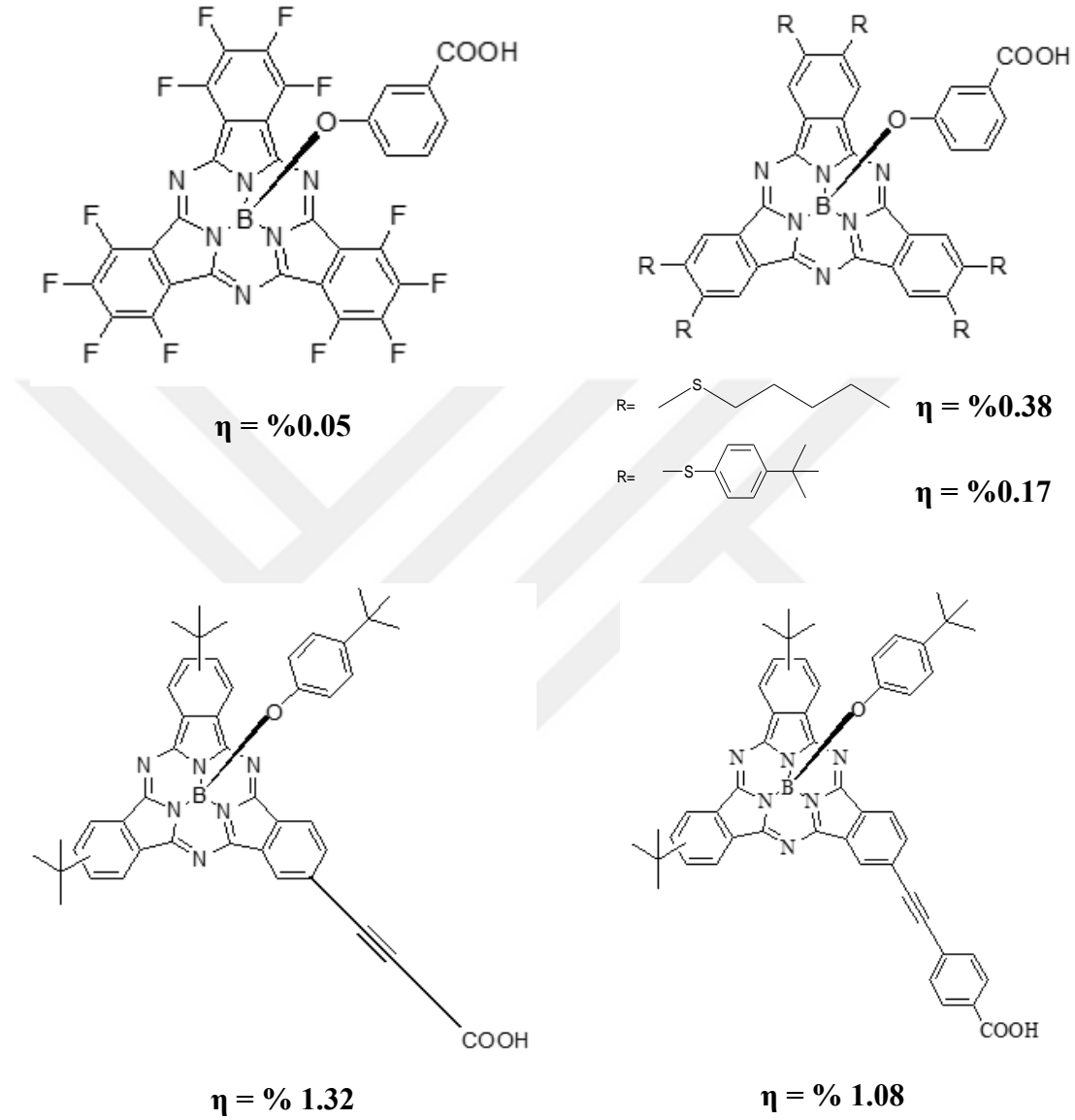
2.5.6.5. Subftalosiyanınlar

DSSC'lerde boya olarak Pc'lerin alt sınıfı olan subftalosiyanın (SubPc) molekülleri de kullanılmaktadır. 3 isoindol üniteden oluşan ve 14- π elektrona sahip SubPc'lerin merkezinde bulunan bor atomundan kaynaklı yapıları koni şeklindedir. Yapılarından dolayı agregasyon problemi yoktur. Bunun yanında 500-700 nm'deki yüksek absorpsiyon kat sayılarından dolayı güneş hücrelerinde verimli olarak kullanılmaktadır.



Şekil 2.17. Subftalosiyanınların Molekül Yapısı

SubPc'ler güneş hücrelerinde hem elektron verici hem de elektron alıcı olarak kullanılabilirler (Claessens vd., 2014:2192). DSSC'lerde fotosensör olarak kullanılan bazı SubPc molekülleri Şekil 2.18'de gösterilmiştir.



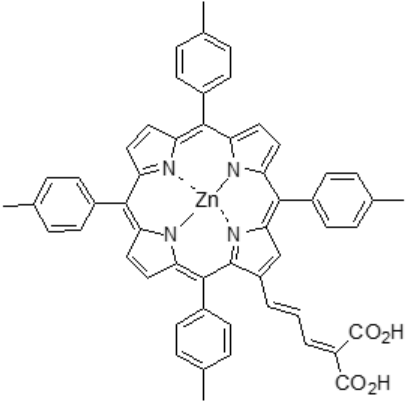
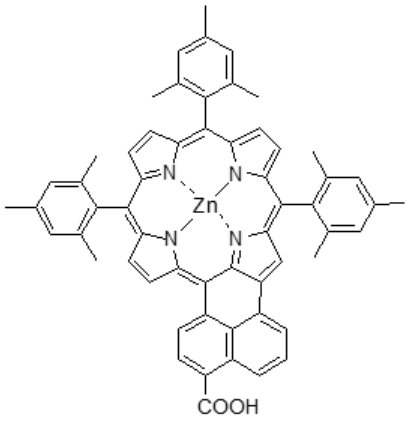
Şekil 2.18. DSSC'lerde Fotosensör Olarak Kullanılmış SubPc Molekülleri

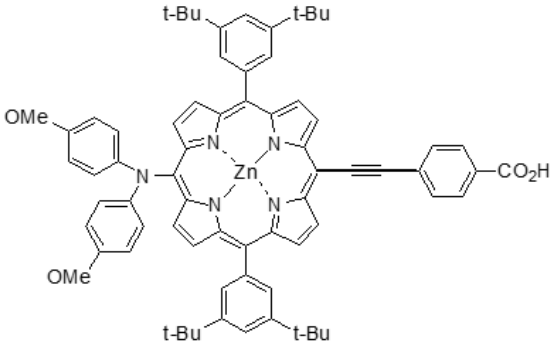
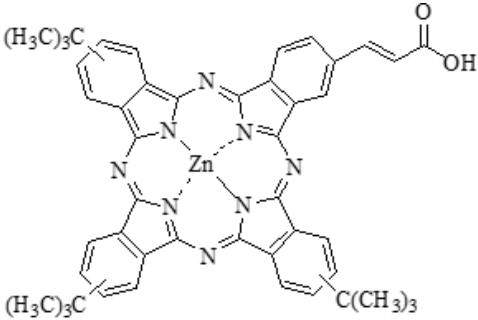
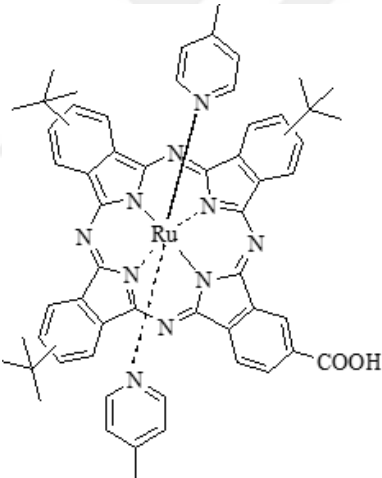
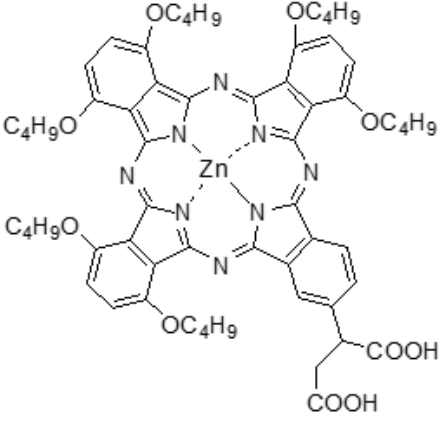
2.5.6.6. DSSC'lerde Kullanılan Ftalosiyanimler

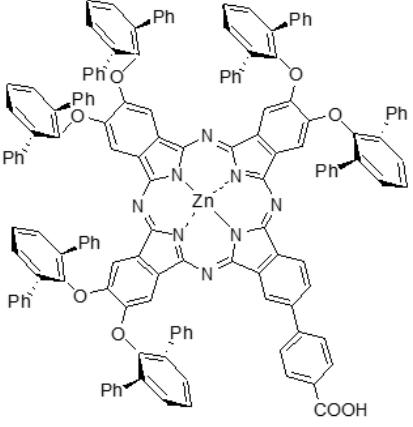
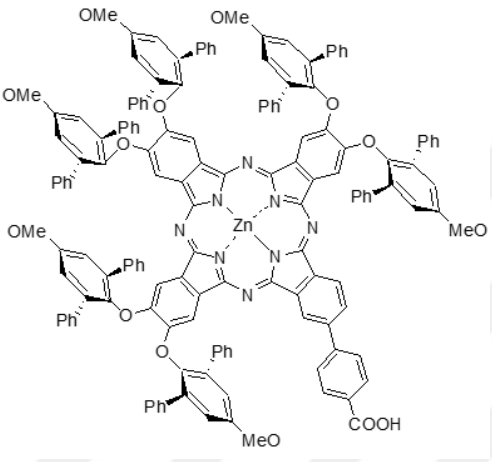
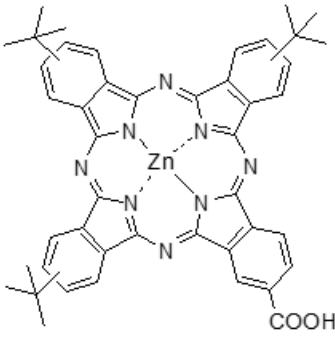
Porfirinler, fotovoltaik hücrelerde kullanılan ışığa duyarlı organik boyalar arasında önemli bir gruptur. Porfirin molekülleri, genellikle metallerle kompleks oluşturarak boya olarak kullanılırlar. Porfirinlerin yapısı, güneş ışığındaki fotonları emmelerini ve elektronları taşımalarını sağlar. Bu özellikleri sayesinde fotovoltaik hücrelerde etkili bir şekilde enerji dönüşümü sağlanır. Ftalosiyanimler, fotovoltaik

hücrelerde kullanılan başka bir boya molekülüdür. Ftalosiyanın molekülleri, merkezi bir metal iyonu etrafında halkalar oluşturan büyük halkalı yapılardır. Bu yapılar, güneş ışığındaki fotonları emer ve elektronları taşır. Ftalosiyanın çeşitli metal iyonlarıyla kompleksleşmesi, farklı renklerde emilim spektrumu sağlar ve güneş ışığı spektrumunu geniş bir aralıkta kapsar. Porfirinler ve ftalosiyanın gibi organik boyalar, fotovoltaik hücrelerin verimliliğini artırmak için kullanılır. Yüksek verimlilik, bu organik boya maddelerinin güneş ışığını daha etkili bir şekilde emmeleri ve elektron taşıyıcılarının hücre içinde hareket etmelerini kolaylaştırmalarıyla elde edilir. Araştırmalar, porfirin ve ftalosiyanın türevlerinin fotovoltaik uygulamalarda potansiyel olarak kullanışlı olduğunu göstermiştir. Ancak, bu alanda sürekli olarak yeni organik boyalar ve malzemelerin araştırılması devam etmektedir. Aşağıda Tablo 2.1.'de DSSC'lerde kullanılmış bazı porfirin ve ftalosiyanın molekülleri yer almaktadır.

Tablo 2.1. DSSC'lerde Kullanılmış Moleküller

Molekül Yapısı	Verim (η)	Referans
	% 7.1	Imahori vd., 2009:1809; Campbell vd., 2007: 11760.
	%4.1	Tanaka vd., 2007:2069; Hayashi vd., 2008:15576.

	%6	Imahori vd., 2009:1809.
	%3.28	Martinez-Diaz vd, 2011:699.
	%1.01	Ragoussi vd., 2013:6475; Urbani vd, 2019:1.
	%1.10	Urbani vd, 2019:1; Ragoussi vd., 2013:6475.

	<p>% 4.6</p>	<p>Matsuzaki vd., 2014:17205; Urbani vd, 2019:1.</p>
	<p>% 5.3</p>	<p>Urbani vd., 2019:1; Ragoussi vd., 2013:6475.</p>
	<p>% 3.5</p>	<p>Urbani vd., 2019:1; Ragoussi vd., 2014:1033.</p>

Porfirin ve ftalosiyenin güneş hücrelerinde kullanılabilirliğini ve verimini artırmak için yapılarında gerçekleştirilecek modifikasyonlar üzerine çalışılması önemlidir. Yeni çalışmalarda dikkat edilmesi gereken bazı noktalar şöyledir:

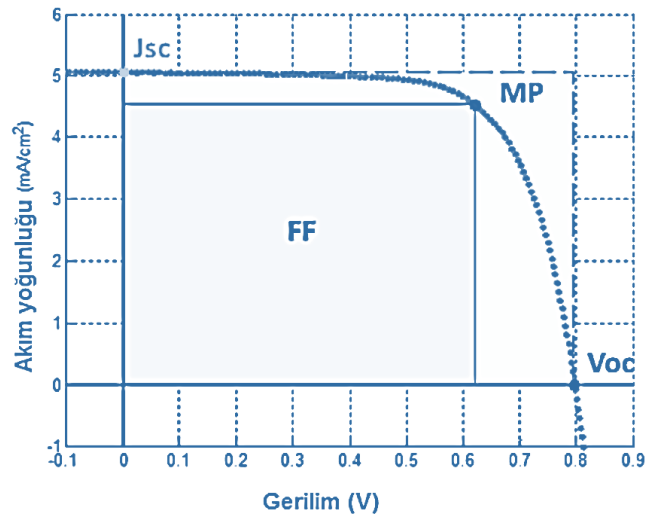
- Ftalosiyenin ve porfirin moleküllerinin TiO_2 katmanıyla daha güçlü etkileşim yapabilme özelliği: Moleküllerin güneş ışığını daha etkin bir şekilde absorbe etmeleri ve TiO_2 katmanı ile güçlü bağları oluşturmaları sağlanabilir (Balraju vd., 2009:1325; Liu vd., 2003:37).

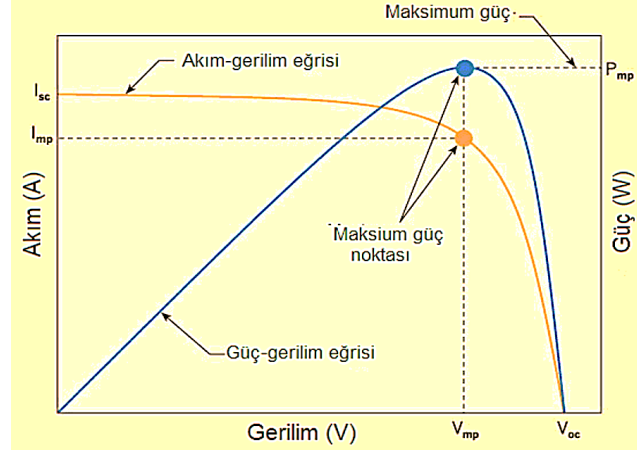
- Elektron transferinin kolay gerçekleşmesi için asimetrik grupların bağlanması: Modifikasyonlarla, boya molekülüne asimetrik olarak farklı grupların bağlanmasıyla elektron transferi daha kolay ve verimli hale getirilebilir. Böylece güneş ışığının enerjisinin elektronlara daha hızlı ve etkin bir şekilde iletilmesini sağlayabilir (Kimura vd., 2013:7496; Cid vd., 2009:5130).
- Agregasyonun azaltılması için grubun konumu ve sterik etkisi: Porfirin ve ftalosiyanın agregasyonu, verimlerini olumsuz etkiler. Bu nedenle, modifikasyonlarla tüm aksiyel veya periferik konumlarına agregasyonun engellenmesi hedeflenebilir. Ayrıca, yüksek absorpsiyon yapabilen farklı grupların kullanımıyla da verim artırılabilir (Ramos vd., 2015:10847).

2.5.6.7.Boya Temelli Güneş Pil Verimini Etkileyen Faktörler

Boya temelli güneş hücrelerinin verimleri birçok parametrenin etkileşimine bağlıdır. Elektrolit seçimi, yarı iletken metal oksit tabakanın yapısı, fotosensör olarak kullanılacak duyarlılaştırıcı boyanın özelliklerinin yanı sıra rekombinasyon ve karanlık akımda DSSC'lerin verimini etkilemektedir.

Bir güneş hücresinin verimliliğini hücreden geçen akım (I) ve uygulanan voltaj (V) parametreleri belirler. Oluşturulan eğri güneş hücresinin özellikleri ve diğer parametreler hakkında bilgiler verir. Bu parametreler hücre verimliliğinin belirlenmesinde etkilidir. Parametreler I-V eğrisi, η , V_{OC} , I_{SC} , FF olabilir. Şekil 2.13.'de hücre verimliliğine ait grafik gösterilmiştir.





Şekil 2.19. Güneş Pillerine Ait Akım - Gerilim (I-V) Grafikleri

Kısa Devre Akımı (I_{sc}): Güneş hücresine gerilim uygulanmadığı zaman ölçülen maksimum akım değeridir.

Açık Devre Gerilimi (V_{oc}): Güneş hücresi üzerinden geçen akım sıfır olduğunda ölçülen gerilimdir.

Maksimum Güç Noktası (P_{max}): Güneş hücresinden gücün maksimum olduğu noktaya denir. Bu noktadaki akım ve gerilim maksimum değerleri alır. I_{max} ve V_{max} olarak gösterilir.

Dolum Faktörü (FF): Güneş hücresindeki maksimum gücün, kısa devre akımı ve açık devre gerilimine bağlı olarak teorik maksimum güce oranına denir. Güneş hücresinin kalitesini belirler.

$$FF = \frac{P_{max}}{P_t} = \frac{V_m I_m}{V_{oc} I_{sc}}$$

Işık Şiddeti ($P_{ışık}$ veya P_{in}): Standart koşullarda ($25\text{ }^\circ\text{C}$, 1000 W/m^2 ışık şiddetinde spektral dağılımın 1.5 AM olduğu şartlarda) güneş hücresinin yüzeyine düşen ışık şiddetidir.

Güneş Pili Verimi: Güneş hücrelerinde verim hesabı devrede oluşturulan çıkış gücünün (P_{mp}), hücrenin yüzeyine düşen ışık yoğunluğuna (P_{in}) oranlanmasıdır.

$$\eta = \frac{V_{oc} I_{sc} FF}{P_{in}}$$

2.5.6.8. Pil Verimini Etkileyen Faktörler

Güneş hücrelerinde pil verimini etkileyen faktörler vardır. En önemli faktör modül sıcaklığıdır. Bunun yanında, ortam sıcaklığı, ışımaya seviyesi, ortamdaki kir-toz ve üretim esnasındaki atmosferik parametrelerde pil verimini etkileyen diğer faktörlerdir (Chikate ve Sadawarte, 2015:0975).

- Hücre Sıcaklığının Etkisi

Sıcaklık arttırıldığında yarı iletkenin bant aralığı azalır ve V_{OC} değerinde azalma görülür. Bu yüzden de güneş pillerinde V_{OC} negatif sıcaklık katsayısına sahiptir. Yük taşıyıcıları değerlik bandından iletkenlik bandına yükselmek için yeterli enerjiye sahiptir. Bu yüzden sıcaklık arttırıldığında daha fazla enerji absorplanır ve yarı iletkenin bant aralığı küçülür. Bu yüzden de I_{SC} pozitif sıcaklık katsayısına sahiptir. Sonuç olarak, sıcaklık arttırıldığında I_{SC} artarken, V_{OC} azalırken, maksimum güç ise artar (Chikate ve Sadawarte,2015:0975).

- Güneş Işımasının Etkisi

Güneş ışınması arttırıldığında I-V eğrisinde ve maksimum noktada artış görülür. Bunlara bağlı olarak I_{SC} ve V_{OC} değerlerinde de bir artış gözlemlenir. P-V eğrisi de artar ve maksimum güç çıkışı olur. Ayrıca V_{OC} değerinde de artış görülür (Ahmed vd., 2016:176).

- Seri Direnç (R_S) Etkisi

Güneş hücrelerinde seri direncin etkisi çok azdır. Seri direnç 1 m Ω değerinden 6 m Ω yükseltildiğinde I_{SC} değerinde çok az değişim görülürken V_{OC} değerinde değişim gözlenmez. Seri dirençteki artış I-V eğrisinde ve P-V eğrisinde azalma gösterir. Maksimum güç noktasında da bir azalma görülür (Ahmed vd., 2016:176).

- Paralel direnç (R_{SH}) Etkisi

Güneş hücrelerinde paralel direncin ise etkisi fazladır. Paralel direnç arttığında I_{SC} aynı kalırken, V_{OC} arttığında I-V'de artış görülür. Buna bağlı olarak dolum faktörü de artar. Maksimum güç çıkışı arttığı için P-V'de buna bağlı olarak artar (Ahmed vd., 2016:176).

BÖLÜM III

YÖNTEM

Bu bölümde, yüksek lisans tez araştırmasının yapılma amacı ve önemi açıklanmıştır. Çalışmada kullanılan materyaller, sentez yöntemleri ve kullanılan moleküllerin yapıları hakkında bilgiler sunulmuştur. Tez çalışması kapsamında gerçekleştirilen analizler ve elde edilen veriler de detaylı bir şekilde açıklanmıştır.

3.1. Araştırmanın Amacı ve Önemi

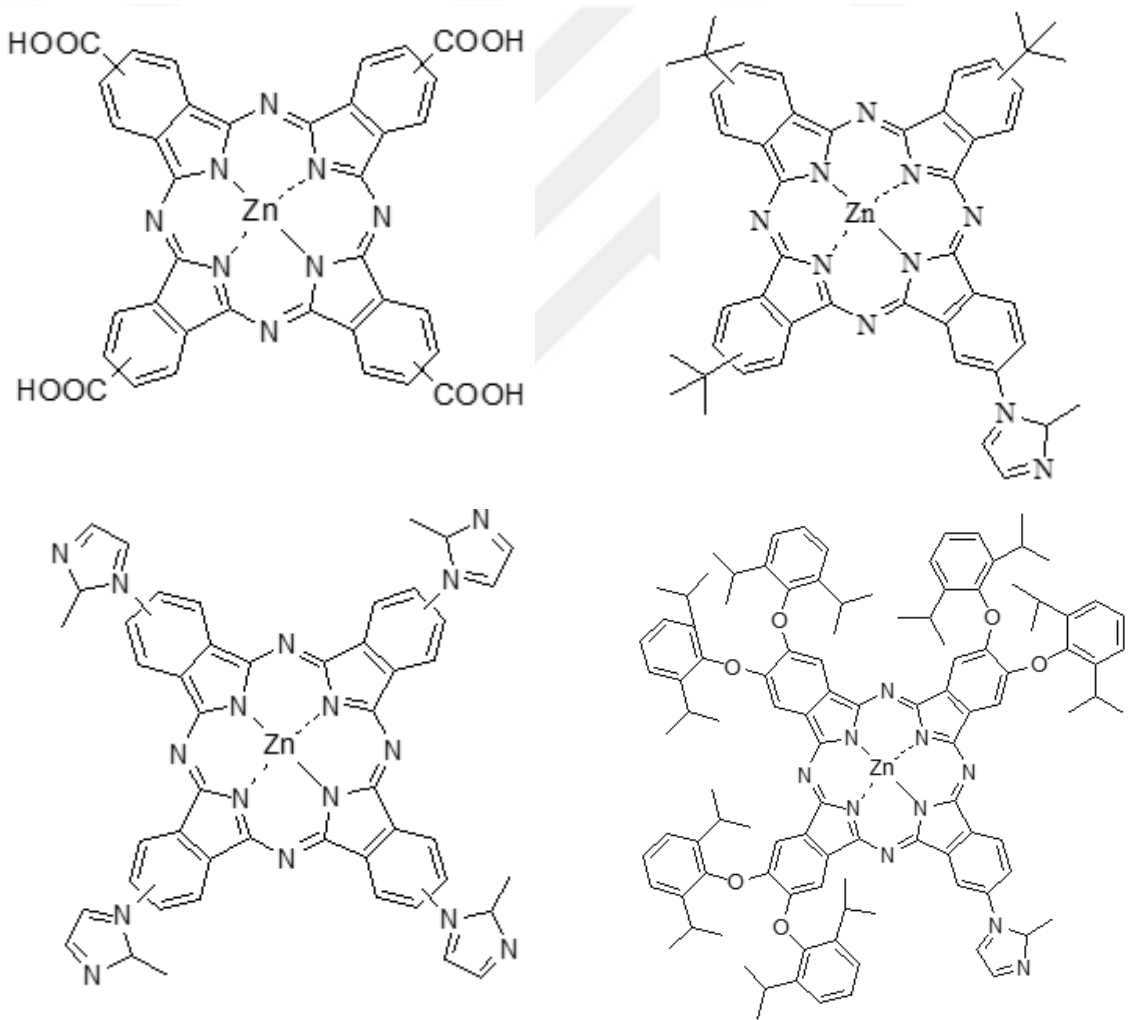
Fosil yakıtların azalması ve olumsuz çevresel etkilerinin giderek artmasından dolayı, enerji ihtiyacını karşılayacak temiz ve sürdürülebilir alternatif enerji kaynaklarına yönelim oldukça önemli hale gelmiştir. Temiz alternatif enerji kaynakları içerisinde güneş enerjisi, rüzgâr enerjisi ve hidroelektrik enerjisi daha geniş kullanım alanlarına sahiptir. Güneş enerjisi sonsuz, temiz ve en çok ilgi gören alternatif enerji kaynağıdır.

Güneş enerjisinden elektrik üretiminde kullanılan en yaygın ve çevreci teknolojiler fotovoltaik (PV) teknolojilerdir. Güneş enerjisini doğrudan elektrik enerjisine dönüştüren PV sistemlerinin ana yapı elemanı güneş hücreleridir. Güneş hücreleri fotovoltaik ilkeye dayalı olarak çalışırlar, yani üzerlerine ışık düştüğü zaman elektrik enerjisi oluştururlar.

Boya duyarlı güneş hücreleri (DSSC), kolay ve düşük üretim maliyetinden dolayı üzerinde en fazla araştırma yapılan fotovoltaik teknolojiler arasındadır. (Mathew vd., 2014:1; O'Regan ve Gratzel, 1991:6346). DSSC'lerin ana bileşenleri fotosensör moleküller ve yarı iletken metal oksit (genellikle TiO_2), elektrolit ve karşıt elektrottur (genellikle platin kaplı iletken cam). DSSC'lerin performansı bu bileşenlerin özelliklerine ve birbiri ile etkileşimine bağlıdır. Güneş ışığını absorblama ve elektron transferinde kilit rol oynayan fotosensörler bu hücrelerin gelişiminde hayati öneme sahiptir. Bugüne kadar birçok organik boyar molekül DSSC'lerde kullanılsa da, doğal fotosentezi taklit eden bu sistemlerde, porfinoid ailesine ait bileşiklerden yüksek fotovoltaik verimler elde edilmiştir. Pc'ler porfinoid sınıfına ait bileşikler olup, doğal porfirinlerin sentetik türevleridir. Kimyasal modifikasyona uygun moleküler yapıları, termal ve kimyasal kararlılıkları sayesinde birçok Pe türevi DSSC'de kullanılmış ve % 6'lık fotovoltaik verime ulaşılmıştır.

DSSC'lerde kullanılan hemen hemen bütün fotosensörlerde COOH hem elektron çekici yapısı hem de TiO_2 'e güçlü bağlanmasından dolayı bağlayıcı grup olarak

kullanılmıştır. Bununla beraber COOH grubu içeren Pc moleküllerin sentezi çok basamaklı reaksiyon mekanizmasından dolayı zaman alıcı olup düşük reaksiyon verimiyle sonuçlanmaktadır. Bu durum büyük ölçekte fotosensör üretimini buna bağlı olarak da DSSC'lerin ticarileşme potansiyelini kısıtlamaktadır. Bu durum farklı bağlayıcı grup içeren kolay sentez yöntemine sahip yeni fotosensörlere olan ihtiyacı göz önüne sermektedir. Bu tez çalışmasında ise yaygın olarak kullanılan bağlayıcı grup olan karboksil asit gruplarına alternatif olabilecek elektron çekici yeni bir bağlayıcı grup olan imidazol grubu içeren Pc türevleri sentezlenmiştir. Yeni Pc türevleri DSSC'lerde fotosensör olarak kullanılmış ve fotovoltaj performansları incelenmiştir. Ayrıca COOH içeren Pc molekülü sentezlenerek, imidazol grubu içeren Pc türevleri ile kıyaslanmıştır.



Şekil 3.1. Boya Temelli Güneş Hücrelerinde Fotosensör Olarak Kullanılacak Ftalosiyenin Molekülleri

3.2. Materyal

3.2.1. Kullanılan Kimyasallar

Tez çalışmamda kullandığım kimyasal maddeler aşağıdaki gibidir:

- Tüm kimyasallar Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiş ve saflaştırılmadan kullanılmıştır.
- Kolon kromatografisinde kullanılan silika jel, Merck-60 marka olup 230-400 mesh, 60 A° özelliğine sahiptir.
- TLC için ise silika jel 60 F254 (E.Merck) kaplı alüminyum tabaka kullanılmıştır.

3.2.2. Kullanılan Cihazlar

Yüksek lisans tez çalışmam da sentezlediğimiz moleküllerin analizlerinde kullanılan cihazlara Tabloda 3.1.'de yer verilmiştir.

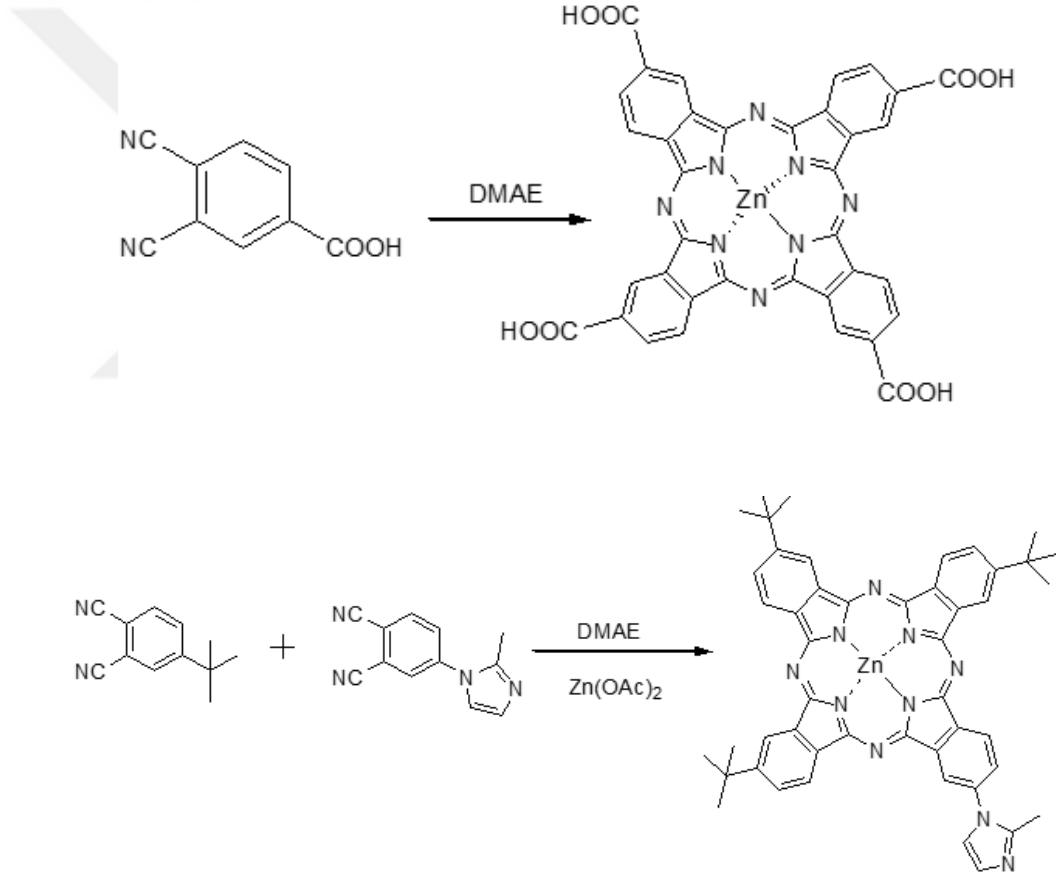
Tablo 3.1. Tez Çalışmasında Kullanılan Cihazlar

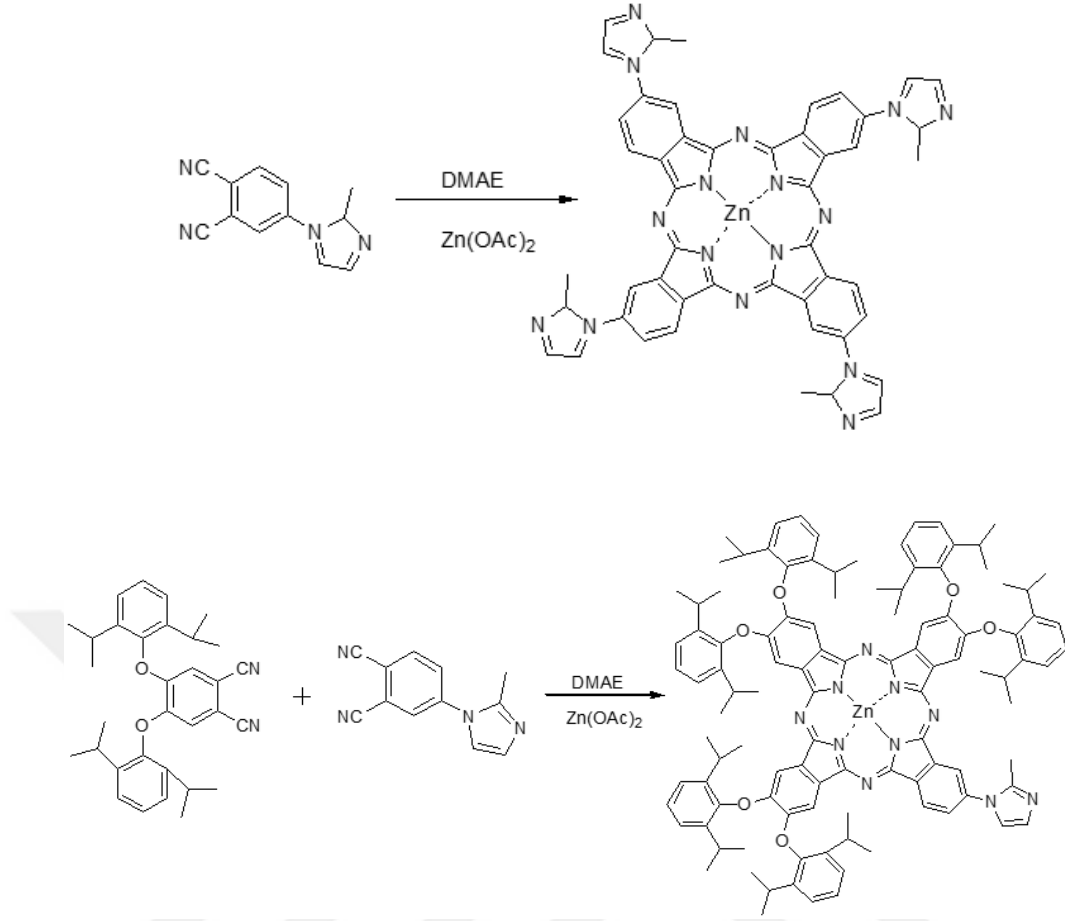
UV-VIS Analizlerinde:	Specord500 UV-VIS Spektrofotometre Cihazı
¹ H-NMR Analizlerinde:	Oda Sıcaklığında (298°K) Bulunan Varian AS 400 Mercury Cihazı
MALDI-TOF Analizlerinde:	MALDI TOF/TOF MS System (Bruker Daltonics), 21 keV,100 Hz Cihazı (Ölçümler için matris olarak, 0.1 M konsantrasyonda ATRA (all-trans retinolik asit) THF çözeltisi hazırlandı)
FT-IR Analizlerinde:	Perkin Elmer Spectrum BX, FTIR Spektrofotometresi
HOMO-LUMO Seviyelerinin Belirlenmesinde:	Iviumstat Döngüsel Voltmetre Cihazı
Fotovoltaik Ölçümlerde:	150 W gücünde xenon lamba içeren HelioSim-CL60, AM1.5G IEC-60904-9 standartlarına göre sınıflandırılmış ClassAAA Güneş Simülatörü ve Keithley 2400 Kaynak-Ölçüm Cihazı

3.3. Yöntem

Tez çalışmamda periferik konumunda farklı substitüentler ve bağlayıcı grup olarak imidazol grubu içeren farklı ftalosiyanınların (Pc) sentezlenmesi amaçlanmıştır.

Pc'lerin sentezinde kullanılan farklı başlangıç maddeleri ve metotlar elde edilecek molekülü belirlemektedir. Çalışmamızda ftalonitril başlangıç maddesi olarak belirlenmiştir. Öncelikle ftalonitril literatürde yer alan sentez yöntemine göre sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. İkinci aşama olarak Pc'lerin genel sentez yöntemleri prosedürlerden yararlanılarak gerçekleştirilmiştir. Çalışmalarımızın sonunda simetrik ve asimetrik Pc molekülleri sentezlenmiştir. Elde edilen Pc moleküllerinin saflığı ve karakterizasyonu, UV-Vis, MALDI-TOF, ¹H-NMR, FT-IR, spektroskopisi ile belirlenmiştir. Elde edilen Pc molekülleri DSSC'lerde fotosensör olarak kullanılıp, Pc halkasında yapılan kimyasal modifikasyonların fotovoltaiik performansa etkileri incelenmiştir.

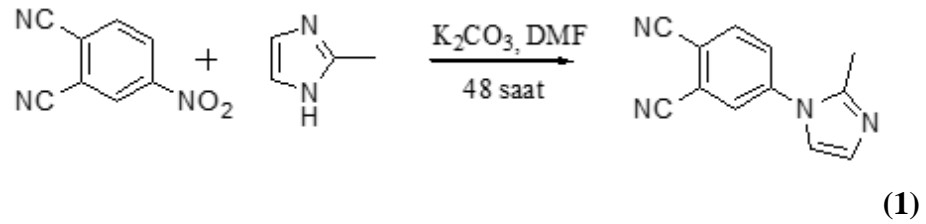




Şekil 3.2. Çalışmada Kullanılan Ftalosiyanın Sentez Metodları

3.4. Ftalosiyanın Türevlerinin Sentezinde Kullanılan Ftalonitrillerin Sentezi

3.4.1. 4-(2-Metil-1H-imidazol-1-il) (1) Ftalonitril Sentezi



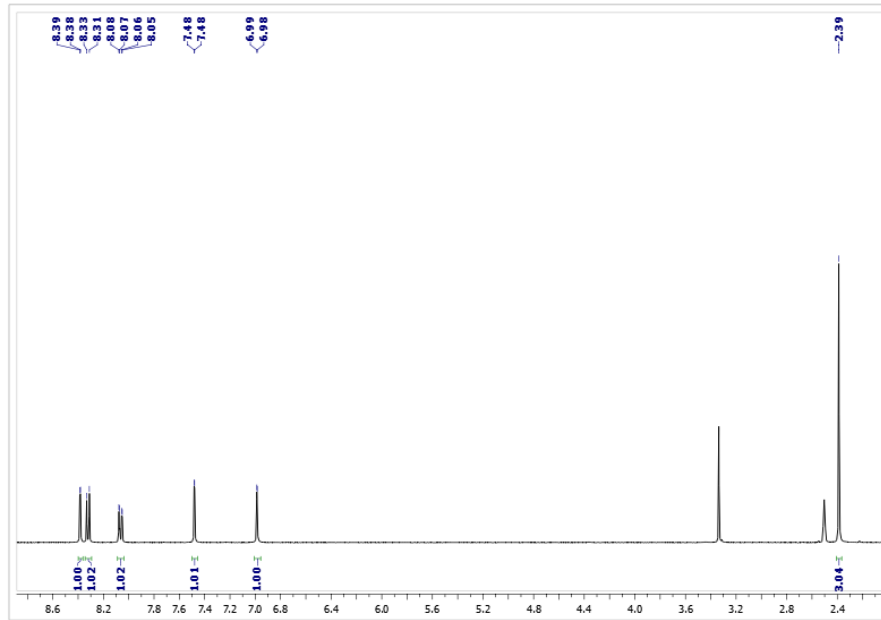
Şekil 3.3. 4-(2-Metil-1H-imidazol-1-il) (1) Ftalonitril Sentezi

4-nitroftalonitril (1000 mg, 5,78 mmol) ve 2-metilimidazol (476 mg, 5,66 mmol) 10 ml kuru DMF ile çözüldü. Potasyum karbonat (K_2CO_3) (1,2 g, 8,67 mmol) etüv 200 °C'deyken alındı ve 2 saat içerisinde reaksiyona parça parça eklendi. Reaksiyon argon atmosferi altında 48 saat boyunca oda sıcaklığında devam etti. Reaksiyon

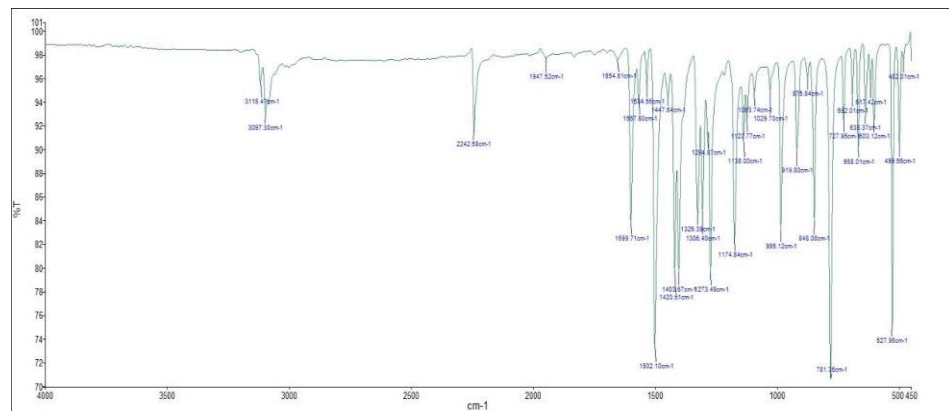
tamamlandığında karışım buzlu soğuk su içerisine döküldü ve karıştırılmaya devam edildi. Oluşan katı parçacıklar süzüldü (Xian-Fu ve Guo,2012:7651). Oluşan katı ürün metanol (MeOH) ile kristallendirildi. Bej renkli madde (1) (360 mg, 1,73 mmol) %60 verimle elde edildi.

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 400 MHz): δ (ppm)= 2.39(s, 3H), 6.99-6.98(d, J = 4 Hz, 1H), 7.48(d, J = 4 Hz, 1H), 8.08-8.05(dd, J = 4, 8 Hz, 1H), 8.32(d, J = 8 Hz, 1H), 8.39-8.38(d, J = 4 Hz, 1H).

IR (ATR): ν , cm^{-1} : 527, 668, 781, 848, 985, 1029, 1174, 1325, 1403, 1502, 1599, 2242, 3097, 3118.



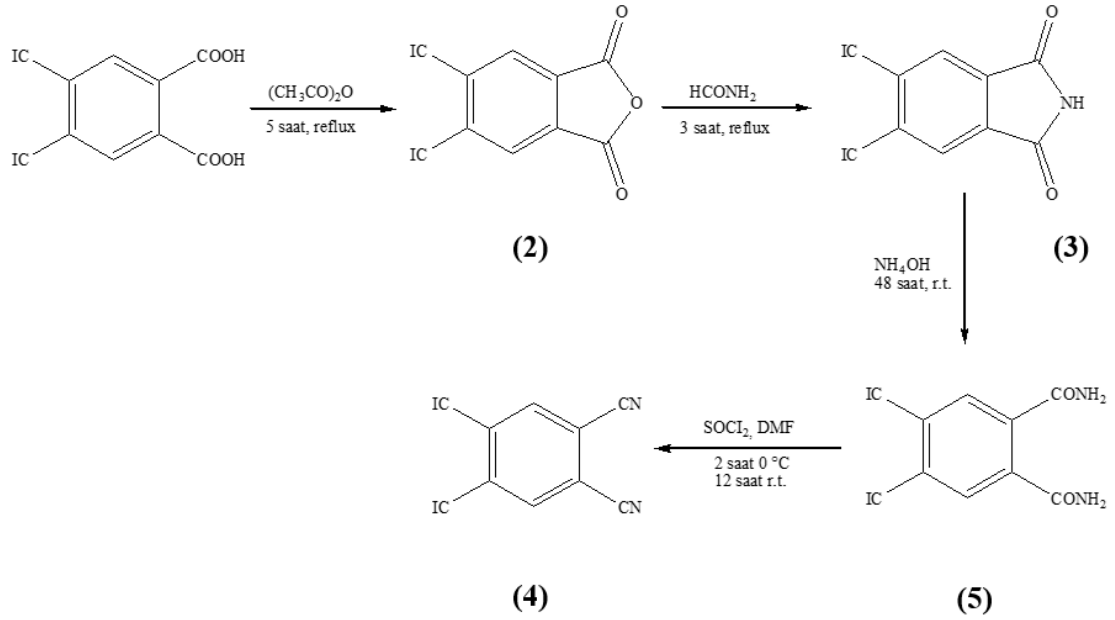
Şekil 3.4. 4-(2-metil-1H-imidazol-1-yl) (1) Ftalonitrilin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu



Şekil 3.5. 4-(2-metil-1H-imidazol-1-yl) (1) Ftalonitrilin FT-IR Spektrumu

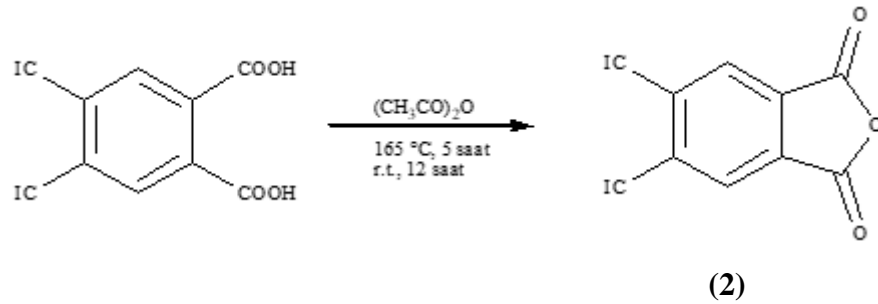
3.4.2. 4,5 Dikloro Ftalonitril (5) Sentezi

4,5 dikloro ftalonitril (5) literatürdeki sentez yöntemine göre sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir (Wohrle vd.1994:193).



Şekil 3.6. 4,5-Dikloro Ftalonitril (5) Sentezi

3.4.2.1. 4,5- Dikloro Ftalikanhidrit (2) Sentezi

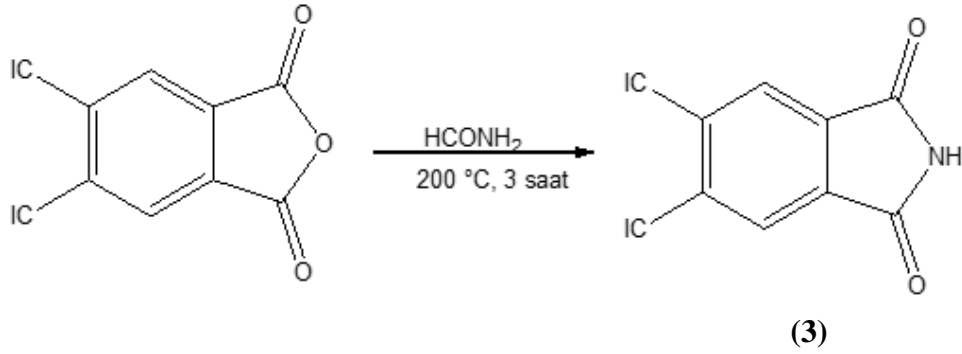


Şekil 3.7. 4,5- Dikloro Ftalikanhidrit (2) Sentezi

Asetik anhidrit (3 mL) ile 4,5-dikloro ftalik asit (1.5 g, 6.4 mmol) reflux altında 5 saat boyunca 165 °C’de karıştırıldı. 5 saatin sonunda reaksiyondaki fazla asetik anhidrit vakum distilasyonu ile uzaklaştırıldı. 40 mL petrol eteri eklenerek oda sıcaklığında 12 saat boyunca karıştırıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra oluşan katı, petrol eteri ile yıkandı. 4,5-dikloro ftalik asit (2) %89 verimle (1.24 gr, 5.7 mmol) bej renkli olarak elde edilmiştir.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ (ppm) = 8.0 (s, 2H

3.4.2.2. 4, 5-Dikloro Ftalimid Sentezi (3)

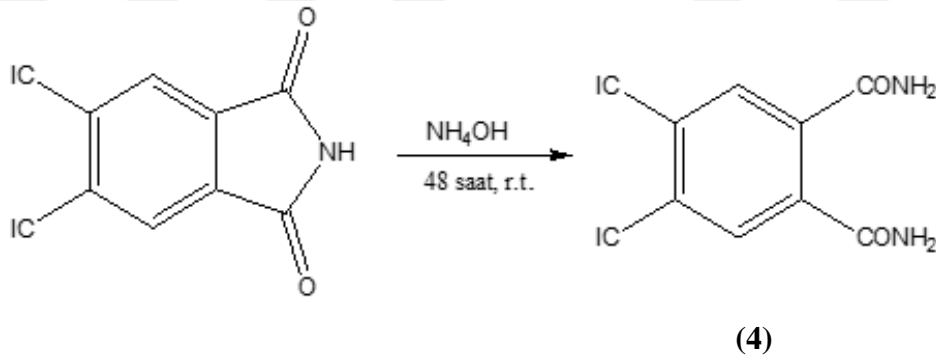


Şekil 3.8. 4, 5-Dikloro Ftalimid (3) Sentezi

4,5-dikloro-ftalik anhidrit (2) (1.24 gr, 5.7 mmol) ve formamit (4 mL) 3 saat boyunca 200 °C'de karıştırıldı. Reaksiyon bittiğinde karışım oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Oluşan katı maddeler saf su ile yıkanarak süzüldü. Bej renkli 4,5-dikloro-ftalimid (3) (1.22 gr, 5.6 mmol) 98 % verimle oluşmuştur.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ (ppm)= 8.0 (s, 2H)

3.4.2.3. 4, 5-Dikloro Ftalamid Sentezi (4)

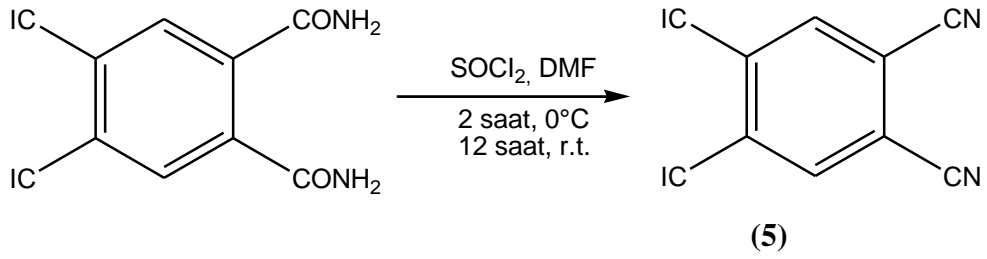


Şekil 3.9. 4, 5-Dikloro Ftalamid (4) Sentezi

4,5-Dikloro-ftalimid (3) (1.22 g, 5.6 mmol) ve %25 oranında amonyum hidroksit solüsyonu (20 mL) 25 °C'de 24 saat boyunca karıştırıldı. 24 saat sonunda karışıma %33'lük amonyum hidroksit solüsyonu (10 mL) eklenerek reaksiyon 25 °C'de 24 saat daha devam etti. Oluşan beyaz katı madde saf suyla yıkandı. %64 verimle 4,5-dikloro-ftalamid (4) (830 mg, 3.55 mmol) bileşiği elde edildi.

¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ (ppm) = 7.9 (s, br, 2H, NH₂), 7.6 (s, 2H), 7.4 (s, br, 2H, NH₂).

3.4.2.4. 4, 5-Dikloroftalonitril Sentezi (5)



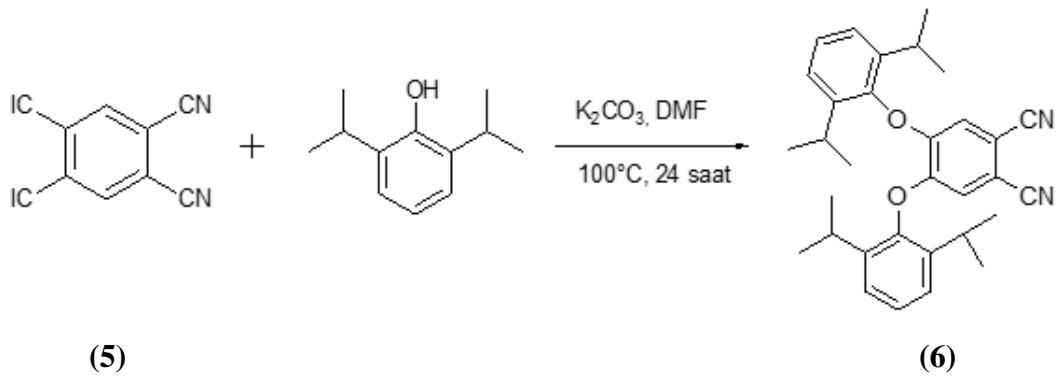
Şekil 3.10. 4, 5-Dikloroftalonitril (5) Sentezi

Tiyonül klorür (4 mL) ve kuru DMF (8 mL) argon atmosferinde 0°C'de 2 saat boyunca karıştırıldı. 2 saat sonra karışıma 4,5-dikloroftalamid (4) (830 mg, 3.54 mmol) eklenerek reaksiyon 12 saat boyunca oda sıcaklığında devam etti. Reaksiyon tamamlandığında karışım 100 mL buzlu su karışımına döküldü ve 15-20 dakika boyunca karıştırıldı. Oluşan katı maddeler bol miktarda su ile yıkandı, süzüldü ve kurutuldu. Metanol (MeOH) ile kristallendirme işlemi gerçekleştirildi. 4,5-dikloroftalonitril (5) (560 mg, 2.84 mmol) bej renkli katı olarak %80 verimle elde edildi.

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ (ppm) = 7.9 (s, 2H).

3.4.3. 4,5-bis (2,6- diizopropilfenol) Ftalonitril (6) Sentezi

4,5-bis (2,6- diisopropilfenol) ftalonitril (6) literatür de yer alan yöntemle göre sentezlenmiştir (Tuhl vd.,2012:163).



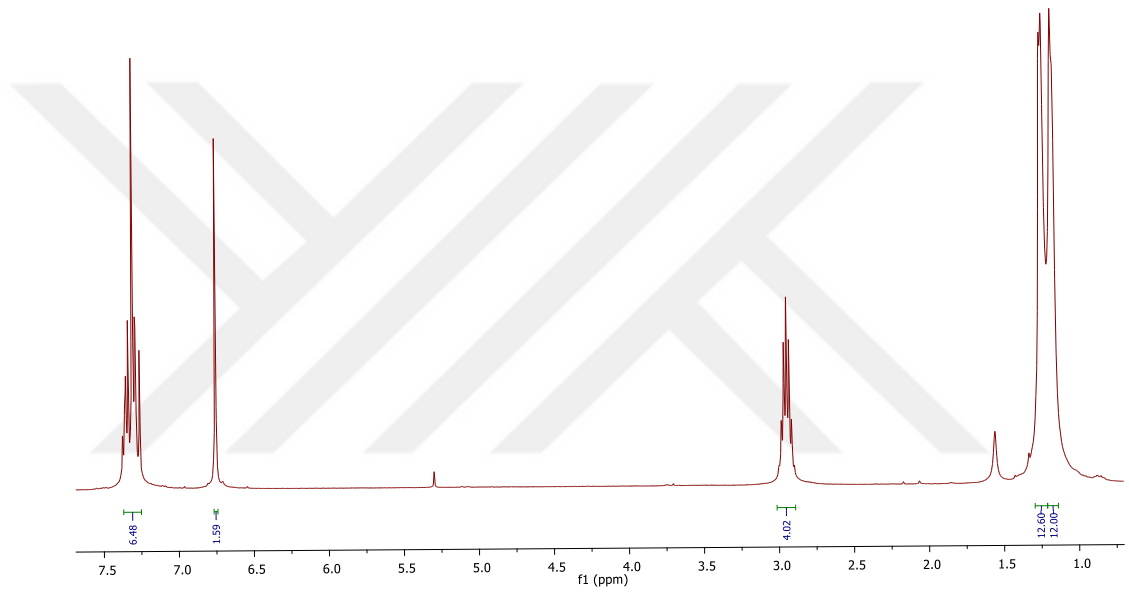
Şekil 3.11. 4,5-bis (2,6- diizopropilfenol) (6) Ftalonitril Sentezi

4,5-dikloroftalonitril (5) (1 g, 5.07 mmol) ve 2,6-diizopropilfenol (2.2 g, 12.5mmol) 15 mL kuru DMF içinde argon atmosferinde çözüldü. K_2CO_3 (3 g, 21.70

mmol) 1 saat içinde reaksiyona eklendi. Karışım 100 °C'de bir gün boyunca karıştırıldı. 24 saatin sonunda karışım 100 mL soğuk suya döküldü. Kloroform (CHCl₃) ile ekstrakte edildi. Organik fazı Na₂SO₄ ile kurutuldu. Çözgen buharlaştırıldı. %70 verimle 1.2 g katı madde (6) elde edildi.

¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ (ppm) = 1.09 (m, 12H), 1.3 (m, 12H), 2.87 (m, 4H), 6.8 (s, 2H), 7.45-7.22 (m, 6H)

04-2022
AK 20



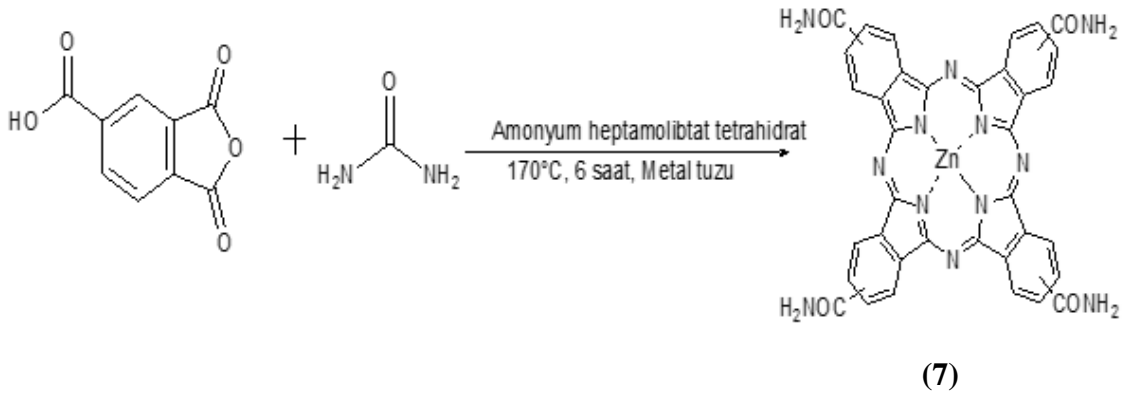
Şekil 3.12. 4,5-bis(2,6-diizopropilfenol) (6) Ftalonitrilin ¹H-NMR Spektrumu

3.5. Ftalosiyanın Sentezi

3.5.1. Simetrik Karboksilik Asit Ftalosiyanın Sentez Yöntemi

Simetrik karboksilik asit ftalosiyanın sentezi 2 basamaktan oluşmaktadır. İlk basamakta simetrik tetraformamid ftalosiyanın sentezi gerçekleştirildi. İkinci basamakta ise elde edilen simetrik tetraformamid ftalosiyandan karboksilik asit içeren ftalosiyanın (C151) elde edildi (Sun vd., 2015:1094).

3.5.1.2. Tetraformamid Çinko Ftalosiyenin (7) Sentezi

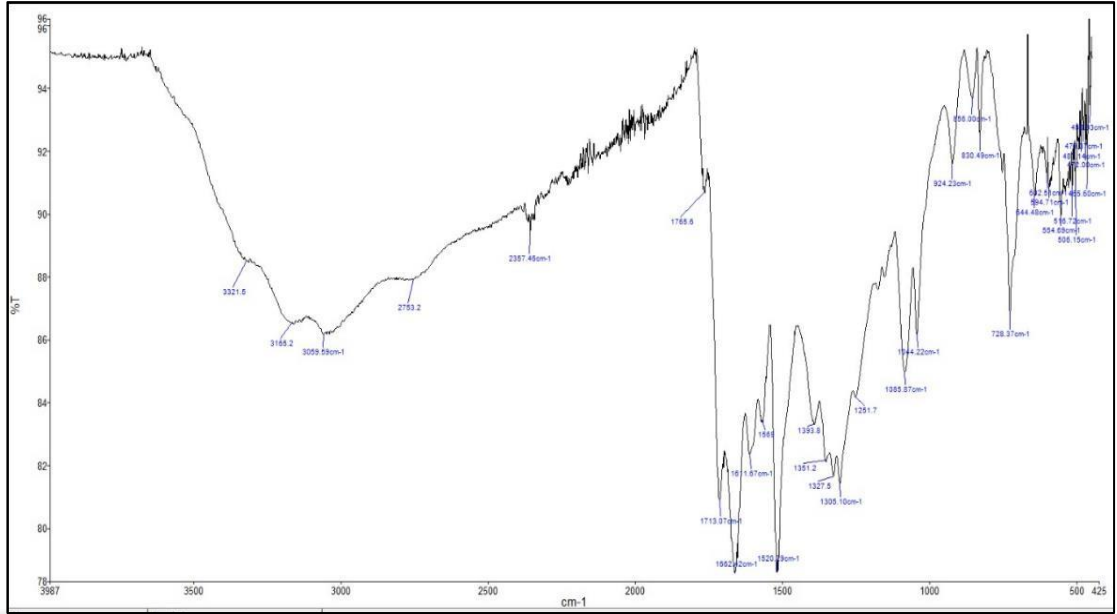


Şekil 3.13. Tetraformamid Ftalosiyenin (7) Sentezi

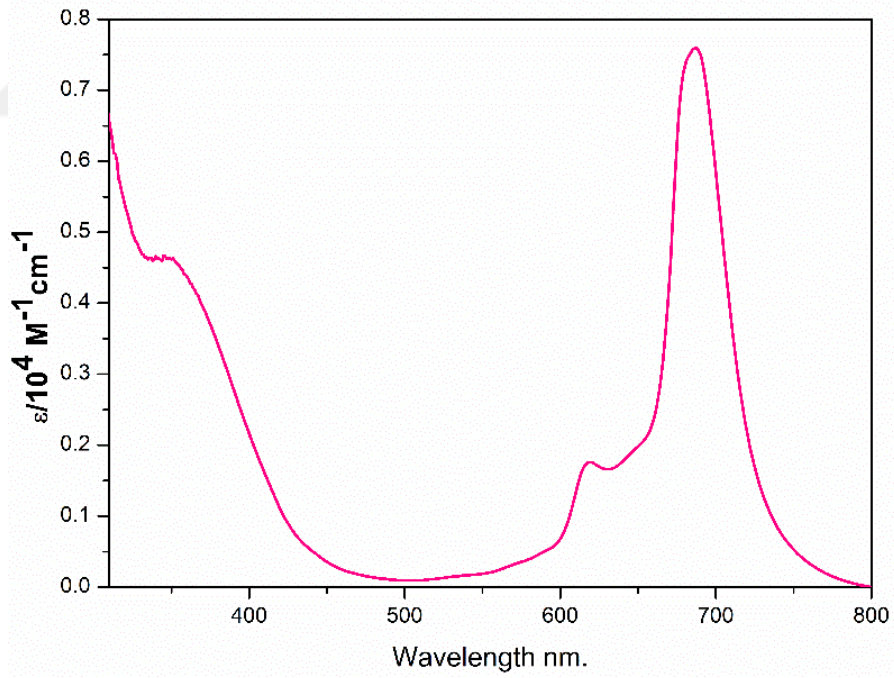
Trimellitik anhidrit (5 gr, 26.03 mol), üre (15.6 gr, 0.259 mol), amonyum heptamolibat tetrahidrat (64.32 gr, 0.26 mol) ve çinko klorür (3.54 gr, 0.26 mol) 6 saat boyunca 170 °C’de karıştırıldı. Reaksiyon bittiğinde karışım 25 °C’ye kadar soğutuldu. Karışıma 5 Molarlık HCl (hidroklorik asit) çözeltisi eklendi. 20 dakika boyunca 110 °C’de karıştırıldı. Tekrardan 25°C’ye soğutulan karışımda elde edilen katı parçacıklar vakum altında dietileter ve metanol ile süzülde, yıkandı ve kurutuldu. Oluşan Pc %50’lik H₂SO₄ çözeltisinde çözüldü. 2 Molarlık NaNO₂ (sodyumnitrit) çözeltiliye damla damla eklendi ve 50 °C’de 10 dakika daha karıştırıldı. Sıcaklık 30 °C’ye düşürüldü ve 1 saat boyunca karıştırılmaya devam edildi. Santrifüj işlemi ile katı maddeler toplandı. Toplanan katı maddeler su ile çözüldü. 2M’lık H₂SO₄ çözeltisi ile 0 °C’de tekrardan çöktürme işlemi yapıldı. Çökelti süzülde ve %22 verimle 1.3 gr ZnPc (7) elde edildi. Çözünme problemi yaşandığı için NMR verilmedi.

IR (ATR): ν , cm⁻¹ = 3221, 3165, 3060, 2753, 2357, 1765, 1713, 1662, 1611, 1520, 1351, 1305, 1086, 1044, 924, 830, 728, 554, 506.

UV/Vis (DMSO): λ_{max} (log ϵ) = 688 (5.43), 619 (4.80), 351 (5.22).

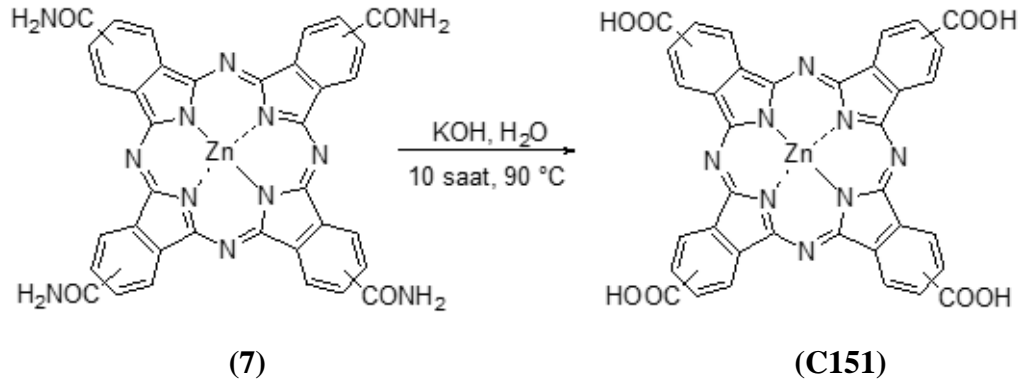


Şekil 3.14. Simetrik Formamid Çinko Ftalosiyinin (7) FTIR Spektrumu



Şekil 3.15. Simetrik Formamid Çinko Ftalosiyinin (7) UV-Vis Spektrumu

3.5.1.3. Tetrakarbonsilik Asit Ftalosiyenin ZnPc (C151) Sentezi



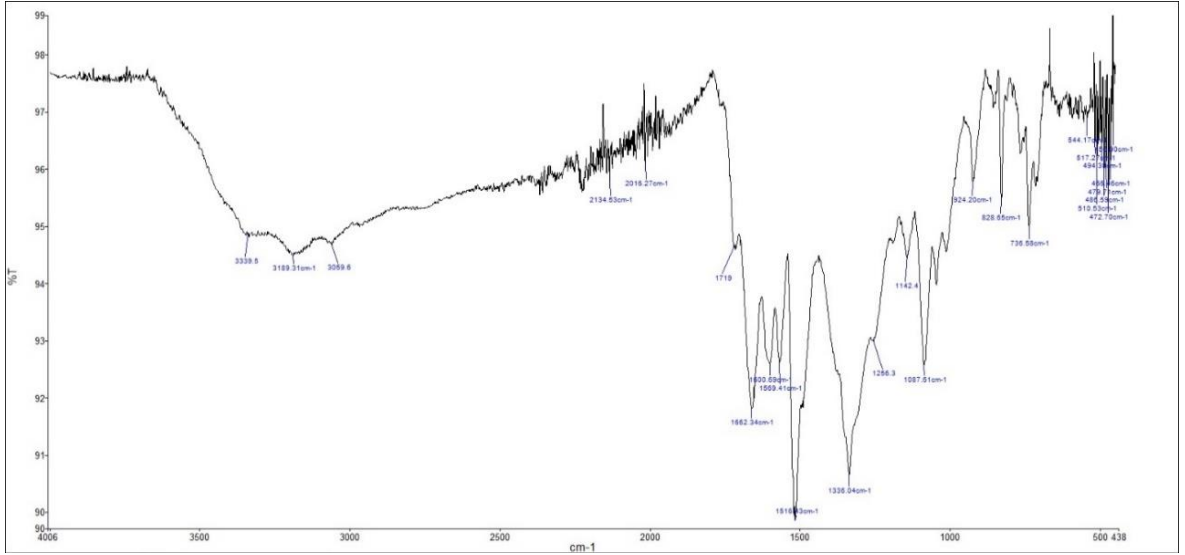
Şekil 3.16. Tetrakarbonsilik Ftalosiyenin Sentezi

Tetrakarbonsilik asit çinko ftalosiyenin sentezi için, ZnPc (7) (1 gr, 1.3 mmol) ve KOH (10 gr, 180 mmol) 100 ml saf su ile 10 saat boyunca 90 °C’de karıştırıldı. Reaksiyon bittiğinde karışıma %37’lik HCl (hidroklorik asit) damla damla eklendi. Asit eklemesi çökme görülünceye kadar devam etti. Çökme görüldükten sonra 1 gece boyunca buzdolabında kaldı. Su ve aseton ile santrifüj kullanılarak yıkandı. Oluşan katı 1 gece boyunca 40 °C’deki vakumda kurutuldu. Yeşil renkli saf %90 verimli 882 mg ürün elde edildi.

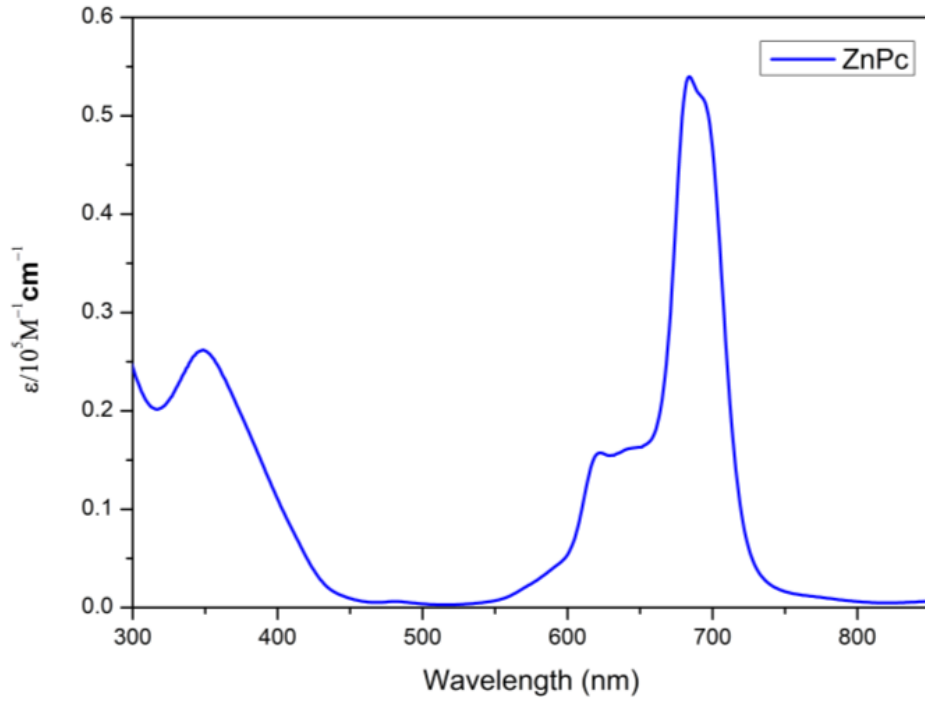
IR (ATR): ν , cm^{-1} = 3338, 3189, 3060, 2135, 2015, 1719, 1662, 1601, 1569, 1516, 1336, 1142, 1088, 924, 828, 737, 544, 511, 472.

UV/Vis (DMSO): λ_{max} (log ϵ) = 686 (5.41), 619 (4.86), 349 (5.18).

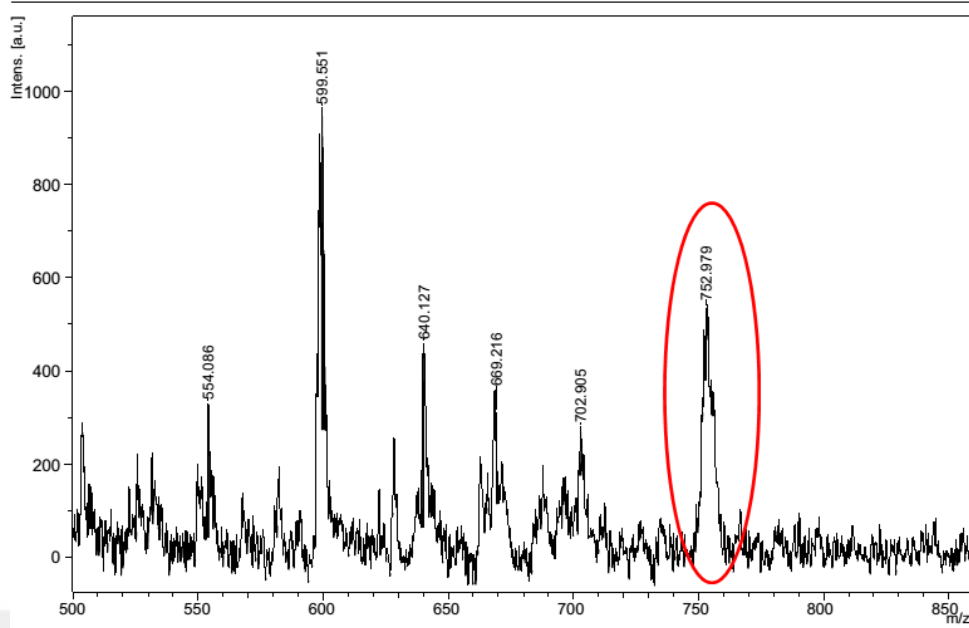
MS (MALDI-TOF) m/z (C151): teorik $\text{C}_{36}\text{H}_{16}\text{N}_8\text{O}_8\text{Zn}$:753.95; deneysel 752.979 $[\text{M}+\text{H}]^+$



Şekil 3.17. C151 Molekülüne Ait FTIR Spektrumu

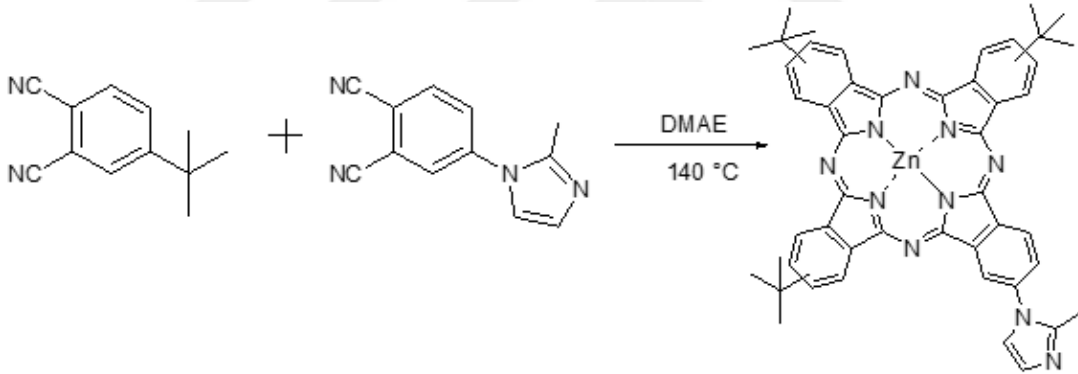


Şekil 3.18. C151 Molekülüne Ait UV-Vis Spektrumu



Şekil 3.19. C151 Molekülüne Ait MS (MALDI-TOF) Spektrumu

3.5.2. Tri -(tert-bütül) 4-(2-metil-1H imidazol-1-il)1 Çinko (II) Ftalosiyanın (AC10) Sentezi



Şekil 3.20. Tri -(tert-bütül) 4-(2-metil-1H imidazol-1-il)1 Çinko (II) Ftalosiyanın Sentezi

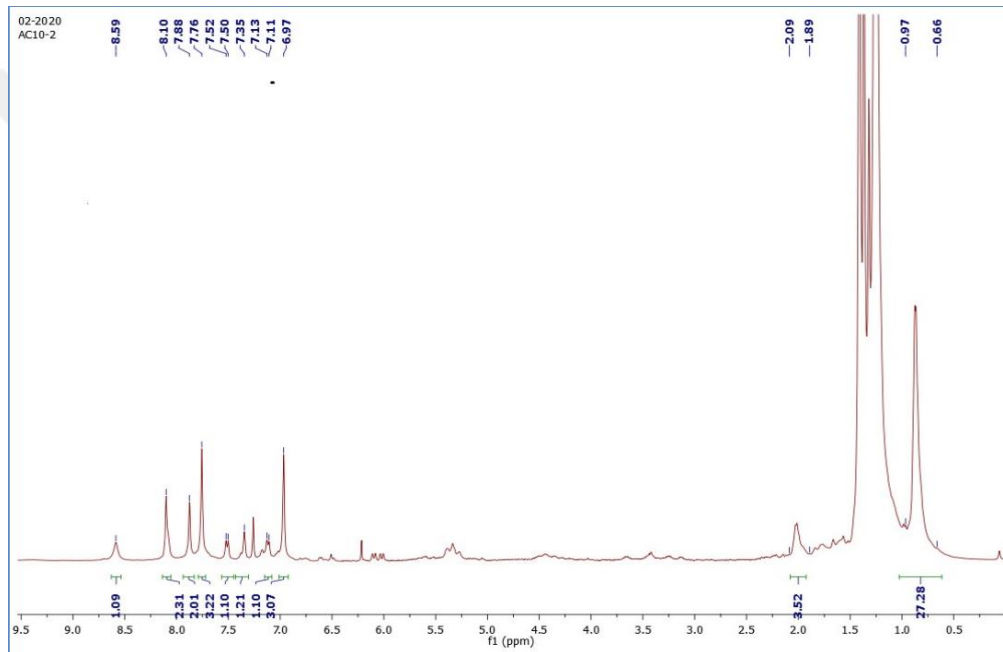
4-tert-bütül ftalonitril (1 gr, 0.0054 mol), 4-(2-metil-1H-imidazol-1-il)1 ftalonitril (0.370 g, 0.00178 mol) ve $Zn(OAc)_2$ (0.523 g, 0.0028 mol) ~7-8 ml Dimetilaminoetanol ile çözüldü. Reaksiyon 1 gece boyunca 140 °C'de reflux olacak şekilde argon atmosferinde karıştırıldı. Reaksiyon bittiğinde oda sıcaklığına soğutuldu ve çözücü evapore edildi. Oluşan katı ürün DCM/MeOH (200:1) hareketli fazı ile silika kolan kromatografisi ile saflandırıldı. %18 verimle koyu mavi katı madde (35 mg, 0.042 mmol) elde edildi.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm)= 0.98-0.65 (bs, 27 H); 2.09-1.89 (m, 3H); 6.97 (s, 3H); 7.13-7.11 (m, 1H); 7.35 (s, 1H); 7.52 (d, $J=8$, 1H); 7.76 (s, 3H); 7.88 (s, 2H); 8.10 (s, 2H); 8.59 (s, 1H).

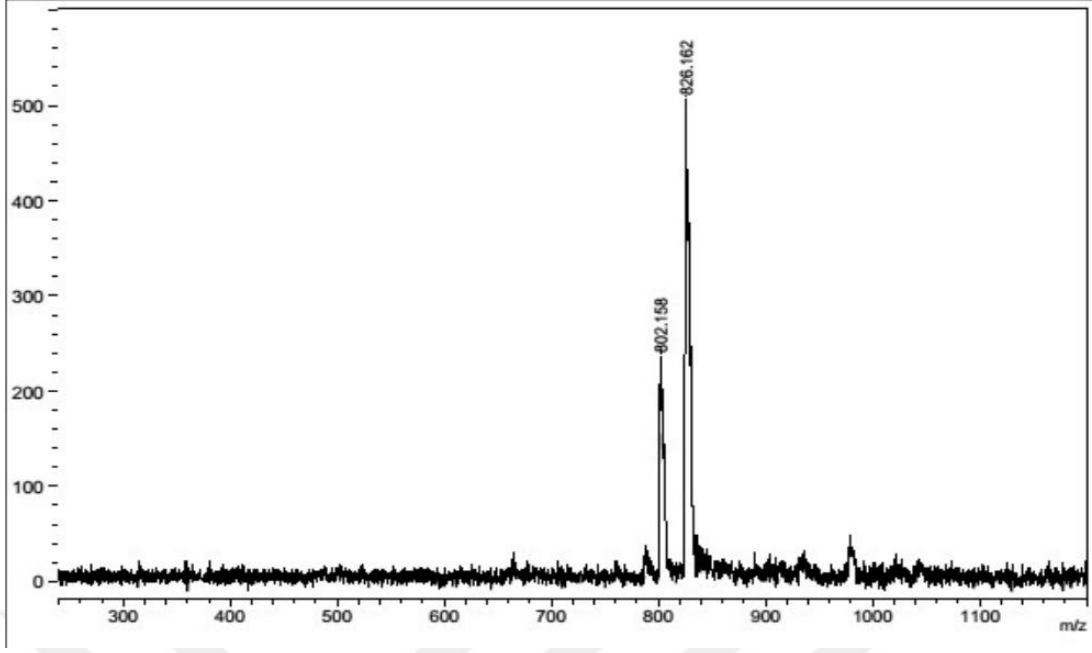
UV-Vis (DMSO): λ_{max} , nm ($\log \epsilon$): 350 (4.89); 607 (4.52); 674 (5.27).

IR (ATR): ν , cm^{-1} = 970, 1077, 1177, 1254, 1311, 1362, 1391, 1437, 1464, 1493, 1612, 1731, 2852, 2918.

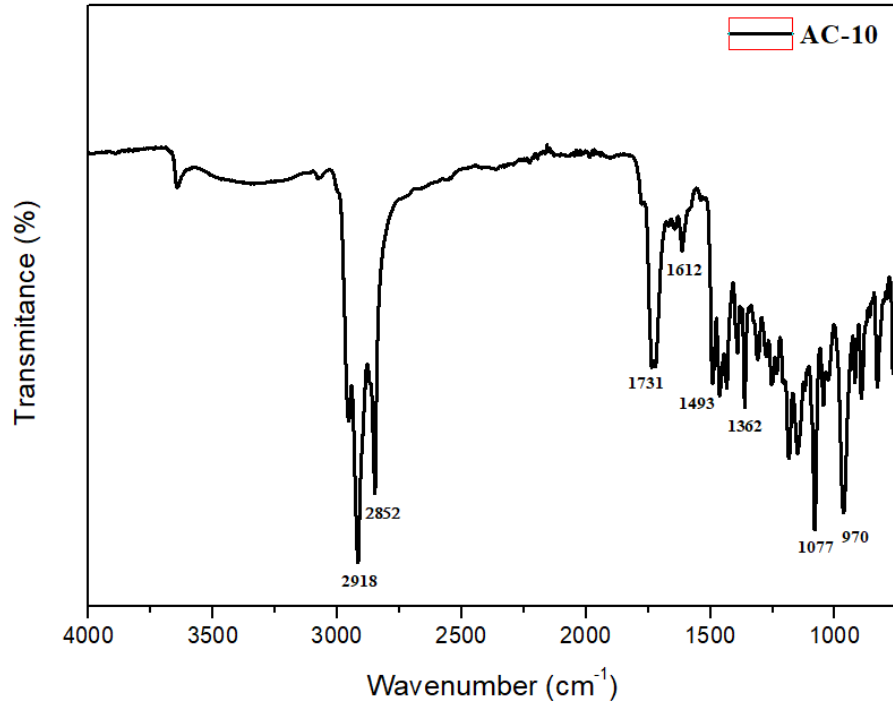
MS (MALDI-TOF) m/z : $\text{C}_{48}\text{H}_{32}\text{N}_{16}\text{Zn}$: 827.33; deneysel 826.162 $[\text{M}]^+$



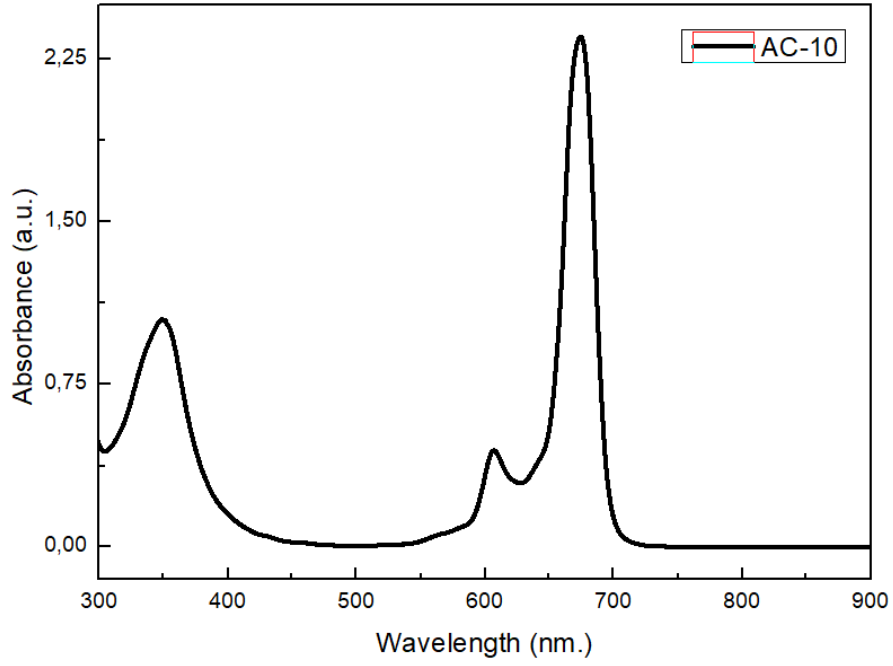
Şekil 3.21. AC10 Molekülüne Ait ^1H NMR Spektrumu



Şekil 3.22. AC10 Molekülüne Ait MALDI Spekturumu

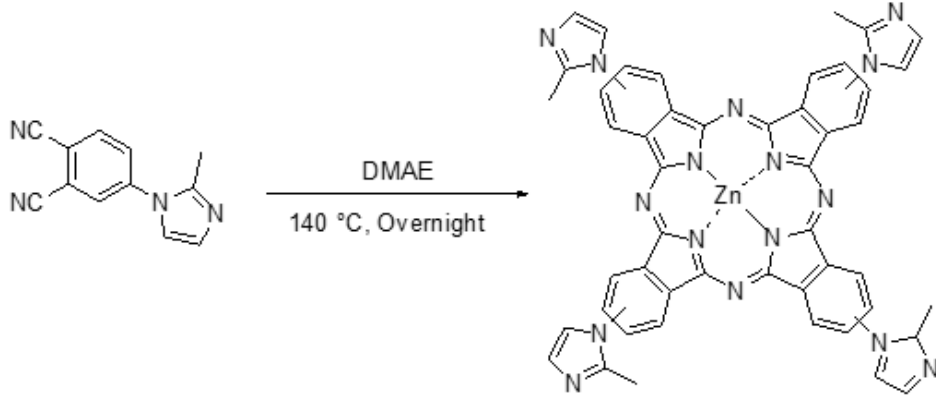


Şekil 3.23. AC10 Molekülüne Ait FTIR Spekturumu



Şekil 3.24. AC10 Molekülüne Ait UV-Vis Spektrumu

3.5.3. Tetra-(2-metil-1H imidazol-1-il)1 Çinko (II) Ftalosiyenin (C69) Sentezi



Şekil 3.25. Tetra-(2-metil-1H imidazol-1-il)1 Çinko (II) Ftalosiyenin Sentezi

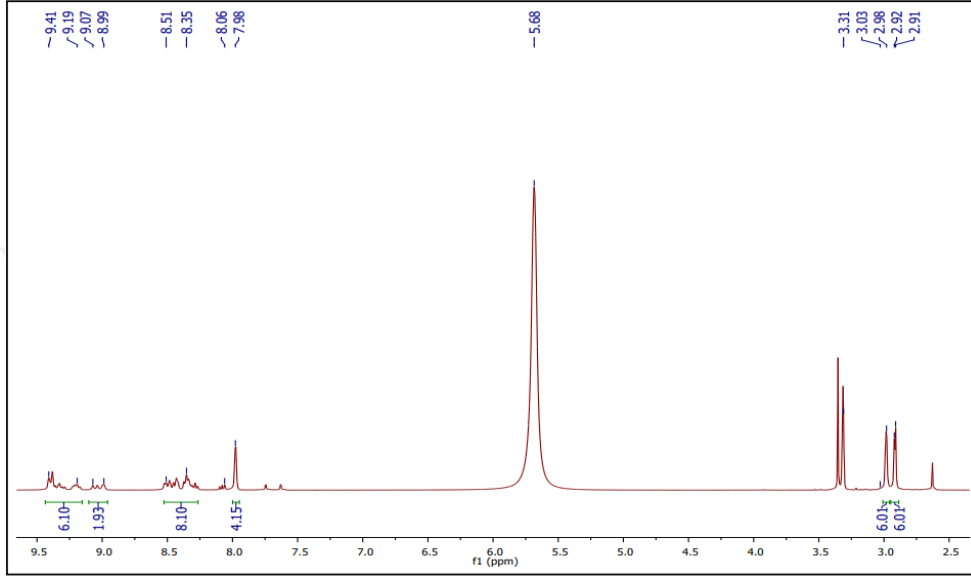
4-(2-metil-1H-imidazol-1-il) ftalonitril (1 gr, 0.0048 mol) ve Zn(OAc)₂ (298 mg, 0.00151 mol) 10 ml DMAE ile çözüldü. Argon atmosferinde 140 °C’de reflux olacak şekilde bir gece boyunca karıştırıldı. Reaksiyon bitiminde karışım oda sıcaklığına soğutuldu ve içindeki çözgen vakum distilasyonu ile uzaklaştırıldı. Karışım organik çözücülerle yıkandı. Mavi renkli katı saf madde %38 verimle (410 mg, 0.456 mmol) elde edildi.

^1H NMR (CDCl_3/TFA ile birlikte, 400 MHz): $\delta(\text{ppm}) = 2.91$ (d, $J = 4$ Hz, 6H); 2.98 (d, $J = 4$ Hz, 6H); 8.04 - 7.92 (m, 4H); 8.51 - 8.35 (m, 8H); 9.07 - 8.99 (m, 2H); 9.41 - 9.19 (m, 6H).

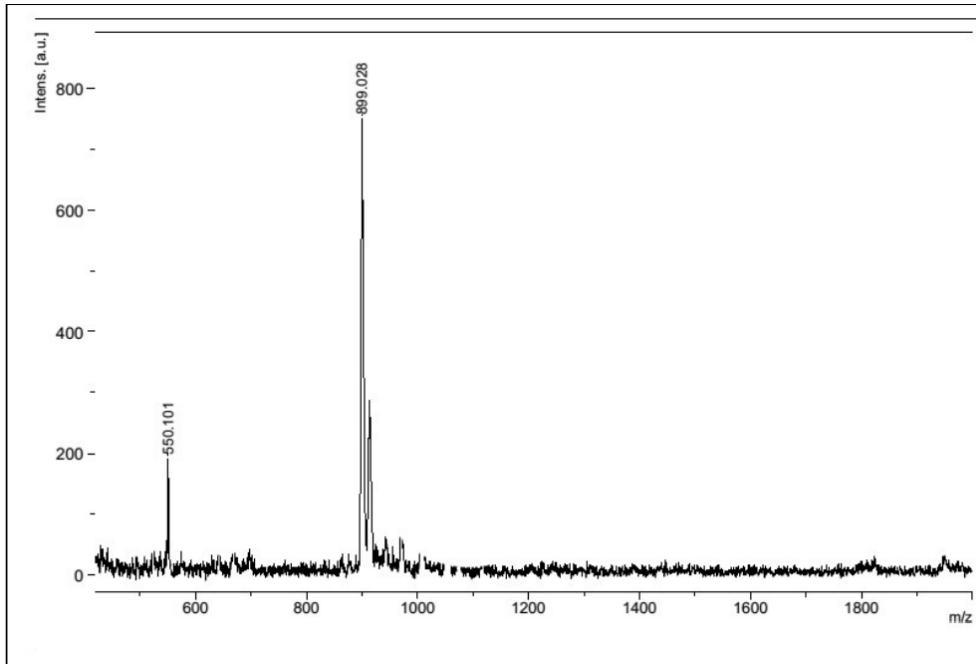
IR (ATR): $\nu, \text{cm}^{-1} = 833, 900, 985, 1052, 1085, 1137, 1170, 1298, 1335, 1407, 1490, 1610$.

UV-vis (DMSO): $\lambda_{\text{max}}, \text{nm} (\log \epsilon): 344 (4.77), 608 (4.99), 674 (5.37)$.

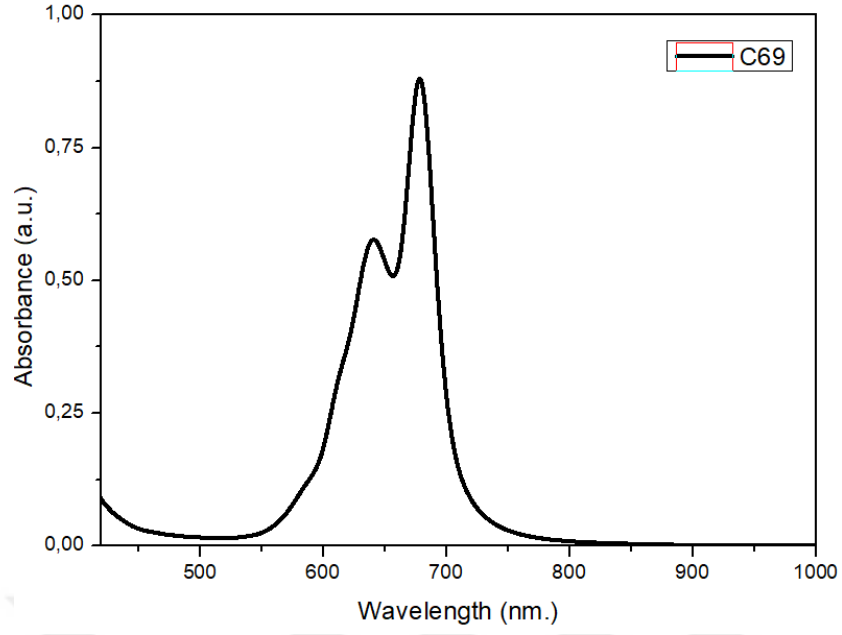
MS (MALDI-TOF) m/z : $\text{C}_{48}\text{H}_{32}\text{N}_{16}\text{Zn}$: 898.264; deneysel 899.028 $[\text{M}+\text{H}]^+$.



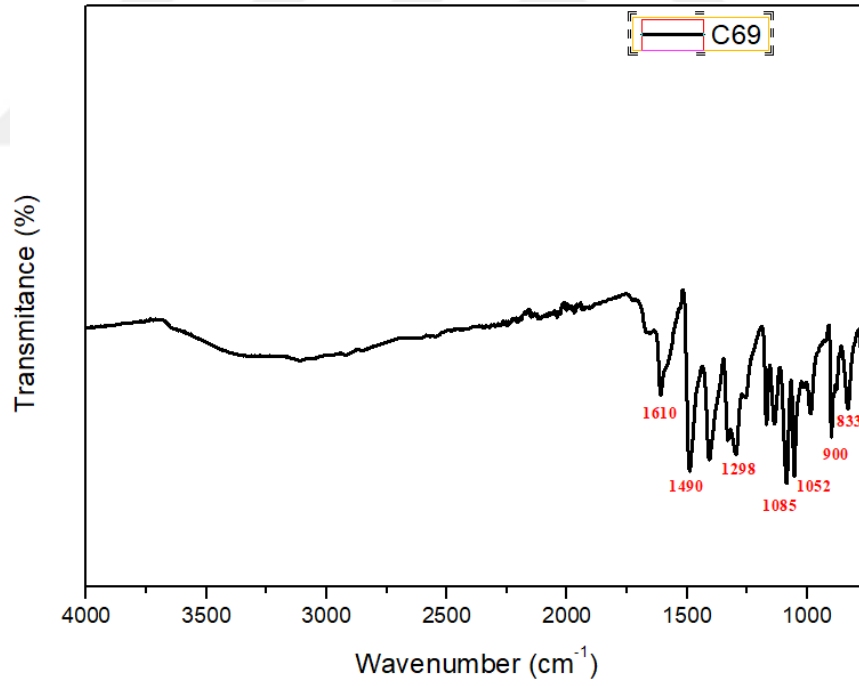
Şekil 3.26. C69 Molekülüne Ait ^1H NMR (MeOD+TFA) Spektrumu



Şekil 3.27. C69 Molekülüne Ait MALDI Spektrumu

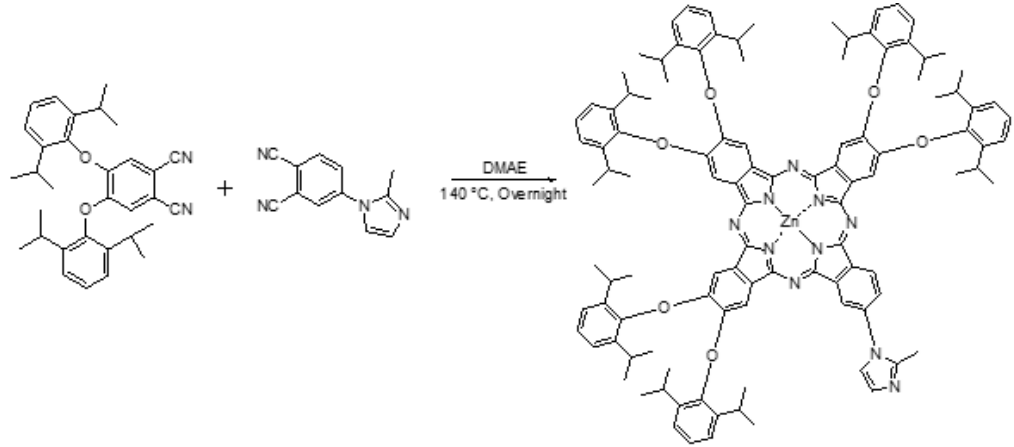


Şekil 3.28. C69 Molekülüne Ait UV-Vis Spektrumu



Şekil 3.29. C69 Molekülüne Ait FTIR Spektrumu

3.5.4. Tri (4,5-bis (2,6- diizopropilfenol)) 4-(2-Metil-1H-imidazol-1-il) Çinko Ftalosiyenin (AK27) Sentezi



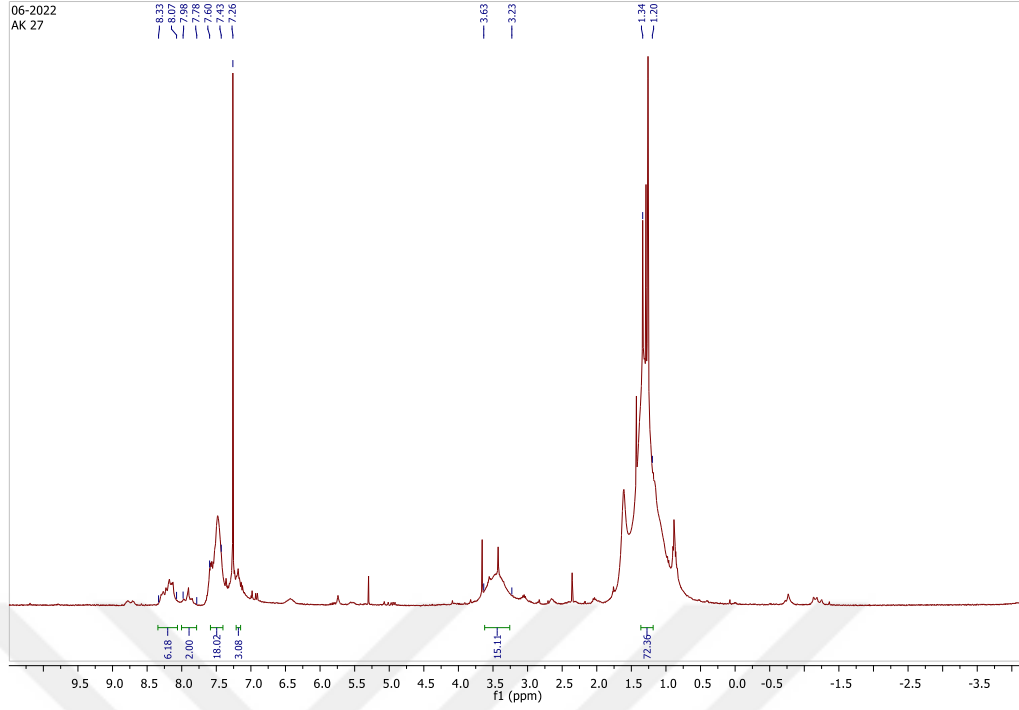
Şekil 3.30. Tri (4,5-bis (2,6- diizopropilfenol)) 4-(2-Metil-1H-imidazol-1-il) Çinko Ftalosiyenin Sentezi

4,5-bis (2,6- diisopropilfenol) ftalonitril (600 mg, 0.00124 mol), 4-(2-metil-1H-imidazol-1-il) ftalonitril (112 mg, 0.00054 mol) ve Zn(OAc)₂ (122 mg, 0.00066 mol) ~12 ml DMAE ile çözüldü. Argon atmosferinde 140 °C’de reflux olacak şekilde bir gece boyunca karıştırıldı. Reaksiyon bitiminde karışım oda sıcaklığına soğutuldu ve içindeki çözgen vakum distilasyonu ile uzaklaştırıldı. Metanol su ile yıkandı ve kurutuldu. Katı önce Toluen sonrasında ise Toluen/Dioksan (3:1) silika kolon kromatografisi ile saflaştırıldı. Elde edilen katı ürüne saflandırma kolonu yapıldı. Katı ürün Hekzan/Dioksan (3:1) silika kolon kromatografisi ile saflaştırıldı. %34 verimle (80 mg, 0.046 mmol) yeşil renkli katı madde elde edildi.

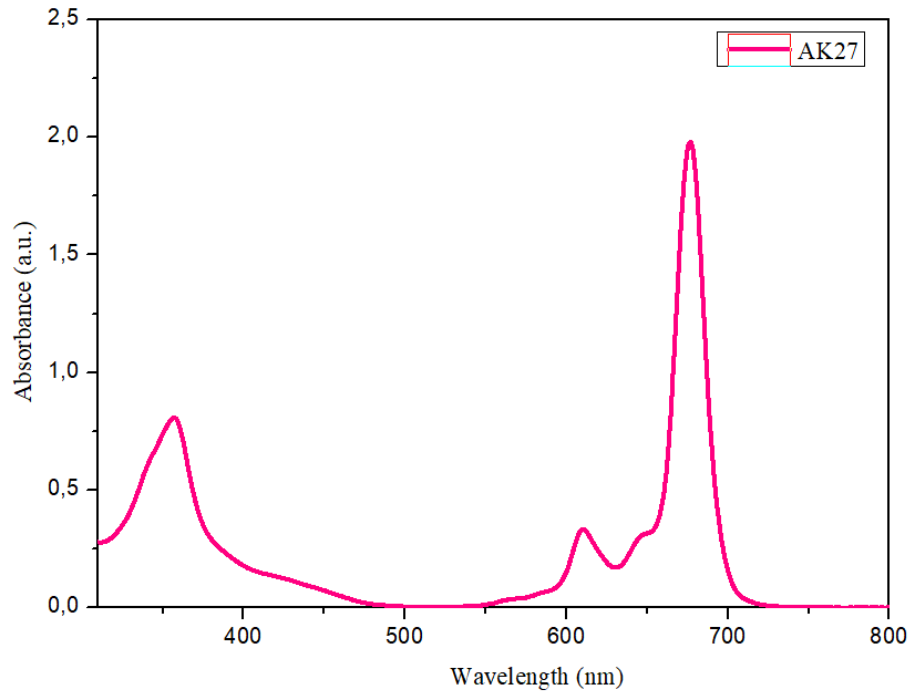
¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ(ppm) = 8.33-8.07 (6H), 7.98-7.78 (2H), 7.60-7.43 (18H), 7.26 (3H), 3.63-3.28 (15H), 1.34-1.20 (73H).

IR (ATR): ν, cm⁻¹ = 844, 938, 1050, 1150, 1530, 1630, 3000, 3400.

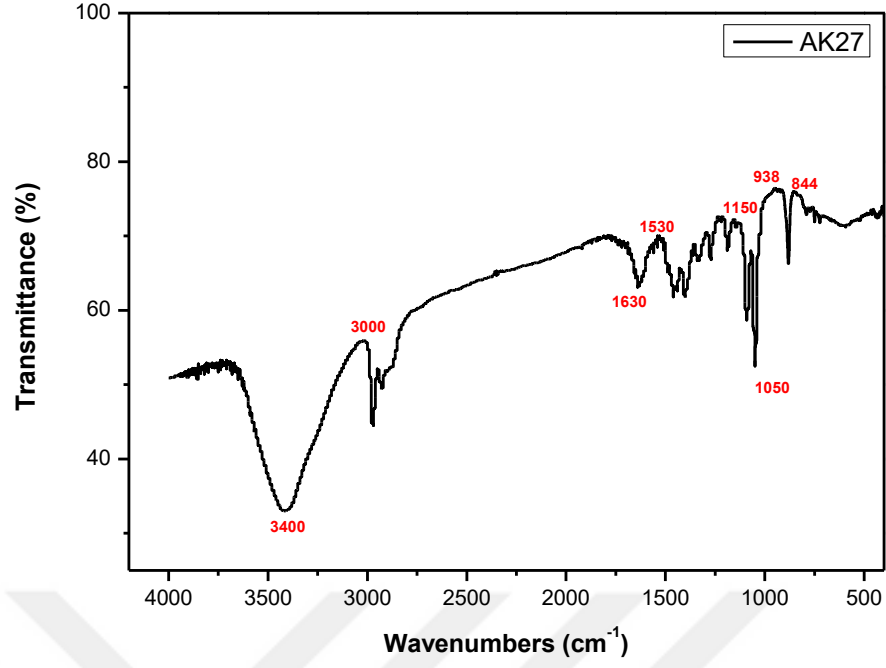
MS (MALDI-TOF) m/z: C₁₀₈H₁₁₇N₁₀O₆Zn: 1716.54; deneysel: 1715.331 [M+H]⁺.



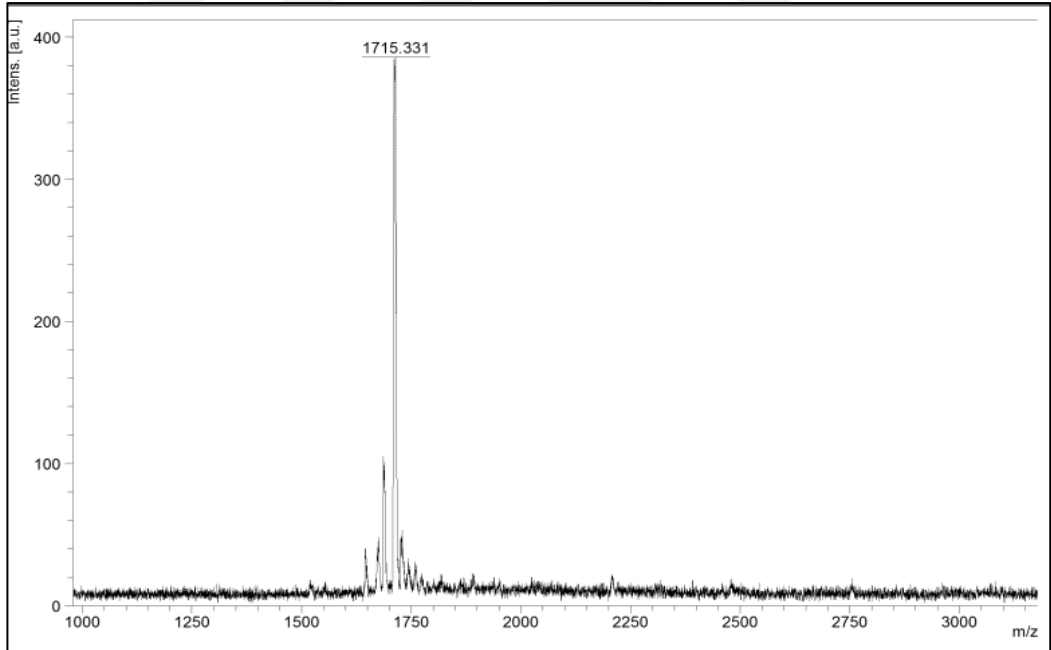
Şekil 3.31. AK27 Molekülüne Ait ^1H -NMR Spektroskopisi



Şekil 3.32. AK27 Molekülüne Ait UV-VİS Absorbsiyon Grafiği



Şekil 3.33. AK27 Molekülüne Ait FTIR Grafiği



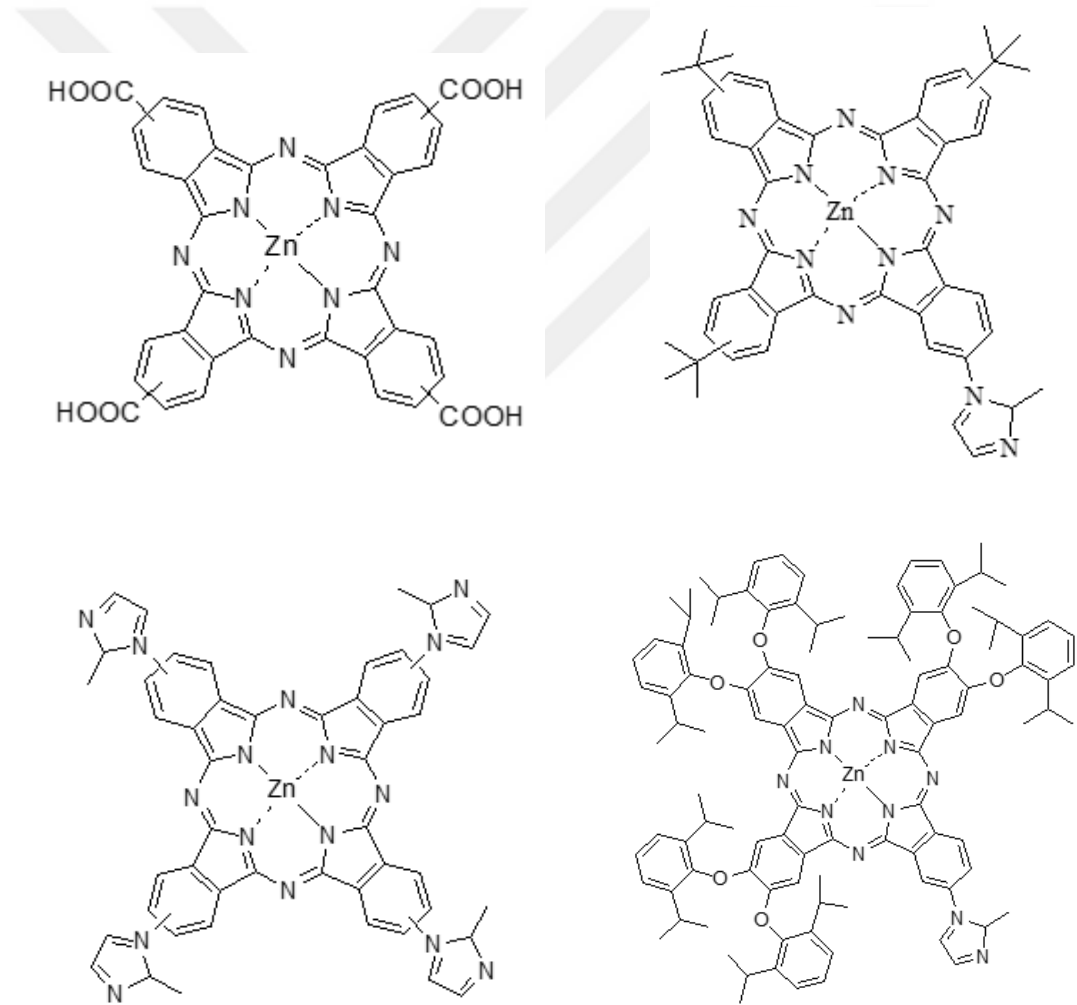
Şekil 3.34. AK27 Molekülüne Ait MALDI Grafiği

BÖLÜM IV

BULGULAR

4.1. Elektrokimyasal ve Optiksel Çalışmalar

Bu bölümde, başarıyla sentezlenen Ftalosiyanın moleküllerinin (Şekil 4.1) elektrokimyasal ve optik çalışmaları, döngüsel voltametri (CV) cihazı ve optik bant spektrumları kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, HOMO-LUMO değerleri hesaplanmıştır. Boya temelli güneş hücrelerinde C151, C69, AC10 ve AK27 molekülleri fotosensör olarak kullanılmıştır. Sentezlenen Pc moleküllerinin elektrokimyasal, optiksel ve fotovoltajik çalışmaları yorumlanmıştır.

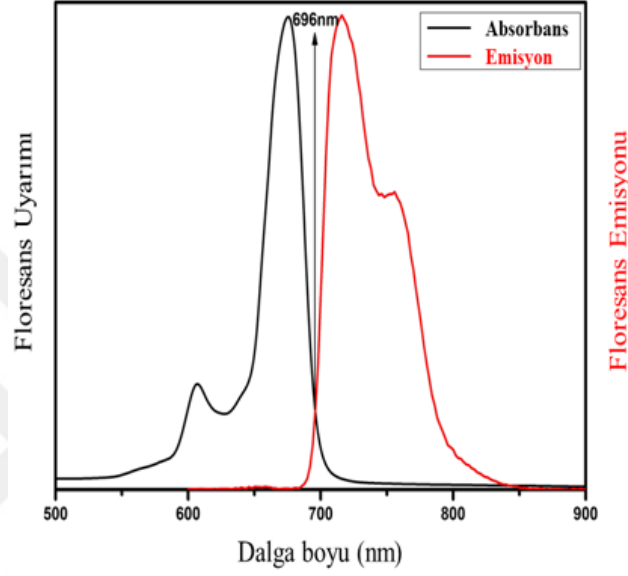


Şekil 4.1. Tez Kapsamında Sentezlenen Bileşiklerin Yapısı

4.2. Pc Türevlerinin Fotofiziksel Özelliklerinin İncelenmesi

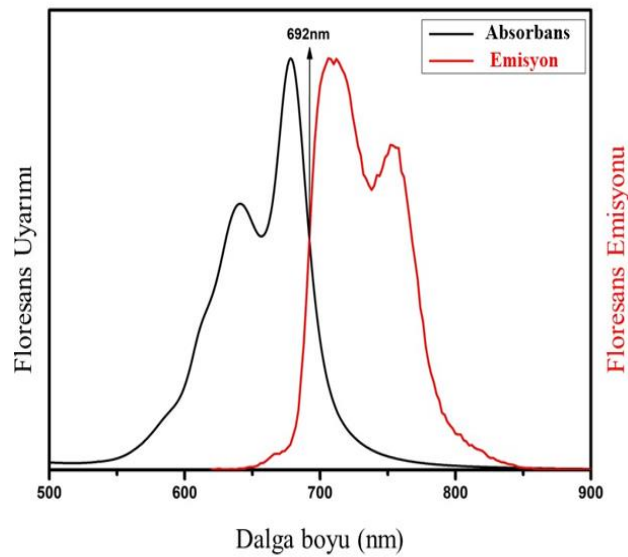
Pc türevlerinin fotofiziksel özelliklerini değerlendirebilmek için Pc bileşiklerinin yasak enerji band aralıkları ve optik bant aralıkları belirlenmiştir. Böylelikle, Pc molekülleri için elde edilen maksimum absorpsiyon ($\lambda_{max.abs}$) ve emisyon ($\lambda_{emisyon}$) değerleri aşağıda listelenmiştir.

4.2.1. AC10 Molekülü İçin Floresans Uyarım Ve Floresans Emisyon Spektrumları



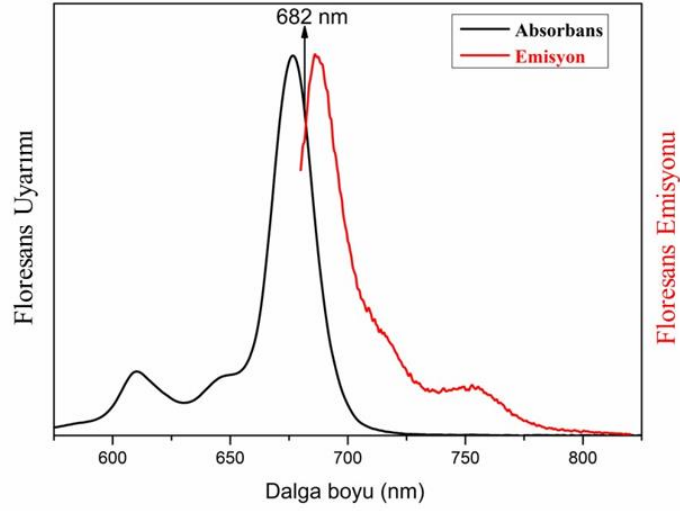
Şekil 4.2. AC10 Molekülünün Floresans Uyarım Ve Emisyon Spektrumları

4.2.2. C69 Molekülü İçin Floresans Uyarım Ve Floresans Emisyon Spektrumları



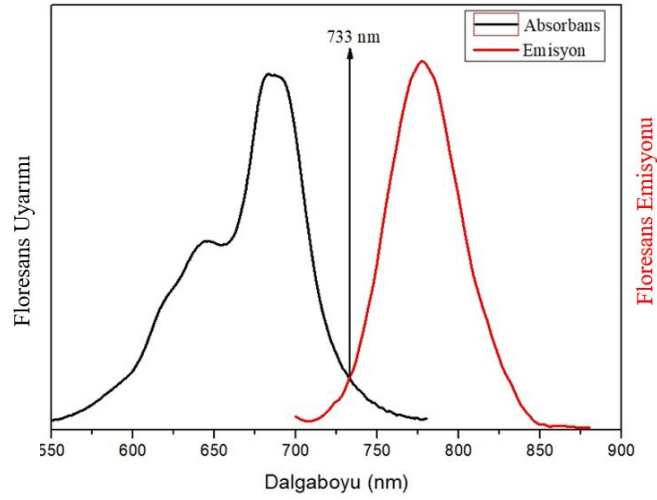
Şekil 4.3. C69 Molekülünün Floresans Uyarım Ve Emisyon Spektrumları

4.2.3. AK27 Molekülü İçin Floresans Uyarım Ve Floresans Emisyon Spektrumları



Şekil 4.4. AK27 Molekülünün Ait Floresans Uyarım Ve Emisyon Spektrumları

4.2.4. C151 Molekülü İçin Floresans Uyarım Ve Floresans Emisyon Spektrumları



Şekil 4.5. C151 Molekülünün Ait Floresans Uyarım Ve Emisyon Spektrumları

4.2.5. Pc Molekülleri İçin Maksimum Absorbans (λ_{max} . Abs), Emisyon ($\lambda_{emisyon}$), E0-0 (Nm) Ve E0-0 (Ev) Değerlerinin Hesaplanması

THF çözügeni ile hazırlanan C151, C69, AC10, AK27 moleküllerinin maksimum siyah grafik (UV-Vis absorpsiyon) ve kırmızı grafik (floresans spektrumları) yukarıda

verilmiştir. Absorpsiyon spektrumlarına bakıldığında, tüm moleküller ftalosiyanın tipik Q absorpsiyon bantlarını (600-700 nm) sergilemiştir.

Sırasıyla (C151, AC10, C69, AK27) 683 nm, 674 nm, 675 nm, 677 nm de uyarılan Pc moleküllerinin floresans emisyon spektrumları ise sırasıyla 777.9, 720, 706.05, 686.5 nm'de maksimum emisyon pikleri görülmektedir. Bu veriler normalize edilmiş ve absorpsiyon ve emisyon piklerinin kesişim noktalarından uyarma enerjisi (E_{0-0}) bulunmuştur. Pc moleküllerinin yasak enerji band aralıkları hesaplanmış ve Tablo 4.1.'de gösterilmiştir.

$$E_{0-0} \text{ (eV)} = 1240/E_{0-0} \text{ (nm)}$$

Tablo 4.1. Pc Molekülleri İçin Elektrokimyasal Ve Optik Değerleri

Pc Molekülleri	Maksimum Absorbans (nm, $\lambda_{\text{max.abs}}$)	Maksimum Emisyon (nm, λ_{emisyon})	E_{0-0} (nm)	E_{0-0} (eV)
C151	683	777.9	733	1.69 eV
AC10	674	720	696	1.78 eV
C69	675	706.05	692	1.79 eV
AK27	677	686.5	682	1.81 eV

4.3. Pc Türevlerinin HOMO-LUMO Seviyelerini Belirlenmesi

Pc türevlerinin HOMO-LUMO seviyelerinin belirlenmesi için elektrokimyasal ölçümler yapılmıştır. Elektrokimyasal analizler, Iviumstat elektrokimyasal arayüz marka döngüsel voltogram (cyclic voltammetry, CV) cihazı ile gerçekleştirilmiştir. CV ölçümlerinde üç elektrot tekniği kullanılmıştır. CV ölçümlerinde kullanılan elektrolitler şöyledir:

- Çalışma elektrotu olarak Pt,
- Sayıcı elektrot Pt tel,
- Referans elektrot olarak Ag tel tercih edilmiştir.

CV ölçümleri için, DMSO (Dimetil sülfoksit) ve DMF (N,N -Dimetilformamid) içerisinde 1mM'lık Pc molekülleri içeren çözeltiler hazırlanmıştır. Her çözeltiliye 0.1 M Tetrabutylamonyumhekzaflorofosfat (TBAFP6) destek elektrolit olarak eklenmiştir.



Şekil 4.6. CV Ölçümü Alınan Pc Molekülü

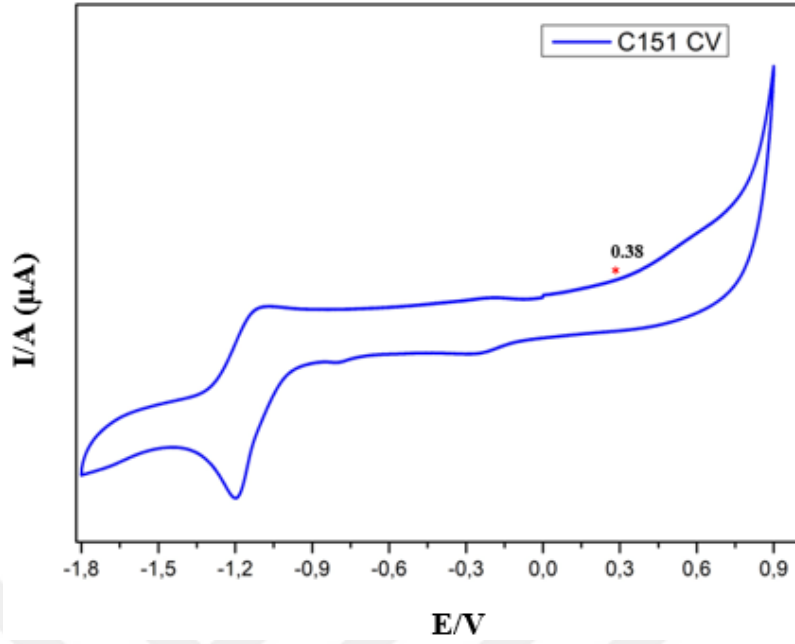
Elde edilen CV grafiklerinden yükseltgenme ve indirgenme potansiyelleri aşağıdaki denklemlerle belirlenmiştir (denklem 4.1.-4.2.). Grafik ve denklemlerden yararlanılarak HOMO ve LUMO seviyeleri hesaplanmıştır. Ferrosenin redüksiyonu için elde edilen deneysel sonuç -5,1 eV'dur.

$$E_{\text{HOMO}} = -(5,1 + E_{\text{ox}} \text{ (vs Fc/Fc}^+) \text{ [eV]} \quad (4.1)$$

$$E_{\text{LUMO}} = -(5,1 + E_{\text{red}} \text{ (vs Fc/Fc}^+) \text{ [eV]} \quad (4.2)$$

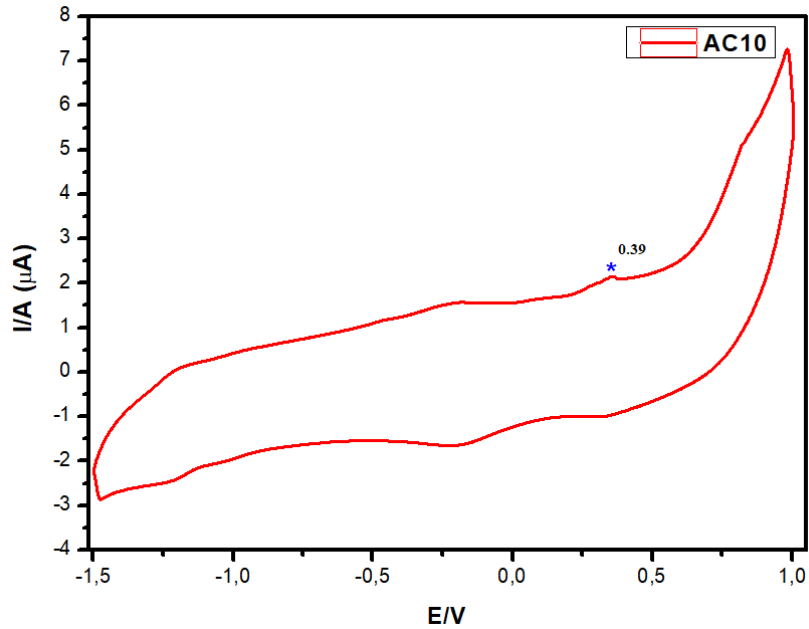
Pc moleküllerinde Ferrosen/Ferrosenyum (Fc/Fc^+) redoks çifti, redoks potansiyellerinin belirlenmesinde kullanılmıştır.

4.3.1. C151 Molekülünün Döngüsel Voltamogramı



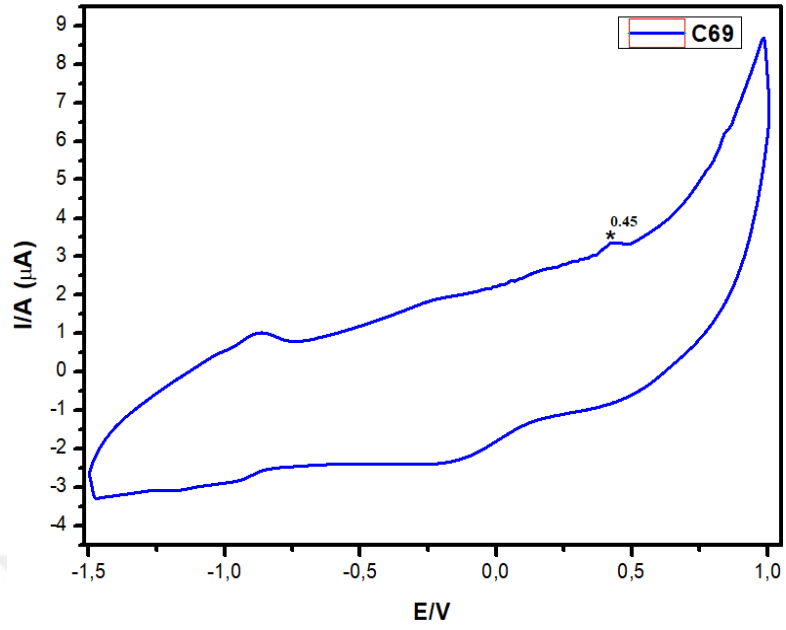
Şekil 4.7. $\sim 1.10^{-3}$ M'lık DMF İçerisinde Platin Çalışma Elektrotunda Kaydedilen C151 Molekülünün Döngüsel Voltamogramı

4.3.2. AC10 Molekülünün Döngüsel Voltamogramı



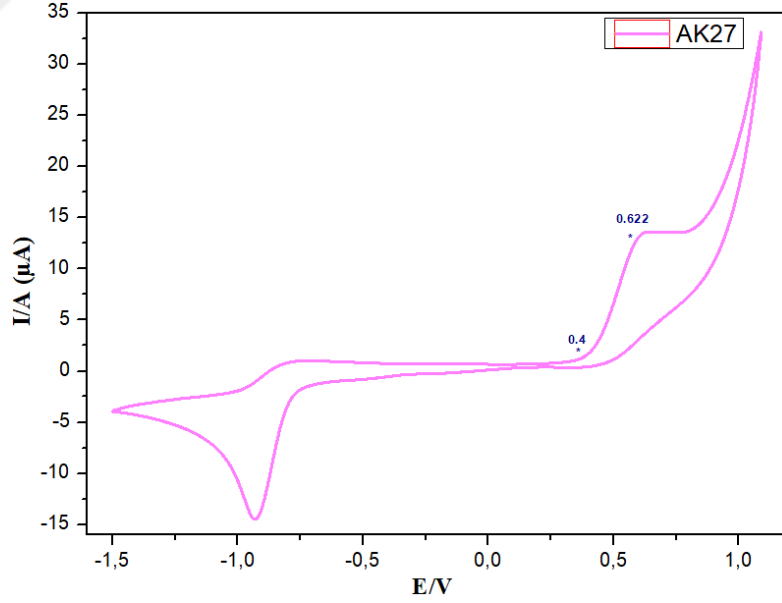
Şekil 4.8. $\sim 1.10^{-3}$ M'lık DMF İçerisinde Platin Çalışma Elektrotunda Kaydedilen AC10 Molekülünün Döngüsel Voltamogramı

4.3.3. C69 Molekülünün Döngüsel Voltamogramı



Şekil 4.9. $\sim 1.10^{-3}$ M'lık DMF İçerisinde Platin Çalışma Elektrotunda Kaydedilen C69 Molekülünün Döngüsel Voltamogramı

4.3.4. AK27 Molekülünün Döngüsel Voltamogramı



Şekil 4.9. $\sim 1.10^{-3}$ M'lık DMF İçerisinde Platin Çalışma Elektrotunda Kaydedilen AK27 Molekülünün Döngüsel Voltamogramı

4.4. Pc Moleküllerine Ait Elektrokimyasal Veriler

Tablo 4.2. Pc Moleküllerine Ait Elektrokimyasal Değerler

Boya	λ_{\max} (nm)	E_{0-0} (nm) ^c	E_{0-0} (eV) ^d	E_{ox} (V) ^a vs. Fc/Fc+	E_{red} (V) ^a vs. Fc/Fc+	E_{red} (V) ^b vs. NHE	E_{ox} (V) ^b vs. NHE
C151	686	733	1.69	0.38	-1.31	-0.67	1.02
AC10	674	696	1.78	0.39	-1.39	-0.75	1.03
C69	675	692	1.79	0.45	-0.134	-0.7	1.09
AK27	677	682	1.81	0.622	-1.17	-0.554	1.264

(a) Elektrokimyasal ölçümlerde referans olarak Ag/AgCl elektrotu kullanılmıştır. DMSO ve DMF içerisinde 1mM'lık Pc molekülleri içeren çözeltiler hazırlanmıştır. Her çözeltiliye 0.1 M Tetrabutylamonyumhekzaflorofosfat (TBAFP6) destek elektrolit olarak eklenmiştir. Ölçümler oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir.

(b) Pc'lerin redoks potansiyelleri, ferrosen/ferrosenyum (Fc/Fc+) çiftine karşı hesaplandı. Sonra normal bir hidrojen elektrotuna (NHE) göre hesaplandı.

(c) E_{0-0} absorpsiyon ve emisyon spektrumlarının çakıştığı yerdeki uyarma enerjisidir.

(d) Pc yasak enerji band aralığı değeridir.

$$E_{\text{red1}}(\text{V})^a = E_{\text{red1}}(\text{V})$$

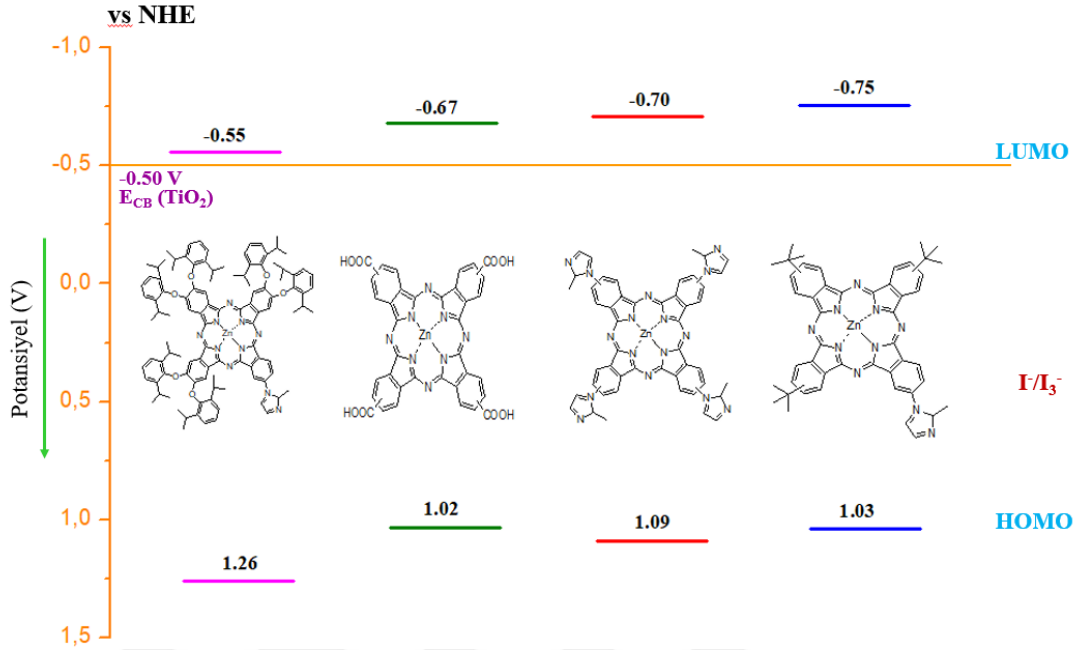
$$E_{\text{red1}}(\text{V})^b = E_{\text{red1}}(\text{V})^a + 0.64 (\text{V})$$

$$E_{\text{ox1}}(\text{V})^a = E_{\text{red1}}(\text{V})^a - E_{0-0}(\text{eV})^d$$

$$E_{\text{ox1}}(\text{V})^b = E_{\text{ox1}}(\text{V})^a + 0.64 (\text{V})$$

Her iki yöntemde de HOMO ve LUMO seviyeleri uyumludur. Enerji band diyagramları ortalama değerlere göre hazırlanmıştır (Şekil 4.10).

4.4.1. Pc Moleküllerinin Enerji Band Diyagramı



Şekil 4.10. Pc Moleküllerine Ait Enerji Band Diyagramı

4.5. Boya Temelli Güneş Pili Yapımı

Tez çalışması kapsamında elde edilen Pc molekülleri, güneş pili içerisinde fotosensör olarak kullanılmıştır. Güneş pili yapımı ve fotovoltaj testi yapılmıştır. Pc molekülleri ile hazırlanan DSSC verimleri elde edilen I-V grafikleri ile belirlenmiştir.

4.5.1. Kullanılan Kimyasallar

Tablo 4.3. Boya Temelli Güneş Pili Yapımında Kullanılan Kimyasallar

Kimyasalın Adı	Firma
FTO	Solaronix
TiO ₂ pasta (Ti-Nanoxide D/SP)	Solaronix
Ti- Nanoxide R-SP	Solaronix
Ti- Nanoxide BL-SP (Block Layer)	Solaronix
Gümüş pasta (Elcosil S-L/SP)	Solaronix
Pt çözeltisi (Platisol T)	Solaronix
Ruthenizer 535-bisTBA (N719)	Solaronix
0.6 M 1-bütül-3-metilimidazolyum iyodit (DMPImI), 0.1 M lityum iyodür (LiI), 0.05 M iyodin (I ₂) ve 0.5 M 4-tert-bütülpiridin (tBP)	Solaronix
Aseton	Sigma Aldrich

Etanol	Sigma Aldrich
İzopropil alkol	Sigma Aldrich
Hidroklorik asit (HCl)	Sigma Aldrich

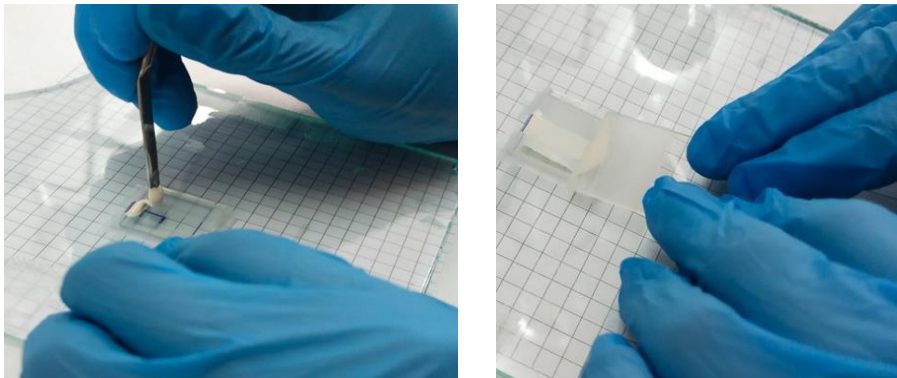
4.5.2. Güneş Hücrelerinin Hazırlanması

Tez çalışmasında saydam iletken camlar, FTO kullanılmıştır. Camlar 2 x 2 cm² şekilde kesilmiştir. Elektrolit enjekte edilecek kısma delik açılmıştır. FTO'lar kullanılmadan önce yıkama işlemi gerçekleştirilmiştir. Sıralama şöyledir:

- Sabun çözeltisinde 30 dakika yıkama,
- Saf su ile yıkama,
- 0.05 M'lık HCl çözeltisinde 10 dakika yıkama,
- Asetonda 10 dakika yıkama,
- İzopropil alkolde 5 dakika yıkama,
- Etanol içerisinde 5 dakika yıkama.

4.5.3. FTO Üzerine Ti- Nanoxide BL-SP Çekilmesi

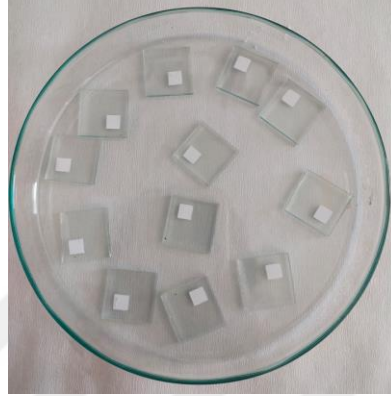
FTO yüzeyi temizlenip kuruduktan sonra Ti- Nanoxide BL-SP işlemine geçilmiştir. FTO yüzeyinin kaplanacağı alan çerçevesi Scotch 3M polimer bant ile 2 x 2 cm² kalıp hazırlanmıştır. Ti- Nanoxide BL-SP, FTO yüzeyine cam baget ile sıyrılarak kaplanmıştır. Kaplanmış FTO, ~15 dakika cam petri kabında oda sıcaklığında bırakılmış ve yüzeyin homojen kaplanmasına dikkat edilmiştir. Ti- Nanoxide BL-SP kaplı elektrodlar önce 30°C'de 10 dakika, sonra 80°C'de 30 dakika sinterlenmiştir.



Şekil 4.11. FTO Yüzeyinin Block Layer İle Kaplanması

4.5.4. FTO Yüzeylerinin TiO₂ Pasta İle Kaplanması

Block Layer ile kaplanan FTO yüzeylerine TiO₂ pasta çekme işlemi yapılmıştır. Ti-Nanoxide BL-SP kaplı alanı içeren bir kalıp hazırlanmıştır. TiO₂ pastası temiz bir cam çubukla sıyrılarak FTO yüzeyine uygulanmıştır. Kaplanan FTO, ~ 20 dakika oda koşullarında cam petri kabında bekletilmiş ve FTO yüzeyinin homojen olarak kaplanması sağlanmıştır (Şekil 4.11). Kaplanan TiO₂ elektrodlar Tablo 4.2.'de verilen sıcaklık ve sürelerde tavlansmıştır.



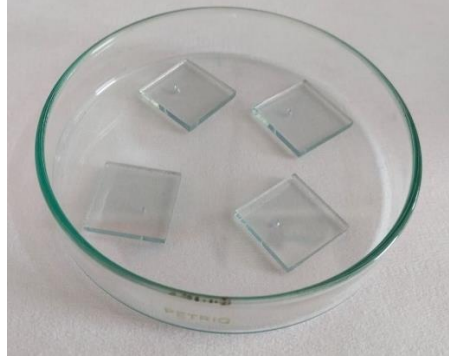
Şekil 4.12. TiO₂ Çekilmiş Ve Tavlansmış FTO Yüzeyi

Tablo 4.4. TiO₂ Pasta İçin Tavlansma Değerleri

Sıcaklık (°C)	Zaman (dakika)	Sıcaklık Yükselme Oranı (°C/dakika)
100	15	20
325	10	20
375	10	15
450	20	20
500	40	20

4.5.5. FTO Yüzeylerinin Platin İle Kaplanması

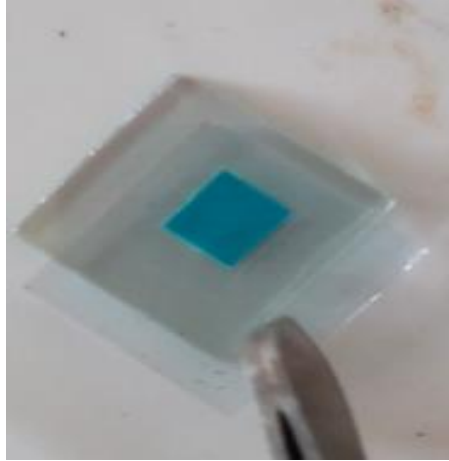
FTO yüzeyi temizlenip kuruduktan sonra platin ile kaplama işlemi gerçekleştirilmiştir. Işık görmeyen ortamda gerçekleştirilen kaplama da FTO yüzeyinin tamamının Pt çözeltisi (Platisol T) ile kaplanması sağlanmıştır. FTO yüzeyine sıyrılan Pt çözeltisi temiz cam baget ile kaplanmıştır. Cam petri kabında yüzeyin homojen olması için 15 dakika bekletilmiştir. TiO₂ pasta için tavlansma değerleri burada da kullanılmıştır.



Şekil 4.13. FTO Yüzeylerinin Pt İle Kaplanması

4.5.6. Elektrotların Boya Çözeltisine Daldırılması

Block Layer (Ti- Nanoxide BL-SP) ile hazırlanan çalışma elektrotları referans boya çözeltisine ve sentezlediğimiz Pc çözeltilerine daldırıldı. Referans boya olarak 0.5 mM N719 (Ruthenizer 535-bisTBA) boya çözeltisi hazırlanmıştır. Sentezlenen Pc moleküllerinde THF, DMSO ve MeOH olmak üzere 3 farklı çözelti denenmiştir. 0.1 mM THF (AK27), 0.1 mM DMSO (AC10, C69, C151) ve 0.1 Mm MeOH (AC10, AK27, C69, C151) çözeltilerine FTO'lar daldırılmıştır. Boyanın çalışma elektrod yüzeyine tutunması için 20-48 saat oda sıcaklığında bekletilmiştir.



Şekil 4.14. Boya Çözeltisinden Çıkartılan Elektrod İle Karşıt Elektrotun Birleştirilmesi

4.5.7. Sıvı Elektrolit İle Güneş Hücresi Yapımı

Boya temelli güneş hücresinin çalışma elektrodu, FTO + TiO₂ + Boyar madde'den oluşurken, karşıt elektrod tabakası FTO + Platin'den oluşmaktadır. Tez çalışmasında MAX ve ELA olmak üzere 2 farklı elektrolit denenmiştir. AK27 molekülünde her iki elektrolit ile fotovoltajik ölçüm alınmıştır. ELA elektrolitinden daha yüksek pil verimi elde edildiği için diğer moleküllerde de o elektrolit kullanılmıştır. Çalışma elektrotu ve karşıt elektrot arasına kuru asetonitril (C₂H₃N) çözücü içinde

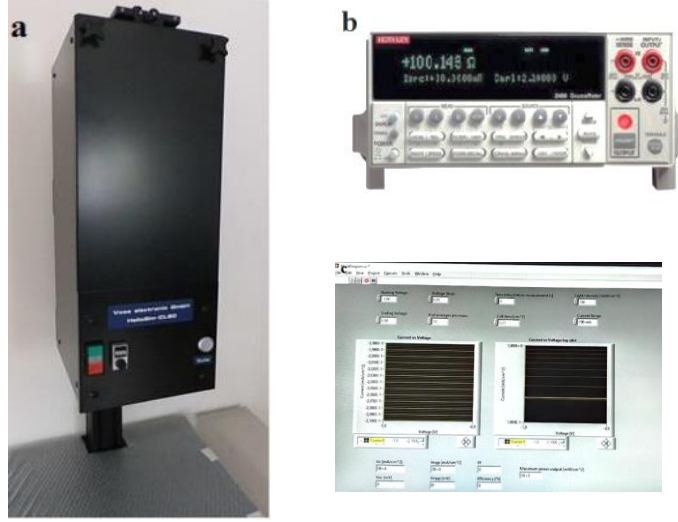
hazırlanan 0.6 M 1-bütül-3-metilimidazolyum iyodit (DMPI_mI), 0.1 M lityum iyodür (LiI), 0.05 M iyodin (I₂) ve 0.5 M 4-tert-bütülpiridin (tBP) içeren elektrolit enjekte edilmiş ve üst üste yerleştirilmiştir.

Tez çalışmasında boya temelli güneş hücresi yapım aşaması şöyledir:

- FTO camların 2 x 2 cm² şeklinde elmas uç ile kesilmesi,
- FTO camların yüzeylerinin temizlenmesi ve kurutulması,
- FTO camların 0.5 x 0.5 cm² alanında TiO₂ yüzeyine daha fazla boya tutunmasını sağlamak için işlemler yapılması,
- TiO₂ kaplanan elektrodun boyar madde çözeltisine daldırılması ve tutunmasının beklenilmesi,
- FTO camlarının yüzeyinin Pt ile kaplanması,
- Pt kaplı yüzeyden elektrolitin enjeksiyonu,
- Çalışma elektrodu ve karşıt elektrodun iletken yüzeylerinin gasket ile birleştirilmesi.

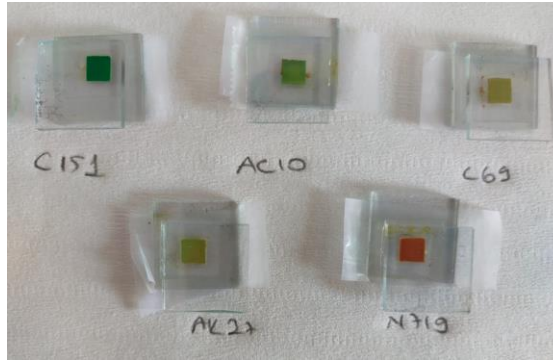
4.6. Boya Duyarlı Güneş Hücresi Performansının Ölçülmesi

Elde edilen hücrelerde performans değerlendirmesi için ölçümler, 150 W Xenon lamba içeren HelioSim-CL60, AM1.5G IEC-60904-9, ClassAAA Solar Simülatörü ve Keithley 2400 Kaynak ölçüm cihazı ile ölçülmüştür (Şekil 4.15). Güneş hücreleri, solar simülatörden gelen ışığın altına konur ve fotovoltaj I-V grafikleri oluşturulur. Grafiklerden açık devre gerilimi (V_{oc}), kısa devre akımı (I_{sc}), maksimum akımı (I_{max}), maksimum gerilimi (V_{max}) ve doluluk faktörü (FF) bulunmaktadır.

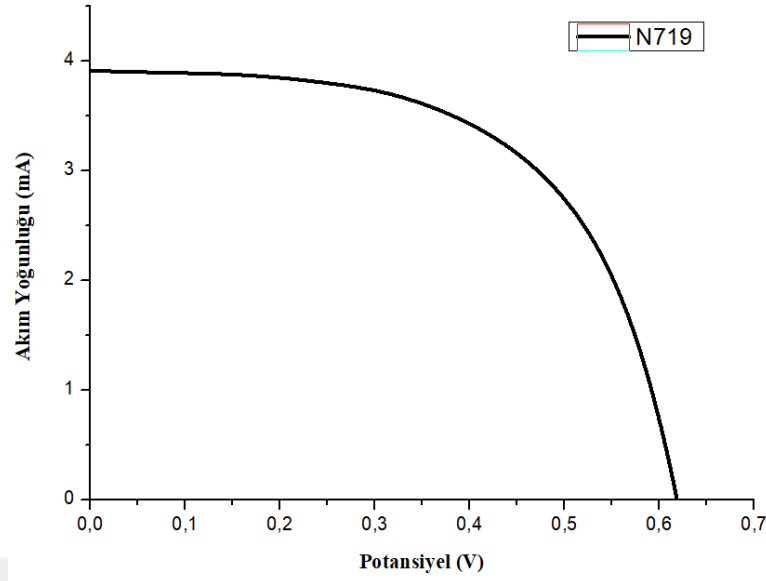


Şekil 4.15. (a) Fotovoltaik Ölçümlerde Kullanılan Güneş Simülatörü, (b) Keithley 2400 Kaynak Ölçüm Cihazı, (c) Fotovoltaik Ölçüm Gerçekleştirilen Program

Kısaca, DSSC çalışmasında, FTO üzerine kaplanmış TiO_2 tabakası çalışma elektrotu olarak kullanılmıştır. FTO yüzeyine uygulanan ısıtma işlemi, $500\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta 30 dakika boyunca gerçekleştirilerek, anataz formunda kristal yapıya sahip TiO_2 oluşturulmuştur. Elektrot, 0.1 mM THF (AK27), 0.1 mM DMSO (AC10, C69, C151) ve 0.1 mM MeOH (AC10, AK27, C69, C151) Pc çözeltilerine daldırılarak oda şartlarında ışık almayan bir kapalı ortamda 48 saat boyunca korunmuştur. Karşıt elektrot olarak FTO yüzeyi platin ile kaplanmış ve kullanılmıştır. Karşıt elektrot ve çalışma elektrodu polimer malzeme ile birleştirilmiştir. İyodür/triyodür (I^-/I_3^-) redoks çiftini içeren elektrolit, TiO_2/FTO elektroduna ve platin kaplı FTO elektrod arasında enjekte edilmiştir. Pc moleküllerinin fotovoltaik ölçümlerinden önce hücre uygunluğunu değerlendirmek için, N719 bileşiği test edilmiştir (Şekil 4.17, Tablo 4.5). Pc moleküllerine ait I-V grafikleri ve fotovoltaik hücre performansları aşağıda gösterilmiştir.



Şekil 4.16. Ölçüm Alınan Güneş Pilleri

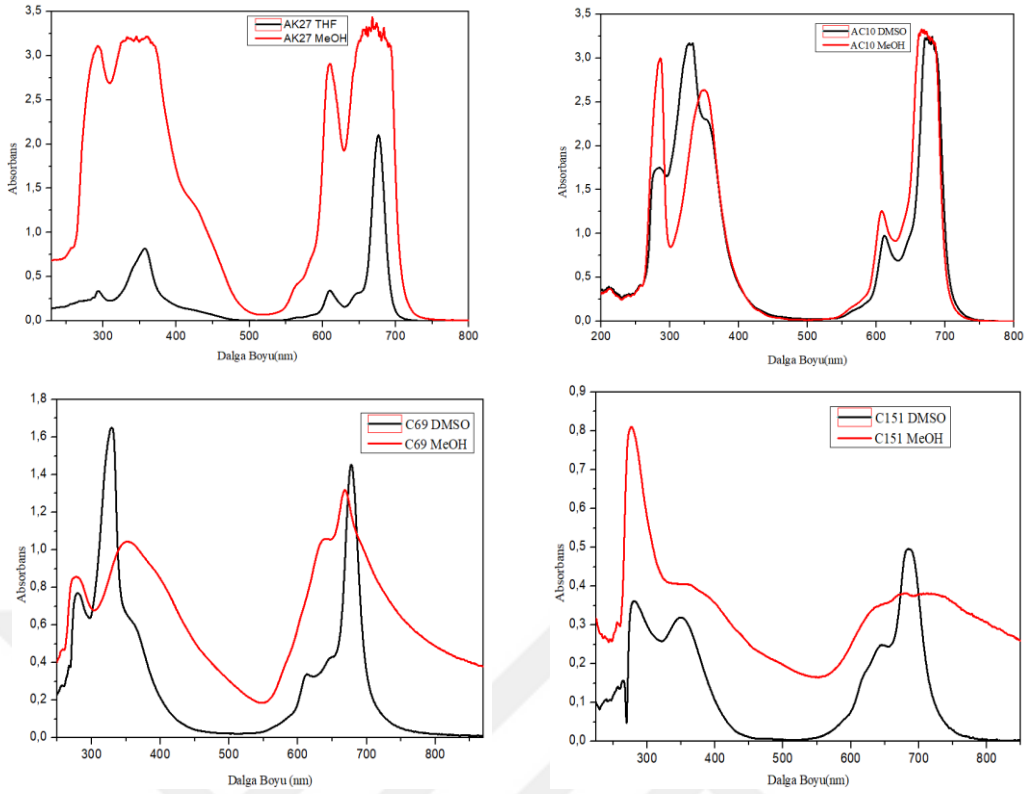


Şekil 4.17. N719 Molekülünün 25 °C, 100 W/m² Işık Şiddetinde Spektral Dağılımın 1.5 AM Olduğu Şartlarda I-V Ölçüm Grafiği

Tablo 4.5. N719 Molekülünün 100 W/m² ışık şiddetinde ve AM 1.5 olduğu şartlarda I-V Ölçüm Verileri

Molekül	Voc (mV)	Isc (mA/cm ²)	Vmp (mV)	Imp (mA/cm ²)	FF	Verim [%]
N719 (DMSO)	600	3,912	450	3,178	0,609	1,43
N719 (MeOH)	550	4,634	400	3,820	0.599	1,52

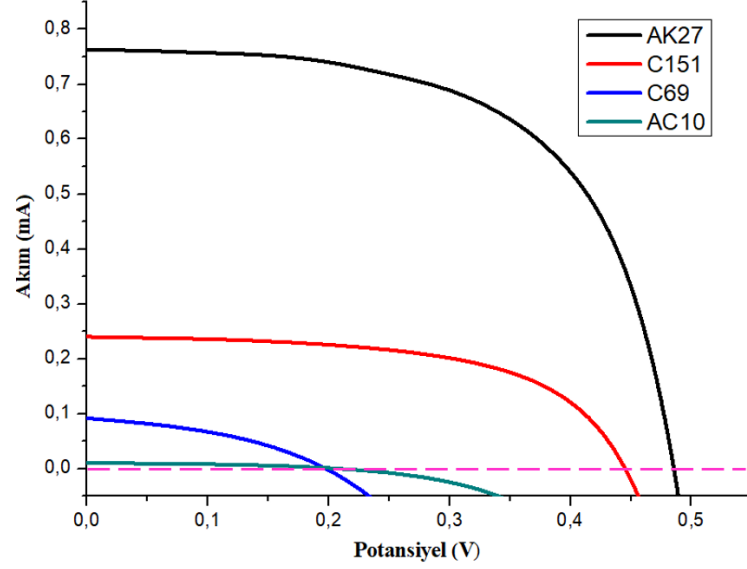
DMSO (C151, C69, AC10) ve THF (AK27) ile hazırlanan çözeltiler, MeOH (C151, C69, AC10, AK27) ile hazırlanan çözelti solüsyonları ile karşılaştırıldı. MeOH solüsyonunda DMSO-THF solüsyonlarına göre pikler daha yayvan gelmektedir. Bunun sonucu olarak moleküllerin MeOH solüsyonunda daha fazla agregasyon yaptığı görülmüştür. Bu yüzden de MeOH çözeltisi ile hazırlana güneş pillerinde daha az verim elde edilmiştir.



Şekil 4.18. Pc Moleküllerinin MeOH Solüsyonu İle Karşılaştırılması

Tablo 4.6. Pc Moleküllerinin 100 W/m² Işık Şiddetinde ve AM 1.5 Olduğu Şartlarda I-V Ölçüm Verileri (AK27-THF, C151-C69-AC10-DMSO)

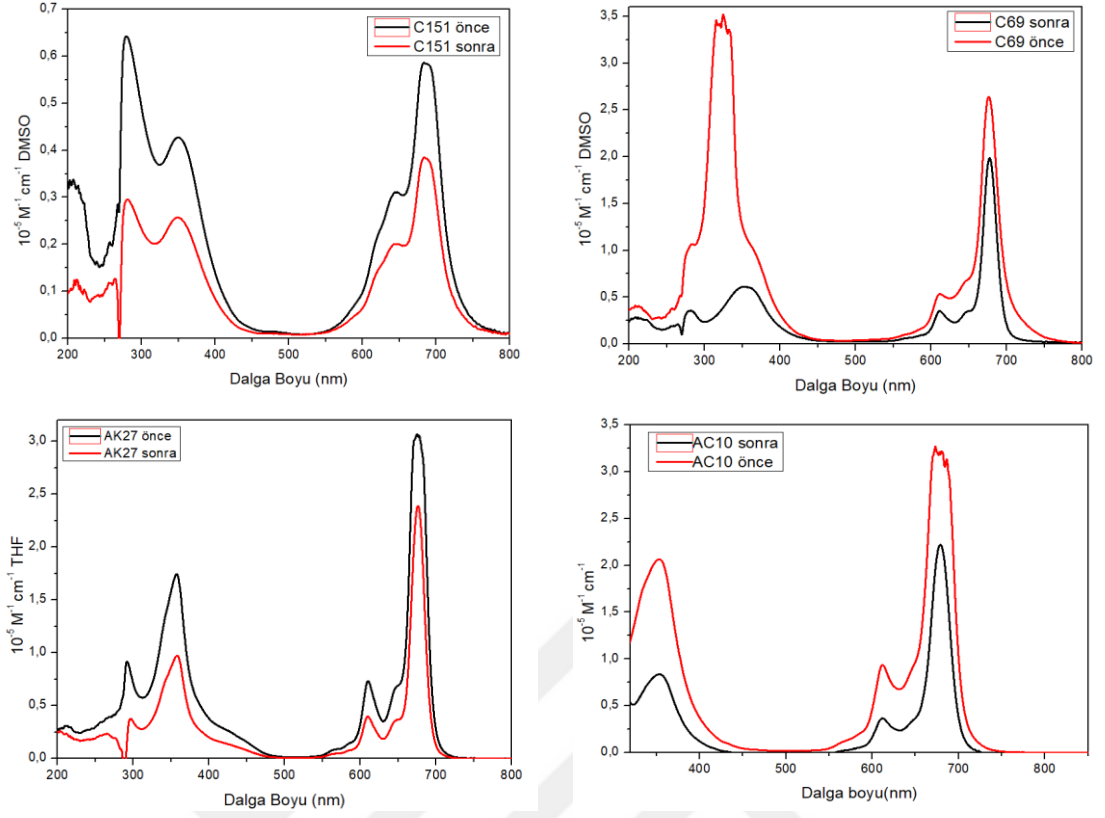
Molekül	Voc (mV)	Isc (mA/cm ²)	Vmp (mV)	Imp (mA/cm ²)	FF	Verim [%]
AK27	500	0,763	350	0,642	0,589	0,224
C151	450	0,240	350	0,178	0,579	0,062
C69	200	0,091	100	0,068	0,373	0,006
AC10	200	0,0102	150	0,0057	0,4237	0,0008



Şekil 4.19. Pc Moleküllerinin 100 W/m² Işık Şiddetinde ve AM 1.5 Şartlarda I-V Ölçüm Grafiği

Sentezlenen 4 molekül (AC10-C151-C69-DMSO, AK27-THF) ve referans olarak kullanılan N719 (DMSO) moleküllerinin tutunma oranları hesaplanmıştır. Pc moleküllerinin, TiO₂ kaplı elektrotlar boyar madde çözeltisine daldırılmadan önceki ve sonraki UV spektrum grafiklerinden tutunma oranları hesaplanmış ve Tablo 4.7’de yer verilmiştir.

Boya tutunma oranlarına bakıldığında AC10 molekülü en fazla boya tutunma oranına sahiptir (34,59). AK27 molekülünde ise boyanın tutunma oranı en azdır (22,22). Güneş pili verimlerinde ise AK27 molekülünde en yüksek pil verimi, AC10 molekülünde ise en düşük pil verimi ölçülmüştür (Tablo 4.6). Hacimli yapıya sahip olan AK27 molekülü, yapısında tert-bütül bulunduran AC10 molekülüne göre agregasyonu daha fazla engellediği Şekil 4.20’deki UV spektrumları ile ispatlanmaktadır. Karboksilik asit içeren C151 boya molekülü, imidazol grupları içeren C69 boya molekülüne göre TiO₂ yüzeyine daha iyi tutunmuştur. Bu yüzden C151 molekülünün güneş pil verimi (0.06), C69 molekülünün pil veriminden (0.0068) daha yüksektir.



Şekil 4.20. 10^{-5} M 'lık öncesi ve sonrası UV Grafikleri

Tablo 4.7. Pc Moleküllerine Ait Boya Tutunma Oranları

Molekül Kodu	Absorbance (A1)	İlk Konsantrasyon (C1)	ϵ	Absorbance (A2)	Son Konsantrasyon (C2)	Boya Tutunma Oranı (%)
N719	0,39591	1,E-05	4,E+04	0,2032	5,1325E-06	48,68
C151	0,58371	1,E-05	6,E+04	0,38262	6,5550E-06	34,45
AC10	3,20399	1,E-05	3,E+05	2,09576	6,5411E-06	34,59
C69	2,63719	1,E-05	3,E+05	1,96318	7,4442E-06	25,56
AK27	3,06642	1,E-05	3,E+05	2,38503	7,7779E-06	22,22

SONUÇ VE ÖNERİLER

Tez çalışmasında, yaygın olarak kullanılan karboksil asit gruplarına alternatif olarak kullanılabilen, elektron çekici bir bağlayıcı grup olan imidazol grubunu içeren Pc türevleri literatüre uygun sentezlenmiştir. Boya temelli güneş pillerinde fotosensör olarak kullanılan simetrik ve asimetrik Pc'lerin elektriksel, fotofiziksel, kimyasal ve optiksel özellikleri UV, MALDI, FTIR, NMR ve CV karakterizasyonları ile analiz edilmiştir.

Sentezlenen moleküller fotosensör olarak güneş pillerinde kullanılmıştır. Güneş pili yapımında farklı çözücüler (THF, DMSO, MeOH) ile sentezlenen boya çözeltileri hazırlanarak güneş hücresi üretilerek fotovoltaj verimleri belirlenmiştir. En yüksek verimin elde edildiği molekül, periferal konuma bağlanan 4,5-bis (2,6-diizopropilfenol) asimetrik AK27 (THF) molekülü olmuştur (0.22). Diğer moleküllerden ise daha düşük verimler elde edilmiştir. AK27 (THF), C151 (DMSO), C69 (DMSO) ve AC10 (DMSO) moleküllerinin verimleri sırasıyla, 0.22, 0.06, 0.0068 ve 0.00086 olarak ölçülmüştür. Çözeltileri MeOH ile hazırlanan hücrelerin fotovoltaj veriminin daha düşük olduğu gözlemlenmiştir. Bunun nedeni MeOH ile hazırlanan çözeltilerde moleküllerin DMSO ve THF ile hazırlanan çözeltilere göre daha kolay agregasyon yapması olarak açıklanabilir. Bulgular bölümündeki Şekil 4.18'de verilen UV spektrumları bunu ispatlar niteliktedir. DMSO ile hazırlanan pillerde ise, kaynama noktası çok yüksek (189°C) olduğundan FTO yüzeyine kaplanan TiO₂ tabakasının tamamen kurumadığı düşünülmektedir. Pil verimlerinin düşük olmasının nedenlerinden biri olarak bu durum gösterilebilir. Bu yüzden farklı çözücüler ile tekrar hücreler üretilmiş ve ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Çözücü olarak MeOH kullanılmasının nedeni kaynama noktası (64.7°C) DMSO göre daha düşüktür. Bu nedenle de boyanın adsorbe edildiği TiO₂ yüzeyi daha kolay kurumuştur. Fakat DMSO ve MeOH yapısı farklı olduğu için MeOH agregasyon gerçekleşmiş ve pillerden daha da düşük verimler ölçülmüştür.

Güneş pili yapımında 2 farklı (MAX ve ELA) elektrolit denenmiştir. AK27 molekülünde 2 elektrolit ile fotovoltaj verim gerçekleştirilmiştir. MAX elektrolitinde 0.0025 pil verimi elde edilmiştir. ELA elektrolitinde ise 0.22'lik pil verimi ölçülmüştür. ELA elektroliti MAX elektrolitine göre daha iyi sonuç vermiştir. Diğer moleküllerde de ELA elektroliti kullanılarak fotovoltaj ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

Tez kapsamında sentezlenen 4 molekül için boya tutunma oranları hesaplanmış ve Bulgular bölümündeki Tablo 4.7'de yer verilmiştir. Boya tutunma oranlarına bakıldığında AC10 molekülü en fazla boya tutunma oranına sahip olmasına rağmen güneş

pili verimi en düşüktür. AK27 molekülünde boyanın tutunma oranı en azdır fakat güneş pili verimi en yüksektir. Hacimli yapıya sahip olan AK27 molekülü, yapısında tert-bütül bulunduran AC10 molekülüne göre agregasyonu daha fazla engellediği düşünülmektedir. Karboksilik asit içeren C151 molekülü, imidazol grupları içeren C69 molekülüne göre TiO₂ yüzeyine daha iyi tutunmuştur. (C151 η = 0.06, C69 η = 0.0068). Bulgular bölümündeki şekil 4.20’de yer alan UV spektrumları bu sonuçları ispatlar niteliktedir.

Periferal konuma imidazol bağlanmış 3 molekül (AK27, C69, AC10) kendi arasında kıyaslandığında ise verimler sırasıyla 0.22, 0.0068, 0.00086 ölçülmüştür. Bu da AK27 molekülünün hacimli yapısından dolayı daha az agregate olduğunu göstermektedir.

Fotovoltaik ölçümleri gerçekleştirilen hücreler incelendiğinde, açık devre gerilimleri, AK27 molekülü için 500 mV ve C151 molekülü için 450 mV olarak ölçülürken sentezlenen diğer boyalar (C69 ve AC10) için bu değer 200 mV olarak ölçülmüştür. C69 ve AC10 molekülleri ile hazırlanan hücrelerin fotovoltaik verimlerinin düşük olması açık devre gerilimlerinin düşük olması ile de açıklanabilir.

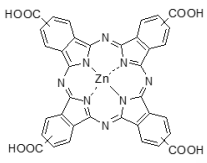
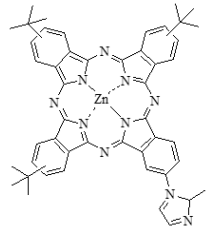
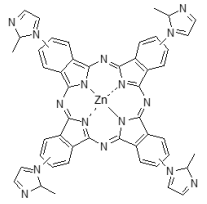
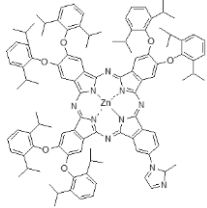
Moleküllerin FT-IR spektrumlarında önemli değişiklik yoktur. Sinyaller 400-4000 cm⁻¹ aralığında elde edildi. Sentezlenen tüm moleküllerde benzen halkasında görülen C=C bağı 1610 cm⁻¹’de gözlenmiştir. AC10 molekülünde C-H bağı 2918 cm⁻¹ elde edilmiş ve net olarak gözlenmiştir. C69 molekülünde 900 cm⁻¹ C-H bağı görülmüştür. C151 ise O-H bağı 920 cm⁻¹ de görülmüş ve karboksilik asit molekülünün oluştuğunu göstermiştir. AK27 molekülünde ise O-H bağı 3400 cm⁻¹ de görülmüş ve yayvan bir pik halindedir.

NMR spektroskopisine bakıldığında ise C151 molekülünde çözünme problemi yaşanmıştır. NMR verilmiştir fakat elde edilen spektrum karakterize edilememiştir. MALDI, UV ve FTIR karakterizasyonları ile molekülün başarılı olarak sentezlendiği sonucuna ulaşılmıştır. Sentezlenen diğer moleküllerin NMR karakterizasyonu literatür ile uyumludur. NMR karakterizasyonu ile tüm moleküllerin başarı olarak sentezlendiği sonucuna ulaşılmıştır.

Özetle, Pc molekülleri başarılı şekilde sentezlenmiş ve literatüre kazandırılmıştır. Tez kapsamında sentezlenen moleküller DSSC’lerde fotosensör olarak kullanılmıştır. 3 farklı çözücü (THF, DMSO, MeOH) ile boya çözeltileri hazırlanmıştır. Bu çözeltiler ile hazırlanan fotovoltaik hücreler arasında en yüksek verim THF ile hazırlanan AK27 (0.22) molekülünden elde edilmiştir. Diğer moleküllerdeki verimler

daha düşüktür. Pil veriminin düşük çıkmasının en önemli nedeni agregasyon olduğu düşünülmektedir. MeOH ile hazırlanan pillerde daha düşük verimler elde edilmiştir. MeOH yapısından dolayı, THF ve DMSO göre daha fazla agregasyona sebep olmuştur. Bunun yanında TiO₂ kalınlığı, adsorblanan boya ve absorblanan ışık miktarı bir başka verimi etkileyen değişkenlerdendir. Öneri olarak, verimin artırılması için farklı elektrolitler kullanılabilir ya da agregasyon önleyici absorbanlar kullanılabilir. Daha az agregasyona sebep olacak fonksiyonel gruplar kullanılarak boya türevleri sentezlenebilir.

Tablo 4.7. Moleküllerin Elektrokimyasal Ve Fotovoltaik Verimleri

BOYA	Voc (mV)	Isc	FF	Verim [%]	Boya Tutunma Oranı (%)	HOMO	LUMO
<p>C151</p> 	450	0,240	0,579	0,062	34,45	1.02	-0.69
<p>AC10</p> 	200	0,0102	0,423	0,0008	34,59	1.46	-0.31
<p>C69</p> 	200	0,091	0,373	0,006	25,56	1.48	-0.30
<p>AK27</p> 	500	0,763	0,589	0,224	22,22	1.26	-0.55

KAYNAKÇA

- Ahmed, M., T., Gonçalves, T., Albino, A., Rashel, M., R., Veiga, A. & Tlemcani, M., (2016). “Different parameters variation analysis of a PV cell”, 2016 International Conference for Students on Applied Engineering (ICSAE), 176-180.
- Alzeer, J., Roth, P., J. C. & Luedtke, N. W., (2009). An efficient two-step synthesis of metal-free phthalocyanines using a Zn(II) template. *Chemical Communications*, 15:1970-1971.
- Bai, Y., Cao, Y., Zhang, J., Wang, M., Li, R., Wang, P. & Grätzel, M. (2008). High-performance dye-sensitized solar cells based on solvent-free electrolytes produced from eutectic melts. *Nature materials*, 7(8), 626-630.
- Balraju, P., Kumar, M., Roy, M., S. & Sharma, G., D, (2009). Dye sensitized solar cells (DSSCs) based on modified iron phthalocyaninenanostructured TiO₂ electrode and PEDOT: PSS counter electrode. *Synthetic Metals*, 159, 1325–1331.
- Basore, P., A., (1994). Defining terms for crystalline silicon solar cells. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 2, (2).
- Baumann, F., Bienert, B., Rosch, G., Vollmann, H. & Wolf, W., (1956). Isoindolenines as intermediate products of the phthalocyanin synthesis. *Angewandte Chemie-International Edition*, 68(4):133-150.
- Bekaroğlu, Ö., (1996). “Review: Phthalocyanines Containing Macrocycles”. *Appl. Organometallic Chem.*, 10, 605-622.
- Bessho, T., Zakeeruddin, S., M., Yeh, C., Y., Diau, E., W., G. & Grätzel, M., (2010). Highly Efficient Mesoscopic Dye-Sensitized Solar Cells Based on Donor–Acceptor-Substituted Porphyrins. *Angew. Chem. Int Ed.*, 49, 6646.
- Bilgin, A., Mendi, A. & Yıldız, Ü., (2006). Novel Phthalocyanine Polymers with Very Flexible Pentathiatetraethylene Units. *Polymer*, 47, 8462-8473.
- Braun, A. & Tcherniac, J., (1907). Über die produkte der einwirkung von acetanhydrid auf phthalamid. *Berichte Der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, 40(2):2709–2714.

- Byrne, G., T., Linstead, R., P. & Lowe, A., R., (1934). "Phthalocyanines. Part II. The preparation of Phthalocyanine and Some Metallic Derivatives From o-Cyanobenzamide and Phthalimide". *J. Chem. Soc.*, 1017- 1022.
- Campbell, W., M., Jolley, K., W., Wagner, P., Wagner, K., Walsh, P., J., Gordon, K., C., Schmidt Mende, L., Nazeeruddin, M., K., Wang, Q., Grätzel, M. & Officer, D., L., (2007). Highly Efficient Porphyrin Sensitizers for Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Phys. Chem. C.*, 111, 11760.
- Campbell, W., M., Burrell, A., K., Officer, D., L. & Jolley, K., W., (2004). Porphyrins as light harvesters in the dye-sensitized TiO₂ solar cell. *Coord. Chem. Rev.*, 1363–1379.
- Carlson, D., E. & Wronski, C., R., (1976). Amorphous silicon solar cell. *Applied Physics Letters*, 28(11), 671-673.
- Chang, J. H., Wang, H. F., Lin, W. C., Chiang, K. M., Chen, K. C., Huang, W. C. & Lin, H. W. (2014). Efficient inverted quasi-bilayer organic solar cells fabricated by using non halogenated solvent processes. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(33), 13398-13406.
- Chapin, D. M., Fuller, C. S., & Pearson, G. (1957). United States Patent No. US2780765A.
- Chen, J., Zhang, Q. & Zeng, M., (2016). Carboxyl-conjugated phthalocyanines used as novel electrode materials with high specific capacity for lithium-ion batteries. *J Solid State Electrochem*, 20, 1285–1294.
- Cheyns, D., Rand, B.P. & Heremans, P., (2010). Organic tandem solar cells with complementary absorbing layers and a high open-circuit voltage. *Applied Physics Letters*, 97, 33301-3304.
- Chikate B. V. & Sadawarte Y., (2015). "The factors affecting the performance of solar cell". *International Journal of Computer Application*, 1 (1), 0975-8887.
- Cid, J.J., Garcia-Iglesias, M., Yum, J.H., Forneli, A., Albero, J., Martinez-Ferrero, E., Vazquez, P., Gratzel, M., Nazeeruddin, M.K., Palomares, E. & Torres, T., (2009). Structurefunction relationships in unsymmetrical zinc phthalocyanines for dye sensitized solar cells. *Chem. Eur. J.*, 15, 5130–5137.

- Claessens, C. G., Hahn, U. W. E. & Torres, T., (2008). Phthalocyanines: from outstanding electronic properties to emerging applications. *The Chemical Record*, 8(2):75-97.
- Claessens, C.G., González-Rodríguez, D., Rodríguez-Morgade, M.S., Medina, A. & Torres T., (2014). Subphthalocyanines, Subporphyrazines, and Subporphyrins: Singular Nonplanar Aromatic Systems. *Chem. Rev.*, 114(4), 2192–227.
- Clark R.J.H. & Hester R.E., (1993). Spectroscopy of New Materials (Advances in Spectroscopy), 1st Edition, Wiley.
- Dan C., Shengchun Q., Zhanguo W. & Jizheng W.; (2014). High efficiency P3HT:PCBM solar cells with an inserted PCBM layer. *J. Mater. Chem. C*, 2, 4383-4387.
- Darwent, J. R., Douglas, P., Harriman, A., Porter, G. & Richoux, M. C., (1982). Metal phthalocyanines and porphyrins as photosensitizers for reduction of water to hydrogen. *Coordination Chemistry Reviews*, 44(1):83-126.
- De Diesbach, H. & von der Weid, E., (1927). Quelques sels complexes des o-dinitriles avec le cuivre et la pyridine. *Helvetica Chimica Acta*, 10(1):886–888.
- De La Torre, G., Vazquez, P., Agullo-Lopez, F. & Torres, T. (1998). Phthalocyanines and related compounds: organic targets for nonlinear optical applications. *Journal Of Materials Chemistry*, 8(8):1671-1683.
- Dent, C. E., Linstead, R. P. & Lowe, A. R., (1934). Phthalocyanines. Part VI. The structure of the phthalocyanines. *Journal of the American Chemical Society*, 184:1033-1039.
- Dimroth, F., Tibbits, T.N.D., Niemeyer, M., Predan, F., Beutel, P., Karcher, C. & Oliva, E., (2016). Fourjunction wafer-bonded concentrator solar cells. *IEEE J. Photovolt.*, 6, (1),343-349.
- Dini, D. & Hanack, M., (2003). Phthalocyanines: Properties and Materials; Physical Properties of Phthalocyanine based Materials. *The Porphyrin Handbook*, 17 (107), 1-36.
- Dominguez, D.D., Snow, A.W., Shirk, J.S. & Pong, R.G.S., (2001). Polyethyleneoxide Capped Phthalocyanines: Limiting Phthalocyanine Aggregation to Dimer Formation. *J. Porphyr. Phthalocya.*, 5, 582-592.

- Drechsel, J., Mannig, B., Kozlowski, F., Pfeiffer, M., Leo, K. & Hoppe, H., (2005). Efficient organic solar cells based on a double p-i-n architecture using doped wide-gap transport layers. *Appl. Phys. Lett.*, 86, 24, 1-3.
- Ebert Jr, A. A. & Gottlieb, H. B., (1952). Infrared spectra of organic compounds exhibiting polymorphism. *Journal of the American Chemical Society*, 74(11):2806-2810.
- Essig, S., Allebe, C., Remo, T., Geisz, J.F., Steiner, M.A. & Horowitz, K., (2017). Raising the one-sun conversion efficiency of III-V/Si solar cells to 32.8% for two junctions and 35.9% for three junctions. *Nat. Energy*, 2, (9), 1-9.
- Feng, W., Perovskite solar cells.; <https://www.nrel.gov/pv/perovskite-solar-cells.html>, 2014.
- Fischer, M. S., Templeton, D. H., Zalkin, A. & Calvin, M., (1971). Structure and chemistry of porphyrins-crystal and molecular structure of monohydrated dipyridinated magnesium phthalocyanin complex. *Journal of the American Chemical Society*, 93,11,2622.
- Friederich, P., Fediai, A., Kaiser, S., Konrad, M., Jung, N. & Wenzel, W., (2019). Toward Design of Novel Materials for Organic Electronics. *Advanced Materials*, 31, (26).
- Gao, P., Gratzel, M. & Nazeeruddin, M.K., (2014). Organohalide Lead Perovskites for Photovoltaic Applications. *Energy Environ. Sci.*, 7, 2448-2463.
- Gaspard, S. & Maillard, P., (1987). Structure des phtalocyanines tetra tertio-butylees: mecanisme de la synthese. *Tetrahedron*, 43(6):1083-1090.
- Grace N., Ngubeni, J. B., John M., Edward N., Ian H., Marc W., Tebello N., Tim S. J. & Samson K., (2015). Spectroscopic and nonlinear optical properties of the four positional isomers of 4 α -(4-tert-butylphenoxy) phthalocyanine. *J. Mater. Chem. C.*, 3, 10705-10714.
- Gratzel, M., (2001). Photoelectrochemical cells. *Nature*. 414, 338–344.
- Hagfeldt, A., Boschloo, G., Sun, L., Kloo, L. & Pettersson, H., (2010). Dye-sensitized solar cells. *Chem. Rev.* 110:6595–6663.

- Halls, J.J.M., Walsh, C.A., Greenham, N.C., Marseglia, E., Friend, R., Moratti, S. & Holmes A., (1995). Efficient photodiodes from interpenetrating polymer networks, 376.
- Hayashi, S., Tanaka, M., Hayashi, H., Eu, S., Umeyama, T., Matano, Y., Araki, Y. & Imahori, H., (2008). Naphthyl-Fused π -Elongated Porphyrins for Dye-Sensitized TiO₂ Cells. *J. Phys. Chem.*, 112, 15576-1585.
- <https://www.nrel.gov/pv/assets/pdfs/best-research-cell-efficiencies.pdf>
- Imahori, H., Umeyama, T. & Ito, S., (2009). Large π -Aromatic Molecules as Potential Sensitizers for Highly Efficient Dye-Sensitized Solar Cells.; *Acs. Chem. Res.*, 42, 1809-1818.
- İnce M., (2012). Subphthalocyanines, Phthalocyanines And Azulenocyanines: Yellow, Red- And Near-Irabsorbing Dyes For Molecular Photovoltaics, Doktora Tezi, Madrid, İspanya.
- Jose, R., Thavasi, V. & Ramakrishna, S., (2009). Metal oxides for dye-sensitized solar cells. *Journal of the American Ceramic Society*, 92, (2).
- Kantekin, H., Rakap, M., Gök, Y. & Şahinbaş, H.Z., (2007). Synthesis and Characterization of New Metal-Free and Phthalocyanine Nickel (II) Complex Containing Macrocyclic Moieties. *Dyes Pigments*, 74, 1, 21-25.
- Kay, A. & Grätzel, M., (1993). Artificial photosynthesis. 1. Photosensitization of titania solar cells with chlorophyll derivatives and related natural porphyrins.; *J. Phys. Chem.*, 97, 6272.
- Kimura, M., Nomoto, H., Suzuki, H., Ikeuchi, T., Matsuzaki, H., Murakami, T. N, Furube, A., Masaki, N., Griffith M. J. & Mori, S. (2013). Molecular Design Rule of Phthalocyanine Dyes for Highly Efficient Near-IR Performance in Dye-Sensitized Solar Cells, *Chem. Eur. J.*, 19, 7496 – 7502.
- Kobayashi, T., (1970). The far infrared spectra of phthalocyanine and its metal derivatives. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, 26(6):1313-1322.
- Kobayashi, N., (1999). Phthalocyanines. *Current Opinion In Solid State And Materials Science*, 4(4):345-353.

- Koumura, N., Wang, Z. S., Mori, S., Miyashita, M., Suzuki, E. & Hara, K. (2006). Alkyl-functionalized organic dyes for efficient molecular photovoltaics. *Journal of the American Chemical Society*, 128(44), 14256-14257.
- Kopylovich, M.N., Kukushkin, V.Y., Haukka, M., Luzyanin, K. V. & Pombeiro, A.J.L., (2004). An efficient synthesis of phthalocyanines based on an unprecedented double-addition of oximes to phthalonitriles. *Journal of the American Chemical Society*, 126, 46, 15040–15041.
- Krc, J. & Topic, M., (2016). Optical Modeling and Simulation of Thin-Film Photovoltaic Devices.
- Kumar R., Umar, A., Kumar, G., Nalwa, H. S., Kumar, A. & M. S. Akhtar, (2017). “Zinc oxide nanostructure-based dye-sensitized solar cells.” *J. Mater. Sci.*, 52,9, 4743–4795.
- Kumavat P. P., Sonar P. & Dalal D. S., (2017). “An overview on basics of organic and dye sensitized solar cells, their mechanism and recent improvements.” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 78, 1262-1287.
- Laštovičková, M., Chmelik, J. & Bobalova, J., (2009). The combination of simple MALDI matrices for the improvement of intact glycoproteins and glycans analysis. *International Journal of Mass Spectrometry*, 281(1-2):82-88.
- Lever, A. P., (1965). The phthalocyanines. *Advances In Inorganic Chemistry And Radiochemistry*, 7:27-114.
- Lever, A. B. P., Hempstead, M. R., Leznoff, C. C., Liu, W., Melnik, M., Nevin, W. A. & Seymour, P., (1986). Recent studies in phthalocyanine chemistry. *Pure And Applied Chemistry*, 58(11):1467-1476.
- Liang, Y., Xu, Z., Xia, J., Tsai, S.T., Wu, Y. & Li, G., (2010). For the bright future-bulk heterojunction polymer solar cells with power conversion efficiency of 7.4%. *Adv. Mater.*, 22, (20),135-138.
- Linstead, R. P., (1933). *Br. Assoc. Adv. Sci. Rep.*, 465-466.
- Linstead, R. P., (1934). Phtalocyanines. *J. Chem. Soc.*, 1016-1031.

- Listorti, A., O'Regan, B. & Durrant, J.R., (2011). Electron Transfer Dynamics in Dye-Sensitized Solar Cells.; *Chem. Mater.*, 23, 3381.
- Liu, L.C., Lee, C.C., & Teh Hu, A., (2001). Synthesis of soluble metallophthalocyanines from a metal-free phthalocyanine by microwave irradiation. *Journal Of Porphyrins And Phthalocyanines*, 5(11):806-807.
- Liu, G., Klein, A., Thissen, A. & Jaegermann, W., (2003). Electronic properties and interface characterization of phthalocyanine and Ru-polypyridine dyes on TiO₂ surface. *Surface Science*, 539, 37–48.
- Lokesh, K.S. & Adriaens, A., (2013). Synthesis and Characterization of Tetra-Substituted Palladium Phthalocyanine Complexes. *Dyes Pigments*, 96, 1, 269-277.
- Luyao, L., Tao, X., Wei, C., Landry, E.S. & Luping. Y., (2014). Ternary blend polymer solar cells with enhanced power conversion efficiency. *Nature Photonics*, 8, 716-722.
- Mack J., & Kobayashi, N., (2011). Low symmetry phthalocyanines and their analogues. *Chemical Reviews*, 111(2): 281-321.
- Makarov, S.G., Suvorova, O.N., Litwinski, C., Ermilov, E.A., Roeder, B., Tsaryova, O., Duelcks, T. & Woehrl, D., (2007). Linear and Rectangular Trinuclear Phthalocyanines. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 4, 546–552.
- Makhseed, S., Tuhl, A., Samuel, J., Zimcik, P., Al-Awadi, N., & Novakova, V., (2012). New highly soluble phenoxy-substituted phthalocyanine and azaphthalocyanine derivatives: Synthesis, photochemical and photophysical studies and atypical aggregation behavior. *Dyes And Pigments*, 95(2):351-357.
- Markvart, T. & Castañer, L., (2003). Practical Handbook of Photovoltaics: Fundamentals and Applications.
- Martinez-Díaz, M. V., Ince, M. & Torres, T., (2011). Phthalocyanines: colorful macroheterocyclic sensitizers for dye-sensitized solar cells. *Monatsh Chem.*, 142, 699–707.
- Mathew, S., Yella, A., Gao, P., Humphry-Baker, R., Curchod, B. F. E., Ashari-Astani, N., Tavernelli, I., Rothlisberger, U., Nazeeruddin, M. K. & Gratzel, M., (2014). Dye-

- sensitized solar cells with 13% efficiency achieved through the molecular engineering of porphyrin sensitizers. *Nature Chemistry*, 6, (3), 242-247.
- Matsuzaki, H., Murakami, T.N., Masaki, N., Furube, A., Kimura, M. & Mori, S., (2014). Dye Aggregation Effect on Interfacial Electron-Transfer Dynamics in Zinc Phthalocyanine-Sensitized Solar Cells. *J. Phys. Chem.*, 118, 17205–17212.
- McKeown, N. B., (1998). Phthalocyanine Materials. Synthesis, Structure and Function. Cambridge University Press, Cambridge.
- McKeown, N. B., (2000). Phthalocyanine-containing polymers. *Journal Of Materials Chemistry*, 10(9):1979-1995.
- Mohammad, M.A., Ottenbreit, P., Prass, W., Schnurpfeil, G. & Whörle, D., (1992). Thin Solid Films, 213:285.
- Mooney, J. R., Choy, C. K., Knox, K. & Kenney, M. E., (1975). Determination of sipc-o-sime bond angle common to shift-reagent compounds (ch₃)₃sio-3(pcsio)ch₃si(ch₃)₃ (ch₃=1-5) by an induced shift technique and determination of structure of pcs₁ os₁(ch₃)₃ 2 by x-ray crystallography. *Journal of the American Chemical Society*, 97, 11, 3033-3038.
- Moser, F. H. & Thomas, A. L., (1964). Phthalocyanine compounds. *Journal Of Chemical Education*, 41(5):245-249.
- Moser, F. H., (1983). The phthalocyanines Properties, CRC, Boca Raton, Florida, 1-20.
- Moussavi, M., De Cian, A., Fischer, J. & Weiss, R., (1988). Synthesis, structure and spectroscopic properties of the reduced and reduced protonated forms of lutetium diphthalocyanine. *Inorganic Chemistry*, 27(7):1287-1291.
- Nazeeruddin, M.K., Kay, A., Rodicio, I., Humphry-Baker, R., Mueller, E., Liska, P., Vlachopoulos, N. & Graetzel, M., (1993). Conversion of light to electricity by cis-X₂bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate) ruthenium (II) charge-transfer sensitizers (X = Cl-, Br-, I-, CN-, and SCN-) on nanocrystalline titanium dioxide electrodes. *J. Am. Chem. Soc.*, 115, 6382–6390.
- Nazeeruddin, M.K., Zakeeruddin, S.M., Baker, R.H., Jirousek, M. & Liska, P., (1999). Acid –Base Equilibria of (2,2'-Bipyridyl-4,4'-dicarboxylic acid) ruthenium (II)

- Complexes and the Effect of Protonation on Charge-Transfer Sensitization of Nanocrystalline Titania. *Inorg Chem.*, 38, 6298–6305.
- Nazeeruddin, M.K., Péchy, P. & Grätzel, M. (1997). Efficient panchromatic sensitization of nanocrystalline TiO₂ films by a black dye based on atrithiocyanato–ruthenium complex. *Chem. Commun.*, 1705-1709.
- Nazeeruddin, M.K., Angelis, F. De, Fantacci, S., Selloni, A., Viscardi, G., Liska, P., Ito, S., Takeru, B. & Grätzel, M. (2005). “Combined Experimental and DFT-TDDFT Computational Study of Photoelectrochemical Cell Ruthenium Sensitizers”. *J. Am. Chem. Soc.*, 127:16835-16847.
- Nazeeruddin, M. K., Humphry-Baker, R., Grätzel, M., Wöhrle, D., Schnurpfeil, G., Schneider, G. & Trombach, N. (1999). Efficient near-IR sensitization of nanocrystalline TiO₂ films by zinc and aluminum phthalocyanines. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 3(03), 230-237.
- Nombona, N.; Antunes, E. & Nyokong, T., (2010). The Synthesis and Fluorescence Behaviour of Phthalocyanines Unsymmetrically Substituted with Naphthol and Carboxy Groups. *Dyes Pigments*, 86-1, 68-73.
- Nyokong, T., (2007). Effects of substituents on the photochemical and photophysical properties of main group metal phthalocyanines. *Coordination Chemistry Reviews*, 251(13-14):1707-1722.
- O’Regan, B. & Grätzel, M., (1991). A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. *Nature*, 353, 6346.
- Pedersen, C., J., (1988). The discovery of crown ethers. *Science*, 241(4865):536–540.
- Pedersen, C.J., (1967). *Cyclic Polyethers and Their Complexes with Metal Salts*. *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 7017-7036.
- Petrovic’ M., Chellappan V. & Ramakrishna S., (2015). Perovskites: Solar cells & engineering applications-materials and device developments. *Solar Energy*, 122, 678–699.
- Prokhorov, V.V., Pozin, S.I., Lypenko, D.A., Perelygina, O.M., Maltsev, E.I. & Vannikov, A.V., (2012). Molecular arrangements in polymorphous monolayer structures of carbocyanine dye Jaggregates. *Chemical Physics Letters*, 535, 94-99.

- Ragoussi, M. E., Yum, J. H., Chandiran, A. K., Ince, M., De La Torre, G., Grätzel, M. & Torres, T. (2014). Sterically Hindered Phthalocyanines for Dye-Sensitized Solar Cells: Influence of the Distance between the Aromatic Core and the Anchoring Group. *Chem Phys Chem*, 15(6), 1033-1036.
- Ragoussi, ME, Ince, M. & Torres, T., (2013). Recent Advances in Phthalocyanine-Based Sensitizers for Dye-Sensitized Solar Cells. *Eur. J. Org. Chem.*, (2013) 6475–6489.
- Ramos, F.J., Ince, M. Urbani, M., Abate, A., Gratzel, M., Ahmad, S., Torres T. & Nazeeruddin, M.K., (2015). Non-aggregated Zn (II)octa(2,6-diphenylphenoxy) phthalocyanine as a hole transporting material for efficient perovskite solar cells. *Dalton Trans.*, 44,10847–10851.
- Ranabhat, K., Patrikeev, L., Revina, A.A. evna, Andrianov, K., Lapshinsky, V. & Sofronova, E., (2016). An introduction to solar cell technology. *Journal of Applied Engineering Science*, 14, (4).
- Regan, B.O. & Grätzel, M., (1991). A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. *Nature*, 353, 37-740.
- Riek, R., Fiaux, J., Bertelsen, E. B., Horwich, A. L. & Wüthrich, K., (2002). Solution NMR techniques for large molecular and supramolecular structures. *Journal of the American Chemical Society*, 124(41):12144-12153.
- Rio, Y., Rodríguez-Morgade, M. S. & Torres, T., (2008). Modulating the electronic properties of porphyrinoids: a voyage from the violet to the infrared regions of the electromagnetic spectrum. *Org. Biomol. Chem.*, 6, 1877.
- Robertson, J. M. & Woodward, I., (1937). “An X-Ray Study of the Structure of the Phtalocyanines. Part III. The Metal-Free, Nickel, Copper and Platinum Complexes”. *J. Chem. Soc.*, 219-230.
- Roland, R., Jocelyne, F., Eric, B. B., Arthur, L. H. & Kurt W., (2002). Solution NMR Techniques for Large Molecular and Supramolecular Structures. *J. Am. Chem. Soc.*, 124, 41, 12144–12153.
- Sahoo, S.K., Manoharan, B. & Sivakumar, N., (2018). Why Perovskite and Perovskite Solar Cells?. *Perovskite Photovoltaics*, 1–24.

- Seoudi, R., El-Bahy, G. S., & El Sayed, Z. A. (2005). FTIR, TGA and DC electrical conductivity studies of phthalocyanine and its complexes. *Journal of Molecular Structure*, 753(1-3):119-126.
- Sha, W.E.I., Ren, X., Chen, L. & Choy, W.C.H., (2018). The efficiency limit of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite solar cells. *Applied Physics Letters*, 106(22), 221104.
- Smestad, G.P., Krebs, F.C., Lampert, C.M., Granqvist, C.G., Chopra, K.L., Mathew, X. & Takakura, H., (2008). Reporting solar cell efficiencies in Solar Energy Materials and Solar Cells. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 92, 371-373.
- Stuzhin, P. A., & Khelevina, O. G., (1996). "Azaporphirins: Structure of the reaction centre and reactions of complex formation". *Coor. Chem. Rev.*, 147:41-86.
- Sutton, L. E. & Kenney, M. E., (1967). Infrared and nuclear magnetic resonance studies of some tin phthalocyanines and hemiporphyrazines. *Inorganic Chemistry*, 6(10):1869-1872.
- Takahashi, K., Kuraya, N., Yamaguchi, T., Komura, T. & Murata, K., (2000). Three-layer organic solar cell with high-power conversion efficiency of 3.5%. *Sol. Energy Mater. & Sol. Cells.*, 61, 4, 403-416.
- Tanaka, M., Hayashi, S., Eu, S., Umeyama, T., Matano, Y. & Imahori, H., (2007). Novel unsymmetrically π -elongated porphyrin for dye-sensitized TiO_2 cells. *Chem. Commun.*, 2069-2071.
- Tang, C.W., (1986). Two-layer organic photovoltaic cell. *Appl. Phys. Lett.*, 48, (2), 183-185.
- Tau, P. & Nyokong, T., (2006). Synthesis, electrochemical and photophysical properties of phthalocyaninato oxotitanium (IV) complexes tetra-substituted at the α and β positions with arylthio groups. *Dalton Transactions*, (37):4482-4490.
- Thomas, A. L., (1990). Phthalocyanine Research and Applications.; CRC Press, Boca Raton, Florida.
- Tian, H., Yang, X., Chen, R., Hagfeldt, A. & Sun, L., (2009). A metalfree—black dye for panchromatic dye-sensitized solar cells. *Energy Environ. Sci.*, 2, 674-677.

- Tolbin, A. Y., Pushkarev, V. E., Nikitin, G. F. & Tomilova, L. G. (2009). Heteroligand and heteronuclear clamshell-type phthalocyanines: selective preparation, spectral properties, and synthetic application. *Tetrahedron Letters*, 50(34):4848-4850.
- Topuz, B.B., Gündüz, G., Mavis, B. & Çolak, Ü., (2013). Synthesis and Characterization of Copper Phthalocyanine and Tetracarboxamide Copper Phthalocyanine Deposited Mica-Titania Pigments. *Dyes Pigments*, 96, 31-37.
- Türe, E.İ., (13-14 Ekim 2008). Çatı Kaplama Malzemesi olarak Güneş Enerji Sistemleri. 4. Ulusal Çatı & Cephe Kaplamalarında Çağdaş Malzeme ve Teknolojiler Sempozyumu, İstanbul.
- Uchida, H., Tanaka, H., Yoshiyama, H., Reddy, P.Y., Nakamura, S. & Toru, T., (2002). Novel synthesis of phthalocyanines from phthalonitriles under mild conditions. *Synlett*, 10, 1649-1651.
- Uddin, M.A., Chan H.P. & Rahman, B.M.A., (2010). ‘Structural Improvement of Organic Photovoltaic Cell (OPVC) Towards Higher Efficiency.’ *Rev. Adv. Mater. Sci.*, 58-66.
- Urbani, M., Ragoussi, M.E., Nazeeruddin M.K. & Torres, T., (2019). Phthalocyanines for dye-sensitized solar cells. *Coord. Chem. Rev.*, 381, 1–64.
- Wöhrle, D., Eskes, M., Shigehara, K. & Yamada, A. (1993). A Simple Synthesis of 4, 5-Disubstituted 1, 2-Dicyanobenzenes and 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24-Octasubstituted Phthalocyanines. *Synthesis*, 1993(02), 194-196.
- Wu, J., Lan, Ç., Lin, J., Huang M., Huang, Y., Fanı, L. & Luo, G., (2015). Electrolytes in dye-sensitized solar cells. *Chem. Rev.*, 115, 5, 2136–2173.
- X. Sun, L. Wang & Z. Tan, (2015). “İmproved Synthesis of Soluble Metal-Free/Metal Phthalocyanine Tetracarboxylic Acids and Their Application in the Catalytic Epoxidation of Cyclohexene.” *Catalysis Letters*, 145(4), 1094–1102.
- Xian-Fu Zhang & Wenfeng Guo, (2012). “İmidazole Functionalized Magnesium Phthalocyanine Photosensitizer: Modified Photo-physics, Singlet Oxygen Generation and Photo-oxidation Mechanism.” *J. Phys. Chem.*, 116, 7651–7657.
- Yanik H., Aydın D., Durmuş M. & Ahsen, V., (2009). Peripheral and nonperipheral tetrasubstituted aluminium, gallium and indium phthalocyanines: Synthesis,

- photophysics and photochemistry. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 206, (1), 18-26.
- Yiru, P., Fenghua H., Zhipeng, L., Naisheng, C. & Jinling, H., (2004). Synthesis and characterization of an unsymmetrical diimide-disulfonato phthalocyaninatozinc dipotassium salt. *Inorg. Chem. Commun*, 7, 967.
- Yu, G., Gao, J., Hummelen, J.C., Wudl, F. & Heeger, A. J., (1995). Polymer photovoltaic cells: enhanced efficiencies via a network of internal donor-acceptor heterojunctions. *Science.*, 270, 1789-1791.
- Zhou, H., Zhang, Y., Mai, C., Collins, S.D., Bazan, G.C., Nguyen, T. & Heeger, A.J., (2015). Polymer Homo-Tandem Solar Cells with Best Efficiency of 11.3%. *Advanced Materials*, 11;27(10):1767-73.
- Zhou, R., Josse, F., Göpel, W., Öztürk, Z.Z. & Bekaroğlu, Ö., (1996). Phthalocyanines as sensitive materials for chemical sensors. *Appl. Organomet. Chem.*, 10, 557-577.

ÖZGEÇMİŞ

Adı ve Soyadı : AYŞE KOCA

Doğum Tarihi :

E-mail :

Öğrenim Durumu : Yüksek Lisans

Derece	Bölüm/Program	Üniversite	Yıl
Lisans	Enerji Sistemleri Mühendisliği	Mersin Üniversitesi	2016-2020
Yüksek Lisans	Enerji Sistemleri Mühendisliği	Tarsus Üniversitesi	2021-2023