

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ÇİNKO, KOBALT ve NİKEL İÇEREN
FTALOSİYANİNLERİN BOYA DUYARLI GÜNEŞ
PİLLERİNDE KULLANIMLARININ İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Bahar CANER

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA
Enstitü Bilim Dalı : ANALİTİK KİMYA
Tez Danışmanı : Prof. Dr. İlkay ŞİŞMAN

Haziran 2019

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ÇİNKO, KOBALT ve NİKEL İÇEREN
FTALOSİYANİNLERİN BOYA DUYARLI GÜNEŞ
PİLLERİNDE KULLANIMLARININ İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Bahar CANER

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Enstitü Bilim Dalı : ANALİTİK KİMYA

Bu tez 19.06.2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği ile kabul edilmiştir.

**Prof. Dr.
İlkay ŞİŞMAN
Jüri Başkanı**

**Doç. Dr.
Mehmet NEBİOĞLU
Üye**

**Dr. Öğr. Üyesi
Hülya DEMİRHAN
Üye**

BEYAN

Tez içindeki tüm verilerin akademik kurallar çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, görsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uygun şekilde sunulduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezde yer alan verilerin bu üniversite veya başka bir üniversitede herhangi bir tez çalışmasında kullanılmadığını beyan ederim.

Bahar CANER

19.06.2019

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimin boyunca değerli bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım, araştırmanın planlanmasından yazılmasına kadar tüm aşamalarında yardımlarını esirgemeyen, teşvik eden ve aynı titizlikte beni yönlendiren değerli danışman hocam Prof. Dr. İlkay ŞİŞMAN'a teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuar olanakları konusunda anlayış ve yardımlarını esirgemeyen Sakarya Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölüm Başkanı Prof. Dr. Abdil ÖZDEMİR'e teşekkür ederim.

Son olarak, hayatım boyunca her türlü maddi ve manevi desteğini bir an olsun eksik etmeyen, sevgiyle beni yetiştiren annem Hatice Ergezen'e, babam Vicdan Ergezen'e ve canım kardeşim Furkan Ergezen'e, arkadaşlığı ve dostluğu ile çalışmalarına destek veren Melike Can'a ve yüksek lisans çalışmalarım süresince çalışmalarına yardımcı olan ve her zaman her şartta bana destek olan eşim Araő. Gör. Celal Caner'e tüm kalbimle teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	i
İÇİNDEKİLER	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	iv
ŞEKİLLER LİSTESİ	vi
TABLolar LİSTESİ	viii
ÖZET	ix
SUMMARY	x

BÖLÜM 1.

GİRİŞ.....	1
------------	---

BÖLÜM 2.

BOYA DUYARLI GÜNEŞ PİLLERİ	3
2.1. Boya Duyarlı Güneş Pillerinin Tarihçesi.....	3
2.2. BDGP' nin Bileşenleri.....	4
2.3. BDGP' nin Çalışma Mekanizması.....	4
2.4. BDGP' lerin Performans Parametreleri.....	6
2.4.1. Verimlilik üzerine parametrelerin etkisi	8
2.5. BDGP' lerin Avantajları	8
2.6. BDGP' lerde Duyarlaştırıcı (Boya).....	9
2.6.1. Ftalosiyeninler	10

BÖLÜM 3.

MATERYAL VE YÖNTEM	13
3.1. Materyal.....	13

3.2. Yöntem.....	13
3.2.1. Kullanılan kimyasallar.....	13
3.2.2. Kullanılan teknikler	14
3.2.3. BDGP Yapımı	14
3.2.4. Fotoelektrokimyasal testler.....	15
BÖLÜM 4.	
ARAŞTIRMA BULGULARI.....	17
4.1. Komplekslerin Ultraviyole-Görünür Bölge Absorpsiyon Davranışları	17
4.2. Elektrokimyasal Çalışmalar.....	20
4.3. BDGP'lerin Fotovoltaik Performansı.....	22
BÖLÜM 5.	
TARTIŞMA VE SONUÇ.....	29
KAYNAKLAR.....	30
ÖZGEÇMİŞ.....	37

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

BDGP	: Boya duyarlı güneş pili
Pc	: Ftalosiyenin
MPc	: Metalli ftalosiyenin
FTO	: Flor katkılanmış kalay oksit
IPCE	: Foton-akım verimi oranı
UV	: Ultra viyole
NMR	: Nükleer manyetik rezonans
NHE	: Normal hidrojen elektrot
HOMO	: En yüksek enerjili dolu moleküler orbital
LUMO	: En düşük enerjili boş moleküler orbital
FT-IR	: Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
GCE	: Camsı karbon elektrot
CB	: İletkenlik bandı
I_{sc}	: Kısa devre akımı
V_{oc}	: Açık devre voltajı
FF	: Doluluk faktörü
η	: Enerji dönüşüm verimi
L_n	: Elektron difüzyon uzunluğu
L_p	: Boşluk difüzyon uzunluğu
G	: Oluşum hızı
I_0	: Ters akımın doygunluk yoğunluğu
V_T	: Sıcaklık voltajı
J_{max}	: Maksimum akım
P_{max}	: Maksimum güç noktası
I_{max}	: Maksimum akım noktası

V_{max}	: Maksimum voltaj
ΔE_p	: Pik potansiyelleri farkı
J_{sc}	: Kısa devre akımı
λ	: Işın dalga boyu
λ_{max}	: Maksimum dalga boyu
ε	: Molar absorpsiyon katsayısı
E_{0-0}	: Bant aralığı
f_{max}	: Maksimum frekans
R_{ct}	: Yük transfer direnci
τ_e	: Elektron ömrü

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. BDGP'lerin yapısı	4
Şekil 2.2. BDGP'lerin çalışma mekanizması.....	5
Şekil 2.3. BDGP'de gerçekleşen olayların zaman ölçeği.....	5
Şekil 2.4. Bir BDGP'deki akım-voltaj eğrisi.....	7
Şekil 2.5. Ftalosiyanın genel yapısı ve numaralandırılması; α -periferal, β -periferal olmayan.....	11
Şekil 2.6. İzindol birimlerinde α -periferal veya β -periferal olmayan mono değişkene sahip ftalosiyaninler için basitleştirilmiş yapısal formül..	12
Şekil 3.1. (E)-4-(4-(3-oxo-3-(tiyofen-2-il)prop-1-enil)fenoksi) substitue Zn, Ni ve Co metalli ftalosiyaninlerin açık yapısı	14
Şekil 3.2. BDGP hazırlama akım şeması.....	15
Şekil 4.1. $4 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ THF çözeltisindeki ZnPc, NiPc ve CoPc komplekslerinin elektronik absorpsiyon spektrumları.....	18
Şekil 4.2. THF' deki kompleks 4'ün farklı konsantrasyonlarda elektronik absorpsiyon spektrumları: (A) 16×10^{-6} , (B) 8×10^{-6} , (C) 4×10^{-6} , (D) 2×10^{-6} , (E) $1 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$	19
Şekil 4.3. Kompleks 5' in çeşitli çözücülerdeki elektronik absorpsiyon spektrumları ($2 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$).....	20
Şekil 4.4. 0,1 M TBABF ₄ içeren DCM çözeltisindeki komplekslerin dönüşümlü voltamogramları.....	21
Şekil 4.5. Komplekslerin şematik enerji-seviye diyagramı.....	22
Şekil 4.6. CDCA varlığında ve CDCA yokluğunda, komplekslerden yapılan BDGP'lerin J-V eğrileri.....	23
Şekil 4.7. Boya olarak kullanılan ZnPc, CoPc ve NiPc metalftalosiyaninlerin BDGP'de verimliliği.....	24

Şekil 4.8. CDCA varlığında (+) ve CDCA yokluğunda (-) TiO_2 üzerinde adsorbe olmuş komplekslerin elektronik absorpsiyon spektrumları.....	26
Şekil 4.9. CDCA varlığında komplekslerden üretilmiş BDGP'lerin IPCE spektrumları.....	27
Şekil 4.10. CDCA varlığında elde edilen BDGP'lerin (a)Nyquist ve (b)Bode dizilerinin grafikleri.....	28

TABLolar LİSTESİ

Tablo 4.1. Duyarlaştırıcıların optik ve elektrokimyasal özellikleri.....	18
Tablo 4.2. BDGP'lerin fotovoltaiik parametreleri.....	24

ÖZET

Anahtar kelimeler: Şalkon, Ftalosiyenin, Metal iyonlar, Elektrokimya, Boya duyarlı güneş pilleri.

Bu çalışmada, şalkon ((E)-3-(4-hidroksifenil)-1-(tiyofen-2-il)prop-2-en-1-on) içeren periferel tetra-substitue metalli ftalosiyeninler (MPc, M = Zn, Co, Ni) boya duyarlı güneş pilleri (BDGP) için kullanılmıştır. Duyarlaştırıcı olarak kullanılan MPc'lerin elektrokimyasal, optik ve fotovoltaiik özellikleri incelenmiştir. Elektrokimyasal analize göre ZnPc (**4**) ve NiPc (**6**) sadece Pc halkasına ait redoks reaksiyonları verirken, CoPc (**5**)'nin ise metalin 3d orbitallerinin Pc'nin HOMO ve LUMO seviyeleri arasında olması sebebiyle hem metal hem de halkadan kaynaklanan redoks reaksiyonları verdiği tespit edilmiştir. Kompleksteki redoks aktif metal iyonunun elektron transferini azaltması sebebiyle **5**'ten imal edilen BDGP en düşük enerji dönüşüm verimini (% 0,51) vermiştir. Buna karşın, elektron transferini azaltmayan redoks inaktif metal iyonları içeren **4** ve **6** no'lu komplekslerden yapılmış BDGP'ler ise sırasıyla % 1,27 ve % 1,11 gibi makul düzeylerde enerji dönüşüm verimleri göstermişlerdir. Verimler arasındaki küçük de olsa görülen bu fark, **4**'ün **6**'ya göre daha küçük bant aralığı enerjisi ve daha yüksek molar absorpsiyon katsayısı göstermesinden kaynaklanıyor olabilir. Çünkü bu özellikler, görünür bölgede geniş absorpsiyon ve yüksek fotoakım görülmesine sebep olmaktadır.

INVESTIGATION OF USE OF ZINC, COBALT and NICKEL PHTHALOCYANINES IN DYE-SENSITIZED SOLAR CELLS

SUMMARY

Keywords: Chalcone, Phthalocyanine, Metal ions, Electrochemistry, Dye-sensitized solar cells.

In this study, the peripherally tetra-substituted metallophthalocyanines (MPcs, M = Zn, Co, Ni) bearing the chalcone, (E)-3-(4-hydroxyphenyl)-1-(thiophen-2-yl)prop-2-en-1-one, for dye-sensitized solar cells (DSSCs) were used. Electrochemical, optical and photovoltaic properties of all the MPcs as sensitizers were examined. Electrochemical studies reveal that while the ZnPc (**4**) and NiPc (**6**) give only Pc ring-based redox reactions, the CoPc (**5**) shows the redox reactions based on both the central metal and the ring due to the metal 3d orbitals locate between the Pc HOMO and LUMO. The DSSC based on **5** gave the lowest power conversion efficiency (0.51%), perhaps due to the presence of a redox active central metal ion in the core of the complex, which results in a decrease electron transfer in the device. However, the DSSCs based on the redox inactive central metal ions, which cannot reduce electron transfer, showed reasonable power conversion efficiencies of 1.27% and 1.11% for **4** and **6**, respectively. The slight difference between the efficiencies can be attributed to narrower band gap and higher molar extinction coefficient of **4** than **6**, which ensure a broader light absorption in the visible region and higher photocurrent.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Son yıllarda yeryüzünde bulunan fosil yakıtlarının azalmasından dolayı, temiz ve sürdürülebilir enerji ihtiyacını karşılamak oldukça önemli arz etmektedir. Üstelik fosil yakıtların tüketimiyle artan CO₂ emisyon değerlerinin yol açtığı iklim değişiklikleri küresel boyutlarda tehlikeli hale gelmiştir. Bu küresel zorluk düşük maliyetli, yenilenebilir ve sürdürülebilir enerji kaynakları ve teknolojilerinin getirilmesiyle azaltılabilir [1]. Ekonomik olarak uygulanabilir, yenilenebilir ve sürdürülebilir enerji erişiminin çevre ve toplum gelişimi için önemi büyüktür [2]. Diğer kaynaklarla karşılaştırıldığında yenilenebilir ve yeşil enerji kaynakları olarak bilinen güneş, rüzgâr, hidroelektrik, jeotermal ve biyokütle çok daha geniş kullanım alanlarına sahiptir. Şüphesiz neredeyse sonsuz ve temiz olması bakımından yenilenebilir enerji kaynakları arasında en çok ilgi güneş enerjisi üzerinedir.

Bilindiği üzere güneş enerjisinin oldukça az bir kısmı ($1,75 \times 10^{17}$ W) dünya yüzeyine ulaşmaktadır. Buna rağmen, sadece bir saat süresince yeryüzüne ulaşan güneş ışınları, yeryüzündeki yıllık enerji talebinin tamamını karşılayabilmektedir. Fakat bu güneş ışınlarının etkili bir biçimde elektrik enerjisine dönüştürülmesi hala kolaylıkla gerçekleştirilememektedir [3]. Güneş 4,5 milyar yıllık yaşam süresine sahiptir ve bu da onu neredeyse sınırsız yapmaktadır. En temiz ve sürdürülebilir enerji kaynağı olarak güneşin muhteşem kalitesi herhangi bir zehirli atığa ya da gaz emisyonuna da kesinlikle yol açmamaktadır [4]. Fakat güneş enerjisinin dezavantajlarından birkaçı değişkenliği, iklim şartları ve gün içerisinde 24 saat görünür olmamasıdır. Güneş ışınlarını elektrik enerjisine çeviren % 6 enerji dönüşüm verimi veren p-n tipi güneş pili ilk kez 1954 yılında üretilmiştir [5] ve uyduların dış yüzeyinde enerji kaynağı olarak kullanılmışlardır [6]. Sonraki yıllarda söz konusu uydularda kullanılan güneş pillerinin enerji dönüşüm verimi % 15 ile % 20

düzeylerine çıkmıştır [7]. Günümüzde güneş pillerinin enerji dönüşüm verimi % 25,6'ya kadar ulaşmıştır [8]. Bununla birlikte güneş pillerinin yüksek üretim maliyetleri, fazla ağırlıkları ve geniş uygulama alanına ihtiyaç duyması sebebiyle dünya üzerinde kullanımı düşük oranlardadır. Bu zorluklar, araştırmacıları geleneksel güneş pillerinden daha ucuz ve daha az alan gerektiren alternatif güneş pillerini geliştirmeye teşvik etmiştir. Son yıllarda geleneksel güneş pillerine alternatif olarak, organik güneş pilleri yoğun bir şekilde ilgi görmektedir. Günümüzde polimer, sıralı ve boya duyarlı güneş pilleri organik güneş pilleri kapsamında araştırmacılar tarafından çalışılmaktadır.

Söz konusu tez kapsamında duyarlaştırıcı olarak, sentezi kolay, kararlı ve görünür bölgede absorpsiyon yapan ftalosiyanın bileşiklerinin kullanıldığı boya duyarlı güneş pillerinin (BDGP) yapımı ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Buna göre önce 3 farklı metal içeren şalkon grubu barındıran ftalosiyanın bileşiklerinin (ZnPc, NiPc ve CoPc) optik ve elektrokimyasal özellikleri incelenmiştir. Daha sonra söz konusu bileşiklerden imal edilen BDGP'lerin fotovoltajik performansları karakterize edilmiştir.

BÖLÜM 2. BOYA DUYARLI GÜNEŞ PİLLERİ

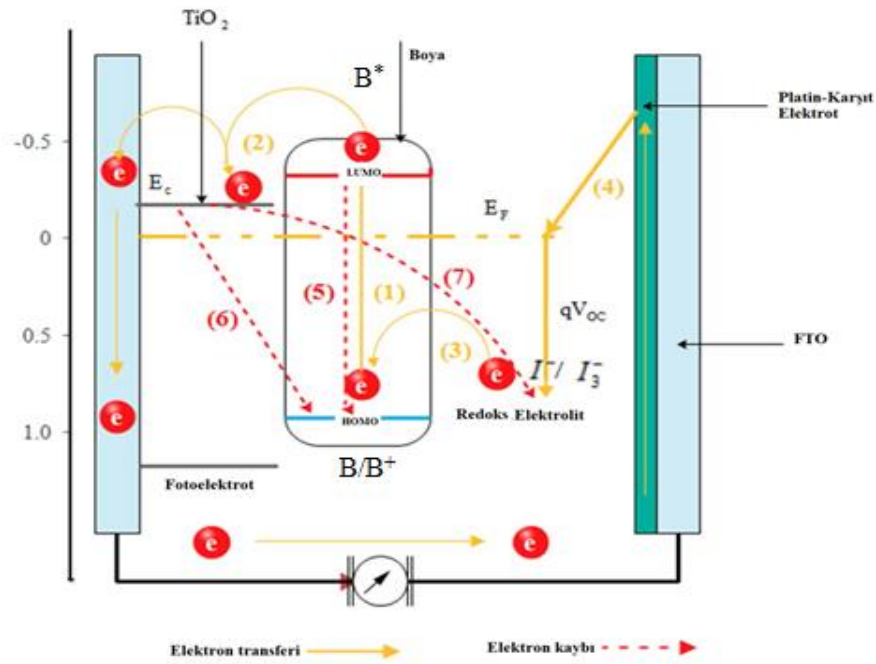
2.1. Boya Duyarlı Güneş Pillerinin Tarihçesi

Boya duyarlı güneş pili (BDGP) kavramı ilk kez Gratzel ve O'regan tarafından 1991'de başarılı bir şekilde ortaya konulmuştu, fakat foto-elektro-kimya fikri çok daha eskilere dayanmaktaydı ve temelleri 19. yy.dan önce atılmaya başlanmıştı. İngilizce kaynaklara erişilememesinden dolayı 19. yy.dan önceki bazı çalışmalar tanınmamıştır. 1873'te Vogel gümüş halojenür emilsiyonun kırmızı ışığa duyarlılığını sağlayan boya olarak kullanımı fikrini geliştirmiştir [9]. 1887 yılında fotoelektrik duyarlılık rapor edilmişken, 1968'de ise boya duyarlı fotoakımı sağlayan n-tipi çinko oksit ve p-tipi perilen için teorik modeller sunulmuştur [10].

1969 yılında yarıiletken elektrotların fotoakım araştırmaları gerçekleştirilmiştir [11]. 1971'de bitkilerden doğal olarak elde edilebilen türlerin (klorofil) foto-elektro-kimyasal reaksiyonlarının araştırılması ZnO mono kristalleri ile gerçekleştirilmiştir [12]. 1972 yılında organik boya yoluyla ışığın elektrokimyasal enerjiye dönüşümü, foto-elektro-kimyasal reaksiyonlarla açıklanmıştır [13]. 1976 yılında boya duyarlı sıvı elektrolit ve farklı diğer elektrolitleri içeren foto hücrelerin fotoakım ölçümleri yapılmıştır. Bu çalışmalarda, fotoakım ve kuantum verimi sırasıyla $10^{-6} - 10^{-9}$ A cm^{-2} ve $\leq 10^{-2}$ olarak bulunmuştur [14]. 1984 yılında yapılan çalışma, Ru(bipiridin)₃⁺² şeklindeki kromoforlar ve SrTiO₃ ve TiO₂ yarıiletkenleriyle gerçekleştirilmiştir [15]. 1988 yılında büyük yüzey alanına sahip polikristal TiO₂ filmi kullanılarak görünür bölgede boyanın maksimum dalga boyunda absorpsiyon yapması sayesinde spektral duyarlılık elde edilmiş ve uyarıcı fotonun dönüşüm verimliliği % 73 olarak bulunmuştur [16]. O'regan ve Gratzel gözenekli yapıdaki yarıiletkenleri araştırarak BDGP'ler ile daha detaylı çalışmalar yapmışlar ve güneş enerjisi elektrik enerjisine % 7,1 - % 7,9 verim oranlarında çevrilmiştir [17].

2.2. BDGP'nin Bileşenleri

Şekil 2.1'de görüldüğü üzere BDGP'ler 5 parçadan oluşmaktadır: (1) Saydam iletken oksit (flor katkılı kalay oksit, FTO) ile kaplanmış mekanik yapı, (2) Nano gözenekli metaloksit kullanılmış (TiO_2) yarıiletken film, (3) Yarıiletkenin üzerine absorplanmış duyarlaştırıcı olarak çalışan boya, (4) Redoks elektroliti (I^-/I_3^-), (5) Elektronların redoks elektrolitine doğru geçişini sağlayan platin kaplı karşıt elektrot.

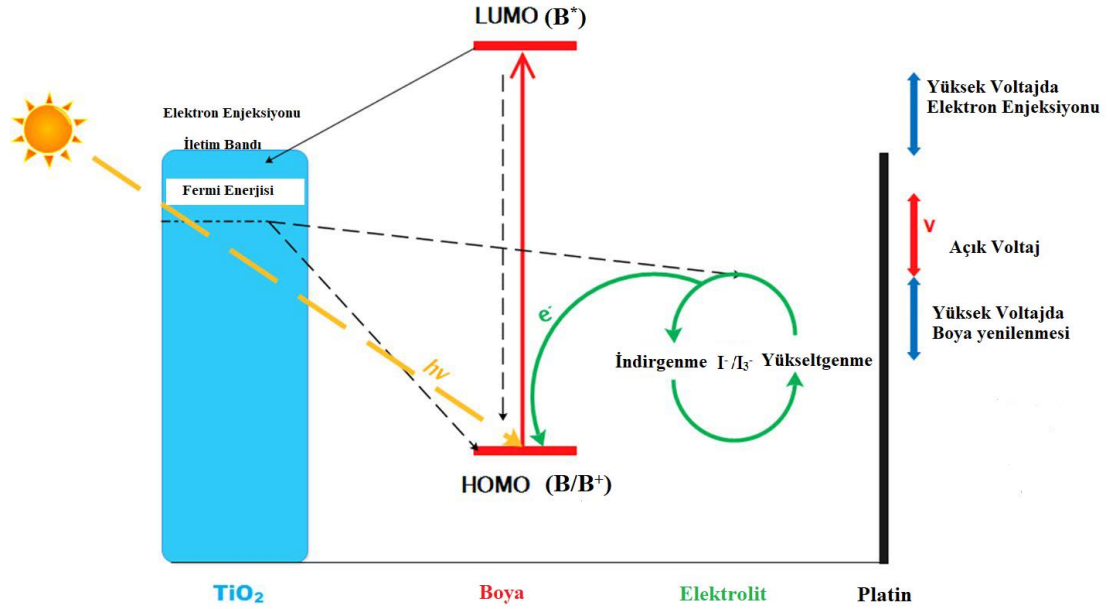


Şekil 2.1. BDGP'lerin yapısı [18]

2.3. BDGP'nin Çalışma Mekanizması

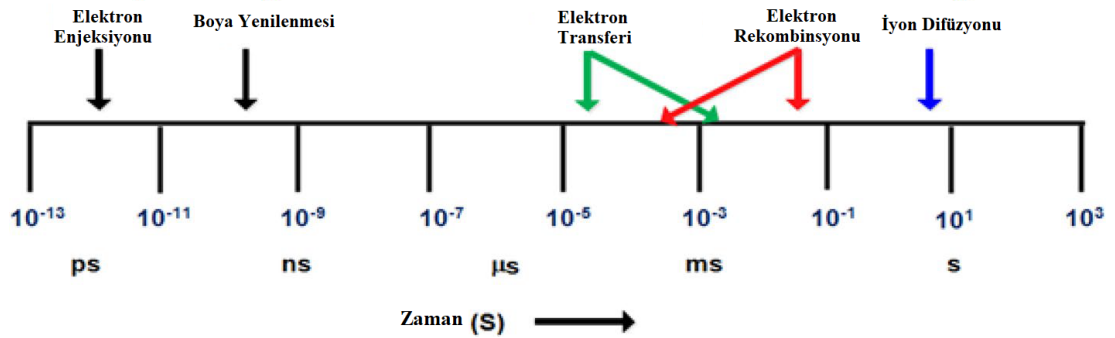
Güneş ışınları foton olarak adlandırılan küçük parçacıklardan oluşmaktadır. Boya (duyarlaştırıcı) fotonu absorbe ettiği zaman, en yüksek enerjili dolu orbitalde (HOMO) bulunan elektron uyarılır ve en düşük enerjili boş orbitale (LUMO) ulaşır (Şekil 2.1). Uyarılan elektron LUMO'dan yarıiletkenin iletim bandına (E_c) gönderilir. Böylelikle duyarlaştırıcı elektronegatif olur. Duyarlaştırıcıyı temel (kararlı) haline döndürmek için redoks elektroliti duyarlaştırıcıya elektron verir. Bu esnada yarıiletkendeki elektron karşıt elektrota geçer ve böylece elektronunu

kaybetmiş elektrolitin elektron alması sağlanmış olur (Şekil 2.2). Böylece elektrolit kendini yenilemiş olur.



Şekil 2.2. BDGP'lerin çalışma mekanizması [18]

Bir BDGP'nin herbir bileşeninin özel bir fonksiyona sahip olması, herbir bileşen için ayrı çalışma yapılarak fotovoltaj performansın geliştirilmesine imkân vermektedir. Ayrıca BDGP'de gerçekleşen olaylar Şekil 2.3'de görüldüğü üzere birbirinden farklı sürelerde olmaktadır [19]. Bütün bu basamaklar belirli bir etki seviyesine sahiptir ve bu basamakların birleşmesiyle güneş pillerinin net fotovoltaj etkinliği ortaya çıkmaktadır. Kısaca, Bir BDGP'de yüksek fotoakım ve potansiyel farkının oluşumu başlıca hedefdir [20].



Şekil 2.3. BDGP'de gerçekleşen olayların zaman ölçeği [19]

2.4. BDGP'lerin Performans Parametreleri

BDGP'lerin performansı 4 temel parametre ile ölçülebilir;

- Kısa devre akımı (I_{sc}),
- Açık devre voltajı (V_{oc}),
- Doluluk faktörü (FF),
- Enerji dönüşüm verimi (η).

I_{sc} , güneş ışınımı altında ve sıfır voltajda bir BDGP'nin ulaşabildiği en yüksek akımıdır. I_{sc} , tepe noktası olan maksimum akımın aktif hücre alanına oranıdır. Akım-voltaj eğrisinde tanımlandığı üzere I_{sc} cihaz tarafından üretilebilir.

I_{sc} farklı değişkenlere bağlıdır;

- Güneş hücre alanı,
- Gelen ışık spektrumu,
- Foton sayısı,
- BDGP'nin ışığı toplama olasılığı,
- Optik özellik,
- Malzeme özellikler ve çalışma koşulları,
- Yüzey pasivasyonu,
- Difüzyon uzunluğu.

Bunlar arasında en kritik parametrelerden ikisi yüzey pasivasyonu ve difüzyon uzunluğudur [21,22].

I_{sc} aşağıdaki formülle hesaplanabilmektedir.

$$I_{sc} = qG (L_n + L_p) \quad (2.1)$$

Burada L_n ve L_p elektron ve boşluk difüzyon uzunluğunu, G ise oluşum hızını tanımlamaktadır [23].

V_{oc} ise akım olmadığında dış devredeki maksimum voltajı tanımlar. V_{oc} hücre alanından bağımsızdır ve sabittir. BDGP'nin sabit V_{oc} altında enerji üretmesi için sıcaklığın aydınlatma şartlarının da sabit olması gerekmektedir [24,25].

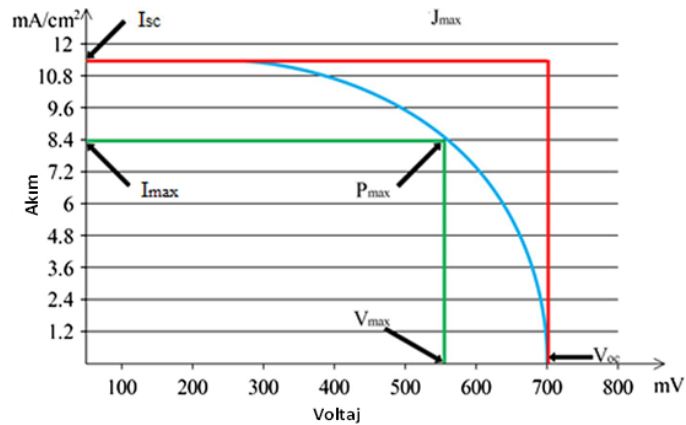
V_{oc} aşağıdaki formülle hesaplanabilmektedir.

$$V_{oc} = V_T \ln \left(1 + \frac{I_{sc}}{I_0} \right) \quad (2.2)$$

Burada I_0 akımın ters doygunluk yoğunluğu ve V_T sıcaklık voltajıdır. Güneş pilinin gücü akım ve voltajın hücreden geçmesiyle üretilir. I_{sc} 'de tepe noktası sıfırdır, çünkü V_{oc} de sıfırdır. Güneş pili tarafından üretilen maksimum enerjiye Şekil 2.4'te görüldüğü gibi V değeri, V_{max} ve I değeri, I_{max} olduğu zaman ulaşılır. Akım-voltaj eğrisinin eğilim noktası maksimum enerji (güç) noktası (P_{max}) olarak isimlendirilir ve bu noktada maksimum elektrik enerjisi üretilir. Doldurma faktörü (FF), maksimum gücün I_{sc} ve V_{oc} 'nin çarpımlarının oranına eşittir [26,27].

Doldurma faktörü aşağıdaki formülle hesaplanabilmektedir.

$$FF = \frac{P_{max}}{I_{sc} \times V_{oc}} \quad (2.3)$$



Şekil 2.4. Bir BDGP'deki akım-voltaj eğrisi [18]

2.4.1. Verimlilik üzerine parametrelerin etkisi

Normal koşullar altında cihaz verimini maksimuma ulaştırmak için V_{oc} , I_{sc} ve FF parametreleri optimize edilebilir. Örneğin, yüksek redoks potansiyeli olan Co(II, III) redoks çifti, elektrolit olarak kullanıldığında V_{oc} arttırılabilir. Görünür ve yakın IR bölgelerinde absorpsiyon spektrumuna sahip olan pankromatik bir duyarlaştırıcı I_{sc} 'yi arttırmak için kullanılabilir. FF verimi arttırmak için optimize edilmesi gereken başlıca parametrelerden bir diğeridir. Seri direncin azaltılmasıyla ve paralel devre direncinin artırılmasıyla ve difüzyon ve elektron transferi için yüksek voltajın azaltılmasıyla FF'nin artması sağlanabilir. Sonuç olarak daha iyi bir verim elde edilir ve güneş pilinin teoritik maksimum gücüne yakın bir değere ulaşılır [28].

2.5. BDGP'lerin Avantajları

Günümüzde BDGP'lerin enerji dönüşüm verimi diğer geleneksek güneş pilleriyle kıyaslandığında ticari kullanım için gelecek vadetmemektedir. Fakat araştırmacıların zaman harcaması için bazı çekici özelliklere de sahiptir. Bu etkiliyeci özelliklerden bir tanesi normal çalışma sıcaklığı aralığının 25-60°C arasında olmasıdır. Silisyum esaslı güneş pillerinde sıcaklık değişimi ile verim % 20 azalabilirken, BDGP'lerde verim sıcaklığa bağlı değildir [29]. BDGP dağınık güneş enerjisini silisyum esaslı boya pillerinden daha etkin bir şekilde kullanabilir. Verimlilik doğrudan gelen ışına karşı daha hassastır, böylelikle parça mekanizması gerekli değildir. Bu işlemin maliyet avantajına sahip olacağı kabul edilebilir. BDGP'lerin tamamının üretimi için gerekli olan materyaller düşük maliyetlidir, bol miktarda bulunur ve çevreye duyarlıdır. Üretim malzeme miktarında hiçbir değişim olmadan terawatt ölçülere kadar arttırılabilir. Herhangi bir güneş teknolojisi için gerekli olan özelliklerden bir tanesi de kararlı olmasıdır. Buna göre bir BDGP'nin açık alanda 20 yıldan fazla bir sürede yapısının bozulmadan kaldığı bilinmektedir. Üst kısımda belirtilen avantajlar göz önünde bulundurularak, BDGP'lerin iyi bir gelecek için daha çok araştırma zamanı ve para kaynağına ihtiyaç duyan önemli bir araştırma konusu olduğu açıkça görülmektedir.

2.6. BDGP'lerde Duyarlaştırıcı (Boya)

Güneş enerjisinin absorpsiyonundan, elektronun uyarılmasından, uyarılan elektronun yarıiletkenin iletim bandına enjeksiyonundan sorumlu olan boya (duyarlaştırıcı), BDGP'lerin çekirdeği olarak kabul edilir. Kısaca, boya ışıktan ürün verimliliğinde ve toplam fotoelektrik dönüşüm verimliliğinde önemli bir etkiye sahiptir.

Yüksek miktarlı üretimler için, duyarlaştırıcı kolay sentezlenmeli geri dönüştürülebilecek kadar düşük zehirlilik içermeli ve en az 20 yıl boyunca yüksek foto kararlılığına sahip olmalıdır [30].

Herhangi bir boyanın BDGP uygulamasında iyi bir aday olması için şu özelliklere sahip olması gereklidir:

- Boya, yarıiletkenin (TiO_2) üzerine adsorbe olabilecek uygun çözücüde çözünebilmelidir.
- Boya yarıiletkene kimyasal bağ ile bağlanmalıdır. Bu da boyaya bağlanabilen grup eklenmesiyle gerçekleştirilebilir.
- Enerji seviyeleri, boyanın LUMO enerjisinin yarıiletkenin LUMO'sundan yüksekte ve HOMO enerjisinin ise elektrolitin redoks potansiyelinden alçakta olması ile optimize edilebilir.
- Boyanın absorpsiyon spektrumu geniş ve tercihen IR bölgesine kadar yayılmış şekilde olmalıdır [31].
- Boya güçlü ışık dönüşüm kapasitesine sahip olmalıdır [32].

Işık duyarlaştırıcının tasarımı performans optimizasyonu için temel gereksinimlerden bir tanesidir [33]. Yıllar boyunca önemli sentetik denemeler yayınlanmış ve birçok boya bu alanda önemli kilometre taşlarından olmuştur. Bunlar porfirinler, ftalosiyeninler, metal içermeyen tüm organik boyalar ve Ru(II) polipiridil kompleksleri olarak sayılabilir. Geliştirilmiş olan çok yönlü sentetik stratejiler için önemli nokta, optimum performans sağlanmasına yönelik boya sentezinin gerçekleştirilmesidir. Optimum performansın sağlanması bakımından, boyanın yük

enjeksiyonu ve ilk haline dönmesi için uygun enerji seviyelerine sahip olması ve görünür ve yakın IR bölgelerinde boyanın geniş absorpsiyon vermesi için ise TiO_2 yüzeyine adsorbe olmuş ve/veya bağlanmış boyanın yöneliminin ve geometrisinin belirlenmesi gerekmektedir.

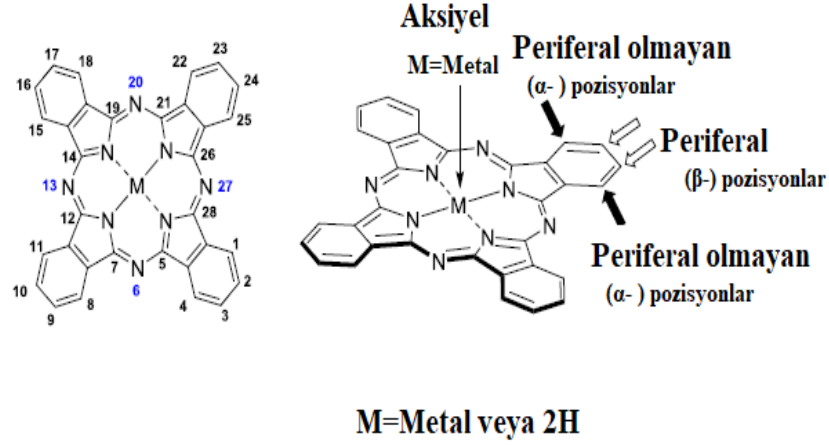
Boya olarak ftalosiyanimler; ışığı iyi absorplamaları ve fiziksel ve kimyasal dayanıklılıklarının yüksek olması sebebiyle önemli bir kullanım alanına sahiptirler [34].

2.6.1. Ftalosiyanimler

Ftalosiyanimler, yüksek kimyasal termal ve ışık kararlılığına sahip, fotovoltaik uygulamalar için önemli özellikler barındıran kararlı ve yoğun renkli makro bileşiklerdir. Ftalosiyanimler özellikle BDGP'lerin gelişiminde çok önemli bir rol oynamaktadırlar. Ftalosiyanimlerin ışık dönüşüm kapasiteleri yüksek olmasından dolayı yoğun bir şekilde sentezlenmektedirler.

Ftalosiyanimler termal ve kimyasal kararlı, 2 boyutlu tetrapirolik makrohetarosiklik birleşiklerdir. Ftalosiyanimler 18 delokalize π elektronuna sahip olduklarından dolayı güneş spektrumunda kırmızı/yakın kızılötesi (NIR) bölgelerde geniş absorpsiyon bantları (pikleri) verirler. Söz konusu absorpsiyonlar yoğun Soret ve Q bantları ile ayırt edilir. Bu bantlar $300000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ olacak kadar yüksek molar absorptivite katsayısına ve yüksek floresans kuantum verimlerine sahiptirler [35,36]. Q bandı, türevinin simetrisine bağlı olarak tek veya bölünmüş olabilir ve absorpsiyon bant genişliği farklı değişkenlerin moleküle bağlanması ile kayma gösterebilir. Güçlü absorpsiyon özellikleri dışında, ftalosiyanimlerin yoğun şekilde konjuge aromatik kromoforik yapısından kaynaklanan çok sayıda özelliği bulunmaktadır. Bu özellikler farklı teknolojik alanlarda yeni moleküler malzemelerin yapımı için ftalosiyanimleri önemli hale getirmektedir [37,38]. Bu düzlemsel ve yüksek konjuge makrosiklik bileşikler π - π supramoleküler (J ya da H agregasyonları ya da kümelenmeleri) oluşmasıyla kendiliğinden yığınlar halinde organize olma eğilimindedir [39]. Ek

olarak metal merkezleri, periferel olan, periferel olmayan ve eksenel değişkenleri ile dizayn edilebilen zengin bir redoks kimyasına sahiptirler (Şekil 2.5).

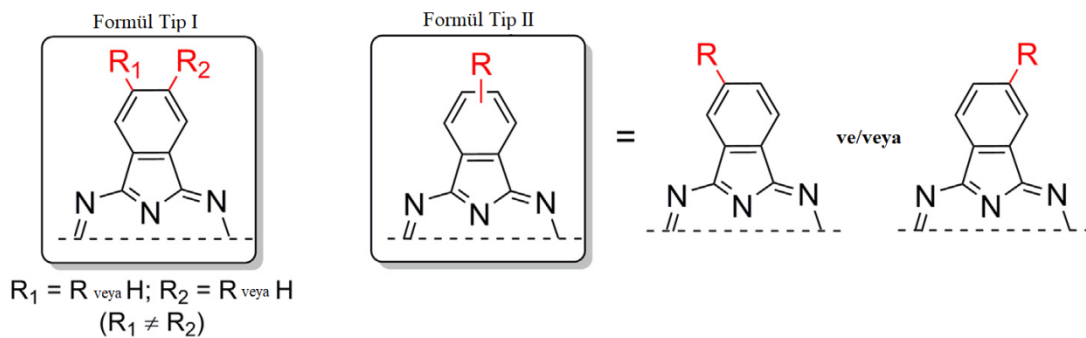


Şekil 2.5. Ftalosiyenin genel yapısı ve numaralandırılması; α -periferel, β - periferel olmayan [40]

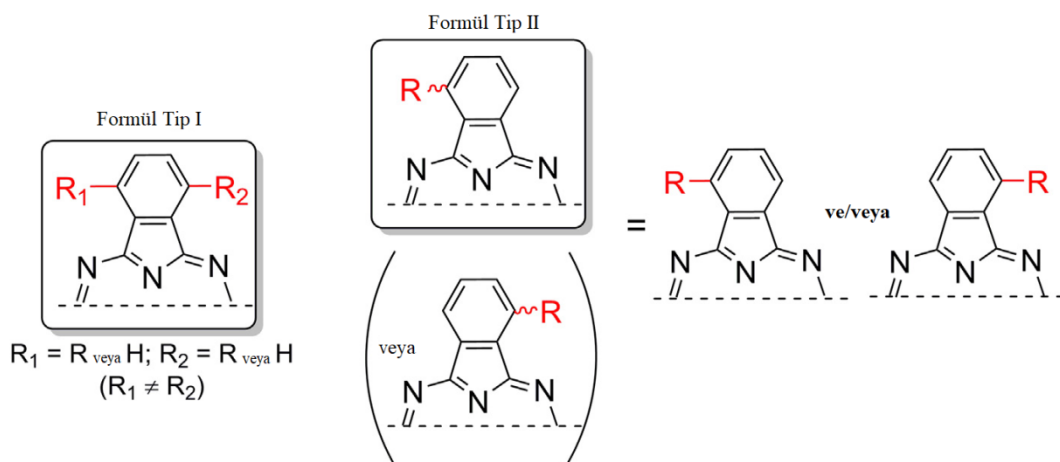
Bu kızılötesi/yakın kızılötesi pigmentlerin fiziksel ve optiksel özellikleri, organik elektronikler, fotovoltaiçler, katalizörler ve fotodinamik terapi gibi birçok uygulama alanında mükemmel bir aday olmalarını sağlamaktadır. Bazı istisnalar dışında, mono değişkenli ftalonitrillerden başlayarak ftalosiyenin sentezi genellikle izoindol bölgelerine bağlı R gruplarının göreceli pozisyonu nedeniyle rejyoizomerlerin bir karışımını verir. Özellikle BDGP uygulamalarında en uygun absorpsiyon geometrisinin elde edilmesi için bağlanma grupları bir ya da daha fazla β -pozisyonunda bulunmalı ise de diğer 3 grup α - değişkenli olabilir. Elde edilebilecek rejyoizomer nedeniyle, yoğunlaştırılmış yapısal formül işareti (Tip 1, Şekil 2.6.) çoğu zaman tam detaylandırılmayacak kadar karmaşıktır. Bu nedenle Tip 2 formu biçimsel olmasa da daha açıklayıcı olması amacıyla genellikle Tip 1'e tercih edilir.

β - pozisyonlar veya Periferal

(Pozisyonlar 2,3,9,10,16,17,23 ve 24)

 **α - pozisyonlar veya Periferal olmayan**

(Pozisyonlar 1,4,8,11,15,18,22 ve 25)



Şekil 2.6. İzoindol birimlerinde α -periferal veya β -periferal mono değişkene sahip ftalosiyanimler için basitleştirilmiş yapısal kimyasal formül [40]

BÖLÜM 3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

Çalışmada söz konusu şalkon içeren metalli ftalosiyanimler (MPc, M=Zn, Ni, Co) kullanılarak, TiO₂ kaplanmış FTO üzerine MPc'ler boya olarak adsorbe edildikten sonra her birinden ayrı ayrı BDGP'ler yapılmıştır. Böylece ZnPc, NiPc ve CoPc şeklindeki metalli ftalosiyanimlerden elde edilen güneş pillerinin elektrokimyasal, optik ve fotovoltajik özellikleri incelenmiştir ve karşılaştırılmıştır.

3.2. Yöntem

3.2.1. Kullanılan kimyasallar

Satın alınan bütün kimyasallar herhangi bir saflaştırma yapılmaksızın kullanılmıştır. Başka bir çalışma kapsamında sentezlenen metalli ftalosiyanimler, söz konusu tez çalışması için sentezlendikleri haliyle alınmış ve kullanılmıştır. Kullanılan metalli ftalosiyanimlerin sentezinde, 3-(4-hidroksifenil)-1-(tiyofen-2-il)prop-2-en-1-on (**1**), 4-nitroftalonitril (**2**) ve (E)-4-(4-(3-oxo-3-(tiyofen-2-il)prop-1-enil)fenoksi)ftalonitril (**3**) kullanıldığı bilinmektedir. Sentez sonunda elde edilen şalkon substitue ZnPc (**4**), CoPc (**5**) ve NiPc (**6**) ftalosiyanim komplekslerinin moleküler yapıları Şekil 3.1'de sunulmaktadır.



Şekil 3.1. (E)-4-(4-(3-oxo-3-(tiyofen-2-il)prop-1-enil)fenoksi) substitute Zn, Ni ve Co metali ftalosiyanınların açık yapısı

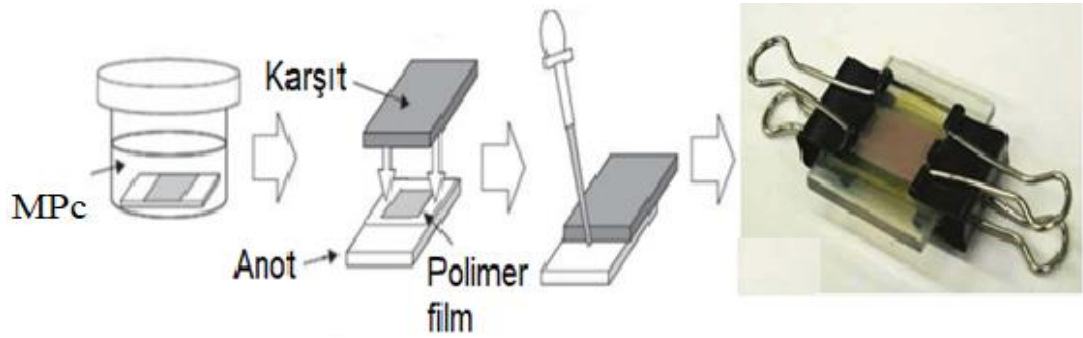
3.2.2. Kullanılan teknikler

Komplekslerin UV-Görünür Bölge absorpsiyon ölçümleri Shimadzu UV 2600 model Spektrofotometre ile yapılmıştır. Elektrokimyasal çalışmalar PARSTAT 2273 model potansiyostat/galvanostat (Princeton Applied Research) ile gerçekleştirilmiştir. Dönüşümlü voltametri (CV) çalışmaları, azot gazı geçirilmiş 0,5 mM kompleks ve 0,1 M tetrabutylamonyumtetrafloroborat TBABF₄ içeren diklor metan (DCM) çözücüsü içerisinde 0,100 V s⁻¹ tarama hızında gerçekleştirilmiştir. 3 mm yarıçapında yüzey alanı olan camsı karbon elektrot (GCE), Pt tel ve Ag/AgCl tel sırasıyla çalışma, karşıt ve referans elektrot olarak kullanılmıştır. Dış referans olarak kullanılan ferrosen/ferrosenyum (Fc/Fc⁺) redoks çiftinin pik ayırma potansiyeli (ΔE_p) çalışılan koşullar altında 91 mV olarak bulunmuştur.

3.2.3. BDGP yapımı

Nanokristal TiO₂ içeren foto anotlar literatürde daha önce yayınlanan işlemler esas alınarak hazırlanmıştır [41]. Fotoanotlar için kullanılacak olan FTO camlar (Solaronix, TCO22-15, 15 Ω cm⁻²), 0,1 M HCl, aseton ve izopropanol çözeltileri sırasıyla ultrasonik banyo kullanılarak temizlenmiş ve sonrasında saf su ve etanol ile

yıkanmıştır. Daha sonra FTO, 70°C'de 30 dakika boyunca 40 mM sulu $TiCl_4$ çözeltisine daldırılmış ve akabinde saf su ile yıkanıp durulanmıştır. Ticari TiO_2 çamuru ya da pastası (Solaronix Ti-Nanookside T/SP) doktor blade metodu kullanılarak FTO cam üzerindeki $0,196 \text{ cm}^2$ 'lik bir alana ince bir film şeklinde kaplanmıştır. Daha sonra söz konusu TiO_2 filmi, 500°C'ye kademeli olarak ısıtılmış ve aynı sıcaklıkta 30 dakika boyunca bekletilmiştir. Soğutulduktan sonra, çift tabakalı TiO_2 filmi üretmek için ikinci bir T/SP tabakası aynı yöntemle birinci tabakanın üzerine kaplanmıştır. En sonunda TiO_2 filmi tekrar 70°C'deki $TiCl_4$ çözeltisinde 30 dakika bekletilmiş ve süre sonunda saf su ile yıkanmıştır. Elde edilen yapı, 500°C'de 30 dakika süresince ısıtılarak son hali verilmiştir. Elde edilen TiO_2 filmleri, oda sıcaklığında 0,3 mM MPc ve agregasyon önleyici bir adsorban (kenodeoksikolik asit, CDCA) içeren etanol/tetrahidrofur (THF) (2/1, h/h) çözücü karışımlarına 24 saat süresince maruz bırakılarak boya duyarlı fotoanotlar elde edilmiştir. BDGP'lerin Pt karşıt elektrotu ise daha önce yayınlanan çalışmalarda prosedürlere göre hazırlanmıştır [42,43]. En sonunda da boya duyarlı foto anot, Pt karşıt elektrot, ayırıcı bir polimer film (Solaronix, Meltonix 1170-25) ve I^-/I_3^- redoks çifti içeren elektrolit çözeltisi (Solaronix, Iodolyte HI-30) sandviç şeklinde bir araya getirilerek BDGP'ler elde edilmiştir (Şekil 3.2).



Şekil 3.2. BDGP hazırlama akım şeması [44].

3.2.4. Fotoelektrokimyasal testler

Boya duyarlı güneş pillerinin fotoakım-voltaj (J-V) testleri, yukarıda adı geçen potansiyostat/galvonostat yardımıyla 150 W'lık güneş simülatörünün (Newport, 96000) sağladığı 100 mW cm^{-2} (1 güneş = AM 1,5) şiddetindeki ışık altında elde

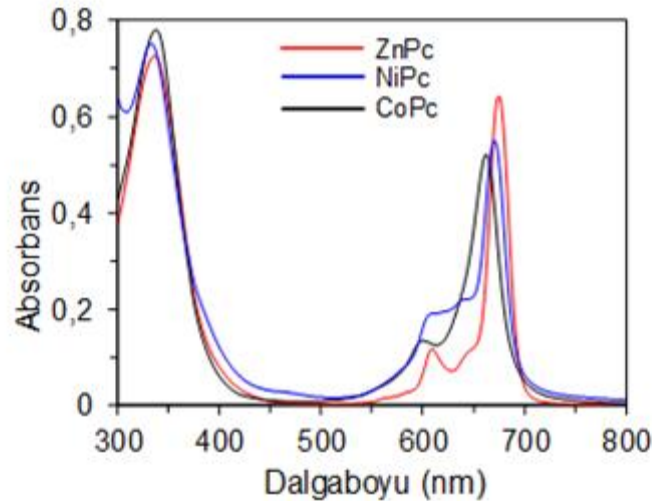
edilmiştir. Aydınlatma yoğunluğu standart bir silisyum dedektör (Newport, 918D-SL-OD3) kullanılarak ayarlanmıştır. Elde edilen fotovoltajik parametreler her bir BDGP için üçten daha fazla alınan ölçümlerin ortalaması olarak verilmiştir. Fotoakım verim oranı (IPCE) ölçümleri aynı potansiyostat/galvonastat ve simülatörün eşliğinde bir monokromatör (Model 74004, Oriel) yardımıyla gerçekleştirilmiştir. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) çalışmaları ise karanlık koşullarda aynı potansiyostat/galvonastat ile $-0,45$ V'ta ve $0,1-10^5$ Hz frekans aralıklarında yapılmıştır.

BÖLÜM 4. ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1. Komplekslerin Ultraviyole-Görünür Bölge Absorpsiyon Davranışları

Şekil 4.1’de ZnPc (**4**), CoPc (**5**) ve NiPc (**6**) komplekslerinin 300-800 nm aralığında alınmış ultraviyole-görünür bölge (UV-GB) elektronik absorpsiyon spektrumları sunulmaktadır. Bilindiği üzere ftalosiyaninlerin çoğu 600-700 nm ve 300-500 nm aralıklarında sırasıyla $\pi-\pi^*$ (HOMO-LUMO) ve daha derin $\pi-\pi^*$ elektronik geçişlerine karşılık gelen Q ve B absorpsiyon bantları verirler [45,46]. **4-6** komplekslerinin Q absorpsiyon bant maksimumları sırasıyla 677, 667 ve 673 nm’de ve vibronik bantları ise sırasıyla 612, 597 ve 611 nm’de görülmektedir. Görüldüğü üzere, **4** kompleksinin Q bandının maksimum dalga boyuna (λ_{maks}) göre bulunan molar absorpsiyon katsayısı diğer komplekslerden büyüktür (Tablo 4.1). Diğer yandan kompleks **6**, diğerlerinden farklı olarak 641 nm’de küçük bir agregasyon (toplanma) piki yansıtmaktadır. Bilindiği üzere, NiPc türevleri az da olsa agregasyon eğilimi gösterebilmektedirler [47]. **4-6** komplekslerinin B absorpsiyon bant maksimumları ise sırasıyla 342, 343 ve 337 nm’de görülmektedir. Makrosikliklerdeki merkezi metal iyonlarının Q bandının konumunu (dalga boyunu) etkilediği bilinmektedir [48]. Örneğin, aynı sübstitüentli porfirinlerde Q bandının dalga boyunun değişmesinin ana nedeni genellikle merkezi metal iyonlarının iyonik yarıçap ve elektronegativitesi ile ilişkilidir. Buna göre daha büyük elektronegativite ve daha küçük iyon yarıçapına sahip merkezi metal iyonu içeren porfirin komplekslerinin Q absorpsiyon bant maksimumları maviye (kısa dalga boylarına) kayma gösterirler [49]. Bu bilgiler ışığı altında, Ni (II) iyonunun Zn (II) iyonundan daha küçük bir yarıçapa ve daha büyük elektronegativiteye sahip olması nedeniyle kompleks **6**’nın λ_{maks} ’ının kompleks **4**’ünkine göre maviye kayma sergilediği görülmektedir. Bununla birlikte, Ni (II) ve Zn (II) gibi metal iyonlarına sahip MPC’lere kıyasla demir (II) veya kobalt (II) gibi açık-kabuk metal iyonu içeren ve Pc

halkası ile güçlü bir şekilde etkileşime giren metal iyonlarına sahip türlerin Q absorpsiyon bantları daha kısa dalga boylarında görülür [50]. Sonuç olarak, görüldüğü üzere MPc'lerin Q absorpsiyon bant maksimum dalga boyları literatürdeki bir çalışmayla uyum içinde olacak şekilde $Zn > Ni > Co$ sırasını takip etmektedir [50].



Şekil 4.1. 4×10^{-6} mol dm^{-3} THF çözeltisindeki ZnPc, NiPc ve CoPc komplekslerinin elektronik absorpsiyon spektrumları

Tablo 4.1. Duyarlaştırıcıların optik ve elektrokimyasal özellikleri

Boya	λ_{maks} (nm) ^a	ϵ (10^5 mol ⁻¹ cm ⁻¹) ^b	HOMO (V vs. NHE) ^c	E_{0-0} (eV) ^d	LUMO (V vs. NHE) ^e
4	677	1,96	0,78	1,78	- 1,00
5	667	1,62	0,75	1,81	- 1,06
6	673	1,66	0,68	1,80	- 1,12

^aTHF çözeltisindeki absorpsiyonun maksimum dalgaboyu (λ_{maks}).

^bTHF çözeltisindeki molar absorpsiyon katsayısı (ϵ).

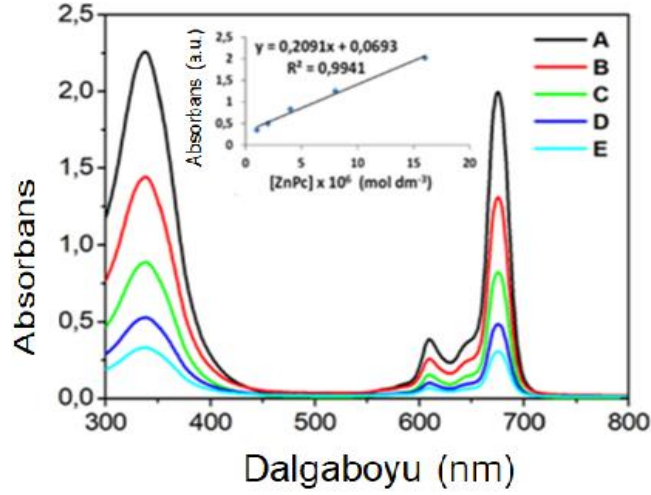
^cHOMO, Şekil 4.4'ün O_1 pikinin yarı pik potansiyelinden ($E_{1/2}$) hesaplanmaktadır. Fc/Fc⁺ redoks çiftinin Ag/AgCl'ye göre $E_{1/2}$ 'si 0,57 V bulunmuştur. Fc/Fc⁺'nin normal hidrojen elektroda (NHE) göre potansiyeli 0,63 V'tur. Buna göre HOMO değerleri $E_{1/2}$ 'lere 0,06 V (0,63-0,57) eklenerek bulundu.

^d E_{0-0} (bant aralığı enerjisi), absorpsiyon başlangıç dalga boyundan ($\lambda_{başlama}$) hesaplandı ($E_{0-0} = 1240/\lambda_{başlama}$).

^eLUMO, LUMO = HOMO - E_{0-0} eşitliğinden elde edildi.

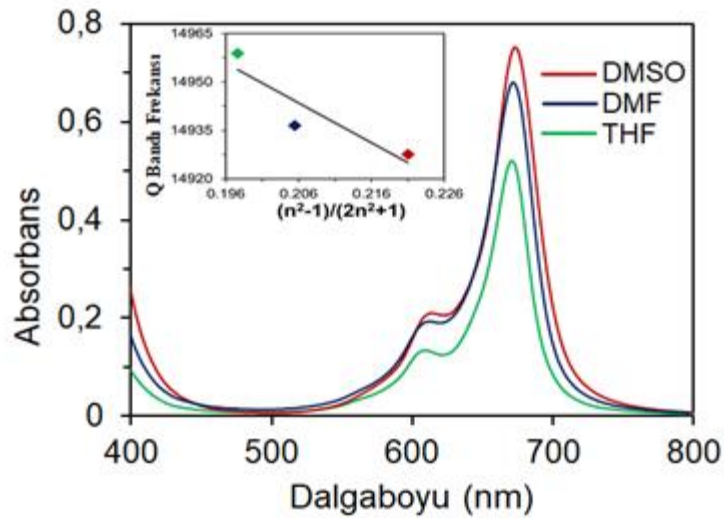
Şekil 4.2, **4** kompleksinin absorpsiyon davranışına kompleksin artan konsantrasyonunun (1×10^{-6} – 16×10^{-6} mol dm^{-3}) etkisini göstermektedir. Konsantrasyon arttıkça, agregasyondan kaynaklanan yüksek enerjili (kısa dalga boylu) bölgede herhangi bir pik olmayışı ve söz konusu şeklin içindeki absorpsiyon-

mol dm^{-3} grafiğinin Lambert-Beer yasasına büyük ölçüde uyması sebebiyle kompleksin çözelti ortamında agrega olmadığı söylenebilir. [51,52].



Şekil 4.2. THF'deki kompleks 4'ün farklı konsantrasyonlarda elektronik absorpsiyon spektrumları: (A) 16×10^{-6} , (B) 8×10^{-6} , (C) 4×10^{-6} , (D) 2×10^{-6} , (E) 1×10^{-6} mol dm^{-3} . Şekil içindeki grafik, Q absorpsiyon bandı için kalibrasyon grafiğini göstermektedir.

Bilindiği üzere absorbans veren türler çözücülerle etkileşime girdikleri için absorpsiyon dalga boyları değişmektedir. Söz konusu etkileşim, kimyasal yapı, polarite, koordinasyon gücü ve refraktif (kırılma) indis gibi çözücü parametreleriyle bağıntılı olabilir. Örneğin, ftalosiyaninlerin Q bantlarının dalga boyu çözücünün refraktif indisinin artmasıyla uzun dalga boyuna (kırmızıya) kayar. Şekil 4.3'te kompleks 5'in farklı organik çözücülerde (DMSO, DMF ve THF) elektronik absorpsiyon spektrumları ile Q bant frekansının $(n^2-1)/(2n^2 + 1)$ fonksiyonuna göre karşı grafiği gösterilmektedir (n: çözücünün kırılma indisi) [53,54]. Q bant frekanslarının söz konusu fonksiyona karşı gösterdiği lineer bağımlılık, Q bant dalga boyunun çözünme derecesiyle doğrudan ilişkili olduğunu açıkça göstermektedir.

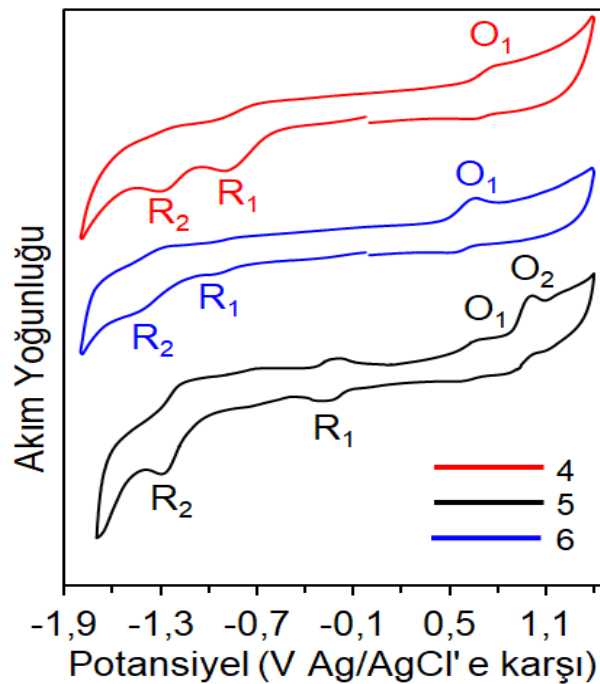


Şekil 4.3. Kompleks 5'in çeşitli çözücülerdeki elektronik absorpsiyon spektrumları (2×10^{-6} mol dm^{-3}). Ekli küçük resim kompleks 5'in Q bandı frekansının $(n^2-1)/(2n^2+1)$ fonksiyonuna karşı grafiğini göstermektedir. n çözücülerin kırılma indisidir.

4.2. Elektrokimyasal Çalışmalar

Dönüşümlü voltametri (CV) tekniği ile MPC'lerin elektrokimyasal özellikleri incelendi (Şekil 4.4). Kompleks 4'ün, R_1 ($E_{1/2} = -0,79$ V) ve R_2 ($E_{1/2} = -1,25$ V) olarak adlandırılan iki redüksiyon çifti ve O_1 ($E_{1/2} = 0,72$ V) olarak adlandırılan bir oksidasyon çifti verdiği görülmektedir. Bu redoks reaksiyonlarının pik potansiyel fark değerleri (ΔE_p) (O_1 için 118 mV, R_1 için 221 mV ve R_2 için 99 mV), Fc/Fc^+ redoks çiftinin değerinden yüksek olduğu için söz konusu reaksiyonlar elektrokimyasal yarı-dönüşümlü reaksiyonlardır. Diğer yandan, kapalı-kabuk metal iyonu olarak Zn (II) iyonunun 3d orbitallerinin molekülün HOMO seviyesinin altında olması sebebiyle söz konusu tüm redoks çiftleri Pc'ye aittir [55]. Benzer şekilde NiPc'deki metalin 3d orbitallerinin HOMO enerji seviyesinin altında olmasından dolayı kompleks 6'nın gösterdiği bir oksidasyon ve iki redüksiyon prosesleri de sadece Pc'den kaynaklanmaktadır. Diğer yandan, Zn^{+2} 'nin etkin çekirdek yükünün Ni^{+2} 'den büyük olmasından dolayı kompleks 6'nın redoks pikleri kompleks 4'e kıyasla hafifçe daha negatif potansiyellere kaymıştır. Bu iki kompleksten farklı olarak kompleks 5 ise iki oksidasyon ve iki redüksiyon piki vermektedir. Pc halkasından kaynaklanan indirgenmeler yaklaşık olarak $-0,60$ V'tan daha negatif potansiyellerde gerçekleştiği için kompleks 5'in $-0,21$ V'ta gösterdiği ilk

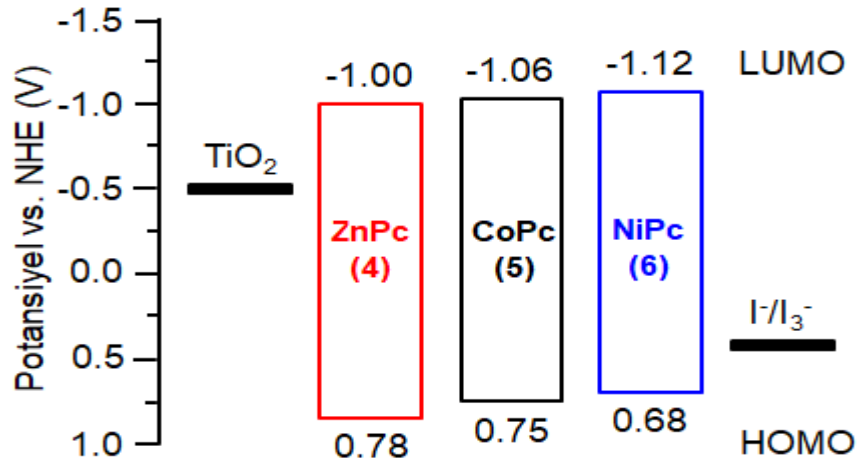
indirgenme piki (R_1) bileşikdeki metale aittir [56]. Ayrıca söz konusu kompleks diğer komplekslerden farklı olarak iki adet oksidasyon piki göstermektedir. Bilindiği üzere CoPc'lerdeki metalin 3d orbitalleri HOMO ile LUMO enerji seviyeleri arasında yer aldığı için söz konusu komplekslerin redoks davranışları hem metal hem de Pc halkasından kaynaklanır [55]. Bu bilgiler ışığı altında R_1 ve O_2 piklerinin kobalt metalinden kaynaklandığı ve geri kalan piklerin ise halkaya ait olduğu anlaşılmaktadır. Çözelti ortamındaki elektrokimyasal sonuçlarla karşılaştırma amacıyla TiO_2 fotoanotlar üzerine adsorbe edilen komplekslerin dönüşümlü voltamogramları $TBABF_4/DCM$ içerisinde alındı. Buna göre ilk oksidasyon piklerinin çözelti ortama göre 0,04 V kadar daha pozitif potansiyellere kaydığı tespit edildi. Söz konusu kaymanın komplekslerin TiO_2 yüzeyine adsorbe olmalarından kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 4.4. 0,1 M $TBABF_4$ içeren DCM çözeltisindeki komplekslerin dönüşümlü voltamogramları

BDGP'lerde duyarlaştırıcı olarak kullanılacak olan söz konusu MPC'lerin enerji seviyeleri, elde edilen elektrokimyasal ve optik sonuçlarla hesaplandı. Bilindiği üzere, bir BDGP'de elektron enjeksiyonunun sağlanması için LUMO seviyesinin TiO_2 'nin iletkenlik bandı (İB) enerji seviyesinden daha yüksek olması gerekmektedir.

Diğer taraftan, boya rejenerasyonunun sağlanması için HOMO seviyesinin elektrolitin (I^-/I_3^-) redoks potansiyelinden daha düşük olması gerekmektedir [57,58]. Tablo 4.1 ve Şekil 4.5'te görüldüğü üzere tüm MPC'lerin HOMO ve LUMO değerleri sırasıyla elektrolitin redoks potansiyelinden (NHE'ye göre 0,4 V) daha pozitif ve TiO_2 'nin İB'sinden (NHE'ye göre $-0,5$ V) daha negatiftir. Bu sonuçlar, söz konusu komplekslerin BDGP'lerde duyarlaştırıcı boya olarak kullanılabilirliklerini göstermektedir.

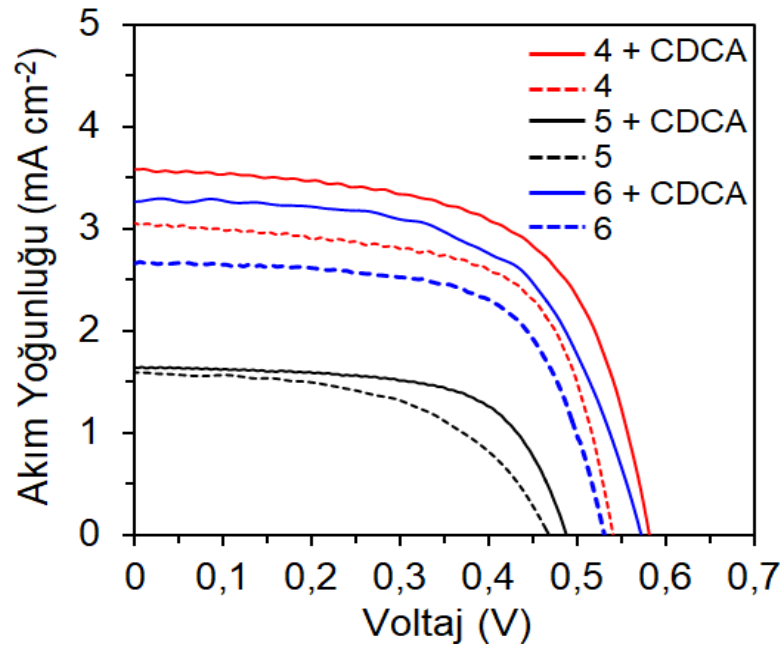


Şekil 4.5. Komplekslerin şematik enerji-seviye diyagramı

4.3. BDGP'lerin Fotovoltaik Performansı

Şekil 4.6, agregasyon önleyici CDCA'nın varlığında ve yokluğunda komplekslerin duyarlaştırıcı olarak kullanılmasıyla üretilen BDGP'lerin akım-voltaj (J-V) eğrilerini göstermektedir. Söz konusu BDGP'lerin fotovoltaik özellikleri ise Tablo 4.2'de listelenmiştir. Görüldüğü üzere kompleks 5'in duyarlaştırıcı olarak kullanıldığı BDGP'ler en düşük kısa devre akım yoğunluğunu (J_{sc}), açık devre voltajını (V_{oc}) ve en düşük enerji dönüşüm verimliliğini (η) vermektedir. Bu durumun, elektrokimyasal sonuçlarla da doğrulanan kobalt metalinin diğer metallerden farklı olan enerji seviyesinden kaynaklandığı açıkça görülmektedir. Başka bir deyişle, redoks inaktif merkezi metal iyonları, 4 ve 6 komplekslerdeki elektron transferlerini azaltmazken, kompleks 5'in redoks aktif Co (II) iyonu, elektron transferini azaltmıştır [59].

CDCA'nın yokluğunda yapılan ölçümlerde kompleks **4**'ün J_{sc} değerinin ($3,07 \text{ mA cm}^{-2}$) kompleks **6**'dan ($2,77 \text{ mA cm}^{-2}$) daha büyük olduğu görülmektedir. Bunun nedeni, kompleks **6**'nın daha çok güneş ışınının kullanımını sağlayan daha geniş absorpsiyon aralığı ve daha büyük molar absorptivite katsayısına sahip olmasından kaynaklanıyor olabilir [60]. Benzer şekilde kompleks **4**'ün V_{oc} değeri ($0,540 \text{ V}$), kompleks **6**'dan ($0,529 \text{ V}$) daha büyüktür. Fotovoltajdeki artış, TiO_2 üzerinde adsorplanmış farklı boya miktarı veya TiO_2 'nin İB'nı negatif yönde kaydırabilecek moleküler dipol momentlerden kaynaklanıyor olabilir [61,62]. Akım ve voltajlardaki artışın doğal bir sonucu olarak, kompleks **4**'e dayalı BDGP'nin enerji dönüşüm verimi (% 1,03) kompleks **6**'ya dayalı BDGP'nin enerji dönüşüm verimine (% 0,91) göre daha büyük olmuştur.

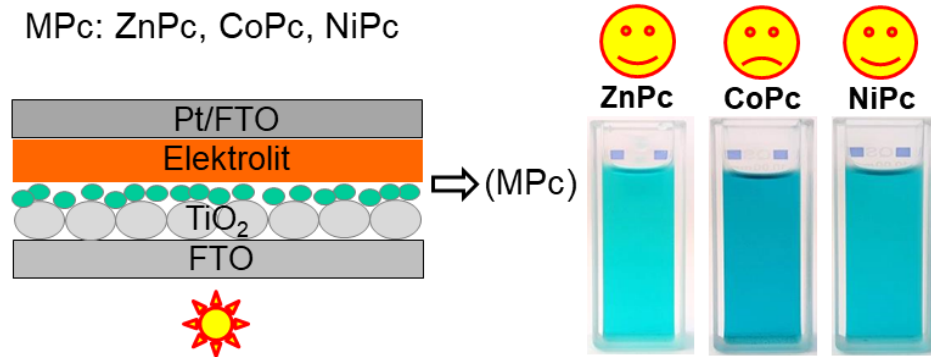


Şekil 4.6. CDCA varlığında ve CDCA yokluğunda komplekslerden yapılan BDGP'lerin J-V eğrileri

Tablo 4.2. BDGP'lerin fotovoltaiik parametreleri

Boya	CDCA (mM)	J_{sc} (mA cm ⁻²)	V_{oc} (V)	FF	η (%)
4	0,00	3,07	0,540	0,62	1,03
4	1,00	3,58	0,581	0,61	1,27
5	0,00	1,59	0,465	0,53	0,39
5	1,00	1,64	0,488	0,64	0,51
6	0,00	2,77	0,529	0,62	0,91
6	1,00	3,26	0,569	0,60	1,11

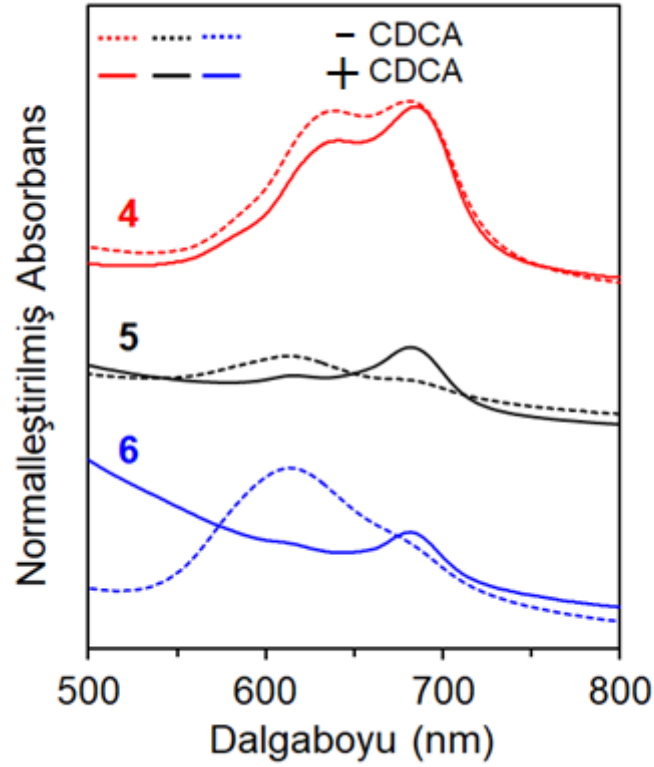
Bilindiği üzere adsorbe olan boya miktarı arttıkça fotoakımın da artması beklenen bir durumdur. Ancak, artan miktar ile birlikte çoğu kez görülen boya agregasyonu uyarılmış elektronların transferini kesintiye uğrattığı için fotoakım azalır. Bu noktada boyanın TiO₂ yüzeyine adsorpsiyonu CDCA gibi bir adsorban ile birlikte gerçekleştirildiğinde boya agregasyonu büyük ölçüde azaltılabilir [63]. Şekil 4.6 ve Tablo 4.2 incelendiğinde 1 mM CDCA varlığında TiO₂ kaplı FTO substratlara adsorbe olan komplekslerden imal edilen BDGP'lerin hem J_{sc} hem de V_{oc} değerlerinin arttığı açıkça görülmektedir. Buna göre **4**, **5** ve **6** komplekslerinden CDCA varlığında elde edilen BDGP'lerin verimleri (η) sırasıyla % 1,27, % 0,51 ve % 1,11 olarak ölçülmüştür. Görüldüğü üzere J_{sc} 'nin yanısıra V_{oc} değerindeki artışa da CDCA sebep olmuştur. Çünkü CDCA, boya ile kaplanamamış TiO₂ yüzeylerini kaplayarak elektronların anottan elektrolite geçişini (elektron rekombinasyonu) engelleyerek voltajın düşmesini durdurabilir [64]. Elde edilen sonuçlar, kompleks **5**'e göre **4** ve **6** komplekslerinin BDGP'lerde kullanımlarının daha uygun olacağını açık bir şekilde göstermektedir (Şekil 4.7).



Şekil 4.7. ZnPc, CoPc ve NiPc komplekslerini içeren çözeltilerden yapılan temsili BDGP

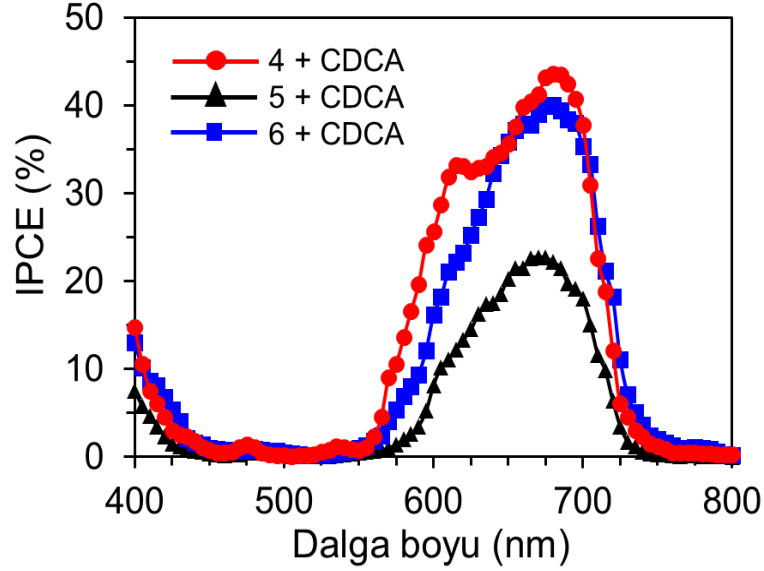
Deneysel kısımda belirtildiği üzere TiO_2 üzerine komplekslerin duyarlaştırılması ya da adsorpsiyonu etanol/THF çözücü karışımında gerçekleştirilmiştir. Kompleksler, etanolde neredeyse hiç çözünmedikleri için söz konusu çözücü tek başına kullanılamamıştır. Öte yandan, sadece THF’de gerçekleştirilen duyarlaştırmalar neticesinde elde edilen BDGP’lerin verimleri ise etanol/THF çözücü karışımından elde edilenlere göre belirgin bir şekilde düşük bulunmuştur. Bu duruma, THF’nin etanol/THF çözücü karışımına göre kompleksleri daha çok çözmesinin sonucu olarak TiO_2 yüzeyinde daha az boya adsorpsiyonunun gerçekleşmesi sebep olmuş olabilir.

Komplekslerin TiO_2 yüzeyindeki agregasyon davranışları UV-GB absorpsiyon ölçümleriyle de doğrulandı (Şekil 4.8.). CDCA yok iken, kompleks **4** çözeltideki spektrumuna göre 9 nm kırmızıya kaymış bir Q bandı ve 635 nm civarında agregasyondan kaynaklanan bir absorpsiyon bandı göstermektedir. Buna göre TiO_2 üzerindeki kompleks **4**’ün monomer ve agregat karışımından ibaret olduğu söylenebilir [65]. CDCA varlığında agregasyon bandının azalması yüzeye kompleksle yarışmalı bir şekilde CDCA’nın da adsorbe olduğunu açıkça göstermektedir [66]. **5** ve **6** komplekslerinin CDCA yokluğunda alınan spektrumlarında 615 nm civarında tek bir bant görülmektedir. CDCA eklenmesiyle söz konusu bandın neredeyse tamamen yok olması ve 680 nm civarındaki Q bandının ortaya çıkması, agregasyonun büyük ölçüde önlendiğinin açık bir kanıtıdır.



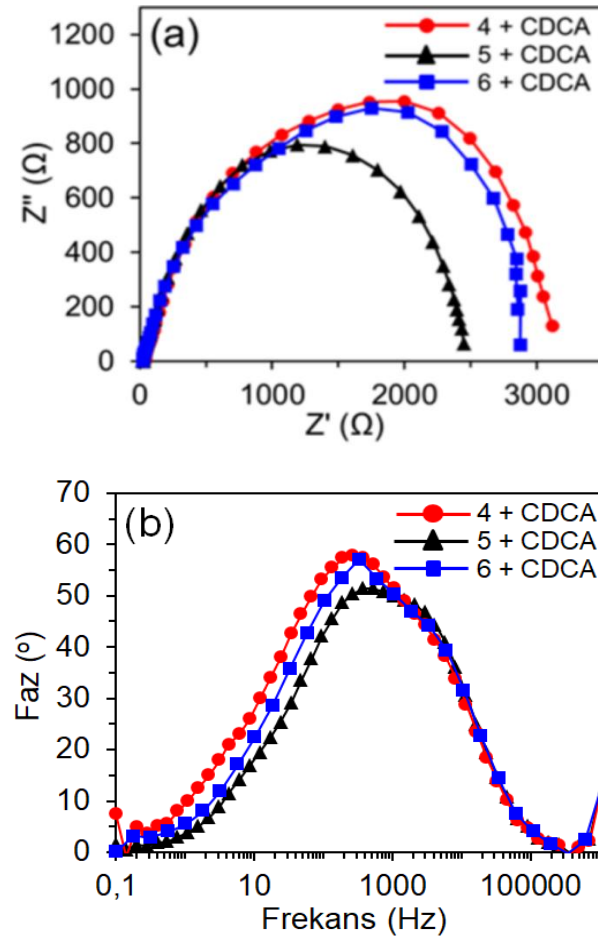
Şekil 4.8. CDCA varlığında (+) ve yokluğunda (-) TiO₂ üzerinde adsorbe olmuş komplekslerin elektronik absorpsiyon spektrumları

Şekil 4.9’da CDCA varlığında komplekslerden üretilmiş BDGP’lerin IPCE spektrumları sunulmaktadır. Söz konusu spektrumların Şekil 4.8’de verilen CDCA varlığında TiO₂ üzerindeki komplekslerin UV-GB spektrumlarına büyük ölçüde benzediği görülmektedir. Beklendiği gibi kompleks 4’ün IPCE değeri (% 44), diğer komplekslerden daha büyüktür (kompleks 5 için % 23 ve kompleks 6 için % 40). Ayrıca IPCE spektrumlarından hesaplanan J_{sc} değerleri (4, 5 ve 6 için sırasıyla 3,66, 1,68, and 3,27 mA cm⁻²) J-V ölçümlerinden elde edilen değerlerle uyum halindedir. Söz konusu iki ayrı ölçümün birbiriyle uyumlu olması, BDGP’lerin fotovoltaik sonuçlarının güvenilir olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.9. CDCA varlığında komplekslerden üretilmiş BDGP'lerin IPCE spektrumları

CDCA varlığında elde edilen BDGP'lerdeki elektron rekombinasyonunun anlaşılması için karanlıkta EIS analizi gerçekleştirildi. Bilindiği üzere bir BDGP'deki fotovoltaj büyük oranda elektron rekombinasyonundan etkilenmektedir [67]. Kısaca, rekombinasyon arttıkça voltaj azalmaktadır. Bu durumun anlaşılması için karanlıkta empedans analizi yapılabilir. Işıksız ortam koşullarında fotoakım üretimi olmayacağından elektronlar TiO_2 'den taşınarak elektrolit ile reaksiyona girerler (elektron rekombinasyonu). Elektron rekombinasyonu kolaylıkla olduğunda empedans spektrumlarında düşük dirençli yarım daire şeklinde eğriler oluşurken elektron rekombinasyonu zorlukla olduğunda ise yüksek direnç bölgelerinde eğriler oluşur [68]. Şekil 4.10.a'daki Nyquist grafiklerinden de görüleceği üzere en yüksek dirençli eğri kompleks 4'e aittir. Bu durum, en yüksek V_{oc} 'li kompleksin, kompleks 4 olduğunu açıkça göstermektedir. Şekil 4.10.b'deki Bode spektrumlarının maksimum frekansları 4, 5 ve 6 için sırasıyla 189,68 Hz, 376,22 Hz, ve 267,31 Hz şeklindedir. Bilindiği üzere frekans ile elektron yaşam ömrü ters orantılıdır [69]. Buna göre en düşük frekanslı kompleks 4'ün en yüksek elektron yaşam ömrüne sahip olması, söz konusu kompleksten yapılan BDGP'deki rekombinasyonun az ya da zor olmasından kaynaklandığı açıktır.



Şekil 4.10. CDCA varlığında elde edilen BDGP'lerin (a) Nyquist ve (b) Bode grafikleri

BÖLÜM 5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Tez çalışması kapsamında Zn(II) (4), Co(II) (5) ve Ni(II) (6) iyonlarını içeren tiyoşalkon substitue ftalosiyanimler, BDGP'lerde duyarlaştırıcı boya olarak kullanılmışlardır. Optik ve elektrokimyasal analizler, komplekslerin BDGP'lerde duyarlaştırıcı olarak kullanılmalarının uygun olduklarını göstermiştir. Komplekslerdeki merkezi metal iyonunun, komplekslerden imal edilmiş BDGP'lerin fotovoltaiik performanslarını etkilemiştir. Buna göre 4 ve 6 nolu komplekslerden üretilmiş BDGP'lerin enerji dönüşüm verimleri % 1,27 ve % 1,11 olurken kompleks 5'ten imal edilmiş BDGP % 0,51 düzeyinde bir verim göstermiştir. Kompleks 5 için elde edilen düşük fotovoltaiik performansın, Co(II) merkezi metal iyonunun diğer metal iyonlarından farklı olan enerji seviyelerinden kaynaklandığı açıktır. Öte yandan 4 ve 6 nolu komplekslerden imal edilmiş BDGP'lerin performansları arasındaki küçük fark ise kompleks 4'ün geniş absorpsiyon davranışı ve büyük molar absorptivite katsayısından kaynaklanmaktadır.

Bu sonuçlar tiyoşalkon substitue çinko ve nikel merkezi metal iyonlarını içeren ftalosiyanimlerin BDGP'lerde rahatlıkla duyarlaştırıcı olarak kullanılabilirliklerini göstermektedir.

Tez kapsamında gerçekleştirilen bu çalışma ayrıca uluslararası bilimsel bir dergide yayımlanmıştır [70].

KAYNAKLAR

- [1] Nazeeruddin, M.K., Baranoff, E., Grätzel, M., Dye-sensitized solar cells: a brief overview. *Sol. Energy*, 85(6):1172–1178, 2011.
- [2] Hagfeldt, A., Boschloo G., Sun L., Kloo L., Pettersson H., Dye-sensitized solar cells. *Chem. Rev.*, 110(11):6595–6663, 2010.
- [3] Bagher, A.M., Introduction to organic solar cells. *Sustain. Energy*, 2(3):85–90, 2014.
- [4] Rekioua, D., Matagne, E., Photovoltaic Applications Overview, in *Optimization of Photovoltaic Power Systems*. Springer, London, 1–29, 2012.
- [5] Chapin, D.M., Fuller, C.S., Pearson, G.L., A New Silicon p- n Junction Photocell for Converting Solar Radiation into Electrical Power. *J. Appl. Phys.*, 25(5):676–677, 1954.
- [6] Li, B., Wang, L., Kang, B., Wang, P., Qiu, Y., Review of recent progress in solid-state dye-sensitized solar cells, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 90(5):549–573, 2006.
- [7] Tulloch, G.E., Light and energy—dye solar cells for the 21st century. *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, 164(1–3):209–219, 2004.
- [8] Green, M.A., Emery, K., Hishikawa, Y., Warta, W., Dunlop, E.D., Solar cell efficiency tables (Version 45). *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, 23(1): 1–9, 2015.
- [9] Marszalek, M.A., *Dye-sensitized Solar Cells, Detailed Studies Focused on the Molecular Engineering of D-[pi]-A Dyes and the Optimization of the Application of Ionic-liquid-based Electrolytes*, 2013.
- [10] Gerischer, H., Michel-Beyerle, M.E., Rebentrost, F., Tributsch, H., Sensitization of charge injection into semiconductors with large band gap. *Electrochim, Acta*, 13(6):1509–1515, 1968.
- [11] Tributsch, H., Gerischer, H., The use of semiconductor electrodes in the study of photochemical reactions. *Berichte Bunsenges, Für Phys. Chem.*, 73(8–9):850–854, 1969.

- [12] Tributsch, H., Calvin, M., Electrochemistry of excited molecules: photo-electrochemical reactions of chlorophylls. *Photochem. Photobiol*, 14(2):95–112, 1971.
- [13] Tributsch, H., Reaction of excited chlorophyll molecules at electrodes and in photosynthesis. *Photochem. Photobiol*, 16(4):261–269, 1972.
- [14] Tsubomura, H., Matsumura, M., Nomura, Y., Amamiya, T., Dye sensitised zinc oxide, aqueous electrolyte, platinum photocell. *Nature*, 261(5559):402–403, 1976.
- [15] Desilvestro, J., Graetzel, M., Kavan, L., Moser, J., Augustynski, J., Highly efficient sensitization of titanium dioxide. *J. Am. Chem. Soc.*, 107(10):2988–2990, 1985.
- [16] Vlachopoulos, N., Liska, P., Augustynski, J., Grätzel, M., Very efficient visible light energy harvesting and conversion by spectral sensitization of high surface area polycrystalline titanium dioxide films. *J. Am. Chem. Soc.*, 110(4):1216–1220, 1988.
- [17] O'regan, B., Grfitzeli, M., A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized. *Nature*, 353(6346):737–740, 1991.
- [18] Obaidullah, M., Obaidullah M., Cumali S., Improvement dye sensitized solar cells from past to present. *Optical and Quantum Electronics*, 50(37):3, 1986.
- [19] Grätzel, M., Solar energy conversion by dye-sensitized photovoltaic cells. *Inorg. Chem.*, 44(20):6841–6851, 2005.
- [20] Sahu, G., Investigating the Electron Transport and Light Scattering Enhancement in Radial CoreShell Metal-Metal Oxide Novel 3D Nanoarchitectures for Dye Sensitized Solar Cells. *Univ. New Orleans Theses Diss.*, 2012.
- [21] Halme, J., Vahermaa, P., Miettunen, K., Lund, P., Device physics of dye solar cells. *Adv. Mater.*, 22(35):210–234, 2010.
- [22] Peter, L.M., Dye-sensitized nanocrystalline solar cells. *Phys. Chem.*, 9(21):2630–2642, 2007.
- [23] Al-Alwani, M.A.M., Mohamad, A.B., Ludin, N.A., Kadhum, A.A.H., Sopian, K., Dye-sensitized solar cells: development, structure, operation principles, electron kinetics, characterisation, synthesis materials and natural photosensitisers. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 65:183–213, 2016.

- [24] He, Z., et al., Simultaneous enhancement of open-circuit voltage, short-circuit current density, and fill factor in polymer solar cells. *Adv. Mater.*, 23(40):4636–4643, 2011.
- [25] Qi, B., Wang, J., Open-circuit voltage in organic solar cells. *J. Mater. Chem.*, 22(46):24315–24325, 2012.
- [26] Guo, X., et al., Polymer solar cells with enhanced fill factors. *Nat. Photonics*, 7(10):825–833, 2013.
- [27] Qi, B., Wang, J., Fill factor in organic solar cells. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 15(23):8972–8982, 2013.
- [28] Gong, J., Liang, J., Sumathy, K., Review on dye-sensitized solar cells (DSSCs): fundamental concepts and novel materials. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 16(8):5848–5860, 2012.
- [29] Grätzel, M., The advent of mesoscopic injection solar cells. *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, 14(5):429–442, 2006.
- [30] Karlsson, K.M., Design, Synthesis and Properties of Organic Sensitizers for Dye Sensitized Solar Cells. KTH Chemical Science and Engineering, Royal Institute of Technology, Sweden, 2011.
- [31] Marszalek, M.A., Dye-sensitized Solar Cells Detailed Studies Focused on the Molecular Engineering of D-[pi]-A Dyes and the Optimization of the Application of Ionic-liquid-based Electrolytes, 2013.
- [32] Li, P., Song, C., Wang, Z., Li, J., Zhang, H., Molecular design towards suppressing electron recombination and enhancing the light-absorbing ability of dyes for use in sensitized solar cells: a theoretical investigation. *New J. Chem.*, 2018.
- [33] Ragoussi, M., Torres, T., New generation solar cells: concepts, trends and perspectives. *Chem. Commun.*, 51(19):3957-3972, 2015.
- [34] Sebastian, P.J., Chavez, J.A., Perez, R., Characterization of zinc phthalocyanine (ZnPc) for photovoltaic applications. *Appl. Phys.*, 77(3-4):383-389, 2003.
- [35] Kadish, K., Guillard, R., Kevin M., The Porphyrin Handbook Phthalocyanines Spectroscopic and Electrochemical Characterization. Academic Press, San Diego, 2003.
- [36] Leznoff, C.C., Lever, A.B.P., Phthalocyanines Properties and Applications. John Wiley & Sons Inc., Cambridge (U.K.), 1996.
- [37] Claessens, C.G., Hahn, U., Torres, T., Phthalocyanines: From outstanding electronic properties to emerging applications. *Chem. Rec.*, 8(2):75–97, 2008.

- [38] Bottari, G., Urbani, M., Torres, T., Covalent, donor-acceptor ensembles based on phthalocyanines and carbon nanostructures. in: G. Bottari, T. Torres (Eds.), *Organic Nanomaterials: Synthesis, Characterization, and Device Applications*. John Wiley & Sons Inc., Hoboken, NJ, USA, 163–186, 2013.
- [39] Snow, A.W., 109-Phthalocyanine aggregation. in: K. Kadish, R. Guilard, K.M. Smith (Eds.), *The Porphyrin Handbook*, Academic Press, Amsterdam, 129–176, 2003.
- [40] Urbani M., Ragoussi M., Nazeeruddin K., Torres T., Phthalocyanines for dye-sensitized solar cells. *Coordination Chemistry Reviews*, 381(2019):1–64, 2006
- [41] Hu, Y., Yellappa, S., Thomas, M.B., Jinadasa, R.G.W., Matus, A., Shulman, M., Wang. H., *Chem-Asian. J.*, 12:2749-2751, 2017.
- [42] Şişman, İ., Can, M., Ergezen, B., Biçer. M., One-step anion-assisted electrodeposition of ZnO nanofibrous networks as photoanodes for dye sensitized solar cells. *RSC Adv.*, 5:73692-73698, 2015.
- [43] Şişman, İ., Tekir, O., Karaca. H., Role of ZnO photoanode nanostructures and sensitizer deposition approaches on the photovoltaic properties of CdS/CdSe and CdS_{1-x}Se_x quantum dot-sensitized solar cells. *J. Power Sources*, 340:192-194, 2017.
- [44] Günsel, A., Güzel, E., Bilgiçli, A.T., Şişman, İ., Yarasir, M.N., *J. Photoch. Photobio.*, Synthesis of non-peripheral thioanisole-substituted phthalocyanines: Photophysical, electrochemical, photovoltaic, and sensing properties. 348:57-67, 2017.
- [45] Kulaç, D., Bulut, M., Altındal, A., Özkaya, A.R., Salih, B., Bekaroğlu, Ö., Synthesis and characterization of novel 4-nitro-2-(octyloxy)phenoxy substituted symmetrical and unsymmetrical Zn(II), Co(II) and Lu(III) phthalocyanines. *Polyhedron*, 26(18):5432-5440, 2007.
- [46] Güzel, E., Koca, A., Gül, A., Koçak, M.B., Microwave-assisted synthesis, electrochemistry and spectroelectrochemistry of amphiphilic phthalocyanines. *Synth. Metals.*, 199:372-380, 2015.
- [47] Adebayo, A.I., Nyokong, T., Synthesis, spectroscopic and electrochemical properties of manganese, nickel and iron octakis-(2-diethylaminoethanethiol)-phthalocyanine. *Polyhedron*, 28(14):2831-2838, 2009.
- [48] Leznoff, C.C., Lever, A.B.P., Binuclear Phthalocyanines With Aromatic Bridges. *Canadian Journal of Chemistry*, 67(6):1087-1097, 1989.

- [49] Chen, Z.M., Wu, Y.Q., Zuo, X., Synthesis, spectroscopic properties and thermal stability of metal(II) tetraazaporphyrin complexes with two strong wavelength absorption. *Dyes Pigments*, 73(2):245-250, 2007.
- [50] Serbest, K., Değirmencioğlu, İ., Ünver, Y., Er, M., Kantar, C., Sancak, K., Microwave-assisted synthesis and characterization and theoretical calculations of the first example of free and metallophthalocyanines from salen type Schiff base derivative bearing thiophen and triazole heterocyclic rings. *J. Organomet. Chem.*, 692(25): 5646-5654, 2007.
- [51] Ağırtaş, M.S., Karataş, C., Gümüş, S., Okumuş, V., Z. Synthesis of Some Novel Phthalocyanines with Methyl 2-(oxy)-2,2-diphenylacetate Substituents, Evaluation of Their Antioxidant- Antibacterial Activities and Electronic Properties. *Anorg. Allg. Chem.*, 641(2):442-447, 2015.
- [52] Güzel, E., Koca, A., Koçak, M.B., Anionic water-soluble sulfonated phthalocyanines: microwave-assisted synthesis, aggregation behaviours, electrochemical and in-situ spectroelectrochemical characterisation. *Supramol. Chem.*, 29(7):536-546, 2017.
- [53] Bayliss, N.S., The Effect of the Electrostatic Polarization of the Solvent on Electronic Absorption Spectra in Solution. *J. Chem. Phys.*, 18(3):292-296, 1950.
- [54] Law, W.F., Liu, R.C.W., Jiang, J.H., D.K.P. Ng., Synthesis and spectroscopic properties of octasubstituted (phthalocyaninato)titanium(IV) complexes. *Inorg. Chim. Acta*, 256(1):147-150, 1997.
- [55] Liao, M.S., Scheiner, S., Electronic structure and bonding in metal phthalocyanines, Metal=Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mg. *J. Chem. Phys.*, 114(22):9780-9791, 2001.
- [56] Karaoğlu, H.R.P., Koca, A., Koçak, M.B., Synthesis, electrochemical and spectroelectrochemical characterization of novel soluble phthalocyanines bearing chloro and quaternizable bulky substituents on peripheral positions. *Dyes and Pigments*, 92(3):1005-1017, 2012.
- [57] Ying, W.J., Yang, J.B., Wielopolski, M., Moehl, T., Moser, J.E., Comte, P., Hua, J.L., Zakeeruddin, S.M., Tian, H., Gratzel, M., New pyrido[3,4-b] pyrazine-based sensitizers for efficient and stable dye-sensitized solar cells. *Chem. Sci.*, 5(1):206-214, 2014.
- [58] Keawin, T., Tarsang, R., Sirithip, K., Prachumrak, N., Sudyoasuk, T., Namuangruk, S., Roncali, J., Kungwan, N., Promarak, V., Jungsuttiwong, S., Anchoring number-performance relationship of zinc-porphyrin sensitizers for dye-sensitized solar cells: A combined experimental and theoretical study. *Dyes Pigments*, 136:697-706, 2017.

- [59] Mori, S., Nagata, M., Nakahata, Y., Yasuta, K., Goto, R., Kimura, M., Taya, M., Enhancement of Incident Photon-to-Current Conversion Efficiency for Phthalocyanine-Sensitized Solar Cells by 3D Molecular Structuralization. *J. Am. Chem. Soc.*, 132(12):4054-4058, 2010.
- [60] Wu, W.J., Zhang, J., Yang, H.B., Jin, B., Hu, Y., Hua, J.L., Jing, C., Long, Y.T., Tian, H., Narrowing band gap of platinum acetylide dye-sensitized solar cell sensitizers with thiophene pi-bridges. *Mater. J. Chem.*, 22(12):5382-5389, 2012.
- [61] Jeong, J.S., Choe, B.H., Lee, J.H., Lee, J.J., Choi, W.Y., ZnO-Coated TiO₂ Nanotube Arrays for a Photoelectrode in Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Electron. Mater.*, 43(2):375-380, 2014.
- [62] Zhou, N.J., Prabakaran, K., Lee, B., Chang, S.H., Harutyunyan, B., Guo, P.J., Butler, M.R., Timalina, A., Bedzyk, M.J., Ratner, M.A., Vegiraju, S., Yau, S., Wu, C.G., Chang, R.P.H., Facchetti, A., Chen, M.C., Marks, T.J., Metal-Free Tetrathienoacene Sensitizers for High-Performance Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Am. Chem. Soc.*, 137(13):4414-4423, 2015.
- [63] Yum, J.H., Moon, S.J., Humphry-Baker, R., Walter, P., Geiger, T., Nuesch, F., Graetzel, M., Nazeeruddin, M.D.K., Effect of coadsorbent on the photovoltaic performance of squaraine sensitized nanocrystalline solar cells. *Nanotechnology*, 19(42):424005, 2008.
- [64] Ito, S., Miura, H., Uchida, S., Takata, M., Sumioka, K., Liska, P., Comte, P., Pechy, P., Graetzel, M., High-conversion-efficiency organic dye-sensitized solar cells with a novel indoline dye. *Chem. Commun.*, 41:5194-5196, 2008.
- [65] Khazraji, A.C., Hotchandani, S., Das, S., Kamat, P.V., Controlling dye (Merocyanine-540) aggregation on nanostructured TiO₂ films. An organized assembly approach for enhancing the efficiency of photosensitization. *J. Phys. Chem.*, 103(22):4693-4700, 1999.
- [66] Yum, J.H., Jang, S.R., Humphry-Baker, R., Gratzel, M., Cid, J.J., Torres, T., Effect of coadsorbent on the photovoltaic performance of zinc phthalocyanine-sensitized solar cells. *Langmuir*, 24(10):5636-5640, 2008.
- [67] Yang, C.H., Chen, P.Y., Chen, W.J., Wang, T.L., Shieh, Y.T., Spectroscopic evidences of synergistic co-sensitization in dye-sensitized solar cells via experimentation of mixture design. *Electrochim. Acta*, 107:170-177, 2013.

- [68] Lua, F., Qic, S., Zhang, J., Yang, G., Zhang, B., Feng, Y., New benzoselenadiazole-based D-A-pi-A type triarylamine sensitizers for highly efficient dye-sensitized solar cells. *Dye and Pigments*. 141:161-168, 2017.
- [69] Lim, S.P., Pandikumar, A., Huang, N.M., Lim, H.N., Gu, G.C., Ma, T.L., Enhanced electrocatalytic performance of cobalt oxide nanocubes incorporating reduced graphene oxide as a modified platinum electrode for methanol oxidation. *RSC Adv.*, 4(107):62793-62801, 2014.
- [70] Karaca, H., Şişman, İ., Güzel, E., Sezer, S., Selimoğlu, F., Ergezen, B., Karaca M., Eyüpoğlu, V., Thiochalcone substituted phthalocyanines for dye-sensitized solar cells: Relation of optical and electrochemical properties for cell performance. *Journal of Coordination Chemistry*, 71(10):1606-1622, 2018.

ÖZGEÇMİŞ

Bahar Caner, 22.06.1991'de Sakarya'da doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini Sakarya'da tamamladı. 2009 yılında Ş.Ü.S.E.A.L'den mezun oldu. 2009 yılında başladığı Sakarya Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nü 2013 yılında bitirdi. 2013 yılında Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya EABD Analitik Kimya bilim dalında yüksek lisans eğitimine başladı. Halen TÜVASAŞ' ta çalışmaktadır.