

**T.C.  
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BOYA HASSASİYETLİ GÜNEŞ PİLLERİ İÇİN D- $\pi$ -D TÜREVLİ  
FTALOSİYANİNLERİN SENTEZLENMESİ, SPEKTROSKOPİK ve ELEKTRİKSEL  
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**KAAN ÇAKTI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA ANABİLİM DALI  
ANORGANİK KİMYA PROGRAMI**

**DANIŞMAN  
DOÇ. DR. İBRAHİM ERDEN**

**İSTANBUL, 2015**

T.C.

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BOYA HASSASİYETLİ GÜNEŞ PİLLERİ İÇİN D- $\pi$ -D TÜREVLİ  
FTALOSİYANİNLERİN SENTEZLENMESİ, SPEKTROSKOPİK ve ELEKTRİKSEL  
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Kaan ÇAKTI tarafından hazırlanan tez çalışması 05.08.2015 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Anorganik Kimya Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

**Tez Danışmanı**

Doç. Dr. İbrahim ERDEN  
Yıldız Teknik Üniversitesi

**Jüri Üyeleri**

Doç .Dr. İbrahim ERDEN  
Yıldız Teknik Üniversitesi

Doç .Dr. Mustafa OKUTAN  
Yıldız Teknik Üniversitesi

Doç .Dr. Bünyemin COŞUT  
Yıldız Teknik Üniversitesi

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

Bu proje, Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından “D- $\pi$ -A / D- $\pi$ -D Özellikli Organik Maddeler ile Bunların Rutentum, Çinko Komplekslerinin Sentezi ve Güneş Piline Uygulamaları” 113Z910 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

## ÖNSÖZ

---

Araştırmalarım sırasında, gerekli olan her türlü imkânı sağlayan Fen Edebiyat Fakültesi Dekanı, ve bana her konuda yardımcı olan ve her türlü konuda bilgi ve desteğini esirgemeyen değerli danışman hocam Sayın Doç. Dr. İbrahim ERDEN'e;

Çalışmalarım sırasında bana her konuda yardımcı olan ve destekleyen Arş. Gör. Fatma Aytan KILIÇARSLAN'a, Tayfun ACAR'a, Caner CEBECİ'ye ve Ahmet ÇETİNKAYA'ya;

Ayrıca benden maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman eksik etmeyen annem Özlem ÇAKTI ve babam Nedim ÇAKTI başta olmak üzere tüm akrabalarımın sonsuz teşekkür ederim.

Bu proje, Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından 113Z910 numaralı "D- $\pi$ -A / D- $\pi$ -D Özellikli Organik Maddeler ile Bunların Rutenyum, Çinko Komplekslerinin Sentezi ve Güneş Piline Uygulamaları" isimli projesi tarafından desteklenmiştir.

Ağustos, 2015

Kaan ÇAKTI

## İÇİNDEKİLER

---

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ.....	vii
KISALTMA LİSTESİ.....	viii
ŞEKİL LİSTESİ.....	ix
ÇİZELGE LİSTESİ .....	xi
ÖZET .....	xii
ABSTRACT.....	xiv
BÖLÜM 1	
GİRİŞ.....	1
1.1 Literatür Özeti .....	1
1.2 Tezin Amacı .....	1
1.3 Hipotez .....	3
BÖLÜM 2	
GENEL BİLGİ .....	5
2.1 Ftalosiyanimler .....	5
2.1.1 Ftalosiyanimlere Tarihsel Bakış.....	5
2.1.2 Ftalosiyanimlerin Yapısı .....	6
2.1.3 Ftalosiyanimlerin Fiziksel Özellikleri .....	7
2.1.4 Ftalosiyanimlerin Kimyasal Özellikleri .....	8
2.2 Ftalosiyanimlerin Sentezi .....	9
2.2.1 Substitüe Olmamış Ftalosianinlerin Sentezi .....	9
2.2.1.1 Metallsiz Ftalosiyanim ( $H_2Pc$ ) Sentezi.....	9
2.2.1.2 Metalli Ftalosiyanim (MPc) Sentezi .....	10
2.3 Ftalosiyanim Türleri.....	11
2.3.1 Taç Eterli Ftalosiyanimler .....	11
2.3.2 Süper Ftalosiyanimler .....	13

2.3.3	Kiral Ftalosiyanimler .....	14
2.3.4	Naftaftalosiyanimler .....	15
2.4	Ftalosiyanimlerin Spektral Özellikleri .....	15
2.4.1	NMR Spektroskopisi .....	15
2.4.2	IR Spektroskopisi .....	16
2.4.3	Kütle Spektroskopisi .....	16
2.4.4	UV Spektroskopisi .....	17
2.5	Ftalosiyanimlerde Agregasyon .....	19
2.6	Ftalosiyanimlerin Uygulama Alanları .....	20
2.7	Ftalosiyanimlerin Saflaştırma Yöntemleri .....	22
<b>BÖLÜM 3</b>		
<b>GÜNEŞ PİLLERİ .....</b>		
		<b>24</b>
3.1	Güneş Pilleri .....	24
3.1.1	Güneş Pillerinin Tarihçesi .....	24
3.1.2	Güneş Pili Çeşitleri .....	27
3.1.2.1	Kristal Silisyum .....	27
3.1.2.2	Amorf Silisyum .....	27
3.1.2.3	Galyum Arsenid (GaAs) .....	28
3.1.2.4	Kadmiyum Tellürid (CdTe) .....	28
3.1.2.5	Bakır İndiyum Diselenid (CuInSe <sub>2</sub> ) .....	28
3.2	Organik Boyar Maddeli Güneş Pili .....	28
3.2.1	Organik Boyar Maddeli Güneş Pili Oluşturan Elemanlar .....	30
3.2.1.1	İletken Camlar .....	30
3.2.1.2	Yarı-İletken Matris (TiO <sub>2</sub> Anot) .....	31
3.2.1.3	Boyar Madde .....	33
3.2.1.4	Elektrolit .....	34
3.2.1.5	Platin Kaplı Katot .....	35
3.2.2	Boyar Maddeli Güneş Pili Çalışma Prensibi .....	35
3.3	Arka Yüzeyden Aydınlatılan Boyar Maddeli Güneş Pilleri .....	36
3.4	Boya Duyarlı Güneş Pilleri .....	37
3.4.1	Açık Devre Voltajı .....	39
3.4.2	Maksimum Güç Noktası .....	39
3.4.3	Kısa Devre Akımı .....	40
3.4.4	Doyma Faktörü .....	40
3.4.5	Güç Dönüşüm Verimliliği .....	40
3.5	Fotofiziksel Özellikler .....	40
3.5.1	Floresans Kuantum Verimi ve Ömrü ( $\Phi_F$ , $\tau_F$ ) .....	40
<b>BÖLÜM 4</b>		
<b>KULLANILAN CİHAZLAR VE MADDELER .....</b>		
		<b>42</b>
4.1	Kullanılan Cihazlar .....	42
4.2	Kullanılan Maddeler .....	42

## BÖLÜM 5

DENEYSEL ÇALIŞMA .....	43
5.1 Başlangıç Maddelerinin ve Yeni maddelerin Sentezi .....	43
5.1.1 4-(Difenilamino)benzaldehit Sentezi (1).....	43
5.1.2 4-(difenilamino)fenil)metilen-imino ftalonitril Sentezi (2).....	43
5.1.3 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis[4-(difenilamino)fenil)metilen-imino) Çinko(II) Ftalosiyanın (3).....	44
5.1.4 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis[4-(difenilamino)fenil)metilen-imino) Kobalt(II) Ftalosiyanın Sentezi (4).....	45
5.1.5 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis[4-(difenilamino)fenil)metilen-imino) Nikel(II) Ftalosiyanın Sentezi (4).....	46

## BÖLÜM 6

TARTIŞMA .....	47
6.1 Sentez ve Karakterizasyon .....	47
6.2 Temel Hal Elektronik Absorpsiyon ve Floresans Spektrumları .....	56
6.3 Fotofiziksel ve Fotokimyasal Özellikler .....	61
6.3.1 Floresans Kuantum Verimi ve Ömrü .....	61
6.4 Boya Esaslı Güneş Pillerinin I-V Karakterizasyonu: .....	63

## BÖLÜM 7

SONUÇ VE ÖNERİLER .....	65
7.1 Çalışmanın Sonucu .....	65
KAYNAKLAR.....	66
ÖZGEÇMİŞ.....	72

## SİMGE LİSTESİ

---

A	Numune absorbansı
$A_{Std}$	Standart bileşğin absorbansı
Å	Angstrom
FF	Dolum Faktörü
F	Numunenin floresans emisyon eğrisi altındaki alan
ISC	Kısa devre akımı
$\eta$	Güç dönüşüm verimliliği
n	Numunenin çözöldüğü çözücünün reaktif indisi
$\eta_{Std}$	Standart bileşğin çözöldüğü çözücünün reaktif indisi
$\Phi_F$	Floresans kuantum verimi
$\tau_F$	Floresans kuantum ömrü

## KISALTMA LİSTESİ

---

CHCl <sub>3</sub>	Kloroform
CH <sub>3</sub> OH	Metanol
CoPc	Kobaltftalosiyenin
DBU	1,8-diazabisiklo [5.4.0]undek-7-en
DCM	Diklorometan
DMF	Dimetilformamid
DMSO	Dimetilsülfoksit
HOMO	Yüksek enerjili dolu moleküler orbital
LUMO	Düşük enerjili boş moleküler orbital
MPc	Metalli ftalosiyenin
MS	Kütle Spektroskopisi
NiPc	Nikelftalosiyenin
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
Pc	Ftalosiyenin
THF	Tetrahidrofuran
ZnPc	Çinkoftalosiyenin

## ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1.1	4-(difenilamino)benzaldehit bileşiğinin sentezi.....	3
Şekil 1.2	[4-(diphenylamino)benzylidene] Ftalonitril ve Çinko (3), Nikel (4) ve Kobalt (5) ftalosiyanın bileşiklerinin sentezi, (I) Toluene, 8 h, argon gazı (II) Çinko asetat, Nikel asetat, Kobalt asetat, DBU, n-pentanol, 10 h, argon gazı.....	4
Şekil 2.1	Metalsiz ftalosiyanın molekülü .....	6
Şekil 2.2	Metalli ftalosiyanın molekülü .....	6
Şekil 2.3	a) Porfirin b) Porfirazin c) Tetrabenzoporfirazin d) Ftalosiyanın .....	7
Şekil 2.4	Metallo ftalosiyanın kristal yapısının şematik gösterimi .....	8
Şekil 2.5	Ftalosiyanın en düşük enerjideki rezonans yapısı .....	9
Şekil 2.6	Metalsiz ftalosiyanın sentezi: i.lityum, pentanol ve hidroliz ii. Hidrokinon ile eritme iii. DBU ile pentanolde kaynatma iv. Amonyak, metanol, sodyum metoksit v. Yüksek kaynama noktasına sahip alkolde kaynatma .....	10
Şekil 2.7	Metalli ftalosiyanın genel sentez yöntemi .....	11
Şekil 2.8	Taç Eter Substitüe Ftalosiyanın .....	12
Şekil 2.9	Benzo [15-crown-5] Substitüe Ftalosiyanın Sentez Şeması.....	12
Şekil 2.10	Eksenel Pozisyonda Substitüent İçeren Taç Eterli Ftalosiyanın.....	13
Şekil 2.11	Substitüe Süper Ftalosiyanın Sentezi .....	13
Şekil 2.12	Kiral bir ftalosiyanın bileşiği .....	14
Şekil 2.13	Naftaftalosiyanın moleülleri .....	15
Şekil 2.14	2-karboksilftalosiyanın çinko (II)'nin H-NMR spektrumu .....	16
Şekil 2.15	2-Karboksilftalosiyanın çinko (II)'nin kütle spektrumu .....	17
Şekil 2.16	Metallo ftalosiyanın enerji diyagramı .....	17
Şekil 2.17	Tetranükleer Metallo Ftalosiyanın UV/Vis Spektrumu.....	18
Şekil 2.18	Farklı sıcaklıklarda 25 ve 50 °C' de metalsiz ftalosiyanın kloroform da alınan elektronik absorpsiyon spektrumu .....	20
Şekil 3.1	Yarı iletken matrisli bir güneş pilinin şematik gösterimi .....	26
Şekil 3.2	Organik boyar maddeli güneş pilinin temel yapısı.....	29
Şekil 3.3	Boyar maddeli güneş pilinin çalışma prensibinin şematik gösterimi.....	30
Şekil 3.4	15 nm gözenek çaplı nanokristal bir TiO <sub>2</sub> filminin FESEM görüntüsü [81]. .	32
Şekil 3.5	N <sub>3</sub> Rutenyum kompleksinin kimyasal yapısı .....	33
Şekil 3.6	Boyar madde esaslı güneş pilinin çalışma prensibi [95]. .....	35
Şekil 3.7	Organik boya esaslı güneş pili yapısı.....	37
Şekil 3.8	Boya sentezli güneş pilinin akım voltaj grafiği .....	39

Şekil 5.1	Bileşik 1'in sentez şeması.....	43
Şekil 5.2	Bileşik 2'nin Sentez Şeması .....	44
Şekil 5.3	Kompleks 3'ün Sentez Şeması.....	45
Şekil 5.4	Kompleks 4'ün Sentez Şeması.....	45
Şekil 5.5	Kompleks 5'in Sentez Şeması.....	46
Şekil 6.1	Trifenilamin FT-IR spektrumu.....	48
Şekil 6.2	4-aminoftalonitril FT-IR spektrumu .....	48
Şekil 6.3	Bileşik 1 FT-IR spektrumu.....	49
Şekil 6.4	Bileşik 2 FT-IR spektrumu.....	49
Şekil 6.5	Trifenilamin <sup>1</sup> H NMR spektrumu.....	50
Şekil 6.6	Bileşik 1 NMR spektrumu.....	51
Şekil 6.7	Bileşik 2 NMR spektrumu.....	51
Şekil 6.8	Kompleks 3'ün IR spektrumu .....	52
Şekil 6.9	Kompleks 4'ün IR spektrumu .....	53
Şekil 6.10	Kompleks 5'in IR spektrumu .....	54
Şekil 6.11	Bileşik 2'nin MALDI-TOF Spektrumu.....	54
Şekil 6.12	Kompleks 3'ün MALDI-TOF Spektrumu .....	55
Şekil 6.13	Kompleks 4'ün MALDI-TOF Spektrumu .....	55
Şekil 6.14	Kompleks 5'in MALDI-TOF Spektrumu .....	56
Şekil 6.15	Kompleks 3'ün farklı derişimlerde ölçülen absorpsiyon grafiği.....	57
Şekil 6.16	Kompleks 3'ün farklı çözücülerde ölçülen absorpsiyon grafiği .....	57
Şekil 6.17	Kompleks 4'ün farklı derişimlerde ölçülen absorpsiyon grafiği.....	58
Şekil 6.18	Kompleks 4'ün farklı çözücülerdeki absorpsiyon grafi .....	58
Şekil 6.19	Kompleks 5' in farklı derişimlerde çizilen grafiği .....	59
Şekil 6.20	Kompleks 5'in farklı çözücülerde ölçülen absorpsiyon grafiği.....	59
Şekil 6.21	Kompleks 3'ün kloroform'da emisyon, eksitasyon ve absorpsiyon grafiği .	60
Şekil 6.22	Kompleks 4'ün kloroform'da emisyon, eksitasyon ve absorpsiyon grafiği .	61
Şekil 6.23	Kompleks 5'in kloroform'da emisyon, eksitasyon ve absorpsiyon grafiği ..	61
Şekil 6.24	Aydınlık ve karanlık ortamlarında I-V Karakteristikleri (a) Ligant (b) CoPc (c) NiPc (d) ZnPc boya sentezli güneş pilleri .....	63
Şekil 6.25	Metalli (Zn, Co, Ni) ftalosiyanınlerin elektrolit görüntüleri .....	63
Şekil 6.26	Metalli (Zn, Co, Ni) ftalosiyanınlerin iletkenlik ölçümü görüntüleri .....	64
Şekil 6.27	Lab View 2011 programına bağlı Elektrometre.....	64

## ÇİZELGE LİSTESİ

---

Çizelge 5.1	4-(difenilamino)fenil)metilen-imino ftalonitril bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.....	44
Çizelge 6.1	Sentezlenen ftalosiyenin bileşiklerinin floresans verileri.....	62

**BOYA HASSASİYETLİ GÜNEŞ PİLLERİ İÇİN D- $\pi$ -D TÜREVLİ  
FTALOSİYANİNLERİN SENTEZLENMESİ, SPEKTROSKOPİK ve ELEKTRİKSEL  
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Kaan ÇAKTI

Kimya Ana Bilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Doç. Dr. İbrahim ERDEN

Ftalosiyanın bileşiklerinin son zamanlarda hem bilimsel çalışmalarda hemde endüstriyel uygulamalarda yoğun ilgi çekmeleri, sahip oldukları etkileyici renkleri, ftalosiyanın halkasına ait 18  $\pi$  elektron sistemi, periferel veya periferel olmayan konumlardaki süstitüentlerin çeşitliliği ve merkez metal katyonlarının farklı özelliklerinden kaynaklanmaktadır. Tüm bu özellikler ilgi çekici optik özellikler sağlamaktadır. Ayrıca yapısal ve koordinasyon özelliklerinden dolayı ışık yayan diyotlar (LED), güneş pilleri, elektrokatalizörler, elektrokromik aygıtlar, fotohassaslaştırıcılar gibi birçok alanda kullanım imkanı bulmaktadır.

Organik madde esaslı güneş pillerinde (DSSCs) çok çeşitli sınıflara ait boya özellikte maddeler kullanılmaktadır. Porfirinler, porfirazinler, ftalosiyanınlar, polipiridinler, kumarinler, indolinler, trifenilaminler, konjüge polimerler, fluorene bu sınıflar içinde yer almaktadır. Bu maddelerin, elektronik olarak görünür bölgede sahip oldukları yüksek absopsiyon katsayısı ( $\epsilon > 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) çok önemlidir.

Bu tez çalışmasında 4-(Difenilamino) benzaldehid substitüe grubu içeren D- $\pi$ -D özellikli yeni nikel, kobalt, rutenyum ve çinko ftalosiyanın komplekslerinin sentezi gerçekleştirildi. Sentezlenen bileşiklerin diğer önemli özelliklerin yanında DSSCs

uygulamaları için yüksek molar soğurma katsayılarına sahip oldukları görüldü. Molekülde elektron verici (D) grup olarak trifenilamin ve diğer elektron verici (D) olarak ftalosiyanın grubu bulunmaktadır. Bu maddelerde elektron hareketini  $\pi$ -konjugasyonu ile sağlayan imin grubu ile bulunmaktadır.

Sentezlenen tüm komplekslerinin yapısı elementel analiz, FTIR, UV-vis, H-NMR, Floresans ve MS ile aydınlatıldı. Ayrıca, güneş pili üretimleri ve karakterizasyonları için ITO üzerine kaplanan maddelerin önce karanlık ortamda daha sonra ışıklı ortamda pil akım voltaj ölçümleri yapıldı.

**Anahtar Kelimeler:** Ftalosiyanın, D- $\pi$ -D, DSSC's, OLED, Güneş Pilleri

**THE SYNTHESIS OF D- $\pi$ -D DERIVATED PHTHALOCYANINES FOR  
DYE-SENSITIZED SOLAR CELL, INVESTIGATION OF SPECTROSCOPIC AND  
ELECTRICAL PROPERTIES**

Kaan ÇAKTI

Department of Chemistry

MSc. Thesis

Adviser: Assoc. Prof. İbrahim ERDEN

Recently the phthalocyanine compounds both in the scientific intense interest in attracting industrial applications, impressive color they have, of the phthalocyanine ring 18  $\pi$  electron system, a variety of substituents in non-peripheral or peripheral location and the center is due to the different characteristics of the metal cation. All these features provide interesting optical properties. In addition, structural and coordination due to the properties of light emitting diodes (LEDs), solar cells, electrocatalysts are, electrochromic devices, which find use in many areas, such as the possibility of photosensitiser with.

Solar cells based on organic materials (dsscs) materials are used in a wide variety of paint feature class. Porphyrins, porphyrazines, phthalocyanines, polipirid, coumarins, indolines, triphenylamine days, conjugated polymers, fluorene is located in these classes. These substances, they have higher the absorption coefficient in the region appear electronically ( $\epsilon > 10^5 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) is very important.

In this thesis of 4-(Diphenylamino) benzaldehyde containing substituents D- $\pi$ -D features new nickel, cobalt, ruthenium and zinc phthalocyanine synthesis was performed complex. Besides other important properties of the synthesized

compounds it was found to have application for dsscs high molar absorption coefficient. Electron-donor molecules (D) and other electron donating triphenylamine as a group (D) are group's phthalocyanine. This material enables the movement of electrons in the  $\pi$ -conjugation are the imine group.

The structure of all synthesized complex, elemental analysis, FTIR, UV-vis, H-NMR and MS were illuminated with fluorescence. In addition, to solar cell production and characterization of the coated material on ITO in the darkness before the light conditions then current battery voltage measurements were performed.

**Keywords** Phthalocyanine, D- $\pi$ -D, DSSC's, OLED, Dyes and Sensitized Solar Cell

#### 1.1 Literatür Özeti

Güneş enerjisinden elektrik enerjisi elde edilmesi fotovoltaik sistemlerle mümkündür. Fotovoltaik (photovoltaic) ismi Yunanca'da ışık anlamına gelen "phos" ve elektriğin öncülerinden olan Alessandro Volta'nın "voltaic" kelimelerinin bir araya gelmesiyle ortaya çıkmıştır. Fotovoltaik etki ilk olarak 1839 yılında Fransız fizikçi Alexandre Edmond Becquerel tarafından keşfedilmiştir. 1876 yılında ise William G. Adams ve Richard E. Day tarafından silisyum kristalleri bulunmuştur. Ancak 1905'te Albert Einstein tarafından fotovoltaik etki düzgün bir şekilde ifade edilmiş ve bu sayede 1921 yılında Nobel Fizik Ödülü kazanmıştır. 1950 yılında silisyum hücrelerinin verimi % 4 olarak Daryl Chapin, Calvin Fuller ve Gerald Pearson tarafından ortaya konulmuştur.

#### 1.2 Tezin Amacı

Günümüzde organik elektronik malzemeler modern teknolojilerde önemli bir yapı taşı oldu, çünkü yarı iletken tekniklere kıyasla organik maddelerin kullanımı çok daha düşük maliyette olmaktadır. İlk olarak Prof. Dr. Michael Graetzel tarafından geliştirilen ve bir bitki yaprağındaki fotosentez basamaklarının kopyalanması ile ortaya çıkarılmıştır. Boya duyarlı organik güneş pillerinde (DSSCs) çok çeşitli sınıfa ait boya özellikte maddeler kullanılmaktadır. Porfirinler, porfirazinler, ftalosiyanınlar, polipiridinler, kumarinler, indolinler, trifenilaminler, konjuge polimerler, fluorene bu sınıflar içinde yer almaktadır.

Ftalosiyeninler (Pcs), delokalize 18  $\pi$  elektron sistemine bağlı aromatik makrosikliklerin bir ailesidir. Ftalosiyeninler ile çalışılmasının temel nedeni onların optik, elektronik, katalitik ve yapısal özelliklerinden dolaydır. Ftalosiyeninlerin yapılarında çeşitli modifikasyonların yapılması fotokimyasal ve fotofiziksel özelliklerinin gelişmesinde etkili olduğu gösterildi [1]. Ftalosiyeninler birçok alanda; Langmuir filmlerinde [2], kimyasal sensörlerde, yarı iletkenler [3,4] ve sıvı kristal [5] alanlarında kullanılır. Tıpta, ftalosiyeninler fotodinamik terapi [6] alanında önemli bir rol oynar. Ayrıca kataliz, veri depolama, kimyasal sensör, güneş pili [7-9] gibi alanlarda kullanılırlar.

En yüksek pil verimi rutenyum polipiridil türevli yapılardır. Rutenyum polipiridil boyları bugüne kadar en yüksek verim elde edilen boylar olmalarına rağmen çeşitli dezavantajları bulunmaktadır [10-16]. Bu boyları sınırlayan faktörler arasında sentezlerinin zor olması, çıkış maddelerinin pahalı olması, molar soğurma katsayılarının düşük olması ve güneş spektrumunun çok dar bir aralığında soğurma yapmaları sayılabilir. Organik maddeler ise, Rutenyum tabanlı kromoforlara göre daha yüksek molar absorpsiyon katsayısına sahiptirler ve molekül yapısında çok fazla modifikasyon alternatifine sahiptirler. Böylece istenilen aralıkta absorpsiyon yapan organik maddelerin tasarlanması ve sentezi mümkündür [17-20].

Literatüre göre; organik materyallerin uyarılma ömürleri çok kısa olduğundan sadece 10 nm kadar bir uzaklığa iletim gerçekleşebilmektedir. Bu uzaklıktan daha uzak bir mesafe söz konusu ise foto iletim kaybolur ve güneş pili etkinliği azalır. Bu durum göz önünde bulundurularak son zamanlarda organik piller "bulk heterojunction" olarak hazırlanmaktadır. Bunun için Donör ve akseptör bileşiklerden bir karışım oluşturulmakta, böylece donör-akseptör temas yüzeyi arttırılarak iletimin kolaylaşması sağlanmaktadır. Ayrıca iletimin daha verimli olması için organik katman son derece ince yapılmalıdır [21-26].

D- $\pi$ -A / D- $\pi$ -D grupları içeren organik bileşikler ile etkin bir fotovoltaj performansın elde edilmesi beklenmektedir. Sentezlenen bu organik maddelerin performansı şu etkenlere bağlıdır.

- IR bölgeye yakın UV-vis bölgede geniş absorpsiyon dalga boyu vermesi
- Uyarılmış durumdan ITO iletim bandına kolay elektron aktarması

- Donör-Akseptöre iyi bir elektron transferi göstermesi

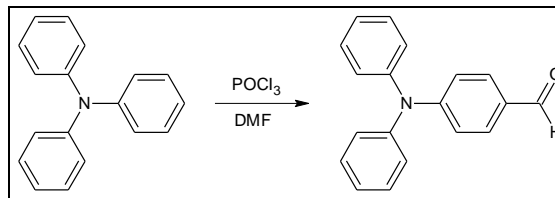
Tezin oluşumunda literatür de bulunan tüm bu bilgiler dikkate alınarak ftalosiyanın bileşiklerinde konjugasyonu yüksek imin ve benzen grupların bulunması ve bu bileşiklerin nikel, kobalt, rutenyum ve çinko metal komplekslerinin oluşturulması tasarlandı.

### 1.3 Hipotez

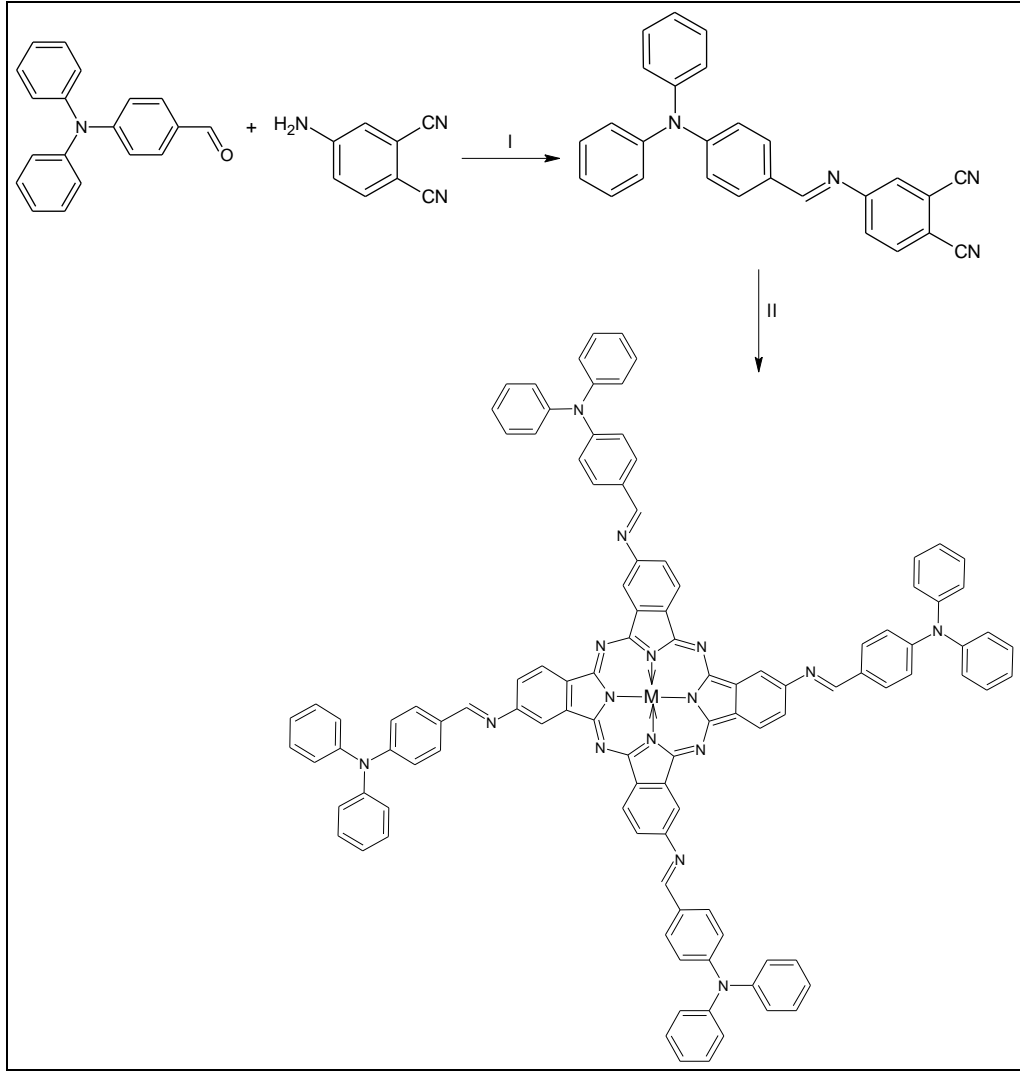
Hedefimiz sentezlenen tüm maddelerin diğer özelliklerin yanında yüksek dielektrik sabiti ve molar soğurma katsayısına sahip olmasıdır. Ftalosiyanın görünür bölge bant aralıkları UV-vis spektrometre ile malzeme üzerine foton gönderildiğinde; atomların elektronları ile fotonların etkileşmesi sonucu soğurma (absorption), geçirgenlik, yansıma gibi bazı optik olaylar meydana gelir. Bu şekilde yapılacak analizlerden elde edeceğimiz optik bant aralığı ( $E_g$ ), bize malzemenin üzerine düşecek fotonları hangi seviyede olduğu, direk veya dolaylı bant aralığına sahip olup olmadıkları incelenerek moleküllerin DSSCs için uygun soğurma özellikleri belirlemektir.

Bu hedefler doğrultusunda ilk aşamada 4-(Difenilamino)benzaldehit ile 4-aminofitalonitrilin azot gazı altında reaksiyonu sonucu [4-(difenilamino)benzylidene] ftalonitril bileşiği elde edildi. İkinci aşamada ise [4-(difenilamino)benzylidene] ftalonitril bileşiğinin  $Zn(OAc)_2$ ,  $Ni(OAc)_2$  ve  $Co(OAc)_2$  metal tuzları ile n-pentanol'de DBU katalizöründe kondenzasyonu sonucu metal ftalosiyanın sentezi gerçekleştirildi.

Sentezlenen tüm maddelerin yapısı elementel analiz, FTIR, UV-vis, H-NMR, Floresans ve MS ile aydınlatıldı. Ayrıca, güneş pili üretimleri ve karakterizasyonları için ITO cam üzerine kaplanan maddelerin önce karanlık ortamda daha sonra ışıklı ortamda pil akım voltaj ölçümleri yapıldı.



Şekil 1.1 4-(difenilamino)benzaldehit Bileşiğinin Sentezi



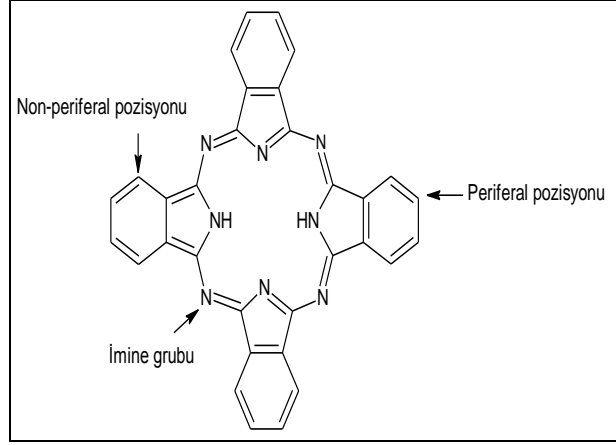
Şekil 1.2 [4-(diphenylamino)benzylidene] Ftalonitril ve Çinko (3), Nikel (4) ve Kobalt (5) Ftalosiyanın Bileşiklerinin Sentezi, (I) Toluen, 8 h, Argon gazı (II) Çinko Asetat, Nikel Asetat, Kobalt Asetat, DBU, n-Pentanol, 10 h, Argon gazı.

#### 2.1 Ftalosiyanimler

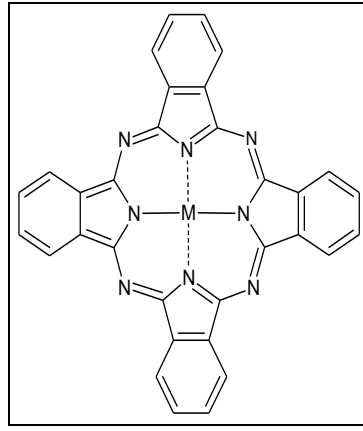
##### 2.1.1 Ftalosiyanimlere Tarihsel Bakış

Birçok alanda uygulamaları ile ilgi çeken ftalosiyanimlerin ilk sentezi 1907 yılında Tcherniac ve Braun'ın o-siyanobenzamidi ftalimid ve asetikanhidrit ile yüksek sıcaklıkta ısıtmasıyla tesadüf eseri sentezlemişlerdir [27] (Şekil 2.1-2.2). 1927'de De Diesbach ve Von Der Weid, o-dibromoksilen ve dibromobenzen'i bakır siyanür ile ısıttıklarında koyu mavi bir bileşik olduğunu görmüşlerdir [28]. Ftalosiyanim eldesi ile ilgili baksa bir çalışma da 1928 yılında Scottish Dyes Ltd. Şirketi Grangemounth tesislerinde emaye kaplama bir reaktörde, ftalik anhidrit ve amonyaktan ftalimid sentezi sırasında reaktördeki sızıntıdan açığa çıkan demir metali ile oluşmuş mavi-yeşil renkli bir kompleks olduğu Dunsworth ve Drescher tarafından kanıtlanmıştır [29]. Çalışmalar sonucunda ftalosiyanim bileşiklerine ilk patent Dandridge, Drescher ve Thomas tarafından alınmıştır ve 1929 yılında yayınlanmıştır.

Metalli ve metalsiz ftalosiyanim yapıları Linstead ve arkadaşları tarafından 1929'da başlayan uzun bir çalışma sonrası 1934'te yayınlanmıştır [30]. Ftalosiyanim ismini de ilk kez bu grup tarafından kullanıldı [31]. Ftalosiyanim yapısının asıl aydınlatılması için X-ışını difraksiyon analizleri Robertson tarafından gerçekleştirildi [27]. 1935 yılında ilk kez büyük ölçüde üretilerek ve patenti alınarak piyasaya sürülen ftalosiyanim boyası bir ftalosiyanim polisülfonattır [32-34].



Şekil 2.1 Metallsiz Ftalosiyenin Molekölü

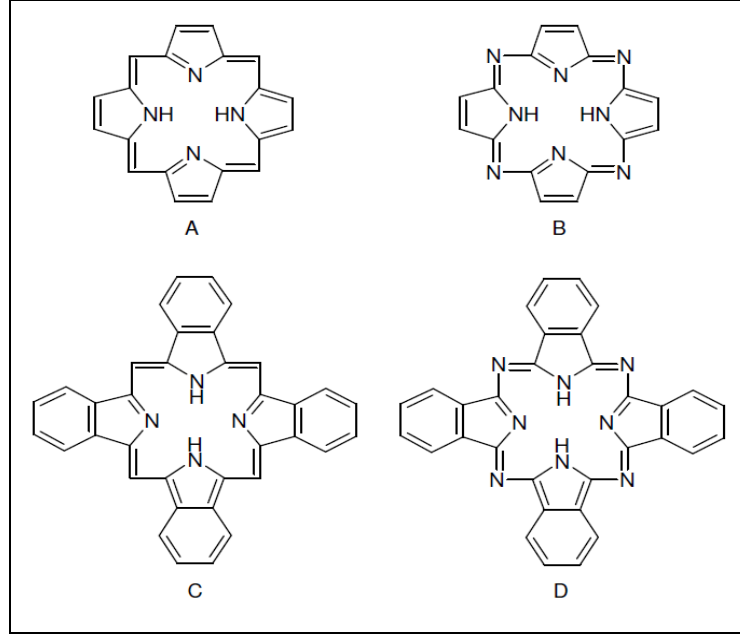


Şekil 2.2 Metalli Ftalosiyenin Molekölü

### 2.1.2 Ftalosiyaninlerin Yapısı

Ftalosiyaninler doğada bulunan porfirin halka yapısının analogu olan, sentetik makrosiklik organik bir moleküldür. Ftalosiyaninler yapısal olarak porfirinlere benzemektedirler. Porfirin yapısı dört pirol biriminin metil karbonlarının  $\pi$ -konjugasyonu ile oluşmuştur. Ftalosiyanin molekülü ise yapısındaki dört isoindolin grubunun aza azotları ile bir arada tutulması ile oluşur. Ftalosiyanin ve porfirin yapılarındaki farklılık dört benzo ünitesi ve mezo pozisyonundaki dört azot atomudur [34-36].

Bir tetraisoindol ligandının reaksiyon merkezi, kompleks oluşumuna doğrudan katılan pirol halkalarındaki dört azot atomu ile iki imino hidrojen atomundan oluşur [37-39]. Ftalosiyaninler dört isoindol biriminin kondenzasyon ürünü tetrabenzotetraazaporfirin olarak da adlandırılabilir [37] (Şekil 2.3).



Şekil 2.3 a) Porphirin b) Porphirazin c) Tetrabenzoporphirazin d) Ftalosiyenin

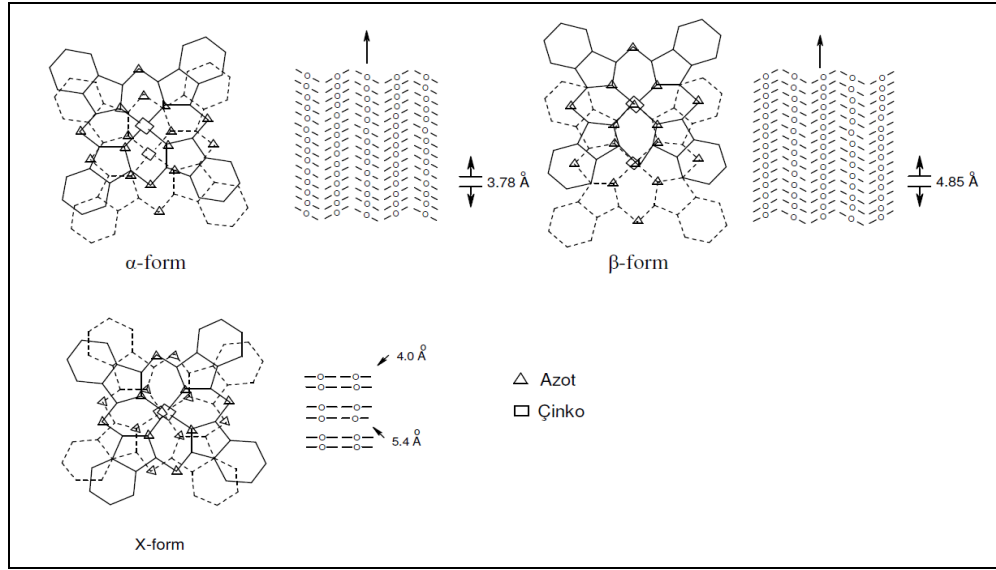
Ftalosiyeninlerin yapısına katılan azo nitrojenleri porfirinlere göre moleküle ısı ve oksidasyona karşı dayanıklılık katmasına karşılık  $\pi$ -konjugasyonu nedeniyle ftalosiyenin halkaları arasındaki agregasyon artar, bu nedenle molekülün su ve çeşitli organik çözücülerdeki çözünürlüğü azalır [34,38].

Ftalosiyenin çekirdeği üzerine çeşitli substitüentlerin ve çeşitli metal iyonlarının bağlanmasıyla fotodinamik tümör terapi için, gaz sensör ve bilgi depolama sistemlerinde kullanılmak üzere çeşitli maddeler elde edilebilir [39].

### 2.1.3 Ftalosiyeninlerin Fiziksel Özellikleri

Ftalosiyeninler genellikle isomorfik kristal yapıdadırlar. Substitüe olmamış ftalosiyeninlerin  $\alpha$ -yapısı ve  $\beta$ -yapısı olmak üzere 2 tip kristal yapısı vardır. Bu iki tip yapı arasında çözünürlük, renk, termodinamik kararlılık açısından farklar vardır.  $\beta$ -formu,  $\alpha$ -formuna göre daha karardır ve en çok rastlanan yapıdır. Bu yapılar X-ışını difraksiyonu yöntemiyle ayrılabilirler.  $\beta$ -formu yanında üçüncü bir yapı olarak da X-formu vardır [40-43].  $\alpha$ -Yapısı, sentez sırasında polar çözücüler kullanılarak elde edilebilir. Derişik sülfat asidi içinde çözülmüş ftalosiyenin hızla seyreltilmesi ile  $\alpha$ -formunun çökmesi bu olaya örnek verilebilir. Daha kararlı olan  $\beta$ -formu ise, sentez sırasında organik çözücü kullanıldığında oluşur.  $\alpha$ -Formu yüksek sıcaklıklara ısıtılır veya

aromatik karakterli organik çözücülerle muamele edilirse  $\beta$ -formu elde edilebilir [41] (Şekil 2.4).



Şekil 2.4 Metallo ftalosiyaninlerin Kristal Yapısının Şematik Gösterimi

#### 2.1.4 Ftalosiyaninlerin Kimyasal Özellikleri

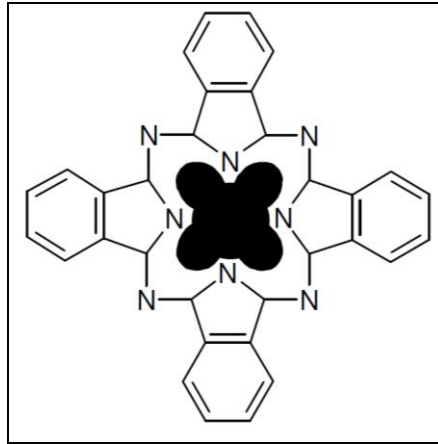
Karboksil grupları direkt olarak doymamış aromatik gruba bağlı değilse ftalosiyaninler sentezlenememektedir. Buna ek olarak karboksil veya siyano gruplarını içeren karbon atomları arasında çift bağ bulunması gerekir. Ftalosiyanin molekülü dört iminoizindol ünitesinden oluşur ve oldukça gergin bir yapıdadır.

Ftalosiyaninlerin kimyasal özelliklerinde merkez atomu büyük rol oynar. Metal iyonunun çapı molekülün merkez boşluğunun çapına uygun ise molekül kararlıdır. Metal iyon çapı  $1,35 \text{ \AA}$  olan boşluk çapından büyük ya da küçük olduğunda ise metal atomları ftalosiyaninlerden kolaylıkla ayrılır.

Metalli ftalosiyaninler elektrovalent ve kovalent olmak üzere iki tiptir. Elektrovalent ftalosiyaninler genellikle alkali ve toprak alkali metallerini bulundurur ve organik çözücülerde çözünürler. Seyreltik anorganik asitler, sulu alkol ve su ile reaksiyonu sonucunda metal iyonu ayrılarak metalsiz ftalosiyanin elde edilir. Kovalent ftalosiyanin kompleksleri elektrovalent olanlara göre daha kararlıdır. Metal ile ftalosiyanin arasındaki bağın çok sağlam olması ve bütün molekülün aromatik karakter taşıması yüzünden  $\text{HNO}_3$  dışında anorganik asitlerle reaksiyonunda bir değişiklik olmaz.

Bütün ftalosiyanimler  $\text{HNO}_3$  ve  $\text{KMnO}_4$  gibi kuvvetli oksitleyici reaktiflerle yükseltgenme ürünü olan ftalimide dönüşürler. Metalli ftalosiyanimler oksidasyon reaksiyonlarında katalizör görevi yaparlar.

Ftalosiyanimlerin yapısındaki dört benzen halkası üzerinde elektrofilik substitüsyon reaksiyonları oluşturulabilir. Molekül etrafındaki 16 pozisyonun hepsi aynı derecede substitüsyona uygundur. Ftalosiyanim halkası 16 atomu ve  $18\pi$  elektron sistemiyle Hückel kuramına göre aromattir. Makrosiklik halkaya iki proton veya bir metal iyonu bağlanmasıyla nötralite sağlanır (Şekil 2.5).



Şekil 2.5 Ftalosiyanimlerin En Düşük Enerjideki Rezonans Yapısı

Ftalosiyanimler, bağlı olan substitüsyon gruplarının elektron çekici ve elektron verici özelliklerine göre farklı fiziksel ve kimyasal özellikler gösterirler [42].

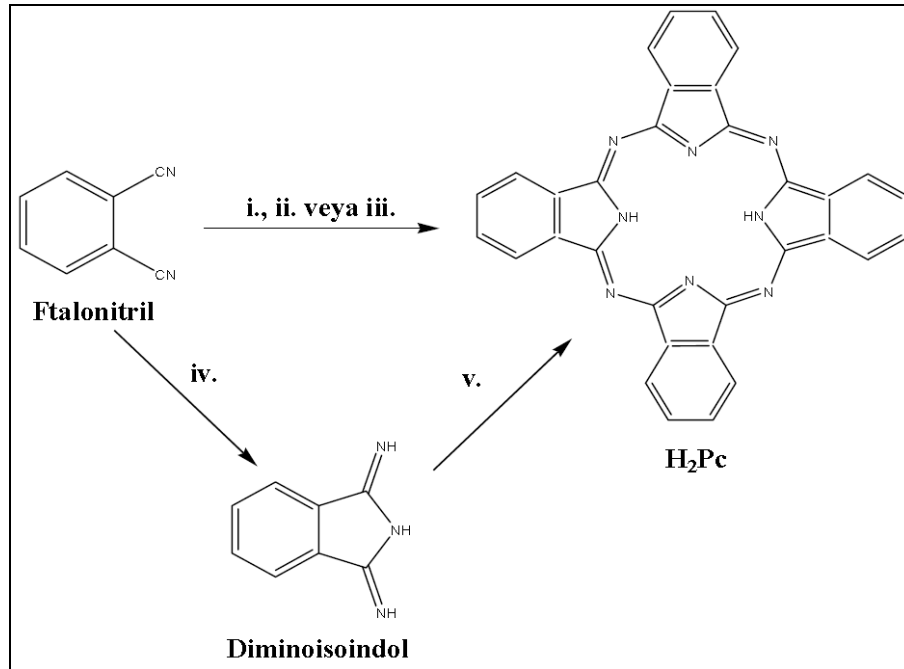
## 2.2 Ftalosiyanimlerin Sentezi

### 2.2.1 Substitüe Olmamış Ftalosiyanimlerin Sentezi

#### 2.2.1.1 Metalsiz Ftalosiyanim ( $\text{H}_2\text{Pc}$ ) Sentezi

Ftalosiyanim sentezinde en yaygın olarak kullanılan çıkış maddesi ftalonitrildir (1,2-disiyanobenzen). Ftalonitrilin hidrokinoonun erime noktasındaki siklotetramerizasyonu ile metalsiz ftalosiyanim ( $\text{H}_2\text{Pc}$ ) elde edilebilir. Benzer olarak ftalonitrilin n-pentanol içerisinde 1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en (DBU) varlığında siklotetramerizasyonu sonucu  $\text{H}_2\text{Pc}$  elde edilebilir. İlave olarak, metalsiz ftalosiyanim ftalonitrilin n-pentanol içerisinde çözülmüş lityum metali çözeltisi ile kaynatılması sonucu da elde edilebilir.

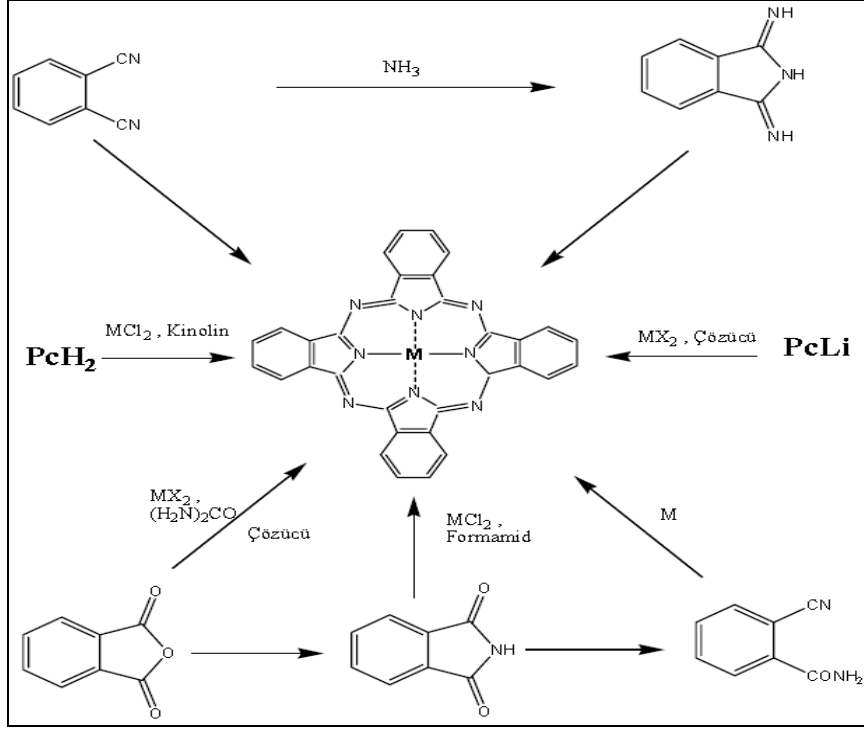
Metalsiz ftalosiyanin elde edilmesinde kullanılan diğerk bir çıkış maddesi de diiminoizoinolindir. Diiminoizoinolün ftalonitrilin amonyakla reaksiyonundan elde edilir (Şekil 2.6).



Şekil 2.6 Metalsiz ftalosiyanin sentezi: i.Lityum, Pentanol ve Hidroliz ii. Hidrokinon ile Eritme iii. DBU ile Pentanolde Kaynatma iv. Amonyak, Metanol, Sodyum Metoksit v. Yüksek Kaynama Noktasına Sahip Alkolde Kaynatma

### 2.2.1.2 Metalli Ftalosiyanin (MPc) Sentezi

Metal içeren ftalosiyaninler (MPc) ftallonitril veya diiminoizoinolün ile metal veya metal tuzlarının reaksiyonundan elde edilebilir. İlave olarak ftalik anhidrit veya ftalimidin, inert bir çözücü içerisinde amonyum molibdat katalizörü yardımıyla metal tuzu ve üre ile reaksiyonlarından sentezlenebilir. Alternatif olarak metalsiz ftalosiyaninlere metal ilavesi veya lityum metali içeren ftalosiyaninlerin (Li<sub>2</sub>Pc) uygun şartlarda başka bir metal ile yerdeğıştirmesinden metalli ftalosiyaninler elde edilir. Li<sub>2</sub>Pc kompleksinin aseton ve etil alkolde çözünmelerinden dolayı metalli ftalosiyanin sentezi için avantajdır ve çözünen olmayan metallo ftalosiyanin ürünü, metal-iyon yerdeğıştirme reaksiyonu tamamlanmasıyla kolayca elde edilir. Yukarıda belirtilen sentez yöntemlerinin hepsinde, reaksiyon yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmektedir. Çözücü olarak genellikle n-pentanol, n-hekzanol, kinolin gibi yüksek kaynama sıcaklığına sahip çözücüler kullanılmaktadır (Şekil 2.7).



Şekil 2.7 Metalli Ftalosiyenin Genel Sentez Yöntemi

## 2.3 Ftalosiyenin Türleri

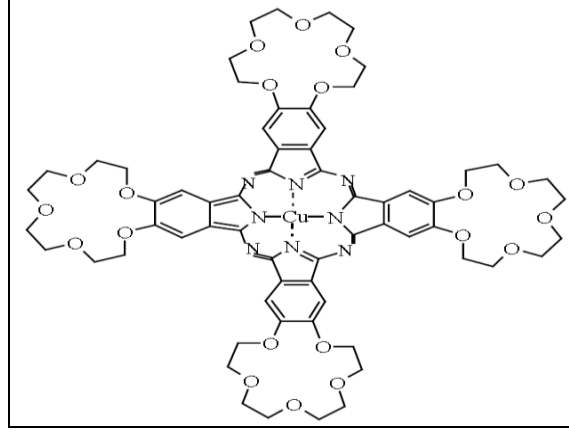
### 2.3.1 Taç Eterli Ftalosiyenler

Ftalosiyenin molekülleri oldukça zor çözünen molekülüdür. Çeşitli substituent grupları içeren ftalosiyenlerin sentezi yalnızca çözünürlüğe değil aynı zamanda fiziksel ve kimyasal özelliklerine de etki etmiştir.

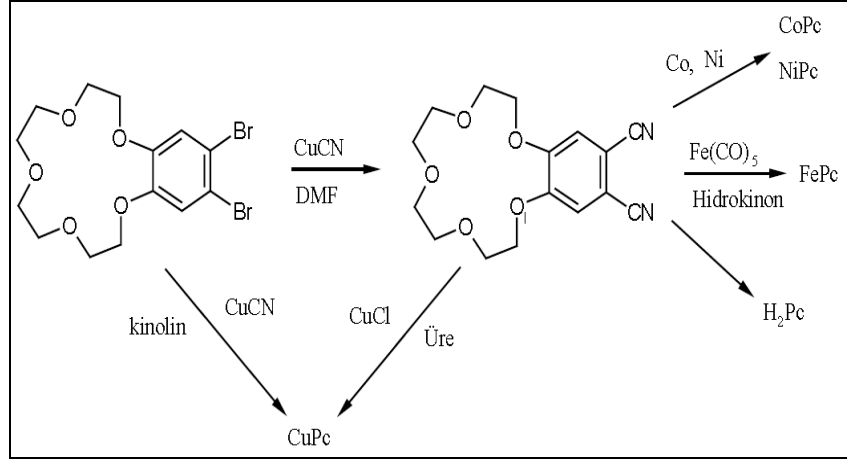
Taç eter ünitesi olan 15-crown-5 molekülü taşıyan bakır ftalosiyenin çözünür ftalosiyenlerin ilk örneğidir (Şekil 2.8). Dört adet benzo-15-crown-5 grubu, gerek metalsiz gerek metalli ftalosiyenlerin çözünürlüklerini önemli derecede artırarak kloroform, diklorometan ve DMF gibi organik çözücülerde çözünmesini sağlamıştır. Diğer metalli ftalosiyenleri elde etmek amacıyla dibromo benzo-15-crown-5, disiyano türevine dönüştürülmüş ve kaynama noktası yüksek bir çözücü içerisinde  $\text{NiCl}_2$ ,  $\text{CoCl}_2$  ve  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  gibi metal tuzları ile reaksiyonundan ilgili metal kompleksleri hazırlanmıştır. Metalsiz ftalosiyenin, dinitriline hidrokinonla reaksiyonundan elde edilmiştir [44] (Şekil 2.9).

Bu bileşik, taç eterlerin karakteristik özelliği olan alkali metal bağlamalarından faydalanılarak sulu fazdan organik faza metal iyonlarının geçişine olanak vermiştir.

Ayrıca bu ftalosiyenin sıvı kristal özellik gösterdiği tespit edilmiştir. Bu tür sıvı kristallere diskotik mezofaz adı verilmiştir.

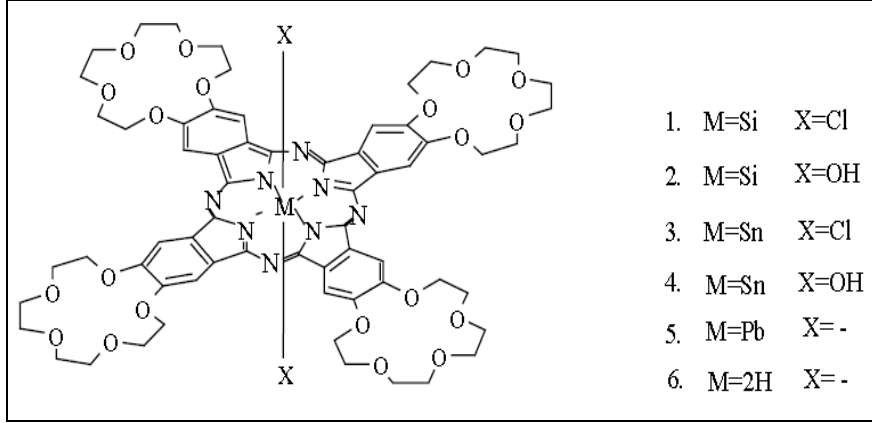


Şekil 2.8 Taç Eter Substitüe Ftalosiyenin



Şekil 2.9 Benzo [15-crown-5] Substitue Ftalosiyeninlerin Sentez Şeması

Bunun yanı sıra, aksenal pozisyonda -Cl, -OH ve tiyo eter grupları içeren ftalosiyeninler sentezlenmiştir. Bu amaçla 4',5'-disyanobenzo[15-crown-5] bileşiği ve bu bileşiğin diiminoisindolin türevi yapılmış ve bunların  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{SnCl}_2$ ,  $\text{GeCl}_4$  ve  $\text{PbO}$  ile IVA grubu elementlerinin ftalosiyanini gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.10).

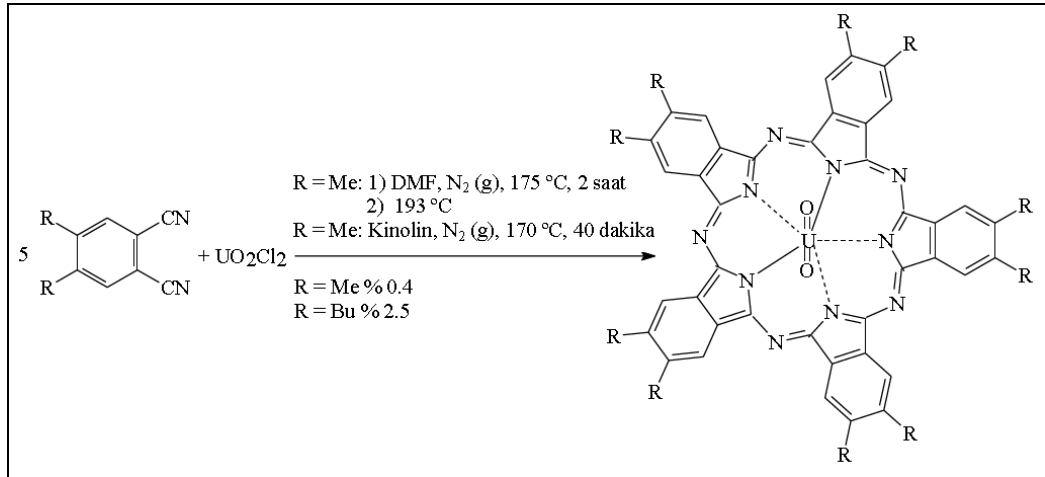


Şekil 2.10 Eksenel Pozisyonda Substitüent İçeren Taç Eterli Ftalosiyanimler

### 2.3.2 Süper Ftalosiyanimler

Susuz uranyum klorürün *o*-disiyanobenzen ile olan reaksiyonu siklik yapıda dört alt birimli normal ftalosiyanim kompleksi oluşumuyla sonuçlanmaz. Bunun yerine beş tane siklik alt birim ihtiva eden bir pentakis (2-iminoizindol) kompleksi yani süperftalosiyanim (SüperPc) elde edilir.

Süperftalosiyanimlerin elektronik spektrumu alındığı zaman 914 nm'de yoğun bir bant, 810 nm'de bir omuz ve 420 nm'de tekrar yoğun bir bant gözlenir. Bu bantlar diğer ftalosiyanim türlerinde gözlenen Soret ve Q bantlarının analoglarıdır.



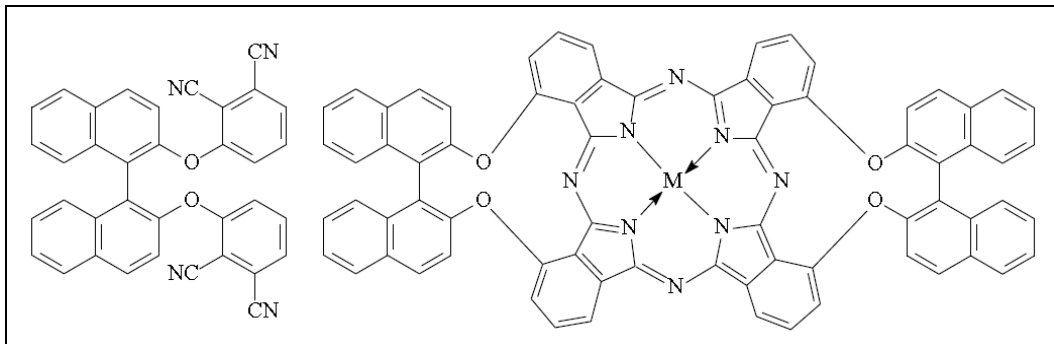
Şekil 2.11 Substitüe Süper Ftalosiyanimlerin Sentezi

Süperftalosiyanimler, kuru DMF'li veya kuru kinolinli ortamda substitüe ftalonitril ile susuz  $\text{UO}_2\text{Cl}_2$ 'in siklopentamerizasyonu ile sentezlenebilir. Bu reaksiyonlarda verim çok düşüktür [45-48] (Şekil 2.11).

### 2.3.3 Kiral Ftalosiyeninler

Sentetik kirale porfirinler son 20 yıldır yoğun olarak rapor edilmektedir. Buna karşılık ftalosiyeninlerde kirallik hemen hemen incelenmeyen parametrelerden birisidir. Ftalosiyeninler genellikle template reaksiyonlarla sentezlenmektedirler. Bunun sonuçlarından biri ftalosiyeninlerin moleküler yapılarının kontrolünde yaşanan güçlülüdür. Ancak, bazı durumlarda kirale ftalosiyeninler, kirale porfirinlerden daha cazip özelliklere sahiptirler. Örneğin, kirale ftalosiyeninler kendiliğinden agregasyona eğilimli olduklarından heliksel iskeleti oluşturmak için tek boyutlu olarak istiflenebilirler. Ayrıca ftalosiyeninlerin dairesel dikroizm (CD) ile oluşum mekanizmalarını analiz edebilmek porfirinlere göre daha uygundur. Çünkü geçişi sağlayan en uzun dalga boyuna karşılık gelen Q bandı çok daha yoğun ve keskindir. Böylece, bu doğrultudaki çalışmalar kirale ftalosiyeninler üzerinde yoğunlaşmıştır [49].

Son zamanlarda, merkezi simetrik olmayan substitue ftalosiyenin ve türevlerinin hazırlanması ve bunların spektroskopik özellikleri rapor edilmiştir. Bu bileşiklerin sentezinde kullanılabilen başlangıç bileşiklerinden biri (Şekil 2.12)'deki ftalonitril türevi, ticari olarak bulunan (S)-(-), veya (R) (+)-2,2'-dihidroksi-1,1-binaftil ile 3-nitroftalonitrilden elde edilirken herhangi bir optikçe aktiflik kaybı olmamıştır. Bundan daha da önemlisi, bileşiğin yapısında bulunan hacimli grupların sterik engellemelerinden dolayı ftalosiyenin sentez şartlarında, bu bileşik rasemik karışım oluşturmamaktadır. İstenilen izomer dışında herhangi bir izomer oluşmamaktadır. Ayrıca bu bileşiğin diğer izoindolindiimin veya ftalonitril türevleri ile reaksiyona sokulması sonucu yeni bir tür kirale ftalosiyeninler elde edilmektedir [50].



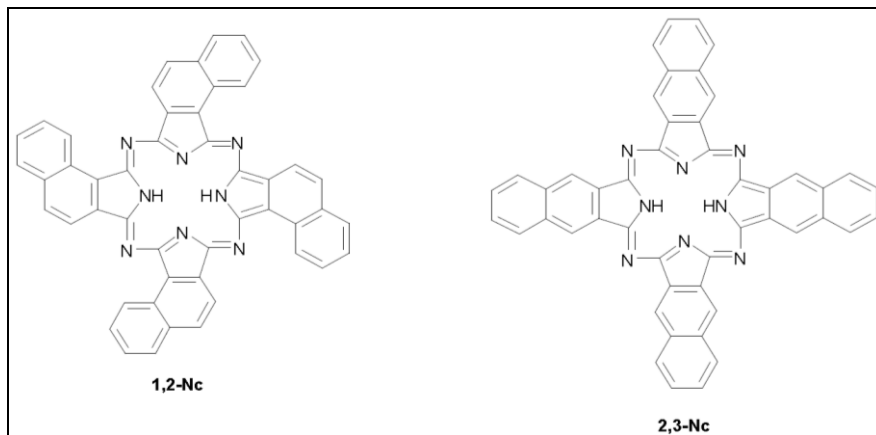
Şekil 2.12 Kirale Ftalosiyenin Bileşiği

Yapılan incelemelerde, bu başlangıç bileşiğinin (S)-(-) formu kullanılarak elde edilen tüm ftalosiyeninlerin, CD spektrumu bu ftalosiyeninlerin elde edilen UV-vis

spektrumuyla aynı ve ters yönlü olduğu görülmüştür. Ayrıca optikçe aktif binaftil birimlerinin sayısının artması CD sinyallerinin şiddetini artırdığı belirlenmiştir.

### 2.3.4 Naftaftalosiyaninler

Naftaftalosiyaninler, her bir izoindol alt birimine bir benzo halkasının eklenmesiyle oluşur (Şekil 2.13). Işık spektrumunda yaklaşık 740-780 nm’de Q bandına ait şiddetli absorpsiyon piki verirler. İlave  $\pi$ -elektron sistemleri nedeniyle oldukça ilgi çeken bu koyu yeşil renkli kristal bileşikler kolayca süblimleşmezler ve genellikle kaynama noktası yüksek çözücülerde tekrar kristallendirilerek saflaştırılırlar [46,51].



Şekil 2.13 Naftaftalosiyanin Molekülleri

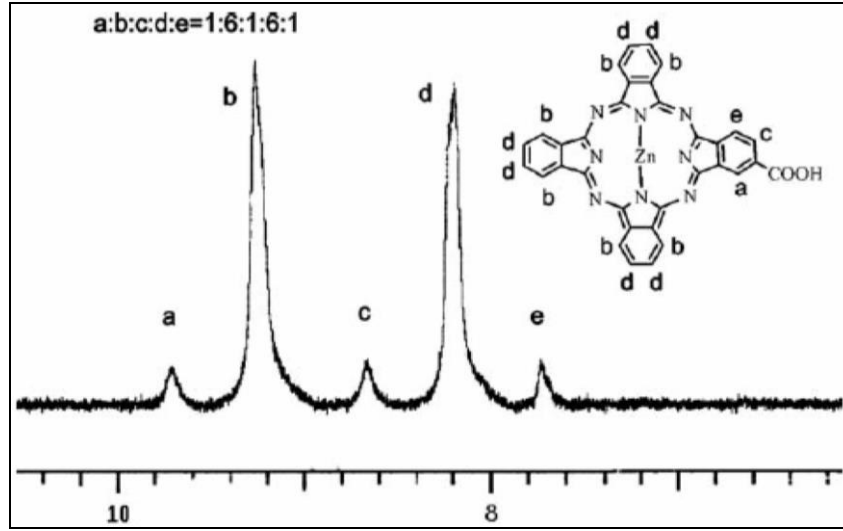
## 2.4 Ftalosiyaninlerin Spektral Özellikleri

### 2.4.1 NMR Spektroskopisi

Ftalosiyaninlerin H-NMR spektrumunda, makrosiklik  $\pi$  sisteminden dolayı geniş diamanyetik halka kayması gösterdiği bilinir. Ftalosiyaninlerin aromatik protonlarının sinyalleri düşük alanda ortaya çıkar. İlave aksiyel bağlı ligandların protonları yüksek alana doğru büyük bir kayma gösterir. Bu kayma uzaklığa ve makrosiklik protonlarının pozisyonlarına bağlıdır [52].

Metalsiz ftalosiyaninlerin H-NMR spektrumunda göze çarpan en ilginç özellik, düzlemsel yapıdaki  $18\pi$  elektron sistemlerinin ( $4n+2$  elektron) etkisiyle, ftalosiyanin çekirdeğindeki NH protonlarının TMS’den daha yüksek alana kaymasıdır [53-56]. Ayrıca çözücü konsantrasyonuna ve agregasyona bağlı olarak ftalosiyaninlerin H-NMR spektrumunda piklerin genişlemesi söz konusu olmaktadır [52]. Şekil 2.14’de 2-

karboksilftalosiyaniçinko(II)'nin DMSO'daki proton NMR'ı gösterilmektedir. (9.710 ppm [a], 9.264ppm [b],8.656 ppm [c], 8.204 ppm [d], 7.728 ppm [e]) [54].



Şekil 2.14 2-Karboksilftalosiyaniçinko (II)'nin H-NMR Spektrumu

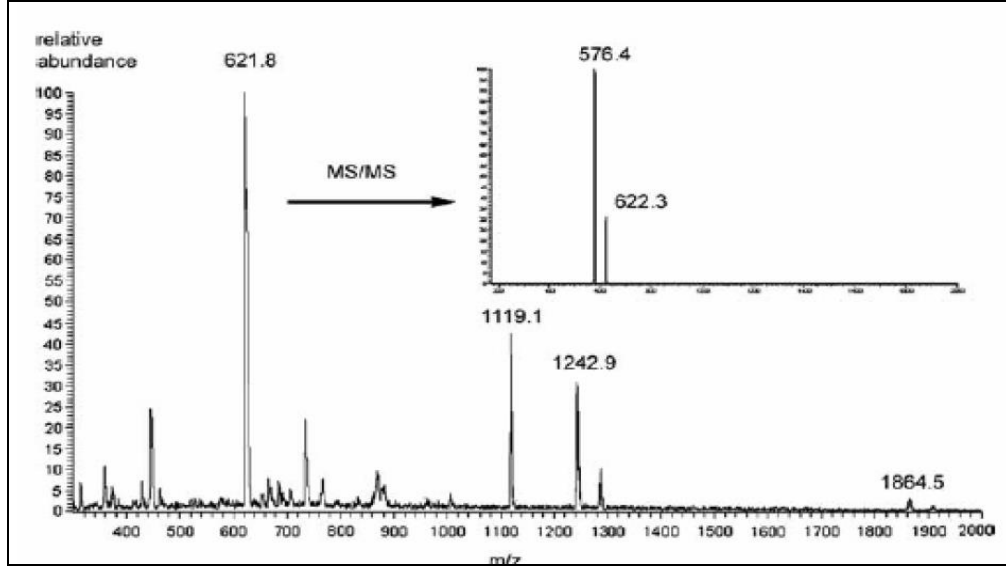
#### 2.4.2 IR Spektroskopisi

Ftalosiyanın IR ve FT-IR spektrumlarında gözlenen band sayısındaki fazlalık ve makrosiklik sistemin çok büyük olması nedeniyle, tüm bandların karakterize edilmesi güçleşmektedir. Metalli ve metalsiz ftalosiyanın IR spektrumları arasındaki fark, ftalosiyanın iç kısmındaki 3280 cm<sup>-1</sup>'de görülen NH titreşiminden kaynaklanmaktadır. Farklı metallo ftalosiyanın IR spektrumları arasında gözlenen fark ise, aynı metallo ftalosiyanın α ve β formları arasındaki farktan az olmaktadır [53]. Ftalosiyanın sülfonil substitüentlerinin yönelmesiyle, substitüe olmayan ve o-substitüe olanlara göre yakın-IR'de absorpsiyon bandlarının daha uzun dalga boylarına kaydığı görülmektedir [57,58].

#### 2.4.3 Kütle Spektroskopisi

Ftalosiyanın kütle spektrumlarından, molekül iyonlarının stabilitesi ve moleküler parçalanma hakkında fikir sahibi olunabilmektedir. Genelde metallo ftalosiyanın spektrumları baslıca [M(Pc)]<sup>+</sup> ve [M(Pc)]<sup>2+</sup> molekül iyonlarını gösterirler. M= Mn(II) olduğunda parçalanma söz konusudur ve [Mn(Pc)]<sup>+</sup> ve [Mn(Pc)]<sup>2+</sup> iyonlarının stabil olmadığı da görülmektedir. Ayrıca bazı trivalent metal [M=Al(III), Mn(III)] komplekslerinin kütle spektrumunda stabil moleküler iyonlar görülmektedir. Bunlar

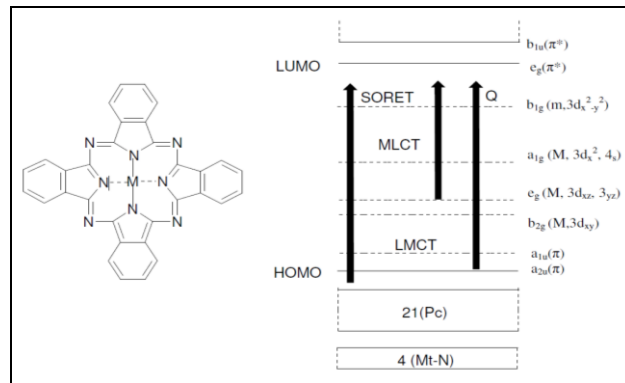
çeşitli değerlerdeki komplekslerin stabilitelerinin metale göre değiştiğini göstermektedir [56]. Şekil 2.15 de 2-karboksilftalosiyanınçinko(II)'nin kütle spektrumu gösterilmiştir. Kütle spektrumunda moleküler iyon piki 621.8 olarak gözlenmiştir (beklenen=621.92). İkinci iyonizasyonda COOH kaybı nedeniyle 576.4 de pik gözlenmiştir (beklenen=576.9) [54].



Şekil 2.15 2-Karboksilftalosiyanın Çinko (II)'nin Kütle Spektrumu

#### 2.4.4 UV Spektroskopisi

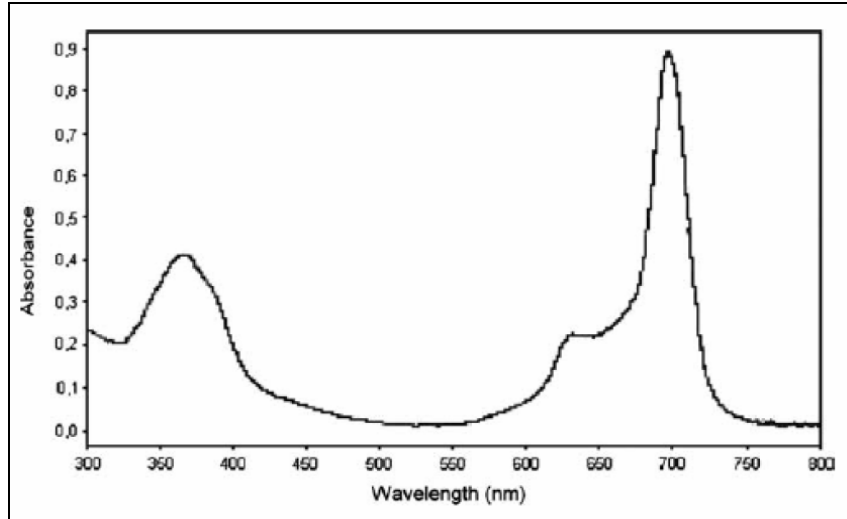
$\pi$ -elektronlarınca zengin ve çok keskin renkli olan ftalosiyaninler görünür ve ultraviyole bölgede karakteristik absorpsiyon pikleri verirler [27]. Metallo ftalosiyaninlerin enerji diyagramları şekil 2.16 da gösterilmiştir. Ftalosiyaninlerin Q ve soret bandlarındaki  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişleri çevre şartlarına (çözücü, aksiyal koordinasyon v.s), substitüsyonlara, metal iyonlarının büyüklüğüne, oksidasyon sayısına ve elektronik konfigürasyonuna bağlıdır [57].



Şekil 2.16 Metallo Ftalosiyaninlerin Enerji Diyagramı

Ftalosiyeninlerin UV-görünür bölge spektrumlarında, yaklaşık 650-720 nm aralığında kuvvetli absorpsiyon veren şiddetli  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişlerinin sebep olduğu Q bandları bulunmaktadır [58]. Bu aralık aynı zamanda metalsiz ve metallo ftalosiyenleri ayırt etmek için karakteristik bölgedir. Metalsiz ftalosiyenler 650- 720 nm aralığında çözücü konsantrasyonuna ve polariteye bağlı olarak değişebilen eşit iki band vermektedirler. Metallo ftalosiyenler ise şiddetli tek bir band verirler [30].

Ftalosiyeninlerin UV/vis spektrumlarında 300 nm civarında görülen  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişlerine karşı gelen ikinci band ise karakteristik Soret bandları (B bandı) denilen bir absorpsiyon bandı olup, Q bandından daha az keskindir [51]. Şekil 2.17'de  $[(H_{13}C_6S)_6 ZnPc]_4N_2$  multinükleer metalofthalosiyenin UV/vis spektrumu gösterilmiştir. Tetranükleer çinko ftalosiyenin Q-bandı 697 nm'de B bandı da 367 nm'de görülmektedir [59].



Şekil 2.17 Tetranükleer Metallo Ftalosiyenin UV/Vis Spektrumu

Metallo ftalosiyenlerde  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişleri; çözücü konsantrasyonuna ve polaritesine ilaveten metal iyonuna bağlı olarak da değişmektedir. Genelde metallo ftalosiyenlerin  $CHCl_3$  içinde alınan UV/vis spektrumlarında 675 nm'de şiddetli bir band, 640 nm'de bir omuz, 610 nm'de ise zayıf bir band gözlenir. Bu bandlar monomer ftalosiyeninden kaynaklanır. Etanol gibi polar çözücülerde spektrum alındığında 675 nm'deki Q bandının azaldığı 630 nm'de yeni band oluştuğu görülür. Bu bize agregat oluşumunu gösterir [27].

## 2.5 Ftalosiyanimlerde Agregasyon

Agregasyon iki veya daha fazla ftalosiyanim halkasının moleküller arası çekim kuvvetleri ile üst üste istiflenmesidir. Ftalosiyanimlerin agregasyona uğramasının nedenleri ise aşağıda sıralanmıştır. Bu sebepler;

1. Çözücü
2. Sıcaklık
3. Konsantrasyon
4. Faz hali (Katı, sıvı, gaz)
5. Merkez iyonunun atom ağırlığının artması

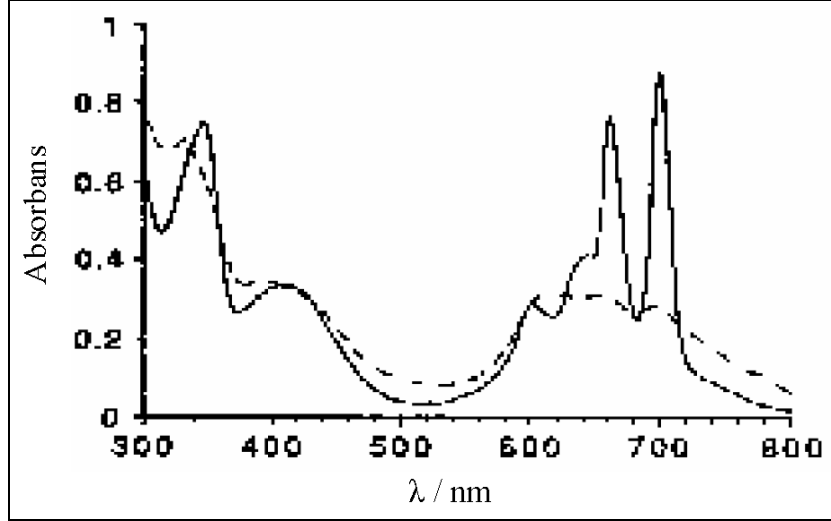
Alkali ya da toprak alkali metal tuzlarının periferel süstitüent grup olarak makrosiklik birim içeren ftalosiyanimlerin bulunduğu çözelti ortamına ilave edilmesinden ftalosiyanimlerin agregasyon özellikleri önemli ölçüde etkilenir. Tuzdaki metal katyonunun iyon çapı, makrosiklik kaviteye uygunluğu oranında agregasyona katkıda bulunur. Metal katyonu iki ftalosiyanim molekülü arasında bulunacak şekilde makrosiklik kaviteye yerleşir ve dimer ya da oligomer formlar oluşturarak ftalosiyanimin agregasyona uğramasına sebep olur [60, 61].

Çözücüden kaynaklanan agregasyon etkisini engellemek için dielektrik sabiti oldukça düşük olan dodekan seçilmiştir. Ftalosiyanim çözeltisinin konsantrasyonu artırıldığında 697 ve 655 nm'deki Q bandlarına ait piklerin şiddetinde azalma gözlenir. Buna karşın 620-625 nm' deki pikin şiddetinde ve yayvanlığında artış olur. Sebebi ise konsantrasyon azaldığı zaman tanecikler arasındaki perdeleme etkisinin azalmasıdır [62].

Kullanılan çözücünün polarlığı ya da dielektrik sabiti büyüdükçe ftalosiyanimlerin agregasyona uğrama ihtimalleri artar. Polar çözücü kullanıldığında UV-vis spektrumunda monomer yapılı ftalosiyanimlerin 720 nm'deki şiddetli piklerin yoğunluğu azalır, 630 nm'deki piklerin yayvanlığı ve şiddeti artarken apolar çözücü durumunda olduğunda UV-vis spektrumunda 720 ve 670 nm'de hemen hemen aynı yükseklikte iki bant gözlenir.

Nolte ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada sıcaklık-agregasyon ilişkisi incelenmiştir. Metalsiz bir ftalosiyanimin 25 °C'deki UV-vis spektrumunu aldıklarında yaklaşık 614 nm'de yayvan bir band gözlemlemişlerdir. Bu band maddenin dimer

olduğunu göstermektedir. Sıcaklık 50 °C'ye çıkartıldığında UV-vis spektrumunda yaklaşık 661 ve 700 nm'de yaklaşık aynı yükseklikte iki pik görmüşlerdir. Bu sonuç sıcaklık artırıldığında agregasyonun azaldığını ve yapının monomer forma döndüğünü göstermektedir [63] (Şekil 2.18).



Şekil 2.18 Farklı Sıcaklıklarda 25 ve 50 °C' de Metalsiz Ftalosiyanınin Kloroform da Alınan Elektronik Absorbsiyon Spektrumu

Agregasyon oluşmasını önlemek için;

1. Ftalosiyanın halkasının merkezindeki metal iyonunun oktoedral koordinasyon yapması.
2.  $\alpha$  konumunda periferel grup süstitüsüyonu Pc halkasının düzlemsellikten sapmasına neden olur ve süstitüent yapısı dikkatlice seçildiğinde agregasyonda belirgin bir azalma sağlanabilir.
3.  $\beta$ -konumunda periferel grup süstitüent gruplarıyla agregasyonu azaltmak için pek çok genel yaklaşım geliştirilmiştir. Bunlar arasında bağlanma noktasının yakınında sterik kalabalık oluşturma, esnek zincire sahip uzun süstitüentler, kapatıcı (capping) gruplar ve dendrimer süstitüentler sayılabilir [64].

## 2.6 Ftalosiyanınlerin Uygulama Alanları

“Fonksiyonel boyar madde” adı altında toplanan çeşitli boyar madde grupları ve benzer yapıdaki bileşikler, son yıllarda teknolojinin yeni alanlarındaki uygulamaları ile çok geniş şekilde kullanılmaya başlanmıştır. Bu tip maddeler belirli spektral bölgelerdeki seçici

absorpsiyonlardan, moleküllerin ortaklaşa etkileşimlerinden molekül yapısındaki spesifik davranışlardan yararlanılarak yeni uygulama alanları bulunmaktadır [65].

Son yıllarda hem temel bilim, hemde uygulamalı çalışmalar üzerinde önemle durulan bileşiklerden olan ftalosiyaninler optik, elektrik ve koordinasyon özellikleri [66] ve kataliz ve malzeme bilimindeki uygulamaları ile ilgi çekmektedir [67].

Mavi ve yeşil boyar maddeler olan ftalosiyaninler tekstil dışında dolma kalem mürekkeplerinde, plastik ve metal yüzeylerin renklendirilmesinde kullanılmaktadır. Endüstrinin isteklerini karşılamak amacıyla yılda binlerce ton mavi yeşil boyar madde olarak ftalosiyaninler üretilmektedir [68].

Makrosiklik halkada elektron verici substitüent içeren bazı ftalosiyanin türevleri lazer teknolojisinde renkli boya maddesi olarak kullanılmaktadır. Birçok poliaromatik hidrokarbonlar kanser yapıcıdır. Endüstride kullanılan birçok reaktif boyama yöntemiyle pamuk üzerine bağlanmış ftalosiyanin boyalarının bu cins maddeleri absorplama özellikleri vardır. Bu özelliği nedeniyle su kirliliği analizlerinde de kullanılırlar.

Lantanit bisftalosiyanin uzun zincir karboksil asitleri ve tuzları halindeki karışımdan Langmuir Blodgett metoduyla hazırlanmış filmler elektronik cihazların oluşturulmasında oldukça ilgi çekmektedir [69].

Redoks-aktif metal iyonları içeren ftalosiyaninler birçok önemli kimyasal reaksiyonları katalizler. Katalitik olarak birçok ekolojik problemlerin giderilmesinde kullanılırlar. Otomobil egzozlarından yanma sonucu atılan karbondioksit gazının önce karbonmonokside daha sonra karbonmonoksidin metanole elektrokimyasal indirgenmesi ya da fabrika bacalarından havaya bırakılan kükürtdioksidin yükseltgenmesi ile zararlı etkilerinin yok edilmesinde [70-73], çevre sağlığı için önemli olan klorlu maddelerin yok edilmesinde, benzinin oktan sayısının arttırılmasında katalizör olarak kullanılırlar.

Tıp alanında, fotodinamik terapi uygulamalarında tümör kontrolü için kullanılan tedavi yöntemidir [74]. Bu yöntem ftalosiyaninlerin fotosensitif olarak kullanılmalarını sağlar. Fotosensitif maddelerin tümörlü doku üzerine lokalize olması ve oksijenli ortamda lazer ışını ile aktif hale getirilmesi sonucu oluşan singlet oksijen, tümörlü dokuyu yok

etmektedir. Ancak suda çözünürlüklerinin sınırlı olması fotosensitif olarak kullanılmalarını etkilemektedir [72].

Çok iyi kimyasal kararlılıkları ve yarı iletken diod lazerleri için uygunluklarıyla kanıtlanmış ftalosiyanimler bir kez yazılıp çok kez okunan diskler (WORM) üzerine uzun süre optik veri depolamasında kullanılan maddeler olmuşlardır.

Ftalosiyanimler ve metal kompleksleri tek yada çoklu kristal tabakalar şeklinde sensör cihazlarında kullanıldıklarında azotoksitleri ( $\text{NO}_x$ ) gibi gazlar ve organik çözücü buharlarını algıladıklarından dolayı kimyasal sensör olarak kullanılırlar [66,73].

Metalli ya da metalsiz ftalosiyanimler kullanılarak görünür ışığı tutup kızılötesi ışınları (IR) geçiren optik filtreler yapılabilir.

Ftalosiyanim moleküllerinin iyonlaşma radyasyonuna karşı kararlılığından dolayı nükleer kimyada çok sayıda kullanıma sahiptir.

## **2.7 Ftalosiyanimlerin Saflaştırma Yöntemleri**

Substitue olmamış metalli ve metalsiz ftalosiyanimler sublimasyon metoduyla veya derişik sülfürik asit içinde çözüp, buzlu suda tekrar çöktürmeyle saflandırılabilirler. Bu klasik saflştırma yöntemleri organik bileşiklerin saflandırılmasında yaygın olarak kullanılmamakta olup ftalosiyanim bileşikleri yüksek sıcaklığa ( $550\text{ }^\circ\text{C}$  üstü) ve kuvvetli asitlere karşı dayanıklı olduklarından bu bileşiklere uygulanabilir.

Bazı çözünebilen metalli ftalosiyanimler ekstraksiyon ve kristallendirme yoluyla saflandırılabilirken, çözünmeyen metalli ftalosiyanimler için kristallendirme ve kromatografik yöntemler uygulanamaz.

Substitüe ftalosiyanimler yüksek molekül ağırlıklarından ve substitüe gruplar arası dipol etkileşimlerinden dolayı süblimasyon ile saflandırılmazlar. Bu nedenle okta-substitüe ftalosiyanimler süblime edilemezken 2, 9, 16, 23-tetra-t-butil ftalosiyanimler süblimleşme ile saflandırılabilirler.

Substitüe ftalosiyanimler için saflştırma yöntemleri;

- Derişik  $\text{H}_2\text{SO}_4$  içinde süzüp, soğuk su veya buzun içinde çöktürme

- Amino substitüe ftalosiyeninler için derişik HCl'de çözüp sulu bazla çöktürme
- Alümina üzerinden kolon kromotografisi üzerinden çözücünün buharlaştırılması veya yeniden kristallendirilmesi
- Normal, flaş veya vakum metodları kullanılarak silikajel üzerinden kolon kromotografisi ve çözücünün buharlaştırılması veya yeniden kristallendirme
- Jel geçirgenlik kromotografisi
- Çözünmeyen ftalosiyeninlerin çeşitli çözücülerle yıkanarak içinde bulunan çözünebilir safsızlıkların giderilmesi
- Çözünmeyen safsızlıkları uzaklaştırabilmek için çözünen substitüe ftalosiyeninlerin ekstraksiyonu, çözücünün buharlaştırılması veya ekstrakte edilmiş substirüe ftalosiyeninlerin yeniden kristallendirilmesi
- Süblimasyon yöntemleri
- İnce tabaka kromotografisi (TLC) ve yüksek basınçlı sıvı kromotografisi (HPLC).

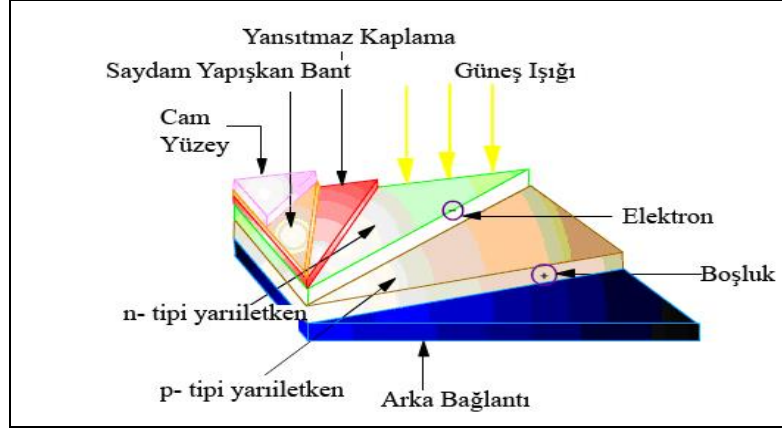
#### 3.1 Güneş Pilleri

##### 3.1.1 Güneş Pillerinin Tarihçesi

Güneş enerjisinden elektrik enerjisi elde edilmesi fotovoltaik sistemlerle mümkündür. Fotovoltaik (photovoltaic) ismi Yunanca'da ışık anlamına gelen "phos" ve elektriğin öncülerinden olan Alessandro Volta'nın "voltaic" kelimelerinin bir araya gelmesiyle ortaya çıkmıştır [74]. Fotovoltaik etki ilk olarak 1839 yılında Fransız fizikçi Alexandre Edmond Becquerel tarafından keşfedilmiştir. 1876 yılında ise William G. Adams ve Richard E. Day tarafından silisyum kristalleri bulunmuştur. Ancak 1905'te Albert Einstein tarafından fotovoltaik etki düzgün bir şekilde ifade edilmiş ve bu sayede 1921 yılında Nobel Fizik Ödülü kazanmıştır. 1950 yılında silisyum hücrelerinin verimi %4 olarak Daryl Chapin, Calvin Fuller ve Gerald Pearson tarafından ortaya konulmuştur. İlk teknik uygulama "Vanguard 1" uydusu ile beraber 1954 yılında uydu teknolojisinde yer almıştır. 1960-1970 yıllarında havacılık sektörü fotovoltaik hücrelerin gelişiminde öncü olmuştur. [75]. 1970'lerde ortaya çıkan enerji krizi ve çevre duyarlılığı ile daha ekonomik olması için çalışmalar hızlanmıştır. Geçen zamanda, yarı iletkenleri kaplama yöntemleriyle taşıyıcı malzemeler üzerine kaplama prensibine dayanan, ince film güneş pilleri üretilmeye başlanmıştır. İnce film güneş pillerinin getirdiği en önemli avantaj, pahalı olan yarıiletken malzemenin kaplama yöntemleriyle mikron mertebesinde ince film olarak kaplanması ve güneş pillerinin daha ekonomik hale gelmesidir. Daha sonraları ise III. nesil güneş pillerinden olan polimer güneş pilleri ve boyar maddeli

güneş pilleri üzerine yoğun akademik çalışmalar başlamıştır. Halen III. nesil güneş pilleri üzerinde ticarileştirme çalışmaları yoğun bir şekilde ilerlemektedir [75,76].

Güneş enerjisinden elektrik üretimi, pratik anlamda güneş ışınlarının etkisiyle yaratılan potansiyel farkın elektrik enerjisine dönüştürülmesidir. Bu anlamda kullanılan sistemler genel olarak yarı iletken matrisli element katkılı sistemlerdir [76]. Kullanılan yarı iletkenin geniş bir spektrumda güneş enerjisini absorblaması gerekmektedir. Absorblanan enerji, farklı katkılanmış yüzeyler arasında (voltaaj farkı oluşturarak, kullanılabilir elektrik enerjisi üretimini mümkün kılar (Şekil 3.1). Genel olarak kullanılan yarı iletken matris, saf silisyum matristir. Silisyum güneş pilinin çalışma prensibini incelersek; yarı iletkenler, bir yasak enerji aralığı tarafından ayrılan iki enerji bandından oluşurlar. Bu bantlar “valans bandı” ve “iletkenlik bandı” adını alırlar. Bu yasak enerji aralığına eşit veya daha büyük enerjili bir foton, yarı iletken tarafından soğurulduğu zaman, enerjisini valans bandındaki bir elektrona vererek elektronun iletkenlik bandına çıkmasını sağlar. Böylece elektron-boşluk çifti oluşmuş olur. Bu olay, p-n eklem güneş pilinin ara yüzeyinde meydana gelmiş ise, elektron-boşluk çiftleri buradaki elektrik alanı tarafından birbirlerinden ayrılırlar. Bu şekilde güneş pili, elektronları n bölgesine, boşlukları da p bölgesine iten bir pompa gibi çalışır. Birbirlerinden ayrılan elektron-boşluk çiftleri, güneş pilinin uçlarında yararlı bir güç çıkışı oluştururlar. Bu süreç, yeniden bir fotonun pil yüzeyine çarpması ile aynı şekilde devam eder. Yarı iletkenin iç kısımlarında da, gelen fotonlar tarafından elektron-boşluk çiftleri oluşturulmaktadır. Fakat gerekli elektrik alanı olmadığı için tekrar birleşerek kaybolmaktadırlar. Üretim sırasında, pilin ön yüzeyine yakın yerde bir iç elektro-statik bölge oluşturularak, bu elektronun serbest duruma geçmesi sağlanır. Silisyum kristali içine diğer elementler yerleştirilmiştir. Bu elementlerin kristal içinde bulunması, kristalin elektriksel olarak dengede olmasını önler. Işıkla karşılaşan malzemede, bu atomlar dengeyi bozar ve serbest elektronları diğer pile veya yüke gitmeleri için pilin yüzeyine doğru süpürürler. Milyonlarca foton pilin içine akarken, enerji kazanıp bir üst seviyeye çıkan elektronlar da, pil içindeki elektrostatik bölgeye ve oradan da pil dışına akarlar [77,78].



Şekil 3.1 Yarı İletken Matrisli Bir Güneş Pili'nin Şematik Gösterimi

1980'li yılların ortalarından önce, güneş enerjisini elektrik enerjisine dönüştüren üniteler ve modüller bazı dayanıklılık problemleri göstermiş olmalarına rağmen, bu sıkıntılar genellikle aşılmıştır ve bunların büyük çoğunluğu şimdi memnun edici bir şekilde görevini yapmaktadırlar. İtibarlı üreticiler, ürettikleri modüllerin 10-20 yıl ömürlü olmalarına güvenebilmektedirler. Birçok üretici en az on yıllık bir garanti vermektedir. Buna karşın, amorf sistemler için ise garanti genellikle 2-3 yıl arasındadır [11]. Silisyum tabanlı güneş pilleri, güneş enerjisini elektrik enerjisine dönüştüren üniteler olarak ilk piyasaya çıktığında, 1970'lerdeki son derece yüksek seviyede olan, güneş enerjisini elektrik enerjisine dönüştüren ünitelerin fiyatları sürekli aşağıya düşmüştür. Şu anda, kristal silisyum modül siparişlerinde, fabrika çıkış fiyatı yaklaşık 2.00–3.00 ABD \$/Wp dolaylarındadır. Sistemin monte edilmiş fiyatları, taşıma ve işçilik maliyetleri, kâr hadleri, siparişin büyüklüğü ve bir sürü diğer faktörlere bağlıdır. Elverişli görünümünün yanı sıra, sistemin yüksek üretim maliyeti gibi dezavantajları araştırmacıları daha ucuz yöntemler bulmaya teşvik etmektedir. Bu bağlamda araştırmalar polimer ve boyar maddeli yapay fotosentez yapabilen sistemler üzerinde yoğunlaşmıştır [18]. Bunlardan boyar maddeli güneş pilleri ilk defa Michael Gratzel ve Brian O'Regan tarafından Ecole Polytechnique Federale de Lausanne araştırma merkezinde 1991 yılında keşfedilmiştir [12]. Michael Gratzel ve Brian O'Regan'ın yayınlarından sonra bu tarz hücreler ucuz güneş hücreleri olarak anılmaya başlanmıştır. Sistemin ucuz olmasını sağlayan en önemli parametreler kullanılan malzemelerin çok fazla saflık gerektirmemesidir. Buda silisyum tabanlı güneş pillerinin üretiminde kullanılan temiz oda teknolojisinin yarattığı maliyeti ortadan kaldırmaktadır. Diğer bir

tarafından sistemin çok fazla saf malzemelerden üretilmemesi sistem kararlılığını uzatmaktadır. Bu “ucuz üretim, uzun kullanım” olarak adlandırılabilir [12].

Boyar maddeli güneş pillerinde, foton absorpsiyonu direk olarak yarı iletken tarafından yapılmamaktadır. Bu sebeple, kullanılan yarı iletken üzerinde elektron boşlukları oluşmamaktadır. Bu mekanizma, genel olarak güneş pillerinin verimin doğrudan etkileyen, elektron geri dönüşümünü ortadan kaldırmaktadır. Teorik olarak, boyar maddeden çıkan elektronun eski enerji seviyesine geri dönme ihtimali, yarı iletkenin iletim bandına geçme ihtimalinden daha düşüktür [79].

Genel olarak, boyar maddeli güneş pilleri düşük ışık koşullarında da düzgün bir performans gösterirler. Buda onları bulutlu havalarda veya iç ortamlarda kullanılabilir hale getirmektedir [12]. Günümüzde ulaşılabilen verimler maksimum % 7-11 civarlarındadır. Buda bu sistemlerin büyük ölçekli üretimleri açısından en büyük dezavantajı durumundadır [80].

### **3.1.2 Güneş Pili Çeşitleri**

#### **3.1.2.1 Kristal Silisyum**

İlk önce büyütülüp, daha sonra 200 mikron kalınlıkta ince tabakalar halinde dilimlenen, tek kristal silisyum bloklardan üretilen bu güneş pillerinde laboratuvar şartlarında %24, ticari modüllerde ise %15'in üzerinde verim elde edilmektedir. Silisyumun yapısında bulunan atomların tek sıralı ve düzenli yerleşimleri sebebiyle verim değerleri yüksek olmaktadır. Üretim sırasında soğutma parametrelerine bağlı olarak çok kristalli yapı da elde edilebilir. Elde edilebilen yapının dilimlenmesi ve işlenmesi ile çoklu kristal silisyum güneş pilleri üretilmektedir. Bu pillerin maliyetleri düşük olmasına karşılık verimleri de daha düşük olmaktadır. Verimler, laboratuvar şartlarında %18, ticari modüllerde ise %14 dolaylarındadır [80].

#### **3.1.2.2 Amorf Silisyum**

Kristal yapı özelliği göstermeyen silisyum pillerden elde edilen verim % 10 dolayındadır. Ticari modüllerde ise % 5-7 mertebesinde dir. Amorf silisyum, ışığı kristal silisyumdan daha fazla soğurabilmektedir. Bu nedenle daha ince tabakalar halinde üretilirler. Bu

ince tabakalar dilimlenerek, paneller içerisindeki hücrelerde kullanabilirler. Günümüzde, daha çok küçük elektronik cihazların güç kaynağı olarak kullanılan amorf silisyum güneş pilinin, bir başka önemli uygulama sahasının, bina entegre yarısaydam cam yüzeyler, bina dış koruyucusu ve enerji üretici olabileceği tahmin edilmektedir [75].

### **3.1.2.3 Galyum Arsenid (GaAs)**

Galyum arsenid güneş pillerinde, laboratuvar şartlarında % 25 ve % 28 (optik yoğunlaştırıcılı olanlarda) verim elde edilmektedir. Diğer yarıiletkenlerle birlikte oluşturulan, çok eklemli GaAs pillerde % 30 dolaylarında verim elde edilmiştir. GaAs güneş pilleri uzay uygulamalarında ve optik yoğunlaştırıcılı sistemlerde kullanılmaktadır [75].

### **3.1.2.4 Kadmiyum Tellürid (CdTe)**

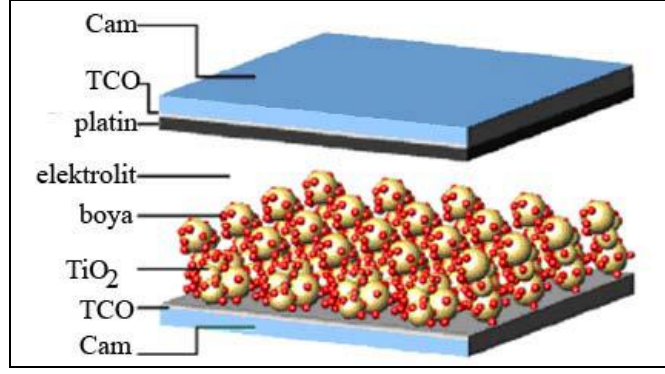
Çok kristal yapıda bir malzeme olan CdTe ile güneş pili maliyetinin çok aşağılara çekileceği tahmin edilebilmektedir. Laboratuvar tipi küçük hücrelerde %16, ticari tip modüllerde ise %7 civarında verim elde edilebilmektedir [75].

### **3.1.2.5 Bakır İndiyum Diselenid (CuInSe<sub>2</sub>)**

Bu, çok kristalli yapıya sahip pillerde laboratuvar şartlarında % 17,7 ve enerji üretimi amaçlı geliştirilmiş olan, prototip bir modülde ise % 10,2 verim elde edilmiştir [75].

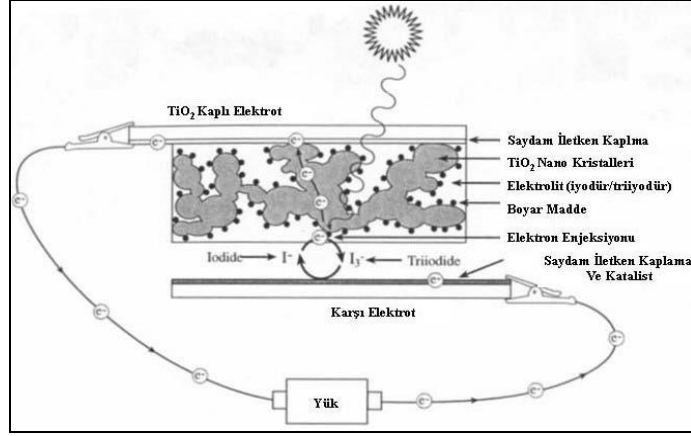
## **3.2 Organik Boyar Maddeli Güneş Pili**

Organik boyar maddeli güneş pilleri, güneş ışığını elektrokimyasal yollarla enerjiye çeviren araçlardır. Mekanizma ve yapı olarak katı hal güneş pillerinden farklılık gösterirler. Bu farklılık, temelde yük ayrımının yapılması ve sıvı bir elektrolit kullanılmasından ileri gelmektedir. Boyar maddeli güneş pillerine “heterojunction” hücreler adı verilir. Hücre içerisindeki elektrik alanı yardımıyla yük ayrımı yapılan, katı hal güneş pillerinden farklı olarak, yük ayrımı elektronlar ve katyonların difüzyonu ile sağlanır [79].



Şekil 3.2 Organik Boyar Maddeli Güneş Pili'nin Temel Yapısı

İletken camlar hücrenin anot ve katot kısımlarını oluştururlar. Elektronların ayrımı, bir yük üzerinden transferi ve yeniden birleşmesi bu camlar üzerinden gerçekleşir. Camlar, elektronik iletkenliğin sağlanması ve ışık geçirgenliğin kaybolmaması için, şeffaf iletken bir oksit (TCO) olan kalay oksit ( $\text{SnO}_2$ ) ile kaplanır. Günümüzde en çok kullanılan kaplamalar, indiyum katkılanmış kalay oksit (ITO) veya flor katkılanmış kalay oksit (FTO) kaplamalardır. Geniş bant aralığına sahip bir yarı iletken ile kaplı olan iletken cam, hücrenin anot kısmını oluşturur. Günümüzde en çok kullanılan yarı iletkenler  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  ve  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 'dir. Yarı iletken kaplamalar, nano kristal veya mezo gözenekli yapıda olup, yüksek yüzey alanına sahiptirler. Yarı iletken yapıda yüzeye emdirilmiş, tek tabaka halinde boya molekülleri mevcuttur. Işığın absorblanması ve elektron uyarılması işlemi boya moleküllerinde gerçekleşir. Nano yapıdaki yarı iletken kaplamanın temel görevi, yüksek miktarda boya molekülünü taşıyabilmesi için gerekli geniş yüzey alanını sağlamak ve boya moleküllerinden enjekte edilen elektronları iletken cama aktarmaktır. Hücrenin katot kısmını, üzeri platin veya grafit kaplı iletken cam oluşturur. Temel işlevi, anottan gelen elektronların katalizleyici bir ortamda elektrolite aktarmaktır. Burada, katalizleme işlemi bir kaç atom kalınlığındaki platin ve ya grafit kaplama tarafından gerçekleştirilir. Hücrenin anot ve katot kısımları arasında ise redoks elektroliti bulunur. Redoks elektroliti iyodür/tri-iyodür ( $\text{I}^-/\text{I}_3^-$ ) redoks sistemi içeren sulu olmayan bir çözelti olup, temel işlevi, uyarılmış boya moleküllerini yeniden indirgemek ve karşı elektrotta elektronlarla birleşmek üzere boşluk transferini gerçekleştirmektir [79-81].



Şekil 3.3 Boyar Maddeli Güneş Pilinin Çalışma Prensiplerinin Şematik Gösterimi

### 3.2.1 Organik Boyar Maddeli Güneş Pilini Oluşturan Elemanlar

#### 3.2.1.1 İletken Camlar

Cam yüzeyi, genellikle bir element katkılı kalay oksitle “PVD (fiziksel buhar biriktirme)” tekniğiyle kaplanıp, cam yüzeyinde saydam iletken bir tabaka oluşturulup, şeffaf iletken oksit kaplama elde edilir. Katkılanan maddenin ismine göre, ITO (İndiyum katkılı kalay oksit), CTO (Klor katkılı kalay oksit) ve FTO (Flor katkılı kalay oksit) gibi isimlendirilir [82].

TCO çeşitleri, kalay okside katkılanan malzemenin çeşidine göre isimlendirilirler;

CTO: Klor katkılı kalay oksit (Chloride doped Tin Oxide,  $\text{SnO}_2:\text{Cl}$ ). Kolay bulunamamasından dolayı, genellikle deneysel amaçlı çalışmalarda tercih edilirler. İletkenliği düşüktür [82].

FTO: Flor katkılı kalay oksit (Fluorine doped Tin Oxide,  $\text{SnO}_2:\text{F}$ ). En yaygın, kullanılan TCO’dur. İletkenliği CTO’dan yüksektir [83].

ATO: Antimon katkılı kalay oksit (Antimony doped Tin oxide,  $\text{SnO}_2:\text{A}$ ) FTO gibi yaygın kullanılan bir TCO’dur [84].

ITO: İndiyum katkılı kalay oksit (Indium doped Tin Oxide,  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ ). İletkenlik ve saydamlığının artırılması istenildiği durumlarda kullanılır [85].

ITO/ $\text{SnO}_2$ : Çift katmanlı ITO/ $\text{SnO}_2$  kaplanmış camlardır ( $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ ). En iyi iletkenlik ve en iyi yüksek sıcaklık dayanımı çift katlı ITO/ $\text{SnO}_2$  camlarında elde edilmiştir [86].

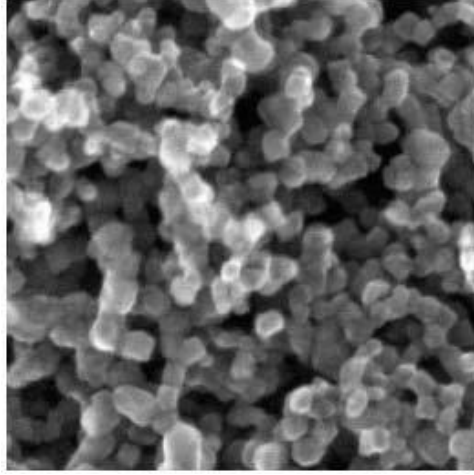
FTO/ITO: Çift katmanlı FTO/ITO kaplanmış iletken camlar. Yüksek iletkenlik ve mekanik özellikler için tercih edilirler [87].

Organik Boyar Maddeli Güneş Pillerinde genel olarak, ITO veya FTO iletken camlar kullanılırlar. İletken camların güneş pilindeki ana görevi, elektriksel iletkenliği ve optik saydamlığı sağlamaktır. Cam üzerine ITO veya FTO kaplarken; yüksek konsantrasyonun, yük taşınımını arttırıp böylece malzemenin iletkenliğini arttıracacağı, fakat saydamlığı düşüreceği için, optimum kalınlık belirlenmelidir. İndiyumun yüksek maliyeti ve kaynaklarının kısıtlı olması, ITO filmlerin kırılğan olmaları ve esnekliklerinin az olması, bu filmlerin vakum gerektiren yüksek maliyetli kaplama yöntemleri ile üretiliyor olması alternatif arayışların gereksinimine yol açmıştır. Bu bağlamda, karbon nanotüpler ITO'ya alternatif olarak karşımıza çıkmaktadır. Karbon nanotüp kaplamalar, düşük maliyetli olup ITO'ya göre daha iyi mekanik özelliklere sahiptirler [88].

### **3.2.1.2 Yarı-iletken Matris (TiO<sub>2</sub> Anot)**

Yarı iletken matris olarak yaygın olarak kullanılan malzeme titanyum dioksit'dir. Bunun en önemli nedeni ise, TiO<sub>2</sub>'nin geniş bant aralığına sahip, üzerinde yeterli araştırma yapılmış, ucuz, rahat bulunabilen ve sağlık açısından bir zararı olmayan bir yarı iletken olmasıdır [81]. TiO<sub>2</sub>'nin hücredeki temel görevi, boyar maddeden gelen elektronu iletken cama taşımaktır. Geniş bant aralığı, boyar maddenin aktif olduğu görünür ışık spektrumu altında, TiO<sub>2</sub>'nin uyarılarak elektron vermesine engel olur. TiO<sub>2</sub> yüzeyine boyar madde moleküllerinin bağlanması esasına göre, TiO<sub>2</sub>'nin geniş yüzey alanına sahip olması ve daha çok boyar madde bağlayabilmesi istenir. TiO<sub>2</sub> yapı olarak 3 kristal formda bulunabilir. Bunlar Rutil, Anataz ve Brukit'dir. Boyar maddeli güneş pillerinde yaygın olarak bu formlardan Anataz tercih edilir. Bunun nedeni, Anataz'ın TiO<sub>2</sub>'nin en iyi fotokatalist formu olmasıdır. Anataz kullanımı sayesinde, foto reaksiyon daha hızlı gerçekleşmektedir [81]. TiO<sub>2</sub> anot, boyar maddeli güneş pilinin kalbidir. Bugüne kadar yapılan çalışmaların büyük çoğunluğu, daha geniş yüzey alanına sahip anot elektrotu üretmek üzerinedir. Bu çalışmalar sayesinde, pil verimleri ilk çalışmalara göre 10 kat dolaylarında artış göstermiştir. TiO<sub>2</sub> anot geleneksel olarak, nano boyuttaki TiO<sub>2</sub> tozlarının iletken cam yüzeyine kaplanması ve sinterlenmesi yoluyla üretilmektedir. Genellikle anataz formundaki TiO<sub>2</sub> tozları, screen printing veya doctor-blade teknikleri

ile iletken cam üzerine kaplanmaktadır. Bu kaplamaların kalınlığı 5 ila 20 mikron arasında olabilmekte ve ortalama  $1-4 \text{ mg/cm}^2$  miktarındadır. Bu yöntemle kaplanan filmler, ortalama % 50-65 oranlarında por içermektedirler [81].



Şekil 3.4 15 nm Gözenek Çaplı Nanokristal bir  $\text{TiO}_2$  Filminin FESEM Görüntüsü [81].

Nano boyuttaki partiküller, kaplandıktan sonra  $350-550 \text{ }^\circ\text{C}$  sıcaklık aralığında sinterlenerek, açık porlu bir yapı oluşturmaktadır. Bu açık porlu yapı, redoks elektrolitinin bütün boşluklara etkin bir şekilde yayınmasını ve bu sayede çok geniş bir elektrolit-boyar madde arayüzeyinin oluşmasını sağlamaktadır [81].

Geleneksel olarak, ortalama 10-20 mikron kalınlığında elektron toplayan yarı iletken film ( $\text{TiO}_2$ ), 15-20 nm büyüklüğündeki partiküllerin 3 boyutlu ve içerden bağlı dizilimidir [3]. Bu dizilim, çok ciddi bir yüzey artışına neden olmaktadır. Bu geniş yüzey, ışık toplanmasında ciddi bir artış sağlamaktadır. Bu durum, verimi önemli ölçüde artırmaktadır. Fakat bu yöntemle üretilen filmlerin dezavantajları da vardır. En önemli dezavantaj, elektron transferi sırasında gözlenir. Düzensiz yapı nedeniyle difüzyon mesafesi çok fazladır. Ayrıca, iki nanokristal arasında hareket eden elektronun, düzensiz yapı nedeniyle saçılma şansı artmakta ve mobilitesi düşmektedir [89].

Titanyum anodizasyonu ile elde edilen bazı nanotüp yapılar, son yıllarda artan bir şekilde araştırılmaya başlanmış ve umut verici sonuçlar elde edilmiştir [90]. Anodizasyon sonucu oluşan nano gözenekli yapıların çok düzenli olması, sıkı ve sürekli bağlantı noktaları içermesi ve yüzey alanlarının önemli ölçüde geniş olması, son yıllarda boyar maddeli güneş pili uygulamalarında önemli bir rol oynamalarına neden

olmaktadır. Titanyum anodizasyonu ile üretilen  $TiO_2$  anotların geleneksel yöntemle üretilenlere göre avantajlarını sıralamak gerekirse;

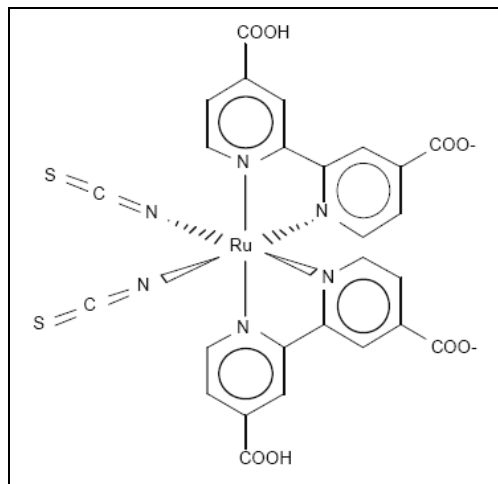
- Küçük tüp çapı, büyük tüp derinliği sağlanarak nano tanecikli yapılarla rekabet edebilecek kadar fazla yüzey alanı artışı sağlanabilmesidir.

- Düzenli yapıları ve sürekli bağlantı noktaları sayesinde kısa difüzyon mesafesine sahip olmalarıdır.

Bu sayede, elektron transferi çok daha hızlı ve çok daha düşük saçılma ile gerçekleşir. Bu da, önemli bir verim artışı olarak göze çarpar.

### 3.2.1.3 Boyar Madde

Boyar Madde; pilin elektron kaynağı olan organik yarı iletken bileşendir. Üzerine bant aralığına uygun dalga boyunda ışık düştüğünde, boyar maddenin valans bandındaki elektron iletim bandına geçer. Boyar maddeli güneş pilleri için günümüzde en yaygın kullanılan boyar madde Rutenyum kompleksleridir. İlk kez 1991 yılında O'Regan ve Gratzel tarafından boyar madde olarak rutenyum kompleksi kullanılmış ve geliştirilerek % 11'lere varan enerji dönüşüm verimleri elde edilmiştir [91].



Şekil 3.5  $N_3$  Rutenyum Kompleksinin Kimyasal Yapısı

Genel olarak, Rutenyum komplekslerinin yapısı:  $ML_2(X)_2$  şeklindedir. Şekil 3.5'de görülen  $N_3$  boyar madde molekülü, merkezde rutenyum metali olmak üzere, 2 bipyridil ve bunlara bağlı ( $TiO_2$  ile bağ yapan) 4 karboksilik asit ve 2 isotiosiyanit'den oluşmaktadır. Kompleks,  $TiO_2$ 'ye karboksilik asitler üzerinden kimyasal yolla bağlanmıştır (kemisorbsiyon). Işık etkisiyle; metalden çıkan elektron, bipyridil'in  $p^*$

orbitaline gelir ve buradan da pikosaniyeler içinde karboksilik asit üzerinden TiO<sub>2</sub>'nin iletim bandına geçer [81].

Boyar maddeden beklenen özellikleri şu şekilde sıralamak mümkündür[3]; 920 nm dalga boyu sınırı altındaki ışığı absorblayabilmelidir. Yarı-iletken oksit filme sıkıca bağlanıp, elektron verme durumunda elektronu TiO<sub>2</sub>'nin iletim bandına sağlıklı bir şekilde iletebilmesi için "karboksil", "hidroksil" veya "fosfonit" grupları içermelidir. Uyarma enerji seviyesi, oksidin iletim bandının alt enerji seviyesi ile çakışmalı veya çok yakın olmalıdır. Bu sayede elektron verme sırasında enerji kaybı minimize edilmiş olur. Redoks potansiyeli yeterince yüksek olmalıdır. 10<sup>8</sup> çevrim (20 yıl) dayanabilecek kadar kararlı olmalıdır.

Son yıllarda, rutenyum komplekslerine alternatif olarak antosiyanin pigmentleri içeren bitkilerden elde edilen, doğal boyar maddeler güneş pillerinde denenmektedirler. Antosiyanin molekülü, karbonil ve hidroksil grupları içermekte ve bu sayede TiO<sub>2</sub>'ye çok iyi bağlanabilmektedir. Bu da ciddi bir verim artışı sağlamaktadır. Antosiyanin, kırmızıdan maviye kadar geniş bir spektrumda bulunabilmektedir [92].

Antosiyanin dışında, klorofil pigmentleri ile yapılan çalışmalarda başarılı sonuçlar elde edilememiştir. Bunun nedeni, klorofilin karbonil, hidroksil gruplarındansa alkil grupları içeriyor olmasıdır. Bu yüzden, TiO<sub>2</sub> ile yeterli bağlanma sağlanamamakta ve yüksek bir verim elde edilememektedir. [92]

Doğal boyar maddelerin kullanımı her ne kadar umut verici olsa da, günümüz itibarıyla verimleri rutenyum kompleksi kullanılanları göre yaklaşık 10 kat daha düşüktür [29]. Ayrıca, propirin, koumarin, indolin, poliyen grupları da boyar madde olarak kullanılmaktadır.

#### **3.2.1.4 Elektrolit**

Boyar maddeli güneş pillerinde genelde redoks elektroliti olarak I<sub>3</sub><sup>-</sup> ve I<sup>-</sup> içeren asetonitril çözeltileri kullanılır. Elektrolitin görevi, boşluğu katot elektrotuna taşımaktır. Elektrolit içinde gerçekleşen reaksiyonlar;



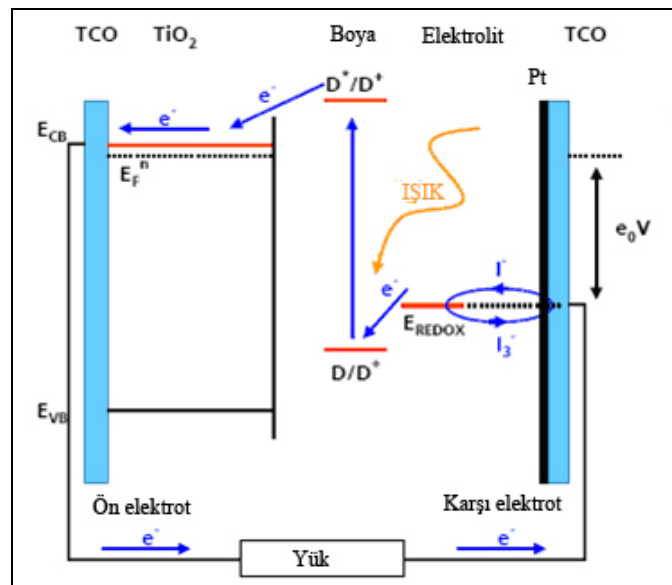
Elektrolitler, asetonitril içerisinde  $I_2$  ve yanında KI, NaI veya Lil çözerek hazırlanmaktadır. Elektrolitten beklenen en önemli özellik, iyonların içinde yüksek hızda hareket edebilmesidir.

### 3.2.1.5 Platin Kaplı Katot

Katot elektrotu olarak TCO üzerine platin veya grafit bir kaç atom tabakası şeklinde kaplanmaktadır. Platinin görevi, elektrot üzerinde gerçekleşen reaksiyonu katalizlemektir. Katot üzerinde  $I_3^- + 2e^- \rightarrow 3I^-$  reaksiyonu gerçekleşir. Platin, tri-iyodür redüksiyonu için gereken aşırı voltajı düşürerek reaksiyonun çok hızlı bir şekilde gerçekleşmesini sağlamaktadır [93].

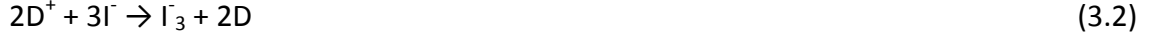
### 3.2.2 Boyar Maddeli Güneş Pili Çalışma Prensibi

Aydınlanma ve ışığın yarı iletken tabakaya gelmesi ile birlikte, yarı iletkenin bant enerjisi aralığına uygun enerji içeren fotonlar soğurulmaya başlar ve valans bandından iletim bandına elektron transferi gerçekleşir. Fakat güneş pillerinde kullanılan yarı iletkenlerin sahip olduğu bant aralığı enerjisinin ( $TiO_2$  için 3.2 eV) çok yüksek olması ve ışık spektrumunun mor ötesi bölgesini ( $\lambda=390$  nm.) kapsamaması sebebiyle görünür ışık yarı iletken tarafından absorblanamaz. Bu sebeple görünür ışığın absorblanması boya moleküllerinde gerçekleşir [94].



Şekil 3.6 Boyar Madde Esaslı Güneş Pili Çalışma Prensibi [95].

Aydınlanma ile birlikte, uygun dalga boyuna sahip fotonlar tarafından boya molekülünün uyarılması sonucu, boya molekülünün en yüksek dolu enerji seviyesinden bir elektron, en düşük boş enerji seviyesine çıkar. Uyarılan bu elektron, daha sonra yarı iletkenin iletim bandına geçer. Burada kritik nokta, iletim bandındaki elektronların bir elektronları azalmış boya moleküllerine geri dönmemesidir. Artı (+) yüklü boya molekülleri, elektrolit içerisindeki iyodür ( $I^-$ ) iyonları tarafından tekrar redüklenir.



Yarı iletkenin iletim bandında biriken elektronlar, difüzyon yoluyla iletken cama iletilirler. Dışarıdaki bir yük üzerinden iş yaparak akan elektronlar karşı elektroda ulaşırlar ve çözelti içerisindeki tri-iyodür ( $I_3^-$ ) iyonlarını, katalizör kaplamanın yardımıyla redükleyerek devreyi tamamlarlar.



Elektrolit içerisinde ise iyonların konsantrasyon gradyanına bağlı olarak difüzyonları yoluyla, yarı iletken–elektrolit arayüzeyinden karşı elektroda ve karşı elektrot–elektrolit arayüzeyinden yarı iletkene iyon transferleri gerçekleşir [79,81].

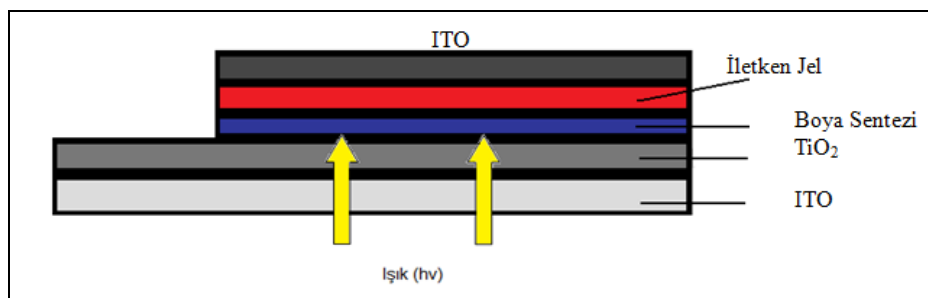
### 3.3 Arka Yüzeyden Aydınlatılan Boyar Maddeli Güneş Pilleri

Nanopartiküller kullanılarak hazırlanan ve cam üzerinde büyütülmüş nanotüpler kullanılarak hazırlanan boyar maddeli güneş pilleri ön yüzeyden aydınlatılırlar. Fotonun uyarması gereken boyar madde moleküllerinin  $TiO_2$  üzerinde bulunması nedeniyle,  $TiO_2$  elektrot yönünden aydınlatılma yapılması verim açısından tercih edilmektedir. Nanotüpler, titanyum levha üzerinde büyütüldü ise titanyum yönünden aydınlatma yapılması imkanı değildir. Bu nedenle, bu pillerde platin kaplı yüzeyden aydınlatılma yapılmaktadır. Arka yüzeyden aydınlatma yapıldığında, fotonlar boyar madde moleküllerine ulaşabilmek için, iletken camı, platin kaplamayı ve redoks elektrolitini geçmek zorundadır. Fotonlar, bu geçişler sırasında kayıplara uğramaktadır ve bu kayıplar verimde düşüş olarak kendini göstermektedir. Bu nedenden dolayı, arka yüzeyden aydınlatılan güneş pillerinin ön yüzeyden aydınlatılanlar kadar verimli olabilmesi için ekstra özelliklere sahip olması gerekmektedir. Şu ana kadar yapılan çalışmalarda, ön yüzeyden aydınlatılan nanopartikül güneş hücrelerine eşdeğer bir verim elde edilememiştir. Bunların beraber, çalışmalar devam etmesine rağmen

üzerinde çok fazla çalışma yürütülmemiştir. 2006 yılında, Grimes ve çalışma arkadaşları arka yüzeyden aydınlatılmış, 6 µm kalınlığında nanotüp filmi kullanılarak hazırlanmış, TiCl<sub>4</sub> muamelesi görmüş, 0.4 cm<sup>2</sup> aktif alanlı boyar maddeli güneş hücresinde % 4.24 verim değeri elde etmişlerdir. Yine 2006 yılında gerçekleştirilen, Mor ve çalışma arkadaşlarının çalışmasında, 6.6 µm kalınlığında nanotüp filmi kullanılarak hazırlanmış, TiCl<sub>4</sub> muamelesi görmüş, 0.4 cm<sup>2</sup> aktif alanlı boyar maddeli güneş hücresinde % 5,44 verim değeri elde edilmiştir. Schmuki ve çalışma arkadaşları, 2009 yılına ait çalışmalarında, 20 µm kalınlığında nanotüp filmi kullanılarak hazırlanmış, TiCl<sub>4</sub> muamelesi görmemiş, boyar maddeli güneş hücresinde %1.9 TiCl<sub>4</sub> muamelesi görmüş numunelerde ise % 3.8 verim değeri açıklamışlardır. 2010 yılında gerçekleştirilen çalışmada ise, yine Schmuki ve çalışma arkadaşları, 16 µm kalınlığında nanotüp filmi kullanılarak hazırlanmış, TiCl<sub>4</sub> muamelesi görmüş, boyar maddeli güneş hücresinde % 5.2 verim elde etmişlerdir [94-96].

### 3.4 Boya Duyarlı Güneş Pilleri

Boya sentezi esasına dayalı güneş pilleri üretiminde verim hesabı akım voltaj karakteristiğini aydınlık ve karanlık ortamdaki ölçümlerine bakılarak karakteristiği yapılmaktadır. Boya esaslı güneş pillerinde verimin yanında kararlı akım sağlanması ve uzun ömürlü olması gerekir. Bu bakımda aktif bölgede kullanılan sentezlerin iç katmana gömülerek hücre ömürleri artırılması önemli olmaktadır.



Şekil 3.7 Organik Boya Esaslı Güneş Pili Yapısı

Organik güneş pili üretimi öncelikle ITO kaplı cam çeşitli alkoller ile temizlenir daha sonra üzerine holl transport katmanı olarak TiO<sub>2</sub> ile kaplanır.

TiO<sub>2</sub> üzerine organik katman olarak çeşitli polimerler kaplanır (Boya sentezli malzemeler Co-esaslı, Ni-esaslı ve Zn-esaslı gibi ). Daha sonra üst katman ITO üzerine iletken jel kaplanır. Her kaplama sistem üst üste çakışacak şekilde sandoviç yapılı

kontaklar bir araya getirilir. Hava ile teması engellenerek hücrenin de oksitlenmesi ve neme karşı korunup ömrü uzatılmış olmaktadır.

Enerji dönüşüm verimi: aşağıdaki formül ile hesaplanır. Bu hesapta  $\Phi_{incident}$   $W/cm^2$  cinsinden gelen ışık gücüdür. Güneş pilinin vereceği güç, gelen ışığın gücüyle doğrudan ilişkilidir [4]. Standart durum, AM 1.5,  $1000 W/m^2$  karşılık gelir ve ölçüm standardı olarak kabul görmektedir.

Hazırlanan boya sentezine dayalı güneş pillerinin elektriksel karakterizasyonu akım-voltaj (I-V) eğrileri incelenerek; dolum faktörü (FF), kısa devre akımı ( $I_{sc}$ ), açık devre voltajı ( $V_{oc}$ ) ve güç dönüşüm verimliliği ( $\eta$ ) gibi pil için önemli parametreler hesaplanır.

Üretilen pillerin kararlılığını saptamak için pillerin elektriksel karakterizasyonu sonucunda çıkan ölçümler belli periyodik zamanlarda tekrarlanarak pillerin bozulma süreci dolayısı ile ömürler tayini yapılacaktır. Pil verimi ilk ölçüm sonuçlarından % 80 daha az bir verim verdiğinde o pil için ölçümler durdurulacaktır.

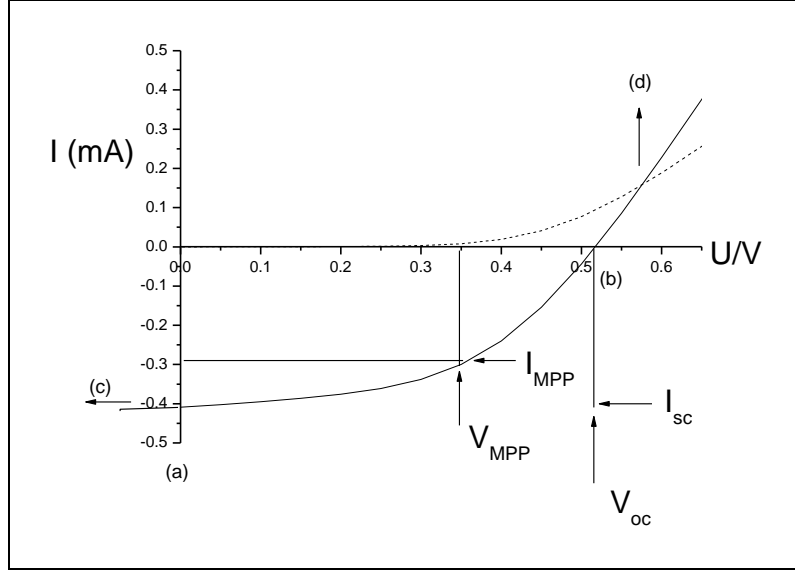
Fiziksel parametrelerin hesabı; Hazırlanacak ideal güneş pillerinin, aydınlık ve karanlık I-V grafiğinin aşağıdakine benzer elde değişimleri elde edilecek ve bunlardan yararlanarak; dolum faktörü (FF), kısa devre akımı (ISC), açık devre voltajı (VOC) ve güç dönüşüm verimliliği ( $\eta$ ) parametreleri tayin edilecektir.

Dolayısı ile fiziksel ölçümler aşağıdaki formüller kullanılarak:

$$FF = P_{max} / (I_{sc} * V_{oc}) \quad (3.4)$$

$$P_{max} = I_{mpp} * V_{mpp} \quad (3.5)$$

$$\eta = (I_{sc} * V_{oc} * FF) / P_{in} \quad (3.6)$$



Şekil 3.8 Boya Sentezli Güneş Pilinin Akım Voltaj Grafiği

Yukarıdaki akım voltaj grafiğinden pilin verimi hesaplanır. Bu değerler ne kadar büyükse pilin o kadar verimli olacağı söylenilebilir.

Şekil 3.8'de bir organik güneş pilinin akım-gerilim eğrisinin lineer ölçekte çizilmiş şekli görülmektedir.  $I_{MPP}$  ve  $V_{MPP}$  sırasıyla akım ve gerilim için maksimum güç noktalarını göstermektedir. Bu noktalar da dolgu faktörünün hesaplanmasında kullanılmaktadır.

### 3.4.1 Açık Devre Voltajı

Açık devre voltajı  $V_{oc}$  olarak gösterilir. Akım sıfır olduğunda devrede görülen gerilimdir. Her farklı ışık miktarı için devrede farklı açık devre voltajı vardır. Açık devre voltajı parlaklığın artmasıyla logaritmik olarak artar.

### 3.4.2 Maksimum Güç Noktası

Maksimum güç noktası devrede görülen belli ışık miktarı altında yükteki akım ve voltajın çarpımının maksimum olduğu noktadır. Farklı ışık miktarları için farklı maksimum güç noktaları vardır.

$$P_{max} = I_{mpp} * V_{mpp} \quad (3.7)$$

### 3.4.3 Kısa Devre Akımı

Kısa devre akımı  $I_{sc}$  olarak gösterilir. Pilde uçlar arası voltajın sıfır olduğunda gözlenen akımdır. Her ışık miktarı için farklı kısa devre akımı vardır. Kısa devre akımı parlaklığa bağlı olan fotovoltajik akıma eşittir. Bu, radyasyon ölçümüne bağlı güneş pili tasarımında kullanılan en önemli prensiptir. Güneş pilini kısa devre akımına yakın bir akımda çalıştırarak, pilin üzerine düşen solar radyasyon ile doğru orantılı olan akım ölçülebilir.

### 3.4.4 Doyma Faktörü

Doyma faktörü  $FF$  ile gösterilir. Bu tepe noktası gücünün  $I_{sc}V_{oc}$  çarpımı oranına eşittir. Doyma faktörü seri ve paralel dirençlerden etkilenir 0.7-0.8 civarındadır. Kaliteli pillerin doyma faktörü 0.75'e yakın ya da 0,75'den büyüktür.

$$FF = P_{max} / (I_{sc} * V_{oc}) \quad (3.8)$$

### 3.4.5 Güç Dönüşüm Verimliliği

Pilin üzerine düşen ışık gücünün ne kadarının elektrik gücüne dönüştüğünü veren parametredir. Bir pilin kullanılabilirliğini belirleyen parametredir.

$$\eta = (I_{sc} * V_{oc} * FF) / P_{in} \quad (3.9)$$

## 3.5 Fotofiziksel Özellikler

### 3.5.1 Floresans Kuantum Verimi ve Ömrü ( $\Phi_F$ , $\tau_F$ )

Absorplanan ışık kimyasal olaylar yanında floresans ve fosforesans gibi fotofiziksel olaylara, moleküller arası enerji aktarımına ve benzeri çok sayıda olaya neden olmaktadır. Basit olarak, birlikte yürüyen bu olaylardan birinin hızının absorplanan ışık şiddetine oranı o olay için kuantum verimi olarak tanımlanmıştır. Fotokimyasal tepkimeler için kuantum verimi tepkime hızının absorplanan ışık şiddetine oranı olarak bilinir.

Floresans ve fosforesans gibi fotofiziksel olaylar için yayınlanan ışık şiddetinin absorplanan ışık şiddetine oranı olarak tanımlanan kuantum verimi genellikle 1'den küçüktür.

$$\Phi_F = \frac{\Phi_{F(\text{std})} \times (F \times A(\text{std}) \times \eta^2)}{F(\text{std}) \times A \times \eta^2} \quad (3.10)$$

Floresans kuantum verimi ölçümlerinde, çinko ftalosiyanın (ZnPc) standart olarak alınır.

Bu formülde;

$\Phi_F$  : Numunenin floresans kuantum verimi

$\Phi_{F(\text{st})}$  : Standart bileşiğin floresans kuantum verimi

F : Numunenin floresans emisyon eğrisinin altındaki alan

$F_{\text{Std}}$  : Standart bileşiğin floresans emisyon eğrisinin altındaki alan

A : Numunenin absorbanası.

$A_{\text{std}}$  : Standart bileşiğin absorbanası

$\eta$  : Numunenin çözüldüğü çözücünün refraktif indisi

$\eta_{\text{Std}}$  : Standart bileşiğin çözüldüğü çözücünün refraktif indisi

Uyarılmış bir molekülün ömrü (lifetime,  $\tau$ ) başlangıç konsantrasyonunun  $1/e$  değerine düşmesi için gereken zamandır. Floresans ömürleri (lifetimes), floresans kuantum verimi ve doğal radiatif ömürleri yardımı ile aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanabilir.

### KULLANILAN CİHAZLAR VE MADDELER

#### 4.1 Kullanılan Cihazlar

Kızıl Ötesi (İnfared) Spektrometresi: Perkin-Elmer Spectrum One FT-IR (KBr pellet)

UV-Visible Spektrometresi: Shimadzu 2001 Uv Spectrometer

Floresans Emisyon ve Eksitasyon: Varian Eclipse Spectrofluorometer (1 cm'lik kuartz)

NMR Spektrometresi : Varian Unity Inova 500 MHz Spectrometer

Kütle Spektrometresi: Bruker Microflex LT MALDI-TOF MS ve Micro TOF ESI-MS

Elementel Analiz: Termo Flash EA 1112

Işık Geçirgenliği: POWER MAX 5100 (molelektron detektör)

#### 4.2 Kullanılan Maddeler

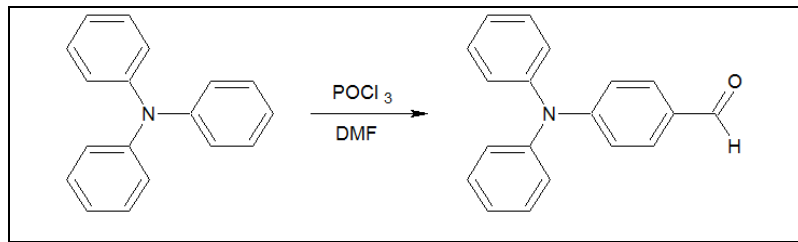
DMSO, n-pentanol, metanol, tolüen, n-hekzan, CHCl<sub>3</sub>, DCM, THF, aseton, etanol, DMF gibi kimyasal maddeler Merck firmasına aittir.

DBU, çinko asetat, kobalt asetat, nikel asetat, trifenilamin, 4-aminoflalonitril kimyasal maddeleri ise Sigma Aldrich firmasından temin edilmiştir.

Kolon Kromatografisi için 60(0.04-0.063) silikajel kullanılmıştır.

**DENEYSEL ÇALIŞMA****5.1 Başlangıç Maddelerinin ve Yeni maddelerin Sentezi****5.1.1 4-(Difenilamino)benzaldehit Sentezi (1)**

Fosforoksiklorür, (4 mL, 52 mmol) üzerine, oda sıcaklığında damla damla 30 mL DMF karıştırılarak eklendi. Bu karışım 1 saat boyunca karıştırıldıktan sonra, üzerine Trifenilamin (5g, 2 mmol) eklendi. Reaksiyon 100 °C'de 6 saat geri soğutucu altında ve N<sub>2</sub> gazı altında karıştırıldı. Reaksiyon sonlandırıldıktan sonra, karışım oda sıcaklığına getirildi ve 100 mL buzlu suya dökülerek yıkama işlemi yapıldı. Ardından vakumda süzme işlemi yapıldı ve elde edilen açık sarı maddenin TLC'si alındı. Kolon kromatografisi (n-hekzan-diklorometan) (2:1) ile saflaştırma işlemi yapılarak ürün elde edildi. Vakum altında kurutma işlemi yapıldı. C<sub>19</sub>H<sub>15</sub>NO (1) , Verim: 3.98 g (%79)

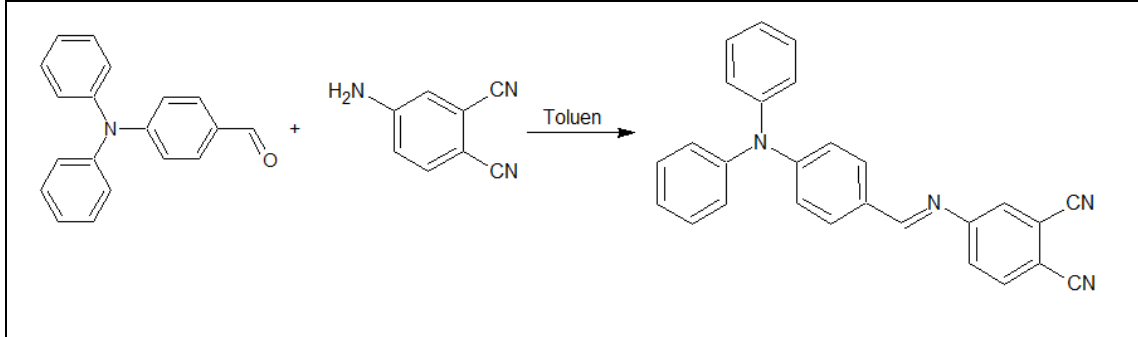


Şekil 5.1 Bileşik 1'in Sentez Şeması

**5.1.2 4-(difenilamino)fenilmetilen-imino ftalonitril Sentezi (2)**

4-(Difenilamino)benzaldehit (0.5g, 1,83mmol) üzerine 15 mL toluen ilave edilerek azot gazı altında 10 dakika karıştırıldı. Daha sonra karışımın üzerine 4-aminofltalonitril (0,523g, 3,65mmol) ilave edilerek 24 saat boyunca 120°C 'de karıştırıldı. Reaksiyon

sonlandırıldıktan sonra oda sıcaklığına getirildi ve süzme işlemi yapıldı. Elde edilen ham ürün birkaç kez soğuk toluen ile yıkandı. Saflaştırma işlemi için (n-hekzan:kloroform) (1:2) kullanıldı.  $C_{27}H_{18}N_4$  (2) Verim:0.42g (%73)



Şekil 5.2 Bileşik 2'nin Sentez Şeması

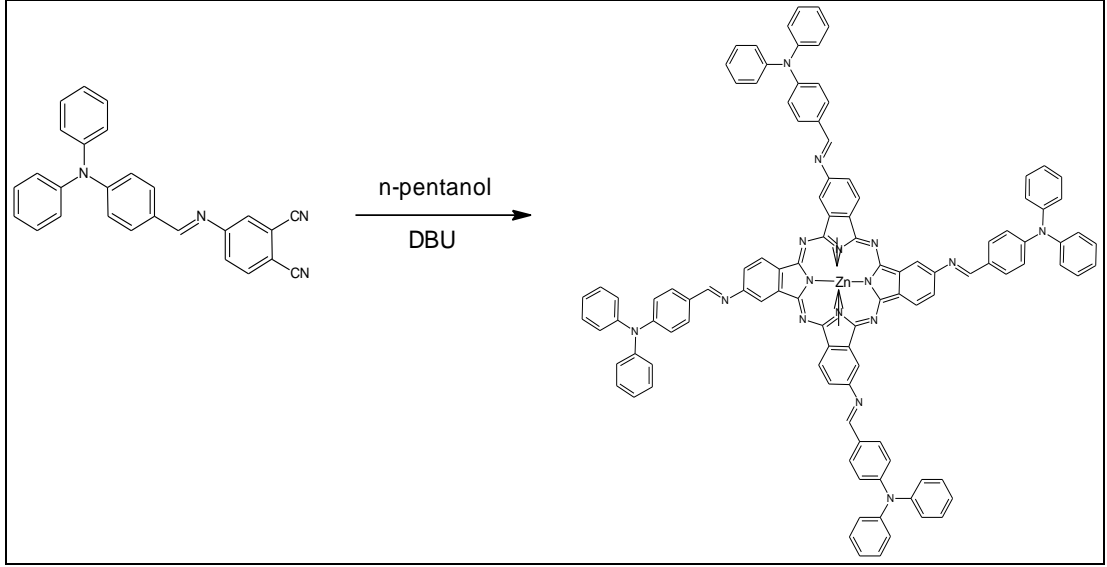
Çizelge 5.1 4-(difenilamino)fenil)metilen-imino ftalonitril Bileşiğine Ait Elementel Analiz Sonuçları

Elementel Analiz	C	H	N
Teorik	81.39	4.55	14.06
Pratik	81.10	4.60	13.95

### 5.1.3 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis[4-(difenilamino)fenil)metilen-imino]

#### Çinko(II) Ftalosiyanın (3)

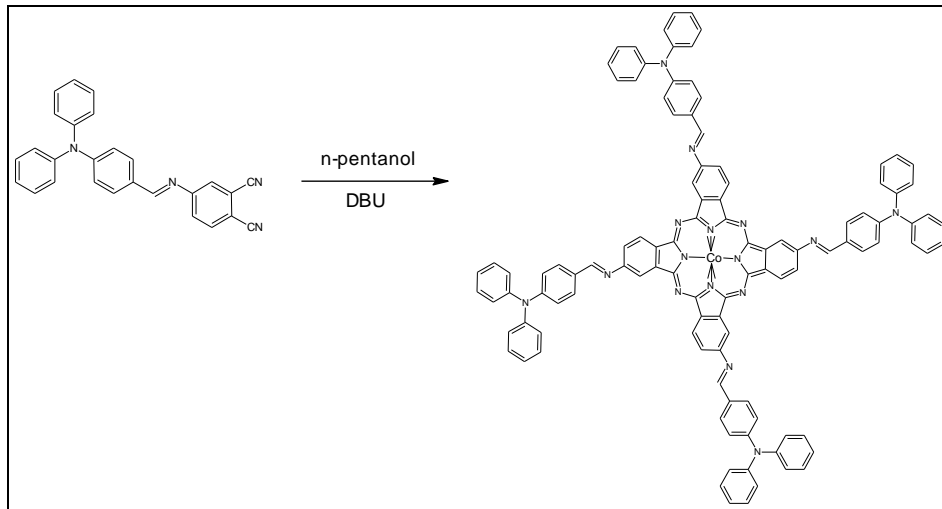
4-(difenilamino)fenil)metilen-imino ftalonitril (0.05 g, 0.125 mmol), DBU (0.20 mL, 0.132 mmol) ve  $Zn(OAc)_2$  (0.12 g, 0.627 mmol) karışımları 2 mL n- pentanol'de  $160^{\circ}C$ 'de argon atmosferinde geri soğutucu altında 12 saat karıştırıldı. Daha sonra oda sıcaklığına soğutulan yeşil renkli karışım damla damla 100 mL n-hekzan çözücüsünün içerisine ilave edilerek çöktürüldü. Vakum altında süzme işlemi yapılarak ham ürün elde edildi. Son olarak ham ürün silikajel kullanılarak kolon kromatografisi yöntemiyle saflaştırıldı. Yürütücü faz olarak  $CHCl_3:MeOH$  (10:1) karışımı kullanıldı.  $C_{108}H_{72}N_{16}Zn$  (3) Verim:0.025 g (%12)



Şekil 5.3 Kompleks 3'ün Sentez Şeması

#### 5.1.4 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis[4-(difenilamino)fenil]metilen-imino Kobalt(II) Ftalosiyanın Sentezi (4)

4-(difenilamino)fenilmetilen-imino ftalonitril (0,05 g, 0,125 mmol), DBU (0,20 mL 0,132 mmol) ve  $\text{Co}(\text{OAc})_2$  (0,11 g 0,627 mmol) karışımları 2 mL n-pentanol'de  $160^\circ\text{C}$ ' de argon atmosferinde geri soğutucu altında 15 saat karıştırıldı. Daha sonra oda sıcaklığına soğutulan yeşil renkli karışım damla damla 100 mL n-hekzan çözücüsünün içerisine ilave edilerek çöktürüldü. Vakum altında süzme işlemi yapılarak ham ürün elde edildi. Son olarak ham ürün silikajel kullanılarak kolon kromatografisi yöntemiyle saflaştırıldı. Yürütücü olarak  $\text{CHCl}_3:\text{MeOH}$  (10:1) karışımı kullanıldı.  $\text{C}_{108}\text{H}_{72}\text{N}_{16}\text{Co}$  (4) Verim:0,03 g (%14.4)

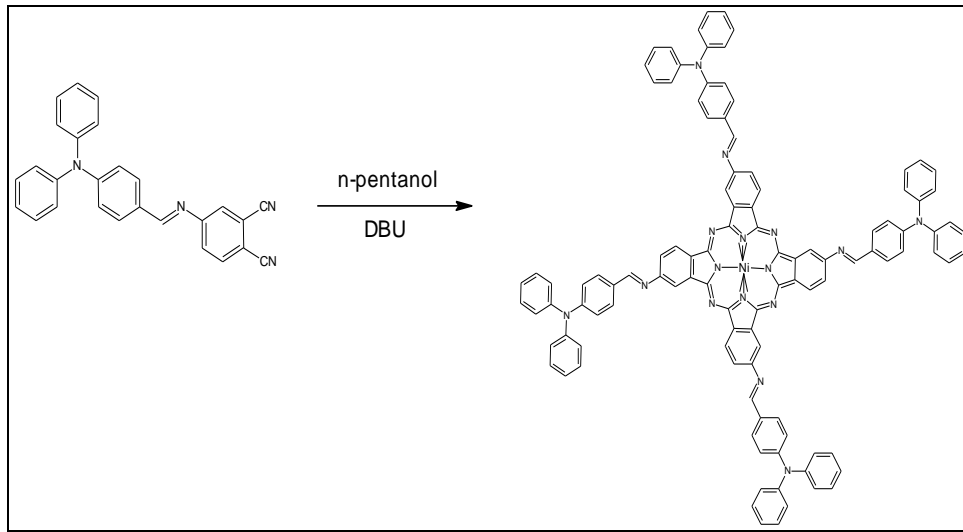


Şekil 5.4 Kompleks 4'ün Sentez Şeması

### 5.1.5 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis[4-(difenilamino)fenil]metilen-imino

#### Nikel(II) Ftalosiyenin Sentezi (4)

4-(difenilamino)fenilmetilen-imino ftalonitril (0.05 g, 0.125 mmol), DBU (0.20 mL 0.132 mmol) ve Ni(OAc)<sub>2</sub> (0.11 g, 0.627 mmol) karışımları, 2 mL n-pentanol' de 160°C'de argon atmosferinde geri soğutucu altında 12 saat karıştırıldı. Daha sonra oda sıcaklığına soğutulan yeşil renkli karışım damla damla 150 mL n-hekzan çözücüsünün içerisine ilave edilerek çöktürüldü. Vakum altında süzme işlemi yapılarak ham ürün elde edildi. Son olarak ham ürün silikajel kullanılarak kolon kromatografisi yöntemiyle saflaştırıldı. CHCl<sub>3</sub>:MeOH (10:1) karışımı kullanıldı. C<sub>108</sub>H<sub>72</sub>N<sub>16</sub>Ni (5) Verim:0.028g (%13)



Şekil 5.5 Kompleks 5'in Sentez Şeması

## BÖLÜM 6

### TARTIŞMA

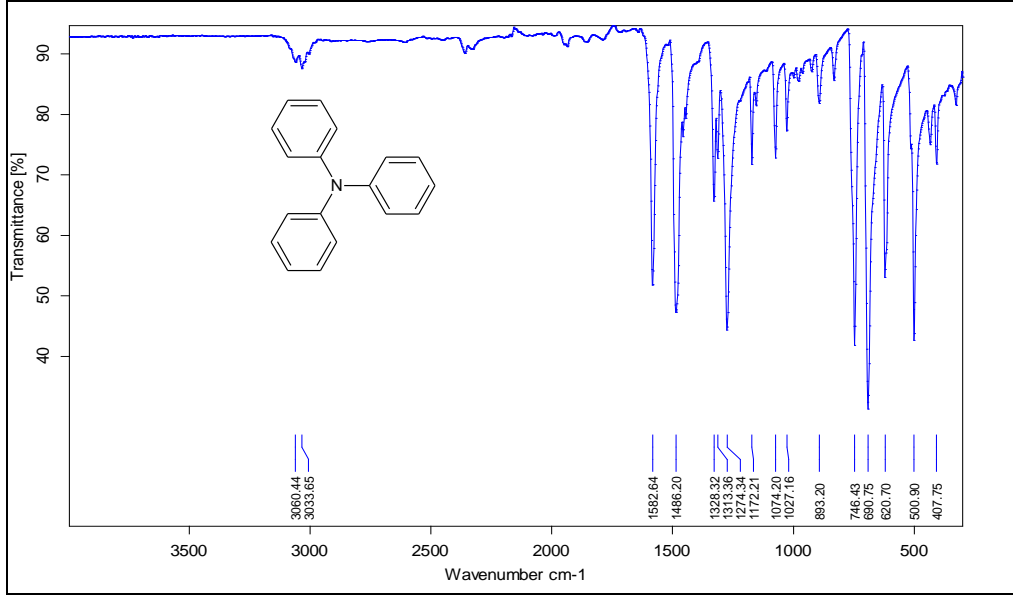
#### 6.1 Sentez ve Karakterizasyon

Tez çalışması başlıca üç aşamada gerçekleştirildi. Birinci aşamada; başlangıç maddeleri olan trifenilamin DMF içerisinde ve fosforoksiklorür ilavesiyle, geri soğutucu altında 6 saat karıştırılarak 4-(difenilaminobenzaldehit) bileşiği %79 verimle sentezlendi. İkinci aşama için başlangıç maddesi olan 4-(difenilaminobenzaldehit) bileşiği ve 4-aminoflonitril bileşiği Toluen içerisinde geri soğutucu altında 24 saat karıştırılarak %73 verimle [(difenilamino)fenil]metilen-imino] ftalonitril sentezlendi. Üçüncü aşamada ise, DBU ve kuru 1-pentanol içerisinde geri soğutucu altında 12 saat karıştırılarak 4-[(difenilamino)fenil]metilen-imino] ftalonitril ile sırasıyla  $Zn(OAc)_2$ ,  $Ni(OAc)_2$  ve  $Co(OAc)_2$  tuzlarının karıştırılmasıyla, metalli ftalosiyenin kompleksleri elde edilmiştir. Sentezi gerçekleştirilen başlangıç maddeleri, ftalonitril ve tüm metalli ftalosiyeninler kolon kromatogrası yöntemiyle saflaştırıldı. Sentezlenen komplekslerin yapısı  $^1H$ -NMR, FTIR, UV-visible ve kütle spektrofotometre ile aydınlatıldı.

Genellikle, ftalosiyenin kompleksleri birçok organik çözücüde çözünmez. Buna rağmen halka etrafındaki polar substitüentler çözünürlüğü artırır. Bu çalışmada sentezlenen kobalt, çinko, nikel ftalosiyenin kompleksleri kloroform, diklorometan, THF, DMF gibi organik çözücülerde iyi derecede çözünürlük göstermiştir.

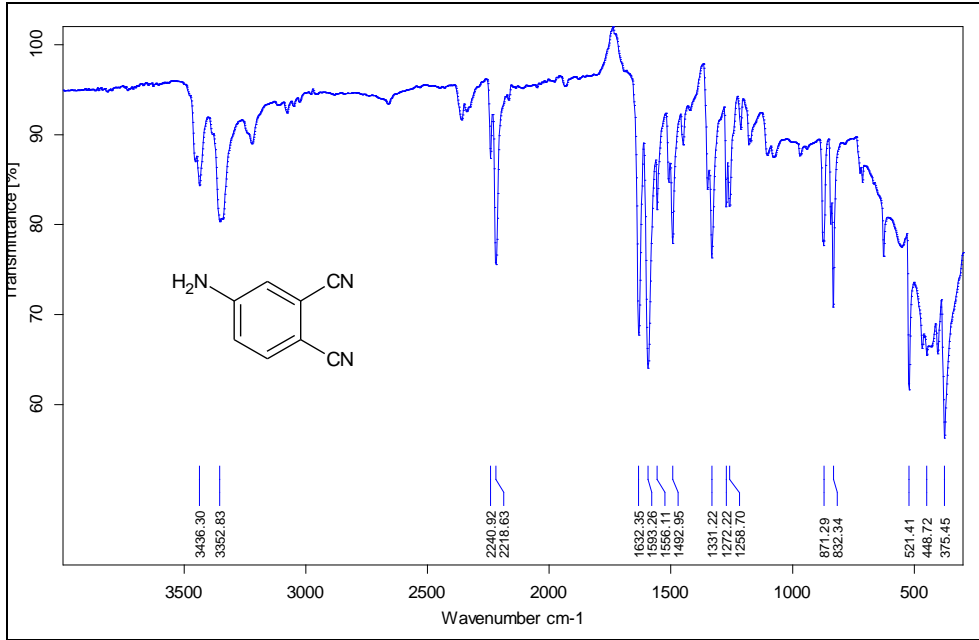
IR spektrumunda başlangıç maddelerinden biri olan trifenilamin için aromatik C-H pik'i 3060 ve 3033  $cm^{-1}$  de gözlenmiştir. 1582  $cm^{-1}$  de Aromatik C=C gerilme piki, 1582  $cm^{-1}$

'de gözlenmiştir. 1225-950  $\text{cm}^{-1}$  arasında C-H düzlem içi eğilme pikleri yapının oluştuğunu destekler niteliktedir (Şekil 6.1).



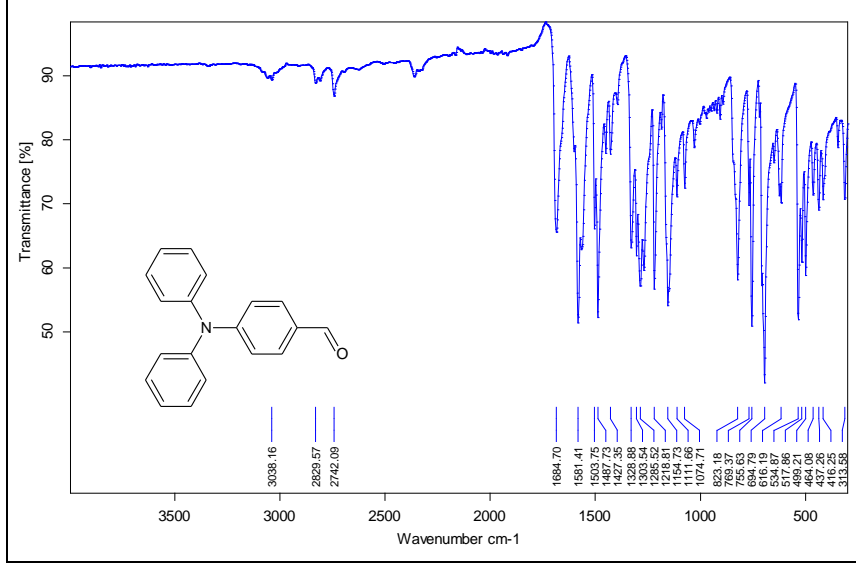
Şekil 6.1 Trifenilamin FT-IR Spektrumu

Diğer başlangıç maddesi 4-aminofталonitril için IR spektrumunda; 3436  $\text{cm}^{-1}$  ve 3352  $\text{cm}^{-1}$  de N-H simetrik gerilme pikleri gözlenmiştir. Aromatik yapının oluştuğunu gösteren aromatik C-H pik'i 3077  $\text{cm}^{-1}$  de gözlenmiştir.  $\text{C}\equiv\text{N}$  esneme bandı piki'nin 2218  $\text{cm}^{-1}$  de gözlenmesi yapının oluştuğunu destekler niteliktedir (Şekil 6.2).



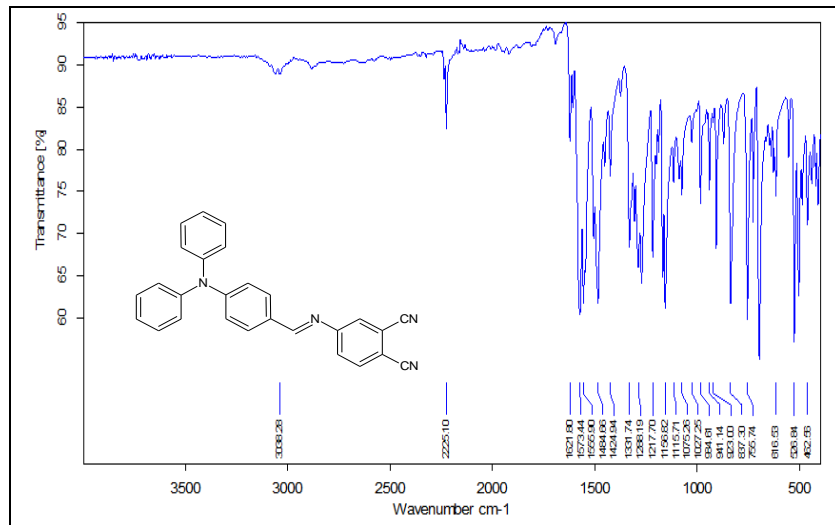
Şekil 6.2 4-aminofталonitril FT-IR Spektrumu

IR spektrumunda bileşik 1 için karakteristik C-H aldehit pikleri 2829-2742  $\text{cm}^{-1}$  de görülmüştür. Aromatik C-H pikleri 1 bileşiği için 3038  $\text{cm}^{-1}$  de görülmüştür. Karbonil grubu C=O piki 1684  $\text{cm}^{-1}$  de görülmesi yapının oluştuğunu destekler niteliktedir (Şekil 6.3).



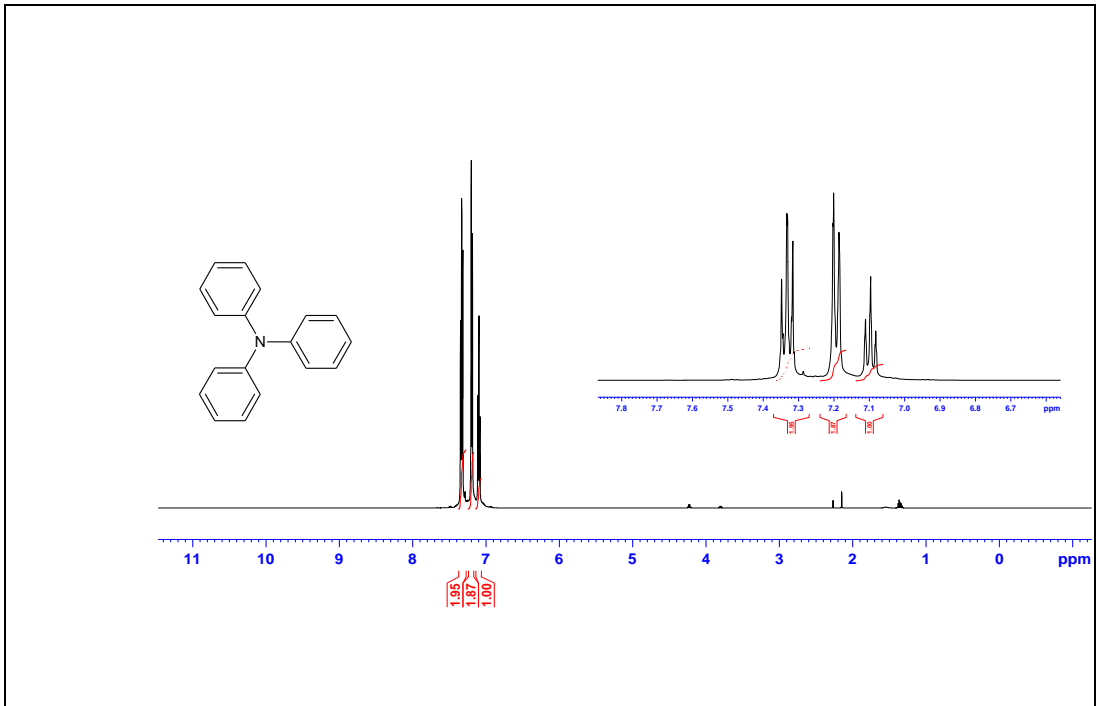
Şekil 6.3 Bileşik 1 FT-IR Spektrumu

IR spektrumunda 2 bileşiği'nin 2235  $\text{cm}^{-1}$  deki piki ortamdaki  $\text{C}\equiv\text{N}$  'nin varlığını gösterir. Başlangıç maddesi 4-aminoflaronitril'e ait pikler 3400-3250  $\text{cm}^{-1}$  aralığında olup ortamda N-H simetrik gerilme piklerinin gözlenmemesi N-H bağının olmadığını gösterir. Bileşik 1'in yapısında bulunan 1684  $\text{cm}^{-1}$ 'deki C=O pikinin gözlenmemesi karbonil grubunun ortamdaki uzaklaştığını gösterir. 1573  $\text{cm}^{-1}$  de ve 1621  $\text{cm}^{-1}$  de ki C=N imin ve aromatik C=C pikleri yapının oluştuğunu destekler niteliktedir (Şekil 6.4).



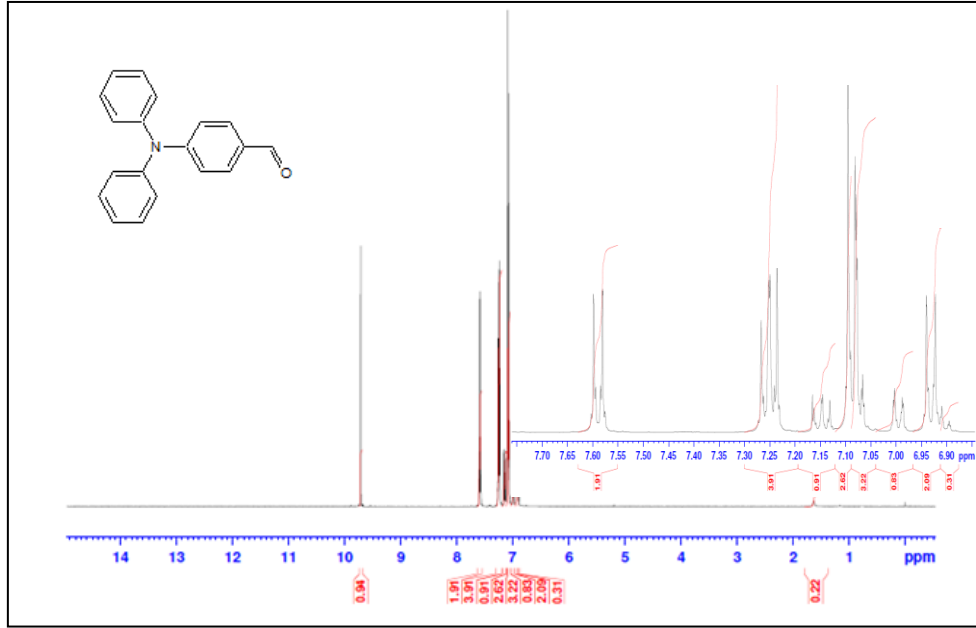
Şekil 6.4 Bileşik 2 FT-IR Spektrumu

Yapının aydınlatılması için başlangıç maddeleri ile oluşan ürünlerin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumları karşılaştırılacak ve ürünlerin sentezlerinin gerçekleşip gerçekleşmediği bu yöntemle tayin edilecektir. Bundan dolayı başlangıç maddelerinden biri olan trifenilamin bileşiğinin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu alınmıştır. Başlangıç maddelerinden biri olan Trifenilaminin  $^1\text{H NMR}$  spektrumun incelenmesi ile respit edilen protonlar, 7.1-7.3 ppm'de Ar-H' a ait aromatik protonlar multiyet olarak görülmüştür. 7.4-7.3 aralığındaki protonlar N atomuna göre meta pozisyonundaki protonlar, 7.2 ppm de orto pozisyonundaki protonlar ve 7.1 ppm'de para pozisyonundaki protonlardır (Şekil 6.5).



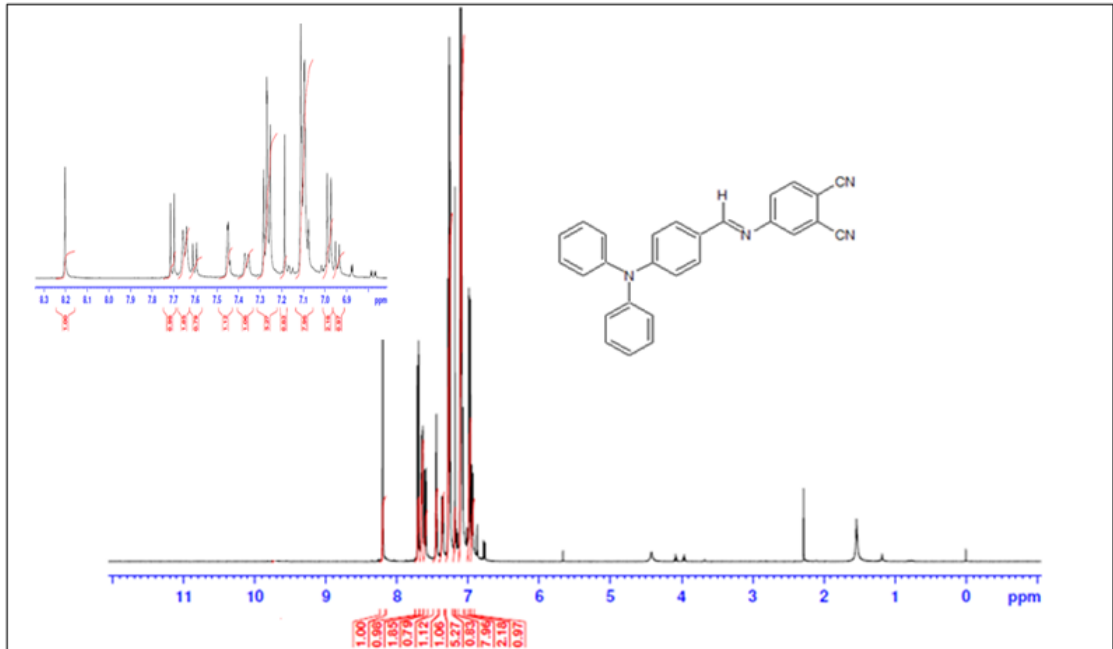
Şekil 6.5 Trifenilamin NMR Spektrumu

Yapının aydınlatılması için başlangıç maddelerinden trifenilamin ile 4-(Difenilamino)benzaldehit'in (1)  $^1\text{H NMR}$  spektrumları karşılaştırıldı.  $^1\text{H NMR}$  spektrumlarında bileşik 1 için, 9.8 ppm' de gözlenen HC=O bir singlet aldehit piki yapının oluştuğunu destekler niteliktedir. Ayrıca başlangıç maddelerinden biri olan trifenilamin'de meta pozisyonundaki aromatik protonlar 7.3 ppm'de gözlenirken, 1 bileşiğinde meta pozisyonundaki aromatik protonlar da C=O grubundan dolayı aşağı alana kayarak 7.60 ppm'de gözlenmişti. Bu sonuç bileşik 1'in oluştuğunu destekler niteliktedir (Şekil 6.6).



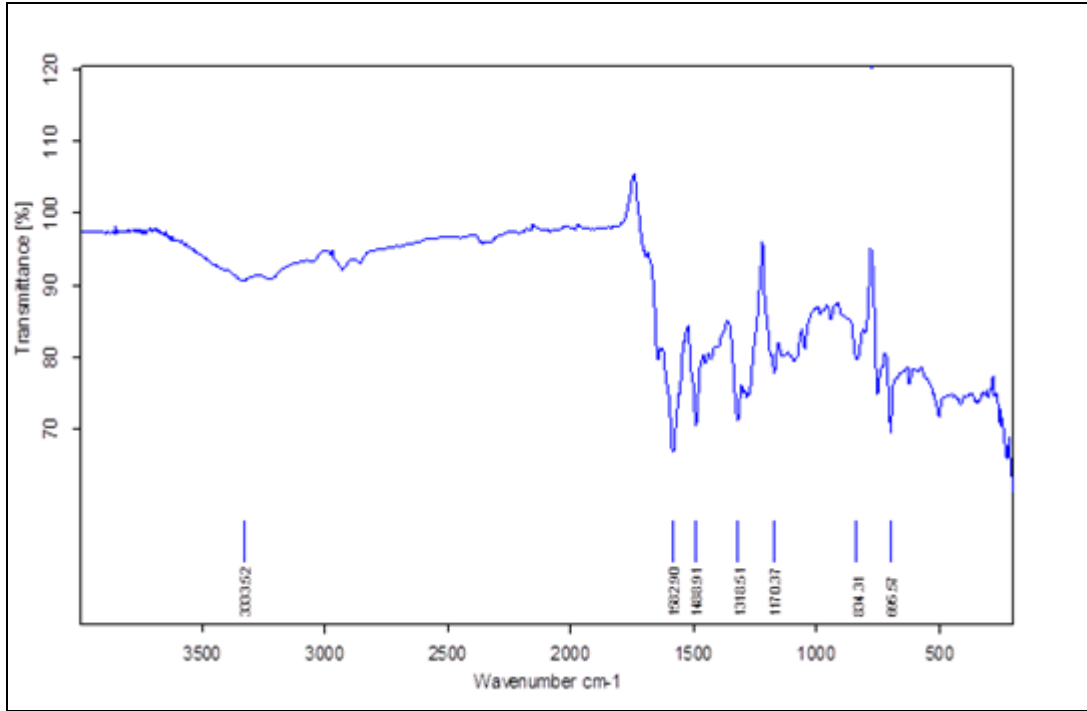
Şekil 6.6 Bileşik 1 NMR Spektrumu

(Difenilamino)benzaldehit (1) ile 4(difenilamino)fenilmetilenimino-ftalonitril (2) yapının aydınlatılması için karşılaştırılmıştır. Bileşik (1) için 9.8 ppm’de bulunan HC=O singlet piki, bileşik (2) için alınan  $^1\text{H}$  NMR spektrumunda gözlenmemiştir. Ayrıca 8.2 ppm’de N=CH grubuna ait bir singlet ortamdaki bileşik (2) nin varlığını çok güçlü bir şekilde kanıtlar niteliktedir (Şekil 6.7).



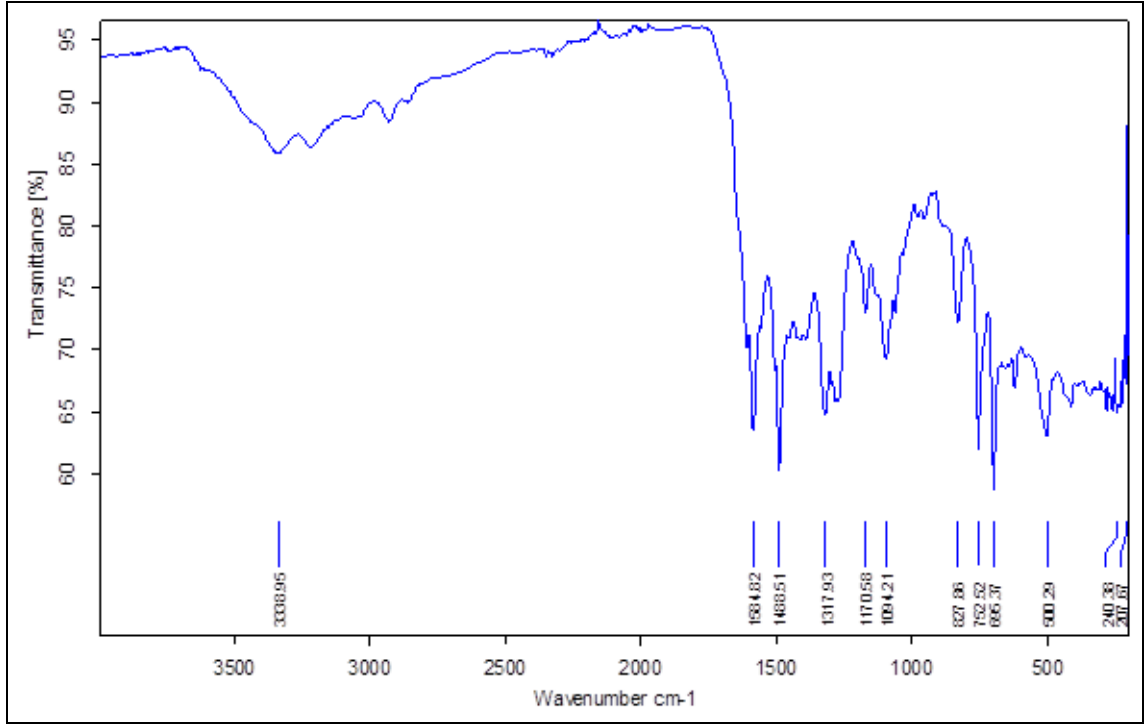
Şekil 6.7 Bileşik 2 NMR Spektrumu

Kompleks 3' ün IR spektrumunda siklotetramerizasyon sonrası kaybolması beklenen, 2 başlangıç maddesine ait  $2225\text{ cm}^{-1}$ 'deki karakteristik  $\text{C}\equiv\text{N}$  pikinin kaybolduğu gözlenmiştir.  $3100\text{-}300\text{ cm}^{-1}$ 'deki pikler aromatik C-H gerilme titreşimlerini gösterirken,  $3000\text{-}2850\text{ cm}^{-1}$  aralığındaki pikler ise, CH gruplarına ait gerilme titreşimlerini gösterir.  $1580\text{-}1585\text{ cm}^{-1}$  aralığındaki pik C=N gerilme titreşimini gösterirken,  $1488\text{ cm}^{-1}$ 'deki pik aromatik halka içindeki C-C gerilmelerini gösterir (Şekil 6.8).



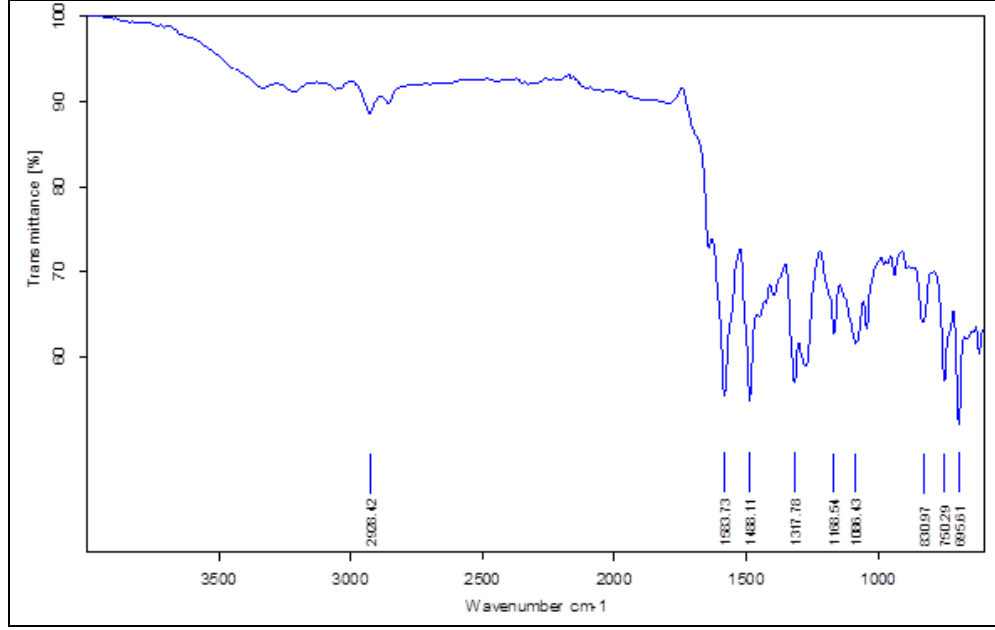
Şekil 6.8 Kompleks 3'ün FT-IR Spektrumu

Kompleks 4'ün IR spektrumunda siklotetramerizasyon sonrası kaybolması beklenen, 2 başlangıç maddesine ait  $2225\text{ cm}^{-1}$ 'deki karakteristik  $\text{C}\equiv\text{N}$  pikinin kaybolduğu gözlenmiştir.  $3000\text{ cm}^{-1}$ 'deki pikler aromatik C-H gerilme titreşimlerini gösterirken,  $3000\text{-}2850\text{ cm}^{-1}$  aralığında CH gruplarına ait gerilme titreşimlerini gösterir.  $1584\text{ cm}^{-1}$  'deki pik C=N gerilme titreşimini gösterirken,  $1488\text{ cm}^{-1}$ 'deki pik aromatik halka içindeki C-C gerilmelerini gösterir (Şekil 6.9).



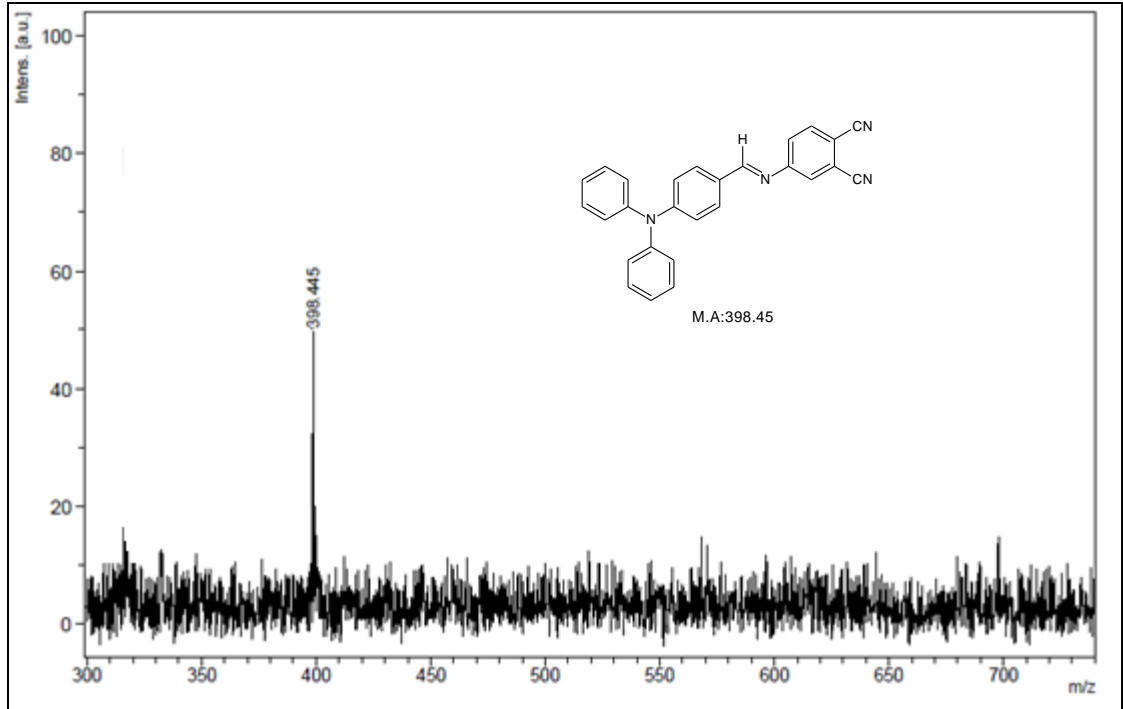
Şekil 6.9 Kompleks 4'ün FT-IR spektrumu

Kompleks 5'in IR spektrumunda siklotramerizasyon sonrası kaybolması beklenen, 2 başlangıç maddesine ait  $2225\text{ cm}^{-1}$ 'eki karakteristik  $\text{C}\equiv\text{N}$  pikinin kaybolduğu gözlenmiştir.  $3000\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$ 'deki pikler aromatik C-H gerilme titreşimlerini gösterirken,  $3000\text{-}2950\text{ cm}^{-1}$  aralığında CH gruplarına ait gerilme titreşimlerini gösterir.  $1583\text{ cm}^{-1}$  'deki pik C=N gerilme titreşimini gösterirken,  $1488\text{ cm}^{-1}$ 'deki pik aromatik halka içindeki C-C gerilmelerini gösterir (Şekil 6.10).



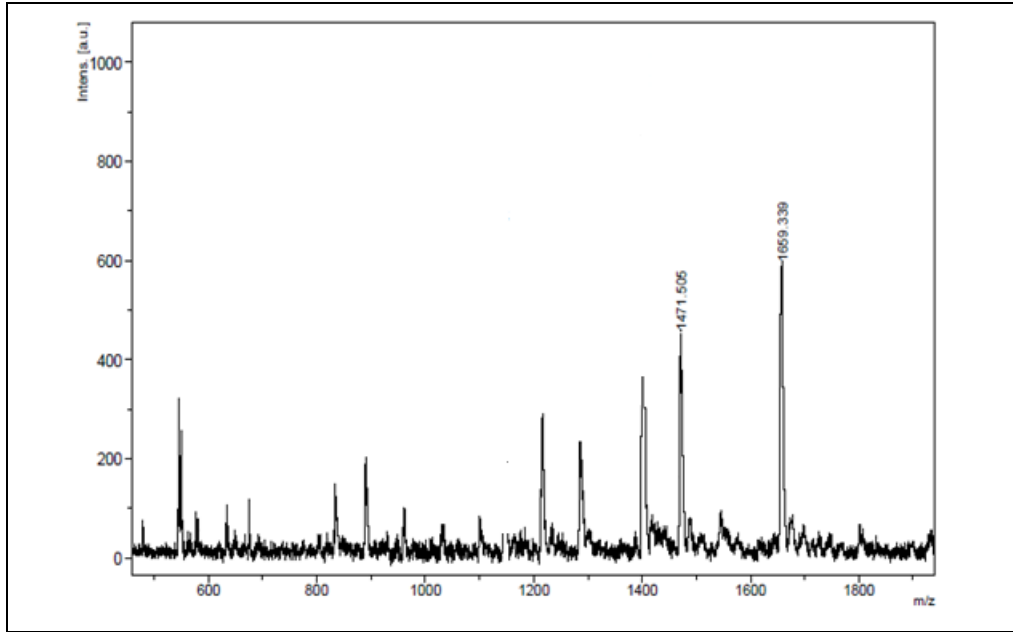
Şekil 6.10 Kompleks 5'in FT-IR spektrumu

Bileşğin yapısını kanıtlamak için kullanılan yöntemlerden biri MALDI-TOF'dur. Bu yöntemle bileşğin molekül ağırlığı tespit edilebilmektedir. Moleküler iyon pikleri 2 için m/z 398.986'da bulunmuştur. Bu sonuç 2 bileşğinin oluştuğunu destekler niteliktedir (Şekil 6. 11).

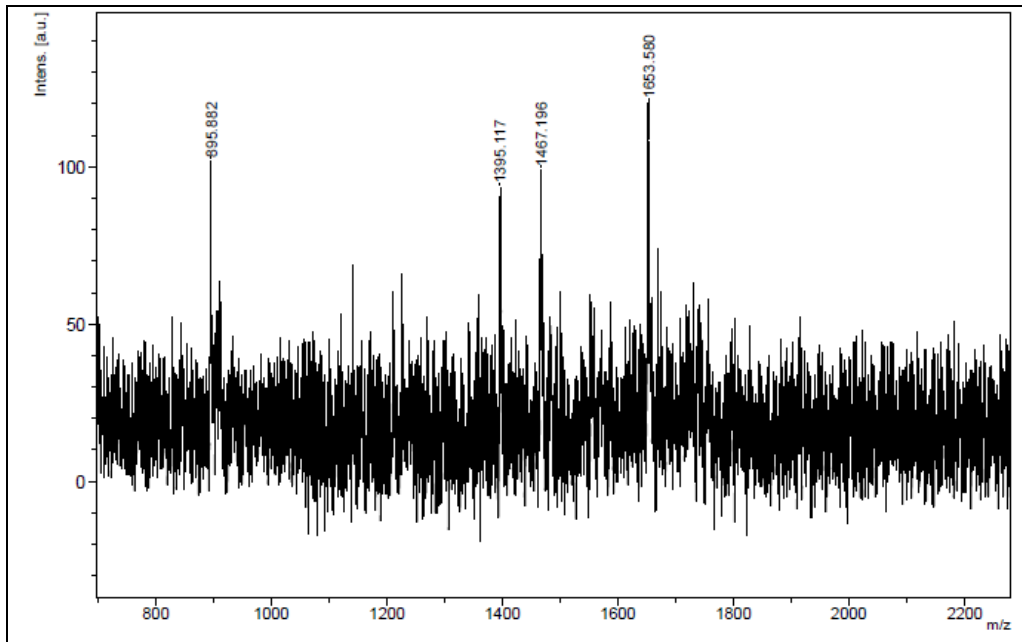


Şekil 6.11 Bileşik 2'nin MALDI-TOF Spektrumu

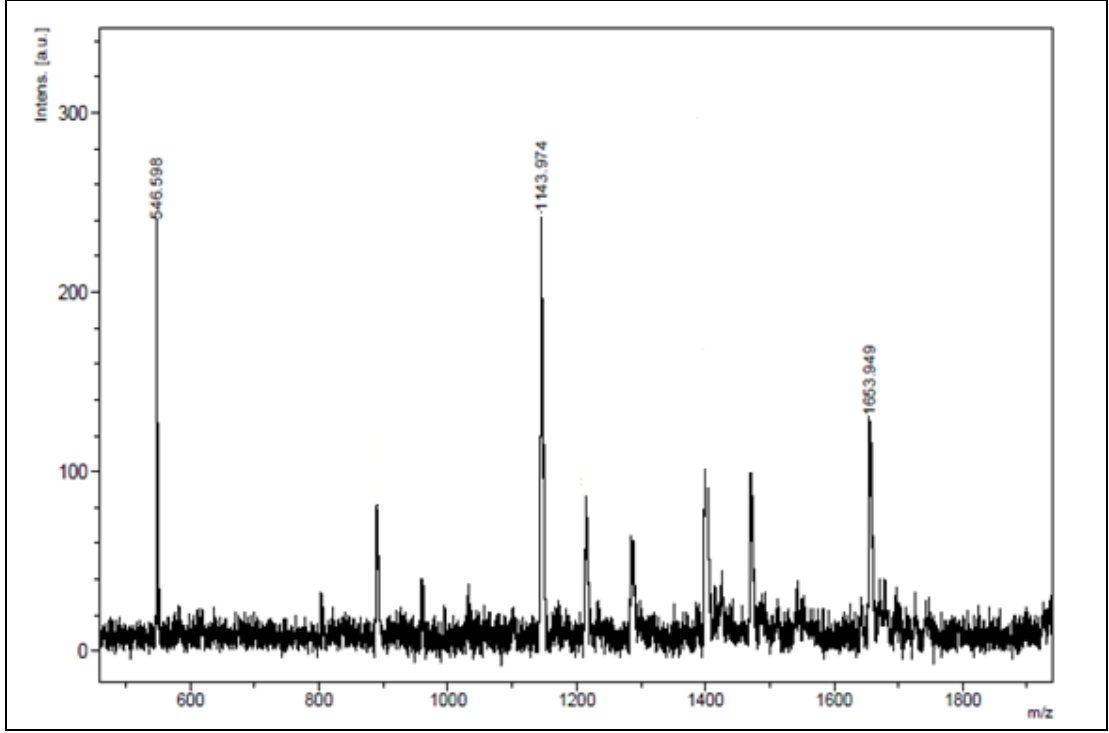
Ftalosiyeninler molekül ağırlıkları çok yüksek olduğundan, molekül ağırlıkları MALDI-TOF yöntemi ile ölçülmüştür. 3, 4 ve 5 komplekslerinin yapısı MALDI-TOF yöntemi ile kanıtlanmıştır. Bu yöntemle komplekslerin molekül ağırlığı tespit edilebilmektedir. Moleküler iyon pikleri 3 için  $m/z$  1659.339'da, 4 için  $m/z$  1653.580'de, 5 için  $m/z$  1653.949'da bulunmuştur. Bu sonuçlar 3, 4 ve 5 komplekslerinin oluştuğunu destekler niteliktedir (Şekil 6.12, Şekil 6.13 ve Şekil 6.14).



Şekil 6.12 Kompleks 3'ün MALDI-TOF Spektrumu



Şekil 6.13 Kompleks 4'ün MALDI-TOF Spektrumu



Şekil 6.14 Kompleks 5'in MALDI-TOF Spektrumu

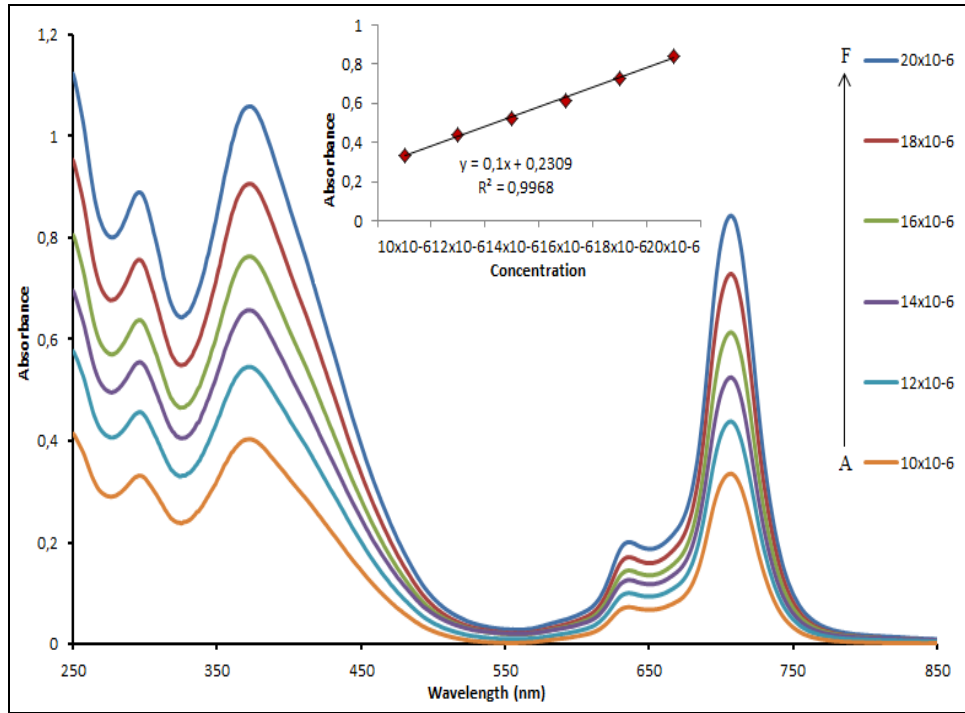
## 6.2 Temel Hal Elektronik Absorpsiyon ve Floresans Spektrumları

Ftalosiyanın yapılarını belirtmek için temel hal elektron spektrumları yararlıdır. Genellikle ftalosiyanınların UV-Vis spektrumları Q ve B olarak bilinen iki güçlü absorpsiyon bandları ile tipik elektronik spektrum gösterir. Görünür bölgedeki Q bandı 600-750 nm'de HOMO (highest occupied molecular orbital)'dan LUMO'ya  $\pi-\pi^*$  geçişlerini yapar. UV bölgesindeki B bandı 300-400 nm'de  $n-\pi^*$  geçişini sağlar [99].

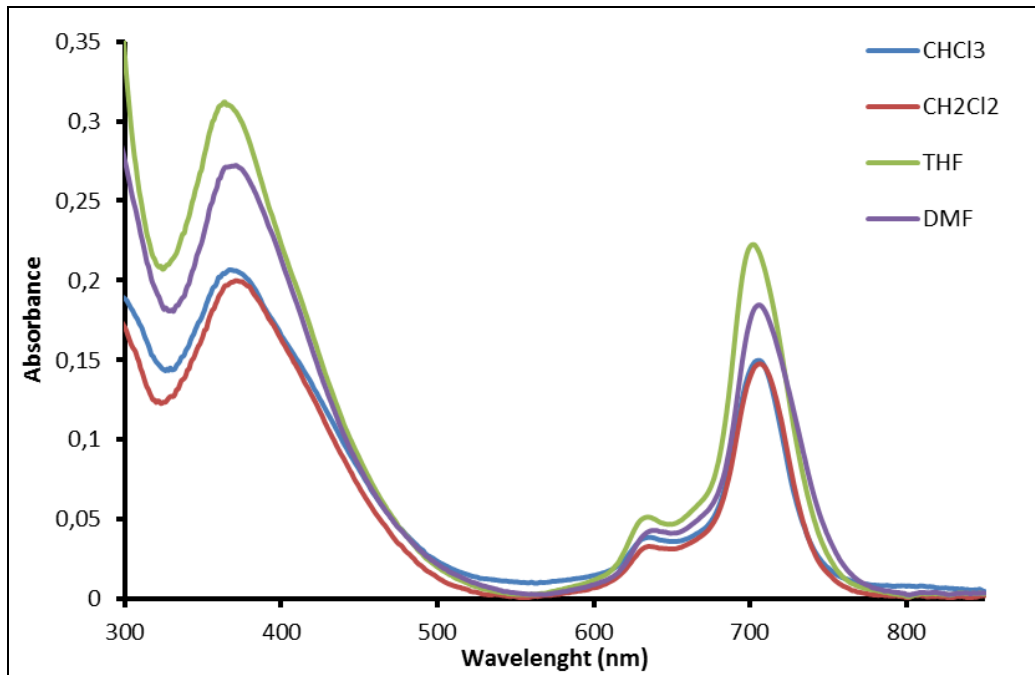
Metalli ftalosiyanınlar şiddetli tek bir Q bandı verirler. Metalli ftalosiyanınların (3, 4 ve 5) UV-Vis absorpsiyon spektrumları kloroform çözücüsündeki Q absorpsiyonları 707, 708 ve 697 nm de görülmektedir. Buna ek olarak Q bandından daha az keskin olan ve  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişlerine karşı gelen B band absorpsiyonları kloroform çözücüsünde 3 için 381 nm'de 4 için 372 nm'de 5 için 369 nm'de gözlenmiştir.

Agregasyon, düzlemsel olan ftalosiyanınların yığın oluşturmasıdır. Agregasyon; konsantrasyona, çözücünün doğasına, substitüentlere, metal iyonuna ve sıcaklığa bağlıdır. Bu çalışmada ftalosiyanın komplekslerinin agregasyonu farklı çözücülerde (DMSO, DMF, kloroform, toluen, THF) araştırıldı. Kompleksler için konsantrasyon arttığı zaman, Q bandının absorpsiyonu ayrıca artar ve kloroform' da yeni pikler (genellikle

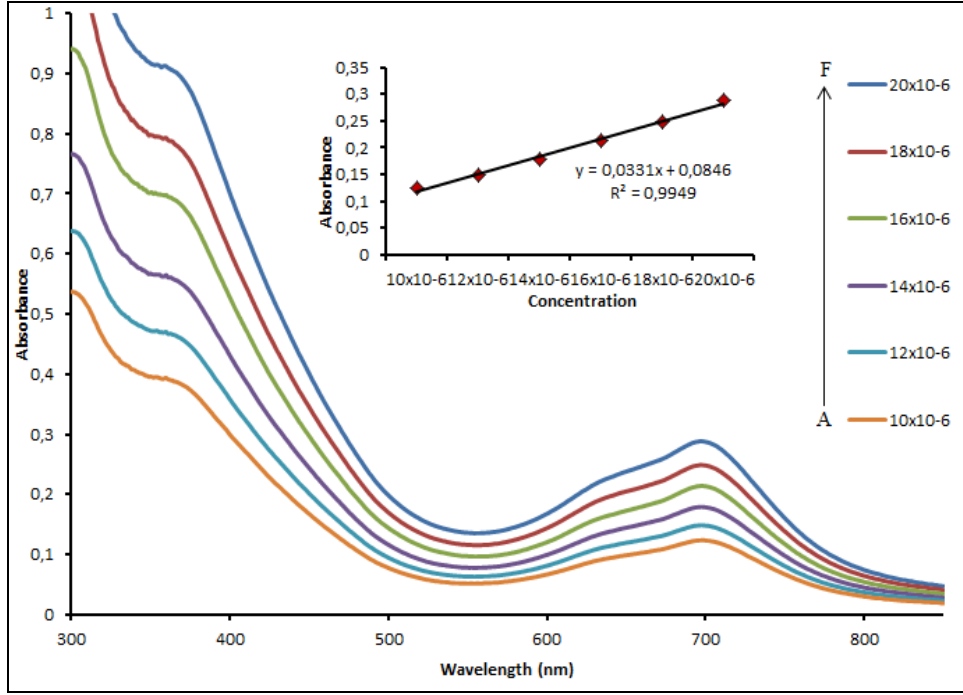
maviye kayma) oluşmaz. Buna rağmen, Lambert-Beer yasası bütün kompleksler için  $4 \times 10^{-6}$  den  $14 \times 10^{-6}$  mol.  $\text{dm}^{-3}$  konsantrasyon aralığında uygulandı.



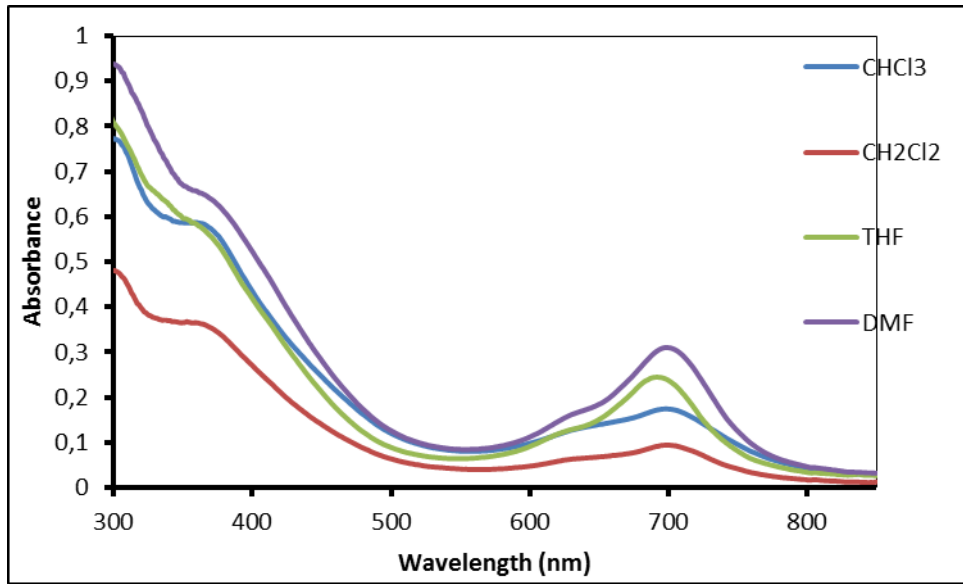
Şekil 6.15 Kompleks 3'ün Farklı Derişimlerde Ölçülen Absorpsiyon Grafiği



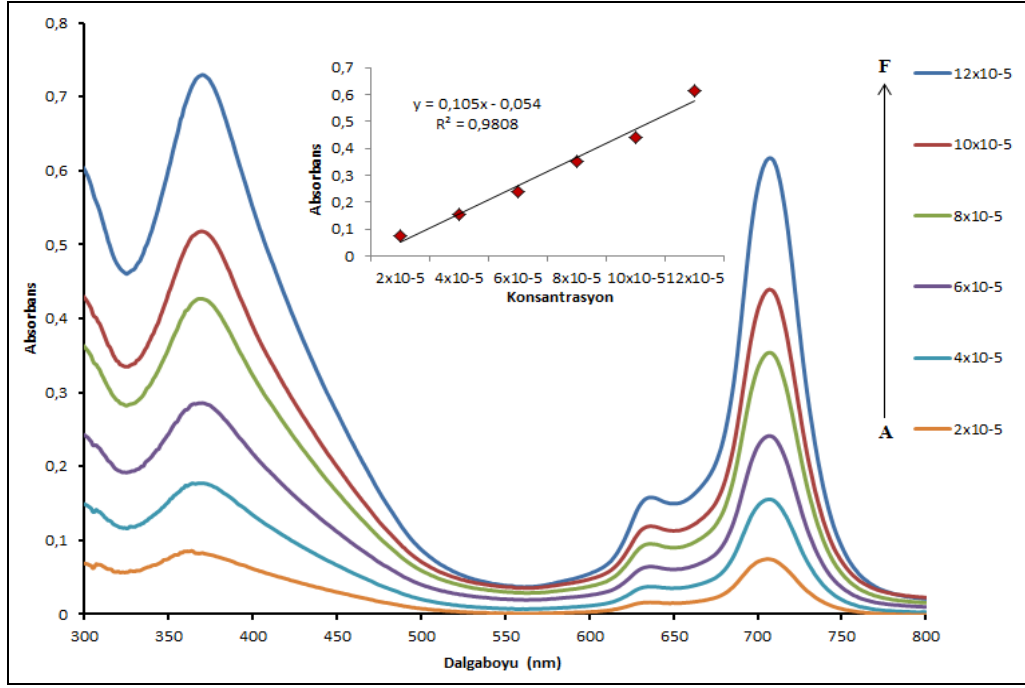
Şekil 6.16 Kompleks 3'ün Farklı Çözücülerde Ölçülen Absorpsiyon Grafiği



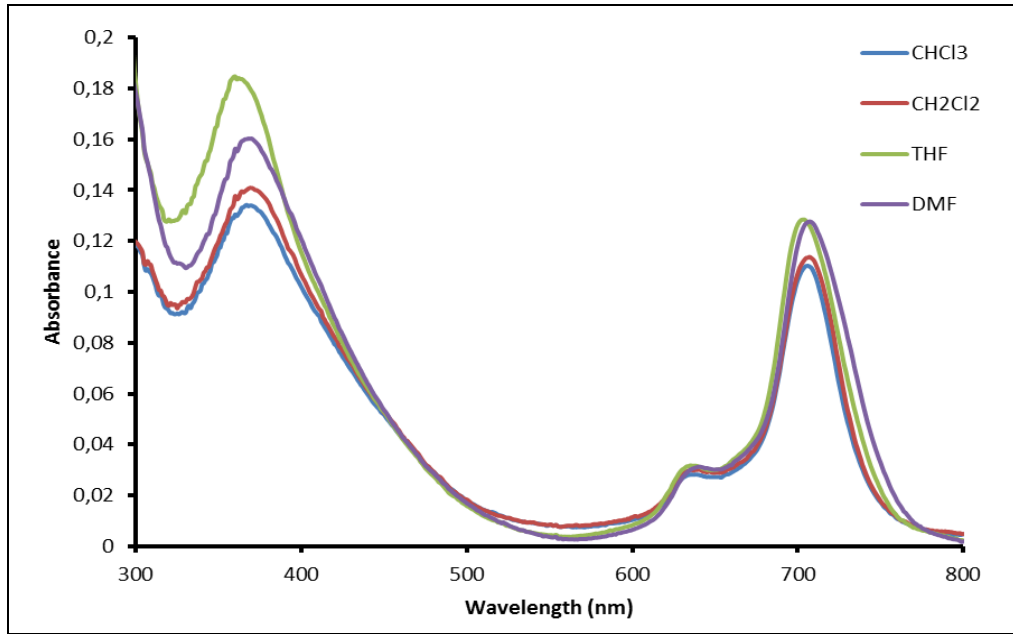
Şekil 6.17 Kompleks 4'ün Farklı Derişimlerde Ölçülen Absorpsiyon Grafiği



Şekil 6.18 Kompleks 4'ün Farklı Çözücülerdeki Absorpsiyon Grafiği



Şekil 6.19 Kompleks 5' in Farklı Derişimlerde Çizilen Grafiği



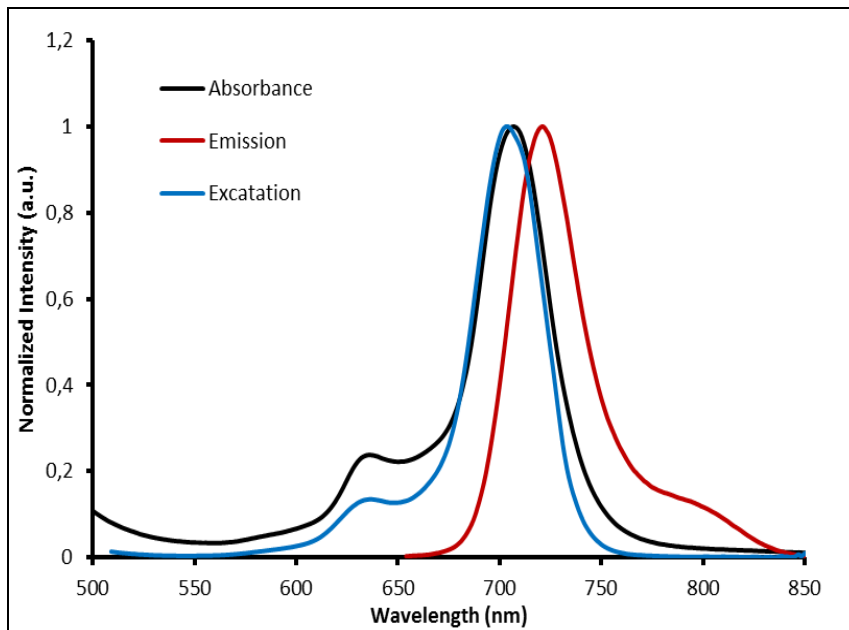
Şekil 6.20 Kompleks 5'in Farklı Çözücülerde Ölçülen Absorpsiyon Grafiği

$\text{CHCl}_3$  de çinko (3), kobalt (4) ve nikel (5) ftalosiyenin komplekslerinin floresans çalışması yapıldı. Kloroform içinde Floresans absorbans spektrumları kompleks 3 için 706 nm'de, kompleks 4 için 698'de nm'de kompleks 5 için 707 nm'de görülmüştür. Kloroform içinde Floresans emisyon spektrumları 3 için 721 nm'de 4 için 701 nm'de ve 5 için 721 nm'de görülmüştür. Eksitasyon spektrumu ( $\lambda_{\text{Ex}}= 704$  nm 3 için, 713 nm 4 için ve 714 nm 5 için) çalışılan bileşiklerin absorpsiyon spektrumları ile aynıdır.

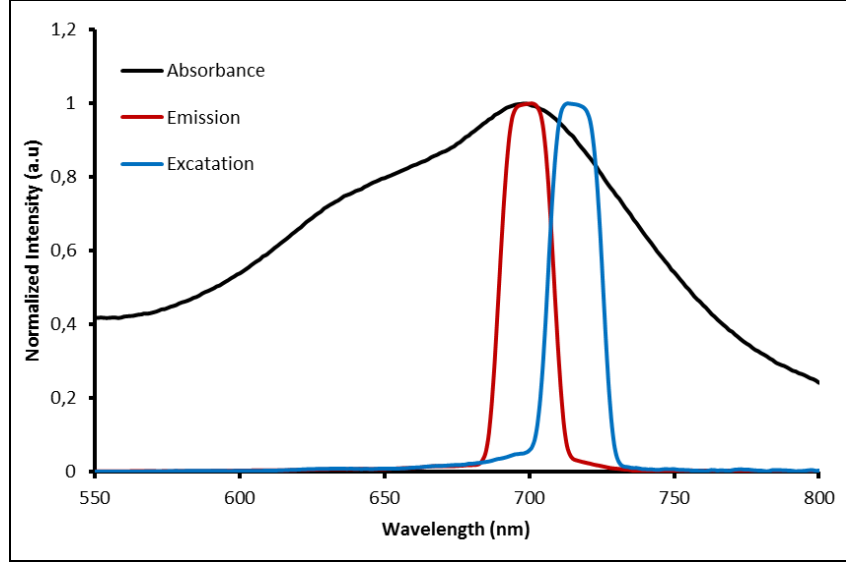
CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>'de çinko (3), kobalt (4) ve nikel (5) ftalosiyenin komplekslerinin floresans çalışması yapıldı. Diklorometan içinde Floresans absorpsiyon spektrumları kompleks 3 için 706 nm'de, kompleks 4 için 699'de nm'de kompleks 5 için 707 nm'de görülmüştür. Diklorometan içinde Floresans emisyon spektrumları kompleks 3 için 721 nm'de kompleks 4 için 701 nm'de ve 5 için 722 nm'de görülmüştür. Eksitasyon spektrumları ( $\lambda_{EX}$ = 704 nm 3 için, 704 nm 4 için ve 714 nm 5 için) çalışılan bileşiklerin absorpsiyon spektrumları ile uyumlu olduğu gözlenmiştir.

THF'de çinko (3) , kobalt (4) ve nikel (5) ftalosiyenin komplekslerinin floresans çalışması yapıldı. THF içinde Floresans absorpsiyon spektrumları kompleks 3 için 701 nm'de, kompleks 4 için 692'de nm'de kompleks 5 için 704 nm'de görülmüştür. THF içinde Floresans emisyon spektrumları 3 için 721 nm'de 4 için 713 nm'de ve 5 için 724 nm'de görülmüştür. Eksitasyon spektrumları kompleks 3 için  $\lambda_{EX}$ = 703 nm' de, kompleks 4 için  $\lambda_{EX}$ = 708 nm' de ve kompleks 5 için  $\lambda_{EX}$ = 717 nm'de olduğu gözlenmiştir.

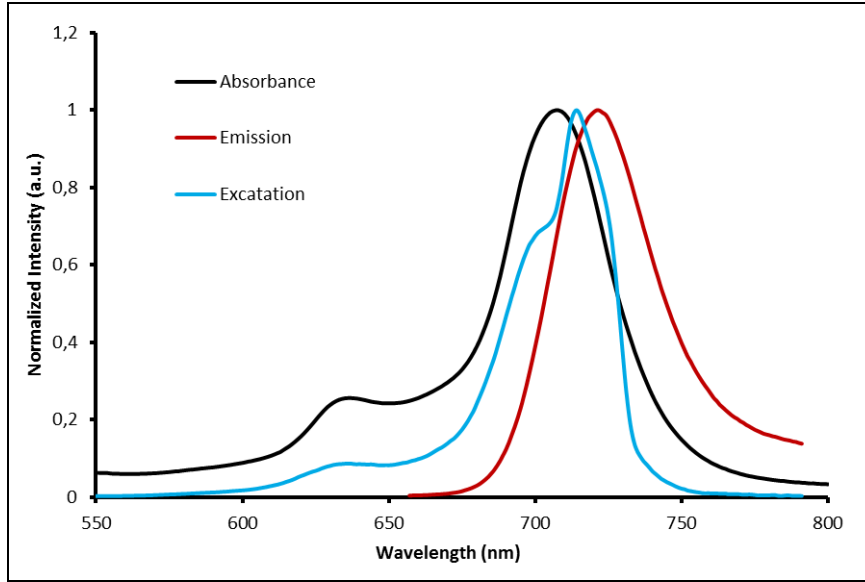
DMF'de çinko(3), kobalt (4) ve nikel (5) ftalosiyenin komplekslerinin floresans çalışması yapıldı. DMF içinde Floresans absorpsiyon spektrumları kompleks 3 için 706 nm'de, kompleks 4 için 698'de nm'de kompleks 5 için 707 nm'de görülmüştür. DMF içinde Floresans emisyon spektrumları 3 için 727 nm'de 4 için 720 nm'de ve 5 için 731 nm'de görülmüştür. Eksitasyon spektrumu  $\lambda_{EX}$ = 719 nm 3 için, 719 nm 4 için ve 724 nm 5 için olduğu görülmüştür.



Şekil 6.21 Kompleks 3'ün Kloroform'da Emisyon, Eksitasyon ve Absorpsiyon Grafiği



Şekil 6.22 Kompleks 4'ün Kloroform'da Emisyon, Eksitasyon ve Absorpsiyon Grafiği



Şekil 6.23 Kompleks 5'in Kloroform'da Emisyon, Eksitasyon ve Absorpsiyon Grafiği

### 6.3 Fotofiziksel ve Fotokimyasal Özellikler

#### 6.3.1 Floresans Kuantum Verimi ve Ömrü

Çinko (3), kobalt (4) ve nikel (5) ftalosiyanınların floresans kuantum verimleri ( $\Phi_F$ )  $\text{CHCl}_3$  çözücüsünde çalışılarak hesaplandı. Kobalt (4) ftalosiyanın ( $\Phi_F=0.0055$ ) değerinin ,Çinko (3) ftalosiyanın ( $\Phi_F=0.0134$ ) ve Nikel ftalosiyanın ( $\Phi_F=0.0247$ ) (5) komplekslerinin ( $\Phi_F$ ) değerlerine göre daha düşük olduğu görüldü. Küçük stok değerleri, temel ve uyarılma hallerindeki yapısal değişikliğin de küçük olduğunu gösterir. Kompleksler ve standart aynı uygun dalga boyunda uyarıldı. Bileşiklerdeki Q-

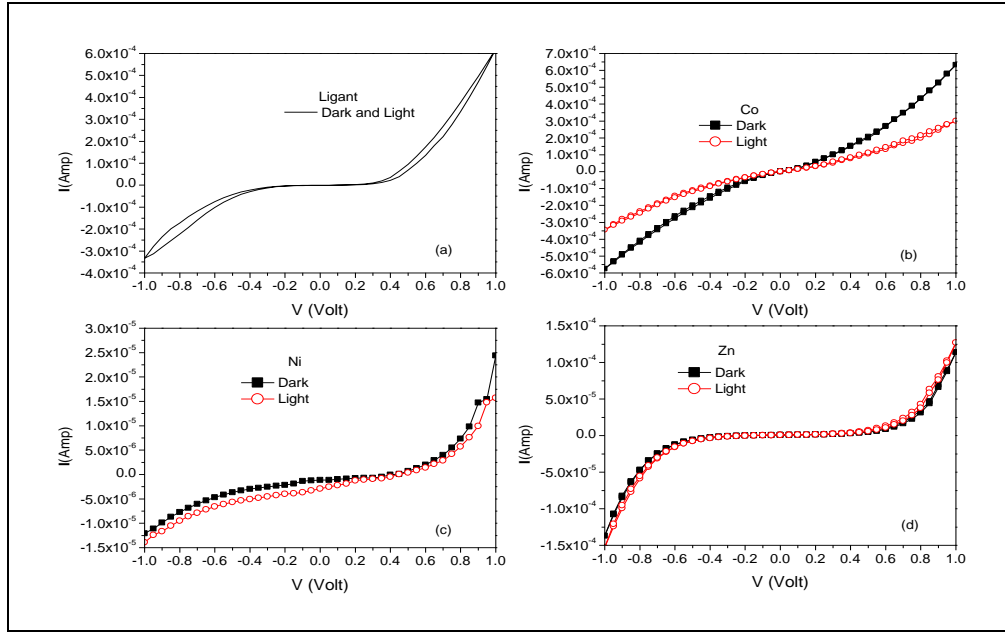
bandı absorpsiyon ve Q-bandı uyarılma dalga boyu değerlerinin yakınlıkları temel ve uyarılma hallerinin nükleer konfügrasyonunun benzer olduğunu ve uyarılmadan etkilenmediğini göstermektedir. Stok değerleri NiPc türevlerine göre 3-22 arasında bulundu. Komplekslerdeki uyarılma spektrumları ile absorpsiyon spektrumları benzerdir ve ayna görüntüsü gibidir. Ancak bazı spektrumlarda genişleme görülmektedir. Bu tür genişlemeler simetri düşüşünden meydana gelmiş olabilir

Floresans ömrü ( $\tau_F$ ) molekülün floresansdan önce temel hal seviyesinde bir molekülün ortalama kalma süresidir ve bu değer direkt olarak  $\Phi_F$  ile ilgilidir. Floresans ömrü ( $\tau_F$ ) Strickler-Berg eşitliği ile hesaplanır. Bu eşitlik kullanılarak agregasyona uğramamış moleküllerin [103] ömürleri hakkında deneysel ve teorik olarak bir ilişki kurulabilir.

Çizelge 6.1 Sentezlenen Ftalosiyanın Bileşiklerinin Floresans Verileri

Örnek	Çözücü	$\lambda_B$ (Abs) / nm (log $\epsilon$ )	$\lambda_B$ (Ems) / nm	$\lambda_B$ (Exc) / nm	$\Delta\lambda_{\text{Stokes}} / \text{nm}$	$\Phi_F$
Ni(II)Pc	CHCl <sub>3</sub>	707 (4.71)	721	714	14	0.0247
Ni(II)Pc	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	707 (4.58)	722	714	15	0.0222
Ni(II)Pc	THF	704 (4.62)	724	717	20	0.0134
Ni(II)Pc	DMF	707 (4.62)	731	724	24	0.0184
Zn(II)Pc	CHCl <sub>3</sub>	706 (4.36)	721	704	15	0.0134
Zn(II)Pc	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	706 (4.34)	721	704	15	0.0273
Zn(II)Pc	THF	701 (4.38)	721	703	20	0.0040
Zn(II)Pc	DMF	706 (4.37)	727	719	21	0.0082
Co(II)Pc	CHCl <sub>3</sub>	698 (4.59)	701	713	3	0.0055
Co(II)Pc	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	699 (4.32)	707	704	8	1.34x10 <sup>-6</sup>
Co(II)Pc	THF	692 (4.74)	713	708	21	1.10x10 <sup>-6</sup>
Co(II)Pc	DMF	698 (4.84)	720	719	22	1.14x10 <sup>-4</sup>

#### 6.4 Boya Esaslı Güneş Pillerinin I-V Karakterizasyonu:



Şekil 6.24 Aydınlık ve Karanlık Ortamlarında I-V Karakteristikleri (a) Ligant (b) CoPc (c) NiPc (d) ZnPc Boya Sentezli Güneş Pilleri

Yukarıdaki akım voltaj grafiklerinden pilin verimi hesaplanır. Bu değerler ne kadar büyükse pilin o kadar verimli olacağı söylenilebilir. Bu çalışmada, üretilen pillerin kararlılığını saptamak için pillerin elektriksel karakterizasyonu sonucunda çıkan ölçümler belli periyodik zamanlarda tekrarlanarak pillerin bozulma süreci dolayısı ile ömürler tayini yapıldı. Şekil 6.24'te farklı boya esaslı güneş pillerine ait akım-gerilim karakteristiklerini gösterilmektedir. Aydınlık ve karanlık ortamda IV değişimlerine bakıldığında en iyi güneş pili hücresi CoPc ile elde edildiği görülmektedir. Güneş pillerinin I-V karakterizasyonu ölçümlerinde kullanılan malzemeler sırasıyla aşağıda verilmiştir.



Şekil 6.25 Metalli (Zn, Co, Ni) Ftalosiyeninlerin Elektrolit Görüntüleri



Şekil 6.26 Metalli (Zn, Co, Ni) Ftalosiyanın İletkenlik Ölçümü Görüntüleri



Şekil 6.27 Lab View 2011 Programına Bağlı Elektrometre

### SONUÇ VE ÖNERİLER

#### 7.1 Çalışmanın Sonucu

Bu çalışma ile Co(II), Zn(II), Ni(II) ftalosiyanınların sentezi, spektral, fotokimyasal ve fotofiziksel özellikleri incelendi. Yeni bileşiklerin sentezi FT-IR, UV-Vis, kütle, elementel analiz ve NMR spektroskopisi yöntemiyle tayin edildi. Çalışılan bütün ftalosiyanın bileşikleri (3, 4 ve 5) DMSO, DMF, CHCl<sub>3</sub>, THF ve DCM gibi organik çözücülerde agregasyon olmadan iyi çözünürlük gösterdi. Ftalosiyanınların (3, 4 ve 5) fotofiziksel ve fotokimyasal özellikleri CHCl<sub>3</sub>'de araştırıldı. Bu çalışmada, metal iyonlarının etkisi ftalosiyanın komplekslerinin boya hassasiyetli güneş pillerinin özellikleri üzerine etkisi ayrıca rapor edildi. Bu özellikler, komplekslerin (3, 4 ve 5) boya hassasiyetli güneş pili olarak kullanılmasına ışık tuttu, bazı maddelerin güneş pili uygulamalarında kullanılabileceği görüldü. Özellikle kompleks 5'in Güneş Pili uygulamalarında kullanılması iyi bir seçim olabilir. Ayrıca kompleks 4 ve 5'in boya hassasiyetli güneş pili uygulamalarına ışık tutacağı görülmüştür. Bu noktada verim arttırma çalışmaları sürdürülmelidir. Ayrıca Co(II)Pc için farklı kalınlıkta DSSC'ler hazırlanıp, en iyi verimin alınacağı çalışma koşulları sağlanmalıdır. Yeni metal ftalosiyanın sentezleri yapılarak DSSC çalışmaları sürdürülmeli ve optimum şartlar ortaya konmalıdır. DSSC'de iyodür ve iletken jeller ile en iyi şartlar oluşturulmalı ve bu şartlar standart hale getirilmelidir. Son olarak DSSC'nin ömrünün uzatılması için kapsül yapılar hazırlanmalıdır.

## KAYNAKLAR

---

1. Ishii, K. ve Kobayashi N., (2003). The Porphyrin Handbook, Academic Press, Elsevier, New York.
2. Valli, L. (2005). "Phthalocyanine-Based Langmuir-Blodgett Films as Chemical Sensors", *Adv. Colloid Interface Sci.*, 116:13-44.
3. Pailleret, A., ve Bedioui, F., (2006). N4-Macrocyclic Metal Complexes, Springer, New York.
4. Classens, W.J., Blau, M., Cook, M., Hanack, R.J., Nolte, M., Torres, T., ve Wöhrle, D., (2001). "Phthalocyanines and Phthalocyanine Analogues: " The Quest for Applicable Optical Properties", *Monatsh. Chem.*, 132:3-11.
5. Duro, A.J., Torre, G., Barber, J., Serrano, J.L., ve Torres, T., (1996). "Synthesis and Liquid-Crystal Behavior of Metal-Free and Metal-Containing Phthalocyanines Substituted with Long-Chain Amide Groups", *Chem. Mater.*, 8:1061-1066.
6. Allen, C.M., Sharman, W.M., ve Lier, J.E., (2001). "Current Status of Phthalocyanines in the Photodynamic Therapy of Cancer", *J. Porphy. Phthal.*, 5:1-7.
7. Detty, M.R., Gibson, S.L., ve Wagner, S.J., (2004). "Current Clinical and Preclinical Photosensitizers for Use in Photodynamic Therapy", *J. Med. Chem.*, 47:3897-3915.
8. Leznoff, C.C., Lever, A.B.P., (1989). Phthalocyanines Properties and Applications, 1, New York: VCH.
9. Moser, F.H. ve Thomas, L.R., (1963). Phthalocyanine Compounds , New York: Reinhold.
10. Gratzel, M., (2001). "Photoelectrochemical Cells", *Nature*, 414:338-444.
11. O'Reagen, B. ve Gratzel, M., (1991). "A Low Cost, High Efficiency Solar Cell Based on Dye sensitized Collodial TiO<sub>2</sub> Films", *Nature*, 352:737-740.
12. Gratzel, M., (2003). "Journal of Photochemistry and Photobiology", *Photochemistry Reviews*, 4:145-153.
13. Hagfeldt, A. ve Gratzel, M., (1995). "Light Induced Redox Reactions in Nanocrystalline Systems", *Chem. Rev*, 95:49-68.
14. Bach, U. , Lupo, D. , Comte, P., Moser, J.E., Weissörtel, F., Salbeck, J., Spreitzer, ve H., Gratzel, M., (1998). "Solid-State Dye-Sensitized Mesoporous TiO<sub>2</sub> Solar Cells With High Photon-to-Electron Conversion Efficiencies", *Nature*, 395:583-585.

15. Nazeeruddin, M.K., Pechy, P., Renouard, T., Zakeeruddin, S.M., Humphry-Baker, R., Comte, P., Liska, P., Cevey, L., Costa, E., Shklover, V., Spiccia, L., Deacon, G. B., Bignozzi, C.A., ve Gratzel, M., (2001). "Engineering of Efficient Panchromatic Sensitisers for Nanocrystalline TiO<sub>2</sub>-Based Solar Cells", *J. Am. Chem. Soc.*, 1613-1624.
16. Tributsch, H. , (2004). "Dye Sensitization Solar Cells: A Critical Assessment of the Learning Curve" *Coordination Chemistry Reviews*, 248:13–14.
17. Walduf, C., Schilinsky, P., Hauch, J., ve Brabec, C.J.,(2004). "Material and Device Concepts for Organic Photovoltaics: " Towards Competitive Efficiencies", *Thin Solid Films*, 451-507.
18. Spangaard, H., ve Krebs, F., (2004). "A Brief History of the Development of Organic and Polymeric Photovoltaics", *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 83:125-146.
19. Günes, S., Neugebauer, H., ve Sariciftci, N.S., (2007). "Conjugated Polymer-Based Organic Solar Cells" *Chem Rev.*, 107(4): 1324-1338.
20. Markov, D.E., Amsterdam, E., Blom, P.W.M., Sieval, A.B., ve Hummelen, J. C., (2005). "Accurate Measurement of the Exciton Diffusion Length in a Conjugated Polymer Using a Heterostructure With a Side-Chain CrossLinked Fullerene Layer", *J. Phys. Chem. A.*, 109(24):5266-5274.
21. Kay, A., ve Graetzel ,M., (1993). "Photosensitisation of TiO<sub>2</sub> Solar Cells with Chlorophyll Derivatives and Related Natural Porphyrins", *J. Phys. Chem.*, 97(23): 6272-6277.
22. Cherian, S., ve Wamser, C.C. , (2000). "Adsorption and Photoactivity of Tetra (4-carboxyphenyl) Porphyrin (TCPP) on Nanoparticulate TiO<sub>2</sub>", *J. Phys. Chem.*, 104(15):3624-3629.
23. Komori, T., ve Amao, Y., (2003). "Dye-Sensitized Solar Cell with the Near-Infrared Sensitization of Aluminum Phthalocyanine", *J. Porpyrins Phthalocyanines*, 7(2): 131-136.
24. Islam, A., Sugihara, H., ve Arakawa H., (2003). "Molecular Design of Ruthenium (II) Polypyridal Photosensitisers for Efficient Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> Solar Cells", *J. Photchem. Photobiol.*, 158:131-138.
25. Hara, K., Sayama, K., Arakawa H., Ohga, Y., Shinpo, A. ve Suga, S., (2001). "A Coumarine-Derivative Dye Sensitised Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> Solar Cell Having a High Solar-Energy Conversion Efficiency up to 5.6 %", *Chem. Commun.*, 569-570.
26. Hara, K., Kurashige, M., Dan-oh, Y., Kasada, C., Shinpo, A., Suga, S., Sayama, K. ve Arakawa H., (2003). "Design of New Coumarine Dyes Having Thiophene Moietiesfor Highly Efficient Organicdye-sensitised Solar Cells" *New J.Chem.*, 27:783-785.
27. Leznoff, C.C.; Lever, (1989). *Phthalocyanines Properties and Aplication*, VCH Weinheim.
28. Braun, A., ve Tcherniac, J., (1907). "Über Die Producte Der Einwirkung Von Acetanhydrid Auf Phthalamid", *Berichte Der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, 40:2709-2714.
29. Soppok, R., (1979). *Ullmans Enzyclopedia Der Technischen Chemie*, Urban & Schwarzenberg, München, 18:501.
30. Linstead, R.P., (1934). "Phthalocyanines", *J. Chem. Soc.*, 1016-1031.
31. Dandridge, A.G., Drescher, H.A., ve Thomas, J., (1927). "Dyes", *British Patent No: 322, 169*.

32. Linstead, R.P. Br., (1933). *Assoc. Adv. Sci. Rep*, 465-466.
33. Lever, (1972). *A.B.D. Adv. Inorg, Chem – Rodio Chem.*, 11:1578.
34. Sobbi, A.K., Wöhrle, D., Schlettwein, D.J., (1993). "Photochemical Stability of Various Porphyrins in Solution and as Thin – Film Electrodes", *J. Chem. Soc- Perkin Trans. II*, 3:481-488.
35. Leznoff, C.C. Lever, (1998). "Phthalocyanines Properties and Application", *VCH*, 3 :139-289.
36. Stuzhin, P.A. ve Khelevina, O.G., (1996). "Azaporphirins; Structure of Reaction Centre and Reactions of Complex Formation", *Coord. Chem. Rev.*, 147:41-86.
37. Diebach, H. ve Von Der Weid, E., (1927). "Derivatives of Cumidinic and Pyromellitic Acids", *Helv. Chim. Acta.*, 10:886.
38. Stillman, M.J. ve Nyokong, T., (1989). In *Phthalocyanines: Properties and Applications*, VCH Publishers Inc., New York.
39. Suito, E. ve Uyeda, N., (1963). "Anomalous Diffraction Contrast on Face of Lamellar Single Microcrystal of Colloidal Au", *Kolloid Z. U. Z. Polym.*, 193:7.
40. Erbil, H.Y., (1985). Türkiye’de Tekstil Boyarmaddeleri ve Organik Pigment Üretimi İmkanları, TÜBİTAK Marmara Bilimsel ve Endüstriyel Araştırma Enstitüsü, Kimya Araştırma Bölümü, İstanbul.
41. Moser, F.H. ve Thomas, A.L., (1983). *The Phthalocyanine, Manufacture and Applications*, CRC, Boca Raton, Florida, 11.
42. Marks, T.J. ve Stojakovic, D.R., (1978). "Large Metal of Centered Template Reactions Chemical and Spectral Studies of the ‘Superphthalocyanine’ Dioxocyclopentakis (1-iminoisindolinato) Uranium (V1) and Its Derivatives", *J. Am. Chem. Soc.*, 100(6)4695-1705.
43. Dulog, L., ve Gittinger, A., 1993. *Macromolokulare Chemie, Macromolecular Chemistan An Physics*, 194:394.
44. Pandoven, A., Cozien, Y. ve L’Her, M., (1992). "Symmetrically and Unsymmetrically Substituted Lutetium Diphthalocyanines: "Synthesis and Spectroscopic Characterization" *New J. Chem.*, 16:711-718.
45. Jiang, J., Liu, W., Poon, K., Du, D., Arnold, D. ve Dennis, K.P.Ng., (2000). "Synthesis, Spectroscopic and Electrochemical Properties of Rare Earth Double-Decker with Tetra(Tert-Butyl)-2,3-Naphthalocyaninato Ligands", *J. Inorg. Chem.*, 205-209.
46. Ali, H. ve Van Lier, J. E., (1999). "Metal Complexes as Photo and Radiosensitizers", *Chem. Rev.*, 99:2379-2450.
47. Day, V.W., Marks, T.J. ve Wachter, W.A., (1975). "Large Metal Ion-Centered Template Reactions. Uranyl Complex of Cyclopentakis (2-iminoisindoline)", *J. Am. Chem. Soc.*, 97:4519-4527.
48. Marks, T.J. ve Stojakovic, D.R., (1978). "Large Metal Ion-Centered Template Reactions. Chemical and Spectral Studies of The ‘Superphthalocyanine’ Dioxocyclopentakis (1-imino isoindolinato) Uranium (VI) and It’s Derivatives", *J. Am. Chem. Soc.*, 100:1695-1705.
49. Kobayashi, N., (2001). "Optically Active Phthalocyanines", *Coord. Chem. Rev.*, 219-221:99-123.
50. Kobayashi, N., (1999). "Phthalocyanines", *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 4:345-353.

51. Hanack, M., Renz, G., Ströhd, J. ve Schmid, S., (1991). "Synthesis and Characterization of Substituted (1,2-Naphthalocyaninato) Iron Compounds and Bisaxially, Coordinated Isocyanide Complexes", *J. Org. Chem.*, 56:3501-3509.
52. Lever, A. B. P., (1965). *Adv. Inorg. Radiochem*, 7-27.
53. Ceyhan, T., (1997). *Substitüe Yeni Ni(II) Ve Zn(II) Ftalosiyeninlerin Sentezi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.*
54. Chen, J., Chen, N., Huang, J., Wang, J. ve Hunag, N., (2006). "Derivatives Phthalocyanine With Single Carboxyl Group: Synthesis and Purification" *Inorganic. Chem. Comm.*, 9:313-315.
55. Merey, S. ve Bekaroglu, Ö., (1999). "Synthesis and Characterization of Novel Phthalocyanines with for Tridentate NNS Substituents and Four Chloro Groups." *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1-8.
56. Melson, G.A. ve Busch, D.H., *Helv.* (1967). *Chim. Acta*, 174.
57. Dabak, S., (1996). *Yarı Simetrik Ftalosiyenin ve Komplekslerinin Sentezi, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.*
58. Calvete, M., *Zur Erlangung Des Grades Eines Doktors Der Naturwissenschaften, "Dissertation, Binukleare Phthalocyanine: Synthese, Charakterisierung Und Optical Limiting Eigenschaften" Der Fakultät Für Chemie Und Pharmazie Der Eberhang-Karis-Üni.*
59. Ceyhan, T., Altındal, A., Erbil, M.K. ve Bekaroglu, Ö., (2005). "Synthesis, Characterization, Conduction and Gas Sensing Properties of Novel Multinuclear Metallo Phthalocyanines (Zn, Co) With Alkylthio Substituents", *Polyhedron*, 1-10.
60. Ahsen, V., Yilmazer, E., Ertas, M. ve Bekaroglu, Ö., (1988). "Synthesis and Characterization of Crown – Ether Containing, Metal – Free and Metallo Novel Soluble Phthalocyanines", *J. Chem. Soc., Dalton Trans*, 401 – 406.
61. Sielcken, O.E., Van Tilborg, M.M., Roks, M.F.M., Hendriks, R., Drenth, W. ve Nottle, R. M.J., (1987). "Sythesis and Aggregation Behavior of Hot Containing Phthalocyanine and Crown Ether Subunits", *J. Am. Chem. Soc.*, 109:4261-4265.
62. Schuttle, W.J., Sluyters-Rehbach, M., Sluyter, J.H., (1993). "Aggregation of and Octasubstituted Phthalocyanine in Dodecane Solution", *J. Phys. Chem.*, 97:6069-6073.
63. Van Nostrum, C.F., Picken, S.J., Schouten, A.-J., Nolte, R.J.M., (1995). "Synthesis and Supramolecular Chemistry of Novel Liquid Crystalline Crown Ether-Substituted Phthalocyanines: Toward Molecular Wires and Molecular Ionoelectronics", *J. Am. Chem. Soc.*, 117:9957-9965.
64. Sakamoto, K, Ohno, E., (1998). "Electrochemical Characterization of Soluble Cobalt Phthalocyanine Derivative", *Dyes and Pigments*, 37:291-306.
65. Merey, Ş., (1998). *Yeni Substitüe Ftalosiyeninlerin Sentezi ve Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.*
66. Bilgin, A., Ertem, B., Gök, Y., (2003). "The Synthesis and Characterization of a New Metal-Free Phthalocyanine Substitued with Four Diloop Macrocyclic Moieties", *Tetrahedron Letters*, 44:3829-3833.
67. Leznof, C.C., Lever, A.B.P., (1989). "Synthesis of Metal-Free Substitued Phthalocyanines", *Phthalocyanine Properties and Applications*, 1:5-50.
68. Bekaroglu, Ö., (1996). "Phthalociyanines Containing Macrocycles", *Appl. Organometalic Chem.*, 10:605-622.

69. Roberts, G.G., Petty, M.C., Baker, S., Fowler, M.T. ve Thomas, N.J., (1985). "Thin Solid Films", 132, 113.
70. Steinbach, F. ve Muller, H., (1988). Chem-Ing-Tech., 60, 901.
71. Svetlana, V., Hasrat, A., ve Johan E., Syhthesis of Monosulfonated Phthalocyanines and Benzonaphthophorphyrzine and Porphyrins , 1,2767-2774.
72. Rosenthal, (1991). "Phthalocyanines as Photodynamic Sensitizers", Photochem. Photobiol., 53:853-879.
73. Zhou, R., Josse, F., Göpel, W., Öztürk, Z.Z. ve Bekaroğlu, Ö., (1996). "Phthalocyanines as Sensitive Materials for Chemical Sensors", Appl. Organometallic Chem., 10:557-577.
74. Würfel, P., (2005). Physics of Solar Cells : From Principles to New Concepts, 74:217-233, Wiley, Weinheim.
75. Kazmerski, L.L., (2006). "Solar Photovoltaics R&D at the Tipping Point: " A 2005 technology overview", Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 150:105-135.
76. Nelson, J., (2003). The physics of Solar Cells, Imperial College Press.
77. Knobloch, J., Voss, B., (1998). Crystalline Silicon Solar Cells, Wiley.
78. Green, M.A., (1995). Silicon Solar Cells: Advanced Principles and Practice, Bridge Printery.
79. Sastrawan, R., (2006). Photovoltaic Modules of Dye Solar Cells.
80. Green, M.A., Emery, K., Hishikawa, Y. ve Warta, W., (2009). Solar Cell Efficiency Tables, Prog. Photovolt: Res. Appl., 17:85-94.
81. Ngamsinlapasathiani, S., Pavasupree, S., Suzuki, Y. ve Yoshikav, S., (2006). "Dye Sensitized Solar Cell Made of Mesoporous Titania by Surfactant-Assisted Templating Method", Solar Energy Materials & Solar Cells, 90, 3187-3192.
82. Granqvist, C.G., (2007). "Transparent Conductors as Solar Energy Materials: A Panoramic Review", Solar Energy Materials & Solar Cells, 91, 1529-1598.
83. Pietron, J.J., Stux A.M., Compton R.S., Rolison, D.R., (2007). "Dye-Sensitized Titania Aerogels as Photovoltaic Electrodes for Electrochemical Solar Cell", Solar Energy Materials and Solar Cells, 91:1066-1074. Clarwndon Press, Oxford.
84. Elangovan, E., Ramamurthi, K., (2005). "A Study on Low Cost-High Conducting Fluorine and Antimony-Doped Tin Oxide Thin Films", Applied Surface Science, 249: 183-196.
85. Chebotareva, A.B., Untila, G.G., Kost, T.N.,Jorgensen, S. ve Ulyashin, A.G., (2007). "ITO Deposited by Pyrosol for Photovoltaic Applications", Thin Solid Films, 515: 8505–8510.
86. Ngamsinlapasathian, S., Sreethawong, T., Suzuki, Y. ve Yoshikawa, S., (2006). "Doubled Layered ITO/SnO<sub>2</sub> Conducting Glass for Substrate of Dye-Sensitized Solar Cells", Solar Energy Materials and Solar Cells, 90, 2129-2140.
87. Kawashima, T., Ezure, T., Okada, K., Matsui, H., Goto K. ve Tanabe, N., (2004). "FTO/ITO Double-Layered Transparent Conductive Oxide for Dye-Sensitized Solar Cells", Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 164:199-202.
88. Wu, C., (2007). "Adsorption of Reactive Dye Onto Carbon Nanotubes: Equilibrium, Kinetics and Thermodynamics", Journal of Hazardous Materials, 144:93-100.
89. Frank, A.J., Kopidakis, N. ve Lagemaat, J., (2004). "Electrons in Nanostructured TiO<sub>2</sub> Solar Cells: Transport, Recombination and Photovoltaic Properties", Chemistry Reviews, 248:1165-1179.

90. Sung, Y., Kim, H., (2007). "Sputter Deposition and Surface Treatment of TiO<sub>2</sub> Films for Dye-Sensitized Solar Cells Using Reactive RF plasma", *Thin Solid Films*, 515: 4996–4999.
91. Chen, C., Wu, S., Wu, C., Chen, J. ve Ho, K., (2006). "A Ruthenium Complex with Superhigh Light Harvesting Capacity for Dye-Sensitized Solar Cells", *Chem. Int. Ed.*, 45:5822-5825.
92. Hap, S., Wu, J., Huang, Y. ve Lin, J., (2006). "Natural Dyes as Photosensitizers for Dye-Sensitized Solar Cell", *Solar Energy*, 80:209-214.
93. Fang, X., Ma, T., Guan, G., Akiyama, M., Kida, T. ve Abe, E., (2004). "Effect of the Thickness of the Pt Film Coated on a Counter Electrode on the Performance of a Dye-Sensitized Solar Cell", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 570:25-263.
94. Mor, G.K., Varghese, O.K., Paulose, M., Shankar, K., Grimes, C.A., (2006). "A Review on Highly Ordered, Vertically Oriented TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays: Fabrication, Material Properties, and Solar Energy Applications", *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 90:2011-2075.
95. Peter, L., (2007). "Transport, Trapping and Interfacial Transfer of Electrons in Dye-Sensitized Nanocrystalline Solar Cells", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 519(2)233-240.
96. Roy, P., Albu, S.P., Schmuki, P., (2010). "TiO<sub>2</sub> Nanotubes in Dye-Sensitized Solar Cells: Higher efficiencies by Well-Defined Tube Tops", *Electrochemistry Communications*, 12:949-951.

## ÖZGEÇMİŞ

---

### KİŞİSEL BİLGİLER

**Adı Soyadı** : Kaan ÇAKTI  
**Doğum Tarihi ve Yeri** : 11.02.1986 Edirne  
**Yabancı Dili** : İngilizce  
**E-posta** : kaancakti@gmail.com

### ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Y. Lisans	Kimya	Yıldız Teknik Üniversitesi	2015
Lisans	Kimya	Uludağ Üniversitesi	2012
Lise	Fen	İlhami Ertem Y.D.A. Lisesi	2006

### İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2010	OLİN Yağ Sanayi	Stajyer
2010	Arcelor Mittal	Stajyer

## **YAYINLARI**

### **Projeleri**

1. D- $\pi$ -A / D- $\pi$ -D Özellikli Organik Maddeler ile Bunların Rutenyum-Çinko Komplekslerinin Sentezi ve Güneş Pili Uygulamaları, Bursiyer, 2014-2016.