

T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**POLİMERİK BOYALARIN SENTEZİ VE GÜNEŞ PİLİ  
UYGULAMALARI**

**DOKTORA TEZİ**

**Fatih ARICAN**

**Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA**  
**Enstitü Bilim Dalı : FİZİKOKİMYA**  
**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Uğursoy OLGUN**

**Şubat 2022**

T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**POLİMERİK BOYALARIN SENTEZİ VE GÜNEŞ PİLİ  
UYGULAMALARI**

**DOKTORA TEZİ**

**Fatih ARICAN**

**Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA**

**Bu tez 15 / 02 / 2022 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği ile kabul edilmiştir.**

**Prof. Dr.**  
...  
**Jüri Başkanı**

**Prof. Dr.**  
...  
**Üye**

**Prof. Dr.**  
...  
**Üye**

**Prof. Dr.**  
...  
**Üye**

**Doç. Dr.**  
...  
**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.

Fatih Arıcan

15/02/2022

## TEŞEKKÜR

Doktora eğitimim boyunca değerli bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım, her konuda bilgi ve desteğini almaktan çekinmediğim, araştırmanın planlanmasından yazılmasına kadar tüm aşamalarında yardımlarını esirgemeyen, teşvik eden, aynı titizlikte beni yönlendiren değerli danışman hocam Prof. Dr. Uğursoy OLGUN'a teşekkürlerimi sunarım.

Doktora çalışmalarım sırasında sağladığı imkan ve katkılardan dolayı Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü Prof. Dr. İlkey ŞİŞMAN'a teşekkürlerimi sunarım. Doktora eğitimime katkılarından dolayı başta Kimya Bölüm Başkanı Prof. Dr. Mehmet NEBİOĞLU ve Fizikokimya Anabilim Dalı Başkanı Prof. Dr. Murat TEKER hocalarım olmak üzere emeği geçen Kimya Bölümü öğretim üyelerine teşekkür ederim.

Doktora çalışmalarım sırasında kullandığım ve analiz imkanlarından faydalandığım Sakarya Üniversitesi Sargem ve Polimer Tekmer Araştırma Laboratuvarları çalışanlarına teşekkür ederim. Doktora çalışmalarım sürecinde katkı ve kolaylık sağlayan Kazlıçeşme Ar-Ge Merkezi ve Test Laboratuvarları firmasına ve tüm Ar-Ge ekibine teşekkürü borç bilirim.

Doktora eğitimim sürecinde desteklerini esirgemeyen ve tüm eğitim hayatıma yön veren annem Güldane ARICAN'a ve babam Tacettin ARICAN'a teşekkür eder, saygılarımı ifade ederim.

Doktora çalışmalarım ve hayatıma anlam katan canım eşim Merve ARICAN'a teşekkür eder, yeni dünya canım kızım Sare ARICAN'a tezimi atfederim.

## İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	i
İÇİNDEKİLER .....	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ .....	v
ŞEKİLLER LİSTESİ .....	vii
TABLOLAR LİSTESİ .....	xiv
ÖZET .....	xv
SUMMARY .....	xvi

### BÖLÜM 1.

GİRİŞ .....	1
-------------	---

### BÖLÜM 2.

POLİMER VE POLİMER ESASLI BOYALAR.....	4
2.1. Polimer Malzemeler.....	4
2.2. Polimer Yapılı Boyalar.....	6
2.3. Polibenzoksazin Polimerleri.....	7
2.3.1. Benzoksazin monomerlerinin sentezi.....	8
2.3.2. Baz katalizörü ile polibenzoksazin sentezi.....	13
2.3.3. Asit katalizörü ile polibenzoksazin Sentezi.....	13
2.3.4. Isıl işlem ile polibenzoksazin sentezi.....	13
2.3.5. Polibenzoksazin kompozitleri.....	14
2.4. Ftalosiyanın Boyalar.....	15

### BÖLÜM 3.

GÜNEŞ PİLLERİ.....	18
3.1. Fotovoltaik Güneş Pilleri.....	18

3.2. Güneş Pillerinin Tarihsel Gelişimi.....	19
3.2.1. Birinci nesil güneş pilleri.....	20
3.2.2. İkinci nesil güneş pilleri.....	20
3.2.3. Üçüncü nesil güneş pilleri.....	20
3.3. Boya Duyarlı Güneş Pilleri.....	20
3.4. Boya Duyarlı Güneş Pillerinin Temel Bileşenleri.....	24
3.4.1. Çalışma elektrodu.....	25
3.4.2. Duyarlılaştırıcı boya.....	26
3.4.3. Elektrolit çözeltisi.....	26
3.4.4. Karşıit elektrot.....	26
3.5. Boya Duyarlı Güneş Pillerinde Fotovoltaik Ölçümler.....	27

#### BÖLÜM 4.

MATERYAL VE YÖNTEM .....	33
4.1. Materyal .....	33
4.2. Kullanılan Araç Gereçler ve Enstrümental Analiz Cihazları.....	33
4.3. Yöntem.....	36

#### BÖLÜM 5.

BENZOKSAZİN MONOMERLERİNİN SENTEZİ.....	38
5.1. Benzoksazin Monomerleri Sentez Çalışmaları.....	38
5.1.1. BZ-1A monomerinin sentezi .....	38
5.1.2. BZ-2A monomerinin sentezi .....	40
5.1.3. BZ-1B monomerinin sentezi .....	42
5.1.4. BZ-2B monomerinin sentezi .....	45

#### BÖLÜM 6.

POLİBENZOKSAZİN POLİMERLERİNİN SENTEZİ.....	48
6.1. Polibenzoksazin Polimerleri Sentez Çalışmaları.....	48
6.1.1. PBZ-1A polimerinin sentezi .....	48
6.1.2. PBZ-2A polimerinin sentezi .....	53
6.1.3. PBZ-1B polimerinin sentezi .....	58

6.1.4. PBZ-2B polimerinin sentezi .....	63
<b>BÖLÜM 7.</b>	
<b>SUBFTALOSİYANİN İÇEREN POLİBENZOKSAZİNLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU.....</b>	<b>68</b>
7.1. Isıl Yöntemle Subftalosiyanın İçeren Polibenzoksazinlerin Sentezi..	70
7.1.1. PBZ-1A-SPC polimerinin sentezi.....	70
7.1.2. PBZ-2A-SPC polimerinin sentezi.....	75
7.1.3. PBZ-1B-SPC polimerinin sentezi.....	81
7.1.4. PBZ-2B-SPC polimerinin sentezi.....	87
7.2. Mikrodalga Yöntemle Subftalosiyanın İçeren Polibenzoksazinlerin Sentezi.....	92
7.2.1. PBZ-1A-SPC-MW sentezi .....	92
7.2.2. PBZ-2A-SPC-MW sentezi .....	97
7.2.3. PBZ-1B-SPC-MW sentezi.....	101
7.2.4. PBZ-2B-SPC-MW sentezi .....	105
<b>BÖLÜM 8.</b>	
<b>GÜNEŞ PİLİ ÇALIŞMALARI.....</b>	<b>109</b>
8.1. Güneş Pili Uygulama Çalışmaları.....	109
<b>BÖLÜM 9.</b>	
<b>TARTIŞMA VE SONUÇLAR .....</b>	<b>119</b>
<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>120</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ .....</b>	<b>133</b>

## SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

A	: Akseptör
AM0	: Hava kütlesi 0
AM1,5	: Hava kütlesi 1.5
BDGP	: Boya duyarlı güneş pili
BSubPc	: Bor subftalosiyenin
BZ	: Benzoksazin
BZ-1A	: 3-(2-(triflorometil)fenil)-3,4-dihidro-2H-benzo[e][1,3]oksazin-6-karboksilik asit
BZ-2A	: (E)-2-siyano-3-(3-(2-(triflorometil)fenil)-3,4-dihidro-2H-benzo[e][1,3]oksazin-6-yl)akrilik asit
BZ-1B	: 3-fenil-3,4-dihidro-2H-benzo[e][1,3]oksazin-6-karboksilik asit
BZ-2B	: (E)-2-siyano-3-(3-fenil-3,4-dihidro-2H-benzo[e][1,3]oksazin-6-yl)akrilik asit
CHAc	: $\alpha$ -siyano-4-hidroksinnamik asit
CH <sub>2</sub> O	: Paraformaldehit
CH <sub>3</sub> CN	: Asetonitril
CH <sub>3</sub> Cl	: Kloroform
D	: Dönör
DMAE	: 2-dimetilaminoetanol
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
ETOH	: Etanol
FF	: Dolum faktörü
FL	: Floresans
FT-IR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
FTO	: Florin kalay oksit



HCl	: Hidroklorik asit
HOMO	: En yüksek dolu molekül orbitali
I	: Akım
I <sup>-</sup>	: İyodür
I <sub>3</sub> <sup>-</sup>	: Triiyodür
I <sub>sc</sub>	: Kısa devre akımı
ITO	: İndiyum kalay oksit
J <sub>sc</sub>	: Kısa devre akım yoğunluğu
LUMO	: En düşük boş molekül orbitali
MW	: Mikrodalga
NIR	: Yakın kızılötesi
OLED	: Organik ışık yayan diyotlar
OPV	: Organik fotovoltaiik cihazlar
PBZ	: Polibenzoksazin
PCE	: Güç dönüştürme verimliliği
PHBAc	: Parahidroksi benzoik asit
PFA	: Paraformaldehit
P <sub>M</sub>	: Maksimum güç
Pt	: Pilatin
ROP	: Halka açılma polimerizasyonu
SP	: Subftalosiyeninler
SPC	: Bor subftalosiyenin klorür
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
TFMA	: 2-(triflorometil)anilin
THF	: Tetrahidrofur
TGA	: Termogravimetrik analiz
T <sub>g</sub>	: Camsı geçiş sıcaklığı
TiO <sub>2</sub>	: Titanyum dioksit
UV-Vis	: Ultraviyole ve görünür ışık
V	: Voltaj
V <sub>oc</sub>	: Açık devre voltajı
V <sub>M</sub>	: Maksimum gerilim

## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1. N3 Rutenyum kompleksinin kimyasal yapısı.....	3
Şekil 2.1. Termoplastik polimerlerin yapısı.....	5
Şekil 2.2. Termoset polimerlerin yapısı.....	5
Şekil 2.3. Elastomer polimerlerin yapısı.....	6
Şekil 2.4. Termal yolla halka açılma reaksiyonu ve polibenzoksazin sentezi.....	7
Şekil 2.5. Benzoksazin monomer sentezi.....	9
Şekil 2.6. Benzoksazin halka oluşumu için önerilen mekanizma.....	10
Şekil 2.7. Mikrodalga yardımcı benzoksazin sentezi.....	10
Şekil 2.8. Katalizör varlığında ve yokluğundaki sıcaklık değişimi ve önerilen polimerizasyon mekanizması.....	11
Şekil 2.9. Au-PC ve Au-AoPC kompleksleri sentez reaksiyonu.....	12
Şekil 2.10. DMAE yapı formülü.....	12
Şekil 2.11. Baz katalizörü ile halka açılma reaksiyon mekanizması.....	13
Şekil 2.12. Asit katalizörü ile halka açılma reaksiyon mekanizması.....	13
Şekil 2.13. Benzoksazinin termal polimerizasyonu için önerilen mekanizma.....	14
Şekil 2.14. Bor subftalosiyanın klorür molekülü.....	16
Şekil 2.15. Trifloroetoksi subftalosiyanın benzendiol ile reaksiyonu.....	16
Şekil 2.16. F <sub>5</sub> BsubPc (siyah), F <sub>12</sub> BsubPc (kırmızı) and F <sub>17</sub> BsubPc (mavi) için moleküler yapı gösterimi.....	17
Şekil 2.17. Aksiyal yerdeğişimeyle fenolün yapıya bağlanma çalışması.....	17
Şekil 3.1. Fotovoltaik hücre ve güneş paneli.....	18
Şekil 3.2. Boya duyarlı güneş pili paneli.....	21
Şekil 3.3. Boya duyarlı güneş pillerinin çalışma prensibi.....	23
Şekil 3.4. BGDGP şekilsel gösterimi.....	25
Şekil 3.5. Akım yoğunluğu-potansiyel eğrisi.....	27
Şekil 3.6. BDGP enerji-seviye diyagramı.....	28

Şekil 3.7. AM0, AM1 ve AM1.5 için şematik gösterim.....	29
Şekil 3.8. Güneş ışığının spektral gösterimi.....	29
Şekil 3.9. Elektrokimyasal ve optiksel çalışmalardan elde edilen HOMO ve LUMO enerji diyagramları.....	30
Şekil 3.10. Trifenilamin türevli polimerin D- $\pi$ -A yapısı.....	31
Şekil 3.11. (a) BDGP cihaz konfigürasyonu. (b) Polimerik boyaların moleküler enerji seviyeleri diyagramları.....	31
Şekil 3.12. Hücre performansının değerlendirilmesi için I-V grafiği.....	32
Şekil 4.1. BZ tabanlı sentez çalışmalarında kullanılan deney düzeneği.....	34
Şekil 4.2. PBZ tabanlı mikrodalga sentez çalışmalarında kullanılan mikrodalga fırın.....	34
Şekil 4.3. PBZ tabanlı polimerlerin analizinde kullanılan FT-IR spektroskopi cihazı.....	34
Şekil 4.4. PBZ tabanlı polimerlerin analizinde kullanılan UV-Vis spektroskopi cihazı.....	35
Şekil 4.5. PBZ tabanlı polimerlerin analizinde kullanılan floresans ölçüm cihazı.....	35
Şekil 4.6. PBZ tabanlı polimerlerin termal analizinde kullanılan DTG ölçüm cihazı.....	35
Şekil 4.7. PBZ tabanlı polimerlerin analizinde kullanılan GPC ölçüm cihazı.....	36
Şekil 4.8. PBZ tabanlı polimerlerin güneş pili uygulama çalışmalarında kullanılan potansiyostat ölçüm cihazı.....	36
Şekil 4.9. PBZ ve PBZ-SPC sentezi çalışma görseli.....	37
Şekil 5.1. PBZ-1A monomerinin sentez reaksiyonu.....	38
Şekil 5.2. BZ-1A monomerinin FT-IR yapı tayini.....	39
Şekil 5.3. BZ-1A monomerinin THF çözeltisinin UV-Vis spektrumu.....	39
Şekil 5.4. BZ-2A monomerinin sentez reaksiyonu.....	40
Şekil 5.5. BZ-2A monomerinin FT-IR yapı tayini.....	41
Şekil 5.6. BZ-2A monomerinin THF çözeltisinin UV-Vis spektrumu.....	41
Şekil 5.7. BZ-2A monomerinin THF çözeltisinin floresans spektrumu.....	42
Şekil 5.8. BZ-1B monomerinin sentez reaksiyonu.....	43
Şekil 5.9. BZ-1B monomerinin FT-IR yapı tayini.....	43

Şekil 5.10. BZ-1B monomerinin THF çözeltilisinin UV-Vis spektrumu.....	44
Şekil 5.11. BZ-1B monomerinin THF çözeltilisinin floresans spektrumu.....	44
Şekil 5.12. BZ-2B monomerinin sentez reaksiyonu.....	45
Şekil 5.13. BZ-2B monomerinin FT-IR yapı tayini.....	46
Şekil 5.14. BZ-2B monomerinin THF çözeltilisinin UV-Vis spektrumu.....	46
Şekil 5.15. BZ-2B monomerinin THF çözeltilisinin floresans spektrumu.....	47
Şekil 6.1. PBZ-1A polimerinin sentez reaksiyonu.....	48
Şekil 6.2. PBZ-1A polimerinin FT-IR yapı tayini.....	49
Şekil 6.3. PBZ-1A polimerinin THF çözeltilisinin UV-Vis spektrumu.....	49
Şekil 6.4. PBZ-1A polimerinin THF çözeltilisinin floresans spektrumu.....	50
Şekil 6.5. PBZ-1A için a) 1.000x, b)5.000x, c)20.000x ve d) 50.000x kat yakınlaştırılmış SEM görüntüsü.....	51
Şekil 6.6. PBZ-1A için EDX spektrumu elementel analiz sonuçları.....	51
Şekil 6.7. PBZ-1A için a) SEM görüntüsü, b) EDX haritalama ve sırasıyla C, N, O ve F elementleri.....	52
Şekil 6.8. PBZ-1A için TG/ DSC eğrisi.....	53
Şekil 6.9. PBZ-2A polimerinin sentez reaksiyonu.....	53
Şekil 6.10. PBZ-2A polimerinin FT-IR yapı tayini.....	54
Şekil 6.11. PBZ-2A polimerinin THF çözeltilisinin UV-Vis spektrumu.....	54
Şekil 6.12. PBZ-2A polimerinin THF çözeltilisinin floresans spektrumu.....	55
Şekil 6.13. PBZ-2A için a) 1.000x, b)5.000x, c)20.000x ve d) 50.000x kat yakınlaştırılmış SEM görüntüsü.....	56
Şekil 6.14. PBZ-2A için EDX spektrumu elementel analiz sonuçları.....	56
Şekil 6.15. PBZ-2A için a) SEM görüntüsü, b) EDX haritalama ve sırasıyla C, N, O ve F elementleri.....	57
Şekil 6.16. PBZ-2A için TG/ DSC eğrisi.....	58
Şekil 6.17. PBZ-1B polimerinin sentez reaksiyonu.....	58
Şekil 6.18. PBZ-1B polimerinin FT-IR sepkrumu yapı tayini.....	59
Şekil 6.19. PBZ-1B polimerinin THF çözeltilisinin UV-Vis spektrumu.....	59
Şekil 6.20. PBZ-1B polimerinin THF çözeltilisinin floresans spektrumu.....	60
Şekil 6.21. PBZ-1B için a) 1.000x, b)5.000x, c)20.000x ve d) 50.000x kat yakınlaştırılmış SEM görüntüsü.....	60

Şekil 6.22. PBZ-1B için EDX spektrumu elementel analiz sonuçlar.....	61
Şekil 6.23. PBZ-1B için a) SEM görüntüsü, b) EDX haritalama ve sırasıyla C, N ve O elementleri.....	62
Şekil 6.24. PBZ-1B için TG/ DSC eğrisi.....	62
Şekil 6.25. PBZ-2B polimerinin sentez reaksiyonu.....	63
Şekil 6.26. PBZ-2B polimerinin FT-IR sepkrumu yapı tayini.....	64
Şekil 6.27. PBZ-2B polimerinin THF çözeltisinin UV-Vis spektrumu.....	64
Şekil 6.28. PBZ-2B polimerinin THF çözeltisinin floresans spektrumu.....	65
Şekil 6.29. PBZ-2B için a) 1.000x, b)5.000x, c)20.000x ve d) 50.000x kat yakınlaştırılmış SEM görüntüsü.....	65
Şekil 6.30. PBZ-2B için EDX spektrumu elementel analiz sonuçları.....	66
Şekil 6.31. PBZ-2B için a) SEM görüntüsü, b) EDX haritalama ve sırasıyla C, N ve O elementleri.....	66
Şekil 6.32. PBZ-2B için TG/ DSC eğrisi.....	67
Şekil 7.1. SPC için THF çözeltisinin UV-Vis spektrumu.....	68
Şekil 7.2. SPC için a) 300, b) 540, c) 560 nm eksitasyona karşı uyarılmış floresans spektrumu.....	69
Şekil 7.3. PBZ-1A-SPC sentez reaksiyonu.....	70
Şekil 7.4. PBZ-1A-SPC polimerinin FT-IR sepkrumu yapı tayini.....	71
Şekil 7.5. PBZ-1A-SPC polimerinin THF çözeltisinin UV-Vis spektrumu.....	71
Şekil 7.6. PBZ-1A-SPC için a) 300, b) 540, c) 560 nm eksitasyona karşı uyarılmış floresans spektrumu.....	72
Şekil 7.7. a) PBZ-1A ve b) PBZ-1A-SPC için 1.000x, c) PBZ-1A ve d) PBZ-1A-SPC için 5.000x kat yakınlaştırılmış SEM görüntüsü.....	73
Şekil 7.8. PBZ-1A-SPC için EDX spektrumu elementel analiz sonuçları.....	74
Şekil 7.9. PBZ-1A-SPC için a) SEM görüntüsü, b) EDX haritalama ve sırasıyla B, C, N, O ve F elementleri.....	75
Şekil 7.10. PBZ-2A-SPC sentez reaksiyonu.....	76
Şekil 7.11. PBZ-2A-SPC polimerinin FT-IR sepkrumu yapı tayini.....	76
Şekil 7.12. PBZ-2A-SPC polimerinin THF çözeltisinin UV-Vis spektrumu.....	77
Şekil 7.13. PBZ-2A-SPC için a) 300, b) 540, c) 560 nm eksitasyona karşı uyarılmış floresans spektrumu.....	78

Şekil 7.14. a) PBZ-2A ve b) PBZ-2A-SPC için 1.000x, c) PBZ-2A ve d) PBZ-2A-SPC için 5.000x kat yakınlaştırılmış SEM görüntüsü.....	79
Şekil 7.15. PBZ-2A-SPC için EDX spektrumu elementel analiz sonuçları.....	80
Şekil 7.16. PBZ-2A-SPC için a) SEM görüntüsü, b) EDX haritalama ve sırasıyla B, C, N, O ve F elementleri.....	81
Şekil 7.17. PBZ-1B-SPC sentez reaksiyonu.....	82
Şekil 7.18. PBZ-1B-SPC polimerinin FT-IR sepkrumu yapı tayini.....	83
Şekil 7.19. PBZ-1B-SPC polimerinin THF çözeltilisinin UV-Vis spektrumu.....	83
Şekil 7.20. PBZ-1B-SPC için a) 300, b) 540, c) 560 nm eksitasyona karşı uyarılmış floresans spektrumu.....	84
Şekil 7.21. a) PBZ-1B ve b) PBZ-1B-SPC için 1.000x, c) PBZ-1B ve d) PBZ-1B-SPC için 50.000x kat yakınlaştırılmış SEM görüntüsü.....	85
Şekil 7.22. PBZ-1B-SPC için EDX spektrumu elementel analiz sonuçları.....	85
Şekil 7.23. PBZ-1B-SPC için a) SEM görüntüsü, b) EDX haritalama ve sırasıyla B, C, N ve O elementleri.....	86
Şekil 7.24. PBZ-2B-SPC sentez reaksiyonu.....	87
Şekil 7.25. PBZ-2B-SPC polimerinin FT-IR sepkrumu yapı tayini.....	88
Şekil 7.26. PBZ-2B-SPC polimerinin THF çözeltilisinin UV-Vis spektrumu.....	88
Şekil 7.27. PBZ-2B-SPC için a) 300, b) 540, c) 560 nm eksitasyona karşı uyarılmış floresans spektrumu.....	89
Şekil 7.28. a) PBZ-2B ve b) PBZ-2B-SPC için 1.000x, c) PBZ-2B ve d) PBZ-2B-SPC için 5.000x kat yakınlaştırılmış SEM görüntüsü.....	90
Şekil 7.29. PBZ-2B-SPC için EDX spektrumu elementel analiz sonuçları.....	90
Şekil 7.30. PBZ-2B-SPC için a) SEM görüntüsü, b) EDX haritalama ve sırasıyla B, C, N ve O elementleri.....	91
Şekil 7.31. PBZ-1A-SPC-MW mikrodalga sentez reaksiyonu.....	93
Şekil 7.32. PBZ-1A-SPC-MW polimerinin FT-IR sepkrumu yapı tayini.....	93
Şekil 7.33. PBZ-1A-SPC-MW polimerinin THF çözeltilisinin UV-Vis spektrumu..	94
Şekil 7.34. PBZ-1A-SPC-MW için a) 300, b) 540, c) 560 nm eksitasyona karşı uyarılmış floresans spektrumu.....	95
Şekil 7.35. a) PBZ-1A, b) PBZ-1A-SPC ve c) PBZ-1A-SPC-MW için 1.000x kat yakınlaştırılmış SEM görüntüsü.....	96

Şekil 7.36. PBZ-1A-SPC-MW için EDX spektrumu elementel analiz sonuçları....	96
Şekil 7.37. PBZ-2A-SPC-MW mikrodalga sentez reaksiyonu.....	97
Şekil 7.38. PBZ-2A-SPC-MW polimerinin FT-IR sepkrumu yapı tayini.....	98
Şekil 7.39. PBZ-2A-SPC-MW polimerinin THF çözeltilisinin UV-Vis spektrumu..	98
Şekil 7.40. PBZ-2A-SPC-MW için a) 300, b) 540, c) 560 nm eksitasyona karşı uyarılmış floresans spektrumu.....	99
Şekil 7.41. a) PBZ-2A, b) PBZ-2A-SPC ve c) PBZ-2A-SPC-MW için 1.000x kat yakınlaştırılmış SEM görüntüsü.....	100
Şekil 7.42. PBZ-2A-SPC-MW için EDX spektrumu elementel analiz sonuçları....	100
Şekil 7.43. PBZ-1B-SPC-MW mikrodalga sentez reaksiyonu.....	101
Şekil 7.44. PBZ-1B-SPC-MW polimerinin FT-IR sepkrumu yapı tayini.....	102
Şekil 7.45. PBZ-1B-SPC-MW polimerinin THF çözeltilisinin UV-Vis spektrumu..	102
Şekil 7.46. PBZ-1B-SPC-MW için a) 300, b) 540, c) 560 nm eksitasyona karşı uyarılmış floresans spektrumu.....	103
Şekil 7.47. a) PBZ-1B, b) PBZ-1B-SPC ve c) PBZ-1B-SPC-MW için 1.000x kat yakınlaştırılmış SEM görüntüsü.....	104
Şekil 7.48. PBZ-2A-SPC-MW için EDX spektrumu elementel analiz sonuçları....	104
Şekil 7.49. PBZ-2B-SPC-MW mikrodalga sentez reaksiyonu.....	105
Şekil 7.50. PBZ-2B-SPC-MW polimerinin FT-IR sepkrumu yapı tayini.....	106
Şekil 7.51. PBZ-2B-SPC-MW polimerinin THF çözeltilisinin UV-Vis spektrumu.	106
Şekil 7.52. PBZ-2B-SPC-MW için a) 300, b) 540, c) 560 nm eksitasyona karşı uyarılmış floresans spektrumu.....	107
Şekil 7.53. a) PBZ-2B, b) PBZ-2B-SPC ve c) PBZ-2B-SPC-MW için 1.000x kat yakınlaştırılmış SEM görüntüsü.....	108
Şekil 7.54. PBZ-2B-SPC-MW için EDX spektrumu elementel analiz sonuçları....	108
Şekil 8.1. TiO <sub>2</sub> , PBZ-1A-TiO <sub>2</sub> ve PBZ-1A-SPC-TiO <sub>2</sub> katı filmleri için UV-Vis spektrumu.....	110
Şekil 8.2. TiO <sub>2</sub> , PBZ-2A-TiO <sub>2</sub> ve PBZ-2A-SPC-TiO <sub>2</sub> katı filmleri için UV-Vis spektrumu.....	111
Şekil 8.3. TiO <sub>2</sub> , PBZ-1B-TiO <sub>2</sub> ve PBZ-1B-SPC-TiO <sub>2</sub> katı filmleri için UV-Vis spektrumu.....	111

Şekil 8.4. TiO <sub>2</sub> , PBZ-2B-TiO <sub>2</sub> ve PBZ-2B-SPC-TiO <sub>2</sub> katı filmleri için UV-Vis Spektrumu.....	112
Şekil 8.5. Laboratuvar çalışmalarında üretilen güneş pili hücresi.....	113
Şekil 8.6. PBZ polimerik boyalarına ait potansiyel-akım yoğunluğu grafiği.....	113
Şekil 8.7. PBZ-SPC polimerik boyalarına ait potansiyel-akım yoğunluğu grafiği..	114
Şekil 8.8. PBZ-1A ve PBZ-1A-SPC polimerik boyalarına ait potansiyel-akım yoğunluğu grafiği.....	115
Şekil 8.9. PBZ-2A ve PBZ-2A-SPC polimerik boyalarına ait potansiyel-akım yoğunluğu grafiği.....	115
Şekil 8.10. PBZ-1B ve PBZ-1B-SPC polimerik boyalarına ait potansiyel-akım yoğunluğu grafiği.....	115
Şekil 8.11. PBZ-2B ve PBZ-2B-SPC polimerik boyalarına ait potansiyel-akım yoğunluğu grafiği.....	116



## TABLolar LİSTESİ

Tablo 6.1. PBZ-1A polimerinin ortalama moleköl ağırlığı değerleri.....	50
Tablo 6.2. PBZ-1A polimerinin TG/DSC sonuçları.....	53
Tablo 6.3. PBZ-2A polimerinin ortalama moleköl ağırlığı değerleri .....	55
Tablo 6.4. PBZ-2A polimerinin TG/DSC sonuçları.....	58
Tablo 6.5. PBZ-1B polimerinin TG/DSC sonuçları.....	63
Tablo 6.6. PBZ-2B polimerinin TG/DSC sonuçları.....	67
Tablo 7.1. PBZ-1A-SPC polimerinin ortalama moleköl ağırlığı değerleri.....	73
Tablo 7.2. PBZ-2A-SPC polimerinin ortalama moleköl ağırlığı değerleri.....	79
Tablo 7.3. PBZ-1A-SPC-MW polimerinin ortalama moleköl ağırlığı değerleri.....	95
Tablo 8.1. Gunesş pili uygulama parametreleri ve sonuçları.....	117

## ÖZET

Anahtar kelimeler: Polimer, güneş pili, polibenzoksazin, borsubftalosiyanın klorür, boya duyarlı güneş pili

Bu çalışmada, benzoksazin temelli polimerlerin sentez ve karakterizasyonları gerçekleştirilmiş ve sentezlenen polimerik boyaların güneş pili uygulamaları detaylı bir şekilde incelenmiştir. Bu kapsamda, ilk olarak halka kapanma reaksiyonuyla benzoksazin monomerleri sentezlenmiş ve DMAE katalizörü varlığında polimerleşme reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. Daha sonra hem termal hem de mikrodalga yöntemle polimerik boya kompozitleri üretilmiştir. Son olarak farklı donör ve akseptör gruplara sahip PBZ polimer ve PBZ-SPC polimerik boya kompozitlerinin güneş pili uygulamaları çalışılmıştır.

Sentezlenen tüm monomer, polimer ve polimer kompozitleri FT-IR, UV-Vis, floresans, GPC, TG-DSC ve SEM-EDX ile karakterize edilmiş ve  $J_{sc}$ ,  $V_{oc}$ , FF ve PCE değerleri hesaplanarak güneş pili hücrelerinin fotovoltik ölçüm değerleri sunulmuştur. PBZ-2B ve PBZ-2A-SPC numuneleri için maksimum güç dönüşüm verimlilikleri sırasıyla %1,25 ve %1,61 olarak hesaplanmıştır.

Sonuç olarak, güneş pili uygulamaları için benzoksazin temelli polimer ve polimerik boya kompozitleri umut vaat etmektedir. Bununla birlikte, benzoksazin temelli polimerlerin güneş pili uygulamaları ilk defa bu çalışmada gerçekleştirilmiş ve literatüre kazandırılmıştır.

# **SYNTHESIS OF POLYMERIC DYES AND SOLAR CELL APPLICATIONS**

## **SUMMARY**

Keywords: Polymer, solar cell, polybenzoxazine, boron subphthalocyanine chloride, dye sensitive solar cell

In this study, the synthesis and characterization of benzoxazine-based polymers were carried out and the solar cell applications of the synthesized polymeric dyes were investigated in detail. In this context, firstly, benzoxazine monomers were synthesized by ring closure reaction and polymerization reactions were carried out in the presence of DMAE catalyst. Then, polymeric dye composites were produced by both thermal and microwave methods. Finally, solar cell applications of PBZ polymer and PBZ-SPC polymeric dye composites having different donor and acceptor groups were studied.

All synthesized monomers, polymers and polymer composites were characterized by FT-IR, UV-Vis, fluorescence, GPC, TG/DSC and SEM-EDX and the photovoltaic measurement values of solar cell cells were presented by calculating  $J_{SC}$ ,  $V_{OC}$ , FF and PCE values. Maximum power conversion efficiencies for PBZ-2B and PBZ-2A-SPC samples were calculated as 1.25% and 1,61%, respectively.

As a result, benzoxazine-based polymer and polymeric dye composites are promising for solar cell applications. In addition, solar cell applications of benzoxazine-based polymers were carried out in this study and have been brought to the literature.

## BÖLÜM 1. GİRİŞ

Küreselleşen dünyada, enerji talebi hızlı bir şekilde artmaktadır. Alternatif enerji kaynaklarına olan ihtiyaç ise artan enerji talebi karşısında kaçınılmaz hale gelmiştir. Günümüzde, en yaygın kullanılan enerji kaynağı olan fosil yakıtlar hızla tükenmekte [1] dahası, yüzyıllar içinde oluşan geleneksel fosil yakıtların kullanımı CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, CO gibi zararlı sera gazları üretmekte ve sonuç olarak küresel ısınma gibi çevresel sorunlara yol açmaktadır.

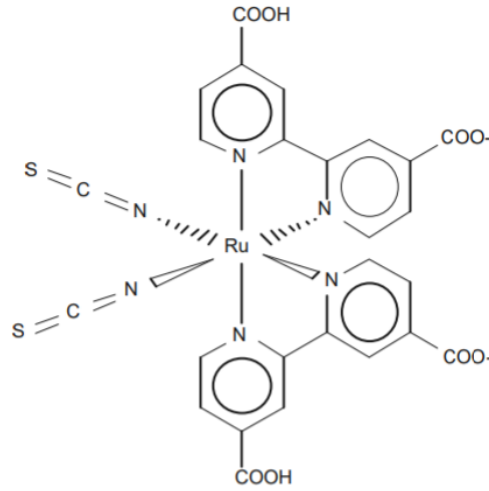
Enerji, günlük yaşamın birincil ihtiyaçlarından ve kaçınılmazdır. Güncel verilere göre, dünyanın her yerindeki insanlar 13 terawatt (13 trilyon watt) güç tüketmektedir [2]. Bundan başka, gelecek 50 yıl içerisinde tüm dünyadaki artan nüfus, büyüyen endüstri ve teknoloji gibi faktörlerin etkisiyle 30 terawatt güçten daha fazlasına ihtiyaç duyulabileceği öngörülmektedir. Artan bu enerji talebi biyokütle, hidrotermal ve jeotermal kaynaklar gibi fosil olmayan küçük enerji kaynaklarından üretilmeye çalışılmakta olsada, onların üretim maliyetlerinin pahalı olması alternatif kaynaklara olan ihtiyacı daha da artırmaktadır.

Enerji sorununu çözmek ve ayrıca yeni, temiz ve ucuz enerji kaynaklarını keşfetmek bilim insanlarının oldukça ilgisini çekmektedir. Yenilenebilir ve temiz enerji olarak en olası kaynağın ise güneş ışığını doğrudan elektriğe dönüştürebilen güneş pilleri olduğu dikkat çekmektedir. Bilindiği üzere, güneşin bir yılda dünyaya gönderdiği enerji 120.000 terawatt olup bu enerjinin yalnızca %0.02 oranı bile tek başına fosil, rüzgar, jeotermal ve nükleer enerji gibi kaynakların yerine alternatif oluşturabilmektedir. 1954 yılında silikon temelli güneş pillerinin keşfedilmesinden beri, güneş enerjisinin elektrik enerjisine dönüşümü alternatif enerji kaynağı olarak yer bulmaktadır. Ancak, silikon temelli güneş pillerinin maliyetli olması ve yüksek enerji

tüketimi gibi etkenler bakımından enerji kaynağı olarak değerlendirilememesine sebep olmuştur [3].

Genel olarak güneş pili teknolojisi, birinci nesil (kristal silisyum, galyum arsenik güneş pilleri), ikinci nesil (ince filmler: CuInSe<sub>2</sub>, CdTe, a-Si güneş pilleri) ve üçüncü nesil (boya duyarlı güneş pilleri (BDGP) ve organik güneş pilleri) olmak üzere üç sınıfa ayrılmaktadır [4]. Kristalin silikon, çok kristalli katı, amorf silikon, CuInSe<sub>2</sub>, BDGP-sıvı elektrolit ve BDGP-katı hal gibi farklı ücre tiplerinin güç dönüşüm verimlilikleri sırasıyla %24, %18, %18, %13, %19, %11 ve %5 olarak ölçülmüş, verimlilik ve kararlılığı artırma ve üretim maliyetlerini azaltma noktasında bilim insanları tarafından ilgi çekici olmuştur [5]. Çalışılan güneş pilleri arasında BDGP, üçüncü nesil fotovoltaik güneş pili olup düşük maliyet, uzun vadeli kararlılık, nispeten yüksek verimlilik ve kolay üretilebilirliği bakımından iyi bir alternatif teknoloji olmuştur [6].

BDGP için kullanılan boyalar, organik ve inorganik boya olarak sınıflandırılmaktadır. Rutenyum (Ru) boyları gibi inorganik boyalar yüksek verimlilikleriyle BDGP üretimi için en önemli boya olarak bilinmektedir. Ancak, bu boyalar oldukça pahalı ve saf olarak da elde edilememektedir. Bu yüzden, nadir bulunan ve pahalı inorganik boyalara alternatifler araştırılmış ve doğal boyaaların en iyi alternatif alacağı düşünülmüştür. BDGP için doğal boyaaların kullanım avantajları ise düşük üretim maliyeti, kolay ulaşılabilirlik, kısa zamanda enerji dönüşümü, esneklik, ham maddenin kolay tedariği, çevresel risk oluşturmaması ve ışık ve çok renkli opsiyonları difüze ederek yüksek performans gösterebilmeleridir [7]. Betalainler, karotenoidler, klorofil, antosiyaninler olarak flavonoidler yaygın olarak kullanılan doğal boyaaların örneklerindedir [8].



Şekil 1.1. N3 Rutenyum kompleksinin kimyasal yapısı [9].

Son dönemde çalışılan boyalar arasında düşük sıcaklıklarda halka kapanma reaksiyonuyla sentezlenebilen benzoksazin (BZ) temelli boyalar dikkat çekmektedir. BZ monomerinin kolay ve hızlı bir şekilde polimerizasyonu, düşük maliyetli ısıl işlemle (kürleme) üretilebilirliği ve farklı tip fonksiyonel grupların kolaylıkla polimer yapılarına dahil edilebilmeleri gibi birçok avantajı bulunmaktadır [10]. Benzoksazin monomerlerinin sentezinde çevreye ve insan sağlığına zararsız doğal bazı fenolik maddelerin ve amin bileşiklerinin kullanımı mümkün kılınırken düşük ham madde maliyeti, yüksek polimerizasyon dönüşüm oranı, yüksek çözünürlük, ısıl dayanım ve mekanik mukavemet özellikleriyle termoset reçine uygulamaları haricinde uygulama alanlarında kullanım potansiyelleri de değerlendirilmektedir [11].

Bu çalışmada, farklı tür fonksiyonel gruplar içeren polibenzoksazin (PBZ) polimerleri sentezlenmiş, yapısal karakterizasyonu gerçekleştirilmiş ve fizikokimyasal özellikleri incelenmiştir. Daha sonra, üretilen polimerlerin ve polibenzoksazin-bor subftalosiyanın klorür kompozitlerinin optik ve elektronik özelliklerinin teknolojik kullanım potansiyelleri değerlendirilmiştir. Sonuç olarak, literatürde ilk kez polibenzoksazinlerin ve kompozitlerinin güneş pilinde uygulanabilirliği çalışılmış, güç dönüşüm verimlilikleri raporlanmış ve artan güç dönüşüm verimlilikleriyle elde edilen sonuçlar literatüre kazandırılmıştır.

## **BÖLÜM 2. POLİMER VE POLİMER ESASLI BOYALAR**

### **2.1. Polimer Malzemeler**

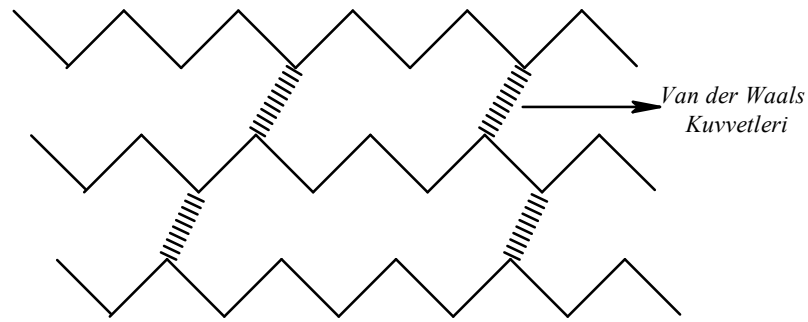
Polimer, monomer adı verilen basit kimyasal birimlerin kovalent bağlarla birbirine bağlanmasıyla oluşan büyük moleküllere verilen addır [12]. Başka bir ifadeyle, tekrarlanan monomer sayısı 2-10 arasında ise oligomer, tekrarlanan monomer sayısı 10 ve daha fazla ise polimer olarak adlandırılmaktadır.

1920'li yıllardan beri araştırma alanına sahip olan polimer gıda, ambalaj, bina ve yapı malzemeleri, elektrik ve elektronik cihazlar, mobilyalar, plastik ürünler, paketlenme, makine, tarım, savunma, oyuncak ve tekstil gibi çeşitli sektörlerde çok geniş uygulama alanları bulmaktadır. Hem elektrokimyasal hem de optiksel özellikleriyle polimerik malzemeler, düşük maliyet, yüksek kararlılık, yapı esnekliği ve proses edilebilirliklerinden dolayı son birkaç on yılda önemli bir teknolojik ilgiye sahip olmaktadır. Bundan başka, çeşitli tasarım metotlarıyla güneş pilleri [13] [14], optiksel depolama ortamı [15] [16], fotorefraktif cihazlar [17] [18], ışık yayan diyotlar [19] [20] ve daha birçok fotonik sistemleri kapsayan birçok uygulamada oldukça dikkat çekmektedir.

Polimerler, elde edilme şekline göre doğal (kauçuk, protein, selüloz, nükleik asitler ve enzimler gibi), yarı sentetik (doğal selülozun rejenere edilmesiyle farklı bir selüloz türevinin elde edilmesi gibi) ve sentetik (polietilen, polistiren, polietilen tereftalat gibi), kimyasal bileşimine göre organik ve inorganik, yapılarına göre homopolimer, kopolimer (random, düzenli, blok kopolimer) ve graft, bağ yapılarına göre doğrusal, dallanmış ve çapraz bağlı, sentez yöntemine göre kondenzasyon ve katılma, fiziksel yapılarına göre amorf, kristalin ve yarı kristalin, işleme şekillerine göre termoplastik, termoset, elastomer ve fiber yapıları olarak sınıflandırılmaktadır [21]. Bu çalışmada ise

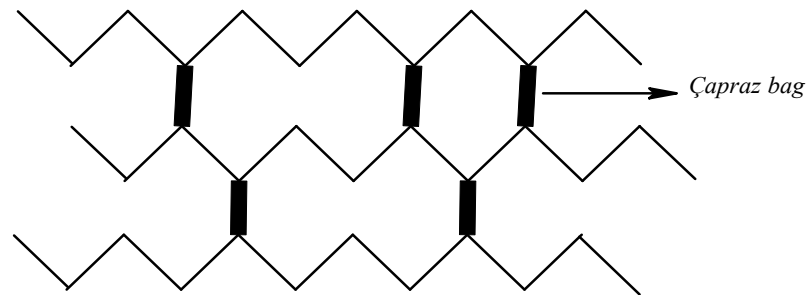
BZ temelli termoset polimerlerin sentezi, karakterizasyonu ve onların güneş pili uygulamaları üzerine çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

İşleme şekillerine göre sınıflandırılan termoplastikler, uzun zincirli moleküllerin doğrusal bağlanma biçiminde olup ikincil bağlarla (Van Der Waals kuvvetleri) birbirine bağlanabilmesi, amorf veya kristalin yapı formlarını alabilmeleri, yüksek sıcaklıkta ısıtıldıklarında ikincil bağların etkisiyle camsı geçiş sıcaklığına ( $T_g$ ) sahip olmaları ve polimerin tekrar soğutulmasıyla da ikincil kuvvetlerin tekrar oluşmasıyla eski hallerini alabilmeleri bakımından oldukça dikkat çekmektedir [12].



Şekil 2.1. Termoplastik polimerlerin yapısı.

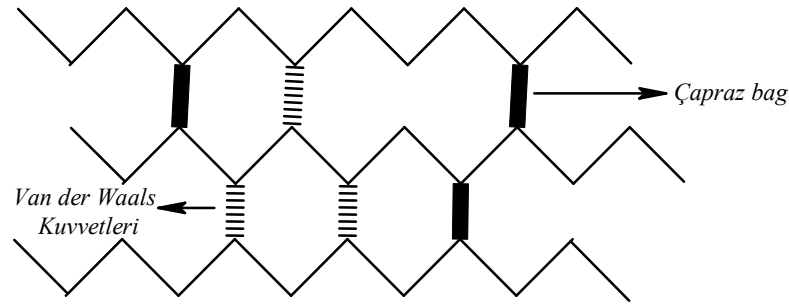
Termoset yapılı polimerler ise uzun zincirli moleküler çapraz bağ yapısıyla amorf bir ağ örgüsü içerisinde bulunmaktadır. Bu durum, uzun molekül zincirlerinin kovalent bağlarla ve çapraz bağlarla birbirine bağlandığı anlamına gelmektedir. Oluşan çapraz bağlanma nedeniyle de termoset polimerler tekrar eritilemez ve daha yüksek sıcaklıklarda parçalanamazlar.



Şekil 2.2. Termoset polimerlerin yapısı.



Ayrıca, uzun molekül zincirleri arasında oluşan çapraz bağlanma ile amorf ve doğrusal bağlanma olurken oda sıcaklığına geldiğinde zincirlerin uyarma seviyesini (ikincil Van Der Waals bağları) aşarak orijinal haline geri dönebilen elastomer yapılı polimerlerden bahsedilmektedir.



Şekil 2.3. Elastomer polimerlerin yapısı [22].

## 2.2. Polimer Yapılı Boyalar

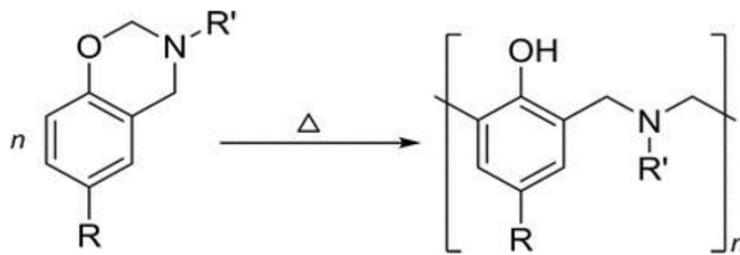
Polimer ve boyaların kombinasyonu günümüzde enerji, tıp, boyama endüstrisi, analitik ve gaz ayırma prosesleri, boya ile duyarlılaştırılmış güneş pilleri gibi geniş uygulama alanlarına sahiptir [23]. Yapılan literatür araştırmalarına göre, boya duyarlı güneş pillerinde kullanılan hassaslaştırıcı boyanın maksimum verimlilikte enerji dönüşümünü gösterebilmesi için absorpsiyon spektrumunun görünür ve yakın kızılötesi bölümlerini kapsamaması gerekmektedir. Ayrıca, uyarılmış boya ile yarı iletkenin iletim bandı arasında gerçekleşen elektron transferinin daha kolay olması yani boyanın enerjisinin n-tipi yarı iletkenin kenarından daha yüksek enerjili olması beklenmektedir [24] [25] [26]. Bu kapsamda, iletken polimerlere ek olarak bilim insanları tarafından polimerik boyaların sentezi gerçekleştirilmiş ve yüksek güneş pil verimliliklerine ulaşılması hedeflenmiştir.

Güneş pillerinde kullanılan boyalar ise porfirin, N3, N719 ve N749 (siyah boya), rutenyum merkezli polipiridil kompleksleri, metal içermeyen organik boyalar, polibenzoksazinler ve ftalosiyanimler olarak dikkat çekmektedir [27] [28] [29] [30] [31] [32].

### 2.3. Polibenzoksazin Polimerleri

Epoksiler, siyanat esterleri, vinil esterler ve poliimitler yaygın olarak kullanılan termoset reçine sistemleridir. Fenolik reçineler ise ticari termoset reçinelerin en eski örneklerinden biri olup mükemmel ısı direnci, yüksek karbon verimi ve ısı koruma sistemlerinde kullanıma uygun özellikler göstermektedir [33] [34]. İyi performans özellikleri dışında fenolik reçineler, zayıf raf ömrü, kırılğan, kürlleme işlemleri sırasında yan ürünler üretme ve reçine hazırlama sırasında işleme ekipmanını paslandırabilecek asit veya baz katalizörü gerekliliği gibi olumsuz sınırlamaları da içermektedir [35] [36] [37] [38] [39]. Tüm bu sınırlamaların üstesinden gelmek için polibenzoksazin olarak bilinen yeni bir ilave-kürlmeli fenolik reçine bilim insanları tarafından yoğun bir şekilde çalışılmaktadır [40] [41] [42].

BZ, benzen halkasına tuturulmuş bir oksazin halkası (oksijen ve azot atomuyla heterosiklik altı-üyeli halka) molekülüdür. Heteroatomların pozisyonuna bağlı olarak çeşitli Bz yapıları bulunmaktadır. Örneğin, 1,3-benzoksazin (3,4-dihidro-3-metil-2H-1,3-benzoksazin), 1,4- Benzoksazin ve 3,1-benzoksazin gibi yapılarıdır. PBZ ise kürlenebilir fenolik reçine ailesinin bir üyesidir ve BZ monomerlerinin halka açılma polimerizasyonu ile elde edilmektedir [43] [44] [45]. Bz monomerleri tipik olarak, Mannich kondenzasyon reaksiyonu ile paraformaldehit, primer amin ve fenolik türevli bileşiklerden sentezlenmektedir [46].



Şekil 2.4. Isıl işlem ile halka açılma reaksiyonu ve polibenzoksazin sentezi [41].

PBZ, kürlleme sırasında sıfıra yakın hacimsel değişim, düşük büzülme sıcaklığı, düşük yüzey enerjisi, su tutmasının çok az olması, camsı geçiş sıcaklığının ( $T_g$ ) sertleşme sıcaklığından çok daha yüksek olabilmesi, yüksek verimde yanma ürünü vermesi ve

kürlenme için güçlü asit katalizörlerinin gerekli olmaması gibi özelliklere sahiptir [47] [48] [49] [50] [51]. Yukarıda bahsedilen üstün özellikleriyle PBZ, yüksek performanslı polimerler, havacılık sektörü, yapıştırıcılar, elektronik devreler ve kaplamalar gibi farklı endüstri alanlarında ticari olarak kullanılabilir [52] [53].

### 2.3.1. Benzoksazin monomerlerinin sentezi

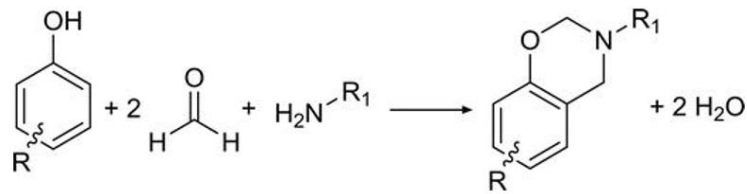
Aromatik oksazinler arasında 1,3-benzoksazinler, ilk kez 1946'lı yıllarda Holly ve Cope tarafından aldehit ve hidroksi aromatik aminlerin kullanılmasıyla sentezlenmiştir. Birkaç yıl sonra da Burke ve çalışma arkadaşları tarafından fenolik bileşiklerle BZ türevleri sentezlenmiş ve ayrıca BZ halkasının fenolik bileşiklerle halkanın orto pozisyonları ile reaksiyon verme eğilimini ve Mannich Köprüleri oluşturduğu keşfedilmiştir [54]. Böylece, farklı fenol ve amin türevleri kullanılarak çeşitli BZ elde edilebilmiştir. Termal olarak polimerleşebilme karakteri ise ilk olarak 1973'de bir Alman patentiyle rapor edilirken Reiss ve çalışma grubu da 1984'de BZ halka açılma polimerizasyonunu ortaya koymuştur [55].

Halka açma polimerizasyonu (ROP) ana itici gücünün 6 üyeli oksazin halka açılmasının neden olduğu halka stres rahatlaması olduğu bilinmektedir. Bundan başka ROP, BZ halka geriliminin oldukça düşük olması nedeniyle epoksi halkalarına kıyasla daha yüksek sıcaklıklara ihtiyaç duymaktadır. Bu kısıtların üstesinden gelmek için ise katalizörler, başlatıcılar ve yüksek reaktivite gösteren BZ sentez ve tasarımları üzerine odaklanılmıştır [56]. BZ için ROP karboksilik asitler [57], fenoller [58], tiyoller [59] [60], lewis asitleri [61], bazlar [62], termobaşlatıcılar gibi protik bileşiklerin kullanılmasıyla gerçekleştirilmektedir. Başlatıcıların kullanımı daha düşük kürleme sıcaklığı avantajı sağlarken benzoksazin/başlatıcı karışımı raf ömrünü azaltma [63] ve polimer yapısını etkileme gibi etkilerin görülmesine de neden olabilmektedir [64] [65].

Sentez yöntemi dikkate alındığında ise BZ monomerleri eğer iyi bir şekilde saflaştırılabilirse kristalize yapı formu gösterebilmektedir. Ancak, BZ monomerlerinin küçük miktar çözücü ve safsızlıkları yapısında tutma eğilimi göstermeleri

saflaştırmayı güçleştirebilmektedir. Bundan başka, çapraz bağlı yapısından dolayı PBZ amorf yapı özelliği göstermektedir [66].

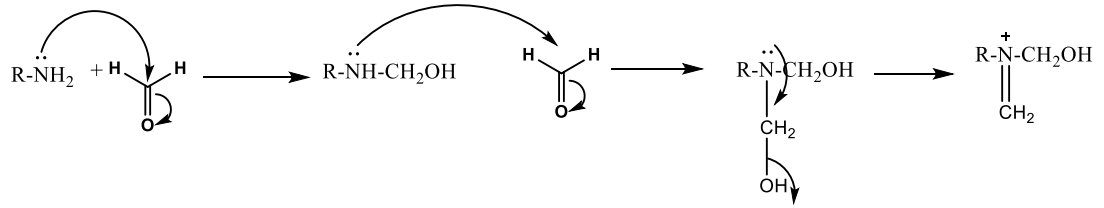
BZ monomerlerinin sentezi, bir tür N,N-dihidroksimetilamin üretmek için düşük sıcaklıklarda amin ve formaldehit ile bir çözücü ortamında Mannich kondenzasyonu temelli gerçekleştirilmektedir. Bu aşamadan sonra oluşan bileşik ise, hidroksil grubunun kararsız hidrojeni ve fenolün orto pozisyonu ile artan sıcaklıkta BZ reaksiyonu vermektedir.



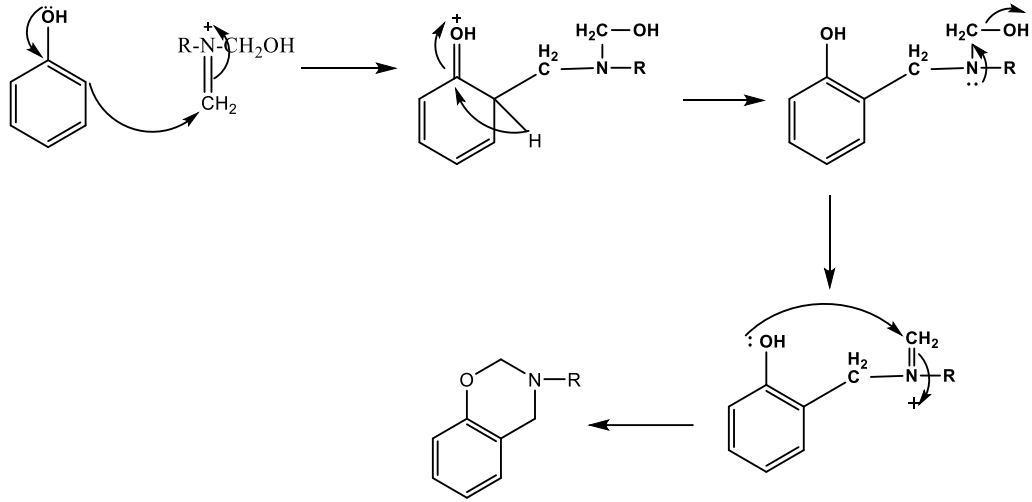
Şekil 2.5. Benzoksazin monomer sentezi.

Burke tarafından önerilen yöntemde fenol, formaldehit ve primer amin için sırasıyla 1:2:1 şeklinde mol oranı olmaktadır. Önerilen reaksiyon mekanizması aşağıdaki gibidir:

I. Asama

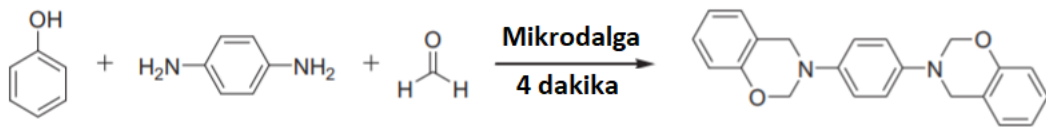


II. Asama



Şekil 2.6. Benzoksazin halka oluşumu için önerilen mekanizma [67].

Termal kürlenmeye alternatif olarak ultrason ve mikrodalga yöntemi gibi farklı metotlar bilim insanlarının dikkatini çekmektedir. Bunlar arasında, mikrodalga ışınlama sentez çalışmasında ise reaksiyon süresinin dramatik bir şekilde azaldığı bilinmektedir.

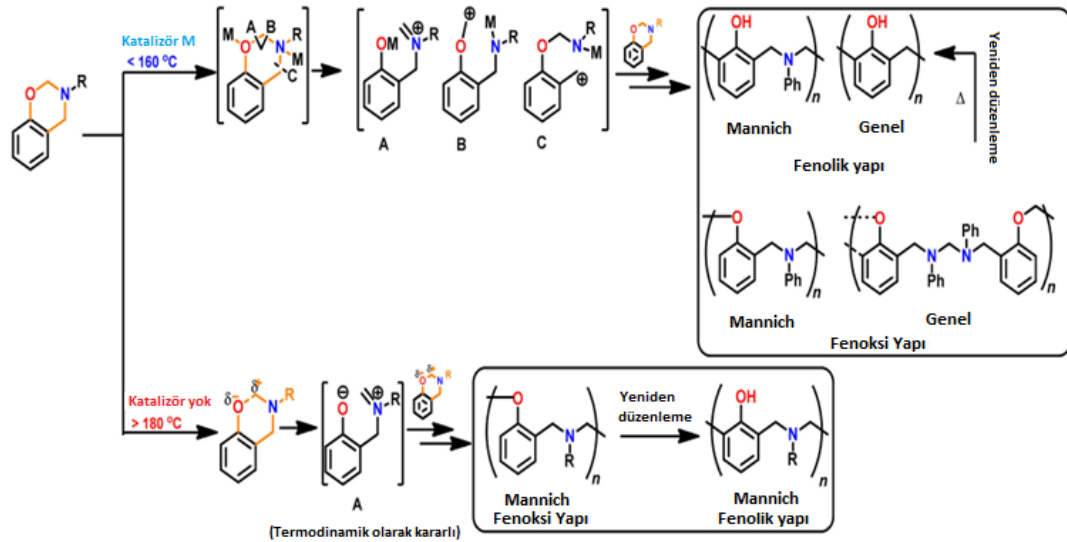


Şekil 2.7. Mikrodalga yardımlı benzoksazin sentezi [68].

Oliveira JR ve çalışma grubu Sürdürülebilir benzoksazin sentezleri için yeni bir yöntem üzerine çalışmalarını gerçekleştirmiştir. Çalışmasında, fenol yerine cardanol kullanarak formaldehit içermeyen biyo-bazlı polimerler için düz ve kullanışlı one-pot protokolünü uygulamıştır [69].

US5543516A nolu patent çalışmasında da çözücüsüz sisitemlerde Benzoksazin bileşiklerinin sentezi üzerine çalışılmıştır. Gerçekleştirilen çalışmada, primer amin, fenol ve paraformaldehit belirli oranlarda karıştırılmış ve 100 °C ye ısıtılmıştır. Karışım, reaksiyon boyunca hızlı bir şekilde homojen haline gelmiştir. Son olarak 110-120-130 °C gibi farklı sıcaklıklarda 15-20-30 dakika gibi farklı sürelerde tekrar ısıtılmış ve benzoksazin ürünleri elde edilmiştir [70].

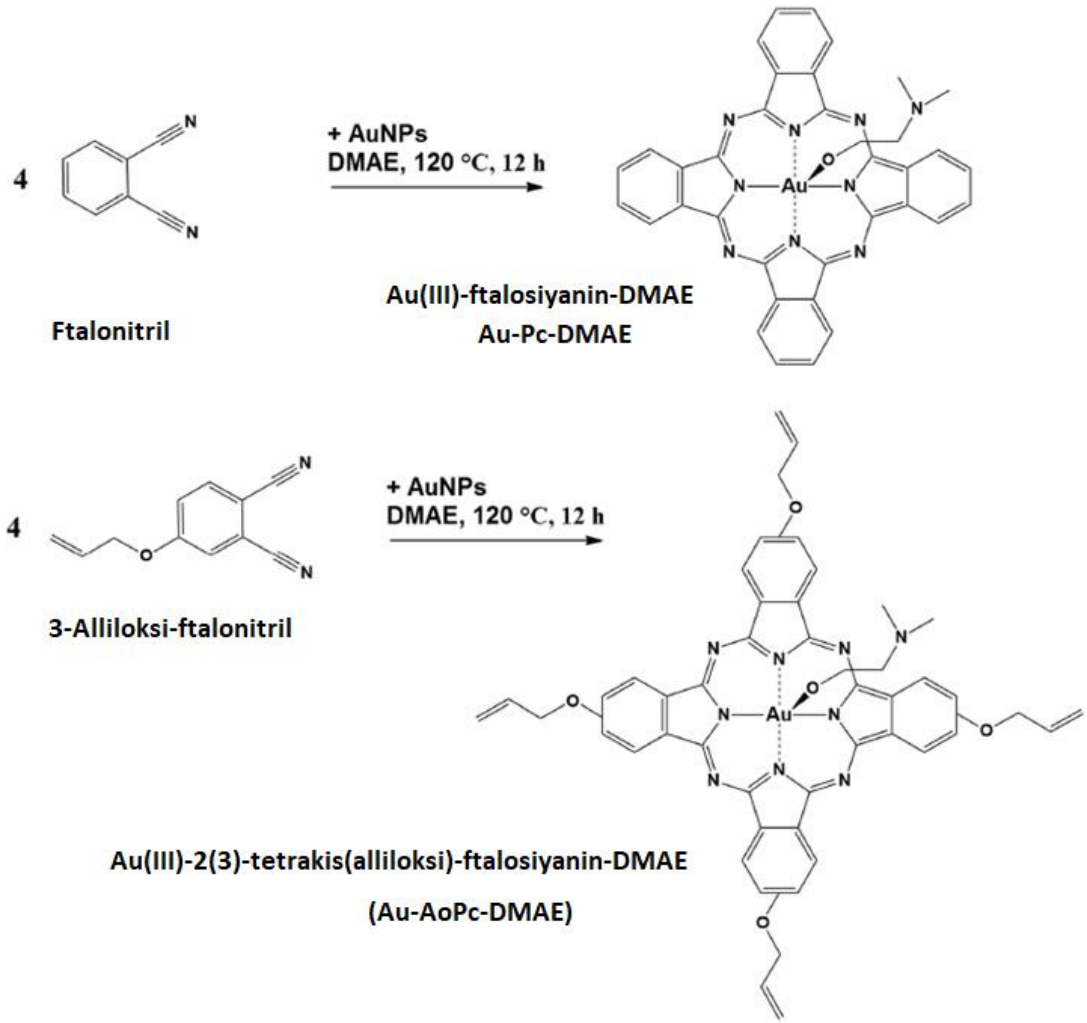
Wang ve Ishida, katalizörlerin kullanılmasıyla düşük sıcaklıklarda (<160 °C) polimerizasyonun gerçekleşebileceğini rapor etmiştir [71].



Şekil 2.8. Katalizör varlığında ve yokluğundaki sıcaklık değişimi ve önerilen polimerizasyon mekanizması [72].

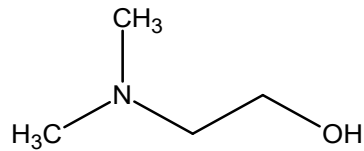
Klasik metot olarak BZ monomeri katalizör eklenmeden yüksek sıcaklıkta (tipik olarak >180 °C) polimerize edilmektedir. Ancak yüksek sıcaklık ilgili polimerde bozunma veya yıkıma da sebep olabilmektedir. Ayrıca, düşük sıcaklıktaki polimerizasyon prosesi önemli bir avantaj olmaktadır. Bu bakımda halka açılma polimerizasyonu için lewis asidi veya nükleofilik (baz) katalizörler dikkat çekmektedir [61].

Olgun U ve çalışma grubu ftalosiyanın sübsitüe ve altın (III)-ftalosiyan sentez karakterizasyon ve bant boşluğu enerjilerini incelemiştir. Gerçekleştirilen sentez çalışmalarında bazik katalizör olarak DMAE kullanılmıştır.



Şekil 2.9. Au-PC ve Au-AoPC kompleksleri sentez reaksiyonu [73].

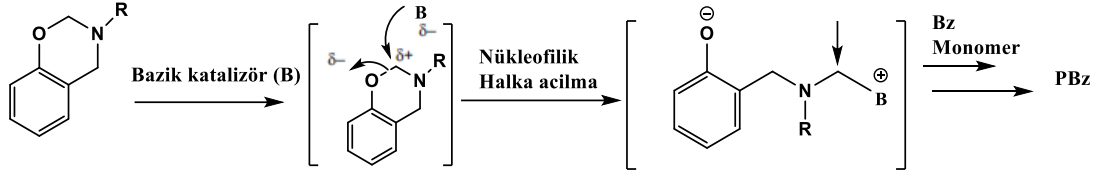
Tez çalışmasında, katalizör ve çözücü olarak bazik özellikli 2-dimetilaminoetanol (DMAE) katalizörü kullanılarak polimerizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiş ve ilgili karşılaştırmalar rapor edilmiştir.



Şekil 2.10. DMAE yapı formülü.

### 2.3.2. Baz katalizörü ile polibenzoksazin sentezi

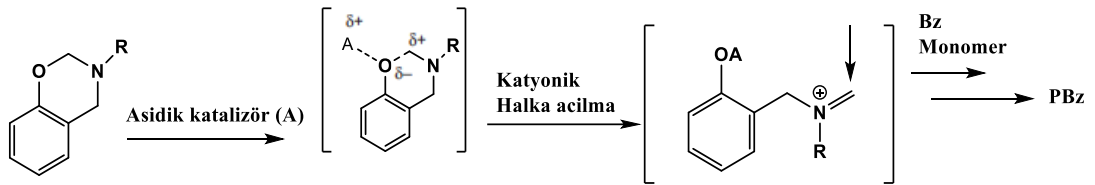
Bazik bir katalizör kullanılarak nükleofilik halka açılma polimerizasyon reaksiyonu gerçekleştirilmektedir.



Şekil 2.11. Baz katalizörü ile halka açılma reaksiyon mekanizması [74].

### 2.3.3. Asit katalizörü ile polibenzoksazin sentezi

Asidik bir katalizör kullanılarak katyonik bir mekanizma üzerinden benzoksazin halka açılma polimerizasyonu gerçekleştirilmektedir. Güçlü bir asit katalizörü yardımıyla düşük sıcaklıklarda benzoksazin polibenzoksazine dönüşür. Reaksiyon mekanizmasında görüldüğü üzere proton azottan oksijen atomuna göç etmekte ve halka/zincir tautomerizmi oluşmaktadır. Bunun sonucu olarak da zincir formunda iminyum iyonu üretilmektedir. Böylece, elektrofilik yerdeğiştirme reaksiyonu ile halka açılma polimerizasyonu gerçekleşmektedir [75].



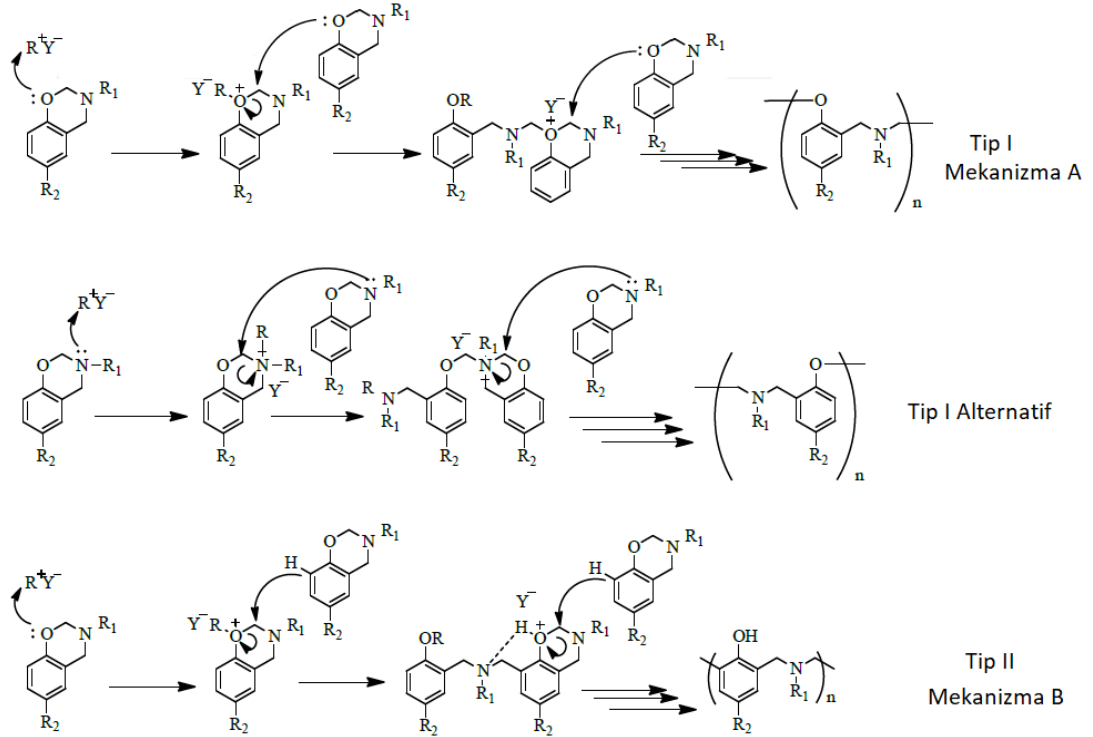
Şekil 2.12. Asit katalizörü ile halka açılma reaksiyon mekanizması [76].

### 2.3.4. Isıl işlem ile polibenzoksazin sentezi

Benzoksazin'in halka açılması, reaksiyon dengesinde elde edilen bir karbokatyon ve bir iminyum iyonu üretmek için önerilmektedir. Polimerizasyon, elektrofilik yerdeğiştirme reaksiyonu gibi ilerlemektedir. Karbokatyon bir elektrofil gibi davranır ve benzen halkasına saldırır. Fenol halkasının serbest orto ve para pozisyonlarını tercih



eder. Burada, büyüme hızı iminyum iyonunun kararlılığından etkilenirken büyümeden sorumlu olan karbokatyondur.



Şekil 2.13. Benzoksazinin termal polimerizasyonu için önerilen mekanizma [77].

### 2.3.5. Polibenzoksazin kompozitleri

Önceki bölümlerde bahsedildiği gibi, polibenzoksazinlerin kırılma ve yüksek kütleme sıcaklığı gibi bazı dezavantajlarının üstesinden gelmek için monomer kombinasyonu, benzoksazin karışımlarının oluşturulması, ve lineer benzoksazin polimerlerinin üretilmesini içeren çözümler önerilmektedir.

Polibenzoksazinlerin diğer polimerik malzemeler, organik ve inorganik bileşiklerle modifiye edilmesi, güneş pili uygulamaları gibi çeşitli amaçlar için tasarlanmış polibenzoksazin malzemeleri elde etmenin alternatif bir çözümüdür. Bu amaç için, kauçuk, polikarbonat, poli ( $\epsilon$ -kaprolakton), poliüretan, epoksi reçineleri, subftalosiyanimler gibi çeşitli malzemeler benzoksazin ile karıştırılıp kompoziti hazırlanabilmektedir [78] [79] [80] [77].

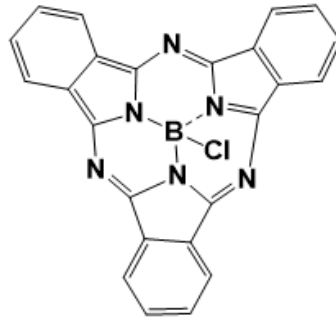
## 2.4. Ftalosiyenin Boyalar

Subftalosiyeninler (SP) üstün optoelektronik özellikleriyle  $\pi$ -konjuge moleküller arasındadır [81]. Bu moleküllere olan teknolojik ilgi ise görünür bölgedeki güçlü absorpsiyon ve ayarlanabilir elektronik özelliklere sahip olmasıdır [82]. SP ayrıca, güçlü dipolar ve oktipolar katkıların bileşimini mümkün kılması bakımından düzlemsel olmayan optiksel uygulamalar için gelecek vadeden boyalardandır. Ayrıca, etkin redoks davranışı göstermesi de foto uygulamalarda pozitif katkı sunmaktadır.

SP, boron kompleksleriyle bilinmektedir. Bu küçük atom, SP merkez boşluğuna mükemmel bir şekilde oturmakta ve makro döngülere yol açan ftalonitril siklotrimerizasyon reaksiyonunun verimli bir şekilde uygulanmasına imkan vermektedir [83]. Onların  $14\pi$ -elektronları ve geometrileri optiksel uygulamalar, supramoleküler kimya ve düzlemsel olmayan optik uygulamalar için ilgi çekici özelliklere sahiptir [84].

Boron subftalosiyonin (BsubPc) türevleri yalnızca ilginç fiziksel özellikler kazandırmakla kalmayıp aynı zamanda çözelti ve katı halde agregasyonu önleyebilen koni şeklindeki yapıları nedeniyle son yıllarda büyük ilgi çekmektedir [85]. Bu özellikler uygun sentezlerle birleştiğinde, BsubPc'yi organik elektronikler [86], fotonikler [87] ve fotovoltajlar [88] için çekici yapı taşları haline getirmiştir. Aktif güneş pili tabakasına dahil edilmesiyle, görünür bölgede yüksek absorpsiyon katsayıları sağlamak ve güneş pili uygulamalarında ilgi çekici olmaktadır [86] [89].

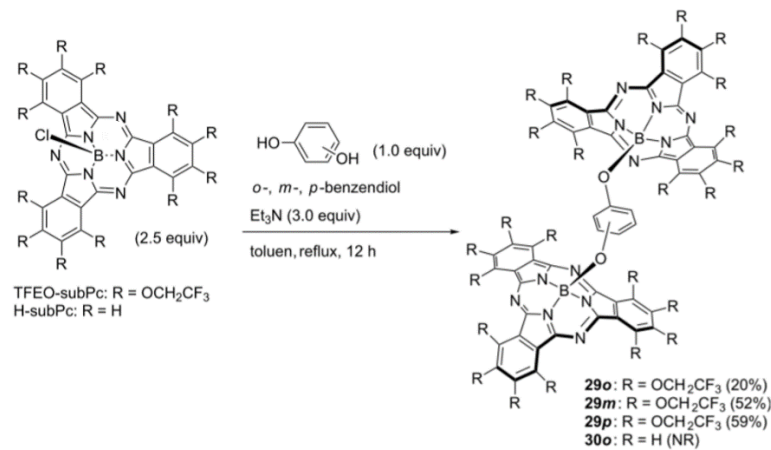
Bor subftalosiyenin klorür (SPC), ilk olarak 1972 yılında Meller ve Ossko tarafından sentezlenmiştir. SPC, geniş absorpsiyon aralığı (450-580 nm), ftalosiyeninlerle kıyaslandığında yüksek çözünürlük, yüksek gözenek hareketliliği gibi üstün özellikleri nedeniyle organik güneş pillerinde donör malzeme olarak bilim insanlarının ilgisini çekmektedir. Özellikle, düzlemsel olmayan kase yapısı fulleren gibi akseptörlerle uyumlu donör özelliği göstermektedir [90] [91] [92] [93].



Şekil 2.14. Bor subftalosiyenin klorür molekülü.

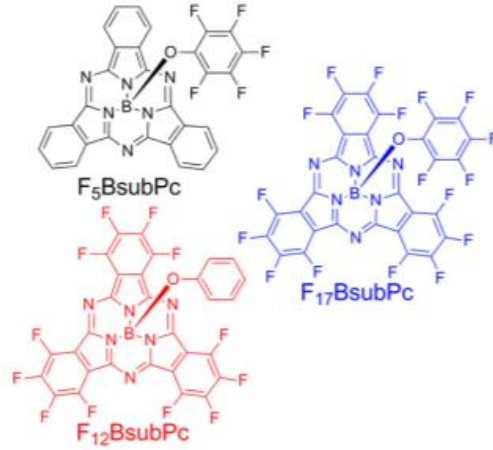
Guilleme ve çalışma grubu, subftalosiyenin bor atomunda aksiyal işlevselleştirme için uçucu, reaktif ara ürünler üzerine çalışmıştır. BsubPc gibi submakrohalkalı moleküller, olağanüstü fotofiziksel özellikler gösteren önemli bir kromofor grup ailesine aittir. Bundan başka, güçlü elektronik absorpsiyon, yüksek floresans, düşük Stokes kayma özellikleri göstermektedir. Submakrohalkalılar için orjinal aksiyal konumda bulunan Cl (ve bazen Br) atomu boronik esterleri vermek için alkollerle yer değiştirmektedir [94] [95] [96].

Mori S ve shibata N ftalosiyeninler ve subftalosiyeninlerin sentez ve uygulamalarına odaklanmıştır. Ftalosiyeninler ve subftalosiyeninler organik güneş pilleri, foto-dinamik terapi, organik elektronik cihazlar ve diğer uygulamalarda fonksiyonel boyalar olarak oldukça dikkat çekmektedir.



Şekil 2.15. Trifloroetoksi-subftalosiyenin benzidol ile reaksiyonu [97].

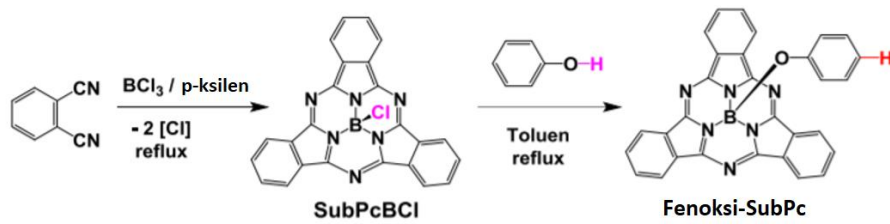
Morse GE ve çalışma grubu, organik elektronik malzemeler olarak BsubPc molekülünü incelemiş ve organik ışık yayan diyotlar (OLED) ve organik fotovoltaik cihazlar (OPV) için gelecek vadettiği sonucuna varmıştır.



Şekil 2.16. F<sub>5</sub>BsubPc (siyah), F<sub>12</sub>BsubPc (kırmızı) and F<sub>17</sub>BsubPc (mavi) için moleküler yapı gösterimi [86].

Sfyri ve çalışma grubu, perovskit güneş pili uygulamalarında taşıyıcı malzeme olarak SPC malzemesinin kullanımını araştırmıştır. Yapılan çalışmalar neticesinde, % 6,6 güç dönüşüm verimliliğine ulaşılmıştır [98].

SPC ve onların OPV cihazlarının eşsiz optiksel ve elektriksel özellikleri ve fenol süstitüe subftalosiyeninlerle kombine olabilme özellikleri açısından birçok çalışmaya ilham vermiştir.



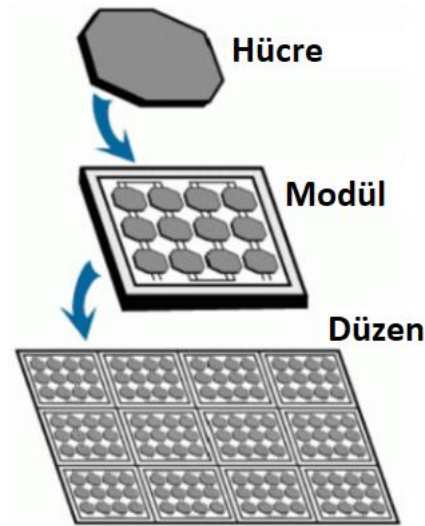
Şekil 2.17. Aksiyal yerdeğiştirmeye fenolün yapıya bağlanma çalışması [99].

## BÖLÜM 3. GÜNEŞ PİLLERİ

### 3.1. Fotovoltaik Güneş Pilleri

Fotovoltaik olay ilk olarak 1839'da Becquerél tarafından açıklanmıştır. Becquerél, elektrolit çözeltisi içerisine batırılmış gümüş çubuklar üzerine ışık düşmesiyle akım oluşumunu gözlemlemiştir [100]. Fotovoltaik olay daha sonra 1877'de Adams ve Day tarafından tanımlanmış ve selenyum elektrodunu ışığa tutarak akım üreten foto-voltaj sonucuna ulaşılmıştır.

P-N (pozitif-negatif) eklemine sahip silika piller ilk olarak 1941'de Ohl tarafından rapor edilmiştir [101]. 1954'de bugünkü silisyum güneş pillerinin öncüsü olan piller Chapin tarafından üretilmiştir. Bu pilden %6 verim elde edilmiş olup o dönem için oldukça ilgi uyandırmıştır [102].



Şekil 3.1. Fotovoltaik hücre ve güneş paneli [103].

Güneş pilleri ya da fotovoltaik piller, yüzeylerine gelen güneş ışığını doğrudan elektrik enerjisine dönüştüren, uzun ömürlü, dayanıklı, çevre kirliliği oluşturmayan yarı iletken aygıtlardır. Fotovoltaik enerji çevrimi toksin özelliklerinin olmaması, çevreyi kirletmemesi, atık malzemeler üretmemesi gibi özelliklerinden dolayı fosil enerji kaynaklarını çoktan geride bırakmıştır [104]. Güneş pilleri temelde, fotoelektrik olay prensibi ile açıklanır ve fotonlar tarafından kopartılan elektronların sistemde harekete geçmesi ve elektrik akımı oluşturmasına dayanmaktadır.

### 3.2. Güneş Pillerinin Tarihsel Gelişimi

Günümüzde kullanılan temel enerji ihtiyacının % 80'inden daha fazlası kömür, petrol ve doğal gaz gibi fosil yakıtlardan sağlanmaktadır. Ancak, bu yakıtların rezervleri sınırlıdır. Bundan başka, fosil yakıtların kullanılması durumunda küresel ısınmaya sebep olan kargon dioksit gibi sera gazları da ortaya çıkmaktadır. Bu durum ise iklim değişikliklerine ve dünyanın ısınmasına yol açmaktadır [105].

Güneş enerjisi, atık oluşturmayan ve yok olmayan en önemli enerji kaynaklarından biridir. Örneğin, dünya yüzeyinin sadece %0,1'inin bile güneş ve fotovoltaik panellerle kaplanması durumunda ihtiyaç duyulan tüm enerjinin karşılanabileceği tahmin edilmektedir [106]. Güneş pillerinin günümüze kadar olan teknolojik gelişimi göz önüne alınacak olursa, 3 başlık altında sınıflandırılabilir: Birinci Nesil (kristal silisyum, galyum arsenik güneş pilleri), İkinci Nesil (ince filmler: CuInSe<sub>2</sub>, CdTe, a-Si güneş pilleri), Üçüncü Nesil (BDGP, organik güneş pilleri, kuantum dot güneş pilleri) [107].

Günümüz fotovoltaik panellerin çoğunluğu silikon temellidir. Bu panellerin ortalama enerji dönüşüm oranı %25 olsa da hem maliyet hem de kullanılan toksik kimyasallar yüzünden silikon temelli fotovoltaik panellin kullanımı sınırlanmaktadır [108] [109]. Silikon temelli panellere alternatif olarak ise boya duyarlı güneş pilleri ilk olarak 1991 yılında geliştirilmiştir [100] [110].

### 3.2.1. Birinci nesil güneş pilleri

Birinci nesil güneş pilleri günümüzde ticari olarak kullanılan, tekli ve çoklu kristal yapılarına sahip silisyum tabanlı güneş pillerini içermektedir. Kristal, silisyum, galyum ve arsenik güneş pilleri bu tür güneş pillerinin örneklerindedir. Tekli ve çoklu kristal yapıların güneş pili etkinlikleri karşılaştırıldığında ise tekli kristallerden üretilen güneş pillerinin daha yüksek verimli, çoklu kristal yapıları güneş pillerinin de daha ucuz ve üretim kolaylığı sağladığı bilinmektedir. Literatüre göre, birinci nesil güneş pillerinden 2020 yılı itibariyle elde edilen en yüksek verimlilik %27,6 civarındadır.

### 3.2.2. İkinci nesil güneş pilleri

İkinci nesil güneş pilleri ince film güneş pilleri olarak da adlandırılmaktadır. İkinci nesil güneş pilleri, birinci nesile göre daha az verimli olmalarına karşın maliyet açısından daha avantajlıdır. Ayrıca, ince film yapıları bakımından hem esnek hem de estetik açıdan daha kullanışlı olması diğer avantajlarından biridir. Bu gruptaki örnekleri ise  $\text{CuInSe}_2$ ,  $\text{CdTe}$ , a-Si güneş pilleri oluşturmaktadır. Bu grup için 2020 yılı itibariyle elde edilen en yüksek verimlilik ise %23,4 civarındadır.

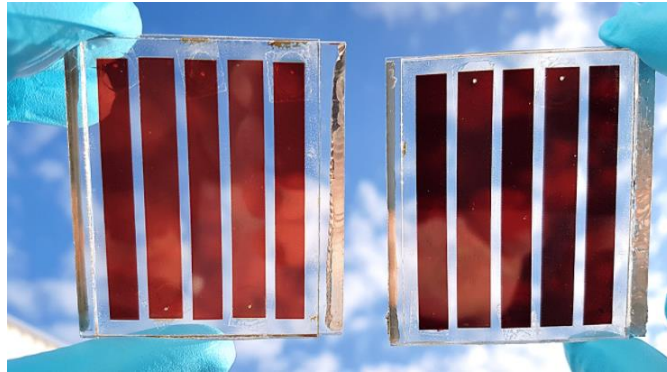
### 3.2.3. Üçüncü nesil güneş pilleri

Üçüncü nesil güneş pilleri diğerlerine göre daha düşük verimlilikte ancak daha az maliyetli ve daha kolay üretilebilir konumdadır. Üçüncü nesil güneş pilleri grubunda ise BDGP ve organik güneş pilleri en yüksek verime ulaşabilmiş örnekleri oluşturmaktadır. Bu grupta elde edilen en yüksek verimlilik %15'e ulaşmıştır.

## 3.3. Boya Duyarlı Güneş Pilleri

Doğal ya da yapay ışıktan gelen fotonları yakalayan, gelen enerjiyle de elektronları uyarılmış hale gelen foto-aktif boya bir kere ışıkla duyarlı hale gelince elektrik üretebilmektedir. Bir yarı iletken ve bir elektrolit arasındaki arayüzde bulunan boya molekülleri, uyarım sırasında sırasıyla yarı iletken ve elektrolite elektronları enjekte

eden ışık emici türler olarak hareket etmektedir. Güneş pillerinde boyanın kullanım geçmişi 1960'lara gitmekte olsa da pratikte boyanın monokatmanı nedeniyle yeterli ışığı tutamamıştır. Daha öncesinde çeşitli çalışmalar bulunsada, yüksek verimliliğe sahip BDGP ilk kez 1991 yılında Gratzel tarafından kullanılmıştır [25]. Boya molekülü olarak Rutenyum kompleksi içeren bu ilk tip BDGP verimliliği %7-8 olarak ölçülmüştür. Hemen ardından aynı grup tarafından N3 boyası adı verilen molekül kullanılarak sentezlenen pilin verimi %10 olarak rapor edilmiştir [28]. Bu yıldan sonra BDGP üzerine yüzlerce çalışma yapılmış ve en yüksek verimlilik %15 olarak açıklanmıştır [111]. Boya duyarlı güneş pillerinin diğer tasarımlara göre avantajı ise boya moleküllerinin ucuz, kolayca saflaştırılabilmeleri ve ucuz maliyetlerle üretilebilmeleridir. Diğer pillere göre düşük verimliliğe sahip gözükselerde, ucuz maliyetleri göz önüne alındığında göreceli olarak yüksek verim sağlamaktadır. Şu ana kadar sentezlenen organik boya türleri arasında ise polipiridiller, porfirinler, ftalosiyeninler, kumarinler, indolinler, konjüge polimerler ve perilenler yer almaktadır [112, s. 2] [113] [100].



Şekil 3.2. Boya duyarlı güneş pili paneli [114].

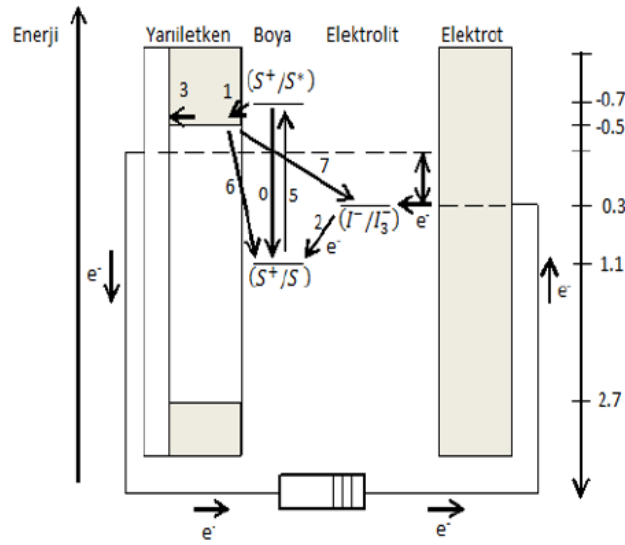
Boya duyarlı güneş pillerinde ışık emilimi, elektron transferi ve deşik transferi pilin değişik elemanları tarafından sağlanır. Genellikle orta büyüklükte (2-50 nm) gözeneklere sahip metal–oksit nano parçacıklar üzerine boya molekülleri tutunmuş haldedir. Bu nano parçacıklar toplu halde topaklandırılıp ince film şekline getirilir ve elektriği iletmeleri sağlanır. İnce film kalınlıkları ortalama 10  $\mu\text{m}$ , nano topakların boyutları ise 10-30 nm arasındadır. Ortalama boyutlu (18 nm) bir nano parçacık yüzeyinde yaklaşık 600 tane boya molekülü bulunmaktadır [115].



Kullanılan metal-oksitlerden en yaygını  $\text{TiO}_2$  olup  $\text{ZnO}$ ,  $\text{SnO}_2$  ve  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  gibi kimyasallar da elektrot olarak kullanılabilen malzemelerdir. Metal-oksit nano parçacıklar ile karşı elektrot arasında genellikle organik çözelti olan başlıca  $\text{I}^-/\text{I}_3^-$  ve  $\text{Br}^-/\text{Br}_2$ ,  $(\text{SCN})_2/\text{SCN}^-$  gibi redoks çiftleri elektrolit olarak yaygın kullanımları vardır.

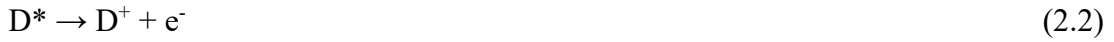
Karşı elektrotlar, yüksek katalizör aktifliği ve yüksek elektriksel iletkenlik göstermektedir. Bunlar arasında  $\text{I}_3^-$  indirgenmesinde yüksek akım yoğunluğu değişimi, iyi katalizör aktifliği ve geçirgenliğinin yüksek olması gibi üstün özellikleri bakımından en çok tercih edilen karşı elektrot pilatindir. Karbon elektrot, grafen ve iletken polimer malzemeler Pt'e alternatif malzemelerdir. Bunlar arasında özellikle karbonun maliyeti daha düşük olduğu için son zamanlarda daha sık tercih edilmektedir.

BDGP çalışma prensiplerini açıklayan enerji şeması ise aşağıda gösterilmiştir. Işık boya molekülünü uyararak değerlik elektronunu iletim bandına yükseltgenmektedir. Bu elektron boya molekülünden metal-oksit iletim bandına aktarılır [77]. Boya molekülünün rejenerasyonu ise etrafını saran elektrolit tarafından redoks tepkimesi ile sağlanır [116]. İyodür ( $\text{I}^-$ ) iyonlarının oksitlenmesi ile oluşan triiyodür ( $\text{I}_3^-$ ) iyonu çözelti içinde hareket ederek genelde platin kaplı karşı elektrota gelinir. Burada döngü tamamlanarak oksitlenmiş  $\text{I}_3^-$  kaybettiği elektronu geri kazanır. Aşağıda, boya tarafından foton emilimi 0 ile uyarılmış elektronun metal oksite enjeksiyonu 1 ile boya molekülünün rejenerasyonu 2 ile  $\text{I}_3^- - \text{I}^-$  elektron alışverişi ise 3 ile gösterilmiştir. Şekilde, aynı zamanda kayıp mekanizmaları da 5, 6 ve 7 ile gösterilmiştir.



Şekil 3.3. Boya duyarlı güneş pillerinin çalışma prensibi.

BDGP elektriksel mekanizması ise 4 basamakta incelenebilmektedir:



Elektrolitin verimli rejenerasyonu için, karşıt elektrotta katalizörün yük transfer direnci ve triyodürün difüzyon sabiti çok önemlidir. Organik boya temelli güneş pillerinde kullanılacak boyalar, ışık enerjisini yüksek verimle elektrik enerjisine dönüştürebilmesi için bazı temel özellikleri barındırmalıdır. Bunlar arasında, boya molekülünün soğurma spektrumu tüm görünür ışık bölgesini ve yakın kızılötesi bölgesini içermesi ve molekülün  $TiO_2$  yüzeyine sıkı bir şekilde bağlanması gerekmektedir. Bu bağlanma, karboksilik asit ve fosforik asit tutunma molekülleri tarafından gerçekleştirilmektedir [39]. Tutunma molekülünün cinsi sistemin elektronik yapısına dolayısıyla elektron enjeksiyon zamanı ve elektron ömrü gibi anahtar parametrelere bağlı olarak değişmektedir [117]. Etkili elektron enjeksiyonu için boya

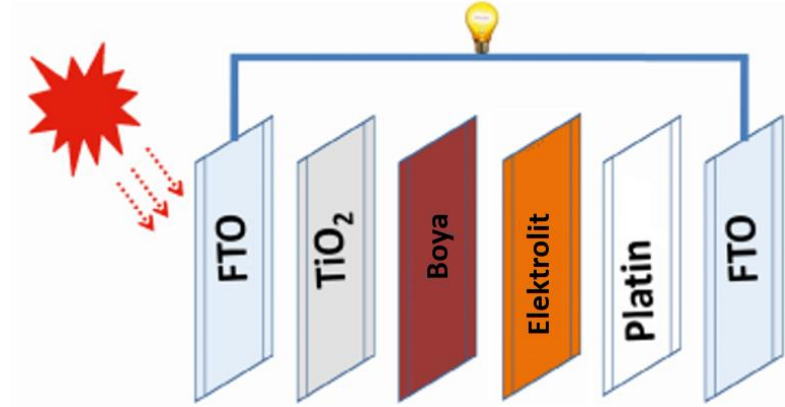
molekülünün uyarılmış elektron enerji seviyesi tutunduğu yarıiletken yüzeyin iletim bandı sınır enerjisinden yüksek olmalıdır. Boya molekülünün tekrar indirgenbilmesi için molekülün indirgenmiş elektron enerji seviyesi elektrolitin redoks potansiyelinden düşük olmalıdır. Boya molekülü yüzeyde yığılmamalıdır. Diğer bir ifadeyle yüzeye düzenli bir şekilde bağlı olmalıdır. Uzun vadeli kararlılık açısından boya molekülü elektrokimyasal ve termal olarak kararlı olmalıdır.

Farklı renklerde ve ışık geçirgenliklerinde üretilebilmelerinin yanı sıra düşük ışık şiddetlerindeki yüksek performansları sebebiyle bina içi uygulamalarda, ışığa açısından bağımsız enerji üretebilmeleri sayesinde de binalara entegre edilmiş sistemlerde kullanılabilirler. Cam gibi sert yüzeylere uygulanabilmelerinin yanı sıra esnek ve hafif malzemeler şeklinde de üretilebilirler. Bundan başka, cep telefonları ve dizüstü bilgisayarlar gibi elektronik cihazlarda, taşınabilir şarj ünitelerinde ve giysilerde uygulama alanları bulabilmektedir.

Düşük ışığa koşullarında çalışabilme, yüksek sıcaklıkta çalışabilme, düşük enerji ihtiyacıyla yüksek verimde çalışabilme, çevre dostu yapıya sahip olma, sürekli/yerinde üretim koşullarına uyarlanabilme ve yapısal olarak sağlam ve daha hafif olmaları BDGP başlıca avantajlarını oluşturmaktadır. Genel olarak, ideal bir BDGP hücresinin görünür ve yakın kızıl ötesi bölgelerini soğurabilmesi, fotonlarla uyarılan elektronun kayıp olmadan iletkenlik bandına aktarılması ve yaklaşık olarak  $10^8$  redoks dönüşümüne dayanarak uzun yıllar kullanılabilmesi gerekmektedir [118].

#### **3.4. Boya Duyarlı Güneş Pillerinin Temel Bileşenleri**

Yaygın olarak kullanılan BDGP genel olarak yarı-iletken  $\text{TiO}_2$ , duyarlaştırıcı (dye), redox aracı ( $\text{I}_3^-/\text{I}^-$ ), karşıt elektrot ve mekanik destek (FTO veya ITO cam) olan 5 bileşenden oluşmaktadır.



Şekil 3.4. BGDGP şekilsel gösterimi [31].

### 3.4.1. Çalışma elektrodu

Boya duyarlı güneş hücrelerinin negatif ucunu oluşturur. Bu kısımda geçirgen iletken oksit (TCO) ve yarı iletken katman ( $TiO_2$ ) bulunmaktadır. TCO cam olarak indiyum katkılanmış kalay oksit (ITO) veya florin katkılanmış kalay oksit (FTO) kullanılmaktadır. Optik olarak, görünür ve yakın kızılötesi ışıklar için şeffaf olması ve düşük dirence sahip olması TCO camların birçok opto-elektronik uygulamada kullanılmasını sağlamaktadır. Ayrıca yüksek sıcaklıklara karşı dayanıklı olmalarından dolayı deney aşamalarında rahatlıkla kullanılabilirler. Yüksek sıcaklıklarda FTO, ITO'ya göre daha iyi termal özellik göstermektedir [119]. Ayrıca, FTO'nun direnci  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  sıcaklığa kadar sabit kalmakta olup hem iletkenlik hem de termal direnç kararlılıkları bakımından BDGP en çok tercih edilen malzemelerdendir [120]. Yapılan literatür ve patent araştırmalarına göre genellikle FTO (geçirgenliği  $> \%80$ ) cam üzerine  $TiO_2$  nano parçacıklardan oluşan gözenekli bir oksit tabaka ile kaplanır. Bu tabakanın film kalınlığı  $10\text{ }\mu\text{m}$ , nanoparçacık çapının  $10\text{-}30\text{ nm}$  ve gözeneklilik ise  $\%50\text{-}60$  aralığında olduğu bilinmektedir [121].

Yarı iletken katman olarak  $ZnO$ ,  $SnO_2$  ve  $Nb_2O_5$  gibi malzemeleri de kullanabilmek mümkün olsa da  $TiO_2$ , piyasada bol miktarda bulunması, nispeten daha ucuz olması, toksik olmaması, mükemmel korozyon direncine sahip olması ve kimyasal/mekanik olarak kararlı yapıda olması nedeniyle endüstride geniş kullanım alanı bulmaktadır. Genel olarak, fotokatalizler, BDGP ve yarı iletken uygulamalarda kullanılmaktadır. Ayrıca, kararlı fiziksel ve kimyasal özelliklerle geniş bir bant aralığı enerjisine sahiptir

[122].  $\text{TiO}_2$ 'in optik bant aralığı enerjileri sırasıyla anataz için 3,2 eV, rutil için 3,0 eV ve amorf faz için yaklaşık 3,2–3,5 eV aralığındadır [123].  $\text{TiO}_2$ 'in boya duyarlı güneş hücrelerinde üç temel görevi vardır. Birincisi, boyanın adsorplanabilmesi için yüzey alanı oluşturmak; ikincisi, uyarılan boyadan gelen elektronu kabul etmek ve üçüncü olarak da bu gelen elektronun iletken cam yüzeye iletilmesini sağlamaktır [124].

### 3.4.2. Duyarlılaştırıcı boya

Güneş ışığı yaklaşık olarak %45 görünür bölge, %47 kızıl ötesi ve %8 mor ötesi ışık tayfindan oluşmaktadır [14, 27]. Ru tabanlı boya, güneş ışığının görünür ve özellikle de yakın kızıl ötesi (NIR) tayfları tarafındadır. Boyanın temel görevi, kimyasal bağlar ile bağlandığı yarı iletken katmana ( $\text{TiO}_2$ ) elektron sağlamaktır. Boyanın içindeki elektronlar, üzerlerine çarpan ışık sayesinde uyarılmış hale geçerek boyadan ayrılarak  $\text{TiO}_2$  yüzeyine ulaşmaktadır. Uyarılmış haldeki boya, elektrolit içindeki redoks tepkimeleri sayesinde tekrar yenilenecek indirgenerek (kaybettiği elektronları yeniden kazanır) çalışmasına devam etmektedir [125].

### 3.4.3. Elektrolit çözeltisi

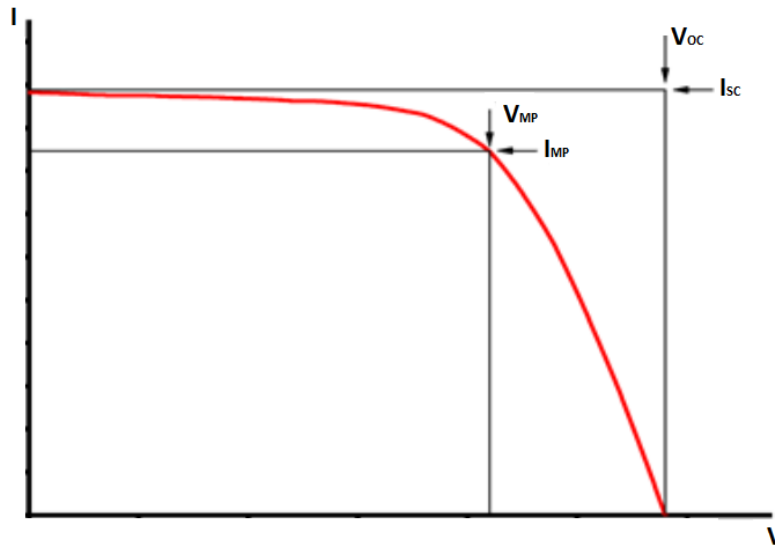
Elektrolit, içinde farklı iyonlar barındıran, yükseltgenme ve indirgenmenin gerçekleştiği iletken sıvıdır. Genellikle triiyodür/iyodür ( $\text{I}_3^-/\text{I}^-$ ) redoks çiftinden oluşan elektrolit, boyanın kaybettiği elektronu tekrar kazanmasını, elektrik devresinin tamamlanmasını ve devamlılığını sağlamaktadır [126] [127].

### 3.4.4. Karşı elektrot

BDGP için karşı elektrot, elektrik devresinin pozitif ucunu oluşturur. Bu kısımda, iletken cam üzerinde katalizör görevi yapan genellikle platin (Pt), grafit veya iletken polimerlerden oluşan bir katman bulunmaktadır [128].

### 3.5. Boya Duyarlı Güneş Pillerinde Fotovoltaik Ölçümler

Işık altındaki güneş pili, elektriksel bir devre gibi değerlendirilmektedir. Güneş hücresinin verimi ise akım (I)/voltaj (V) eğrisi ile belirlenmektedir. Kısa devre akım yoğunluğu ( $J_{sc}$ ), kısa devre akımı ( $I_{sc}$ ), açık devre voltajı ( $V_{oc}$ ), dolum faktörü (FF), güç dönüştürme verimliliği (PCE) ve boya yükleme miktarı fotovoltaik parametreleri oluşturmaktadır [110].



Şekil 3.5. Akım yoğunluğu-potansiyel eğrisi [129].

**Kısa Devre Akımı ( $I_{sc}$ ):** Pil üzerine uygulanan gerilim  $V_a = 0$  V iken ölçülen akım, kısa devre akımıdır.

**Açık Devre Gerilimi ( $V_{oc}$ ):** Devre üzerinde hiç akım geçmiyor iken ölçülen maksimum gerilimdir.

**Maksimum Güç ( $P_M$ ):** Güneş piline  $V_a$  gerilimi uygulanırken elde edilen güç, uygulanan potansiyel de oluşan akım ile potansiyelin ( $V_a$ ) çarpımı olarak tanımlanmaktadır. Elde edilen gücün en yüksek olduğu değere maksimum güç denir. Bu noktadaki akım ve gerilime de güneş pilinin maksimum akımı ( $I_m$ ) ve maksimum gerilimi ( $V_m$ ) olarak ifade edilir.

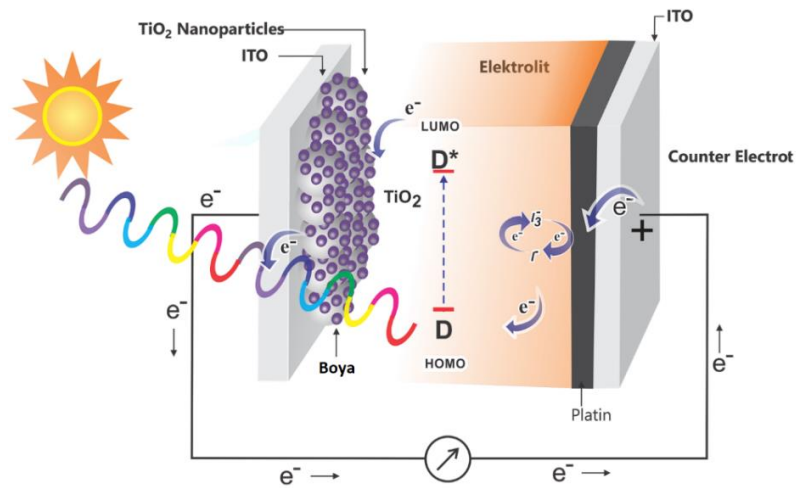
$$P_m = V_m \cdot I_m \quad (2.1)$$

Dolum Faktörü (FF): Dolum faktörü, pilin bir güç kaynağı olarak kalitesinin bir ölçüsüdür. Maksimum gücün, açık devre gerilimi ile kısa devre gerilimi devre akımı çarpımına oranıdır.

$$FF = V_m \cdot I_m / V_{OC} \cdot I_{SC} \quad (2.2)$$

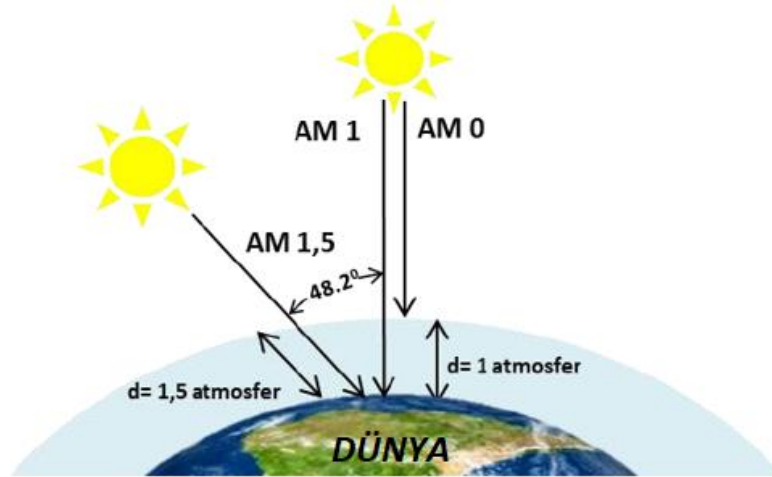
Verim ( $\eta$ ): Pilin verimi ( $\eta$ ), güneş pilinin performansının ifadesidir. Pilden elde edilen maksimum gücün ( $P_m$ ), güneş pili yüzeyine gelen ışığın gücüne ( $P_{in}$ ) oranıdır.

$$\eta = P_m / P_{in} = V_{OC} \cdot I_{SC} \cdot FF / P_{in} \quad [44] \quad (2.3)$$



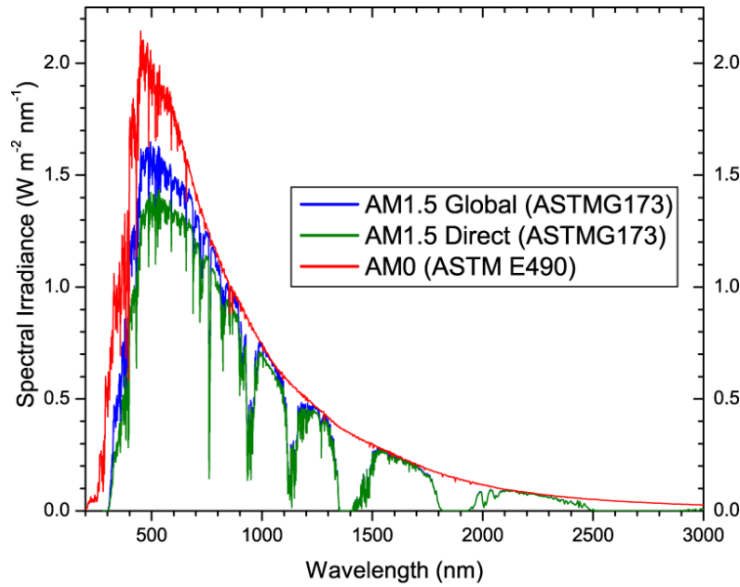
Şekil 3.6. BDGP enerji-seviye diyagramı [5].

BDGP tipik olarak elektrotlar, duyarlaştırıcı olarak boya ve elektroliti içeren I<sup>-</sup>/I<sub>3</sub><sup>-</sup> redoks çiftinin bileşimidir. Bir boyanın uyarılmış durum seviyesi, enerji açısından yarı iletkenin iletkenlik bandı kenarından daha yüksek olmalıdır. Böylece uyarılmış boyadan yarı iletken oksidin iletkenlik bandına elektron transferi etkin bir şekilde gerçekleşecektir. Boyanın oksitlenmiş halinin enerji seviyesi, boyanın rejenerasyonu için elektrolitin redoks potansiyelinin HOMO seviyesinden daha yüksek olmalıdır.



Şekil 3.7. AM0, AM1 ve AM1.5 için şematik gösterim.

Güneş pillerinde verim, kullanılan ışık kaynağına bağlı olduğundan dolayı pilin verimi ölçülen yerin konumuna ve yılın zamanına göre farklılık göstermektedir. Bu olumsuzluğu ortadan kaldırmak için bilim insanları tarafından standart bir ışık kaynağı spektrumları baz alınmıştır. Bu kapsamda, hava kütlesi 0 (AM0) ve hava kütlesi 1.5 (AM1.5), güneş ışığının atmosferden geçtiği miktarı ifade etmektedir. AM0, dünya atmosferinin dışında görülen ışımaya miktarı iken AM1.5 dünya atmosferine geçen ışımaya temsil etmektedir. Dünya atmosferi dışındaki ışık yoğunluğu  $1350 \text{ W/m}^2$  iken dünya yüzeyinde alınan AM1.5 için bu değer  $890 \text{ W/m}^2$  gibi değerler olmaktadır [130].

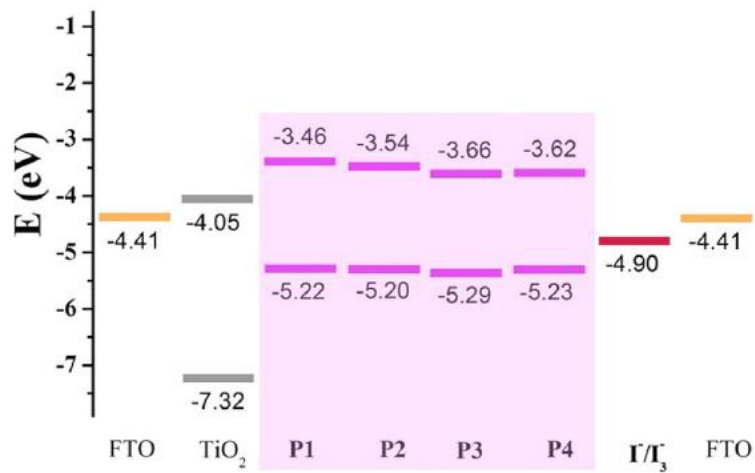


Şekil 3.8. Güneş ışığının spektral gösterimi [131].



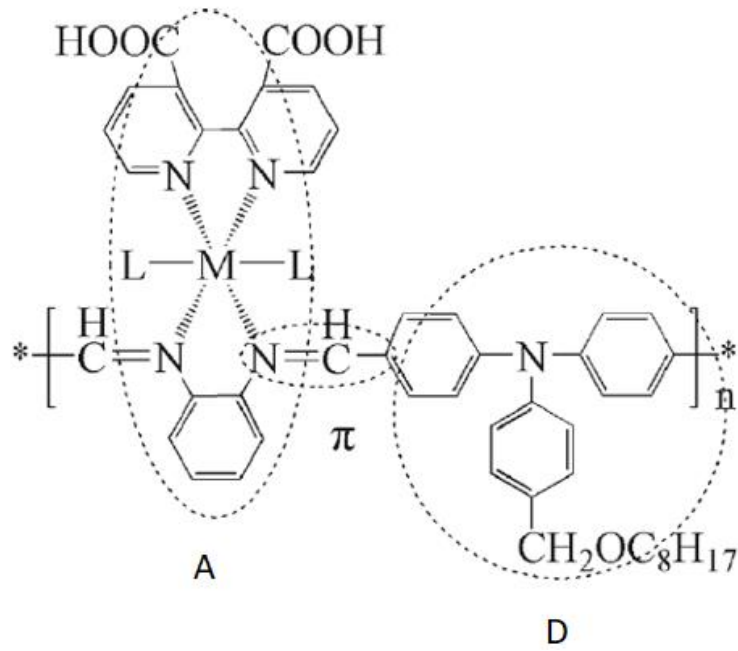
Son zamanlarda polimerik boya ve BDGP hakkında yayınlanan bazı makaleler aşağıdaki gibidir:

Giri ve ark., 2020’de boya duyarlı güneş pilleri için için donör (D)- $\pi$ -akseptör (A) yapılı düşük band boşluklu polimer duyarlılaştırıcı olan diketopirolpirol/perilen-diimit ve tiyofen polimerlerini çalışmıştır. Çalışmadaki en yüksek güç dönüşüm verimlilikleri ise %2,71 ve %2,96 olarak belirlenmiştir. Aşağıdaki grafikte ise FTO, TiO<sub>2</sub>, I<sup>-</sup>/I<sub>3</sub><sup>-</sup> elektrolit ve çalışılan polimerik boyaların enerji diyagramları incelenmiştir.



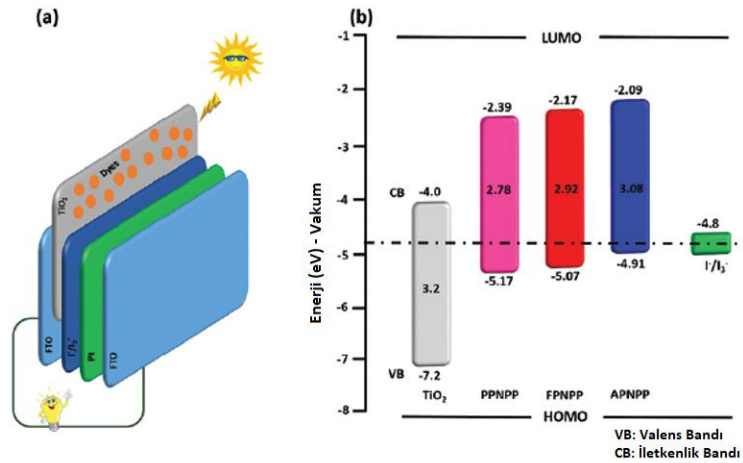
Şekil 3.9. Elektrokimyasal ve optiksel çalışmalardan elde edilen HOMO ve LUMO enerji diyagramları [132].

Tang ve ark., 2015 yılında yeni D- $\pi$ -A yapısında boya duyarlı güneş pilleri için donör olarak trifenilamin türevleriyle polimerik metal komplekslerinin duyarlılıklarını incelenmiştir. D- $\pi$ -A yapıları boyanın absorpsiyon spektrumunun genişletirken optiksel absorpsiyon katsayısını da artırmasına yardımcı olmaktadır. Gerçekleştirilen çalışmada, AM 1.5 G simülasyonunda güneş pili verimliliği, dolum faktörü, açık devre gerilimi, kısa devre akımı gibi değerler incelenmiştir. En yüksek fotoelektrik dönüşüm verimliliği %1.09’a ulaşmıştır.



Şekil 3.10. Trifenilamin türevli polimerin D-  $\pi$ -A yapısı [133].

Prakash ve ark., 2018 de  $D_2$ - $\pi$ -A( $D_2$ -  $\pi$ -A) yapısına sahip piridin  $\pi$ -köprülü yeni metalsiz organik polimer duyarlılaştırıcılar sentezlemiş ve güneş pili verimliliklerini incelemiştir. Çalışmada elde edilen güç dönüşüm verimliliği (PCE) %4,12, dolun faktörü (FF) %69, kısa devre akımı ( $J_{sc}$ )  $7,23 \text{ mAcm}^{-2}$  ve açık devre gerilimi ( $V_{oc}$ ) 0,76 V olarak bulunmuştur.

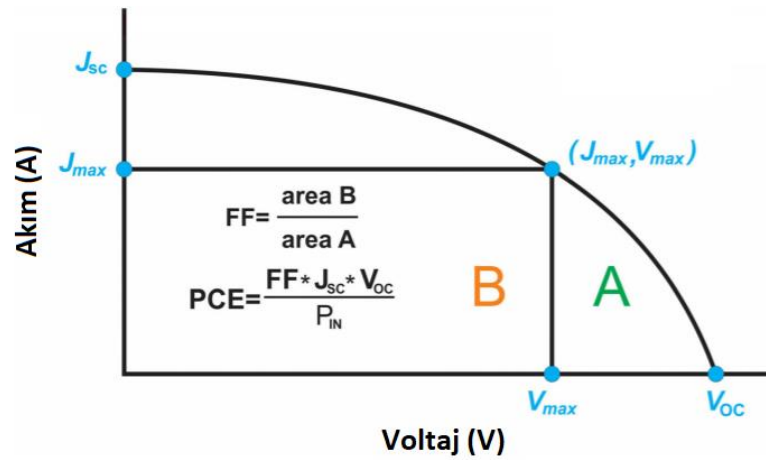


Şekil 3.11. (a) BDGP cihaz konfigürasyonu. (b) Polimerik boyaların moleküler enerji seviyeleri diyagramları [134].

Theerthagiri J. ve ark., 2015'te BDGP için Pt karşıt elektrot olmadan ilerlemeyi incelemiştir. Pt elektrotun yüksek maliyeti ve büyük skalada üretimindeki kısıtlar nedeniyle Pt olmadan düşük maliyetli BDGP geliştirmişlerdir [31].

Tsekouras G. ve ark. tarafından 2008'de yapılan çalışmasında Pt karşıt elektrot kullanılarak BDGP nin performansını arttırmaya çalışılmıştır. Çalışmada, elektrokimyasal empedans spektroskopisi kullanılarak BDGP nin performansı incelenmiştir [135]. Mansha ve ark., 2019'da BDGP için 1,5-naftiridin tabanlı polimerler üzerine çalışmıştır. Bu çalışmada elde edilen en yüksek verimlilik %6,21 olarak belirlenmiştir [136].

Sharma ve çalışma grubu BDGP hücrelerinin temelleri ve akım yoğunluğu değerlerini incelemiştir. Çalışmaya göre duyarlılaştırıcı boyaların yarıiletken substrat içindeki kararlı adsorpsiyonları için -COOH, PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub> ve B(OH)<sub>2</sub> gibi fonksiyonel gruplara sahip olması avantaj oluşturmaktadır.



Şekil 3.12. Hücre performansının değerlendirilmesi için I-V grafiği [137].

Olgun U ve Ark., 2017; organik güneş pillerinde Poly(triphenylamine Thiazolo[5,4-d]thiazole)'ün fotovoltaik özelliklerini çalışmıştır. Polimer güneş pilinin maksimum yük fotonunu 470 nm'de %14,5'lik mevcut verim gösterdiği sonucuna varmıştır. Sonuç olarak sentezlenen kopolimer güneş pili boya malzemesi olarak ümit vaat etmektedir [138].

## **BÖLÜM 4. MATERYAL VE YÖNTEM**

### **4.1. Materyal**

P-hidroksibenzaldehit (Merck,  $\geq\%98$ ), 2-(triflorometil)anilin (Sigma, %99), paraformaldehit (Sigma, %95), 2-dimetilaminoetanol (Sigma, %99.5), bor subftalosiyenin (boya içeriği~%85, Sigma), p-hidroksibenzoik asit (Sigma,  $\geq\%99$ ), 3-aminobenzoik asit (Sigma, %98), 7-hidroksi-4-metilkumarin (Sigma, %97), rubeanik asit (Merck), etanol (Sigma, %98), sodyum hidroksit (sigma,  $\geq\%97$ ), hidroklorik asit (Sigma, %37), etil asetat (Sigma, %99.8), toluen (Sigma, %99.8), aseton (sigma,  $\geq\%99,5$ ) ve ultra saf su gibi kimyasal malzemeler projede kullanılmıştır.

### **4.2. Kullanılan Araç Gereçler ve Enstrümental Analiz Cihazları**

Çalışmada kullanılan başlıca ekipmanlar etüv, çeker ocak, erlen, beher, balon joje, spatül, baget, lamel, cam balon, test tüpleri, çalkalayıcı ısıtıcı, hassas terazi gibi malzemelerdir.

Bundan başka, sentez çalışmalarında kullanılan mikrodalga fırın, yapı tayini için FT-IR spektroskopisi, absorpsiyon ve uyarılma için UV-Vis spektroskopisi, emisyon değerleri için floresans, ortalama molekül ağırlığı tayini için GPC ve termal analizler için DTG ve DSC cihazları test ve karakterizasyon çalışmalarında kullanılmıştır.

Ayrıca, güneş pili uygulama, güç dönüşüm verimliliklerini ölçme ve değerlendirme çalışmaları için parstat marka potantiyostat kullanılmıştır.



Şekil 4.1. BZ tabanlı sentez çalışmalarında kullanılan deney düzeneği.



Şekil 4.2. PBZ tabanlı mikrodalga sentez çalışmalarında kullanılan mikrodalga fırın.



Şekil 4.3. PBZ tabanlı polimerlerin analizinde kullanılan FT-IR spektroskopi cihazı.



Şekil 4.4. PBZ tabanlı polimerlerin analizinde kullanılan UV-Vis spektroskopi cihazı.



Şekil 4.5. PBZ tabanlı polimerlerin analizinde kullanılan floresans ölçüm cihazı.



Şekil 4.6. PBZ tabanlı polimerlerin termal analizinde kullanılan DTG ölçüm cihazı.



Şekil 4.7. PBZ tabanlı polimerlerin analizinde kullanılan GPC ölçüm cihazı.



Şekil 4.8. PBZ tabanlı polimerlerin güneş pili uygulama çalışmalarında kullanılan potansiyostat ölçüm cihazı.

### 4.3. Yöntem

BZ monomeri, formaldehit varlığında fenol yapılı bir molekülün primer amin bileşiği ile reaksiyonu sonucunda elde edilmektedir. Polimerizasyon reaksiyonu ise iki aşamalı olarak gerçekleşmektedir. Birinci aşamada, fenol, formaldehit ve primer amin varlığında halka kapanması reaksiyonu ile BZ monomeri meydana gelmekte olup sentez koşullarına bağlı olarak çoğu zaman benzoksazin monomeri ve ayrıca monomer-prepolimer zincir yapıları eş zamanlı olarak oluşabilmektedir. İkinci aşamada, reaksiyon sıcaklığına, katalizör varlığına ve polimerizasyon süresine bağlı olarak yüksek molekül ağırlıklı PBZ ürünler elde edilmektedir [61][72]. Polimerizasyon süreci sonunda sentezlenen ürünler çoğunlukla katılaşarak dibe çökmekte veya ortama anti-çözücü (nonsolvent veya antisolvent) ilave edilerek çöktürme işlemi tamamlanmaktadır. Çöktürme yöntemi ile elde edilen katı polimerik

malzeme uygun çözücü ile yıkanarak olası safsızlıklar ve başlangıç maddeleri kalıntılarından uzaklaştırılabilmektedir. Üretilen PBZ polimerlerinin kurutulması işlemi ise oda sıcaklığı veya 105 °C de yapılmaktadır. İsteğe bağlı olarak, uçucu bileşenlerin ortamdaki uzaklaştırılması, polimer zincirlerinin birbirlerine daha da yaklaşması veya kenetlenmesi için daha yüksek sıcaklıkta ısıtma işlemi uygulanabilmektedir. 100-500 °C gibi farklı sıcaklıklarda uygulanan ısıtma işlemi kürlenme aşaması olarak adlandırılmaktadır [44][83].

PBZ-SPC üretimi için termal kürlenme ve mikrodalga olarak iki farklı yöntem incelenmiştir. Termal kürlenme yönteminde 3 saat reaksiyon süresinde gerçekleştirilen proses mikrodalga yöntemi uygulandığında ise 2 dakika reaksiyon süresinde tamamlanmıştır [56][86]. Üretilen PBZ polimerleri ise çoğunlukla sarı, turuncu, kırmızı ve kahverengi viskoz yağimsi jel, sert kırılabilir katı ve bazen de yumuşak katı toz formlarında olabilmektedir.

Tez çalışmasında, farklı ankor ve donör gruplara sahip başlangıç maddeleri seçilerek BZ monomer sentez ve karakterizasyonları, baz katalizörü yardımıyla PBZ sentez ve karakterizasyonları, termal ve mikrodalga yöntemle PBZ-SPC sentez çalışmaları ve karakterizasyonları ve sentezlenen ve yapıları doğrulanan farklı polimerik boyaların güneş pili uygulamaları araştırılmıştır. Bu amaçla, karboksilik asit, 2-siyanoakrilik asit, trifloro metil ve SPC gibi fonksiyonel grupları ve bileşenleri içeren polimerik boyaların güneş pili güç dönüşüm verimlilikleri üzerine etkileri çalışılmıştır.



Şekil 4.9. PBZ ve PBZ-SPC sentezi çalışma görseli.



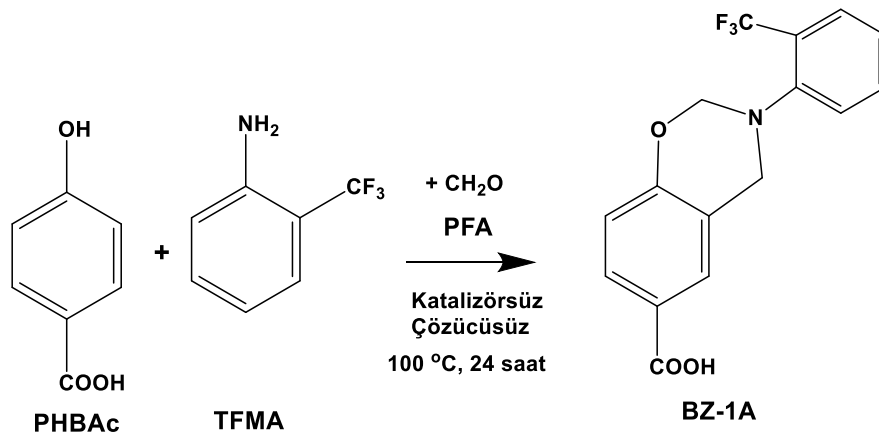
## BÖLÜM 5. BENZOKSAZİN MONOMERLERİNİN SENTEZİ

### 5.1. Benzoksazin Monomeri Sentez Çalışmaları

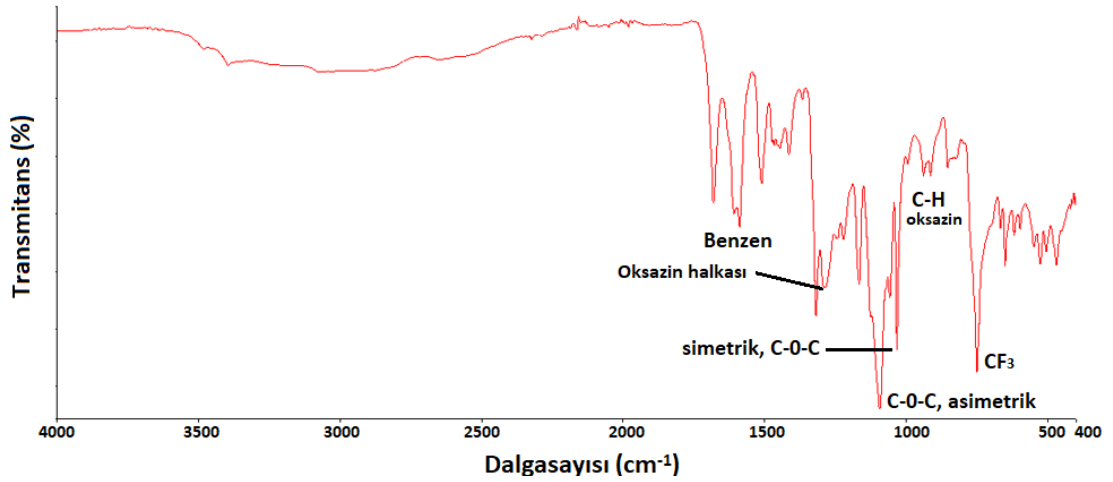
BZ-1A, BZ-2A, BZ-1B, BZ-2B benzoksazin monomerlerinin sentezleri gerçekleştirilmiştir. İlgili sentez ve karakterizasyon çalışmaları aşağıdaki gibi detaylandırılmıştır.

#### 5.1.1. BZ-1A monomerinin sentezi

BZ-1A monomer sentezinde başlangıç maddeleri olarak 5 mmol, 0.69 g parahidroksibenzoik asit (PHBAc), 5 mmol, 0.80 g 2-(triflorometil)anilin (TFMA), 10 mmol, 0,30 g paraformaldehit (PFA) reaksiyon balonuna ilave edilmiştir. BZ-1A monomer sentezi DMAE olmadan gerçekleştirilmiştir. Daha sonra, reaksiyon balonuna vakum uygulanmıştır. BZ-1A, vakum ortamında, 100 °C sıcaklık ve 24 saat reaksiyon süresinde gerçekleştirilmiş ve 2,38 g sarı renkli ürün elde edilmiştir. BZ-1A için reaksiyon verimi %66 olarak hesaplanmıştır. BZ-1A reaksiyonu Şekil 5.1.'de verilmiştir.

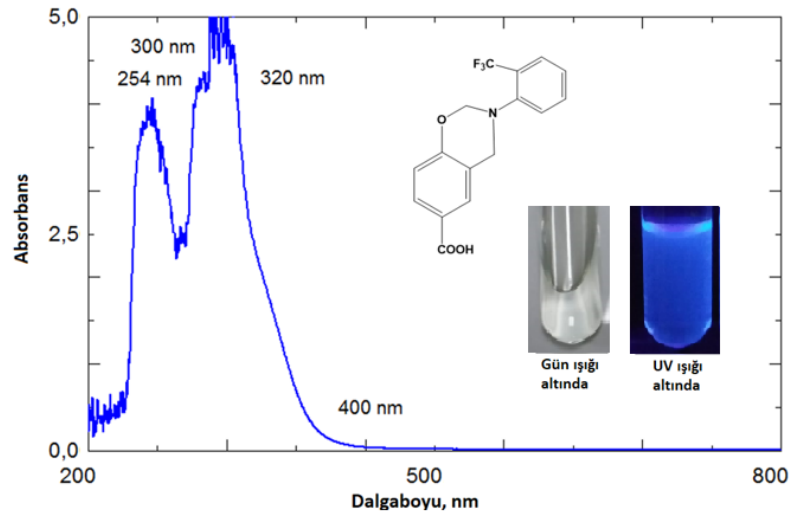


Şekil 5.1. BZ-1A monomerinin sentez reaksiyonu.



Şekil 5.2. BZ-1A monomerinin FT-IR yapı tayini.

BZ-1A monomerinin karakteristik FT-IR absorpsiyon bantları 400-4000  $\text{cm}^{-1}$  aralığında ölçülmüştür. FTIR spektrumu, 1230  $\text{cm}^{-1}$  asimetric C-O-C piki, 1032  $\text{cm}^{-1}$  simetrik C-O-C, 1400-1500  $\text{cm}^{-1}$  benzen halkası, 750  $\text{cm}^{-1}$   $\text{CF}_3$ , 920-948  $\text{cm}^{-1}$  oksazin halkası C-H gerilme, 1388  $\text{cm}^{-1}$  oksazin halkası pikini göstermektedir [77] [139] [140] [141].



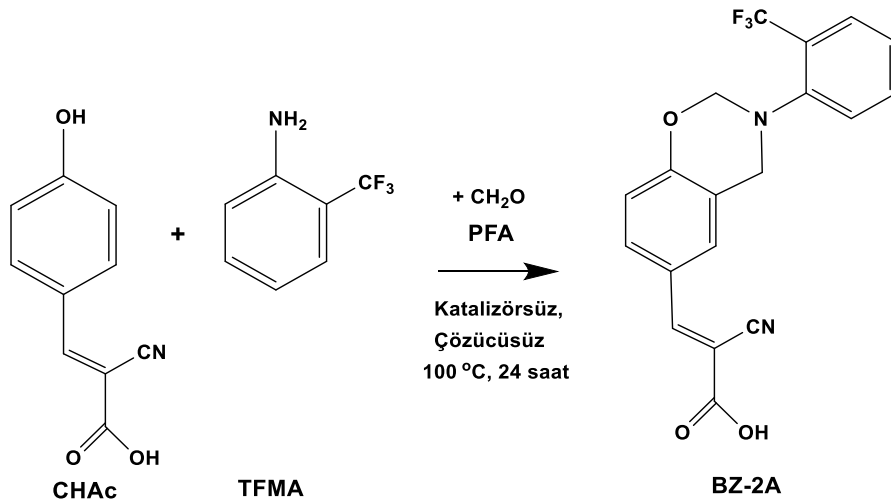
Şekil 5.3. BZ-1A monomerinin THF çözeltisinin UV-Vis spektrumu.

BZ-1A monomeri 5 mg/10 ml oranında tetrahidrofuran (THF) çözeltisinin ve 200-800 nm dalgaboyu aralığında UV-Vis absorpsiyon spektrumları incelenmiştir. 254 nm de keskin bir pik, 300 ve 320 nm de omuz pikleri ve 400 nm de malzemenin ilk absorbans

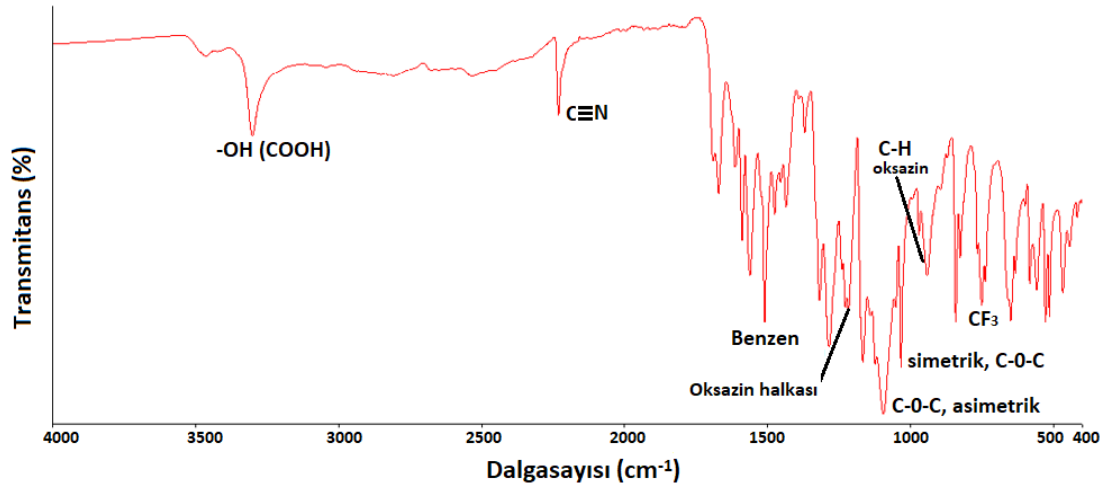
verdiği pik olarak gözlenmiştir. BZ-1A monomeri gün ışığı altında renksiz ve UV ışık altında mavi renkli floresans özellik göstermektedir.

### 5.1.2. BZ-2A monomerinin sentezi

BZ-2A monomer sentezinde başlangıç maddeleri olarak 5 mmol, 0.94 g  $\alpha$ -siyano-4-hidroksinnamik asit (CHAc), 5 mmol, 0.80 g 2-(triflorometil)anilin (TFMA), 10 mmol, 0,30 g paraformaldehit (PFA) reaksiyon balonuna ilave edilmiştir. BZ-2A monomer sentezi DMAE olmadan gerçekleştirilmiştir. Daha sonra, reaksiyon balonuna vakum uygulanmıştır. BZ-2A, vakum ortamında, 100 °C sıcaklık ve 24 saat reaksiyon süresinde gerçekleştirilmiş ve 1,53 g açık sarı renkli ürün elde edilmiştir. BZ-2A için reaksiyon verimi %75 olarak hesaplanmıştır. BZ-2A reaksiyonu Şekil 5.4.'te verilmiştir.

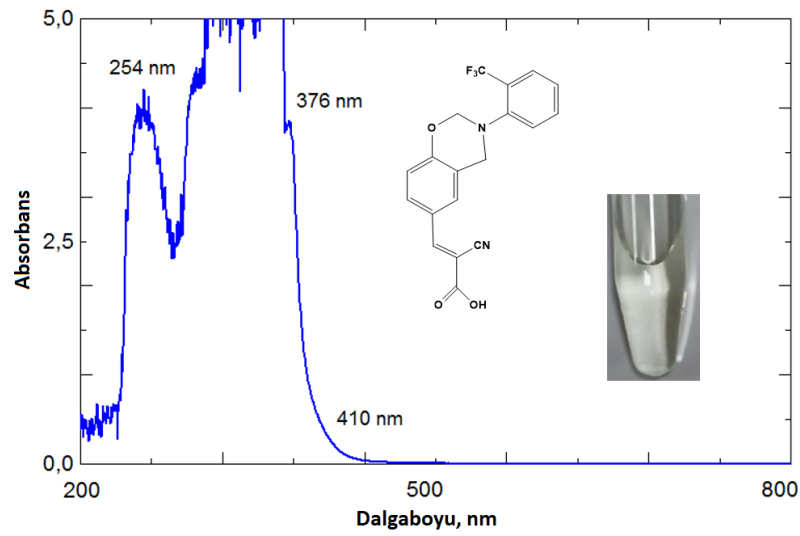


Şekil 5.4. BZ-2A monomerinin sentez reaksiyonu.



Şekil 5.5. BZ-2A monomerinin FT-IR yapı tayini.

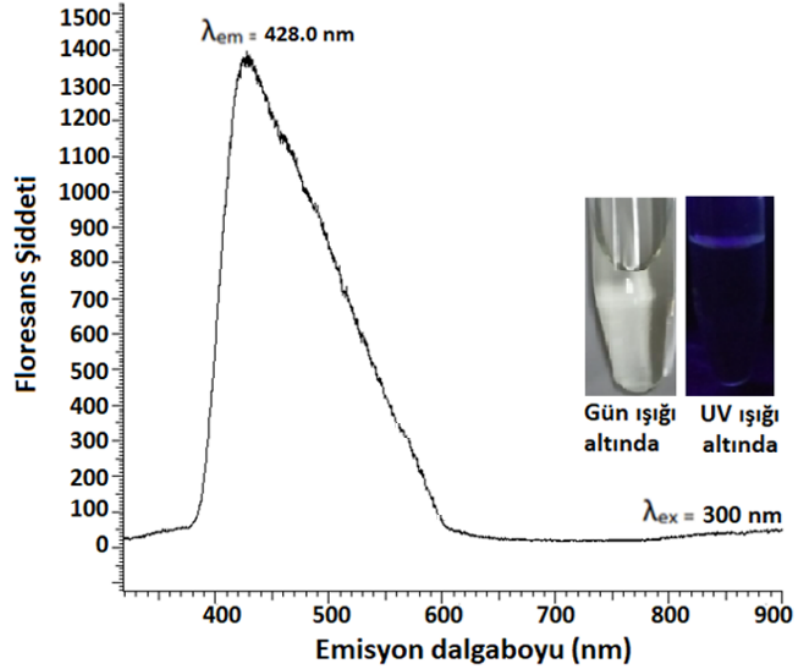
BZ-2A monomerinin karakteristik FT-IR absorpsiyon bantları 400-4000  $\text{cm}^{-1}$  aralığında ölçülmüştür. FT-IR spektrumu, 1230  $\text{cm}^{-1}$  asimetric C-O-C piki, 1032  $\text{cm}^{-1}$  simetrik C-O-C, 1400-1500  $\text{cm}^{-1}$  benzen halkası, 750  $\text{cm}^{-1}$   $\text{CF}_3$ , 920-948  $\text{cm}^{-1}$  oksazin halkası C-H gerilme, 1388  $\text{cm}^{-1}$  oksazin halkası, 2210-2280  $\text{cm}^{-1}$  nitril, 3200  $\text{cm}^{-1}$  karboksil grubuna ait OH pikini göstermektedir [77] [139] [140] [141] [142].



Şekil 5.6. BZ-2A monomerinin THF çözeltisinin UV-Vis spektrumu.

BZ-2A monomeri 5 mg/10 ml oranında THF’de çözeltisinin ve 200-800 nm dalgaboyu aralığında UV-Vis absorpsiyon spektrumları incelenmiştir. 254 nm de keskin bir pik, 376 nm de omuz piki ve 410 nm de malzemenin ilk absorbans verdiği pik olarak

gözenmiştir. BZ-2A monomeri gün ışığı altında renksiz ve UV ışık altında mavi renkli floresans özellik göstermektedir.

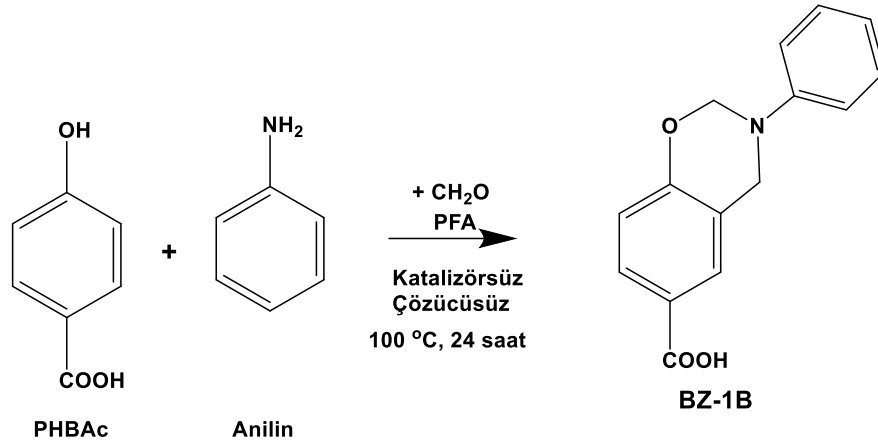


Şekil 5.7. BZ-2A monomerinin THF çözeltisinin floresans spektrumu.

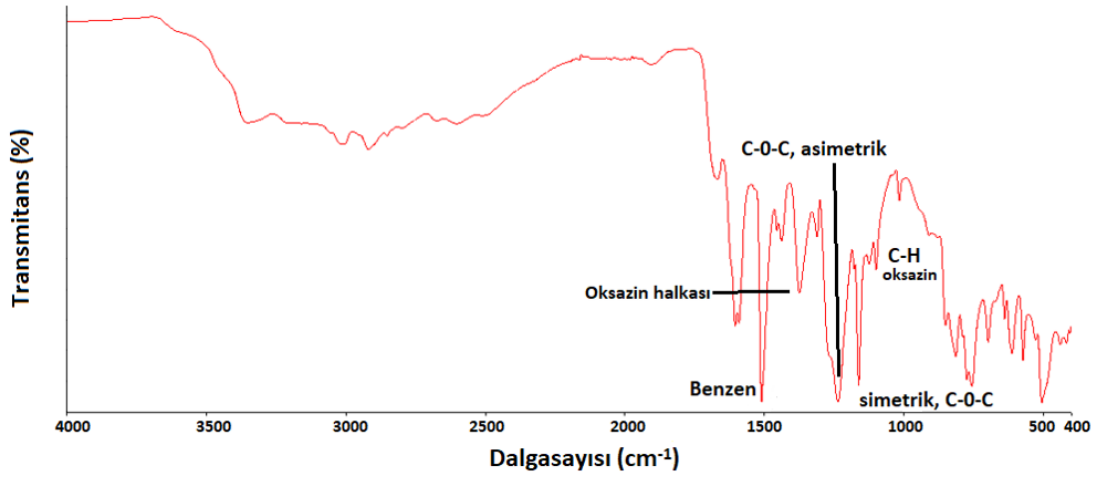
PBZ-2A monomerinin UV-Vis absorpsiyon spektrumuna göre, 300 nm dalgaboyundaki uyarılmaya (eksitasyon) karşılık gelen emisyon değerleri 428 nm olarak ölçülmüştür. PBZ-2A monomeri için floresans ölçümleri THF’de çözüldürülerek alınmıştır.

### 5.1.3. BZ-1B monomerinin sentezi

BZ-1B monomer sentezinde başlangıç maddeleri olarak 5 mmol, 0.69 g p-hidroksibenzoik asit (PHBAc), 5 mmol, 0.46 g anilin, 10 mmol, 0.30 g paraformaldehit (PFA) reaksiyon balonuna ilave edilmiştir. BZ-1B monomer sentezi DMAE olmadan gerçekleştirilmiştir. Daha sonra, reaksiyon balonuna vakum uygulanmıştır. BZ-1B vakum ortamında, 100 °C sıcaklık ve 24 saat reaksiyon süresinde gerçekleştirilmiş ve 0,76 g kırmızı renkli ürün elde edilmiştir. BZ-1B için reaksiyon verimi %52 olarak hesaplanmıştır. BZ-1B reaksiyonu Şekil 5.8.’de verilmiştir.

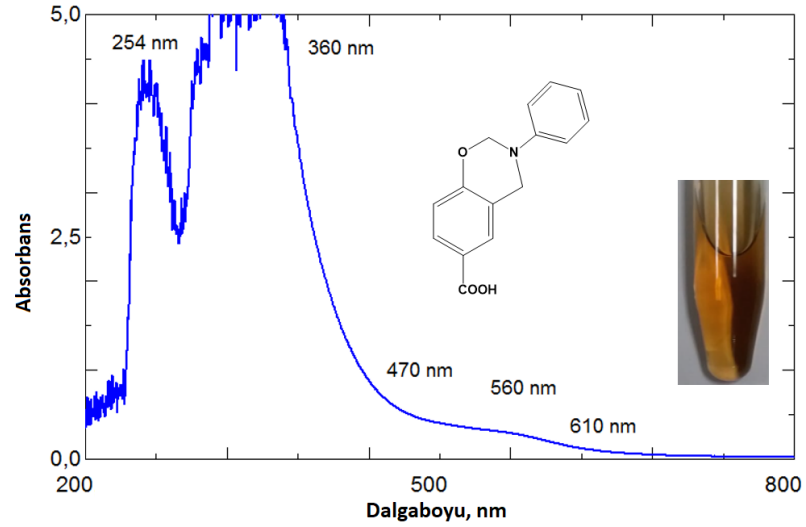


Şekil 5.8. BZ-1B monomerinin sentez reaksiyonu.



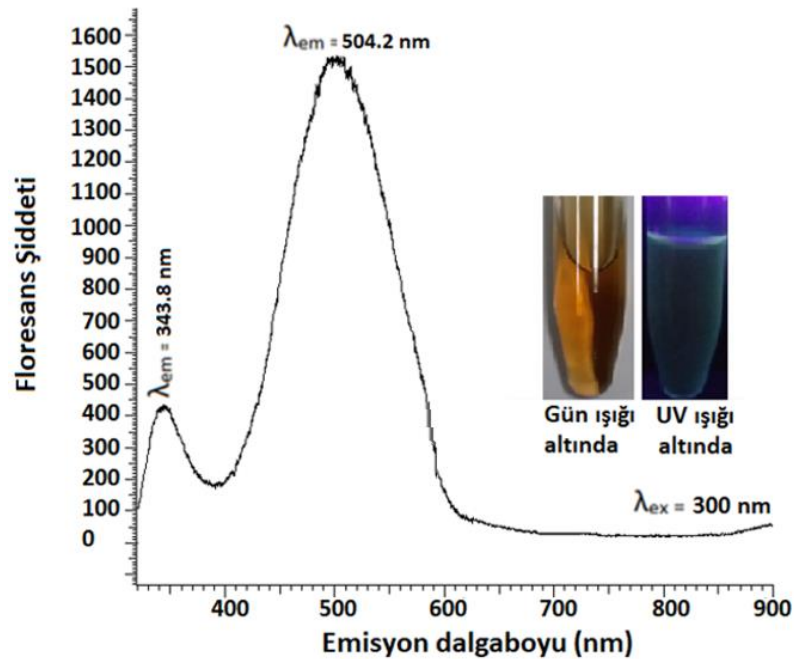
Şekil 5.9. BZ-1B monomerinin FT-IR yapı tayini.

BZ-1B monomerinin karakteristik FT-IR absorpsiyon bantları 400-4000 cm<sup>-1</sup> aralığında ölçülmüştür. FT-IR spektrumu, 1230 cm<sup>-1</sup> asimetrik C-O-C piki, 1032 cm<sup>-1</sup> simetrik C-O-C, 1498 cm<sup>-1</sup> benzen halkası, 920-948 cm<sup>-1</sup> oksazin halkası C-H gerilme, 1388 cm<sup>-1</sup> oksazin halkası pikini göstermektedir [77] [139] [140] [141] [142].



Şekil 5.10. BZ-1B monomerinin THF çözeltisinin UV-Vis spektrumu.

BZ-1B monomeri 5 mg/10 ml oranında THF çözeltisinin ve 200-800 nm dalgaboyu aralığında UV-Vis absorpsiyon spektrumları incelenmiştir. 254 nm de keskin bir pik, 360 nm de omuz piki, 470 ve 560 nm de omuz pikleri ve 610 nm de malzemenin ilk absorbans verdiği pik olarak gözlenmiştir. BZ-1B monomeri gün ışığı altında sarı-kahverengi ve UV ışık altında yeşil renkli floresans özellik göstermektedir.

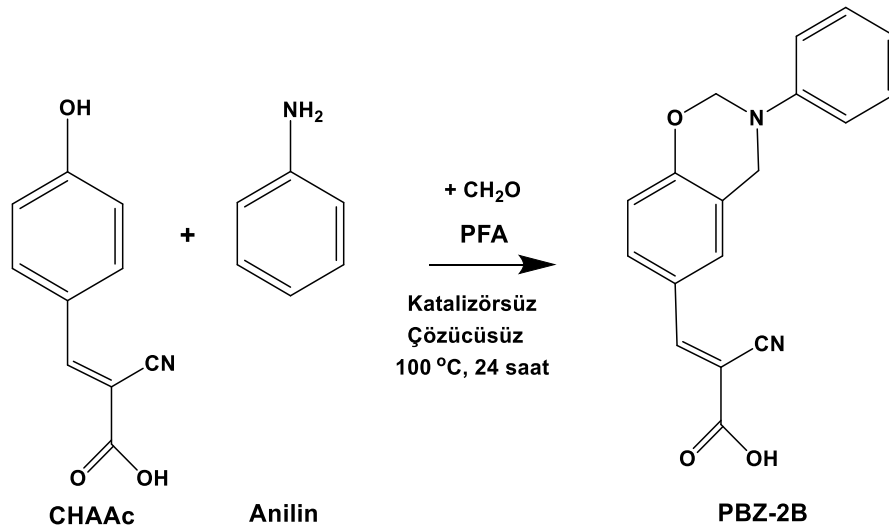


Şekil 5.11. BZ-1B monomerinin THF çözeltisinin floresans spektrumu.

BZ-1B monomerinin UV-Vis absorpsiyon spektrumuna göre, 300 nm dalgaboyundaki uyarılmaya (eksitasyon) karşılık gelen emisyon değerleri 343.8 ve 504.2 nm olarak ölçülmüştür. PBZ-1B monomeri için floresans ölçümleri THF’de çözündürülerek alınmıştır.

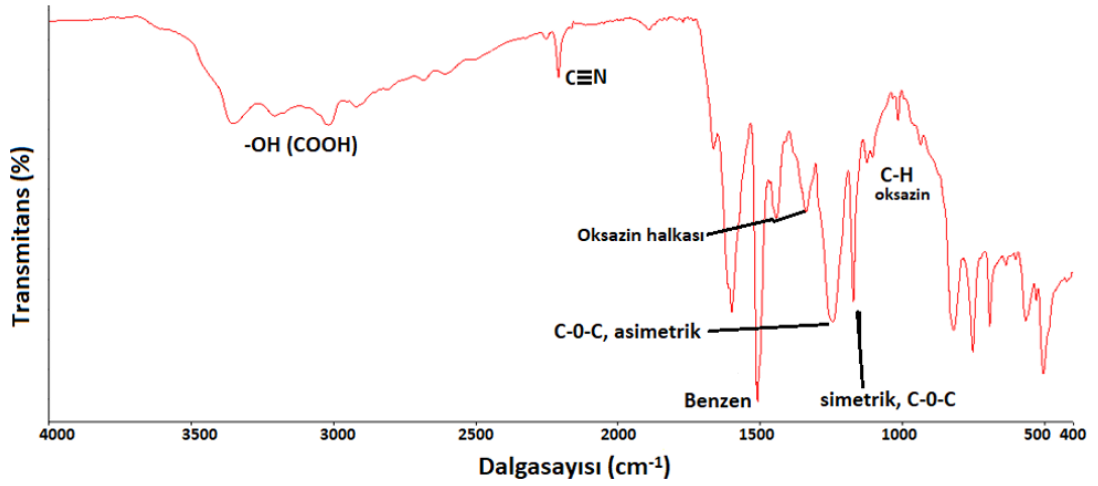
#### 5.1.4. BZ-2B monomerinin sentezi

BZ-2B monomer sentezinde başlangıç maddeleri olarak 5 mmol, 0.94 g  $\alpha$ -siyano-4-hidroksinnamik asit (CHAc), 5 mmol, 0.46 g anilin, 10 mmol, 0,30 g paraformaldehit ( $\text{CH}_2\text{O}$ ) reaksiyon balonuna ilave edilmiştir. BZ-2B monomer sentezi DMAE olmadan gerçekleştirilmiştir. Daha sonra, reaksiyon balonuna vakum uygulanmıştır. BZ-2B vakum ortamında, 100 °C sıcaklık ve 24 saat reaksiyon süresinde gerçekleştirilmiş ve 1,2 g kahverengi renkli ürün elde edilmiştir. BZ-2B için reaksiyon verimi %70 olarak hesaplanmıştır. BZ-2B reaksiyonu Şekil 5.12.’de verilmiştir.



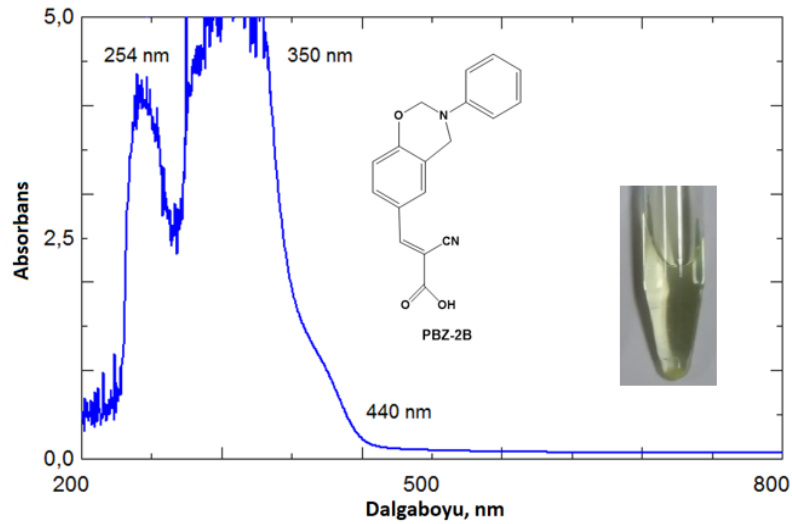
Şekil 5.12. BZ-2B monomerinin sentez reaksiyonu.





Şekil 5.13. BZ-2B monomerinin FT-IR yapı tayini.

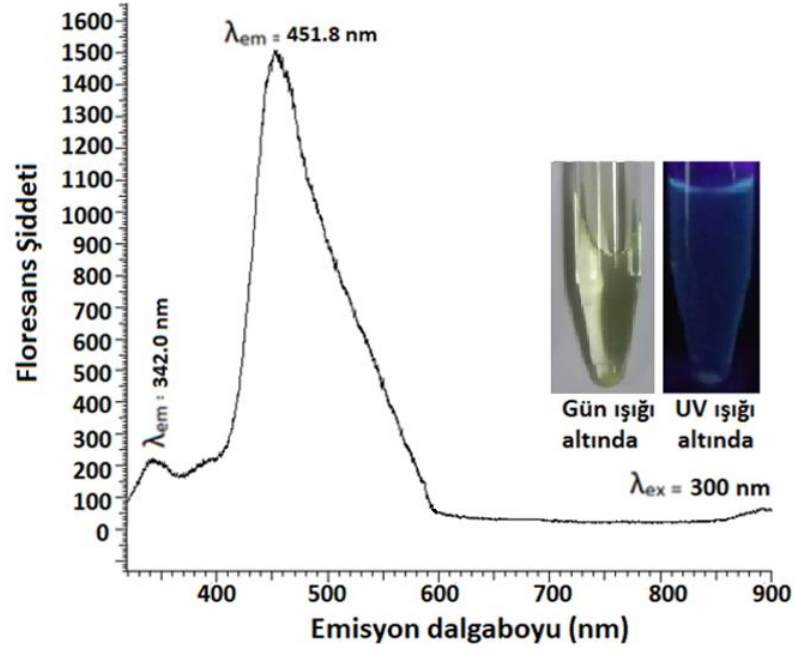
BZ-2B monomerinin karakteristik FT-IR absorpsiyon bantları 400-4000  $\text{cm}^{-1}$  aralığında ölçülmüştür. FT-IR spektrumu, 1230  $\text{cm}^{-1}$  asimetric C-O-C piki, 1032  $\text{cm}^{-1}$  simetric C-O-C, 1400-1500  $\text{cm}^{-1}$  benzen halkası, 920-948  $\text{cm}^{-1}$  oksazin halkası C-H gerilme, 1388  $\text{cm}^{-1}$  oksazin halkası, 2210-2280  $\text{cm}^{-1}$  nitril, 3200  $\text{cm}^{-1}$  karboksil grubuna ait OH pikini göstermektedir [77] [139] [140] [141] [142].



Şekil 5.14. BZ-2B monomerinin THF çözeltisinin UV-Vis spektrumu.

BZ-2B monomeri 5 mg/10 ml oranında THF çözeltisinin ve 200-800 nm dalgaboyu aralığında UV-Vis absorpsiyon spektrumları incelenmiştir. 254 nm de keskin bir pik, 350 nm de omuz piki ve 440 nm de malzemenin ilk absorbands verdiği pik olarak

gözenmiştir. BZ-2B monomeri gün ışığı altında sarı ve UV ışık altında mavi renkli floresans özellik göstermektedir.



Şekil 5.15. BZ-2B monomerinin THF çözeltisinin floresans spektrumu.

BZ-2B monomerinin UV-Vis absorpsiyon spektrumuna göre, 300 nm dalgaboyundaki uyarılmaya (eksitasyon) karşılık gelen emisyon değerleri 342.0 ve 451.8 nm olarak ölçülmüştür. BZ-2B monomeri için floresans ölçümleri THF çözeltisinde alınmıştır.

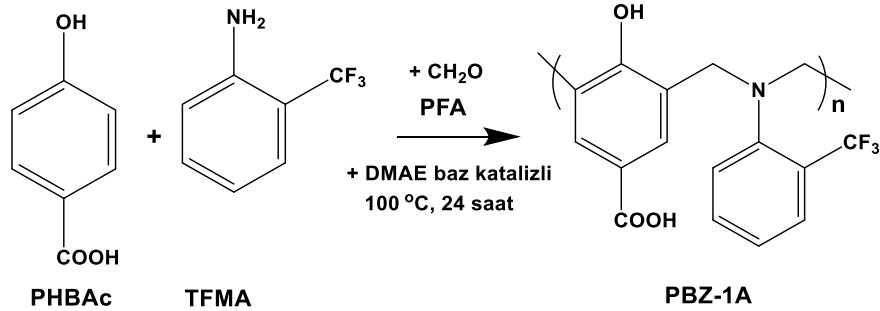
## BÖLÜM 6. POLİBENZOKSAZİN POLİMERLERİNİN SENTEZİ

### 6.1. Polibenzoksazin Sentez Çalışmaları

PBZ-1A, PBZ-2A, PBZ-1B, PBZ-2B polimerlerinin sentezi çalışılmıştır. İlgili sentez ve karakterizasyon çalışmaları detaylı bir şekilde gerçekleştirilmiştir.

#### 6.1.1. PBZ-1A polimerinin sentezi

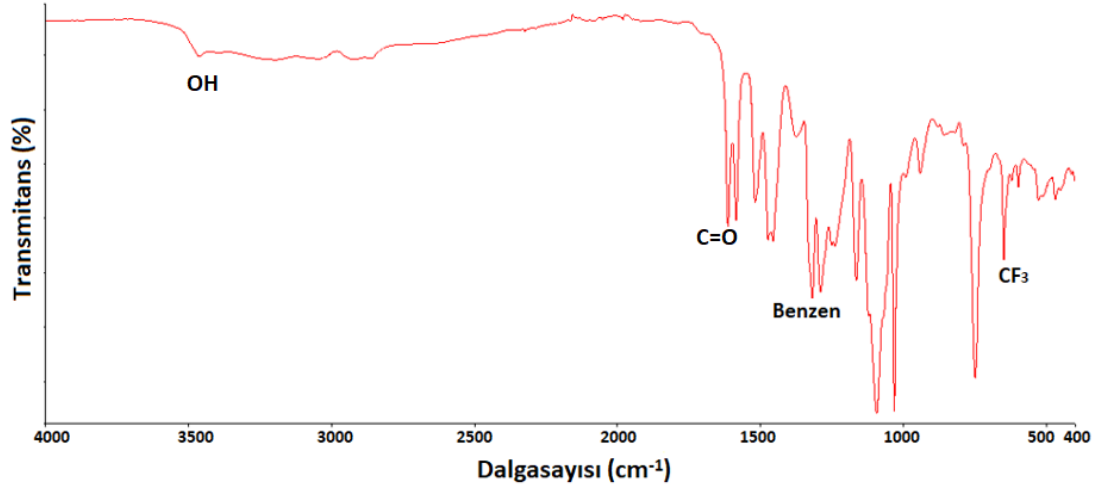
PBZ-1A sentezi için başlangıç maddeleri olarak 5 mmol, 0.69 g parahidroksibenzoik asit (PHBAc), 5 mmol, 0.80 g 2-(triflorometil)anilin (TFMA), 10 mmol, 0,30 g paraformaldehit (PFA) reaksiyon balonuna ilave edilmiştir. PBZ-1A polimer sentezi için 2 ml 2-dimetilaminoetanol (DMAE) katalizör ve çözücü olarak reaksiyon balonuna ilave edilmiştir. Daha sonra, reaksiyon balonuna vakum uygulanmıştır. PBZ-1A, vakum ortamında, 100 °C sıcaklık ve 24 saat reaksiyon süresinde gerçekleştirilmiş ve 0,97 g sarı renkli ürün elde edilmiştir. PBZ-1A için reaksiyon verimi %54 olarak hesaplanmıştır. PBZ-1A sentez reaksiyonu Şekil 6.1.'de verilmiştir.



Şekil 6.1. PBZ-1A polimerinin sentez reaksiyonu.

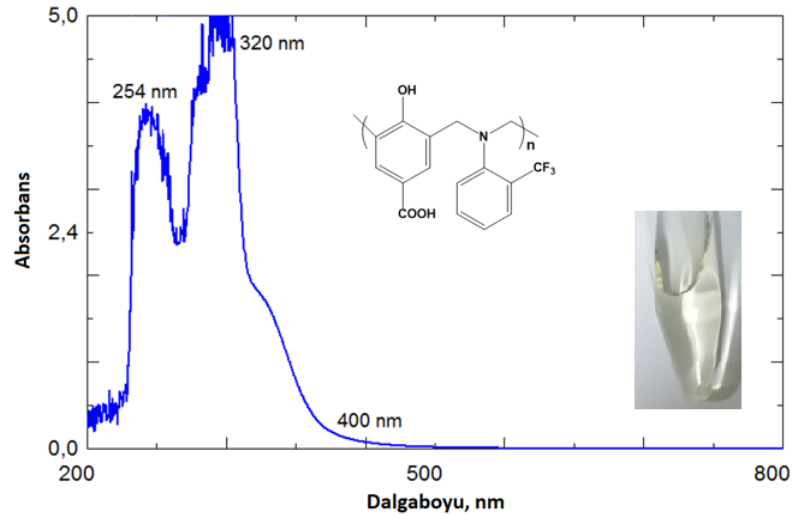
Üretilen PBZ-1A polimerinin ortalama molekül ağırlığı tayini GPC analizi ile gerçekleştirilmiştir. Çözücü olarak THF kullanılmıştır. Termal kütleme metoduyla

üretilen PBZ-1A polimerinin sayıca ortalama molekül ağırlığı 26.513 g/mol olarak bulunmuştur.



Şekil 6.2. PBZ-1A polimerinin FT-IR yapı tayini.

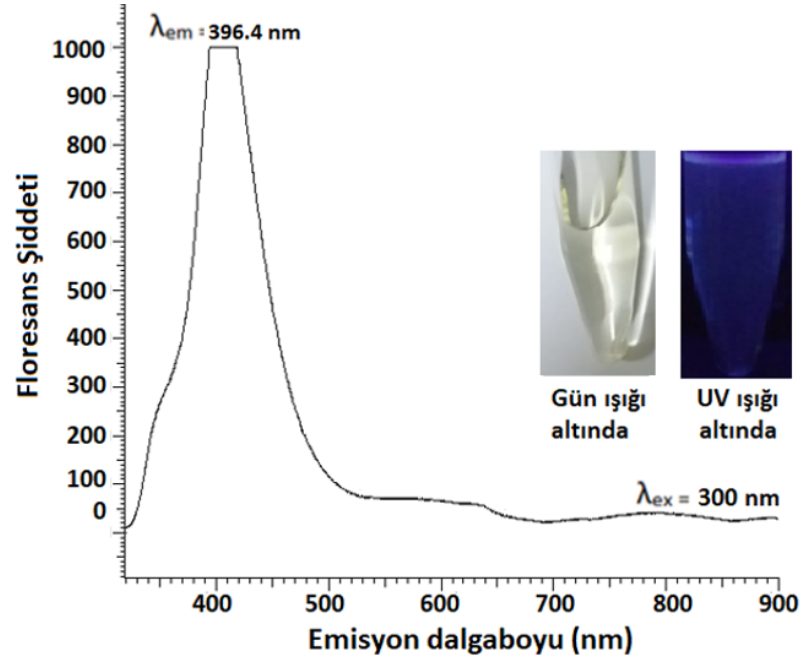
PBZ-1A polimerinin karakteristik FT-IR absorpsiyon bantları 400-4000  $\text{cm}^{-1}$  aralığında ölçülmüştür. FTIR spektrumu, 3500  $\text{cm}^{-1}$  OH, 1600  $\text{cm}^{-1}$  simetrik C=O, 1400-1500  $\text{cm}^{-1}$  benzen halkası, 750  $\text{cm}^{-1}$  CF<sub>3</sub> göstermektedir [77] [139] [140] [141].



Şekil 6.3. PBZ-1A polimerinin THF çözeltisinin UV-Vis spektrumu.

PBZ-1A polimeri 5 mg/10 ml oranında THF çözeltisinin ve 200-800 nm dalgaboyu aralığında UV-Vis absorpsiyon spektrumları incelenmiştir. 254 nm de keskin bir pik, 320 nm de omuz piki ve 400 nm de malzemenin ilk absorpsiyon verdiği pik olarak

gözenmiştir. PBZ-1A polimeri gün ışığı altında sarı ve UV ışık altında mavi-beyaz renkli floresans özellik göstermektedir.



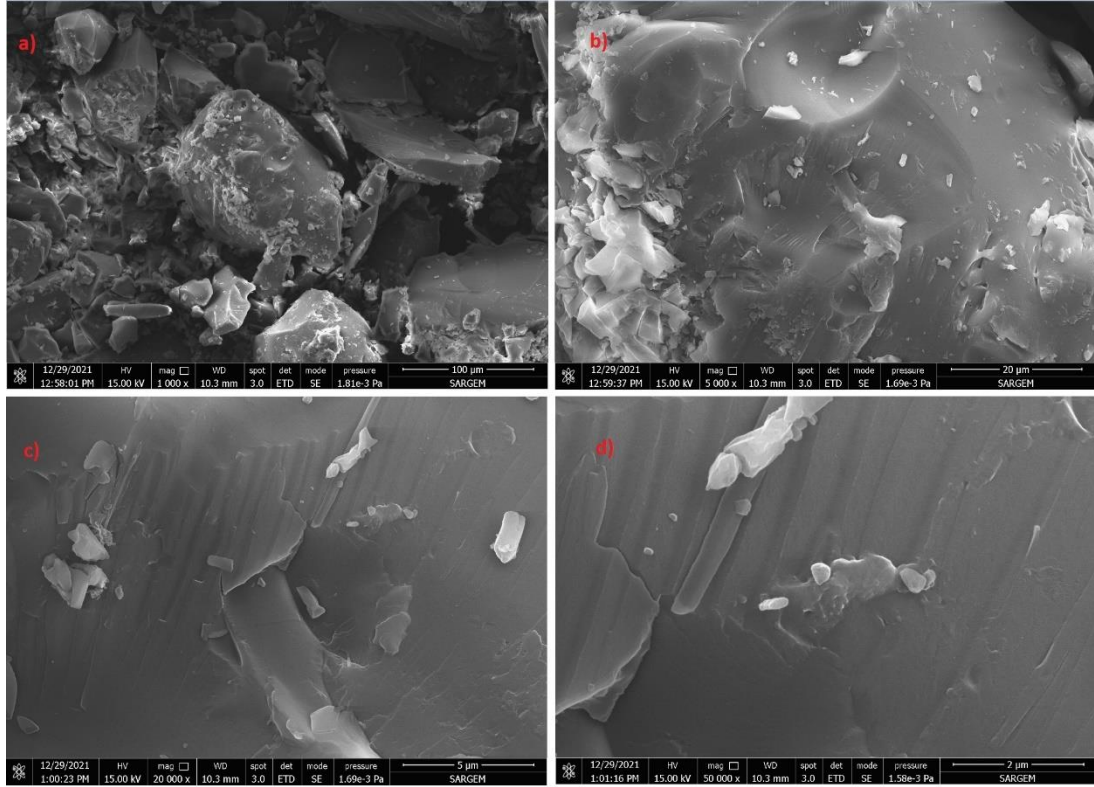
Şekil 6.4. PBZ-1A polimerinin THF çözeltisinin floresans spektrumu.

PBZ-1A polimerinin UV-Vis absorpsiyon spektrumuna göre, 300 nm dalgaboyundaki uyarılmaya (eksitasyon) karşılık gelen emisyon değerleri 396.4 nm olarak ölçülmüştür. PBZ-1A polimeri için floresans ölçümleri THF çözeltisinden alınmıştır.

PBZ-1A için polimerizasyon derecesi ( $n$ ) ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı cinsinden ölçülmüştür. PBZ-1A için yaklaşık  $n$  değeri 236 olarak hesaplanmıştır.

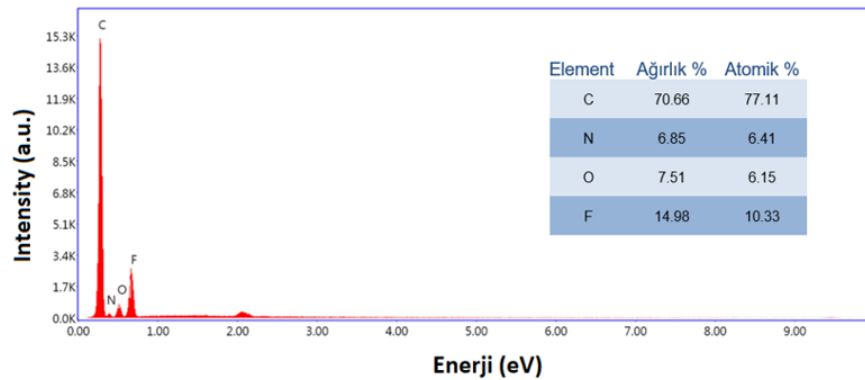
Tablo 6.1. PBZ-1A polimerinin ortalama molekül ağırlığı değerleri.

PBZ-1A	
Mn / (g/mol)	26.513
Mw / (g/mol)	76.085
Mw/Mn	2.870
$n$	236



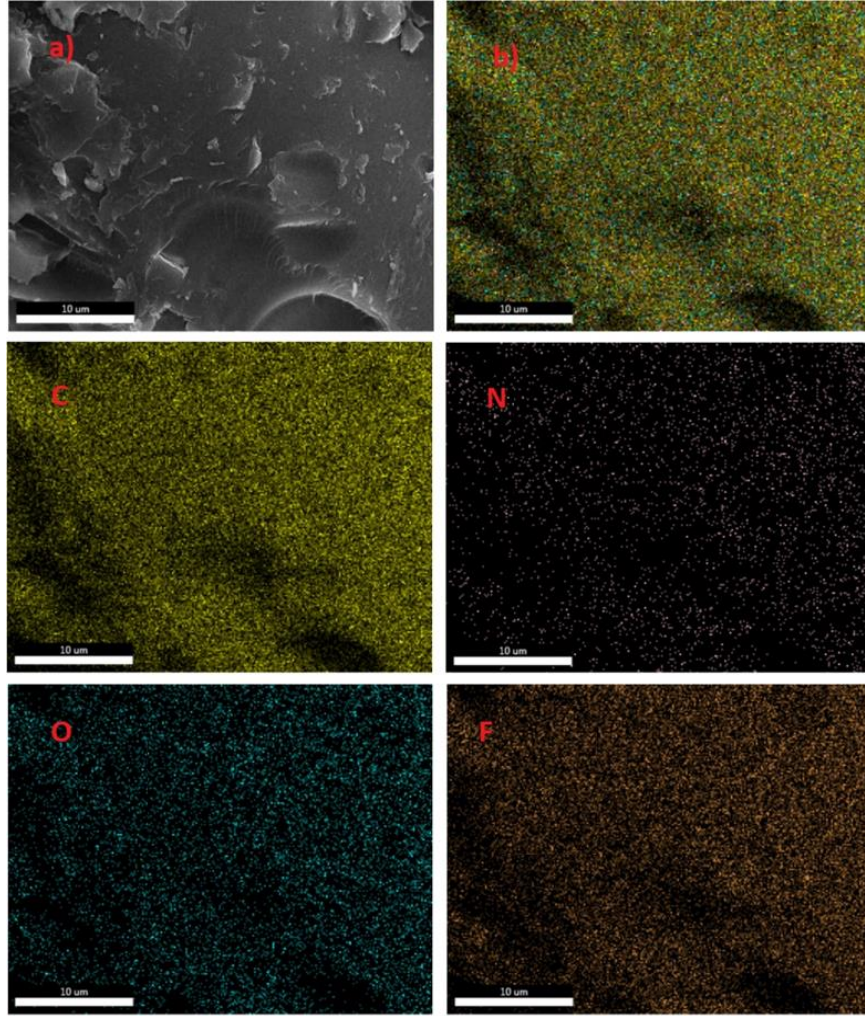
Şekil 6.5. PBZ-1A için a) 1.000x, b)5.000x, c)20.000x ve d) 50.000x kat yakınlaştırmış SEM görüntüsü.

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak PBZ-1A polimer yüzeyinin 1.000x, 5.000x, 20.000x ve 50.000x yakınlaştırmalarla görüntülenmesi gerçekleştirilmiştir. Bundan başka enerji dağılım x-ışını spektroskopisi (EDX) yardımıyla, SEM görüntüsü üzerinden yapıda bulunan elementlerin % oranları hesaplanmış ve ayrıca görüntü haritalama yöntemiyle de elementlerin görüntü üzerindeki dağılımları sunulmuştur.

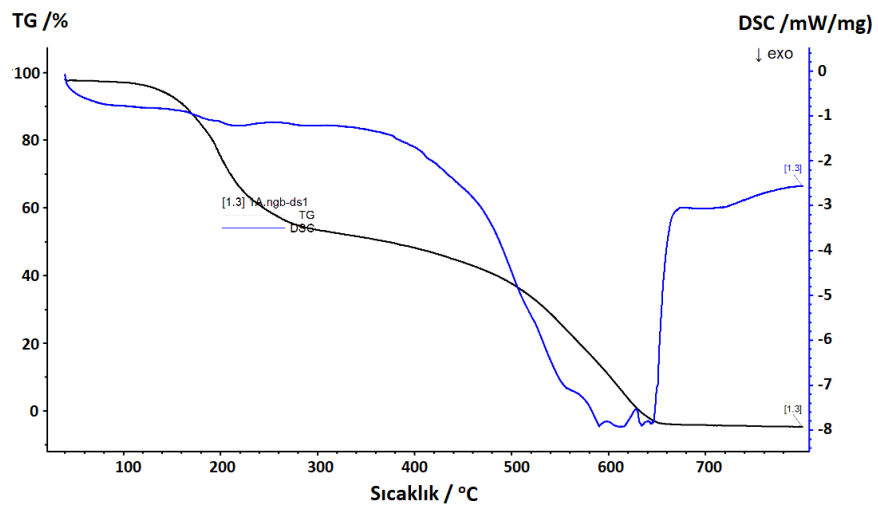


Şekil 6.6. PBZ-1A için EDX spektrumu elementel analiz sonuçları.

PBZ-1A polimerinin SEM görüntüsü ve EDX haritalama yöntemiyle polimer yapısında bulunan elementlerin görüntü üzerindeki dağılımları verilmiştir.



Şekil 6.7. PBZ-1A için a) SEM görüntüsü, b) EDX haritalama ve sırasıyla C, N, O ve F elementleri.



Şekil 6.8. PBZ-1A için TG/ DSC eğrisi.

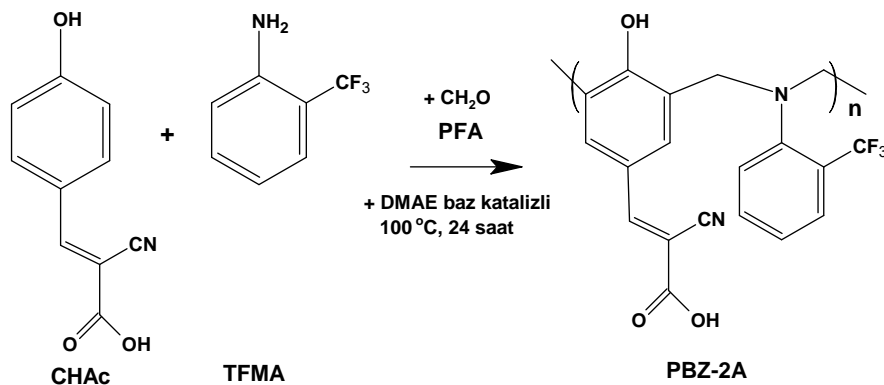
TG/DSC eğrisi ile PBZ-1A polimerik boyasının  $T_{d5}$  (%5 kütle kaybı) ve  $T_{d10}$  (%10 kütle kaybı) ve  $T_{max}$  (maksimum kütle kaybı) bozunma sıcaklıkları ölçülmüştür. Bundan başka, polimerik boyanın 800 °C sıcaklıktaki % kül miktarı da hesaplanmıştır. Termogram'a göre PBZ-1A için su ve uçucu maddelerin ayrışmasına karşılık gelen maksimum sıcaklık ise 110 °C olarak görülmektedir.

Tablo 6.2. PBZ-1A polimerinin TG/DSC sonuçları.

Numune Adı	$T_{d5}$ (°C)	$T_{d10}$ (°C)	$T_{max}$ (°C)	% Kül Miktarı
PBZ-1A	180	190	600	0,38

### 6.1.2. PBZ-2A polimerinin sentezi

PBZ-2A polimeri sentezinde başlangıç maddeleri olarak 5 mmol, 0.94 g  $\alpha$ -siyano-4-hidroksinnamik asit (CHAc), 5 mmol, 0.80 g 2-(triflorometil)anilin (TFMA), 10 mmol, 0,30 g paraformaldehit (PFA) reaksiyon balonuna ilave edilmiştir. PBZ-2A polimer sentezi için 2 ml 2-dimetilaminoetanol (DMAE) katalizör ve çözücü olarak reaksiyon balonuna ilave edilmiştir. Daha sonra, balonuna vakum uygulanmıştır. PBZ-2A, vakum ortamında, 100 °C sıcaklık ve 24 saat reaksiyon süresinde gerçekleştirilmiş ve 0,90 g sarı renkli ürün elde edilmiştir. PBZ-2A için reaksiyon verimi %44 olarak hesaplanmıştır. PBZ-2A reaksiyonu sırasıyla Şekil 6.9.'da verilmiştir.

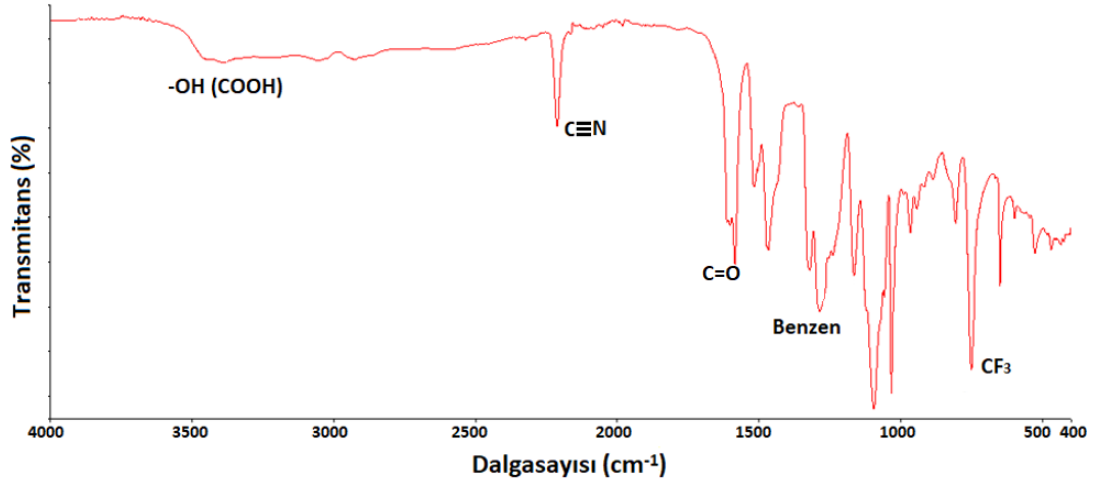


Şekil 6.9. PBZ-2A polimerinin sentez reaksiyonu.

Üretilen PBZ-2A polimerinin ortalama molekül ağırlığı tayini GPC analizi ile gerçekleştirilmiştir. Çözücü olarak THF kullanılmıştır. Termal kütleme metoduyla

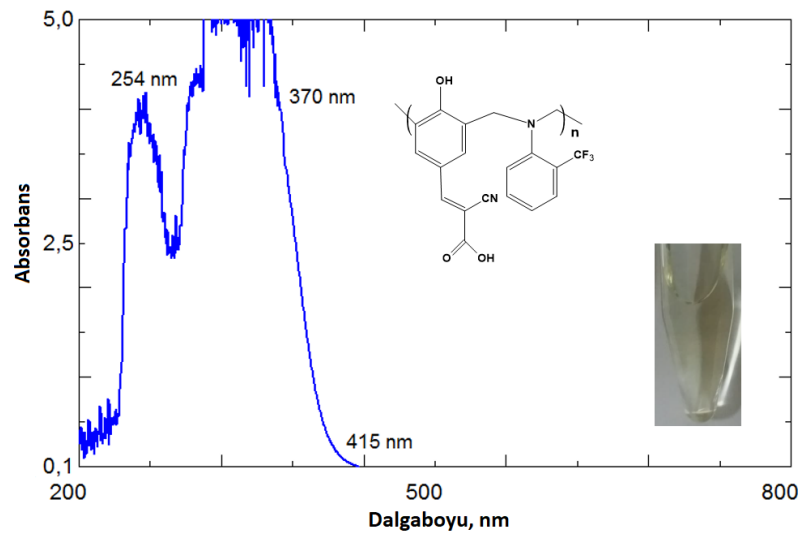


üretilen PBZ-2A polimerinin sayıca ortalama molekül ağırlığı 15.641 g/mol olarak bulunmuştur.



Şekil 6.10. PBZ-2A polimerinin FT-IR yapı tayini.

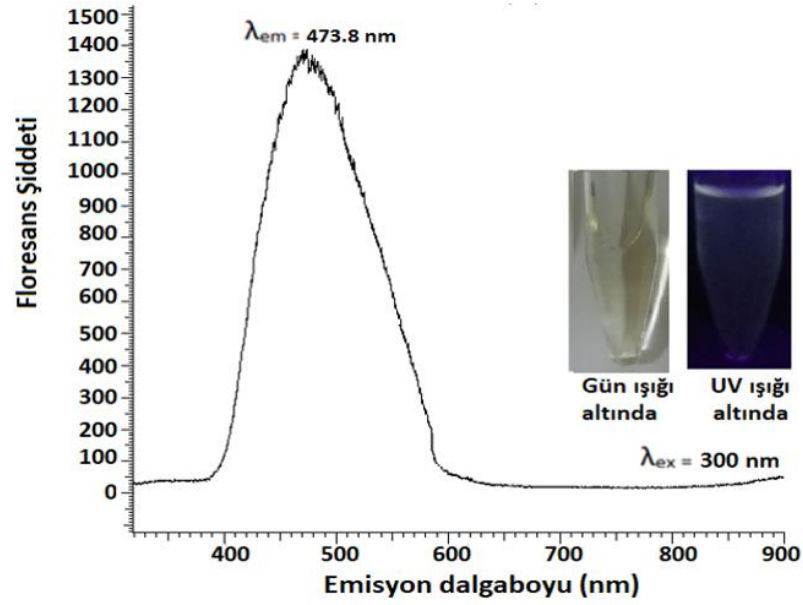
PBZ-2A polimerinin karakteristik FT-IR absorpsiyon bantları 400-4000  $\text{cm}^{-1}$  aralığında ölçülmüştür. FTIR spektrumu, 1600  $\text{cm}^{-1}$  simetrik C=O, 1400-1500  $\text{cm}^{-1}$  benzen halkası, 750  $\text{cm}^{-1}$  CF<sub>3</sub>, 2210-2280  $\text{cm}^{-1}$  nitril, 3500  $\text{cm}^{-1}$  karboksil grubuna ait OH pikini göstermektedir [77] [139] [140] [141] [142].



Şekil 6.11. PBZ-2A polimerinin THF çözeltisinin UV-Vis spektrumu.

PBZ-2A polimeri 5 mg/10 ml oranında THF çözeltisinin ve 200-800 nm dalgaboyu aralığında UV-Vis absorpsiyon spektrumları incelenmiştir. 254 nm de keskin bir pik,

370 nm de omuz piki ve 415 nm de malzemenin ilk absorbanans verdiği pik olarak gözlenmiştir. PBZ-2A polimeri gün ışığı altında sarı ve UV ışık altında beyaz renkli floresans özellik göstermektedir.



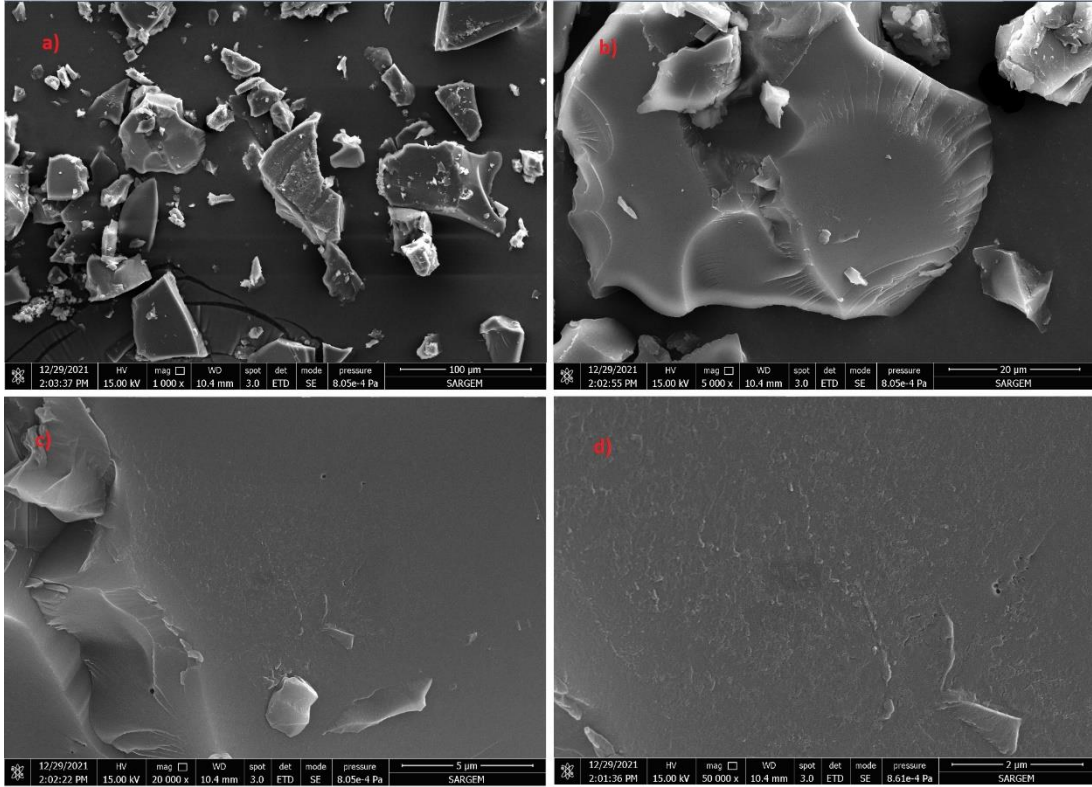
Şekil 6.12. PBZ-2A polimerinin THF çözeltisinin floresans spektrumu.

PBZ-2A polimerinin UV-Vis absorpsiyon spektrumuna göre, 300 nm dalgaboyundaki uyarılmaya (eksitasyon) karşılık gelen emisyon değerleri 473.8 nm olarak ölçülmüştür. PBZ-2A polimeri için floresans ölçümleri THF çözeltisinde alınmıştır.

PBZ-2A için polimerizasyon derecesi ( $n$ ) ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı cinsinden ölçülmüştür. PBZ-2A için yaklaşık  $n$  değeri 110 olarak hesaplanmıştır.

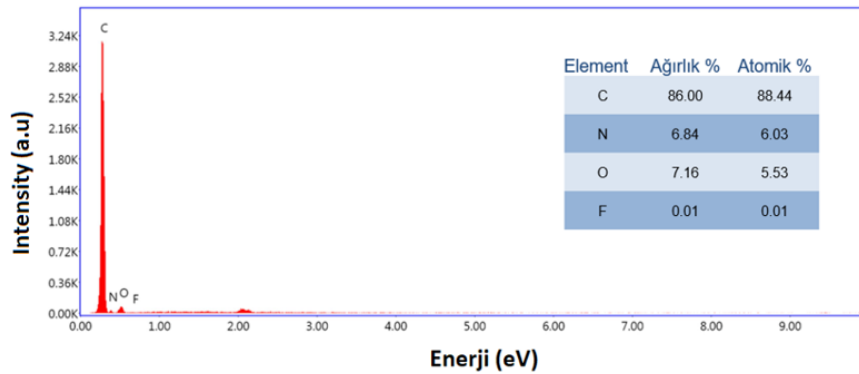
Tablo 6.3. PBZ-2A polimerinin ortalama molekül ağırlığı değerleri.

PBZ-2A	
Mn / (g/mol)	15.641
Mw / (g/mol)	40.928
Mw/Mn	2.617
$n$	110



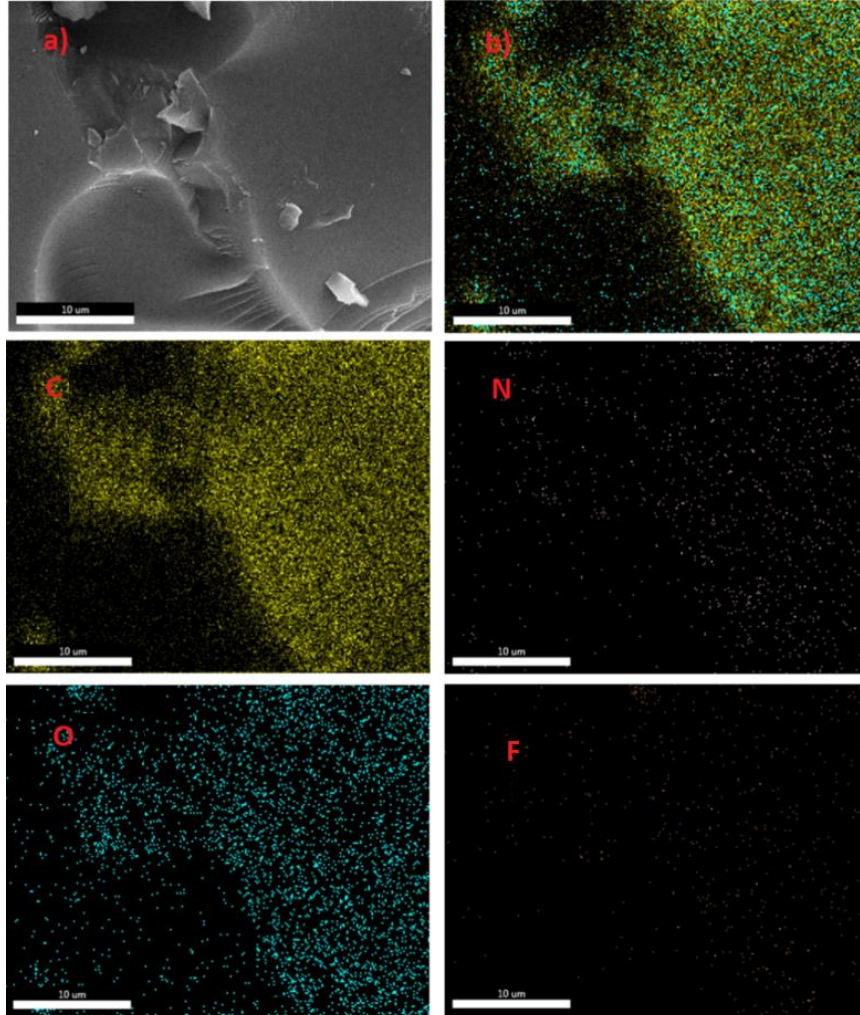
Şekil 6.13. PBZ-2A için a) 1.000x, b)5.000x, c)20.000x ve d) 50.000x kat yakınlştırılmış SEM görüntüsü.

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak PBZ-2A polimer yüzeyinin 1.000x, 5.000x, 20.000x ve 50.000x yakınlştırılarak görüntülenmesi gerçekleştirilmiştir. Bundan başka enerji dağılım x-ışını spektroskopisi (EDX) yardımıyla, SEM görüntüsü üzerinden yapıda bulunan elementlerin % oranları hesaplanmış ve ayrıca görüntü haritalama yöntemiyle de elementlerin görüntü üzerindeki dağılımları sunulmuştur.

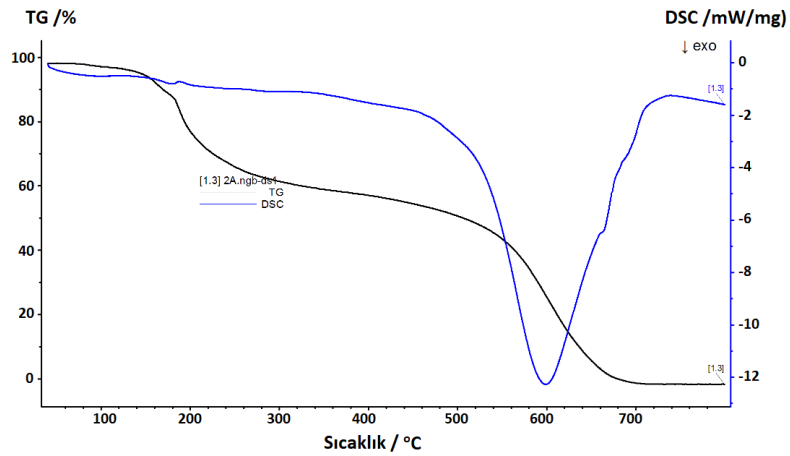


Şekil 6.14. PBZ-2A için EDX spektrumu elementel analiz sonuçları.

PBZ-2A polimerinin SEM görüntüsü ve EDX haritalama yöntemiyle polimer yapısında bulunan elementlerin görüntü üzerindeki dağılımları verilmiştir.



Şekil 6.15. PBZ-2A için a) SEM görüntüsü, b) EDX haritalama ve sırasıyla C, N, O ve F elementleri.



Şekil 6.16. PBZ-2A için TG/ DSC eğrisi.

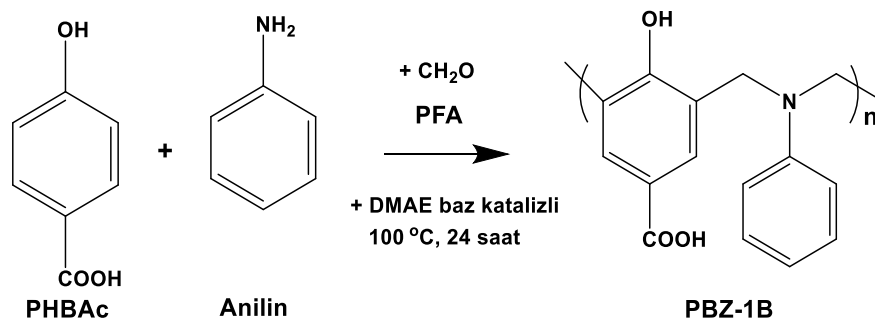
TG/DSC eğrisi ile PBZ-2A polimerik boyasının  $T_{d5}$  (%5 kütle kaybı) ve  $T_{d10}$  (%10 kütle kaybı) ve  $T_{max}$  (maksimum kütle kaybı) bozunma sıcaklıkları ölçülmüştür. Bundan başka, polimerik boyanın 800 °C sıcaklıktaki % kül miktarı da hesaplanmıştır. Termogram'a göre PBZ-2A için su ve uçucu maddelerin ayrışmasına karşılık gelen maksimum sıcaklık ise 98,5 °C olarak görülmektedir.

Tablo 6.4. PBZ-2A polimerinin TG/DSC sonuçları.

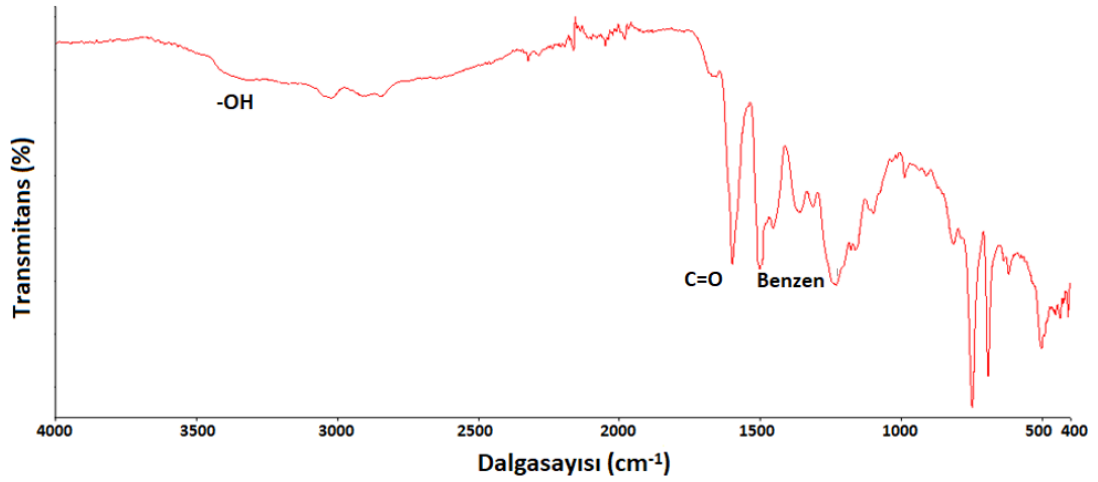
Numune Adı	$T_{d5}$ (°C)	$T_{d10}$ (°C)	$T_{max}$ (°C)	% Kül Miktarı
PBZ-2A	175	190	600	0,38

### 6.1.3. PBZ-1B polimerinin sentezi

PBZ-1B polimer sentezinde başlangıç maddeleri olarak 5 mmol, 0.69 g p-hidroksibenzoik asit (PHBAc), 5 mmol, 0.46 g anilin, 10 mmol, 0,30 g paraformaldehit (PFA) reaksiyon balonuna ilave edilmiştir. PBZ-1B polimer sentezi için 2 ml 2-dimetilaminoetanol (DMAE) katalizör ve çözücü olarak reaksiyon balonuna ilave edilmiştir. Daha sonra, reaksiyon balonuna vakum uygulanmıştır. PBZ, vakum ortamında, 100 °C sıcaklık ve 24 saat reaksiyon süresinde gerçekleştirilmiş ve 0,18 g sarı renkli ürün elde edilmiştir. PBZ-1B için reaksiyon verimi %12 olarak hesaplanmıştır. PBZ-1B reaksiyonu Şekil 6.17.'de verilmiştir.

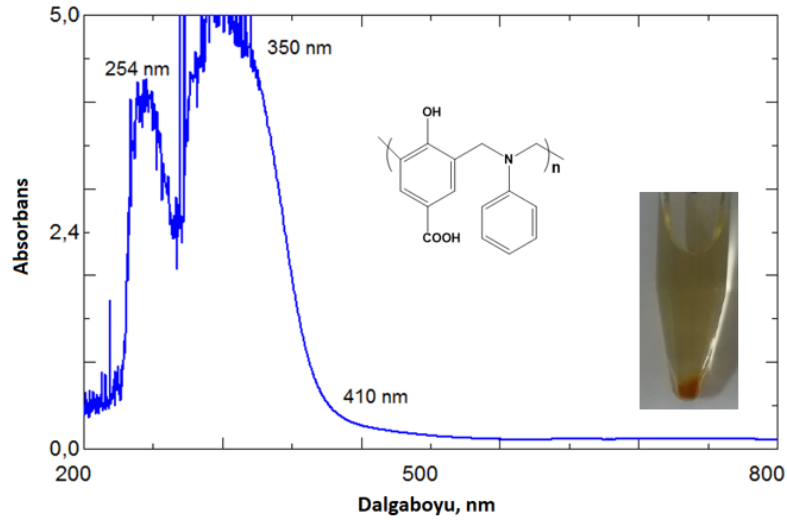


Şekil 6.17. PBZ-1B polimerinin sentez reaksiyonu.



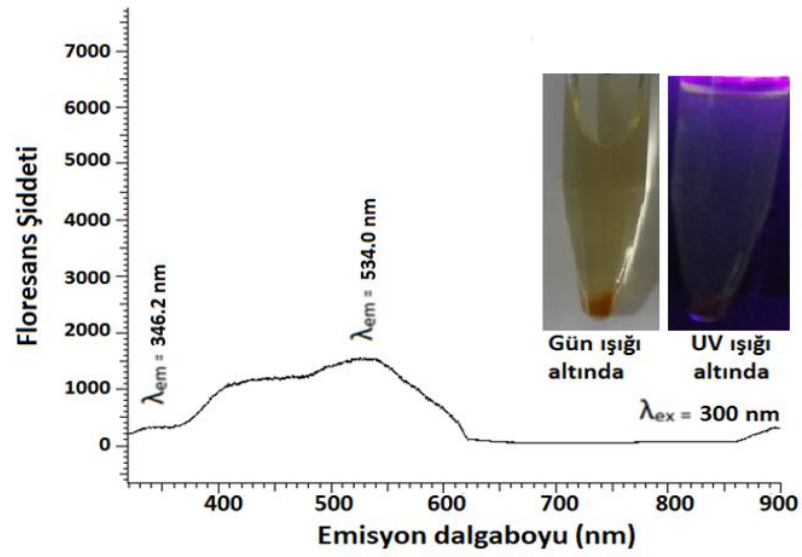
Şekil 6.18. PBZ-1B polimerinin FT-IR sepkrumu yapı tayini.

PBZ-1B polimerinin karakteristik FT-IR absorpsiyon bantları 400-4000  $\text{cm}^{-1}$  aralığında ölçülmüştür. FTIR spektrumu, 1600  $\text{cm}^{-1}$  simetrik C=O, 1400-1500  $\text{cm}^{-1}$  benzen halkası, 3500  $\text{cm}^{-1}$  OH pikini göstermektedir [77] [139] [140].



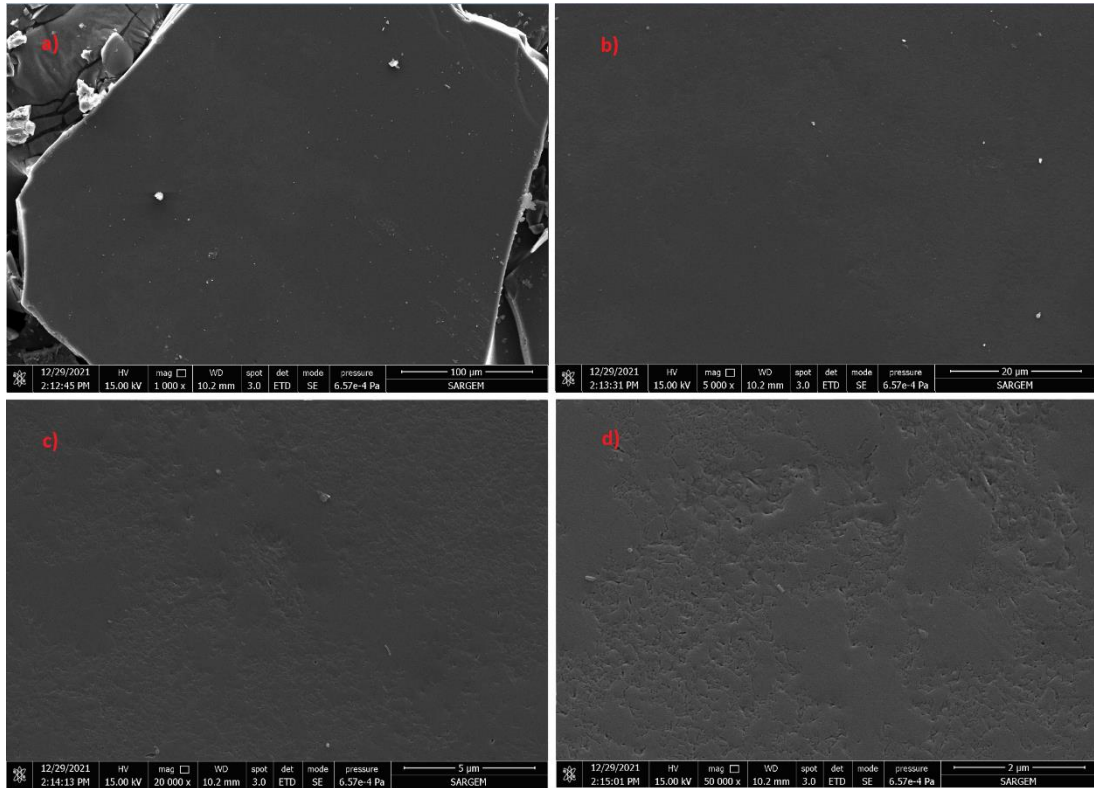
Şekil 6.19. PBZ-1B polimerinin THF çözeltisinin UV-Vis spektrumu.

PBZ-1B polimeri 5 mg/10 ml oranında THF çözeltisinin ve 200-800 nm dalgaboyu aralığında UV-Vis absorpsiyon spektrumları incelenmiştir. 254 nm de keskin bir pik, 350 nm de omuz piki ve 410 nm de malzemenin ilk absorbans verdiği pik olarak gözlenmiştir. PBZ-1B polimeri gün ışığı altında sarı ve UV ışık altında sarı renkli floresans özellik göstermektedir.



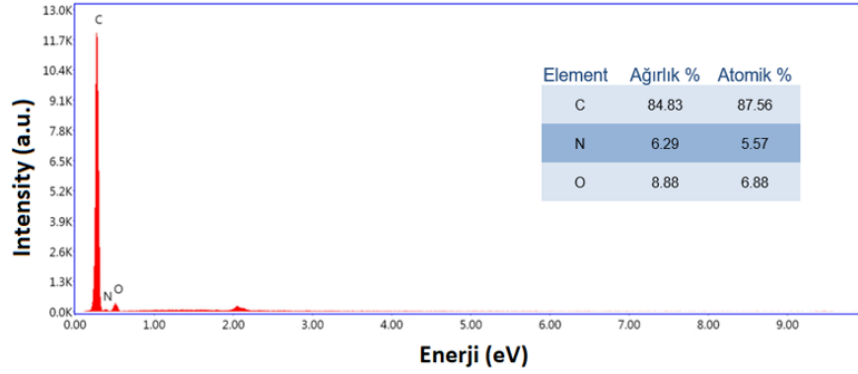
Şekil 6.20. PBZ-1B polimerinin THF çözeltisinin floresans spektrumu.

PBZ-1B polimerinin UV-Vis absorpsiyon spektrumuna göre, 300 nm dalgaboyundaki uyarılmaya (eksitasyon) karşılık gelen emisyon değerleri 346.2 ve 534.0 nm olarak ölçülmüştür. PBZ-1B polimeri için floresans ölçümleri THF çözeltisinde alınmıştır.



Şekil 6.21. PBZ-1B için a) 1.000x, b) 5.000x, c) 20.000x ve d) 50.000x kat yakınlaştırılmış SEM görüntüsü.

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak PBZ-1B polimer yüzeyinin 1.000x, 5.000x, 20.000x ve 50.000x yakınlaştırılarak görüntülenmesi gerçekleştirilmiştir.

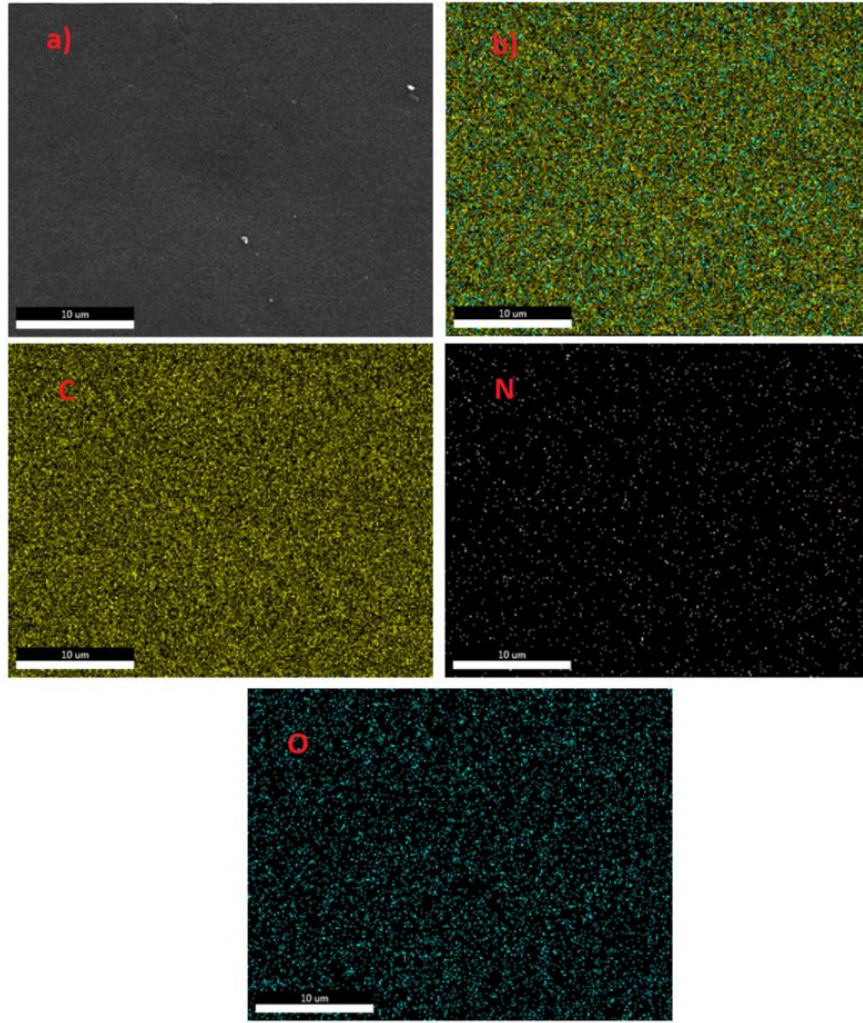


Şekil 6.22. PBZ-1B için EDX spektrumu elementel analiz sonuçları.

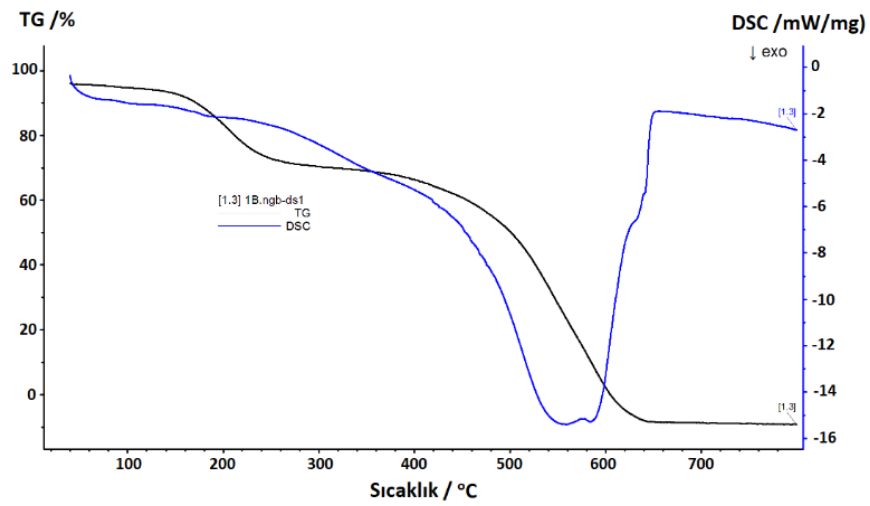
Bundan başka enerji dağılım x-ışını spektroskopisi (EDX) yardımıyla, SEM görüntüsü üzerinden yapıda bulunan elementlerin % oranları hesaplanmış ve ayrıca görüntü haritalama yöntemiyle de elementlerin görüntü üzerindeki dağılımları sunulmuştur.

PBZ-1B polimerinin SEM görüntüsü ve EDX haritalama yöntemiyle polimer yapısında bulunan elementlerin görüntü üzerindeki dağılımları verilmiştir.





Şekil 6.23. PBZ-1B için a) SEM görüntüsü, b) EDX haritalama ve sırasıyla C, N ve O elementleri.



Şekil 6.24. PBZ-1B için TG/ DSC eğrisi.

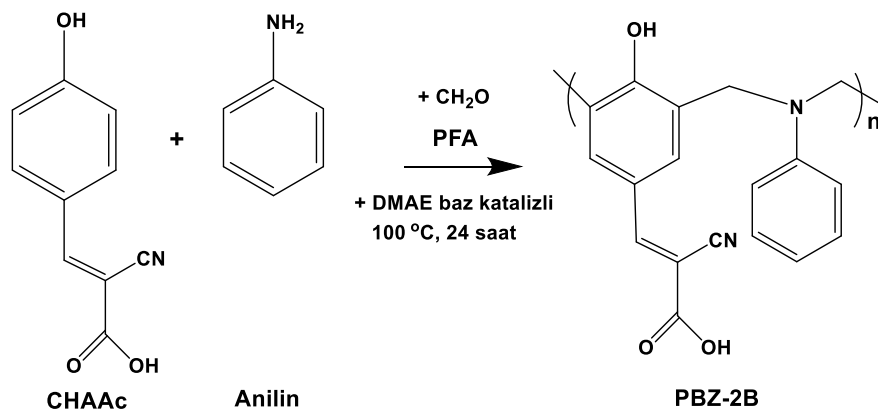
TG/DSC eğrisi ile PBZ-1B polimerik boyasının  $T_{d5}$  (%5 kütle kaybı) ve  $T_{d10}$  (%10 kütle kaybı) ve  $T_{max}$  (maksimum kütle kaybı) bozunma sıcaklıkları ölçülmüştür. Bundan başka, polimerik boyanın 800 °C sıcaklıktaki % kül miktarı da hesaplanmıştır. Termogram'a göre PBZ-1B için su ve uçucu maddelerin ayrışmasına karşılık gelen maksimum sıcaklık ise 100 °C olarak görülmektedir.

Tablo 6.5. PBZ-1B polimerinin TG/DSC sonuçları.

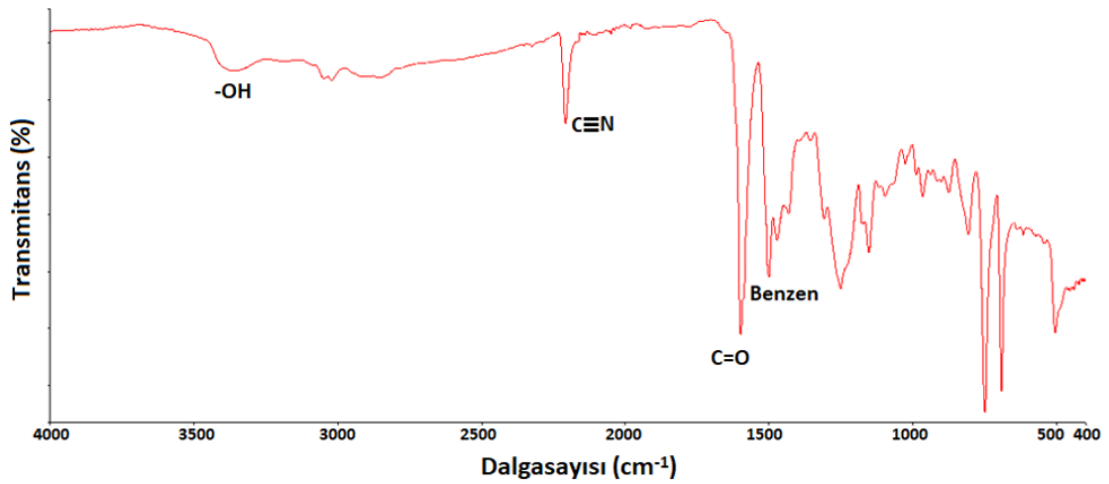
Numune Adı	$T_{d5}$ (°C)	$T_{d10}$ (°C)	$T_{max}$ (°C)	% Kül Miktarı
PBZ-1B	105	190	590	0,38

#### 6.1.4. PBZ-2B polimerinin sentezi

PBZ-2B polimer sentezinde başlangıç maddeleri olarak 5 mmol, 0,94 g  $\alpha$ -siyano-4-hidroksinamik asit (CHAc), 5 mmol, 0,46 g anilin, 10 mmol, 0,30 g paraformaldehit (PFA) reaksiyon balonuna ilave edilmiştir. PBZ-2B polimer sentezi için 2 ml 2-dimetilaminoetanol (DMAE) katalizör ve çözücü olarak reaksiyon balonuna ilave edilmiştir. Daha sonra, reaksiyon balonuna vakum uygulanmıştır. PBZ-2B, vakum ortamında, 100 °C sıcaklık ve 24 saat reaksiyon süresinde gerçekleştirilmiş ve 0,80 g turuncu renkli ürün elde edilmiştir. PBZ-2B için reaksiyon verimi %47 olarak hesaplanmıştır. PBZ-2B reaksiyonu Şekil 6.25.'de verilmiştir.

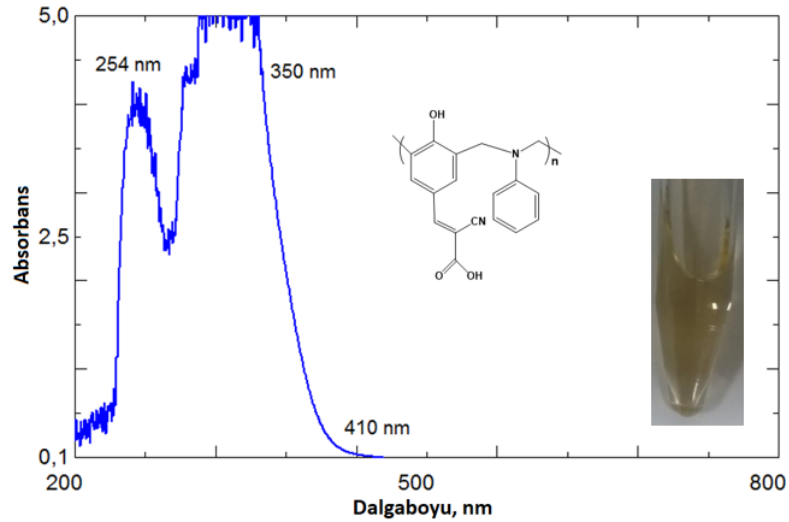


Şekil 6.25. PBZ-2B polimerinin sentez reaksiyonu.



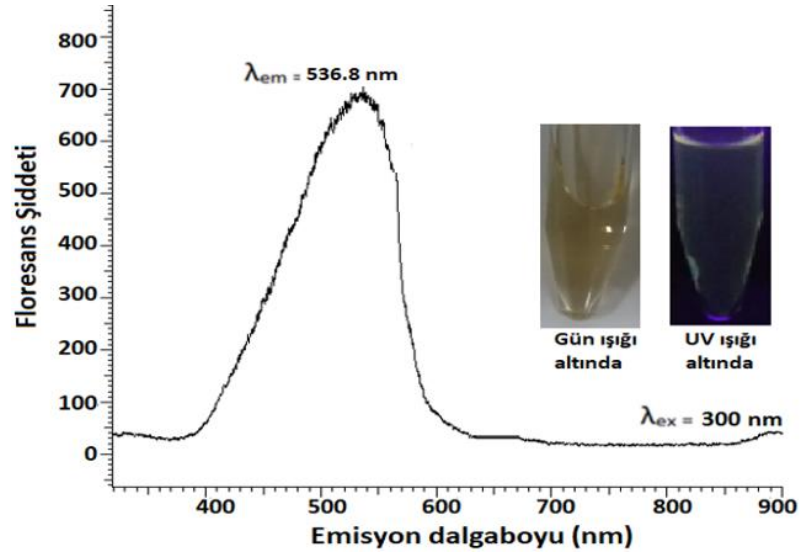
Şekil 6.26. PBZ-2B polimerinin FT-IR sepkrumu yapı tayini.

PBZ-2B monomerinin karakteristik FT-IR absorpsiyon bantları 400-4000  $\text{cm}^{-1}$  aralığında ölçülmüştür. FT-IR sepkrumu, 1400-1500  $\text{cm}^{-1}$  benzen halkası, 2210-2280  $\text{cm}^{-1}$  nitril, 3200  $\text{cm}^{-1}$  OH, 1600  $\text{cm}^{-1}$  C=O pikini göstermektedir [77] [139] [140].



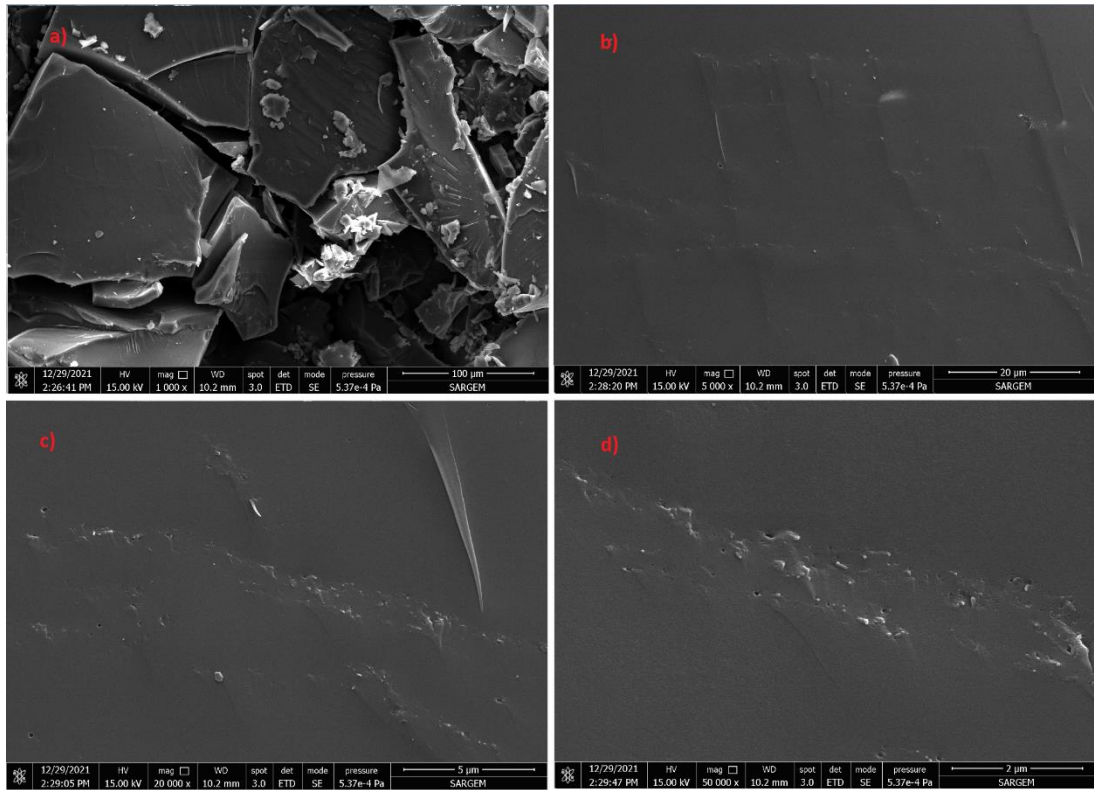
Şekil 6.27. PBZ-2B polimerinin THF çözeltisinin UV-Vis sepkrumu.

PBZ-2B polimeri 5 mg/10 ml oranında THF çözeltisinin ve 200-800 nm dalgaboyu aralığında UV-Vis absorpsiyon sepkrumları incelenmiştir. 254 nm de keskin bir pik, 350 nm de omuz piki ve 410 nm de malzemenin ilk absorbens verdiği pik olarak gözlenmiştir. PBZ-2B polimeri gün ışığı altında ve UV ışık altında sarı renkli floresans özellik göstermektedir.



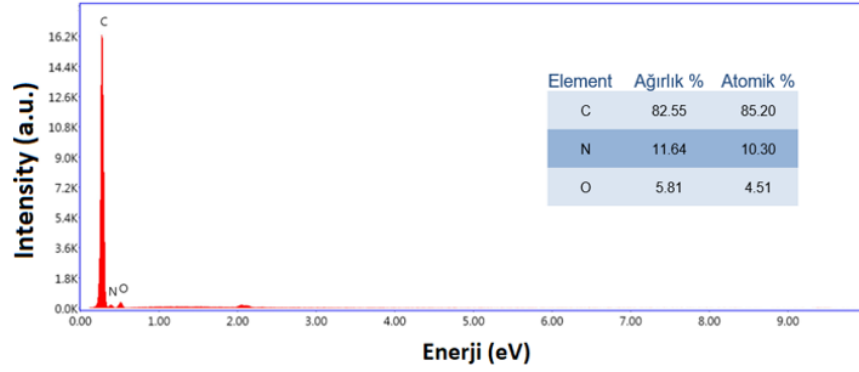
Şekil 6.28. PBZ-2B polimerinin THF çözeltisinin floresans spektrumu.

PBZ-2B polimerinin UV-Vis absorpsiyon spektrumuna göre, 300 nm dalgaboyundaki uyarılmaya (eksitasyon) karşılık gelen emisyon değerleri 536.8 nm olarak ölçülmüştür. PBZ-2B polimeri için floresans ölçümleri THF çözeltisinde alınmıştır.



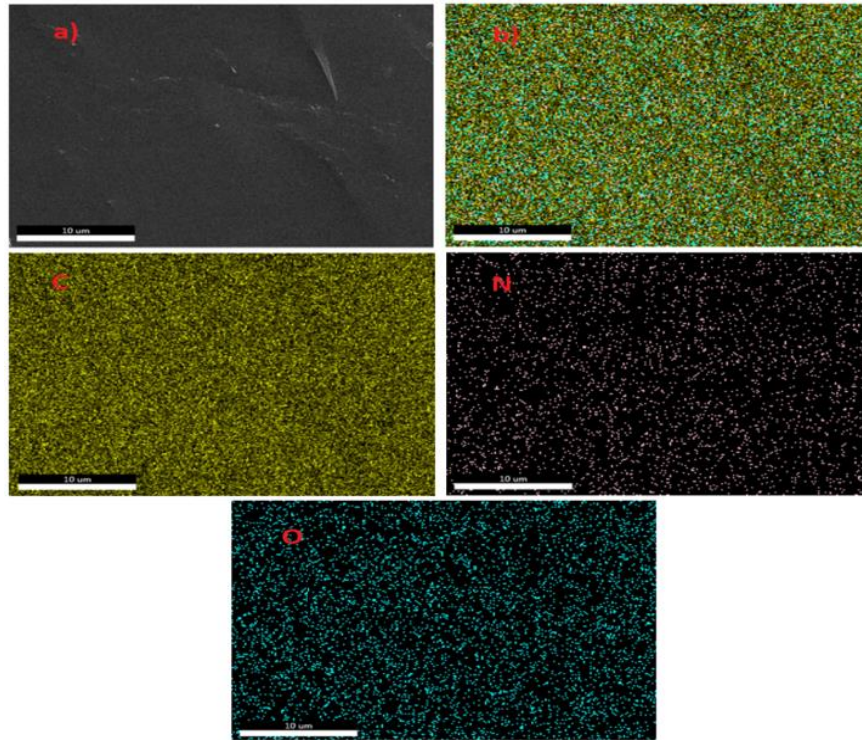
Şekil 6.29. PBZ-2B için a) 1.000x, b) 5.000x, c) 20.000x ve d) 50.000x kat yakınlştırılmış SEM görüntüsü.

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak PBZ-2B polimer yüzeyinin 1.000x, 5.000x, 20.000x ve 50.000x yakınlaştırılarak görüntülenmesi gerçekleştirilmiştir.

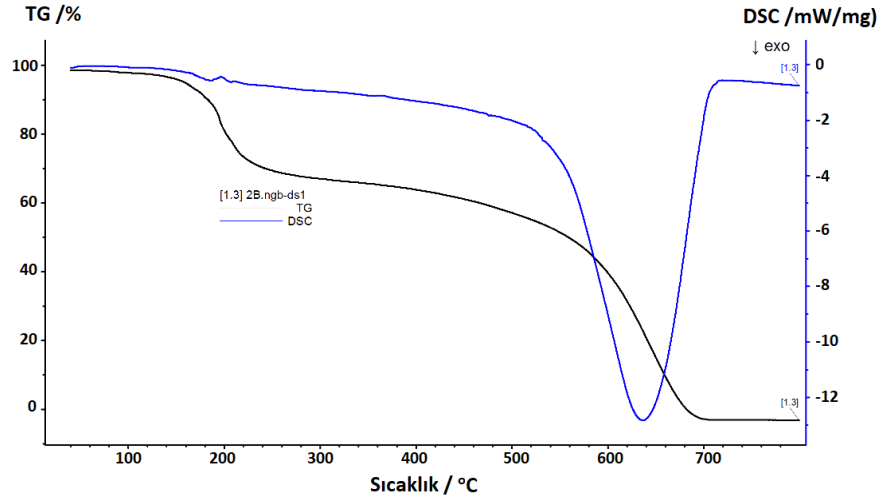


Şekil 6.30. PBZ-2B için EDX spektrumu elementel analiz sonuçları.

Bundan başka enerji dağılım x-ışını spektroskopisi (EDX) yardımıyla, SEM görüntüsü üzerinden yapıda bulunan elementlerin % oranları hesaplanmış ve ayrıca görüntü haritalama yöntemiyle de elementlerin görüntü üzerindeki dağılımları sunulmuştur. PBZ-2B polimerinin SEM görüntüsü ve EDX haritalama yöntemiyle polimer yapısında bulunan elementlerin görüntü üzerindeki dağılımları verilmiştir.



Şekil 6.31. PBZ-2B için a) SEM görüntüsü, b) EDX haritalama ve sırasıyla C, N ve O elementleri.



Şekil 6.32. PBZ-2B için TG/ DSC eğrisi.

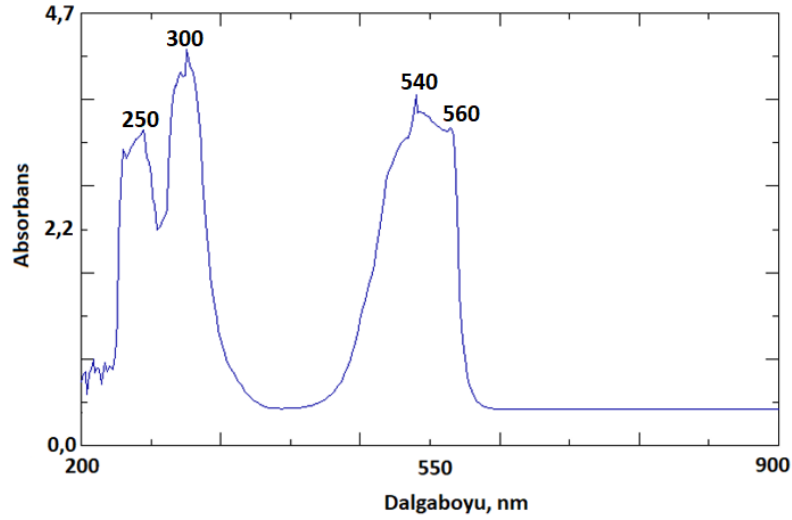
TG/DSC eğrisi ile PBZ-2B polimerik boyasının  $T_{d5}$  (%5 kütle kaybı) ve  $T_{d10}$  (%10 kütle kaybı) ve  $T_{max}$  (maksimum kütle kaybı) bozunma sıcaklıkları ölçülmüştür. Bundan başka, polimerik boyanın 800 °C sıcaklıktaki % kül miktarı da hesaplanmıştır. Termogram'a göre PBZ-2B için su ve uçucu maddelerin ayrışmasına karşılık gelen maksimum sıcaklık ise 98,5 °C olarak görülmektedir.

Tablo 6.6. PBZ-2B polimerinin TG/DSC sonuçları.

Numune Adı	$T_{d5}$ (°C)	$T_{d10}$ (°C)	$T_{max}$ (°C)	% Kül Miktarı
PBZ-2B	180	198	640	0,38

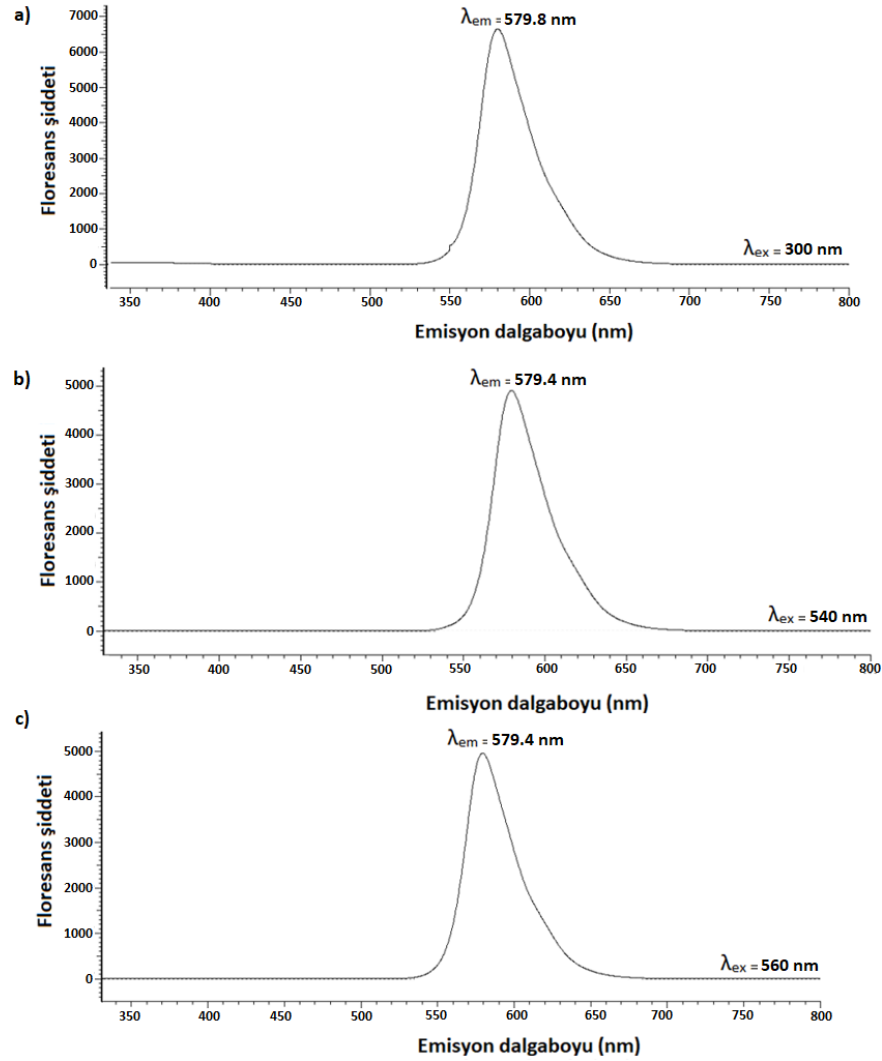
## BÖLÜM 7. SUBFTALOSİYANİN İÇEREN POLİBENZOKSAZİNLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Elde edilen farklı benzoksazin polimerlerine bor subftalosiyanın klorür (SPC) graft edilerek sentez ve karakterizasyon çalışmaları tamamlanmıştır. PBZ-1A-SPC, PBZ-2A-SPC, PBZ-1B-SPC ve PBZ-2B-SPC polimerlerinin sentezi çalışılmıştır. İlgili sentez ve karakterizasyon çalışmaları aşağıdaki gibi detaylandırılmıştır.



Şekil 7.1. SPC için THF çözeltisinin UV-Vis spektrumu.

SPC 5 mg/10 ml oranında THF çözeltisinin ve 200-800 nm dalga boyu aralığında UV-Vis absorpsiyon spektrumları incelenmiştir. 250 ve 300 nm de keskin pik, 540 ve 560 nm de omuz piki gözlenmiştir.



Şekil 7.2. SPC için a) 300, b) 540, c) 560 nm eksitasyona karşı uyarılmış floresans spektrumu.

SPC polimerinin UV-Vis absorpsiyon spektrumuna göre, 300 nm dalgaboyundaki uyarılmaya (eksitasyon) karşılık gelen emisyon değeri 579.8 nm, 540 nm dalgaboyundaki uyarılmaya (eksitasyon) karşılık gelen emisyon değeri 579.4 nm ve 560 nm dalgaboyundaki uyarılmaya (eksitasyon) karşılık gelen emisyon değeri 579.4 nm olarak ölçülmüştür.

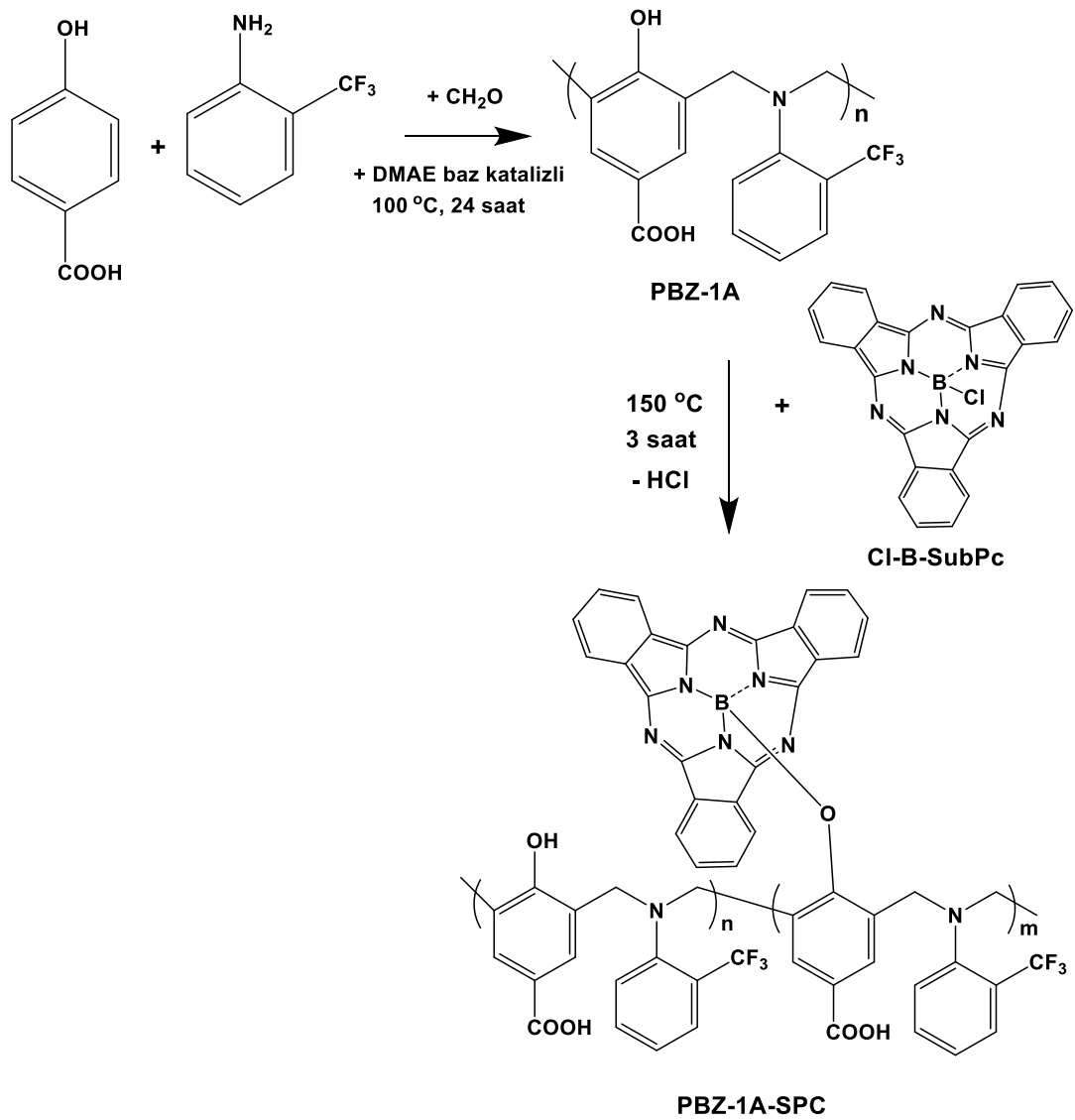
Sentezlenen tüm PBZ-SPC polimerleri için 300, 540 ve 560 nm gibi UV-Vis analizi sonucunda belirlenen değerler uyarılma (eksitasyon) olarak alınarak bu uyarılmaya karşılık gelen emisyon değerleri ölçülmüştür. PBZ-SPC sentez çalışmaları, hem termal yöntemle hemde mikrodalga yöntemle gerçekleştirilmiş ve aşağıdaki gibi detaylandırılmıştır.



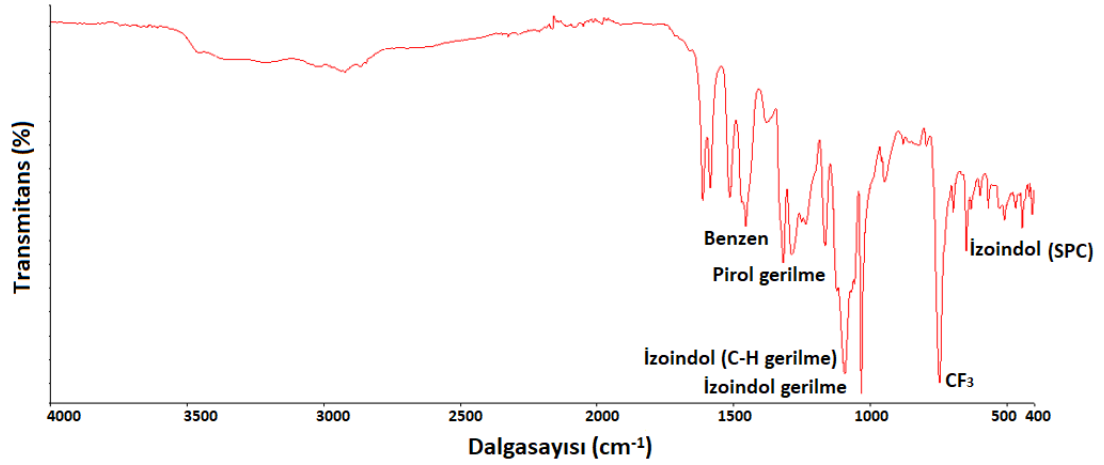
## 7.1. Isıl Yöntemle Subftalosiyanin İçeren Polibenzoksazinlerin Sentezi

### 7.1.1. PBZ-1A-SPC polimerinin sentezi

PBZ-SPC polimeri için kütlece % 90 polimer ve % 10 SPC olacak şekilde çalışmalar gerçekleştirilmiştir. SPC'nin polimere graft edilmesi için 90 mg PBZ-1A ve 10 mg SPC havanda öğütülmüş, homojen bir karışım elde edilmiş ve cam lamel üzerine alınmıştır. Graft işlemi etüvde, 150 °C sıcaklık ve 3 saat sürede tamamlanmıştır. Reaksiyon sonucunda PBZ-1A-SPC polimeri katı halde kırmızı floresans veren 89,8 mg ürün olarak elde edilmiştir. PBZ-1A-SPC reaksiyonu Şekil 7.3.'de verilmiştir.

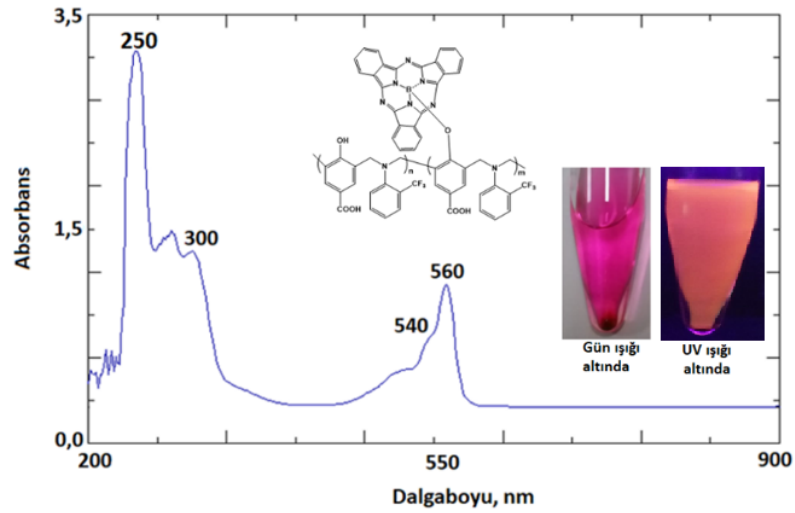


Şekil 7.3. PBZ-1A-SPC sentez reaksiyonu.



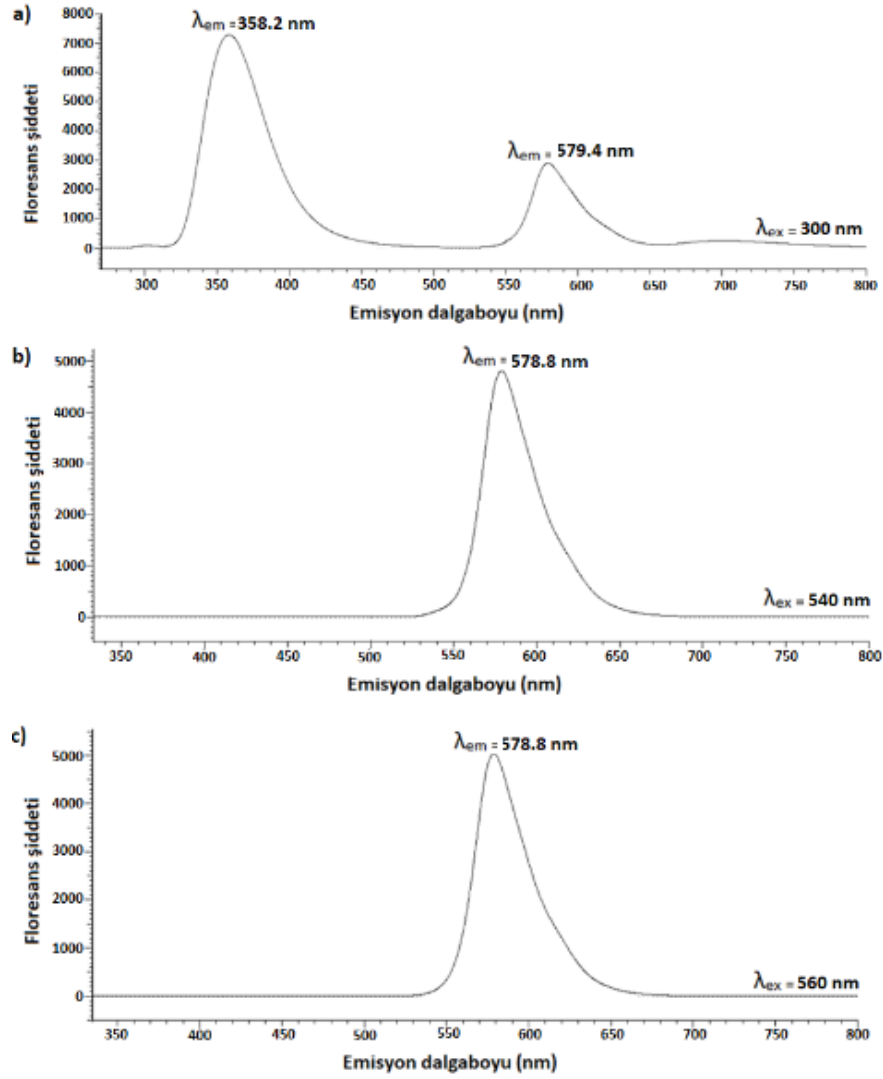
Şekil 7.4. PBZ-1A-SPC polimerinin FT-IR spektrumu yapı tayini.

PBZ-1A-SPC polimerinin karakteristik FT-IR absorpsiyon bantları 400-4000  $\text{cm}^{-1}$  aralığında ölçülmüştür. FTIR spektrumu, 627-769, 1050 ve 1018  $\text{cm}^{-1}$  asimetrik SPC'ye ait izoindol piklerini, 1317  $\text{cm}^{-1}$  pirol gerilme, 1400-1500  $\text{cm}^{-1}$  benzen halkası, 750  $\text{cm}^{-1}$   $\text{CF}_3$  pikini göstermektedir [143].



Şekil 7.5. PBZ-1A-SPC polimerinin THF çözeltisinin UV-Vis spektrumu.

PBZ-1A-SPC polimeri 5 mg/10 ml oranında THF'de çözüldürülmüş ve 200-900 nm dalgaboyu aralığında UV-Vis absorpsiyon spektrumları incelenmiştir. 250 nm de keskin bir pik, 300 nm de zayıf pik, 540 nm de omuz piki ve 560 nm de keskin bir pik olarak gözlenmiştir. PBZ-1A-SPC polimeri gün ışığı altında pembe ve UV ışık altında sarı-turuncu renkli floresans özellik göstermektedir.



Şekil 7.6. PBZ-1A-SPC için a) 300, b) 540, c) 560 nm eksitasyona karşı uyarılmış floresans spektrumu.

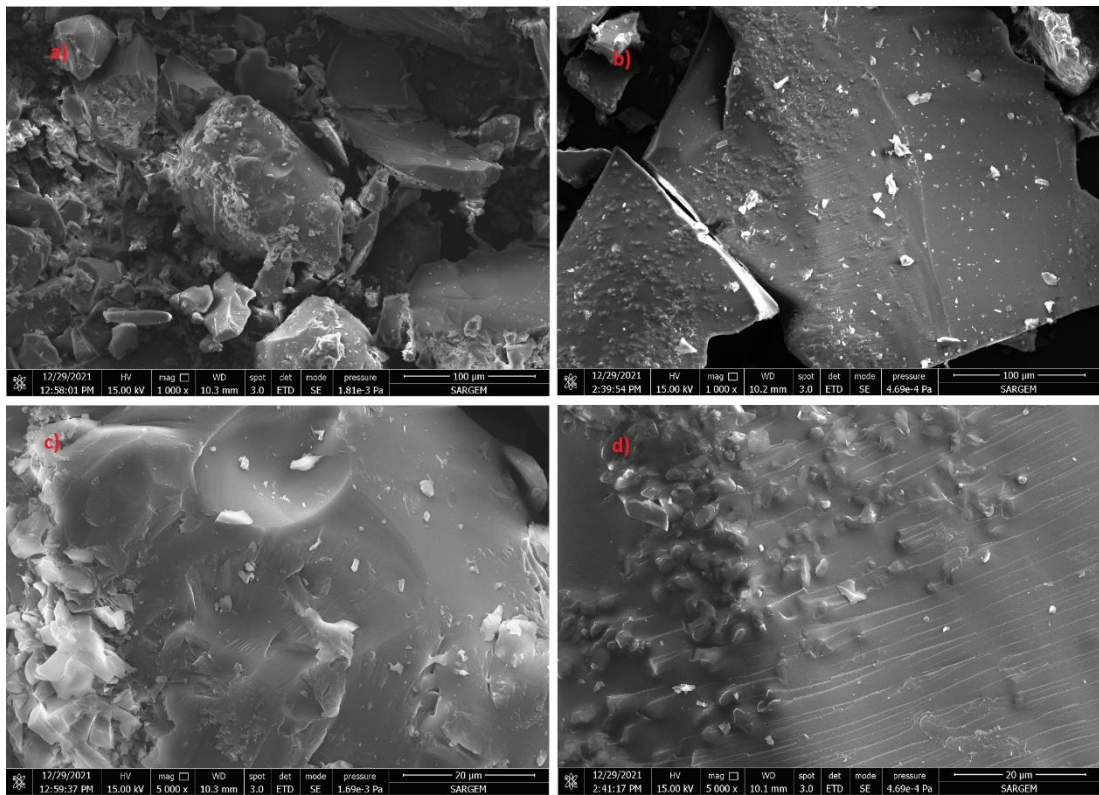
PBZ-1A-SPC polimerinin UV-Vis absorpsiyon spektrumuna göre, 300 nm dalgaboyundaki uyarılmaya (eksitasyon) karşılık gelen emisyon değeri 358.2 ve 579.4 nm, 540 nm dalgaboyundaki uyarılmaya (eksitasyon) karşılık gelen emisyon değeri 578.8 nm ve 560 nm dalgaboyundaki uyarılmaya (eksitasyon) karşılık gelen emisyon değeri 578.8 nm olarak ölçülmüştür. PBZ-1A-SPC polimerik boyası için floresans ölçümleri THF çözeltisinde alınmıştır.

PBZ-1A-SPC polimerinin ortalama molekül ağırlığı tayini ise GPC analizi ile gerçekleştirilmiştir. Çözücü olarak THF kullanılmıştır. Termal kütleme yöntemiyle üretilen PBZ-1A-SPC polimerinin sayıca ortalama molekül ağırlığı 38.702 g/mol olarak bulunmuştur.

PBZ-1A-SPC için polimerizasyon derecesi (n) ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı cinsinden ölçülmüştür. PBZ-1A-SPC için yaklaşık n değeri 263 olarak hesaplanmıştır.

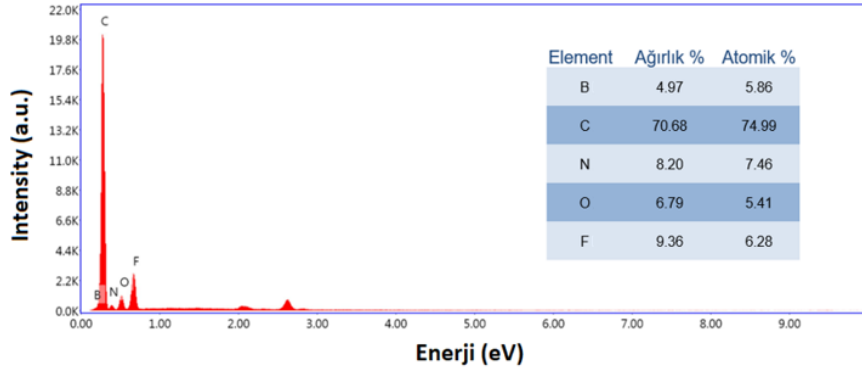
Tablo 7.1. PBZ-1A-SPC polimerinin ortalama molekül ağırlığı değerleri.

PBZ-1A-SPC	
Mn / (g/mol)	38.702
Mw / (g/mol)	103.527
Mw/Mn	2.675
n	263



Şekil 7.7. a) PBZ-1A ve b) PBZ-1A-SPC için 1.000x, c) PBZ-1A ve d) PBZ-1A-SPC için 5.000x kat yakınlaştırılmış SEM görüntüsü.

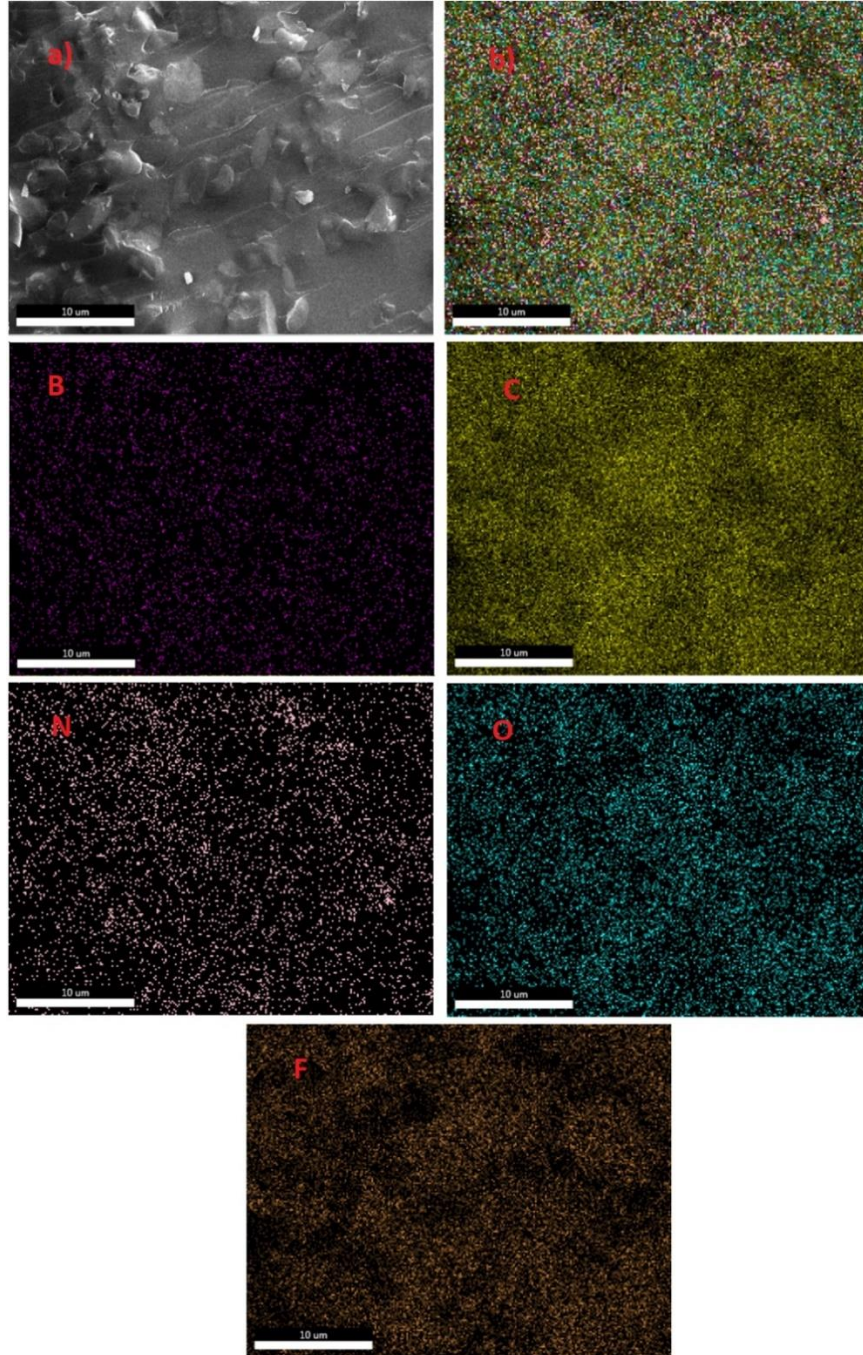
PBZ-1A (a ve c olarak sırasıyla 1.000x ve 5.000x yakınlaştırma) ve PBZ-1A-SPC (b ve d olarak sırasıyla 1.000x ve 5.000x yakınlaştıma) polimerlerinin SEM görüntüleri ile karşılaştırmaları yapılmıştır. PBZ-1A polimerine SPC boyasının katıldığı veya katılmadığı durumlarına göre, SPC boyasının PBZ-1A polimer yapısına bağlandığı şeklinde yorumlanmıştır.



Şekil 7.8. PBZ-1A-SPC için EDX spektrumu elementel analiz sonuçları.

Bundan başka enerji dağılım x-ışını spektroskopisi (EDX) yardımıyla, SEM görüntüsü üzerinden yapıda bulunan elementlerin % oranları hesaplanmış ve ayrıca görüntü haritalama yöntemiyle de elementlerin görüntü üzerindeki dağılımları sunulmuştur.

PBZ-1A-SPC polimerinin SEM görüntüsü ve EDX haritalama yöntemiyle polimer yapısında bulunan elementlerin görüntü üzerindeki dağılımları verilmiştir. SPC boyasında bulunan Bor (B) elementinin varlığı SPC boyasının PBZ-1A yapısına bağlandığını göstermektedir.

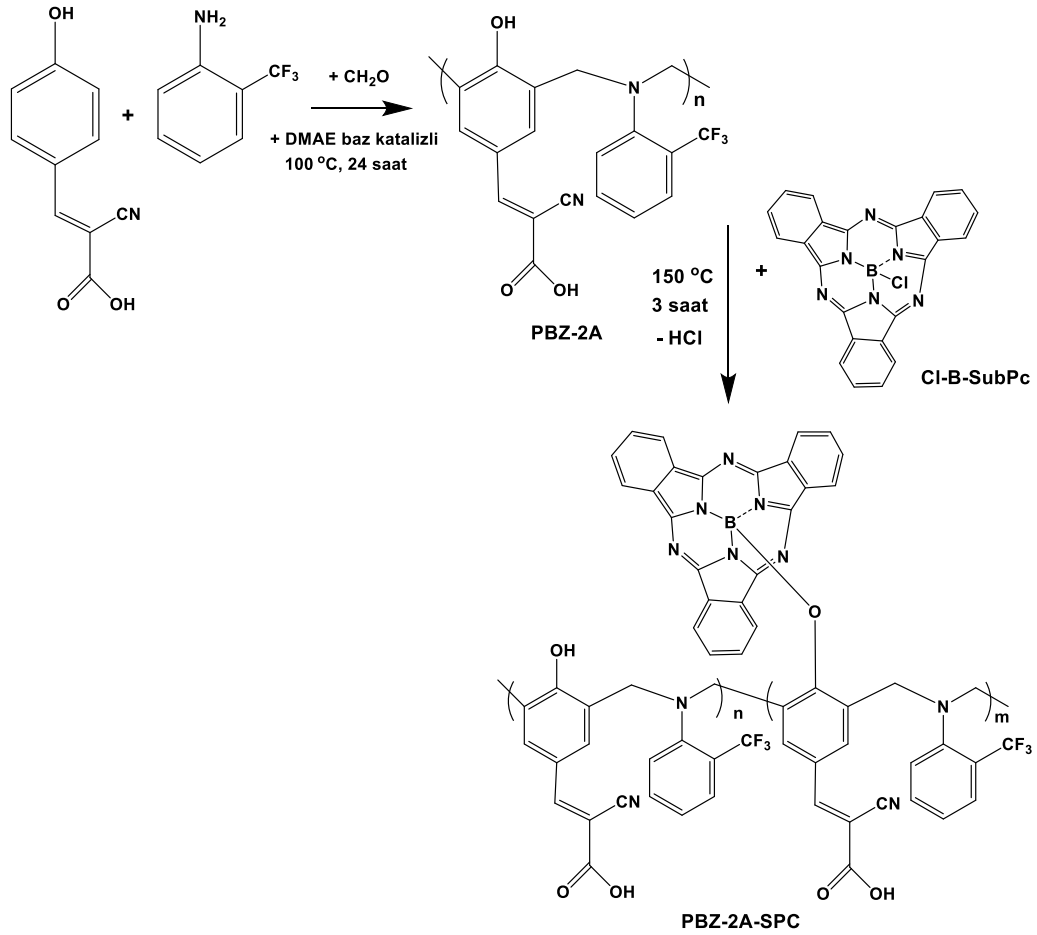


Şekil 7.9. PBZ-1A-SPC için a) SEM görüntüsü, b) EDX haritalama ve sırasıyla B, C, N, O ve F elementleri.

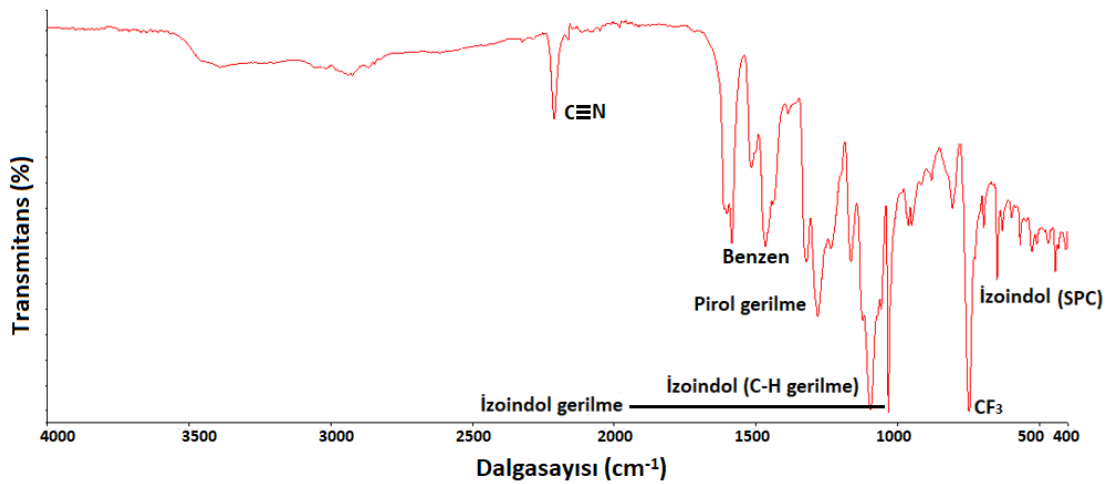
### 7.1.2. PBZ-2A-SPC polimerinin sentezi

PBZ-SPC polimeri için kütlece % 90 polimer ve % 10 SPC olacak şekilde çalışmalar gerçekleştirilmiştir. SPC'nin polimerlere graft edilmesi için 90 mg PBZ-2A ve 10 mg SPC havanda öğütülmüş, homojen bir karışım elde edilmiş ve cam lamel üzerine alınmıştır. Graft işlemi etüvde, 150 °C sıcaklık ve 3 saat sürede tamamlanmıştır.

Reaksiyon sonucunda PBZ-2A-SPC polimeri katı halde kırmızı renkli, 84,4 mg ürün olarak elde edilmiştir. PBZ-2A-SPC reaksiyonu Şekil 7.10.'da verilmiştir.

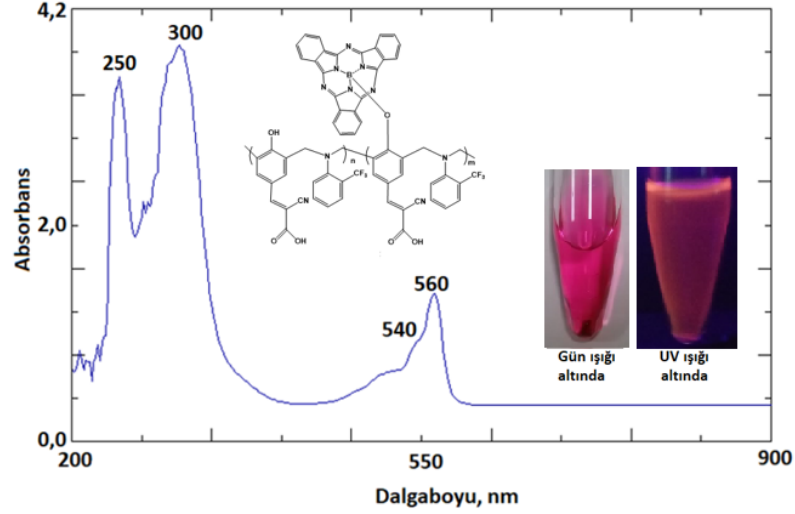


Şekil 7.10. PBZ-2A-SPC sentez reaksiyonu.



Şekil 7.11. PBZ-2A-SPC polimerinin FT-IR spektrumu yapı tayini.

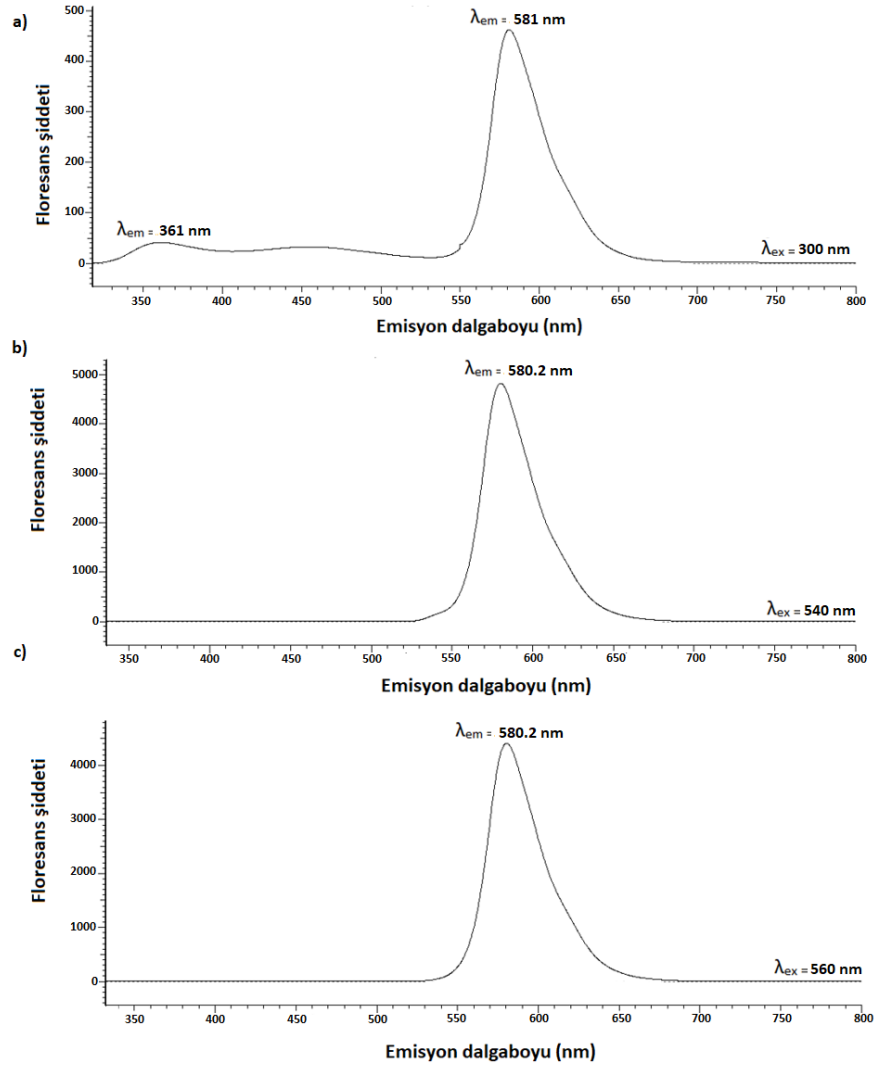
PBZ-2A-SPC polimerinin karakteristik FT-IR absorpsiyon bantları 400-4000  $\text{cm}^{-1}$  aralığında ölçülmüştür. FTIR spektrumu, 627-769, 1050 ve 1018  $\text{cm}^{-1}$  SPC'ye ait izoindol piklerini, 1317  $\text{cm}^{-1}$  pirol gerilme, 1400-1500  $\text{cm}^{-1}$  benzen halkası, 2210-2280  $\text{cm}^{-1}$  nitril, 750  $\text{cm}^{-1}$   $\text{CF}_3$  pikini göstermektedir [143].



Şekil 7.12. PBZ-2A-SPC polimerinin THF çözeltisinin UV-Vis spektrumu.

PBZ-2A-SPC polimeri 5 mg/10 ml oranında THF çözeltisinin ve 200-900 nm dalgaboyu aralığında UV-Vis absorpsiyon spektrumları incelenmiştir. 250 ve 300 nm de keskin pik, 540 nm de omuz piki ve 560 nm de keskin pik olarak gözlenmiştir. PBZ-2A-SPC polimeri gün ışığı altında pembe ve UV ışık altında sarı-turuncu renkli floresans özellik göstermektedir.





Şekil 7.13. PBZ-2A-SPC için a) 300, b) 540, c) 560 nm eksitasyona karşı uyarılmış floresans spektrumu.

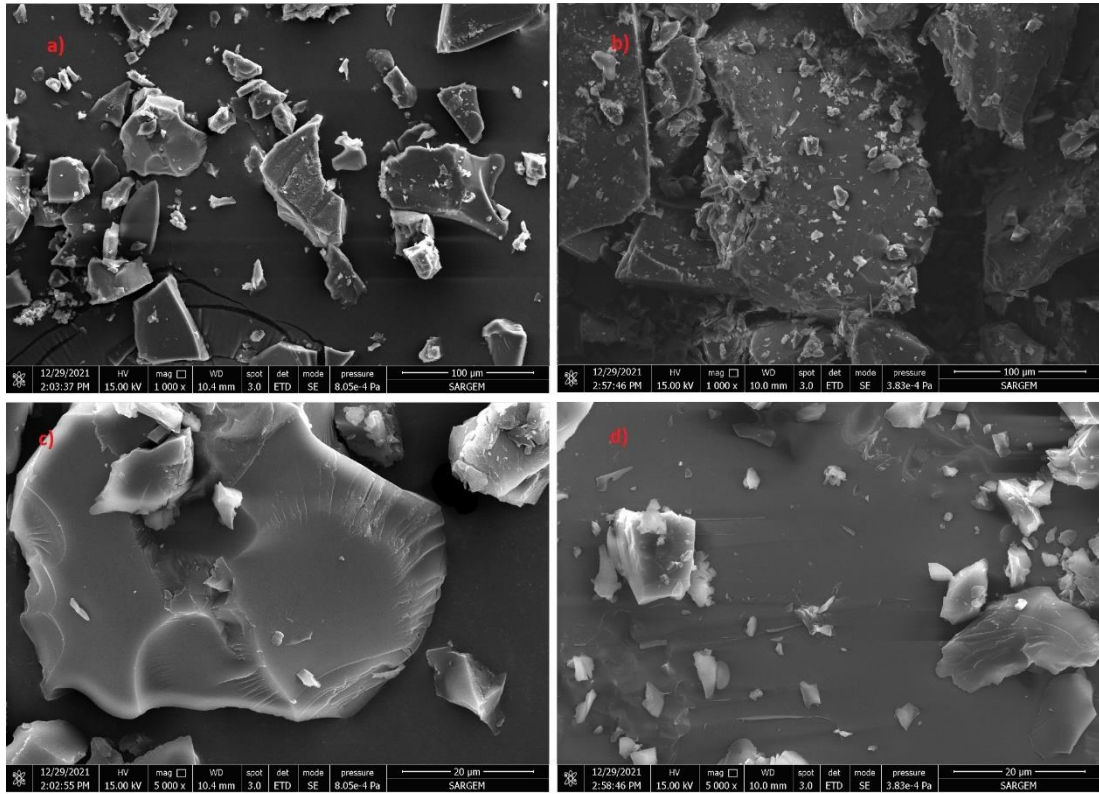
PBZ-2A-SPC polimerinin UV-Vis absorpsiyon spektrumuna göre, 300 nm dalgaboyundaki uyarılmaya (eksitasyon) karşılık gelen emisyon değeri 361.0 ve 581 nm, 540 nm dalgaboyundaki uyarılmaya (eksitasyon) karşılık gelen emisyon değeri 580.2 nm ve 560 nm dalgaboyundaki uyarılmaya (eksitasyon) karşılık gelen emisyon değeri 580.2 nm olarak ölçülmüştür. PBZ-2A-SPC polimerik boyası için floresans ölçümleri THF’de çözündürülerek alınmıştır.

PBZ-2A-SPC polimerinin ortalama molekül ağırlığı tayini ise GPC analizi ile gerçekleştirilmiştir. Çözücü olarak THF kullanılmıştır. Termal kütleme metoduyla üretilen PBZ-2A-SPC polimerinin sayıca ortalama molekül ağırlığı 26.170 g/mol olarak bulunmuştur.

PBZ-2A-SPC için polimerizasyon derecesi (n) ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı cinsinden ölçülmüştür. PBZ-2A-SPC için yaklaşık n değeri 74 olarak hesaplanmıştır.

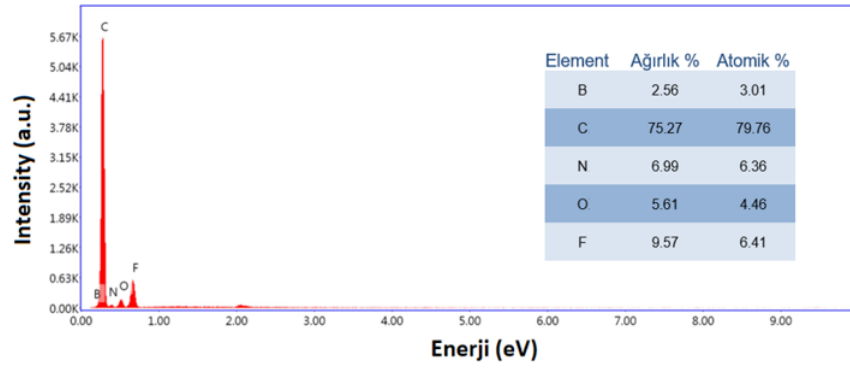
Tablo 7.2. PBZ-2A-SPC polimerinin ortalama molekül ağırlığı değerleri.

PBZ-2A-SPC	
Mn / (g/mol)	26.170
Mw / (g/mol)	56.984
Mw/Mn	2.177
n	74



Şekil 7.14. a) PBZ-2A ve b) PBZ-2A-SPC için 1.000x, c) PBZ-2A ve d) PBZ-2A-SPC için 5.000x kat yakınlaştırılmış SEM görüntüsü.

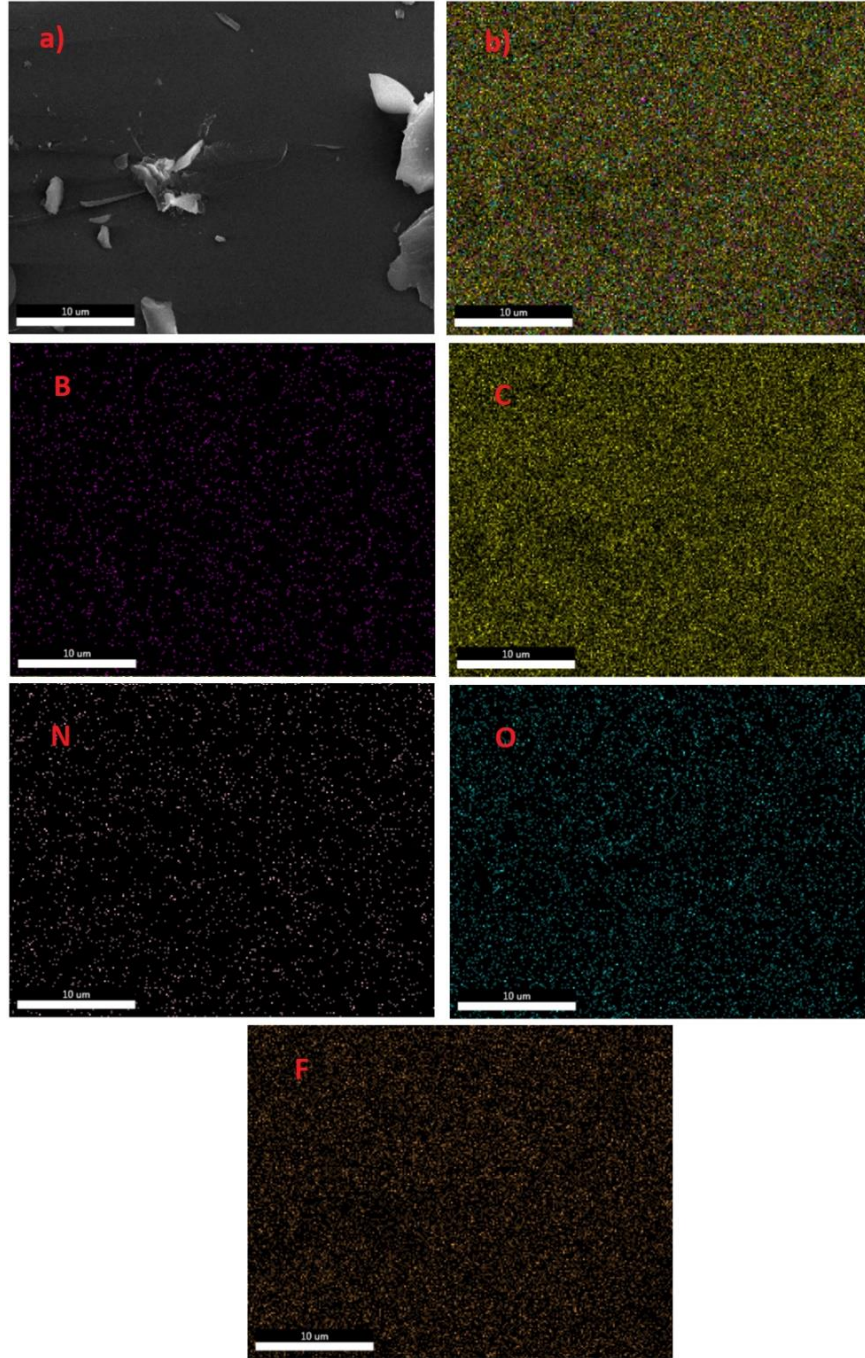
PBZ-2A (a ve c olarak sırasıyla 1.000x ve 5.000x yakınlaştırma) ve PBZ-2A-SPC (b ve d olarak sırasıyla 1.000x ve 5.000x yakınlaştıma) polimerlerinin SEM görüntüleri ile karşılaştırmaları yapılmıştır. PBZ-2A polimerine SPC boyasının katıldığı veya katılmadığı durumlarına göre, SPC boyasının PBZ-2A polimer yapısına bağlandığı şeklinde yorumlanmıştır.



Şekil 7.15. PBZ-2A-SPC için EDX spektrumu elementel analiz sonuçları.

Bundan başka enerji dağılım x-ışını spektroskopisi (EDX) yardımıyla, SEM görüntüsü üzerinden yapıda bulunan elementlerin % oranları hesaplanmış ve ayrıca görüntü haritalama yöntemiyle de elementlerin görüntü üzerindeki dağılımları sunulmuştur.

PBZ-2A-SPC polimerinin SEM görüntüsü ve EDX haritalama yöntemiyle polimer yapısında bulunan elementlerin görüntü üzerindeki dağılımları verilmiştir. SPC boyasında bulunan B elementinin varlığı SPC boyasının PBZ-2A yapısına bağlandığını göstermektedir.

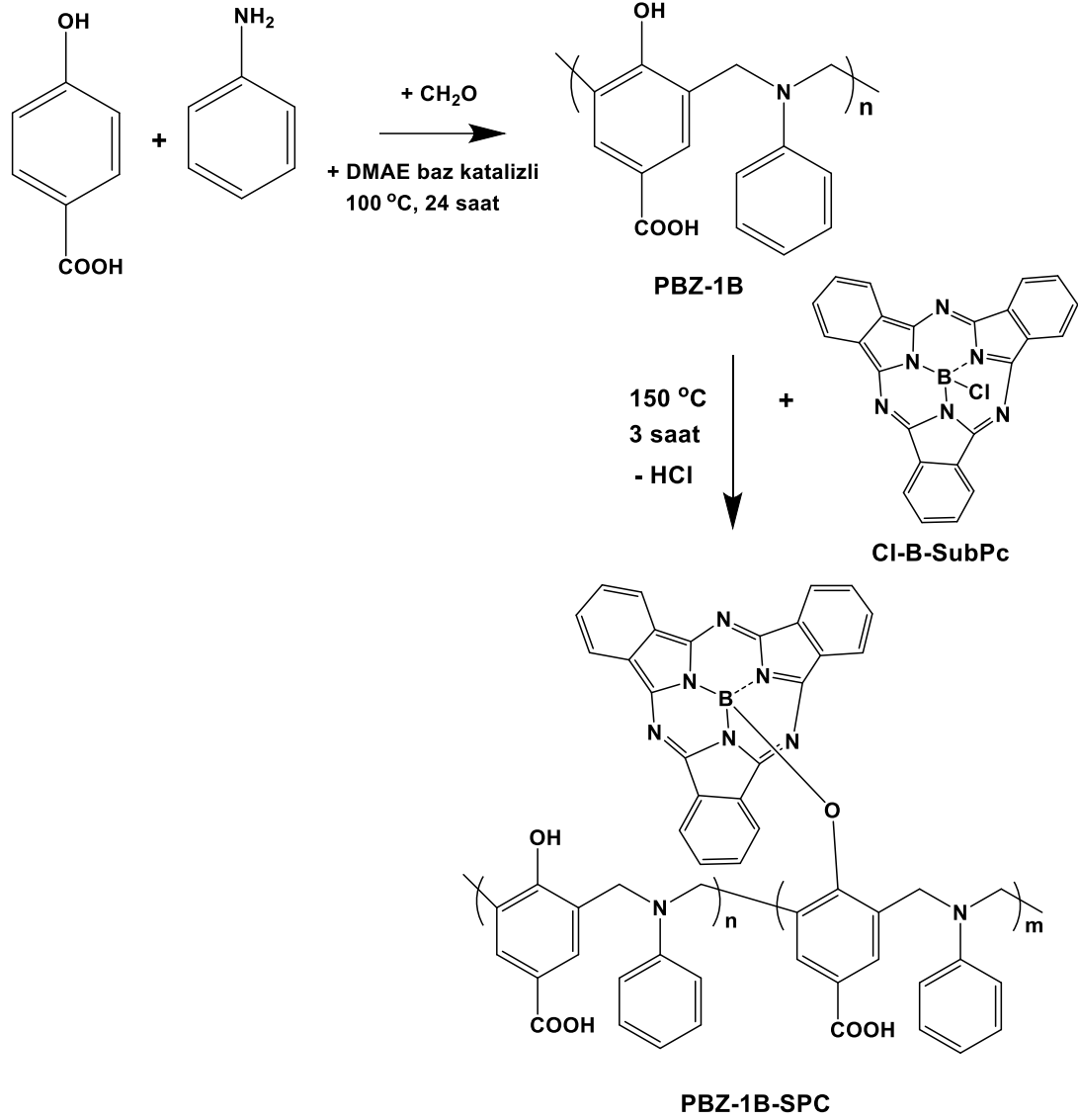


Şekil 7.16. PBZ-2A-SPC için a) SEM görüntüsü, b) EDX haritalama ve sırasıyla B, C, N, O ve F elementleri.

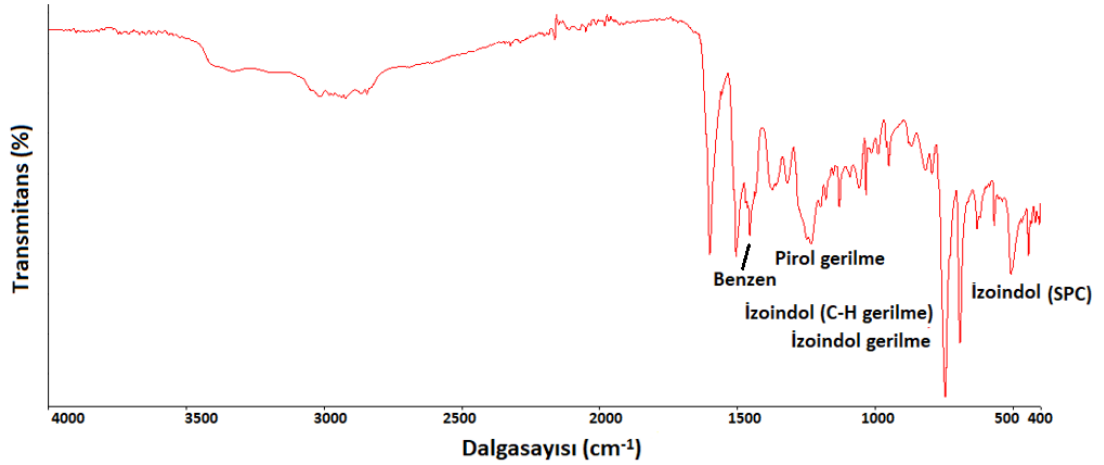
### 7.1.3. PBZ-1B-SPC polimerinin sentezi

PBZ-SPC polimeri için kütlece % 90 PBZ ve % 10 SPC olacak şekilde çalışmalar gerçekleştirilmiştir. SPC'nin polimere graft edilmesi için 90 mg PBZ-1B ve 10 mg SPC havanda öğütülmüş, homojen bir karışım elde edilmiş ve cam lamel üzerine

alınmıştır. Graft işlemi etüvde, 150 °C sıcaklık ve 3 saat sürede tamamlanmıştır. Reaksiyon sonucunda PBZ-1B-SPC polimeri için katı halde kahverengi 90.3 mg ürün elde edilmiştir. PBZ-1B-SPC reaksiyonu Şekil 7.17.'de verilmiştir.

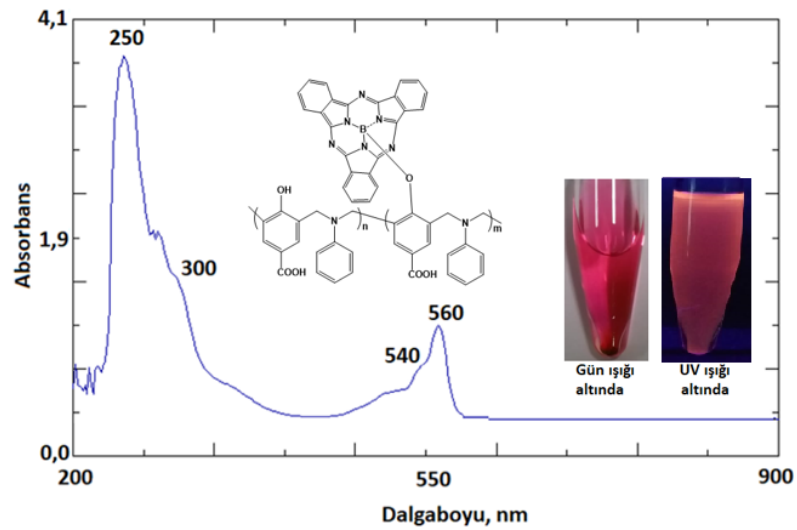


Şekil 7.17. PBZ-1B-SPC sentez reaksiyonu.



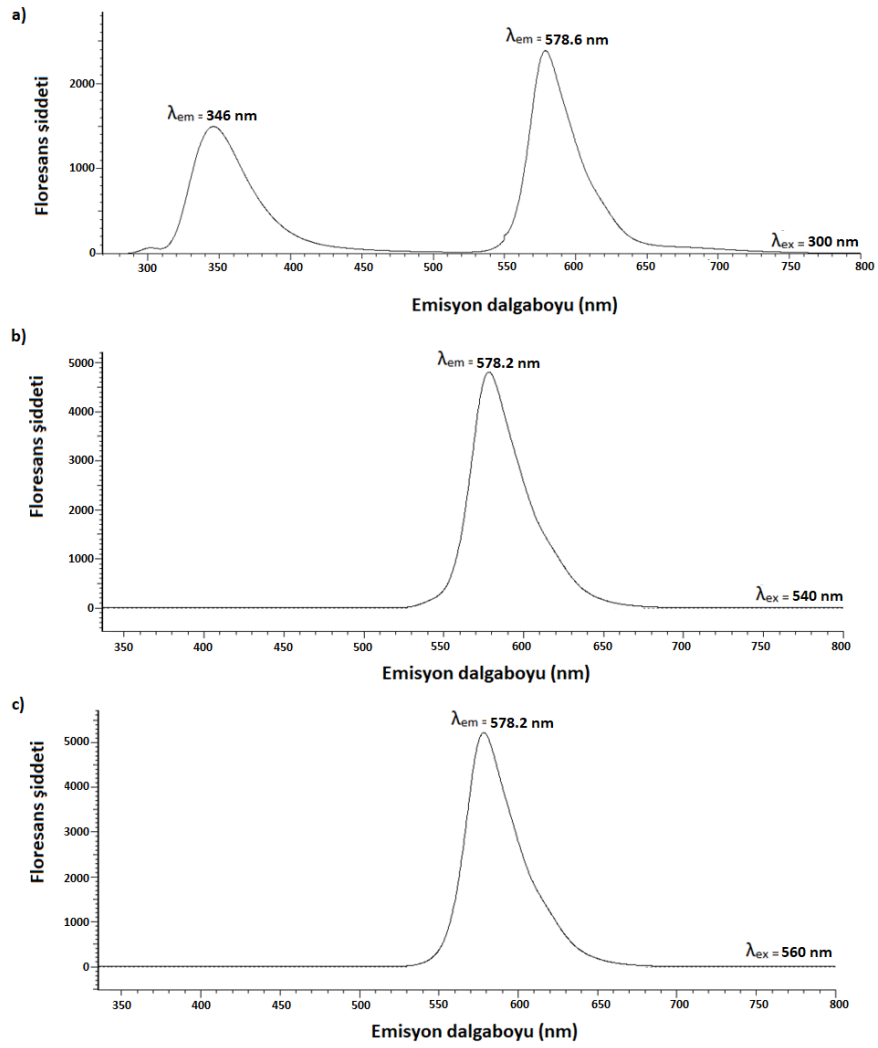
Şekil 7.18. PBZ-1B-SPC polimerinin FT-IR spektrumu yapı tayini.

PBZ-1B-SPC polimerinin karakteristik FT-IR absorpsiyon bantları 400-4000  $\text{cm}^{-1}$  aralığında ölçülmüştür. FTIR spektrumu, 627-769, 1050 ve 1018  $\text{cm}^{-1}$  SPC'ye ait izoindol piklerini, 1317  $\text{cm}^{-1}$  pirol gerilme, 1400-1500  $\text{cm}^{-1}$  benzen halkası pikini göstermektedir [143].



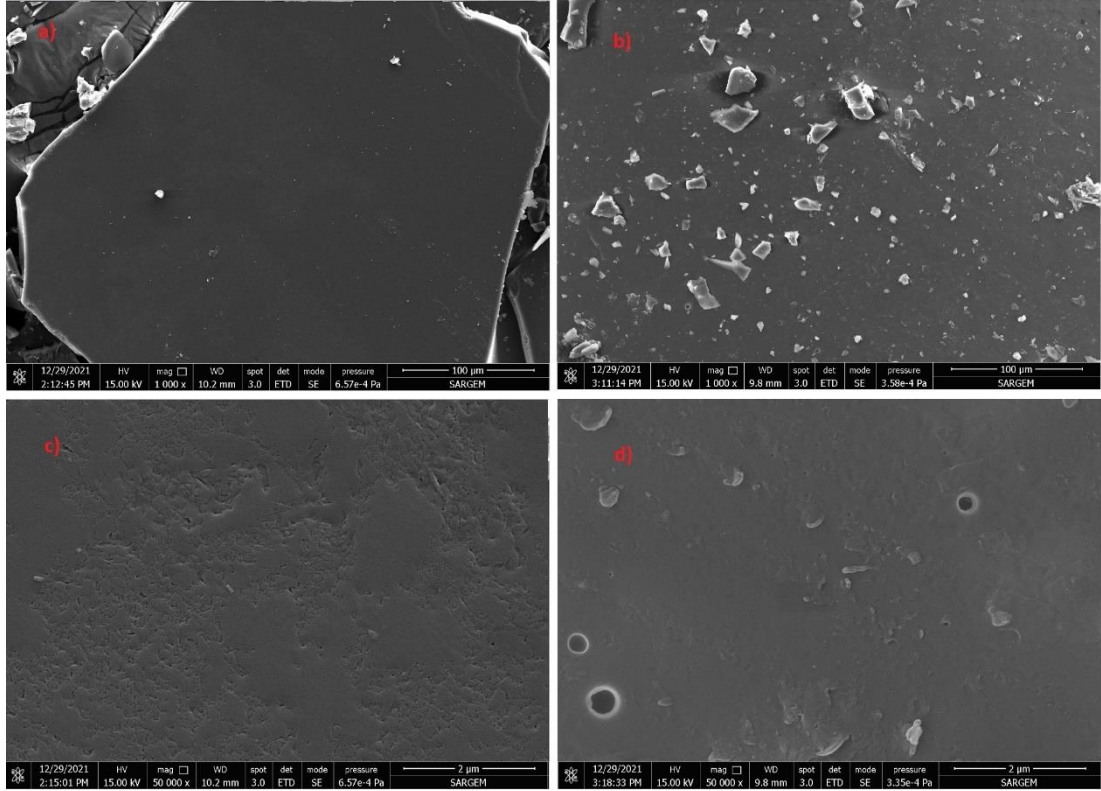
Şekil 7.19. PBZ-1B-SPC polimerinin THF çözeltisinin UV-Vis spektrumu.

PBZ-1B-SPC polimeri 5 mg/10 ml oranında THF çözeltisinin ve 200-900 nm dalgaboyu aralığında UV-Vis absorpsiyon spektrumları incelenmiştir. 250 nm de keskin pik, 300 ve 540 nm de omuz piki ve 560 nm de keskin pik olarak gözlenmiştir. PBZ-1B-SPC polimeri gün ışığı altında pembe ve UV ışık altında sarı-turuncu renkli floresans özellik göstermektedir.



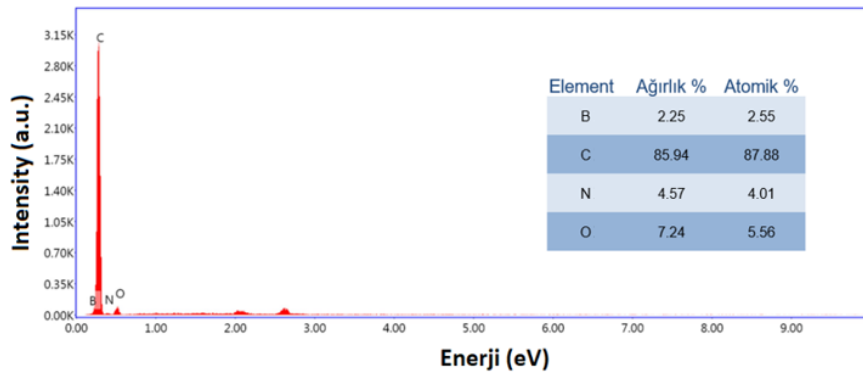
Şekil 7.20. PBZ-1B-SPC için a) 300, b) 540, c) 560 nm eksitasyona karşı uyarılmış floresans spektrumu.

PBZ-1B-SPC polimerinin UV-Vis absorpsiyon spektrumuna göre, 300 nm dalgaboyundaki uyarılmaya (eksitasyon) karşılık gelen emisyon değeri 358.2 ve 578.6 nm, 540 nm dalgaboyundaki uyarılmaya (eksitasyon) karşılık gelen emisyon değeri 578.2 nm ve 560 nm dalgaboyundaki uyarılmaya (eksitasyon) karşılık gelen emisyon değeri 578.2 nm olarak ölçülmüştür. PBZ-1B-SPC polimerik boyası için floresans ölçümleri THF’de çözündürülerek alınmıştır.



Şekil 7.21. a) PBZ-1B ve b) PBZ-1B-SPC için 1.000x, c) PBZ-1B ve d) PBZ-1B-SPC için 50.000x kat yakınlaştırılmış SEM görüntüsü.

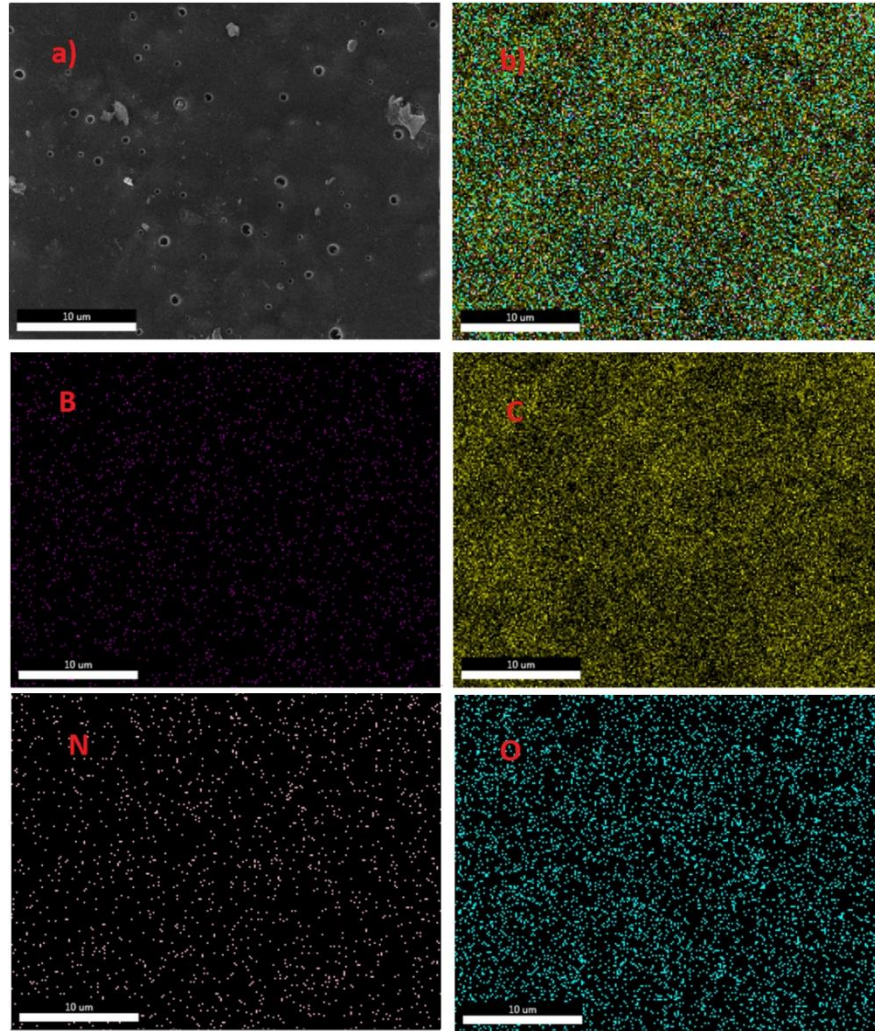
PBZ-1B (a ve c olarak sırasıyla 1.000x ve 50.000x yakınlaştırma) ve PBZ-1B-SPC (b ve d olarak sırasıyla 1.000x ve 5.000x yakınlaştıma) polimerlerinin SEM görüntüleri ile karşılaştırmaları yapılmıştır. PBZ-1B polimerine SPC boyasının katıldığı veya katılmadığı durumlarına göre, SPC boyasının PBZ-1B polimer yapısına bağlandığı şeklinde yorumlanmıştır.



Şekil 7.22. PBZ-1B-SPC için EDX spektrumu elementel analiz sonuçları.



Bundan başka enerji dağılım x-ışını spektroskopisi (EDX) yardımıyla, SEM görüntüsü üzerinden yapıda bulunan elementlerin % oranları hesaplanmış ve ayrıca görüntü haritalama yöntemiyle de elementlerin görüntü üzerindeki dağılımları sunulmuştur.

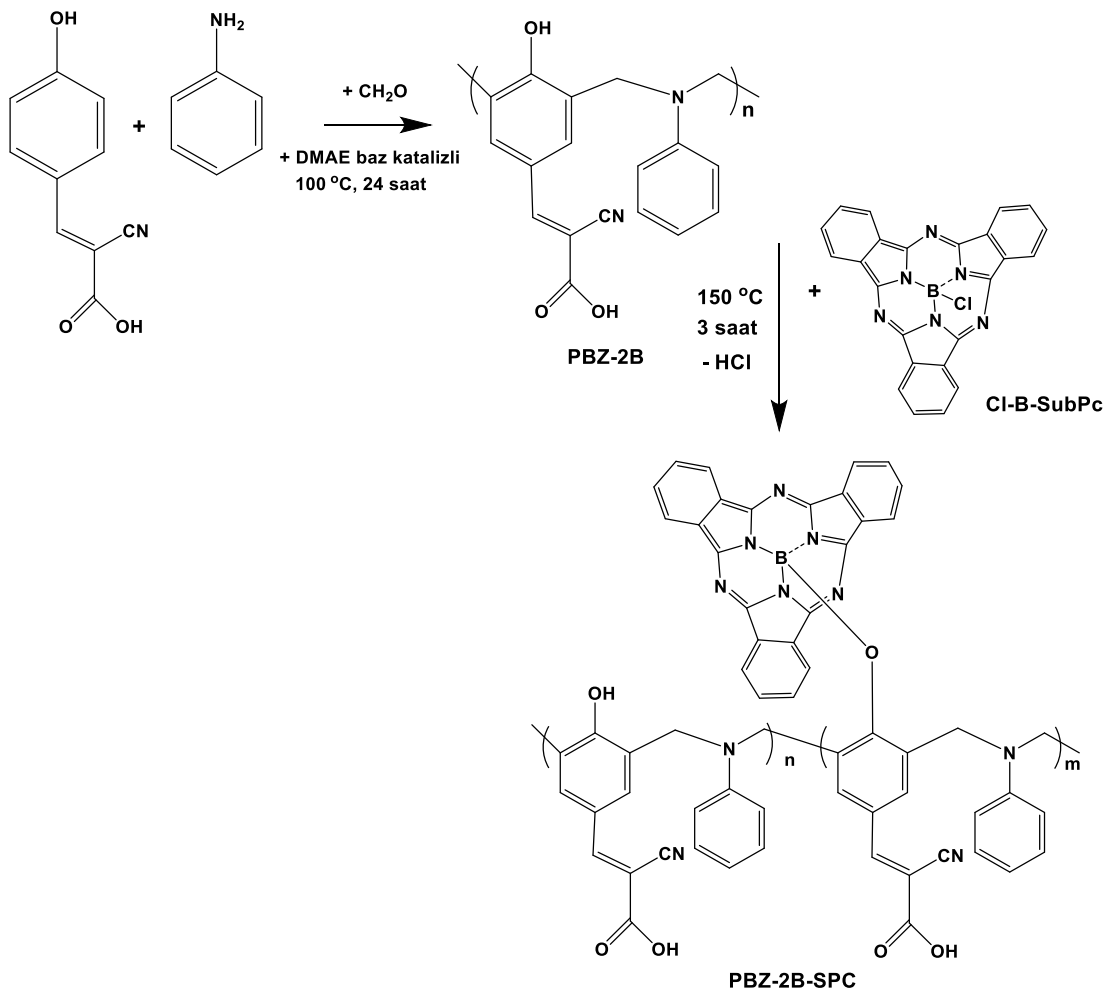


Şekil 7.23. PBZ-1B-SPC için a) SEM görüntüsü, b) EDX haritalama ve sırasıyla B, C, N ve O elementleri.

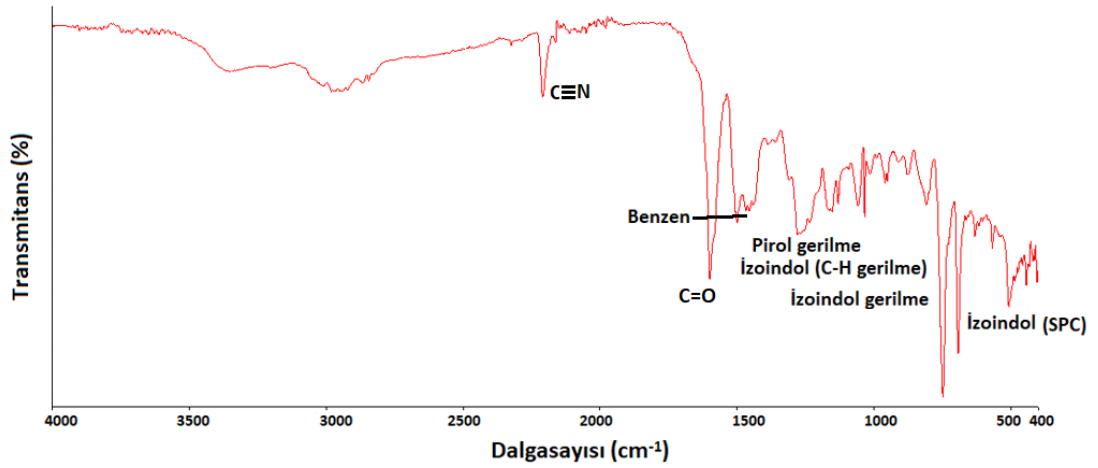
PBZ-1B-SPC polimerinin SEM görüntüsü ve EDX haritalama yöntemiyle polimer yapısında bulunan elementlerin görüntü üzerindeki dağılımları verilmiştir. SPC boyasında bulunan B elementinin varlığı SPC boyasının PBZ-1B yapısına bağlandığını göstermektedir.

#### 7.1.4. PBZ-2B-SPC polimerinin sentezi

PBZ-SPC polimeri için kütlece % 90 polimer ve % 10 SPC olacak şekilde çalışmalar gerçekleştirilmiştir. SPC'nin polimerlere graft edilmesi için 90 mg PBZ-2B ve 10 mg SPC havanda öğütülmüş, homojen bir karışım elde edilmiş ve cam lamel üzerine alınmıştır. Graft işlemi etüvde, 150 °C sıcaklık ve 3 saat sürede tamamlanmıştır. Reaksiyon sonucunda PBZ-2B-SPC polimeri için katı halde kırmızı renkli 83 mg ürün elde edilmiştir. PBZ-2B-SPC reaksiyonu Şekil 7.24.'te verilmiştir.

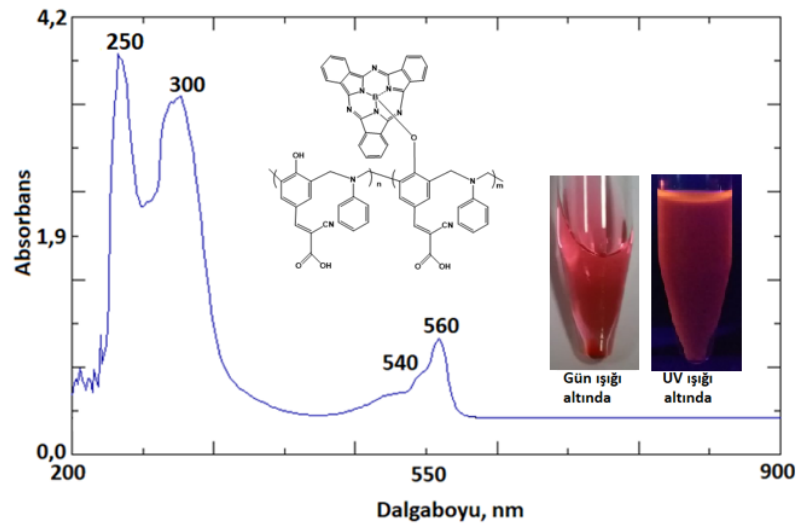


Şekil 7.24. PBZ-2B-SPC sentez reaksiyonu.



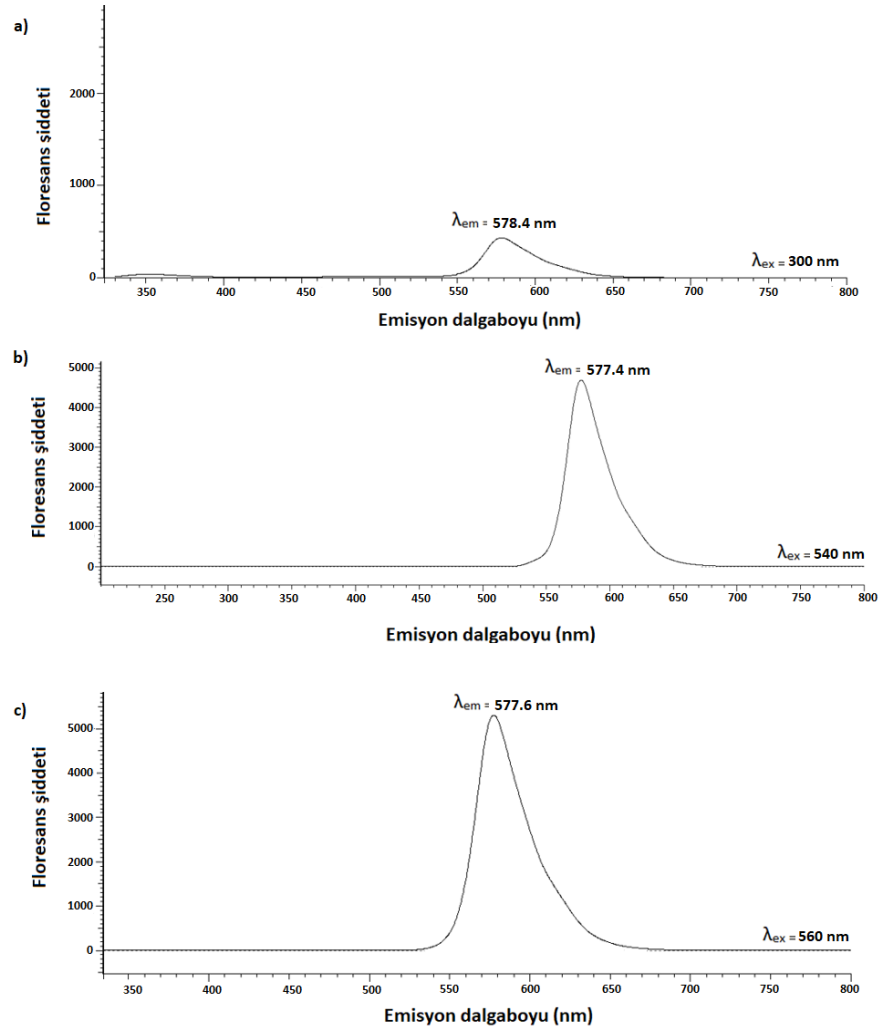
Şekil 7.25. PBZ-2B-SPC polimerinin FT-IR spektrumu yapı tayini.

PBZ-2B-SPC polimerinin karakteristik FT-IR absorpsiyon bantları 400-4000  $\text{cm}^{-1}$  aralığında ölçülmüştür. FTIR spektrumu, 627-769, 1050 ve 1018  $\text{cm}^{-1}$  SPC'ye ait izoindol piklerini, 1317  $\text{cm}^{-1}$  pirol gerilme, 1400-1500  $\text{cm}^{-1}$  benzen halkası, 2210-2280  $\text{cm}^{-1}$  nitril pikini göstermektedir [143].



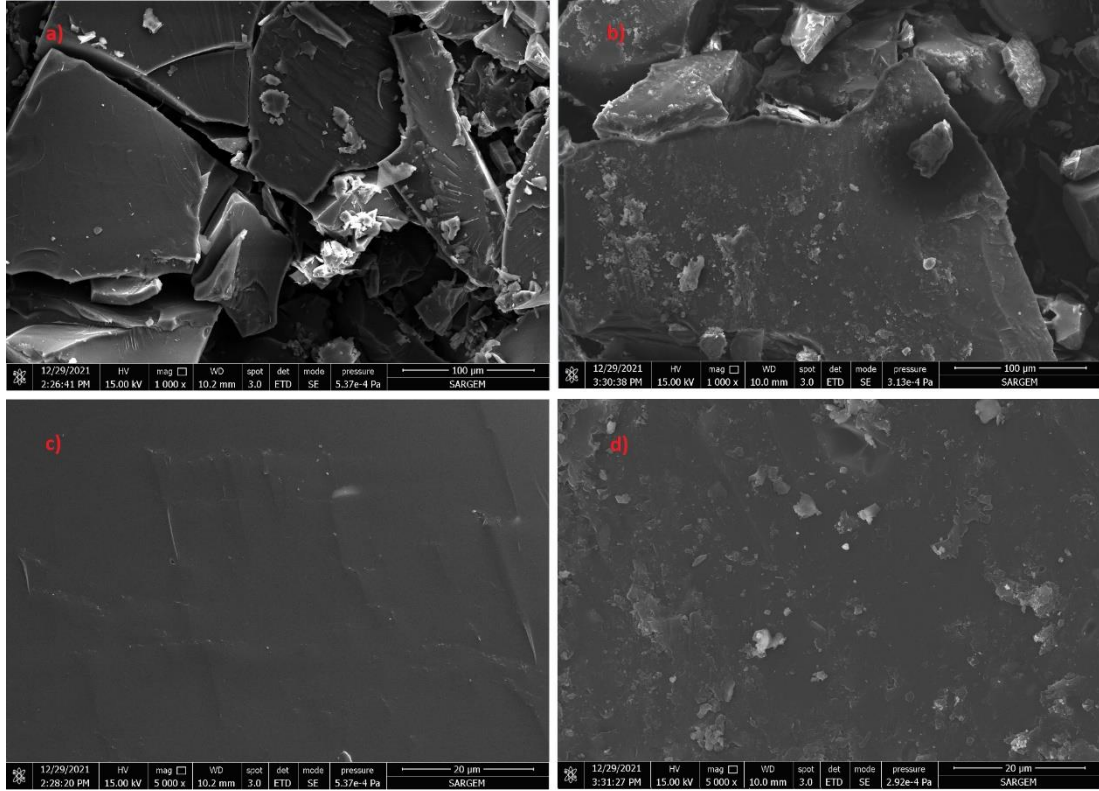
Şekil 7.26. PBZ-2B-SPC polimerinin THF çözeltisinin UV-Vis spektrumu.

PBZ-2B-SPC polimeri 5 mg/10 ml oranında THF çözeltisinin ve 200-900 nm dalgaboyu aralığında UV-Vis absorpsiyon spektrumları incelenmiştir. 250 nm de keskin pik, 300 nm de yayvan pik, 540 nm de omuz piki ve 560 nm de keskin pik olarak gözlenmiştir. PBZ-2B-SPC polimeri gün ışığı altında pembe ve UV ışık altında sarı-turuncu renkli floresans özellik göstermektedir.



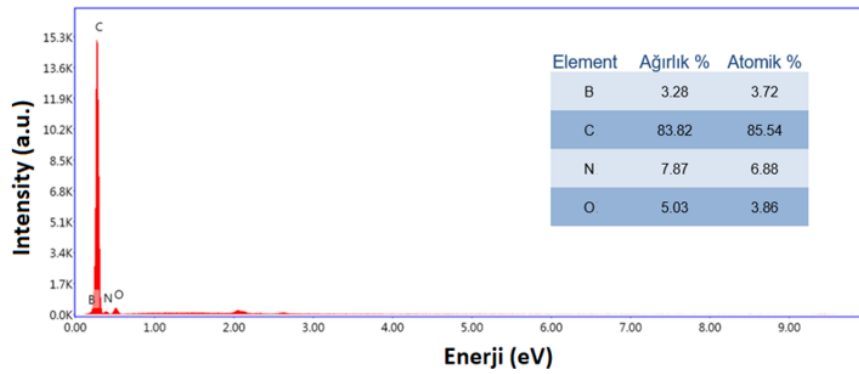
Şekil 7.27. PBZ-2B-SPC için a) 300, b) 540, c) 560 nm eksitasyona karşı uyarılmış floresans spektrumu.

PBZ-2B-SPC polimerinin UV-Vis absorpsiyon spektrumuna göre, 300 nm dalgaboyundaki uyarılmaya (eksitasyon) karşılık gelen emisyon değeri 578.4 nm, 540 nm dalgaboyundaki uyarılmaya (eksitasyon) karşılık gelen emisyon değeri 577.4 nm ve 560 nm dalgaboyundaki uyarılmaya (eksitasyon) karşılık gelen emisyon değeri 577.6 nm olarak ölçülmüştür. PBZ-2B-SPC polimerik boyası için floresans ölçümleri THF’de çözündürülerek alınmıştır.



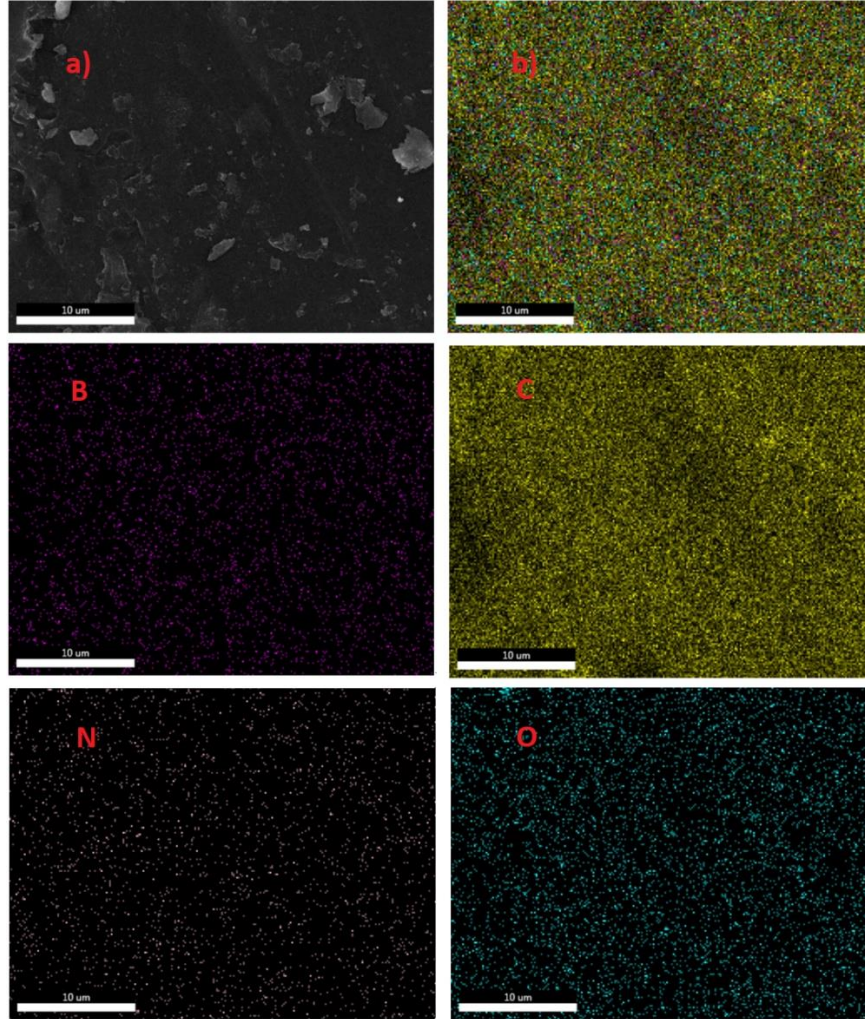
Şekil 7.28. a) PBZ-2B ve b) PBZ-2B-SPC için 1.000x, c) PBZ-2B ve d) PBZ-2B-SPC için 5.000x kat yakınlaştırılmış SEM görüntüsü.

PBZ-2B (a ve c olarak sırasıyla 1.000x ve 5.000x yakınlaştırma) ve PBZ-2B-SPC (b ve d olarak sırasıyla 1.000x ve 5.000x yakınlaştıma) polimerlerinin SEM görüntüleri ile karşılaştırmaları yapılmıştır. PBZ-2B polimerine SPC boyasının katıldığı veya katılmadığı durumlarına göre, SPC boyasının PBZ-2B polimer yapısına bağlandığı şeklinde yorumlanmıştır.



Şekil 7.29. PBZ-2B-SPC için EDX spektrumu elementel analiz sonuçları.

Bundan başka enerji dağılım x-ışını spektroskopisi (EDX) yardımıyla, SEM görüntüsü üzerinden yapıda bulunan elementlerin % oranları hesaplanmış ve ayrıca görüntü haritalama yöntemiyle de elementlerin görüntü üzerindeki dağılımları sunulmuştur.



Şekil 7.30. PBZ-2B-SPC için a) SEM görüntüsü, b) EDX haritalama ve sırasıyla B, C, N ve O elementleri.

PBZ-2B-SPC polimerinin SEM görüntüsü ve EDX haritalama yöntemiyle polimer yapısında bulunan elementlerin görüntü üzerindeki dağılımları verilmiştir. SPC boyasında bulunan B elementinin varlığı SPC boyasının PBZ-1A yapısına bağlandığını göstermektedir.

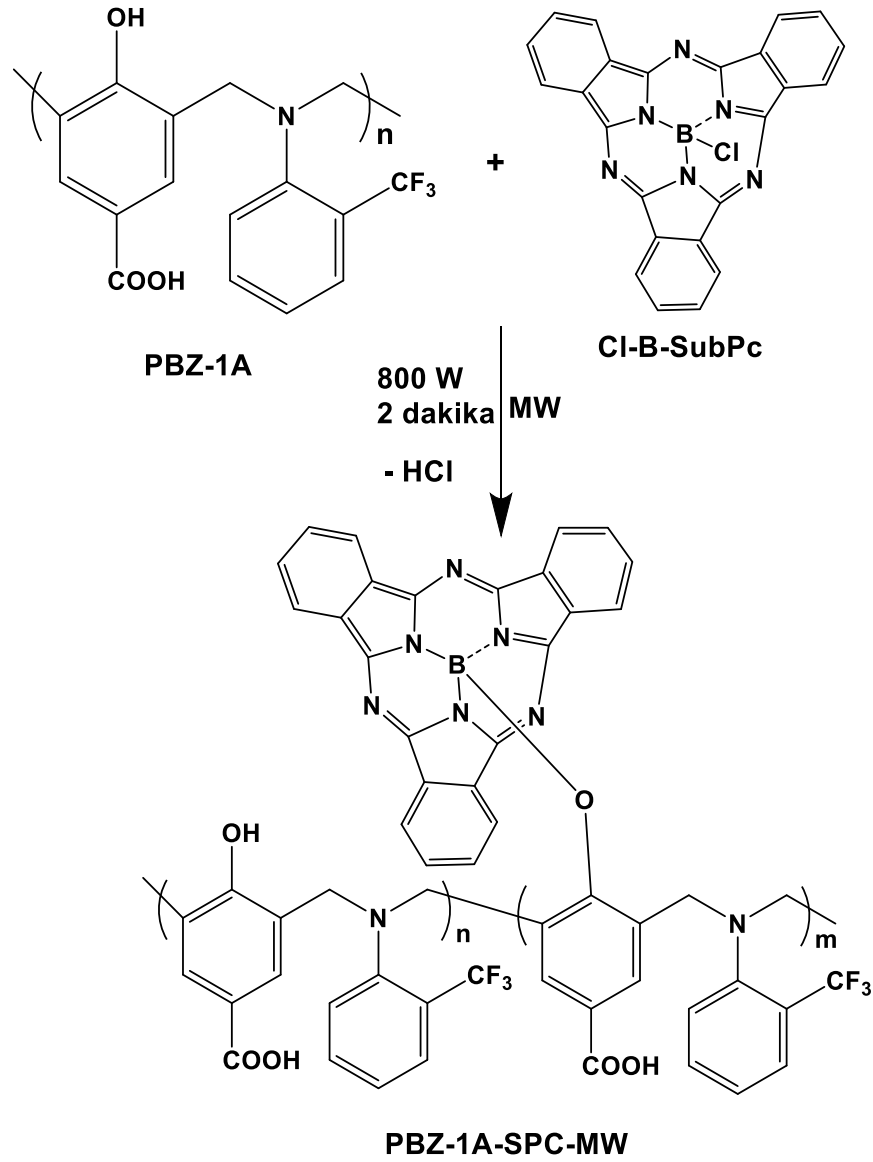
## **7.2. Mikrodalga Yöntemle Subftalosiyanın İçeren Polibenzoksazinlerin Sentezi**

PBZ-1A-SPC-MW, PBZ-2A-SPC-MW, PBZ-1B-SPC-MW ve PBZ-2B-SPC-MW polimerlerinin mikrodalga yöntemiyle sentez çalışmaları gerçekleştirilmiştir. PBZ-SPC-MW reaksiyonları için kütlece %90 PBZ ve %10 SPC olacak şekilde çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

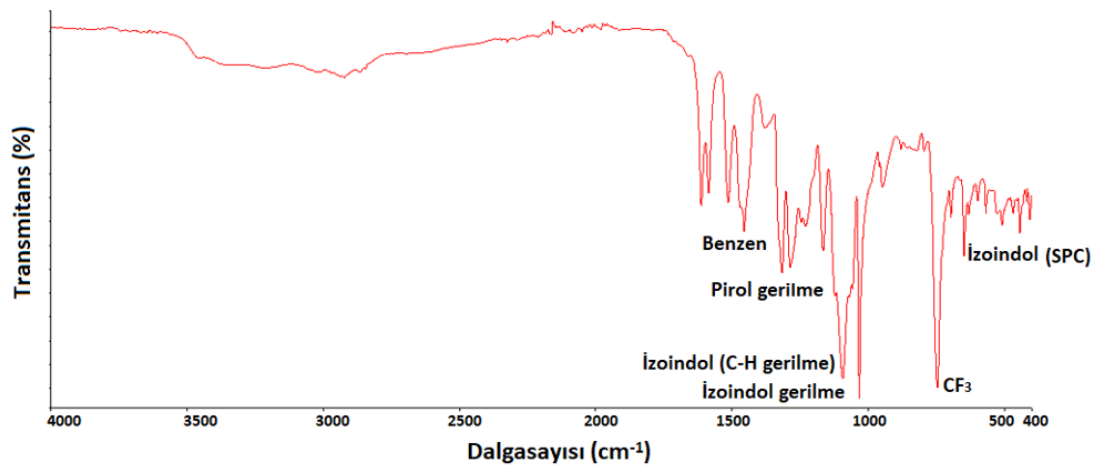
Çalışma desenine göre SPC'nin PBZ'ye graft edilmesi için üretilen polimerler ve SPC havanda öğütülmüş ve ince toz haline getirilmiştir. 90 mg PBZ, 10 mg SPC ve 1 ml asetonun reaksiyon ortamına ilave edilerek homojen bir karışım elde edilmiş ve mikrodalga sentez koşullarında graft reaksiyon işlemleri uygulanmıştır. 2 dakika süre ve 800 W mikrodalga ortam şartları ise tüm çalışmalar için sabit tutulmuştur.

### **7.2.1. PBZ-1A-SPC-MW polimerinin sentezi**

Mikrodalga sentez şartlarında PBZ-1A-SPC graft reaksiyonu için 90 mg PBZ-1A polimeri ve 10 mg SPC havanda öğütülmüş ve homojen bir karışım elde edilmiştir. Sonra, karışım küçük bir behere aktarılarak 1 ml aseton ilave edilmiştir. Graft işlemi ise mikrodalga fırında 800 W güç ve 2 dakika süre şartlarında gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sonunda çözücü ortamdan uzaklaşmış ve 90.2 mg siyah renkli katı bir ürün elde edilmiştir.



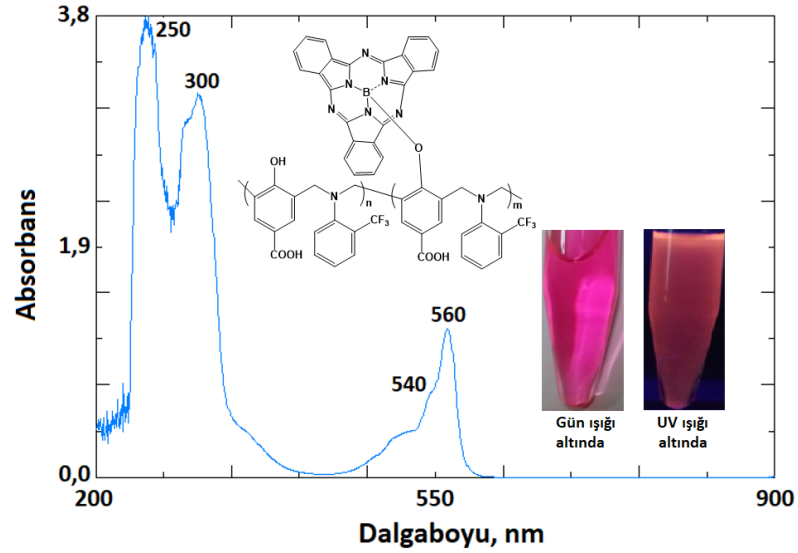
Şekil 7.31. PBZ-1A-SPC-MW mikrodalga sentez reaksiyonu.



Şekil 7.32. PBZ-1A-SPC-MW polimerinin FT-IR spektrumu yapı tayini.

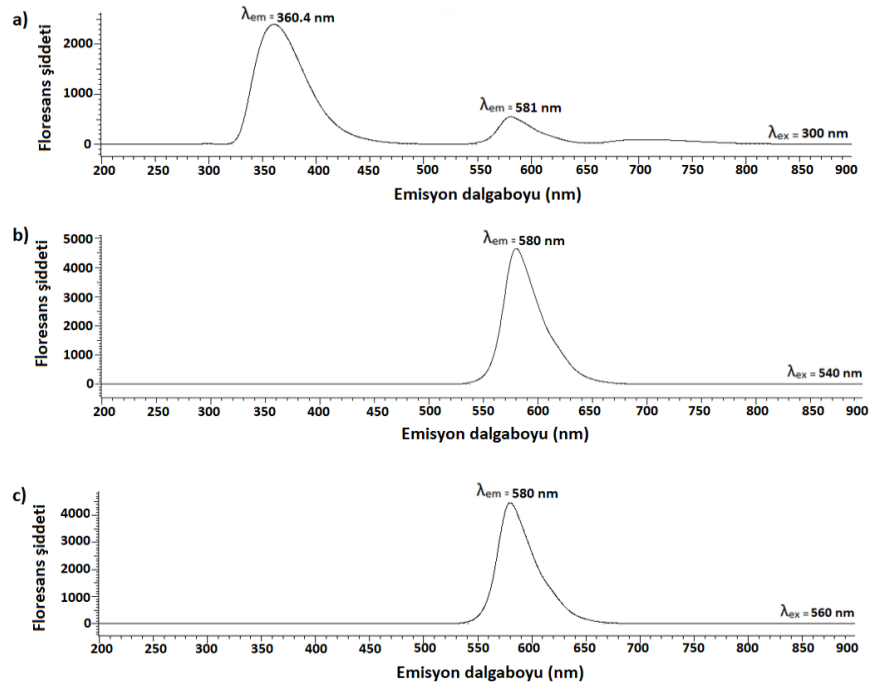


PBZ-1A-SPC-MW polimerinin karakteristik FT-IR absorpsiyon bantları 400-4000  $\text{cm}^{-1}$  aralığında ölçülmüştür. FTIR spektrumu, 627-769, 1050 ve 1018  $\text{cm}^{-1}$  asimetrik SPC'ye ait izoindol piklerini, 1317  $\text{cm}^{-1}$  pirol gerilme, 1400-1500  $\text{cm}^{-1}$  benzen halkası, 750  $\text{cm}^{-1}$   $\text{CF}_3$  pikini göstermektedir [143].



Şekil 7.33. PBZ-1A-SPC-MW polimerinin THF çözeltisinin UV-Vis spektrumu.

PBZ-1A-SPC-MW polimeri 5 mg/10 ml oranında THF çözeltisinin ve 200-900 nm dalgaboyu aralığında UV-Vis absorpsiyon spektrumları incelenmiştir. 250 nm de keskin pik, 300 nm de yayvan pik, 540 nm de omuz piki ve 560 nm de keskin pik olarak gözlenmiştir. PBZ-1A-SPC-MW polimeri gün ışığı altında pembe ve UV ışık altında sarı-turuncu renkli floresans özellik göstermektedir.



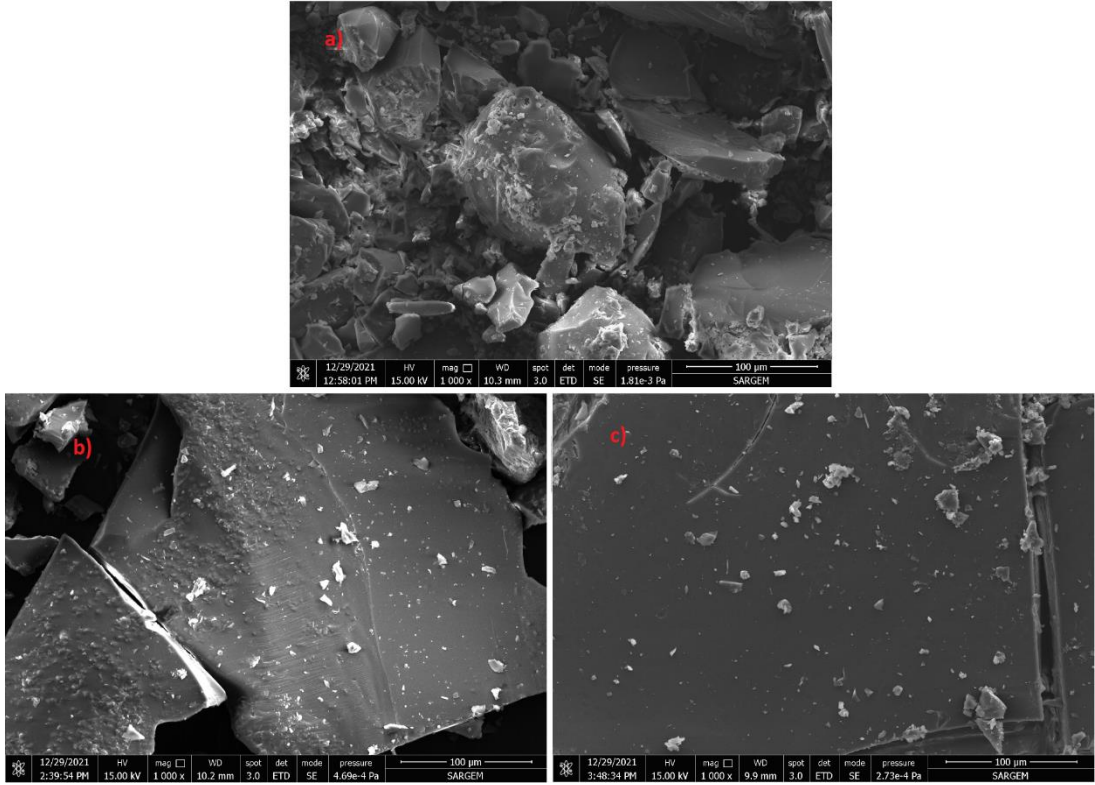
Şekil 7.34. PBZ-1A-SPC-MW için a) 300, b) 540, c) 560 nm eksitasyona karşı uyarılmış floresans spektrumu.

PBZ-1A-SPC-MW polimerinin UV-Vis absorpsiyon spektrumuna göre, 300 nm dalgaboyundaki uyarılmaya (eksitasyon) karşılık gelen emisyon değeri 360.4 ve 581.0 nm, 540 nm dalgaboyundaki uyarılmaya (eksitasyon) karşılık gelen emisyon değeri 580.0 nm ve 560 nm dalgaboyundaki uyarılmaya (eksitasyon) karşılık gelen emisyon değeri 580.0 nm olarak ölçülmüştür. PBZ-1A-SPC-MW polimerik boyası için floresans ölçümleri THF’de çözündürülerek alınmıştır.

PBZ-1A-SPC-MW için polimerizasyon derecesi ( $n$ ) ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı cinsinden ölçülmüştür. PBZ-1A-SPC-MW için yaklaşık  $n$  değeri 131 olarak hesaplanmıştır.

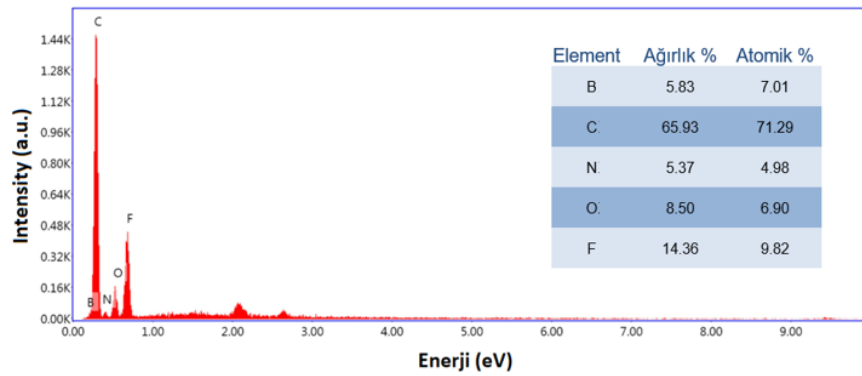
Tablo 7.3. PBZ-1A-SPC-MW polimerinin ortalama molekül ağırlığı değerleri.

PBZ-1A-SPC-MW	
Mn / (g/mol)	34.189
Mw / (g/mol)	94.070
Mw/Mn	2.751
$n$	131



Şekil 7.35. a) PBZ-1A, b) PBZ-1A-SPC ve c) PBZ-1A-SPC-MW için 1.000x kat yakınlaştırılmış SEM görüntüsü.

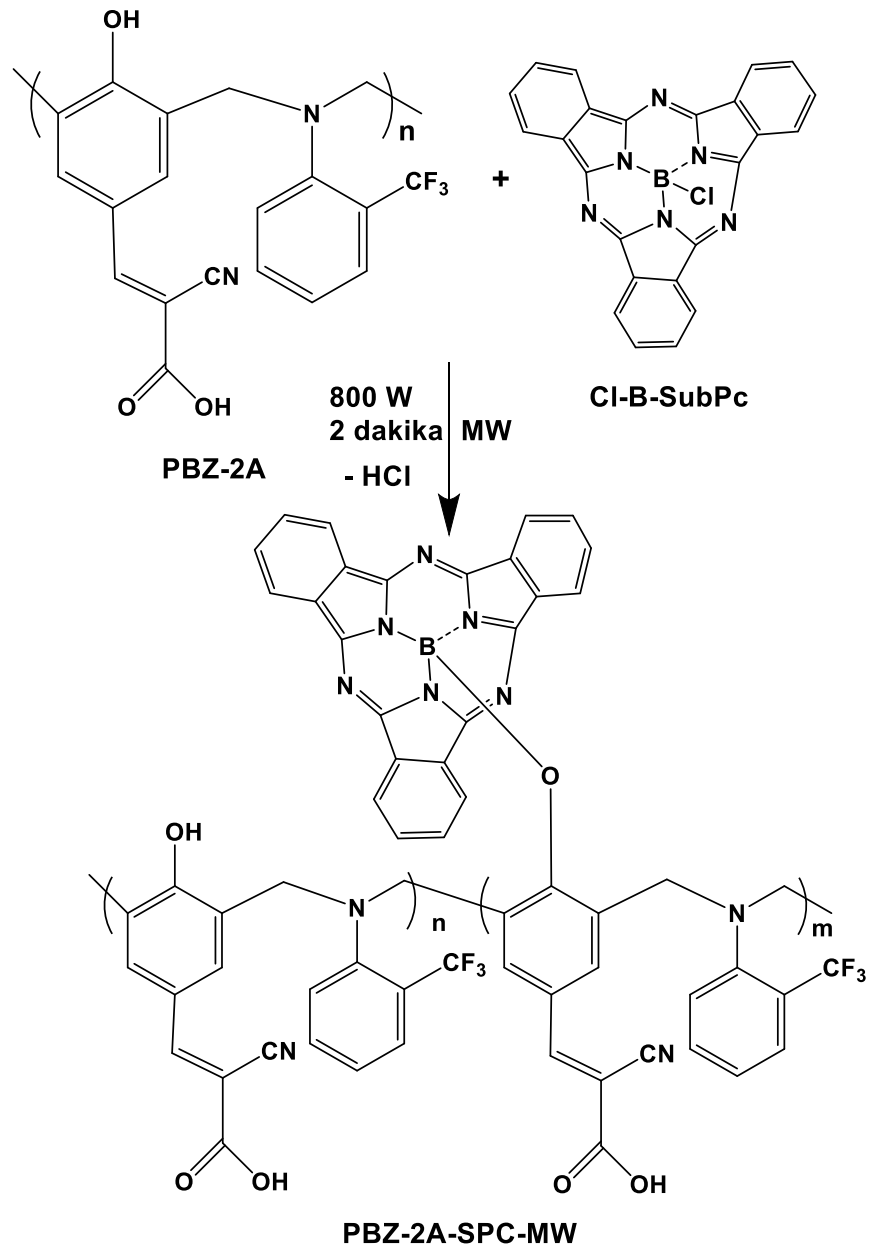
PBZ-1A, PBZ-1A-SPC ve PBZ-1A-SPC-MW için 1.000x kat yakınlaştırılmış SEM görüntüleri ile PBZ ve PBZ-SPC boyalarının yüzey morfolojisi hakkında bilgi edinilmiştir. SEM görüntüleri değerlendirildiğinde hem termal hem de mikrodalga yöntemle gerçekleştirilen sentez çalışmalarında SPC boyasının PBZ-1A polimer yapısına bağlandığı görüntülenmiştir. Ayrıca, enerji dağılım x-ışını spektroskopisi (EDX) ile polimerik boyada bulunan elementlerin % oranları verilmiştir.



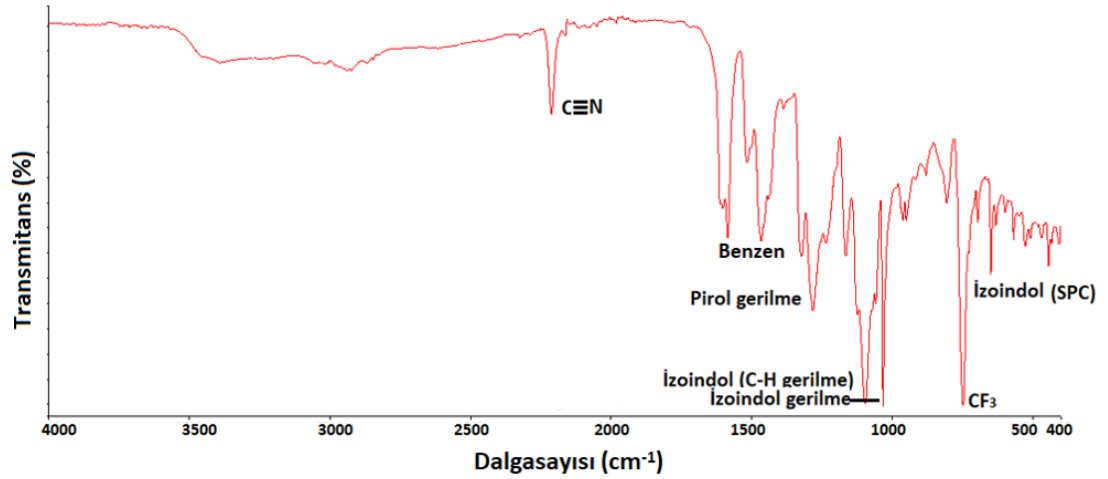
Şekil 7.36. PBZ-1A-SPC-MW için EDX spektrumu elementel analiz sonuçları.

### 7.2.2. PBZ-2A-SPC-MW polimerinin sentezi

Mikrodalga sentez şartlarında PBZ-2A-SPC graft reaksiyonu için 90 mg PBZ-2A polimeri ve 10 mg SPC havanda öğütülmüş ve homojen bir karışım elde edilmiştir. Sonra, karışım küçük bir behere aktarılarak 1 ml aseton ilave edilmiştir. Graft işlemi ise mikrodalga fırında 800 W güç ve 2 dakika süre şartlarında gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sonunda çözücü ortamdaki uzaklaşmış ve 89.6 mg siyah renki katı bir ürün elde edilmiştir.

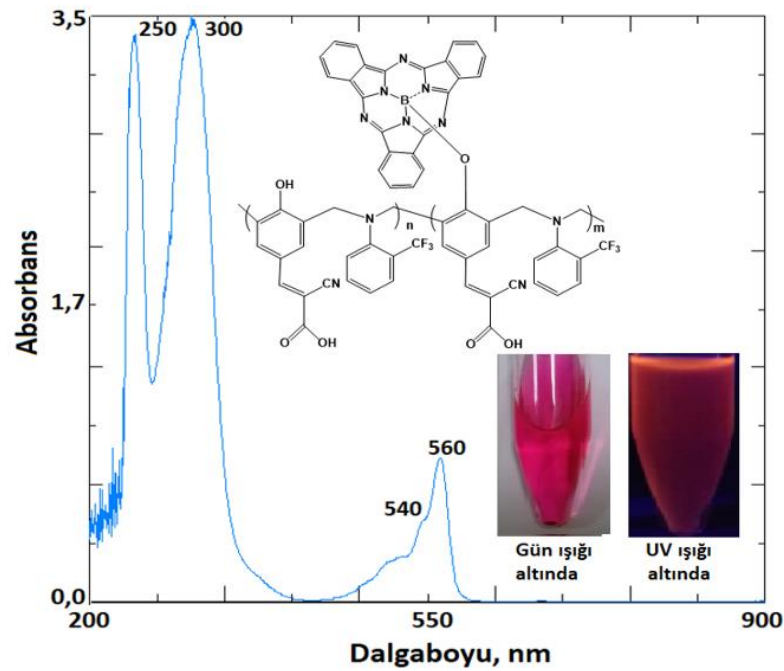


Şekil 7.37. PBZ-2A-SPC-MW mikrodalga sentez reaksiyonu.



Şekil 7.38. PBZ-2A-SPC-MW polimerinin FT-IR spektrumu yapı tayini.

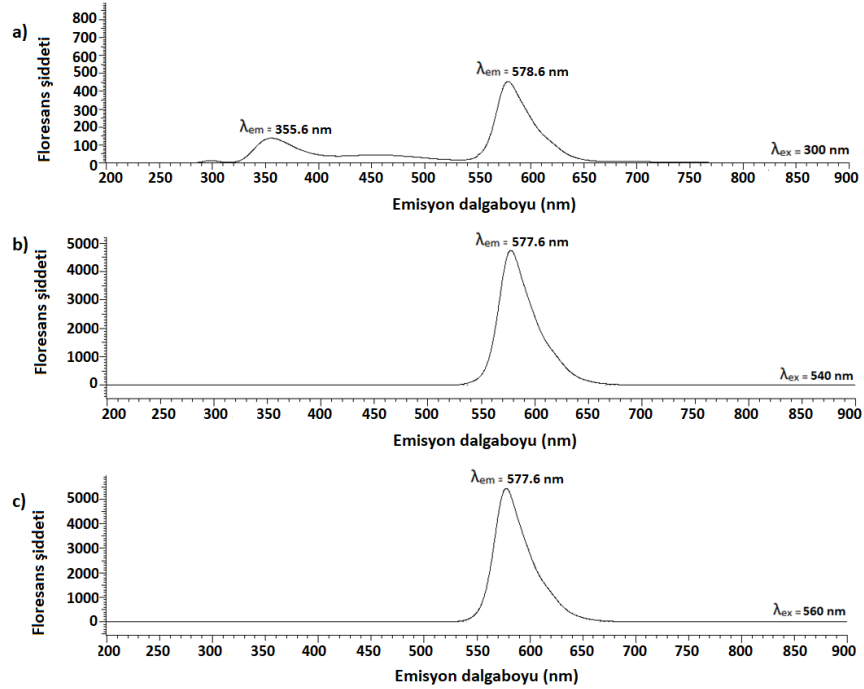
PBZ-2A-SPC-MW polimerinin karakteristik FT-IR absorpsiyon bantları 400-4000  $\text{cm}^{-1}$  aralığında ölçülmüştür. FTIR spektrumu, 627-769, 1050 ve 1018  $\text{cm}^{-1}$  SPC'ye ait izoindol piklerini, 1317  $\text{cm}^{-1}$  pirol gerilme, 1400-1500  $\text{cm}^{-1}$  benzen halkası, 2210-2280  $\text{cm}^{-1}$  nitril, 750  $\text{cm}^{-1}$   $\text{CF}_3$  pikini göstermektedir [143].



Şekil 7.39. PBZ-2A-SPC-MW polimerinin THF çözeltisinin UV-Vis spektrumu.

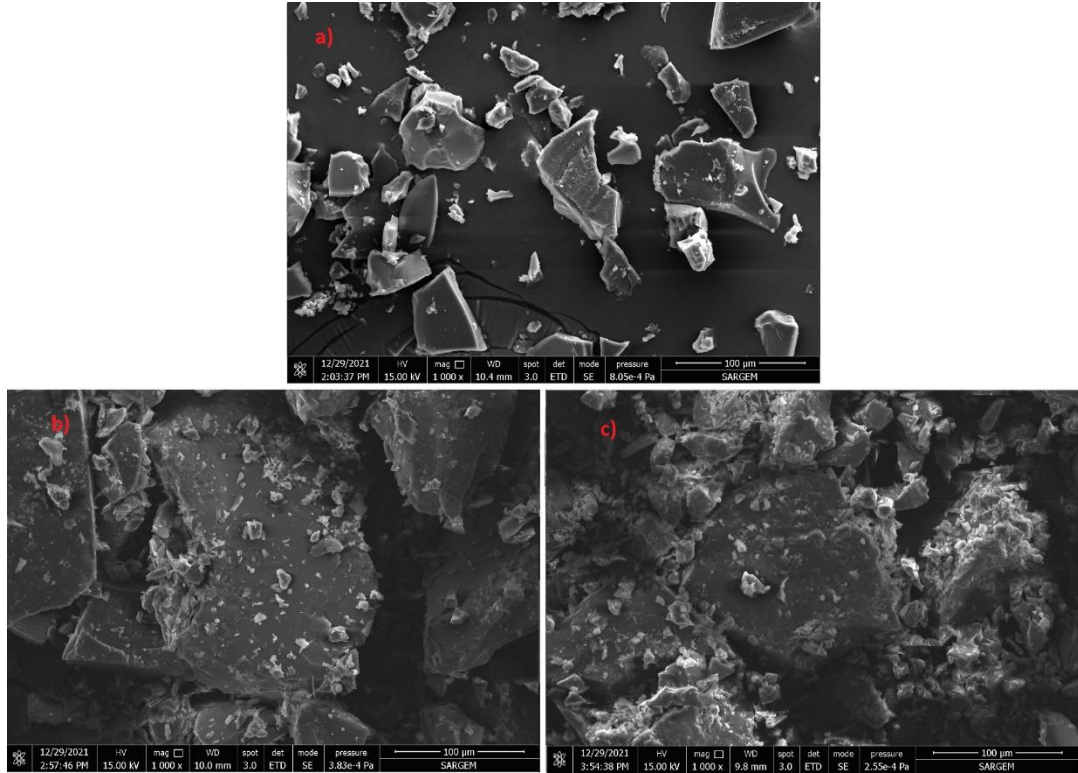
PBZ-2A-SPC-MW polimeri 5 mg/10 ml oranında THF çözeltisinin ve 200-900 nm dalgaboyu aralığında UV-Vis absorpsiyon spektrumları incelenmiştir. 250 ve 300 nm de keskin pik, 540 nm de omuz piki ve 560 nm de keskin pik olarak gözlenmiştir. PBZ-

2A-SPC-MW polimeri gün ışığı altında pembe ve UV ışık altında sarı-turuncu renkli floresans özellik göstermektedir.



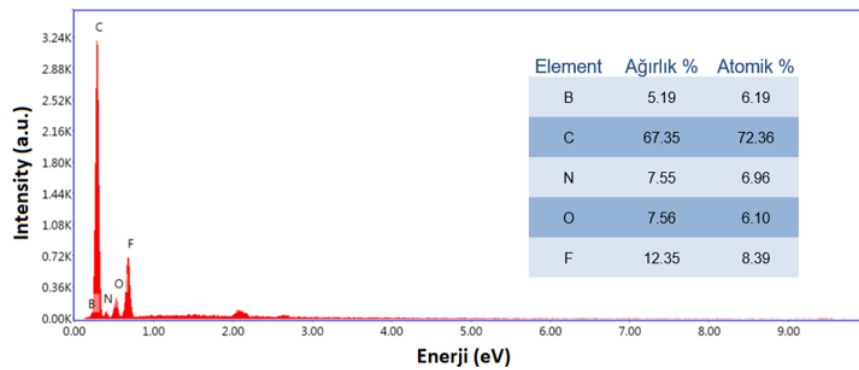
Şekil 7.40. PBZ-2A-SPC-MW için a) 300, b) 540, c) 560 nm eksitasyona karşı uyarılmış floresans spektrumu.

PBZ-2A-SPC-MW polimerinin UV-Vis absorpsiyon spektrumuna göre, 300 nm dalgaboyundaki uyarılmaya (eksitasyon) karşılık gelen emisyon değeri 355.6 ve 578.6 nm, 540 nm dalgaboyundaki uyarılmaya (eksitasyon) karşılık gelen emisyon değeri 577.6 nm ve 560 nm dalgaboyundaki uyarılmaya (eksitasyon) karşılık gelen emisyon değeri 577.6 nm olarak ölçülmüştür. PBZ-2A-SPC-MW polimerik boyası için floresans ölçümleri THF’de çözüldürülerek alınmıştır.



Şekil 7.41. a) PBZ-2A, b) PBZ-2A-SPC ve c) PBZ-2A-SPC-MW için 1.000x kat yakınlaştırılmış SEM görüntüsü.

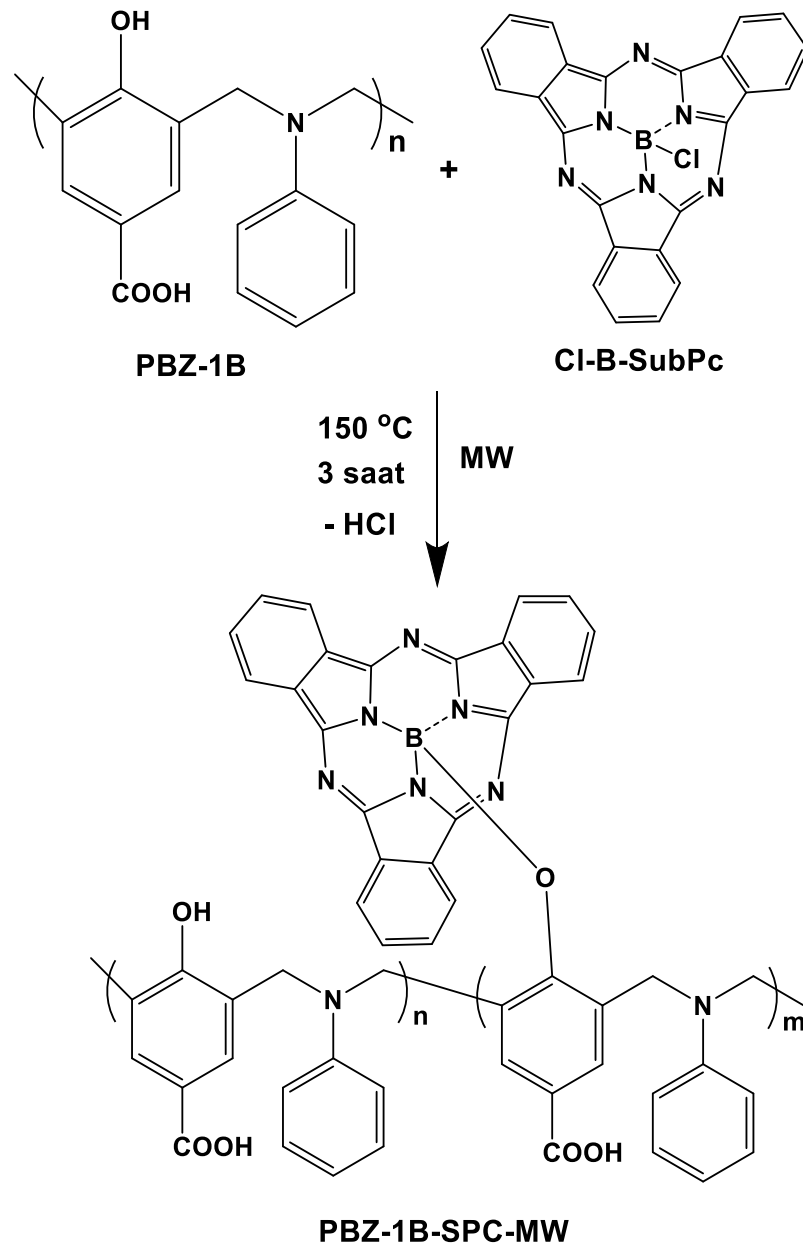
PBZ-2A, PBZ-2A-SPC ve PBZ-2A-SPC-MW için 1.000x kat yakınlaştırılmış SEM görüntüleri ile PBZ ve PBZ-SPC boyalarının yüzey morfolojisi hakkında bilgi edinilmiştir. SEM görüntüleri değerlendirildiğinde hem termal hem de mikrodalga yöntemiyle gerçekleştirilen sentez çalışmalarında SPC boyasının PBZ-2A polimer yapısına bağlandığı görülmüştür. Ayrıca, enerji dağılım x-ışını spektroskopisi (EDX) ile polimerik boyada bulunan elementlerin % oranları verilmiştir.



Şekil 7.42. PBZ-2A-SPC-MW için EDX spektrumu elemental analiz sonuçları.

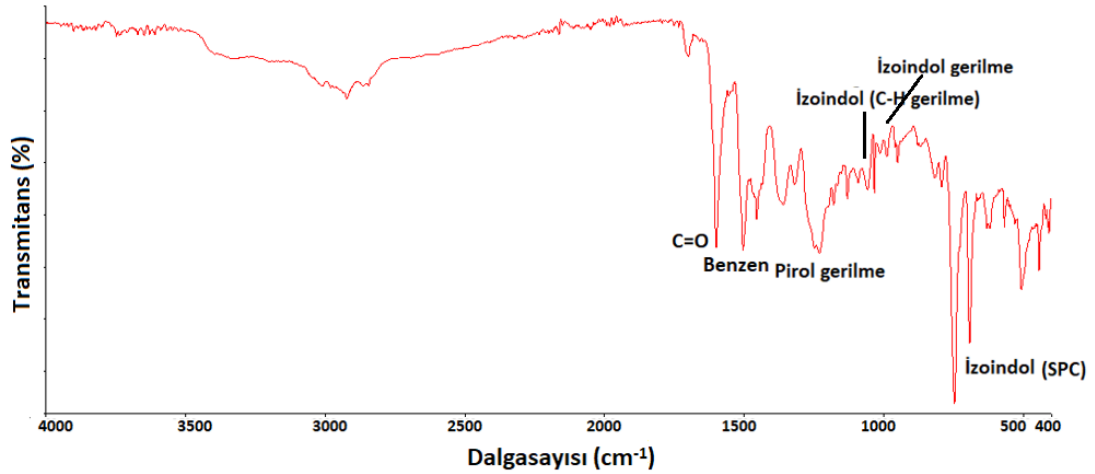
### 7.2.3. PBZ-1B-SPC-MW polimerinin sentezi

Mikrodalga sentez şartlarında PBZ-1B-SPC graft reaksiyonu için 90 mg PBZ-1B polimeri ve 10 mg SPC havanda öğütülmüş ve homojen bir karışım elde edilmiştir. Sonra, karışım küçük bir behere aktarılarak 1 ml aseton ilave edilmiştir. Graft işlemi ise mikrodalga fırında 800 W güç ve 2 dakika süre şartlarında gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sonunda çözücü ortamdaki uzaklaşmış ve 92.1 mg kahverengi-kırmızı renki katı bir ürün elde edilmiştir.



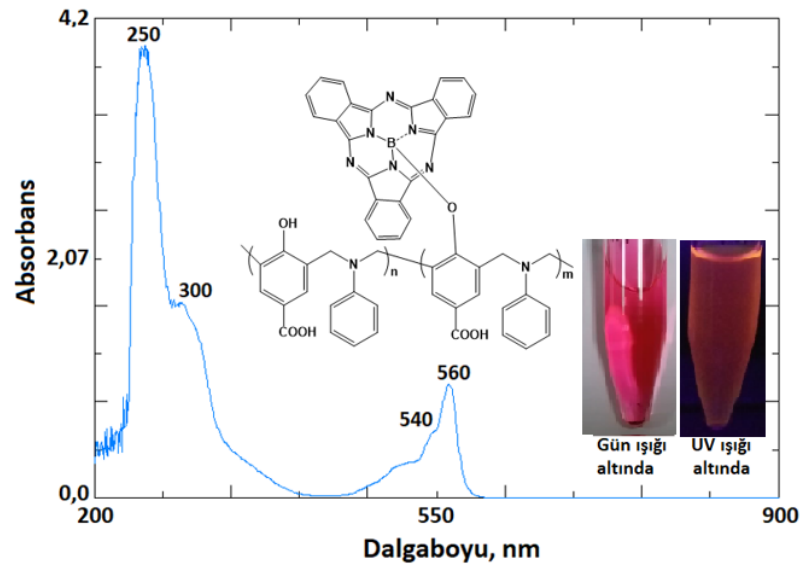
Şekil 7.43. PBZ-1B-SPC-MW mikrodalga sentez reaksiyonu.





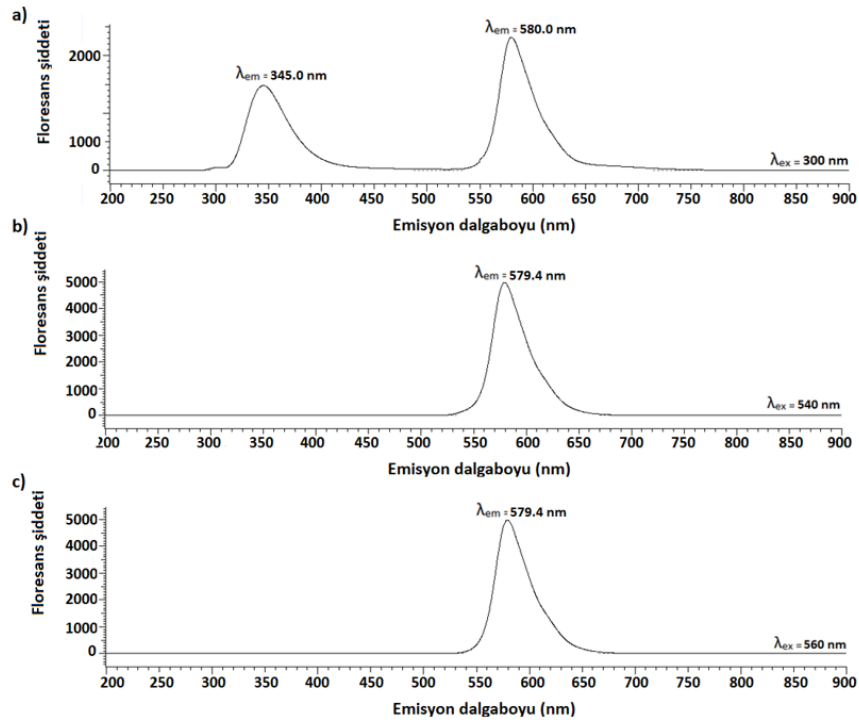
Şekil 7.44. PBZ-1B-SPC-MW polimerinin FT-IR spektrumu yapı tayini.

PBZ-1B-SPC-MW polimerinin karakteristik FT-IR absorpsiyon bantları 400-4000  $\text{cm}^{-1}$  aralığında ölçülmüştür. FTIR spektrumu, 627-769, 1050 ve 1018  $\text{cm}^{-1}$  SPC'ye ait izoindol piklerini, 1317  $\text{cm}^{-1}$  pirol gerilme, 1400-1500  $\text{cm}^{-1}$  benzen halkası pikini göstermektedir [143].



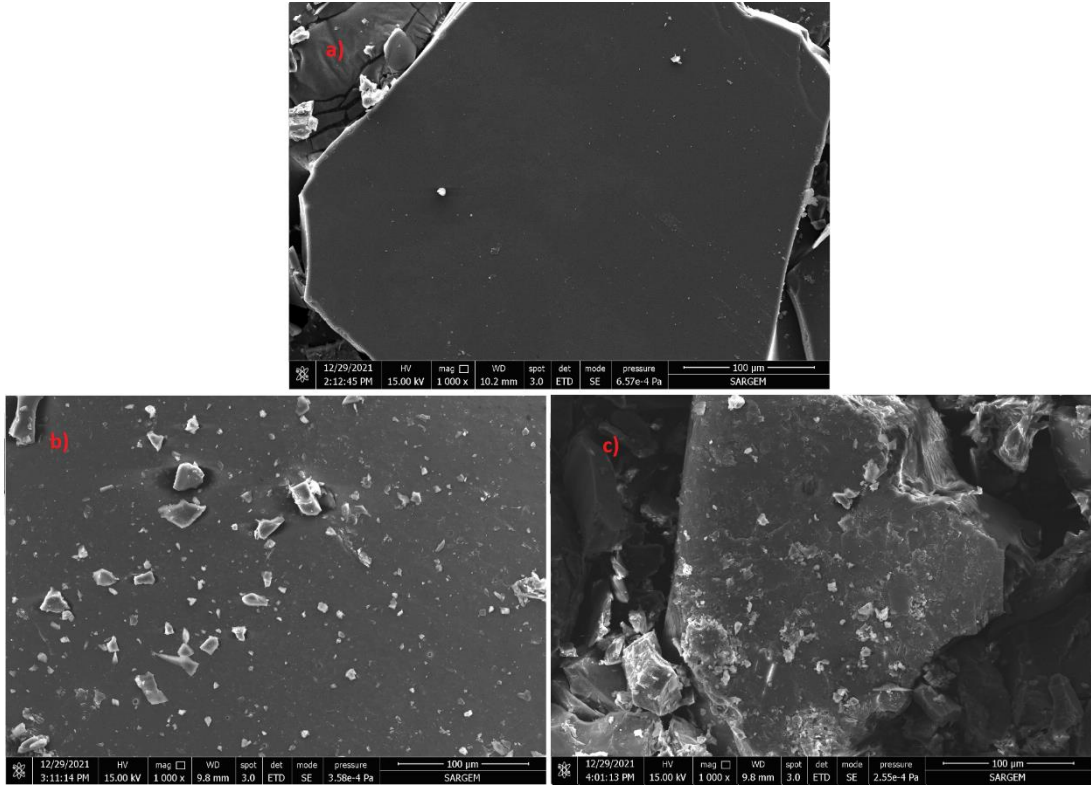
Şekil 7.45. PBZ-1B-SPC-MW polimerinin THF çözeltisinin UV-Vis spektrumu.

PBZ-1B-SPC-MW polimeri 5 mg/10 ml oranında THF'de çözündürülmüş ve 200-900 nm dalgaboyu aralığında UV-Vis absorpsiyon spektrumları incelenmiştir. 250 nm de keskin pik, 300 ve 540 nm de omuz piki ve 560 nm de keskin pik olarak gözlenmiştir. PBZ-1B-SPC-MW polimeri gün ışığı altında pembe ve UV ışık altında sarı-turuncu renkli floresans özellik göstermektedir.



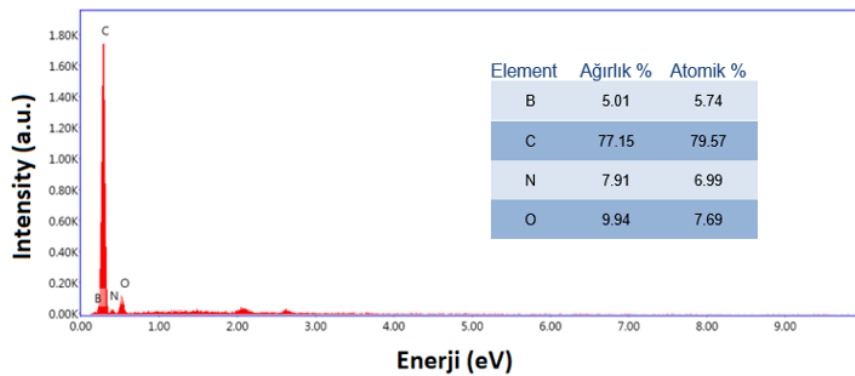
Şekil 7.46. PBZ-1B-SPC-MW için a) 300, b) 540, c) 560 nm eksitasyona karşı uyarılmış floresans spektrumu.

PBZ-1B-SPC-MW polimerinin UV-Vis absorpsiyon spektrumuna göre, 300 nm dalgaboyundaki uyarılmaya (eksitasyon) karşılık gelen emisyon değeri 345.0 ve 580.0 nm, 540 nm dalgaboyundaki uyarılmaya (eksitasyon) karşılık gelen emisyon değeri 579.4 nm ve 560 nm dalgaboyundaki uyarılmaya (eksitasyon) karşılık gelen emisyon değeri 579.4 nm olarak ölçülmüştür. PBZ-1B-SPC-MW polimerik boyası için floresans ölçümleri THF’de çözündürülerek alınmıştır.



Şekil 7.47. a) PBZ-1B, b) PBZ-1B-SPC ve c) PBZ-1B-SPC-MW için 1.000x kat yakınlaştırılmış SEM görüntüsü.

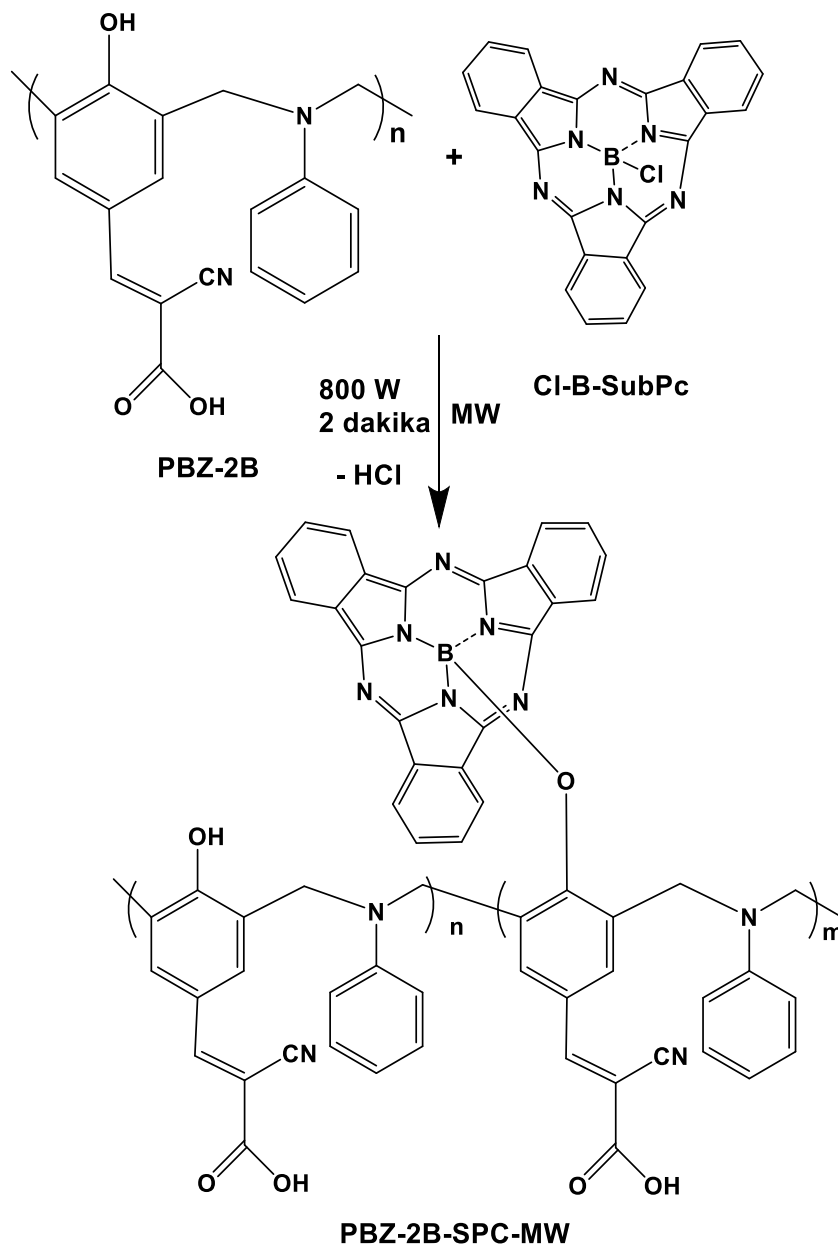
PBZ-1B, PBZ-1B-SPC ve PBZ-1B-SPC-MW için 1.000x kat yakınlaştırılmış SEM görüntüleri ile PBZ ve PBZ-SPC boyalarının yüzey morfolojisi hakkında bilgi edinilmiştir. SEM görüntüleri değerlendirildiğinde hem termal hem de mikrodalga yöntemiyle gerçekleştirilen sentez çalışmalarında SPC boyasının PBZ-1B polimer yapısına bağlandığı görülmüştür. Ayrıca, enerji dağılım x-ışını spektroskopisi (EDX) ile polimerik boyada bulunan elementlerin % oranları verilmiştir.



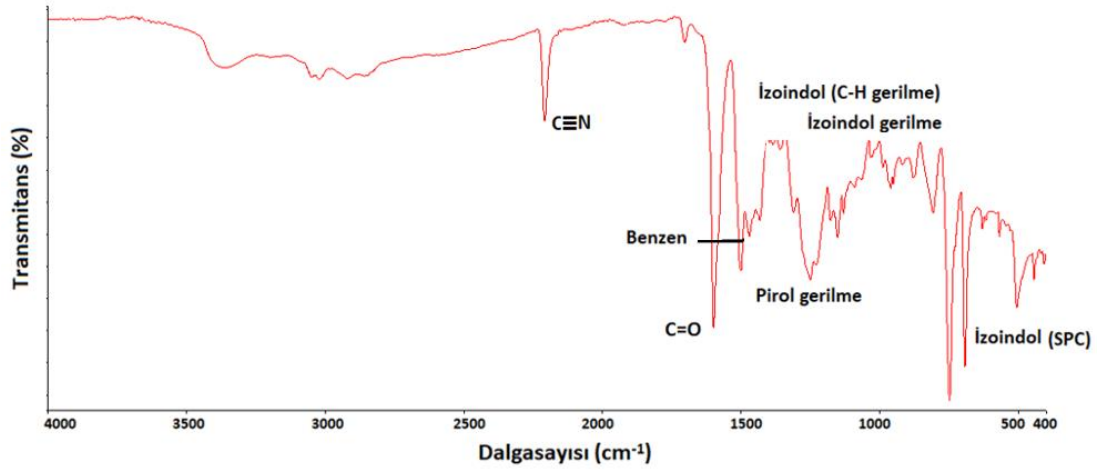
Şekil 7.48. PBZ-2A-SPC-MW için EDX spektrumu elemental analiz sonuçları.

#### 7.2.4. PBZ-2B-SPC-MW polimerinin sentezi

Mikrodalga sentez şartlarında PBZ-2B-SPC graft reaksiyonu için 90 mg PBZ-2B polimeri ve 10 mg SPC havanda öğütülmüş ve homojen bir karışım elde edilmiştir. Sonra, karışım küçük bir behere aktarılarak 1 ml aseton ilave edilmiştir. Graft işlemi ise mikrodalga fırında 800 W güç ve 2 dakika süre şartlarında gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sonunda çözücü ortamdaki uzaklaşmış ve 91.2 mg sarı-yeşil renkli katı bir ürün elde edilmiştir.

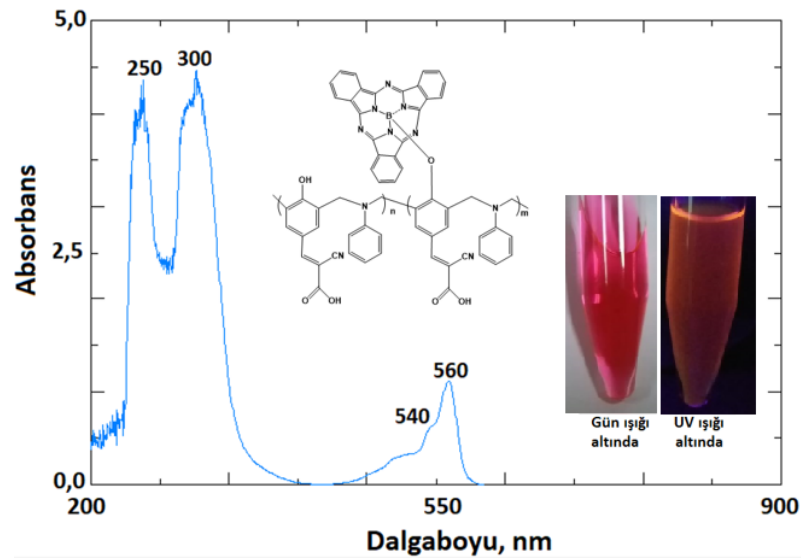


Şekil 7.49. PBZ-2B-SPC-MW mikrodalga sentez reaksiyonu.



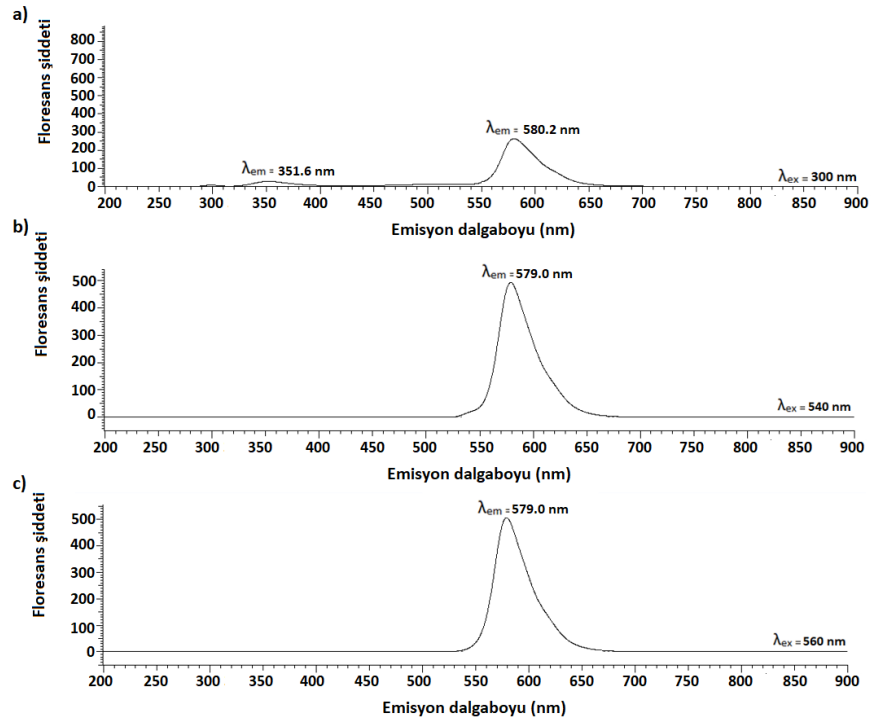
Şekil 7.50. PBZ-2B-SPC-MW polimerinin FT-IR spektrumu yapı tayini.

PBZ-2B-SPC-MW polimerinin karakteristik FT-IR absorpsiyon bantları 400-4000  $\text{cm}^{-1}$  aralığında ölçülmüştür. FTIR spektrumu, 627-769, 1050 ve 1018  $\text{cm}^{-1}$  SPC'ye ait izoindol piklerini, 1317  $\text{cm}^{-1}$  pirol gerilme, 1400-1500  $\text{cm}^{-1}$  benzen halkası, 2210-2280  $\text{cm}^{-1}$  nitril pikini göstermektedir [143].



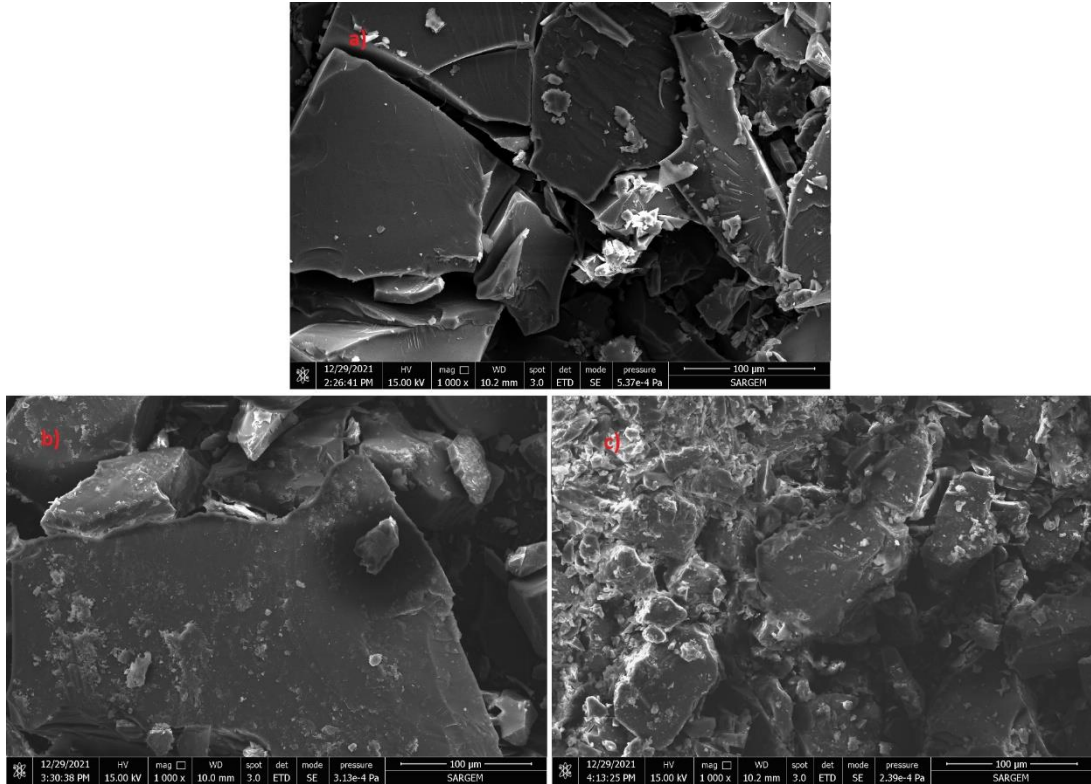
Şekil 7.51. PBZ-2B-SPC-MW polimerinin THF çözeltisinin UV-Vis spektrumu.

PBZ-2B-SPC-MW polimeri 5 mg/10 ml oranında THF'de çözündürülmüş ve 200-900 nm dalgaboyu aralığında UV-Vis absorpsiyon spektrumları incelenmiştir. 250 nm de keskin pik, 300 nm de yayvan pik, 540 nm de omuz piki ve 560 nm de keskin pik olarak gözlenmiştir. PBZ-2B-SPC-MW polimeri gün ışığı altında pembe ve UV ışık altında sarı-turuncu renkli floresans özellik göstermektedir.



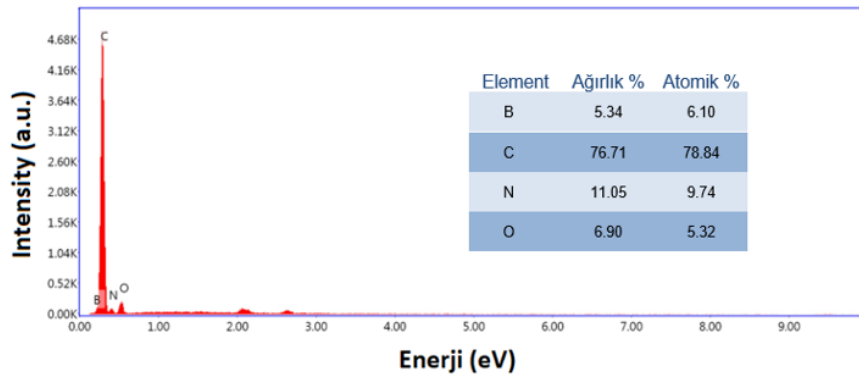
Şekil 7.52. PBZ-2B-SPC-MW için a) 300, b) 540, c) 560 nm eksitasyona karşı uyarılmış floresans spektrumu.

PBZ-2B-SPC-MW polimerinin UV-Vis absorpsiyon spektrumuna göre, 300 nm dalgaboyundaki uyarılmaya (eksitasyon) karşılık gelen emisyon değeri 351.6 ve 580.0 nm, 540 nm dalgaboyundaki uyarılmaya (eksitasyon) karşılık gelen emisyon değeri 579.0 nm ve 560 nm dalgaboyundaki uyarılmaya (eksitasyon) karşılık gelen emisyon değeri 579.0 nm olarak ölçülmüştür. PBZ-2B-SPC-MW polimerik boyası için floresans ölçümleri THF’de çözüldürülerek alınmıştır.



Şekil 7.53. a) PBZ-2B, b) PBZ-2B-SPC ve c) PBZ-2B-SPC-MW için 1.000x kat yakınlaştırılmış SEM görüntüsü.

PBZ-2B, PBZ-2B-SPC ve PBZ-2B-SPC-MW için 1.000x kat yakınlaştırılmış SEM görüntüleri ile PBZ ve PBZ-SPC boyalarının yüzey morfolojisi hakkında bilgi edinilmiştir. SEM görüntüleri değerlendirildiğinde hem termal hem de mikrodalga yöntemle gerçekleştirilen sentez çalışmalarında SPC boyasının PBZ-2B polimer yapısına bağlandığı görülmüştür. Ayrıca, enerji dağılım x-ışını spektroskopisi (EDX) ile polimerik boyada bulunan elementlerin % oranları verilmiştir.



Şekil 7.54. PBZ-2B-SPC-MW için EDX spektrumu elementel analiz sonuçları.

## BÖLÜM 8. GÜNEŞ PİLİ ÇALIŞMALARI

### 8.1. Güneş Pili Uygulama Çalışmaları

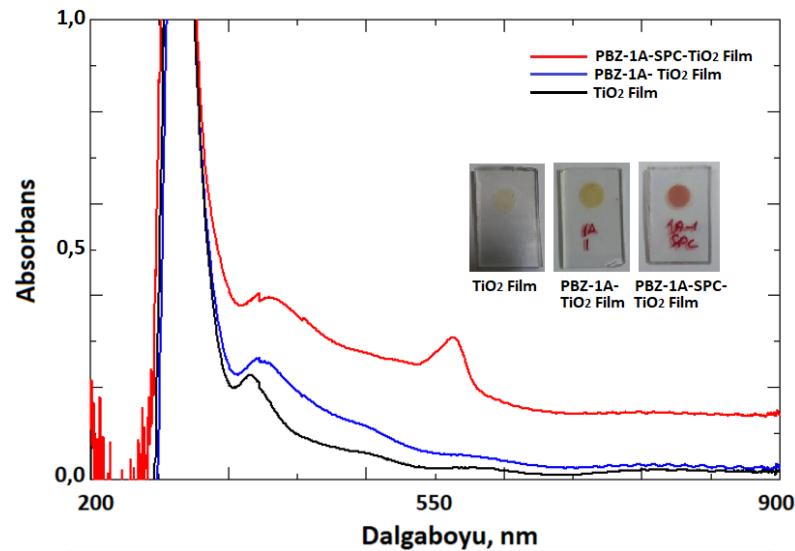
Ftalosiyanın boya, genişletilmiş  $\pi$ -konjugasyonuna sahip duyarlaştırıcı olan, etkili foto-indüklenmiş elektron transferi ve güneş spektrumunun kırmızı bölgesindeki yüksek absorpsiyon katsayıları sayesinde oldukça dikkat çekmektedir. Bu boyalar, iyi termal ve fotokimyasal kararlılık özellikleri bakımından BDGP yüksek performans göstermektedir. Bu durum, BDGP için ftalosiyanın çekici hale getirmektedir [144].

Genellikle elektron alıcıları (akseptör) olarak hizmet eden karboksilik asit, siyanoakrilik asit veya rodanin-3-asetik asit gibi BDGP'ndeki ankor, boyanın  $TiO_2$  yüzeyine yapışmasını sağlamak için kullanılmaktadır [145]. Karboksilik asit grupları, boya ve  $TiO_2$  yüzeyi arasında güçlü elektronik etkileşim sağlayarak  $TiO_2$  yüzeyiyle güçlü bir ester bağı oluşturmaktadır [146]. Dönör- $\pi$ -Akseptör (D- $\pi$ -A) boyalarda, trifenil amin, karbazol, difenil amin, dialkilamin grupları elektronca zengin gruplar olup elektron veren olarak ve karboksil ve siyanoakrilik asit grupları elektron alıcı gruplar olup akseptör veya ankor grup olarak kullanılmaktadır [147]. D- $\pi$ -A veya D-A- $\pi$ -A sistemleri sadece enerji dönüşüm verimliliğini ve boyanın fotokararlılığını artırmaz aynı zamanda elektron rekombinasyonunu bastırır ve agregasyonu azaltır [147] [148].

Bu kapsamda, tez çalışmasında karboksil, 2-siyanoakrilik asit ve  $CF_3$  fonksiyonel grupları içeren benzoksazin türevli yeni boyalar literatürde ilk kez sentezlenmiş ve fonksiyonel grupların güneş pil verimliliklerine etkileri incelenmiştir.



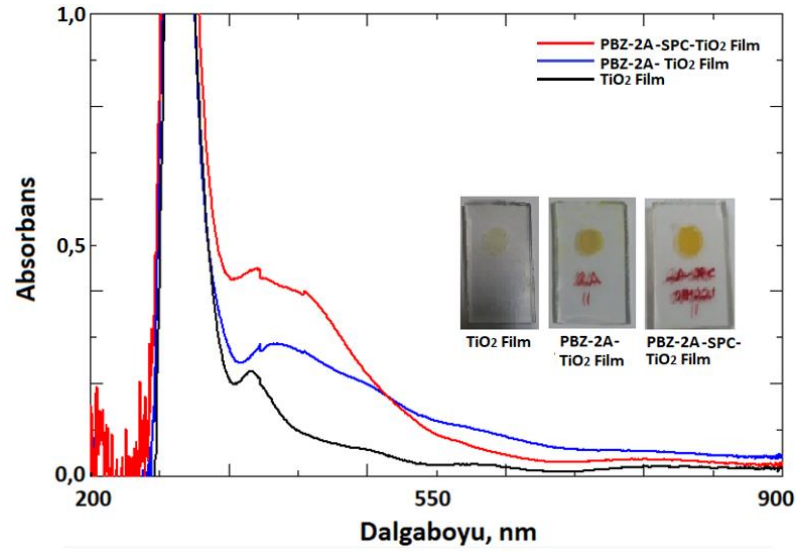
Güneş pili hücresi için FTO üzerine  $\text{TiO}_2$  pasta hazırlanması: FTO sırasıyla 0.1 M HCl, aseton ve izopropanol (2-propanol) içerisinde sonikatörde 10'ar dakika tutulur. Daha sonra, bantlanmış FTO 40 mM  $\text{TiCl}_4$  içerisinde 70 °C'de 30 dakika süresince tutulur. Sonra saf su dolu behere daldırılır ve hemen çıkarılır. Kuruyan bantlı FTO üzerine T/SP alkolle temizlenmiş cam bagetle sürülür. Daha sonra 130 °C, 230 °C, 330 °C, 390 °C ve 440 °C'lerde 10'ar dakika tutulur. Akabinde ise 500 °C'de 30 dakika tutulur. Oda sıcaklığına soğutulmuş elektrot bantlanarak 2 no'lu işlem bir kez daha uygulanır. Oda sıcaklığına soğutulan elektrot bantlanarak 40 mM  $\text{TiCl}_4$  içerisinde 70 °C'de 30 dakika süresince tutulur. Sonra saf su dolu behere daldırılır ve hemen çıkarılır. Daha sonra 100 °C, 200 °C ve 300 °C'lerde 5'er dakika, 350 °C, 400 °C ve 450 °C'lerde 10'ar dakika tutulduktan sonra 500 °C'de 30 dakika tutulur. Boyayaya daldırmadan önce elektrot 130 °C'ye kızdırılır.  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{ETOH}$  (hacimce 1:1) içerisinde çözülmüş olan 0.5 mM N719 ve 5 mM CDCA çözeltisine daldırılan elektrot 6 saat süresince karanlıkta bekletilir [149] [150] [151].



Şekil 8.1.  $\text{TiO}_2$ , PBZ-1A- $\text{TiO}_2$  ve PBZ-1A-SPC- $\text{TiO}_2$  katı filmleri için UV-Vis Spektrumu.

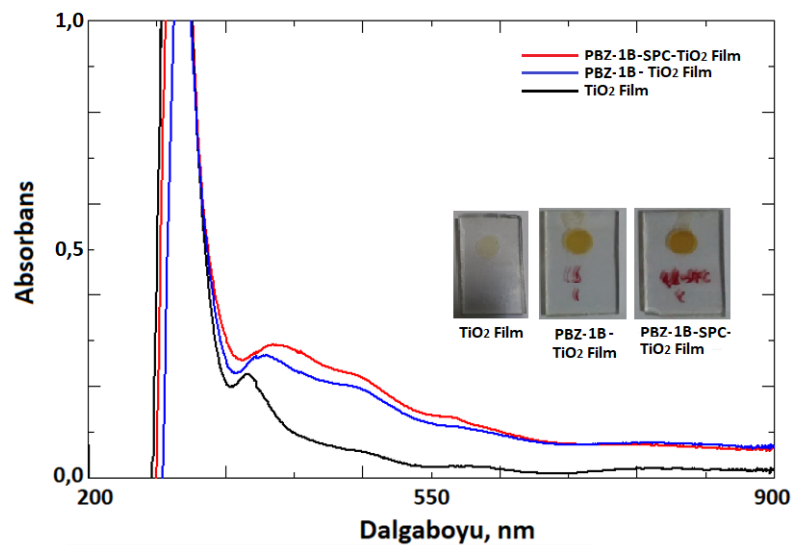
FTO üzerinde hazırlanan  $\text{TiO}_2$ , PBZ- $\text{TiO}_2$  ve PBZ-SPC- $\text{TiO}_2$  pastaları için UV-vis spektrum sonuçları kaydedilmiştir.  $\text{TiO}_2$  filmi için 350 nm dalgaboyunda pik gözlenmiştir.  $\text{TiO}_2$ 'e bağlanan polimerik boyaların spektrumlarına bakıldığında da PBZ-1A ve PBZ-1A-SPC boyasının  $\text{TiO}_2$ 'ye bağlandığı ve o bölgede pik verdiği

görülmektedir. Bundan başka, 550-600 nm dalgaboyu aralığında gözlenen pik ve artan absorbands değeri ise SPC varlığını ifade etmektedir.



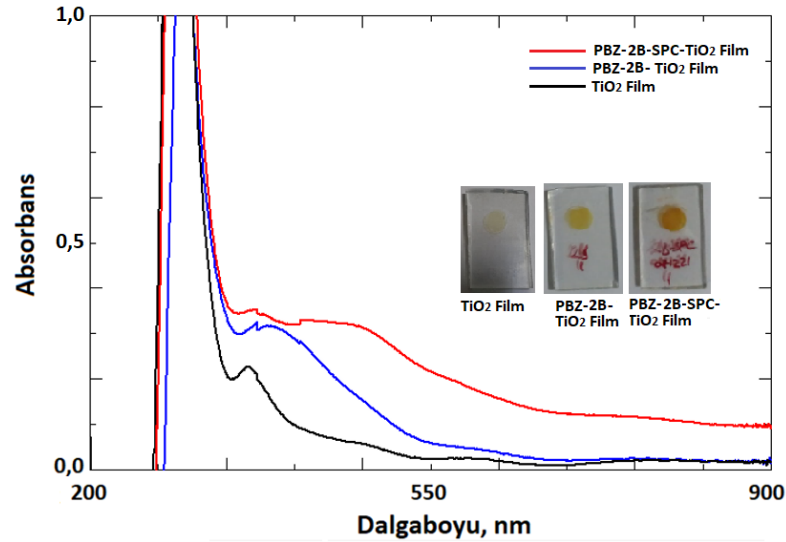
Şekil 8.2. TiO<sub>2</sub>, PBZ-2A-TiO<sub>2</sub> ve PBZ-2A-SPC-TiO<sub>2</sub> katı filmleri için UV-Vis Spektrumu.

UV-Vis spektrumuna göre, TiO<sub>2</sub> filmi için 350 nm dalgaboyunda pik gözlenmiştir. TiO<sub>2</sub>'ye bağlanan polimerik boyaların spektrumlarına bakıldığında da PBZ-2A ve PBZ-2A-SPC boyasının TiO<sub>2</sub>'ye bağlandığı ve o bölgede pik verdiği görülmektedir. Ayrıca, 550-600 nm dalgaboyu aralığında gözlenen omuz piki ve artan absorbands değeri de SPC varlığını ifade etmektedir.



Şekil 8.3. TiO<sub>2</sub>, PBZ-1B-TiO<sub>2</sub> ve PBZ-1B-SPC-TiO<sub>2</sub> katı filmleri için UV-Vis Spektrumu.

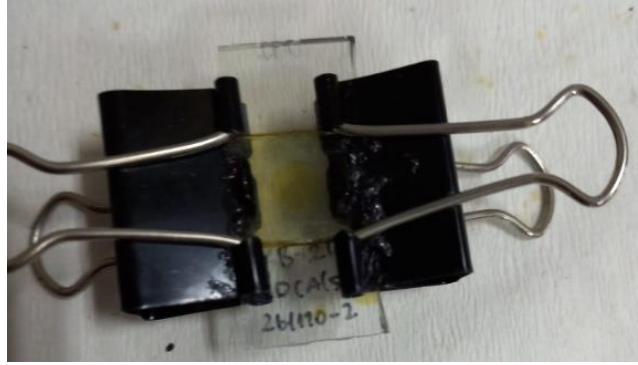
UV-Vis spektrumuna göre, TiO<sub>2</sub> filmi için 350 nm dalgaboyunda pik gözlenmiştir. TiO<sub>2</sub>'ye bağlanan polimerik boyaların spektrumlarına bakıldığında da PBZ-1B ve PBZ-1B-SPC boyasının TiO<sub>2</sub>'ye bağlandığı ve o bölgede pik verdiği görülmektedir. Dahası, 550-600 nm dalgaboyu aralığında gözlenen omuz piki ve artan absorban değerleri ise SPC varlığını ifade etmektedir.



Şekil 8.4. TiO<sub>2</sub>, PBZ-2B-TiO<sub>2</sub> ve PBZ-2B-SPC-TiO<sub>2</sub> katı filmleri için UV-Vis Spektrumu.

UV-Vis spektrumuna göre, TiO<sub>2</sub> filmi için 350 nm dalgaboyunda pik gözlenmiştir. TiO<sub>2</sub>'ye bağlanan polimerik boyaların spektrumlarına bakıldığında da PBZ-2B ve PBZ-2B-SPC boyasının TiO<sub>2</sub>'ye bağlandığı ve o bölgede pik verdiği görülmektedir. Bundan başka, 550-600 nm dalgaboyu aralığında gözlenen zayıf omuz piki ve artan absorban değeri ise SPC varlığını ifade etmektedir.

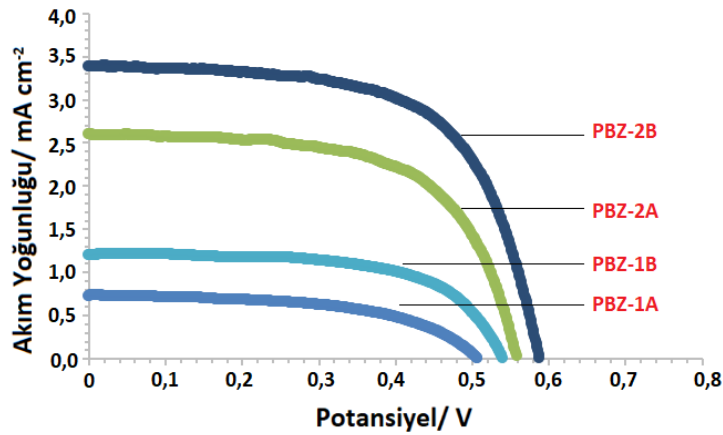
Boya duyarlı güneş pili hücresi üretimi: FTO üzerine 20 nm boyutundaki TiO<sub>2</sub> çamuru Doctor Blade yöntemine göre tatbik edildi. FTO/TiO<sub>2</sub> yapısı, PBZ-1A, PBZ-2A, PBZ-1A-SPC, PBZ-2A-SPC bileşikleri için çözücüsü etanol, PBZ-1B ve PBZ-2B bileşikleri için çözücüsü etanol:THF (hacimce 1:1) ve PBZ-1B-SPC ve PBZ-2B-SPC bileşikleri için çözücüsü CHCl<sub>3</sub> olan çözeltilerde (0.3 mM) 24 saat süreyle bekletilmiştir. Daha sonra çözeltilerden çıkarılan bu yapılar (anotlar) platinize edilmiş FTO (katot) ile birleştirildi. Elektrotların arasına elektrolit olarak I<sup>-</sup>/I<sub>3</sub><sup>-</sup> redoks çifti enjekte edilmiştir.



Şekil 8.5. Laboratuvar çalışmalarında üretilen güneş pili hücresi.

J-V verilerinde yer alan  $J_{sc}$ 'nin (kısa devre akımı) birimi  $\text{mA cm}^{-2}$  ve  $V_{oc}$ 'nin (açık devre voltajı) birimi V'tur. Çalışmamız kapsamında sentezlenen PBZ ve PBZ-SPC polimerik boyaların güneş pili güç dönüşüm verimlilikleri, AM 1.5 gün ışığında simüle edilerek hesaplanmış ve sonuçlar kaydedilmiştir.

PBZ ve PBZ-SPC polimerik boyaların potansiyel-akım yoğunluğu grafikleri aşağıdaki gibidir:



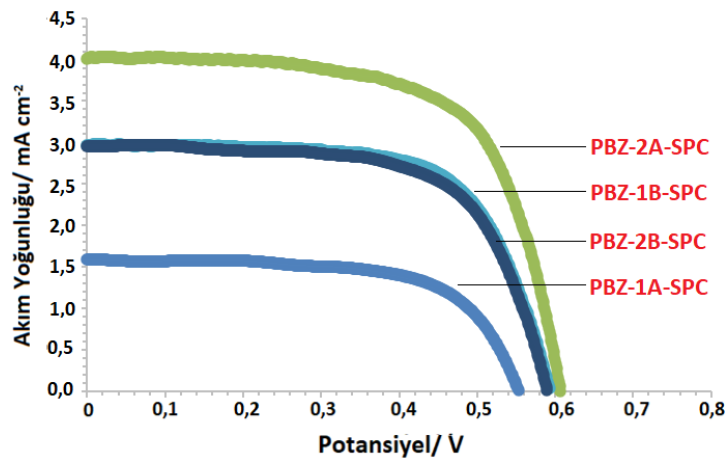
Şekil 8.6. PBZ polimerik boyalarına ait potansiyel-akım yoğunluğu grafiği.

Ankor grup etkisi:

Karboksilik asit ve 2-siyanoakrilik asit akseptör grupların boya duyarlı güneş pil verimliliğine olan etkisi incelenmiştir. Karboksilik asit grubuna sahip PBZ-1A ve 2-siyanoakrilik asit grubuna sahip PBZ-2A boya moleküllerinin güneş pili güç dönüşüm verimlilikleri karşılaştırıldığında 2-siyanoakrilik asit içeren boyanın  $\text{TiO}_2$ 'ye daha iyi

tutunduğu, daha güçlü bağ oluşturduğu ve daha yüksek güç dönüşüm verimliliğine katkı sağladığı görülmüştür.

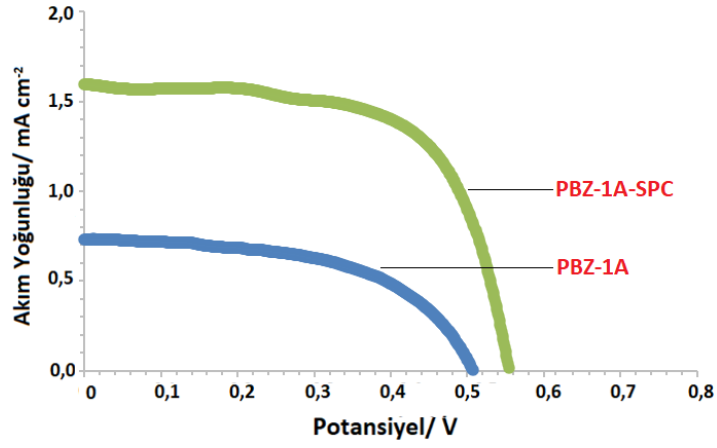
PBZ-1A ve PBZ-2A,  $CF_3$  fonksiyonel grubu içerirken PBZ-1B ve PBZ-2B boylarında ekstra bir fonksiyonel grup bulunmamaktadır. Gerçekleştirilen çalışmalar neticesinde, triflorometil grubu içeren PBZ-1A ve PBZ-2A polimerik boylarının triflorometil grubu içermeyen PBZ-1B ve PBZ-2B polimerik boylarına göre daha düşük güç dönüşüm verimliliklerine sahip oldukları sonucuna varılmıştır.



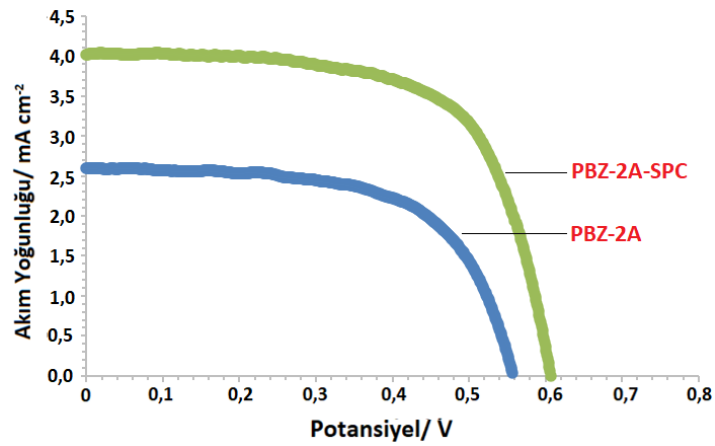
Şekil 8.7. PBZ-SPC polimerik boylarına ait potansiyel-akım yoğunluğu grafiği.

PBZ-SPC polimerik boyların güneş pili uygulaması güç dönüşüm verimlilikleri üzerine etkileri karşılaştırılmıştır. SPC grubuna sahip polimerik boyların güç dönüşüm verimliliklerinde, sırasıyla PBZ-1A polimerine göre yaklaşık 3 kat verim artışı, PBZ-2A polimerine göre yaklaşık 2 kat verim artışı, PBZ-1B polimerine göre yaklaşık 3 kat verim atışları gözlenmişken PBZ-2B polimerine göre ise az miktar verim kaybı gözlenmiştir.

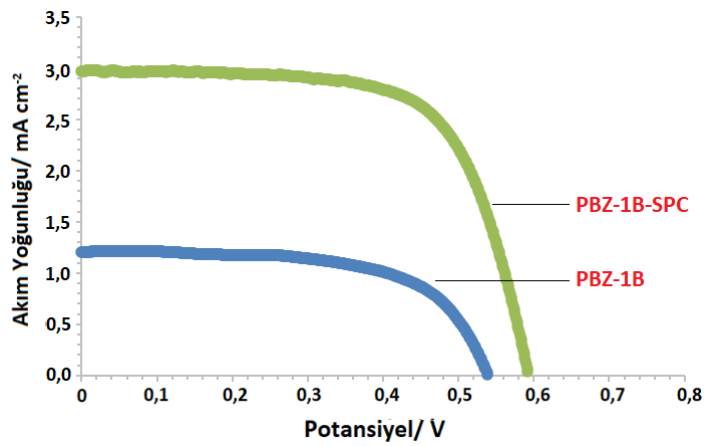
Ayrıca, PBZ ve PBZ-SPC polimerik boyalarının güç dönüşüm verimlilikleri ayrı ayrı hesaplanarak karşılaştırma grafikleriyle sunulmuştur.



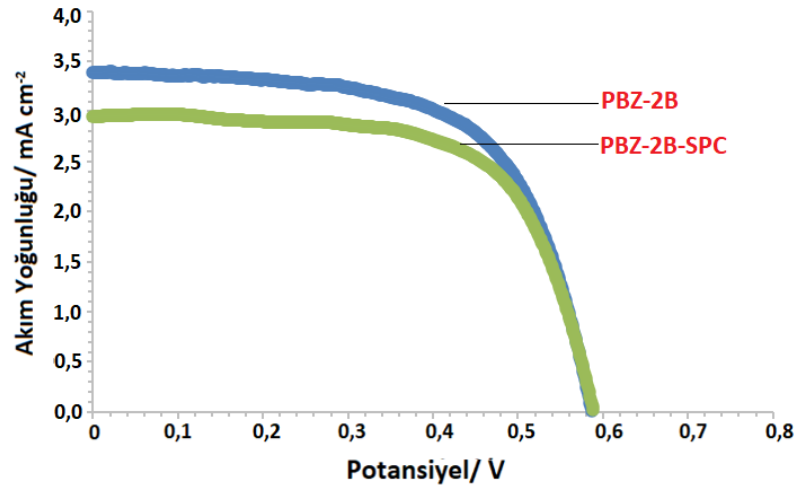
Şekil 8.8. PBZ-1A ve PBZ-1A-SPC polimerik boyalarına ait potansiyel-akım yoğunluğu grafiği.



Şekil 8.9. PBZ-2A ve PBZ-2A-SPC polimerik boyalarına ait potansiyel-akım yoğunluğu grafiği.



Şekil 8.10. PBZ-1B ve PBZ-1B-SPC polimerik boyalarına ait potansiyel-akım yoğunluğu grafiği.

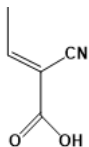
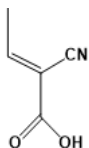
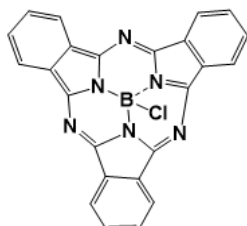


Şekil 8.11. PBZ-2B ve PBZ-2B-SPC polimerik boyalarına ait potansiyel-akım yoğunluğu grafiği.

SPC boyasının etkisi:

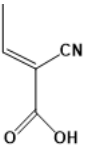
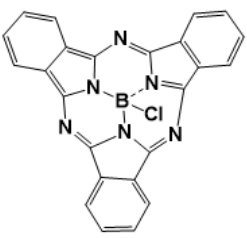
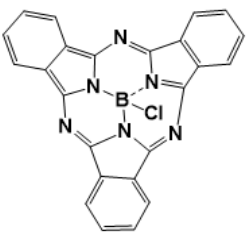
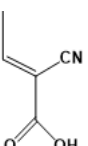
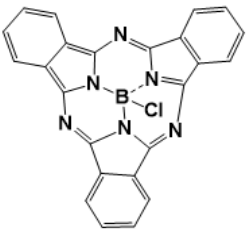
Bor subftalosiyanın içeren PBZ-1A-SPC, PBZ-2A-SPC, PBZ-1B-SPC ve PBZ-2B-SPC boyaları subftalosiyanın içermeyen PBZ-1A, PBZ-2A, PBZ-1B ve PBZ-2B polimerik boyalarıyla kıyaslandığında PBZ-2B-SPC boyası haricinde SPC boyasının güneş pili verimliliğini artırması açısından güçlü bir etkisinin olduğu görülmektedir. PBZ-2B-SPC'nin daha düşük verimlilik göstermesinin ise makromolekülün sterik etkisi veya boyanın iyi tutunamadığından kaynaklı olabileceği öngörülmektedir.

Tablo 8.1. Güneş pili uygulama parametreleri ve sonuçları.

No	İsim	Fonksiyonel grup	J <sub>sc</sub>	V <sub>OC</sub>	FF	PCE
1	PBZ-1A	-CF <sub>3</sub> -COOH	0,73	0,51	0,54	0,20
2	PBZ-2A	-CF <sub>3</sub> 	2,60	0,56	0,62	0,90
3	PBZ-1B	-COOH	1,20	0,54	0,63	0,41
4	PBZ-2B		3,38	0,59	0,63	1,25
5	PBZ-1A-SPC	-CF <sub>3</sub> -COOH 	1,59	0,55	0,65	0,57



Tablo 8.1. (Devam)

No	İsim	Fonksiyonel grup	Jsc	V <sub>oc</sub>	FF	PCE
6	PBZ-2A-SPC	-CF <sub>3</sub>	4,01	0,60	0,66	1,61
						
						
7	PBZ-1B-SPC	-COOH	2,97	0,59	0,68	1,20
						
8	PBZ-2B-SPC	-CF <sub>3</sub>	2,95	0,59	0,65	1,13
						
						

## BÖLÜM 9. TARTIŞMA VE SONUÇLAR

Bu çalışmada, ilk olarak karboksilik asit, 2-siyanoakrilik asit gibi farklı elektron çekici (ankor/akseptör) ve triflorometan gibi elektron verici (dönor) fonksiyonel gruplara sahip benzoksazin monomerleri sentezlenmiştir. İkinci basamakta, benzoksazin monomerleri DMAE katalizörü varlığında polimerlerine dönüştürülmüştür. Üçüncü basamakta ise hem termal hem de mikrodalga yöntemle polibenzoksazin ve subftalosiyanın kompozitleri üretilmiştir. Son olarak farklı dönör ve akseptör gruplara sahip polimer ve ilave dönör grubun yapıya eklenmesiyle oluşan polimer kompozitlerinin güneş pili uygulamaları çalışılmıştır.

Bu amaçla, termal yöntemle BZ-1A, BZ-2A, BZ-1B ve BZ-2B monomerleri, PBZ-1A, PBZ-2A, PBZ-1B ve PBZ-2B polimerleri ve PBZ-1A-SPC, PBZ-2A-SPC, PBZ-1B-SPC ve PBZ-2B-SPC kompozitleri ve mikrodalga yöntemle PBZ-1A-SPC-MW, PBZ-2A-SPC-MW, PBZ-1B-SPC-MW ve PBZ-2B-SPC-MW kompozitleri üretilmiştir. Sentezlenen monomer, polimer ve polimer kompozitlerinin yapı tayini için FT-IR, optik ve floresans özellikleri için UV-Vis ve floresans, ortalama molekül ağırlıkları tayini için GPC, termal analizleri için TG-DSC ve yüzey morfolojisi görüntülemeleri için SEM-EDX ile karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir.

Çalışmada, D- $\pi$ -A ve D-D- $\pi$ -A yapılı polimerik boyaların güneş pili verimlilikleri detaylandırılmış ve PBZ-2B ve PBZ-2A-SPC numunesi için sırasıyla ve %1,25 ve %1,61 maksimum güç dönüşüm verimlilikleri hesaplanmıştır.

Çalışma verilerine göre, benzoksazin temelli polimer ve polimer kompozitleri, güneş pili uygulamaları için umut vaat etmektedir. Ayrıca, literatür araştırmaları neticesinde görüldü ki, benzoksazin temelli polimerlerin güneş pili uygulamaları ilk defa bu çalışmada gerçekleştirilmiş ve literatüre kazandırılmıştır.

## KAYNAKLAR

- [1] Hatfield, C.B., Oil back on the global agenda, *Nat. Lond.*, 387, 1997.
- [2] Service, R.F., Solar energy. Is it time to shoot for the sun?, *Science*, 309, 548-551, 2005.
- [3] Alsema, E.A., Energy pay-back time and CO<sub>2</sub> emissions of PV systems, *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, 8(1), 17-25, 2000.
- [4] Nazeeruddin, Md.K., Baranoff, E., Grätzel M., Dye-sensitized solar cells: A brief overview, *Sol. Energy*, 85(6), 1172-1178, 2011.
- [5] Kibria, M., Ahammed, A., Sonyy, S., Sony, F., Hossain, S.U.I., A Review: Comparative studies on different generation solar cells technology, Proceedings of 5th International Conference on Environmental Aspects of Bangladesh, 2014.
- [6] Noman, M., Ahmad, M.S., Bai, S., Chapter 2 - Dye-sensitized solar cells: a comprehensive introduction, Ed. Academic Press, 25-43, 2022.
- [7] Narayan, M.R., Review: Dye sensitized solar cells based on natural photosensitizers, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 16(1), 208-215, 2012.
- [8] Adedokun, O., Titilope, K., Awodugba, A.O., Review on Natural Dye-Sensitized Solar Cells (DSSCs), *Int. J. Eng. Technol.*, 2(2), 34, 2016.
- [9] Grätzel, M., Dye Sensitized Solar Cells, *J. Photochem. Photobiol. C*, 4, 145-153, 2003.
- [10] Hu, W.H., Huang, K.W., Kuo, S.W., Heteronucleobase-functionalized benzoxazine: synthesis, thermal properties, and self-assembled structure formed through multiple hydrogen bonding interactions, *Polym. Chem.*, 3, 1546-1554, 2012.
- [11] Guo, D.C., Mi, J., Hao, G.P., Dong, W., Xiong, G., Li, W.C., Lu, A.H., Ionic liquid C<sub>16</sub>mimBF<sub>4</sub> assisted synthesis of poly(benzoxazine-co-resol)-based hierarchically porous carbons with superior performance in supercapacitors, *Energy Environ. Sci.*, 6, 652-659, 2013.
- [12] Saçak, M., *Polimer Kimyası*, 8. Baskı, 2018.

- [13] Jiang, J.M., Yuan, M.C., Dinakaran, K., Hariharan, A., Wei, K.H., Crystalline donor–acceptor conjugated polymers for bulk heterojunction photovoltaics, *J. Mater. Chem. A*, 1(14), 4415-4422, 2013.
- [14] Su, Y.W., Lan, S.C., Wei, K.H., Organic photovoltaics, *Mater. Today*, 15(12), 554-562, 2012.
- [15] Chou, Y.H., Takasugi, S., Goseki, R., Ishizone, T., Chen, C.W., Nonvolatile organic field-effect transistor memory devices using polymer electrets with different thiophene chain lengths, *Polym. Chem.*, 5(3), 1063-1071, 2013.
- [16] Song, S., Cho, B., Kim, T.W., Ji Y., Jo, M., Wang, G., Choe, M., Kahng, Y.H., Hwang, H., Lee, T., Three-dimensional integration of organic resistive memory devices, *Adv. Mater. Deerfield Beach Fla*, 22(44), 5048-5052, 2010.
- [17] Ishii, N., Kato, T., Abe, J., Real-time dynamic holographic material using a fast photochromic molecule, *Sci. Rep.*, 2, 819, 2021.
- [18] Maldonado, J.L., Ambriz, V.M.H., Rodríguez, M., Ortíz, G.R., Nava, M.A.M., García, O.B., Santillan, R., Farfán, N., Reversible holography and optical phase conjugation for image formation/correction using highly efficient organic photorefractive polymers, *J. Appl. Res. Technol.*, 13, 537–542, 2015.
- [19] Xu, R.P., Li, Y.Q., Tang, J.X., Recent advances in flexible organic light-emitting diodes, *J. Mater. Chem. C*, 4(39), 9116-9142, 2016.
- [20] Farinola, G.M., Ragni, R., Electroluminescent materials for white organic light emitting diodes, *Chem. Soc. Rev.*, 40, 3467–3482, 2011.
- [21] Chanda, M., Introduction to Polymer Science and Chemistry: A Problem-Solving Approach, 1. Baskı, Boca Raton: CRC Press, 2006.
- [22] Hiemenz, P.C., Lodge, R.P., Polymer Chemistry, 2. Baskı, Boca Raton: CRC Press, 2007.
- [23] Fleischmann, C., Lievenbrück, M., Ritter, H., Polymers and Dyes: Developments and Applications, *Polymers*, 7(4), 717-746, 2015.
- [24] Iqbal, Z., Wu, W.Q., Kuang, D.B., Wang, L., Meier, H., Cao, D., Phenothiazine-based dyes with bilateral extension of  $\pi$ -conjugation for efficient dye-sensitized solar cells, *Dyes Pigm*, 96, 722-731, 2013.
- [25] Kim, M.J., Yu, Y.J., Kim, J.H., Yung, Y.S., Kay, K.Y., Ko, S.B., Lee, C.R., Jang, I.H., Kwon, Y.K., Park N.G., Tuning of spacer groups in organic dyes for efficient inhibition of charge recombination in dye-sensitized solar cells, *Dyes Pigm*, 95(1), 134-141, 2012.

- [26] Li, X., Xia, Y., Xu, W., Ran, Q., Gu, Y., The curing procedure for a benzoxazine–cyanate–epoxy system and the properties of the terpolymer, *Polym. Chem.*, 3(6), 1629-1633, 2012.
- [27] Sekhon S.S., Arora, N., PalSingh, H., Effect of donor number of solvent on the conductivity behaviour of nonaqueous proton-conducting polymer gel electrolytes, *Solid State Ion.*, 160(3–4), 301-307, 2003.
- [28] Hagfeldt, A., Boschloo, G., Sun, L., Kloo, L., Pettersson H., Dye-Sensitized Solar Cells, *Chem. Rev.*, 110(11), 6595-6663, 2010.
- [29] Hariharan, A., Kesava, M., Alagar, M., Dinakaran, K., Subramanian, K., Optical, electrochemical, and thermal behavior of polybenzoxazine copolymers incorporated with tetraphenylimidazole and diphenylquinoline, *Polym. Adv. Technol.*, 29(1), 355-363, 2018.
- [30] Zhang, K., Zhuang, Q., Liu, X., Cai, R., Yang, G., Han, Z., Synthesis and copolymerization of benzoxazines with low-dielectric constants and high thermal stability, *RSC Adv.*, 3(15), 5261-5270, 2013.
- [31] Theerthagiri, J., Senthil, A.R., Madhavan, J., Maiyalagan, T., Recent Progress in Non-Platinum Counter Electrode Materials for Dye-Sensitized Solar Cells, *ChemElectroChem*, 2(7), 928-945, 2015.
- [32] Sirithip, K., Morada, S., Namuangruk, S., Keawin, T., Jungsuttiwong, S., Sudyoadsuk, T., Promarak T., Synthesis and characterization of  $\beta$ -pyrrolic functionalized porphyrins as sensitizers for dye-sensitized solar cells, *Tetrahedron Lett.*, 19(54), 2435-2439, 2013.
- [33] Brown, E.A., Rider, D.A., Pegylated Polybenzoxazine Networks with Increased Thermal Stability from Miscible Blends of Tosylated Poly(ethylene glycol) and a Benzoxazine Monomer, *Macromolecules.*, 50(17), 6468–6481, 2017.
- [34] Zhang, S., Rana, Q., Gu, Y., Polymerization mechanism of 1,3-benzoxazine catalyzed by  $\text{PCl}_5$  and rearrangement of chemical structures, *Eur. Polym. J.*, 142, 2020.
- [35] Patil, D., Phalak, G., Mhaske, S., Enhancement of anti-corrosive performances of cardanol based amine functional benzoxazine resin by copolymerizing with epoxy resins, *Prog. Org. Coat.*, 105, 18-28, 2017.
- [36] Taskin, O.S., Kiskan, B., Yagci, Y., Polybenzoxazine Precursors As Self-Healing Agents for Polysulfones, *Macromolecules*, 46(22), 8773-8778, 2013.
- [37] Hariharan, A., Srinivasan, K., Murthy, c., Alagar, M., A Novel Imidazole-Core-Based Benzoxazine and Its Blends for High-Performance Applications, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 56, 33, 9347–9354, 2017.

- [38] Rajamanikam, R., Pichaimani, P., Kumar, M., Muthukaruppan, A., Optical and thermomechanical behavior of benzoxazine functionalized ZnO reinforced polybenzoxazine nanocomposites, *Polym. Compos.*, 38(9), 1881-1889, 2017.
- [39] Ishida, H., Agag, T., *Handbook of Benzoxazine Resins*, 1. Baskı, 2011.
- [40] Wang, H., Zhu, R., Yang, P., Gu, Y., A study on the chain propagation of benzoxazine, *Polym. Chem.*, 7(4), 860-866, 2016.
- [41] Machin, A.t., Puchot, L., Verge, P., Design and Synthesis of Bio-Based Benzoxazines, *Paint. Coat. Ind.*, 53-69, 2018.
- [42] Fu, F., Huang, M., Zhang, W., Zhao, Y., Liu, X., Thermally assisted self-healing behavior of anhydride modified polybenzoxazines based on transesterification, *Sci. Rep.*, 8, 10325, 2018.
- [43] Yagci, Y., Kiskan, B., Ghosh N.N., Recent advancement on polybenzoxazine—A newly developed high performance thermoset, *J Polym Sci A Polym Chem.*, 47(21), 5565-5576, 2009.
- [44] Sini N.K., Endo, T., Toward Elucidating the Role of Number of Oxazine Rings and Intermediates in the Benzoxazine Backbone on Their Thermal Characteristics, *Macromolecules*, 49(22), 8466-8478, 2016.
- [45] Zhang, S., Yang, P., Bai, Y., Zhou, T., Zhu, R., Gu, Y., Polybenzoxazines: Thermal Responsiveness of Hydrogen Bonds and Application as Latent Curing Agents for Thermosetting Resins, *ACS Omega*, 2(4), 1529-1534, 2017.
- [46] Agag, T., Geiger, S., Alhassan S.M., Qutubuddin, S., Ishida H., Low-Viscosity Polyether-Based Main-Chain Benzoxazine Polymers: Precursors for Flexible Thermosetting Polymers, *Macromolecules*, 43(17), 7122–7127, 2010.
- [47] Takeichi, T., Kawauchi, T., Agag, T., High Performance Polybenzoxazines as a Novel Type of Phenolic Resin, *Polym. J.*, 40, 1121-1131, 2008.
- [48] Rohimi, N.f., Roslan, R.B., Salim, N., Mustapha, S.N.H.B., Zakaria, S., Chia, C.H., Lignin-Based Polybenzoxazine Derived from Empty Fruit Bunch Fibers with Good Thermal and Mechanical Properties, *Mater. Sci. Forum*, 121-126, 2020.
- [49] Mohamed, M.G., Kuo, S.W., Polybenzoxazine/Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS) Nanocomposites, *Polymers*, 8(6), 225, 2016.
- [50] Wang, C.F., Su, Y.C., Kuo, S.W., Huang, C.F., Sheen, Y.C., Chang, F.C., Low-surface-free-energy materials based on polybenzoxazines, *Angew. Chem. Int. Ed Engl.*, 45(14), 2248-2251, 2006.

- [51] Lin, C.H., Chien, C.K., Chen, C.H., Juang, T.Y., Photo-sensitive benzoxazine II: chalcone-containing benzoxazine and its photo and thermal-cured thermoset, *RSC Adv.*, 7(60), 37844-37851, 2017.
- [52] Ratna, D., Handbook of thermoset resins. Shawbury: iSmithers, 2009.
- [53] Gardziella, A., Pilato, L.A., Knop, A., Phenolic Resins: Chemistry, Applications, Standardization, Safety and Ecology, 2. Baskı. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2000.
- [54] Arslan, M., Kiskan, B., Yagci, Y., Benzoxazine-Based Thermosets with Autonomous Self-Healing Ability, *Macromolecules*, 48(5), 1329–1334, 2015.
- [55] Lin, C.H., Chang, S.L., Shen, T.Y., Shih, Y.S., Lin, H.T., Wang C.F., Flexible polybenzoxazine thermosets with high glass transition temperatures and low surface free energies, *Polym. Chem.*, 3(4), 935-945, 2012.
- [56] Dai, J., Teng, N., Peng, Y., Liu, Y., Cao, L., Zhu, J., Liu, X., Biobased Benzoxazine Derived from Daidzein and Furfurylamine: Microwave-Assisted Synthesis and Thermal Properties Investigation, *ChemSusChem*, 11(18):3175-3183, 2018.
- [57] Dunkers, j., Ishida, H., Reaction of benzoxazine-based phenolic resins with strong and weak carboxylic acids and phenols as catalysts, 37(13), 1913-1921, 1999.
- [58] Oie, H., Mori, A., Sudo, A., Endo, T., Synthesis of networked polymer based on ring-opening addition reaction of 1,3-benzoxazine with resorcinol, *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.*, 50(22), 4756-4761, 2012.
- [59] Beyazkilic, Z., Kahveci, M.U., Aydogan, B., Kiskan, B., Yagci, Y., Synthesis of polybenzoxazine precursors using thiols: Simultaneous thiol-ene and ring-opening reactions, *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.*, 50(19), 4029-4036, 2012.
- [60] Galià, R., Cádiz, M., Lligadas, V., Reina, G., Ronda, J.A., Juan, C.,  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  in alcoholic media, an efficient initiator in the cationic polymerization of phenyl-1,3-benzoxazines, 12(51), 23, 2013.
- [61] Liu, C., Shen, D., Sebastián, R.M., Marquet, J., Schönfeld, R., Catalyst effects on the ring-opening polymerization of 1,3-benzoxazine and on the polymer structure, *Polymer*, 12(54), 2873-2878, 2013.
- [62] Sudo, A., Kudoh, R., Nakayama, H., Arima, K., Endo, T., Selective Formation of Poly(N,O-acetal) by Polymerization of 1,3-Benzoxazine and Its Main Chain Rearrangement, *Macromolecules*, 41(23), 9030–9034, 2008.

- [63] Arnebold, A., Schorsch, O., Stelten, J., Hartwig, A., Resorcinol-based benzoxazine with low polymerization temperature, *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.*, 52(12), 1693-1699, 2014.
- [64] Wang, Y.X., Ishida, H., Synthesis and Properties of New Thermoplastic Polymers from Substituted 3,4-Dihydro-2H-1,3-benzoxazines, *Macromolecules*, 33, 8, 2839–2847, 2000.
- [65] Soto, M., Hiller, M., Oschkinat, H., Koschek, K., Multifunctional Benzoxazines Feature Low Polymerization Temperature and Diverse Polymer Structures, *Polymers*, 8, 8, 2016.
- [66] Ranjith, S., Thenmozhi, S., Manikannan, R., Muthusubramanian, S., Subbiahpandi, A., 3,3'-(p-Phenyl-ene)bis-(3,4-dihydro-2H-1,3-benzoxazine), *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Rep. Online*, 65(3), 3, 2009.
- [67] Ishida H., Overview and Historical Background of Polybenzoxazine Research, *Handbook of Benzoxazine Resins*, 1. Baskı, Ed. Amsterdam: Elsevier, 3-81, 2011.
- [68] Ramaiyan, M., Muthusubramanian, S., Synthesis and biological activity of 6-alkyl\chlorine-3-4-(6-alkyl\chlorine-2H-benzo[e][1,3]oxazin-3(4H)-yl)phenyl)-3,4-dihydro-2H-benzo[e][1,3]oxazines.”, *Indian J. Chem. Sect. B*, 49, 1083-1087, 2010.
- [69] Oliveira, J.R., Freitas, D.B., Oliveira, J.F.R., Mele, G., Mazzetto, S.E., Lomonaco, D., New opportunity for sustainable benzoxazine synthesis: A straight and convenient one-pot protocol for formaldehyde-free bio-based polymers, *Eur. Polym. J.*, 156, 110596, 2021.
- [70] Ishida, H., Process for preparation of benzoxazine compounds in solventless systems, US5543516A, 1996.
- [71] Wang y.X., Ishida, H., Cationic ring-opening polymerization of benzoxazines, *Polymer*, 40(16), 4563-4570, 1999.
- [72] Lochab, B., Monisha, M., Amarnath, N., Sharma, P., Mukherjee, S., Ishida, H., Review on the Accelerated and Low-Temperature Polymerization of Benzoxazine Resins: Addition Polymerizable Sustainable Polymers, *Polymers*, 13, 8, 2021.
- [73] Olgun, U., Erdoğan, E., Gülfen, M., Yıldız, S.Z., Nano-gold-based synthesis, characterization and band gap energies of gold(III)-2(3)-tetrakis(allyloxy)-substituted phthalocyanine and gold(III)-phthalocyanine dyes, *J. Mater. Sci. Mater.*, 957-4522, 2021.



- [74] 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, 676-677, 1954.
- [75] Kasapoglu, F., Cianga, I., Yagci, Y., Takeichi, T., Photoinitiated cationic polymerization of monofunctional benzoxazine, *J Polym Sci A Polym Chem.*, 41(21), 3320-3328, 2003.
- [76] Sariciftci, N.S., Smilowitz, L., Heeger, A.J., Wudl, F., Photoinduced Electron Transfer from a Conducting Polymer to Buckminsterfullerene, 27(258), 1474-1476, 1992.
- [77] Deliballi, Z., Kışkan, B., Yagci, Y., Main-chain benzoxazine precursor block copolymers, *Polym. Chem.*, 1-3, 2017.
- [78] Grishchuk, S., Sorochynska, L., Vorster, O.C., Kocsis, J.K., Structure, thermal, and mechanical properties of DDM-hardened epoxy/benzoxazine hybrids: Effects of epoxy resin functionality and ETBN toughening, *J. Appl. Polym. Sci.* 2012.
- [79] Ishida, H., Lee, Y., Study of exchange reaction in polycarbonate-modified polybenzoxazine via model compound, *J. Appl. Polym. Sci.*, 83, 1848-1855, 2002.
- [80] Rimdusit, S., Pirstpindvong, S., Tanthapanichakoon, W., Damrongsakkul, S., Toughening of polybenzoxazine by alloying with urethane prepolymer and flexible epoxy: A comparative study, *Polym. Eng. Sci.*, 45(3), 288-296, 2005.
- [81] Claessens C.G., Rodríguez, D.G., Morgade, M.S.R., Medina A., and Tomás Torres, Subphthalocyanines, Subporphyrines, and Subporphyrins: Singular Nonplanar Aromatic Systems, *Chem. Rev.*, 114(4), 2192–2277, 2014.
- [82] Kaddish, K.M., Smith K.M., Cuillard R., *Handbook of Porphyrin Science*, World Scientific Publishing Company, 21, 2012.
- [83] Guilleme, J., Fernández, L.M., Rodríguez, D.G., Corral, I., Yáñez, M., Torres, T., An Insight into the Mechanism of the Axial Ligand Exchange Reaction in Boron Subphthalocyanine Macrocycles, *J. Am. Chem. Soc.*, 136(40), 14289–14298, 2014.
- [84] Claessens C.G., Rodríguez, D.G., Rey, B., Torres, T., Mark, G., Schuhmann H.P., Sonntag C.V., MacDonald J.G., Nohr, R.S., Highly Efficient Synthesis of Chloro- and Phenoxy-Substituted Subphthalocyanines”, *Eur. J. Org. Chem.*, 14, 2547-2551, 2003.
- [85] Xu, H., Jiang, X.J., Chan, E.Y.M., Fong, W.P., Ng, D.K.P., Synthesis, photophysical properties and in vitro photodynamic activity of axially substituted subphthalocyanines, *Org. Biomol. Chem.*, 5(24), 3987-3992, 2007.

- [86] Morse, G.E., Bender T.P., Boron Subphthalocyanines as Organic Electronic Materials, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 4(10), 5055–5068, 2012.
- [87] Chirkova, Z.V., Sharunov, V.S., Filimonov, S.I., Abramov, I.G., Firgang, S.I., Stashina, G.A., Synthesis of substituted indazole-5,6-dicarbonitriles, *Russ. J. Org. Chem.*, 48(12), 1557-1560, 2012.
- [88] Walter, M.G., Rudine, A.B., Wamser, C.C., Porphyrins and phthalocyanines in solar photovoltaic cells, *J. Porphyr. Phthalocyanines*, 14(09), 759-792, 2010.
- [89] Ebenhoch, B., Prasetya, N.B.A., Rotello, V.M., Cooke, G., Samuel, I.D.W., Solution-processed boron subphthalocyanine derivatives as acceptors for organic bulk-heterojunction solar cells, *J. Mater. Chem. A*, 3(14), 7345-7352, 2015.
- [90] Duan, C., Zango, G., Iglesias, M.G., Colberts, F.J.M., Wienk, M.M., Daz, M.V.M., Janssen, R.A.J., Torres, T., The Role of the Axial Substituent in Subphthalocyanine Acceptors for Bulk-Heterojunction Solar Cells, *Angew. Chem. Int. Ed Engl.*, 56(1), 148-152, 2017.
- [91] Shimizu, S., Miura, A., Khene, S., Nyokong, T., Kobayashi, N., Chiral 1,2-Subnaphthalocyanines, *J. Am. Chem. Soc.*, 133(43), 17322-17328, 2011.
- [92] Zheng, Y., Yang, F., Wang, C., Yu, J., ve Wei, B., Enhanced performance of SubPc planar heterojunction solar cells with a novel luminescent sensitizer of 4,4'-bis[(N-carbazole)styryl]biphenyl, *Synth. Met.*, 229, 52-56, 2017.
- [93] Li, G., Zheng, S., Exploring the effects of axial halogen substitutions of boron subphthalocyanines on the performance of BsubPC/C60 organic solar cells: a DFT/TDDFT-based computational study, *New J. Chem.*, 43(32) 12719-12726, 2019.
- [94] Torres, T., Von Subphthalocyaninen zu Subporphyrinen, *Angew. Chem.*, 118(18), 2900-2903, 2006.
- [95] Shibara, N., Das, B., Tokunaga, E., Shiro, M., Trifluoroethoxy-Coating Improves the Axial Ligand Substitution of Subphthalocyanine, *Chem. Eur. J*, 16(25), 7554-7562, 2010.
- [96] Guilleme, J., Rodriguez, D.G., Triflate-Subphthalocyanines: Versatile, Reactive Intermediates for Axial Functionalization at the Boron Atom, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 50(15), 3506-3509, 2011.
- [97] Mori, S., Shibata, N., Synthesis and application of trifluoroethoxy-substituted phthalocyanines and subphthalocyanines, *Beilstein J. Org. Chem.*, 13, 2273-2296, 2017.

- [98] Sfyri, G., Kumar, C.V., Sabapathi, H., Giribabu, L., Andrikopoulos, K.S., Stathatos, E., Lianos, P., Subphthalocyanine as hole transporting material for perovskite solar cells, *RSC Adv.*, 5(85), 69813-69818, 2015.
- [99] Chen, C., Design, synthesis and characterization of new organic semi-conductors for photovoltaics, Toulouse Üniversitesi, Doktora tezi, 247, 2016.
- [100] Regan, B.O., Grätzel, M., A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films, *Nature*, 353, 737-740, 1991.
- [101] Nazeeruddin, M.K., Kay, A., Rodicio, I., Baker, R.H., Mueller, E., Liska, P., Vlachopoulos, N., Graetzel, M., Conversion of light to electricity by cis-X<sub>2</sub>bis(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(14), 6382-6390, 1993.
- [102] Burschka, J., Pellet, N., Moon, S.J., Baker, R.H., Gao, P., Nazeeruddin, M.K., Gratzel, M., Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells, *Nature*, 499, 316-319, 2013.
- [103] [www.google.com.tr](http://www.google.com.tr), How do Photovoltaics Work?, Erişim Tarihi: 12.10.2021.
- [104] Hardin, B.E., Snaith, H.J., McGehee, M.D., The renaissance of dye-sensitized solar cells, *Nat. Photon.*, 6,(3), 162-169, 2012.
- [105] Yu, Z., Li, F., Sun, L., Recent advances in dye-sensitized photoelectrochemical cells for solar hydrogen production based on molecular components, *Energy Environ. Sci.*, 8(3), 760-775, 2015.
- [106] Lee, C.P., Lin, R.Y.Y., Lin, L.Y., Li, C.T., Chu, T.C., Sun, S.S., Lin, J.T., Ho, K.C., Recent progress in organic sensitizers for dye-sensitized solar cells, *RSC Adv.*, 5(30), 23810-23825, 2015.
- [107] O'Regan, B.C., Durrant, J.R., Kinetic and energetic paradigms for dye-sensitized solar cells: moving from the ideal to the real, *Acc. Chem. Res.*, 42(11), 1799-1808, 2009.
- [108] Mishra, A., Fischer, M.K.R., Bäuerle, P., Metal-Free Organic Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells: From Structure: Property Relationships to Design Rules, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 48(14), 2474-2499, 2009.
- [109] Ye, M., Wen, x., Wang, M., Locozzia, J., Zhang, N., Lin, C., Lin, Z., Recent advances in dye-sensitized solar cells: from photoanodes, sensitizers and electrolytes to counter electrodes, *Mater. Today*, 18(3), 155-162, 2015.

- [110] Arslan, B.S., Ülüş, S.N., Merve, G., Arkan, B., Güzel, E., Avcı, D., Nebioğlu, M., Şişman, İ., Insight into the effects of the donors and pi-spacers on the photovoltaic performance of quinoline and pyridocarbazole based DSSCs, *Opt. Mater.*, 106, 109974, 2020.
- [111] Perron, H., Domain, C., Roques, J., Drot, R., Optimisation of accurate rutile TiO<sub>2</sub> (110), (100), (101) and (001) surface models from periodic DFT calculations, *Theor. Chem. Acc.*, 117(4):565-574, 2007.
- [112] Ferrere, S., Gregg, B.A., New perylenes for dye sensitization of TiO<sub>2</sub>, *New J. Chem.*, 26(9), 1155-1160, 2002.
- [113] Komori, T., Amao, Y., Near-infrared sensitization solar cell with the electrode of aluminium phthalocyanine adsorbed on nanocrystalline titanium dioxide film, *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines, J. Porphyr. Phthalocyanines*, 06(03), 211-216, 2002.
- [114] Bellini, E., Semi-transparent dye-sensitized solar module with 8.7% efficiency, *pv magazine International*, Erişim Tarihi: 11.12.2020.
- [115] Ordu, G., Organik Boya Esaslı Nanokristal Yapılı İnce Film Güneş Pili Üretimi, Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri, Enstitüsü, Güneş Enerjisi Anabilim Dalı, Doktora Tezi, 2006.
- [116] Akkus, B., Kiskan, B., Yagci, Y., Combining polybenzoxazines and polybutadienes via simultaneous inverse and direct vulcanization for flexible and recyclable thermosets by polysulfide dynamic bonding, *Polym. Chem.*, 10(42), 5743-5750, 2019.
- [117] Ning, X., Ishida, H., Phenolic materials via ring-opening polymerization of benzoxazines: Effect of molecular structure on mechanical and dynamic mechanical properties, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, 32(5), 921-927, 1994.
- [118] Omata K., Kuwahara, S., Katayama, K., Qing, S., Toyoda, T., Lee, K.M., Wu, C.G., The cause for the low efficiency of dye sensitized solar cells with a combination of ruthenium dyes and cobalt redox, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 17(15), 10170-10175, 2015.
- [119] Kawashima, T., Ezure, T., Okada, K., Matsui, H., Goto, K., Tanabe, N., FTO/ITO double-layered transparent conductive oxide for dye-sensitized solar cells, *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, 1-3(164), 199-202, 2004.
- [120] Yamanaka, N., Kawano, R., Kubo, W., Kitamura, T., Wada, Y., Watanabe, M., Yanagida, S., Ionic liquid crystal as a hole transport layer of dye-sensitized solar cells, *Chem. Commun.*, 6, 740-742, 2005.

- [121] Hsu, H.Y., Cheng, C.W., Huang, W.K., Lee, Y.P., Diao, E., Femtosecond Infrared Transient Absorption Dynamics of Benzimidazole-Based Ruthenium Complexes on TiO<sub>2</sub> Films for Dye-Sensitized Solar Cells, *J. Phys. Chem. C*, 118, 16904-16911, 2014.
- [122] Macwan, D.P., Dave, P., Chaturvedi, S., A review on nano-TiO<sub>2</sub> sol-gel type syntheses and its applications”, *J. Mater. Sci.*, 46, 3669-3686, 2011.
- [123] Roy, P., Berger, S., Schmuki, P., TiO<sub>2</sub> Nanotubes: Synthesis and Applications, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 50(13), 2904-2939, 2011.
- [124] Baraton, M.I., Nano-TiO<sub>2</sub> for Solar Cells and Photocatalytic Water Splitting: Scientific and Technological Challenges for Commercialization, *Open Nanosci. J.*, 5(1), 64-77, 2011.
- [125] Suhaimi, S., Shahimin, M.M., Alahmed, Z.A., Chyský, J., Reshak, A.H., Materials for Enhanced Dye-sensitized Solar Cell Performance: Electrochemical Application, *Int J Electrochem Sci*, 10, 13, 2015.
- [126] Kocaman, B., Boya Duyarlı Güneş Hücreleri İçin Yeni Sistemlerin Geliştirilmesi ve Karakterizasyonu, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Nanoteknoloji ve Nanotıp, Yüksek Lisans Tezi, 2014.
- [127] Chung, I., Lee, B., He, J., Chang, R., Kanatzidis, M., All-solid-state dye-sensitized solar cells with high efficiency, *Nature*, 485, 486-489, 2012.
- [128] Gao, Y., Chu, L., Wu, M., Guo, W., Ma, T., Improvement of adhesion of Pt-free counter electrodes for low-cost dye-sensitized solar cells, *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, 245, 66-71, 2012.
- [129] Demir, E., Boya duyarlı güneş pilleri için yeni nesil nanomalzemelerin sentezi, karakterizasyonu ve uygulamaları, characterization and applications, Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Nanoteknoloji Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 2019.
- [130] E. Yıldız, Elektron ve enerji aktarım mekanizmalarının boya ile duyarlaştırılmış güneş pillerinin verimliliği üzerine etkileri, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Müendisliği, Doktora Tezi, 2019.
- [131] [www.google.com.tr](http://www.google.com.tr), Standard Solar Spectra, pveducation, Erişim Tarihi: 11.12.2021.
- [132] Giri, D., Raut, S.K., Patra, S.K., Diketopyrrolopyrrole/perylene-diimide and thiophene based D- $\pi$ -A low bandgap polymer sensitizers for application in dye sensitized solar cells, *Dyes Pigm.*, 174, 108032, 2020.

- [133] Peng, D., Tang, G., Hu, J., Xie, Q., Zhou, J., Zhang, W., Zhong, C., Novel D- $\pi$ -A dye sensitizers of polymeric metal complexes with triphenylamine derivatives as donor for dye-sensitized solar cells: synthesis, characterization and application, *Bull. Mater. Sci.*, 38(2), 467-474, 2015.
- [134] Prakash, G., Subramanian, K., Interaction of pyridine  $\pi$ -bridge-based poly(methacrylate) dyes for the fabrication of dye-sensitized solar cells with the influence of different strength phenothiazine, fluorene and anthracene sensitizers as donor units with new anchoring mode, *New J. Chem.*, 42(22), 17939-17949, 2018.
- [135] Tsekouras, G., Mozer, A.J., Wallace, G.G., Enhanced Performance of Dye Sensitized Solar Cells Utilizing Platinum Electrodeposit Counter Electrodes, *J. Electrochem. Soc.*, 155(7), K124, 2008.
- [136] Mansha, M., Younas, M., Gondal, M.A., Ullah, N., 1,5-Naphthyridine-based conjugated polymers as co-sensitizers for dye-sensitized solar cells, *Sol. Energy*, 194, 682-687, 2019.
- [137] Sharma, K., Sharma, V., Sharma, S.S. Dye-Sensitized Solar Cells: Fundamentals and Current Status, *Nanoscale Res. Lett.*, 13(1), 381, 2018.
- [138] Olgun, U., Gulfen, M., Hizalan, G., Çırpan, A., Toppare, L.K., Photovoltaic Properties of Poly(Triphenylamine-Thiazolo[5,4-d] Thiazole) Copolymer Dye in Bulk-Heterojunction Organic Solar Cells, *J. Polym. Mater.*, 34(2), 391-403, 2017.
- [139] Takeichi, T., Nakamura, K., Agag, T., Muto, H., Synthesis of cresol-based benzoxazine monomers containing allyl groups and the properties of the polymers therefrom, *Des. Monomers Polym.*, 7(6), 727-740, 2004.
- [140] Sini, N.K., Bijwe, J., Varma, I.K., Renewable benzoxazine monomer from Vanillin: Synthesis, characterization, and studies on curing behavior, *J Polym Sci A Polym Chem.*, 52(1), 7-11, 2013.
- [141] Han, L., Iguchi, D., Gil, P., Heyl, T.R., Sedwick, V.M., Arza, C.R., Ohashi, S., Lacks, D.J., Ishida, H., Oxazine Ring-Related Vibrational Modes of Benzoxazine Monomers Using Fully Aromatically Substituted, Deuterated, <sup>15</sup>N Isotope Exchanged, and Oxazine-Ring-Substituted Compounds and Theoretical Calculations, *J. Phys. Chem. A*, 121(33), 6269-6282, 2017.
- [142] [www.google.com.tr](http://www.google.com.tr), IR Spectrum Table and Chart, Sigma aldrich, Erişim Tarihi: 10.12.2021.
- [143] Hassanien, A.M., Surface topology, optical spectroscopic and electrical studies on boron subphthalocyanine chloride thin films, *J. Dispers. Sci. Technol.*, 1-8, 2021.

- [144] López-Duarte, I., Wang, M., Humpry-Baker, R., Ince, M., Martínez-Díaz, M.V., Nazeeruddin, M.K., Torres, T., Molecular Engineering of Zinc Phthalocyanines with Phosphinic Acid Anchoring Groups, *Angew. Chem.*, 124(8), 1931-1934, 2012.
- [145] Zhang, L., Cole, J.M., Anchoring Groups for Dye-Sensitized Solar Cells, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 7(6), 3427-3455, 2015.
- [146] Keles, T., Biyiklioglu, Z., Guzel, E., Nebioglu, M., Sisman, I., Dye-sensitized solar cells based on zinc(II) phthalocyanines bearing 3-pyridin-3-ylpropoxy anchoring groups, *Appl Organomet Chem.*, 35, 2021.
- [147] Ooyama, Y., Harima, Y., Molecular Designs and Syntheses of Organic Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells, *Eur. J. Org. Chem.*, 18, 2903-2934, 2009.
- [148] Arslan, B.S., Arkan, B., Gezgin, M., Derin, Y., Avcı, D., Tutar, A., Nebioğlu, M., Şişman, İ., The improvement of photovoltaic performance of quinoline-based dye-sensitized solar cells by modification of the auxiliary acceptors, *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, 404, 112936, 2021.
- [149] 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, *J Coord Chem.*, 71(10), 2018.
- [150] Yıldız, B., Güzel, E., Menges, N., Şişman, İ., Şener, M.K., Pyrazole-3-carboxylic acid as a new anchoring group for phthalocyanine-sensitized solar cells, *Sol. Energy*, 174, 527-536, 2018.
- [151] Arslan, B.S., Güzel, E., Kaya, T., Durmaz, V., Novel D- $\pi$ -A organic dyes for DSSCs based on dibenzo[b,h][1,6]naphthyridine as a  $\pi$ -bridge, *Dyes Pigm*, 164, 2019.

## ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Fatih ARICAN

### ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Yılı
Doktora	Sakarya Üniversitesi / Fen Bilimleri Enstitüsü / Kimya	2022
Yüksek Lisans	Namık Kemal Üniversitesi / Fen Bilimleri Enstitüsü / Kimya	2013
Lisans	Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi / Fen Edebiyat Fakültesi / Kimya	2010
Lise	Başöğretmen Lisesi	2005

### İŞ DENEYİMİ

Yıl	Yer	Görev
2017-Halen	Kazlıçeşme Ar-Ge Merkezi	Ar-Ge Müdürü
2011-2013	Namık Kemal Üniversitesi	Proje Asistanı

### YABANCI DİL

İngilizce, Portekizce

### ESERLER (makale, bildiri, proje vb.)

1. Synthesis, optical dye properties and band gap energies of silver hydroxy-aryl thiazolo[5,4-d]thiazole complexes, Journal of Molecular Structure, 2021.
2. Effects of bovine gelatin viscosity on gelatin-based edible film mechanical, physical and morphological properties, SN Applied Sciences, 2021.
3. Synthesis and characterization of superabsorbent hydrogels from waste bovine hair via keratin hydrolysate graft with acrylic acid (AA) and acrylamide (AAm), Chemical Papers, 2021.

### HOBİLER

Kitap okumak, futbol , bilim tarihi.