

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

**BOYA DUYARLI GÜNEŞ PİLLERİ İÇİN BOYA VE ELEKTROLİT
GELİŞTİRİLMESİ**

DOKTORA TEZİ

Burak ÜNLÜ

Kimya Anabilim Dalı

Fizikokimya Bilim Dalı

OCAK 2024

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BOYA DUYARLI GÜNEŞ PİLLERİ İÇİN BOYA VE ELEKTROLİT
GELİŞTİRİLMESİ**

DOKTORA TEZİ

Burak ÜNLÜ

Kimya Anabilim Dalı

Fizikokimya Bilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Mahmut ÖZACAR

OCAK 2024

Burak ÜNLÜ tarafından hazırlanan “Boya Duyarlı Güneş Pilleri İçin Boya ve Elektrolit Geliştirilmesi” adlı tez çalışması 26.01.2024 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği/oy çokluğu ile Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Fizikokimya Bilim Dalı’nda Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

Jüri Başkanı :

Jüri Üyesi :

Jüri Üyesi :

Jüri Üyesi :

Jüri Üyesi :

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

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

26/01/2024

Burak ÜNLÜ

Eşim Müge ve Kızım Azraya

TEŞEKKÜR

Öncelikle beni büyüten, ilk öğretmenim olan ve bugünlere gelmemde en büyük emeği olan annem Zehra ERDEMİR'e, beni her an desteklediği ve katlandığı için eşim Müge'ye, hayatıma güzellik ve mutluluk getiren kızım Azra'ya çok teşekkür ederim.

Doktora tez çalışmam boyunca hiçbir imkanı benden esirgemeyen, bilgisi, tecrübesi ve yönlendirmeleriyle her zaman destek olan danışmanım Prof. Dr. Mahmut ÖZACAR'a şükranlarımı sunarım. Ayrıca, tez izleme sınav jürimde bulunan, eleştiri ve önerileriyle çalışmalarına katkıda bulunan hocalarım Prof. Dr. Fehim FINDIK ve Prof. Dr. Mehmet NEBİOĞLU'na teşekkür ederim. Bununla birlikte, tez savunma sınavıma katılarak yaptıkları katkılarıyla tezimin son şeklini almasına yardımda bulunan Prof. Dr. Atıf KOCA ve Prof. Dr. Adil BAŞOĞLU hocalarıma teşekkürü bir borç bilirim.

Çalışmalarında kullandığım ftalosiyanın boyalarının sentezindeki yardımlarından dolayı Prof. Dr. Ahmet GÜL ve Doç. Dr. Altuğ Mert SEVİM hocalarıma teşekkür ederim. Hem tez çalışmalarının bir kısmını birlikte gerçekleştirdiğim, hem de desteğini her zaman hissettiğim Öğr. Gör. Serbülent TÜRK ve çalışma arkadaşım Arş. Gör. Engin GEPEK'e minnettarım. Çalışmalarım ile ilgili sorularıma cevap veren Doç. Dr. Soner ÇAKAR'a teşekkürlerimi sunarım.

“119Z082” proje no ile tez çalışmalarımın destekleyen TÜBİTAK'a ve “2023-19-44-25” proje no ile tez çalışmalarımı destekleyen Sakarya Üniversitesi BAPK'ya da teşekkürlerimi sunarım.

Burak ÜNLÜ

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ	v
TEŞEKKÜR	ix
İÇİNDEKİLER	xi
KISALTMALAR	xiii
SİMGELER	xv
TABLO LİSTESİ	xvii
ŞEKİL LİSTESİ	xix
ÖZET	xxi
SUMMARY	xxiii
1. GİRİŞ	1
2. BOYA DUYARLI GÜNEŞ PİLLERİ VE UYGULAMALARI	3
2.1. Boya Duyarlı Güneş Pilleri	3
2.1.1. Boya duyarlı güneş pillerinin çalışma prensipleri.....	3
2.1.2. Boya duyarlı güneş pillerinin karakterizasyonu.....	4
2.2. Boya Duyarlı Güneş Pillerinin Bileşenleri.....	6
2.2.1. Fotoanot	6
2.2.2. Karşıt elektrot.....	7
2.2.3. Boyalar	7
2.2.4. Elektrolit.....	17
3. MATERYAL VE YÖNTEM	21
3.1. Materyal	21
3.1.1. Kullanılan kimyasallar	21
3.1.2. Kullanılan ekipmanlar	21
3.2. Yöntem	22
3.2.1. Ftalosiyanınların sentezi ve YD2 ile birlikte duyarlaştırılmış ftalosiyanınların BDGP'lerde kullanımı	22
3.2.1.1. 4-Ter-bütilsülfanilftalonitril sentezi	22
3.2.1.2. Metil 3,4-dimetilbenzoat sentezi	23
3.2.1.3. Metil 3,4-dibromometilbenzoat sentezi	23
3.2.1.4. 6-Karboksimetil-2,3-disiyanonaftalen sentezi	24
3.2.1.5. [2,3-(4-Karboksibenzo-9(10), 16(17), 23(24)-tris(4-ter-bütilsülfanil)-ftalosiyanınato] çinko(II) sentezi (ZnNSPPc).....	24
3.2.1.6. [2,3-(4-Karboksibenzo-9(10), 16(17), 23(24)-tris(4-ter-bütilsülfanil)-ftalosiyanınato] oksotitanyum(IV) sentezi (TiONSPPc)	24
3.2.1.7. Sentezlenen ZnNSPPc ve TiONSPPc boyalarının karakterizasyonları	25
3.2.1.8. Sentezlenen boyaların teorik olarak incelenmesi.....	26
3.2.1.9. YD2 porfirin ve sentezlenen ftalosiyanın boyalarının karışımlarının hazırlanması	26
3.2.1.10. Fotoanodun hazırlanması	26
3.2.1.11. Boya duyarlı güneş pilinin oluşturulması	27

3.2.2. BDGP'ler için difenilkarbazon ve tartrazin esaslı metal kompleks boya geliştirilmesi.....	28
3.2.2.1. Metal kompleks boyaların sentezi ve karakterizasyonu.....	28
3.2.2.2. BDGP'lerin hazırlanması ve karakterizasyonu.....	29
3.2.3. BDGP'lerde kullanılmak üzere ligand ve metallerin metal kompleks boyalar üzerindeki etkisinin teorik olarak incelenmesi.....	29
3.2.4. Yarı-katı BDGP'ler için gellan zımkı/P3HT/LiCl esaslı jel elektrolit geliştirilmesi.....	29
3.2.4.1. Jel elektrolitlerin hazırlanması ve karakterizasyonları.....	29
3.2.4.2. Yarı-katı boya duyarlı güneş pillerinin hazırlanması ve karakterizasyonu.....	31
3.2.5. Yarı-katı BDGP'ler için GG/PEDOT:PSS esaslı jel elektrolit geliştirilmesi ve jel kalınlığının pil verimine etkisi.....	32
3.2.5.1. GG/PEDOT:PSS esaslı jel elektrolitlerin geliştirilmesi ve karakterizasyonları.....	32
3.2.5.2. Yarı-katı boya duyarlı güneş pillerinin hazırlanması ve karakterizasyonu.....	35
4. ARAŞTIRMA BULGULARI.....	37
4.1. Ftalosiyanın Sentezi ve YD2 ile Birlikte Duyarlaştırılmış Ftalosiyanın BDGP'lerde Kullanımı Çalışması.....	37
4.1.1. TiO ₂ ve hazırlanan fotoanodun karakterizasyonları.....	37
4.1.2. ZnNSPPc ve TiONSPPc boyalarının sentezi ve spektroskopik karakterizasyonları.....	38
4.1.3. ZnNSPPc ve TiONSPPc boyalarının elektrokimyasal karakterizasyonları.....	40
4.1.4. Sentezlenen boyaların teorik olarak incelenmesi.....	44
4.1.5. Hazırlanan boyalar ve boya kokteyllerinin spektroskopik karakterizasyonları.....	46
4.1.6. Hazırlanan güneş pillerinin karakterizasyonları.....	49
4.2. BDGP'ler İçin Difenilkarbazon ve Tartrazin Esaslı Metal Kompleks Boya Geliştirilmesi Çalışması.....	58
4.2.1. Sentezlenen metal kompleks boyaların karakterizasyonu.....	58
4.2.2. Sentezlenen metal komplekslerle hazırlanan BDGP'lerin karakterizasyonları.....	59
4.3. BDGP'lerde Kullanılmak Üzere Ligand Ve Metallerin Metal Kompleks Boyalar Üzerindeki Etkisinin Teorik Olarak İncelenmesi Çalışması.....	63
4.4. Yarı-Katı BDGP'ler İçin GG/P3HT/LiCl Esaslı Jel Elektrolit Geliştirilmesi Çalışması.....	68
4.4.1. GG/P3HT/LiCl esaslı jel elektrolitlerin karakterizasyonları.....	68
4.4.2. GG/P3HT/LiCl esaslı yarı-katı elektrolit kullanılan BDGP'lerin karakterizasyonları.....	82
4.5. Yarı-Katı BDGP'ler İçin GG/PEDOT:PSS Esaslı Jel Elektrolit Geliştirilmesi ve Jel Kalınlığının Pil Verimine Etkisi Çalışması.....	87
4.5.1. GG ve GG/PEDOT:PSS jel elektrolitlerin karakterizasyonları.....	87
4.5.2. GG/PEDOT:PSS ve farklı kalınlıkta GG jel elektrolit kullanılarak hazırlanan BDGP'lerin karakterizasyonları.....	93
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	97
KAYNAKLAR.....	101
EKLER.....	119
ÖZGEÇMİŞ.....	141

KISALTMALAR

B3LYP	: Becke-3-parametre-Lee-Yang-Parr
BDGP	: Boya duyarlı güneş pili
BTM	: Boşluk transfer malzemesi
CV	: Döngüsel voltametri
DPC	: Difenilkarbazon
DTA	: Diferansiyal termal analiz
EDS	: Enerji dispersif x-ışınları spektroskopisi
EES	: Elektrokimyasal empedans spektroskopisi
FESEM	: Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskopu
FF	: Doluluk faktörü
FL	: Fotolüminesans
FTO	: Flor katkılı kalay oksit
GDV	: Güç dönüşüm verimi
GG	: Gellan zankı
HOMO	: En yüksek enerjili ortaklanmış molekül orbital
J_{sc}	: Kısa devre akım yoğunluğu
LANL2DZ	: Los Alamos National Laboratory 2 double- ζ
LSV	: Doğrusal taramalı voltametri
LUMO	: En düşük enerjili ortaklanmış molekül orbital
N719	: (Di-tetrabütülamonyum cis-bis(isothiocyanato)bis(2,2'-bipiridil-4,4'-dikarboksilato)rutenyum (II)
P3HT	: Poli(3-hekzil)tiyofen
PANI	: Polianilin
Pc	: Ftalosiyenin
PEDOT:PSS	: Poli(3,4-etilendioksitiyofen) polistiren sülfonat
P_{in}	: Güneş piline gelen güç
P_{max}	: Maksimum güç
Por	: Porfirin
P_T	: Teorik güç
PVDF-HFP	: Poli(vinilidenflorür-ko-hekzafloropropilen)

SWV	: Kare dalga voltametri
TART	: Tartrazin
TGA	: Termogravimetrik analiz
Voc	: Açık devre potansiyeli
XPS	: X-ışınları fotoelektron spektroskopisi
XRD	: X-ışınları toz difraktometresi
YFT	: Yoğunluk fonksiyonel teorisi

SİMGELER

η	: Verim [%]
$^{\circ}\text{C}$: Santigrat [Derece]
ν_{max}	: Dalga sayısı [cm^{-1}]
δ	: Kimyasal kayma [ppm]
\AA	: Uzunluk [Angström]
λ	: Dalga boyu
2θ	: Gelen ve yansıyan ışın arasındaki açı [Derece]
a/h	: Ağırlık-hacim oranı [%]
a/a	: Ağırlık-ağırlık oranı [%]
γ_1	: Sıvının yüzey gerilimi
γ_s	: Katı fazların yüzey enerjisi toplamı
θ_y	: Temas açısı [Derece]
$[\text{M}^+]$: Moleküler iyon piki
m/z	: Kütle-yük oranı
E_{HOMO}	: HOMO enerjisi [eV]
E_{LUMO}	: LUMO enerjisi [eV]
E_{0-0}	: Optik bant boşluk değeri [eV]
Z	: Empedans
τ_e	: Elektron ömrü [ms]
f_{max}	: Maksimum frekans [Hz]
t	: Zaman

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 4.1. Sentezlenen ZnNSPPc ve TiONSPPc boyaalarının elektrokimyasal parametreleri.	43
Tablo 4.2. Boyaların teorik olarak hesaplanan HOMO-LUMO enerjileri ve λ_{\max} değerleri.....	45
Tablo 4.3. Ftalosiyanınlarla hazırlanan güneş pillerinin fotoelektrokimyasal parametreleri.	52
Tablo 4.4. Hazırlanan güneş pillerinin elektrokimyasal parametreleri.	55
Tablo 4.5. BDGP’lerde kullanılan farklı boya kokteyl çalışmalarının bu çalışmayla kıyası.	57
Tablo 4.6. Metal kompleks boyaalarla hazırlanan güneş pillerinin fotoelektrokimyasal değerleri.....	61
Tablo 4.7. Hesaplanan HOMO-LUMO enerjileri ve dipol moment değerleri.	66
Tablo 4.8. Jel elektrolitlerin EDS karakterizasyonu ile elde edilen parametreler.	71
Tablo 4.9. Jel elektrolitlerle hazırlanan BDGP’lerin fotoelektrokimyasal değerleri.	82
Tablo 4.10. Bu çalışmanın BDGP’lerde kullanılan farklı elektrolitlerle kıyası.	85
Tablo 4.11. Yarı-katı BDGP’lerin Nyquist eğrilerinden elde edilen parametreler. ..	87
Tablo 4.12. GG ve GG/PEDOT:PSS örneklerinin TGA parametreleri.	92
Tablo 4.13. GG ve GG/PEDOT:PSS jel elektrolitleri ile hazırlanan BDGP’lerin fotoelektrokimyasal parametreleri.	95
Tablo 4.14. GG ve GG/PEDOT:PSS jel elektrolitleri ile hazırlanan BDGP’lerin elektrokimyasal parametreleri.	95

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1. Boya duyarlı güneş pillerinin şematik gösterimi.	4
Şekil 2.2. Boya duyarlı güneş pillerinin J-V eğrisi.	5
Şekil 2.3. BDGP'lerde kullanılan bazı fotoanot malzemeleri ve band boşlukları.	7
Şekil 2.4. Boya duyarlı güneş pillerinde kullanılan boya çeşitleri.	8
Şekil 2.5. BDGP'lerde kullanılan bazı doğal boyalar.	9
Şekil 2.6. BDGP'lerde kullanılan bazı metal içermeyen organik boyalar.	10
Şekil 2.7. Boya duyarlı güneş pillerinde en sık kullanılan Ru kompleks boyaları. ...	11
Şekil 2.8. Diğer geçiş metali kompleks boyaları.	12
Şekil 2.9. Ftalosiyanın ve porifirinlerin genel kimyasal yapısı.	12
Şekil 2.10. BDGP'lerde kullanılan bazı simetrik ftalosiyanın ve verim değerleri.	14
Şekil 2.11. BDGP'lerde ilk kullanılan asimetrik ftalosiyanın ve verim değerleri.	15
Şekil 2.12. YD2 molekülünün yapısı.	16
Şekil 2.13. Sıvı elektrolitler için mühürleme işleminin şematik gösterimi.	18
Şekil 2.14. Yarı-katı elektrolit olarak en yaygın kullanılan polimerler.	20
Şekil 3.1. Ftalosiyanın sentezlerinin şematik gösterimi i) DMF, K ₂ CO ₃ , 45 °C, 1 gün, ii) NaI, 80 °C, 1 gün, iii) 1-Zn(CH ₃ COO) ₂ , DMAE, 145 °C, 1 gün, 2-Na(s), MeOH, 50 °C, 7 gün, iv) 1-Ti[OCH(CH ₃) ₂] ₄ , n-pentanol, DBU, 145 °C, 1 gün, 2-Na(s), MeOH, 50 °C, 7 gün.	25
Şekil 3.2. A) TiO ₂ kaplı FTO, B) N719 ile duyarlaştırılmış FTO@TiO ₂ ve C) Hazırlanmış boya duyarlı güneş pili.	28
Şekil 3.3. A) Hazırlanan jel elektrolit, Jel elektrolitin karşıt elektrot üzerinde B) ısı işlem öncesi ve C) ısı işlem sonrası görüntüsü.	32
Şekil 3.4. GG/PEDOT:PSS esaslı jel elektrolitlerin ve BDGP'lerin hazırlanmasının şematik gösterimi.	34
Şekil 4.1. A) TiO ₂ nanopartiküllerinin ve B) FTO üzerine kaplanmış TiO ₂ kaplamasının FESEM görüntüleri.	37
Şekil 4.2. Sentezlenen TiO ₂ 'in XRD grafiği.	38
Şekil 4.4. Boyaların optimize edilmiş geometrik yapıları ve öncül molekül orbitalleri.	44
Şekil 4.5. FTO@TiO ₂ yüzeyine adsorplanmış boyaların UV-Vis spektrumları.	46
Şekil 4.6. Sentezlenen boyaların ve YD2 karışımlarının UV-Vis spektrumları A) ZnNSPPc ve B) TiONSPPc	47
Şekil 4.7. FTO@TiO ₂ yüzeyine adsorplanmış boyaların PL spektrumları.	48
Şekil 4.8. Sentezlenen boyaların ve YD2 karışımlarının PL spektrumları A) ZnNSPPc ve B) TiONSPPc	49
Şekil 4.9. Boyalar ve YD2 karışımlarıyla hazırlanan güneş pillerinin J-V eğrileri A) ZnNSPPc ve B) TiONSPPc.	50
Şekil 4.10. ZnNSPPc ve YD2 karışımları ile hazırlanan güneş pillerinin A) Nyquist ve B) Bode grafikleri.	53
Şekil 4.11. TiONSPPc ve YD2 karışımları ile hazırlanan güneş pillerinin A) Nyquist ve B) Bode grafikleri.	54

Şekil 4.12. YD2:ZnNSPPc boya kokteyli için ileri yönde elektron transferleri.	56
Şekil 4.13. Sentezlenen metal komplekslerin UV-Vis spektrumları A) TART ve Co ile Zn kompleksleri B) DPC ve Co ile Zn kompleksleri.	59
Şekil 4.14. A) TART ve metal kompleksleri ve B) DPC ve metal kompleksleri ile hazırlanan güneş pillerinin J-V eğrileri.	60
Şekil 4.15. TART ve metal kompleksleriyle hazırlanan güneş pillerinin A) Nyquist ve B) Bode eğrileri.	62
Şekil 4.16. DPC ve metal kompleksleriyle hazırlanan güneş pillerinin A) Nyquist ve B) Bode eğrileri.	63
Şekil 4.17. Teorik olarak incelenen boyaların optimize edilmiş molekül yapıları. ...	65
Şekil 4.18. İncelenen boya moleküllerinin HOMO-LUMO dağılımları.	67
Şekil 4.19. Hazırlanan jellerin FESEM görüntüleri A) GG/P3HT/LiCl-1 ve B) GG/P3HT/LiCl-2.	68
Şekil 4.20. Hazırlanan jellerin FESEM görüntüleri A) GG/P3HT/LiCl-3 ve B) GG/P3HT/LiCl-4.	69
Şekil 4.21. BDGP'ler için hazırlanan jel elektrolitlerin EDS spektrumları.	70
Şekil 4.22. Hazırlanan jel elektrolitlerin FTIR spektrumları.	72
Şekil 4.23. Jel elektrolitlerin RAMAN spektrumları.	73
Şekil 4.24. Hazırlanan jel elektrolitlerin akış grafikleri.	73
Şekil 4.25. Hazırlanan örneklerin su tutma grafiği.	74
Şekil 4.26. Numunelerin oda şartlarında fiziksel değişimleri.	75
Şekil 4.27. Hazırlanan jel elektrolit numunelerinin A) TG ve B) DT analizleri.	76
Şekil 4.28. Jel elektrolit numunelerinin temas açısı ölçümleri A) GG/P3HT/LiCl-1, B) GG/P3HT/LiCl-2, C) GG/P3HT/LiCl-3 ve D) GG/P3HT/LiCl-4.	78
Şekil 4.29. BDGP'lerde kullanılmak üzere hazırlanan jel elektrolitlerin şeffaflıkları.	79
Şekil 4.30. GG/P3HT/LiCl-4 numunesinin XPS grafiği.	80
Şekil 4.31. Sentezlenen numunelerin sahip olduğu bazı özellikler A) donmaya karşı direnç, B) kendiliğinden yapışkanlık ve C) iletkenlik (C1 devre kapalı, C2 devre açık).	81
Şekil 4.32. Jel elektrolitlerle hazırlanan BDGP'lerin J-V eğrileri.	82
Şekil 4.33. Jel elektrolitlerle hazırlanan güneş pillerinin çalışma sırasında ve çalışma durdurulduktan 5 dk sonrasındaki termal görüntüleri.	83
Şekil 4.34. GG/P3HT/LiCl esaslı BDGP'lerin Nyquist eğrileri.	86
Şekil 4.35. Hazırlanan jellerin FESEM görüntüleri A) GG ve B) GG/PEDOT:PSS.	88
Şekil 4.37. Hazırlanan GG ve GG/PEDOT:PSS jellerinin XRD analizleri.	90
Şekil 4.38. GG/PEDOT:PSS numunesinin FTIR spektrumu.	91
Şekil 4.39. GG ve GG/PEDOT:PSS örneklerinin Raman spektrumları.	91
Şekil 4.40. GG ve GG/PEDOT:PSS jellerinin TGA grafikleri.	93
Şekil 4.41. GG ve GG/PEDOT:PSS jel elektrolitlerle hazırlanan güneş pillerinin A) J-V eğrileri ve B) Nyquist grafikleri.	94

BOYA DUYARLI GÜNEŞ PİLLERİ İÇİN BOYA VE ELEKTROLİT GELİŞTİRİLMESİ

ÖZET

Fosil yakıtların tükenmesi ve yol açtığı çevresel sonuçlar, yenilenebilir enerji kaynaklarının önemini arttırmıştır. Yenilenebilir enerji kaynakları arasında güneş enerjisi, neredeyse sınırsız olmasından dolayı diğerlerinden ön plana çıkmaktadır. Güneş enerjisini, güneşten gelen fotonları fotovoltaiik etkiyle elektrik enerjisine dönüştüren cihazlara güneş pilleri denmektedir. Kullanılan malzemelere veya teknolojilere göre farklı güneş pili türleri bulunmaktadır. Bunlardan biri olan boya duyarlı güneş pilleri, güneşten gelen fotonları yakalamak için boya kullanan bir güneş pili türüdür.

Boya duyarlı güneş pilleri (BDGP), fotoanot, boya, elektrolit ve karşıt elektrottan meydana gelmektedir. Genellikle fotoanot malzemesi olarak FTO (flor katkılı kalay oksit) substrat üzerine kaplanmış TiO_2 ve karşıt elektrolit olarak FTO üzerine kaplanmış Pt kullanılmaktadır. Bu malzemelere alternatif malzemeler üretilmeye çalışılmışsa da FTO kaplı TiO_2 ve Pt, pillerin daha kararlı ve yüksek verimle çalışmalarını sağlamaktadır. Boya olarak uzun süre bir rutenyum kompleksi olan N719 kullanılmış, fakat rutenyumun hem nadir bir metal olmasından hem de çevreye zarar verme durumundan dolayı farklı boya alternatifleri üzerine çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Boya duyarlı güneş pillerinde kullanılan boyalar genellikle üç sınıf altında incelenmektedir: metal kompleks boyalar, metal içermeyen organik boyalar ve doğal boyalar. Metal kompleks boyalar (genellikle rutenyum kompleksleri) yüksek verim özelliğine sahip olmalarına rağmen, düşük molar absorpsiyon katsayısına sahiptirler. Metal içermeyen organik boyalar, orta seviyede verim özelliklerine sahiptir ve yüksek molar absorpsiyon katsayısına sahiptirler. Doğal boyalar, doğadan elde edilebildikleri için düşük maliyetlere sahiptirler fakat verimleri diğer boyalara göre çok düşüktür.

Dünya yüzeyine ulaşan güneş spektrumunun en şiddetli olduğu bölgeler ~ 250 nm-1200 nm arasındadır. Dolayısıyla BDGP'ler için boya seçilirken, boyanın bu bölge arasında soğurabildiği kadar ışık soğurması beklenmektedir. Bu amaçla, boya duyarlı güneş pillerinde uygulanan bir yaklaşım birlikte duyarlaştırmadır. Birlikte duyarlaştırma, farklı bölgelerde soğurma yapan iki veya daha fazla boyanın birlikte kullanılarak daha geniş bir bölgede ışık absorpsiyonu yapmak için kullanılmaktadır. Daha geniş bir bölgede ışık absorpsiyonu daha fazla foton yakalanmasını sağlamakta ve BDGP'lerin verimlerinin artmasını sağlamaktadır.

BDGP'lerde, elektrolit olarak genellikle organik bir çözücü içerisinde çözünmüş redoks çiftleri kullanılmaktadır. Bu pillerde en yaygın kullanılan elektrolit, asetonitril içerisinde redoks çifti olarak I/I_3^- bulunan sıvı elektrolittir. Elektrolitlerin genellikle asetonitril gibi organik çözücüler içerisinde hazırlanmalarından dolayı bu elektrolitler sızma veya buharlaşma gibi problemler oluşturmaktadır. Bu problemler pillerin kararlı bir şekilde çalışmasını engellemektedir ve zaman içerisinde verimin azalmasına neden olmaktadır. Bu problemlerin önüne geçmek için, mühürleme malzemeleri

kullanılarak, fotoanot ve karşıt elektrot olarak görev yapan FTO substratların arasındaki boşluk kapatılmaktadır. Fakat bu durum hem ek malzeme kullanımını gerektirmekte hem de ekstra enerji harcanmasına yol açmaktadır. Sıvı elektrolitlerin sorunlarını ortadan kaldırmak için diğer bir çözüm ise yarı-katı veya katı elektrolit kullanmaktır. Özellikle yarı-katı elektrolitler, hem sıvı özellik göstererek fotoanot-karşıt elektrot arasında iyi bir arayüzey etkisi sağlamakta hem de katı özellik göstererek buharlaşma, sızma vb. gibi problemleri ortadan kaldırmaktadır.

Bu tez çalışması kapsamında 4-ter-bütilsülfonil ve karboksilik asit içeren Zn ve TiO naftofalosiyanınlar sentezlenmiş ve boya olarak BDGP'lerde kullanılmıştır. Bununla birlikte bu boylarla bir porfirin olan YD2, farklı oranlarda birlikte duyarlaştırma kullanılarak BDGP'lerde kullanılmıştır. Tek kullanıldıklarında Zn naftofalosiyanın kullanılarak hazırlanan BGDP %5,59 ve TiO naftofalosiyanın kullanılarak hazırlanan BDGP %6,23 verim vermiştir. YD2 ile birlikte duyarlaştırma yapıldığında, YD2-ZnNSPPc karışımı (3:1) %11,64 gibi yüksek bir verim elde edilmiştir. Gerçekleştirilen bir diğer boya çalışmasında, Fe³⁺, Co³⁺ ve Zn²⁺ iyonlarının gallik asit ve izotiyosiyanat kompleksleri teorik olarak incelenmiş ve BDGP'ler için boyalarda aranan bazı özellikleri kıyaslanmıştır. Elde edilen bulgularda Fe³⁺ ve Co³⁺ komplekslerinin BGDP'ler için daha uygun olduğu teorik olarak bulunmuştur. Boya çalışmaları kapsamında bir diğer çalışmada, difenilkarbazon (DPC) ve tartarazin metal kompleks boyları (Co³⁺ ve Zn²⁺ ile) sentezlenmiş ve BDGP'lerde kullanılmıştır. En yüksek verim Zn-DPC kompleksi kullanıldığında %1,91 olarak bulunmuştur.

Tez çalışması kapsamında ayrıca farklı malzemelerle yarı-katı elektrolitler geliştirilmiş ve BDGP'lerinde kullanılmışlardır. Bunlar içerisinde gellan zımkı esaslı, LiCl ve poli(3-hekziltiyofen) (P3HT) içeren jel, hem donmaya karşı direnç göstermiş, hem de kendiliğinden yapışkan özellik göstermiştir. Elektrolit çalışmaları altında gerçekleştirilen bir diğer çalışmada, PEDOT:PSS katkılı gellan zımkı esaslı jel elektrolit hazırlanmış ve BDGP'lerde uygulanmıştır. Hazırlanan BDGP'de %2,01 verim gözlenmiştir. Bununla birlikte jel elektrolitlerin kalınlığının BDGP'ler üzerindeki etkisi de incelenmiş ve daha kalın jel elektrolitin verimi düşürdüğü gözlenmiştir.

DEVELOPMENT OF DYES AND ELECTROLYTES FOR DYE SENSITIZED SOLAR CELLS

SUMMARY

Due to exhaustion and environmental hazards of fossil fuels, importance of renewable energy sources has been increased. Fossil fuels have several drawbacks such as environmental pollution and climate change due to the carbon footprint. Also, these type of energy sources are not sustainable. Renewable energies such as solar energy, wind energy, geothermal energy etc. have also been required because of increasing energy consumption of humankind. While some of these renewable energy sources are sustainable some of them are not. Among all renewable energy sources, solar energy comes to the forefront due to being cheap and almost limitless. Also, it is a sustainable energy source and it replenishes at a higher rate than consuming. Solar cells are photovoltaic devices that converts sunlight into the electric energy. There are lots of different type solar cells that use different architecture and utilize different materials. One of these types of solar cells are dye sensitized solar cells that were emerged from nanotechnology. Dye sensitized solar cells are type of cells that have been using dye to capture photons from the sun and convert them into the electrical energy.

Dye sensitized solar cells (DSSCs) have been consisted of photoanode, dye, electrolyte and counter electrode. Usually, TiO_2 coated FTO substrates have been used as photoanode in dye sensitized solar cells. As counter electrode, Pt coated FTO glass has been utilized. There have been studies to develop new materials for photoanode and counter electrode, but TiO_2 and Pt have been considered unchangeable due to their properties such as stability and conductivity. However, dyes that have been utilized for DSSCs have a wide variety. One of the types of dyes is metal complex dyes, especially ruthenium complexes, had been dominated dyes used in dye sensitized solar cells. Ruthenium complex dyes have high thermal stability and very broad absorption range in the UV-Vis area. Although Ru dyes have high efficiency when used in dye sensitized solar cells, ruthenium is a rare earth metal. Thus, using ruthenium dyes makes dye sensitized solar cells are expensive. Another type of dyes is metal-free organic dyes. These dyes can be adjusted to desired band gap or light absorption values by designing their molecules with proper functional groups. In addition, metal free organic dyes can be synthesized with a push-pull structure. With push-pull mechanism e^- transfer will be more efficient. Nevertheless, synthesis and purification of metal free organic dyes contains many steps. Final type of dyes in DSSCs area is natural dyes. These dyes can easily be found in nature, especially from flowers, fruits and vegetables. Natural dyes can be extracted with single processes and used as dyes in DSSCs. Even though natural dyes are safer and green approach for dye sensitized solar cells, cells have been used these dyes have low efficiencies. Because of limited light absorption and being unstable against light, natural dyes are not as favored as other dyes. Therefore, developing new dyes for dye sensitized solar cells have been an important topic.

Solar spectrum that has been reached to earth surfaces is strong between ~ 250 nm-1200 nm. For this reason, dyes that are selected for dye sensitized solar cells should show high absorbance in this region. Co-sensitization, which using two or more dyes with different absorption at the same time, is one of a method for dye sensitized solar cells. By using co-sensitization, more broad absorption can be obtained, thus, more photons from sun can be captured. In addition, using two dyes can prevent dye aggregation on semiconductor surfaces if dyes were selected with proper molecular structures. Finally, by using more than one dye, new energy levels can be introduced to overall energy levels of dye sensitized solar cells components with co-sensitization. In this way, recombination can be prevented or decreased.

One of the other components worth investigations for dye sensitized solar cells are electrolyte. Traditional electrolyte for dye sensitized solar cells is a redox couple dissolved in organic solvents with some additives. Generally, I^-/I_3^- redox couple dissolved in acetonitrile have been used with the addition of 4-tert-butylpyridine. However, using an organic solvent brings some problems to the stability of cells. Organic solvents that have been using for electrolyte have low boiling point. Thus, these liquid electrolytes are tended to leakage and evaporation from solar cells. In long term, these leakage and evaporation will cause to decrease at the efficiency of solar cells. For overcoming these problems, different phases of electrolytes such as quasi-solid or solid have been utilized. Solid electrolytes eliminate leakage and evaporation. However, interface between solid electrolyte with photoanode is limited due to electrolyte being solid. This causes poor charge movement between electrolyte and photoanode. Therefore, efficiency of solar cells that uses solid electrolyte are lower than liquid electrolytes. On the other hand, quasi-solid materials show properties from both liquid and solid phases. While quasi-solid electrolytes are not very fluid when comparing to liquids, charge movement is better than solid electrolytes. In this way, they eliminate the problems of liquid electrolytes and do not yield low efficiency when used in solar cells comparing to solid electrolytes. Also, some properties such as self-healing, anti-freezing and self-adhesiveness make quasi-solid electrolytes are attractive for preparing solar cells with different application areas.

Within the scope of thesis, 4-tert-butylsulfonyl and carboxylic acid containing Zn and TiO naphthocyanines were synthesized and used as dye for dye sensitized solar cells. Additionally, different ratio of YD2 porphyrine and synthesized dyes were used for co-sensitization and prepared dye cocktail were investigated for dye sensitized solar cells. From theoretical studies it can be understand that while ZnNSPPc had a planar structure, planarity of TiONSPPc was distorted. From the electrochemical characterization techniques such as CV and SWV, synthesized ZnNSPPc and TiONSPPc dyes HOMO and LUMO values were found to be suitable to use in DSSCs. When only synthesized naphthocyanines were used as dyes in dye sensitized solar cells, Zn-naphthocyanine was yielded 5.59% and TiO-naphthocyanine was yielded 6.23%. When YD2-synthesized naphthocyanine cocktails were utilized for dye sensitized solar cells, highest efficiency of 11.64% was obtained with YD2:Zn-naphthocyanines (3:1) mixture.

Another study performed in this thesis was theoretically investigation of Fe^{3+} , Co^{3+} and Zn^{2+} ions metal complexes with gallic acid and isothiocyanate ligands. In this study, HOMO-LUMO energies were calculated and frontier molecular orbitals were obtained via DFT method. Dye compatibility for dye sensitized solar cells with these parameters were discussed in the thesis and the most suitable dye was determined as Co^{3+} -gallic acid-isothiocyanate complex.

Other study on dyes within the scope of thesis is synthesizing metal complex dyes of Co^{3+} and Zn^{2+} with diphenylcarbazone and tartrazine. Prepared dyes were used as dye separately for dye sensitized solar cells. While tartrazine did not form complexes with these ions, diphenylcarbazone complexes were synthesized successfully. Highest efficiency was obtained with Zn-diphenylcarbazone complex as 1.91%.

In addition, novel quasi-solid gels were developed and used as electrolyte for dye sensitized solar cells within the scope of thesis. One of the studies about this topic is developing gellan gum based gels that contain different amount LiCl and poly(3-hexylthiophene). Obtained gel electrolyte showed anti-freezing and self-adhesive properties due to the hygroscopic nature of LiCl. These properties make this gel electrolytes potential candidates for different usage areas. DSSCs that have been used liquid electrolytes cannot work at below zero temperatures due to the freezing of electrolyte. But using a gel electrolyte that shows resistance to freezing make DSSCs can be used at very cold environmental conditions. Prepared dye sensitized solar cells showed open circuit potential more than 1 V and solar conversion efficiency were obtained as 4.64% with gel electrolyte containing 6 M LiCl.

Another study about development of electrolyte is poly(3,4-ethylenedioxythiophene) polystyrene sulfonate doped gellan gum based gels. Solar conversion efficiency of dye sensitized solar cells that used this gel electrolyte found to be 2.01%. In the same study, thickness effect of gel electrolyte was investigated using gellan gum gels and it was observed that thickening gel caused low efficiency for dye sensitized solar cells due to increasing the pathway of charges in electrolyte.

1. GİRİŞ

İnsan nüfusunun artışı, endüstri ve teknolojinin gelişimi sonucunda enerji ihtiyacı önemli ölçüde artmıştır. 2011-2018 yılları arasındaki küresel enerji ihtiyacı değişimlerine göre, son 10 yıl ile kıyaslandığında enerji tüketimi iki katına çıkmıştır [1]. Bununla birlikte, insanlığın enerji ihtiyacı ağırlıklı olarak fosil yakıtlardan karşılanmaktadır. Fosil yakıtlar enerji ihtiyacının büyük bir kısmını karşılamasının yanında çok büyük dezavantajlara sahiptir. İklim değişiklikleri ve küresel ısınma, fosil yakıtların kullanımının dünyaya getirdiği çok ciddi ve geri dönülemez zararlarıdır [2, 3]. Ayrıca fosil yakıtların yaklaşık 30-50 yıl arasında tükenmesi beklenmektedir. Fosil yakıtların zararlarını ortadan kaldırmak ve dünyanın artan enerji ihtiyacını karşılamak amacıyla yenilenebilir enerji çok önemli bir alternatiftir. Yenilenebilir enerji, tükenen bir kaynağa sahip olmayan ve sürekli olarak elde edilebilen bir enerji türüdür. Temiz veya yeşil enerji olarak da adlandırılan yenilenebilir enerji, sürdürülebilir olmasının yanı sıra fosil yakıtlardan enerji üretimi sırasında ortaya çıkan çevre sorunlarına sahip değildir [4, 5]. Yenilenebilir enerjinin bir diğer önemi de ülkemizin de kabul ettiği ve 4 Kasım 2016 tarihinde yürürlüğe giren Paris Anlaşmasıdır. Bu anlaşma, fosil yakıtların kullanımından meydana gelen sera gazı sonucunda küresel sıcaklık artışını 2°C altıyla sınırlamayı hedeflemektedir. Yenilenebilir enerjiye güneş enerjisi, rüzgar enerjisi, jeotermal enerji, hidroelektrik enerji, dalga enerjisi gibi örnekler verilebilir. Bu enerji kaynakları arasında güneş enerjisi tamamen temiz olması, neredeyse sınırsız olması ve enerji beklentisini neredeyse karşılayabilecek olmasından dolayı diğer yenilenebilir enerji kaynaklarına göre ön plana çıkmaktadır [6].

Güneş pilleri, güneşten gelen ışığı fotovoltaik etki yardımıyla elektrik enerjisine dönüştüren cihazlardır. Kullandıkları malzemeler ve hazırlanma teknolojilerine göre güneş pilleri üç sınıfta gruplanabilir. 1. Nesil güneş pilleri kristal silisyum esaslı güneş pilleridir ve günümüzde ticari olarak piyasada en çok bulunan güneş pilleridir [7]. Bunun en büyük nedeni kararlı çalışmaları ve yüksek verim özelliğine sahip olmalarıdır. İnce film teknolojisinin gelişmesiyle, 2. Nesil güneş pilleri ortaya çıkmıştır. Amorf silisyum, kadmiyum tellür (CdTe), bakır indiyum galyum selenür (CIGS) gibi örnekleri olan bu filmler, geniş ölçekte üretim imkanlarına sahip

olmalarına rağmen, kristal silisyum güneş pillerine göre daha düşük kararlılığa sahip olmaları ve çok geniş alan gerektirmelerinden dolayı 1. Nesil güneş pilleri kadar kullanım yaygınlığı bulamamışlardır [8]. 3. Nesil güneş pilleri ise nanoteknolojiye dayalı cihazlardır. Boya duyarlı güneş pilleri (BDGP), organik güneş pilleri ve perovskit güneş pilleri 3. Nesil güneş pilleridir [9]. 3. Nesil güneş pillerinin diğer güneş pillerine göre en önemli avantajları, kolayca hazırlanabilme ve düşük üretim maliyetleridir [10]. Özellikle perovskit ve organik güneş pilleri performans açısından, teorik olarak belirlenmiş Shockley-Queisser limitine (~%33) yaklaşmaya başlamışlardır. Fakat bu güneş pillerinin neme ve havaya duyarlı olmaları, farklı sıcaklıklardaki performans değişiklikleri, modül dizaynları ve üretim prosedürleri, bu cihazlar üzerine gerçekleştirilen bilimsel çalışmaları devam ettirmektedir.

Bu tez kapsamında, boya duyarlı güneş pilleri için yeni boyalar ve elektrolitler geliştirilmiştir. Boya olarak iki yeni ftalosiyanın boyası sentezlenmiş ve BDGP'lerde kullanılmıştır. Ek olarak sentezlenen boyalar farklı oranlarda YD2 ile karıştırılmış ve bu karışımlar da boya olarak BDGP'lerde kullanılmıştır. Tez çalışmaları kapsamında ayrıca farklı metal kompleksleri üzerinde incelemeler yapılmıştır. Bu çalışmalardan birinde tartrazin ve difenilkarbazon ligand olarak kullanılmış ve Co^{3+} ve Zn^{2+} metalleri ile kompleksleri BDGP'lerde boya olarak denenmiştir. Boya kapsamında ayrıca teorik bir çalışma gerçekleştirerek metal komplekslerinde metallerin, boyanın HOMO-LUMO'sunu ve öncü molekül orbitallerine nasıl etki ettiği YFT (yoğunluk fonksiyonel teorisi) kullanılarak incelenmiştir. Elektrolit geliştirme çalışmaları içerisinde, farklı polimerler ve jelleştiriciler ile katkı maddeleri kullanarak BDGP'ler de kullanılmak üzere yeni elektrolitler üzerine çalışmalar yapılmıştır.

2. BOYA DUYARLI GÜNEŞ PİLLERİ VE UYGULAMALARI

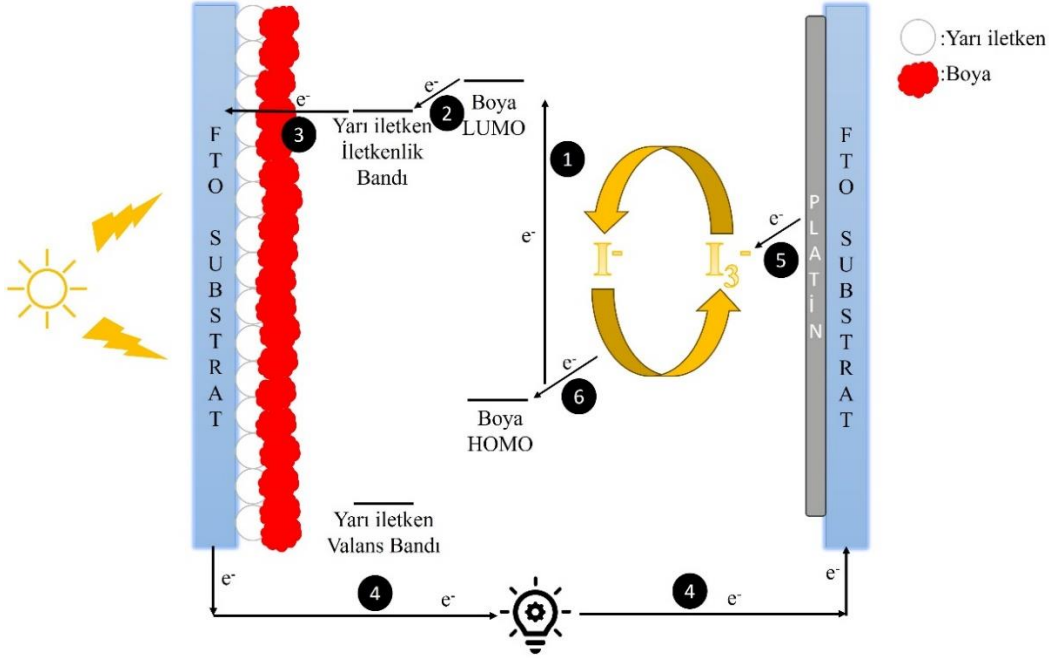
2.1. Boya Duyarlı Güneş Pilleri

BDGP'ler, güneşten gelen fotonları bir boya yardımıyla absorplayarak, elektrik enerjisi üreten fotovoltaik cihazlardır. 3. Nesil güneş pilleri altında sınıflandırılırlar. İlk defa 1991 yılında Gratzel tarafından bulunmuşlardır [11]. Geliştirilen bu ilk BDGP'inde koloidal TiO_2 , N719 (di-tetrabütülamonyum cis-bis (isothiocyanato) bis (2,2'-bipiridil-4,4'-dikarboksilato) rutenyum (II)) ile duyarlaştırılmıştır. %7,1-7,9 arasında ışık-enerji dönüşüm verimi veren bu pil, uzun süre en yüksek verim değerini elinde bulunduran BDGP'i olmuştur. Hatta bu çalışma ile birlikte N719 boyası, BDGP'leri için bir standart olarak kabul edilmiştir. 1991 yılından bugüne kadar üzerinde çalışmalar gerçekleştirilen BDGP'ler şu an itibariyle en yüksek %15,2 verime sahiptir [12].

2.1.1. Boya duyarlı güneş pillerinin çalışma prensipleri

BDGP'ler dört farklı bileşenden oluşur: fotoanot, karşıt elektrot, boya ve elektrolit. Güneş ışığının cihaza gelmesiyle birlikte, bu bileşenler arasında yük (elektron ve boşluk) transferleri gerçekleşmektedir. BDGP'lerin şematik gösterimi ve pil içerisinde elektron akışının şematik gösterimi Şekil 2.1'de verilmiştir.

Güneş ışınları BDGP'ye geldiğinde, boya bu fotonları absorplayarak uyarılır. Uyarılma sonucunda boyanın HOMO enerji seviyesinden, LUMO enerji seviyesine elektronlar aktarılır. Uyarılmış elektronlar boyanın LUMO enerji seviyesinden, kullanılan yarı iletkenin iletkenlik bandına geçiş yapar. Bu noktada boya, elektron kaybettiği için yükseltgenmiş duruma geçer. Yarı iletkenin iletkenlik bandına gelen elektronlar, temas ettiği iletken substrat yüzeyine transfer edilir ve bir dış devreden hareket ederek karşıt elektroda ulaşırlar. Karşıt elektroda ulaşan elektronlar, elektrolit içerisindeki redoks çiftinde indirgenmeye sebep olur.



Şekil 2.1. Boya duyarlı güneş pillerinin şematik gösterimi.

Eş zamanlı olarak redoks çifti, elektronları boyaya vererek hem boyanın uyarılmamış haline dönmesini sağlar, hem de yükseltgenerek normal haline döner. Elektrolitten boyaya elektron aktarımıyla birlikte devredeki elektron hareketi tamamlanmış olur. Bu ileri yönlü elektron reaksiyonlarının yanında, pilin çalışmasını olumsuz yönde etkileyecek geri yönde elektron reaksiyonları da meydana gelebilmektedir. Bu reaksiyonlara elektron rekombinasyonu adı verilmektedir. Uyarılan boyada HOMO enerji seviyesinden LUMO enerji seviyesine geçen bir elektronun, yarı iletkenin iletkenlik bandına aktarımı yerine, tekrar HOMO seviyesine dönmesi elektron rekombinasyonu reaksiyonuna örnek gösterilebilir. Nanosaniye mertebesinde gerçekleşen bu elektron aktarımlarının, ileri yönde olması için BDGP'leri oluşturan bileşenlerde bazı özellikler aranmaktadır.

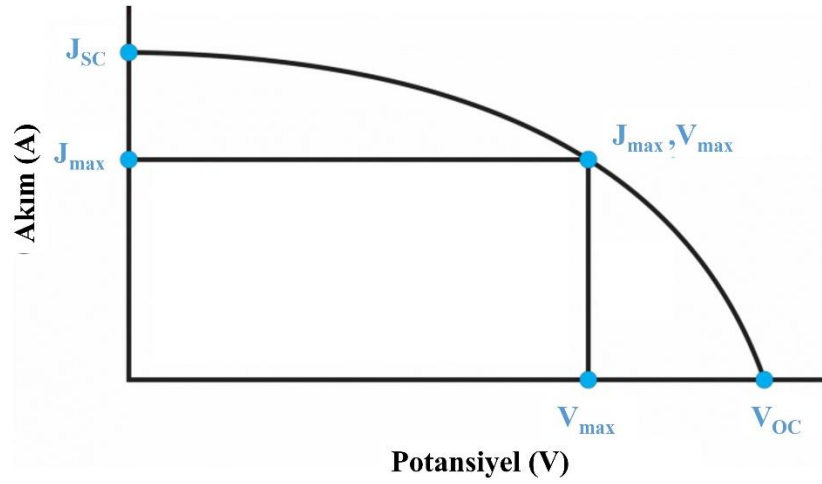
2.1.2. Boya duyarlı güneş pillerinin karakterizasyonu

Genel olarak BDGP'lerin performansları güç dönüşüm verimliliği, maliyet ve kararlılıkla belirlenir. Açık devre potansiyeli (V_{OC}), kısa devre akım yoğunluğu (J_{SC}), maksimum elektrik gücünün üretildiği maksimum güç noktası (P_{max}), teorik güç (P_T), maximum güçteki akım (I_{max}), maksimum güçteki potansiyel (V_{max}), doluluk faktörü (FF) ve enerji dönüşüm verimliliği (η) BDGP'lerin incelenmesi için kullanılan parametrelerdir [13]. Bu parametreler fotoakım yoğunluğu-potansiyel (J-V) eğrilerinden belirlenir (Şekil 2.2). Bu eğrilerin belirlenmesi için BDGP'ler, standart

AM 1,5 simüle edilmiş güneş ışığına (100 mW/cm^2) maruz bırakılır. J-V eğrilerinden, J_{SC} , V_{OC} , J_{max} ve V_{max} değerleri elde edilir ve sonrasında bu değerler denklem 2.1 ve 2.2'de kullanılarak η ve FF değerleri hesaplanır:

$$FF = \frac{P_{max}}{P_T} = \frac{I_{max} \times V_{max}}{I_{SC} \times V_{OC}} \quad (2.1)$$

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{I_{max} \times V_{max}}{P_{in}} = \frac{I_{SC} \times V_{OC} \times FF}{P_{in}} \quad (2.2)$$



Şekil 2.2. Boya duyarlı güneş pillerinin J-V eğrisi.

V_{OC} değeri, devre açık ($J=0$) ve ışıma altındayken pilin iki ucu arasındaki elektriksel değişken olarak tanımlanmaktadır. Fotoanotta kullanılan yarı iletkenin iletkenlik bandı ve elektrolitin redoks potansiyelinin arasındaki enerji farkı V_{OC} değeridir [14]. Boya ve elektrolit arasındaki rekombinasyon değerlerinden dolayı deneysel olarak her zaman daha düşük çıkmaktadır [15]. Işıma altında V_{OC} değeri güneş pilinin alanından bağımsızdır.

J_{SC} değeri, kısa devre ışınması altındaki her alana karşılık gelmektedir ve bu nedenle birimi mA cm^{-2} 'dir. Bu değer, elektron akışını geciktiren karşıt bir gerilim olmadığında üretilen maksimum akım yoğunluğunu ifade etmektedir. Fotoanot ve boya arasındaki etkileşim ile boyanın ışık absorpsiyon katsayısı J_{SC} değerine etki eden faktörlerdir [16].

FF, güneş pilinden alınabilecek maksimum gücün (P_{max}), J_{SC} ve V_{OC} değerlerinin bir ürünü olan teorik maksimum gücün (P_T) oranıdır. Doluluk faktörü, güneş pilinin

kalitesinin bir ölçüsüdür. FF değeri daha yüksek oldukça, J-V eğrisinin daha kare olmasını sağlamaktadır. İdeal bir diyotta FF değerinin 1 olması beklenmektedir. Fakat rekombinasyon reaksiyonlarından ve taşınan yük kayıplarından dolayı, deneysel değerleri genellikle 0,5 ila 0,8 arasında değişmektedir [17]. BDGP'lerde, kullanılan substratın direnci, karşıt elektrodun direnci, yarı iletken matrisi içerisindeki elektron taşıma direnci, iyon taşınma direnci ve elektrotlardaki yük transfer direnci FF değerinin azalmasına neden olmaktadır.

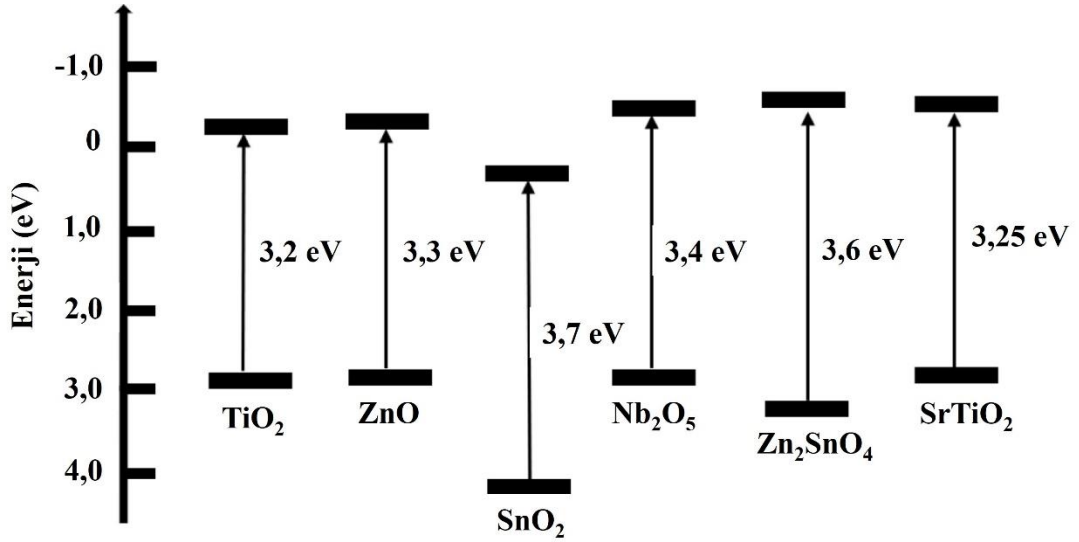
BDGP'lerin verimi, η , P_{max} değerinin, gelen güce (P_{in}) oranıdır. Gelen güç AM 1,5 spektrumunun ışımasına eşittir. Aydınlanma şartları, ışık yoğunluğu ve güneş pilinin sıcaklığı verim değerine etki eden faktörlerdir. Doluluk faktörünün ve V_{OC} değerinin azalmasına sebep olan yüksek seri direnç (R_S) ve oluşturulan akıma alternatif bir yol sağlayan şönt direncinin azalması (R_{SH}) güneş pilinin veriminin idealden uzaklaşmasına neden olan dirençlerdir [18].

2.2. Boya Duyarlı Güneş Pillerinin Bileşenleri

BDGP'ler genel olarak dört bileşenden oluşurlar: fotoanot, karşıt elektrot, boya ve elektrolit.

2.2.1. Fotoanot

Fotoanotların BDGP'lerdeki görevi, üzerine adsorplanmış ve uyarılmış boyanın LUMO enerji seviyesinden elektronu alarak iletken substrata iletmektir. BDGP'lerde kullanılan fotoanot, iletken bir substrat üzerine kaplanmış yarı iletken nanopartiküllerden meydana gelmektedir. Kullanılan substratın ışığı geçirmesi gerekmektedir ve en çok kullanılan iletken substrat flor katkılı kalay oksit (FTO) camdır. Yarı iletken nanopartikül olarak genellikle metal oksitler kullanılmaktadır. Örnek olarak ZnO [19], SnO₂ [20], Nb₂O₅ [21] ve TiO₂ [22] verilebilir ve Şekil 2.2'de görülmektedir. Bu örnekler arasından en sık kullanılan anataz yapıda TiO₂ esaslı nanopartiküllerdir. Bunun nedeni, TiO₂'nin daha kararlı olması ve diğer nanopartiküllere göre daha yüksek verim vermesidir.



Şekil 2.3. BDGP'lerde kullanılan bazı fotoanot malzemeleri ve band boşlukları.

BDGP'lerde kullanılacak fotoanot malzemelerinde bazı özellikler beklenmektedir. Öncelikle boyanın daha fazla adsorplanabilmesi için kullanılan malzemenin yüksek yüzey alanı ve gözenekliliğe sahip olması gerekmektedir. Aynı zamanda yüksek elektriksel iletkenliğe sahip olmalıdır. Pillerin daha uzun ve kararlı çalışabilmesi için, ışık ve kimyasal korozyona karşı iyi bir kararlılığa sahip olmalıdır.

2.2.2. Karşıt elektrot

Karşıt elektrotların BDGP'lerde iki farklı rolü vardır: dış devre üzerinden fotoanottan gelen elektronları toplamak ve bu elektronları redoks çiftindeki yükseltgenmiş türlere vererek onların indirgenmesini sağlamak. Bu rolünden dolayı, karşıt elektrot için kullanılacak malzemenin yüksek iletkenliğe sahip olması, elektrolit içerisindeki redoks çiftine karşı yüksek katalitik aktivitesi olması, düşük dirence sahip olması ve korozyona karşı kimyasal direnç göstermesi gerekmektedir. Karşıt elektrot malzemesi olarak grafen, karbon nanotüp gibi karbon esaslı malzemeler, poli(3,4-etilendioksitiyofen) polistiren sülfonat (PEDOT:PSS), polianilin (PANI) gibi iletken polimerler denenmiş olsa da BDGP'lerde en sık kullanılan malzeme platindir [23–25]. Fotoanotta olduğu gibi, Pt de genellikle FTO substrat üzerine kaplanarak kullanılmaktadır.

2.2.3. Boyalar

BDGP'lerde kullanılan boyalar, fotoanot malzemesinin yüzeyine adsorplanarak, güneşten gelen ışığı absorplayıp, uyarılan elektronlarını yarı iletkenin iletkenlik bandına iletirler. Güneş ışığını absorplayan bileşen oldukları için, BDGP'lerde

oldukça önemli bir yer tutarlar. Bir boyanın BDGP'lerde kullanılabilmesi için, -OH veya -COOH gibi grupları bulundurması gerekmektedir. Bu gruplar, boyanın yarı iletkene iyi bir şekilde bağlanmasını sağlarlar. Kullanılacak boya, 923 nm altında yapabildiği kadar fazla ışık absorpsiyonu yapmalıdır. Bu durum boyanın, dünya yüzeyine ulaşan güneş ışığından olabildiğince çok absorpsiyon yapmasını sağlayarak pilin verimini arttırmaktadır. Ek olarak seçilen boyanın LUMO enerji seviyesinin, kullanılan yarı iletkenin iletkenlik bandından daha yüksek seviyede olması gerekmektedir. Bu sayede uyarılan elektronlar, ek bir enerji gerektirmeden kendiliğinden LUMO enerji seviyesinden iletkenlik bandına geçebilecek ve rekombinasyon reaksiyonları azaltılmış olacaktır. Benzer olarak boyaların HOMO enerji seviyesinin, redoks çiftiyle uyumlu olması gerekmektedir. Bu sayede boya, redoks çiftinden elektron alarak kolaylıkla rejenere olabilecektir.

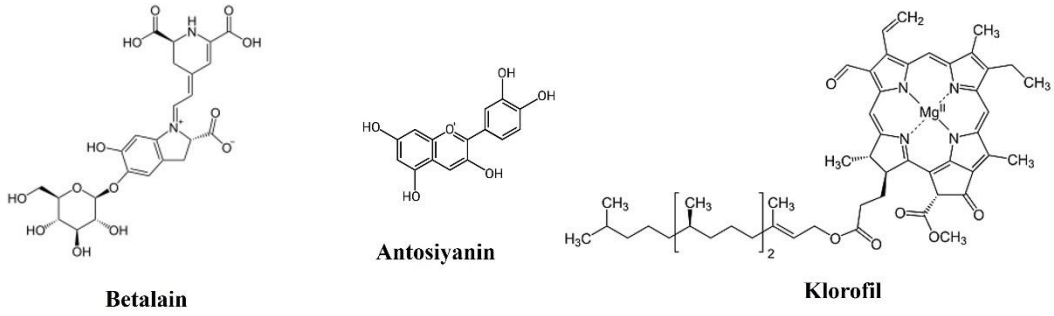
BDGP'lerde kullanılan boyalar genelde üç sınıf altında incelenmektedir: metal kompleks boyalar, metal içermeyen organik boyalar ve doğal boyalar (Şekil 2.2).



Şekil 2.4. Boya duyarlı güneş pillerinde kullanılan boya çeşitleri.

Çiçekler, sebzeler yapılarında renkli pigmentler bulundururlar. Örneğin antosiyaninler çiçeklere ve özellikle çilek ve türevlerine renklerini veren fenolik bir moleküldür. Farklı bitkilerde bulunan antosiyanin molekülleri, farklı moleküler yapılarla dolayısıyla farklı renklere sahiptirler. Bu özelliklerinden dolayı bir çok araştırmacının dikkatini çekmiştir ve BDGP'lerde boya olarak kullanılmaya başlanmıştır. Doğal boyalar, doğal kaynaklardan elde edilirler. Bu nedenle hem ucuz hem de çevreye zararı olmayan boyalardır. Bu nedenle, yenilenebilir enerji kullanan BDGP'ler için çevreci bir alternatiflerdir. BDGP'lerde kullanılan bazı doğal boyalar Şekil 2.4'te görülmektedir.

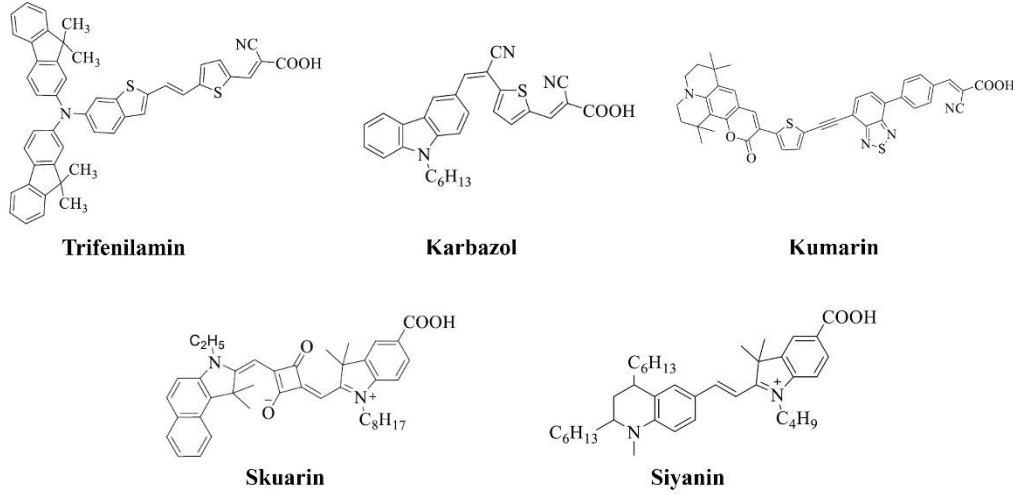
Doğal boyalar, avantajlarının yanında düşük kararlılığa sahiptirler. Ayrıca doğal boyalar, doğrudan doğadan elde edildikleri için moleküller üzerinde modifikasyon yapmak mümkün değildir. Bu nedenle doğadan elde edilebilen bütün boyalar, BDGP'lerde kullanıma uygun değildir. Ek olarak doğal boyalarla hazırlanan BDGP'lerin verimleri, diğer boyalara göre çok düşük kalmaktadır [26, 27]. Doğal boyalarla hazırlanan güneş pillerinin verimleri genellikle %2'nin altındadır.



Şekil 2.5. BDGP'lerde kullanılan bazı doğal boyalar.

Metal içermeyen organik boyalar, BDGP'lerde kullanılan bir başka boya sınıfıdır. Sentezlenerek hazırlanan boyalar olması ve moleküler yapılarının değiştirilebilir olmalarından dolayı BDGP'ler için kullanım konusunda tercih edilmektedirler. Moleküler yapılarının değiştirilebilmesi, boyaların uygun HOMO-LUMO enerjileri ve fotoanot malzemesine kolaylıkla tutunabilme gibi boyalardan beklenen özelliklerin, kolaylıkla ayarlanabilerek BDGP'lere uygun hale getirilmelerini sağlamaktadır. Ayrıca molekül yapılarında yapılan fonksiyonellendirmelerle, UV-görünür bölge içerisinde yaptıkları ışık absorpsiyonu da değiştirilebilmektedir. Metal içermeyen organik boyaların başka bir özelliği de, yüksek molar absorpsiyon katsayısına sahip olmalarıdır. Bu boyalar, genellikle dörör- π köprüsü-bağlayıcı (akseptör) moleküler yapısına sahiptirler. Boyanın dörör kısmı, elektron yoğunluğu olan ve boyaya elektron sağlayan parçasıdır. Bağlayıcı, elektron eksikliği olan, elektronları kabul eden ve yarı iletken yüzeyine bağlanmayı gerçekleştiren parçadır. π köprüsü ise boya molekülünün elektronik özelliklerini düzenleyen bölgedir. Metal içermeyen organik boyalarda bağlayıcı olarak genellikle karboksilik asit, siyanoakrilik asit veya rodanin-3-asetik asit grupları kullanılmaktadır. π köprüsü olarak oligotiyofenler ve florenler gibi moleküller kullanılmaktadır. Dörör grupları olarak en yaygın kullanılan gruplar trifenilamin, karbazol, kumarin, skuarin, siyanindir [28–37]. Metal içermeyen organik boyalarla hazırlanan BDGP'lerin verimleri oldukça geniş bir aralıktadır fakat son

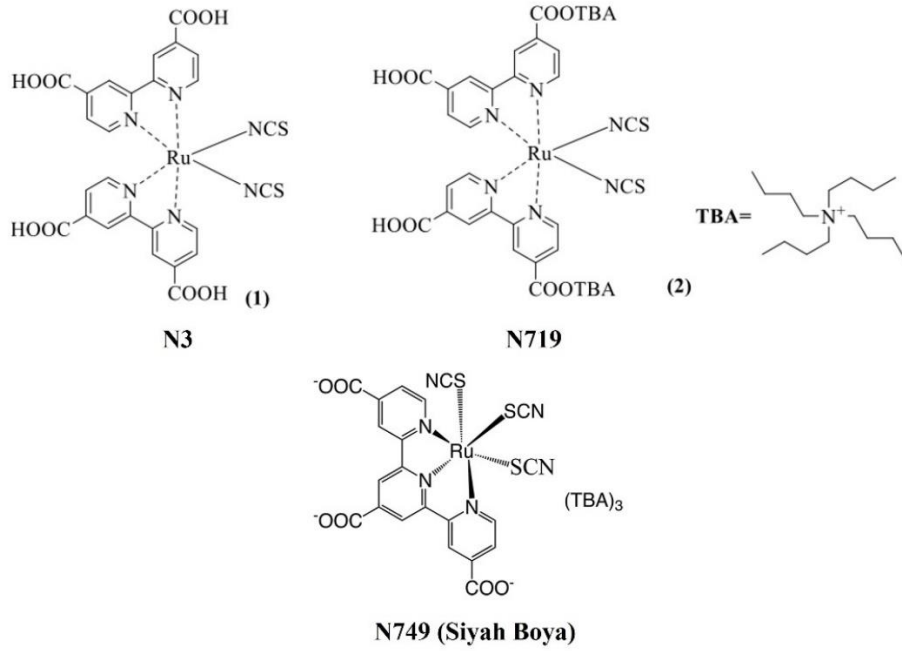
yıllarda gerçekleştirilen bazı çalışmalarda %12-13 arasında verimler elde edilebilmiştir [38]. Metal içermeyen organik boyaların en büyük dezavantajı, çok basamaklı sentez ve saflaştırma işlemleri bulundurmalarıdır.



Şekil 2.6. BDGP’lerde kullanılan bazı metal içermeyen organik boyalar.

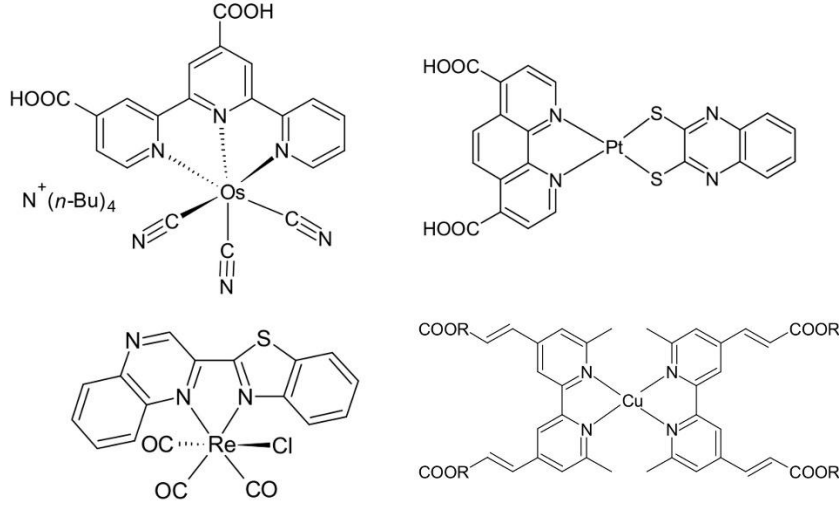
BDGP’lerde kullanılan metal kompleks boyalar, ligand olarak bağlayıcı ve yardımcı ligandlar içerirler. Bağlayıcı ligandlar üzerinde -OH, -COOH gibi gruplar bulundurulur ve boya molekülünün yarı iletken yüzeyine tutunmasıyla görevlidirler. Yardımcı ligandlar ise boyaların genel özelliklerine (HOMO-LUMO enerjileri, ışık absorpsanları vs.) katkıda bulunurlar. Metal kompleks boyalar genel olarak daha geniş bir aralıkta ışık absorpsiyonu yaparlar ve kimyasal kararlılıkları diğer boyalara göre çok daha fazladır. Geniş bir aralıkta absorpsan yapmalarının sebebi, merkezde bulunan metal atomu ve ligandlar arasında meydana gelen yük transfer (metal-ligand yük transferi) etkileşimleri ve bu etkileşimler sonucu oluşan yük-transfer absorpsiyonudur. BDGP’lerde kullanılan metal kompleks boyaların en büyük dezavantajlarından birisi molar absorpsiyon katsayılarının düşük olması ve ağırlıklı olarak rutenyum komplekslerinin kullanılmasıdır. Ru kompleks boyaları, yüksek verim özellikleri ve iyi fotoelektrokimyasal özellikleri nedeniyle BDGP’lerde sıklıkla kullanılan boyalardır [39–42]. Ru kompleksi kullanan BDGP’lerin verimleri yaklaşık %10 civarındadır. Bu yüksek verimlerini, çok geniş bir alanda ışık absorpsiyonu yapabilmelerine borçludurlar. BDGP’lerde en çok kullanılan Ru kompleks boyaları, cis-bis (izotiyosiyonato) bis (4,40-dikarboksilik asit-2,20-bipiridin) Ru (II) (N3), tris (izotiyosiyonato)-2,20,2’’-terpiridil-4,40,4’’-trikarbolat) Ru (II) (siyah boya) ve

di(tetrabütülamonyum) cis-bis (izotiyosiyano) bis (4-karboksilik asit-40-karboksilat-2,20-bipiridin) Ru (II) (N719) Şekil 2.6’da görülmektedir.



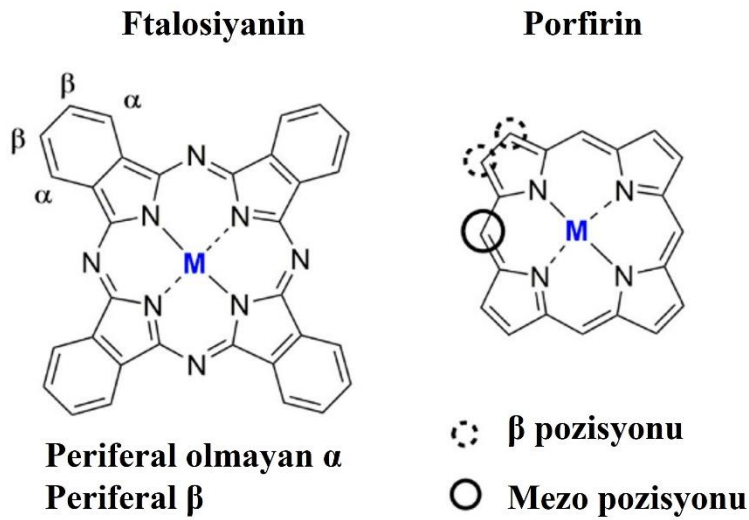
Şekil 2.7. Boya duyarlı güneş pillerinde en sık kullanılan Ru kompleks boyaları.

Ru kompleks boyaları yüksek verim özellikleri vermelerine rağmen, Ru nadir bir metaldir ve aynı zamanda bileşikleri genellikle karsinojiktir. Bu nedenle BDGP’lerde kullanmak için alternatif boyalar üzerine araştırmalar gerçekleştirilmektedir. Bu boyalar geçiş metal kompleksleri, porfirinler ve ftalosiyaninlerdir. Geçiş metal kompleksleri olarak, genellikle denenen metaller osmiyum, renyum ve platin olmuştur. Fakat bu boyalar hem yeterince yüksek verim vermemiş (Os için ~%7-8, Re için ~%2 ve Pt için ~%2-3) hem de rutenyuma benzer şekilde pahalı ve nadir metallerdir [43–47]. Bu pahalı metallerin alternatifi olarak, bakır ve demir gibi metallerin kompleksleri üzerinde de çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Fakat daha ucuz alternatifler olmalarına rağmen, elde edilen verim değerleri Ru kompleksleri yanında çok düşük kalmıştır [48]. Bazı geçiş metal kompleks boyaları Şekil 2.7’de görülmektedir.



Şekil 2.8. BDGP’lerde kullanılan bazı geçiş metal kompleks boyaları.

Ftalosiyanimler (Pc) ve porfirinler (Por) taç yapılı organometalik bileşiklerdir ve BDGP’lerde sıklıkla kullanılmaktadırlar (Şekil 2.8). Genellikle iki boyutlu olan bu makromoleküller yakın kızıl ötesi bölgede yoğun bir ışık absorpsiyonuna sahiptirler. Aynı zamanda termal olarak yüksek kararlılık gösterirler. Bu özellikleri, bu boyaları boya duyarlı güneş pilleri için uygun adaylar yapmaktadır. Periferel ve periferel olmayan süstitüentler ve metal merkezleriyle, bu boyaların optik ve elektronik özellikleri, metal içermeyen organik boyalara benzer şekilde ayarlanabilmektedir [49–51].



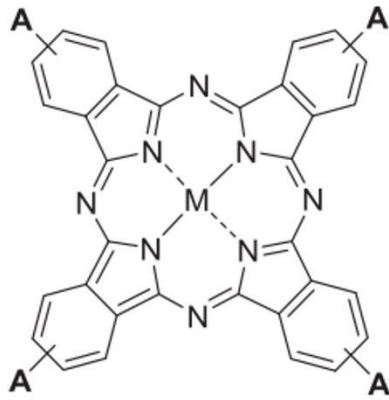
Şekil 2.9. Ftalosiyanimler ve porfirinlerin genel kimyasal yapısı.

Ftalosiyeninler, merkezinde bir metal iyonu bulunan ve etrafında çok geniş bir konjugasyona sahip sekiz azot atomulu ligand içeren moleküllerdir. Yapılarında 18 adet lokalize olmayan π elektronları bulundurulur. Bu elektronlar sayesinde yakın kızıl ötesi bölgede ışık absorpsiyonu yapabilmektedirler. Çok yoğun Soret ve Q bandlarına sahiptirler ve özellikle Q bandları çok yüksek molar sönümleme katsayılarına sahiptirler [52, 53]. Güçlü absorpsiyon özelliklerinin yanında, geniş konjugasyonları sayesinde π - π etkileşimleri göstererek supramoleküler etkileşim kurabilirler. Merkezlerinde bulunan metal atomlarından dolayı çok zengin bir redoks kimyasına da sahiptirler [54–56]. Boya duyarlı güneş pillerinde kullanılan ftalosiyeninlerin genelinde bağlayıcı grup/grupları β konumunda bulunmaktadır.

Ftalosiyeninler, 1991 yılında BDGP'ler ortaya çıkmadan önce de organik fotovoltalıklarda kullanılan moleküllerdir. BDGP'lerden önce genellikle süstitüe olmayan ftalosiyeninler kullanılmış olsa da boya duyarlı güneş pillerinde bir bağlayıcı grubun olması gerektiğinden dolayı süstitüe ftalosiyeninler kullanılmaktadır. Aynı zamanda fonksiyonellendirilmeyen ftalosiyeninler agregasyon eğilimi göstermektedirler ve çözünürlükleri çok düşüktür. Bu sebeplerden dolayı, süstitüe olmayan ftalosiyenin kullanan BDGP'ler, %1'in altında verim özelliği göstermiştir [57–59]. Ftalosiyeninler, avantajlarının yanında bazı dezavantajlara sahiptirler. Öncelikle agregasyona meyillidirler. Bu durum uyarılmış boyanın elektron aktarmasını azaltmaktadır. Bu durumu aşmanın bir yolu, agregasyonu engelleyecek fonksiyonel gruplar kullanmaktır. Diğer bir yol ise, ko-adsorbent adı verilen malzemeleri kullanarak, ftalosiyeninlerin agregasyonunu engellemektir. Kenodeoksikolik asit en yaygın kullanılan ko-adsorbandır. Ftalosiyeninlerin bir diğer dezavantajı, düşük LUMO seviyeleridir. Bu dezavantajı ortadan kaldırmak için kullanılan bir yöntem elektron etkinliğini arttırmaktır. Elektron etkinliğini arttırmak için kullanılan en yaygın yöntemlerden birisi, elektrolit içerisindeki LiI miktarını arttırmaktır. Bu sayede kullanılan yarı iletkenin, iletkenlik bandının seviyesi düşürülebilir. Fakat çok fazla LiI kullanımı açık devre potansiyeli (V_{OC}) değerini de düşürmektedir ve bu durum pilin verimine negatif etki göstermektedir. Bu nedenle BDGP'de sentezlenecek ftalosiyenin moleküllerinin dizaynının dikkatli bir şekilde yapılması gerekmektedir.

Simetrik ftalosiyeninler (A4 tipi), BDGP'lerde ilk kullanılan ftalosiyeninlerdir. Bir bağlayıcı gruba sahip olmaları gerektiği için, BDGP'lerde ilk kullanılan ftalosiyeninler

tetrakarboksi veya tetrasülfo Pc'ler olmuştur ve Şekil 2.9'da görülmektedir [60–62]. Bu boyalar yaklaşık %4'lere varan verimler vermelerine rağmen, simetrik ftalosiyanınların yaygın organik çözücülerde (diklorometan, kloroform, alkoller vs.) çözünürlükleri çok düşüktür. Bu nedenle sentezlenmeleri ve saflaştırılmaları sırasında zorluklar yaşanmaktadır. Ayrıca, bu düşük çözünürlükleri BDGP'lerde de sorun oluşturmaktadır çünkü yeterince boya molekülü yarı iletken üzerine adsorplanamamaktadır.

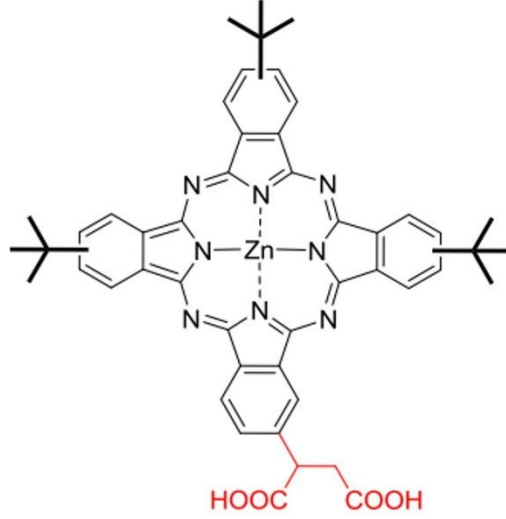


	η (%)
A = COOH, M = Zn	%1
A = COOH, M = Al(OH)	%0,42
A = SO ₃ H, M = Zn	%0,59
A = SO ₃ H, M = Al(OH)	%0,40

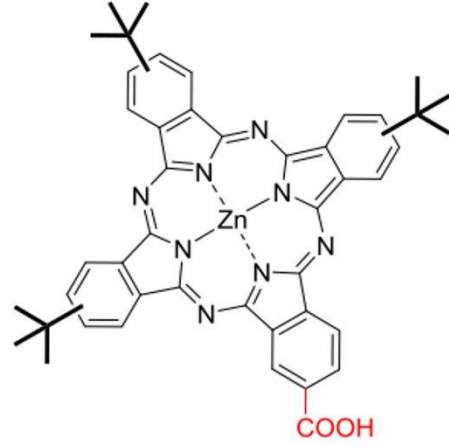
Şekil 2.10. BDGP'lerde kullanılan bazı simetrik ftalosiyanınlar ve verim değerleri.

Asimetrik ftalosiyanınlar (A3B tipi), BDGP'lerde yaygın kullanılan ve üzerine hala araştırmalar devam eden boyalardır. BDGP'lerde kullanımı üzerine gerçekleştirilen ilk denemelerde sadece ter-bütül gruplarıyla fonksiyonellendirme sonucunda bile ftalosiyanın molekülü organik çözücülerde çözünebilir hale gelmiş ve agregasyon eğilimi engellenmiştir. Bu iyileştirmeler, karşılık gelen simetrik ftalosiyanınlarla kıyaslandığında kısa devre akım yoğunluğu (J_{sc}) değerinde %20-80 arası bir artış sağlamıştır. Agregasyonun engellenmesi sayesinde V_{oc} değerinde de %2,4-12 arasında bir artış meydana gelmiştir [63].

2007 yılında gerçekleştirilen ilk periferik fonksiyonellendirme çalışmalarında, ftalosiyanın kullanan BDGP'ler için, dönemine göre %3 gibi yüksek bir verim elde edilmiştir. Bu çalışmalarda ter-bütül gruplarıyla fonksiyonellendirilen ftalosiyanınlar, agregasyona karşı direnç göstermiştir (Şekil 2.10). Ayrıca bu yapılan çalışmayla birlikte ilk defa BDGP'lerde kullanılan boyalar için “itme-çekme” tanımı kullanılmıştır. PCH001 ve TT1 olarak adlandırılan bu ftalosiyanınlarda, elektron yoğunlukları donör grupları üzerinde yer almaktadır ve molekül orbitalleri uygun seviyelerdedir.



PCH001 η : %3,05

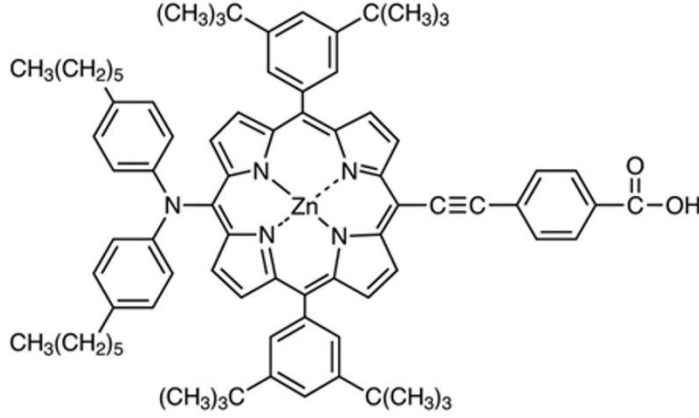


TT1 η : %3,52

Şekil 2.11. BDGP’lerde ilk kullanılan asimetrik ftalosiyanimler ve verim değerleri.

Bu çalışmalardan sonra ftalosiyanimlerin farklı yardımcı ve bağlayıcı gruplarla fonksiyonellendirmesi üzerine daha çok çalışmalar gerçekleştirilmiş ve yaklaşık %12’lere varan verim değerlerine ulaşılmıştır [64].

Porfirinler de ftalosiyanimlere benzer olarak geniş bir konjugasyona sahip makromoleküllerdir. Ftalosiyanimlerden farklı olarak, dört pirol ünitesinden oluşmaktadır. Porfirinler BDGP’lerde ilk zamanlardaki kullanımlarında, ftalosiyanimlerin ilk kullanımlarında yaşanan aggregasyon gibi problemler göstermiştir. Bu problemlerin giderilmesi amacıyla gerçekleştirilen çalışmalarda, metal içermeyen organik boyalara benzer olarak D- π -A yapısında porfirinler sentezlenmiştir. 2010 yılında YD2 olarak isimlendirilen porfirin sentezlenmiştir [65]. Döner olarak bis(4-hekzilfenil)amin ve bağlayıcı olarak 4-etilnilbenzoik asit grubu içeren bu porfirin %11 gibi yüksek bir verim özelliği göstermiştir [66]. YD2 molekülü Şekil 2.11’de görülmektedir.



YD2

Şekil 2.12. YD2 molekülünün yapısı.

Birlikte duyarlaştırma, fotoanodun iki veya daha fazla boyayla adsorplanmasıdır. BDGP'lerde birlikte duyarlaştırma iki ana sebepten uygulanmaktadır. Bunlardan birincisi, farklı dalga boylarında ışık absorpsiyonu yapan boyaların birlikte kullanılarak, hazırlanan güneş pilinin çok daha geniş bir bölgede ışık absorpsiyonu yapmasıdır. Daha fazla bölgede ışık absorpsiyonu yapan güneş pilleri daha fazla foton yakalayabilecek ve daha yüksek verim değerlerine ulaşabilecektir. Birlikte duyarlaştırmanın gerçekleştirilme sebeplerinden diğeri ise tek başına kullanıldığında aggregasyona meyilli olan boyaların, birlikte kullanılarak aggregasyonlarının engellenmesidir [67, 68]. Bunlara ek olarak iki veya daha fazla boya kullanıldığında, bu boyaların farklı HOMO-LUMO enerji seviyeleri olacağı için elektron iletiminde ek enerji seviyeleri olacaktır. Bu ek enerji seviyeleri elektron rekombinasyonunu azaltıcı yönde etki edecektir [69, 70]. Literatür incelendiğinde birlikte duyarlaştırmanın farklı yöntemleri olduğu görülmektedir. Genel olarak kullanılan yöntemler, aynı çözücüde çözülen iki boyayı aynı anda adsorplamak ve farklı çözücülerde çözünen boyaları sırayla ayrı ayrı adsorplamaktır [71–73]. Literatür incelendiğinde bir çok boyanın birlikte duyarlaştırma için kullanıldığı görülebilmektedir: rutenyum kompleksleri-metal içermeyen organik boyalar [74–78], metal içermeyen organik boya çiftleri [79–81] ve porfirin metal içermeyen organik boyalar [82–85]. Bu çalışmalarda hazırlanan BDGP'lerin %8-12 arasında verim verdiği görülmüştür.

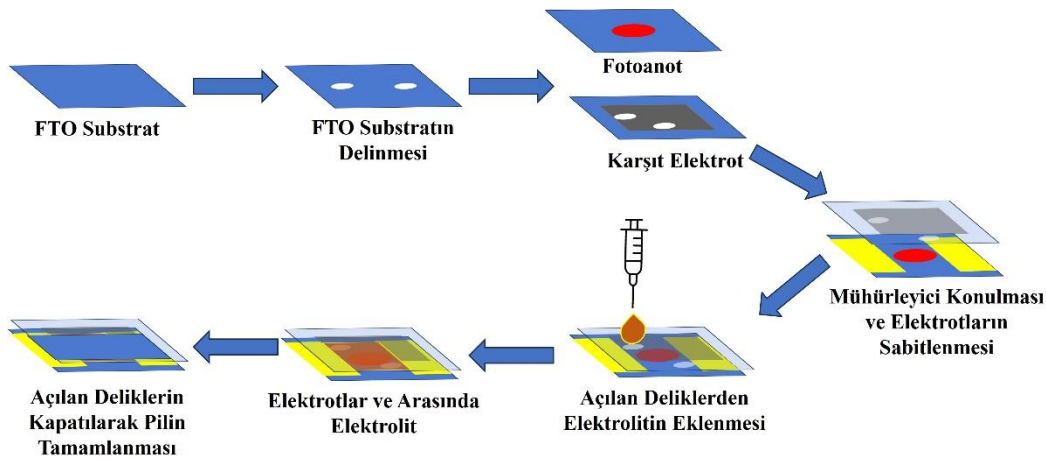
2.2.4. Elektrolit

Elektrolitler BDGP'ler için en önemli bileşenlerden biridir. Pilin verimliliğine ve kararlı çalışmasına doğrudan etki etmektedirler. Karşıt elektrot ve fotoanot arasında yük transferini sağlayan ortam olarak görev yapmakla birlikte, uyarılmış boyaya elektron verme rolüne de sahiptirler. BDGP'lerde kullanılan elektrolitlerin yüksek iletkenliğe sahip olması, hızlı difüzyon göstermesi ve termal, kimyasal, optik dirence sahip olması gerekmektedir [86]. Bu özelliklerin yanında elektrolitin çok iyi arayüzey teması sağlaması gerekmektedir. Ayrıca boya degradasyonunu engellemek amacıyla kullanılan boyayla da uyumlu olması beklenmektedir [87].

BDGP'lerde kullanılan elektrolitler üç tiptir: sıvı elektrolitler, yarı-katı elektrolitler ve katı elektrolitler. BDGP'lerde kullanılan sıvı elektrolitler, organik çözücü, redoks çifti ve katkı malzemelerinden meydana gelmektedir. Asetonitril, valeronitril, 3-metoksi propiyonitril ve etilen karbonat gibi nitril ve ester yapıdaki organik çözücüler sıvı elektrolitlerde en yaygın kullanılan çözücülerdir [88]. Bu çözücülerin viskozitesi, dielektrik sabiti gibi parametreleri pilin kararlı çalışmasına ve verimine etki eden faktörlerdir [89]. Elektrolitte kullanılan redoks çiftleri hem yükseltgen hem indirgen olarak görev yapmaktadır ve BDGP'lerde en yaygın kullanılan redoks çiftleri I^-/I_3^- ve $Co(II)/Co(III)$ 'tür. Bu redoks çiftlerinin yaygın olarak kullanılma sebebi, genel olarak en yüksek verim özelliği gösteren redoks çiftleri olmasıdır [90]. Elektrolitler için kullanılan katkı maddelerinin kullanım amaçları, yarı iletken-elektrolit arayüzeyinde rekombinasyon reaksiyonlarını önlemektir. Rekombinasyonun önlenmesiyle J_{SC} ve V_{OC} değerleri artış göstermektedir. Genellikle katkı maddesi olarak azot içeren heterosiklik bileşikler olan piridin ve türevleri kullanılmaktadır. En sık kullanılan katkı maddeleri 4-ter bütül piridin ve N-metilbenzimidazoldür. Bu katkı maddeleri elektrolit içerisinde kullanıldığında rekombinasyon reaksiyonları engellenerek verimde artış olduğu görülmüştür [91]. Fakat, farklı katkı maddeleri kullanıldığında mekanizmanın değiştiği de bilinen bir gerçektir. Örneğin guanidinyum tiyosiyanat kullanıldığında, katyonlar yarı iletken yüzeyine adsorbe olmakta ve iletkenlik bandında pozitif bir kayma sağlamaktadır. Bu sayede güneş pilinin V_{OC} değerinde bir artış görülmektedir [92–94].

BDGP'lerde en yaygın kullanılan elektrolit türü sıvı elektrolitler olmasına rağmen çok ciddi dezavantajlara sahiptir. Bu problemlerden birincisi kullanılan organik çözücülerin uçuculuğudur. BDGP'lerinde kullanılan yaygın çözücülerin bir çoğu,

güneş pilinin çalışma sıcaklığında buharlaşma eğilimindedir. İdeal durumda çözücünün buharlaşma sıcaklığının 100 °C'nin üzerinde olması gerekirken, en yaygın kullanılan çözücü olan asetonitrilin buharlaşma sıcaklığı 81,6 °C'dir. Bu durum pilin bir süre çalışması durumunda çözücünün buharlaşarak pilin kararlı bir şekilde çalışmasını engellemektedir [95]. Benzer şekilde termal stresin, elektrolit içerisindeki çözücü ve katkı maddeleri üzerinde etkisi olduğu bulunmuştur. Termal bozunma sırasında asetonitril ve propiyonitril gibi çözücüler, azot oksit ve siyanür gibi zehirli gazlar çıkarmaktadır [96]. Sıvı elektrolitlerin bir diğer problemi, sızmalara yatkın olmasıdır. Bu durum, pilin kararlı çalışmasını engellemekte ve nitriller gibi zehirli çözücülerin ortama salınmasına neden olmaktadır. Bu durum güneş pillerinin ortaya çıkma sebeplerinin aksine, çevreye ve insan sağlığına zarar vermektedir. Hem buharlaşma hem de sızma problemlerine bir çözüm olarak mühürleme işlemi kullanılabilir. Mühürleme işlemi şematik olarak Şekil 2.12'de görülmektedir. Bu işlemde, uygun bir mühürleme malzemesi seçilmekte ve ısıl işlem uygulanarak elektrotların birbirine tutunması sağlanmaktadır. Mühürleme malzemesi seçiminin dikkatle yapılması gerekmektedir. Elektrolitte kullanılan organik çözücülerin polaritesi yüksek olduğu için mühürleme malzemesini çözme ihtimali bulunmaktadır. Bununla birlikte korozif özellik gösterebilen elektrolit, mühürleme malzemesini de aşındırabilmektedir. Mühürleme işlemi her ne kadar problemleri ortadan kaldırırsa da hem ek malzeme kullanımı, hem de mühürleme işleminin gerçekleştirilmesi sırasında ek enerji uygulaması gerektirmektedir. Bu da pilin hazırlanmasına ek bir maliyet getirmektedir [97–99].



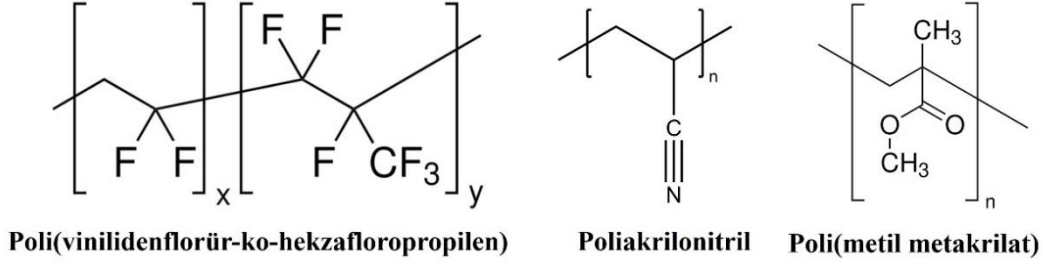
Şekil 2.13. Sıvı elektrolitler için mühürleme işleminin şematik gösterimi.

Sıvı elektrolitlerin sahip olduğu problemlerin ortadan kaldırılması için, farklı fazda malzemelerin kullanılması da başka bir çözümdür. Katı hal BDGP'ler, yük taşıyıcı ortam olarak katı elektrolit kullanılan güneş pilleridir. Katı elektrolit olarak iyonik iletkenler [100–102], inorganik boşluk-transfer malzemeleri (BTM) [103–107] ve organik boşluk-transfer malzemeleri kullanılmaktadır [108–113]. İnorganik BTM'ler olarak p-tipi yarı iletken malzemeler tercih edilmektedir. BDGP'lerde en yaygın kullanılan inorganik BTM'ler CuI ve CuSCN'tır. Bunun sebebi, bu malzemelerin yüksek iletkenliğe ve uygun enerji düzeylerine sahip olmaları ve ışığı geçirgen olmalarıdır [114–116]. Organik BTM'ler, organik esaslı oldukları için sayıca çok çeşitlidirler. En önemli özellikleri kolaylıkla film oluşturulabilmeleri ve dizayn edilebilerek elektriksel iletkenliklerinin değiştirilebilmesidir [117–119]. Spiro-OMeTAD, P3HT ve PEDOT, BDGP'lerde yaygın olarak kullanılan organik BTM'lerdir. Katı elektrolitler, elektrolit sızması veya buharlaşması gibi problemleri tamamen ortadan kaldırırsalar da fotoanot ile iyi bir arayüzey oluşturamazlar. Bu nedenle, elektrolit üzerinden karşıt elektrottan fotoanota elektron aktarımı sırasında, sıvı elektrolit kadar iyi bir yük aktarımı gerçekleşemez [120]. Dolayısıyla, katı elektrolit kullanılan BDGP'lerin verimleri, sıvı elektrolit kullanılan BDGP'ler kadar yüksek değildir.

BDGP'lerde kullanılan bir diğer elektrolit yarı-katı elektrolitlerdir. Yarı-katı maddeler, sıvı ve katı fazların arasındaki bir fazdadır. Bu nedenle hem katı hem sıvı özellik gösterebilirler. İletkenlikleri neredeyse sıvı elektrolitler kadar yüksektir ve uzun zaman kararlı kalabilen malzemelerdir. Gözenek doldurabilme özelliklerinden dolayı, uçucu organik çözücülerin buharlaşmasını engelleyebilirler. BDGP'lerde kullanılan yarı-katı elektrolitler kullanılan malzemelere göre ikiye ayrılır: polimer jelleştiricilerle hazırlanan jel polimer elektrolitler ve SiO₂, TiO₂ gibi inorganik jelleştiricilerle hazırlanan kompozit polimerler.

Jel polimer elektrolitler, kimyasal veya fiziksel çapraz bağlanma yöntemleriyle hazırlanmaktadır. Bu çapraz bağlanmalarla üç boyutlu bir ağ örgüsü yapısı oluşmaktadır ve bu örgü sayesinde iyon kanalları meydana gelmektedir. Bu kanallar sayesinde iyi elektriksel iletkenliğe sahiptirler. Bu üç boyutlu yapı örgüsü sayesinde, mekanik özellikleri iyidir ve kararlı bir yapıya sahiptirler [121]. Ek olarak, hazırlanan jel elektrolit içerisine farklı katkı malzemeleri ekleyerek hem iyonik veya kovalent iletkenlik arttırılabilmekte, hem de jelin fiziksel özellikleri değiştirilebilmektedir

[122]. Başta poli (vinilidenflorür-ko-hekzafloropropilen) (PVDF-HFP), poliakrilonitril, poli (metil metakrilat) gibi polimerler başta olmak üzere, jelleşme özelliği gösterebilen bir çok polimer yarı-katı BDGP'leri için kullanılmıştır [123–126]. Yarı-katı elektrolit olarak kullanılan bazı polimerler Şekil 2.13'de görülmektedir.



Şekil 2.14. Yarı-katı elektrolit olarak en yaygın kullanılan polimerler.

Yarı-katı elektrolit kullanan BDGP'lerin verimleri, özellikle son zamanlarda sıvı elektrolit kullanan BDGP'lerin verimlerine yaklaşmıştır ve katı elektrolit kullanan BDGP'lerin verimlerinden daha yüksektir. Jelleştirici olarak poli (akrilonitril-ko-vinil asetat) kullanılan bir çalışmada %10,58 verim elde edilmiştir [127]. Bir başka çalışmada polivinil (asetat-ko-metil metakrilat) esaslı jel elektrolit hazırlanmıştır. N719 ile duyarlaştırılan bu yarı-katı BDGP'de %9,59 verim gözlenmiştir [128]. Yarı-katı elektrolitlerin bu kadar yüksek verim özelliği gösterebilmelerinin birkaç nedeni bulunmaktadır. Öncelikle katı elektrolitlerle kıyaslandığında, yarı-katı elektrolitler elektrotlarla iyi bir arayüzey oluşturabilmektedir. Diğer bir sebep de, üç boyutlu ağ örgüsü oluşturabilen polimerik yapılar içerisindeki çözücülerin, örgü yapısı içerisinde hapis kalmasını sağlamaktadır. Bu sayede zaman içerisinde güneş pilleri kararlı bir şekilde çalışabilmektedir. Yarı-katı elektrolitleri ön plana çıkaran bir diğer etmen, esnek boya duyarlı güneş pillerinde kullanımının, sıvı elektrolite göre daha kolay olmasıdır.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan kimyasallar

Bu tez kapsamında gerçekleştirilen çalışmalarda lityum iyodür (LiI, Merck), lityum klorür (LiCl, Alfa Aesar), lityum perklorat (LiClO₄, Sigma Aldrich), sodyum hidroksit (NaOH, Merck), sodyum tiyosülfat (Na₂S₂O₃, Merck), sodyum iyodür (NaI, Merck), sodyum klorür (NaCl, Sigma Aldrich), sodyum karbonat (Na₂CO₃, Merck), magnezyum sülfat (MgSO₄, Alfa Aesar), potasyum karbonat (K₂CO₃, Sigma Aldrich), etil selüloz (Sigma Aldrich), etanol (Sigma Aldrich), metanol (Sigma Aldrich), tetrahidrofuran (THF, Sigma Aldrich), dimetil sülfoksit (DMSO, Sigma Aldrich), dimetilformamid (DMF, Sigma Aldrich), hekzan (Sigma Aldrich), aseton (Sigma Aldrich), n-pentanol (Sigma Aldrich), karbon tetraklorür (CCl₄, Sigma Aldrich), etil asetat (Sigma Aldrich), diklorometan (CH₂Cl₂, Sigma Aldrich), kloroform (CHCl₃, Sigma Aldrich), döterokloroform (CDCl₃, Sigma Aldrich), sülfirik asit (H₂SO₄, Sigma Aldrich), hidroklorik asit (HCl, Sigma Aldrich), 4-nitroftalonitril (Merck), 2-metil-2-propantiyol (Merck), 3,4-dimetilbenzoik asit (Merck), N-bromo süksinimid (NBS, Sigma Aldrich), 4-ter-bütil piridin (Sigma Aldrich) fumarodinitril (Merck), 1,8-diazobisiklo[5.4.0]undes-7-en (DBU, Merck), 2-dimetiletanol amin (DMAE, Merck), çinko(II) asetat (Zn(CH₃COO)₂, Sigma Aldrich), çinko(II) klorür (ZnCl₂, Sigma Aldrich), kobalt(II) klorür hekzahidrat (CoCl₂.6H₂O, Sigma Aldrich), titanyum(IV) izopropoksit (Ti[OCH(CH₃)₂]₄, Sigma Aldrich), iyot (I₂, Riedel de Haen), dihidrojen heksakloro platinat(IV) (Alfa Aesar), gellan zamkı (Sigma Aldrich), tartrazine (TART, Sigma Aldrich), difenilkarbazon (DPC, Merck), poli(3-hekzil tiyofen) (P3HT, Sigma Aldrich), poli(3,4-etilendioksitiyofen)-polistiren sülfonat (PEDOT:PSS, Sigma Aldrich), flor katkılı kalay oksit cam (FTO, Sigma Aldrich) ve YD2 (TCI Chemicals) kullanılmıştır.

3.1.2. Kullanılan ekipmanlar

Numunelerin hazırlanma aşamalarında mikrodalga fırın (MARS5, CEM Corp.), liyofilizatör (Labconco-Freezone 6), pH metre (Mettler Toledo), santrifüj (Rotina 420,

Hettich), çift kapılı buzdolabı (Liebherr), ultrasonikatör (QSonica, 500 W), fırın (Protherm), etüv (Binder), manuel pres (MSE) ve evaporatör (Heidolph) cihazları kullanılmıştır.

Sentezlenen ve hazırlanan numunelerin karakterizasyonu için x-ışını kırınımı (XRD, D/Max 2200 difraktometre), x-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS, Specs-Flex XPS), alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FESEM, Quanta 450 FEG), fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR, Spectrum-Two PerkinElmer), termogravimetrik analiz ve diferansiyel termal analiz (TGA-DTA, Netzsch), ultraviyole-görünür bölge spektroskopisi (UV-Vis, Shimadzu UV-2600), temas açısı ölçümü (Attensiyon Optik Tensiyometre), termal görüntüleme (FLIR E8-XT termal kamera), proton ve karbon nükleer manyetik rezonans spektroskopisi ($^1\text{H-NMR-}^{13}\text{C-NMR}$, Agilent VNMR5 500 MHz), kütle spektroskopisi (MS, Bruker Microflex LT MALDI-TOF), fotoluminesans spektroskopisi (PL, Hitachi S-7000), Peltier sistem reometresi (Anton Paar) ve Raman spektroskopisi (Kaiser Raman Rxn) kullanılmıştır.

Elektrokimyasal ölçümler için elektrokimyasal çalışma istasyonu (CHI 660C) ve kaynak ölçer (Keithley 2612A) kullanılmıştır. Güneş pillerinin ölçümü AM 1,5 100 mW/cm² Xe lambalı güneş benzetici (LCS-100, Oriel) yardımıyla gerçekleştirilmiştir.

3.2. Yöntem

3.2.1. Ftalosiyanın sentezi ve YD2 ile birlikte duyarlaştırılmış ftalosiyanın BDGP'lerde kullanımı

3.2.1.1. 4-Ter-bütilsülfanilftalonitril sentezi

4-nitroftalonitril (1 g, 5,75 mmol) ve 2-metil-2-propantiyol (1,17 mL, 10,35 mmol), 20 mL susuz DMF içerisinde çözülmüştür. 10 dakika karıştırma işleminden sonra, şiddetli karıştırma sırasında parça parça K₂CO₃ (2,15 g, 15,50 mmol) ilave edilmiştir. Sonrasında reaksiyon inert atmosfer (N₂) altında 45 °C'de bir gün süreyle karıştırılmıştır. Karıştırma tamamlandıktan sonra reaksiyon karışımı buzlu suya dökülmüş ve çökelti süzülerek ayrılmıştır. Beyaz toz şeklinde elde edilen bileşik vakum altında etüvde kurutulmuştur.

Verim: 1,08 g (%87), Erime Noktası: 60-63 °C. FTIR: ν_{max} (cm⁻¹): 3094-3023 (Ar-H), 2973-2865 (Alifatik H), 2234 (C≡N), 1587, 1537, 1478, 1463, 1354, 1278, 1255, 1161, 1076, 924, 844, 801, 744, 716. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃, δ ppm): 7,93 (s, 1H, Ar-H), 7,86-

7,84 (d, 1H, J= 8,0 Hz, Ar-H), 7,76-7,74 (d, 1H, J= 8,0 Hz, Ar-H), 1,37 (s, 9H, CH₃).
¹³C-NMR (CDCl₃, δ ppm): 142,62, 141,05, 136,41 (Ar-CH), 138,94 (Ar-C-S), 116,39 (CN), 115,01 (Ar-C-CN), 41,75 (C-S), 31,45 (CH₃).

3.2.1.2. Metil 3,4-dimetilbenzoat sentezi

3,4-dimetilbenzoik asit (5,0 g, 0,03 mol) ve 1 mL sülfirik asit, 100 mL metanol içerisinde karıştırılmış ve 24 saat boyunca şiddetli karıştırma ve geri soğutucu altında kaynatılmıştır. Devamında reaksiyon çözücüsü vakum altında buharlaştırılarak uzaklaştırılmış ve elde edilen katı 20 mL saf su ile karıştırılmıştır. Sonrasında 3 kez 50 mL etil asetat ile ekstraksiyon uygulanmıştır. Birleştirilen ekstratlar, sırasıyla %5'lik Na₂CO₃ çözeltisi, saf su ve doymun NaCl çözeltisiyle yıkanmış ve MgSO₄ üzerinde kurutulmuştur. Süzülen hedef ürün bir evaporatör altında kurutulmuştur.

Verim: 4,67 g (%95), Erime Noktası: 95 °C. FTIR: ν_{\max} (cm⁻¹): 3025 (Aromatik C-H), 2950-2922 (Alifatik C-H), 1716 (C=O), 1614 (Aromatik C=C), 1577, 1434, 1290, 1262, 1219, 1125, 1102, 1005, 889, 837, 791, 758. ¹H-NMR (CDCl₃, δ ppm): 7,82 (s, 1H, Ar-H), 7,79-7,77 (d, 1H, J= 8,0 Hz, Ar-H), 7,20-7,18 (d, 1H, J= 8,0 Hz, Ar-H), 3,90 (s, 3H, OCH₃), 2,30 (s, 6H, -CH₃). ¹³C-NMR (CDCl₃, δ ppm): 167,34 (C=O), 142,24, 136,68, 130,61, 129,64, 127,69, 127,13 (Ar-CH), 51,90 (O-CH₃), 19,99, 19,67 (CH₃).

3.2.1.3. Metil 3,4-dibromometilbenzoat sentezi

Metil 3,4-dimetilbenzoat (1,0 g, 6,1 mmol) ve N-bromo süksinimid (7,50 g, 42,5 mmol) karışımı 30 mL CCl₄ içerisinde çözülmüş ve 48 saat boyunca 100 W UV-lamba ışınması altında şiddetli bir şekilde geri soğutu varlığında karıştırılmıştır. Sonrasında karışım süzülerek reaksiyona girmeyen NBS'den arındırılmış ve çözücü evaporatör yardımıyla uçurulmuştur. Elde edilen katı ürün heksanda kristallendirilerek saflaştırılmıştır.

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

3.2.1.4. 6-Karboksimetil-2,3-disiyanonaftalen sentezi

100 mL kuru DMF içerisindeki 3,4-dibromometil benzoat (6,72 g, 13,6 mmol) çözeltisine, fumarodinitril (2,16 g, 27,7 mmol) ve susuz NaI (13,79 g, 91,9 mmol) eklenmiştir. Elde edilen karışım, 80 °C'de 24 saat boyunca karıştırılmıştır. Koyu renkli karışım, 300 mL su içerisindeki Na₂S₂O₃ (16,60 g, 65,0 mmol) çözeltisine yavaş yavaş aktarılmıştır. Elde edilen sarı renkli çökelek süzölmüş ve aseton ile kristallendirilerek saflaştırılmıştır.

Verim: 98%, 2,44 g. Erime Noktası: 267,5 °C FTIR: ν_{\max} (cm⁻¹): 3084-3037 (Aromatik C-H), 2962 (Alifatik C-H), 2234 (C≡N), 1716 (C=O), 1629,1595, 1434 (Aromatik C=C), 1281, 1265, 1102, 978, 922, 764, 747. ¹H-NMR(CDCl₃, δ ppm): 8,72 (s, 1H, Ar-H), 8,48 (s, 1H, Ar-H), 8,42 (s, 1H, Ar-H), 8,39-8,37 (d, 1H, J= 8,8 Hz, Ar-H), 8,08-8,06 (d, 1H, J= 8,8 Hz, Ar-H), 4,05 (s, 3H, OCH₃). ¹³C-NMR(CDCl₃, δ ppm): 165,52 (C=O), 137,00, 135,67, 135,01, 132,09, 131,05, 130,23, 129,07, 115,42 (C≡N), 112,22, 111,11, 52,94 (O-CH₃).

3.2.1.5. [2,3-(4-Karboksibenzo-9(10), 16(17), 23(24)-tris(4-ter-bütilsülfanil)-ftalosianinato] çinko(II) sentezi (ZnNSPPc)

4-ter-bütül sülfonil ftalonitril (0,130 g, 0,6 mmol), 6-karboksimetil-2,3-disiyanonaftalen (0,047 g, 0,2 mmol) ve Zn(CH₃COO)₂ (0,035 g, 0,20 mmol), 2 mL DMAE içerisinde, Schlenk düzeneği kullanılarak 145 °C'de N₂ atmosferinde 24 saat boyunca karıştırılmıştır. Oda sıcaklığına soğutulan reaksiyon çözeltisi, su:metanol (3:1) karışımı ile çöktürölmüş ve vakum altında süzölmekle kurutulmuştur. Elde edilen çökelek, silika yüklü kolonda THF:hekzan (10:1) kullanılarak saflaştırılmıştır.

Verim: 0,017 gr (%9). FTIR ν_{\max} (cm⁻¹): 3600-1800, (OH, karboksilik asit), 3062 (Aromatik C-H), 2959 (Alifatik C-H), 1720 (C=O), 1601, 1485, 1455, (Aromatik C=C), 1387, 1361, 1301, 1256, 1095, 1038, 909, 831, 743, 684. ¹H-NMR (CDCl₃ : δ , ppm) 7,99 (s, 4H, Ar-H), 7,90-7,89 (d, J= 7,2 Hz, Ar-H, 5H), 7,81-7,80 (d, J= 7,2 Hz, Ar-H, 5H), 1,36 (s, 27H, CH₃). UV-vis (THF): λ_{\max} / nm (log ϵ , L mol⁻¹cm⁻¹): 357 (4,46), 680 (4,99). MALDI-TOF-MS; m/z : 936,14 [M]⁺.

3.2.1.6. [2,3-(4-Karboksibenzo-9(10), 16(17), 23(24)-tris(4-ter-bütilsülfanil)-ftalosianinato] oksotitanyum(IV) sentezi (TiONSPPc)

4-ter-bütül sülfonil ftalonitril (0,130 g, 0,6 mmol), 6-karboksimetil-2,3-disiyanonaftalen (0,047 g, 0,2 mmol) ve Ti[OCH(CH₃)₂]₄ (0,4 mL, 1,4 mmol), katalitik miktarda DBU varlığında 4 mL n-pentanol içerisinde çözülmüştür. Reaksiyon

Hazırlanan boya ların elektrokimyasal özellikleri, döngüsel voltametri (CV) ve kara dalga voltametri (SWV) kullanılarak incelenmiştir. Elektrokimyasal özelliklerin belirlenmesi için sentezlenen boya derişimleri 10^{-4} M olacak şekilde, 0,1 M LiClO_4 'ın CH_2CL_2 çözeltisinde çözülmüştür. Ölçümler geleneksel üçlü elektrot sistemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Çalışma elektrodu olarak camsı karbon elektrot, referans elektrot olarak Ag/AgCl elektrot ve karşıt elektrot olarak Pt elektrot kullanılmıştır.

3.2.1.8. Sentezlenen boya ların teorik olarak incelenmesi

Sentezlenen boya moleküllerinin geometrik yapı optimizasyonu, HOMO-LUMO enerjileri ve öncül molekül orbitalleri yoğunluk fonksiyonel teorisi (YFT) kullanılarak teorik olarak incelenmiştir. Bütün teorik hesaplamalar Gaussian 09 yazılımı ile gerçekleştirilmiştir [129]. Gerçekleştirilen teorik hesaplamalarda, yoğunluk fonksiyonel teorisi yöntemi Becke-3-parametre-Lee-Yang-Parr (B3LYP) fonksiyonu ve Los Alamos National Laboratory 2 double- ζ (LANL2DZ) temel kümesi kullanılmıştır.

3.2.1.9. YD2 porfirin ve sentezlenen ftalosiyanın boya larının karışımlarının hazırlanması

Sentezlenen ZnNSPPc ve TiONSPPc boya ları, ticari olarak satın alınmış YD2 ile farklı oranlarda karışımları hazırlanmıştır. Bu amaçla ZnNSPPc ve TiONSPPc boya ları THF:etanol karışımında, YD2 ise DMSO içerisinde çözülmüştür. YD2:ZnNSPPc ve YD2:TiONSPPc boya kokteyllerinin oranları 1:1, 1:2, 2:1, 1:3 ve 3:1 olacak şekilde ayarlanmıştır.

3.2.1.10. Fotoanodun hazırlanması

Çalışmada fotoanotta kullanmak üzere yarı iletken olarak anataz titanyum dioksit (TiO_2) kullanılmıştır. TiO_2 'in mikrodalga destekli hidrotermal sentezi için, 60 mL saf suya, 5 mL NaOH eklenmiştir. Şiddetli karıştırma sırasında, damla damla 5 mL $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$ çözeltiye eklenmiş ve 30 dk boyunca karıştırmaya devam edilmiştir. Elde edilen süspansiyon teflon kaplara aktarılarak, mikrodalga fırına konulmuştur. 100 °C'de, 380 W güç altında 45 dk mikrodalga destekli hidrotermal işlem uygulandıktan sonra, elde edilen partiküller 3 defa su ve 3 defa etanol ile yıkanmıştır. 1 gece 80 °C'de kurutulan nanopartiküller, 450 °C'de 3 saat kalsine edilmiştir.

Sentezlenen TiO₂'in karakterizasyonu amacıyla XRD yöntemi kullanılmıştır. Bu amaçla Cu K α X-ışını kaynağı ($\lambda=1,54 \text{ \AA}$) içeren ve 40 mA ve 40 kV (0,02°/s)'de çalışan bir difraktometreden faydalanılmıştır. Elde edilen difraksiyon verileri $2\theta=5-90^\circ$ aralığında alınmıştır. TiO₂'in morfolojisinin belirlenmesi için FESEM kullanılmıştır. Bu amaçla, üzerinde 15 kV voltaja sahip enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDS) içeren bir cihazdan faydalanılmıştır. Daha iyi görüntü alınabilmesi için otomatik püskürtme kaplayıcı kullanarak numunelerin yüzeyi altın ile kaplanmıştır.

Fotoanodun hazırlanması için, öncelikle kullanılacak FTO substratlar (2,5 cm x 2,5 cm) sırasıyla saf su, etanol ve metanolla ultrasonik banyoda yıkanmış ve havada kurutulmuştur. 0,5 g TiO₂ nanopartikülleri 5 mL etanol içerisine eklenmiştir. Bağlayıcı olarak, ağırlıkça %1 etil selüloz bu karışım üzerine eklenmiştir. Süspansiyon, ultrasonik başlık altında, bir manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılmış ve homojen bir TiO₂ çamuru elde edilmiştir. Bu çamur, doktor blade yöntemi ile, yıkanmış FTO camlar üzerine kaplanmıştır. Aktif kaplama alanı, yapışkan bir maske yardımıyla 0,196 cm² olarak ayarlanmıştır. Elde edilen fotoanotlar, 350 °C'de 30 dakika kalsine edilerek kullanıma hazır hale gelmiştir.

3.2.1.11. Boya duyarlı güneş pilinin oluşturulması

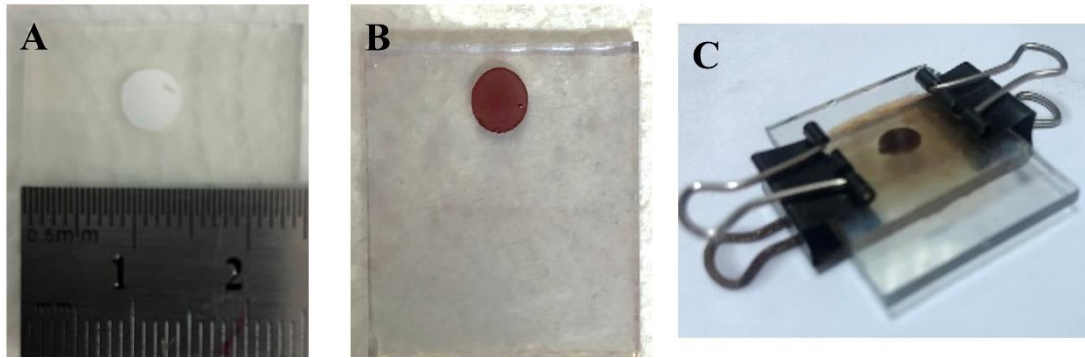
BDGP'de kullanılan elektrolitin hazırlanması amacıyla 0,1 M LiI, 0,05 M I₂ ve 0,5 M 4-ter-bütil piridin asetonitril içerisinde tamamen çözülmüştür. Hazırlanan elektrolit, çözücünün uçmasını önlemek ve ışıktan bozulmasını engellemek için kapalı bir kaptay, karanlıkta saklanmıştır. Ayrıca elektrolitin zamanla bozulma ihtimalinden dolayı, belirli zaman aralıklarında elektrolit çözeltileri yeniden hazırlanmıştır.

Karşıit elektrotların hazırlanması için, FTO substratlar (2,5 cm x 2,5 cm) sırasıyla saf su, etanol ve metanolla ultrasonik banyoda yıkanmış ve havada kurutulmuştur. Hekzakloro platinat(IV), 10 mL 2-propanol içerisinde 5 mM derişim olacak şekilde çözülmüştür. Devamında bu çözelti, FTO cam üzerine damlatılmış ve yayılması sağlanmıştır. Sonrasında FTO camlar 450 °C'de 1 saat kalsine edilmiş ve termal bozunma sonucunda Pt kaplı FTO karşıit elektrotlar elde edilmiştir.

Hazırlanan ZnNSPPc ve TiONSPPc boyları ve YD2 boya karışımları ile fotoanotların duyarlaştırılması için, hazırlanan fotoanotlar boya çözeltilerine veya boya

karişimlarına 24 saat daldırılmıştır. 24 saat sonrasında çözeltilerden çıkarılan fotoanotlar, adsorplanmamış boyaların uzaklaştırılması için etanolle yıkanmıştır.

Güneş pilinin oluşturulması amacıyla hazırlanan elektrotlar, aktif yüzeyleri birbiri üzerine gelicek şekilde bir araya getirilmiş ve klipslerle birbirlerine tutturulmuştur. Elektrotların arasındaki boşluk, şırınga yardımıyla hazırlanan elektrolit çözeltilisi ile doldurulmuş ve karakterizasyona hazır hale getirilmiştir. şekil 3.2’de hazırlanan fotoanot ve güneş pili verilmiştir.



şekil 3.2. A) TiO₂ kaplı FTO, B) N719 ile duyarlaştırılmış FTO@TiO₂ ve C) Hazırlanmış boya duyarlı güneş pili.

Oluşturulan güneş pilleri, AM 1,5 filtre ve solar benzetici altında doğrusal taramalı voltametri (LSV) ile karakterize edilmiştir. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EES) kullanılarak güneş pillerinin Nyquist ve Bode eğrileri belirlenmiştir.

3.2.2. BDGP’ler için difenilkarbazon ve tartrazin esaslı metal kompleks boya geliştirilmesi

3.2.2.1. Metal kompleks boyaların sentezi ve karakterizasyonu

Ligand çözeltilerinin hazırlanması amacıyla TART ve DPC derişimleri 0,3 mM olacak şekilde etanol içerisinde çözünmüştür. Benzer şekilde ZnCl₂ ve CoCl₂.6H₂O tuzları uygun miktarda çözünerak 0,3 mM’lık Co²⁺ ve Zn²⁺ çözeltileri elde edilmiştir. 5 mL karşılık gelen metal çözeltilisi bir balona eklenmiş ve şiddetli kariştırma sırasında, karşılık gelen 10 mL ligand çözeltilisi damla damla eklenmiştir. şiddetli kariştırma ve yavaş eklemenin sebebi, çökmenin engellenmesidir. Ekleme işlemi bittikten sonra çözeltiler 10 dakika daha kariştırılmaya devam etmiştir. Sonrasında hazırlanan metal kompleksleri (Co-TART, Co-DPC, Zn-TART, Zn-DPC) karanlıkta bekletilerek, çökme olup olmayacağı gözlenmiştir.

Elde edilen boyalar, UV-Vis spektroskopisiyle karakterize edilmiştir.

3.2.2.2. BDGP'lerin hazırlanması ve karakterizasyonu

BDGP'lerin hazırlanması amacıyla fotoanot, elektrolit ve karşıt elektrot önceki çalışmada anlatıldığı gibi hazırlanmıştır. Fotoanot, hazırlanan metal komplekslerine, karanlıkta 24 saat boyunca daldırılmıştır. Sonrasında adsorplanmayan boyanın uzaklaştırılması amacıyla etanolle yıkanarak kurutulmuştur. Güneş pilleri önceki çalışmada anlatıldığı şekilde hazırlanmış ve karakterize edilmiştir.

3.2.3. BDGP'lerde kullanılmak üzere ligand ve metallerin metal kompleks boyalar üzerindeki etkisinin teorik olarak incelenmesi

Boya duyarlı güneş pillerinde kullanılan metal kompleks boyaların HOMO-LUMO enerjilerinin ve öncül molekül orbitallerinin, yapılarındaki ligandlar ve metal iyonlardan nasıl etkilendiğini incelemek için teorik olarak inceleme gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla ligand olarak gallik asit ve izotiyosiyanat molekülleri ve metal iyonları olarak Fe^{3+} , Co^{3+} ve Zn^{2+} iyonları seçilmiştir. Gerçekleştirilen bütün teorik incelemeler Gaussian 09 yazılımı kullanılarak yapılmıştır. Molekül yapılarının optimizasyonu, HOMO-LUMO enerjileri, öncül molekül orbitalleri ve dipol momentlerini elde etmek amacıyla YFT'si B3LYP fonksiyonu ve LANL2DZ temel kümesiyle kullanılmıştır.

3.2.4. Yarı-katı BDGP'ler için gellan zıncı/P3HT/LiCl esaslı jel elektrolit geliştirilmesi

3.2.4.1. Jel elektrolitlerin hazırlanması ve karakterizasyonları

Jel elektrolitlerin hazırlanması amacıyla, öncelikle farklı derişimde sulu LiCl (1 M, 2 M, 4 M ve 6 M) çözeltileri hazırlanmıştır. Hazırlanan bu çözeltiler üzerine hacimce 1:75 olacak şekilde P3HT'in THF çözeltisi (1 mg/3 mL) eklenmiştir. 0,1 M LiI, 0,05 M I_2 ve 0,5 M 4-ter-bütül piridin in asetonitril içerisinde çözünmesiyle elde edilen elektrolit çözeltisi hazırlanan diğer çözelti üzerine toplam hacmin %25'i olacak şekilde eklenmiştir. Sonrasında şiddetli karıştırma sırasında çözelti 85 °C'ye ısıtılmış ve karışıma %3 a/h olacak şekilde gellan zıncı (GG) eklenmiştir. Elektrolit çözeltisinin homojenliğini sağlamak ve ışık altında bozulmasını engellemek amacıyla, çözelti homojen oluncaya kadar karanlıkta karıştırmaya devam edilmiştir. Homojen bir çözelti elde edildiğinde, sıcak halde petri kaplarına aktarılmış ve oda sıcaklığına soğutulmuştur. Oluşan jel elektrolitler 16 saat boyunca -20 °C'de saklanmış ve sonrasında 8 saat oda sıcaklığında bekletilmiştir. Bu dondurma-çözdürme döngüsü 2 kere tekrar edilmiştir. Nihai jel elektrolitler 80 °C'de 6 saatlik ısı işlem sonucunda

elde edilmiştir. Hazırlanan jel elektrolitler, içerdikleri LiCl derişimleri 1 M'dan 6 M'a artacak şekilde, GG/P3HT/LiCl-1, GG/P3HT/LiCl-2, GG/P3HT/LiCl-3 ve GG/P3HT/LiCl-4 olarak adlandırılmıştır.

Jellerin karakterizasyonlarını gerçekleştirmek amacıyla, jeller hazırlandıktan sonra liyofilizasyon ile kurutulmuştur. Bu amaçla jeller açık petri kaplarında, -60 °C'de 72 saat dondurulmuş ve sonrasında 15 Pa vakum içerisinde 48 saat bekletilmiştir. Liyofilize edilen jeller, karakterizasyonlar gerçekleştirilene kadar bir desikatör içerisinde muhafaza edilmiştir.

Jel elektrolitlerin karakterizasyonu için XPS yöntemi kullanılmıştır. Bu amaçla Al K α fotoelektron spektrometresi kullanılarak jel elektrolitlerin elemental bileşenleri ve kimyasal durumları incelenmiştir. Bu amaçla öncelikle numuneler iletken karbon bant kullanılarak sabitlenmiş ve sonrasında 0-900 eV aralığında üç tarama gerçekleştirilmiştir. Bütün XPS spektrumları diyafram açıklığı 500 x 500 μ m olacak şekilde alınmış ve bağlanma enerjileri, iç standart olarak 284,8 eV'ta C 1 s seviyesi kullanılarak kalibre edilmiştir.

Jel elektrolitlerin FESEM görüntüleri 15 kV potansiyelde EDS ile birlikte alınmıştır. Elektriksel iletkenliği arttırarak FESEM için görüntülerin netleştirilmesi için altın ile 90 saniye otomatik püskürtme kaplama işlemi uygulanmıştır.

Jel elektrolitlerin viskozitelerinin belirlenmesi amacıyla, ortam sıcaklığında reometrik analiz gerçekleştirilmiştir. Ölçümler sırasında deneysel şartlar sabit tutulmuştur. Her jel elektrolit, paralel tabaka sisteminde alt tabaka yüzeyine dikkatlice konulmuştur. Alt ve üst plakaların arasındaki mesafe 1 mm'ye ayarlanmış ve taşan jel numuneleri temizlenmiştir. Jel elektrolitlerin viskoziteleri, 0,1-100 s⁻¹ arasında değişen belirli bir kayma hızı parametresinde, kayma hızının bir fonksiyonu olarak kaydedilmiştir.

Jel elektrolitlerin üzerinde bulunan fonksiyonel gruplar, FTIR yöntemi kullanılarak tespit edilmiştir. Bu amaçla 400-4000 cm⁻¹ aralığında 4 cm⁻¹ çözünürlükte 32 ölçümden veriler elde edilmiştir. Ayrıca jellerin özellikleri 100-1200 cm⁻¹ aralığında bir Raman spektrometresi kullanılarak da tasdik edilmiştir.

TGA ve DTA yöntemleri, azot atmosferi altında 900 °C'ye ısıtma hızı 10 °C/dk olacak şekilde alümina kroze kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Jel elektrolitlerin transparanlığını belirlemek için, iki cam arasına yerleştirilen jeller UV-Vis yöntemiyle incelenmiş ve 600 nm'de ölçümler gerçekleştirilmiştir.

Jellerin zaman içerisindeki su kaybını belirlemek için elektronik terazi kullanarak, belirli zamanlarda ağırlıkları ölçülmüş ve denklem 3.1 kullanılarak “t” zamanındaki su kaybı belirlenmiştir:

$$Su\ Kaybı = - \frac{Jel\ elektrolit\ kütlesi\ (zaman=t) - Jel\ elektrolit\ kütlesi\ (zaman=0)}{Su\ kütlesi\ (zaman=0)} \quad (3.1)$$

Jel elektrolitler ayrıca temas açısı ölçümleriyle de karakterize edilmiştir. Bu amaçla videoya dayalı temas açısı ölçüm cihazı, 5 µL sesil damla yöntemi kullanılmıştır. Sıvı ve katı malzemelerin temas açılarının yüzey gerilimleriyle bağlantısını sağlayan Van Oss-Chaudhury-Good denklemleri denklem 3.2, denklem 3,3 ve denklem 3,4’te görülmektedir:

$$(\gamma_s^d \gamma_l^d)^{1/2} + (\gamma_s^{asit} \gamma_l^{baz})^{1/2} + (\gamma_s^{baz} \gamma_l^{asit})^{1/2} = 0.5\gamma_l(1 + \cos\theta_Y) \quad (3.2)$$

$$\gamma_l = \gamma_l^d + \gamma_l^{baz} + \gamma_l^{asit} \quad (3.3)$$

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^{asit} + \gamma_s^{baz} \quad (3.4)$$

γ_l , sıvının yüzey gerilimini, γ_s katı fazların yüzey enerjisinin toplamını ve θ_Y temas açısını ifade etmektedir. Bu denklemlerde üç bilinmeyen parametre olduğu için (γ_s^d , γ_s^{asit} ve γ_s^{baz}) denklemin çözümü için özellikleri bilinen üç sıvı kullanılmıştır. γ_s değerleri, saf suyun, polar madde olarak formamitin ve apolar madde olarak diiyodometanın spesifik yüzey güç değerleri (γ_l^d , γ_l^{asit} ve γ_l^{baz}) kullanılarak hesaplanmıştır. Bu işlem için, oda sıcaklığında, yüzeydeki farklı alanlarda üç damlacık biriktirilmiştir. Temas açıları damlanın iki tarafından da tespit edilmiş ve üç tekrarın ortalama değeri kullanılmıştır.

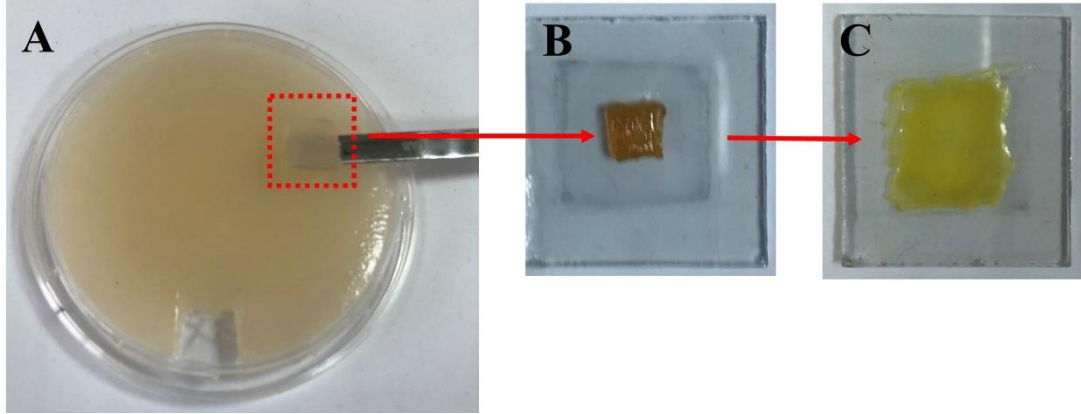
Jellerin fiziksel özelliklerini ve güneş pilinin çalışması sırasındaki sıcaklıklarını incelemek için termal kamera ile görüntülenme yapılmıştır.

3.2.4.2. Yarı-katı boya duyarlı güneş pillerinin hazırlanması ve karakterizasyonu

TiO₂ içeren fotoanot ve Pt kaplı karşıt elektrot önceki çalışmada anlatıldığı gibi hazırlanmıştır. Bu çalışmada fotoanodu duyarlaştırma amacıyla 0,5 mM N719 boyası kullanılmış ve fotoanot boya çözeltisi içerisinde 24 saat bekletilmiştir.

Güneş pillerinin hazırlanması için, hazırlanan jel elektrolitler karşıt elektrodun aktif yüzeyi üzerine konulmuş ve ısıtıcı üzerinde homojen bir yüzey elde edilene kadar ısıtılmıştır. Şekil 3.3, hazırlanan jel elektrolitlerin ve karşıt elektrolit üzerine kaplanan elektrolitleri göstermektedir. Homojenizasyon elde edildikten sonra, fotoanodun aktif

yüzeyi, jel elektrolitin üzerine gelecek şekilde konulmuş ve elektrotlar birbirlerine klipsler yardımıyla sabitlenmişler ve karakterizasyona hazır hale getirilmişlerdir. Pillerin elektrokimyasal parametreleri LSV kullanılarak belirlenmiş, direnç değerleri EES-Nyquist eğrilerinden belirlenmiştir.



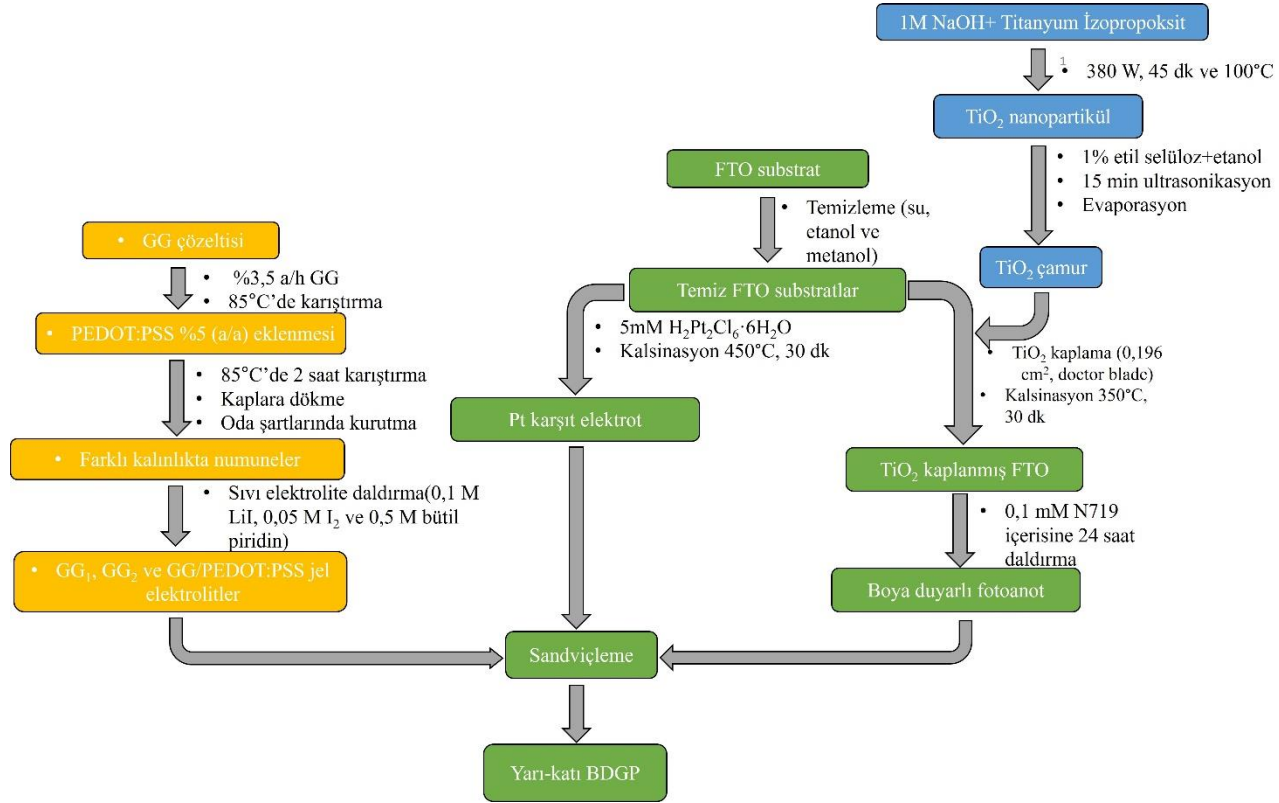
Şekil 3.3. A) Hazırlanan jel elektrolit, Jel elektrolitin karşıt elektrot üzerinde B) ısıtım işlem öncesi ve C) ısıtım işlem sonrası görüntüsü.

3.2.5. Yarı-katı BDGP'ler için GG/PEDOT:PSS esaslı jel elektrolit geliştirilmesi ve jel kalınlığının pil verimine etkisi

3.2.5.1. GG/PEDOT:PSS esaslı jel elektrolitlerin geliştirilmesi ve karakterizasyonları

GG, bir beher içerisindeki saf su üzerine %3,5 a/h olacak şekilde eklenmiş ve karıştırılmayla birlikte 85 °C'ye ısıtılmıştır. Çözelti homojen hale geldikten sonra %5 a/a olacak şekilde PEDOT:PSS, GG çözeltisi üzerine eklenmiştir. Ekleme tamamlandıktan sonra homojenliğin sağlanması için, aynı sıcaklıkta 2 saat karıştırma işlemine devam edilmiştir. Sonrasında elde edilen homojen çözeltiler, petri kaplarına boşaltılmıştır. Farklı kalınlıklarda jel elde etmek için, PEDOT:PSS içermeyen jel çözeltileri petri kaplarına farklı hacimlerde eklenmiştir. Petri kaplarındaki jel numuneleri oda koşullarında ve havada 2 gün boyunca kurumaya bırakılmıştır. Jel elektrolitleri hazırlamak için, 10 x10 mm boyutlarında kesilen jel numuneleri, 0,1 M LiI, 0,05 M I₂ ve 0,5 M 4-ter-bütıl piridin in asetonitrilde çözünmesiyle hazırlanmış sıvı elektrolit içerisine daldırılmıştır. Karanlıkta ve kapalı kaptta 72 saat beklenen jel numuneleri, sonrasında elektrolit içerisinden çıkartılmış ve BDGP'lerde kullanıma hazır hale gelmiştir. Jel elektrolitler, kalın elektrolit için GG₁, ince elektrolit için GG₂ ve PEDOT:PSS içeren elektrolit için GG/PEDOT:PSS olarak adlandırılmıştır. Jel elektrolitlerin ve güneş pillerinin hazırlanmasının şematik gösterimi Şekil 3.4'te gösterilmiştir.

Jel elektrolitlerin morfolojik incelemeleri için FESEM görüntüleri alınmış ve EDS kullanılarak atomik kompozisyonu incelenmiştir.



Şekil 3.4. GG/PEDOT:PSS esaslı jel elektrolitlerin ve BDGP'lerin hazırlanmasının şematik gösterimi.

Elektrolitlerin kimyasal yapılarının incelenmesi için FTIR spektroskopisi, 4 cm^{-1} çözünürlükte $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ arasında 32 tarama kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Raman analizleri ise $250\text{-}1750\text{ cm}^{-1}$ arasında Raman spektrometresiyle yapılmıştır.

Numunelerin TGA analizleri için, numuneler alümina krozeler içerisine aktarılmış ve azot atmosferi altında, ısıtma hızı $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ olacak şekilde $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar ısıtılmıştır.

3.2.5.2. Yarı-katı boya duyarlı güneş pillerinin hazırlanması ve karakterizasyonu

Fotoanot ve karşıt elektrot önceki çalışmalarda anlatıldığı şekilde hazırlanmıştır. Fotoanodun duyarlaştırılması için boya olarak $0,5\text{ mM}$ N719 kullanılmıştır. Sentezlenen jel elektrolitler, aktif yüzeyleri birbirine bakacak şekilde hizalanan elektrotlar arasına konulmuş ve elektrotlar klipsler yardımıyla sabitlenmiştir.

Hazırlanan güneş pillerinin karakterizasyonları LSV ve EES-Nyquist eğrileri kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

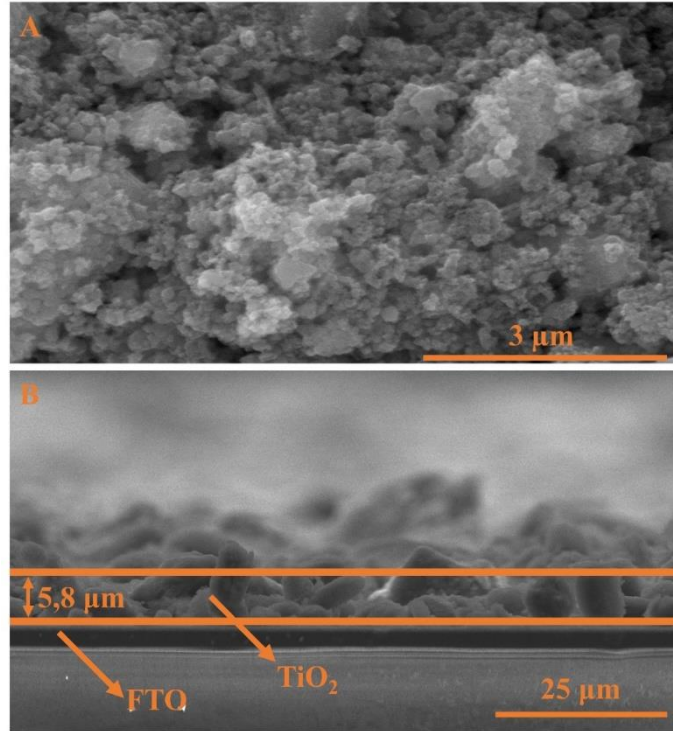
4. ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1. Ftalosiyanın Sentezi ve YD2 ile Birlikte Duyarlaştırılmış Ftalosiyanın BDGP'lerde Kullanımı Çalışması

4.1.1. TiO₂ ve hazırlanan fotoanodun karakterizasyonları

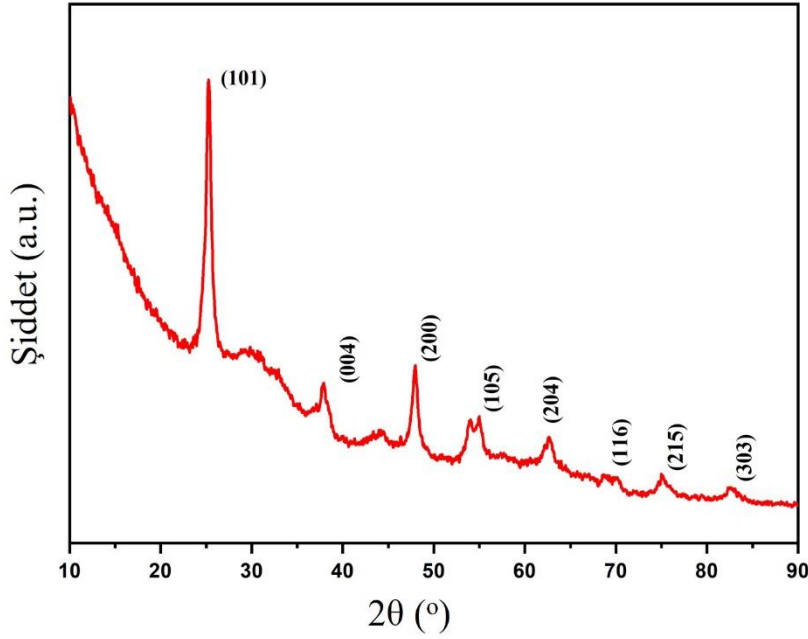
Mikrodalga destekli hidrotermal yöntemle sentezlenen anataz TiO₂'in ve FTO üzerine kaplama yapıldıktan sonraki FESEM görüntüleri Şekil 4.1'de görülmektedir. Şekilden görülebileceği üzere, sentezlenen TiO₂ nanopartikül yapısındadır. Ayrıca, sentezlenen nanopartiküllerin bir araya gelerek agglomerasyona uğradığı ve karnabahar benzeri bir görüntü verdiği belirlenmiştir. Ayrıca, görüntülerden partikül boyutlarının 40-100 nm arasında olduğu anlaşılmaktadır.

FTO üzerine kaplanmış TiO₂ yapısı incelendiğinde, kaplama kalınlığı 5,8 µm olarak belirlenmiştir. Ayrıca kaplamalar sonucunda yüzeyin pürüzsüz olmadığı, girintili-çukuntulu olduğu görülmektedir. Bu durum arzu edilen bir durumdur. Bu yapı sayesinde TiO₂ yüzeyine daha fazla boya adsorplanabilmektedir.



Şekil 4.1. A) TiO₂ nanopartiküllerinin ve B) FTO üzerine kaplanmış TiO₂ kaplamasının FESEM görüntüleri.

Şekil 4.2’de sentezlenen TiO₂ nanopartiküllerinin XRD grafiği görülmektedir. Piklerin keskinliğinden, yapının amorf değil kristal yapıda olduğu anlaşılmaktadır. Piklerin 2θ değerleri yapının anataz yapıda bulunduğunu göstermektedir ve ICDS: 98-015-4601 model numarası ile uyum içerisindedir. BDGP’lerde kullanılan TiO₂’in anataz yapıda olması istenmektedir. Bunun nedeni anataz yapının elektriksel olarak daha iletken olması ve termal olarak kararlılığının yüksek olmasıdır.



Şekil 4.2. Sentezlenen TiO₂’in XRD grafiği.

4.1.2. ZnNSPPc ve TiONSPPc boyaalarının sentezi ve spektroskopik karakterizasyonları

Ftalosiyanın sentezinde, ilk olarak 4-nitroftalonitril ve 2-metil-2-propantiyolün, nükleofilik aromatik yer değiştirme reaksiyonuyla, 4-ter-bütilyoftalonitril bileşiği sentezlenmiştir. Sentezlenen bileşiğin yapısı, FTIR (Şekil A.1), ¹H-NMR (Şekil A.2) ve ¹³C-NMR (Şekil A.3) teknikleriyle tamamen açıklığa kavuşturulmuştur. Ftalosiyanın başlangıç maddelerinden diğeri olan 6-karboksimetil-2,3-disiyanonaftalen bileşiğinin sentezi üç basamakta gerçekleştirilmiştir. İlk aşamada, 3,4-dimetilbenzoik asit bileşiğinin H₂SO₄ varlığında metanol ile reaksiyonu sonucunda metil 3,4-dimetilbenzoat bileşiği elde edilmiştir. Şekil A.4, Şekil A.5 ve Şekil A.6 sırasıyla bu bileşiğin FTIR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumlarını göstermektedir.

Reaksiyonun ikinci basamağında, esterleşme reaksiyonu sonucu elde edilen metil 3,4-dimetilbenzoat bileşiğinin, orto metil grupları karbontetraklorür içerisinde, 100W'lık UV ışık altında (362 nm), NBS ile bromlanmıştır ve metil 3,4-dibromometilbenzoat bileşiği elde edilmiştir. Reaksiyonun başarıyla tamamlandığı FTIR (Şekil A.7), ¹H-NMR (Şekil A.8) ve ¹³C-NMR (Şekil A.9) yöntemleriyle tasdik edilmiştir. Bromlama işleminin başarıyla gerçekleştirildiği, NMR spektrumlarıyla da anlaşılmaktadır. Metil 3,4-dibromometilbenzoat bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu incelendiğinde, 3,4-dimetilbenzoat bileşiğinin NMR spektrumunda 2,39 ppm'de gözlenen metil protonlarına ait piklerin kaybolduğu görülmektedir. Bromlama sonrasında metil gruplarında kalan protonlar ise, Br atomunun elektronegatif etkisinde ndolayı 7,09 ve 7,19 ppm'de saptanmıştır. Br atomunun benzer etkisiyle, ¹³C-NMR spektrumu incelendiğinde, 3,4-dimetilbenzoat bileşiğinin spektrumunda 19,66 ppm'de görülen pikin 35,36 ppm'e kaydığı gözlenmiştir. Bu durum bromlama işleminin başarıyla gerçekleştirildiğini göstermektedir.

6-Karboksimetil-2,3-disiyanonaftalen bileşiğinin sentezinin son basamağında, metil 3,4-dibromometilbenzoat bileşiği, kuru DMF içerisinde ve NaI varlığında fumaronitril ile reaksiyona sokulmuştur. Elde edilen 6-dikarboksimetil-2,3-disiyanonaftalen bileşiğinin FTIR spektrumu Şekil A.10'da görülmektedir. FTIR spektrumu incelendiğinde, C≡N grubuna ait gerilme piki 2234 cm⁻¹'de aromatik C-H bağına ait gerilme pikleri 3084-3037 cm⁻¹ arasında ve aromatik C=C gruplarına ait gerilme pikleri 1600-1400 cm⁻¹ arasında görülmektedir. Bileşiğin CDCl₃ içerisinde alınan ¹H-NMR spektrumu Şekil A.11'dedir. Spektrumda yapıya ait aromatik protonlar 8,72, 8,48 ve 8,42 ppm'de singlet ve 8,39-8,37 ile 7,08-8,06 ppm'de dublet olarak belirlenmiştir. Ayrıca metoksi grubuna ait protonlar 4,05 ppm'de singlet olarak görülmüştür. Bileşiğe ait ¹³C-NMR spektrumu Şekil A.12'de verilmiştir. Spektrumda karbonil karbonuna ait karakteristik pik 165,52 ppm'de ve aromatik karbonlara ait pikler 111,11-137,00 ppm arasında tespit edilmiştir. Nitril grubuna ait karbon piki 115,42 ppm'de gözlenirken ester metil grubuna ait karbon piki ise 57,94 ppm'de gözlemlenmiştir. Sonuçlar, arzu edilen bileşiklerin başarıyla sentezlendiğini göstermektedir.

Başlangıç bileşiklerinin eldesinden sonra, hedeflenen ZnNSPPc ve TiONSPPc boyaları, 4-ter-bütilftalonitril ve 6-karboksimetil-2,3-disiyanonaftalen bileşiğinin (3:1) oranında siklotetramerizasyon reaksiyonları sonucunda sentezlenmiştir.

Sentezlenen bileşiklerin ZnNSPPc boyasının, FTIR spektrumu Şekil A.13'te, ¹H-NMR spektrumu Şekil A.14'te, UV-Vis spektrumu Şekil A.15'te ve MALDI-TOF kütle spektrumu Şekil A.16'da görülmektedir. Benzer şekilde TiONSPPc boyasının FTIR spektrumu Şekil A.17'de, ¹H-NMR spektrumu Şekil A.18'de, UV-Vis spektrumu Şekil A.19'da ve MALDI-TOF kütle spektrumu Şekil A.20'de görülmektedir. İki boyanın da FTIR spektrumları incelendiğinde, başlangıç bileşiğinde bulunan ve 2230 cm⁻¹'de gözlemlenen C≡N grubunun piklerinin ortadan kaybolduğu gözlenmiştir. Nitril grubuna ait pikin ortadan kalkması, siklotetramerizasyon reaksiyonunun başarılı olduğunu ifade etmektedir. Aynı zamanda -OH grubuna ait yayvan pikin 3600-2000 cm⁻¹ arasında ve karboksilik aside ait C=O pikinin 1714-1707 cm⁻¹ arasında görülmesi hedeflenen moleküllerin sentezlendiğine diğer bir kanıttır. Özel olarak TiONSPPc boyasının FTIR spektrumunda 1101 cm⁻¹ arasında, Ti=O gerilme piki, beklendiği gibi gözlemlenmiştir.

Boyalarnın ¹H-NMR spektrumları, öncül bileşiklerin spektrumlarına benzemektedir. H-entegrasyon değerleri, hedeflenen moleküllerle uyum içerisindedir. Spektrumlar detaylı incelendiğinde, aromatik halkadaki protonların pikleri 7,40-7,99 ppm arasında ve tersiyer bütül grubunun proton pikleri 1,37-1,36 ppm de görülmektedir.

Sentezlenen boyalarnın UV-Vis spektrumları incelendiğinde, ZnNSPPc boyasının Q bandı, keskin bir bant olarak 680 nm'de tespit edilmiştir. TiONSPPc boyasında ise batokromik kayma gözlemlenmiş ve 25-26 nm'lik bir kaymayla Q bandı 706 nm'de görülmektedir. Bu durum TiPc'lerde genel olarak gözlemlenen bir durumdur ve merkezdeki Ti atomundan kaynaklanmaktadır [130, 131]. Ek olarak ZnNSPPc ve TiONSPPc boyalarnının B bantları sırasıyla 357 nm ve 353 nm'de görülmektedir. Ayrıca MS spektrumlarından *m/z* değerleri ZnNSPPc için 936,14 [M⁺] ve TiONSPPc için 934,28 [M⁺] olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlar, hedeflenen A3B-tipi ftalosyanin boyalarnının başarıyla sentezlendiğini ortaya koymaktadır.

4.1.3. ZnNSPPc ve TiONSPPc boyalarnının elektrokimyasal karakterizasyonları

Sentezlenen ZnNSPPc, TiONSPPc ve birlikte duyarlaştırmada kullanılan YD2 boyalarnının, CV ve SWV tekniklerinden elde edilen voltamogramları Şekil 4.3'te ve bu voltamogramlardan elde edilen parametreler Tablo 4.1'de görülmektedir. Farklı tarama hızlarıyla elde edilen CV sonuçlarında, halkaya ait iki tersinir indirgenme piki ve iki tersinmez yükseltgenme piki görülmüştür. HOMO-LUMO değerlerinin belirlenmesi amacıyla SWV grafikleri kullanılmıştır. CV eğrileri yerine SWV

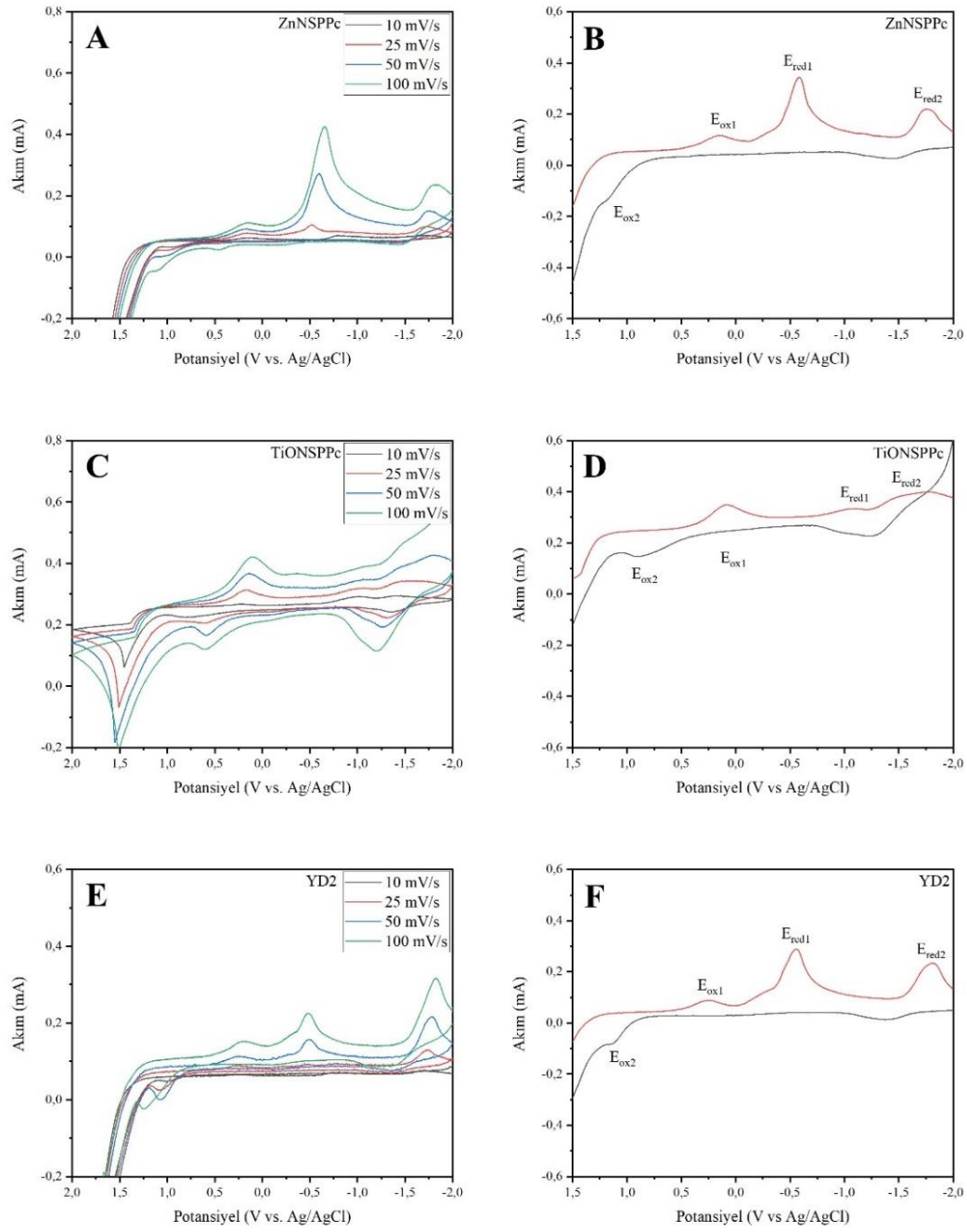
eğrilerinin kullanılma nedeni, CV grafiklerinde farklı tarama hızlarından dolayı pik potansiyellerinin değişmeleri ve çok yakın olmalarıdır. Sentezlenen boyaların HOMO enerjilerinin belirlenmesi, denklem 4.1’de görülen Leeuw formülü kullanılarak ilk yükseltgenme pikleri (E_{ox}) kullanılarak gerçekleştirilmiştir [132, 133]:

$$E_{HOMO} = -(E_{ox} + 4,71) \quad (4.1)$$

Optik bant boşluk değerleri (E_{0-0}) ve HOMO enerji değerleri arasındaki fark, denklem 4.2’de görüldüğü üzere LUMO enerji değerlerinin hesaplanmasında kullanılmıştır:

$$E_{LUMO} = (E_{HOMO} - E_{0-0}) \quad (4.2)$$

Boya duyarlı güneş pillerinde kullanılan boyaların LUMO seviyelerinin, kullanılan yarı iletkenin iletkenlik bandından (anataz TiO_2 için -4,0 eV) daha yukarıda olması gerekmektedir. Sentezlenen boyaların LUMO değerleri ZnNSPPc için -3,340 eV, TiONSPPc için -3,577 olarak hesaplanmıştır. Bu değerler sentezlenen boyaların LUMO değerlerinin, TiO_2 ile hazırlanan fotoanot için uygun olduğunu göstermektedir. Bu sayede, uyarılmış elektronların, boyanın LUMO enerji seviyesinden TiO_2 ’in iletkenlik bandına kendinden geçebilecekleri anlaşılmaktadır. Aynı zamanda BDGP’lerde kullanılan boyaların HOMO enerji seviyelerinin, kullanılan elektrolitin redoks potansiyelinden (I^-/I_3^- redoks çifti için -4,75 eV) daha düşük olması gerekmektedir. Sentezlenen ZnNSPPc ve TiONSPPc boyalarının HOMO enerjileri sırasıyla -5,053 eV ve -5,253 eV olarak belirlenmiştir. Bu durum, boyaların HOMO seviyelerinin, I^-/I_3^- elektrolitiyle kullanımının uygun olduğunu göstermektedir. Sonuç olarak, boyaların elektrokimyasal karakterizasyonu sonucunda, bu boyaların kullanıldığı güneş pillerinde, ışık altında elektron iletiminin ve boya rejenerasyonunun kendiliğinden olacağı açıktır.



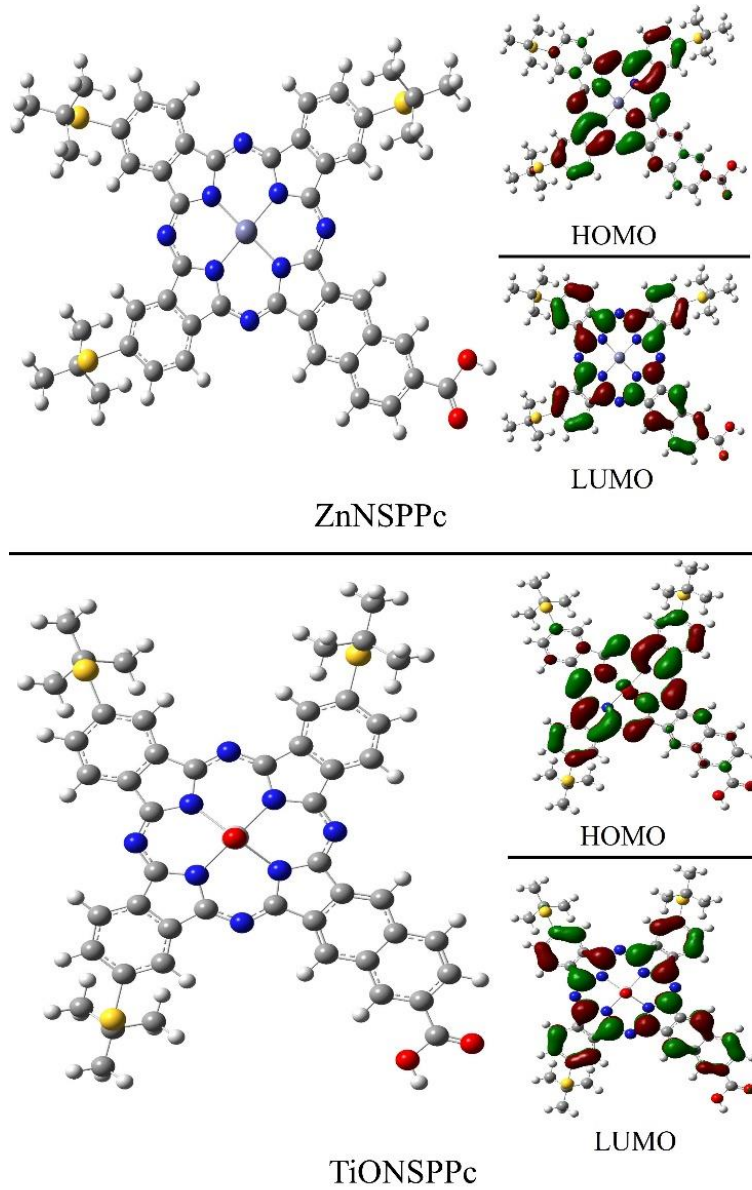
Şekil 4.3. ZnNSPPc (A), TiONSPPc (C), YD2 (E) boyalarına ait dönüşümlü voltamogramlar ve ZnNSPPc (B), TiONSPPc (D), YD2 (F) boyalarına ait kare dalga voltamogramları.

Tablo 4.1. Sentezlenen ZnNSPPc ve TiONSPPc boylarının elektrokimyasal parametreleri.

Boya	E_{red1} (V vs. Ag/AgCl)	E_{red2} (V vs. Ag/AgCl)	E_{ox1} (V vs Ag/AgCl)	E_{ox2} (V vs Ag/AgCl)	λ_{max} (nm)	E₀₋₀ (eV)	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)
ZnNSPPc	-0,587	-1,755	0,146	1,148	724,0	1,713	-5,053	-3,340
TiONSPPc	-1,073	-1,628	0,346	0,871	740,0	1,676	-5,253	-3,577
YD2	-0,554	-1,841	0,258	1,128	648,0	1,914	-5,165	-3,251

4.1.4. Sentezlenen boyaların teorik olarak incelenmesi

Boya duyarlı güneş pillerinde kullanılmak üzere sentezlenen ZnNSPPc ve TiONSPPc boyaları teorik olarak incelenmiştir. Bu amaçla, öncelikle boyaların en düşük enerjili yapılarını belirlemek için geometrik optimizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Sonrasında optimize edilmiş geometrik yapılar üzerinden, teorik olarak boyaların öncül molekül orbitalleri ve HOMO-LUMO enerjileri ile λ_{\max} değerleri belirlenmiştir. Optimize edilmiş molekül yapıları ve öncül molekül orbitalleri Şekil 4.4'te, belirlenen HOMO-LUMO enerjileri ile λ_{\max} değerleri Tablo 4.2'de görülmektedir.



Şekil 4.4. Boyaların optimize edilmiş geometrik yapıları ve öncül molekül orbitalleri.

Boyaların optimize edilmiş yapıları incelendiğinde, düzlemsellikleri arasında çok ciddi bir fark görülmektedir. ZnNSPPc boyası düzlemsel bir yapıya sahipken (N-Zn-N atomları arasındaki açı=180°), TiONSPPc boyasında düzlemsel yapı bozulmuştur (N-Ti-N atomları arasındaki açı<180°). Ti atomunun etrafındaki aromatik halkalar düzlemsel yapıdayken, Ti atomu düzlemde bulunmamaktadır. Ti atomu, Zn atomuna göre daha fazla valans elektronuna sahiptir. Bu sebeple Zn atomundan farklı olarak, N atomlarına ek O atomunu bağlayabilmektedir. TiONSPPc boyasındaki düzlemsellikteki farklılığın sebebi, Ti atomuna bağlı olan elektronegatif özellik gösteren =O grubudur.

Tablo 4.2. Boyaların teorik olarak hesaplanan HOMO-LUMO enerjileri ve λ_{\max} değerleri.

Boya	HOMO (eV)	LUMO (eV)	λ_{\max} (nm)
ZnNSPPc	-5,43	-3,37	620,8
TiONSPPc	-5,58	-3,58	640,2

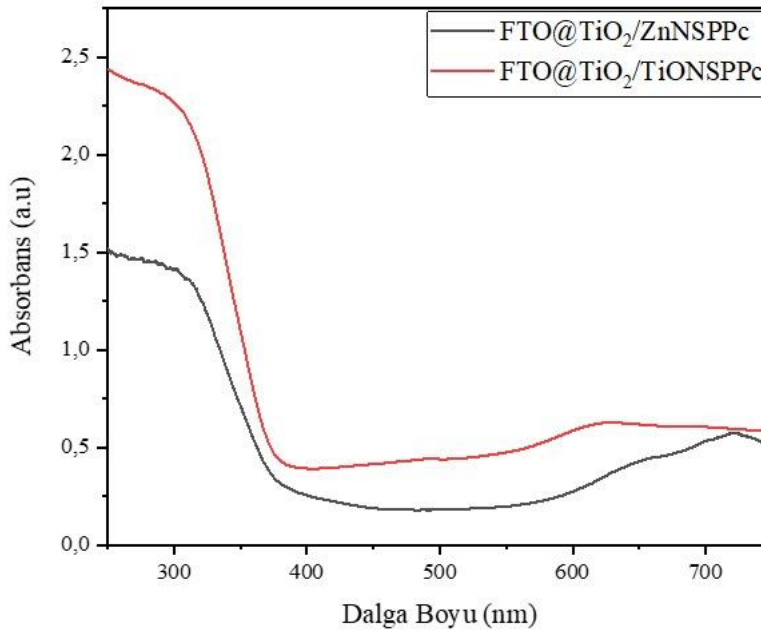
Hesaplanan değerler incelendiğinde, deneysel olarak hesaplanan verilerle bir fark olduğu görülmektedir. Bu fark seçilen temel kümeden ve hesaplamaların gaz faz üzerinden yapılmasından kaynaklanmaktadır. Bununla birlikte deneysel ve teorik değerler arasında bir fark olmasına rağmen, sonuçlar birbiri içerisinde uyumludur. HOMO-LUMO enerjileri incelendiğinde, TiONSPPc boyasının değerlerinin, ZnNSPPc boyasının değerlerinden daha düşük olduğu görülmektedir. Bu durumun, merkezde bulunan metal atomlarındaki elektronegatiflik ve valans elektronları farkından olduğu düşünülmektedir.

BDGP'lerde kullanılan boyalarda HOMO dağılımının, molekülün üzerindeki elektronca zengin grup/bölgelerde olması beklenirken LUMO dağılımının bağlayıcı grup üzerinde olması beklenmektedir. Bu dağılım boyalara "itme-çekme" özelliği kazandırmaktadır. Sentezlenen boyaların öncül molekül orbitalleri incelendiğinde, HOMO ftalosyanin moleküllerinin merkezinde, özellikle karbon atomları üzerinde yer almıştır. Fakat LUMO dağılımı karboksilik asit grubu yerine, karboksilik asidin bağlı olduğu nafto grubu üzerinde gerçekleşmiştir. Bu durumun, nafto gruplarının sahip olduğu – mezomerik etkiden kaynaklandığı söylenebilir. Son olarak, λ_{\max} değerleri

incelendiğinde, TiONSPPc boyasının ZnNSPPc boyasından daha yüksek bir dalga boyunda maksimum soğurma yaptığı görülmektedir. Bu boyalarda λ_{max} değerleri, metal-ligand yük transfer geçişlerinden kaynaklanmaktadır.

4.1.5. Hazırlanan boyalar ve boya kokteyllerinin spektroskopik karakterizasyonları

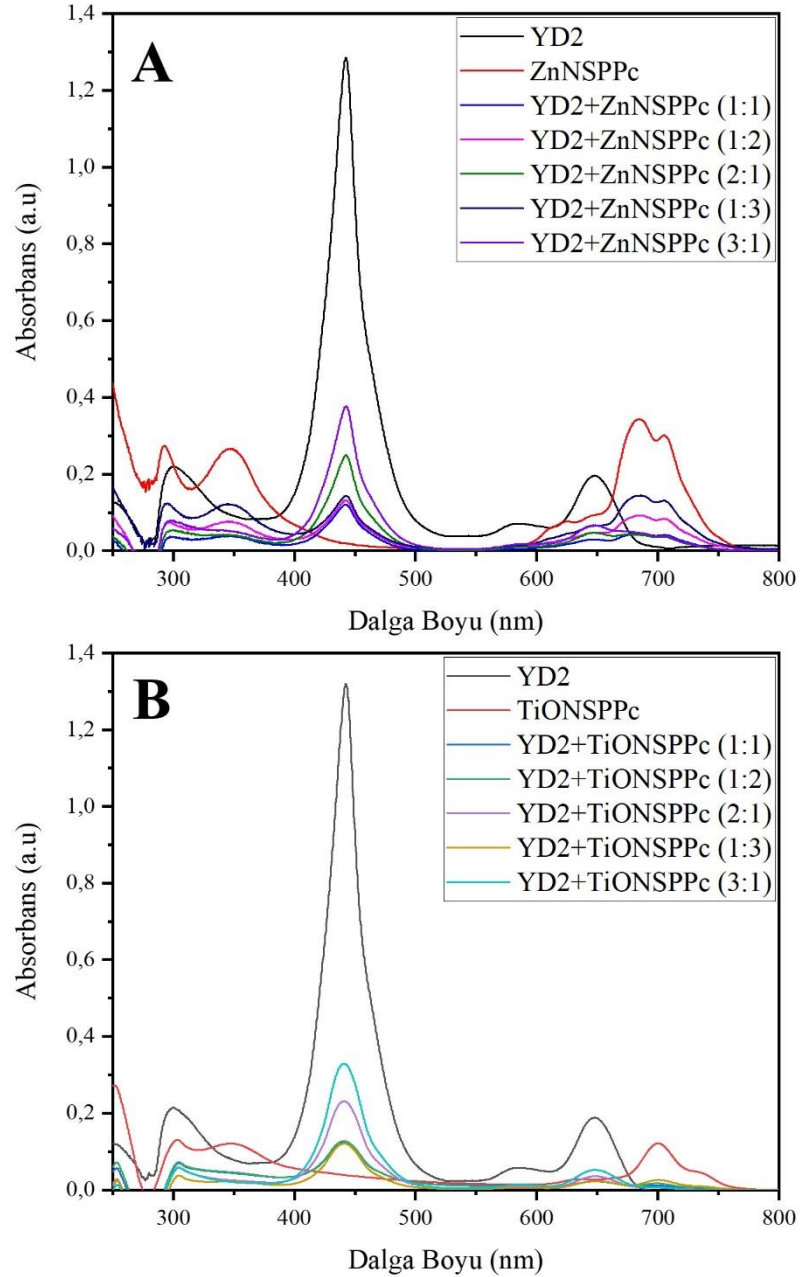
Sentezlenen boyaların FTO@TiO₂ yüzeyine adsorplandıktan sonra, UV-Vis spektroskopisi kullanılarak incelenmiştir ve elde edilen spektrum Şekil 4.5'te görülmektedir. Adsorplanmış ZnNSPPc ve TiONSPPc boyalarının Q bantları 600-750 nm arasında görülmektedir. Fakat boyaların B bandları UV bölgede (200-350 nm) arasında görülememektedir. Bunun nedeni aynı bölgede ışık absorpsiyonu yapan TiO₂'in bulunmasıdır. Güneş ışığının sadece %5'inin UV bölgede olduğu düşünüldüğünde bu durumun bir problem oluşturmayacağı anlaşılmaktadır.



Şekil 4.5. FTO@TiO₂ yüzeyine adsorplanmış boyaların UV-Vis spektrumları.

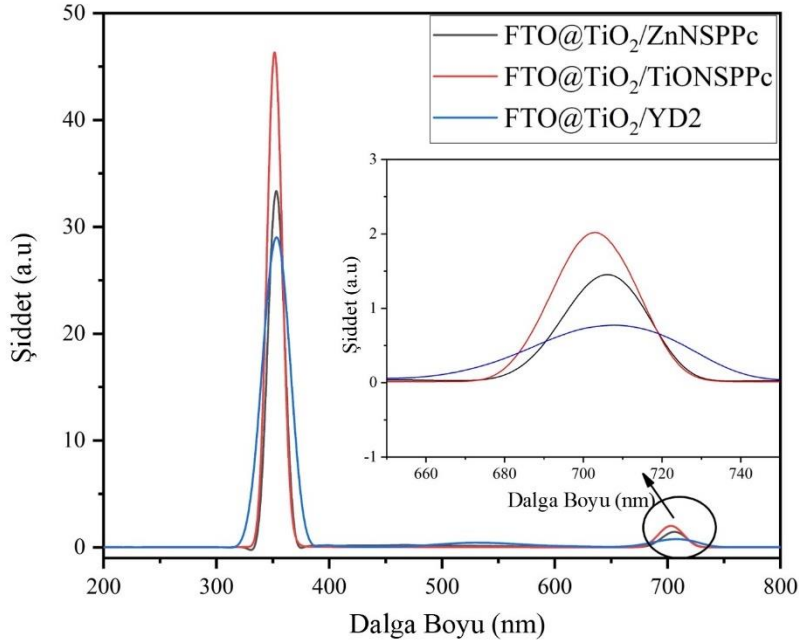
Sentezlenen boyalar ve boyaların farklı oranlarda YD2 ile hazırlanan karışımlarının UV-Vis spektrumları Şekil 4.6'da görülmektedir. Karışımların UV-Vis spektrumları incelendiğinde, sentezlenen boyaların Q bandlarının, karışımdaki Pc oranının artmasıyla birlikte arttığı görülmektedir. Aynı zamanda, 400-500 nm arasında bulunan YD2'nin absorpsiyon bandının şiddeti de YD2 konsantrasyonu arttıkça artmaktadır. Bu durum bu iki boyanın, YD2 ile birlikte kullanımıyla birlikte geniş bir aralıkta ışık absorpsiyonu yapılabildiğini göstermektedir. Bir Zn-Por boyası olan YD2, 400-500

nm arasında Soret bandına ve 600-700 nm arasında Q bandına sahiptir. Bu iki band arasında kalan geniş bir bölgede (500-750 nm) ve 750 nm'den daha yukarıda YD2 ışık soğuramamaktadır ve bu durum BDGP'lerdeki performansını kısıtlamaktadır [134]. Bu nedenle YD2 boyası ile ZnNSPPc veya TiONSPPc boyalarının birlikte kullanımı sayesinde, hem UV bölgede hem de 700 nm'den daha yüksek bölgede soğurma yapılabilinen bir pankromatik etki sağlanabilmiştir.



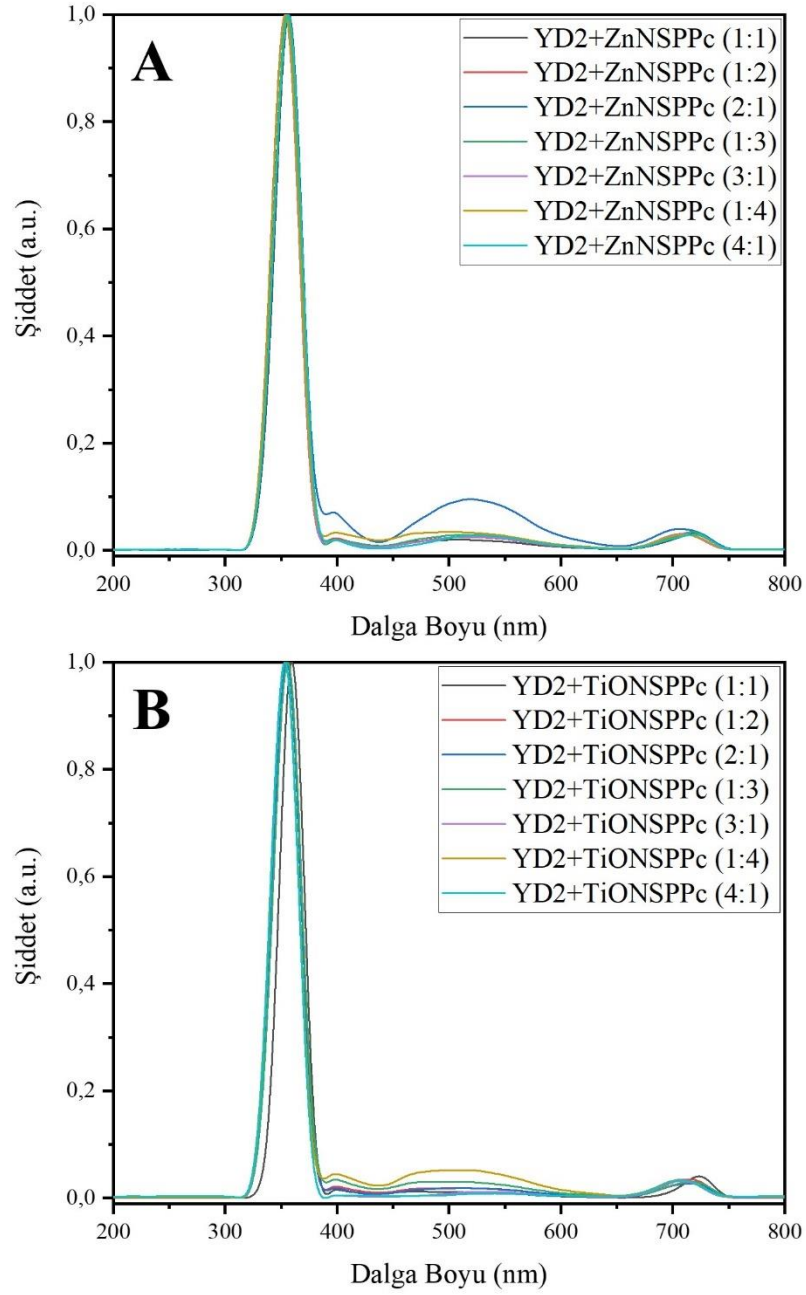
Şekil 4.6. Sentezlenen boyaların ve YD2 karışımlarının UV-Vis spektrumları A) ZnNSPPc ve B) TiONSPPc.

Sentezlenen boyaların, FTO@TiO₂ üzerine adsorplandıktan sonra alınan fotoluminesans spektrumları Şekil 4.7’de görülmektedir. FL spektrumları incelendiğinde, boyaların karakteristik Q bantları 600-750 nm arasında görülebilmektedir. Piklerin şiddetlerinden, TiONSPPc boyasının ZnNSPPc boyasına göre TiO₂ yüzeyine daha iyi tutulduğu anlaşılabilmektedir.



Şekil 4.7. FTO@TiO₂ yüzeyine adsorplanmış boyaların FL spektrumları.

Sentezlenen ZnNSPPc ve TiONSPPc boyalarının ve YD2 karışımlarının FL spektrumları Şekil 4.8’de görülmektedir. UV-Vis spektrumlarına benzer sonuçlar burada da gözlenmiştir. FL spektrumlarından, ZnNSPPc veya TiONSPPc boyalarının, YD2 ile karışımlarının hazırlanması sonucunda pankromik etki gözlenmiş ve daha geniş bir bölgede ışık absorpsiyonu elde edilmiştir.

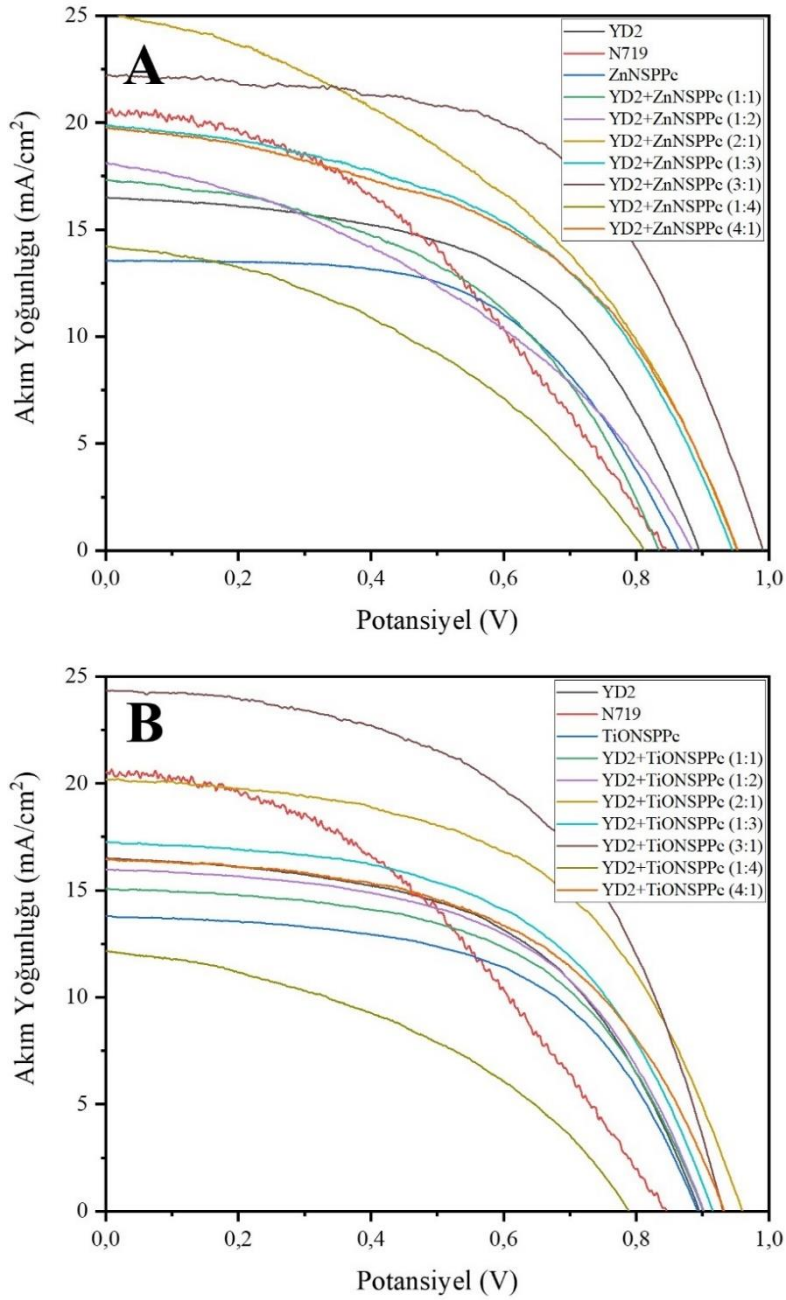


Şekil 4.8. Sentezlenen boya ve YD2 karışımlarının FL spektrumları A) ZnNSPPc ve B) TiONSPPc.

4.1.6. Hazırlanan güneş pillerinin karakterizasyonları

Sentezlenen ZnNSPPc ve TiONSPPc boya ile YD2 karışımları, BDGP'lerde boya olarak kullanılmıştır. Hazırlanan güneş pillerinin J-V eğrileri Şekil 4.9'da görülmektedir. Bu grafiklerden elde edilen fotoelektrokimyasal veriler ise Tablo 4.3'te verilmiştir. TiONSPPc ile hazırlanan güneş pilinin verimi %6,23 bulunmuşken, ZnNSPPc ile hazırlanan güneş pilinin verimi %5,99 olarak hesaplanmıştır. TiONSPPc kullanan güneş pilinin veriminin, ZnNSPPc kullanan güneş pilinin veriminden daha yüksek olmasının sebebi, TiONSPPc boyasının daha geniş bir bölgede ışık soğurması

yapabilmesidir. Ek olarak, TiONSPPc boyasının, boya yüklemesi de ZnNSPPc boyasından daha fazladır. Bu durum da verim için pozitif etki gösteren bir durumdur. YD2 ile hazırlanan boya karışımlarının boya duyarlı güneş pillerindeki etkisi incelendiğinde, en iyi YD2:Pc oranının 3:1 olduğu anlaşılmaktadır. Bunun nedeninin, boya karışımlarının, boyalar tekil olarak kullanıldığındakinden daha fazla ışık absorplayabilmesidir. Boya kokteylleri içerisindeki YD2 miktarı arttıkça, karışımların pankromatik etkisi artmaktadır.



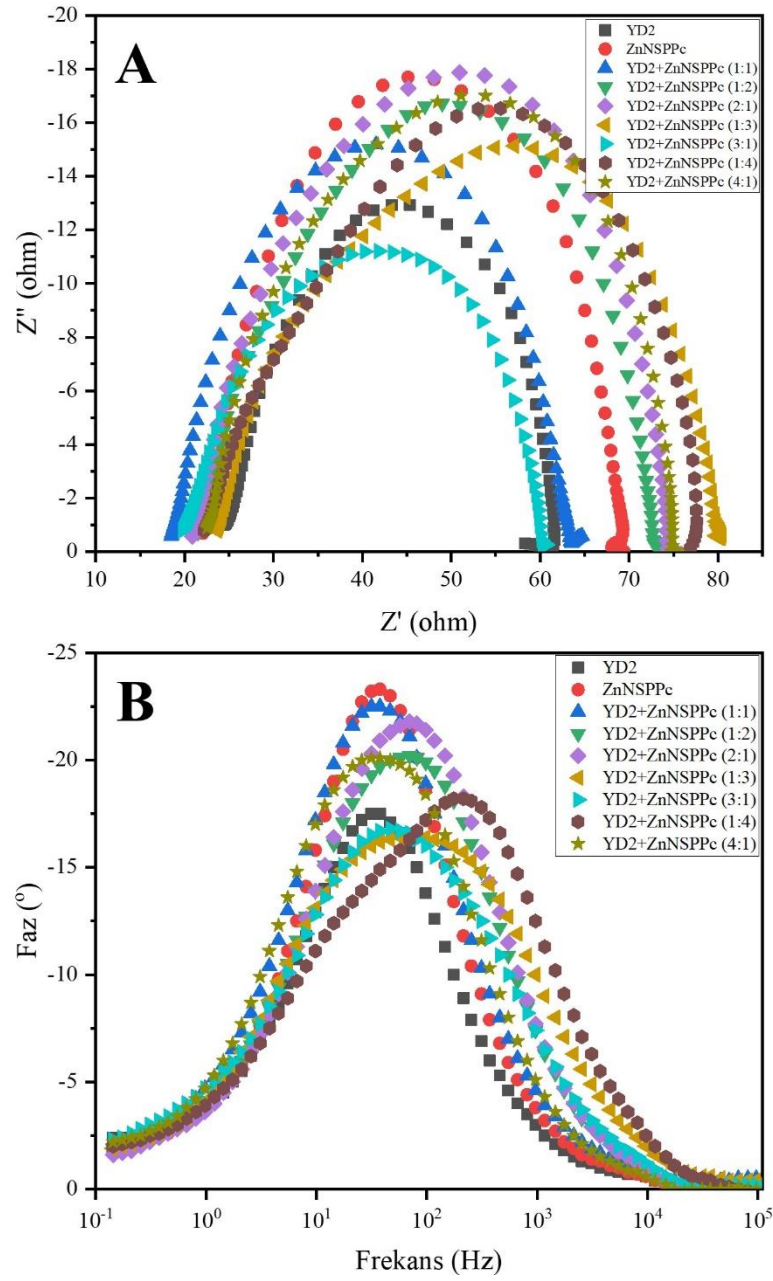
Şekil 4.9. Boyalar ve YD2 karışımlarıyla hazırlanan güneş pillerinin J-V eğrileri A) ZnNSPPc ve B) TiONSPPc.

Çalışmalar sırasında 4:1 ve 1:4 oranlar da incelenmiş fakat verimlerde çok ciddi derecede düşüşler gözlenmiştir. Kullanılan oranlarda 3'ün üzerine çıktıkça, boyaların agglomerasyona uğradığı ve boya yükleme değerlerinin azaldığı gözlenmiştir. Sadece sentezlenen boyaların kullanıldığı güneş pillerindeki sonucun aksine, YD2 karışımları kullanıldığında 3:1 oranındaki YD2:ZnNSPPc karışımı, YD2:TiONSPPc karışımından daha yüksek verim göstermiştir. YD2:TiONSPPc karışımının J_{SC} değeri, YD2:ZnNSPPc karışımının J_{SC} değerinden daha yüksek olmasına rağmen, V_{OC} ve FF değerleri daha düşüktür. Bunun nedeni olarak, TiONSPPc boyasının merkezindeki Ti=O grubu nedeniyle düzlemsel olmaması ve YD2 gibi düzlemsel bir boya kullanıldığında agglomerasyona uğraması olduğu düşünülmektedir. Agglomerasyon nedeniyle V_{OC} değerlerinde bir düşme gözlemlenmiştir. Bu duruma rağmen iki boyanın da 3:1 oranında YD2 karışımlarıyla, YD2:ZnNSPPc için %11,64 ve YD2:TiONSPPc için %11,35 gibi yüksek oranlar elde edilebilmiştir.

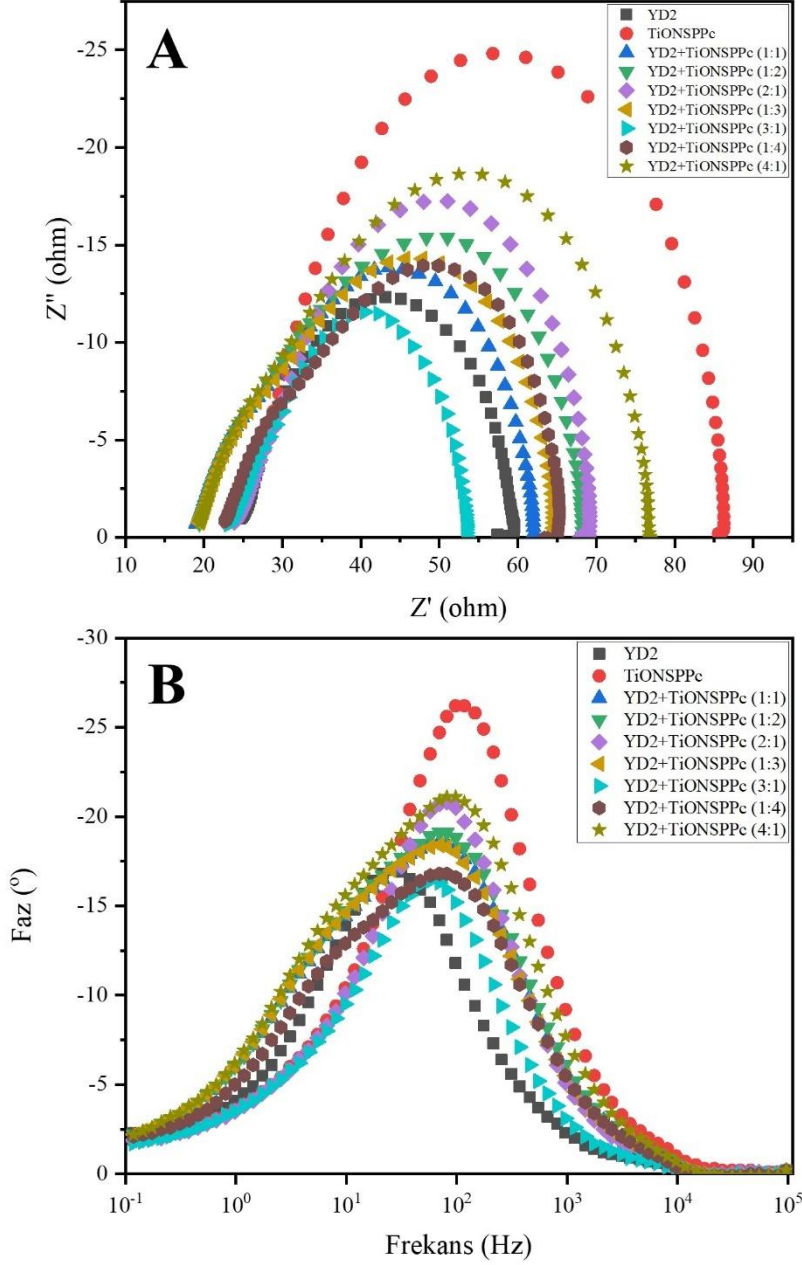
Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS), BDGP'lerdeki güneş pillerindeki bileşenlerin ara yüzeylerinde meydana gelen direnç özelliklerini incelemek için kullanılmaktadır. Arayüzeylerde meydana gelen elektron transferi ve elektron rekombinasyon reaksiyonları hakkında bilgi edinmek için çok önemli bir araçtır. Şekil 4.10 ve Şekil 4.11, hazırlanan BDGP'lerin EIS karakterizasyonu sonucunda elde edilen Nyquist ve Bode grafiklerini göstermektedir.

Tablo 4.3. Ftalosiyeninle hazırlanan güneş pillerinin fotoelektrokimyasal parametreleri.

Boya	Boya Yüklenme Kapasitesi (x10⁻⁸ M)	J_{sc} (mA/cm²)	V_{oc} (V)	Doluluk Faktörü (FF)	η (%)
N719	8,16	20,48±0,06	0,85±0,02	0,51	8,87±0,12
YD2	10,67	16,56±0,08	0,89±0,01	0,54	7,96±0,12
ZnNSPPc	4,42	13,55±0,12	0,86±0,02	0,48	5,59±0,09
YD2+ZnNSPPc (1:1)	5,16	17,33±0,06	0,84±0,01	0,51	7,42±0,09
YD2+ZnNSPPc (1:2)	5,38	18,12±0,09	0,89±0,01	0,50	8,06±0,06
YD2+ZnNSPPc (2:1)	6,51	25,06±0,11	0,95±0,02	0,48	11,42±0,12
YD2+ZnNSPPc (1:3)	6,36	19,87±0,07	0,95±0,01	0,51	9,62±0,09
YD2+ZnNSPPc (3:1)	6,67	22,18±0,06	0,99±0,02	0,53	11,64±0,13
YD2+ZnNSPPc (1:4)	5,77	14,25±0,08	0,81±0,01	0,50	5,77±0,08
YD2+ZnNSPPc (4:1)	6,28	19,77±0,11	0,95±0,02	0,48	9,01±0,09
TiONSPPc	4,86	13,72±0,09	0,89±0,02	0,51	6,23±0,06
YD2+TiONSPPc (1:1)	5,21	15,15±0,07	0,89±0,02	0,50	6,74±0,07
YD2+TiONSPPc (1:2)	5,46	15,97±0,05	0,90±0,01	0,51	7,33±0,05
YD2+TiONSPPc (2:1)	6,86	20,24±0,09	0,96±0,02	0,50	9,71±0,11
YD2+TiONSPPc (1:3)	6,53	17,23±0,10	0,92±0,01	0,51	8,08±0,08
YD2+TiONSPPc (3:1)	7,06	24,40±0,12	0,93±0,02	0,50	11,35±0,13
YD2+TiONSPPc (1:4)	6,14	12,09±0,05	0,78±0,01	0,48	4,53±0,09
YD2+TiONSPPc (4:1)	6,66	16,47±0,06	0,92±0,02	0,51	7,73±0,12



Şekil 4.10. ZnNSPPc ve YD2 karışımları ile hazırlanan güneş pillerinin A) Nyquist ve B) Bode grafikleri.



Şekil 4.11. TiONSPPc ve YD2 karışımları ile hazırlanan güneş pillerinin A) Nyquist ve B) Bode grafikleri.

Ayrıca Nyquist ve Bode grafiklerinden elde edilen elektrokimyasal parametreler Tablo 4.4'te paylaşılmıştır. Bahsedilecek parametrelerden R_s FTO'nun tabaka direncini, düşük frekans bölgesinde küçük bir yarı halka olarak gözlenen R_{CT1} karşıt elektrot ve elektrolit arasındaki direnci, büyük bir yarı halka olarak gözlenen R_{CT2} ise elektrolit/boya/fotoanot arasındaki ara yüzeyin direncini ifade etmektedir. R_{CT2} aynı zamanda elektron rekombinasyon direnci olarak da ifade edilmektedir [135]. Bu çalışmada hazırlanan bütün güneş pillerinde aynı karşıt elektrot ve elektrolit kullanıldığı için, incelenmesi önemli olan parametre R_{CT2} direncidir.

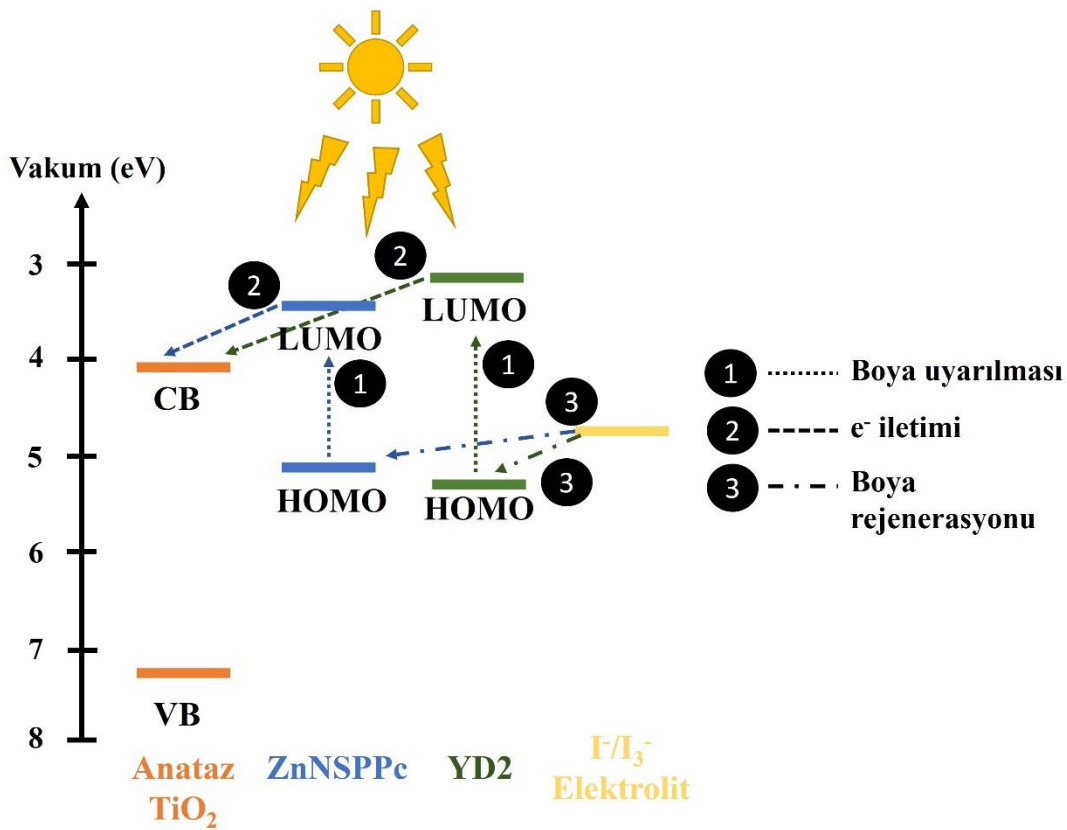
Tablo 4.4. Hazırlanan güneş pillerinin elektrokimyasal parametreleri.

Boya	R_s (ohm)	R_{CT1} (ohm)	R_{CT2} (ohm)	f_{max} (Hz)	τ_e (ms)
YD2	23,65	1,12	32,46	30,46	5,22
ZnNSPPc	22,09	0,49	46,41	36,37	4,37
YD2+ZnNSPPc (1:1)	18,55	0,57	44,24	34,30	4,64
YD2+ZnNSPPc (1:2)	21,61	0,48	50,58	70,84	2,25
YD2+ZnNSPPc (2:1)	20,91	0,52	52,91	70,34	2,27
YD2+ZnNSPPc (1:3)	23,71	0,62	56,08	63,67	2,50
YD2+ZnNSPPc (3:1)	19,85	0,72	39,54	45,26	3,52
YD2+ZnNSPPc (1:4)	22,24	0,63	54,49	203,1	0,78
YD2+ZnNSPPc (4:1)	22,57	0,49	51,83	34,52	4,61
TiONSPPc	22,95	0,49	62,43	122,5	1,29
YD2+TiONSPPc (1:1)	18,99	0,64	42,38	73,47	2,17
YD2+TiONSPPc (1:2)	19,38	0,46	48,48	77,36	2,06
YD2+TiONSPPc (2:1)	23,90	0,52	44,58	81,78	1,95
YD2+TiONSPPc (1:3)	19,41	0,63	45,63	70,15	2,27
YD2+TiONSPPc (3:1)	23,23	0,59	33,25	60,67	2,63
YD2+TiONSPPc (1:4)	22,75	0,43	50,63	81,79	1,95
YD2+TiONSPPc (4:1)	19,42	0,60	52,97	70,44	2,26

ZnNSPPc ve TiONSPPc kullanılarak hazırlanan güneş pilleri incelendiğinde, TiONSPPc için R_{CT2} değerinin daha yüksek olduğu görülmektedir. İki Pc boyasının merkezinde metal bulunmaktadır ve bu metaller boyadan yarı iletken elektron akışını metal-ligand yük transfer etkisiyle gerçekleştirmektedir. Bu etkiden dolayı, metal iyonlar donör grup olarak davranmakta ve molekül üzerindeki yük transferi metal merkezlerinden başlayarak bağlayıcı gruplara doğru kendiliğinden hareket etmektedir. Bu sayede elektron rekombinasyon direnci artmakta ve sonuç olarak elektronların rekombinasyonu engellenmektedir [136]. Ek olarak, Ti üzerinde bulunan O grubundan kaynaklanan bozulmuş düzlemsellik, elektrolit ve TiO_2 arasındaki rekombinasyonu da

azaltmaktadır. Bu nedenle R_{CT2} değeri, TiONSPPc için ZnNSPPc'ye göre daha yüksek bulunmuştur.

Şekil 4.12, birlikte duyarlaştırma yapıldığında, BDGP'lerdeki ileri yönde elektron transferini göstermektedir. Şekilden görülebileceği üzere, birlikte duyarlaştırma yapıldığında, elektrolit ve TiO_2 arasında yeni bir enerji seviyesi yer almaktadır. Bu yeni enerji seviyesi sayesinde, boyadan TiO_2 'ye aktarılabilecek elektronlar yanındaki boyanın LUMO seviyesi üzerinden hareket edecek ve yarı iletkenin toplayabildiği e^- miktarı artacaktır [137]. Sadece YD2 kullanılan güneş pillerinde R_{CT2} değeri düşükken, ZnNSPPc veya TiONSPPc boya ile birlikte kullanıldığında rekombinasyon direncinde yükselme gözlemlenmiştir. Ayrıca Nyquist grafikleri ve karşılık gelen değerler incelendiğinde, sonuçların Warburg difüzyon modeli ile uyumlu olduğu görülmektedir.



Şekil 4.12. YD2:ZnNSPPc boya kokteyli için ileri yönde elektron transferleri.

Elektronların devrede bulunma süresini ifade eden elektron ömrü (τ_e) değeri denklem 4.3 ile, Bode grafiklerinden elde edilen maksimum frekans değerleri (f_{max}) kullanılarak hesaplanmıştır:

$$\tau_e = \frac{1}{2\pi f_{max}} \quad (4.3)$$

τ_e değeri, elektron iletimi ve rekombinasyonu ifade eden bir parametredir. Genellikle, düşük elektron ömrü, yüksek elektron rekombinasyonunu ifade etmektedir. ZnNSPPc ve TiONSPPc ile hazırlanan güneş pilleri için bu değerler sırasıyla 4,37 ms ve 1,27 ms olarak hesaplanmıştır. R_{CT2} değerleriyle birlikte bu değerler göz önünde bulundurulduğunda, TiO_2 /boya/elektrolit ara yüzeyinde hızlı bir elektron hareketi bulunmaktadır ve ileri yönde e^- transferi, elektron rekombinasyonundan daha fazladır. TiONSPPc için hesaplanan yüksek V_{OC} değeri de bu durumu kanıtlamaktadır. Çünkü V_{OC} değeri, TiO_2 'in iletkenlik bandındaki elektron yoğunluğu arttıkça artmaktadır [138]. Elektron ömürlerindeki bu durum, boya karışımlarında da benzer olarak gözlenmiştir. Tablo 4.5, literatürdeki farklı boya kokteylleri kullanılan BDGP'leri ve verimlerini göstermektedir.

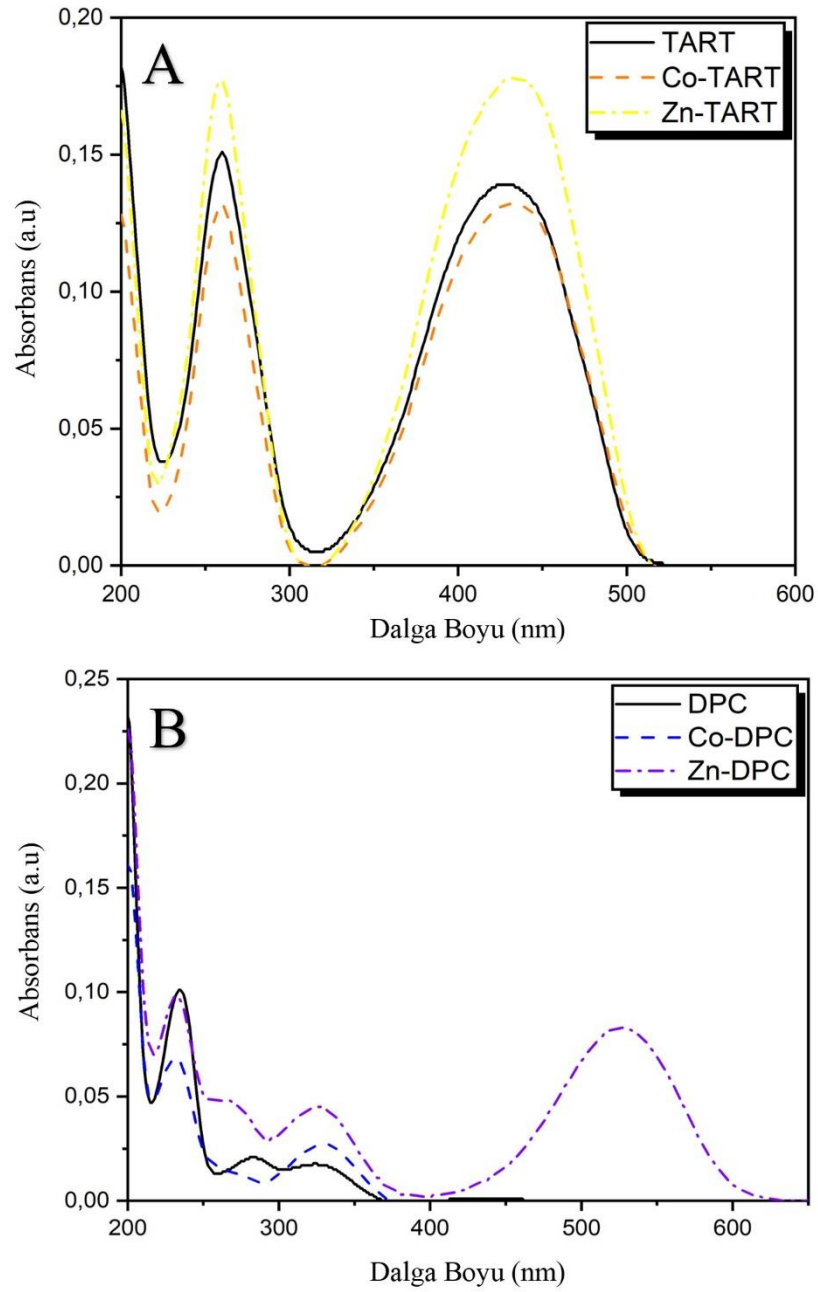
Tablo 4.5. BDGP'lerde kullanılan farklı boya kokteyl çalışmalarının bu çalışmayla kıyası.

Boya Kokteyli	Boya Tipi	Güneş Pili Verimi (%)	Kaynak
TA-St-CA/N719	Organik-Metal Kompleks	3,86	[139]
JK2/TT1	Organik-Ftalosiyenin	7,74	[140]
AZ5/AZ6	Organik-Organik	8,55	[141]
WS-1/VG1-C8	Organik-Porfirin	9,00	[142]
YD2/ZnNSPPc	Porfirin-Ftalosiyenin	11,64	Bu çalışma
YD2/TiONSPPc	Porfirin-Ftalosiyenin	11,35	Bu çalışma

4.2. BDGP'ler İçin Difenilkarbazon ve Tartrazin Esaslı Metal Kompleks Boya Geliştirilmesi Çalışması

4.2.1. Sentezlenen metal kompleks boyaların karakterizasyonu

Sentezlenen metal kompleks boyalar, UV-Vis spektroskopisiyle karakterize edilmiştir ve elde edilen spektrum Şekil 4.13'de görülmektedir. TART, Co-TART ve Zn-TART boyaları için spektrumlar neredeyse benzerdir. 425-475 nm arasındaki $n-\pi^*$ geçişinde çok küçük bir kayma olsa da, ortadan kaybolan veya yeni oluşan bir band gözlenmemiştir. Bu durum, Co ve Zn ile TART arasında bir etkileşim olduğunu, fakat hedeflenen kompleks boyaların sentezinin tamamlanmadığını göstermektedir. DPC boyasının ve Co ile Zn komplekslerinin spektrumu incelendiğinde, durumun farklı olduğu görülebilmektedir. Zn-DPC boyasının spektrumunda, yaklaşık 525 nm civarında yeni geniş bir absorpsiyon bandı meydana gelmiştir. Bu durum, Zn-DPC boyasının başarıyla sentezlendiği ifade etmektedir. Co-DPC durumunda yeni bir band ortaya çıkmasa da, DPC nin sahip olduğu 290 nm'deki band Co-DPC boyasının spektrumunda görülmemektedir. Bu durum da Co-DPC'nin sentezinin başarılı olduğunu göstermektedir.

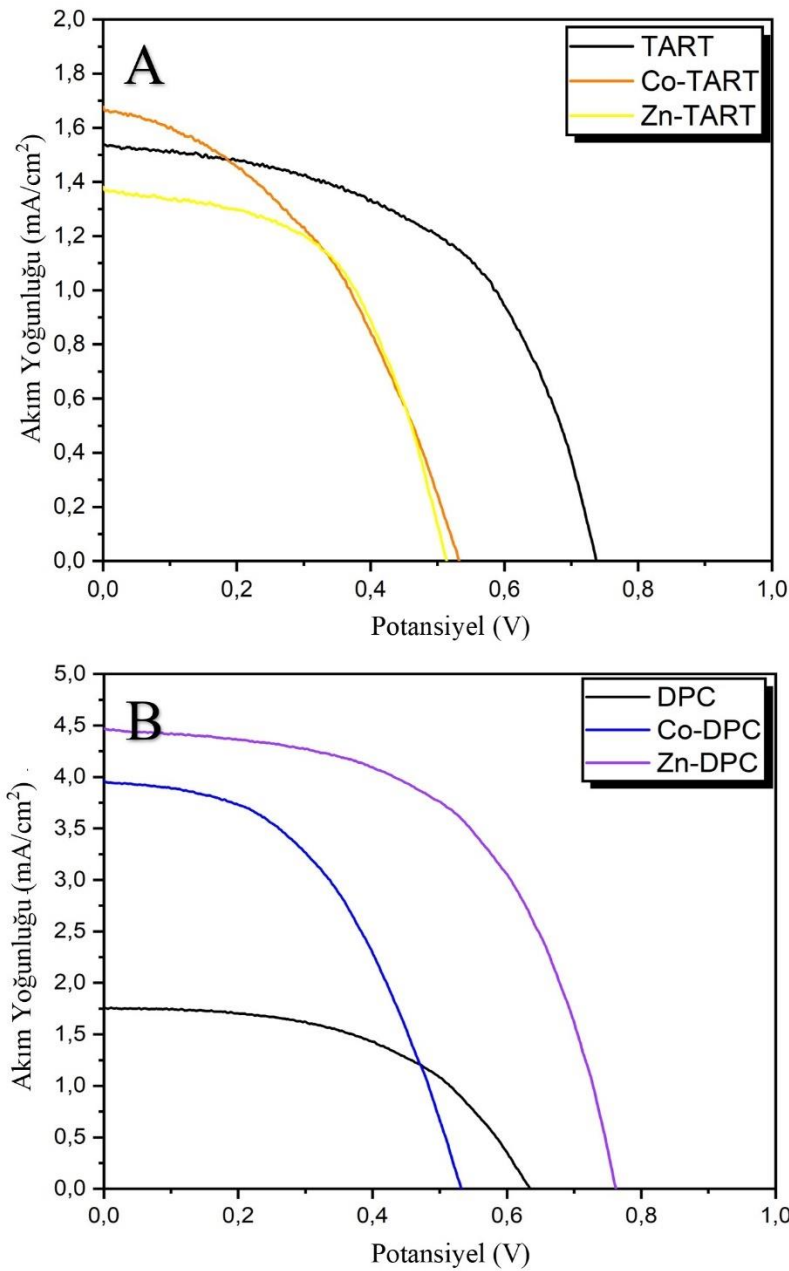


Şekil 4.13. Sentezlenen metal komplekslerin UV-Vis spektrumları A) TART ve Co ile Zn kompleksleri B) DPC ve Co ile Zn kompleksleri.

4.2.2. Sentezlenen metal komplekslerle hazırlanan BDGP'lerin karakterizasyonları

TART, DPC, sentezlenen Co-TART, Zn-TART, Co-DPC ve Zn-DPC boyalarıyla hazırlanan BDGP'lerin J-V eğrileri Şekil 4.14'te görülmektedir. Bu grafiklerden elde edilen fotoelektrokimyasal parametreler ise Tablo 4.6'da verilmiştir. TART ve metal kompleksleri ile hazırlanan güneş pillerinde en yüksek verim TART boyasında elde edilmiştir. TART ve karşılık gelen metal komplekslerinde aynı absorpsiyon spektrumuna sahiptir fakat reaksiyona girmeyen metal iyonları rekombinasyon

merkezleri oluşturmuş ve güneş pillerinin veriminde düşmeye neden olmuştur. DPC ve metal kompleksleri ile hazırlanan güneş pilleri incelendiğinde, en yüksek verimin Zn-DPC boyasının sahip olduğu görülmektedir. Bunun nedeni 450-600 nm arasında, metal ligand yük geçişi sonucu, boyanın o bölgede de ışık soğurabilmesidir. Co-DPC boyasının verimi, sadece DPC kullanıldığındakinden daha yüksek olsa da Zn-DPC boyasına göre düşüktür. Bunun nedeni ise, Co-DPC boyasının sadece DPC boyasına kıyasla daha fazla ışık absorplayabilmesi fakat Zn-DPC boyası kadar geniş bir bölgede ışık absorplayamamasıdır.

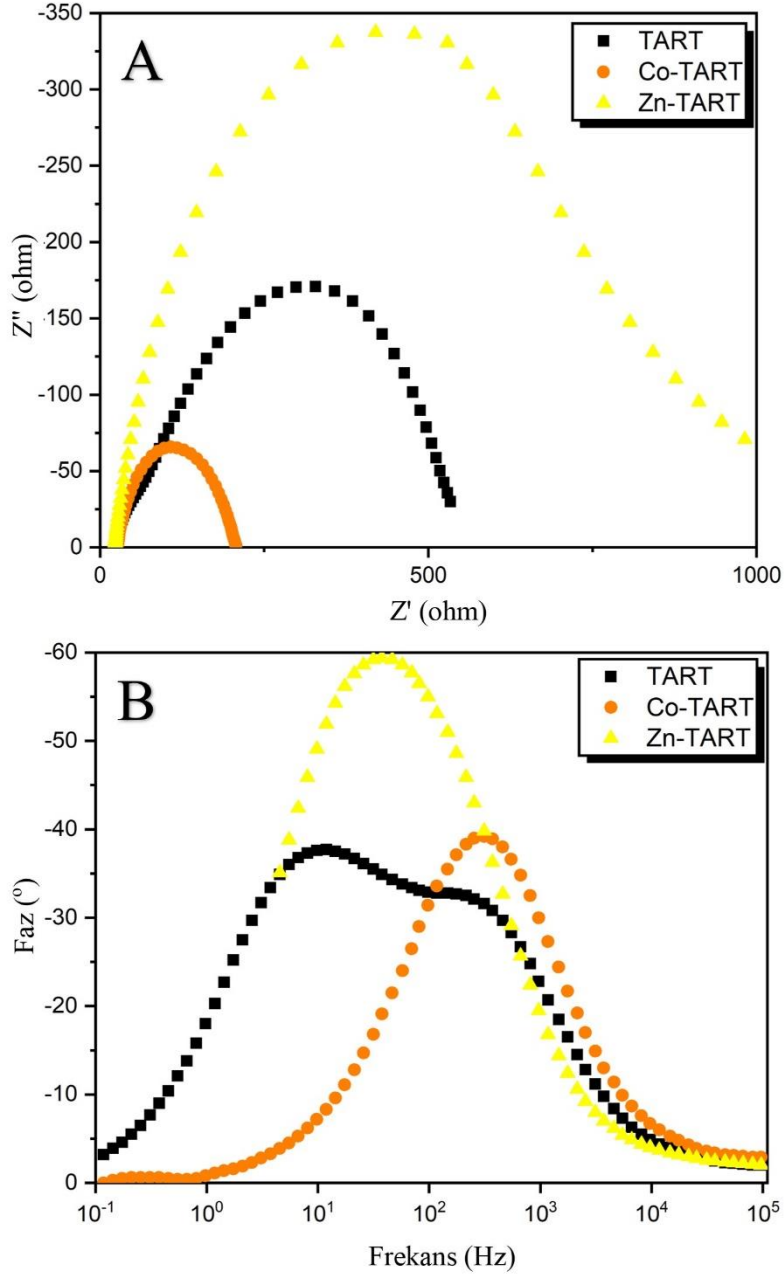


Şekil 4.14. A) TART ve metal kompleksleri ve B) DPC ve metal kompleksleri ile hazırlanan güneş pillerinin J-V eğrileri.

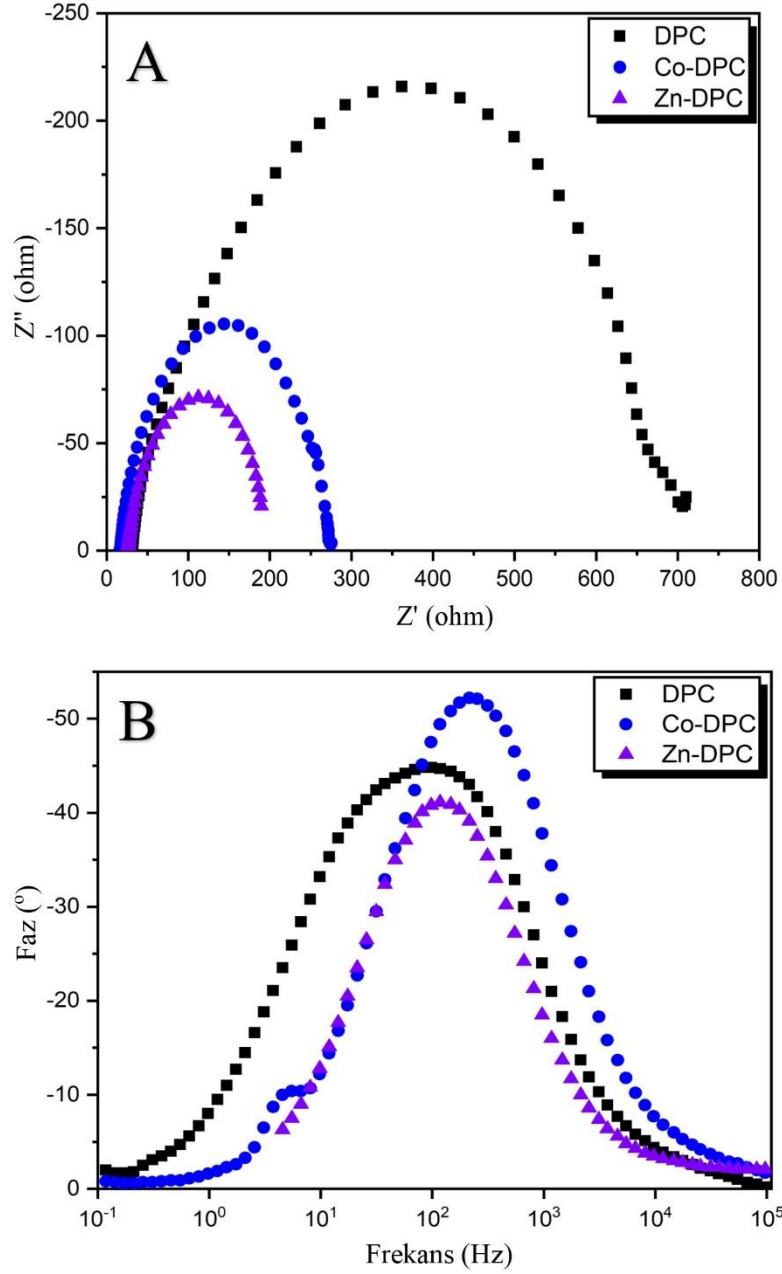
Tablo 4.6. Metal kompleks boyalarla hazırlanan güneş pillerinin fotoelektrokimyasal değerleri.

Boya	J_{sc} (mA/cm²)	V_{oc} (V)	FF	η (%)
TART	1,54	0,74	0,54	0,61
Co-TART	1,68	0,53	0,43	0,38
Zn-TART	1,38	0,51	0,55	0,39
DPC	1,76	0,63	0,52	0,58
Co-DPC	3,96	0,53	0,48	1,01
Zn-DPC	4,47	0,76	0,56	1,91

EIS karakterizasyonu sonucunda elde edilen TART Nyquist ve Bode grafikleri Şekil 4.15'te ve DPC Nyquist ve Bode grafikleri Şekil 4.16'da verilmiştir. TART ve metal kompleksleri arasında en yüksek direnç değeri Zn-TART boyasında görülmüştür. Boya çözeltisinde bulunan Zn²⁺ iyonlarının bu yüksek direnç değerine neden olduğu düşünülmektedir. Co-TART boya çözeltisi içerisinde reaksiyona girmeyen Co²⁺ iyonları olmasına rağmen, bütün TART boyaları arasında en düşük dirence sahip olan boya Co-TART olmuştur. Fakat Bode grafiği incelendiğinde TART boyaları arasında en düşük elektron ömrü olan boya da Co-TART boyası olduğu görülmektedir. Bu durum Co-TART boyasının en düşük verime sahip olduğunu açıklayabilmektedir. DPC boyalarının Nyquist ve Bode grafikleri incelendiğinde, bütün direnç ve elektron ömür değerlerinin verim değerleriyle uyum içerisinde olduğu görülebilmektedir.



Şekil 4.15. TART ve metal kompleksleriyle hazırlanan güneş pillerinin A) Nyquist ve B) Bode eğrileri.



Şekil 4.16. DPC ve metal kompleksleriyle hazırlanan güneş pillerinin A) Nyquist ve B) Bode eğrileri.

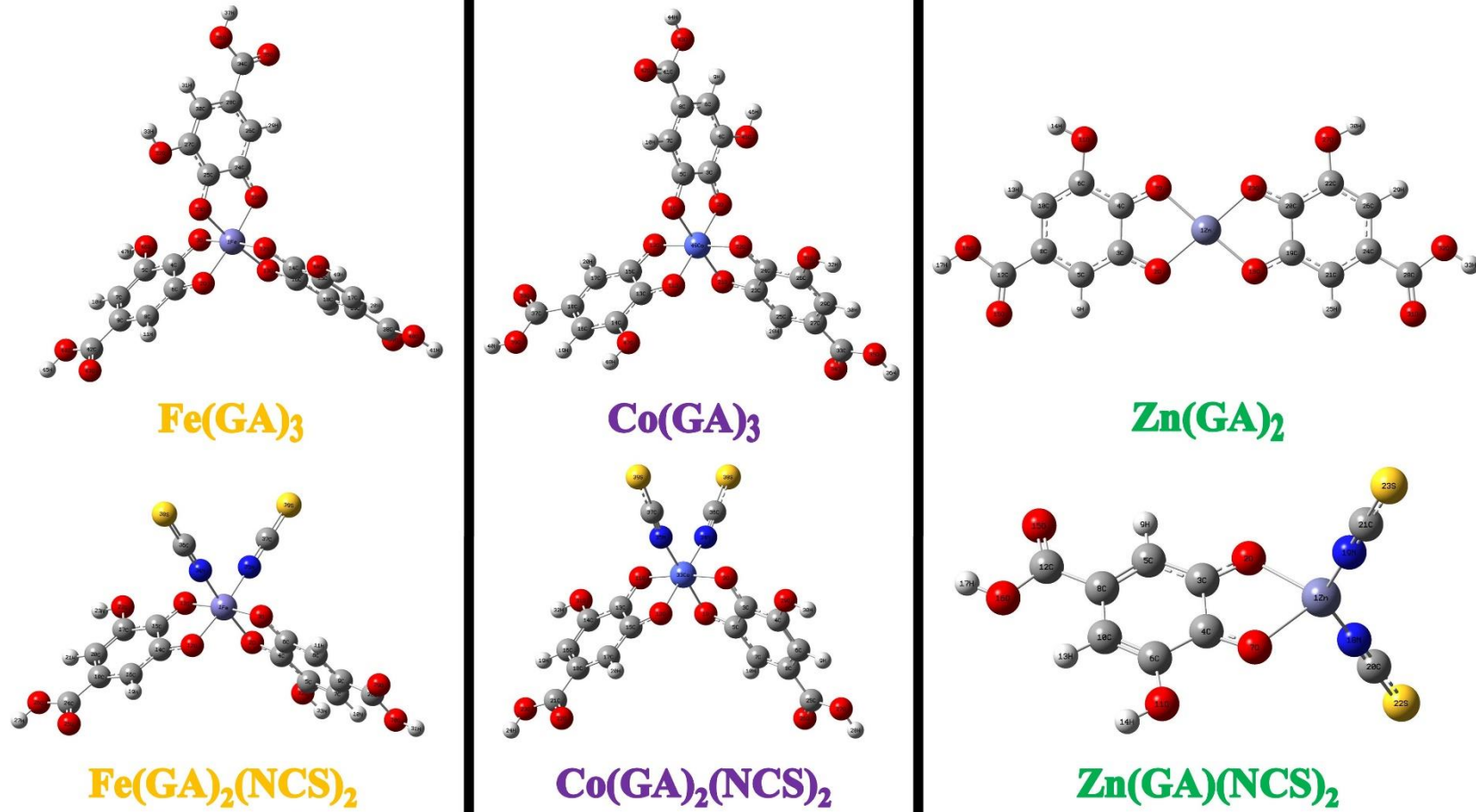
4.3. BDGP'lerde Kullanılmak Üzere Ligand Ve Metallerin Metal Kompleks Boyalar Üzerindeki Etkisinin Teorik Olarak İncelenmesi Çalışması

Teorik olarak incelenen boyaların optimize edilmiş molekül yapıları Şekil 4.17'de görülebilmektedir. Şekilden görülebileceği üzere Fe^{3+} ve Co^{3+} metal kompleksleri hacimli bir yapıya sahiptir ve yapıda TiO_2 yüzeyine bağlanabileceği iki karboksilik asit grubu bulundurmaktadır. Bu iki karboksilik asit grubu sayesinde TiO_2 'e çift dişli bağlanma yapabilme durumu, bu boyalara agglomerasyona karşı direnç

kazandıracaktır. Aggregasyona uğramayan boyaların, pillerin verimleri üzerinde verim arttırıcı etkisi olduğu bilinmemektedir. Zn^{2+} kompleksleri, Fe ve Co komplekslerinden daha farklı bir duruma sahiptir. Elektronik yükünden dolayı, Zn^{2+} iyonu sadece iki gallik asit grubu veya bir gallik asit ve bir izotiyosiyanat grubuyla kompleks oluşturabilmektedir. Bu durumdan dolayı, Zn metal komplekslerinin molekül yapıları, Fe ve Co metal komplekslerinin molekül yapılarına göre çok daha küçüktür. Ek olarak Zn kompleksleri moleküler düzenlenmelerinden dolayı sadece bir karboksilik asit grubu ile TiO_2 yüzeyine bağlanabilecektir. Hem molekül yapısının hacimli olmamasından hem de sadece bir karboksilik asit grubu üzerinden bağlanabilme durumundan dolayı, Zn kompleksleri agglomerasyona daha yatkındır.

Teorik olarak incelenen boyaların HOMO-LUMO enerjileri ve dipol moment değerleri Tablo 4.7'de görülmektedir. Tablodaki değerler incelendiğinde, metal komplekslerine izotiyosiyanat grubu eklendiğinde HOMO ve LUMO değerlerinin düştüğü gözlenmiştir. Bunun nedeni, izotiyosiyanat grubunun negatif indüktif ve pozitif mezomerik etkisi olmasıdır. Ayrıca benzer etkilerden dolayı, izotiyosiyanat grubu molekül üzerinde bulunduğu anda, dipol moment değerlerinde artış görülmüştür. Metallerin, hesaplanan değerler üzerinde etkisi incelendiğinde $Co(GA)_3$ boyasının HOMO enerjisinin, $Fe(GA)_3$ boyasının HOMO enerjisinden daha düşük olduğu görülmüştür. Co^{3+} iyonu, toplam elektron sayısı olarak Fe^{3+} iyonundan bir e^- daha fazladır. Elektron konfigürasyonlarının bu farklılıklar üzerinde bir etkisi olmakla birlikte, bazı metal iyonlarının bazı ligandlara karşı yüksek afinitesinin olması da (örneğin Fe-O) bu enerji farklılıklarına sebep olabilmektedir.

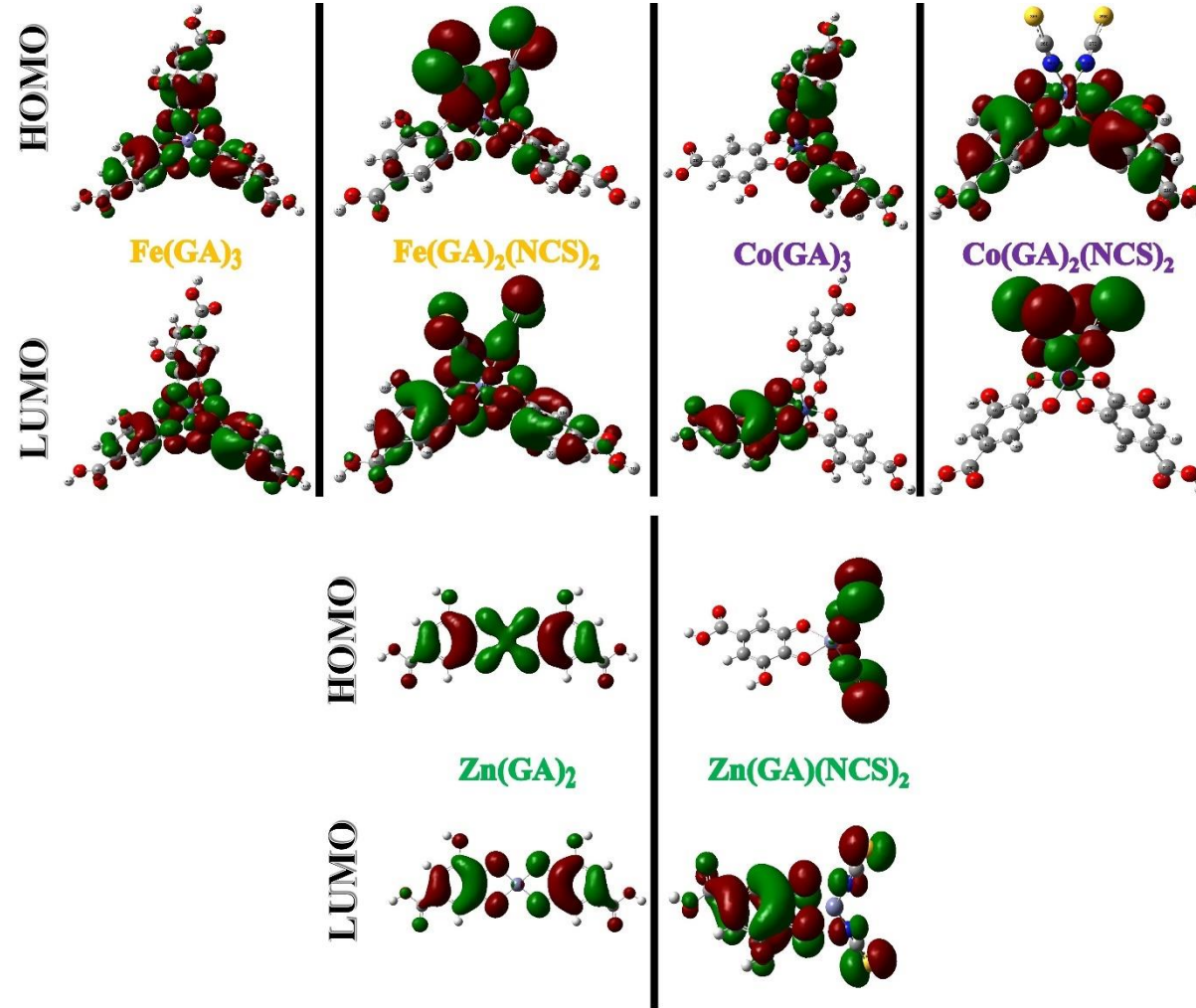
İncelenen metal komplekslerin öncül molekül orbitalleri ve boyalar üzerindeki dağılımları Şekil 4.18'de görülmektedir. İki Fe kompleks boyasında da, HOMO ve LUMO dağılımı neredeyse eşit şekilde bütün molekül üzerine dağılım göstermiştir. Co komplekslerinin hepsinde, molekül orbital dağılımları BDGP'ye uygun olacak şekilde olmuştur. $Zn(GA)_2$ boyasında, Fe komplekslerine benzer şekilde orbitaller benzer şekilde dağılım göstermişken, $Zn(GA)(NCS)_2$ kısmi bir dağılım göstermiştir.



Şekil 4.17. Teorik olarak incelenen boyaların optimize edilmiş molekül yapıları.

Tablo 4.7. Hesaplanan HOMO-LUMO enerjileri ve dipol moment değerleri.

Metal Kompleks Boya	HOMO (eV)	LUMO (eV)	Dipol Moment (Debye)
Fe(GA)₃	-5,65	-4,73	2,86
Fe(GA)₂(NCS)₂	-6,22	-5,35	10,26
Co(GA)₃	-6,45	-4,39	2,96
Co(GA)₂(NCS)₂	-6,63	-5,80	5,40
Zn(GA)₂	-5,87	-5,08	4,29
Zn(GA)(NCS)₂	-6,59	-5,92	12,35

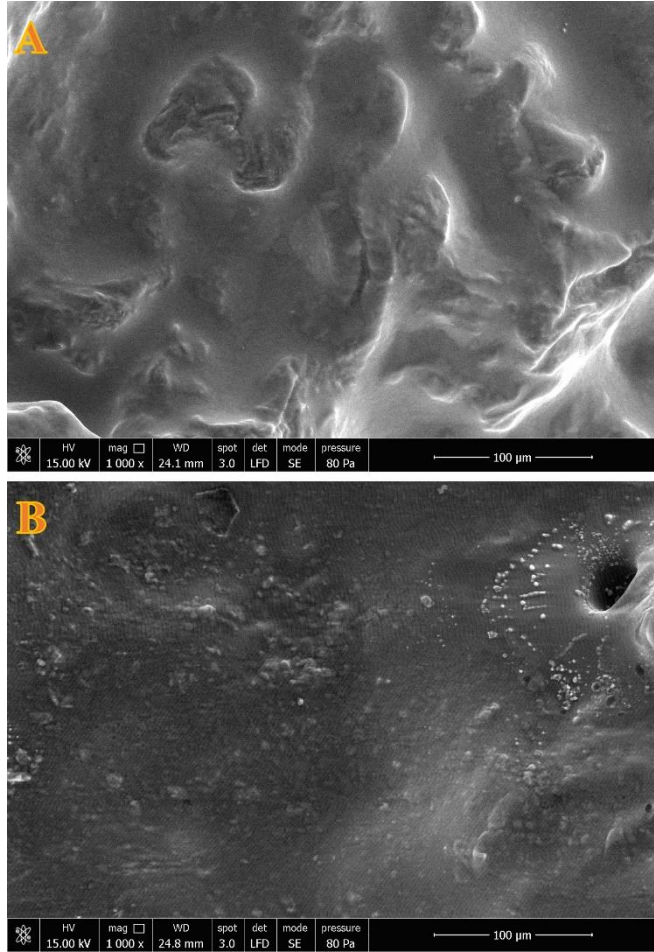


Şekil 4.18. İncelenen boya moleküllerinin HOMO-LUMO dağılımları.

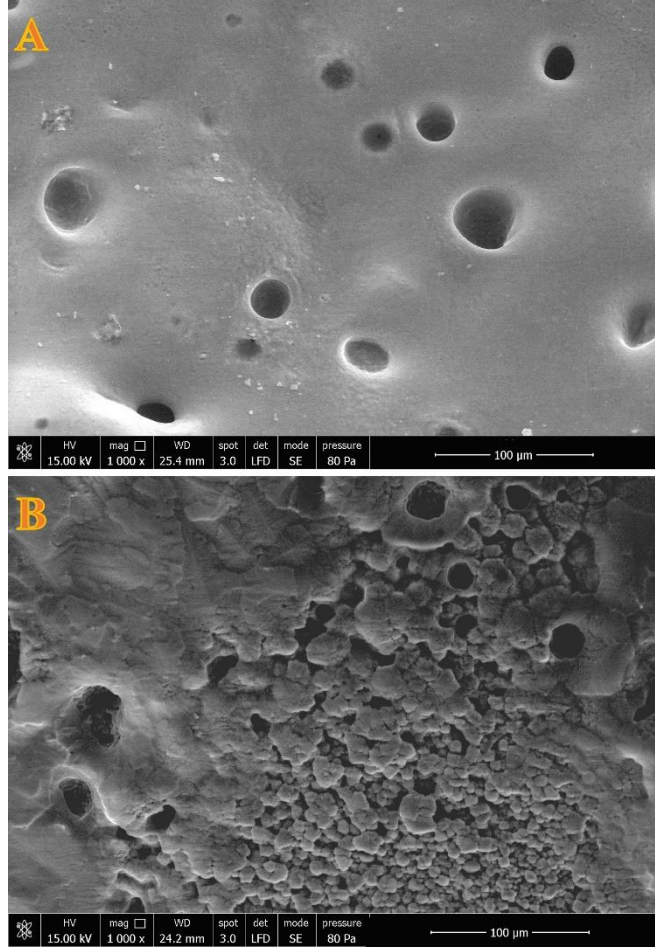
4.4. Yarı-Katı BDGP'ler İçin GG/P3HT/LiCl Esaslı Jel Elektrolit Geliştirilmesi Çalışması

4.4.1. GG/P3HT/LiCl esaslı jel elektrolitlerin karakterizasyonları

Jel elektrolitlerin morfolojileri, FESEM yöntemiyle incelenmiş ve elde edilen FESEM görüntüleri Şekil 4.19 ve Şekil 4.20'de paylaşılmıştır. Görüntülerden, hazırlanan bütün jellerin homojen olduğu görülebilmektedir ve elde edilen görüntüler literatür ile uyum içerisinde [143]. Görüntülerde LiCl derişimi arttıkça, porların oluştuğu gözlenmiştir. Bu durum LiCl'ün higroskopik doğasından kaynaklanmaktadır. LiCl nem çeken bir tuzdur ve jellere LiCl eklendiğinde, jellerin su tutma kapasitelerini arttırmaktadır [144]. Yüksek miktarda LiCl içeren jeller, bünyesinde daha fazla su molekülü tutabilmektedir ve kurutma işleminden sonra su molekülleri ortamdaki uzaklaştırıldığı için, uzaklaşan su moleküllerinin yerinde daha fazla boşluk meydana gelmektedir.

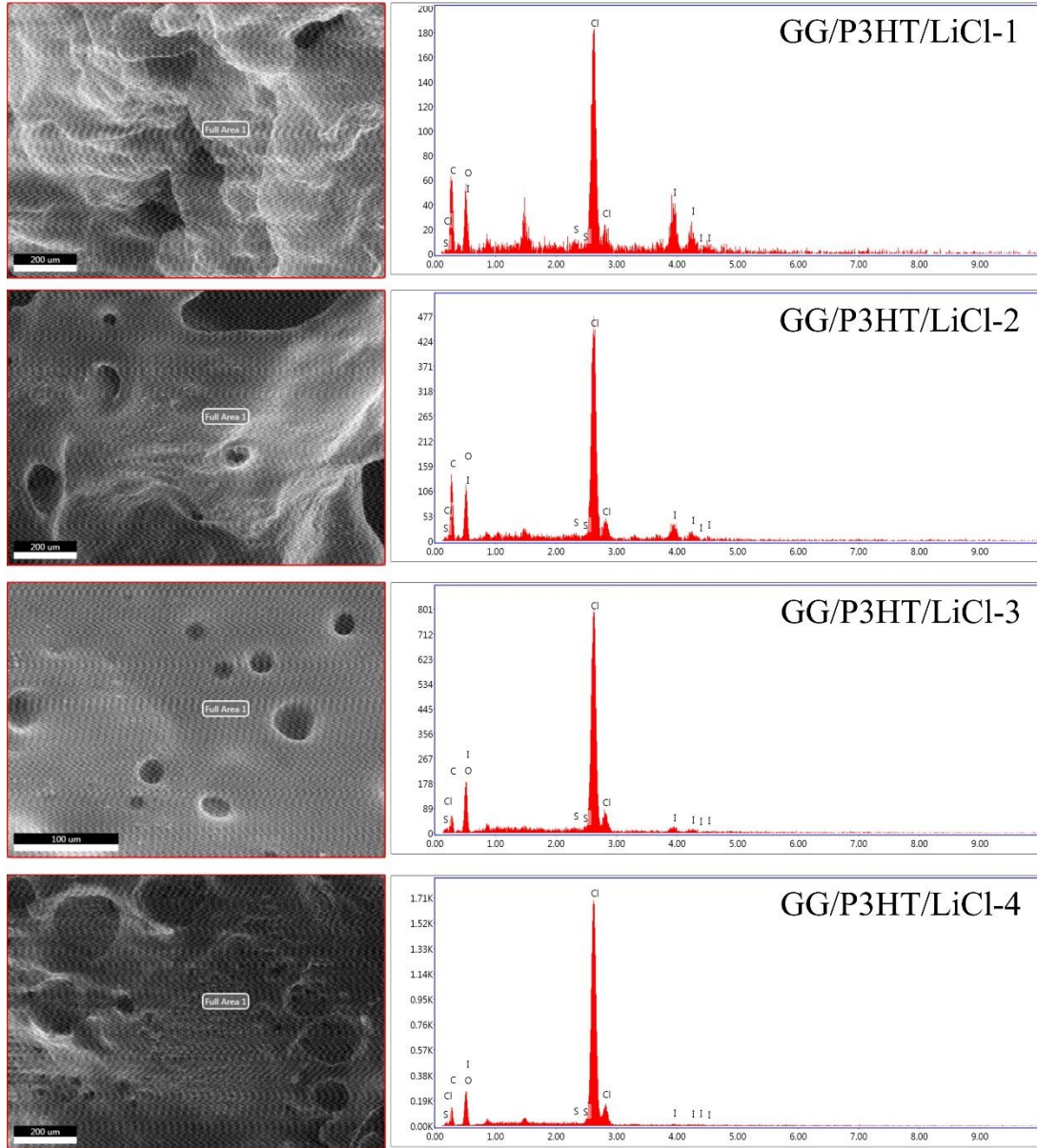


Şekil 4.19. Hazırlanan jellerin FESEM görüntüleri A) GG/P3HT/LiCl-1 ve B) GG/P3HT/LiCl-2.



Şekil 4.20. Hazırlanan jellerin FESEM görüntüleri A) GG/P3HT/LiCl-3 ve B) GG/P3HT/LiCl-4.

Şekil 4.21’de hazırlanan jel elektrolitlerin EDS nokta spektrumları görülmektedir. Tablo 4.8’de ise EDS karakterizasyonu sonucu jellerin atomik kompozisyonları verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde, hazırlanan jel elektrolitlerin P3HT, LiCl ve I^-/I_3^- yapılarını bünyesinde barındırdığı anlaşılmaktadır. Li atomuna ait piklerin spektrumda görülmemesinin nedeni, EDS analizinin limitlerinin dışında kalmasıdır.



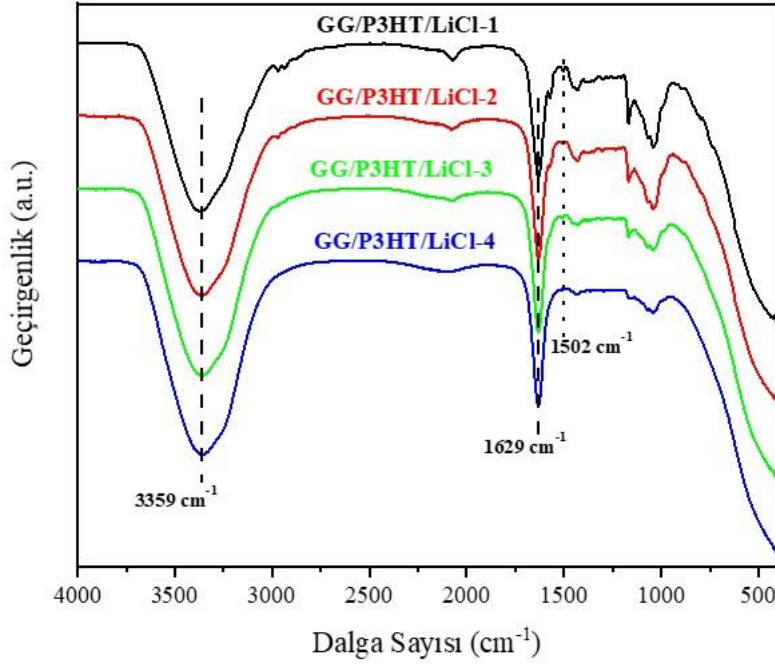
Şekil 4.21. BDGP'ler için hazırlanan jel elektrolitlerin EDS spektrumları.

Tablo 4.8. Jel elektrolitlerin EDS karakterizasyonu ile elde edilen parametreler.

Jel Elektrolit	Element	% Ağırlık	% Atomik	Net Int.
GG/P3HT/LiCl-1	C K	39,43	68,48	11,91
	O K	9,26	12,07	6,85
	S K	0,78	0,51	1,95
	Cl K	25,07	14,75	53,38
	I L	25,46	4,19	13,11
GG/P3HT/LiCl-2	C K	43,94	67,28	26,00
	O K	12,60	14,48	19,72
	S K	0,58	0,34	3,69
	Cl K	31,29	16,23	163,47
	I L	11,58	1,68	14,37
GG/P3HT/LiCl-3	C K	27,29	46,68	11,36
	O K	19,04	24,46	31,31
	S K	0,67	0,43	4,68
	Cl K	47,53	27,54	263,60
	I L	5,47	0,89	7,07
GG/P3HT/LiCl-4	C K	31,74	51,69	12,43
	O K	16,32	19,95	24,50
	S K	0,31	0,19	2,27
	Cl K	50,86	28,06	289,02
	I L	0,77	0,12	1,01

Boya duyarlı güneş pillerinde kullanılmak üzere hazırlanan jel elektrolitlerin FTIR spektrumları Şekil 4.22’de görülmektedir. 3359 cm^{-1} ’de bulunan pik, bütün numunelerin FTIR spektrumunda gözlenmiştir ve jel içerisinde bulunan suya ait O-H bağına aittir. Bu pikin şiddeti, jel içerisinde bulunan LiCl miktarıyla artış göstermiştir. 1629 cm^{-1} ’de görülen pik karbonil grubunun karakteristik pikidir. Spektrumlarda

ayrıca GG'ye ait C-O gerilme piki 1100-1000 cm^{-1} arasında gözlenmiştir. P3HT'ye ait olan, sp^2 hibritleşmesi yapmış C-H bağlarının piki 2950 cm^{-1} 'de yer alırken, sp^3 hibritleşmesi yapmış C-H bağlarının piki 2900 cm^{-1} 'de bulunmaktadır. Aromatik tiyofen halkası ayrıca 1502 cm^{-1} civarında bulunan pikle karakterize edilebilmektedir [145, 146].

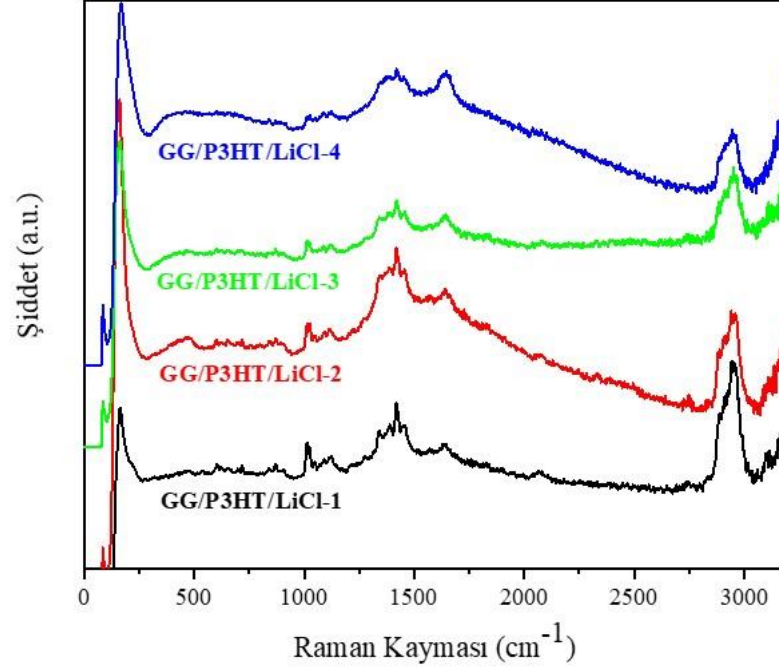


Şekil 4.22. Hazırlanan jel elektrolitlerin FTIR spektrumları.

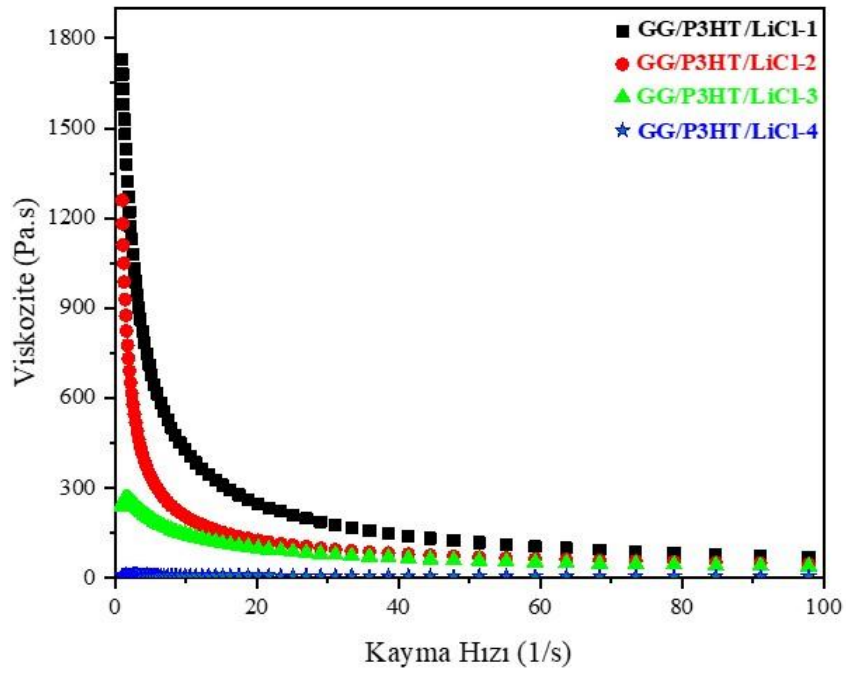
Hazırlanan jel elektrolitlerin moleküler yapılarını karakterize etmek için ayrıca Raman spektrometresi kullanılmıştır ve elde edilen spektrumlar Şekil 4.23'te verilmiştir. P3HT'ye ait olan pikler $\nu(\text{CSC})$ için 719 cm^{-1} 'de ve $\nu_{\text{R}}(\text{C}=\text{C})$ için 1450 cm^{-1} 'de görülmektedir. GG'ye ait karakteristik pikler 1015 cm^{-1} 'de ($\nu(\text{CC})$, $\rho(\text{CH}_3)$), 1119 cm^{-1} 'de ($\beta(\text{CH}_3)$, $\rho(\text{CH}_3)$), 1341 cm^{-1} 'de ($\nu_{\text{R}}(\text{C}=\text{O})$), 2951 cm^{-1} 'de ($\nu(\text{CH}_3)$) ve 3168 cm^{-1} 'de ($\nu(\text{OH})$) bulunmaktadır. Bununla birlikte bazı piklerin konumlarında çok küçük kaymalar görülmüştür. Bunun nedeni GG ile su arasındaki etkileşimdir.

Hazırlanan jel örneklerinin akışkan karakteristiklerini Herschel-Burkley modeli ile incelemek amacıyla reolojik analizleri gerçekleştirilmiş ve elde edilen akış eğrileri Şekil 4.24'te verilmiştir. Eğrilerden hazırlanan jel elektrolitlerin beklendiği gibi kesme incelmesi gösterdikleri yani psödoplastik özelliğe sahip oldukları anlaşılmaktadır [147]. Grafik detaylı olarak incelendiğinde, elektrolitlerde bulunan LiCl miktarı arttıkça viskozitelerinin azaldığı görülmektedir. Bunun nedeni yüksek miktarda LiCl

barındıran jellerde, daha fazla su bulunmasıdır. Jel örgüsü içerisinde daha fazla su bulunması durumunda, jeller sıvı özelliklere daha çok yaklaşmaktadır ve bu sebeple viskozite değerleri daha düşüktür.

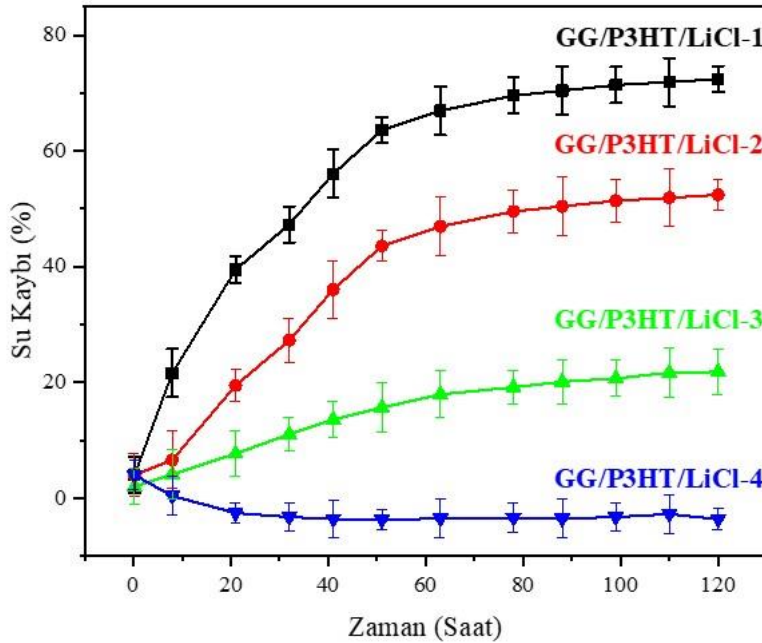


Şekil 4.23. Jel elektrolitlerin RAMAN spektrumları.



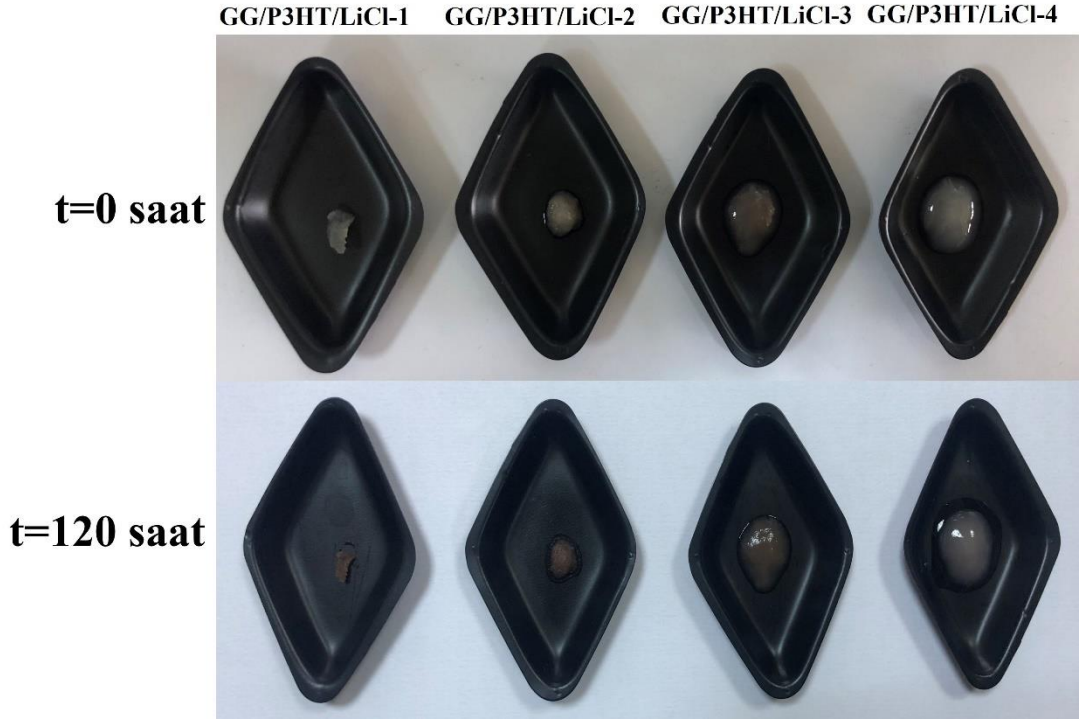
Şekil 4.24. Hazırlanan jel elektrolitlerin akış grafikleri.

Şekil 4.25, hazırlanan jel elektrolitlerin, oda şartlarında, zamanla su kaybına ait grafiğini göstermektedir. Grafik incelendiğinde, GG/P3HT/LiCl-1, GG/P3HT/LiCl-2 ve GG/P3HT/LiCl-3 jelleri benzer su kaybı özelliği göstermiştir ve su kayıpları zaman içerisinde artmış ve bir noktada sabit duruma geçmiştir. 120 saatte kararlı duruma geçen bu jellerdeki su kaybı GG/P3HT/LiCl-1 için %73, GG/P3HT/LiCl-2 için %52 ve GG/P3HT/LiCl-3 için %21 olarak belirlenmiştir. Fakat GG/P3HT/LiCl-4 kodlu jel elektrolit, diğer numunelerin gösterdiği trende uymamaktadır. GG/P3HT/LiCl-4 durumunda, 120 saat sonunda su kaybının hiç olmadığı aksine %4 su aldığı görülmektedir. Bu durum içerisinde bulunan yüksek miktarda LiCl ve LiCl'ün nem tutma özelliğinden kaynaklanmaktadır. Bu özellik sayesinde jel örgüsü içerisinde daha fazla su tutunabilmektedir.



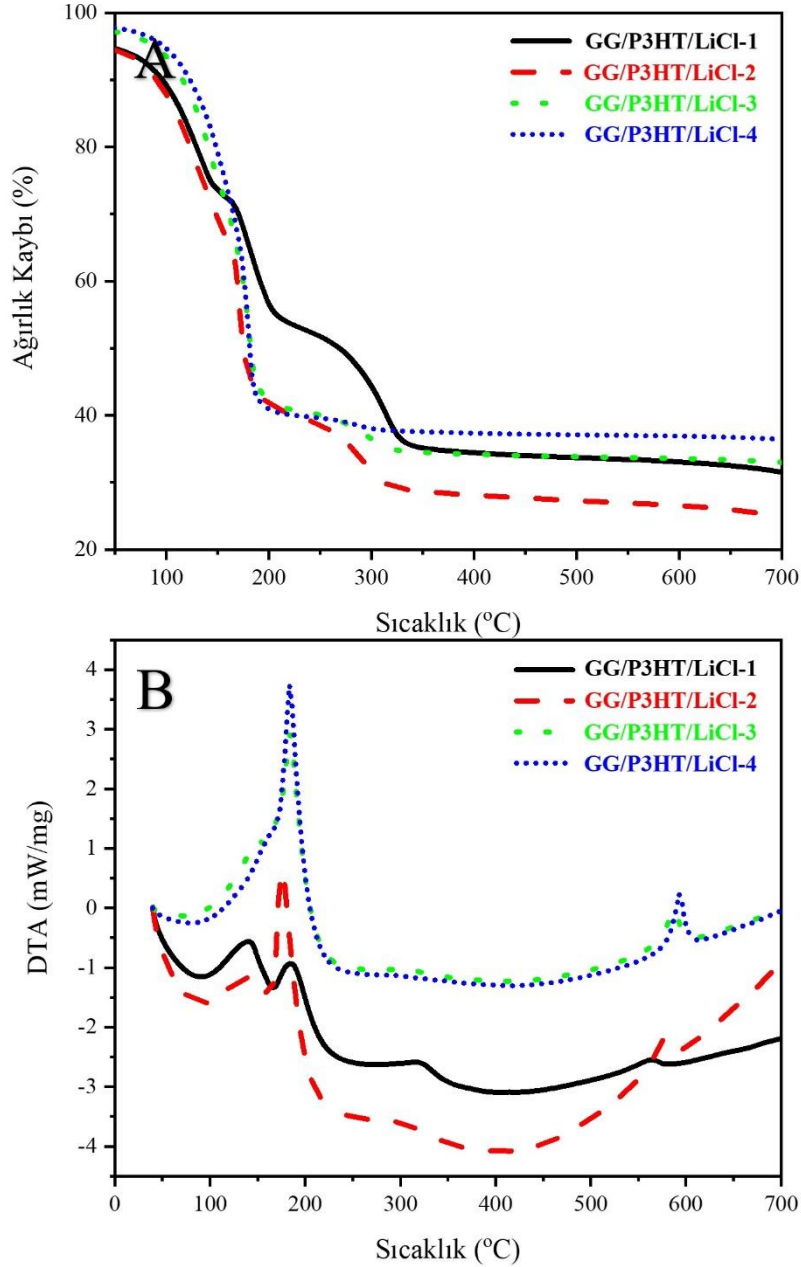
Şekil 4.25. Hazırlanan örneklerin su tutma grafiği.

Jellerin zaman içerisinde ve oda şartlarında saklanmaları sırasındaki fiziksel değişikliklerini gösteren resim Şekil 4.26'da görülmektedir. Su tutma kapasitelerini destekleyecek şekilde GG/P3HT/LiCl-1, GG/P3HT/LiCl-2 ve GG/P3HT/LiCl-3 örnekleri 120 saat sonrasında küçülmüşlerdir. Bu durum bünyelerinde barındırdıkları su miktarının bazısının buharlaşmasından kaynaklanmaktadır. Fakat çok iyi bir su tutma kapasitesine sahip olan GG/P3HT/LiCl-4 numunesinde herhangi bir küçülme tespit edilmemiştir.



Şekil 4.26. Numunelerin oda şartlarında fiziksel değişimleri.

Hazırlanan jel elektrolit örneklerinin termal kararlılıkları TGA ve DTA yöntemleri kullanılarak incelenmiştir. TGA ve DTA grafikleri Şekil 4.27’de görülmektedir. Örneklerin ağırlık kayıpları, suyun buharlaşmasıyla başlamıştır. 50 °C-200 °C arasındaki bölgede düşük molekül ağırlığına ait bileşenlerin, uçucu sıvı bileşenlerin ve jel örgüsü içerisinde kalmış su moleküllerinin yapıdan uzaklaştığı bölgedir. 200 °C-450 °C aralığında polimer zincirleri kırılmaya başlamaktadır. Sabit dönüşüm nokta sıcaklığı, GG/P3HT/LiCl-1 için 354 °C, GG/P3HT/LiCl-2 için 346 °C, GG/P3HT/LiCl-3 için 332 °C ve GG/P3HT/LiCl-4 için 307 °C olarak belirlenmiştir. Bu sıcaklıklar göz önünde bulundurulduğunda örneklerdeki LiCl miktarı arttıkça bir bariyer etkisinin oluştuğu anlaşılmaktadır. Jellerin içerisindeki LiCl miktarının artmasıyla azalan ağırlık kayıpları, jel örgüsü içerisinde LiCl, P3HT ve GG arasında çok güçlü bir etkileşim olduğunu ifade etmektedir. Jeller arasında son kalıntı ağırlığı en yüksek %37 olarak GG/P3HT/LiCl-4 örneği için bulunmuştur. Bu durum, jel örgüsü içerisinde daha güçlü etkileşim olduğunda, daha yüksek termal kararlılık olduğunu anlatmaktadır. Ayrıca polimerik jel yapılarına metal iyonları eklendiğinde, polimer-metal kompleksleri meydana gelmektedir ve oluşan karmaşık örgü yapısı ile birlikte daha iyi termal kararlılık elde edilebilmektedir.



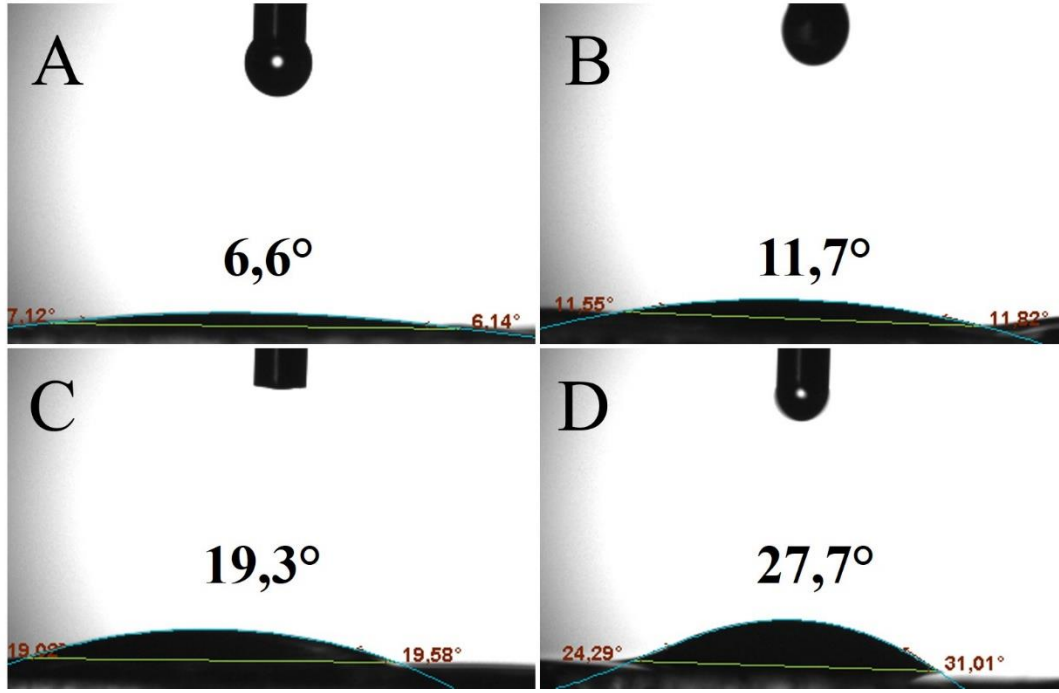
Şekil 4.27. Hazırlanan jel elektrolit numunelerinin A) TG ve B) DT analizleri.

DTA sonuçlarına bakıldığında, jel elektrolitlerin erime noktalarının LiCl ilavesiyle değiştiği gözlenmiştir. LiCl derişiminin artmasıyla birlikte LiCl'ün jel örgüsünün içerisine girmesi sonucunda 200 °C-450 °C arasında ağırlık kaybında azalma meydana gelmiştir. GG/P3HT/LiCl-4 numunesinde, en yüksek ağırlık kaybı 50 °C-200 °C arasında oluşmuştur. 185 °C-190 °C civarında gözlemlenen ekzotermik pik, TGA sonuçlarını destekleyecek şekilde ilk bozunma sürecine karşılık gelmektedir. Bu pik, GG'nin ve elektrolit numunelerinin termal bozunmalarından kaynaklanmaktadır. Bozunmanın yapı içerisindeki su moleküllerinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Yapıdaki su miktarı, yüksek sıcaklıklardaki depolimerizasyon sürecini etkileyebileceği

gibi numunelerin yükseltgenme ve hidrolizinin endotermik reaksiyon süreci ve devamında GG yapısındaki polisakkaritlerin pirolizini de etkilemektedir [148, 149]. Grafikte benzer bir ekzotermik pik yaklaşık 590 °C’de bütün jel elektrolit numuneleri için bulunmaktadır.

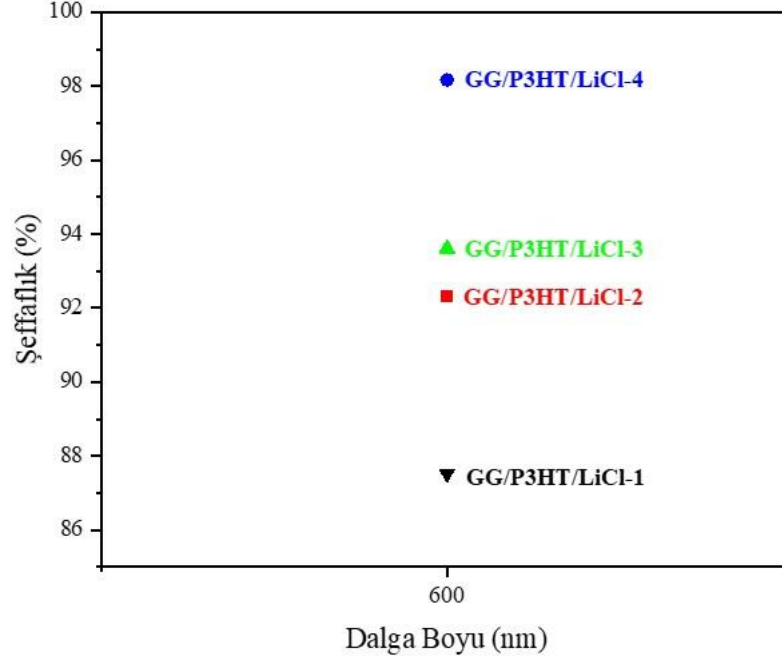
Liyofilizasyon ile kurutulmuş jel elektrolit numunelerinin hidrofillikleri ve yüzey enerjilerinin nasıl değiştiği incelenmiş ve temas açısı görüntüleri Şekil 4.28’de verilmiştir. Şekilden görülebileceği üzere, jellerin kimyasal içeriklerinin ve dolayısıyla yüzey yapılarından dolayı farklılıklar bulunmaktadır. FESEM analizinde de gözleendiği gibi hazırlanan jel örneklerin yüzey morfolojileri birbirinden farklıdır. Jel elektrolit numunelerinin temas açıları 6,6°-27,6° arasında belirlenmiştir ve kuru jellerin gözenekliliği arttıkça temas açısı değerlerinde bir artış gözlenmiştir. Literatürde bulunan farklı çalışmalar incelendiğinde benzer durumlar görülebilmektedir. Özellikle kuru polimerik membranların temas açıları, gözeneklilik arttıkça artmaktadır. Bunun sebebi olarak, temas açısı ölçümü sırasında damlanın damlatıldığı anda, yüzeydeki gözeneklerde bulunan hava kabarcıkları olduğu düşünülmektedir [150]. Temas açısı değerleri, GG/P3HT/LiCl-1 için 6,6°, GG/P3HT/LiCl-2 için 11,7°, GG/P3HT/LiCl-3 için 19,3° ve GG/P3HT/LiCl-4 için 27,6° olarak ölçülmüştür. Bu durum, jellerin hidrofillik doğalarının kısmi olarak değiştiğini göstermektedir.

Çalışmada yüzey enerjilerinin belirlenmesi için deiyonize su ($\gamma=72,8$ mN/m), formamit ($\gamma=58$ mN/m) ve diiyodometan ($\gamma=50,8$ mN/m) test sıvıları olarak kullanılmıştır. Zisman metodu kullanılarak belirlenen yüzey enerjisi değerleri GG/P3HT/LiCl-1, GG/P3HT/LiCl-2, GG/P3HT/LiCl-3 ve GG/P3HT/LiCl-4 örnekleri için sırasıyla 71,5 mN/m, 71,7 mN/m, 73,2 mN/m ve 119,2 mN/m olarak hesaplanmıştır. Polar ve apolar test sıvıları kullanılarak ölçülen yüzey enerjisi değerleri ve temas açılarının benzer bir trend göstermesinin nedeni, elektrolit içerisinde hem polar hem de apolar gruplar bulunması ve LiCl miktarıyla artan yüzey pürüzlülük etkisidir. Bu sonuçlara ek olarak, yüksek yüzey enerjisine sahip yüzeylerin iyi yapışkan özelliğe sahip olduğu bilinmektedir [151]. Bu durum boya duyarlı güneş pillerinde kullanmak amacıyla hazırlanan jel elektrolitlere çoklu fonksiyona sahip olma konusunda avantaj sağlamaktadır.



Şekil 4.28. Jel elektrolit numunelerinin temas açısı ölçümleri A) GG/P3HT/LiCl-1, B) GG/P3HT/LiCl-2, C) GG/P3HT/LiCl-3 ve D) GG/P3HT/LiCl-4.

Şeffaflık, ışıkla ilgili uygulamalarda kullanılan malzemeler için göz önünde bulundurulması gereken özelliklerden birisidir. Görünür bölgedeki spektrumda insan gözünün en hassas olduğu dalga boyu 600 nm'dir ve bu nedenle malzemelerin şeffaflıklarını belirlemek için yaygın olarak kullanılmaktadır. Hazırlanan jel numunelerinin şeffaflık ölçümleri Şekil 4.29'da görülmektedir. Bu ölçümleri gerçekleştirmek için UV-Vis spektrofotometresi kullanılmış ve hazırlanan güneş pillerine benzer şekilde jel elektrolitler iki cam arasında sıkıştırılmıştır. Sonuçlar incelendiğinde, LiCl derişiminin artmasıyla birlikte şeffaflık artmıştır. Bu sonuç özellikle güneş pilleri için önemli bir durumdur, çünkü BDGP'lerde kullanılan elektrolitlerin ışık absorpsiyonu yapması istenmeyen bir durumdur. Ayrıca göz önünde bulundurulması gereken bir durum daha bulunmaktadır. Güneşten gelen ışığın çoğu, fotoanottaki boya tarafından soğurulmaktadır fakat gelen ışığın bir kısmı fotoanot tarafından dağıtılmaktadır. Karşıt elektrot, bu dağılan ışığı tekrar yansıtabilir. Kullanılan elektrolit şeffaf olduğunda, karşıt elektrot tarafından yansıtılan ışığın tekrar elektrolitten geçerek boyaya ulaşmasına yardımcı olabilecektir [152].

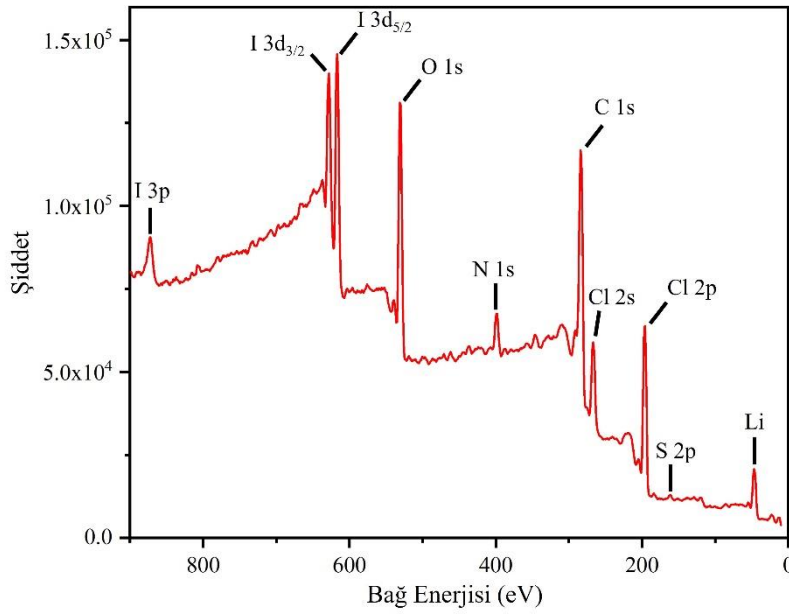


Şekil 4.29. BDGP’lerde kullanılmak üzere hazırlanan jel elektrolitlerin şeffaflıkları.

Hazırlanan GG/P3HT/LiCl-4 jel elektrolit örneği, kimyasal bileşeninin detaylı şekilde analiz edilebilmesi için XPS yöntemiyle de incelenmiştir. Bu jel elektrolitin seçilme nedeni, özellik olarak diğerlerinden farklı olması ve BDGP’de kullanıldığında en yüksek verim özelliğini göstermiş olmasıdır. Şekil 4.30’da görülebileceği gibi, en belirgin pikler örgü içerisinde bolca bulunan C 1s ve GG’ye ait olan O 1s pikleridir [153]. Jel içerisine eklenen P3HT’nin varlığını 162 eV’da görülen S 2p piki kanıtlamaktadır [154]. 46 eV’da gözlenen Li piki ve 196 eV ile 267 eV da gözlenen Cl 2s ve Cl 2p pikleri, jel örgüsü içerisinde bulunan LiCl’e aittir [155]. Son olarak 617 eV, 628 eV, 872 eV’da görülen iyot pikleri ve 398 eV’da görülen N 1s pikleri I⁻/I₃⁻ redoks çiftini içeren ve hedeflenen jel elektrolitin başarıyla elde edildiğine farklı bir kanıt olmaktadır [156].

Literatürde çok fazla bahsedilmese de, boya duyarlı güneş pillerinde kullanılan özellikle sıvı elektrolitlerin bir diğer problemi, 0 °C altındaki sıcaklıklarda elektrolitlerin donması ve görevlerini yerine getirmemesidir. Hazırlanan jel elektrolit numunelerindeki LiCl varlığı sayesinde, örgü yapısı içerisindeki su moleküllerinin donma noktası düşmüş ve bu sayede jellerde donmaya karşı direnç özelliği gözlenmiştir. 24 saat -60 °C’de bekletildikten sonra jeller, yaklaşık -20 °C sıcaklıkta hala yüksek esneklik göstermektedir. Bu durumun bir sebebi, polimer örgüsü ve su

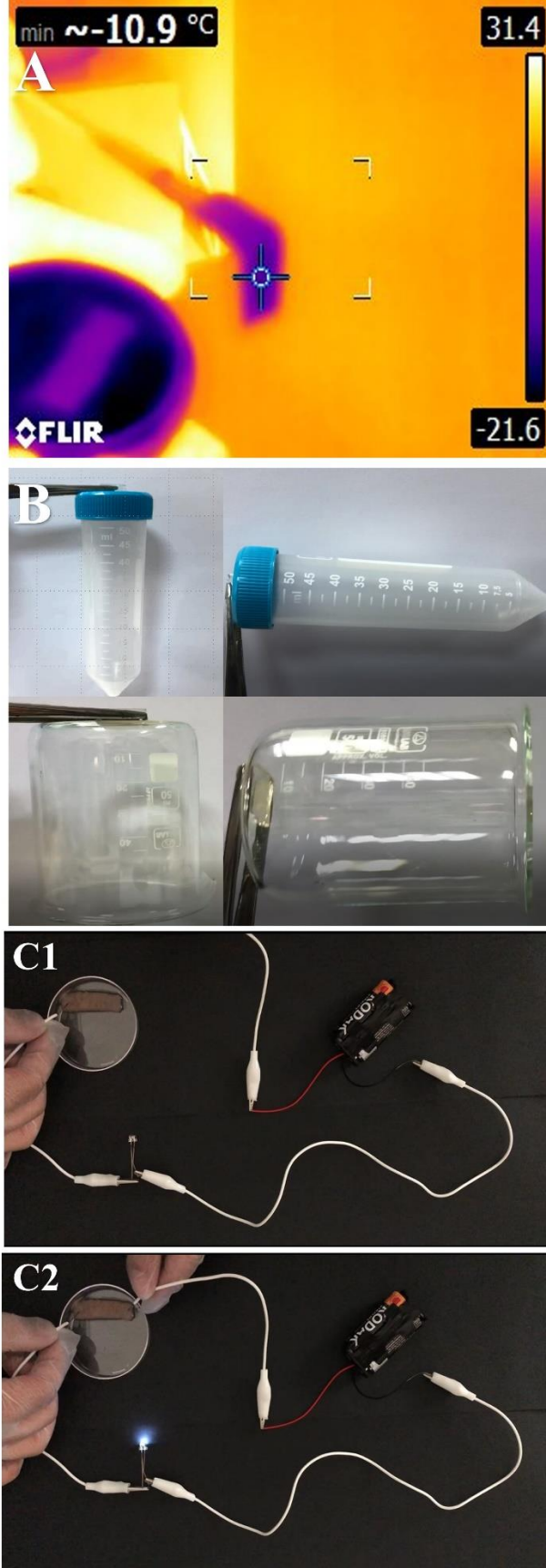
arasındaki güçlü etkileşimdir. Diğer sebebi ise LiCl varlığının, jel içerisindeki su moleküllerinin durumunu değiştirmesi ve buz kristallerinin oluşmasını engellemesidir.



Şekil 4.30. GG/P3HT/LiCl-4 numunesinin XPS grafiği.

Kendiliğinden yapışkan olmak, yarı-katı malzemelerin kullanılabilirliğini arttıran bir diğer özelliktir. Çalışmada hazırlanan jel elektrolitler, herhangi bir boşluk veya ek yapıştırıcı kullanmadan kendiliğinden yapışkan özelliğine sahiptir. Çapraz bağlanmalarla oluşan jel yapısı, kendiliğinden yapışkan olmak için gerekli parametrelerden bir tanesidir. Kendiliğinden yapışma, yarı-katı malzemeler ve farklı yüzeyler arasında hidrojen bağları, elektrostatik etkileşimler, dipol-dipol etkileşimleri, hidrofilik etkileşimler gibi bağlanmalarla meydana gelen bir durumdur. Kendiliğinden yapışkan olma özelliği sayesinde bu çalışmada hazırlanan jel elektrolitler, giyilebilir güneş pilleri gibi farklı uygulama alanlarında kullanılabilir hale gelmektedir. Boya duyarlı güneş pillerinin hazırlanış şekli göz önünde bulundurulduğunda, kendiliğinden yapışkan bir elektrolit kullanmak, elektrolit ve fotoanot/karşı elektrot arasında daha iyi bir ara yüzey etkileşimi sağlamıştır.

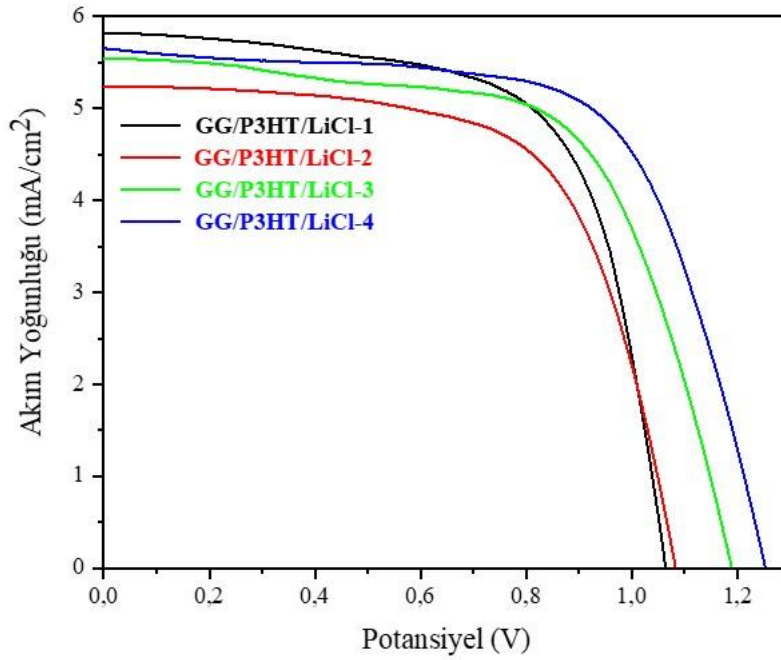
Jel elektrolitin iletkenliğini göstermek için, hazırlanan numune 3 V'luk bir güç kaynağına kapalı devrede bağlanmıştır. Devre jel üzerinden tamamlandığında, devreye bağlı olan LED yanmaya başlamıştır. Jelin iletkenliği, yapısında bulunan P3HT ve LiCl sayesinde meydana gelen kovalent ve iyonik iletkenlikten kaynaklanmaktadır. Hazırlanan jel elektrolit örneklerinin donmaya direnç, kendiliğinden yapışkanlık ve iletkenlik özellikleri Şekil 4.31'de gösterilmiştir.



Şekil 4.31. Sentezlenen numunelerin sahip olduğu bazı özellikler A) donmaya karşı direnç, B) kendiliğinden yapışkanlık ve C) iletkenlik (C1) devre kapalı, C2) devre açık).

4.4.2. GG/P3HT/LiCl esaslı yarı-katı elektrolit kullanılan BDGP'lerin karakterizasyonları

Sentezlenen GG/P3HT/LiCl esaslı jel elektrolitler, boya duyarlı güneş pillerinde kullanılmış ve bu pillerin J-V eğrileri Şekil 4.32'de paylaşılmıştır. Bu eğrilerden elde edilen fotoelektrokimyasal parametreler Tablo 4.9'da verilmiştir. Tez kapsamında gerçekleştirilen diğer çalışmalardan farklı olarak, bu çalışmada güneş pillerinin çalışma sırasında ve çalışmadan 5 dakika sonra termal kamerayla görüntüleri alınmıştır. Bu görüntüler Şekil 4.33'de görülmektedir.



Şekil 4.32. Jel elektrolitlerle hazırlanan BDGP'lerin J-V eğrileri.

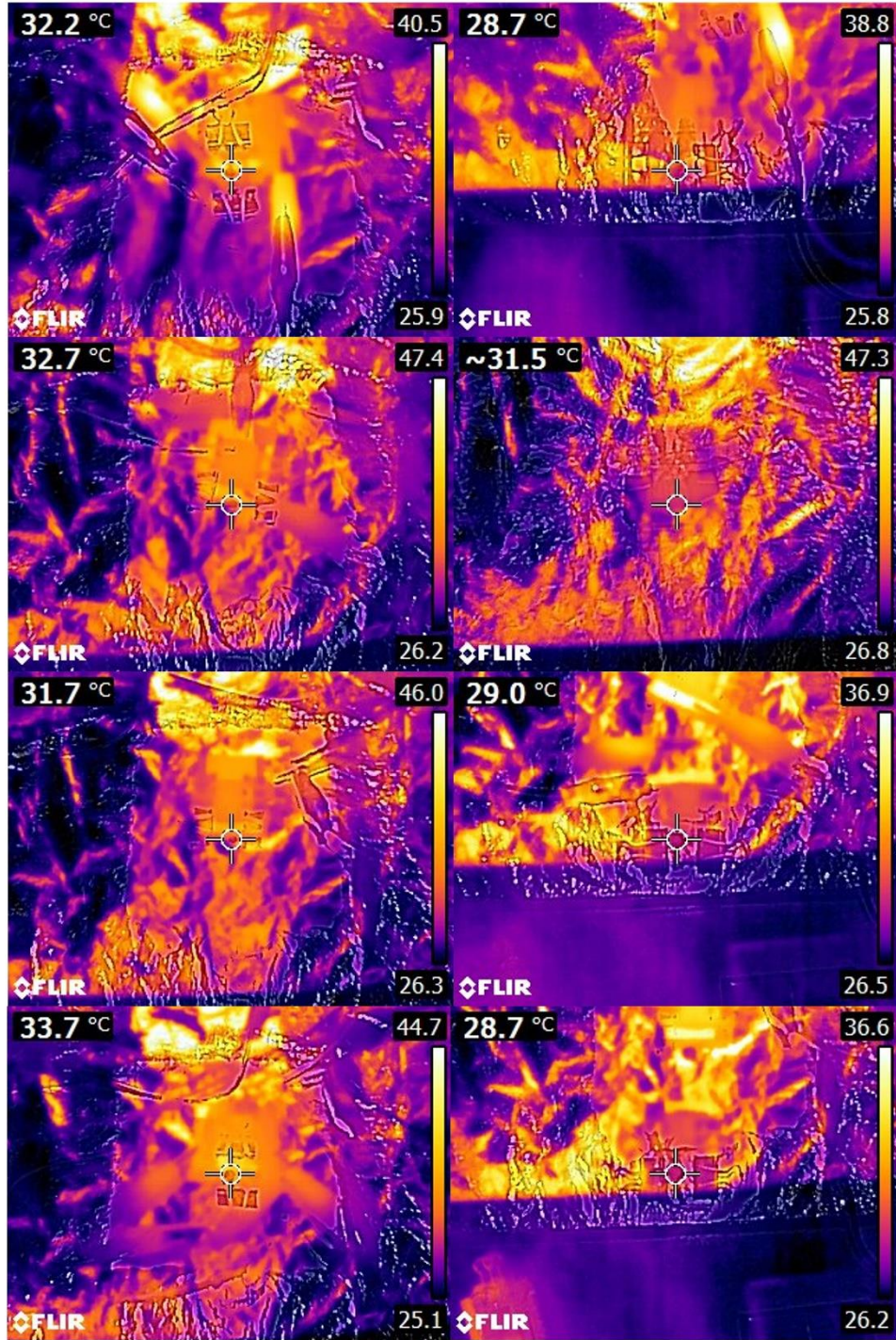
Tablo 4.9. Jel elektrolitlerle hazırlanan BDGP'lerin fotoelektrokimyasal değerleri.

Elektrolit	Jsc (mA/cm ²)	Voc (V)	FF (%)	η (%)
GG/P3HT/LiCl-1	5,85	1,075	64	4,02
GG/P3HT/LiCl-2	5,21	1,086	65	3,68
GG/P3HT/LiCl-3	5,58	1,190	64	4,25
GG/P3HT/LiCl-4	5,63	1,248	66	4,64

Çalışma Sırasında

Çalışma Tamamlandıktan
5 dk Sonra

GG/P3HT/LiCl-1
GG/P3HT/LiCl-2
GG/P3HT/LiCl-3
GG/P3HT/LiCl-4



Şekil 4.33. Jel elektrolitlerle hazırlanan güneş pillerinin çalışma sırasında ve çalışma durdurulduktan 5 dk sonrasındaki termal görüntüleri.

Sonuçlar incelendiğinde, oluşturulan bütün boya duyarlı güneş pillerinde, V_{oc} değerleri 1 V'dan daha yüksek elde edilmiştir. BDGP'lerde uygun bir jel elektrolit kullanıldığında, TiO_2 'in iletkenlik bandı ve I_3^- arasındaki elektron rekombinasyonu

azalmaktadır [157]. Ara yüzeyde meydana gelen bu geri yönlü e- reaksiyonunun engellenmesiyle V_{OC} değeri 1'in üzerine çıkabilmektedir. Diğer bir yandan V_{OC} değerleri, LiCl miktarının artması ile artış göstermiştir. J_{SC} değerleri neredeyse aynı iken, verim değerlerindeki farklılık V_{OC} değerlerinden meydana gelmektedir. J_{SC} değerlerinin birbirine yakın olması beklenen bir durumdur çünkü gerçekleştirilen çalışmada kullanılan boya ve pillerin optik özellikleri aynıken farklı elektrolit kullanılmıştır. Yine de aynı J_{SC} değerleri beklenirken, J_{SC} değerleri arasındaki bu ufak farklılıklar, jellerdeki su/redoks çifti oranlarının farklı olmasından ve jellerin iyonik iletkenliklerinin farklılık göstermesinden kaynaklanmaktadır [158]. Hazırlanan güneş pillerinde en yüksek verim, GG/P3HT/LiCl-4 kodlu elektrolitle hazırlanan güneş pili için %4,64 olarak belirlenmiştir. Normalde jellerin içerdiği LiCl miktarı arttıkça pillerin verimi artış göstermiştir. Fakat GG/P3HT/LiCl-2 ile hazırlanan güneş pili bu duruma ters bir davranış göstererek en düşük verim özelliğine (%3,62) sahip olmuştur. Bu verim değerinin bu kadar düşük olmasının nedeni J_{SC} değerinin en düşük olan pil olmasıdır. Termal görüntüler incelendiğinde GG/P3HT/LiCl-2 haricindeki diğer jellerle hazırlanan piller, pilin çalışması tamamlandıktan 5 dakika sonra sıcaklıkları düşmüştür. Fakat GG/P3HT/LiCl-2 durumunda, 5 dakika geçtikten sonra sıcaklıkta düşüş gözlenmemiştir. BDGP'lerin verimlerinin sıcaklıkla arttığı bilinmektedir çünkü sıcaklık, redoks çiftinin difüzyonu ile doğru orantılıdır [159]. Fakat bu çalışmada, pillerin hazırlığı sırasında jeller ısıtılarak karşıt elektroda kaplanmıştır ve GG/P3HT/LiCl-2 jelinin ısı tutma kapasitesinden dolayı pilin çalışmasından önce elektrolitin difüzyonu başlamış olabilir. Bu nedenle J_{SC} değerinde bir düşüş gözlenme ihtimalleri arasındadır.

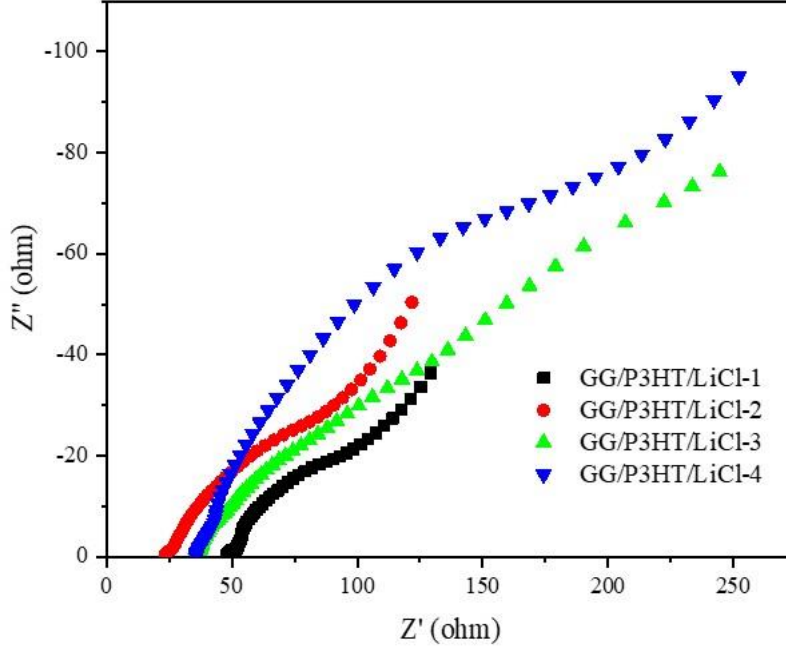
Farklı hidrojel veya organojel elektrolitlerle hazırlanan bazı çalışmalar ve BDGP performansları Tablo 4.10'da paylaşılmıştır. Farklı hazırlanma yöntemleri, farklı ortam şartları gibi parametrelerden dolayı tam bir kıyas söz konusu olmasada, bu çalışmada hazırlanan GG/P3HT/LiCl-4 kodlu jel elektrolit umut vaat edici bir sonuç vermiştir.

Tablo 4.10. Bu çalışmanın BDGP'lerde kullanılan farklı elektrolitlerle kıyası.

Elektrolit Malzemeleri	Jel Tipi	Güneş Pili Verimi η (%)	Kaynak
PVA/(%1) MWCNT/Pani	Hidrojel	2,18	[160]
Poli (2-metakriloilooksietil trimetilamonyum klorür-ko-akrilik asit)	Hidrojel	6,62	[161]
Polisülfid/12-hidroksistearik asit	Hidrojel	2,40	[162]
PEO/PMMA	Organojel	4,90	[163]
N,N'-1,4-bütilediilbisdodekanamit/DMPII	Organojel	5,88	[164]
Ksantan Zamkı	Hidrojel	2,23	[165]
GG/P3HT/LiCl	Hidrojel	4,64	Bu çalışma

Literatürde kullanılan bir çok elektrolit, güneş pilinin hazırlanması sırasında ısıtılıp, mühürlenmiş pillere enjekte edilmiştir. Fakat bu çalışmada kullanılan jel elektrolit kendiliğinden yapışma özelliğine sahip olduğu için enjekte etme kısmına gerek kalmamıştır. Pillerin hazırlanışı sırasında, jel elektrolitlerin fotoanot ve karşıt elektrodu bir arada güçlü bir şekilde tuttuğu görülmüştür. Ayrıca diğer çalışmalarla kıyaslandığında GG ucuz bir alternatif jelleştiricidir çünkü GG bakteriler tarafından üretilmektedir [166]. Doğal bir kaynaktan elde edilen GG ile hazırlanan bu hidrojel, BDGP'lerin maliyetini de düşürmektedir. Ek olarak, donmaya karşı direnç gösteren bir jel elektrolitin üretilmesi sayesinde, boya duyarlı güneş pillerinin kullanım alanı da genişletilmiş olmaktadır.

EES sonucunda elde edilen Nyquist grafiği Şekil 4.34'te görülmektedir. Grafikten elde edilen R_s , R_{CT1} ve R_{CT2} parametreleri Tablo 4.11'de paylaşılmıştır. Sıvı elektrolit kullanan BDGP'lerin Nyquist grafiklerinde üç yarı halka gözlenmektedir: yüksek frekans bölgesinde küçük bir yarı halka, orta frekans bölgesinde geniş bir yarı halka ve düşük frekans bölgesinde küçük bir yarı halka. Yüksek frekans bölgesinde gözlenen yarı halka R_{CT1} 'e karşılık gelirken orta frekans bölgesinde gözlenen yarı halka R_{CT2} 'ye karşılık gelmektedir. Düşük frekans bölgesinde gözlenen küçük yarı halka ise Warburg difüzyonuna aittir [167].



Şekil 4.34. GG/P3HT/LiCl esaslı BDGP'lerin Nyquist eğrileri.

Nyquist grafiği incelendiğinde, Warburg difüzyonuna karşılık gelen yarı halka gözlenmemiştir. Onun yerine eksene 45°'lik açıyla duran düz bir çizgi gözlenmiştir. Bu durum, I^-/I_3^- redoks çiftinin difüzyon mekanizmasının değiştiği anlamına gelmektedir. Fotoanot ile karşıt elektrot arasına sıvı yerine gözenekli bir jel elektrolit konulduğunda, ara yüzey etkileşimi farklılık göstermiştir. Elde edilen parametreler incelendiğinde, bütün pillerde FTO substrat kullanıldığı için R_s değerleri elektrolitlerle ilgili bir korelasyon göstermemektedir. R_{CT1} ve R_{CT2} ise elektrolite bağlı değişiklik gösteren değerlerdir. Bu iki değer incelendiğinde, artan LiCl miktarıyla hem R_{CT1} hem de R_{CT2} değerlerinin arttığı görülmüştür. Jel elektrolit içerisindeki yüksek LiCl miktarı, önceki karakterizasyonlarda da görüldüğü gibi, jelleri özellik bakımından sıvıya yaklaştırmaktadır. Daha sıvı özellik gösteren jellerde yük transferi daha kolay meydana gelmektedir. Bu nedenle rekombinasyon direnci olarak da bilinen bu direnç değerleri LiCl miktarıyla artmıştır [135]. Yüzey enerjileri, yük transferi kolaylaştıran başka bir faktördür. Jel elektrolit içerisinde LiCl miktarının artırılması, yüzey enerjilerinde artış göstermiştir. Kendiliğinden yapışkanlık, jel elektrolit ve hem fotoanot hem de karşıt elektrot arasındaki ara yüzey temasını arttırmaktadır. Bu durum, direnç değerlerinde artış olmasına neden olmuştur. Son olarak, Nyquist grafiğinden elde edilen bu parametreler, BDGP'lerin verim değerleriyle uyum içerisinde.

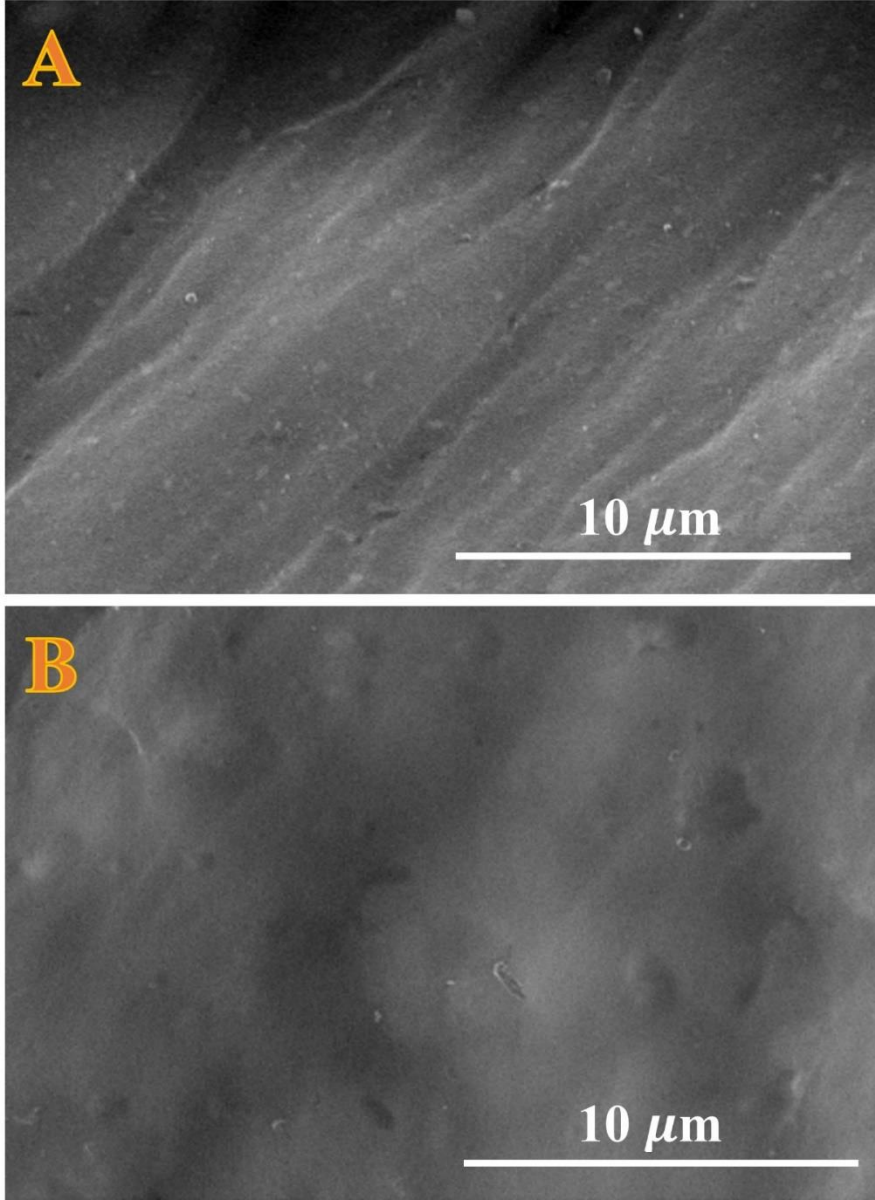
Tablo 4.11. Yarı-katı BDGP'lerin Nyquist eğrilerinden elde edilen parametreler.

Elektrolit	R_s (Ω)	R_{CT1} (Ω)	R_{CT2} (Ω)
GG/P3HT/LiCl-1	47,62	7,14	41,29
GG/P3HT/LiCl-2	22,99	8,21	57,46
GG/P3HT/LiCl-3	39,41	8,71	69,91
GG/P3HT/LiCl-4	34,40	9,52	94,64

4.5. Yarı-Katı BDGP'ler İçin GG/PEDOT:PSS Esaslı Jel Elektrolit Geliştirilmesi ve Jel Kalınlığının Pil Verimine Etkisi Çalışması

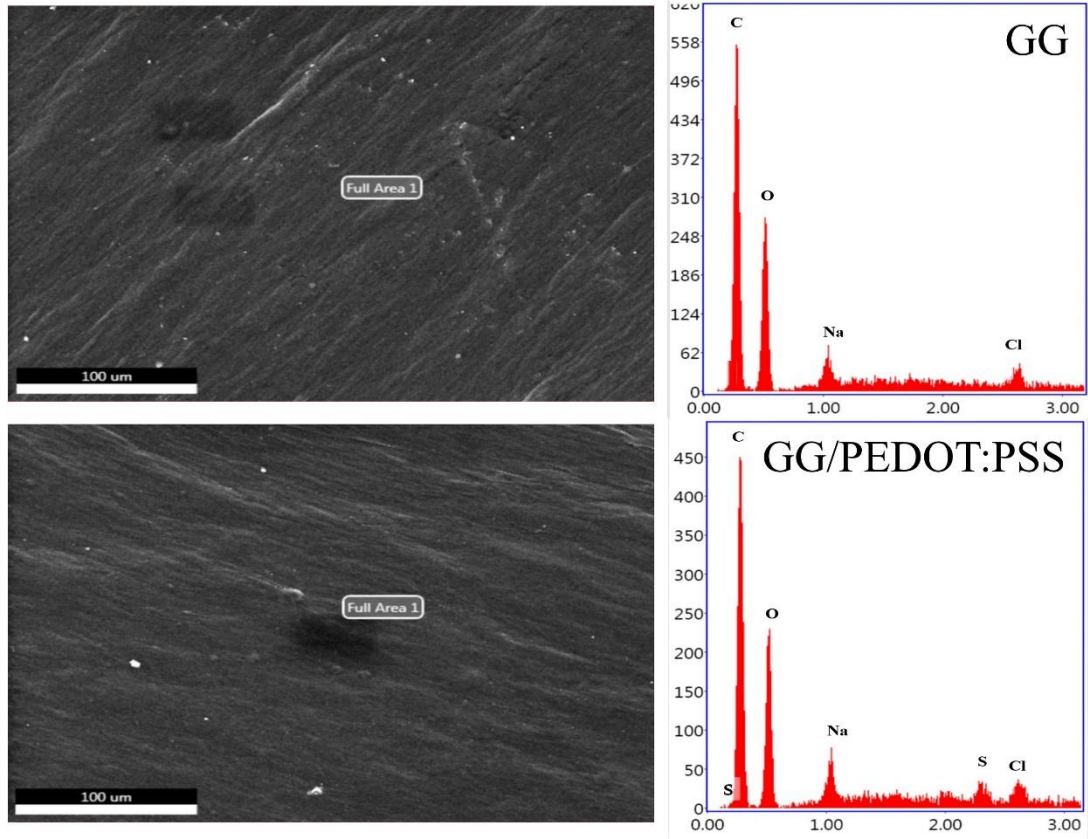
4.5.1. GG ve GG/PEDOT:PSS jel elektrolitlerin karakterizasyonları

GG ve GG/PEDOT:PSS jel elektrolitlerin FESEM görüntüleri, Şekil 4.35'te verilmiştir. Jellerin morfolojisi incelendiğinde, gözenekli olmayan yapıya sahip oldukları görülmektedir. Bu durum, jel elektrolitlerin havada kurutulmasından kaynaklanmaktadır. Liyofilizasyonla kurutulmuş jellerde gözenekli yapılar elde edilebilirken, havada kurutulmuş jellerde gözenek oluşumu gözlenmemekte ve düz bir yüzey elde edilmektedir [168, 169]. Bunun nedeni, liyofilizasyon sırasında jel elektrolit içerisindeki su moleküllerinin önce kristal yapı oluşturması ve sonrasında süblimleşerek ortamdan uzaklaşmasıdır. Su molekülleri kristal yapılar oluşturduğunda, jel örgüsü içerisinde bir hacim kaplamaktadırlar. Süblimleştirilerek uzaklaştırıldıklarında kapladıkları yer içerisinde gözenekler meydana gelmektedir. Fakat havada kurutma sırasında, su molekülleri yavaşça jel örgüsü içerisinde ayrılmaktadır. Bu nedenle havada kurutma sonucu gözeneksiz, düz yüzeyler elde edilmektedir. GG/PEDOT:PSS yüzeyi incelendiğinde, yapıya PEDOT:PSS eklenmesiyle daha homojen ve daha az dalgalı bir morfolojiye sahip olduğu görülmektedir. Bu durumun sebebi jel örgüsü yapısına PEDOT:PSS eklenmesi sonucunda GG zincirlerinin arasındaki etkileşimin farklılık göstermesidir.



Şekil 4.35. Hazırlanan jellerin FESEM görüntüleri A) GG ve B) GG/PEDOT:PSS.

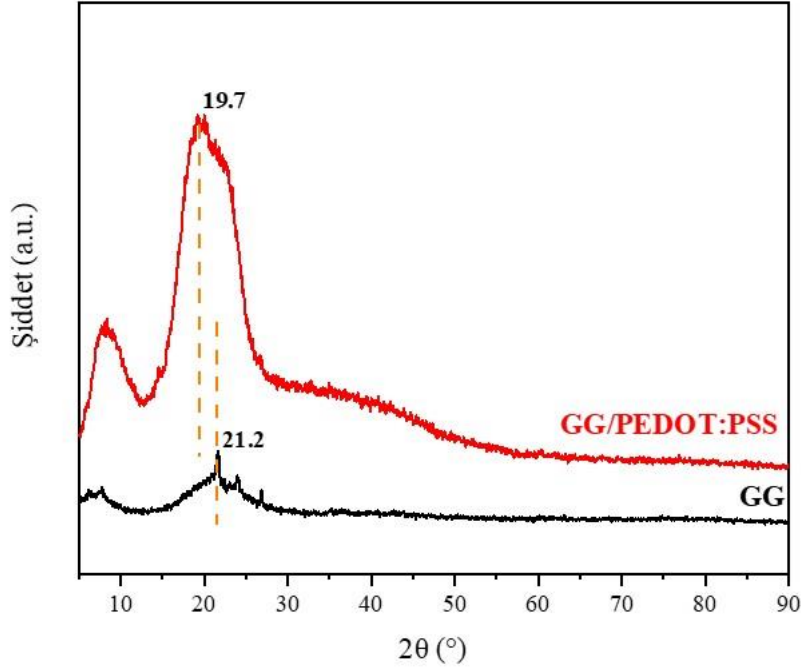
Yüzeylerden alınan FESEM EDS nokta spektrumları Şekil 4.36'da görülmektedir. Gerçekleştirilen elemental analiz sonucunda GG jel yapısında Na ve Cl iyonları olduğu ortaya çıkmıştır. GG, *Sphingomonas elodea* bakterisinin ürettiği bir anyonik polisakkarittir ve doğal bir üründür. Bu nedenle yapısında Na, Cl gibi iyonlar bulundurmaktadır [170]. Cl, Na, O ve C elementlerinin pikleri 2,621 keV, 1,041 keV, 1,041 keV, 0,525 keV ve 0,277 keV enerjilerinde görülmüştür. GG/PEDOT:PSS jelinin spektrumunda, PEDOT:PSS'in başarıyla yapıya eklendiğini kanıtlayan yeni bir S piki 2,307 keV'da görülmüştür.



Şekil 4.36. Hazırlanan GG ve GG/PEDOT:PSS jellerinin FESEM EDS spektrumları.

Jellerin karakterizasyonu için gerçekleştirilen bir diğer karakterizasyon XRD olmuştur ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.37’de paylaşılmıştır. GG jelinin difraktogramında, $21,6^\circ$, $24,1^\circ$ ve $26,9^\circ$ ’de gözlenen 2θ pikleri, GG içerisinde bulunan inorganik tuzlara aittir. PEDOT:PSS eklenmesiyle hazırlanan GG/PEDOT:PSS jelinde keskin bir pik gözlenmemiştir. Bu durum GG yapısının içerisinde bulunan inorganik tuzların, GG/PEDOT:PSS numunesinin jelleşmesi sırasında rol oynadıklarını göstermektedir. GG ve GG/PEDOT:PSS örneklerinin difraktogramlarında $21,6^\circ$ ve $19,7^\circ$ ’de görülen yayvan pikler, beklendiği gibi yapının amorf olduğundan kaynaklanmaktadır. $8,1^\circ$ ’de görülen pik, bozulmamış PEDOT:PSS polimer zincirlerinin düzenlenmesine atfedilebilir [171]. PEDOT ve PSS zincirlerinin iki ayrı pik yerine tek bir pik vermesi, jel örgüsü içerisinde homojen bir şekilde dağıldığına işaret etmektedir [172].

GG numunesindeki ana pikin PEDOT:PSS eklenmesinden sonra kaymış olması, PEDOT:PSS ve GG arasındaki bir etkileşim olduğu anlamına gelmektedir. Ayrıca piklerin keskinliğinden görülebileceği gibi PEDOT:PSS eklenmesinden sonra kristalliliğin artmış olması, PEDOT:PSS polimerinin çapraz bağlanmaya katkıda bulunduğunu göstermektedir.

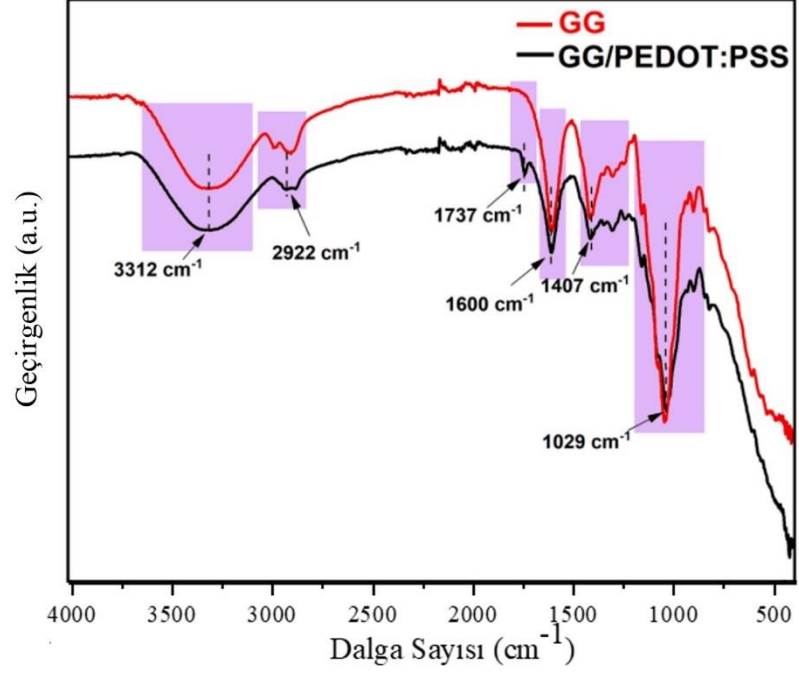


Şekil 4.37. Hazırlanan GG ve GG/PEDOT:PSS jellerinin XRD analizleri.

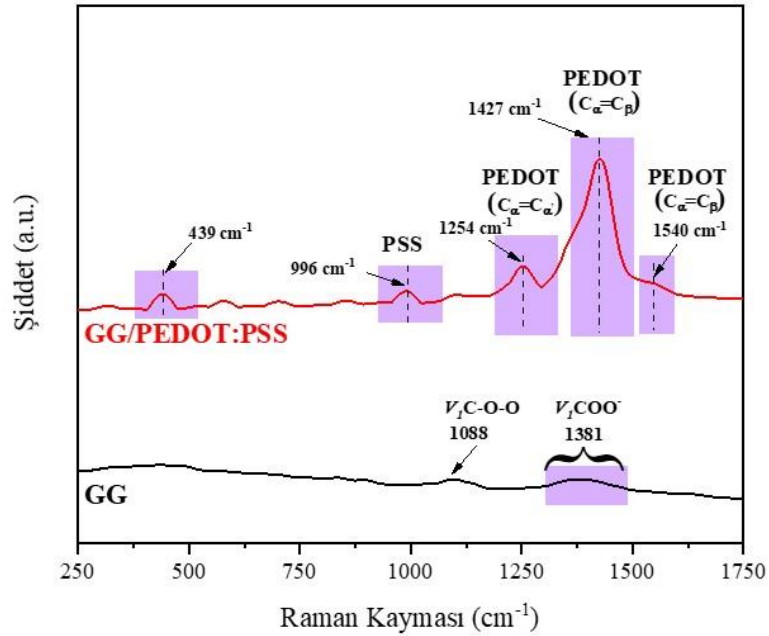
Şekil 4.38’de, hazırlanan GG ve GG/PEDOT:PSS numunelerinin FTIR spektrumu görülmektedir. 3500-3000 cm^{-1} arasındaki geniş pik, PSS ve GG yapısında bulunan -OH gruplarının gerilme titreşimlerine karşılık gelmektedir. Yapılarda bulunan C-H bağlarının gerilme titreşimleri 2922 cm^{-1} ’de gözlenmiştir. GG ve PEDOT:PSS yapısına ait ve 1737 cm^{-1} ve 1600 cm^{-1} ’de görülen pikler C=O ve C=C gerilme modlarıdır. PEDOT zincirinde bulunan C-O-C bağının piki 1407 cm^{-1} ’de görülmüştür. 1029 cm^{-1} ’de bulunan pik C-O veya S-O gruplarına ait olabilir [173–175].

Hazırlanan GG ve GG/PEDOT:PSS jellerinin yapılarını aydınlatmak için gerçekleştirilen bir diğer karakterizasyon Raman spektroskopisidir ve elde edilen spektrum Şekil 4.39’da paylaşılmıştır. GG numunesinin spektrumunda 1300-1485 cm^{-1} ’de gözlenen pik asimetrik karboksil grup gerilme (ν_1) pikidir. Ek olarak 1094 cm^{-1} ’de bulunan pik C-O-C bağlarının simetrik gerilmesine (ν_1) karşılık gelmektedir. PEDOT:PSS yapısının sahip olduğu karakteristik pikler 1250-1550 cm^{-1} arasında gözlenmiştir. PEDOT zincirinin titreşim modları olan asimetrik $C\alpha=C\beta$, simetrik $C\alpha=C\beta$ ve halkalar arası gerilim $C\alpha=C\alpha$ titreşimleri sırasıyla 1540 cm^{-1} , 1427 cm^{-1} ve 1254 cm^{-1} ’de görülmüştür. PSS zincirinin titreşim modu ise 996 cm^{-1} ’de gözlenen piktir. Oksietilen halka bozulma piki 439 cm^{-1} ’de bulunmaktadır [176, 177]. GG/PEDOT:PSS spektrumunda, karakteristik PEDOT:PSS piklerinin bulunması, istenilen jel numunesinin başarıyla hazırlandığını göstermektedir. Ayrıca, GG

spektrumunda 1088 cm^{-1} civarında gözlenen V_{1C-O-O} pikinin kayma gerçekleştirilerek GG/PEDOT:PSS spektrumunda 1111 cm^{-1} 'de görülmesi, GG ve PEDOT:PSS molekülleri arasındaki etkileşimin bir sonucudur.



Şekil 4.38. GG/PEDOT:PSS numunesinin FTIR spektrumu.

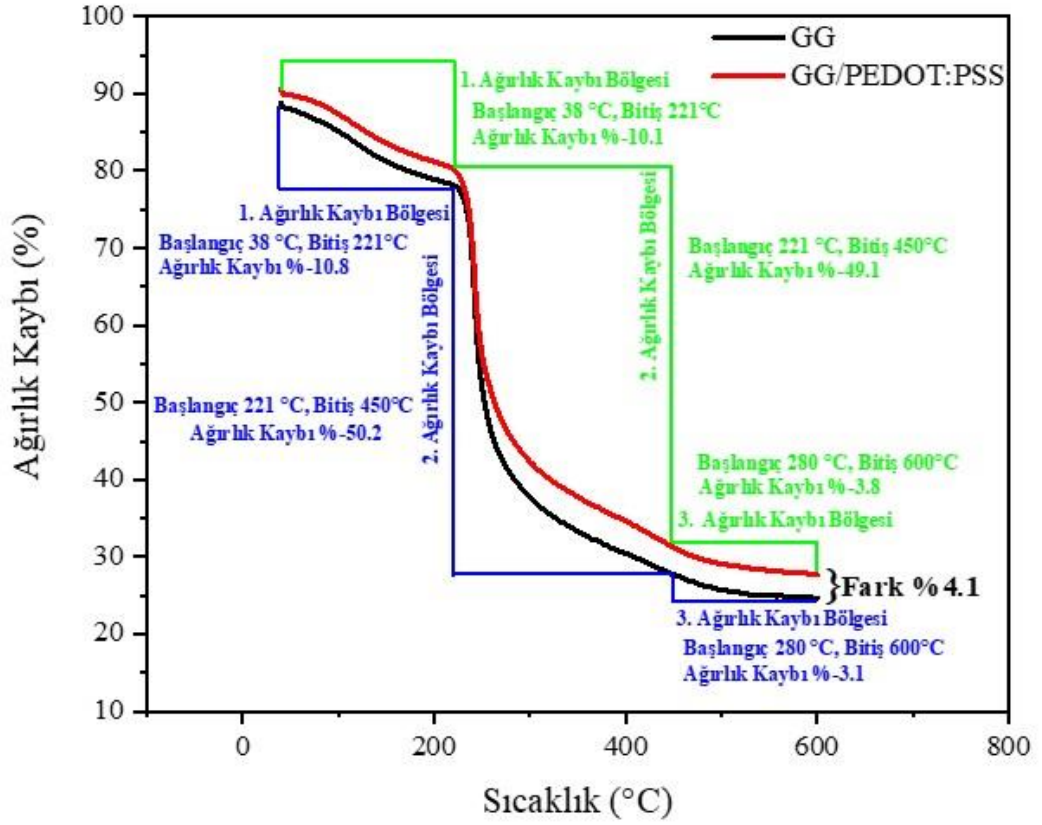


Şekil 4.39. GG ve GG/PEDOT:PSS örneklerinin Raman spektrumları.

GG ve GG/PEDOT:PSS jel örneklerinin termal karakterizasyonu, Şekil 4.40'da görüldüğü gibi TGA ile gerçekleştirilmiştir ve ağırlık kaybı değerleri Tablo 4.12'de paylaşılmıştır. GG ve GG/PEDOT:PSS jel numuneleri, azot atmosferinde ısıtılmaları sırasında üç basamaklı bir bozunmaya uğramıştır. GG jeli için ilk ağırlık kaybı 38 °C'de başlamış ve 225 °C'ye kadar devam etmiştir. Bu süreç adsorplanmış su moleküllerinin ortamdaki ayrılmasıdır. Daha fazla GG içeriği olduğu için, daha yüksek nem oranı görülmüştür. PEDOT:PSS eklenmesi, ikinci ağırlık kaybı bölgesi üzerinde herhangi bir değişikliğe neden olmamış ve bu bölge 221 °C'de başlamıştır. İkinci ağırlık bölgesinde, ana polimer zincirinin bozunduğu düşünülmektedir ve en hızlı ağırlık kaybı bu bölgede gerçekleşmiştir. Yaklaşık %50'lik bir ağırlık kaybı bu bölgede tespit edilmiştir. Bu bölge ayrıca GG yapısında zincir kırılmalarının ve monomere parçalanmalarının gerçekleştiği bölgedir. Aynı zamanda PSS yapısındaki sülfonat grubunun ayrışması da bu bölgede gerçekleşmektedir. 450 °C'de başlayan üçüncü ağırlık kaybı bölgesi, karbonizasyon reaksiyonlarının başladığı bölgedir. GG ve GG/PEDOT:PSS numuneleri benzer bozunma eğilimleri göstermesine rağmen, GG/PEDOT:PSS jelinin son kalıntısı, GG jeline göre %4,1 daha fazladır. Bu durum, GG ve PEDOT:PSS arasındaki çapraz bağlanmalar sayesinde, GG/PEDOT:PSS örneğinin daha iyi termal kararlılığa sahip olduğunu belirtmektedir.

Tablo 4.12. GG ve GG/PEDOT:PSS örneklerinin TGA parametreleri.

Ağırlık Kaybı Bölgesi	GG			GG/PEDOT:PSS		
	Başlangıç	Bitiş	Ağırlık	Başlangıç	Bitiş	Ağırlık
	Sıcaklığı (°C)	Sıcaklığı (°C)	Kaybı (%)	Sıcaklığı (°C)	Sıcaklığı (°C)	Kaybı (%)
1. Bölge	38	221	10,8	38	221	10,1
2. Bölge	221	450	50,2	221	450	49,1
3. Bölge	450	600	3,10	450	600	3,80

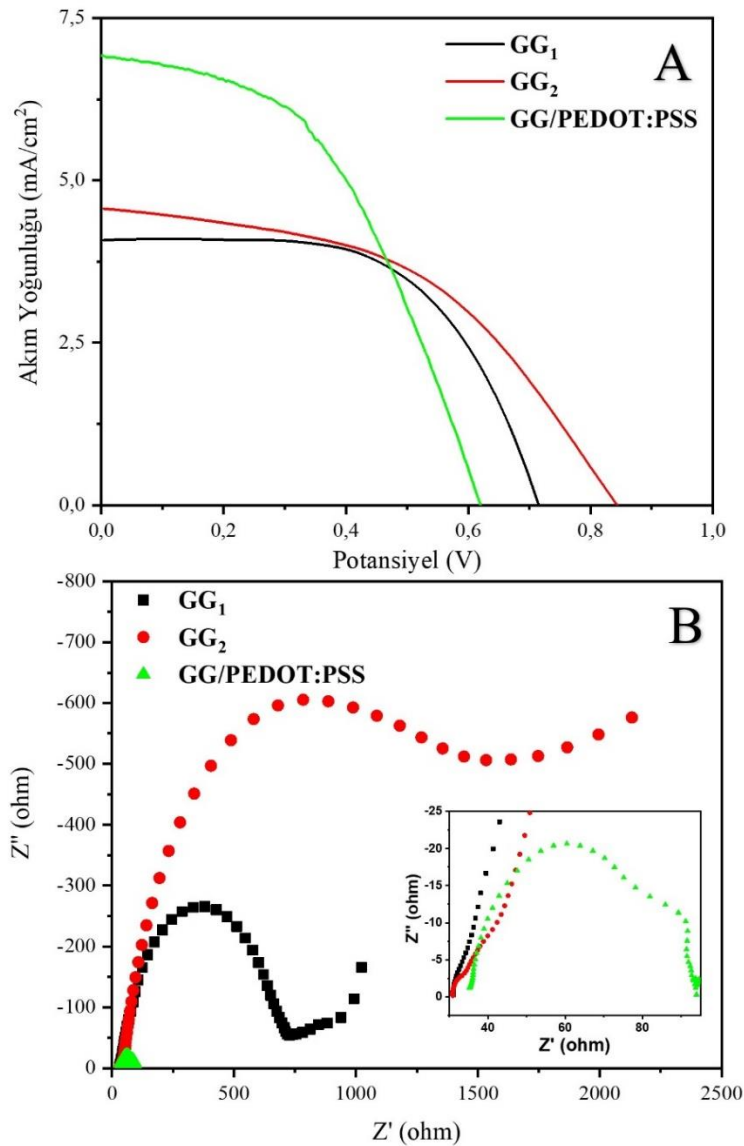


Şekil 4.40. GG ve GG/PEDOT:PSS jellerinin TGA grafikleri.

4.5.2. GG/PEDOT:PSS ve farklı kalınlıkta GG jel elektrolit kullanılarak hazırlanan BDGP'lerin karakterizasyonları

GG/PEDOT:PSS ve farklı kalınlıklarda GG jel elektrolitlerle hazırlanan boya duyarlı güneş pillerinin J-V eğrileri ve EIS karakterizasyonundan elde edilen Nyquist grafikleri Şekil 4.41'de paylaşılmıştır. Bu grafiklerden elde edilen fotoelektrokimyasal ve elektrokimyasal parametreler Tablo 4.13 ve Tablo 4.14'te verilmiştir. J-V grafikleri incelendiğinde, GG/PEDOT:PSS jel elektrolit ile hazırlanan BDGP en yüksek J_{SC} değerine sahip olduğu görülmektedir. Jel örgüsü içerisine iletken bir polimer eklenmesi sonucunda, jelin kovalent iletkenliği artırılmış ve bu sayede J_{SC} değerinde bir artış elde edilmiştir. GG₁ ve GG₂ elektrolitleri ile hazırlanan güneş pilleri birbiri ile kıyaslandığında, J_{SC} değerlerinde çok küçük bir fark olmakla birlikte asıl farklılık V_{OC} ve FF değerlerinde görülmektedir. Jel elektrolitin kalınlığı artırıldığında, elektrolit içerisinde hareket eden yüklerin mesafesi artırılmış olmaktadır. Bu nedenle daha ince olan GG₂ elektrolitinin FF ve V_{OC} değerleri daha yüksektir. Nyquist grafiklerinde GG₁ ve GG₂ jel elektrolitlerinin, eksene 45° açıyla düz bir çizgi verdiği görülmüştür. Bu örneklerde I/I_3^- redoks çiftinin difüzyon mekanizmasının farklı olduğu anlaşılmaktadır. Ek olarak, rekombinasyon direnci daha ince olan GG₂ elektroliti ile

hazırlanan güneş pilinde, GG₁ elektroliti kullanılarak hazırlanan güneş piline göre daha yüksek bulunmuştur. Bu durum elektrolit kalınlığının, karşıt elektrottan fotoanoda geçen elektronların yolunu uzattığını göstermektedir. Elektronların alması gereken yol arttıkça, rekombinasyon reaksiyonları daha aktif hale gelmektedir. GG/PEDOT:PSS jel elektrolit durumunda, Warburg difüzyonu sıvı elektrolitlere benzer bir grafik vermiştir. Bunun nedeni, jel elektrolit ortamındaki sıvı ile aynı ortamda çözünebilen ve PEDOT:PSS gibi çok yüksek iletkenliğe sahip olan bir polimer eklendiğinde, yük transferinin sıvı elektrolitlerle benzer şekilde gerçekleşmesidir.



Şekil 4.41. GG ve GG/PEDOT:PSS jel elektrolitlerle hazırlanan güneş pillerinin A) J-V eğrileri ve B) Nyquist grafikleri.

Tablo 4.13. GG ve GG/PEDOT:PSS jel elektrolitleri ile hazırlanan BDGP'lerin fotoelektrokimyasal parametreleri.

Elektrolit	J_{sc} (mA/cm²)	V_{oc} (V)	FF	η (%)
GG₁	4,08	0,71	0,61	1,76
GG₂	4,57	0,84	0,49	1,89
GG/PEDOT:PSS	6,92	0,62	0,47	2,01

Tablo 4.14. GG ve GG/PEDOT:PSS jel elektrolitleri ile hazırlanan BDGP'lerin elektrokimyasal parametreleri.

Elektrolit	R_s (Ω)	R_{CT1} (Ω)	R_{CT2} (Ω)
GG₁	19,37	30,76	664,2
GG₂	21,64	55,25	1282
GG/PEDOT:PSS	34,87	1,570	57,54

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Yenilenebilir enerji kaynakları ve bu kaynakları kullanarak enerji dönüşümü sağlamak güncel ve bütün insanlar için önemli bir konudur. Güneş pilleri ve güneş pillerinin bir alt sınıfı olan boya duyarlı güneş pilleri bu konuda gerçekleştirilmeye çalışan çözümlerden birisidir. Bu sebeple tez çalışması kapsamında boya duyarlı güneş pilleri için farklı boya ve elektrolitler geliştirilmiştir. Elde edilen boya ve elektrolitlerin yapıları çeşitli karakterizasyon yöntemleriyle aydınlatılmış ve bu malzemelerin boya duyarlı güneş pillerindeki performansları incelenmiştir.

Gerçekleştirilen tez çalışması kapsamında genel değerlendirme ve öneriler aşağıdaki maddelerle özetlenebilir:

1. BDGP'ler için 4-ter-bütilsülfonil ve karboksilik asit içeren A₃B tipi Zn ve TiO naftoftalosiyanın boyaları başarıyla sentezlenmiştir. Boyalar çeşitli yöntemlerle karakterize edilerek yapıları aydınlatılmıştır.
2. Boyalar teorik olarak incelendiğinde, ZnNSPPc yapısının beklendiği gibi düzlemsel olduğu tespit edilmiştir. Fakat TiONSPPc boyasında, merkezdeki Ti atomunun üzerindeki oksijen atomundan dolayı, yapıda düzlemselliğin bir miktar bozulduğu gözlenmiştir.
3. ZnNSPPc ve TiONSPPc boyaları, boya duyarlı güneş pilinde boya olarak kullanıldığında, elde edilen pillerde sırasıyla verimler %5,59 ve %6,23 olarak bulunmuştur.
4. Sentezlenen boyaların ışık absorpsiyonlarının düşük olduğu 400-500 nm arasındaki bölgede de absorpsiyon yapabilmek için, bu bölgede ışık absorpsiyonu yapan YD2 porfirinin farklı oranlarda sentezlenen boyalarla karışımları hazırlanmıştır. Elde edilen karışımların UV-Vis ve PL spektrumları incelendiğinde pankromik etkinin elde edildiği ve çok daha geniş bir bölgede ışık absorpsiyonu yapılabildiği görülmüştür.
5. Elde edilen YD2 ve sentezlenen boyaların karışımları boya duyarlı güneş pillerinde kullanıldığında en iyi performans veren karışım oranının iki boya içinde YD2-sentezlenen boya için 3:1 olduğu tespit edilmiştir. Boya duyarlı

güneş pilinde 3:1 oranında YD2:ZnNSPPc kullanıldığında %11,64 ve YD2:TiONSPPc kullanıldığında %11,35 verim değeri elde edilmiştir.

6. Tartarazin ve difenilkarbazon ligandlarının Co ve Zn ile komplekslerinin sentezlenmesinde, difenilkarbazon iki metalle de metal kompleksi oluştururken tartarazin iki metalle de kompleks oluşturmamıştır.
7. Tartarazin ve metal karışımlarıyla elde edilen güneş pillerinde en yüksek verim %0,61 ile tartarazinle hazırlanan boya duyarlı güneş pilinde elde edilmiştir. Metal kompleksi oluşturmadığı için, boyada bulunan serbest metal iyonları rekombinasyon merkezleri oluşturmuş ve verimin düşmesine neden olmuştur.
8. Difenilkarbazon ve metal kompleksleriyle hazırlanan güneş pillerinde Co-DPC için %1,01 verim elde edilirken Zn-DPC için %1,91 verim değeri elde edilmiştir. Bu durum, hazırlanan metal komplekslerinin UV-Vis spektrumlarında görülen yeni absorpsiyon bantlarından kaynaklanmaktadır.
9. Fe³⁺, Co³⁺ ve Zn²⁺ iyonlarının gallik asit ve izotiyosiyanat ligandlarıyla oluşturduğu metal kompleksleri ve bu komplekslerin güneş pillerine uygunluğu teorik olarak incelenmiştir.
10. Ligand olarak gallik asitle birlikte izotiyosiyanat kullanımının, sadece gallik asit kullanımına kıyasla boya dipol momentini ciddi şekilde arttırdığı görülmüştür. Benzer şekilde yapılara izotiyosiyanat eklendiğinde, HOMO ve LUMO değerlerinde düşüş gözlenmiştir.
11. Metal iyonlarının etkisi göz önüne alındığında, metallerin ligandlarla farklı afinitelere sahip olmasından dolayı belirli bir trende sahip olmadığı görülmüştür.
12. Öncül molekül orbitaller incelendiğinde, sadece gallik asit kullanıldığında HOMO ve LUMO orbitallerinin dağılımının bir ayrışmaya sahip olmadığı ve neredeyse eşit şekilde boya molekülü üzerinde dağıldığı tespit edilmiştir. Yapıya izotiyosiyanat grupları eklendiğinde, HOMO ve LUMO orbitallerinin dağılımı birbirinden ayrılmıştır.
13. Tez kapsamında incelenen boyalar LanL2DZ temel kümesi kullanılarak incelenmiştir. Bu temel küme metalleri incelemek konusunda başarıyla C,N,O gibi organik yapılarda başarısız sonuçlar verebilmektedir. Ayrıca incelenen yapılar gaz fazında incelenmiştir. Yapıların incelenmesinde LanL2DZ temel kümesiyle birlikte C,N,O gibi atomların incelenmesinde 6-31G(d,p) temel kümesinin kullanılması, hesaplanan HOMO-LUMO değerleri

için daha doğru sonuçlar verecektir. Ayrıca hesaplanan yapılar için, çözücü etkileşimlerini de incelemek sonuçların doğruluğunu arttıracaktır.

14. P3HT ve farklı oranlarda LiCl içeren jel elektrolit numuneleri hazırlanmış ve boya duyarlı güneş pillerinde uygulamaları gerçekleştirilmiştir. LiCl miktarının artmasıyla birlikte jellerin su kaybına uğramadan formlarını koruduğu görülmüştür.
15. 3 boyutlu jel örgüsü yapısına eklenen LiCl miktarları arttıkça, yüzey enerjilerinin de arttığı tespit edilmiştir. Özellikle GG/P3HT/LiCl-4 kodlu numunenin yüksek yüzey enerjisine sahip olması sayesinde jelin yapışkan bir özelliğe sahip olduğu belirlenmiştir.
16. Jellerin içerisine LiCl ilave edilmesiyle, jeller donmaya karşı direnç kazanmıştır ve yaklaşık -20 °C'de esnek özellik gösterebilmiştir. Yapışkan özelliğe sahip olması ve donmaya karşı direnç göstermeleri, elde edilen jel elektrolitin çok fonksiyonlu özelliğe sahip olduğunu ve farklı koşullarda-farklı uygulama alanlarında kullanılabilir olduğuna işaret etmektedir.
17. Jel elektrolitler güneş pilinde uygulandığında en yüksek verim özelliği gösteren pil GG/P3HT/LiCl-4 olmuş ve bu pil %4,64 verime sahip olmuştur.
18. Farklı bir elektrolit çalışmasında, PEDOT:PSS katkılı GG jel elektrolitleri hazırlanmıştır. Bu çalışmada ayrıca jel kalınlığının verime etkisi PEDOT:PSS eklenmemiş GG jelleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir.
19. Yapılan çalışmada jeller havada kurutulmuş ve havada kurutulduklarında gözenek oluşumu elde edilmeden düz bir yüzey elde edilmiştir. Ayrıca PEDOT:PSS eklenmesi sonucunda daha homojen bir yüzey oluşturulmuştur.
20. GG/PEDOT:PSS jel elektrolitinin boya duyarlı güneş pilinde kullanımı sonucunda %2,01 verim elde edilmiştir.
21. Jel kalınlığının güneş pili üzerindeki etkisi incelendiğinde, elektrolit kalınlığı arttıkça devrede hareket eden elektronların mesafesini uzattığı ve bu nedenle verimde düşmeye sebep olduğu görülmüştür.

KAYNAKLAR

- [1] Li, W., & Han, M. (2023). Mapping renewable energy transition worldwide: Gravity trajectory, contribution decomposition and income levels. *Renewable Energy*, 206(April 2022), 1265–1274. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2023.02.119>
- [2] Bhattarai, H. (2022). Renewable energy and energy storage systems. *Energy Conversion: Methods, Technology and Future Directions*, 269–289. <https://doi.org/10.52305/wxnj6607>
- [3] Gorji, A. A., & Martek, I. (2023). Renewable energy policy and deployment of renewable energy technologies: The role of resource curse. *Environmental Science and Pollution Research*, 30(39), 91377–91395. <https://doi.org/10.1007/s11356-023-28851-9>
- [4] Basnet, S., Deschinkel, K., Le Moyne, L., & Cécile Péra, M. (2023). A review on recent standalone and grid integrated hybrid renewable energy systems: System optimization and energy management strategies. *Renewable Energy Focus*, 46, 103–125. <https://doi.org/10.1016/j.ref.2023.06.001>
- [5] Nchofoung, T. N., Fotio, H. K., & Miamo, C. W. (2023). Green taxation and renewable energy technologies adoption: A global evidence. *Renewable Energy Focus*, 44, 334–343. <https://doi.org/10.1016/j.ref.2023.01.010>
- [6] Venkateswari, R., & Sreejith, S. (2019). Factors influencing the efficiency of photovoltaic system. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 101(December 2017), 376–394. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.11.012>
- [7] Soonmin, H., Hardani, Nandi, P., Mwankemwa, B. S., Malevu, T. D., & Malik, M. I. (2023). Overview on Different Types of Solar Cells: An Update. *Applied Sciences (Switzerland)*, 13(4), 1–37. <https://doi.org/10.3390/app13042051>
- [8] Chi, W., & Banerjee, S. K. (2023). Comparison and integration of CuInGaSe and perovskite solar cells. *Journal of Energy Chemistry*, 78, 463–475. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2022.12.039>
- [9] Wang, R., Han, M., Wang, Y., Zhao, J., Zhang, J., Ding, Y., ... Hou, G. (2023). Recent progress on efficient perovskite/organic tandem solar cells. *Journal of Energy Chemistry*, 83, 158–172. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2023.04.036>
- [10] Shah, N., Shah, A. A., Leung, P. K., Khan, S., Sun, K., Zhu, X., & Liao, Q. (2023). A Review of Third Generation Solar Cells. *Processes*, 11(6), 1852. <https://doi.org/10.3390/pr11061852>
- [11] Oregan, B., & Gratzel, M. (1991). a Low-Cost, High-Efficiency Solar-Cell Based on Dye-Sensitized Colloidal Tio2 Films. *Nature*, 353(6346), 737–740. <https://doi.org/10.1038/353737a0>

- [12] Ren, Y., Zhang, D., Suo, J., Cao, Y., Eickemeyer, F. T., Vlachopoulos, N., ... Grätzel, M. (2023). Hydroxamic acid pre-adsorption raises the efficiency of cosensitized solar cells. *Nature*, *613*(7942), 60–65. <https://doi.org/10.1038/s41586-022-05460-z>
- [13] Nazeeruddin, M. K., Baranoff, E., & Grätzel, M. (2011). Dye-sensitized solar cells: A brief overview. *Solar Energy*, *85*(6), 1172–1178. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2011.01.018>
- [14] Maçaira, J., Andrade, L., & Mendes, A. (2014). Modeling, simulation and design of dye sensitized solar cells. *RSC Advances*, *4*(6), 2830–2844. <https://doi.org/10.1039/C3RA46295A>
- [15] Ning, Z., Fu, Y., & Tian, H. (2010). Improvement of dye-sensitized solar cells: what we know and what we need to know. *Energy & Environmental Science*, *3*(9), 1170–1181. <https://doi.org/10.1039/C003841E>
- [16] Ooyama, Y., & Harima, Y. (2012). Photophysical and Electrochemical Properties, and Molecular Structures of Organic Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells. *ChemPhysChem*, *13*(18), 4032–4080. <https://doi.org/10.1002/cphc.201200218>
- [17] Sharifi, N., Tajabadi, F., & Taghavinia, N. (2014). Recent Developments in Dye-Sensitized Solar Cells. *ChemPhysChem*, *15*(18), 3902–3927. <https://doi.org/10.1002/cphc.201402299>
- [18] Yahya, M., Bouziani, A., Ocaç, C., Seferođlu, Z., & Sillanpää, M. (2021). Organic/metal-organic photosensitizers for dye-sensitized solar cells (DSSC): Recent developments, new trends, and future perceptions. *Dyes and Pigments*, *192*(February). <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2021.109227>
- [19] Memarian, N., Concina, I., Braga, A., Rozati, S. M., Vomiero, A., & Sberveglieri, G. (2011). Hierarchically assembled ZnO nanocrystallites for high-efficiency dye-sensitized solar cells. *Angewandte Chemie - International Edition*, *50*(51), 12321–12325. <https://doi.org/10.1002/anie.201104605>
- [20] Wang, Y. F., Li, K. N., Wu, W. Q., Xu, Y. F., Chen, H. Y., Su, C. Y., & Kuang, D. Bin. (2013). Fabrication of a double layered photoanode consisting of SnO₂ nanofibers and nanoparticles for efficient dye-sensitized solar cells. *RSC Advances*, *3*(33), 13804–13810. <https://doi.org/10.1039/c3ra41839a>
- [21] Muñoz-García, A. B., Benesperi, I., Boschloo, G., Concepcion, J. J., Delcamp, J. H., Gibson, E. A., ... Freitag, M. (2021). Dye-sensitized solar cells strike back. *Chemical Society Reviews*, *50*(22), 12450–12550. <https://doi.org/10.1039/d0cs01336f>
- [22] Joshy, D., Narendranath, S. B., Ismail, Y. A., & Periyat, P. (2022). Recent progress in one dimensional TiO₂ nanomaterials as photoanodes in dye-sensitized solar cells. *Nanoscale Advances*, *73*, 5202–5232. <https://doi.org/10.1039/d2na00437b>
- [23] Chen, P.-Y., Li, C.-T., Lee, C.-P., Vittal, R., & Ho, K.-C. (2015). PEDOT-decorated nitrogen-doped graphene as the transparent composite film for the counter electrode of a dye-sensitized solar cell. *Nano Energy*, *12*, 374–385. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2015.01.010>

- [24] Lin, C.-A., Lee, C.-P., Ho, S.-T., Wei, T.-C., Chi, Y.-W., Huang, K. P., & He, J.-H. (2014). Nitrogen-Doped Graphene/Platinum Counter Electrodes for Dye-Sensitized Solar Cells. *ACS Photonics*, *1*(12), 1264–1269. <https://doi.org/10.1021/ph500219r>
- [25] Chen, M., & Shao, L. L. (2016). Review on the recent progress of carbon counter electrodes for dye-sensitized solar cells. *Chemical Engineering Journal*, *304*, 629–645. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.07.001>
- [26] Kabir, F., Manir, S., Bhuiyan, M. M. H., Aftab, S., Ghanbari, H., Hasani, A., ... Adachi, M. M. (2022). Instability of dye-sensitized solar cells using natural dyes and approaches to improving stability – An overview. *Sustainable Energy Technologies and Assessments*, *52*(PC), 102196. <https://doi.org/10.1016/j.seta.2022.102196>
- [27] Kusumawati, Y., Hutama, A. S., Wellia, D. V., & Subagyo, R. (2021). Natural resources for dye-sensitized solar cells. *Heliyon*, *7*(12), e08436. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2021.e08436>
- [28] Ehret, A., Stuhl, L., & Spitler, M. T. (2001). Spectral Sensitization of TiO₂ Nanocrystalline Electrodes with Aggregated Cyanine Dyes. *The Journal of Physical Chemistry B*, *105*(41), 9960–9965. <https://doi.org/10.1021/jp011952+>
- [29] Seo, K. D., Song, H. M., Lee, M. J., Pastore, M., Anselmi, C., De Angelis, F., ... Kim, H. K. (2011). Coumarin dyes containing low-band-gap chromophores for dye-sensitized solar cells. *Dyes and Pigments*, *90*(3), 304–310. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2011.01.009>
- [30] Rehm, J. M., McLendon, G. L., Nagasawa, Y., Yoshihara, K., Moser, J., & Grätzel, M. (1996). Femtosecond Electron-Transfer Dynamics at a Sensitizing Dye–Semiconductor (TiO₂) Interface. *The Journal of Physical Chemistry*, *100*(23), 9577–9578. <https://doi.org/10.1021/jp960155m>
- [31] Naik, P., Su, R., Elmorsy, M. R., El-Shafei, A., & Adhikari, A. V. (2018). New di-anchoring A- π -D- π -A configured organic chromophores for DSSC application: sensitization and co-sensitization studies. *Photochemical & Photobiological Sciences*, *17*(3), 302–314. <https://doi.org/10.1039/c7pp00351j>
- [32] Koumura, N., Wang, Z.-S., Mori, S., Miyashita, M., Suzuki, E., & Hara, K. (2008). Alkyl-Functionalized Organic Dyes for Efficient Molecular Photovoltaics [J. Am. Chem. Soc. 2006, *128*, 14256–14257]. *Journal of the American Chemical Society*, *130*(12), 4202–4203. <https://doi.org/10.1021/ja7112596>
- [33] Fu, Y., Kim, J., Siva, A., Shin, W. S., Moon, S., & Park, T. (2011). Parameters influencing the molecular weight of 3,6-carbazole-based D- π -A-type copolymers. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, *49*(20), 4368–4378. <https://doi.org/10.1002/pola.24877>
- [34] Li, R., Lv, X., Shi, D., Zhou, D., Cheng, Y., Zhang, G., & Wang, P. (2009). Dye-Sensitized Solar Cells Based on Organic Sensitizers with Different Conjugated Linkers: Furan, Bifuran, Thiophene, Bithiophene, Selenophene, and Biselenophene. *The Journal of Physical Chemistry C*, *113*(17), 7469–7479. <https://doi.org/10.1021/jp900972v>

- [35] Wu, W., Meng, F., Li, J., Teng, X., & Hua, J. (2009). Co-sensitization with near-IR absorbing cyanine dye to improve photoelectric conversion of dye-sensitized solar cells. *Synthetic Metals*, 159(11), 1028–1033. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2009.01.023>
- [36] Kitamura, T., Ikeda, M., Shigaki, K., Inoue, T., Anderson, N. A., Ai, X., ... Yanagida, S. (2004). Phenyl-Conjugated Oligoene Sensitizers for TiO₂ Solar Cells. *Chemistry of Materials*, 16(9), 1806–1812. <https://doi.org/10.1021/cm0349708>
- [37] Qu, S., Hua, J., & Tian, H. (2012). New D- π -A dyes for efficient dye-sensitized solar cells. *Science China Chemistry*, 55(5), 677–697. <https://doi.org/10.1007/s11426-012-4517-x>
- [38] Ji, J.-M., Zhou, H., Eom, Y. K., Kim, C. H., & Kim, H. K. (2020). 14.2% Efficiency Dye-Sensitized Solar Cells by Co-sensitizing Novel Thieno[3,2-b]indole-Based Organic Dyes with a Promising Porphyrin Sensitizer. *Advanced Energy Materials*, 10(15), 2000124. <https://doi.org/10.1002/aenm.202000124>
- [39] Grätzel, M. (2004). Conversion of sunlight to electric power by nanocrystalline dye-sensitized solar cells. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 164(1), 3–14. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2004.02.023>
- [40] Gong, J., Liang, J., & Sumathy, K. (2012). Review on dye-sensitized solar cells (DSSCs): Fundamental concepts and novel materials. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(8), 5848–5860. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.04.044>
- [41] Mehmood, U., Rahman, S., Harrabi, K., Hussein, I. A., & Reddy, B. V. S. (2014). Recent Advances in Dye Sensitized Solar Cells. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2014, 974782. <https://doi.org/10.1155/2014/974782>
- [42] Nazeeruddin, M. K., Péchy, P., Renouard, T., Zakeeruddin, S. M., Humphry-Baker, R., Comte, P., ... Grätzel, M. (2001). Engineering of Efficient Panchromatic Sensitizers for Nanocrystalline TiO₂-Based Solar Cells. *Journal of the American Chemical Society*, 123(8), 1613–1624. <https://doi.org/10.1021/ja003299u>
- [43] Zhang, T.-T., Jia, J., & Wu, H.-S. (2012). Theoretical studies of COOH group effect on the performance of rhenium (I) tricarbonyl complexes with bispyridine sulfur-rich core ligand as dyes in DSSC. *Theoretical Chemistry Accounts*, 131(9), 1266. <https://doi.org/10.1007/s00214-012-1266-z>
- [44] Islam, A., Sugihara, H., Hara, K., Singh, L. P., Katoh, R., Yanagida, M., ... Arakawa, H. (2000). New platinum(II) polypyridyl photosensitizers for TiO₂ solar cells. *New Journal of Chemistry*, 24(6), 343–345. <https://doi.org/10.1039/B001472I>
- [45] Kuciauskas, D., Freund, M. S., Gray, H. B., Winkler, J. R., & Lewis, N. S. (2001). Electron Transfer Dynamics in Nanocrystalline Titanium Dioxide Solar Cells Sensitized with Ruthenium or Osmium Polypyridyl Complexes. *The Journal of Physical Chemistry B*, 105(2), 392–403. <https://doi.org/10.1021/jp0025451>

- [46] Sauv  Genevi ve, Cass, M. E., Coia, G., Doig, S. J., Lauermann, I., Pomykal, K. E., & Lewis, N. S. (2000). Dye Sensitization of Nanocrystalline Titanium Dioxide with Osmium and Ruthenium Polypyridyl Complexes. *The Journal of Physical Chemistry B*, 104(29), 6821–6836. <https://doi.org/10.1021/jp0002143>
- [47] Wong, H. L., Mak, C. S. K., Chan, W. K., & Djuri i , A. B. (2007). Efficient photovoltaic cells with wide photosensitization range fabricated from rhenium benzothiazole complexes. *Applied Physics Letters*, 90(8), 81107. <https://doi.org/10.1063/1.2696843>
- [48] Sekar, N., & Gehlot, V. (2010). Metal complex dyes for dye-sensitized solar cells: Recent developments. *Resonance*, (September), 819–831. <http://ns1.ias.ac.in/resonance/Volumes/15/09/0819-0831.pdf>
- [49] Javier Ramos, F., Ince, M., Urbani, M., Abate, A., Gr tzel, M., Ahmad, S., ... Nazeeruddin, M. K. (2015). Non-aggregated Zn(ii)octa(2,6-diphenylphenoxy) phthalocyanine as a hole transporting material for efficient perovskite solar cells. *Dalton Transactions*, 44(23), 10847–10851. <https://doi.org/10.1039/C5DT00396B>
- [50] Ragoussi, M.-E., Ince, M., & Torres, T. (2013). Recent Advances in Phthalocyanine-Based Sensitizers for Dye-Sensitized Solar Cells. *European Journal of Organic Chemistry*, 2013(29), 6475–6489. <https://doi.org/10.1002/ejoc.201301009>
- [51] Yella, A., Mai, C.-L., Zakeeruddin, S. M., Chang, S.-N., Hsieh, C.-H., Yeh, C.-Y., & Gr tzel, M. (2014). Molecular Engineering of Push–Pull Porphyrin Dyes for Highly Efficient Dye-Sensitized Solar Cells: The Role of Benzene Spacers. *Angewandte Chemie International Edition*, 53(11), 2973–2977. <https://doi.org/10.1002/anie.201309343>
- [52] Hu, L., Han, H., Xu, Z., Song, K., & Wang, F. (2023). Synthesis, photophysical, and photochemical properties of functional molecules based on a novel zinc(II) phthalocyanine-1,8-naphthalimide skeleton. *Journal of Molecular Structure*, 1291, 136007. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2023.136007>
- [53] Kameyama, K., Morisue, M., Satake, A., & Kobuke, Y. (2005). Highly Fluorescent Self-Coordinated Phthalocyanine Dimers. *Angewandte Chemie International Edition*, 44(30), 4763–4766. <https://doi.org/10.1002/anie.200501199>
- [54] Snow, A. W. (2003). 109 - Phthalocyanine Aggregation. In K. M. Kadish, K. M. Smith, & R. B. T.-T. P. H. Guilard (Eds.), (pp. 129–176). Amsterdam: Academic Press. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-092391-8.50009-1>
- [55] Bottari, G., de la Torre, G., & Torres, T. (2015). Phthalocyanine–Nanocarbon Ensembles: From Discrete Molecular and Supramolecular Systems to Hybrid Nanomaterials. *Accounts of Chemical Research*, 48(4), 900–910. <https://doi.org/10.1021/ar5004384>
- [56] Molina Sanchez, I., Martinez-Diaz, M. V., Ince, M., Claessens, C. G., Torres, T., & Bottari, G. (2014). Encapsulation of phthalocyanine-C 60 fullerene conjugates into metallosupramolecular subphthalocyanine capsules: a turn of the screw. *Turkish Journal of Chemistry*, 38(6), 1006–1012. <http://search/yayin/detay/163510>

- [57] Aranyos, V., Hjelm, J., Hagfeldt, A., & Grennberg, H. (2001). Free-base tetra-arylphthalocyanines for dye-sensitized nanostructured solar cell applications. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 05(08), 609–616. <https://doi.org/10.1002/jpp.371>
- [58] Park, B., Shen, Q., Ogomi, Y., Pandey, S. S., Toyoda, T., & Hayase, S. (2013). Dye Sensitized Solar Cells Consisting of Metallophthalocyanine Axially Anchored on Metal Oxide Nanoparticles through Metal-O-Metal Linkages-Difference in Photovoltaic Performances between TiO₂ and SnO₂ Electrode. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 2(1), Q6. <https://doi.org/10.1149/2.014301jss>
- [59] Guo, J.-J., Wang, S.-R., Li, X.-G., Zhang, F., Shao, X.-N., & Lian, X.-J. (2014). The synthesis, molecular structure and photophysical properties of 2, 9, 16, 23-tetrakis (7-coumarinoxy-4-methyl)-phthalocyanine sensitizer. *Journal of Molecular Structure*, 1060, 17–23. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2013.12.028>
- [60] Shen, Y.-C., Wang, L., Lu, Z., Wei, Y., Zhou, Q., Mao, H., & Xu, H. (1995). Fabrication, characterization and photovoltaic study of a TiO₂ microporous electrode. *Thin Solid Films*, 257(1), 144–146. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(94\)06329-X](https://doi.org/10.1016/0040-6090(94)06329-X)
- [61] He, J., Hagfeldt, A., Lindquist, S.-E., Grennberg, H., Korodi, F., Sun, L., & Åkermark, B. (2001). Phthalocyanine-Sensitized Nanostructured TiO₂ Electrodes Prepared by a Novel Anchoring Method. *Langmuir*, 17(9), 2743–2747. <https://doi.org/10.1021/la001651b>
- [62] Balraju, P., Kumar, M., Roy, M. S., & Sharma, G. D. (2009). Dye sensitized solar cells (DSSCs) based on modified iron phthalocyanine nanostructured TiO₂ electrode and PEDOT:PSS counter electrode. *Synthetic Metals*, 159(13), 1325–1331. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2009.03.001>
- [63] Nazeeruddin, M. K., Humphry-Baker, R., Grätzel, M., Wöhrle, D., Schnurpfeil, G., Schneider, G., ... Trombach, N. (1999). Efficient Near-IR Sensitization of Nanocrystalline TiO₂ Films by Zinc and Aluminum Phthalocyanines. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 3(3), 230–237.
- [64] Urbani, M., Ragoussi, M.-E., Nazeeruddin, M. K., & Torres, T. (2019). Phthalocyanines for dye-sensitized solar cells. *Coordination Chemistry Reviews*, 381, 1–64. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2018.10.007>
- [65] Bessho, T., Zakeeruddin, S. M., Yeh, C.-Y., Diau, E. W.-G., & Grätzel, M. (2010). Highly Efficient Mesoscopic Dye-Sensitized Solar Cells Based on Donor–Acceptor-Substituted Porphyrins. *Angewandte Chemie International Edition*, 49(37), 6646–6649. <https://doi.org/10.1002/anie.201002118>
- [66] Zhang, Y., Higashino, T., & Imahori, H. (2023). Molecular designs, synthetic strategies, and properties for porphyrins as sensitizers in dye-sensitized solar cells. *Journal of Materials Chemistry A*, 11(24), 12659–12680. <https://doi.org/10.1039/d2ta09264f>
- [67] Babu, D. D., Su, R., Naik, P., El-Shafei, A., & Adhikari, A. V. (2017). Synthesis and photovoltaic performance of a novel asymmetric dual-channel co-sensitizer for dye-sensitized solar cell beyond 10% efficiency. *Dyes and Pigments*, 141, 112–120. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2017.02.010>

- [68] Bayliss, S. L., Cole, J. M., Waddell, P. G., McKechnie, S., & Liu, X. (2014). Predicting Solar-Cell Dyes for Cosensitization. *The Journal of Physical Chemistry C*, *118*(26), 14082–14090. <https://doi.org/10.1021/jp501159g>
- [69] Sayyed, S. A. A. R., Beedri, N. I., & Pathan, H. M. (2017). Spinach extract and Eosin-Y co-sensitized ceria photoanode for dye sensitized solar cell application: effect of dye adsorption time. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, *28*(6), 5075–5081. <https://doi.org/10.1007/s10854-016-6145-2>
- [70] Saxena, V., Veerender, P., Chauhan, A. K., Jha, P., Aswal, D. K., & Gupta, S. K. (2012). Efficiency enhancement in dye sensitized solar cells through co-sensitization of TiO₂ nanocrystalline electrodes. *Applied Physics Letters*, *100*(13), 133303. <https://doi.org/10.1063/1.3697987>
- [71] Babu, D. D., Su, R., El-Shafei, A., & Adhikari, A. V. (2016). New indole based co-sensitizers for dye sensitized solar cells exceeding 10% efficiency. *RSC Advances*, *6*(36), 30205–30216. <https://doi.org/10.1039/C6RA03866B>
- [72] Salvatori, P., Agrawal, S., Barreddi, C., Malapaka, C., de Borniol, M., & De Angelis, F. (2014). Stability of ruthenium/organic dye co-sensitized solar cells: a joint experimental and computational investigation. *RSC Advances*, *4*(101), 57620–57628. <https://doi.org/10.1039/C4RA09472G>
- [73] Salvatori, P., Amat, A., Pastore, M., Vitillaro, G., Sudhakar, K., Giribabu, L., ... De Angelis, F. (2014). Corrole dyes for dye-sensitized solar cells: The crucial role of the dye/semiconductor energy level alignment. *Computational and Theoretical Chemistry*, *1030*, 59–66. <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2013.12.012>
- [74] Rao, G. H., Venkateswararao, A., Giribabu, L., Han, L., Bedja, I., Gupta, R. K., ... Singh, S. P. (2016). Near-infrared squaraine co-sensitizer for high-efficiency dye-sensitized solar cells. *Physical Chemistry Chemical Physics*, *18*(21), 14279–14285. <https://doi.org/10.1039/C6CP01669C>
- [75] Naik, P., Su, R., Elmorsy, M. R., El-Shafei, A., & Adhikari, A. V. (2018). New carbazole based dyes as effective co-sensitizers for DSSCs sensitized with ruthenium (II) complex (NCSU-10). *Journal of Energy Chemistry*, *27*(2), 351–360. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2017.12.013>
- [76] Naik, P., Su, R., El-Shafei, A., & Adhikari, A. V. (2017). Improved photovoltaic performances of Ru (II) complex sensitized DSSCs by co-sensitization of carbazole based chromophores. *Inorganic Chemistry Communications*, *86*, 241–245. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2017.10.030>
- [77] Mehmood, U., Ahmad, S. H. A., Khan, A. U. H., & Qaiser, A. A. (2018). Co-sensitization of graphene/TiO₂ nanocomposite thin films with ruthenizer and metal free organic photosensitizers for improving the power conversion efficiency of dye-sensitized solar cells (DSSCs). *Solar Energy*, *170*, 47–55. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2018.05.051>
- [78] Mehmood, U., Hussein, I. A., Harrabi, K., Tabet, N., & Berdiyrov, G. R. (2016). Enhanced photovoltaic performance with co-sensitization of a ruthenium(ii) sensitizer and an organic dye in dye-sensitized solar cells. *RSC Advances*, *6*(10), 7897–7901. <https://doi.org/10.1039/C5RA26577K>

- [79] Qin, C., Numata, Y., Zhang, S., Islam, A., Yang, X., Sodeyama, K., ... Han, L. (2013). A Near-Infrared cis-Configured Squaraine Co-Sensitizer for High-Efficiency Dye-Sensitized Solar Cells. *Advanced Functional Materials*, 23(30), 3782–3789. <https://doi.org/10.1002/adfm.201203384>
- [80] Kakiage, K., Aoyama, Y., Yano, T., Oya, K., Fujisawa, J., & Hanaya, M. (2015). Highly-efficient dye-sensitized solar cells with collaborative sensitization by silyl-anchor and carboxy-anchor dyes. *Chemical Communications*, 51(88), 15894–15897. <https://doi.org/10.1039/C5CC06759F>
- [81] Pepe, G., Cole, J. M., Waddell, P. G., & McKechnie, S. (2016). Molecular engineering of cyanine dyes to design a panchromatic response in co-sensitized dye-sensitized solar cells. *Molecular Systems Design & Engineering*, 1(1), 86–98. <https://doi.org/10.1039/C6ME00014B>
- [82] Prakash, K., Sudhakar, V., Sankar, M., & Krishnamoorthy, K. (2019). Trans-A2B2 Zn(II) porphyrin dyes with various donor groups and their Co-sensitization for highly efficient dye-sensitized solar cells. *Dyes and Pigments*, 160, 386–394. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2018.08.029>
- [83] Reddy, K. S. K., Chen, Y.-C., Wu, C.-C., Hsu, C.-W., Chang, Y.-C., Chen, C.-M., & Yeh, C.-Y. (2018). Cosensitization of Structurally Simple Porphyrin and Anthracene-Based Dye for Dye-Sensitized Solar Cells. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 10(3), 2391–2399. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b12960>
- [84] Sharma, G. D., Angaridis, P. A., Pipou, S., Zervaki, G. E., Nikolaou, V., Misra, R., & Coutsolelos, A. G. (2015). Efficient co-sensitization of dye-sensitized solar cells by novel porphyrin/triazine dye and tertiary aryl-amine organic dye. *Organic Electronics*, 25, 295–307. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2015.06.048>
- [85] Sharma, G. D., Zervaki, G. E., Angaridis, P. A., Vatikioti, A., Gupta, K. S. V., Gayathri, T., ... Coutsolelos, A. G. (2014). Stepwise co-sensitization as a useful tool for enhancement of power conversion efficiency of dye-sensitized solar cells: The case of an unsymmetrical porphyrin dyad and a metal-free organic dye. *Organic Electronics*, 15(7), 1324–1337. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2014.03.033>
- [86] Wu, J., Lan, Z., Lin, J., Huang, M., Huang, Y., Fan, L., & Luo, G. (2015). Electrolytes in dye-sensitized solar cells. *Chemical reviews*, 115(5), 2136–2173. <https://doi.org/10.1021/cr400675m>
- [87] Teo, L. P., Buraidah, M. H., & Arof, A. K. (2020). Polyacrylonitrile-based gel polymer electrolytes for dye-sensitized solar cells: a review. *Ionics*, 26(9), 4215–4238. <https://doi.org/10.1007/s11581-020-03655-w>
- [88] Kong, F.-T., Dai, S.-Y., & Wang, K.-J. (2007). Review of Recent Progress in Dye-Sensitized Solar Cells. *Advances in OptoElectronics*, 2007, 75384. <https://doi.org/10.1155/2007/75384>
- [89] Wu, J., Lan, Z., Lin, J., Huang, M., & Li, P. (2007). Effect of solvents in liquid electrolyte on the photovoltaic performance of dye-sensitized solar cells. *Journal of Power Sources*, 173(1), 585–591. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.04.085>

- [90] Kusama, H., & Arakawa, H. (2004). Influence of alkylaminopyridine additives in electrolytes on dye-sensitized solar cell performance. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, *81*(1), 87–99. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2003.09.001>
- [91] Dwivedi, G., Munjal, G., Bhaskarwar, A. N., & Chaudhary, A. (2022). Dye-sensitized solar cells with polyaniline: A review. *Inorganic Chemistry Communications*, *135*(November 2021), 109087. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2021.109087>
- [92] Zheng, H., Tachibana, Y., & Kalantar-zadeh, K. (2010). Dye-Sensitized Solar Cells Based on WO₃. *Langmuir*, *26*(24), 19148–19152. <https://doi.org/10.1021/la103692y>
- [93] Chang, H., Chen, T. L., Huang, K. D., Chien, S. H., & Hung, K. C. (2010). Fabrication of highly efficient flexible dye-sensitized solar cells. *Journal of Alloys and Compounds*, *504*, S435–S438. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.02.044>
- [94] Kumari, J. M. K. W., Senadeera, G. K. R., Weerasinghe, A. M. J. S., Thotawatthage, C. A., & Dissanayake, M. A. K. L. (2021). Effect of polyaniline (PANI) on efficiency enhancement of dye-sensitized solar cells fabricated with poly(ethylene oxide)-based gel polymer electrolytes. *Journal of Solid State Electrochemistry*, *25*(2), 695–705. <https://doi.org/10.1007/s10008-020-04841-6>
- [95] Venkatesan, S., Hidayati, N., Liu, I.-P., & Lee, Y.-L. (2016). Highly efficient gel-state dye-sensitized solar cells prepared using propionitrile and poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene). *Journal of Power Sources*, *336*, 385–390. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.11.014>
- [96] Hinsch, A., Kroon, J. M., Kern, R., Uhlendorf, I., Holzbock, J., Meyer, A., & Ferber, J. (2001). Long-term stability of dye-sensitized solar cells. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, *9*(6), 425–438. <https://doi.org/10.1002/pip.397>
- [97] Chiang, T. H., Chen, C. H., & Liu, C. Y. (2015). Effect of sealing with ultraviolet-curable adhesives on the performance of dye-sensitized solar cells. *Journal of Applied Polymer Science*, *132*(23). <https://doi.org/10.1002/app.42015>
- [98] Harikisun, R., & Desilvestro, H. (2011). Long-term stability of dye solar cells. *Solar Energy*, *85*(6), 1179–1188. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2010.10.016>
- [99] Nursam, N. M., Hidayat, J., Muliani, L., Anggraeni, P. N., Retnaningsih, L., & Idayanti, N. (2017). From Cell to Module: Fabrication and Long-term Stability of Dye-sensitized Solar Cells. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, *214*(1), 12007. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/214/1/012007>
- [100] Li, D., Qin, D., Deng, M., Luo, Y., & Meng, Q. (2009). Optimization the solid-state electrolytes for dye-sensitized solar cells. *Energy & Environmental Science*, *2*(3), 283–291. <https://doi.org/10.1039/B813378F>
- [101] Stathatos, E., Lianos, P., Lavrencic-Stangar, U., & Orel, B. (2002). A High-Performance Solid-State Dye-Sensitized Photoelectrochemical Cell Employing a Nanocomposite Gel Electrolyte Made by the Sol–Gel Route. *Advanced Materials*, *14*(5), 354–357.

- [102] Nogueira, A. F., Durrant, J. R., & De Paoli, M. A. (2001). Dye-Sensitized Nanocrystalline Solar Cells Employing a Polymer Electrolyte. *Advanced Materials*, *13*(11), 826–830.
- [103] Kato, N., Moribe, S., Shiozawa, M., Suzuki, R., Higuchi, K., Suzuki, A., ... Toyoda, T. (2018). Improved conversion efficiency of 10% for solid-state dye-sensitized solar cells utilizing P-type semiconducting CuI and multi-dye consisting of novel porphyrin dimer and organic dyes. *Journal of Materials Chemistry A*, *6*(45), 22508–22512. <https://doi.org/10.1039/C8TA06418K>
- [104] Sakamoto, H., Igarashi, S., Uchida, M., Niume, K., & Nagai, M. (2012). Highly efficient all solid state dye-sensitized solar cells by the specific interaction of CuI with NCS groups II. Enhancement of the photovoltaic characteristics. *Organic Electronics*, *13*(3), 514–518. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2011.11.017>
- [105] Kumara, G. R. A., Okuya, M., Murakami, K., Kaneko, S., Jayaweera, V. V., & Tennakone, K. (2004). Dye-sensitized solid-state solar cells made from magnesiumoxide-coated nanocrystalline titanium dioxide films: enhancement of the efficiency. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, *164*(1), 183–185. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2003.11.020>
- [106] K Tennakone, G R R A Kumara, A R Kumarasinghe, K G U Wijayantha, & P M Sirimanne. (1995). A dye-sensitized nano-porous solid-state photovoltaic cell. *Semiconductor Science and Technology*, *10*(12), 1689. <https://doi.org/10.1088/0268-1242/10/12/020>
- [107] Meng, Q.-B., Takahashi, K., Zhang, X.-T., Sutanto, I., Rao, T. N., Sato, O., ... Uragami, M. (2003). Fabrication of an Efficient Solid-State Dye-Sensitized Solar Cell. *Langmuir*, *19*(9), 3572–3574. <https://doi.org/10.1021/la026832n>
- [108] Burschka, J., Dualeh, A., Kessler, F., Baranoff, E., Cevy-Ha, N.-L., Yi, C., ... Grätzel, M. (2011). Tris(2-(1H-pyrazol-1-yl)pyridine)cobalt(III) as p-Type Dopant for Organic Semiconductors and Its Application in Highly Efficient Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells. *Journal of the American Chemical Society*, *133*(45), 18042–18045. <https://doi.org/10.1021/ja207367t>
- [109] Xu, B., Gabrielsson, E., Safdari, M., Cheng, M., Hua, Y., Tian, H., ... Sun, L. (2015). 1,1,2,2-Tetrachloroethane (TeCA) as a Solvent Additive for Organic Hole Transport Materials and Its Application in Highly Efficient Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells. *Advanced Energy Materials*, *5*(10), 1402340. <https://doi.org/10.1002/aenm.201402340>
- [110] Wang, W., Yang, X., Li, J., Wang, H., An, J., Zhang, L., ... Sun, L. (2018). Enhancing the Energy-Conversion Efficiency of Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells with a Charge-Transfer Complex based on 2,3-Dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone. *Energy Technology*, *6*(4), 752–758. <https://doi.org/10.1002/ente.201700633>
- [111] Yang, X., Wang, W., Zhang, Y., & Sun, L. (2018). Improving the power conversion efficiency of solid state dye sensitized solar cells with a N-oxoammonium salt: 2,2,6,6-Tetramethyl-1-oxopiperidinebromide. *Solar Energy*, *170*, 1001–1008. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2018.06.040>

- [112] Zhang, W., Zhu, R., Li, F., Wang, Q., & Liu, B. (2011). High-Performance Solid-State Organic Dye Sensitized Solar Cells with P3HT as Hole Transporter. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(14), 7038–7043. <https://doi.org/10.1021/jp1118597>
- [113] Zhu, R., Jiang, C.-Y., Liu, B., & Ramakrishna, S. (2009). Highly Efficient Nanoporous TiO₂-Polythiophene Hybrid Solar Cells Based on Interfacial Modification Using a Metal-Free Organic Dye. *Advanced Materials*, 21(9), 994–1000. <https://doi.org/10.1002/adma.200802388>
- [114] Kumara, G. R. A., Konno, A., Shiratsuchi, K., Tsukahara, J., & Tennakone, K. (2002). Dye-Sensitized Solid-State Solar Cells: Use of Crystal Growth Inhibitors for Deposition of the Hole Collector. *Chemistry of Materials*, 14(3), 954–955. <https://doi.org/10.1021/cm011595f>
- [115] Tennakone, K., Kumara, G. R. R. A., Kottegoda, I. R. M., Perera, V. P. S., Aponsu, G. M. L. P., & Wijayantha, K. G. U. (1998). Deposition of thin conducting films of CuI on glass. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 55(3), 283–289. [https://doi.org/10.1016/S0927-0248\(98\)00117-2](https://doi.org/10.1016/S0927-0248(98)00117-2)
- [116] Kumara, G. R. A., Kaneko, S., Okuya, M., & Tennakone, K. (2002). Fabrication of Dye-Sensitized Solar Cells Using Triethylamine Hydrothiocyanate as a CuI Crystal Growth Inhibitor. *Langmuir*, 18(26), 10493–10495. <https://doi.org/10.1021/la020421p>
- [117] Groenendaal, L., Jonas, F., Freitag, D., Pielartzik, H., & Reynolds, J. R. (2000). Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and Its Derivatives: Past, Present, and Future. *Advanced Materials*, 12(7), 481–494.
- [118] Johansson, E. M. J., Yang, L., Gabrielsson, E., Lohse, P. W., Boschloo, G., Sun, L., & Hagfeldt, A. (2012). Combining a Small Hole-Conductor Molecule for Efficient Dye Regeneration and a Hole-Conducting Polymer in a Solid-State Dye-Sensitized Solar Cell. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(34), 18070–18078. <https://doi.org/10.1021/jp3052449>
- [119] Chevrier, M., Hawashin, H., Richeter, S., Mehdi, A., Surin, M., Lazzaroni, R., ... Clément, S. (2017). Well-designed poly(3-hexylthiophene) as hole transporting material: A new opportunity for solid-state dye-sensitized solar cells. *Synthetic Metals*, 226, 157–163. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2017.02.015>
- [120] Wang, N., Hu, J., Gao, L., & Ma, T. (2020). Current Progress in Solid-State Electrolytes for Dye-Sensitized Solar Cells: A Mini-Review. *Journal of Electronic Materials*, 49(12), 7085–7097. <https://doi.org/10.1007/s11664-020-08483-2>
- [121] Mehmood, U., Al-Ahmed, A., Al-Sulaiman, F. A., Malik, M. I., Shehzad, F., & Khan, A. U. H. (2017). Effect of temperature on the photovoltaic performance and stability of solid-state dye-sensitized solar cells: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 79, 946–959. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.114>
- [122] Ünlü, B., Türk, S., & Özacar, M. (2023). Novel anti-freeze and self-adhesive gellan gum/P3HT/LiCl based gel electrolyte for quasi solid dye sensitized solar cells. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 674, 131869. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2023.131869>

- [123] Bandara, T. M. W. J., Weerasinghe, A. M. J. S., Dissanayake, M. A. K. L., Senadeera, G. K. R., Furlani, M., Albinsson, I., & Mellander, B.-E. (2018). Characterization of poly (vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) (PVdF-HFP) nanofiber membrane based quasi solid electrolytes and their application in a dye sensitized solar cell. *Electrochimica Acta*, 266, 276–283. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.02.025>
- [124] Ileperuma, O. A., Asoka Kumara, G. R., Yang, H.-S., & Murakami, K. (2011). Quasi-solid electrolyte based on polyacrylonitrile for dye-sensitized solar cells. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 217(2), 308–312. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2010.10.024>
- [125] Nogueira, A. F., Longo, C., & De Paoli, M.-A. (2004). Polymers in dye sensitized solar cells: overview and perspectives. *Coordination Chemistry Reviews*, 248(13), 1455–1468. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2004.05.018>
- [126] Priya, A. R. S., Subramania, A., Jung, Y.-S., & Kim, K.-J. (2008). High-Performance Quasi-Solid-State Dye-Sensitized Solar Cell Based on an Electrospun PVdF–HFP Membrane Electrolyte. *Langmuir*, 24(17), 9816–9819. <https://doi.org/10.1021/la801375s>
- [127] Chen, C. L., Chang, T. W., Teng, H., Wu, C. G., Chen, C. Y., Yang, Y. M., & Lee, Y. L. (2013). Highly efficient gel-state dye-sensitized solar cells prepared using poly(acrylonitrile-co-vinyl acetate) based polymer electrolytes. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15(10), 3640–3645. <https://doi.org/10.1039/c3cp50170a>
- [128] Wang, C., Wang, L., Shi, Y., Zhang, H., & Ma, T. (2013). Printable electrolytes for highly efficient quasi-solid-state dye-sensitized solar cells. *Electrochimica Acta*, 91, 302–306. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.12.096>
- [129] Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. a., Cheeseman, J. R., ... Fox, D. J. (2016). G16_C01.
- [130] Arslanoğlu, Y., Mert Sevim, A., Hamuryudan, E., & Gül, A. (2006). Near-IR absorbing phthalocyanines. *Dyes and Pigments*, 68(2), 129–132. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2005.01.019>
- [131] Aktaş, A., Acar, İ., Bıyıklıoğlu, Z., Saka, E. T., & Kantekin, H. (2014). Synthesis, electrochemistry of metal-free, copper, titanium phthalocyanines and investigation of catalytic activity of cobalt, iron phthalocyanines on benzyl alcohol oxidation bearing 4-{2-[3-trifluoromethyl)phenoxy]ethoxy} groups. *Synthetic Metals*, 198, 212–220. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2014.10.022>
- [132] Shi, W., Peng, B., Lin, L., Li, R., Zhang, J., & Peng, T. (2015). Effect of carboxyl anchoring groups in asymmetric zinc phthalocyanine with large steric hindrance on the dye-sensitized solar cell performance. *Materials Chemistry and Physics*, 163, 348–354. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2015.07.049>
- [133] Yu, L., Fan, K., Duan, T., Chen, X., Li, R., & Peng, T. (2014). Efficient Panchromatic Light Harvesting with Co-Sensitization of Zinc Phthalocyanine and Bithiophene-Based Organic Dye for Dye-Sensitized Solar Cells. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2(4), 718–725. <https://doi.org/10.1021/sc400532g>

- [134] Akhtaruzzaman, M., Shahiduzzaman, M., Selvanathan, V., Sopian, K., Hossain, M. I., Amin, N., & Hasan, A. K. M. (2021). Enhancing spectral response towards high-performance dye-sensitized solar cells by multiple dye approach: A comprehensive review. *Applied Materials Today*, 25, 101204. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2021.101204>
- [135] Subalakshmi, K., & Senthilselvan, J. (2018). Effect of fluorine-doped TiO₂ photoanode on electron transport, recombination dynamics and improved DSSC efficiency. *Solar Energy*, 171, 914–928. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2018.06.077>
- [136] Kumar, K. A., Subalakshmi, K., & Senthilselvan, J. (2019). Effect of co-sensitization in solar exfoliated TiO₂ functionalized rGO photoanode for dye-sensitized solar cell applications. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 96, 104–115. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2019.02.027>
- [137] Jin, L., Shi, S., Zhao, C., Yu, X., Lu, J., Wang, Q., & Wei, Y. (2021). Y-shaped organic dyes with D2- π -A configuration as efficient co-sensitizers for ruthenium-based dye sensitized solar cells. *Journal of Power Sources*, 481, 228952. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228952>
- [138] Kumara, N. T. R. N., Petrović, M., Peiris, D. S. U., Marie, Y. A., Vijila, C., Petra, M. I., ... Ekanayake, P. (2015). Efficiency enhancement of Ixora floral dye sensitized solar cell by diminishing the pigments interactions. *Solar Energy*, 117, 36–45. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2015.04.019>
- [139] Koo, H.-J., Kim, K., Park, N.-G., Hwang, S., Park, C., & Kim, C. (2008). Fabrication of heterosensitizer-junction dye-sensitized solar cells. *Applied Physics Letters*, 92(14), 142103. <https://doi.org/10.1063/1.2900885>
- [140] Cid, J.-J., Yum, J.-H., Jang, S.-R., Nazeeruddin, M. K., Martínez-Ferrero, E., Palomares, E., ... Torres, T. (2007). Molecular Cosensitization for Efficient Panchromatic Dye-Sensitized Solar Cells. *Angewandte Chemie International Edition*, 46(44), 8358–8362. <https://doi.org/10.1002/anie.200703106>
- [141] Wei, Y., Wu, Z., An, Z., Chen, X., Chen, P., & Liu, Q. (2014). Highly Efficient Dye-sensitized Solar Cells by Co-sensitization of Organic Dyes and Co-adsorbent Chenodeoxycholic Acid. *Chinese Journal of Chemistry*, 32(6), 474–478. <https://doi.org/10.1002/cjoc.201400190>
- [142] Zhang, W., Li, W., Wu, Y., Liu, J., Song, X., Tian, H., & Zhu, W.-H. (2016). Novel Squaraine Cosensitization System of Panchromatic Light-Harvesting with Synergistic Effect for Highly Efficient Solar Cells. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 4(6), 3567–3574. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b00674>
- [143] Balasubramanian, R., Kim, S. S., & Lee, J. (2018). Novel synergistic transparent k-Carrageenan/Xanthan gum/Gellan gum hydrogel film: Mechanical, thermal and water barrier properties. *International Journal of Biological Macromolecules*, 118, 561–568. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.06.110>
- [144] Zhou, C., Yuan, S., Dai, T., Zhou, S., Zou, H., & Liu, P. (2022). Environment-adaptable PAM/PVA Semi-IPN hydrogels reinforced by GO for high electromagnetic shielding performance. *Polymer*, 253, 125028. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2022.125028>

- [145] V. Molefe, F., Khenfouch, M., S. Dhlamini, M., & M. Mothudi, B. (2017). Spectroscopic investigation of charge and energy transfer in P3HT/GO nanocomposite for solar cell applications. *Advanced Materials Letters*, 8(3), 246–250. <https://doi.org/10.5185/amlett.2017.1409>
- [146] Ansari, M. A., Mohiuddin, S., Kandemirli, F., & Malik, M. I. (2018). Synthesis and characterization of poly(3-hexylthiophene): Improvement of regioregularity and energy band gap. *RSC Advances*, 8(15), 8319–8328. <https://doi.org/10.1039/c8ra00555a>
- [147] Townsend, J. M., Beck, E. C., Gehrke, S. H., Berkland, C. J., & Detamore, M. S. (2019). Flow behavior prior to crosslinking: The need for precursor rheology for placement of hydrogels in medical applications and for 3D bioprinting. *Progress in Polymer Science*, 91, 126–140. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2019.01.003>
- [148] Yamada, M., & Kametani, Y. (2022). Preparation of Gellan Gum-Inorganic Composite Film and Its Metal Ion Accumulation Property. *Journal of Composites Science*. <https://doi.org/10.3390/jcs6020042>
- [149] Halim, N. F. A., Majid, S. R., Arof, A. K., Kajzar, F., & Pawlicka, A. (2012). Gellan Gum-LiI Gel Polymer Electrolytes. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 554(1), 232–238. <https://doi.org/10.1080/15421406.2012.634344>
- [150] Xiao, M., Yang, F., Im, S., Dlamini, D. S., Jassby, D., Mahendra, S., ... Hoek, E. M. V. (2022). Characterizing surface porosity of porous membranes via contact angle measurements. *Journal of Membrane Science Letters*, 2(1), 100022. <https://doi.org/10.1016/j.memlet.2022.100022>
- [151] Jing, X., Mi, H. Y., Lin, Y. J., Enriquez, E., Peng, X. F., & Turng, L. S. (2018). Highly Stretchable and Biocompatible Strain Sensors Based on Mussel-Inspired Super-Adhesive Self-Healing Hydrogels for Human Motion Monitoring. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 10(24), 20897–20909. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b06475>
- [152] Hwang, D.-K., Nam, J. E., Jo, H. J., & Sung, S.-J. (2017). Quasi-solid state electrolyte for semi-transparent bifacial dye-sensitized solar cell with over 10% power conversion efficiency. *Journal of Power Sources*, 361, 87–95. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.06.067>
- [153] de Oliveira, A. C., Vilsinski, B. H., Bonafé, E. G., Monteiro, J. P., Kipper, M. J., & Martins, A. F. (2019). Chitosan content modulates durability and structural homogeneity of chitosan-gellan gum assemblies. *International Journal of Biological Macromolecules*, 128, 114–123. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.01.110>
- [154] Busby, Y., List-Kratochvil, E. J. W., & Pireaux, J.-J. (2017). Chemical Analysis of the Interface in Bulk-Heterojunction Solar Cells by X-ray Photoelectron Spectroscopy Depth Profiling. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 9(4), 3842–3848. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b14758>
- [155] Auvergniot, J., Cassel, A., Foix, D., Viallet, V., Sez nec, V., & Dedryvère, R. (2017). Redox activity of argyrodite Li₆PS₅Cl electrolyte in all-solid-state Li-ion battery: An XPS study. *Solid State Ionics*, 300, 78–85. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2016.11.029>

- [156] Wang, G., Lin, Y., Xiao, X., Li, X., & Wang, W. (2004). X-ray photoelectron spectroscopy analysis of the stability of platinized catalytic electrodes in dye-sensitized solar cells. *Surface and Interface Analysis*, 36(11), 1437–1440. <https://doi.org/10.1002/sia.1905>
- [157] Zhang, D., Stojanovic, M., Ren, Y., Cao, Y., Eickemeyer, F. T., Socie, E., ... Grätzel, M. (2021). A molecular photosensitizer achieves a Voc of 1.24 V enabling highly efficient and stable dye-sensitized solar cells with copper(II/I)-based electrolyte. *Nature Communications*, 12(1), 1777. <https://doi.org/10.1038/s41467-021-21945-3>
- [158] Kim, D.-W., Jeong, Y.-B., Kim, S.-H., Lee, D.-Y., & Song, J.-S. (2005). Photovoltaic performance of dye-sensitized solar cell assembled with gel polymer electrolyte. *Journal of Power Sources*, 149, 112–116. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.01.058>
- [159] Berginc, M., Opara Krašovec, U., Jankovec, M., & Topič, M. (2007). The effect of temperature on the performance of dye-sensitized solar cells based on a propyl-methyl-imidazolium iodide electrolyte. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 91(9), 821–828. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2007.02.001>
- [160] Nath, B. C., Gogoi, B., Boruah, M., Sharma, shyamalima, Khannam, M., Ahmed, G. A., & Dolui, S. K. (2014). High performance polyvinyl alcohol/multi walled carbon nanotube/polyaniline hydrogel (PVA/MWCNT/PAni) based dye sensitized solar cells. *Electrochimica Acta*, 146, 106–111. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.08.134>
- [161] Karakuş, M. Ö., Yakışıklar, M. E., Delibaş, A., & Çetin, H. (2022). A roadmap for hydrogel-based quasi-solid electrolyte preparation for use in dye-sensitized solar cell. *Electrochimica Acta*, 427, 140841. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2022.140841>
- [162] Huo, Z., Tao, L., Wang, S., Wei, J., Zhu, J., Dong, W., ... Dai, S. (2015). A novel polysulfide hydrogel electrolyte based on low molecular mass organogelator for quasi-solid-state quantum dot-sensitized solar cells. *Journal of Power Sources*, 284, 582–587. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.03.049>
- [163] Aram, E., Ehsani, M., & Khonakdar, H. A. (2015). Improvement of ionic conductivity and performance of quasi-solid-state dye sensitized solar cell using PEO/PMMA gel electrolyte. *Thermochimica Acta*, 615, 61–67. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2015.07.006>
- [164] Wang, L., Huo, Z., Tao, L., Zhu, J., Zhang, C., Chen, S., & Dai, S. (2016). Quasi-solid-state dye-sensitized solar cell based on gel electrolyte with high gel to solution transition temperature using low molecular mass organogelator. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 329, 139–145. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2016.05.027>
- [165] Galliano, S., Bella, F., Bonomo, M., Viscardi, G., Gerbaldi, C., Boschloo, G., & Barolo, C. (2020). Hydrogel Electrolytes Based on Xanthan Gum: Green Route towards Stable Dye-Sensitized Solar Cells. *Nanomaterials*. <https://doi.org/10.3390/nano10081585>

- [166] Lu, Y., Zhao, X., & Fang, S. (2019). Characterization, Antimicrobial Properties and Coatings Application of Gellan Gum Oxidized with Hydrogen Peroxide. *Foods*. <https://doi.org/10.3390/foods8010031>
- [167] Nath, B. C., Gogoi, B., Boruah, M., Sharma, S., Khannam, M., Ahmed, G. A., & Dolui, S. K. (2014). High performance polyvinyl alcohol/multi walled carbon nanotube/polyaniline hydrogel (PVA/MWCNT/PAni) based dye sensitized solar cells. *Electrochimica Acta*, *146*, 106–111. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.08.134>
- [168] Al-Mubaddel, F. S., Aijaz, M. O., Haider, S., Haider, A., Almasry, W. A., & Al-Fatesh, A. S. (2016). Synthesis of chitosan based semi-IPN hydrogels using epichlorohydrine as crosslinker to study the adsorption kinetics of Rhodamine B. *Desalination and Water Treatment*, *57*(37), 17523–17536. <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1085915>
- [169] Feilong, Z., Jiajia, Z., Zhen, G., Man, Y., Siheng, L., Yongyang, S., ... Shutao, W. (2020). Flexible Dry Hydrogel with Lamella-Like Structure Engineered via Dehydration in Poor Solvent. *CCS Chemistry*, *2*(1), 533–543. <https://doi.org/10.31635/ccschem.019.201900007>
- [170] Bonifacio, M. A., Gentile, P., Ferreira, A. M., Cometa, S., & Giglio, E. De. (2017). Insight into halloysite nanotubes-loaded gellan gum hydrogels for soft tissue engineering applications. *Carbohydrate Polymers*, *163*, 280–291. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.01.064>
- [171] Zhu, Q., Yildirim, E., Wang, X., Soo, X. Y. D., Zheng, Y., Tan, T. L., ... Xu, J. (2019). Improved Alignment of PEDOT:PSS Induced by in-situ Crystallization of “Green” Dimethylsulfone Molecules to Enhance the Polymer Thermoelectric Performance. *Frontiers in Chemistry*, *7*(November), 1–11. <https://doi.org/10.3389/fchem.2019.00783>
- [172] Zabihi, F., Xie, Y., Gao, S., & Eslamian, M. (2015). Morphology, conductivity, and wetting characteristics of PEDOT:PSS thin films deposited by spin and spray coating. *Applied Surface Science*, *338*, 163–177. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.02.128>
- [173] Yağci, Ö., & Özdemir, O. K. (2022). Improving the electrical conductivity and electrochemical properties of PEDOT:PSS thin films by Ca and Mg doping. *Polymer Bulletin*, *79*(12), 11493–11509. <https://doi.org/10.1007/s00289-021-04028-7>
- [174] Wang, P., Luo, Z. gang, & Xiao, Z. gang. (2021). Preparation, physicochemical characterization and in vitro release behavior of resveratrol-loaded oxidized gellan gum/resistant starch hydrogel beads. *Carbohydrate Polymers*, *260*(November 2020), 117794. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2021.117794>
- [175] Liu, G., Chen, X., Liu, J., Liu, C., Xu, J., Jiang, Q., ... Liu, P. (2021). Fabrication of PEDOT:PSS/rGO fibers with high flexibility and electrochemical performance for supercapacitors. *Electrochimica Acta*, *365*, 137363. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.137363>
- [176] Chang, S. H., Chiang, C. H., Kao, F. S., Tien, C. L., & Wu, C. G. (2014). Unraveling the Enhanced Electrical Conductivity of PEDOT:PSS Thin Films for ITO-Free Organic Photovoltaics. *IEEE Photonics Journal*, *6*(4), 1–7. <https://doi.org/10.1109/JPHOT.2014.2331254>

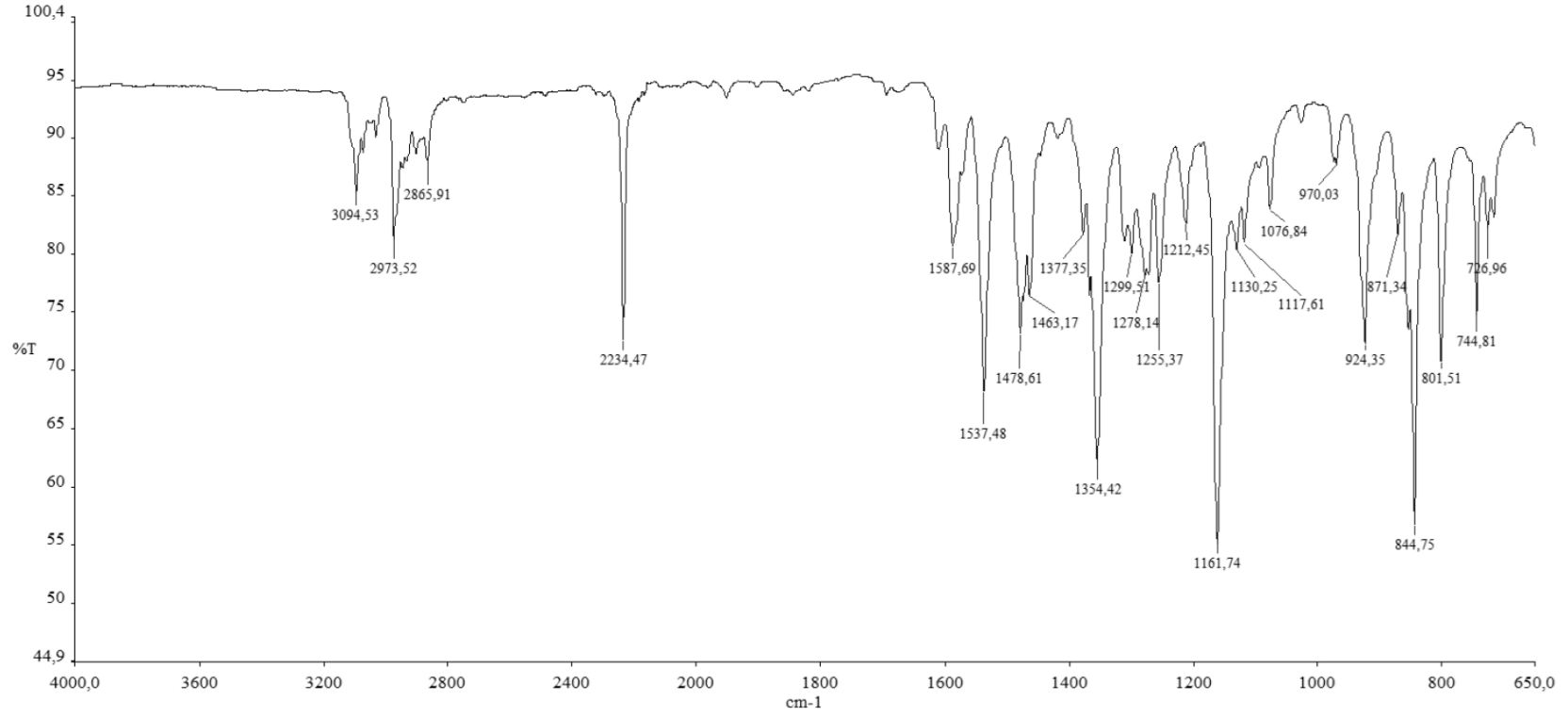
- [177] Ram, J., Singh, R. G., Singh, F., Kumar, V., Chauhan, V., Gupta, R., ... Kumar, R. (2019). Development of WO₃-PEDOT: PSS hybrid nanocomposites based devices for liquefied petroleum gas (LPG) sensor. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 30(14), 13593–13603. <https://doi.org/10.1007/s10854-019-01728-9>

EKLER

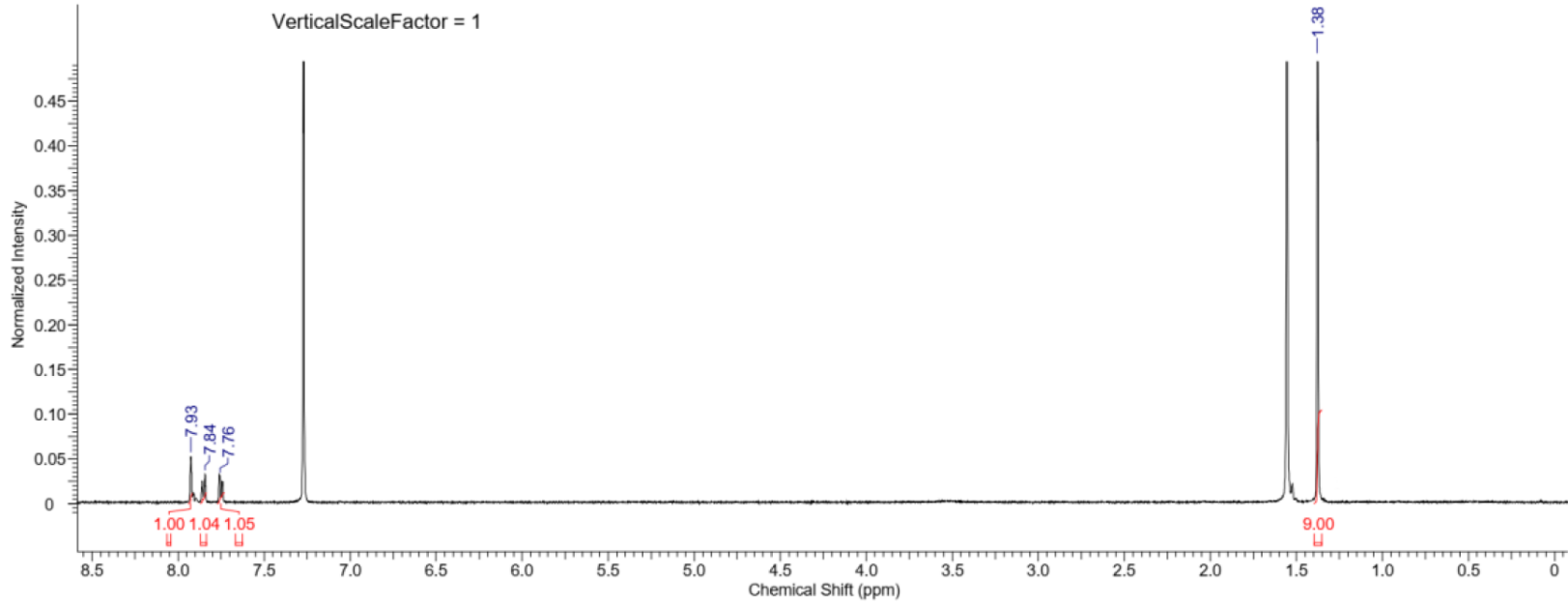
EK A. Sentezlenen ftalosiyanin bileşiklerine ait analiz spektrumları

EK A

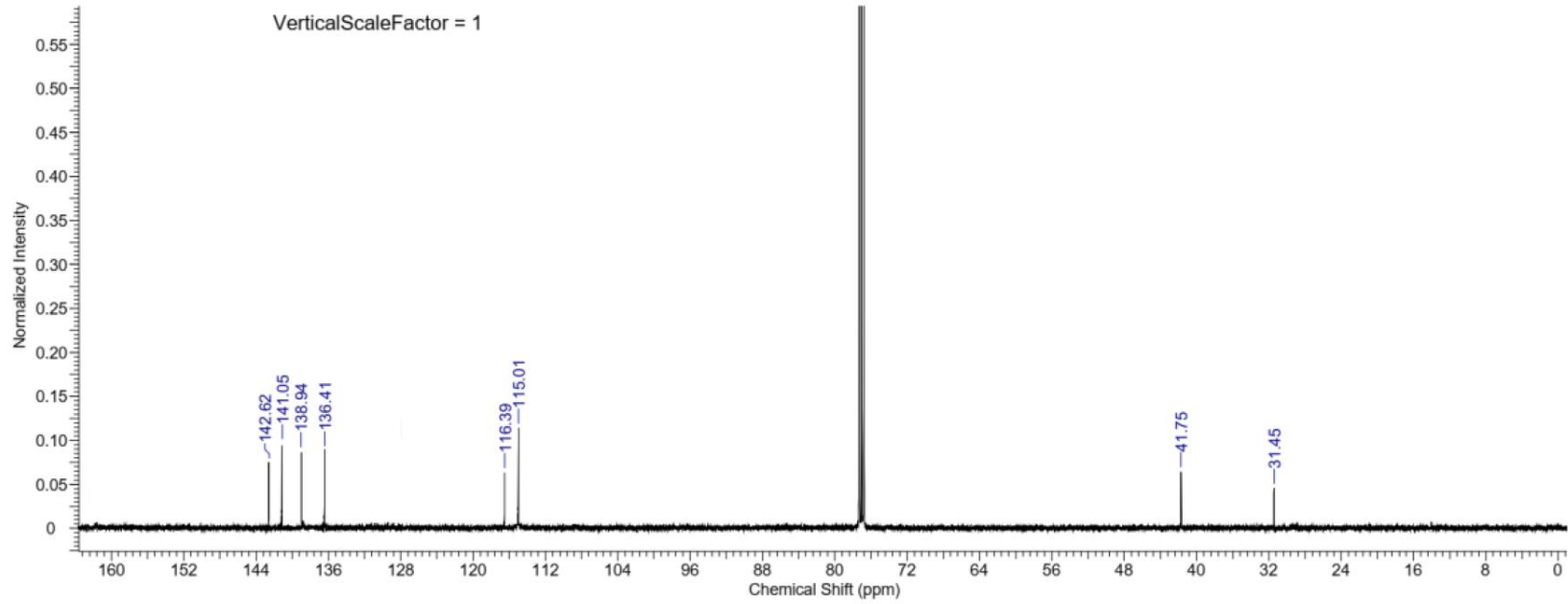
120



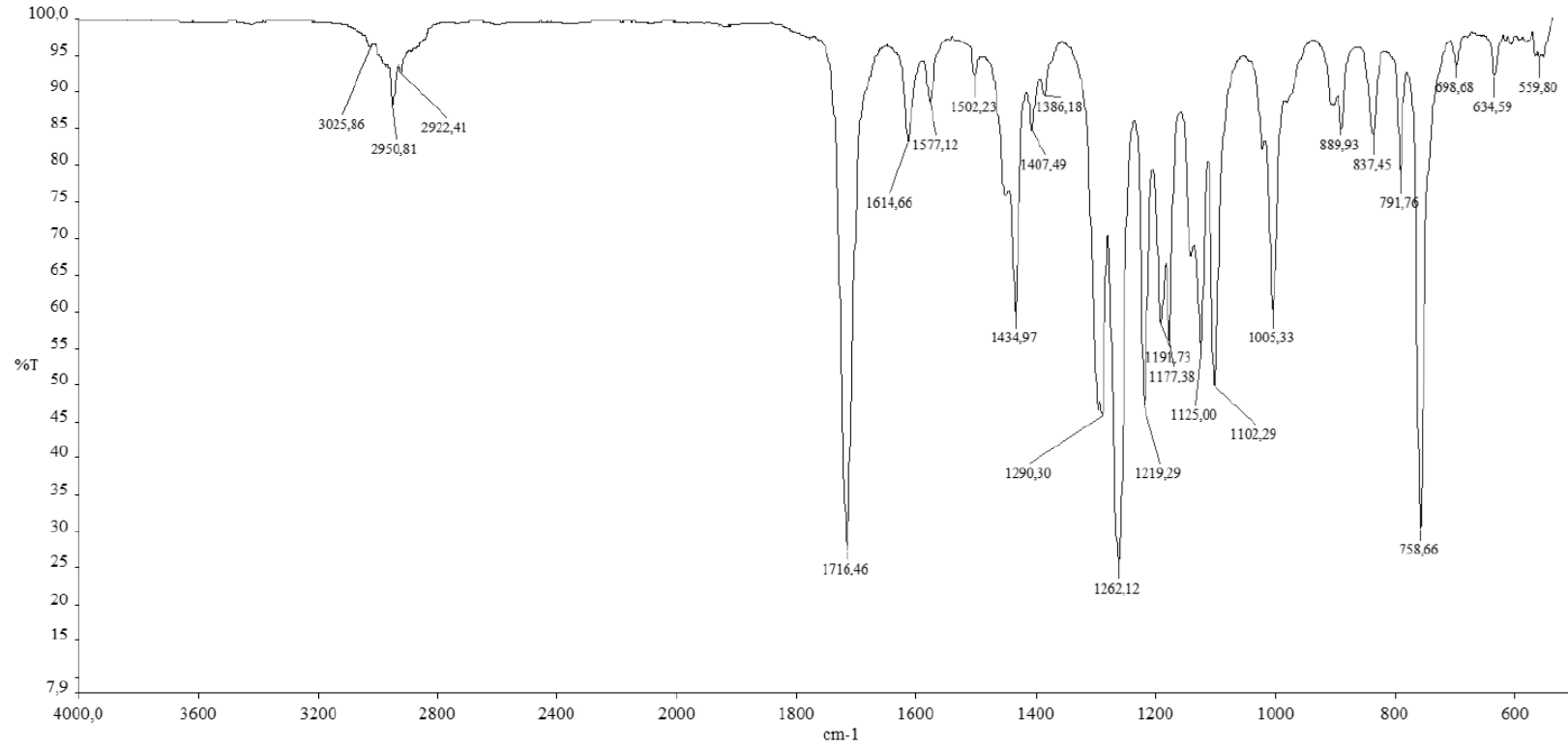
Şekil A.1. 4-Ter-bütilsülfanilftalonitril'in FTIR spektrumu.



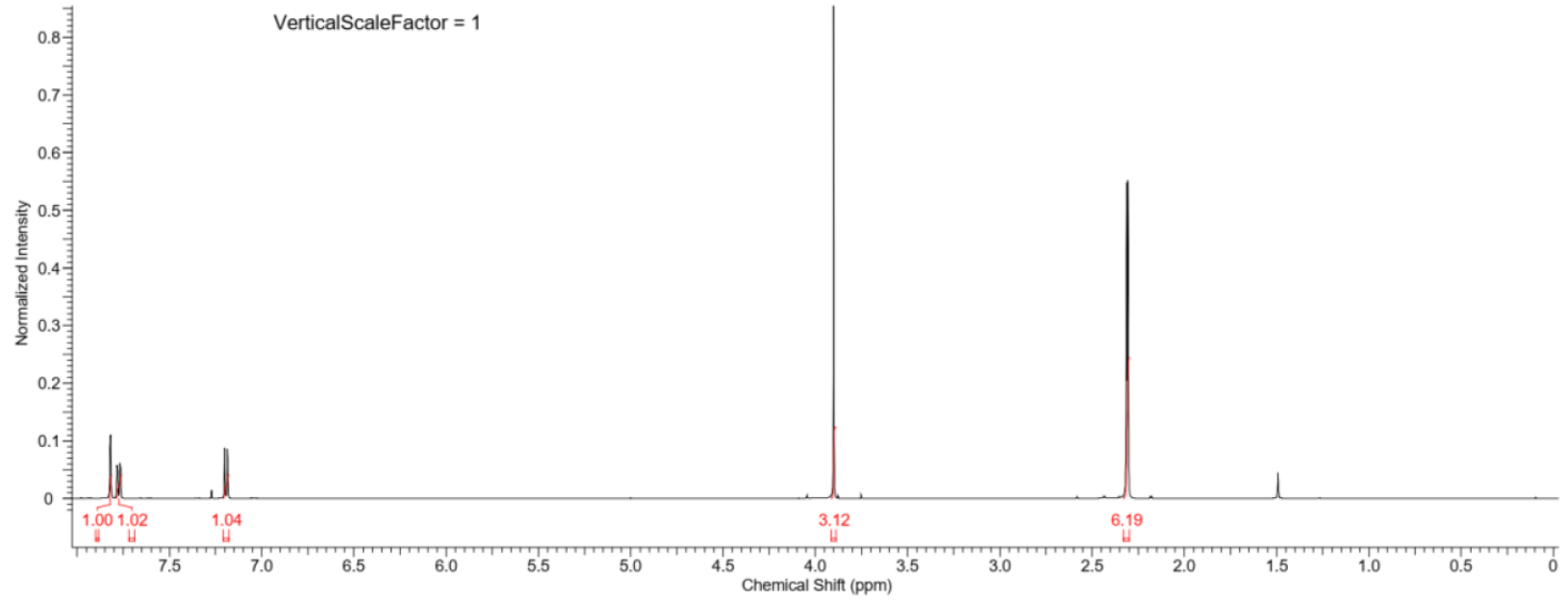
Şekil A.2. 4-Ter-bütilsülfanilftalonitril'in ^1H -NMR spektrumu.



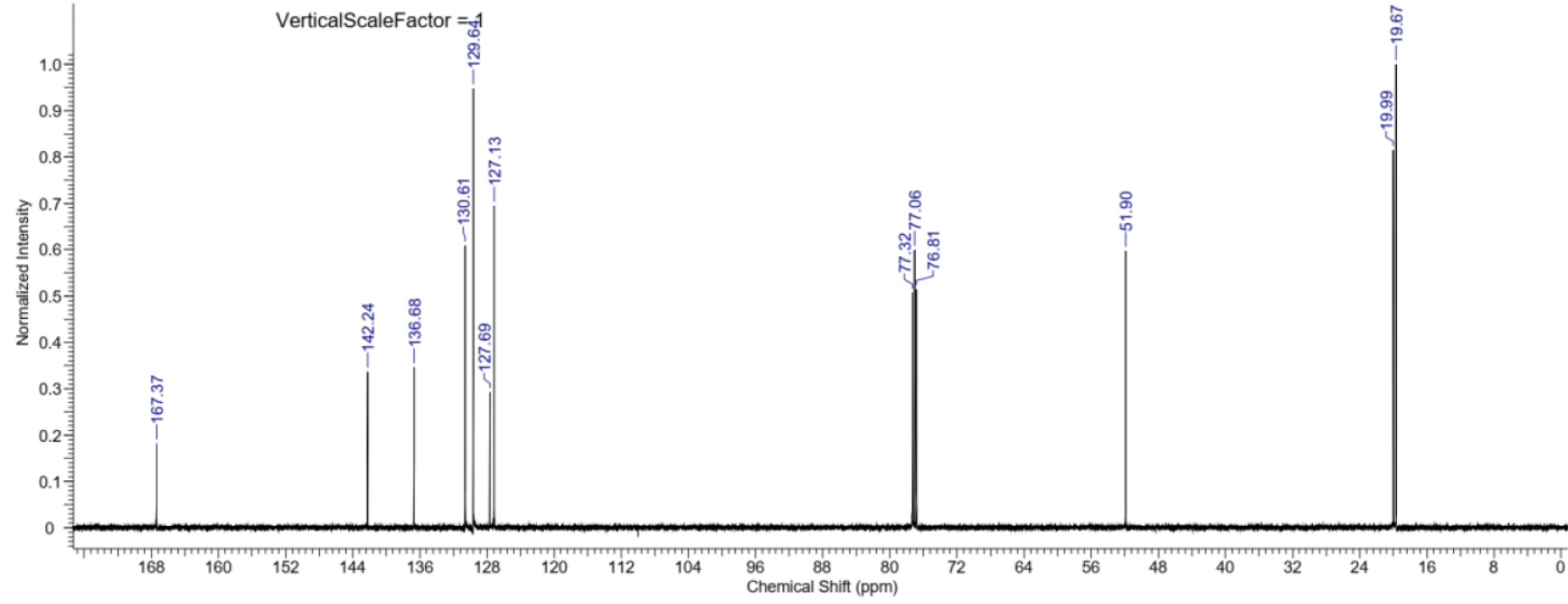
Şekil A.3. 4-Ter-bütilsülfanilftalonitril'in ^{13}C -NMR spektrumu.



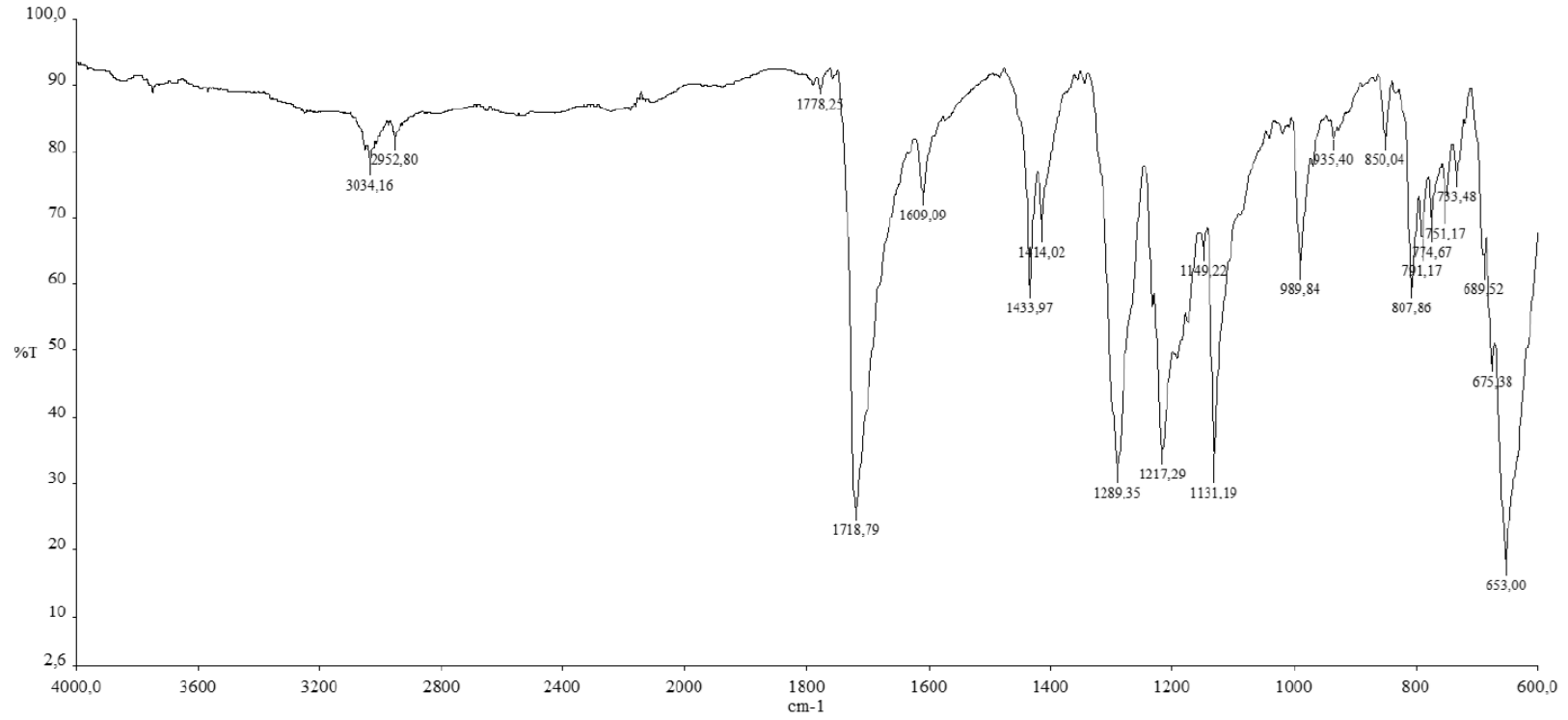
Şekil A.4. Metil 3,4-dimetilbenzoat bileşiğinin FTIR spektrumu.



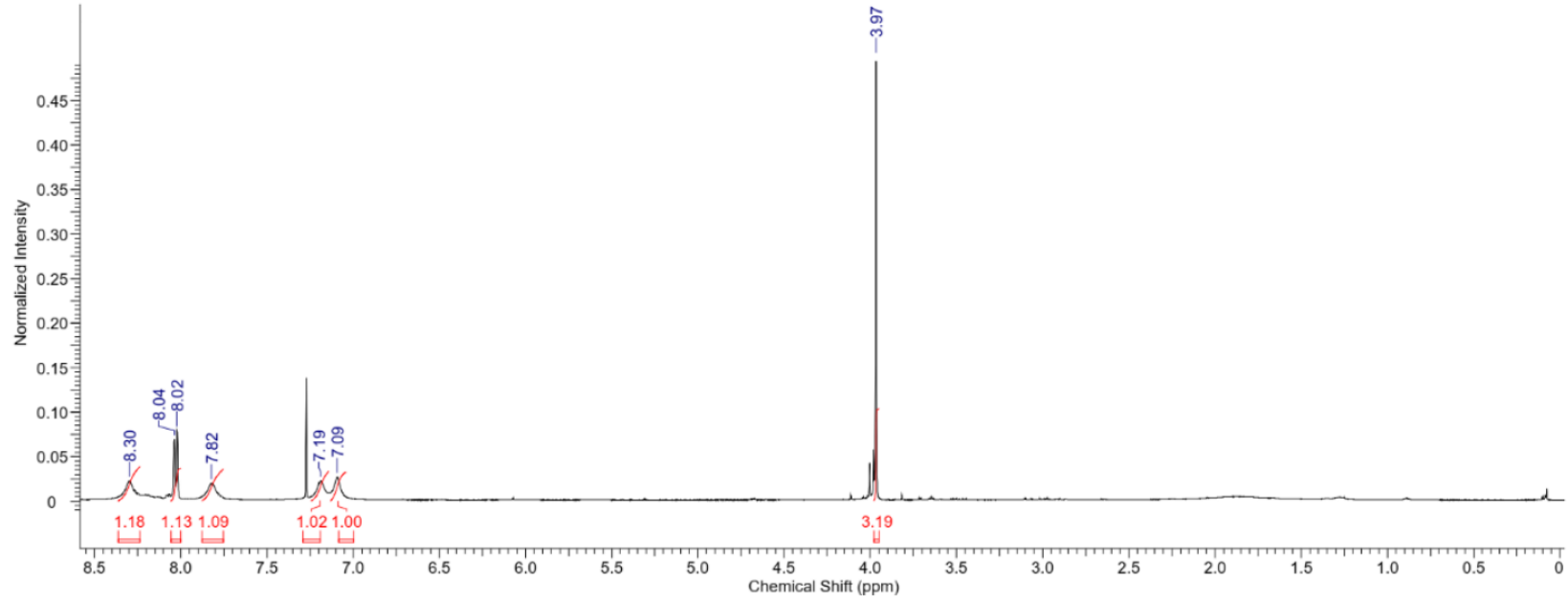
Şekil A.5. Metil 3,4-dimetilbenzoat bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.



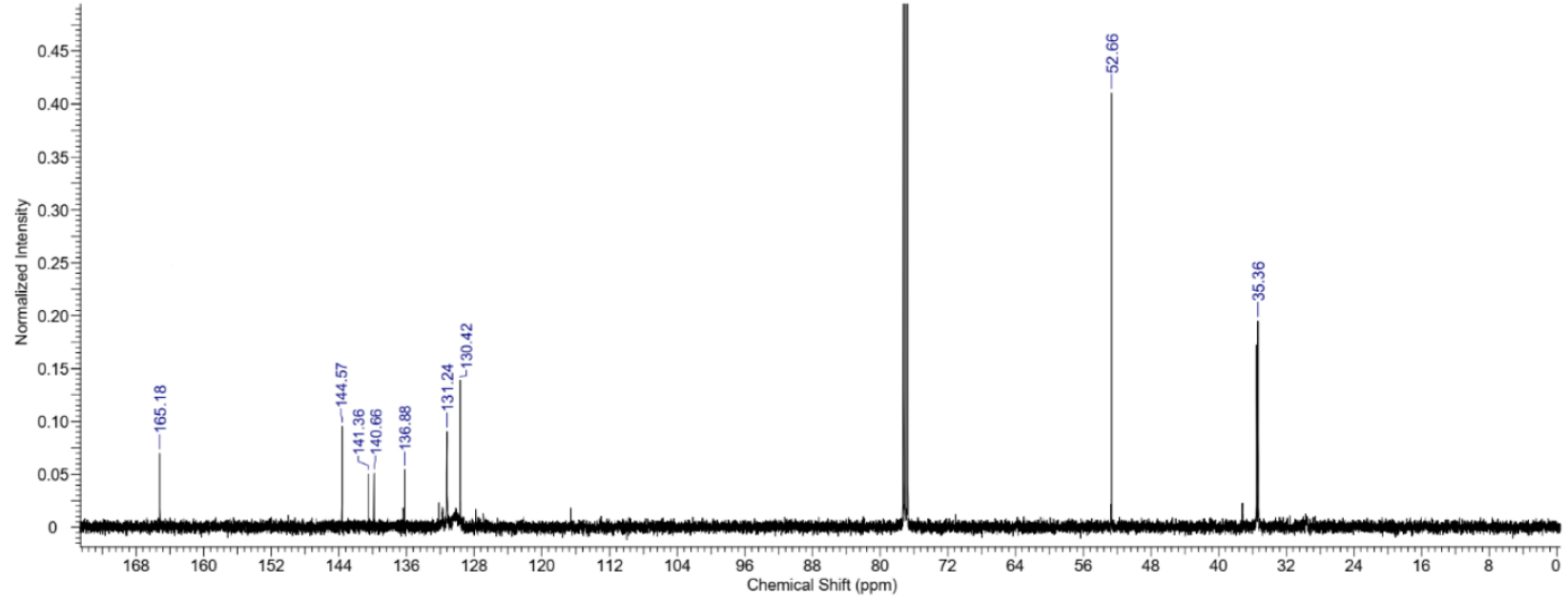
Şekil A.6. Metil 3,4-dimetilbenzoat bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu.



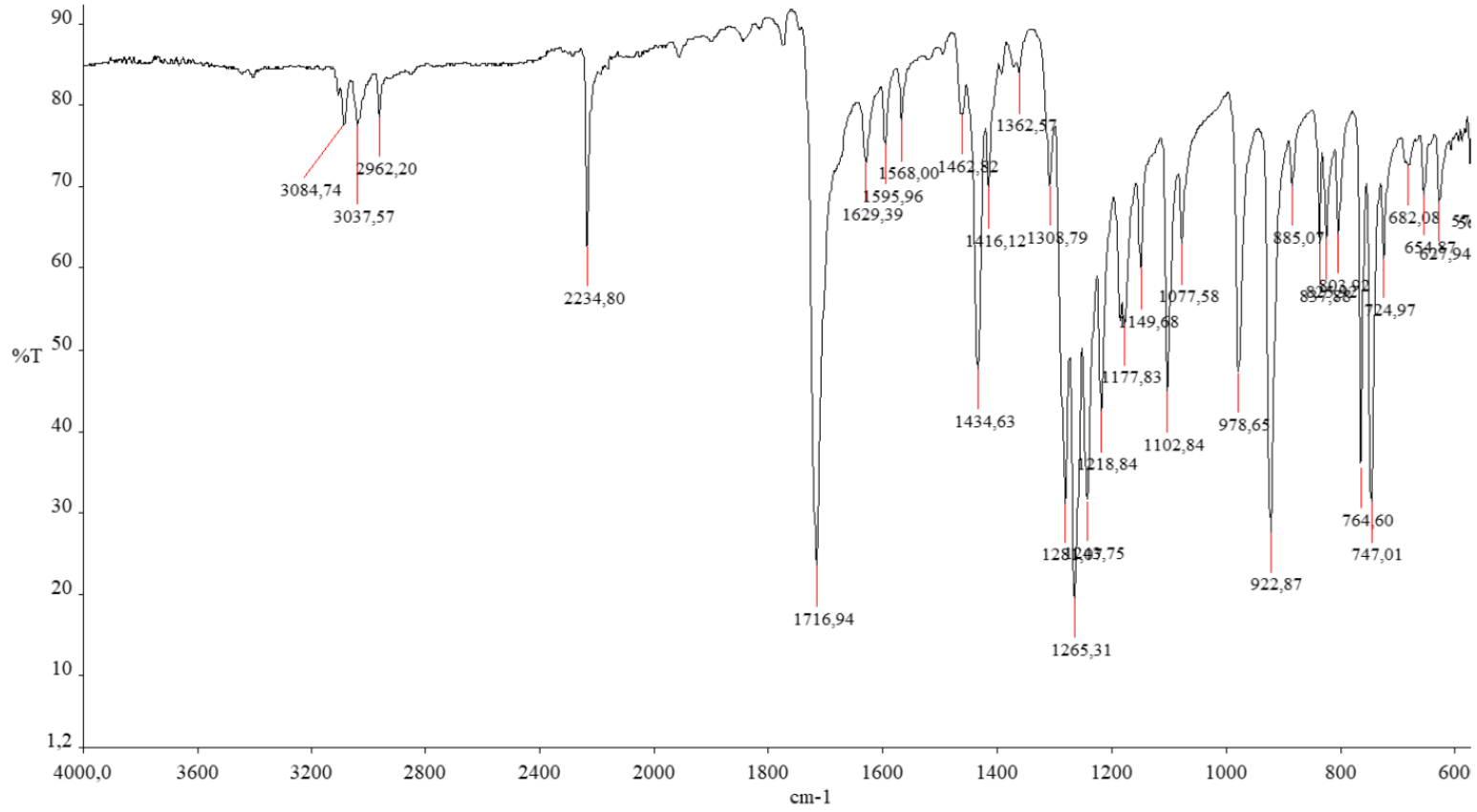
Şekil A.7. Metil 3,4-dibromometilbenzoat bileşiğinin FTIR spektrumu.



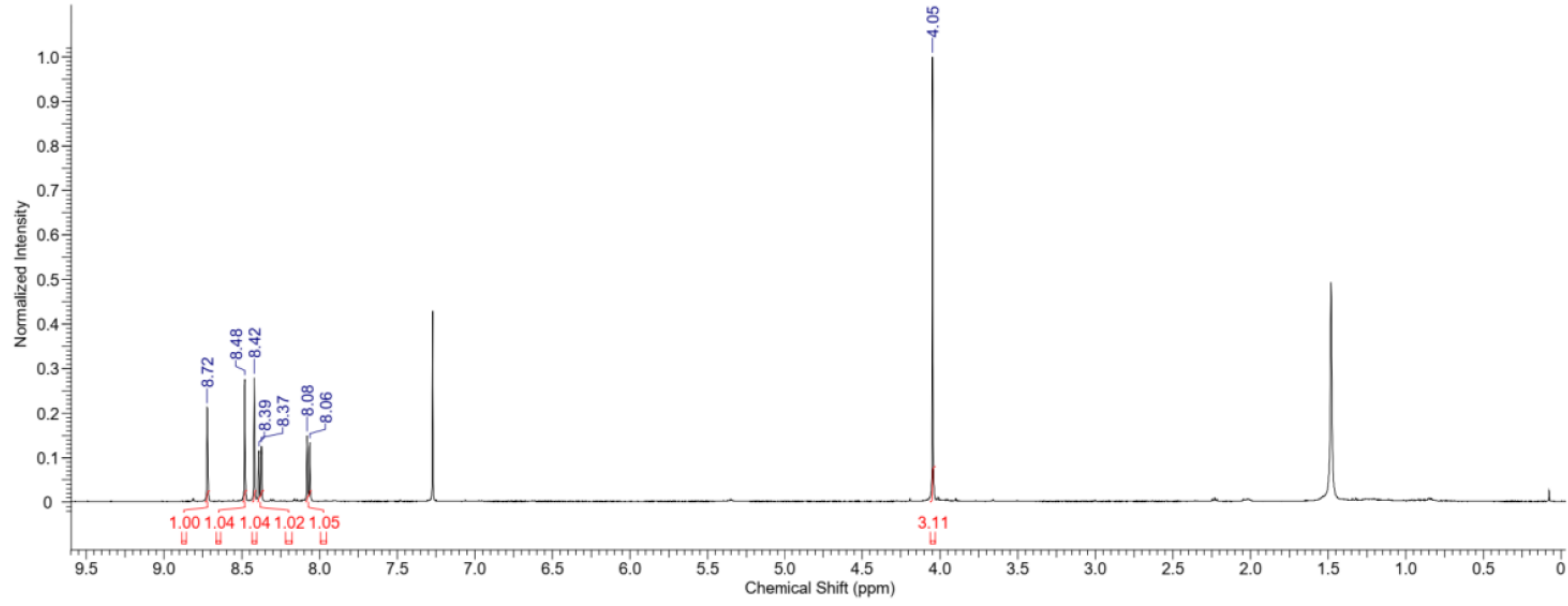
Şekil A.8. Metil 3,4-dibromometilbenzoat bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.



Şekil A.9. Metil 3,4-dibromometilbenzoat bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu.

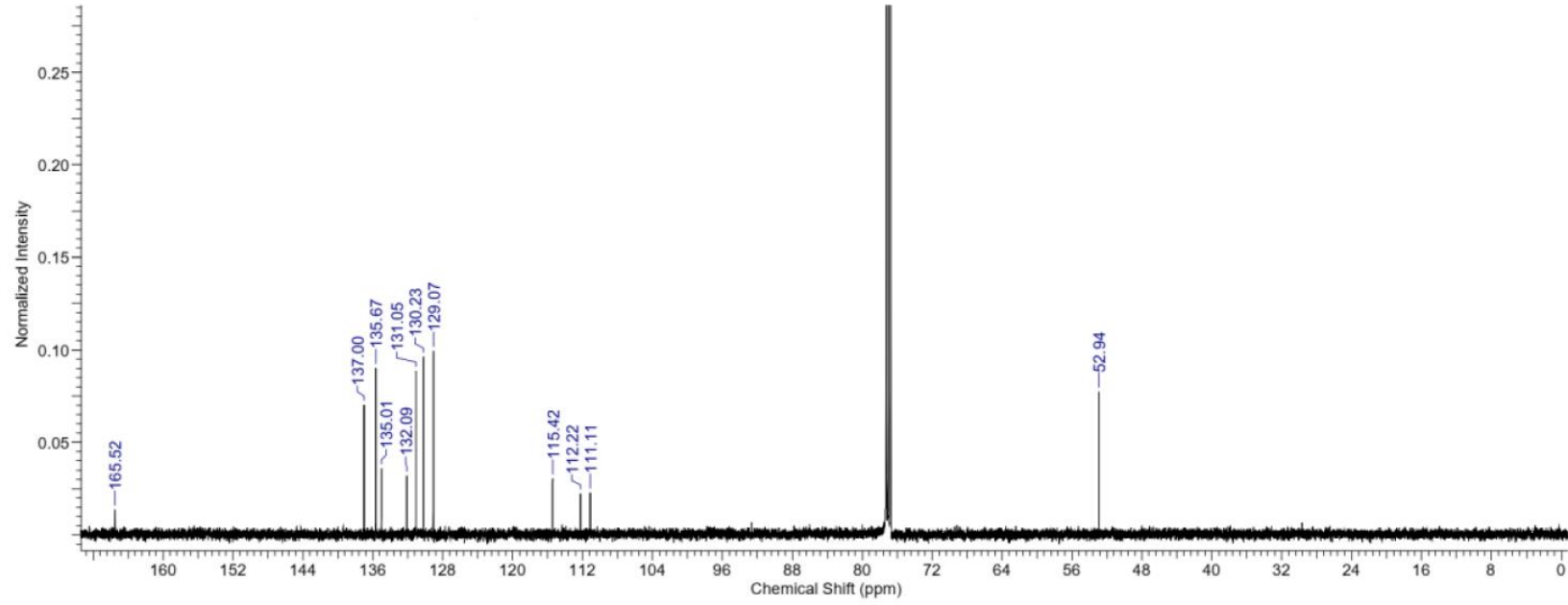


Şekil A.10. 6-Karboximetil-2,3-disiyanoaftalen bileşiminin FTIR spektrumu.

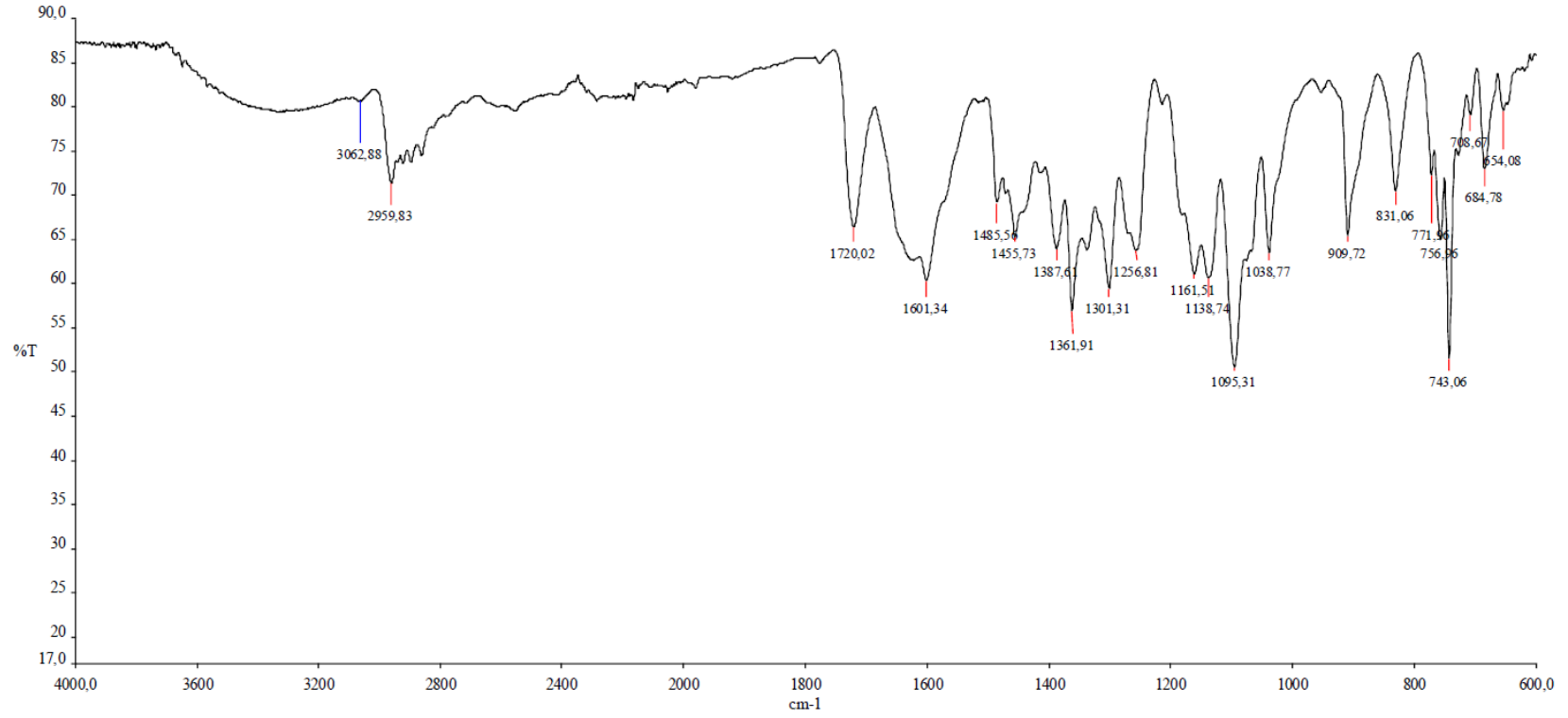


Şekil A.11. 6-Karboksimetil-2,3-disiyanonaftalen bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.

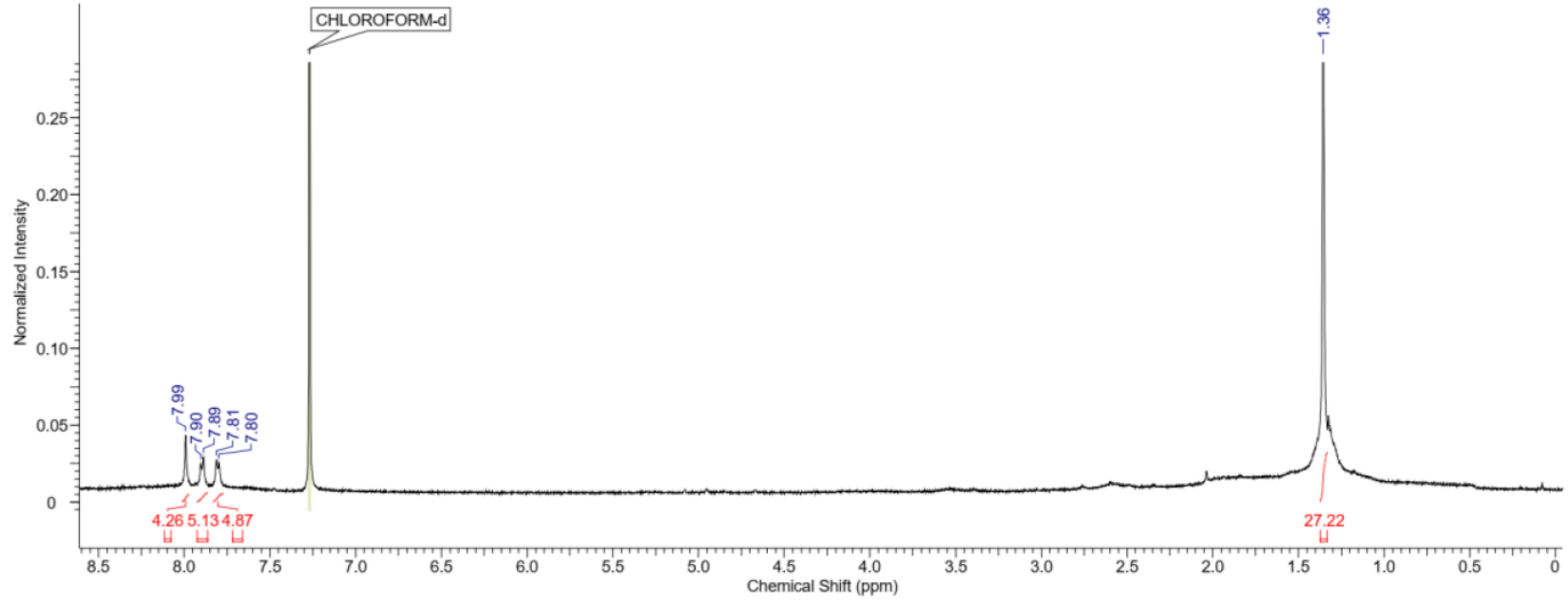
131



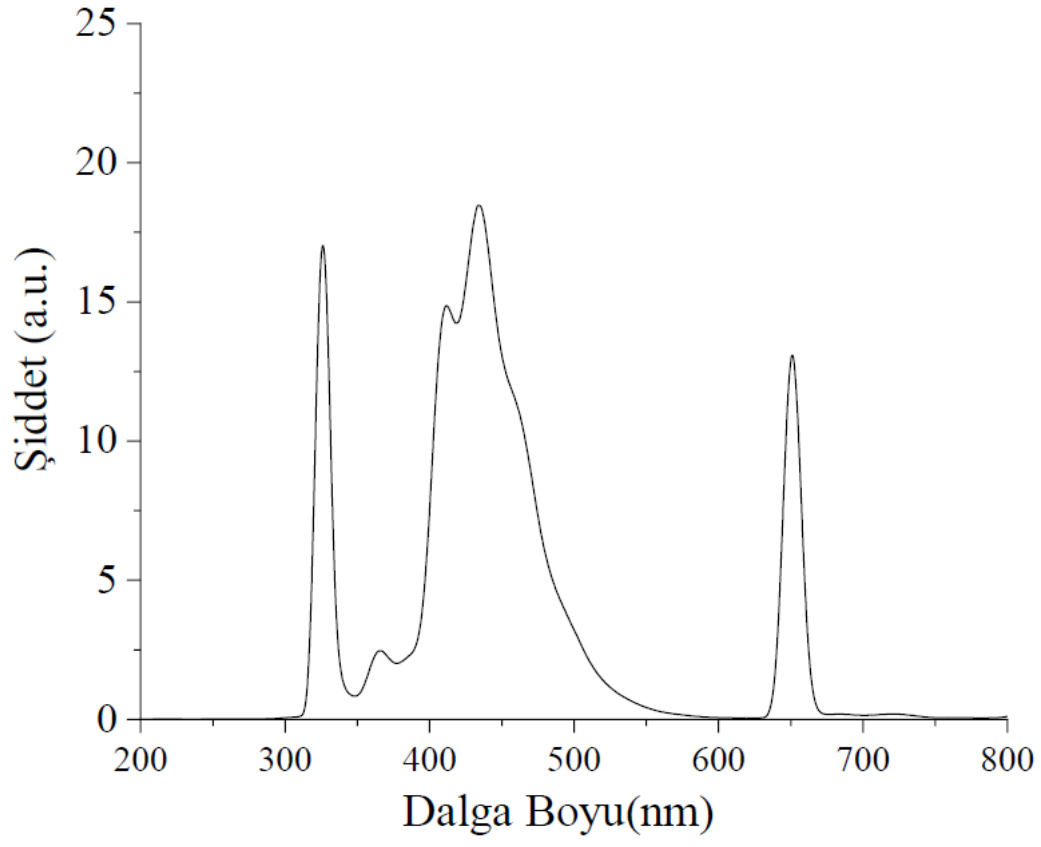
Şekil A.12. 6-Karboksimetil-2,3-disiyanonaftalen bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumu.



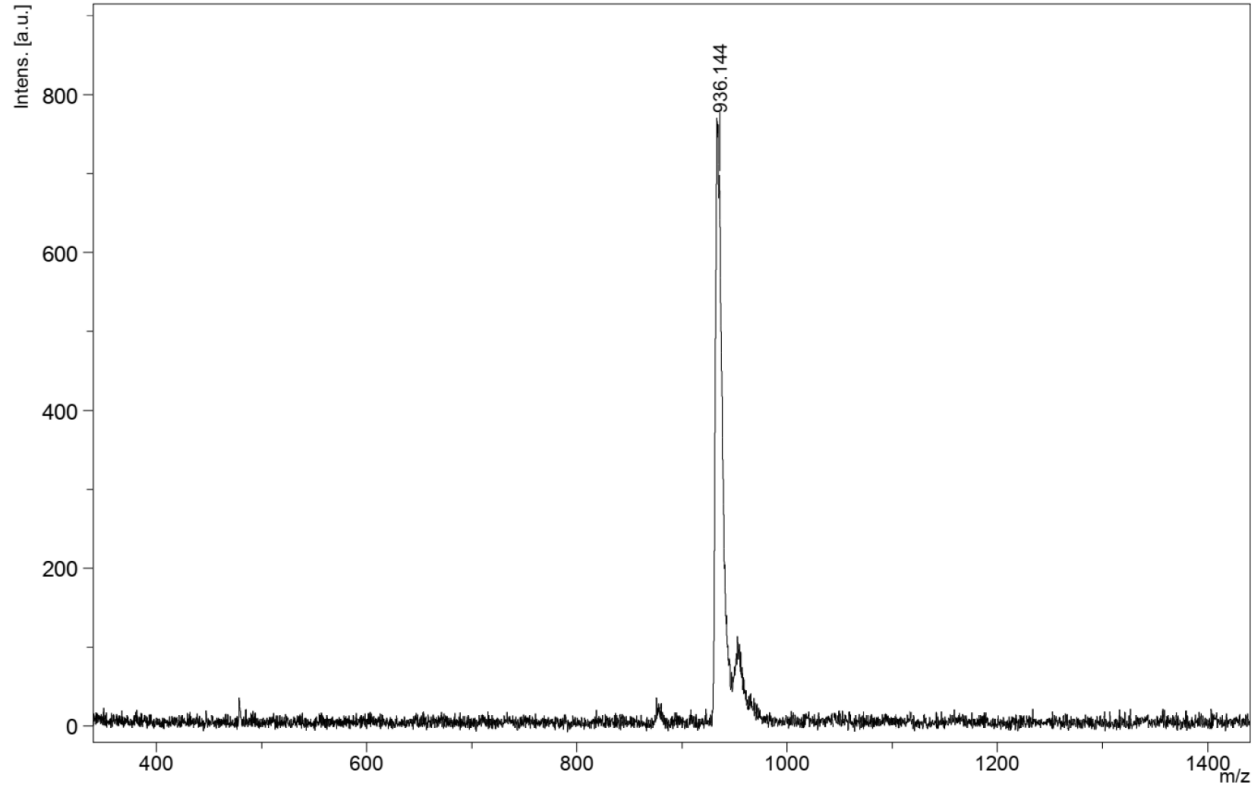
Şekil A.13. ZnNSPPc boyasına ait FTIR spektrumu.



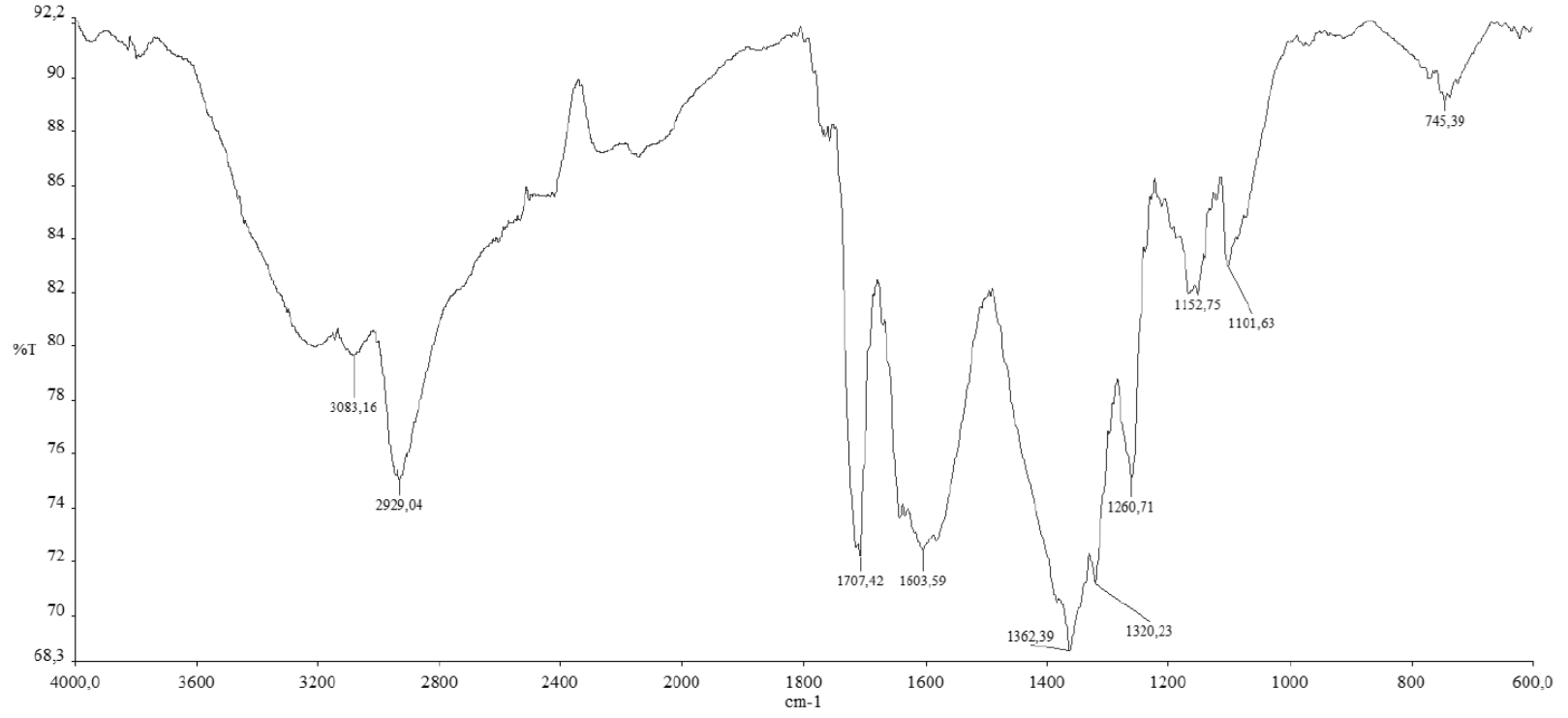
Şekil A.14. ZnNSPPc boyasına ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.



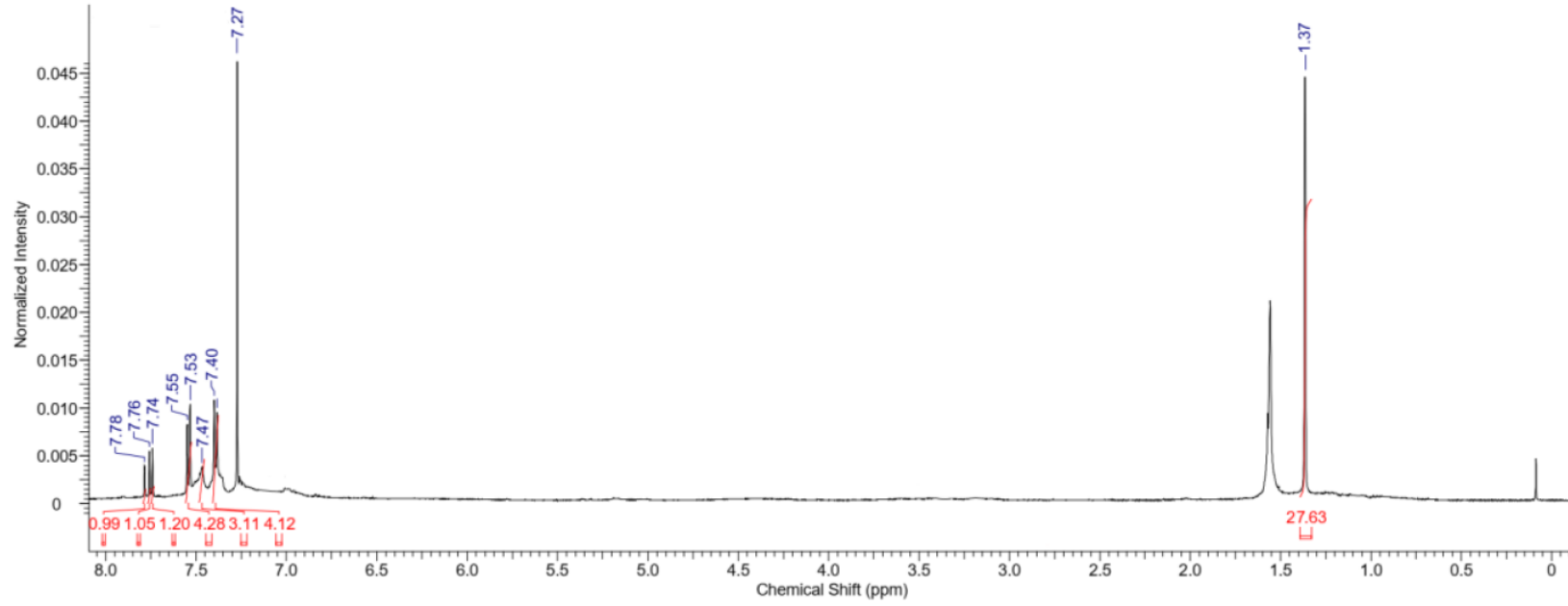
Şekil A.15. ZnNSPPc boyasına ait UV-Vis spektrumu.



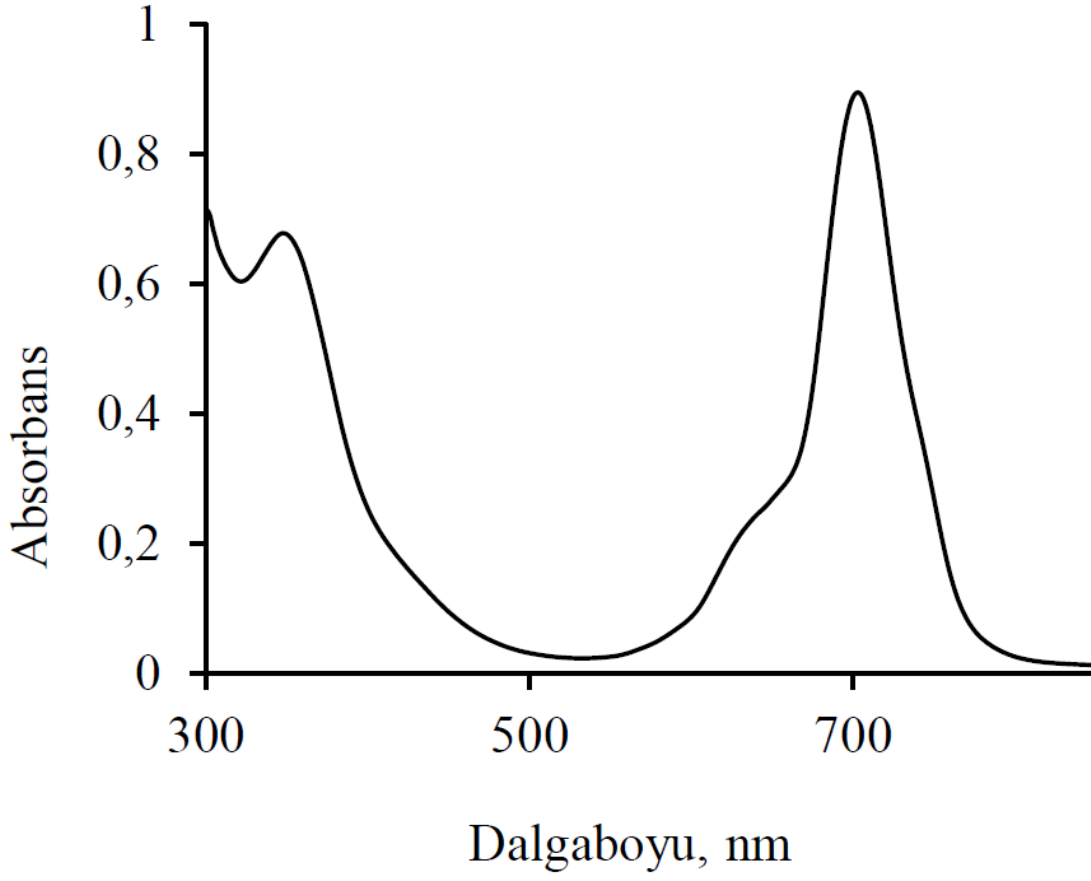
Şekil A.16. ZnNSPPc boyasına ait MS (MALDI-TOF) spektrumu.



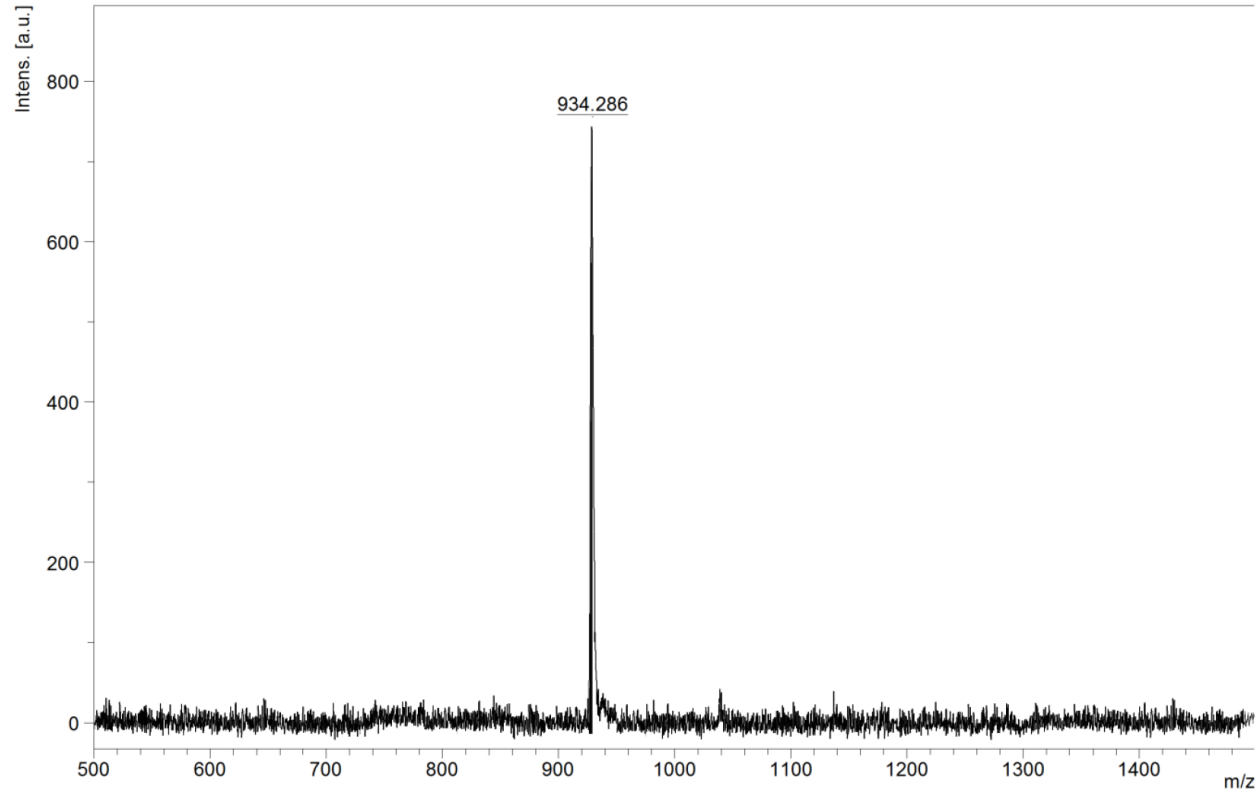
Şekil A.17. TiONSPPc boyasına ait FTIR spektrumu.



Şekil A.18. TiONSPPc boyasına ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.



Şekil A.19. TiONSPPc boyasına ait UV-Vis spektrumu.



Şekil A.20. TiONSPPc boyasına ait MS (MALDI-TOF) spektrumu.

ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Burak ÜNLÜ

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2014, Ankara Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya
- **Yükseklisans** : 2017, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Fizikokimya
- **Doktora** : Devam ediyor, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Fizikokimya

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

- 2016 yılından beri Sakarya Üniversitesinde Araştırma Görevlisi olarak çalışmaya devam etmektedir.
- 2021-2022 yılları arasında 119Z082 no'lu TÜBİTAK 1001 projesinde bursiyer olarak görev aldı.

TEZDEN TÜRETİLEN ESERLER:

- Ünlü, B., Türk, S. ve Özacar, M. 2022. Diphenylcarbazone And Tartrazine As Sensitizer Metal Complex Dyes For Dye Sensitized Solar Cells. *Eurasian Journal of Biological and Chemical Sciences*, 5(1), 5-8.
- Ünlü, B., Türk, S. ve Özacar, M. 2023. Novel Anti-Freeze And Self-Adhesive Gellan Gum/P3HT/LiCl Based Gel Electrolyte For Quasi Solid Dye Sensitized Solar Cells. *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects*, 674, 131869.
- Ünlü, B., Türk, S. Ve Özacar, M. 2024. Gellan gum/PEDOT:PSS gel electrolyte and application on quasi-solid dye sensitized solar cells, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 450, 115471
- Ünlü, B., Türk, S. ve Özacar, M. (2021, 24-26, Kasım). Theoretical Investigation Of Ligand and Metal Species Effects on Metal Complex Dyes Properties Used in Dye Sensitized Solar Cells. *4Th International Eurasian Conference on Biological and Chemical Sciences*, Turkey.

- Ünlü, B., Türk, S. ve Özacar, M. (2022, 20-23, Haziran). Investigation of Quasi-Solid State Dye Sensitized Solar Cell Containing Poly(3-Hexylthiophene) and LiCl with High Water Retention Capability. *VIII. Polymer Science and Technology Congress (PBT2022)*, Malatya, Turkey.
- Ünlü B., Türk, S. ve Özacar, M. (2022, 5-8, Temmuz). A Novel Conductive PEDOT:PSS/GG Hydrogel Electrolyte Based Dye Sensitized Solar Cell. *5th International Conference on Nanomaterials Science and Mechanical Engineering*, Portugal.
- Ünlü, B., Türk, S. ve Özacar, M. (2022, 1-6, Eylül). Hidrojel Elektrolitin Yarı Katı Hal Boya Duyarlı Güneş Pilleri Üzerindeki Kalınlık Etkisinin Araştırılması, *34. Ulusal Kimya Kongresi*, Yalova, Turkey.