

**YENİ FTALOSİYANİN TÜREVLERİNİN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU, FOTOVOLTAİK VE KATALİTİK
UYGULAMALARI**

DOKTORA TEZİ

ABDULCELİL YÜZER

NANOTEKNOLOJİ ve İLERİ MALZEMELER

ANABİLİM DALI

MERSİN

EYLÜL- 2020

**YENİ FTALOSİYANİN TÜREVLERİNİN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU, FOTOVOLTAİK VE KATALİTİK
UYGULAMALARI**

DOKTORA TEZİ

ABDULCELİL YÜZER

ORCID ID: 0000-0002-2287-4126

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**NANOTEKNOLOJİ ve İLERİ MALZEMELER
ANABİLİM DALI**

Danışman

Doç.Dr. Mine İNCE OCAKOĞLU

ORCID ID: 0000-0002-9164-0446

MERSİN

EYLÜL- 2020

ETİK BEYAN

Mersin Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim Yönetmeliğinde belirtilen kurallara uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada,

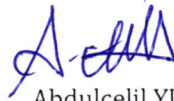
- Tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlâk kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- Atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak kullandığımı,
- Kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- Bu tezin herhangi bir bölümünü Mersin Üniversitesi veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı,
- Tezin tüm telif haklarını Mersin Üniversitesi'ne devrettiğimi beyan ederim.

ETHICAL DECLARATION

This thesis is prepared in accordance with the rules specified in Mersin University Graduate Education Regulation and I declare to comply with the following conditions:

- I have obtained all the information and the documents of the thesis in accordance with the academic rules.
- I presented all the visual, auditory and written informations and results in accordance with scientific ethics.
- I refer in accordance with the norms of scientific works about the case of exploitation of others' works.
- I used all of the referred works as the references.
- I did not do any tampering in the used data.
- I did not present any part of this thesis as an another thesis at Mersin University or another university.
- I transfer all copyrights of this thesis to the Mersin University.

28-Eylül-2020 / 28-September-2020



Abdulcelil YÜZER

ÖZET

Sanayi devrimi ile beraber başlayan fosil yakıtların kullanımının artması dünya atmosferindeki CO₂ miktarı oldukça yüksek seviyelere çıkmıştır. Atmosferdeki CO₂ miktarının artmasının sonucu hem çevre kirliliği hem de sera gazı etkisiyle küresel ısınmaya sebep olduğu ayrıca, son yıllarda enerji kaynağı olarak kullanılan fosil yakıtların azalması dünyamız için üç büyük ciddi sorunu temsil etmektedir. Bu ciddi sorunların önüne geçilmesi için kullanılan fosil yakıtlar yerine daha çevre dostu yenilenebilir enerji kaynakları aranmaktadır. Bu konuda kullanılabilecek en temel yenilenebilir enerji kaynağı güneştir. Güneş ışığını kullanarak fosil yakıtlara olan ihtiyacı azaltmak hem çevre kirliliğini azaltacak hem de atmosferdeki CO₂ dengesini koruyacaktır yani küresel ısınmaya engel olacaktır. Güneş ışığından verimli şekilde yararlanmak için ihtiyaç duyulan fotosensör olarak kullanılabilecek malzemelerden biri de ftalosiyanınlardır.

Ftalosiyanınlar, 4 izoindol ünitenin azot (N) atomları ile birbirine bağlandığı 8 karbon (C) ve 8 azot atomundan oluşan ve yapısında 18 π -elektronuna sahip düzlemsel makrosilik bileşiklerdir. Ftalosiyanınların sahip olduğu görünür bölge ve yakın kızılötesi bölgedeki ışığı absorblama özelliği ideal bir fotosensör olarak kullanımına izin vermektedir. Fakat sahip oldukları düzlemsel molekül yapısı agregasyon gibi bir sorunu ortaya çıkarırken yine yapısının sahip olduğu kolay modifiye edilebilme özelliği bu sorunun aşılabileceğini göstermektedir.

Bu tez kapsamında sentezlenen ve karakterizasyonu yapılan ftalosiyanın türevlerinden bazıları fotovoltaiik uygulamalarda yani güneş ışığından enerji üretimi için kullanılırken bazıları da katalitik uygulamalarla yani atmosferdeki CO₂'ten ve dünyamızın %70'inden fazlasını kaplayan su (H₂O)'dan daha yararlı katma değeri yüksek kimyasallar üretmek için kullanılmıştır.

Anahtar kelimeler: Ftalosiyanın, fotovoltaiik uygulamalar, katalitik uygulamalar, karbondioksit, su.

Danışman: Doç.Dr. Mine İNCE OCAKOĞLU, Mersin Üniversitesi, Nanoteknoloji ve İleri Malzemeler Anabilim Dalı, Mersin.

ABSTRACT

The increase in the use of fossil fuels, which started with the industrial revolution, has increased the amount of CO₂ in the world atmosphere to very high levels. The increase in the amount of CO₂ in the atmosphere causes both environmental pollution and global warming with the effect of greenhouse gases, and the decrease in fossil fuels used as energy sources in recent years represent three major serious problems for our world. To avoid these serious problems, more environmentally friendly renewable energy sources are sought instead of fossil fuels. The most basic renewable energy source that can be used in this regard is the sun. Reducing the need for fossil fuels by using sunlight will both reduce environmental pollution and protect the CO₂ balance in the atmosphere, that is, it will prevent global warming. Phthalocyanines are one of the materials that can be used as the photosensor needed to make efficient use of sunlight.

Phthalocyanines are planar macrocyclic compounds consisting of 8 carbon (C) and 8 nitrogen (N) atoms in which 4 isoindole units are linked by nitrogen atoms and have 18 π -electrons in their structure. The ability of phthalocyanines to absorb light in the visible region and near infrared region allows it to be used as an ideal photosensor. However, while their planar molecular structure reveals a problem such as aggregation, the easy modification feature of its structure shows that this problem can be overcome.

In this thesis, seven different phthalocyanine derivatives have been synthesized and characterized. Some of these phthalocyanine derivatives are used in photovoltaic applications, namely to generate energy from sunlight, while others have been used with catalytic applications to produce chemicals with higher added value than CO₂ in the atmosphere and water H₂O, which covers more than 70% of our world.

Keywords: Phthalocyanine, photovoltaic applications, catalytic applications, carbon dioxide, water.

Academic Advisor: Assoc. Prof. Mine İNCE OCAKOĞLU, Mersin University, Department of Nanotechnology and Advanced Materials, Mersin.

TEŞEKKÜR

Doktora tezi olarak sunduğum bu çalışma, TUBİTAK 2211-C Öncelikli Alanlar Doktora Burs Programı tarafından ve YÖK 100/2000 Doktora Bursu tarafından desteklenmiştir. Finansal katkılarından dolayı Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu ve Yüksek Öğretim Kurumu'na teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarımın bir bölümünü yapma imkânı bulduğum Avusturya, Johannes Kepler Üniversitesi Linz Organik Güneş Pilleri Enstitüsü (LIOS) laboratuvar çalışanlarına ve Başkanı Prof.Dr. Niyazi Serdar SARIÇİFTÇİ'ye desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

Tez kapsamında yapılan güneş hücrelerinin mimarisi ve performans ölçümlerindeki yardımlarından dolayı İzmir Katip Çelebi Üniversitesi'nden Doç.Dr. Cem TOZLU ve Ege Üniversitesi, Güneş Enstitüsü, Enerji Anabilim Dalı Dr.Öğr.Üyesi Burak GÜLTEKİN ve çalışma arkadaşlarına yardımlarından dolayı teşekkür ederim.

Tüm eğitim hayatım boyunca sabrı, sevgisi ve desteği ile başarıya ulaşmamda büyük pay sahibi olan babam Ahmet ve annem Müşerref YÜZER'e ve kardeşlerim Esranur ve Muhammedsafa YÜZER'e maddi ve manevi destekleri için çok teşekkür ederim.

Doktora eğitimim süresince bana bilgisini ve deneyimlerini sunan, her konuda beni destekleyen danışman hocam, yol gösterenim Doç.Dr. Mine İNCE OCAKOĞLU'na maddi ve manevi desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

Her türlü bilgi birikimini ve tecrübesini benimle paylaşarak eğitimim boyunca yönlendiren değerli hocam Prof. Dr. Kasım OCAKOĞLU'na teşekkürlerimi sunarım.

Akademik hayatım boyunca her konuda desteğini benden esirgemeyen çalışma arkadaşım/abim Ersan ve değerli eşi Mukaddes HARPUTLU'ya maddi ve manevi her türlü yardımlarından dolayı çok teşekkür ederim.

Ayrıca tanıştığım günden itibaren varlığıyla maddi ve manevi desteğini en önemlisi neşesini ve inancını benden esirgemeyen her zaman arkamda var olduğunu bildiğim ve varlığından güç aldığım Çiğdem ÇELEN'e tüm desteklerinden dolayı sonsuz sevgi, saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Abdulcelil YÜZER...

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
İÇ KAPAK	i
ONAY	ii
ETİK BEYAN	iii
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER	vii
TABLolar DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
KISALTMALAR ve SİMGELER	xiv
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMALARI	3
2.1. Ftalosiyeninler	3
2.1.1. Keşfi ve Özellikleri	3
2.1.2. Adlandırılması	5
2.1.3. Sentez Yöntemleri	5
2.1.3.1. Metalsiz Ftalosiyenin (H ₂ Pc) Sentezi	6
2.1.3.2. Metalli Ftalosiyenin (MPc) Sentezi	7
2.1.4. Ftalosiyenin Halkasının Oluşumu	8
2.1.5. Saflaştırılması	10
2.1.6. Karakterizasyonu	11
2.1.6.1. Ultraviyole-Görünür Spektrum (Uv-Vis) Yöntemi	11
2.1.6.1.1. Ftalosiyenin Yapısındaki Simetrisinin Uv-Vis Spektrumuna Etkileri	13
2.1.6.1.2. Agregasyon	13
2.1.6.2. Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) Yöntemi	14
2.1.6.3. Kütle Spektrumu (MALDI) Yöntemi	15
2.1.6.4. Infrared Spektrum (FT-IR)	15
2.1.7. Uygulama Alanları	17
2.1.7.1. Boya Uygulamaları	17
2.1.7.2. Biyoloji Alanındaki Uygulamaları	17
2.1.7.3. Enerji Alanındaki Uygulamaları	18
2.1.7.3.1. Fotovoltaik Uygulamalar	18
2.1.7.3.1.1. Organik Güneş Hücrelerinin Sınıflandırılması	20
2.1.7.3.1.1.1. Yığın Hetero Eklemlili Güneş Hücreleri	20
2.1.7.3.1.1.2. Düzlemsel Çift Katmanlı Güneş Hücreleri	23
2.1.7.3.1.1.3. Perovskit Güneş Hücreleri	24
2.1.7.3.1.1.3.1. Perovskit Güneş Hücrelerinin Yapısı	25
2.1.7.3.1.1.3.1.1. n-i-p Konfigürasyonlu Pcs	25
2.1.7.3.1.1.3.1.2. p-i-n Konfigürasyonlu Pcs	26
2.1.7.3.1.1.3.2. Perovskite Güneş Hücresinin Çalışma Mekanizması	27
2.1.7.3.1.1.3.3. İdeal Bir HTM'nin Sahip Olması Gereken Özellikler	28
2.1.7.3.1.1.4. Boya Duyarlı Güneş Hücreleri	31
2.1.7.3.1.1.4.1. Boya Duyarlı Güneş Hücrelerinde Performansı Etkileyen Faktörler	33
2.1.7.3.1.1.4.2. DSSC'lerde Kullanılan Elektrolitin Yapısı ve Önemi	35
2.1.7.3.1.1.4.3. DSSC'lerde kullanılan Boyalar ve Özellikleri	36
2.1.7.3.2. Ftalosiyeninlerin Katalitik Uygulamaları	40

2.1.7.3.2.1. Karbondioksit İndirgemedeki Termodinamik Potansiyel	41
2.1.7.3.2.2. Karbondioksit İndirgeme Yöntemleri	42
2.1.7.3.2.2.1. Elektrokimyasal Karbondioksit İndirgeme	44
2.1.7.3.2.3. Fotokatalitik Hidrojen Üretimi	45
2.1.7.3.2.3.1. Fotokatalitik Hidrojen Üretiminin Genel Mekanizması	46
3. MATERYAL ve YÖNTEM	48
3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler	48
3.2. Kullanılan Cihazlar	49
3.2.1. Kullanılan Genel Laboratuvar Cihazları	49
3.2.2. Spektroskopik ve Kromatografik Cihazlar	49
3.3. Yöntem	50
3.3.1. Sentez ve Karakterizasyon	50
3.3.1.1. Ftalonitril Sentez ve Karakterizasyonu	50
3.3.1.1.1. 4-(2-Metil-1H-imidazol-1-Yl) Ftalonitril Sentez ve Karakterizasyonu	50
3.3.1.1.2. 4-Oktitliyo Ftalonitril Sentezi	52
3.3.1.1.3. 4-Oktilsulfonil Ftalonitril Sentezi	53
3.3.1.2. Ftalosiyenin Sentez ve Karakterizasyonları	54
3.3.1.2.1. Tetra (2-Metil-1H-imidazol-1-il)-Çinko Ftalosiyenin Sentezi ve Karakterizasyonu	54
3.3.1.2.2. Kuarterize Çinko Ftalosiyenin (5) Sentezi ve Karakterizasyonu	56
3.3.1.2.3. Kobalt ftalosiyenin (6) Sentezi ve Karakterizasyonu	59
3.3.1.2.4. Simetrik Karboksilik Asit Ftalosiyenin Genel Sentez Yöntemi	60
3.3.1.2.4.1. Tetra Formamid Ftalosiyenin (ZnPc) (7) ve Kuaternize Tetraformamid Kobalt Ftalosiyenin (CoPc) (8) Sentezi	61
3.3.1.2.4.2. Tetrakarboksilik Asit Ftalosiyenin (ZnPc (9), CoPc (10)) Sentezleri	64
3.3.1.2.5. Kobalt Ftalosiyenin (11) Sentez ve Karakterizasyonu	68
3.3.1.2.6. Kobalt Ftalosiyenin (12) Sentezi ve Karakterizasyonu	70
3.3.1.2.7. Tetra Tertbütül Kobalt Ftalosiyenin (13) Sentezi ve Karakterizasyonu	72
3.4. Ftalosiyenlerin Fotovoltaik ve Katalitik Uygulamaları	74
3.4.1. Katalitik Uygulamalar	74
3.4.1.1. Elektrokimyasal CO ₂ İndirgeme	74
3.4.1.1.1. Elektrokimyasal CO ₂ İndirgeme için Malzemelerin Hazırlanması	75
3.4.1.2. Fotokatalitik Hidrojen Üretimi	75
3.4.1.2.1. Fotokatalitik Hidrojen Üretimi için Malzemelerin Hazırlanması	76
3.4.2. Fotovoltaik Uygulamalar	76
3.4.2.1. Güneş Hücresi Yapılacak Ftalosiyenlerin HOMO-LUMO Seviyelerinin Belirlenmesi	78
3.4.2.2. Standart Güneş Hücresi Üretimi	81
3.4.2.2.1. Yıkama ve Etching Uygulaması	81
3.4.2.2.2. TiO ₂ 'nin Hazırlanması ve Kaplanması	81
3.4.2.2.3. Lityum Tuzunun (Li-TFSI) Hazırlanması ve Kaplanması	81
3.4.2.2.4. Perovskit Solüsyonunun Hazırlanması	81
3.4.2.2.5. Spiro-OMETAD Solüsyonunun Hazırlanması	82
3.4.2.2.6. Ftalosiyenlerin HTM olarak kullanılmak üzere hazırlanması	82
3.4.2.3. Düzlemsel Güneş Hücrelerinin Hazırlanması	82
4. BULGULAR	84
4.1. Döngüsel Voltametri Ölçümleri	84
4.1.1. Kuarterize Çinko Ftalosiyenin (5) için CV Ölçümleri	85
4.1.2. Tetrakarboksilik Asit Çinko Ftalosiyenin (9) için CV Ölçümleri	86
4.1.3. Tetrakarboksilik Asit Kobalt Ftalosiyenin (10) için CV Ölçümleri	87

4.1.4. Kobalt Ftalosiyanın (11) için CV Ölçümleri	89
4.2. Fotokatalitik Hidrojen Üretimi	90
4.2.1. Ftalosiyanınların (9 ve 10) Optik Özellikleri	90
4.2.2. Ftalosiyanınların (9 ve 10) Elektrokimyasal Özellikleri	91
4.2.3. Ftalosiyanın Bağlanmış TiO_2 Elektrotların Fotoelektrokimyasal Özellikleri	92
4.2.4. Ftalosiyanın Bağlanmış TiO_2 Elektrotların Ölçüm Sonuçları	93
4.3. Ftalosiyanınların (6, 12, 13) Fotovoltaik Uygulamaları	96
4.3.1. Güneş Simülatörü	96
4.3.1.1. Hazırlanan Perovskit Güneş Hücrelerinin Performans Ölçümleri	97
4.3.1.1.1. Standart Perovskit Güneş Hücresi Performans Ölçümü	97
4.3.1.1.2. Ftalosiyanın (6) ile Hazırlanan Güneş Hücresi Performans Ölçümü	98
4.3.1.1.3. Ftalosiyanın (13) ile Hazırlanan Güneş Hücresi Performans Ölçümü	99
4.3.1.1.4. Standart Düzlemsel Güneş Hücresi Performan Ölçümü	99
4.3.1.1.5. Ftalosiyanın (11) ile hazırlanan Güneş Hücresi Performan Ölçümü	100
4.3.1.1.6. Ftalosiyanın (12) ile hazırlanan Güneş Hücresi Performan Ölçümü	101
5. SONUÇLAR	102
KAYNAKLAR	106
EKLER	126
ÖZGEÇMİŞ	129

TABLOLAR DİZİNİ

	Sayfa
Tablo 2.1. Bağlara ait FT-IR spektrum band aralıkları	16
Tablo 2.2. Paralel tandem güneş hücrelerinden elde edilen parametre değerleri	22
Tablo 2.3. PSC'lerde kullanılan bazı HTM'ler özellikleri ve elde edilen verim değerleri	29
Tablo 2.4. Perovskit güneş hücrelerinde kullanılmış bazı ftalosiyanin yapıları ve elde edilen verimler	30
Tablo 2.5. Boya molekülleri ve güneş hücresindeki bazı parametre değerleri	37
Tablo 2.6. CO ₂ 'in indirgenmesi sırasında meydana gelen reaksiyonlar ve bazı değerler	45
Tablo 3.1. Pc-6 için elde edilen elektrokimyasal ölçüm sonuçları	79
Tablo 3.2. Pc-11 için elde edilen elektrokimyasal ölçüm sonuçları	79
Tablo 3.3. Pc-12 için elde edilen elektrokimyasal ölçüm sonuçları	80
Tablo 3.4. Pc-13 için elde edilen elektrokimyasal ölçüm sonuçları	80
Tablo 4.1.CO ₂ indirgeme çalışmalarında kullanılan parametreler ve ftalosiyaninlerin verim miktarları	90
Tablo 4.2.Ftalosiyanin (9 ve 10)'lerin elektrokimyasal ve optik özellikleri	92
Tablo4.3.Malzemelerimizden elde edilen hidrojen miktarlarının literatür ile karşılaştırılması	94
Tablo 4.4. Standart perovskit güneş hücresi performans ölçüm sonuçları.	98
Tablo 4.5. Ftalosiyanin (6) ile yapılmış güneş hücresi performans ölçüm sonuçları.	98
Tablo 4.6. Ftalosiyanin (13) ile yapılmış güneş hücresi performans ölçüm sonuçları.	99
Tablo 4.7. Standart düzlemsel güneş hücresi performans ölçüm sonuçları.	100
Tablo 4.8. Ftalosiyanin (11) ile yapılmış güneş hücresi performans ölçüm sonuçları.	100
Tablo 4.9. Ftalosiyanin (12) ile yapılmış güneş hücresi performans ölçüm sonuçları.	101
Tablo 5.1. Ftalosiyanin 5, 9, 10 ve 11 kullanılarak elde edilen CO ₂ indirgeme sonuçları	102
Tablo 5.2. Ftalosiyanin 9 ve 10 kullanılarak yapılan fotokatalitik çalışmaların sonuçları	103
Tablo 5.3. Ftalosiyanin 6, 11, 12 ve 13 kullanılarak yapılan fotovoltaiik çalışmaların sonuçları	104

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1. O-siyanobenzamid sentezi	3
Şekil 2.2. Metalsiz (H ₂ Pc) ve Metalli (MPc) Ftalosiyanin molekül yapıları	4
Şekil 2.3. MPc ve H ₂ Pc Molekülünün absorpsiyon spektrumu	4
Şekil 2.4. Ftalosiyanin Halkasının kısımları	5
Şekil 2.5. Ftalosiyanin molekülü için numaralandırma sistemi	5
Şekil 2.6. Ftalosiyanin sentezinde kullanılabilecek bazı başlangıç malzemeleri	6
Şekil 2.7. H ₂ Pc Sentez yöntemleri	7
Şekil 2.8. MPc Sentez yöntemleri	8
Şekil 2.9. Ftalosiyanin halka oluşum mekanizması	9
Şekil 2.10. Tetra substitüente sahip ftalosiyaninlerin izomer yapıları	10
Şekil 2.11. Ftalosiyaninlerin UV spektrumundaki elektron geçişleri	12
Şekil 2.12. H ₂ PC ve MPc UV-Vis Spektrumları	12
Şekil 2.13. Ftalosiyaninlerin yaygın agregasyon şekilleri	13
Şekil 2.14. Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) Spektrum Bölgeleri	14
Şekil 2.15. MALDİ Analizinde Kullanılan matriks yapıları	15
Şekil 2.16. PCBM molekül yapısı, hücre mimarisi ve elde edilen değerler grafiği	21
Şekil 2.17. Yığın Hetero-Eklemlı Güneş Hücrelerinde kullanılmış moleküller ve Hücrenin Şematik gösterimi	21
Şekil 2.18. Tandem Güneş Hücresinin Şematik Gösterimi	22
Şekil 2.19. Tandem güneş hücre mimarisi ve sonuç grafikleri	23
Şekil 2.20. Düzlemsel Güneş Hücresi Şematik Gösterimi	23
Şekil 2.21. Perovskite Kristal yapısı	24
Şekil 2.22. Perovskite güneş hücrelerinin yıllara göre verim artışı	25
Şekil 2.23. PSC'lerin dört tipik katman yapısının şematik gösterimi	27
Şekil 2.24. PSC'lerin çalışma mekanizması ve yük transfer şekilleri	28
Şekil 2.25. Spiro-OMeTAD molekül yapısı.	30
Şekil 2.26. Boya duyarlı güneş hücrelerinde transfer edilen elektronların takip edebileceği süreçler ve meydana gelen reaksiyonlar	32
Şekil 2.27. Boya duyarlı güneş hücrelerinin en verimli elektron transfer mekanizması	33
Şekil 2.28. Güneş hücresi verim grafiği	34
Şekil 2.29. %13'lük enerji dönüşüm verimi elde edilen porfirin türevi	38
Şekil 2.30. Güneş hücrelerinde kullanılan bazı ftalosiyanin türevleri ve verimleri	39
Şekil 2.31. Subftalosiyanin molekül yapısı ve absorpsiyon spektrumu	39
Şekil 2.32. Foto-sensör olarak kullanılan bazı SubPc molekülleri ve elde edilen verimler	40
Şekil 2.33. CO ₂ indirgeme yöntemleri ve oluşan bazı ürünler	41
Şekil 2.34. Yarı iletken bir fotokatot kullanılarak fotonlar yardımıyla dört farklı CO ₂ indirgeme şematik diyagramı	44
Şekil 2.35. Fotokatalitik reaksiyon mekanizması.	46
Şekil 3.1. 4-(2-metil-1H-imidazol-1-yl) ftalonitril sentez mekanizması	50
Şekil 3.2. 4-(2-metil-1H-imidazol-1-yl) ftalonitril' in ¹ H-NMR spektrumu	51
Şekil 3.3. 4-(2-metil-1H-imidazol-1-yl) ftalonitril' in FT-IR spektrumu	51
Şekil 3.4. 4-Oktitliyo ftalonitril sentez mekanizması	52
Şekil 3.5. 4-Oktitliyo ftalonitril' in ¹ H-NMR spektrumu	52
Şekil 3.6. 4-Oktilsulfonyl ftalonitril sentez mekanizması	53
Şekil 3.7. 4-Oktilsulfonyl ftalonitril' in ¹ H-NMR spektrumu	53
Şekil 3.8. Kuaternize çinko ftalosiyaninin sentez şeması	54

Şekil 3.9. Simetrik (2-metil-1H-imidazol-1-yl)-çinko ftalosiyenin ¹ H-NMR Spektrumu	55
Şekil 3.10. Simetrik (2-metil-1H-imidazol-1-yl)-çinko ftalosiyenin UV-Vis Spektrumu	55
Şekil 3.11. Simetrik (2-metil-1H-imidazol-1-yl)-çinko ftalosiyenin FTIR spektrumu	56
Şekil 3.12. Simetrik (2-metil-1H-imidazol-1-yl)-çinko ftalosiyenin MALDI Spektrumu	56
Şekil 3.13. Kuaternize ftalosiyenin ¹ H-NMR Spektrumu	57
Şekil 3.14. Kuaternize ftalosiyenin UV-Vis Spektrumu	57
Şekil 3.15. Kuaternize ftalosiyenin FTIR spektrumu	58
Şekil 3.16. Kuaternize ftalosiyenin MS (MALDI-TOF) spektrumu	58
Şekil 3.17. Kobalt ftalosiyenin (6) sentez şeması	59
Şekil 3.18. Kobalt ftalosiyenin (6) UV-Vis Spektrumu	59
Şekil 3.19. Kobalt ftalosiyenin (6) FTIR spektrumu	60
Şekil 3.20. Kobalt ftalosiyenin (6) MS (MALDI-TOF) spektrumu	60
Şekil 3.21. Tetraformamid ftalosiyenin sentez şeması	61
Şekil 3.22. Tetra formamid çinko ftalosiyenin FTIR spektrumu	62
Şekil 3.23. Tetra formamid çinko ftalosiyenin UV-Vis Spektrumu	62
Şekil 3.24. Tetra formamid kobalt ftalosiyenin FTIR spektrumu	63
Şekil 3.25. Tetra formamid kobalt ftalosiyenin UV-Vis Spektrumu	63
Şekil 3.26. Tetrakarboksilik ftalosiyenin (9 ve 10) sentez şeması	64
Şekil 3.27. Tetrakarboksilik asit çinko ftalosiyenin (9) FTIR spektrumu	65
Şekil 3.28. Tetrakarboksilik asit çinko ftalosiyenin (9) UV-Vis Spektrumu	65
Şekil 3.29. Tetrakarboksilik asit çinko ftalosiyenin (9) MS (MALDI-TOF) spektrumu	66
Şekil 3.30. Tetrakarboksilik asit kobalt ftalosiyenin (10) FTIR spektrumu	66
Şekil 3.31. Tetrakarboksilik asit kobalt ftalosiyenin (10) UV-Vis Spektrumu	67
Şekil 3.32. Tetrakarboksilik asit kobalt ftalosiyenin (10) MS (MALDI-TOF) spektrumu	67
Şekil 3.33. Kobalt ftalosiyenin (11) sentez şeması	68
Şekil 3.34. Kobalt ftalosiyenin (11) FTIR spektrumu	68
Şekil 3.35. Kobalt ftalosiyenin (11) UV-Vis Spektrum	69
Şekil 3.36. Kobalt ftalosiyenin (11) MS (MALDI-TOF) Spektrumu	69
Şekil 3.37. Kobalt ftalosiyenin (12) sentez şeması	70
Şekil 3.38. Kobalt ftalosiyenin (12) FTIR spektrumu	70
Şekil 3.39. Kobalt ftalosiyenin (12) UV-Vis Spektrumu	71
Şekil 3.40. Kobalt ftalosiyenin (12) MS (MALDI-TOF) spektrumu	71
Şekil 3.41. Kobalt ftalosiyenin (13) sentez şeması	72
Şekil 3.42. Kobalt ftalosiyenin (13) FTIR spektrumu	72
Şekil 3.43. Kobalt ftalosiyenin (13) UV-Vis Spektrumu	73
Şekil 3.44. Kobalt ftalosiyenin (13) MS (MALDI-TOF) spektrumu	73
Şekil 3.45. Elektrokimyasal CO ₂ indirgemesi için kullanılan molekül yapıları	74
Şekil 3.46. Güneş hücrelerinde kullanılan molekül yapıları	77
Şekil 3.47. Perovskit güneş hücrelerinin hazırlanmasında kullanılan glove box sistemi	78
Şekil 3.48. Pc-6'nın CV ölçüm grafikleri.	79
Şekil 3.49. Pc-11'nin CV ölçüm grafikleri.	79
Şekil 3.50. Pc-12'nin CV ölçüm grafikleri.	80
Şekil 3.51. Pc-13'nin CV ölçüm grafikleri.	80
Şekil 3.52. PEDOT:PSS ve PCBM molekül yapıları.	83
Şekil 4.1. Dönüşümlü Voltametri (CV) analizlerinin yapıldığı sistemler	84
Şekil 4.2. Kuaternize Çinko Ftalosiyenin (5) ile Azot ve Karbondioksit ortamında yapılan CV analizi grafikleri	85
Şekil 4.3. Kuaternize Çinko Ftalosiyenin (5) için elektroliz ve CG sonuç grafikleri	86
Şekil 4.4. Pc-9 için Azot ve Karbondioksit ortamında yapılan CV analizi grafikleri	87
Şekil 4.5. Çinko ftalosiyenin (9) için elektroliz ve GC sonuç grafikleri	87

Şekil 4.6. Pc-10 için Azot ve Karbondioksit ortamında yapılan CV analizi grafikleri	88
Şekil 4.7. Kobalt ftalosiyanın (10) için elektroliz ve GC sonuç grafikleri	88
Şekil 4.8. Pc-11 için Azot ve Karbondioksit ortamında yapılan CV analizi grafikleri	89
Şekil 4.9. Kobalt ftalosiyanın (11) için elektroliz ve GC sonuç grafikleri	89
Şekil 4.10. Pc-9 ve Pc-10 - P25 ve Pc-9,10/P25 için UV-vis spektrumları	91
Şekil 4.11. Pc-9 ve Pc-10 için yapılan CV ölçüm sonuçları	92
Şekil 4.12. LSV ve CA teknikleriyle Pc bağlanmış TiO_2 'nin fotoelektrokimyasal tepkileri	93
Şekil 4.13. Pc-9 ve Pc-10 ile elde edilen zamana bağlı hidrojen üretim miktarları	94
Şekil 4.14. HER mekanizması	95
Şekil 4.15. Güneş simülatörü ve perovskit hücre mimarisi	96
Şekil 4.16. Standart hücre için elde edilen I-V grafiği	97
Şekil 4.17. Ftalosiyanın (6) için elde edilen I-V grafiği	98
Şekil 4.18. Ftalosiyanın (13) için elde edilen I-V grafiği	99
Şekil 4.19. Standart düzlemsel hücre mimerisi ve elde edilen I-V grafiği.	99
Şekil 4.20. Ftalosiyanın (11) için kullanılan hücre mimarisi ve elde edilen I-V grafiği.	100
Şekil 4.21. Ftalosiyanın (12) için kullanılan hücre mimarisi ve elde edilen I-V grafiği.	101

KISALTMALAR VE SİMGELER

Kısaltma/Simgesi	Tanım
CO ₂	Karbondioksit
CO	Karbonmonoksit
Pc	Ftalosiyenin
H ₂ Pc	Metalsiz Ftalosiyenin
MPc	Metalli Ftalosiyenin
CuPc	Bakır Ftalosiyenin
HOMO	En Yüksek Dolu Moleküler Orbital
LUMO	En Düşük Boş Moleküler Orbital
D _{2h} , D _{4h} , C _{4h} , C _{2v} , C _s	Ftalosiyenin izomer isimleri
DMF	Dimetil formamit
HCl	Hidro klorik asit
HPLC	Yüksek performanslı sıvı kromatografisi
DMAE	Dimetil Amino Etanol
UV-Vis	Ultra viole-Görünür
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
FT-IR	Fouirer Transform Infrared Spektrofotometre
MALDI	Matriks destekli lazer desorpsiyon iyonizasyonu
¹ H-NMR	Proton NMR'ı
Co	Kobalt
PCS	Perovskit Güneş Hücresi
CB	İletkenlik Bandı
VB	Değerlik Bandı
J _{sc}	Akım Yoğunluğu
FF	Doluluk Faktörü
V _{oc}	Açık Devre Potansiyeli
V _{max}	Maksimum Potansiyel
J _{max}	Maksimum Akım Yoğunluğu
IPCE, PCE	Akım Dönüşüm Verimi
THT	Trietilamin Hidrotiyosiyanat
TMS	Tetrametilsilan

DBH	2,5-Dihydroxybenzoic acid
DIT	Dithranol
MS	Maldi spektrumu
PDT	Fotodinamik Terapi
NIR	Yakın Kızılötesi Bölge
S	İletkenlik
S_0	Eksponansiyel sabit
E_a	Aktivasyon Enerjisi
σ	Elektriksel iletkenlik
SubPc	Subftalosiyanın
FE	Faradaik Verim
CS	Katalitik Seçicilik
Ru	Rutenyum
NHE	Normal Hidrojen Elektrot
TBP	Tertbütülpredin
ZnO	Çinko oksit
rpm	Dakikadaki tur sayısı
C60	Fulleren
P3HT	Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl)
PCBM	Phenyl-C61-butyric acid methyl ester
TiO ₂	Titanyum dioksit
PEDOT: PSS	Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) polystyrene sulfonate
ABX ₃	Perovskit yapısı genel formülü
Spiro-OMETAD	2,2',7,7'-Tetrakis[N,N-di(4-methoxyphenyl)amino]-9,9'-spirobifluorene
AlClPc	Kloroaleminyum ftalosiyanın
HTM	Boşluk taşıyıcı malzeme
ETM	Elektron taşıyıcı malzeme
HTL	Boşluk taşıyıcı Katman
ETL	Elektron taşıyıcı Katman
SnO ₂	Kalay Oksit
DSSC	Boya Duyarlı Güneş Hücresi
Pt	Platin

η	Verim
PO_3H_2	Fosfat
COOH	Karboksilik Asit
SO_3H	Sülfonik Asit
ϕ	Kuantum Verimi
TON	Turn Over Number (Geri Dönüş Sayısı)
TOF	Turn Over Frequency (Geri Dönüş Frekansı)
HCOOH	Formik Asit
HCHO	Formaldehit
PV	Fotovoltaik
ΔG_0	Entalpi değeri
$g\text{-C}_3\text{H}_4$	Grafitik Karbon Nitrat
GCE	Glassy carbon Elektrode (Camsı Karbon Elektrot)
WE	Working Electrode (Çalışma Elektrotu)
CE	Counter Electrode (Sayıcı Elektrotu)
RE	Referans elektrot
Ag	Gümüş
E_{0-0}	Enerji bant aralığı
E_{ox}	Oksidasyon enerjisi
E_{red}	İndirgeme enerjisi
λ_{max}	Maksimum Dalgaboyu
H_2O	Su
K_2CO_3	Potasyum Karbonat
DMSO-d_6	Dötoro DMSO (NMR çözgeni)
$\text{CDCl}_3\text{-d}$	Dötoro Kloroform (NMR çözgeni)
ATR	Attenuated total reflectance (Zayıflatılmış toplam yansıma)
CH_2Cl_2	Diklorometan, DCM
TBAFP6	Tetrabütilamonyum hekzaflorofosfat
GC	Gaz Kromatografisi
HER	Hidrojen Üretim Reaksiyonu
Na_2SO_4	Sodyum sülfat
H_2O_2	Hidrojen peroksit
$\text{Zn}(\text{OAc})_2$	Çinko Asetat

DMSO	Dimetilsülfoksit
CHCl ₃	Kloroform
ICH ₃	Metiliodin
Co(OAc)	Kobalt Asetat
IPA	İzopropil alkol
MeOH	Metanol
CoCl ₂	Kobalt Klorür
ZnCl ₂	Çinko Klorür
NaNO ₂	Sodyum Nitrat
H ₂ SO ₄	Sülfürik Asit
ZnPc	Çinko ftalosiyanın
CoPc	Kobalt ftalosiyanın
KOH	Potasyum hidroksit
TEOA	Triethanolamine
P25	TiO ₂ (Toz)
FTO	Fluorine doped Tin Oxide (Flor katkılı kurşun oksit
Li-TFSI	Lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide
PbI ₂	Kurşun iyodür
PbBr ₂	Kurşun Bromür
CsI	Sezyum iyodür
MoO ₃	Molipten oksit
TCA	Tetra Karboksilik Asit
H ₂ PtCl ₆	Kloroplatinik asit
LSV	Lineer Tarama Voltmetri
CA	Kronoamperometri
CV	Döngüsel Voltmetri

1. GİRİŞ

Son yıllarda mevcut enerji kaynağı olarak kullanılan fosil yakıt kaynaklarının azalması ve bu fosil yakıtlarının sebep olduğu küresel ısınma ve çevre kirliliği dünyanın üç büyük sorununu temsil etmektedir. İlerleyen teknoloji ve hızlı nüfus artışı enerji tüketimini arttırırken dünya için oldukça ciddi olan bu iki sorunu da beraberinde getirmektedir. Temel enerji kaynağı olarak fosil yakıtların kullanılması bu sınırlı kaynakların azalmasına yol açarken aynı zamanda atmosferde sera gazlarının birikmesine (önemli miktarda CO₂ emisyonu ve diğer kirlenici gaz emisyonlarının oluşmasına) dolayısıyla iklim değişikliği, biyolojik çeşitliliğin azalması gibi önemli sorunlara yol açmaktadır. Bu sorunların çözümü için son yıllarda fosil yakıtlara alternatif yenilenebilir enerji kaynak arayışı devam ederken, aynı zamanda atmosferdeki CO₂ seviyesinin sabit kalması ve şimdiye kadar oluşmuş CO₂ emisyonlarının depolanması veya faydalı ürünlere dönüştürülmesi için yeni çözümler üretilmesi gerekmektedir. Geleneksel fosil yakıtlara bağımlılığı azaltmak için yeni, alternatif enerji kaynaklarının geliştirilmesi ve verimli bir şekilde kullanılmasını sağlamak amacıyla son yıllarda büyük araştırmalar yapılmaktadır. Yenilenebilir enerji kaynaklarından güneş, rüzgâr, biokütle, hidroelektrik enerji, jeotermal ve diğer karbon nötr enerji kaynakları, fosil yakıtlara göre oldukça sınırlı zararlı etkilerinden dolayı son yıllardaki enerji politikalarının ve bilimsel çalışmaların temelini oluşturmaktadır. Yenilenebilir enerji kaynaklarından güneş enerjisi ise sahip olduğu potansiyelden dolayı üzerinde en fazla çalışılan doğal kaynaktır. Güneş enerjisinden elektrik enerjisi üretimi doğal fotosentezin taklidi olan fotovoltaiik araştırmalar ile sağlanmaktadır. Güneş enerjisini elektrik enerjisine dönüştüren güneş hücreleri üzerinde uzun yıllar araştırmalar yapılmış ve son yıllarda yaklaşık %25 fotovoltaiik verim elde edilmiştir. Güneş hücreleri kullanılan materyallere göre birçok alt başlığa ayrılmaktadır. Ancak bütün güneş hücrelerinde güneş ışığını etkili bir şekilde absorblayan bir fotosensöre ihtiyaç vardır. Bu yüzden son yıllarda bilimsel araştırmalar güneş hücrelerinde kullanabilecek etkili fotosensör arayışı üzerine yoğunlaşmıştır. Doğal porfirinlerin sentetik türevi olan ftalosiyeninler güneş spektrumunun geniş bir bölgesinde güçlü absorbsiyon yapmalarından dolayı, güneş hücrelerinde kullanılan ideal fotosensörlerdir.

Öte yandan, fosil yakıtlara alternatif enerji kaynaklarının geliştirilmesi için önemli çabalar harcanırken, aynı zamanda atmosferdeki CO₂ seviyesinin sabit kalması, mevcut CO₂ emisyonlarının depolanması veya faydalı ürünlere (karbonlu yakıtlara ve katma değeri yüksek kimyasallara) dönüştürülmesi için yeni çözümlere ihtiyaç vardır. CO₂ fotokimyasal, elektrokimyasal ve biyolojik proseslerle indirgenerek sentetik yakıt veya kimya, ilaç ve polimer sanayisinde de hammadde olarak kullanılabilen karbonmonoksit, metan, formaldehit gibi katma değeri yüksek kimyasallara

dönüştürülebilmektedir. Elektrokimyasal kataliz ile CO₂ indirgeme, bu yöntemin ılımlı koşullarda gerçekleşmesi ve elde edilen ürünün reaksiyon parametreleri ile kontrol edilebilir olması açısından diğer yöntemlere üstünlük sağlamaktadır. CO₂ molekülleri çok kararlıdır. Bu nedenle CO₂ indirgeme sürecini desteklemek için etkili elektro katalizörler geliştirmek gereklidir. Bugüne kadar birçok organik ve inorganik bileşik katalizör olarak kullanılmıştır. Bunlar arasında ftalosiyeninler, kimyasal kararlılıkları, kimyasal yapının değiştirilebilmesi ve kolay elde edilebilmeleri açısından dikkat çeken bir katalizör olarak kullanılmaktadır.

Bütün bu bilgilerin ışığında, mevcut tez önerisinde, hem fosil yakıtlara alternatif, güneş enerjisini elektrik enerjisine dönüştüren güneş hücrelerinin verimini arttırmaya yönelik çalışmalar hem de fosil yakıtlarının sebep olduğu CO₂ emisyonunun azaltılarak faydalı ürünlere dönüştürmeye yönelik bilimsel araştırmalar yapılmıştır. Tez çalışmasında yeni ftalosiyenin türevleri sentezlenmiş ve güneş hücrelerinde ışık absorblayıcı fotosensör olarak fotovoltaiik performansları test edilmiştir. Ayrıca yeni ftalosiyenin türevleri, katalitik uygulamalarda kullanılarak CO₂'in elektro katalitik indirgeme ve hidrojen üretimi gibi uygulamalarda katalizör olarak kullanılarak aktiviteleri test edilmiştir.

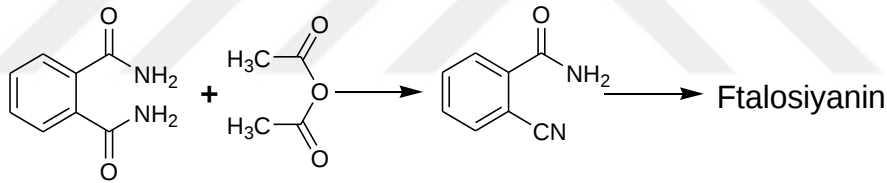
2. KAYNAK ARAŞTIRMALARI

2.1. Ftalosiyeninler

2.1.1. Keşfi ve Özellikleri

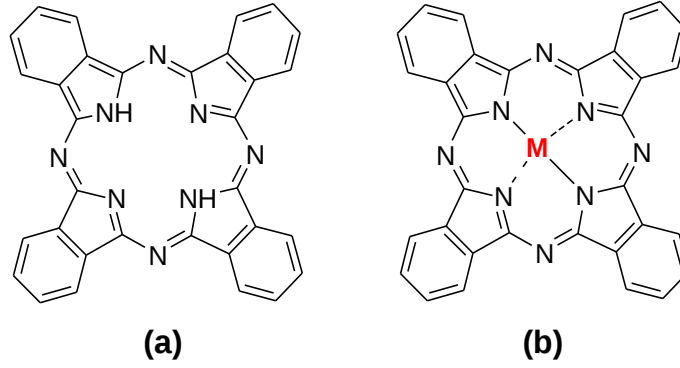
Ftalosiyeninler eşsiz elektronik ve kimyasal yapıya sahip olduğundan geçmişten günümüze oldukça farklı alanlarda kullanılmış ve bu çalışma alanlarına yönelik çok sayıda uygulamalar ve araştırmalar yapılmaya devam edilmektedir.

Ftalosiyenin (Pc) terimi yunanca nafta ve siyanin kelimelerinin bir araya gelmesi ile türetilmiştir [1]. Bu terim ilk defa 1933 yılında Prof. Reginald P. Linstead tarafından kullanılmasına rağmen keşfi 1907 yılında Braun ve Tscherniac tarafından gerçekleştirilen asetik anhidrid ve ftalamidden o-siyanobenzamid sentezi yaptıkları sırada renkli bir yan ürün olarak elde edilmiştir (Şekil 2.1.) [2].



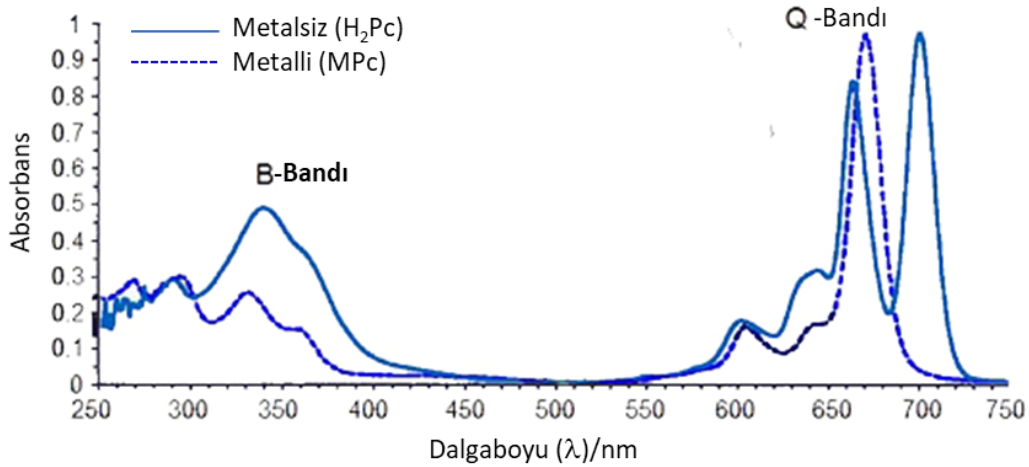
Şekil 2.1. O-siyanobenzamid sentezi.

Ftalosiyeninler, 4 izoindol ünitenin azot atomları ile birbirine bağlandığı 8 karbon (C) ve 8 azot (N) atomundan oluşan makrosilik bileşiklerdir. Ayrıca yapısında 18 π -elektronuna ve oldukça geniş π -delokalize yüzeye sahip düzlemsel moleküllerdir. Metalli ve metalsiz olmak üzere iki farklı şekilde sınıflandırılabilirler (Şekil 2.2.). Bu aromatik bileşikler ısı ve kimyasal kararlılığa sahiptir. Metalsiz (H₂Pc) olan bileşikler hava da 400-500 °C'ye kadar bozulmadan dayanırlarken metalli (MPc) olanlar 700 °C'ye kadar dayanırlar [3].



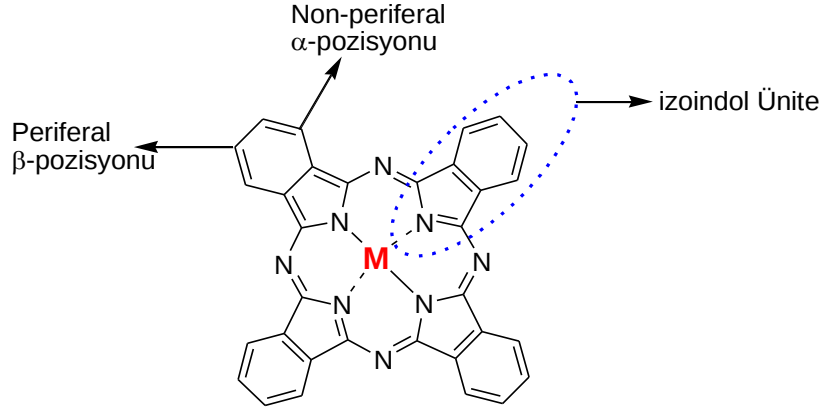
Şekil 2.2. Metalsiz (H_2Pc) (a) ve Metalli (MPc) (b) Ftalosiyanın molekül yapıları.

Pc'lerin elektronik absorpsiyon spektrumu Q-bandı (Soret) ve B-bandı olmak üzere iki ana bandı gösterir (Şekil 2.3.). HOMO-LUMO geçişleri ile ilgili Q-bandı genellikle 620 - 700 nm aralığında gözlenir ve bu aromatik bileşiklerin yeşil ya da mavi tonlarında olmasının temel sebebidir [4].



Şekil 2.3. MPc ve H_2Pc Molekülünün absorpsiyon spektrumu.

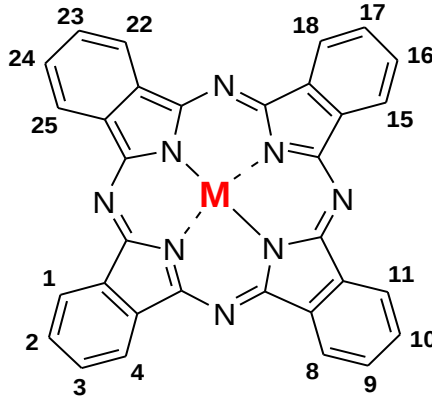
Ftalosiyanın temel yapısı dört izoindol ünite ve merkez atomdan oluşur. Metalsiz ftalosiyanın merkez atom iki hidrojenle meydana gelirken metaller ftalosiyanın 70'den fazla farklı elementi merkez atom olarak kabul edilip türevlendirilebilirler [5]. Ayrıca kullanılacağı uygulama alanına göre ftalosiyanın halkasına farklı substitüe gruplar periferel (β -pozisyonu) ya da non-periferel (α -pozisyonu) pozisyonlarından bağlanıp istenilen özellikler sağlanabilir.



Şekil 2.4. Ftalosiyanın Halkasının kısımları.

2.1.2. Adlandırılması

Ftalosiyanın aromatik bileşikleri için belli bir numaralandırma sistemi kabul edilmiştir. Halka üzerinde substitüe grupların bağlanabileceği uygun 16 konum bulunur. 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24 numaralı karbon atomları periferal (çevresel) ve 1, 4, 8, 11, 15, 18, 22, 25 numaralı karbon atomları non-periferal (çevresel olmayan) konumlardır [6, 7].

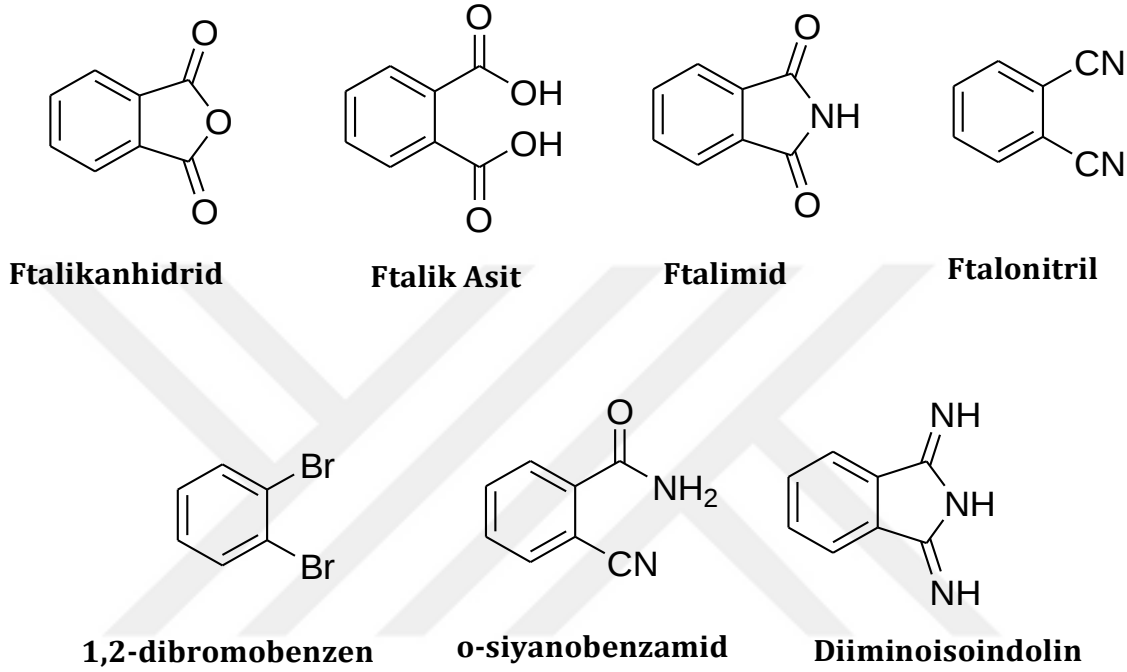


Şekil 2.5. Ftalosiyanın molekülü için numaralandırma sistemi.

2.1.3. Sentez Yöntemleri

Ftalosiyanın keşfinden bu yana çok farklı sentez yöntemleri geliştirilmiş ve elde edilen ürünlerin daha yüksek verimlerde ve daha saf şekilde eldesi sağlanmıştır [8]. Bu sentez yöntemlerinde ftalikanhidrid, ftalik asit, ftalimid, ftalonitril, 1,2-dibromobenzen, o-siyanobenzamid

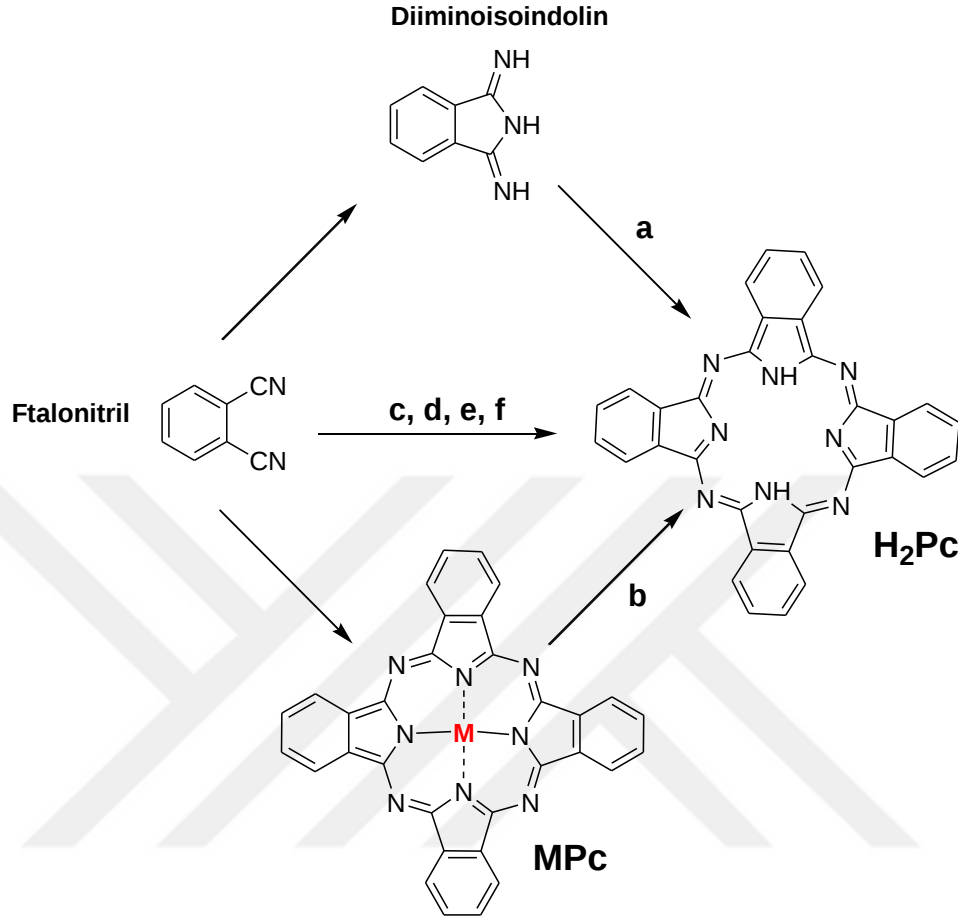
ya da diiminoisoindolin gibi bileşikler başlangıç malzemesi olarak kullanılmıştır. Bu bileşiklerin (Şekil 2.6.) doğrudan ısıtılması ya da kaynama noktası yüksek çözücüler içerisinde siklotetramerizasyon reaksiyonu gerçekleştirilmesiyle ftalosiyanin türevleri sentezlenebilir [4a, 9].



Şekil 2.6. Ftalosiyanin sentezinde kullanılabilecek bazı başlangıç malzemeleri.

2.1.3.1. Metalsiz Ftalosiyanin (H_2Pc) Sentezi

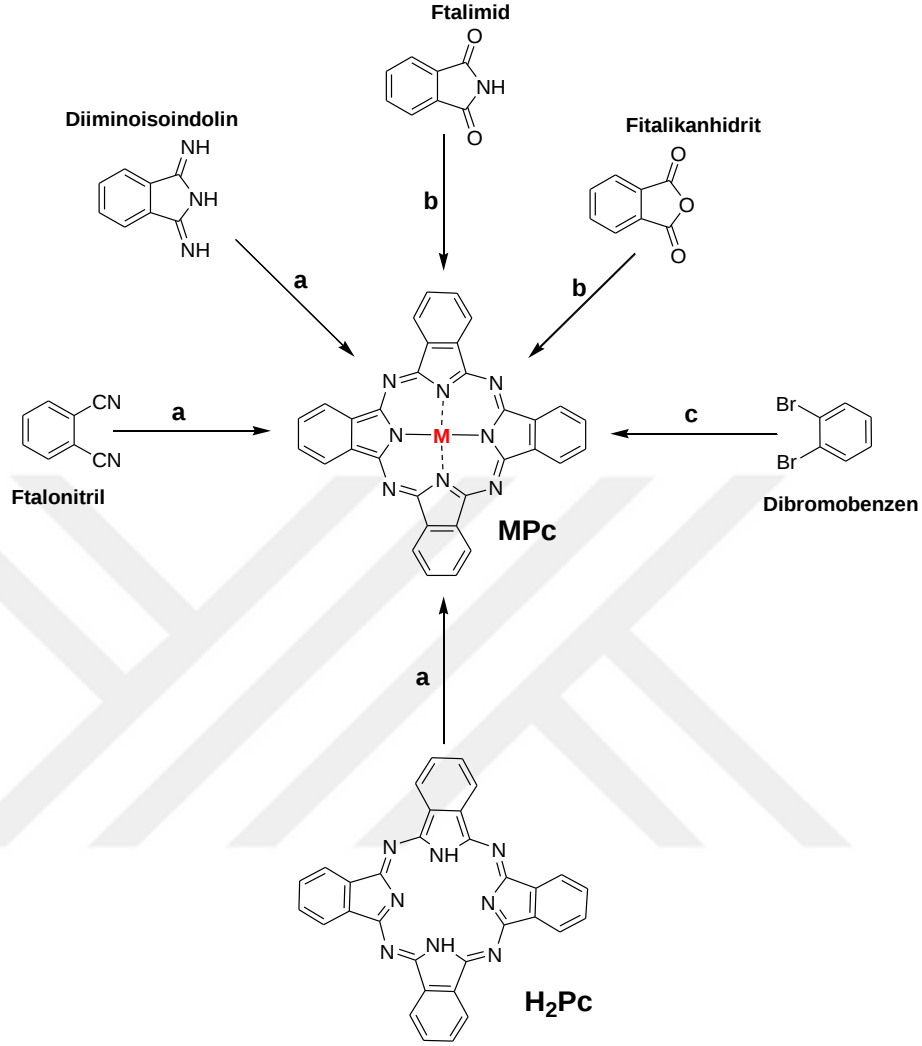
Metalsiz ftalosiyaninler (H_2Pc) genellikle ftalikanhidrid, ftalimid, ftalonitril, diiminoisoindolin türevleri başlangıç maddeleri kullanılarak sentezlenirler. Sentezler arasında en yüksek verim ve saflık derecesi ftalonitril ya da diiminoisoindolin bileşikleri kullanıldığında elde edilmiştir (Şekil 2.7.). Ayrıca metalli ftalosiyaninlerin yapısından metalin koparılması ile de elde edilebilir [10].



Şekil 2.7. H₂Pc Sentez yöntemleri **a)** DMAE, **b)** Metal'in koparılması, **c)** ısı, **d)** n-pentanol ve Li, **e)** DBU, DMAE, alkol, **f)** hidrokinon.

2.1.3.2. Metalli Ftalosiyenin (MPc) Sentezi

MPc'lerin en yaygın sentez yöntemi başlangıç malzemesi olarak ftalonitrilin ve metal tuzunun ısıtılması ile elde edilmesidir [11]. Ancak bu yöntem yüksek sıcaklıklarda gerçekleştiği için düşük termal kararlılığa sahip olan substitüentler için olumlu sonuç vermez. Bu yüzden MPc'lerin elde edilmesinde ftalonitril ve metal tuzu kaynama sıcaklığı yüksek olan çözücüler (DMF, DMAE, n-pentanol...vs.) içerisinde kaynatılarak elde edilir. Bunun yanı sıra metalsiz ftalosiyeninlerin (H₂Pc) metal tuzu ile DMF ortamında 150 °C gibi yüksek bir sıcaklıkta kaynatılması ya da metal tuzu ile mikro dalga kullanılarak sentezlenmesi mümkündür [12, 13]. Ayrıca ftalamid veya ftalik anhidrid ile metal tuzunun amonyum molibdat varlığında yüksek sıcaklıklarda sentez gerçekleştirilebilir [14, 15] (Şekil 2.8.).



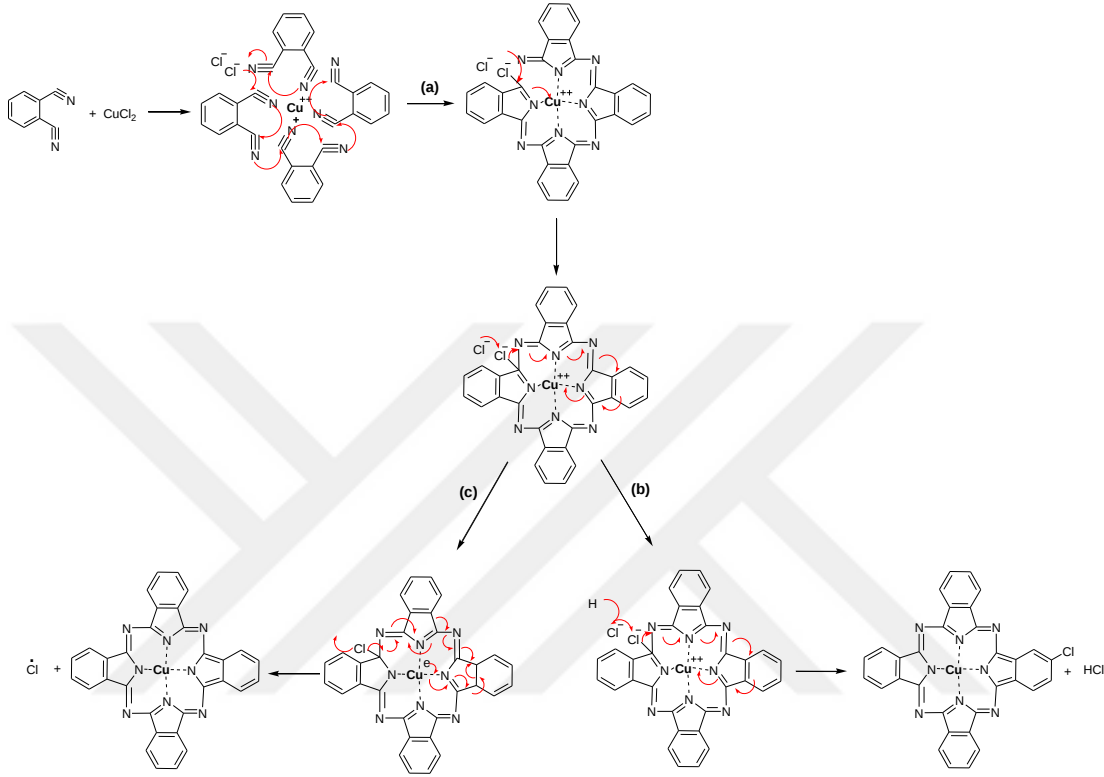
Şekil 2.8. MPc Sentez yöntemleri a) Kaynama noktası yüksek çözücü (DMAE, DMF, n-pentanol...vs.) ve Metal tuzu, b) Üre, metal tuzu ve nitrobenzen c) Bakır siyanür, DMF veya Pridin.

2.1.4. Ftalosiyanın Halkasının Oluşumu.

Başlangıç maddelerinin ve reaksiyon şartlarının çeşitliliği ayrıca reaksiyonların yüksek sıcaklıkta gerçekleşmesi gibi sebeplerden dolayı ftalosiyanın oluşum mekanizmasını detaylı olarak analiz etmek oldukça zordur. Fakat tüm bu olumsuzluklara rağmen mekanizma için bazı öneriler mevcuttur [16]. Bu öneriler arasından en kabul göreni ftalik asitlerin (ftalonitril) üre ile yüksek sıcaklıklarda eritilerek ftalik anhidrite dönüşmesiyle gerçekleşen mekanizmadır. Bu mekanizma dahi tam olarak analiz edilememiştir [17].

Ticari olarak Bakır Ftalosiyanın (CuPc) üretmek için iki önemli süreç vardır. Biri ftalonitrili diğeri ise ftalik anhidriti başlangıç malzemesi olarak kabul eder. Başlangıç ftalonitril olduğunda

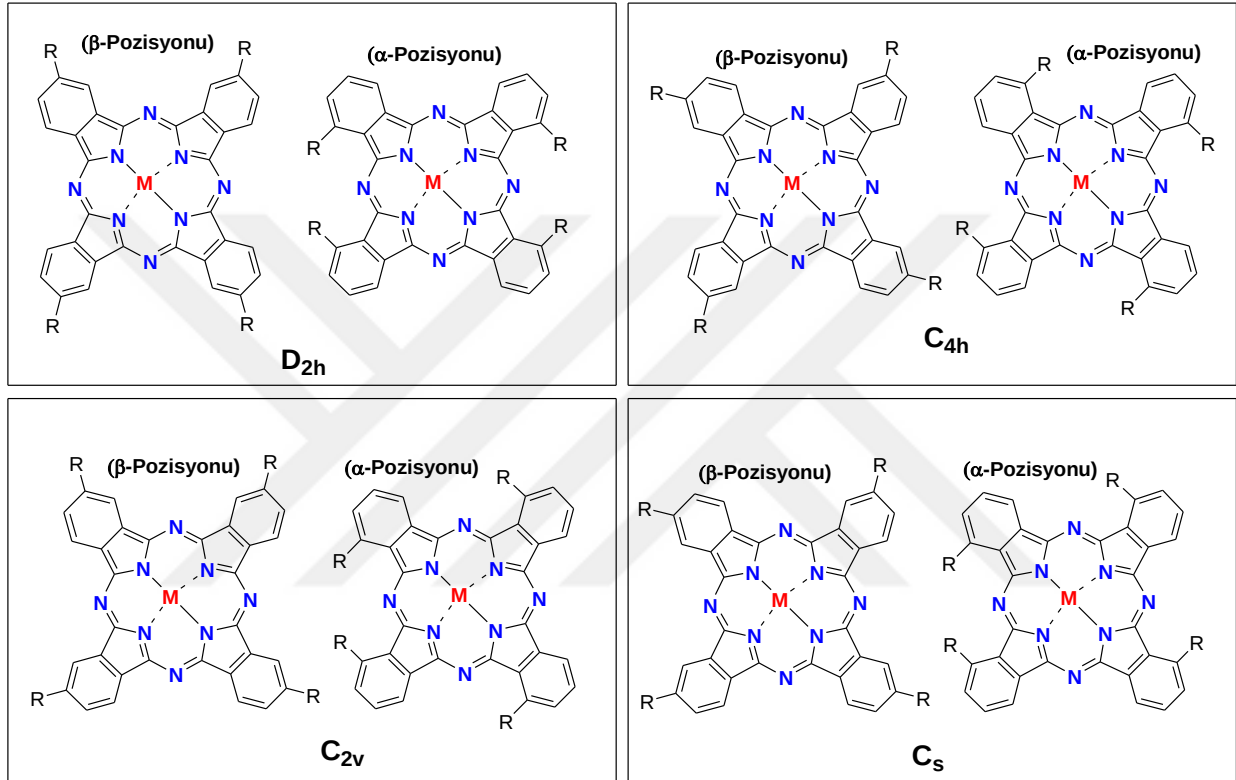
genellikle daha saf ürünler elde edilir. Örnek olarak bakır ftalosiyaninin (CuPc) ftalonitrilden elde edilmesi sırasında meydana gelen halka oluşum mekanizma önerileri Şekil 2.9.'da verilmiştir.



Şekil 2.9. Ftalosiyanin halka oluşum mekanizması.

Siklizasyonun klor anyonunun bakır iyonu tarafından aktif hale getirilen nitril grubunun elektrofilik karbonuna bağlanmasıyla başladığı varsayılır. Klor anyonunun bağlanmasıyla tetramerizasyon tetiklenmiş olur (Şekil 2.9.(a)). Tetramerizasyonu başlatan bu klor nükleofili makrosaykıl komplekse iki elektron vererek kloronyum iyonuna yükseltgenir. Bu şekilde oluşan kloronyum iyonu ya doğrudan aromatik halkada 4 pozisyonuna bağlanacak ya da bir klorür molekülü oluşturmak için diğer klor iyonu ile birleşecektir. Aromatik halkaya 4 pozisyonundan bağlanması sonucunda mono-kloro ftalosiyanin ve hidrojen klorür (HCl) gazı oluşturarak reaksiyonu tamamlayacaktır (Şekil 2.9.(b)). Reaksiyon mekanizması bakır iyonunun oksitlendiği durumda yani makrosaykıl halkayı oluşturmak için bir elektron verdiğinde serbest radikal yoluyla açıklanabilir. Porfirin halkasının konjüge olarak tamamlanması için gerekli olan diğer elektron yükseltgenerek klor radikaline dönüşen klorür nükleofili tarafından sağlanır (Şekil 2.9.(c)).

Tetra substitüentli ftalosiyanın sentezi gerçekleştirildiğinde ürün olarak 4 farklı izomer karışımı elde edilir. Bu izomer karışımı kullanılan ftalonitrilde substitüent grubun bağlı olduğu pozisyona (periferel, β -pozisyonu ya da nan-periferel, α -pozisyonu) göre değişmeksizin D_{2h} , C_{4h} , C_{2v} , C_s , şeklinde belirtilir [18]. Şekil 2.10.'da bu izomer yapıları gösterilmiştir.



Şekil 2.10. Tetra substitüentli ftalosiyanın izomer yapıları.

2.1.5. Ftalosiyanın Saflaştırılması

Ftalosiyanın spektroskopik karakterizasyonlarının yapılabilmesi için saflaştırma işlemleri oldukça önemlidir. Ancak karşılaşılan çözünme zorluğu Pc'lerin kromatografik ve kristallendirme yöntemi ile saflaştırma işlemlerini zorlaştırırken sahip oldukları yüksek termal ve kimyasal kararlılık bu işlemlerde bize avantaj sağlamaktadır. Substitüe olmamış H_2Pc ve MPc 'ler için saflaştırma derişik sülfürik asit ile çözüp soğuk su ya da buz ile yeniden çökmesi sağlanarak yapılabilmektedir. Çözünürlük problemi farklı substitüe grupların ftalosiyanın yapısına katılmasıyla giderilebilir ve eksraktsiyon ve kristallendirme işlemi ile saf ürünler elde edilebilir [19]. Substitüe edilmiş ftalosiyanın edilmemişlere göre kararlılıkları daha düşüktür. Bu yüzden derişik sülfürik

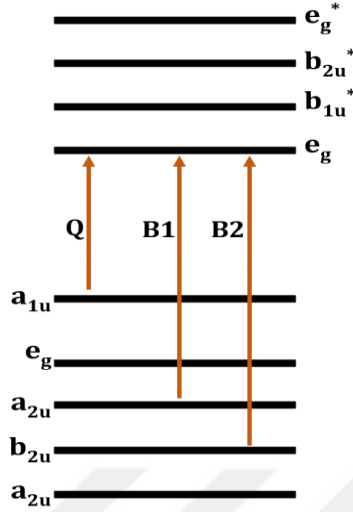
asitle saflaştırma işlemi yapıldığı takdirde yapının bozulmasına sebep olunabilir. Substitüe gruplar bağlanarak çözünürlük özellikleri arttırılan ftalosiyeninler HPLC (Yüksek Basınçlı Sıvı Kromatografisi) [20], alümina kolon kromatografisi (preparatif jel permitasyon kromatografisi) [21], ve süblimasyon [6] yöntemleri kullanılarak saflaştırılabilirler.

2.1.6. Ftalosiyeninlerin Karakterizasyonu

Ftalosiyeninlerin karakterizasyon işlemlerinde tüm organik bileşikler için yapılabilen Ultraviyole-Görünür Spektrum (UV-Vis), Nükleer Manyetik Rezonans Spektrumu (NMR), Kütle Spektrumu (MALDI) ve Infrared Spektrum (FT-IR), gibi temel spektroskopik yöntemler kullanılmaktadır.

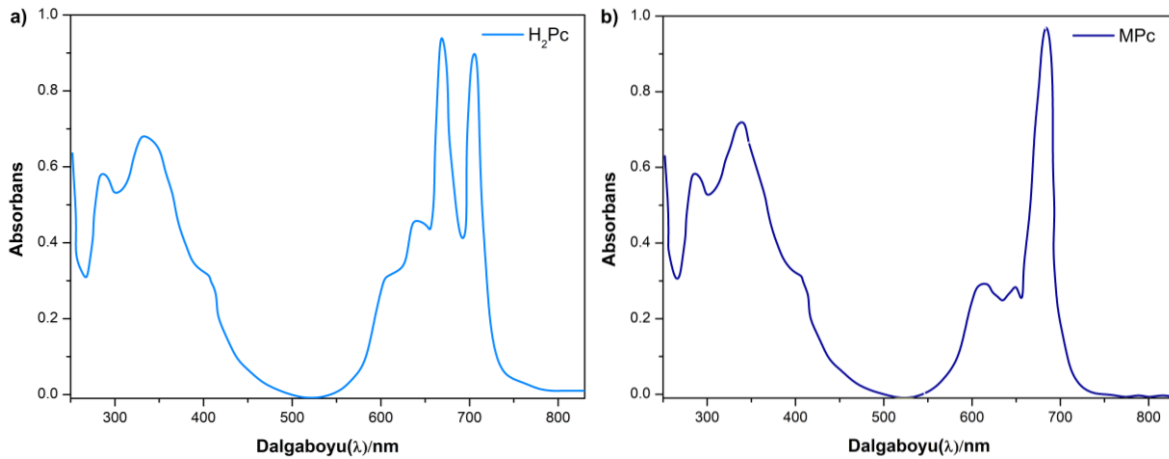
2.1.6.1. Ultraviyole-Görünür Spektrum (Uv-Vis) Yöntemi

Düzlemsel bir yapıya ve 18 π -elektron sistemine sahip elektronca zengin olan ftalosiyenin molekülleri UV-Vis bölgede şiddetli absorbsiyon pikleri gösterirler [4d]. Organik çözücüler ile çözünen ftalosiyeninlerin UV-Vis spektrumunda B-Bandı (Soret band) ve Q-Bandı olmak üzere iki ana pike sahiptirler [22]. Soret band (B-Band) a_{2u} veya b_{2u} simetrlili orbitaller ile e_g simetrlili orbital arasındaki π - π^* geçişleri hakkında bilgi verir ve substitüentler, çözücü cinsi, metal iyonu ve değerliğine göre değişiklik gösterir. Q-Band ise yapının simetrisi ve a_{1u} simetrlili temel halden (HOMO) e_g simetrlili uyarılmış hal (LUMO) enerji seviyeleri arasındaki π - π^* geçişlerinden kaynaklanır (Şekil 2.11.) [23]. Q bandının şiddeti ve yeri, hazırlanan çözeltinin konsantrasyonuna, kullanılan çözücünün cinsine, yapıya bağlanan substitüentlere, merkezdeki metal iyonuna ve yapının çözücü içerisindeki agregasyona bağlı olarak değişiklikler gösterebilir [18].



Şekil 2.11. Ftalosiyanın UV spektrumundaki elektron geçişleri.

Metalli ftalosiyaninlerde (MPc) merkezdeki metal iyonu ile bağ yapabilen eşdeğer dört azot atomu bulunduğundan şiddetli ve keskin tek bir Q-bandı gözlenir [24, 25]. Bunun sebebi MPc'nin sahip olduğu D_{4h} simetrisidir. Fakat metalsiz ftalosiyaninler (H_2Pc) için merkezdeki metal iyonunun yokluğunda N-H bağı yapan azot atomlarının simetriyi değiştirmelerinden kaynaklı iki pik gözlemlenir (Şekil 2.12.) [26]. Metalsiz ftalosiyaninler ise D_{2h} simetrisine sahiptirler. Metalli ftalosiyaninlerden metalsiz ftalosiyaninlere doğru en düşük boş moleküler orbital'de (LUMO) yörünge değişimi meydana geldiği için ftalosiyaninlerin UV spektrumlarında farklılıklar gözlenir.



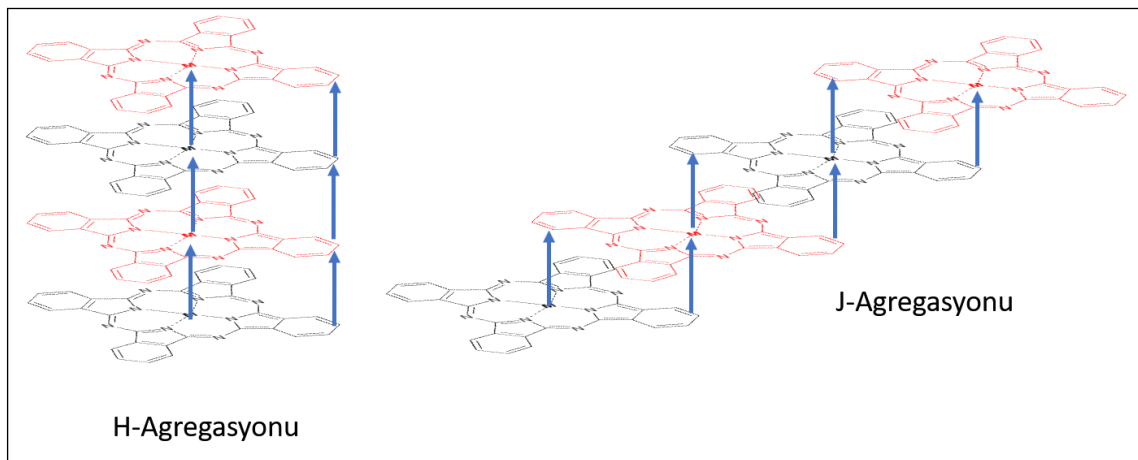
Şekil 2.12. H_2Pc ve MPc UV-Vis Spektrumları.

2.1.6.1.1. Ftalosiyanın Yapısındaki Simetrinin Uv-Vis Spektrumuna Etkileri

MPc'den H₂Pc'e doğru geçişte simetri azalır (D_{4h} ' dan D_{2h} ' e geçiş) ve LUMO seviyesinde dejenerasyon gerçekleşmesi H₂Pc'lerde Q bandının yarılmaya sonuclanır. Bu yüzden metallsiz ftalosiyanınların UV-Vis spektrumunda çift pik (bant) gözlenirken, MPc spektrumunda tek ve daha şiddetli bir pik gözlenir. Substituentless MPc'ler D_{4h} simetrisine sahiptirler. Mezo pozisyonunda bulunan azotların protonlanması sonucunda simetri değişimi gözlenir. Azotlardan birinin protonlanması sonucu simetri D_{4h} ' dan C_{2h} ' a düşecektir. Dönüşüm sonucu Q bandında yarıma ve kayma gözlenir. Mezo pozisyonundaki azot atomlarının ikisinin veya üçünün protonlanması ise simetriyi sırasıyla C_{2v} ve D_{2h} ' a dönüştür. Tüm azot atomlarının protonlanması sonucunda ise simetri tekrar D_{4h} 'a dönüştür [18].

2.1.6.1.2. Agregasyon

Agregasyon, düzlemsel yapıya sahip ftalosiyanınların çözücü ortamında moleküller arası çekim kuvvetlerinden dolayı bir araya gelip üst üste kümelenmeleridir. Pc'ler sahip oldukları 18π -elektron sistemlerinden ötürü fazlasıyla agregasyona meyillidirler. Agregasyon, çözücüye, periferik pozisyona bağlanan substitüe gruba, merkezdeki metal iyonuna, sıcaklığa ve hazırlanan çözeltinin konsantrasyonuna bağlı olarak değişiklikler gösterebilir [27]. Ftalosiyanınlarda yaygın olarak görülen iki tip agregasyon söz konusudur. Birincisi Pc halkalarının moleküller arası Van der Waals çekimlerinden kaynaklı yüzyüze bir kümelenme söz konusu ise *H*-agregasyonu, yanyana kümelenme söz konusu ise de *J*-agregasyonu olarak adlandırılmaktadır [28, 29].

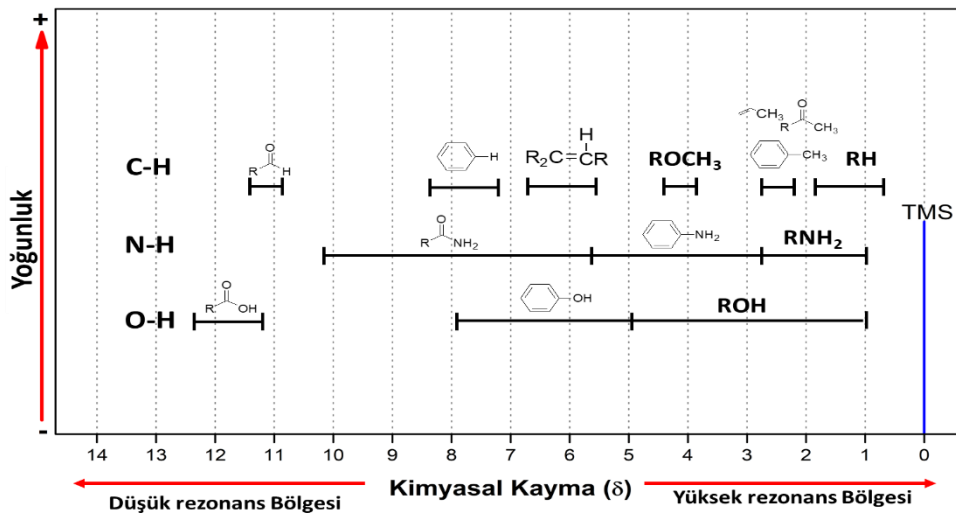


Şekil 2.13. Ftalosiyanınların yaygın agregasyon şekilleri.

Hazırlanan çözeltilerin konsantrasyonu ve kullanılan çözücünün polaritesi arttıkça agregasyon artacağından Q-bandının şiddeti azalır [30]. Agregasyon ftalosiyanın genel uygulama alanlarında çözülmesi gereken birincil problemdir. Agregasyonu engellemek için Periferel ya da Non-periferel konumlara farklı substitüe gruplar eklenebilir. Aynı zamanda eklenen bu gruplar Pc'lerin Q-bandının konumunun değişmesini de sağlarlar [31].

2.1.6.2. Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) Yöntemi

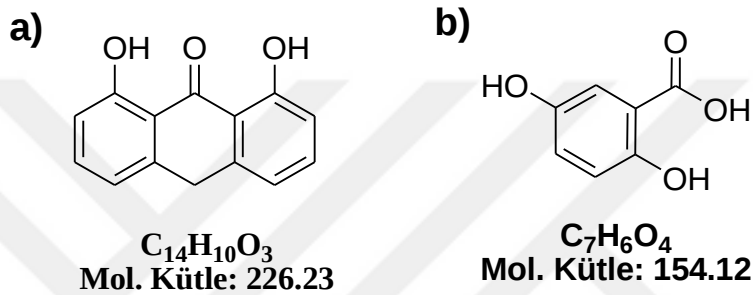
Aromatik bileşiklerden olan ftalosiyanın sahip oldukları makrosiklik özelliklerinden ötürü proton NMR spektrumunda (^1H -NMR) geniş diyamanyetik halka kayması gözlenir. NMR spektroskopisi Pc'lerin çözünürlük özellikleri ile doğrudan ilişkili olduğundan çözünürlüğü az olan ftalosiyanın yapılarının aydınlatılmasında kullanılamayabilir. Fakat farklı substitüe gruplar bağlanarak çözünürlüğü artırılan Pc'lerin ^1H -NMR analizi yapıldığında, aromatik halkaya bağlı protonların sinyalleri düşük rezonans alanında görülürler [32]. Aksiyal konuma bağlı bir ligand bulunuyor ise yüksek rezonans alanına doğru bir kayma gözlenir. Ayrıca NMR spektrumunda elektron donör substitüentler non-periferel konuma bağlanmış ftalosiyanın periferel konuma bağlanan türevlerine göre daha düşük rezonans alanına doğru bir kayma gözlenir [33]. H_2Pc 'lerin proton NMR spektrumuna baktığımızda MPC'lerin spektrumundan farklı olarak ftalosiyanın aromatik yapısından kaynaklı halkanın merkezindeki NH protonları tetrametilsilan (TMS)'den daha yüksek rezonans alanında geniş ve yayvan bir pik olarak görülür [34, 35]. Kuvvetli agregasyon gösteren Pc'lerde halka içindeki proton pikleri görülmeyebilir [36].



Şekil 2.14. Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) Spektrum Bölgeleri.

2.1.6.3. Kütle Spektrumu (MALDI) Yöntemi

Kütle spektrumu (MALDI) yöntemi diğer yöntemler ile beraber ftalosiyaninlerin karakterizasyonunda önemli bir yere sahiptir. Bu yöntem Pc'lerin iyon kararlılıkları ve parçalanma ürünleri hakkında bilgi verir [37]. Ftalosiyaninler için MALDI analizi yapılırken matriks-destekli lazer desorpsiyon/iyonizasyonu yöntemi ve matriks olarak 2,5-Dihidroksibenzoik asit (DBH) ve Ditranol (DIT) yaygın olarak kullanılır (Şekil 2.15.).



Şekil 2.15. MALDI Analizinde Kullanılan matriks yapıları, a) Ditranol (DIT), b) 2,5-Dihidroksibenzoik asit (DBH).

2.1.6.4. Infrared Spektrum (FT-IR)

Çözünürlüğü az olan ftalosiyaninler için FT-IR analizi oldukça önemlidir. Her ne kadar ftalosiyanin yapısının büyüklüğü oldukça fazla sayıda band (pik) oluşmasına sebep olarak bir karmaşıklık meydana getirirse de metalli (MPC) ve metallsiz (H_2Pc) ftalosiyanin yapıları arasındaki bariz fark H_2Pc 'nin merkezinde bulunan NH bağlarından kaynaklı $3000-3300\text{ cm}^{-1}$ civarında gelen N-H gerilme bandı ve 1540 cm^{-1} civarında bulunan N-H eğilme bandıdır. Aromatik halkadan kaynaklı C-H, C-C, C-N gerilme bantları sırasıyla $3000-3050\text{ cm}^{-1}$, ve $1200-1650\text{ cm}^{-1}$ civarlarında ayrıca C-H eğilme bantları da $750-800\text{ cm}^{-1}$ arasında görülmektedir. Yaygın olarak 1610 cm^{-1} 'de görülen pik benzen halkasında bulunan C=C bağına aittir [38]. Aşağıdaki tabloda bazı bağ türlerinin FT-IR spektrumunda band aralıkları verilmiştir (Tablo 2.1.).

Tablo 2.1. Bağlara ait FT-IR spektrum band aralıkları.

Frekans, cm⁻¹	Bağlar	Fonksiyonel Gruplar
700-610 (b, s)	-C=C-H ve C-H bağı	Alkinler
725-720 (m)	C-H bağı	Alkanlar
850-550 (m)	C-Cl bağı	Alkil Halojenler
900-675 (s)	C-H bağı	Aromatikler
910-665 (s, b)	N-H bağı	Aminler
950-910(m)	O-H bağı	Karboksilik Asitler
1000-650 (s)	=C-H bağı	Alkenler
1250-1020 (m)	C-N bağı	Alifatik Aminler
1300-1150 (m)	C-H bağı (-CH ₂ X)	Alkil Halojenler
1320-1000 (s)	C-O bağı	Alkoller, Karboksilik Asitler, Esterler, Eterler
1335-1250 (s)	C-N bağı	Aromatik Aminler
1360-1290 (m)	N-O symmetric bağı	Nitro Bileşikler
1370-1350 (m)	C-H bağı	Alkanlar
1470-1450 (m)	C-H bağı	Alkanlar
1500-1400 (m)	C-C bağı (in-ring)	Aromatikler
1550-1475 (s)	N-O asimetric bağı	Nitro Bileşikler
1600-1585 (m)	C-C bağı (halka içindeki)	Aromatikler
1650-1580 (m)	N-H bağı	Aminler
1680-1640 (m)	-C=C- bağı	Alkenler
1760-1690 (s)	C=O bağı	Karboksilik Asitler
1760-1665 (s)	C=O bağı	Karboniller (general)
2260-2100 (w)	-C=C- bağı	Alkinler
2260-2210(w)	C=N bağı	Nitriller
2830-2695 (m)	H-C=O ve C-H bağı	Aldehitler
3000-2850 (m)	C-H bağı	Alkanlar
3100-3000 (m)	=C-H bağı	Alkenler
3100-3000 (s)	C-H bağı	Aromatikler
3330-3270 (n, s)	-C=C-H ve C-H bağı	Alkinler (son uç)
3300-2500 (m)	O-H bağı	Karboksilik Asitler
3400-3250 (m)	N-H bağı	Aminler, Amidler
3640-3200 (s, b)	O-H bağı	Alkoller, Fenoller
m=Orta, w=zayıf, s=güçlü, n=dar, b=yayvan		

2.1.7. Ftalosiyanınların Uygulama Alanları

Ftalosiyanınların renk tonu mavi-yeşil aralığındaki skalayla sınırlı olmasına rağmen eşsiz kimyasal ve fiziksel özelliklerinden ve farklı substitüe gruplarla türevlendirilerek amaca uygun hale getirilebilmelerinden dolayı çok geniş bir uygulama alanına sahiptirler. Ayrıca sahip oldukları fotofiziksel, elektrokimyasal ve elektrofiziksel özellikleri tekstil uygulamalarından enerji alanlarına kadar oldukça geniş bir çerçevede kendine yer bulmasını sağlamıştır.

2.1.7.1. Boya Uygulamaları

Pc'lerin sahip oldukları üstün pigment olarak kullanılabilme özellikleri tekstil alanında uygulamalarda rol almasını sağlamıştır [39, 40]. Özellikle manastır mavisi olarak da bilinen Bakır ftalosiyanın (CuPc) bu alanda en önemli olanıdır. CuPc bu alanda endüstriyel ölçüde üretilmeye 1935 yılında başlanmıştır [41]. Bundan kısa bir süre sonra sülfonillenen ftalosiyanınlar mavi-yeşil tonlarında suda çözünür kalıcı boyalar olarak kullanılmaya başlanmıştır [6]. Özellikle boya olarak mükemmel mavi-yeşil tonlarındaki Pc'ler tekstil dışında da kalemler için mürekkep, metal ve plastik malzemelerin renklendirilmesi gibi tekstil dışı alanlarda da kullanılmaktadır.

2.1.7.2. Biyoloji Alanındaki Uygulamaları

Fotodinamik tedavi (PDT), tümör hücrelerine karşı yüksek seçiciliği, düşük maliyeti ve tekrarlanabilirliği nedeniyle kemoterapi ve radyoterapi gibi geleneksel kanser tedavilerine uygun bir alternatif veya yardımcı olması nedeniyle çok dikkat çeken kromoforlar tarafından emilen ışık enerjisinin hücre ölümüne neden olan toksik tekli oksijen üretmek için hücredeki oksijen moleküllerine aktarıldığı tıbbi bir terapötik tedavi yöntemidir [42, 43]. PDT, radyasyon, cerrahi ve kemoterapi gibi zararlı yan etkiler gösteren geleneksel anti-kanser tedavilerine göre tümör seçiciliği, düşük toksisite ve iyi tekrarlanabilirlik açısından önemli avantaja sahiptir [44]. PDT sürecinde, tümör dokusunda bulunan toksik olmayan, belirli bir dalga boyundaki ışığa duyarlı ftalosiyanın ışığı emer ve daha sonra kanser hücrelerinin hasar görmesine ve ölümüne neden olan tekli oksijen (1O_2) gibi sitotoksik reaktif oksijen türlerinin oluşumuna yol açar [45-47]. İdeal foto-uyarıcının dokuların daha derine nüfuz edebilmesi için yakın kızılötesi (NIR) bölgede yüksek absorpsiyon katsayısına sahip olması ve böylece daha kısa dalga boylu ışıktan daha az hasar verilmesi önemlidir. Bu özellikleri Pc'leri PDT için uygun birer foto-uyarıcı olmasına neden olur. Ayrıca, foto-uyarıcının hedef dokuda

seçici bir şekilde birikmesi gerekmektedir [48]. Bu nedenle ftalosiyeninler (Pcs) PDT için etkili uyarıcının birçok temel gereksinimini karşılar [49].

2.1.7.3. Enerji Alanındaki Uygulamaları

Pc'lerin iletkenliği ile ilgili yapılan çalışmalar ağırlıklı olarak anorganik yarı iletkenler için kullanılan band teorisi kullanılarak yapılmıştır. Aslında, ftalosiyeninlerin elektrik iletkenliği sıcaklığa bağımlı olarak aşağıdaki denklemle ifade edilir:

$$S(T) = S_0 \exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right) \quad (1)$$

Bu denklemde S iletkenlik, S_0 eksponansiyel sabit, E_a aktivasyon enerjisi, k Boltzman sabiti ($1,38 \times 10^{-23}$ J.K⁻¹), T sıcaklık değerini göstermektedir. İletkenlikte önemli parametrelerden biri de yük taşıyıcı yoğunluğu ve mobilitydır [50].

$$S = N^* q \mu \quad (2)$$

$$\mu = a T^{-n} \quad (3)$$

Denklem 2 ve 3' te N^* , yük taşıyıcı yoğunluğu (cm⁻³); q, taşınan yük; μ , mobilite (cm².s⁻¹.V⁻¹); a ve n parametreleri ftalosiyeninlerin değerlik ve iletkenlik bantları arasındaki fark ile bağlantılı sabitlerdir ve n, $-3 \leq n \leq 0$ aralığında değişir. Oda sıcaklığında N^* 'nin değeri Pc'ler için $10^8 - 10^{10}$ (cm².s⁻¹.V⁻¹) arasındadır [51]. Katı haldeki ftalosiyeninlerin oda sıcaklığındaki elektriksel iletkenlikleri (σ) 10^{-5} S.cm⁻¹'den daha düşük olduğundan yalıtkan malzemeler gibi davranır [51, 52].

2.1.7.3.1. Fotovoltaik Uygulamalar

Güneş enerjisi en ucuz maliyete sahip yenilenebilir enerji kaynağıdır. Güneşten dünyamızın atmosferine gelen sabit (1370 W/m^2) enerji, elektrik üretimi ve ısınma amacıyla kullanılmaktadır. Ülkemiz sahip olduğu konumdan dolayı güneş enerjisini kullanma imkânı açısından oldukça şanslıdır. Devlet Meteoroloji İşleri Genel Müdürlüğü' nün verilerine göre Türkiye'nin ortalama yıllık toplam güneşlenme süresi günde 7,2 saat yani günlük toplam $3,6 \text{ kWh/m}^2$ civarlarındadır [53]. Güneşten elektrik enerjisi elde edebilmek için kullanılabilecek en etkili araç güneş hücreleridir. Üzerine düşen

güneş enerjisini elektrik enerjisine dönüştüren araçlar güneş hücresi olarak adlandırılırlar. Güneş hücreleri fotovoltaiik prensiplere dayalı olarak çalışırlar, yapılarında fotonlar ile uyarıldığında elektron ve boşluk (pozitif yüklü hole) meydana getiren p-tipi ve n-tipi aktif tabakalar bulunmaktadır. Oluşan bu çiftlerin elektrotlar aracılığıyla birbirinden ayrılıp devreyi tamamlaması sonucu elektrik akımı meydana gelmiş olur.

Günümüzde kullanılan ticari güneş hücreleri silikon tabanlı hücrelerdir. Ancak bu hücrelerin kullanımı maliyetlerinin yüksek olmasından dolayı sınırlıdır. Bundan dolayı inorganik güneş hücrelerine alternatif olarak organik güneş hücreleri geliştirilmiştir. 1839 yılında fizikçi Alexandra Becquerel' in güneş ışığından doğrudan elektrik üretilebileceği üzerine olan çalışmalarıyla başlayan güneş hücrelerinin temeli 1873 yılında elektrik mühendisi olan Willoughby Smith'in selenyum (Se)'un fotovoltaiik etkisini keşfetmesi ve 1876 yılında da William G. Adams'ın selenyum ve platin arasındaki etkileşimle fotovoltaiik olayların gerçekleşebileceğini fark etmesiyle hız kazanmıştır. Bu iki önemli keşfin aracılığıyla yapılan güneş hücresinin yaklaşık olarak %1 verimle çalıştığı tespit edilmiştir. Moser tarafında 1887 yılında yapılan çalışmada ise gümüş halojenür üzerine boya (eritrosin) uygulanmıştır. Fakat 1904 yılında Albert Einstein, fotovoltaiik etki üzerine en ayrıntılı teorik çalışmayı tamamlayarak 1921 yılında Nobel ödülüne layık görülmüştür. Bu teorik çalışmayı uygulamaya koyan kimyager Jan Czochralski güneş hücreleri için monokristalin silikon üretimini keşfetmiştir. Ancak ilk monokristalin silikon kullanılan güneş hücresi 1941'de üretilmiştir. 1932'de yapılan bir çalışmada kadmiyum (Cd) ve selenyum (Se) ikilisinin fotovoltaiik etki gösterdiği bulunmuştur. Günümüzde güneş hücresi üretiminin en önemli materyallerinden biri de CdSe'dir. Germenyum'dan yapılan ilk hücre ise 1951 yılında üretilmiş ve 1958 yılına kadar uzay mekiklerinde güç kaynağının bir parçası olarak kullanılmıştır. Bu arada yapılan ilk silikon hücreden ise %6 verim sağlanmıştır [53].

Güneş hücrelerine olan ilgiyi arttıran önemli etkenlerden biri de 1970'li yıllarda ortaya çıkan petrol krizi olmuştur. Bu kriz tüm dünyada petrol yerine kullanılabilecek yeni malzemelerin ve teknolojilerin geliştirilmesini ivmelendirmiştir. Bunun üzerine 1980'lerde GaAs katkılı çift eklemlili güneş hücreleri ile %22, üç eklemlili tandem hücrelerle %24 ve silikon güneş hücrelerinde ise %20 gibi yüksek verimler elde edilmiştir [54]. Yakın tarihimizde ise dört bağlantılı güneş hücresi ile %46 gibi yüksek bir verimle 2016 yılı laboratuvar rekoru elde edilmiştir [55]. 2017 yılında GaInP/Si kullanılarak çift bağlantılı hücrelerde %33, GaInP/GaAs/Si kullanılan üç bağlantılı da %36 gibi verim rekorları elde edilmiştir [56].

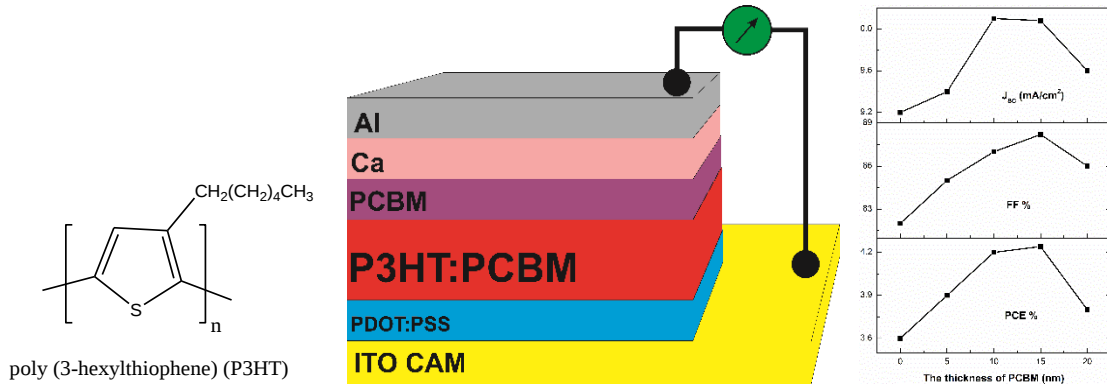
İlk organik güneş hücresi ise 1986 yılında %1 verimle üretilmiş [57] ve zaman içerisinde 1995’de %3 [58], 2000 yılında %3,5 [59], 2005’te %3,8 [60], 2010’da %7,4 [61] ve 2014 yılında %13 [62] gibi artarak ilerleyen verimlerle üretilmeye devam edilmektedir. Organik malzemelerin esnek bir yapıda olması, işleme yöntemlerinin kolay ve maliyetlerinin düşük olması güneş hücresi üretiminde tercih edilmesine sebep olmuştur.

2.1.7.3.1.1. Organik Güneş Hücrelerinin Sınıflandırılması

1986 yılında %1 verimle başlanılan organik güneş hücreleri zamanla geliştirilerek %13’lük verimlere ulaşmıştır ve organik güneş hücreleri üzerine çalışmalara devam edilmektedir. Organik güneş hücreleri yığın hetero-eklemlili, düzlemsel çift katmanlı, boya temelli güneş hücreleri ve yeni gelişmekte olan perovskit güneş hücreleri olarak çalışma prensiplerine göre 4 gruba ayrılabilir.

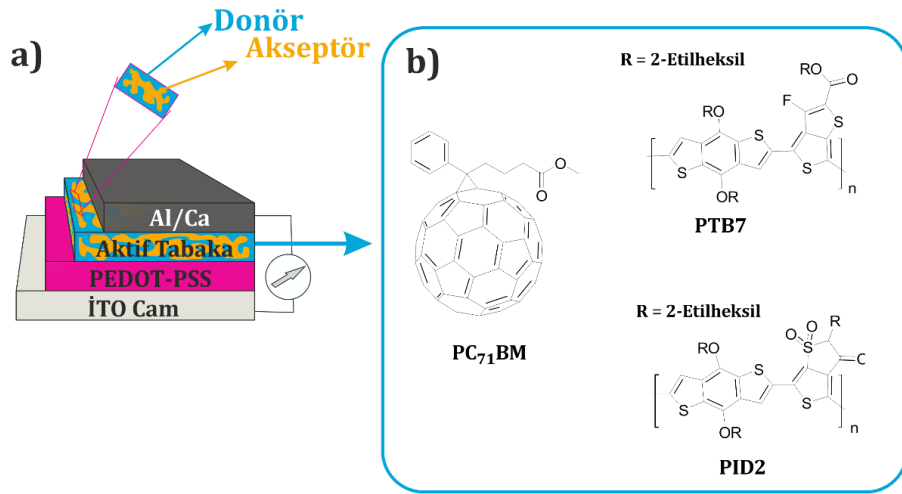
2.1.7.3.1.1.1. Yığın Hetero Eklemlili Güneş Hücreleri

Birbiri içine giren elektron alıcı ve elektron verici (donör ve akseptör) yapılara sahip yığın hetero eklemlili organik güneş hücreleri hafif, esnek ve düşük maliyetli olmalarıyla birçok araştırmaya konu olmuşlardır [63-68]. Son yirmi yılda yeni donör [69-74] ve akseptör [75-79] malzemeler, yüzey mühendisliği [80-83], yeni üretim metotları [84,85] ve yenilikçi hücre mimarileri [86-89] kullanılarak organik güneş hücrelerinin enerji dönüşüm verimlerini iyileştirmek/geliştirmek için büyük çaba sarf edilmiştir. Bu tür hücrelerde kullanılan fotosensörler organik polimer ve küçük moleküller olarak iki sınıfa ayrılır. Polimer türevlerinin arasında en yaygın donör molekül olarak poly (3-hexylthiophene) (P3HT) türevi kullanılır iken fuleren (C60) ve PCBM türevleri en yaygın kullanılan akseptör moleküllerdir [90]. P3HT en yaygın kullanılan donör molekül olmasına rağmen sınırlı dalga boyu emilimi gibi dezavantajlara sahiptir [91]. P3HT polimerinin molekül yapısı ve %4,24 verim elde edilen hücre mimarisi şekil 2.16.’da verilmiştir [92]. 2014 yılında Luyao Lu ve çalışma grubu tarafından gerçekleştirilen çalışmada donör olarak PTB7 ve PID2 molekülleri kullanılırken akseptör olarak PC71BM molekülü kullanılmış ve üçlü bir aktif tabaka meydana getirilmiştir. Aktif tabakanın iki kuvvetli akseptörden oluşması ışık absorblama kapasitesini artırmış buna bağlı olarak da %8,22 gibi yüksek hücre verimi elde edilmiştir [93]. (Şekil 2.17.).



Şekil 2.16. PCBM molekül yapısı, hücre mimarisi ve elde edilen değerler grafiği.

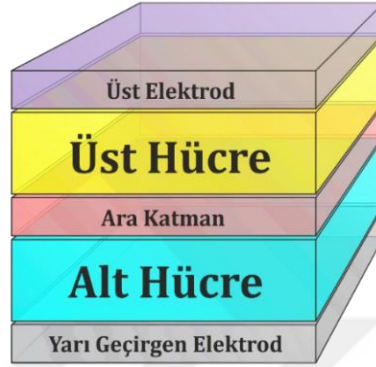
Organik güneş hücresi araştırmacıları tek bir aktif katmanda üç farklı bileşen kullanarak hem düşük hem de yüksek enerjili fotonları toplayabildikleri yeni üçlü organik güneş hücresini geliştirmişlerdir [94-97]. Organik güneş hücrelerinin verimleri arttıkça bu alanda yapılan çalışma sayıları da lineer olarak artmaktadır. Enerji dönüşüm verimi, enerji seviyelerinin hizalanması [98-100], karışımların oluşturulması [101-103], morfolojinin geliştirilmesi [104-107] ve mobilitinin artırılması [108, 109] gibi çeşitli faktörlerden dolayı %10'dan fazla elde edildiği üçlü yapıların kullanıldığı birçok çalışma rapor edilmiştir.



Şekil 2.17. Yığın Hetero-Eklemleri Güneş Hücrelerinde kullanılmış moleküller (b) ve Hücrenin (a) Şematik gösterimi.

Son zamanlardaki çalışmalara bakıldığında yığın Hetero-Eklemleri hücrelere ek olarak tandem güneş hücreleri de oldukça ilgi görmektedir. Birbiri ile karıştırılmamış birden fazla aktif katmanın bulunduğu bir yapıya sahip olan tandem güneş hücreleri birbirine karıştırılmış tek katmandan oluşan

hetero eklemlı güneş hücrelerine göre daha geniş bir spektrumda absorblama yaparak hücre verimini arttırmaktadır [110]. Tandem güneş hücresine ait şematik gösterim şekil 2.18.'te verilmiştir.



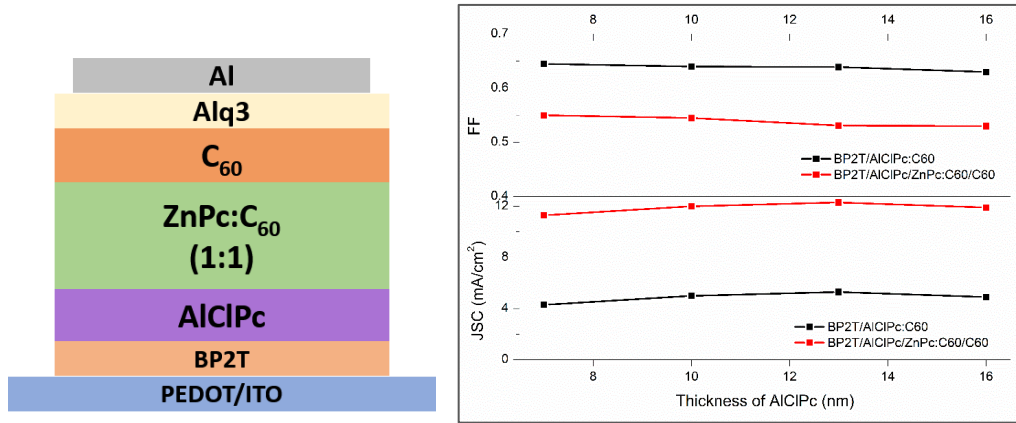
Şekil 2.18. Tandem Güneş Hücresinin Şematik Gösterimi.

Tandem yapısına sahip güneş hücrelerinde donör molekül olarak PTB7-Th polimeri, akseptör molekül olarak da fuleren içeren PC71BM molekülünün kullanıldığı çalışmada hücre verimi %11,3 elde edilmiştir [111].

Chen ve arkadaşları 2012 yılında yapmış oldukları bir çalışmada, paralel tandem güneş hücrelerinde düzlemsel katman olarak 400-900 nm dalgaboyu gibi geniş bir aralıkta güneş ışığını absorblayabildiği ve çinko ftalosiyanın ile birbirini tamamlayıcı özellikteki yüksek kristalli kloroalüminyum ftalosiyanın (AlClPc) filmleri kullanmışlar ve verimi %1,1'den %3,5'e yükseltmişlerdir. AlClPc filmlerin %65 gibi yüksek yük kapasitesi ve taşıma hızından dolayı %3,5'lik bir enerji dönüşüm veriminin yanı sıra kısa devre akım yoğunluğunu 12,15 mA/cm² olarak elde etmişlerdir. Bu çalışmada kullanılan hücre mimarisi ve elde edilen grafikleri (%FF ve J_{sc}) şekil 2.19'de verilmiştir. Ayrıca güneş hücresinden elde edilen parametre değerlerine de tablo 2.2'de yer verilmiştir [112].

Tablo 2.2. Paralel tandem güneş hücrelerinden elde edilen parametre değerleri.

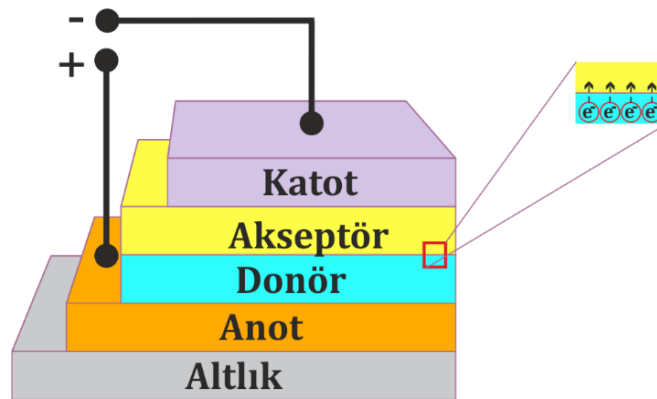
Hücre Yapısı	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA/cm ²)	J _{EQE} (mA/cm ²)	FF	PCE (%)
AlClPc/C ₆₀	0,68	3,12	3,42	0,50	1,1
BP2T/AlClPc/C ₆₀	0,52	6,39	7,16	0,64	2,1
BP2T/AlClPc/ZnPc:C ₆₀ /C ₆₀	0,54	12,15	12,75	0,53	3,5



Şekil 2. 19. Tandem güneş hücre mimarisi ve sonuç grafikleri.

2.1.7.3.1.1.2. Düzlemsel Çift Katmanlı Güneş Hücreleri

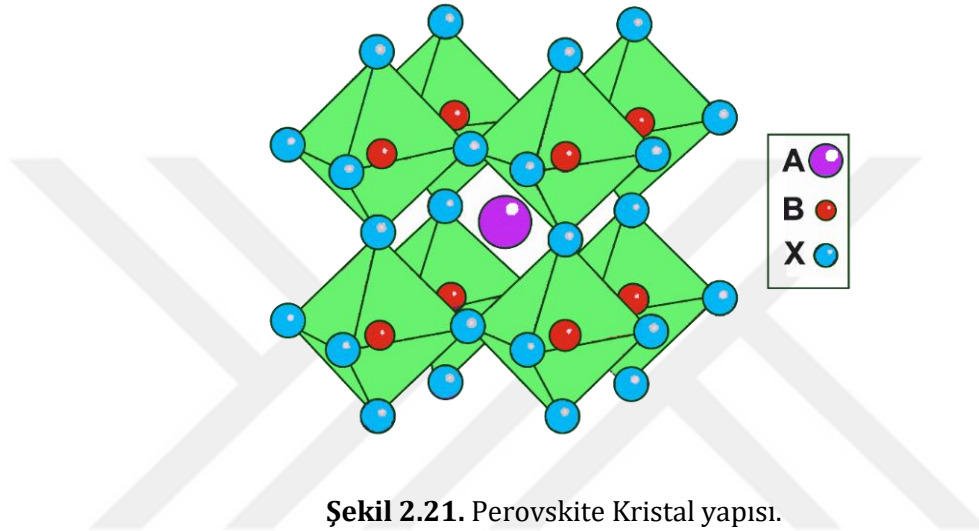
İki tabakalı bir güneş hücresinin tipik yapısı sandviç bir mimariye sahiptir ve katman katman üretilir. Temel bir güneş hücresi olarak, anot tabakası, poli (3,4-etilendioksitofen) ara katman malzemesi, poli (4-stirensülfonat) (PEDOT: PSS), aktif tabaka ve katot gibi dört tabakadan oluşur [113]. Temel çalışma prensibi foto uyarılma ve yeterli enerjiye ulaşıldığında ara yüzeyde yük ayrılması olarak açıklanabilir. Fotonlar ile uyarılan elektronlar donör katmandan akseptör katmana doğru ilerler, oradan da elektrik akımı oluşturmak ve hücredeki döngüyü tamamlamak için harici bir devreye girerler. 1986 yılında Tang tarafından yapılan düzlemsel çift katmanlı güneş hücresinde %1'lik bir verim elde edilmiştir [57]. Düzlemsel çift katmanlı güneş hücresinin şematik gösterimi şekil 2.20.'te verilmiştir.



Şekil 2.20. Düzlemsel Güneş Hücresi Şematik Gösterimi.

2.1.7.3.1.1.3. Perovskit Güneş Hücreleri

Perovskit, 1839 yılında Rus bilim insanı Gustav Rose tarafından keşfedilen kalsiyum titanyum oksitten meydana gelmiş bir mineraldir. Rus mineralog Lev Perovskite tarafından detaylı analizleri sonucu Perovskit ismini almıştır ve genel yapısı ABX_3 şeklindedir. Perovskit kristal yapısı şekil 2.21.'da verilmiştir.

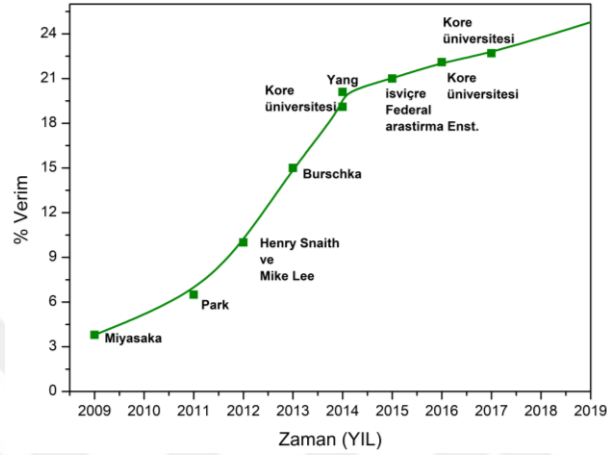


Şekil 2.21. Perovskite Kristal yapısı.

Perovskit güneş hücresi yapısında kalay ya da halojen tuzu ile işlenmiş tabana sahip perovskit yapıdaki aktif katman barındırır. Bu tür hücreler büyük ölçekte üretme sürecinin çok ucuz olmasından dolayı ticari uygulamalar için çok cazip bir seçenektir [114, 115]. Perovskit güneş hücreleri verimlilik açısından en göze çarpan hücrelerden biri olarak ortaya çıkmıştır. Bu yüzden araştırmacılar bu hücreye oldukça ilgi göstermişlerdir. Esneklik, hafiflik ve yarı saydamlık gibi özellikleri bu hücreleri çalışmaların odağına taşımıştır [116].

Perovskit güneş hücresi ilk olarak Miyasaka tarafından 2009 yılında boya duyarlı güneş hücrelerinin mimarisinde titanyum oksit (TiO_2) üzerine ince bir perovskit tabaka konulmasıyla üretilmiş ve güç dönüşüm verimi %3,8 olarak ölçülmüştür. Fakat kullanılan elektrolitin sıvı oluşundan dolayı hücrenin kararlılığı oldukça düşüktür [117]. Aynı mimariyi sadece nanokristalin malzeme olarak kuantum noktaları kullanarak geliştiren Park ve arkadaşları 2011 yılında %3,8'lik hücre verimini %6,5' yükseltmişlerdir. Daha sonra yapı üzerinde yapılan değişiklikler ile 2012 yılında Oxford üniversitesinden Henry Snaith ve Mike Lee verimi %10'a, 2013 yılında Burschka tarafından %15'e, 2014 yılında Kaliforniya üniversitesinden Yang Yang %19,1'e, aynı yıl içerisinde Kore üniversitesinden araştırmacılar %20,1'e, 2015 yılında İsviçre federal araştırma enstitüsü grubu %21 ve son olarak tekrar Kore üniversitesi araştırmacıları 2016 yılının ilk yarısında %22,1'e yılın son

çeyreğinde ise %22,7'e yükselterek perovskit güneş hücrelerinin gelişmesini sağlamışlardır[118-121]. Perovskit güneş hücrelerindeki verim artışı zamana bağlı grafik haline getirilmiş ve şekil 2.22.'de verilmiştir. Günümüzde hala verim ve kararlılık konusundaki çalışmalar devam etmektedir.



Şekil 2.22. Perovskite güneş hücrelerinin yıllara göre verim artışı.

2.1.7.3.1.1.3.1. Perovskite Güneş Hücresinin Yapısı

Hücre konfigürasyonu, perovskit güneş hücrelerinin (PSC) genel performansını değerlendirmek için en önemli faktörlerden biridir. Perovskite güneş hücrelerin gelen ışıkla ilk karşılaşan yüzey olan taşıyıcı (elektron taşıyıcı ve hole taşıyıcı) materyal yapısının normal (n-i-p) ya da ters (p-i-n) olmasına göre ikiye ayrılır. Ayrıca bu iki kategori kendi içerisinde de mezoskopik ve düzlemsel olarak ikiye ayrılır. Mezoskopik yapı gözenekli bir tabaka içerirken, düzlemsel yapı tamamen düzlemsel tabakalar barındırır. Elektron ya da hole taşıyıcı katmanların olamadığı perovskit güneş hücreleri de test edilerek verimlilikleri araştırılmıştır. Özetle şimdiye kadar altı farklı tip perovskit güneş hücresi incelenmiştir: mezoskopik n-i-p konfigürasyonlu, düzlemsel n-i-p konfigürasyonlu, mezoskopik p-i-n konfigürasyonlu, düzlemsel p-i-n konfigürasyonlu, elektron taşıyıcı katman (ETL) bulundurmayan ve hole taşıyıcı katman (HTL) bulundurmayanlar.

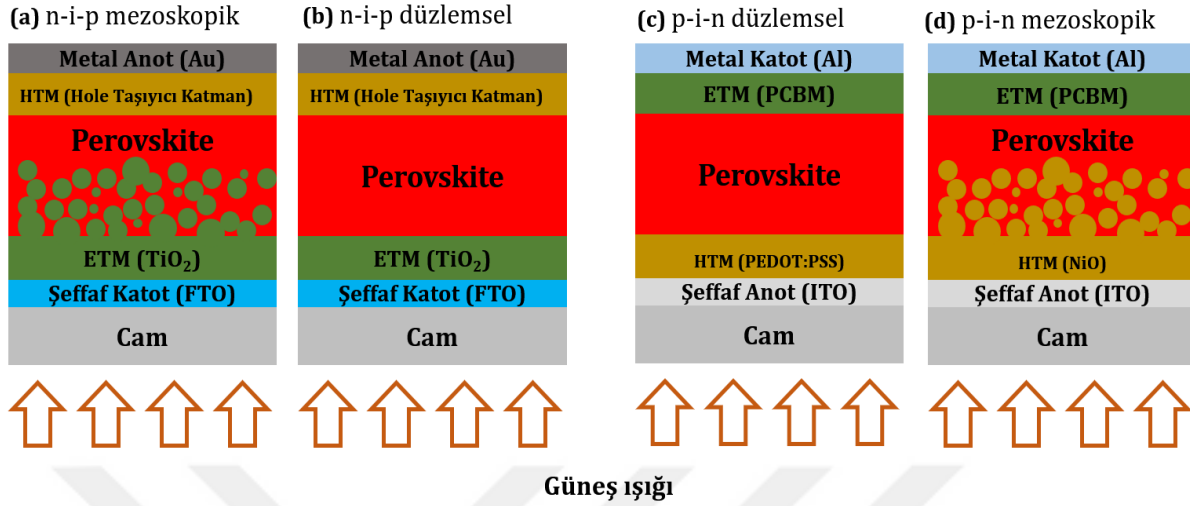
2.1.7.3.1.1.3.1.1. n-i-p Konfigürasyonlu PSC

Geleneksel olarak kabul edilen n-i-p tipi mezoskopik yapı perovskit güneş hücrelerinde (PSC) kullanılan ilk yapıdır, temeli DSSC tipi güneş hücresi mimarisine sahiptir sadece ışık absorblayan boya yerine kurşun halojenür perovskit yarıiletkeni kullanılmıştır [122]. Sıvı elektrolitin katı hole taşıyıcı

bir katmanla (HTM) desteklenmesiyle oluşturulan yeni hücre perovskit güneş hücrelerine olan ilgiyi daha fazla arttırmıştır [123]. Hücre mimarisi iletken bir şeffaf cam ve ardından elektron taşıyıcı katman (ETL) ile başlar. Yapı daha sonra perovskit içeren bir gözenekli metal oksit, ardından hole taşıyıcı katman (HTM) ve metalik bir anot ile kapatılarak tamamlanır (Şekil 2.23.a.). PSC'lerde bu ilk ilerleme fotovoltaiik araştırmalar için önemli bir alan oluşturmuş ve sonucunda diğer PCS konfigürasyonlarının geliştirilmesine yol açmıştır (Şekil 2.23.b-d). ETM ve HTM arasında ışık absorblayan perovskitin bulunduğu gözenekli (mezoskopik) yapının evrimi düzlemsel mimaridir. Gözenekli metal oksit katmanının olmaması genel olarak daha basit bir yapıya yol açar. Bu PCS'i oluşturan farklı katmanlar (perovskit ışık absorblayan katman, elektron taşıyıcı katman, hole taşıyıcı katman, elektrotlar ve perovskit katmanının kendisi) arasındaki ara yüzeyleri dikkatlice kontrol ederek mezo-gözenekli katman olmadan yüksek verimler elde edilmesini sağlar [124].

2.1.7.3.1.1.3.1.2. p-i-n Konfigürasyonlu PSC

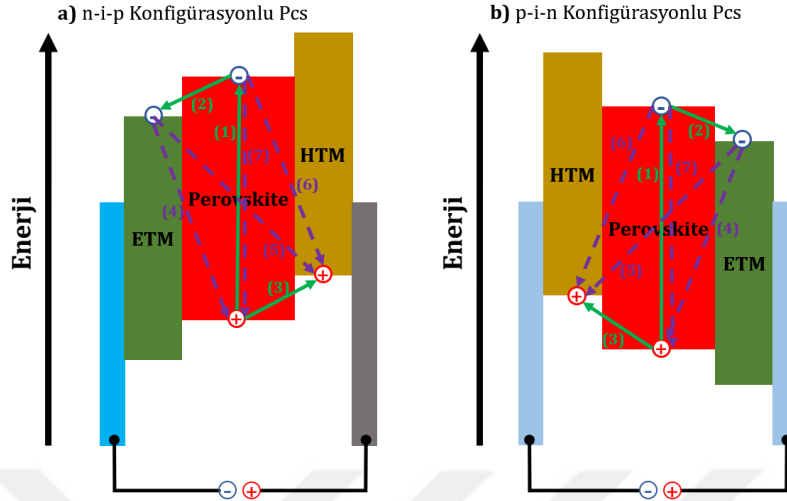
p-i-n konfigürasyonlu PSC organik güneş hücrelerinden türetilmiştir [125]. Bu yüzden p-i-n düzlemsel PSC mimarisi, ilk önce HTM katmanı ve ardından ETM katmanı olacak şekilde devam eder. Hâlihazırda perovskit yapısının hole taşıyıcılarını kendi bünyesinde bulundurduğu Jeng ve arkadaşları tarafından keşfedilmiştir [126]. Bu keşfin ardından ters bir yapısal tasarıma sahip ilk düzlemsel hetero-eklemlili PSC geliştirilmiştir [127]. Bu ilerlemeyle, ters çevrilmiş p-i-n konfigürasyonu seçici tabaka için organikten inorganik malzemelere kadar daha geniş bir malzeme seçeneği ve oksit HTM kullanımında mezoskopik p-i-n hücre mimarisinin oluşturulmasına izin verdi [128, 129]. Düzlemsel p-i-n PSC düşük sıcaklıkta çalışması, ihmal edilebilir histerezis davranışı ile %18 gibi yüksek verimlilik sergiler [130]. Ters p-i-n düzlemsel ve mezoskopik PSC'nin hücre konfigürasyonu Şekil 2.23.c, d.'de gösterilmiştir.



Şekil 2.23. PSC'lerin dört tipik katman yapısının şematik gösterimi.

2.1.7.3.1.1.3.2. Perovskite Güneş Hücresinin Çalışma Mekanizması

Gelen fotonlar şeffaf elektrottan geçerek ışık absorblayan perovskiti uyarır ve malzemedeki elektron-hole çiftlerinin foto-jenerasyonuna yol açar. Elektronlar hollerden ayrılır (1) ve anota geçmeden önce elektron transfer malzemesinin (ETM) iletkenlik bandına (CB) geçer (2). Bu arada perovskitte oluşan holler katota geçmeden önce hole transfer malzemesinin (HTM) HOMO seviyesine aktarılır (3). Yük taşıyıcıların difüzyon hızından dolayı elektron ve holler oldukça verimli bir şekilde aktarılmış olur. Yük transfer süresince non-radiatif rekombinasyonlar (7) dahil olmak üzere ETM/Perovskite/HTM üç ara yüzde meydana gelebilecek yük taşıyıcıların rekombinasyonu (4-6) gibi geri yük transferi istenmeyen yük aktarımlarıdır ve verimi olumsuz yönde etkiler. Aynı zamanda beklenen asıl radiatif rekombinasyonların kinetik süreci [131], elektrotların temas karakteristikleri [132], yük birikimi ve yük taşıyıcıların difüzyon hızları [133], PSC'lerde fotovoltajik dönüşüm verimini etkileyen temel parametrelerdir. PSC'lerin basitleştirilmiş çalışma mekanizmaları ve yük transferleri şekil 2.24.'de gösterilmiştir.



Şekil 2.24. PSC'lerin çalışma mekanizması ve yük transfer şekilleri, a) n-i-p konfigürasyonlu, b) p-i-n konfigürasyonlu.

2.1.7.3.1.1.3.3. İdeal Bir HTM'nin Sahip Olması Gereken Özellikler

Hole transfer malzemeleri (HTM) PSC'lerde, perovskit/HTM ara yüzeyinde etkili bir hole transferinden, istenmeyen yük rekombinasyon süreçlerinin önlenmesinden ve hücre performansındaki iyileşmeden sorumlu önemli bir aktif malzemedir. Hücrenin verimli çalışabilmesi için, HTM'nin enerji seviyeleri perovskitinkilerle uyumlu olması çok önemlidir. Yüksek LUMO seviyesi yararlı elektronları bloklama özelliğiyle düşük elektron ilgisinden emin olunmasını sağlarken HOMO seviyesi etkili bir hole transferi için perovskitten daha aşağıda olmalıdır. Özet olarak ideal bir HTM enerji seviyeleri perovskit ile uyumlu, yüksek hole yoğunluğu, iletkenlik, kimyasal ve termal kararlılık, çözünübilirlik, düşük maliyetli olma gibi özellikleri bünyesinde bulundurmalıdır [134]. Geleneksel Perovskite güneş hücrelerinde HTL malzemesi olarak spiro-OMETAD molekülü kullanılmaktadır. Üçgen piramit şeklinde yapısı bulunan Spiro-OMeTAD molekülünün moleküller arası etkileşimin az olmasından dolayı boşluk yük taşıyıcıların iletiminde yüksek direnç ortaya çıkmaktadır. Bu nedenle boşluk iletimini arttırmak amacıyla spiro-OMETAD molekülü, Lityum bis(triflorometansülfonil)imid tuzu (Li-TFSI) ve 4-tert-butilpiridin (TBP) gibi katkı maddeleri ile katkılanmaktadır. Bununla birlikte katkı maddelerinin kullanılması spiro-OMETAD yapısının hem termal hem de neme karşı kararsızlığına sebebiyet vermektedir. Ayrıca spiro-OMETAD malzemesinin pahalı olması ince film Perovskite güneş hücrelerin ticari olarak kullanılmasında dezavantaj olarak ortaya çıkmaktadır. Bu durum yeni, düşük maliyetli, etkin boşluk taşıyıcı malzemelere olan ihtiyacı göz önüne sermektedir. Bu nedenle, son yıllarda ticari amaçlı olarak, yüksek verimli ve kararlı

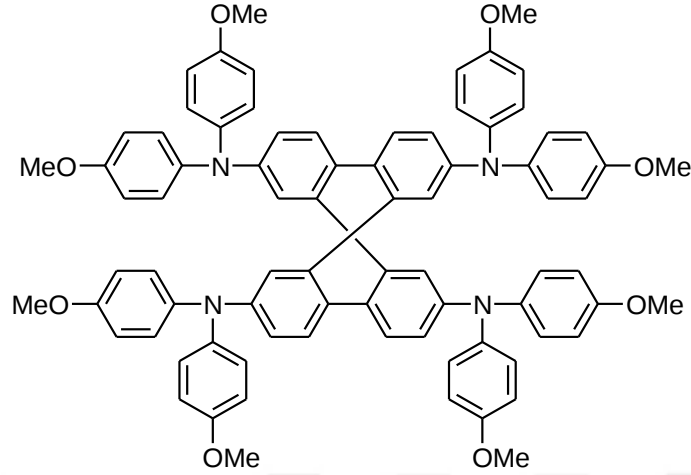
perovskit güneş hücreleri için Spiro-OMeTAD'a alternatif düşük maliyetli ve verimli HTM'ler üzerinde araştırmalar büyük önem taşımaktadır. Bu dezavantajlara sahip olmayan aksine düşük maliyetlerle üretilebilmesi, kolaylıkla türevlendirilerek istenilen kimyasal ve fiziksel özelliklerin kazandırılabilmesi ve üstün kimyasal ve termal kararlılıkları gibi avantajlara sahip ftalosiyanınler Spiro-OMeTAD'a alternatif olarak düşünülmektedir.

Tablo 2.3. PSC'lerde kullanılan bazı HTM'ler özellikleri ve elde edilen verim değerleri [132].

Adı/Kodu	Akım Yoğunluğu (J_{sc}) (mAcm^{-2})	Açık devre gerilimi (V_{oc}) (V)	Doluluk faktörü (FF)	Verim (%)	Referans
V950	22,50	1,070	0,740	17,80	[135]
TTPA-DBQT	22,23	1,090	0,744	18,08	[136]
H16	23,28	1,108	0,704	18,16	[137]
dly-2	23,24	1,039	0,755	18,23	[138]
V1056	22,10	1,070	0,790	18,70	[139]
NDT	23,47	1,110	0,740	18,78	[140]
CuPc	22,60	1,070	0,775	18,80	[141]
Z30	23,53	1,114	0,730	19,17	[142]
Si-OMeTPA ^b	23,08	1,070	0,771	19,06	[143]
X59	23,40	1,130	0,730	19,80	[144]
V1091	22,50	1,110	0,810	20,20	[145]
DM	24,91	1,144	0,812	23,20	[146]

^b p-i-n mimarisine sahip hücre, ^d düzlemsel mimariye sahip hücre.

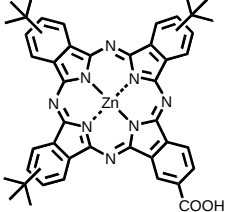
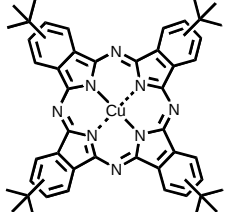
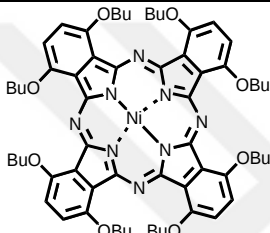
Tez kapsamında yapılması düşünülen perovskit güneş hücrelerinde bugüne kadar en fazla kullanılan ve en yüksek verim elde edilen boşluk taşıyıcı materyal (HTM) olan 2,2',7,7'-tetrakis-(N,N-di-4-metoksifenilamino)-9,9'-spirobifluoren (spiro-OMeTAD) (Şekil 2.25.) yerine HTM olarak kullanılabilecek ftalosiyanın türevleri sentezlenerek PSC'lerde kullanılmıştır. Böyle düşük maliyetli, etkin boşluk taşıyıcı malzemeler ile yüksek verime sahip perovskit güneş hücrelerinin elde edilmesi amaçlanmıştır. Bugüne kadar birçok ftalosiyanın türevi PSC'lerde kullanılmış ve oldukça umut verici sonuçlar elde edilmiştir. Yüksek verimlere sahip ftalosiyanın temelli HTM'lerden bazılarının yapısı ve fotovoltaiik performansları tablo 2.4.'de verilmiştir.



Şekil 2.25. Spiro-OMeTAD molekül yapısı.

Tablo 2.4. PSC'lerde kullanılmış ftalosiyanın yapıları ve elde edilen verimler.

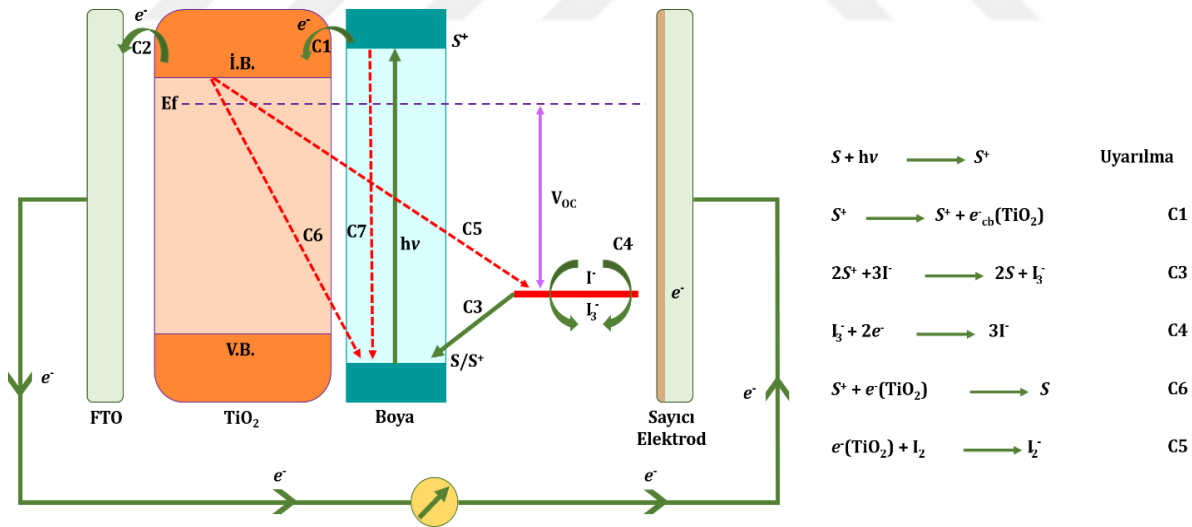
Molekül Yapısı	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF	Verim	Kaynak
	16,35	0,797	50,3	6,7	[147]
	20,28	1,05	80,3	17,1	[148]
	20,16	1,10	69,4	15,5	
	20,19	1,03	66,3	13,3	

	17,4	0,96	81,6	13,7	[149]
	22,5	1,07	77,5	18,8	[150]
	23,1	1,06	72,8	16,8	[151]

2.1.7.3.1.1.4. Boya Duyarlı Güneş Hücreleri

Gratzel pilleri olarak da bilinen boya duyarlı güneş hücreleri (DSSC) p-n bağlantılı fotovoltaik cihazlara teknik ve ekonomik olarak güvenilir bir alternatif olarak ortaya çıkmıştır. Yarı iletkenin hem ışık absorblama hem de yük taşıyıcı görevini üstlendiği geleneksel sistemlerin aksine bu iki fonksiyon DSSC'lerde ayrıdır. Işık yarı iletken yüzeyine adsorbe edilmiş fotosensörler tarafından absorbe edilir. Boyadan yükler ışık kaynaklı elektron transferi ile katının iletkenlik bandına geçer. Titanyum dioksit (TiO_2) DSSC'lerde en yaygın kullanılan yarı iletken metal oksit tabakadır. Alternatif olarak çinko oksit (ZnO), [152] kalay oksit (SnO_2) [153] yarı iletkenlerinin kullanıldığı çalışmalar da yapılmıştır. Yük taşıyıcılar (holler) ise yarı iletkenin iletkenlik bandında toplanır [154]. Nanokristalin morfolojisiyle birlikte duyarlılaştırıcı (boya) daha geniş bir absorbsiyon bandı sergileyerek güneş ışığının daha verimli kullanılmasını sağlar. Gelen fotonun elektrik akımına dönüşümü UV bölgeden yakın kızılötesi bölgeye kadar geniş bir spektrumda gerçekleşir [155]. Bu hücrelerde ışığın boya tarafından absorbe edilmesi sonucu eğer gerekli enerji sağlanmış ise boyadaki elektronlar uyarılmış seviyeye çıkar ve oradan yarı iletkenin (TiO_2) iletkenlik bandına geçer, böylece hücredeki elektron transferi başlar. (C1) Uyarılmış elektron yarı iletkenin (TiO_2) iletkenlik bandına geçemezse sahip olduğu enerjiyi floresans, fosforesans ya da ışımasız geçişler yaparak temel hale geri döner (C7). Eğer bu olay gerçekleşir ise molekülün (boyanın) enerji kaybına sebep olur ve hücre verimi azalır. Hücrelerin yük transferlerinin başarılı sayılması için C1 değerinin C7 değerinden büyük olması gerekir. Güneş hücresindeki

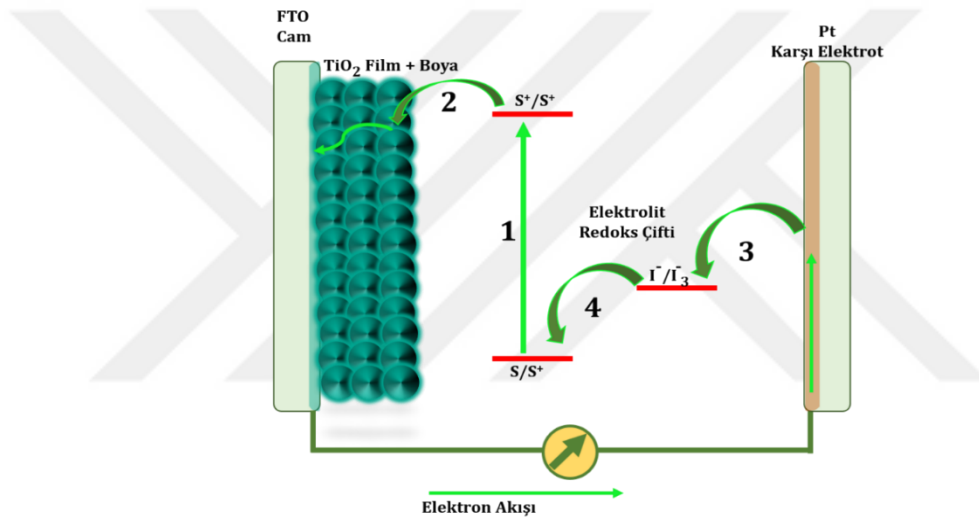
elektronların devreyi tamamlaması için C1 olayında yarı iletkenin (TiO_2) iletkenlik bandına geçen elektronların sayıcı (counter) elektroda aktarılması gerekir (C2). Bu olay gerçekleşirken elektronun aktarımını engelleyebilecek iki farklı durum vardır. Birincisi yarı iletken (TiO_2) üzerindeki uyarılmış elektronların boya ile etkileşmesi yani rekombinasyon gerçekleşmesi (C6), ikincisi ise uyarılmış elektronların elektrolit ile etkileşmesi (dark current) (C5). Bu iki durumun gerçekleşmesi elektron transferini ve doğal olarak hücre verimini azaltır. Verimli ve sağlıklı bir elektron aktarımı için boyanın uyarılmış elektronlarının yarı iletkenin (TiO_2) iletkenlik bandına ve oradan sayıcı elektroda difüzyonunun C5 ve C6 olaylarından daha hızlı gerçekleşmesi gerekir. Aksi takdirde elektron döngüsünde yer alan elektron sayısı azalır, böylece hem devre akım yoğunluğunu (J_{sc}) hem de açık devre gerilimi (V_{oc}) azalacağından hücre verimi de azalır. Uyarılmış elektronların yarı iletkene (TiO_2) aktarımı ile meydana gelen boya katyonları elektrolit tarafından redoks çiftleri (I_3^-/I^-) ile indirgenir (C3) ve güneş hücresi devresi tamamlanarak elektrik elde edilmiş olur. Boya katyonlarını indirgeyen oksitlenmiş redoks çiftleri (I_3^-/I^-) ise platin sayıcı elektrod yüzeyindeki elektronlar tarafından indirgenerek (C4) başlangıçtaki konumlarına dönerler [156, 157]. Güneş hücresinin transfer mekanizması ve gerçekleşen reaksiyonlar zinciri şekil 2.26.'te verilmiştir.



Şekil 2.26. Boya duyarlı güneş hücrelerinde transfer edilen elektronların takip edebileceği süreçler ve meydana gelen reaksiyonlar.

Şekil 2.26.'de istenilen verimli elektron transfer şekli yeşil oklarla belirtilmiştir. Akım yoğunluğunu dolayısıyla hücre verimini negatif yönde etkileyen istenmeyen elektron transfer şekilleri ise kırmızı oklar kullanılarak belirtilmiştir. C1= boyanın uyarılmış elektronlarının yarı iletkenin iletkenlik bandına aktarımını, C2 = yarı iletken (TiO_2) boyunca iletkenlik bandına gelen

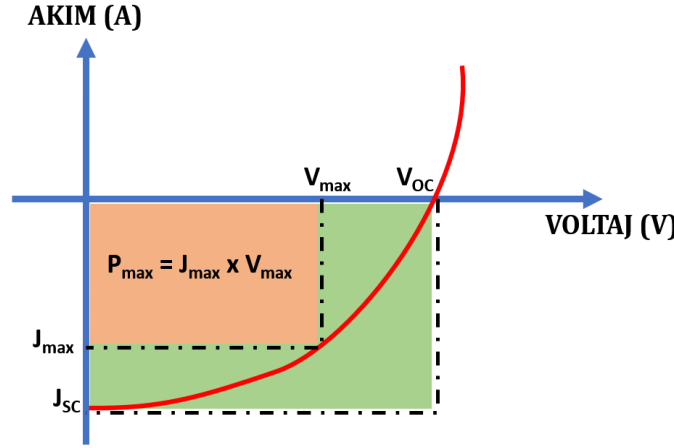
elektronların difüzyonunu, C3 = oluşan boya katyonlarının elektrolitin redoks çiftleri (I_3^-/I^-) ile indirgenmesini, C4 = boya katyonlarını indirgeyen oksitlenmiş elektrolitin redoks çiftlerinin (I_3^-/I^-) sayıcı elektrodun (Pt) elektronlarıyla indirgenmesini, C5 = yarı iletkenin (TiO_2) iletkenlik bandındaki elektronların elektrolitteki redoks çiftlerini (I_3^-/I^-) indirgemesini, C6 = boyada meydana gelen katyonların yarı iletkenin (TiO_2) iletkenlik bandındaki elektronlarıyla rekombinasyonunu, C7 = boyanın uyarılmış elektronlarının temel seviyeye geri dönmesini ifade eder. Boya duyarlı güneş hücresinde elektronların sadece en verimli şekilde olan transfer mekanizması şekil 2.27.'da verilmiştir.



Şekil 2.27. Boya duyarlı güneş hücrelerinin en verimli elektron transfer mekanizması.

2.1.7.3.1.1.4.1. Boya Duyarlı Güneş Hücrelerinde Performansı Etkileyen Faktörler

Güneş hücresinin verimi birçok parametrenin oldukça karmaşık etkileşimlerine bağlıdır. Rekombinasyon ve karanlık akım işlemlerine göre elektronların transferleri ve rejenerasyon adımlarının yanı sıra, yarı iletken metal oksit tabakasının doğası, elektrolit seçimi ve duyarlılaştırıcı boya DSSC verimliliğini etkileyen en önemli parametrelerdir. Temel olarak boyaya duyarlı bir güneş hücresinin akım dönüşüm verimliliği (IPCE, %), kısa devre akım yoğunluğu (J_{sc} , $mAcm^{-2}$), açık devre gerilimi (V_{oc} , V), maksimum güç çıkışı [P_{max}], genel verimlilik [η , %] ve doluluk faktörü [FF] büyük ölçüde etkiler [158]. Standart bir hücre verim grafiği şekil 2.28.'de görülmektedir.



Şekil 2.28. Güneş hücresi verim grafiği.

Fotovoltaik güneş hücrelerinde güç dönüşüm verimi (η) denklem (4) ile belirlenir;

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{J_{sc}}{P_{in}} V_{oc} FF \quad (4)$$

Bu denklemde V_{oc} açık devre gerilimi, J_{sc} kısa devre akımı, FF dolgu faktörü ve P_{in} gelen ışığın şiddetidir. Standart şartlar altında P_{in} , 100 mW/cm² olarak kabul edilmektedir.

Açık Devre Gerilimi (V_{oc}): Akım 0 mA olduğunda pozitif ve negatif elektrotlar arasındaki potansiyel farkı V_{oc} 'dir, basitçe tanımlamak gerekirse yarı iletkenin iletkenlik bandı enerjisi ile elektrolitin redoks potansiyel değeri arasındaki farktır. Organik güneş hücresi için ise V_{oc} donör malzemenin HOMO değeri ile akseptör malzemenin LUMO değeri arasındaki band boşluğu ile belirlenir [156, 159]. Maksimum açık devre gerilimi (V_{oc}) değerinin elde edilebilmesi için donör ve akseptör malzemelerin LUMO değerleri arasındaki fark minimum olmalıdır.

Kısa Devre Akım Yoğunluğu (J_{sc}): Hücre üzerine dışarıdan herhangi bir güç (voltaj) uygulanmadan elde edilen akım değeridir. J_{sc} değeri ışık absorblayıcı aktif tabakanın verimine, eksiton difüzyonuna, donör ve akseptör malzemeleri ayıran ara yüzeye, aktif tabakadaki yük akışına ve elektrotlar üzerindeki yük yoğunluğuna bağlıdır [156].

Doluluk Faktörü (FF): DSSC güneş hücrelerinin güç dönüşüm verimini etkileyen parametrelerden biri de doluluk faktörüdür (FF). Hücrenin elektron transferi ve direnci ile ilişkili bir parametredir [160]. Doluluk faktörü, anot-katot ara yüzeyinin morfolojisine, aktif tabakanın

kalınlığına ve kararlılığına ayrıca mobilitateye bağlıdır [161]. Doluluk faktörünün hesaplanmasında kullanılan eşitlik aşağıda verilmiştir.

$$FF = \frac{V_{max} J_{max}}{V_{oc} J_{sc}} \quad (5)$$

Denklem (5)'te V_{oc} , açık devre gerilimi; J_{sc} , kısa devre akım yoğunluğu; V_{max} ve J_{max} değerleri ise J-V grafiğinde maksimum güç çıkışının elde edildiği akım yoğunluğu ve voltaj değerleridir.

2.1.7.3.1.1.4.2. DSSC'lerde Kullanılan Elektrolitin Yapısı ve Önemi

Elektrolit foto-elektrot ve karşıt elektrot arasında yük taşınmasını sağlar. Boya duyarlı güneş hücrelerinde sıvı, katı ve jel olmak üzere üç tür elektrolit kullanılır [127]. İdeal bir elektrolit düşük buhar basıncı, düşük yoğunluk, yüksek dielektrik özellikler ve yüksek kaynama noktası gibi kritik öneme sahip özellikleri barındırmalıdır. Endüstriyel açıdan bakıldığında ise kolay işlenebilme, kimyasal ve fiziksel kararlılık, ayrıca çevresel sürdürülebilirlik gibi özelliklere sahip olmalıdır. Geçmişten günümüze DSSC'lerde kullanılan en başarılı elektrolit sıvı formda ve iyodür/triiyodür (I^-/I_3^-) redoks çiftlerini içeren elektrolitlerdir [152, 163]. İyonik sıvı elektrolitler, yüksek termal ve kimyasal kararlılığa sahip olmalarının yanı sıra mükemmel iyonik iletkenlik gibi kritik özelliklere de sahiptirler. En mükemmel redoks çifti bulmak DSSC araştırmaları için ana zorluklardan biridir [164]. Şimdiye kadar yapılan çalışmalarda iyodür/triiyodür (I^-/I_3^-) redoks çiftlerine alternatif olarak Br^-/Br_2 [165], SCN^-/SCN_2 [166], and $Co(II)/Co(III)$ [167] redoks çiftleri kullanılmıştır.

Katı elektrolitler, daha iyi bir mekanik karalılık ve basitleştirilmiş imalat işlemleri ile elde edebilmelerinden dolayı sıvı elektrolite bir alternatif olarak kabul edilir. Sıvı elektrolitin buharlaşması ve sızması gibi kontrolünü zorlaştıran etmenleri önlemek için inorganik p-tipi yarı iletkenler veya organik boşluk taşıyan malzemeler (HTM = Hole Transporting Material) alternatif katı elektrolit olarak kullanılmıştır [160]. Bu bağlamda, n-tipi yarı iletken (TiO_2) ve p-tipi duyarlılaştırıcıdan (boya) oluşan boya duyarlı güneş hücreleri yapısal olarak p-n bağlantılı güneş hücrelerine dönüşmüş olur.

En uygun boşluk transfer malzemesi (HTM), yük transferini sağlayabilmek için boyanın HOMO seviyesi ve yarı iletkenin (TiO_2) iletkenlik bandı ile uyumlu bir bant yapısına sahip olmalıdır. Böyle bir katı elektrolitin geliştirilmesindeki en büyük zorluk p-n bağlantı arayüzünün morfolojisidir. İlk p-tipi HTM olarak kullanılan yarı iletkenler $CuSCN$ ve CuI olmuştur [168, 169]. Bu

yarı iletkenler hızlı bir kristal büyümesi göstererek TiO_2 'nin sahip olduğu gözeneklerden daha büyük bir boyuta ulaşmış ve doluluk faktörüne olumsuz etkide bulunarak hücre verimini %1'den daha düşük bir değere çekmişlerdir. Daha sonraları Kumara ve ark. kristal büyüme inhibitörü olarak yapıya trietilaminhidrotiyosiyanat (THT) ekleyerek verimi %3,75'e yükseltmişlerdir [170].

Sıvı elektrolitlerin uçması/kuruması veya yapıdan sızması, katı elektrolitlerin ise TiO_2 yüzeyi ile aralarındaki uyuşmazlıklardan [171] kaynaklı hücre verimini düşürmeleri gibi dezavantajlar mevcuttur. Bu dezavantajlardan kurtulmak için yeni bir yaklaşım olarak jel elektrolit geliştirmek gibi alternatif bir çözüm önerisi sunulmuş ve bu alanda çalışmalara başlanılmıştır. Bu bağlamda jel elektrolitlerin nispeten yüksek iyonik iletkenliği ($6-8 \text{ mScm}^{-1}$), TiO_2 yüzey morfolojisiyle uyumları ve dikkate değer bir kararlılıkları gibi belli avantajları vardır. Jel elektrolit kullanıldığında ilk aşamada düşük viskoziteli bir çözücü gibi davrandıkları için TiO_2 'nin mezo-gözenekli yapısına iyi bir şekilde nüfuz eder. Sahip olduğu formdan dolayı elektrolitin buharlaşması/kuruması ve yapıdan dışarıya sızması gibi problemleri bir jel ağı ile kapsüle ederek çözer. Wang ve ark. PVDF-HFP polimerinin MPN bazlı sıvı elektrolitinin iyodür/triiyodür çiftleri ile yük transferini engellemeden jel içinde sınırlandırdığını göstermişlerdir ve geliştirdikleri hücrede %6 dan daha yüksek bir enerji dönüşüm verimi elde etmişlerdir [172]. Ek olarak tasarlanan bu hücre 80°C 'de 1000 saat kararlı olarak çalışmaya devam etmiştir. Daha sonra geliştirdikleri bu jel elektrolite silis nano-parçacıkları katkılıyarak verimi %7'e yükseltmişlerdir [173].

2.1.7.3.1.1.4.3. DSSC'lerde Kullanılan Boyalar ve Özellikleri

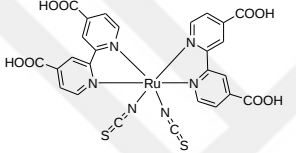
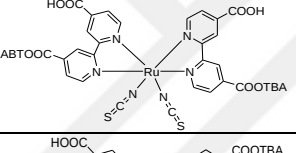
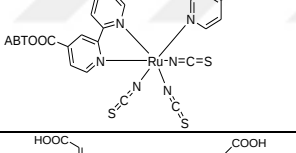
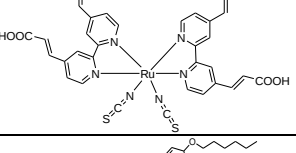
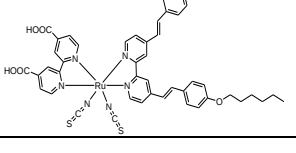
DSSC'lere ismini veren boya hücrenin en önemli bileşenlerinden biridir. Geçmişten günümüze N3 [174], N719 [175], N749 [176], K19 [177], CYC-B11 [178], C101 [179], K8 [180], D102 [181], SQ [182], Y123 [183], Z907 [184], Mangosten [185], Subftalosiyanınler, porfirinler, ftalosiyanınler ve daha birçok doğal, organik, inorganik, metalli, metalsiz madde boya olarak kullanılmıştır. Fakat tüm boyaların DSSC'lerde kullanılabilmesi için bazı özelliklere sahip olması gerekir [186]. Bunlar;

- * Absorbans spektrumu görünür bölgenin tamamını hatta yakın-kızılötesi bölgeye kadar geniş bir alanı kapsamalıdır.
- * Yarıiletken (TiO_2) yüzeyine güçlü bir bağ yapabilmesi için karboksilik asit (COOH), -fosfat (PO_3H_2) ve sülfonik asit (SO_3H) gibi bağlanma gruplarını yapısında bulundurmalıdır.
- * Verimli bir elektron transferinin sağlanabilmesi için uyarılmış elektronlarının enerjisi yarıiletkenin iletkenlik bant enerji seviyesinden yüksek olmalıdır.

- * Boyanın yarıiletken yüzeyinde agregasyona sebep olmaması için yapısal modifikasyonlara elverişli olması gerekir.
- * Kimyasal, elektro-kimyasal ve termal kararlılığa sahip olmalıdır.

Yukarıda bahsettiğimiz bazı boyaların molekül yapıları, hücre verimleri ve verimi etkileyen bazı parametre değerleri tablo 2.5.'de verilmiştir.

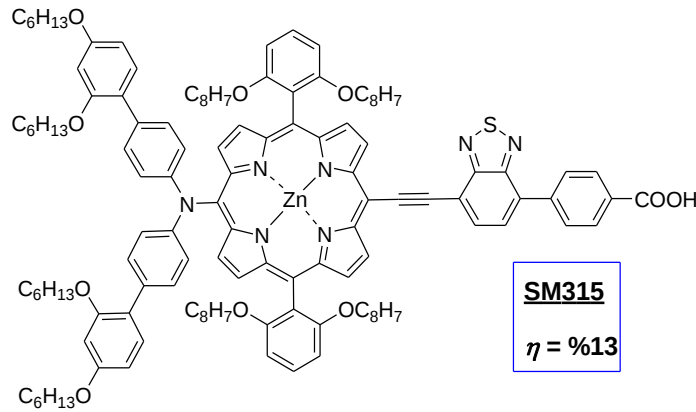
Tablo 2.5. Boya molekülleri ve güneş hücresindeki bazı parametre değerleri.

Boya	Molekül Yapısı	J_{sc} (mAcm^{-2}), Akım yoğunluğu	V_{oc} (V), Devre gerilimi	FF Doluluk Faktörü	η (%) Verim	Referans
N3		18,20	720	0,730	10,00	[187]
N719		17,73	846	0,750	11,18	[188]
N749		20,53	720	0,704	10,40	[189]
K8		18,00	640	0,750	8,64	[190]
K19		14,61	711	0,671	7,00	[191]

Rutenyum temelli boyalardan yüksek verimler elde edilmesine rağmen birçok dezavantajı da vardır. Bunlardan birincisi, rutenyum nadir bulunan bir elementtir bu yüzden gelecekte temin edilmesi ve maliyeti artacağından problem meydana gelecektir [192]. İkinci olarak Ru zehirli bir element olduğundan sentez çalışmaları sırasında ciddi olumsuzluklara sebep olabilir. Ek olarak ömrünü tamamlayan hücrelerin imhası ya da geri kazanımı konusunda problem teşkil edecektir. Son olarak güneş ışığının yarısı 750 nm'lik dalga boyunun ötesinde olduğu düşünüldüğünde Ru temelli boyaların yakın kızılötesi alandaki yetersiz absorpsiyonu hücre verimi açısından problem teşkil

etmektedir. Bu olumsuzluklardan dolayı DSSC alanındaki çalışmalar metal içermeyen ya da yapısında maliyeti düşük metal bulunduran, toksik olmayan boya sentezine odaklanmıştır.

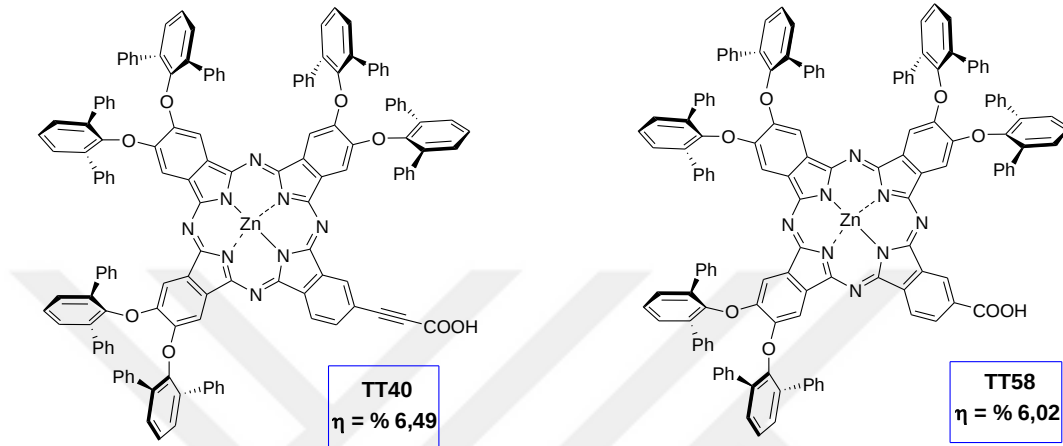
Porfirinler, DSSC'lerde kullanılabilecek boya bileşiklerinin en dikkat çekenleri arasındadır. Klorofil yapısına benzer molekül yapıları boya duyarlı güneş hücrelerinde kullanılabileceğini bariz bir şekilde göstermektedir. Bu yüksek hetero-aromatik yapıya sahip doğal bileşiklerin absorbans spektrumuna bakıldığında 400-500 nm arasında bir Soret banda ve 550-650 nm arasında Q bandına sahip oldukları görülmektedir yani görünür bölgede yüksek bir absorpsiyon katsayısına sahiptirler. Hem doğal sistemlerini anlamak hem de enerji dönüşüm verimlerini geliştirmek için birçok porfirin molekülü güneş hücrelerinde kullanılmıştır [193]. Gratzel ve Kay 1993 yılında DSSC'lerde boya olarak porfirin molekülünü kullanmışlar ve %3 civarında enerji dönüşüm verimi elde ettiklerini rapor etmişlerdir [194]. Bu %3'lük verim porfirin molekülüne farklı konjuge gruplar bağlanılarak sentezlenen yeni porfirin molekülleri ile %7,1'e kadar arttırılmıştır [195]. Zaman içerisinde porfirinlerin kullanıldığı DSSC'ler üzerinde yapılan geliştirme çalışmalarıyla hücre verimi %11'e kadar iyileştirilmiştir [196]. 2014 yılında güçlü elektron donör gruplardan olan amin grubu ile porfirin molekülü üzerinde yapılan modifikasyonlar sayesinde güneş hücresinin verimi %13'e arttırılarak Ru temelli boyaların sahip olduğu yüksek enerji dönüşüm verimi geçilerek rekor kırılmıştır [62]. Bu rekorun kırılmasını sağlayan porfirin molekülü şekil 2.29.'de verilmiştir.



Şekil 2.29. %13'lük enerji dönüşüm verimi elde edilen porfirin türevidir.

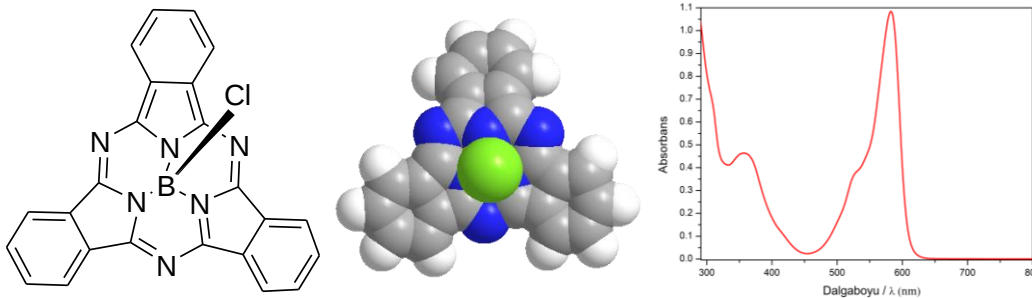
Bu çalışmanın temelini oluşturan porfirinlerin bir türevidir olan ftalosiyeninler de DSSC'lerde boya olarak kullanılan bileşiklerdendir. Farklı substitue gruplar kullanılarak çözülebilen agregasyon gibi problemlere sahip olmasına rağmen oldukça yaygın şekilde güneş hücrelerinde kullanılmaktadırlar. Özellikle sahip oldukları 18- π elektron sistemleri, yüksek termal ve kimyasal kararlılıklarının yanı sıra 300-400 nm aralığındaki soret bant ve 600-700 nm aralığındaki Q-

bandından oluşan absorbands spektrumları sayesinde ftalosiyanınlar güneş hücrelerinde en yaygın kullanılan bileşikler haline getirmiştir. En yüksek enerji dönüşüm verimini sağlayan ftalosiyanın molekülleri ve yüzdelik verimleri şekil 2.30.'de gösterilmektedir [197].



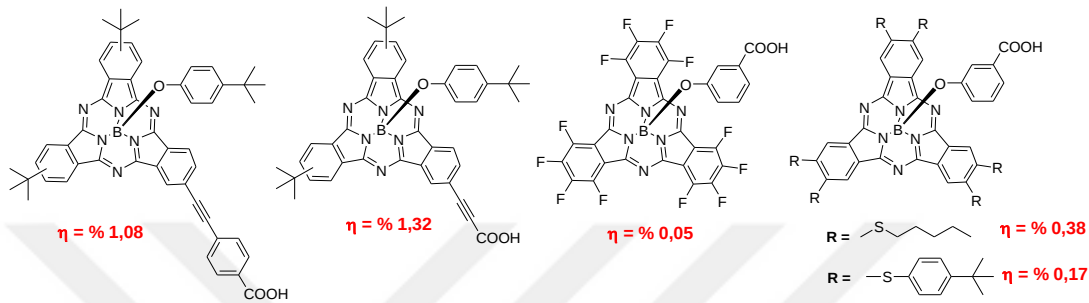
Şekil 2.30. Güneş hücrelerinde kullanılan bazı ftalosiyanın türevleri ve verimleri.

Ftalosiyanın ve porfirinlerin yanı sıra DSSC'lerde boya olarak kullanılabilen bir bileşik türü de subftalosiyanınlardır (SubPc). 4 isoindol üniteden oluşan ftalosiyanınların bir alt sınıfı olan subftalosiyanınlar, 3 isoindol üniteye sahip 14- π konjuge elektron sistemleri ve merkezlerinde bulunan bor atomundan dolayı sahip oldukları koni biçimindeki yapılarıyla boya duyarlı güneş hücrelerinde kullanılabilen bileşiklerdendir. Koni biçimindeki yapıları sayesinde ftalosiyanınlarda görülen agregasyon problemini ortadan kaldırır. Ayrıca 500-700 nm aralığındaki yüksek absorbands kat sayıları subftalosiyanınların güneş hücrelerinde verimli şekilde kullanılabilmesine olanak sağlar. Subftalosiyanınların molekül yapısı ve absorbands spektrumu şekil 2.31.'te verilmiştir.



Şekil 2.31. Subftalosiyanın molekül yapısı ve absorbands spektrumu.

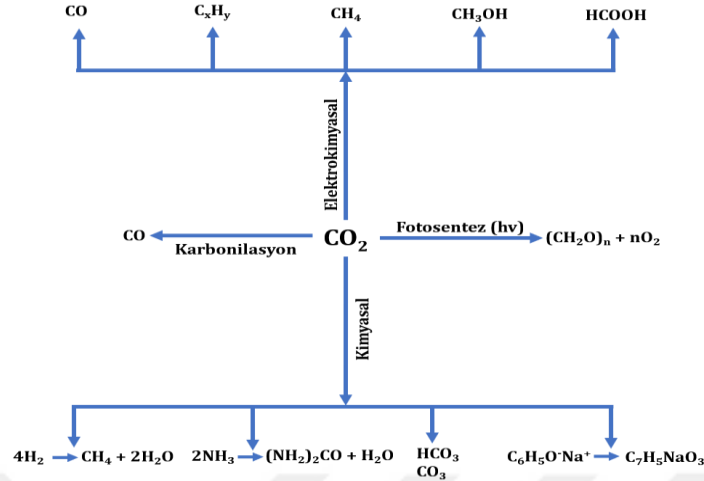
Subftalosiyaninler organik güneş hücrelerinde hem donör hem de akseptör olarak kullanılabilirler [198]. Boya duyarlı güneş hücrelerinde fotosensör olarak kullanıldığı bilimsel araştırmalarda yer verilen bazı SubPc molekül yapıları ve elde edilen hücre verimleri şekil 2.32.'te gösterilmiştir.



Şekil 2.32. Foto-sensör olarak kullanılan bazı SubPc molekülleri ve elde edilen verimler.

2.1.7.3.2. Ftalosiyeninlerin Katalitik Uygulamaları

MPC'ler sadece maliyet ve erişilebilirlik açısından değil kimyasal ve termal kararlılıkları açısından da katalizörler olarak çok caziptir. MPC'lerin en önemli uygulamalarından biri, büyük ölçekli endüstriyel işlemler de dahil olmak üzere kataliz işlemlerinde kullanılabilir oluşudur. Örneğin petrol arıtma endüstrisinde "tatlandırma (sweetening)" olarak adlandırılan Merox işlemi benzinden sülfürün uzaklaştırılması için merkaptanların sülfonatlı kobalt ftalosiyanın varlığında katalitik oksidasyonu ile gerçekleşmektedir [199]. Aynı zamanda atmosferimizde bol miktar bulunan CO₂'nin daha yararlı ürünlere dönüştürülmesi için de katalitik reaksiyonlar söz konusudur. Karbon içeren fosil yakıtların dünya genelinde kullanımına bağlı olarak ortaya çıkan çevre kirliliğini azaltmak ya da geriye döndürmek için yeni alternatif çevre dostu enerji kaynakları alanındaki çalışmaların yanı sıra mevcut hava kirliliğini azaltmak için de oldukça itinalı çalışmalar ve araştırmalar yapılmaktadır. Bitkilerin yaptığı fotosentez sayesinde ortamdaki karbondioksit gibi zararlı maddeler daha az zararlı ya da faydalı maddeler haline dönüşür. Fotosentezin gerçekleştiği klorofil yapısına oldukça benzer bir yapıya sahip ftalosiyanınlar de bu amaçla kullanılabilir. Yapay fotosentez çalışmalarına ek olarak atmosferimizdeki CO₂ yoğunluğunu azaltabilmek amacı ile karbondioksitten daha az zararlı hatta faydalı ürünler elde edilebilmektedir. CO₂'i indirgeme işlemi farklı yöntemler ile yapılabilir ve birçok alternatif faydalı kaynak olarak kullanılabilir ürünler elde edilebilmektedir [200, 201]. Aşağıdaki şekilde CO₂ indirgeme yöntemleri ve oluşan ürünlerin bir kısmı gösterilmiştir.

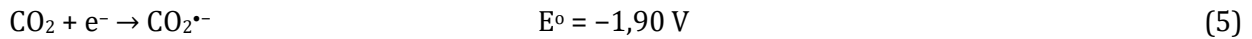
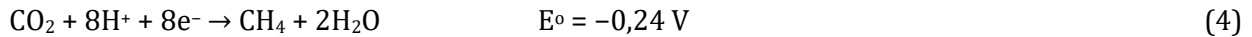
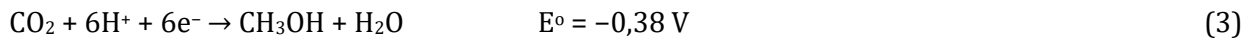
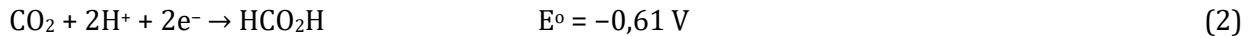
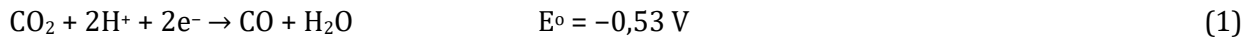


Şekil 2.33. CO₂ indirgeme yöntemleri ve oluşan bazı ürünler.

Karbondioksitin elektrokimyasal yöntemle indirgenmesi sonucu hem ürün çeşitliliği hem de maliyet uygunluğu açısından araştırmacılar tarafından oldukça ilgi görmektedir. Aynı zamanda rüzgâr ve güneş enerjisi gibi yenilenebilir enerji kaynaklarına entegre olabilmesi bu değerli yakıt ve kimyasalların üretiminde tercih edilme sebebidir [202].

2.1.7.3.2.1. Karbondioksit İndirgemedeki Termodinamik Potansiyel

Çeşitli CO₂ indirgeme ürünleri için termodinamik potansiyeller, denklem 1-5 aralığında verilmiştir;



Her ne kadar CO₂'nin metal yüzeylerde doğrudan indirgendiği gösterilmiş olsa da potansiyeller ya aşırı yüksektir ya da metal yüzeyler indirgeme ürünleri tarafından deaktive olurlar [203]. Termodinamik hususlara ek olarak, CO₂'nin daha karmaşık ürünlere dönüştürülmesinde de önemli kinetik zorluklar vardır. Özellikle CO₂'in indirgenmesiyle CO ve format elde edilmesinde büyük başarılar gözlenmiştir. Bununla birlikte, metan veya metanol gibi daha faydalı ürünler elde etmek için gerekli olan çoklu elektron ve proton transferlerinden dolayı düşük verimliliklere

ulaşmıştır. Doğrudan sıvı yakıt olarak kullanılabilen metanol gibi indirgeme ürünlerini verimli bir şekilde elde etmek yenilenebilir enerji ve enerji depolama araştırmaları için oldukça önem arz etmektedir.

CO₂ indirgemenin termodinamik bariyerlerinin üstesinden gelmek için, doğrusal CO₂ molekülleri ile amaçlanan ürün arasındaki ara geçiş durumlarını kontrol ederek ihtiyaç duyulan aşırı potansiyeli azaltmak için moleküler katalizörler kullanılabilir [204]. Metaller CO₂'i dönüştürmek için elektron transfer malzemesi olarak rol oynayabilirler. Çeşitli metal merkezlerinin ve ligand yapılarının seçilmesiyle, moleküler katalizörler amaçlanan hızlı ve kararlı/stabil dönüşümler için yüksek verimler elde edilmesini sağlayabilirler. Ftalosiyanın halkalı bileşikler bu konuda tercih edilebilecek moleküler katalizörler arasındadır. Bir moleküler katalizörün performansını değerlendirmek için aşağıdaki sonuçlar incelenebilir:

- Faradaik verim (FE) = (Ürünün molü / kullanılan elektron molü) x dönüşüm için ihtiyaç duyulan elektron sayısı.
- Potansiyel (Overpotential) = Belirli bir akım yoğunluğunda uygulanan potansiyel - dönüşüm için gerekli termodinamik potansiyel,
- Devir sayısı (TON: Turnover number) = amaçlanan ürünün molü / katalizörün molü,
- Katalitik seçicilik (CS) = amaçlanan ürünün molü / (H₂ molü + diğer ürünlerin molü),
- Devir sıklığı (TOF: Turnover frequency) = Birim zamandaki katalitik devir sayısı.

2.1.7.3.2.2. Karbondioksit İndirgeme Yöntemleri

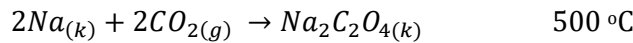
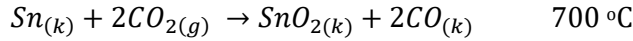
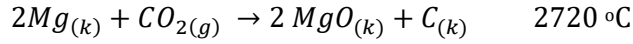
Karbondioksiti indirgeyerek katma değeri yüksek ürünler elde etmek için birçok çalışma yapılmış ve birçok farklı yöntem kullanılmıştır. Bu yöntemlerden bazıları;

❖ *Sulu ortamlarda radyasyonun etkisiyle CO₂'in indirgenmesi*

Bu yöntem 1960 yılında Getoff ve ekibi tarafından γ -ışınması kullanılarak uygulanmış ve indirgeme sonucu ürün olarak Formik asit (HCOOH) ve Formaldehit (HCHO) elde edilmiştir [205].

❖ *Kimyasal yöntemle CO₂ indirgeme*

Yüksek sıcaklıklarda metaller kullanılarak CO₂ indirgenebilir ve kullanılan metal türüne göre oluşan ürünler değişiklik gösterebilir [206]. Aşağıda verilen reaksiyon mekanizmaları bu yöntemle yapılabilen indirgemelere örnek olarak verilebilir:



❖ *CO₂'in Termokimyasal İndirgenmesi*

Bu yöntemde de kimyasal yöntemde olduğu gibi 950 °C gibi yüksek sıcaklıklarda ve Ce₂O₃, Na₃Ce(PO₄)₂, Na₃PO₄ gibi katalizörlerin kullanıldığı bir indirgeme yöntemidir ve genellikle ürün olarak karbonmonoksit (CO) elde edilir [207].

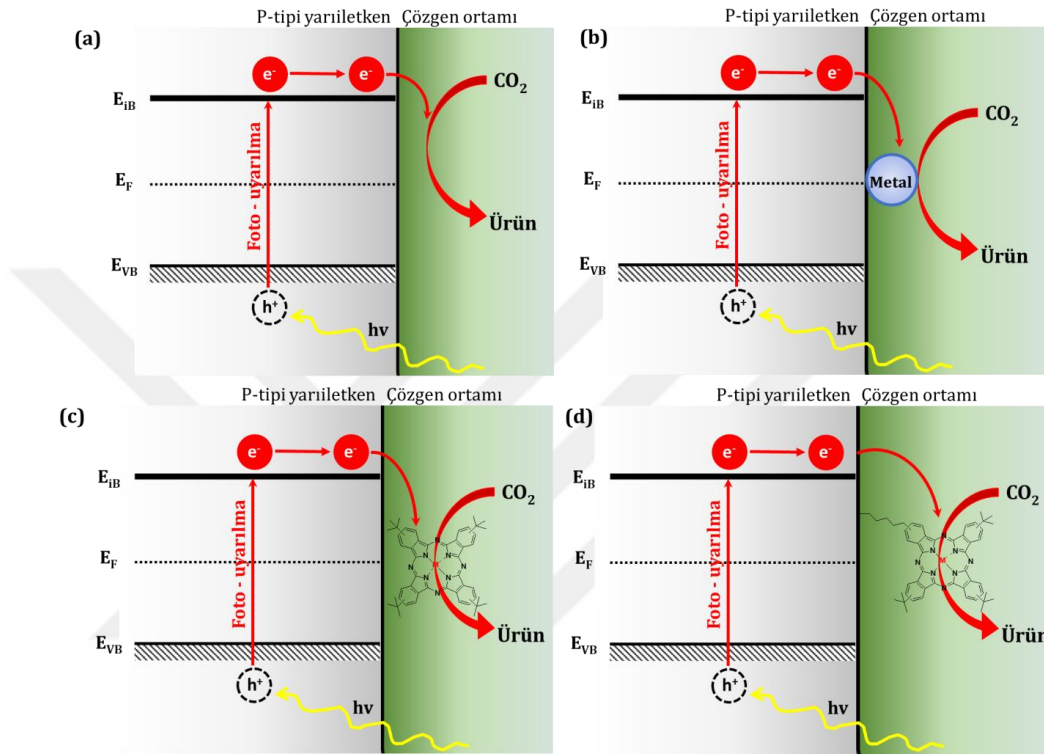
❖ *CO₂'in Fotokimyasal ve foto-elektrokimyasal İndirgemesi*

Yenilenebilir güneş enerjisi yardımıyla CO₂'i indirgemenin birkaç yolu vardır ve bu yöntemler üç ana kategoriye ayrılabilir: moleküler katalizör ile homojen foto indirgeme, yarı iletken bir fotokatot ile fotoelektrokimyasal indirgeme ve ticari fotovoltaiik (PV) cihazlarla çalışan bir elektrolizör ile elektrokimyasal indirgeme. Homojen bir CO₂ foto-indirgeme sistemi bir moleküler katalizör, ışık absorblayıcı, elektron donörü ve/veya elektron akseptörden oluşur. Bu tür sistemler incelendiğinde, en önemli terim tanımlanan fotokimyasal kuantum verimidir. Fotokimyasal kuantum verimi (ϕ);

- * Fotokimyasal kuantum verimi (ϕ) = (oluşan ürününü molü / absorblanan foton miktarı) × (dönüşüm için gerekli elektron sayısı) şeklinde formülize edilebilir.

Heterojen bir sistemde ise bir p-tipi yarıiletken ve sıvı bileşikler fotovoltaiik (PV) temeller olarak kapsamlı bir şekilde incelenir. P tipi yarı iletken elektrotlar, fotonlarla CO₂ indirgemesi için fotokatot olarak rol alır. Şekil 2.34.'de yarı iletken bir fotokatot kullanılarak fotonlar yardımıyla dört farklı CO₂ indirgeme şematik olarak göstermektedir: (a) Seçilen bir yarı iletken fotokatot ile doğrudan heterojen CO₂ indirgeme [208-210], (b) Seçilen bir yarı iletken fotokatotta metal

parçacıklar tarafından heterojen CO_2 indirgeme [211-213], (c) bir yarı iletken ve bir moleküler katalizör birleşimi yardımı ile homojen CO_2 indirgemesi [214, 215], ve son olarak (d) yarı iletken fotokatot yüzeyine bağlı moleküler katalizör ile heterojen CO_2 indirgemesi [216, 217].



Şekil 2.34. Yarı iletken bir fotokatot kullanılarak fotonlar yardımıyla dört farklı CO_2 indirgeme şematik diyagramı. (a) bir yarı iletken elektrot üzerinde heterojen kataliz, (b) metal katkılı bir yarı iletken elektrot üzerinde heterojen kataliz, (c) bir yarı iletken ve moleküler katalizör birleşimi ile homojen kataliz, (d) moleküler katalizör ile katkılanmış yarı iletken elektrot yoluyla heterojen kataliz.

2.1.7.3.2.1. Elektrokimyasal Karbondioksit İndirgeme

CO_2 'in indirgenmesini sağlamak için elektrik enerjisinden yararlanıldığı ve elektron transfer reaksiyonları sonucunda indirgenmenin meydana geldiği bir yöntemdir. Uygulanan potansiyel, kullanılan elektrotlar ve elektrolitler, uygulanan akım yoğunluğu ve sıcaklık gibi parametrelere bağlı olarak çeşitli ürünler elde edilebilmektedir. Yaygın olarak genellikle formik asit, metanol, etanol gibi hidrokarbonlardan olan ürünler elde edilmektedir. Karbondioksitin indirgenmesi sırasında meydana gelen bazı reaksiyonlar ve entalpi değerleri ile standart elektrot (normal hidrojen elektrodu (NHE)) potansiyelleri tablo 2.6.'de verilmiştir [218].

Tablo 2.6. CO₂'in indirgenmesi sırasında meydana gelen reaksiyonlar ve bazı değerler.

Oluşan Reaksiyonlar	Entalpi değeri (ΔG ₀) (25 0C, pH=0) (kJmol ⁻¹)	Potansiyel (E ^o vs NHE) (V)
2CO _{2(g)} + 2H ⁺ + 2e ⁻ → H ₂ C ₂ O ₄	+91,8	-0,475
CO _{2(g)} + 2H ⁺ + 2e ⁻ → HCOOH _(aq)	+38,4	-0,199
CO _{2(g)} + 2H ⁺ + 2e ⁻ → CO _(g) + H ₂ O	+1,99	-0,103
CO _{2(g)} + 4H ⁺ + 4e ⁻ → HCHO _(aq) + H ₂ O	+27,5	-0,071
CO _{2(g)} + 6H ⁺ + 6e ⁻ → CH ₃ OH _(aq) + H ₂ O	-17,3	+0,030
CO _{2(g)} + 8H ⁺ + 8e ⁻ → CH _{4(g)} + 2H ₂ O	-130,8	+0,169

2.1.7.3.2.3. Fotokatalitik Hidrojen Üretimi

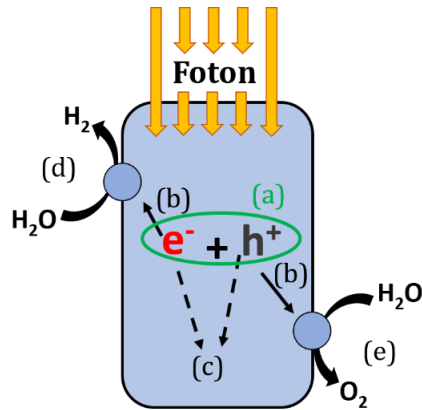
Hidrojen de karbondioksit gibi katma değeri yüksek kimyasallar üretmek için büyük bir potansiyele sahip yenilenebilir enerji kaynağıdır [219]. Bu bakımdan son on yılda hidrojen üretmek için geleneksel fosil yakıtları kullanmak yerine daha düşük maliyetli ve çevre dostu fotokatalitik hidrojen üretimi gibi alternatif metotlar geliştirilmeye çalışılmaktadır.

Literatürde yapay fotosentez olarak bilinen güneş ışığı, su ve fotokatalistten (yarıiletken) oluşan güneş ışığı ile suyu parçalayarak hidrojen üretilen süreçler fotokatalitik hidrojen üretim reaksiyonlarıdır [220]. Kadmiyum sülfat (CdS) ve grafitik karbon nitrit (g-C₃N₄) gibi yarıiletkenlere göre TiO₂ kimyasal kararlılığı, düşük toksisitesi ve büyük yüzey alanı nedeniyle ayrıcalıklı bir konuma sahiptir. Öte yandan geniş bant aralığına sahip TiO₂'in güneş ışığı akısının maksimum olduğu görünür/yakın kızılötesi bölgede yetersiz absorpsiyonu fotokatalitik hidrojen üretimi uygulamalarını kısıtlamaktadır [221]. Fakat TiO₂'nin kırmızı ve kızılötesi bölgede absorpsiyon gösteren duyarlılaştırıcılar ile kaplanması bu sorunun üstesinden gelmek için umut verici bir yaklaşımdır [222]. Bu yöntem DSSC'lerde oldukça etkili olmuş ve yüksek verimler elde edilmesine imkân sağlamıştır. Bugüne kadar yarıiletken temelli bazı fotokatalizörlerin görünür/yakın kızılötesi bölgedeki absorpsiyonunu arttırmak için metal kompleksleri ya da metal içermeyen organik boyalar kullanılmıştır [223-225]. Ru-polipiridil kompleksleri H₂ verimini arttırmak için en yaygın kullanılan duyarlılaştırıcıdır, fakat rutenyum (Ru) temelli kompleksler kırmızı bölgedeki düşük absorpsiyon ve yüksek maliyet gibi dezavantajlara sahiptir [226]. Bu nedenle kırmızı/yakın kızılötesi bölgede yüksek bir molar sönme katsayısına sahip ftalosiyaninler (Pcs) fotoelektronik uygulamalarda büyük dikkat

çekmiştir [227]. Bu özelliğinin yanı sıra sahip olduğu olağanüstü kimyasal kararlılıkları ve çok yönlülükleri fotokimyasal enerji dönüşümü ve depolama gibi uygulama alanlarında birçok gereksinimi sağlamaktadır [228]. Ftalosiyanın de enerji dönüşümünü olumsuz yönde etkileyen, düzlemsel bir yapıya sahip oldukları için agregasyon gibi dezavantajı da bulunmaktadır [229]. Fakat yine sahip olduğu türevlendirilebilme yani yapısal esnekliği bu sorunu periferik ya da periferik olmayan konumlarına farklı sübstitüentlerin bağlanmasıyla ortadan kaldırılabilmektedir [230]. Ayrıca metali ftalosiyanın merkezinde bulunan metal atomu sadece redoks potansiyeline ve elektronik konfigürasyonu düzenlemez, aynı zamanda agregasyonun engellenmesi için eksoel koordinasyonu da sağlamakta önemli rol oynar.

2.1.7.3.2.3.1. Fotokatalitik hidrojen üretiminin genel mekanizması

Yarıiletken bir fotokatalizör kullanılarak fotokatalitik hidrojen üretimi üç temel basamaktan oluşmaktadır (Şekil 2.35.). İlk olarak yarıiletken fotokatalizör üzerine gelen ışığın absorplanması gerekmektedir. Işığın absorplanmasıyla elektron-boşluk çiftleri birbirinden ayrılır (a). Daha sonra ayrılan bu yüklerin hidrojenin üretildiği aktif bölgeye hareket ederler (b). Aktif bölgeye ulaşan yüklerden elektronlar suyu indirgeyerek hidrojen üretiminin (d), boşluklar ise suyu yükseltgeyerek oksijen üretiminin (e) gerçekleşmesini sağlarlar. Bu olayların yanı sıra ayrılan yüklerin tekrar bir araya gelerek rekombinasyon (c) olarak bilinen olayı meydana getirebilmektedirler. Rekombinasyonlar fotokatalitik aktivitenin düşmesine neden olurlar. Ayrıca fotokatalitik reaksiyonlar için gönderilen ışığın enerjisi fotokatalizörü uyarabilmesi için onun band aralığından daha yüksek bir enerjiye sahip olması gerekir. Yarıiletken fotokatalizördeki yükler ancak bu şekilde birbirinden ayrılarak fotokatalitik reaksiyonları başlatabilirler.



Şekil 2.35. Fotokatalitik reaksiyon mekanizması.

Hidrojen üretiminde kullanılan TiO_2 gibi geniş band aralığına sahip fotokatalitik yarıiletkenlerin ışık absorbladıkları dalgaboyunu görünür bölgeye kaydırmak için en etkili yöntemlerden birisi TiO_2 üzerine ışığa duyarlı boyar moleküller bağlamaktır [231]. Ftalosiyanınler enerji seviyelerinin (HOMO-LUMO) düzenlenebilmesi yani moleküllerin türevlendirilmesi oldukça kolay ve düşük maliyetli olduğu için hidrojen üretim reaksiyonlarında kullanılması oldukça yarar sağlamaktadır [224]. Bu benzersiz özelliklerin yanı sıra, olağanüstü sağlamlıkları, kimyasal çok yönlülükleri ve fotokimyasal enerji dönüşüm verimleri hidrojen üretim mekanizmaları için birçok gereksinimini karşılamaktadır [228]. Pc türevlerinin, Pc tabanlı enerji dönüştürme cihazlarının verimliliğini sınırlandıran düzlemsel moleküller yapısı ve moleküller arası π - π etkileşimi nedeniyle hem çözelti içinde hem de yarı iletken yüzey üzerinde agregasyonlar sergilediğini de belirtmek gerekir [229]. Bununla birlikte yapısal esneklikleri yani periferel ya da periferel olmayan pozisyonlarına ihtiyaç duyulan özellikleri sağlayacak substitüentlerin bağlanmasıyla modifikasyonu sağlanabilir [230].

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

- 4-nitroftalonitril
- 2-metilimidazol
- Dimetilformamid (DMF)
- Potasyum Karbonat (K_2CO_3)
- Metanol ($MeOH$)
- Dötoro Dimetilsülfoksit ($DMSO-d_6$)
- 1-octanethiol (SC_8H_{17})
- Dimetilsulfoksit ($DMSO$)
- Diklorometan (CH_2Cl_2)
- Sodyum Sülfat (Na_2SO_4)
- Hekzan (D_6H_{14})
- Dötoro Kloroform ($CDCl_3$)
- Asetik asit (CH_3COOH)
- Hidrojen peroksit (H_2O_2)
- Çinko asetat ($Zn(OAc)_2$)
- Dimetilaminoetanol (DMAE)
- Dötoro metanol (CD_3OD)
- Kloroform ($CHCl_3$)
- 4-tiooktil ftalonitril
- Trifloro asetik asit (TFA)
- Tetrabütilamonyum hekzaflorofosfat (TBAFP6)
- Metiliodin (ICH_3)
- Klorobenzen (C_6H_5Cl)
- Kobalt asetat ($Co(OAc)_2$)
- Ortodiklorobenzen (o-DCB)
- İzopropil alkol (IPA)
- Trimellitik anhidrit
- Üre (CH_4N_2O)
- Amonyum molibdat tetra hidrat
- Çinko klorür ($ZnCl_2$)
- Kobalt klorür ($CoCl_2$)
- Hidroklorik asit (HCl)
- Dietileter
- Su (H_2O)
- Sülfürik asit (H_2SO_4)
- Sodyumnitrit ($NaNO_2$)
- Potasyum hidroksit (KOH)
- Aseton ($(CH_3)_2CO$)
- Tetrakloro ftalonitril
- 1,2-Disiyanobenzen (Ftalonitril)
- 4-tertbütil ftalonitril
- Gümüş klorür ($AgCl$)
- Trietanolamin (TEOA)
- P25 (Titanyum dioksit (toz))
- Titanyum dioksit (TiO_2 pasta)
- Spiro-OMETAD
- FTO (Flor kaplı Kalayoksit)
- Titanyum izopropoksit ($TiOPr_4$)
- Lityum bis(triflorometansülfonil)imid (Li-TFSI)
- Asetonitril
- Metil amonyum iyodür (MAI)
- Metil amonyum bromür ($MABr_2$)
- Kurşun iyodür (PbI_2)
- 4-tertbütil pridin
- Kloroplatinik asit (H_2PtCl_6)
- Azot (N_2) ve Karbondioksit (CO_2) gazı

3.2. Kullanılan Cihazlar

3.2.1. Kullanılan Genel Laboratuvar Cihazları

Kontak termometreli ısıtıcılı manyetik karıştırıcı, IKA marka temin edilmiş olup, sentez reaksiyonları sırasında kullanılmıştır. Döner buharlaştırıcı, düşük basınçta çözücülerin uzaklaştırılması amacı ile kullanılmıştır. Cam malzemeler, genel kullanım amaçlı olup sentezler ve uygulama reaksiyonları sırasında kullanılmıştır. Ultrasonik banyo, çözücüler içerisinde çözünmüş halde bulunabilecek gazların uzaklaştırılmasında kullanılmıştır.

3.2.2. Spektroskopik ve Kromatografik Cihazlar

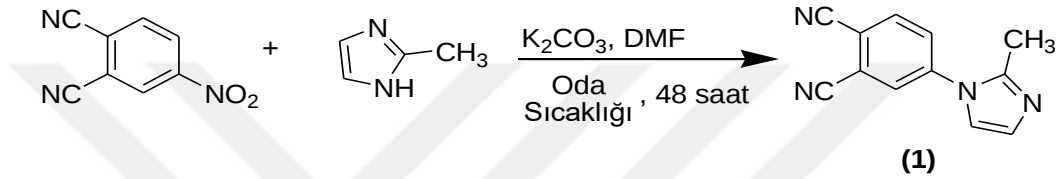
Bruker Ultrashield Plus Biospin Avance III 400 MHz NaNoBay FT-NMR, sentezlenen bileşiklerin NMR spektrumlarının alınmasında kullanılmıştır. Perkin Elmer Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektrometre FT-IR Spectrometer Frontier ATR, sentezlenen bileşiklerin infrared spektrumlarının alınmasında kullanılmıştır. Maddelerin spektrofotometrik özellikleri, Shimadzu UV-1800 UV-VIS spektrofotometre ile incelenmiş ve maddelerin floresans özellikleri, Varian Cary Eclipsa Floresans Spektrofotometre ile belirlenmiştir. Elektrokimyasal ölçümler azot (N_2) ve karbondioksit (CO_2) atmosferinde "Jaisle" marka "IMP88PC" model potanstiostat-galvonastat ile polarizasyon hızı 50 mV/s, başlangıç potansiyeli 0 mV, birinci dönüş potansiyeli 1500 mV ve ikinci dönüş potansiyeli -1000 mV parametreleri kullanılarak üç elektrot tekniği ile yapılmıştır. Çalışma elektrotu olarak camı karbon elektrot (GCE) ve Spiral şekilli platin (Pt) tel, karşı elektrot olarak platin tel (Pt) ve referans elektrot olarak da Ag elektrodu kullanılmıştır. Çözeltiler, dimetilformamid (DMF) veya su (H_2O) ile 0,1 M'lık tetra-n-bütil amonyum hekzaflorofosfat $[(n-Bu)_4N]PF_6$ (TBAFP6) (destek elektrolit) kullanılarak hazırlanmıştır. Sentezlenen bileşiklerin kütle analizleri MALDI TOF/MS System (Bruker Daltonics), 21keV, 100 Hz ve matris olarak THF içerisinde hazırlanan 0.1 M'lık all-trans retinoik asit (ATRA) ile yapılmıştır.

3.3. Yöntem

3.3.1. Sentez ve Karakterizasyonlar

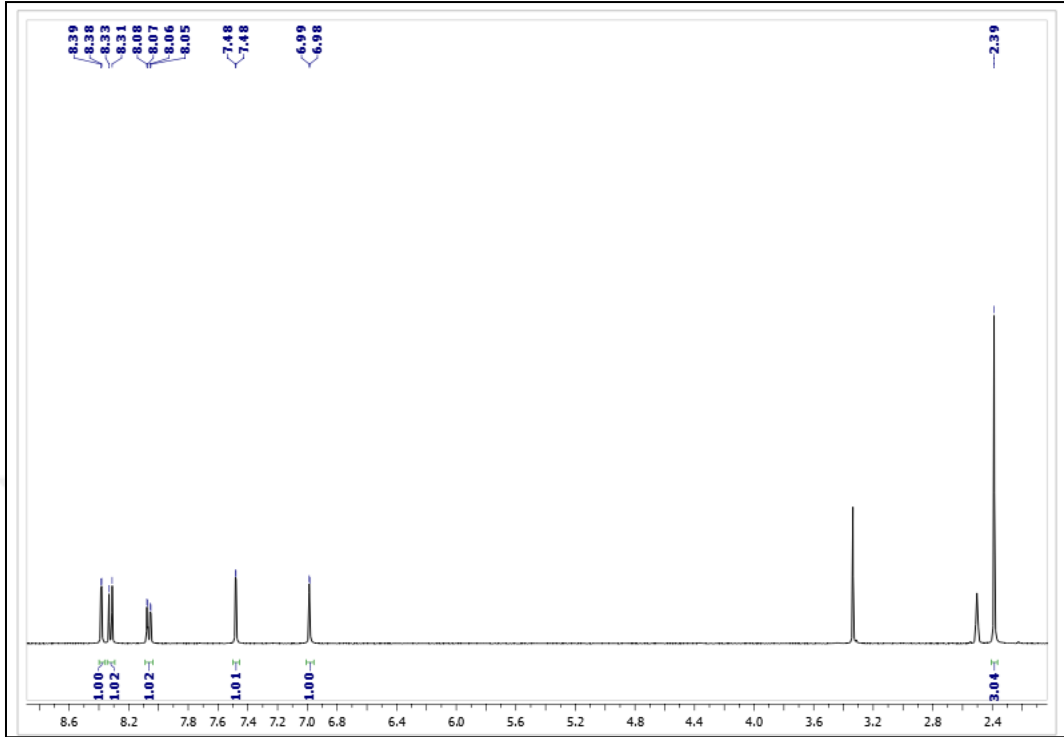
3.3.1.1. Ftalonitril Sentez ve Karakterizasyonları

3.3.1.1.1. 4-(2-Metil-1H-imidazol-1-il) Ftalonitril Sentez ve Karakterizasyonu

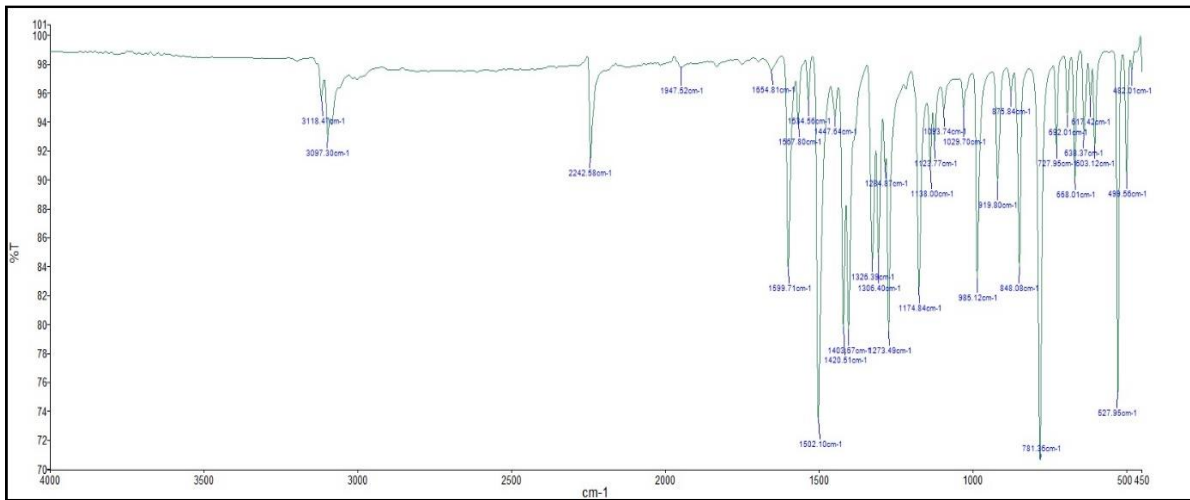


Şekil 3.1. 4-(2-metil-1H-imidazol-1-yl) ftalonitril sentez mekanizması.

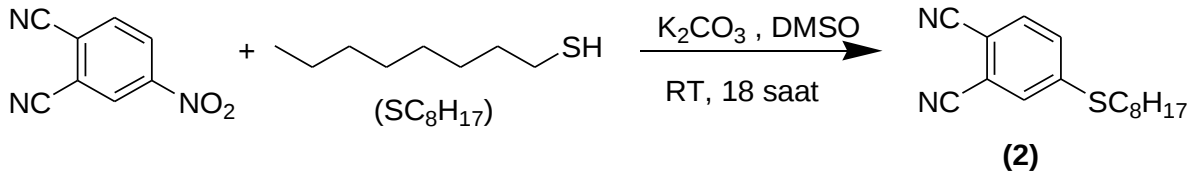
4-nitroftalonitril (500 mg, 2,89 mmol) ve 2-metilimidazol (237,26 mg, 2,83 mmol) DMF (5-6 ml) içinde çözüldü. Karışım içerisine K_2CO_3 (1,2 g, 8,67 mmol) 2 saat içerisinde parça parça eklendi ve argon atmosferinde oda sıcaklığında 48 saat karışmaya bırakıldı. Bu süre sonunda karışım soğuk su içerisine dökülerek karıştırıldı, oluşan katı tanecikler süzüldü [232]. Elde edilen katı madde MeOH ile kristallendirildi, %60 verimle (360 mg, 1,73 mmol) bej renkli katı madde **(1)** elde edildi (Şekil 3.1.). 1H NMR (DMSO- d_6 , 400 MHz): δ (ppm)= 8.39-8.38(d, J = 4 Hz, 1H); 8.32(d, J = 8 Hz, 1H); 8.08-8.05(dd, J = 4, 8 Hz, 1H); 7.48(d, J = 4 Hz, 1H); 6.99-6.98(d, J = 4 Hz, 1H); 2.39(s, 3H). IR (ATR): ν , cm^{-1} : 3118, 3097, 2242, 1599, 1502, 1420, 1403, 1273, 1174, 1138, 985, 919, 848, 781, 668, 527.



Şekil 3.2. 4-(2-metil-1H-imidazol-1-yl) ftalonitril' in ¹H-NMR spektrumu (DMSO-d₆).

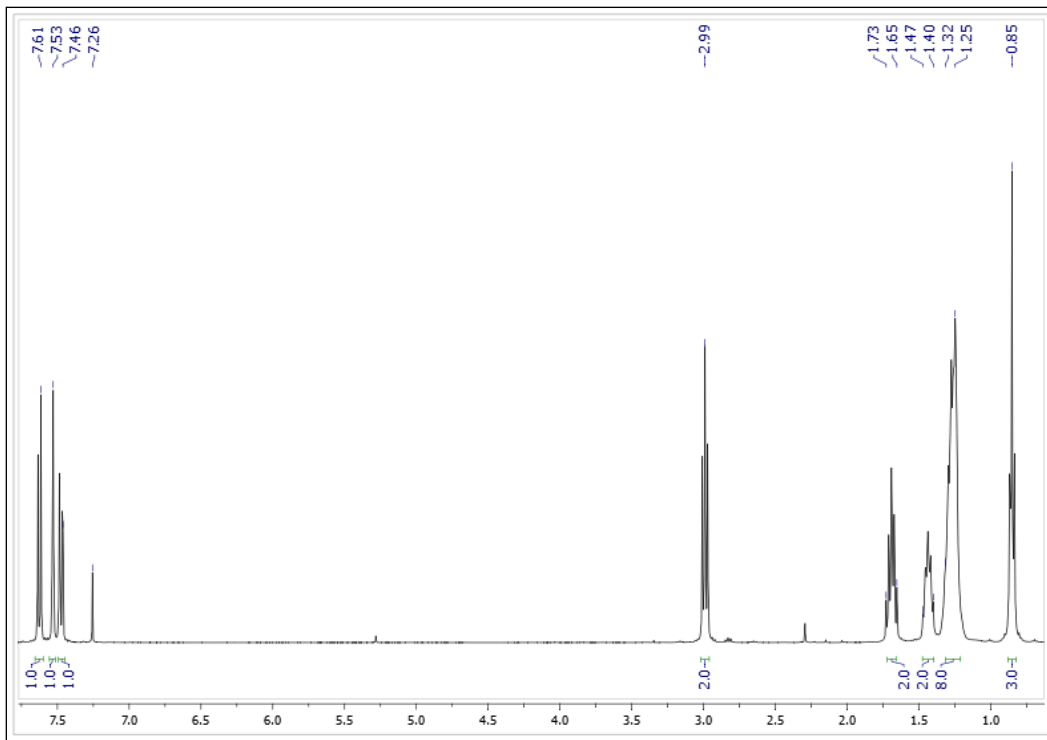


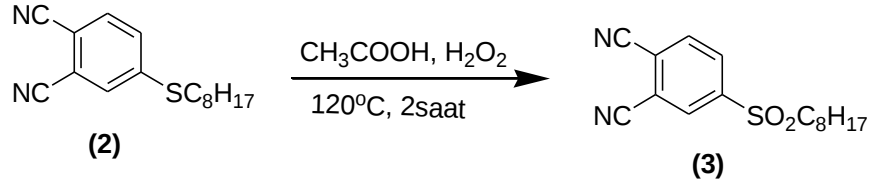
Şekil 3.3. 4-(2-metil-1H-imidazol-1-yl) ftalonitril' in FT-IR spektrumu.

3.3.1.1.2. 4-Oktiltiyo Ftalonitril Sentezi [233]:**Şekil 3.4.** 4-Oktiltiyo ftalonitril sentez mekanizması.

4-nitroftalonitril (1 g, 5,76 mmol), ve 1-oktanetiol (1,2 mL, 6,69 mmol), DMSO içinde (5-6 ml) 10 dk karıştırıldı ve K_2CO_3 (0,93 g, 6,69 mmol) argon atmosferinde 3 saat içerisinde parça parça reaksiyona eklendi. Reaksiyon oda sıcaklığında 18 saat karışmaya bırakıldı. Bu süre sonunda madde %5'lik K_2CO_3 çözeltisi ve CH_2Cl_2 ile ekstraksiyon işlemine tabi tutularak organik faz toplandı. Toplanan organik faz vakum altında kurutuldu. Elde edilen yağımsı madde silika jel kolon kromatografisi (CH_2Cl_2 /Hekzan, 2:1) ile saflaştırılarak %70 verimle (1,1 g) sarı-beyaz renkli katı madde (2) elde edildi (Şekil 3.4.).

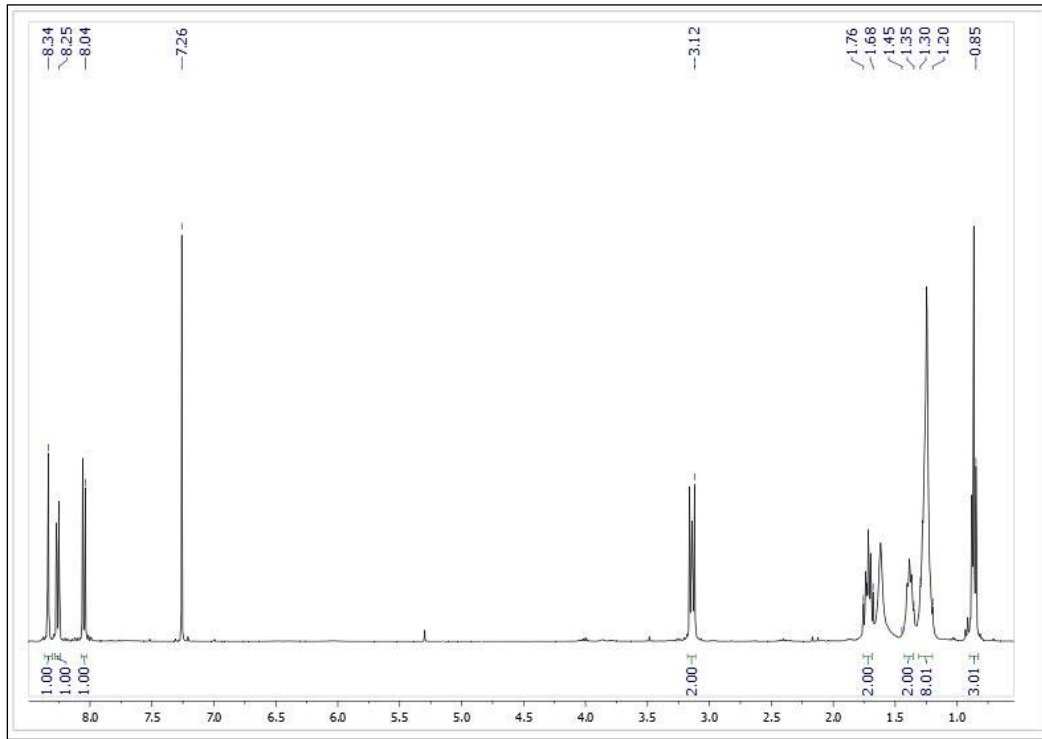
1H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz): δ (ppm)= 7.6 (d, $J=9$ Hz, 1H), 7.5 (br, s, 1H), 7.4 (dd, $J=3,9$ Hz, 1H), 2.9 (t, $J=6$ Hz, 2H), 1.7-1.6 (m, 2H), 1.5-1.4 (m, 2H), 1.38-1.18 (m, 8H), 0.8 (t, $J=6$, 3H).

**Şekil 3.5.** 4-oktiltiyo ftalonitril' in 1H -NMR spektrumu ($CDCl_3$ -d).

3.3.1.1.3. 4-Oktilsulfonyl Ftalonitril Sentezi [233]:**Şekil 3.6.** 4-Oktilsulfonyl ftalonitril sentez mekanizması.

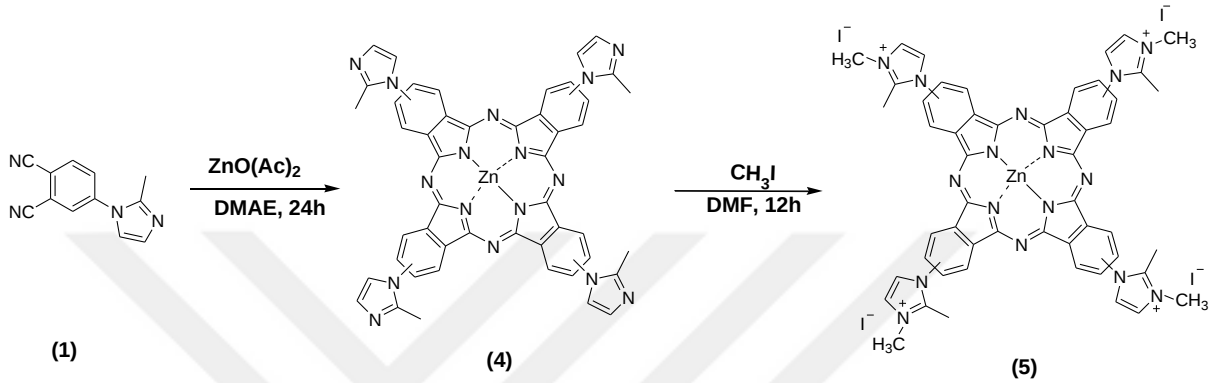
4-Oktiltiyo ftalonitril (2) (1 g, 3,6 mmol) ve asetik asit (7 mL) argon atmosferinde 120 °C'de reaksiyona sokuldu. Reaksiyon ortamında buharlaşma başladıktan sonra H₂O₂ (20 mL) yavaş yavaş eklendi. Ekleme işi bittikten sonra 2 saat reaksiyon devam etti. Daha sonra balon içerisindeki karışım soğuk suya dökülerek reaksiyon sonlandırıldı. Suya dökülen karışımda beyaz renkli çökelek oluştu ve bu beyaz katılar süzülerek alındı ve birkaç defa su ile yıkandı. %80 verimle (0,87 g, 2,9 mmol) beyaz katı madde (3) elde edildi.

¹HNMR (CDCl₃, 400 MHz): δ (ppm) = 8.3 (br, s, 1H), 8.2 (dd, J = 1.5, 8.1 Hz, 1H), 8.0 (d, J =8.1 Hz, 1H), 3.1 (t, J = 8.1 Hz, 2H), 1.7-1.6 (m, 2H), 1.5-1.1 (m, 10H), 0.8 (t, J =6.1 Hz, 3H).

**Şekil 3.7.** 4-Oktilsulfonyl ftalonitril' in ¹H-NMR spektrumu (CDCl₃-d).

3.3.1.2. Ftalosiyanın Sentez ve Karakterizasyonları

3.3.1.2.1. Tetra (2-Metil-1H-imidazol-1-il)-Çinko Ftalosiyanın Sentezi ve Karakterizasyonu [234]



Şekil 3.8. Kuaternize ftalosiyanın (5) sentez şeması.

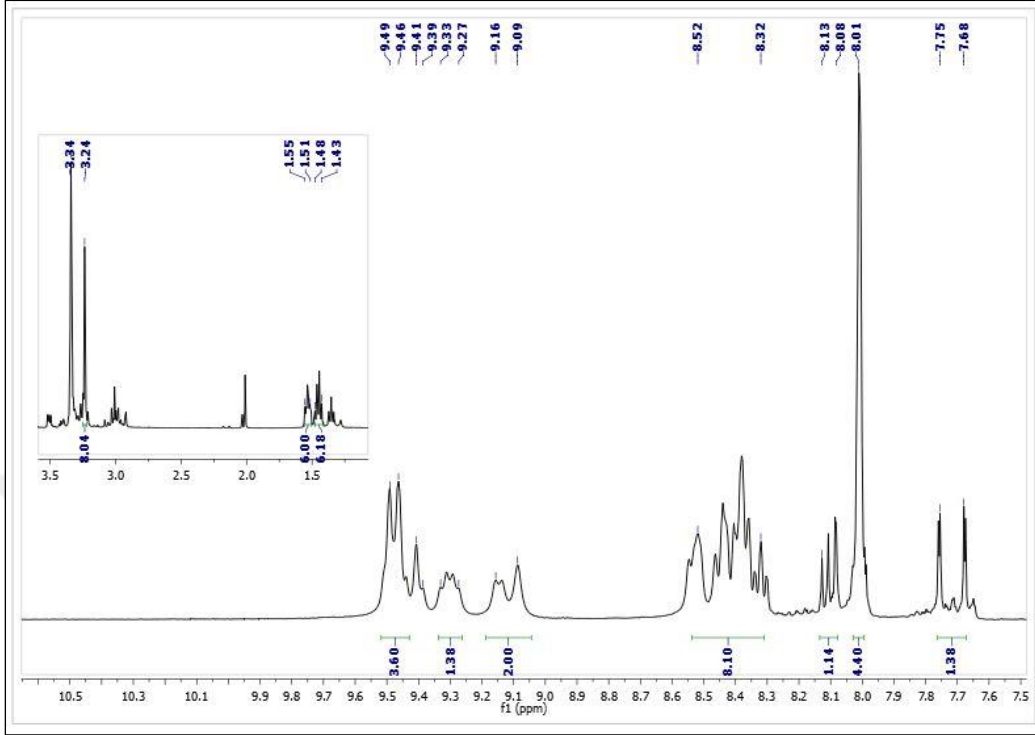
4-(2-metil-1H-imidazol-1-yl) ftalonitril (300 mg, 1,44 mmol) (1) ve çinko asetat (Zn(OAc)_2) (88,11 g, 0,45 mmol) 6 mL Dimetilaminoetanol (DMAE) içerisinde çözündü ve geri soğutucu altında, 140 °C'de 24 saat argon atmosferinde reaksiyona konuldu. Reaksiyon oda sıcaklığına geldikten sonra, çözgen vakum altında uzaklaştırıldı. Elde edilen mavi katı CHCl_3 , CH_2Cl_2 ve hekzan ile yıkandı. Bu işlemler sonucunda %38 verim ile (123 mg, 0,137 mmol) (2-metil-1H-imidazol-1-yl)-çinko ftalosiyanın (4) elde edildi.

^1H NMR (CD_3OD /birkaç damla TFA, 400 MHz): $\delta(\text{ppm}) = 9.5-9.1$ (m, 6H), 9.09-8.8 (m, 2H), 8.5-8.1 (m, 8H), 7.9-7.8 (m, 4H), 2.95 (d, $J = 4$ Hz, 6H), 2.88 (d, $J = 4$ Hz, 6H).

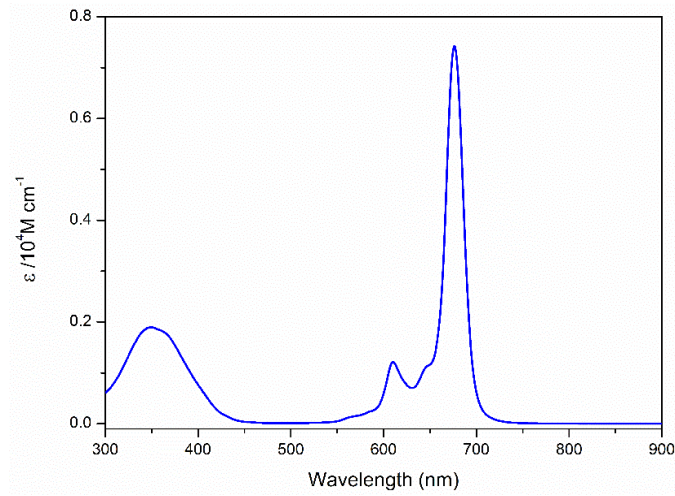
UV-vis (DMSO): λ_{max} , nm ($\log \epsilon$): 676 (5.32), 610 (4.53), 350 (4.72).

IR (ATR): ν , cm^{-1} : 3533, 2549, 1650, 1512, 1492, 1409, 1298, 1132, 1086, 1035, 899, 760.

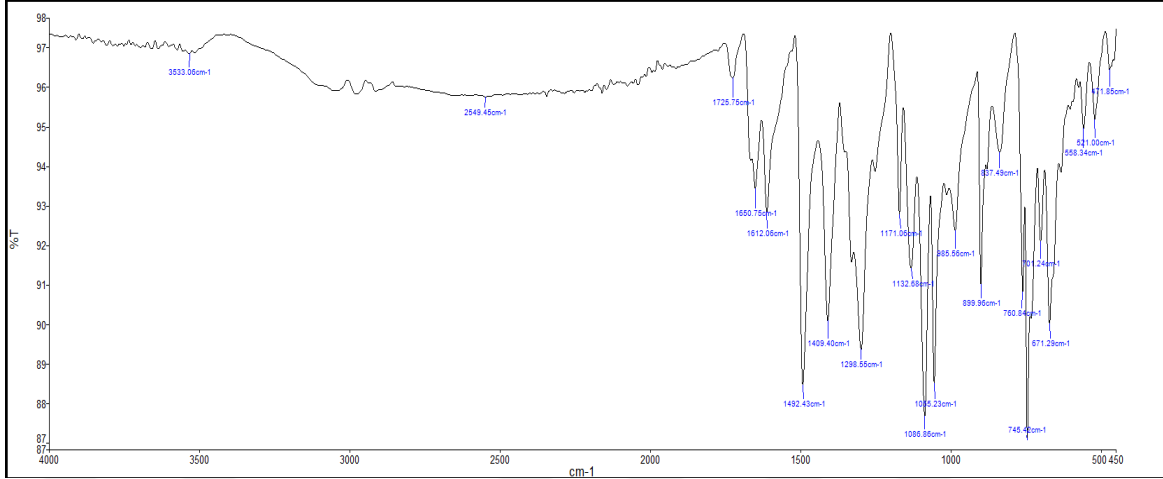
MS (MALDI-TOF) m/z: Teorik $\text{C}_{48}\text{H}_{32}\text{N}_{16}\text{Zn}$: 898.265; deneysel 899.028 $[\text{M}+\text{H}]^+$



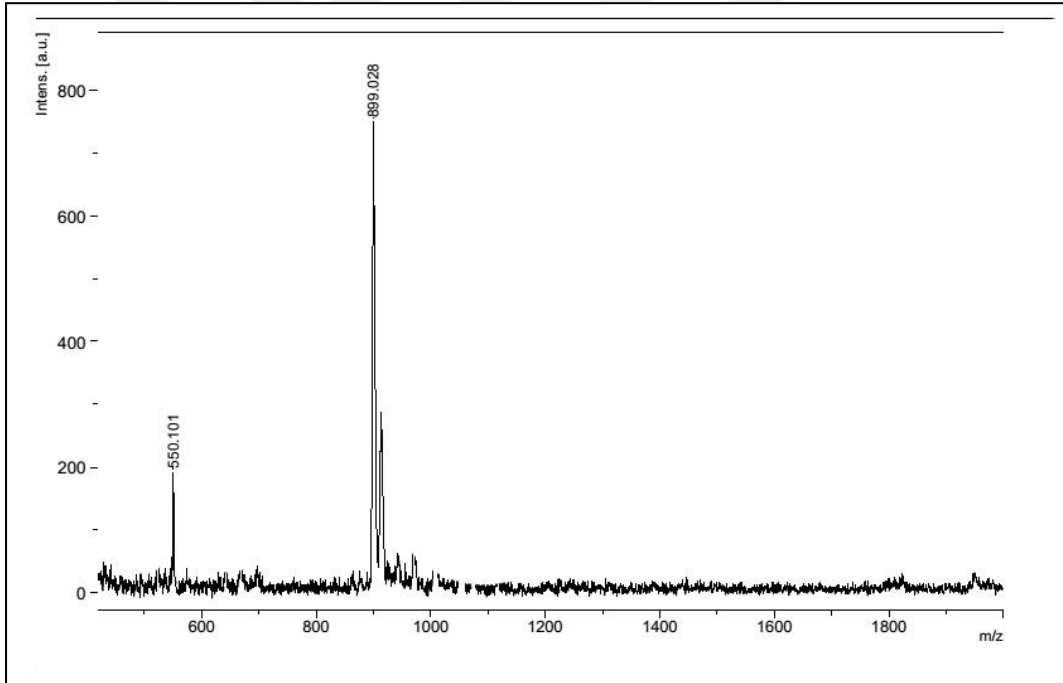
Şekil 3.9. Simetrik (2-metil-1H-imidazol-1-il)-çinko ftalosiyenin ¹H-NMR (CD₃OD+TFA) Spektrumu.



Şekil 3.10. Simetrik (2-metil-1H-imidazol-1-yl)-çinko ftalosiyenin UV-Vis (DMSO, $\sim 10^{-5}$ M) Spektrumu.



Şekil 3.11. Simetrik (2-metil-1H-imidazol-1-il)-çinko ftalosiyenin FTIR spektrumu.

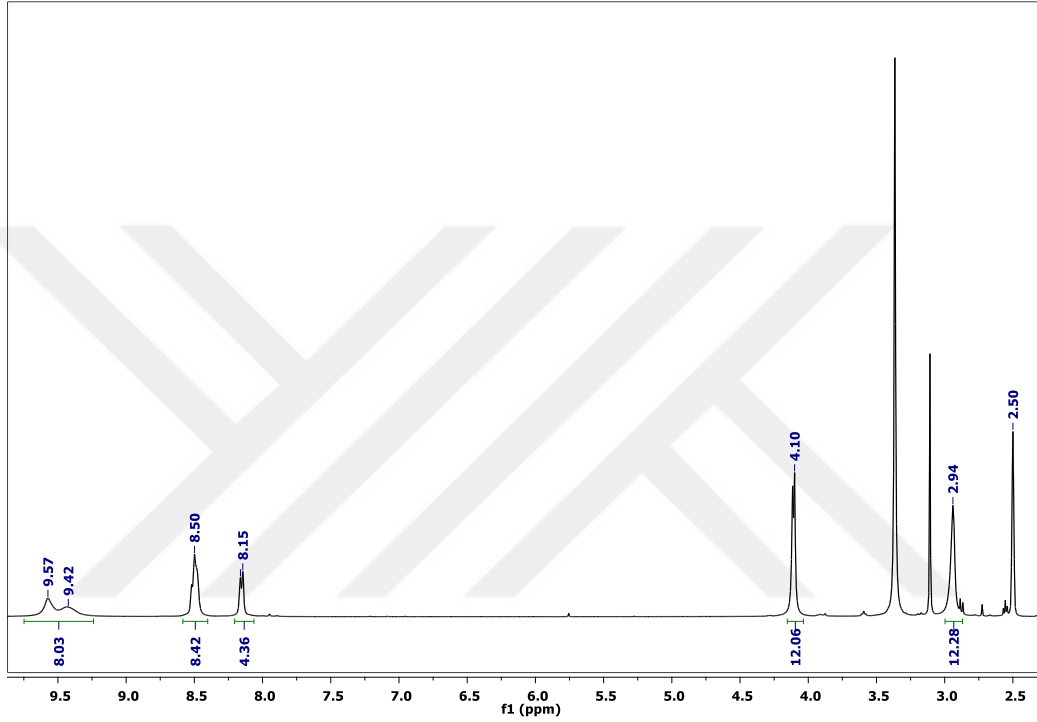


Şekil 3.12. Simetrik (2-metil-1H-imidazol-1-yl)-çinko ftalosiyenin MS (MALDI-TOF) Spektrumu.

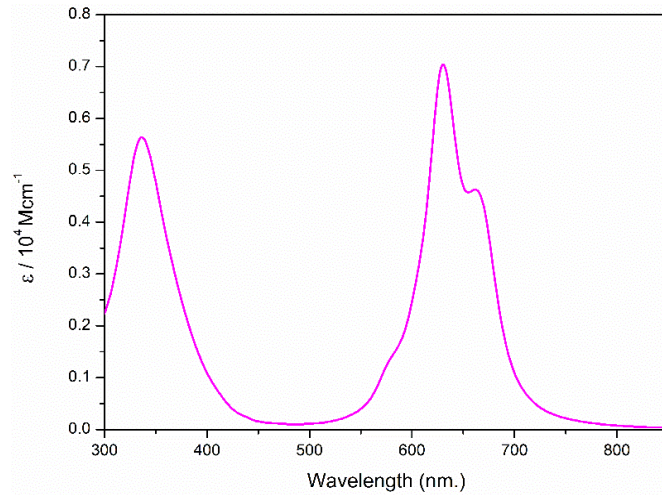
3.3.1.2.2. Kuaternize Çinko Ftalosiyenin (5) Sentezi ve Karakterizasyonu [234]

Çinko ftalosiyenin (4) (100 mg, 0,11 mmol) susuz DMF (15-20 mL) içerisinde çözüldü ve üzerine Metil iyodür (ICH₃) (11,06 g, 77,93 mmol) eklendi. 12 saat 50 °C'de argon atmosferinde karışmaya bırakıldı, 12 saat sonunda karışım içerisindeki DMF uzaklaştırıldı ve elde edilen mavi katı malzeme dietileter ve aseton ile yıkandı. Kuaternize ftalosiyenin (5) %88 verim ile (143 mg, 0,09 mmol) elde edildi.

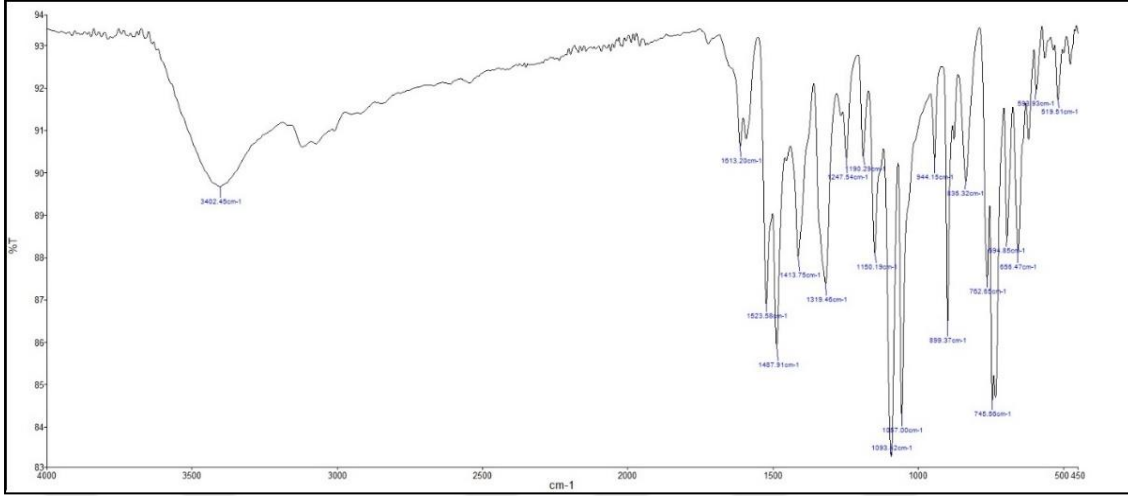
^1H NMR (DMSO- d_6 , 400 MHz): $\delta(\text{ppm}) = 9.7\text{-}9.2$ (m, 8H), 8.8-8.4(m, 8H), 8.16 (d, $J = 8$ Hz, 4H). 4.11 (d, $J = 8$ Hz, 12H), 2.95 (s, 12H). UV/Vis (H_2O): $\lambda_{\text{max}} (\log \varepsilon) = 663$ (4.66), 631 (4.84), 337 (4.75). IR (ATR): $\nu, \text{cm}^{-1} = 3402, 2910, 1613, 1523, 1487, 1413, 1319, 1247, 1150, 1093, 1057, 944$. MS (MALDI-TOF) m/z : teorik $\text{C}_{52}\text{H}_{44}\text{I}_4\text{N}_{16}\text{Zn}$: 1466.021; deneysel 1340.552 $[\text{M}-\text{I}]^+$, 1211.715 $[\text{M}-2\text{I}]^+$, 1084.428 $[\text{M}-3\text{I}]^+$.



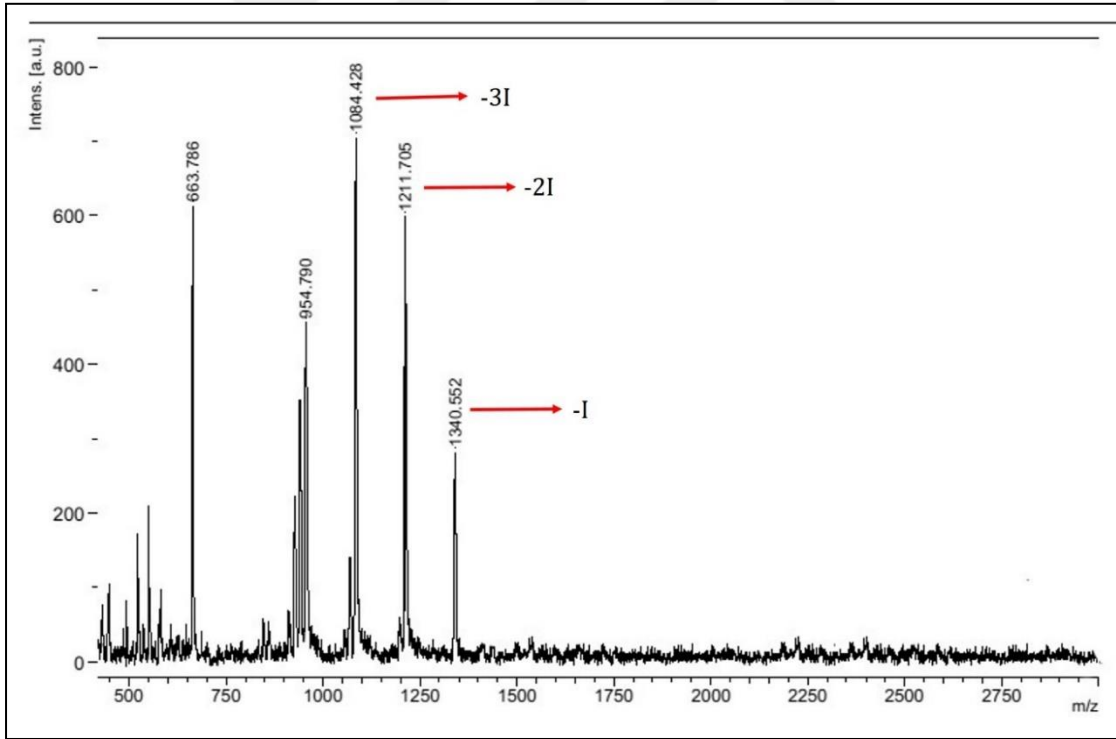
Şekil 3.13. Kuaternize ftalosiyaninin (5) ^1H -NMR Spektrumu (DMSO- d_6).



Şekil 3.14. Kuaternize ftalosiyaninin (5) UV-Vis (H_2O , $\sim 10^{-5}$ M) Spektrumu.

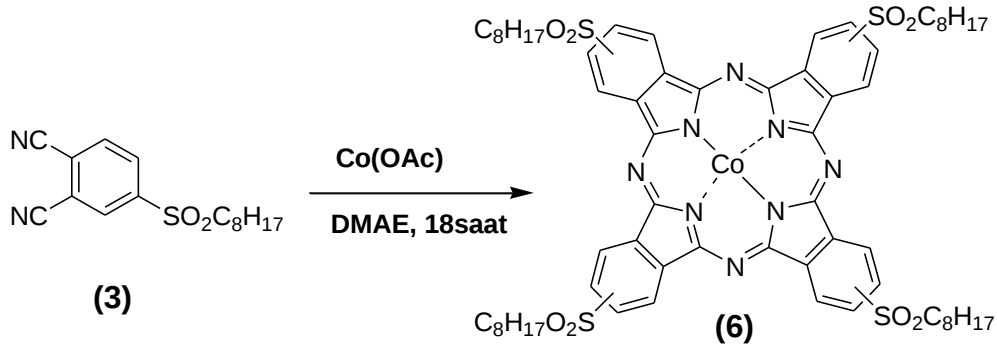


Şekil 3.15. Kuaternize ftalosiyanınin (5) FTIR spektrumu.



Şekil 3.16. Kuaternize ftalosiyanınin (5) MS (MALDI-TOF) spektrumu.

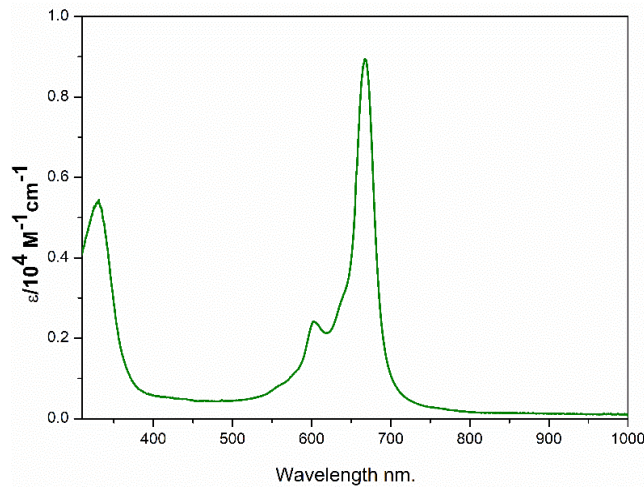
3.3.1.2.3. Kobalt Ftalosiyanin (6) Sentezi ve Karakterizasyonu [235]



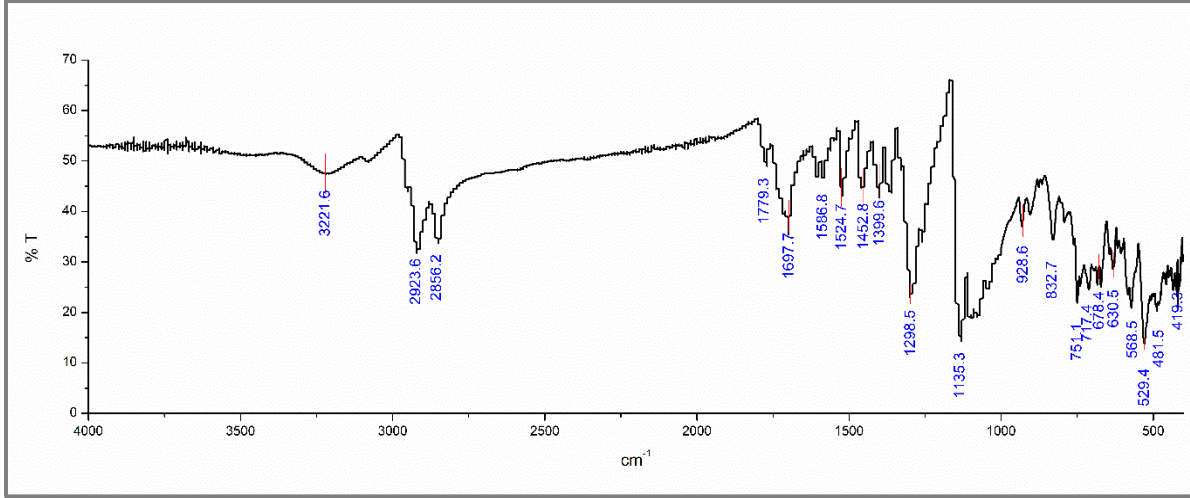
Şekil 3.17. Kobalt ftalosiyanin (6) sentez şeması.

4-Oktilsulfonyl ftalonitril (3) (200 mg, 0,65 mmol) ve kobalt asetat Co(OAc) (14,45 mg, 0,16 mmol) 3 mL Ortodiklorobenzen ve 1 mL susuz Dimetilformamid içerisinde çözündü ve geri soğutucu altında 140 °C'de 18 saat argon atmosferinde reaksiyona konuldu. 18 saat sonunda oda sıcaklığına soğutularak rotary evaporatör ile içerisindeki çözücüler uzaklaştırıldı. Elde edilen katı silika jel kolon kromatografisi ve (CH₂Cl₂/IPA, 10:1) çözgen sistemi kullanılarak saflaştırıldı. Elde edilen malzeme vakum altında kurutulduktan sonra MeOH/Su (4/1) ile yıkandı. Mavi renkli katı kobalt ftalosiyanin (6) %82 verimle (170 mg) elde edildi. Elde edilen maddenin karakterizasyonu kobaltın (Co⁺²) paramanyetik özelliğinden dolayı FTIR, UV-Vis ve MALDI-TOF ile yapılmıştır.

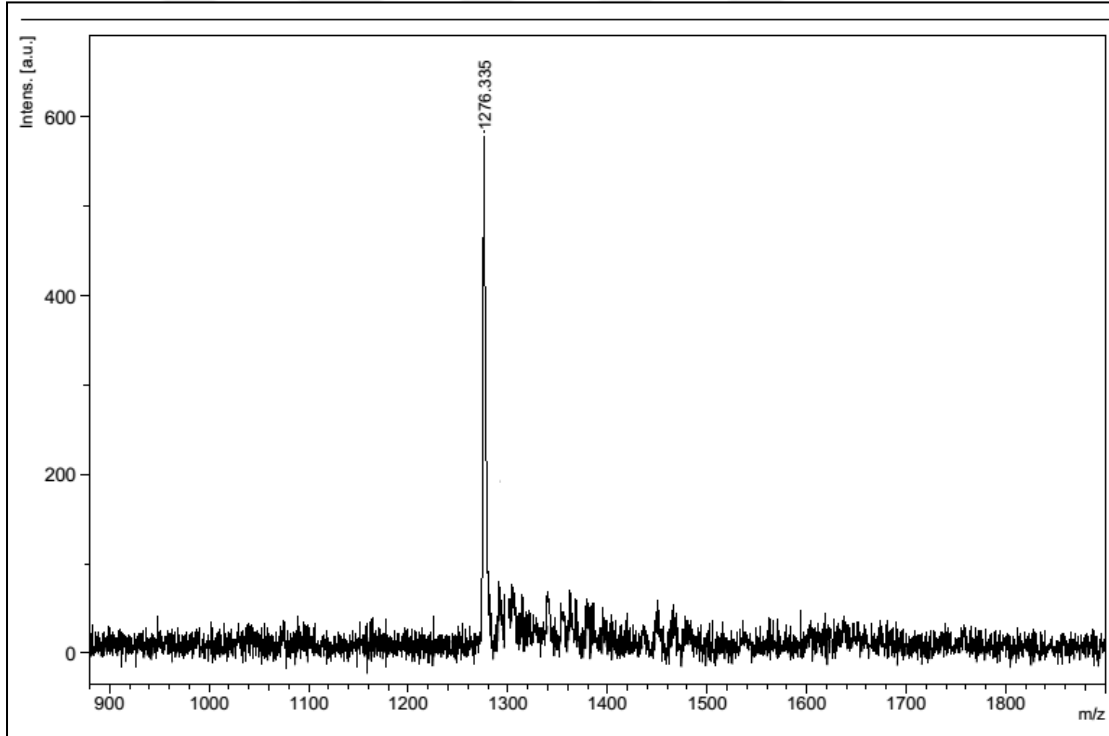
UV/Vis (DMSO): $\lambda_{\max}$ (log ϵ) (CoPc (6)) = 608 (5.03), 603 (4.38), 330 (4.73). IR (ATR): ν , cm⁻¹ = 3221, 2923, 2856, 1779, 1697, 1586, 1524, 1452, 1399, 1298, 1135, 928, 832, 751, 717, 678, 630, 568, 529, 481, 419. MS (MALDI-TOF) m/z: teorik C₆₄H₄₀CoN₈O₈S₄: 1275.43; deneysel 1276.33 [M+H]⁺.



Şekil 3.18. Kobalt ftalosiyanin (6) UV-Vis (DMSO, 10⁻⁵ M) spektrumu.



Şekil 3.19. Kobalt ftalosiyenin (6) FT-IR spektrumu.



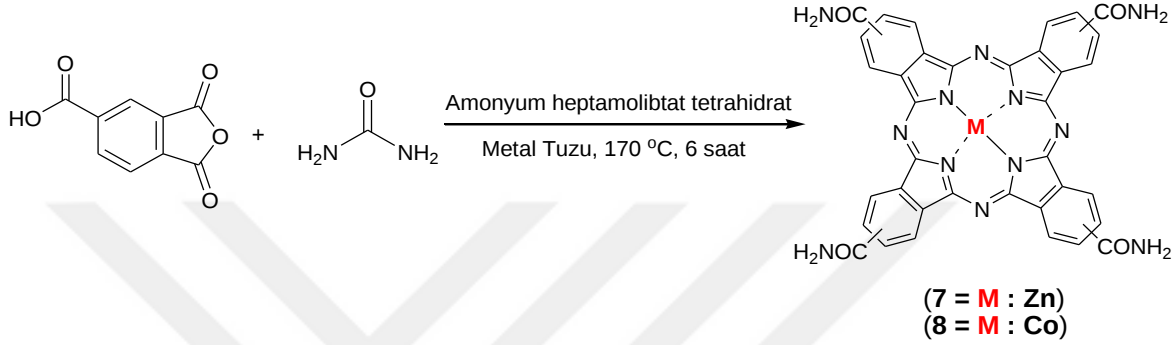
Şekil 3.20. Kobalt ftalosiyenin (6) MS (MALDI-TOF) spektrumu.

3.3.1.2.4. Simetrik Karboksilik asit Ftalosiyenin Genel Sentez Yöntemi [236]

Simetrik karboksilik asit ftalosiyenin sentezi iki aşamada gerçekleştirilmektedir. Öncelikle simetrik tetraformamid Pc Trimellitik anhidrit, üre ve uygun susuz metal tuzları (CoCl_2 , ZnCl_2)

Amonyum molibdat tetra hidrat katalizörü varlığında sentezlendi. Daha sonra elde edilen tetraformamid Pc NaNO_2 varlığında hidroliz edilerek karboksilik asit içeren Pc'ler elde edildi.

3.3.1.2.4.1. Tetraformamid Çinko Ftalosiyenin (ZnPc) (7) Ve Tetraformamid Kobalt Ftalosiyenin (CoPc) (8):



Şekil 3.21. Tetraformamid ftalosiyenin sentez şeması.

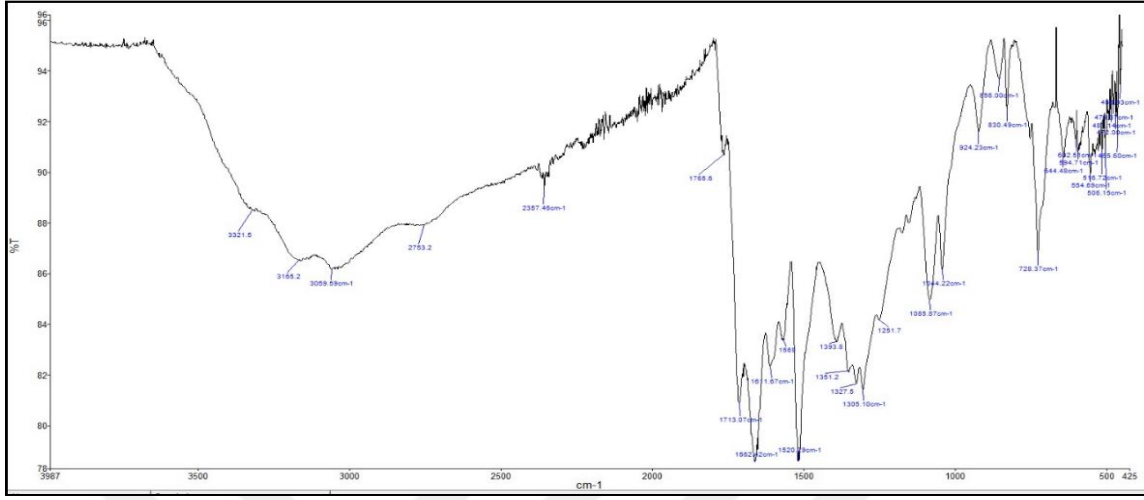
Trimellitik anhidrit (5 gr, 26 mol), üre (15,6 gr, 260 mmol), ve amonyum molibdat tetra hidrat (64,32 gr, 26 mmol) ve ZnCl_2 (3,54 gr, 260 mmol) ya da CoCl_2 (3,37 gr, 260 mmol) eklenerek 170 °C'de 6 saat reaksiyona konuldu. Bu süre sonunda reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutuldu ve karışıma 5M HCl çözeltisi eklenerek 20 dakika 110 °C'de bırakıldı. Tekrar oda sıcaklığına soğutulan karışımda oluşan katı parçacıklar vakum yardımıyla süzülerek dietileter ve saf metanol ile yıkandı ve kurutuldu. Elde edilen metalli ftalosiyeninler 5°C'de %50'lik H_2SO_4 çözeltisinde çözüldü ve üzerine 2M'lık sodyumnitrit (NaNO_2) damla damla eklenerek 10 dk 5°C'de karışmaya bırakıldı. Sonrasında sıcaklık 30 °C'e çıkarılarak 1 saat karıştırıldı. Karışım santrifüj edilerek katı malzemeler toplandı. Elde edilen bu katı malzeme suda çözüldü ve 2M'lık H_2SO_4 çözeltisi kullanılarak 0 °C'de tekrar çöktürüldü, çökelti süzülerek ZnPc (**7**) %27 ve CoPc (**8**) %35 verimle sırasıyla 1,3 gr ve 1,7 gr olarak saf madde elde edildi. Elde edilen maddelerin karakterizasyonu kobaltın (Co^{+2}) paramanyetik özelliğinden dolayı NMR analizi yapılamadığından FTIR ve UV-Vis ile yapılmıştır.

IR (ATR): ν , cm^{-1} (ZnPc (**7**)) = 3221, 3165, 3059, 2753, 2357, 1713, 1662, 1611, 1520, 1327, 1305, 1085, 1044, 924, 830, 728, 554, 506 (**Şekil 3.22.**).

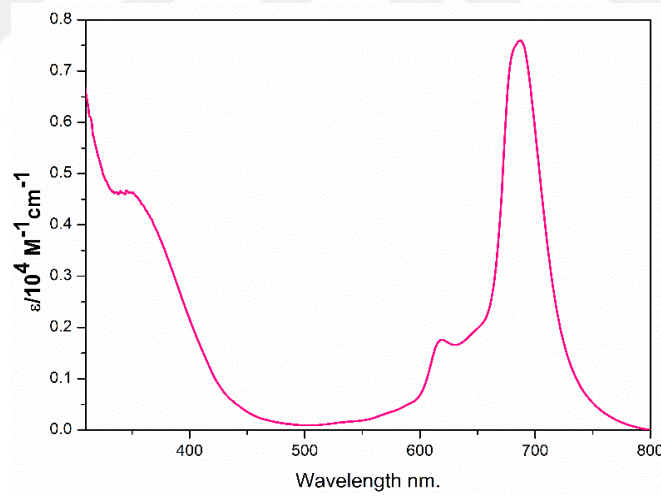
UV/Vis (DMSO): λ_{max} (log ϵ) (ZnPc (**7**)) = 688 (5.43), 619 (4.80), 351 (5.22) (**Şekil 3.23.**).

IR (ATR): ν , cm^{-1} (CoPc (**8**)) = 2980, 2875, 1658, 1516, 1385, 1326, 1250, 1147, 1247, 1082, 942, 725, 482, 410 (**Şekil 3.24.**).

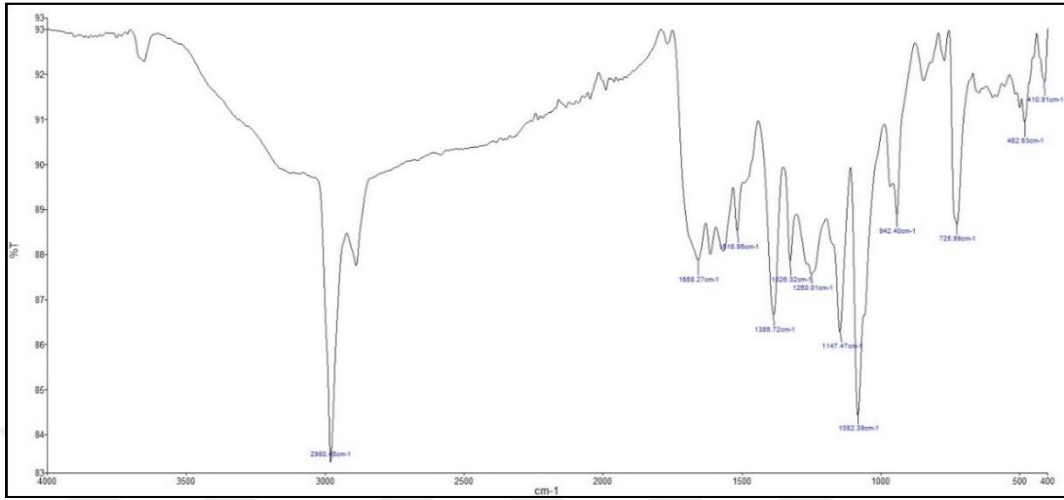
UV/Vis (DMSO): λ_{max} (log ϵ) (CoPc (**8**)) = 681 (5.31), 612 (4.66), 347 (4.84) (**Şekil 3.25.**).



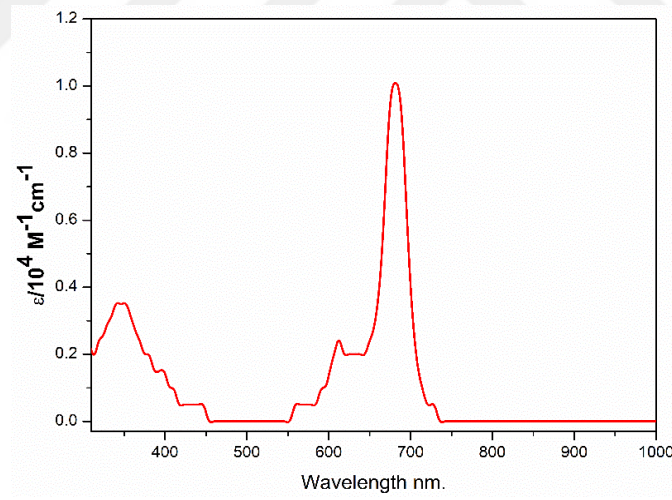
Şekil 3.22. Tetra formamid çinko ftalosiyanimin FTIR spektrumu.



Şekil 3.23. Tetra formamid çinko ftalosiyanimin UV-Vis (DMSO, $\sim 10^{-5} \text{ M}$) Spektrumu.

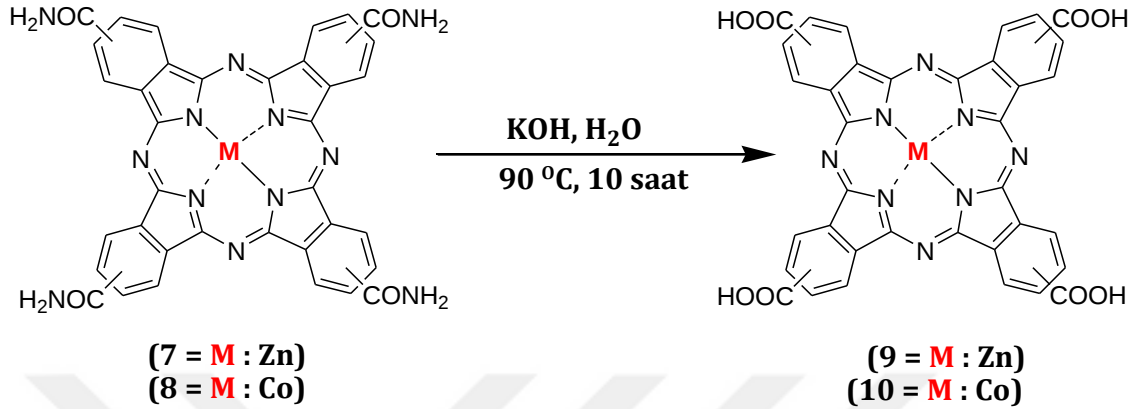


Şekil 3.24. Tetra formamid kobalt ftalosiyinin FTIR spektrumu.



Şekil 3.25. Tetra formamid kobalt ftalosiyinin UV-Vis (DMSO, $\sim 10^{-5}$ M) Spektrumu.

3.3.1.2.4.2. Tetrakarboksilik Asit Ftalosiyenin (ZnPc (9), CoPc (10)) Sentezleri:



Şekil 3.26. Tetrakarboksilik ftalosiyenin (9 ve 10) sentez şeması.

Tetrakarboksilik asit çinko ftalosiyenin (9) için ZnPc (1 gr, 1,3 mmol) (7) ve potasyum hidroksit (KOH) (10 gr, 0,18 mol), Tetrakarboksilik asit kobalt ftalosiyenin (10) için CoPc (8) (1 gr, 1,34 mmol) ve KOH (10 gr, 0,18 mol) 50 mL su ile 90 °C'de 10 saat reaksiyona sokuldu. Süre sonunda karışımlara %37'lik hidroklorik asit (HCl) çökme görülünceye kadar damla damla eklendi ve çökme işleminin tamamlanması için buzdolabında 1 gece bırakıldı. Çökelmeler gerçekleştikten sonra santrifüj kullanılarak 11000 rpm'de bol su ve aseton ile yıkandı ve elde edilen katı 1 gece 40 °C'de vakumda kurumaya bırakıldı. Sırasıyla %90 verimle 882 mg yeşil renkli ZnPc (9) ve %97 verimle mavi renkli CoPc (10) elde edildi. Elde edilen maddelerin karakterizasyonu kobaltın (Co^{+2}) paramanyetik özelliğinden dolayı NMR analizi yapılamadığından sadece MALDI-TOF MS ile yapılmıştır.

IR (ATR): ν , cm^{-1} (ZnPc (9)) = 3339, 3189, 3059, 2134, 2016, 1719, 1662, 1600, 1569, 1516, 1336, 1142, 1087, 924, 828, 736, 544, 510, 472 (Şekil 3.27.).

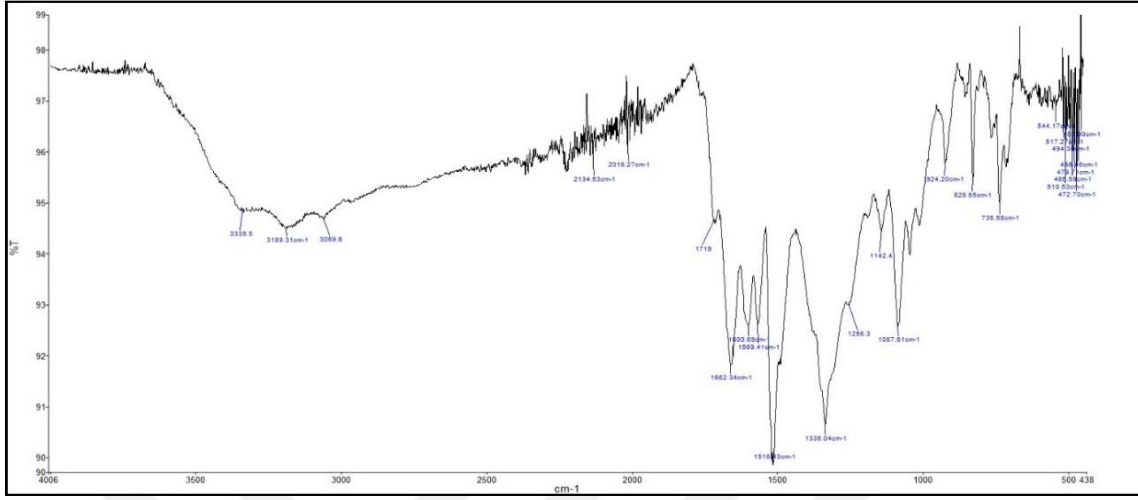
UV/Vis (DMSO): λ_{max} (log ϵ) (ZnPc (9)) = 686 (5.41), 619 (4.86), 349 (5.18) (Şekil 3.28.).

MS (MALDI-TOF) m/z (ZnPc (9)): teorik $\text{C}_{36}\text{H}_{16}\text{N}_8\text{O}_8\text{Zn}$: 752.04; deneysel 752.979 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (Şekil 3.29.).

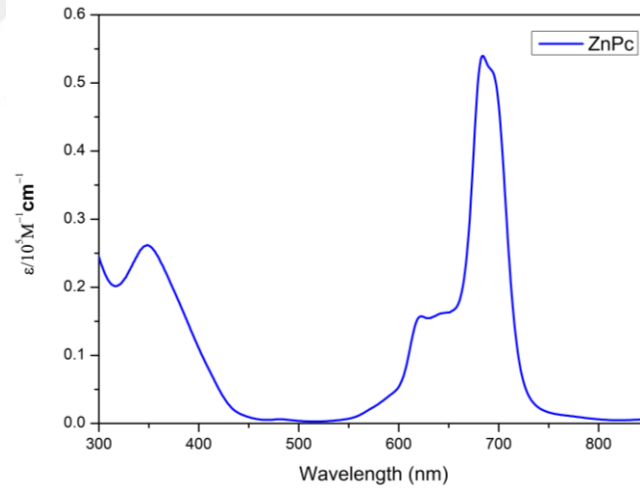
IR (ATR): ν , cm^{-1} (CoPc (10)) = 3224, 2980, 1612, 1551, 1523, 1372, 1329, 1248, 1149, 1088, 944, 847, 781, 737, 654, 554, 481, 424 (Şekil 3.30.).

UV/Vis (DMSO): λ_{max} (log ϵ) (CoPc (10)) = 668 (5.39), 610 (4.90), 333 (5.24) (Şekil 3.31.).

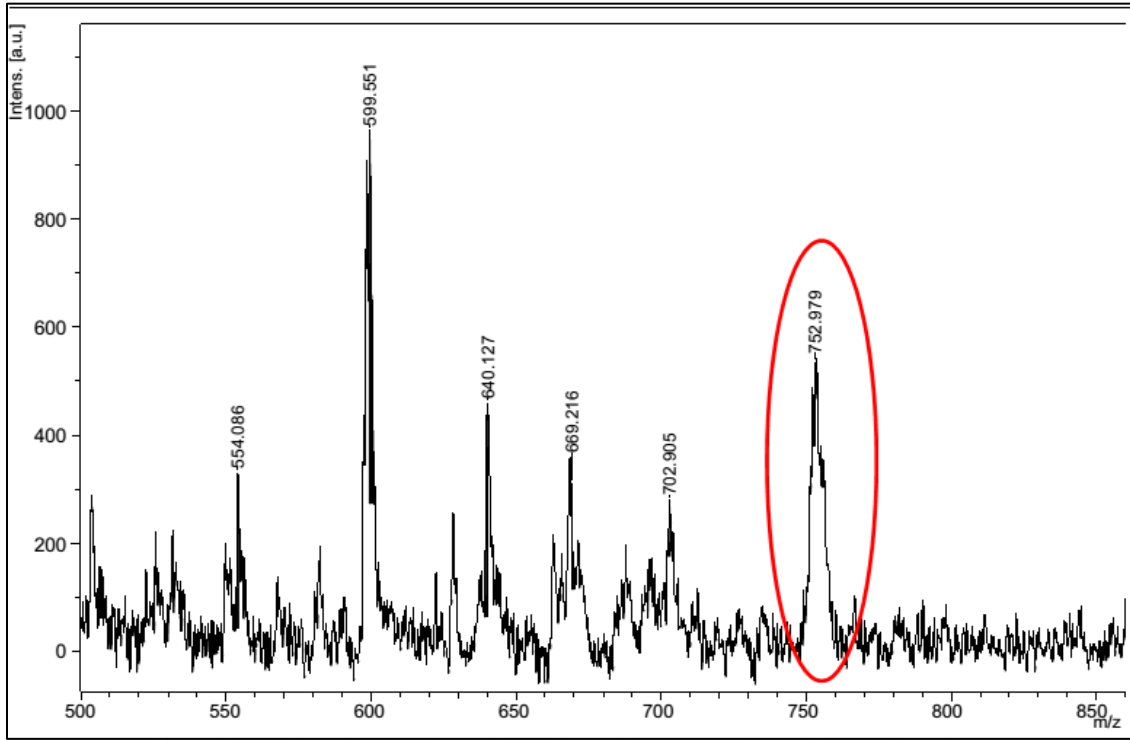
MS (MALDI-TOF) m/z (CoPc (10)): teorik $\text{C}_{36}\text{H}_{16}\text{CoN}_8\text{O}_8$: 747.04; deneysel 747.774 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (Şekil 3.32.).



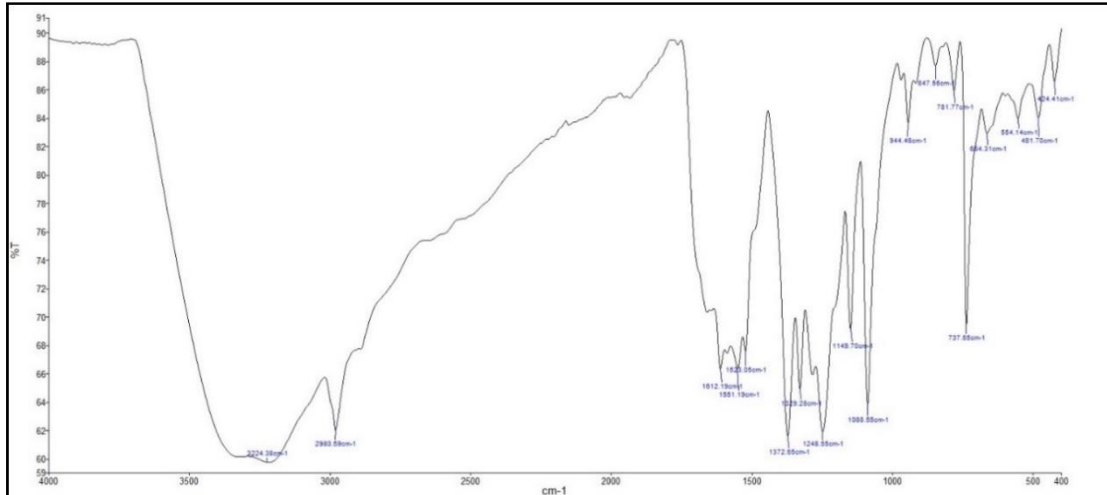
Şekil 3.27. Tetrakarboksilik asit çinko ftalosiyanın (9) FTIR spektrumu



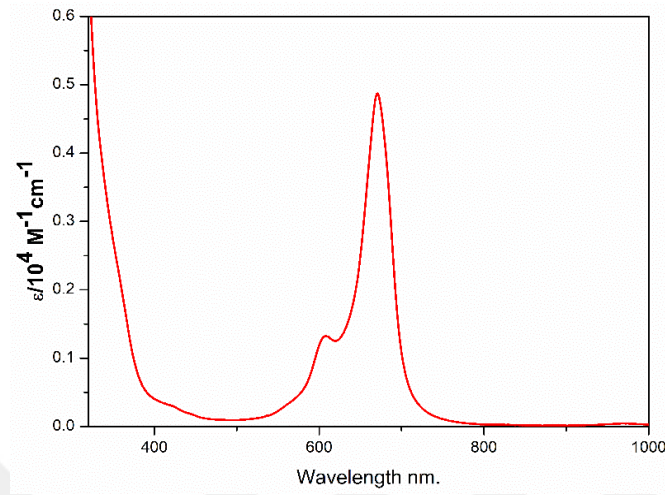
Şekil 3.28. Tetrakarboksilik asit çinko ftalosiyanın (9) UV-Vis (DMSO, $\sim 10^{-5}$ M) Spektrumu.



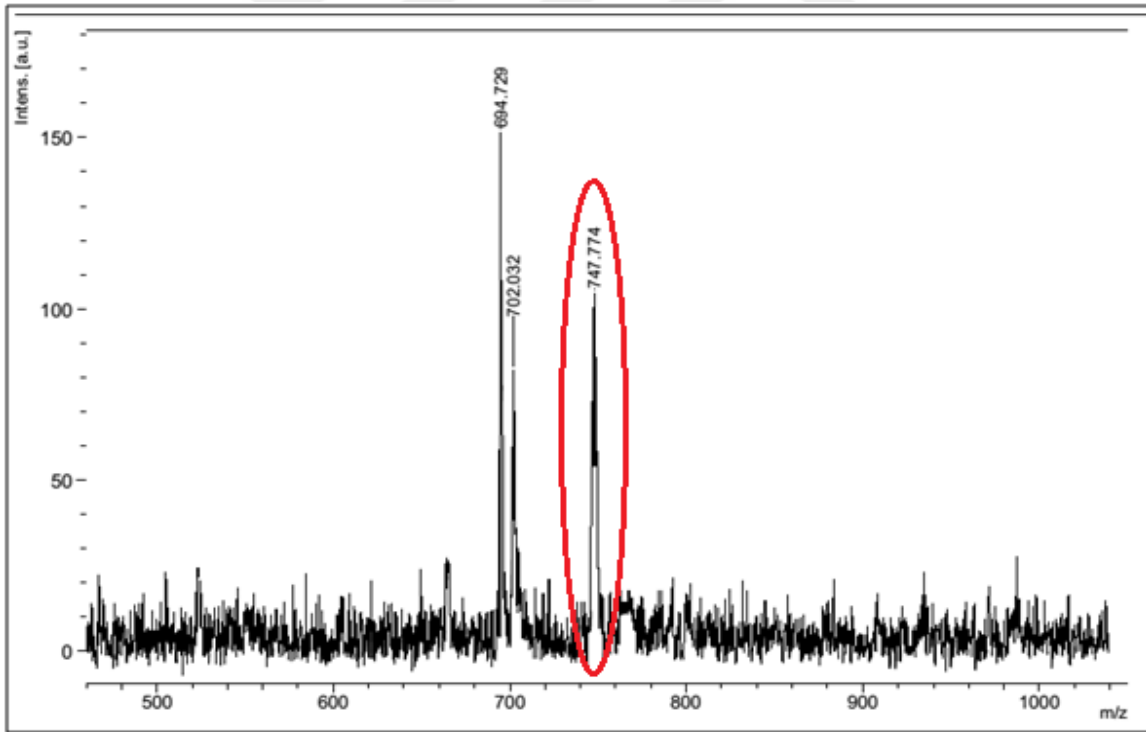
Şekil 3.29. Tetrakarboksilik asit çinko ftalosiyaninin (9) MS (MALDI-TOF) spektrumu.



Şekil 3.30. Tetrakarboksilik asit kobalt ftalosiyaninin (10) FTIR spektrumu.

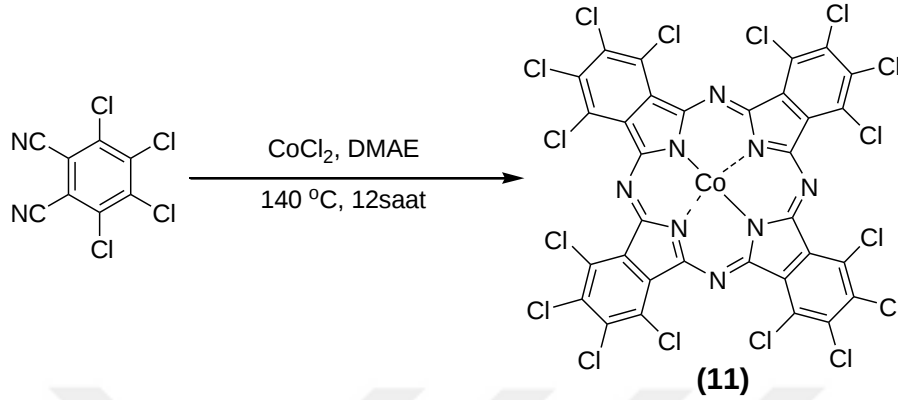


Şekil 3.31. Tetrakarboksilik asit kobalt ftalosiyaninin (10) UV-Vis (DMSO, $\sim 10^{-5}$ M) Spektrumu.



Şekil 3.32. Tetrakarboksilik asit kobalt ftalosiyaninin (10) MS (MALDI-TOF) spektrumu.

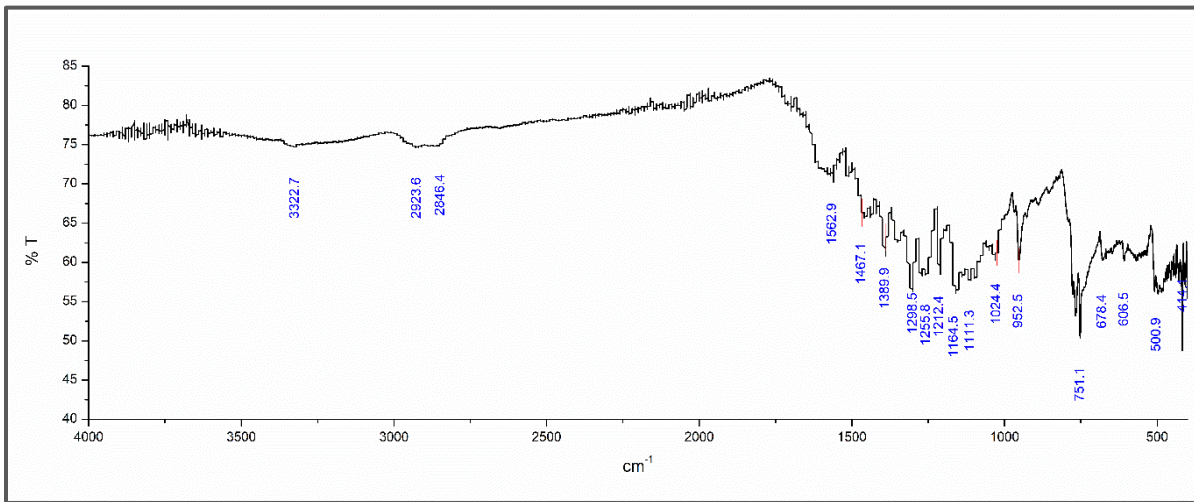
3.3.1.2.5. Kobalt Ftalosiyanınin (11) Sentez ve Karakterizasyonu [237]



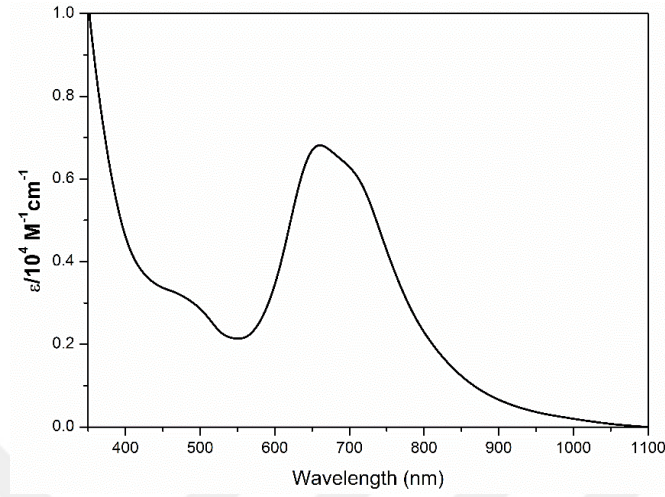
Şekil 3.33. Kobalt ftalosiyanınin (11) sentez şeması.

Tetrakloro ftalonitril (100 mg, 0,37 mmol) ve CoCl_2 (12,2 mg 0,09 mmol) 6 mL DMAE içerisinde çözündü ve geri akış(reflux) olacak şekilde ($140\text{ }^\circ\text{C}$) 12 saat argon atmosferinde reaksiyona konuldu. On iki saat sonunda rotary evaporatör ile içerisindeki DMAE uzaklaştırıldı. Elde edilen yeşil katı MeOH ile yıkanarak saflaştırıldı. Yıkama işlemi santrifüj ile 10000 rpm'de 3dk olacak şekilde 5 defa tekrarlandı. Bu işlemler sonucunda %87 verim ile (92 mg, 0,08 mmol) kobalt ftalosiyanınin (**11**) elde edildi. Elde edilen maddelerin karakterizasyonu kobaltın (Co^{+2}) paramanyetik özelliğinden dolayı NMR analizi yapılamadığından FTIR, UV-Vis ve MALDI-TOF ile yapılmıştır.

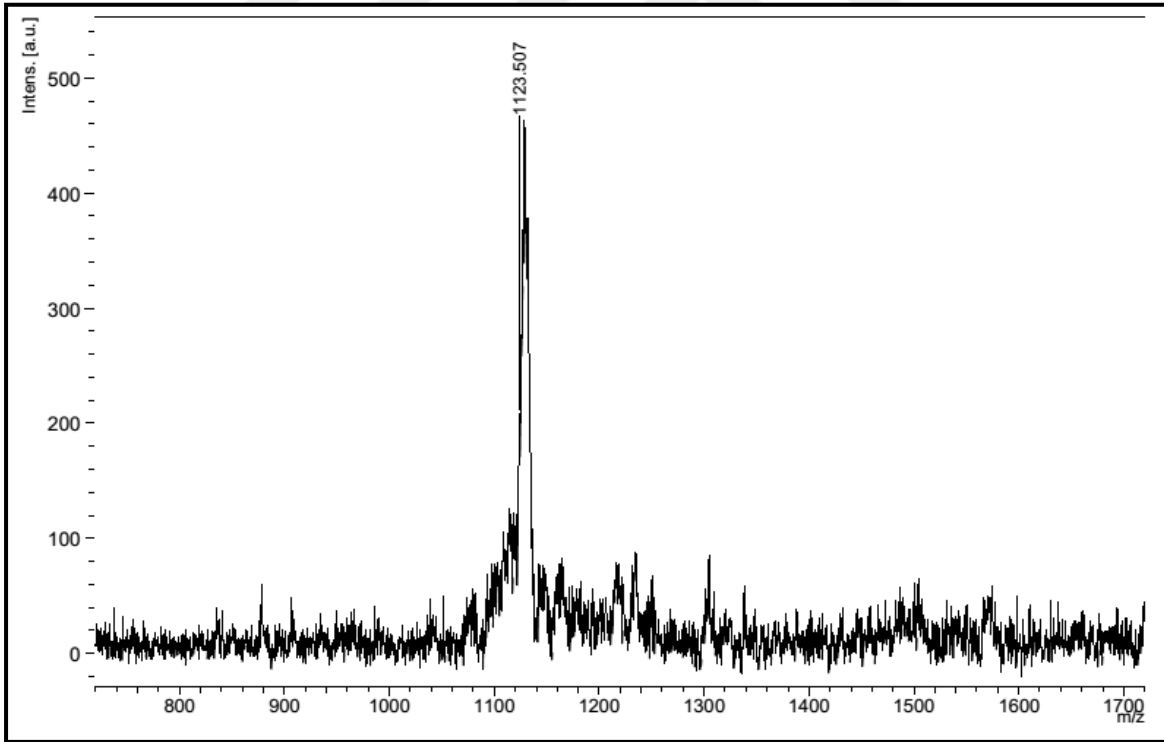
IR (ATR): ν , cm^{-1} (CoPc (**11**)) = 3322, 2923, 2846, 1562, 1467, 1389, 1298, 1255, 1212, 1164, 1111, 1024, 952, 751, 678, 606, 500, 414. UV-vis (DMSO): λ_{max} , nm ($\log \epsilon$): 660 (5.13), 480 (4.79), 327 (5.47). MS (MALDI-TOF) m/z: Teorik $\text{C}_{32}\text{Cl}_{16}\text{CoN}_8$: 1122.58; deneysel 1123.50 $[\text{M}+\text{H}]^+$.



Şekil 3.34. Kobalt ftalosiyanınin (11) FT-IR Spektrumu.

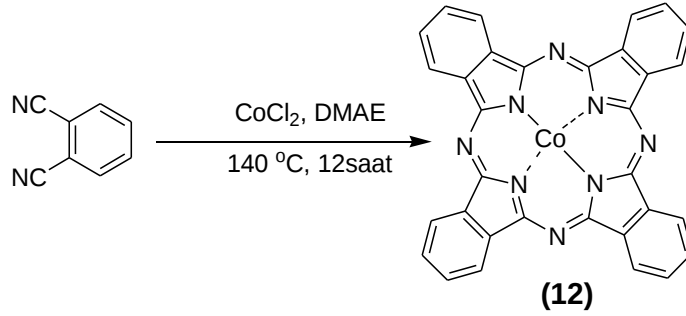


Şekil 3.35. Kobalt ftalosiyanın (11) UV-Vis (DMSO, 10^{-5} M) Spektrumu.



Şekil 3.36. Kobalt ftalosiyanın (11) MS (MALDI-TOF) Spektrumu.

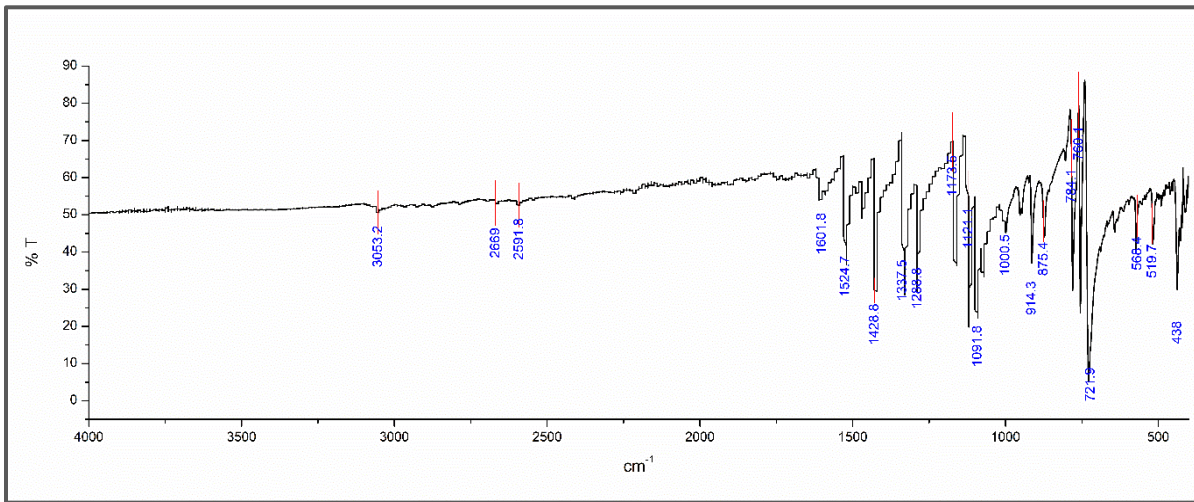
3.3.1.2.6. Kobalt Ftalosiyanın (12) Sentezi ve Karakterizasyonu



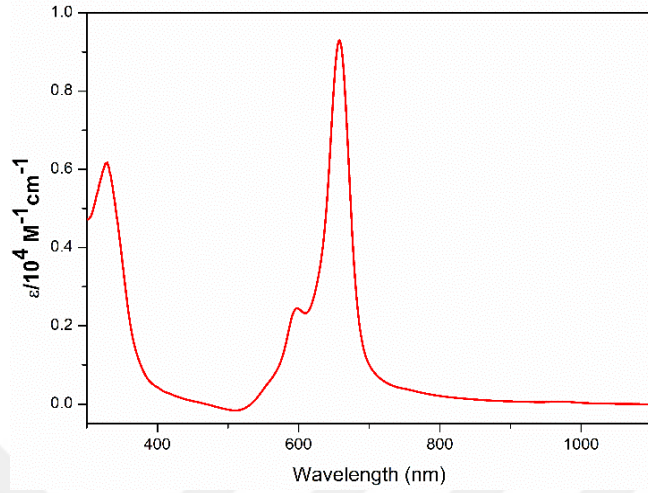
Şekil 3.37. Kobalt ftalosiyanın (12) sentez şeması.

Ftalonitril (300 mg, 0,78 mmol) ve kobalt klorür (CoCl_2) (25,33 mg 0,19 mmol) 6 mL Dimetilaminoetanol (DMAE) içerisinde çözündü ve geri akış(reflux) olacak şekilde ($140\text{ }^\circ\text{C}$) 12 saat argon atmosferinde reaksiyona konuldu. On iki saat sonunda rotary evaporatör ile içerisindeki DMAE uzaklaştırıldı. Elde edilen mavi-yeşil katı MeOH ve Aseton ile yıkanarak saflaştırıldı. Yıkama işlemi santrifüj ile 12000 rpm'de 3dk olacak şekilde 4 defa MeOH sonrasında Aseton ile tekrarlandı. Bu işlemler sonucunda %90 verim ile (177 mg, 0,31 mmol) kobalt (II) ftalosiyanın (**12**) elde edildi. Elde edilen maddenin karakterizasyonu kobaltın (Co^{+2}) paramanyetik özelliğinden dolayı NMR analizi yapılamadığından FTIR, UV-Vis ve MALDI-TOF MS ile yapılmıştır.

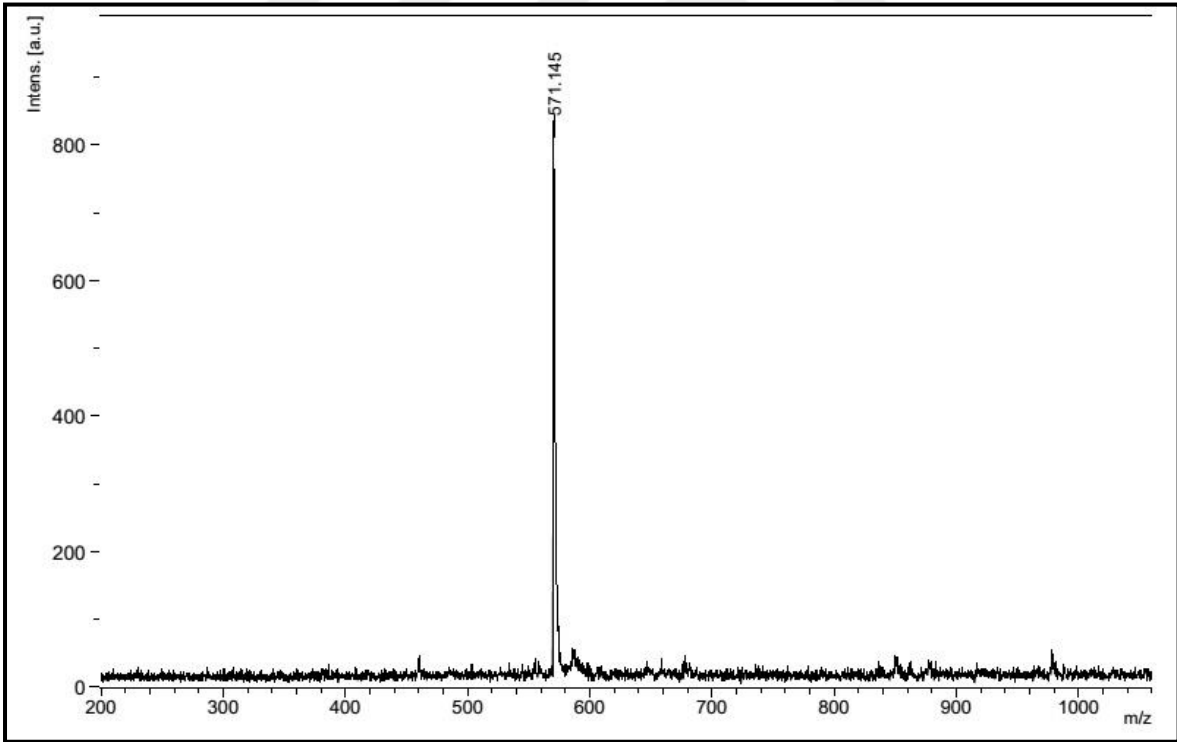
IR (ATR): ν , cm^{-1} (CoPc (**12**)) = 438, 519, 568, 721, 760, 784, 875, 914, 1000, 1091, 1121, 1173, 1288, 1337, 1428, 1524, 1601, 2669, 2591 3053. UV-vis (DMSO): λ_{max} , nm ($\log \epsilon$): 658 (5.26), 598 (4.69), 329 (5.09). MS (MALDI-TOF) m/z: teorik $\text{C}_{32}\text{H}_{16}\text{CoN}_8$: 571.46; deneysel 571.14 $[\text{M}+\text{H}]^+$.



Şekil 3.38. Kobalt ftalosiyanın (12) FT-IR Spektrumu.

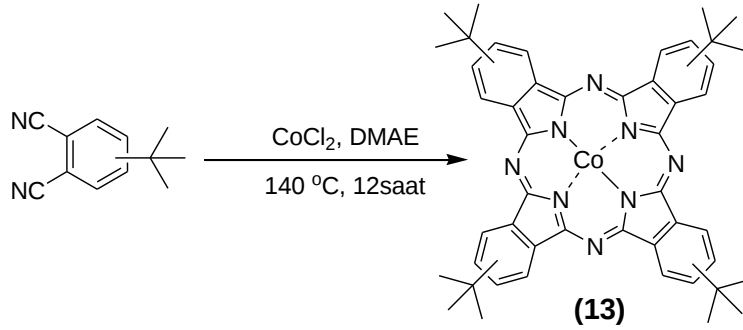


Şekil 3.39. Kobalt ftalosiyenin (12) UV-Vis (DMSO, $\sim 10^{-5}$ M) Spektrumu.



Şekil 3.40. Kobalt ftalosiyenin (12) MS (MALDI-TOF) spektrumu.

3.3.1.2.7. Tetra Tertbütil Kobalt Ftalosiyanın (13) Sentezi ve Karakterizasyonu [150]:

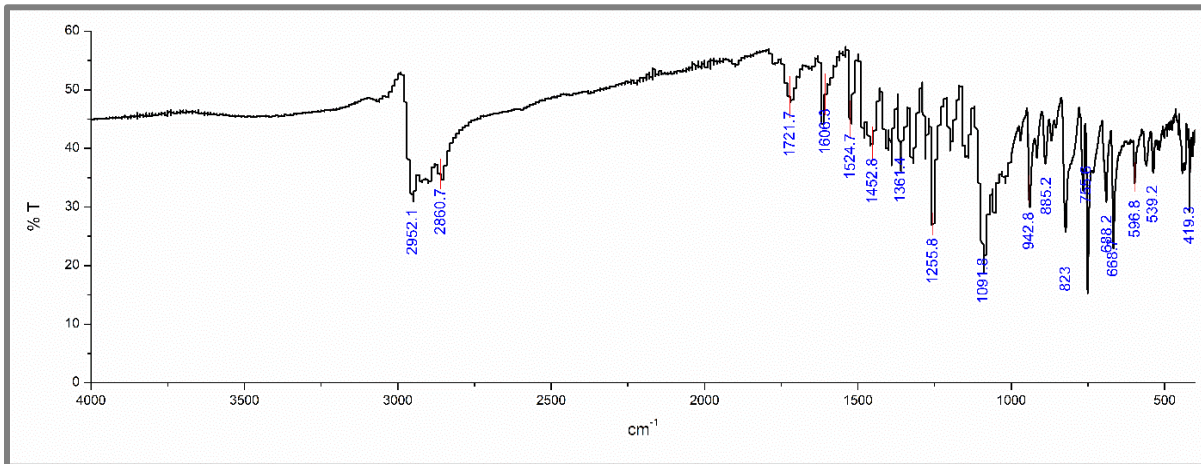


Şekil 3.41. Kobalt ftalosiyanın (13) sentez şeması.

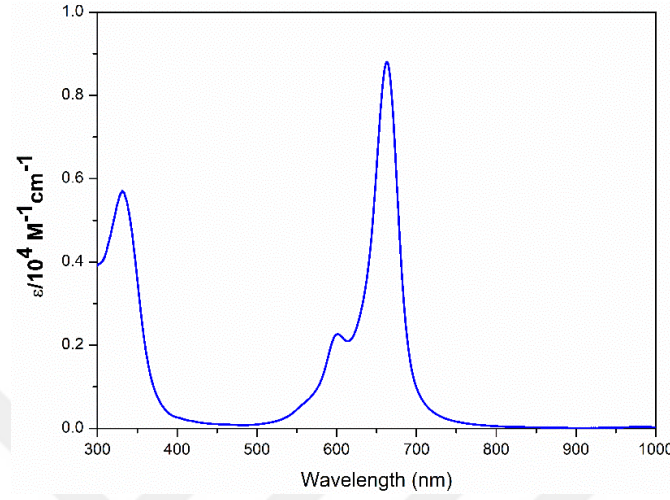
4-tertbütil ftalonitril (100 mg, 0,54 mmol) ve kobalt klorür (CoCl_2) (17,60 mg 0,13 mmol) 6 mL Dimetilaminoetanol (DMAE) içerisinde çözündü ve geri akış(reflux) olacak şekilde (140 °C) 12 saat argon atmosferinde reaksiyona konuldu. On iki saat sonunda rotary evaporatör ile içerisindeki DMAE uzaklaştırıldı. Elde edilen katı kolon kromatografisi ile saflaştırıldı. Kolon kromatografisi silika ve CH_2Cl_2 /IPA (50:1) çözgen sistemi ile yapıldı ve kolondan alınan madde rotary evaporatörde kurutulduktan sonra MeOH/Su (4/1) ile yıkanıp süzülerek mavi renkli saf madde %75 verimle (80 mg) katı formda kobalt ftalosiyanın (13) elde edildi. Elde edilen maddelerin karakterizasyonu kobaltın (Co^{+2}) paramanyetik özelliğinden dolayı FTIR, UV-Vis ve MALDI-TOF ile yapılmıştır.

IR (ATR): ν , cm^{-1} (CoPc (13)) = 2952, 2860, 1721, 1606, 1524, 1452, 1361, 1255, 1091, 942, 885, 823, 755, 688, 668, 596, 539, 419. UV-vis (DMSO): λ_{max} , nm ($\log \epsilon$): 663 (5.24), 601 (4.65), 331 (5.05).

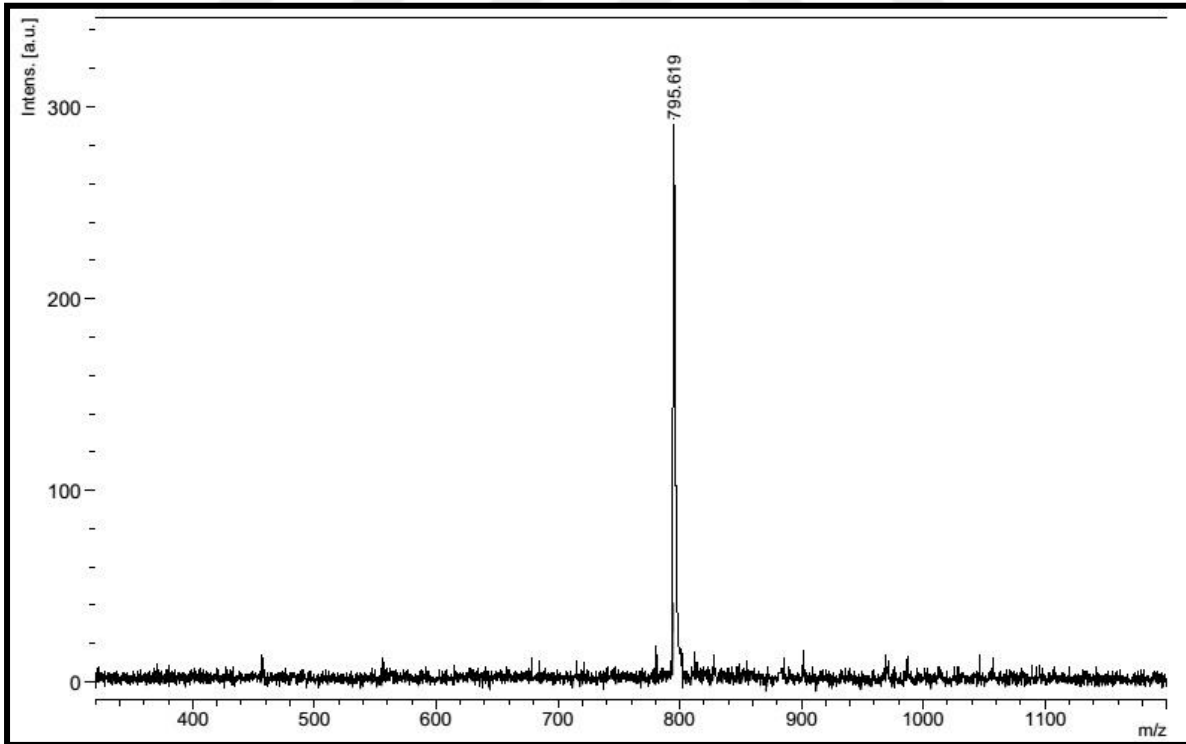
MS (MALDI-TOF) m/z: teorik $\text{C}_{48}\text{H}_{48}\text{CoN}_8$: 795.88; deneysel 795.619 $[\text{M}+\text{H}]^+$.



Şekil 3.42. Kobalt ftalosiyanın (13) FT-IR Spektrumu.



Şekil 3.43. Kobalt ftalosiyenin (13) UV-Vis (DMSO, $\sim 10^{-5}$ M) Spektrumu.



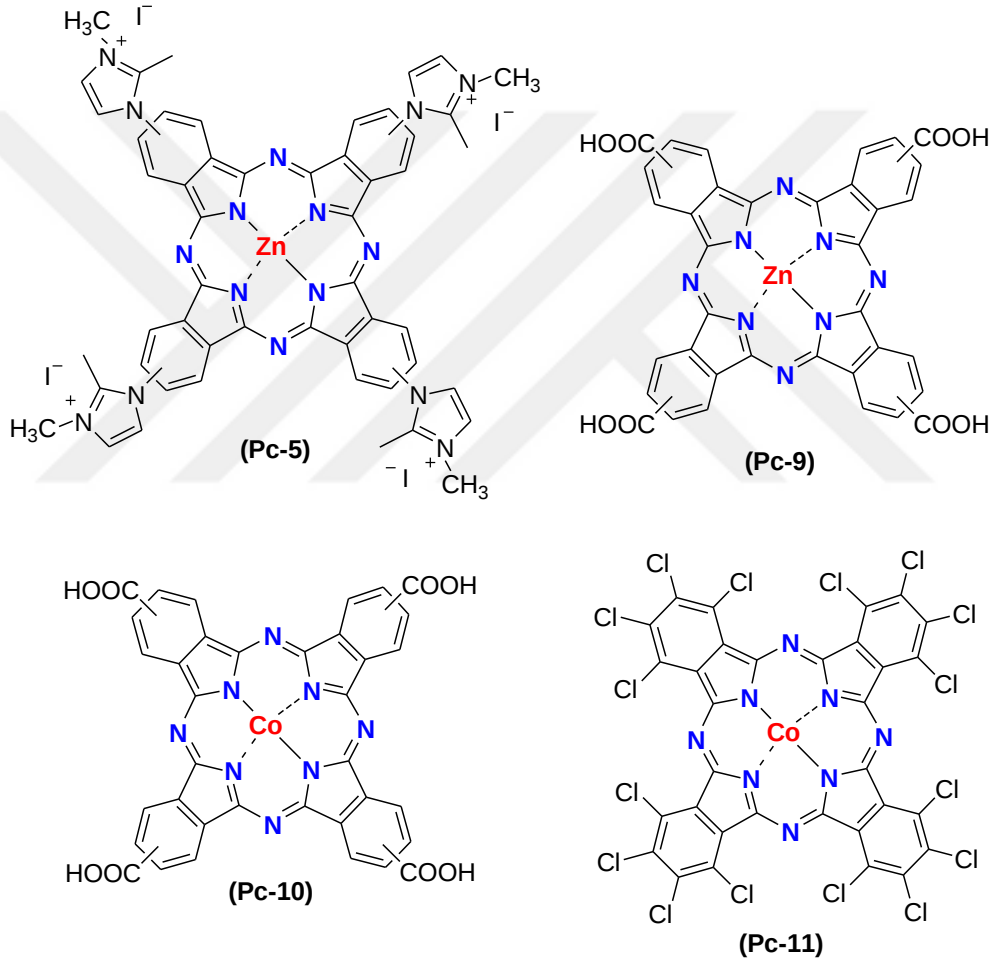
Şekil 3.44. Kobalt ftalosiyenin (13) MS (MALDI-TOF) spektrumu.

3.4. Ftalosiyanın Fotovoltaik ve Katalitik Uygulamaları.

3.4.1. Katalitik Uygulamalar.

3.4.1.1. Elektrokimyasal CO₂ İndirgeme.

Bu tez kapsamında şekil 3.45.'da yapıları verilen dört ftalosiyanın türevi için homojen sistem kullanılarak elektrokimyasal CO₂ indirgeme çalışmaları yapılmış ve sonuçları analiz edilmiştir.



Şekil 3.45. Elektrokimyasal CO₂ indirgemesi için kullanılan molekül yapıları.

Karbondioksit indirgeme ile ilgili yapılan çoğu çalışma, sürecin verimliliğinin ve elektrokimyasal CO₂ indirgeme mekanizmasının öneminden bahseder. Enerji verimliliği ve faradaik verimlilik (FE) olmak üzere iki farklı verimlilik vardır. Basitçe FE üründe ortaya çıkan elektronların yüzdesidir. Genellikle sisteme giren elektronların sayılması ve üretilen ürün miktarı ile karşılaştırılmasıyla belirlenir.

Elektrokimyasal CO₂ indirgeme sisteminin faradaik verimliliği (FE) aşağıdaki denklem ile hesaplanır;

$$FE (\%) = \frac{n_i F \Phi_i F_m}{I} \quad (6)$$

Burada n_i CO₂ indirgeme için gerekli elektron sayısını, F faradaik sabitini (96485.33 sA/mol), Φ_i gazın hacmini, I akımı, F_m molar gaz (CO₂) akış hızını simgeler. İndirgeme ile ilişki elektron sayısı sırası ile CO, metan ve etilen oluşumu için 2, 8 ve 12'dir. Gazların hacmi ise gaz kromatogramı (GC) kullanılarak belirlenir.

Değerlendirilen ikinci verimlilik türü ise ürünlerdeki enerji toplamının sisteme harcanan toplam elektrik enerjisine oranlanmasıyla elde edilir. Enerji verimliliği, üretilen ısı kullanılarak hücre reaksiyonu için toplam entalpi değişiminin hesaplanması ve hücreye harcanan elektrik enerjisi ile karşılaştırılması yoluyla hesaplanır.

3.4.1.1.1. Elektrokimyasal CO₂ İndirgeme için Malzemelerin Hazırlanması

Bu çalışmada moleküller için CO₂ indirgemedeki faradaik verimliliği (FE) homojen bir hücre sistemi kullanılarak hesaplanmıştır. Homojen hücre sisteminin hazırlanmasında Tetrabütilamonyum hekzaflorofosfat (TBAFP6) DMF ve H₂O ile yapılan 0.1 M'lık çözeltisi kullanılarak moleküller 0.5 mM olacak şekilde eklenmiş ve homojen CO₂ indirgeme sistemi için hazır hale getirilmiştir. Ayrıca üç elektrotlu hücre sisteminde spiral hale getirilmiş 15 cm uzunluğunda platin (Pt) tel çalışma elektrodu, gümüş (Ag) tel referans elektrod ve düz bir Pt tel sayıcı elektrod olarak kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan iki hücre sistemi arasındaki tek fark TBAFP6'ın H₂O ile hazırlanan çözeltisi kullanıldığında çalışma elektrodu olarak Pt yerine camsı karbon (Glasy Carbon (GC)) kullanılmasıdır. Hazırlanan hücreler için döngüsel voltametri (Cyclic Voltammetry (CV)) ölçümleri azot (N₂) ve karbondioksit (CO₂) atmosferinde "Jaisle" marka "IMP88PC" model potanstiostat-galvonastat ile polarizasyon hızı 50mV/s, başlangıç potansiyeli 0 mV, birinci dönüş potansiyeli 2000 mV ve ikinci dönüş potansiyeli -2000 mV parametreleri kullanılarak yapılmıştır.

3.4.1.2. Fotokatalitik Hidrojen Üretimi

Ftalosiyanın bağlanmış TiO₂ elektrotlarının fotokatalitik hidrojen üretim deneyleri oksijensiz ortamda doğrusal tarama voltmetrisi (LSV) ve kronoamperometri (CA) yöntemleri kullanılarak gerçekleştirildi. Güneş ışığı altında Pc bağlanmış TiO₂, Ag/AgCl ve Pt tabakanın sırasıyla çalışma,

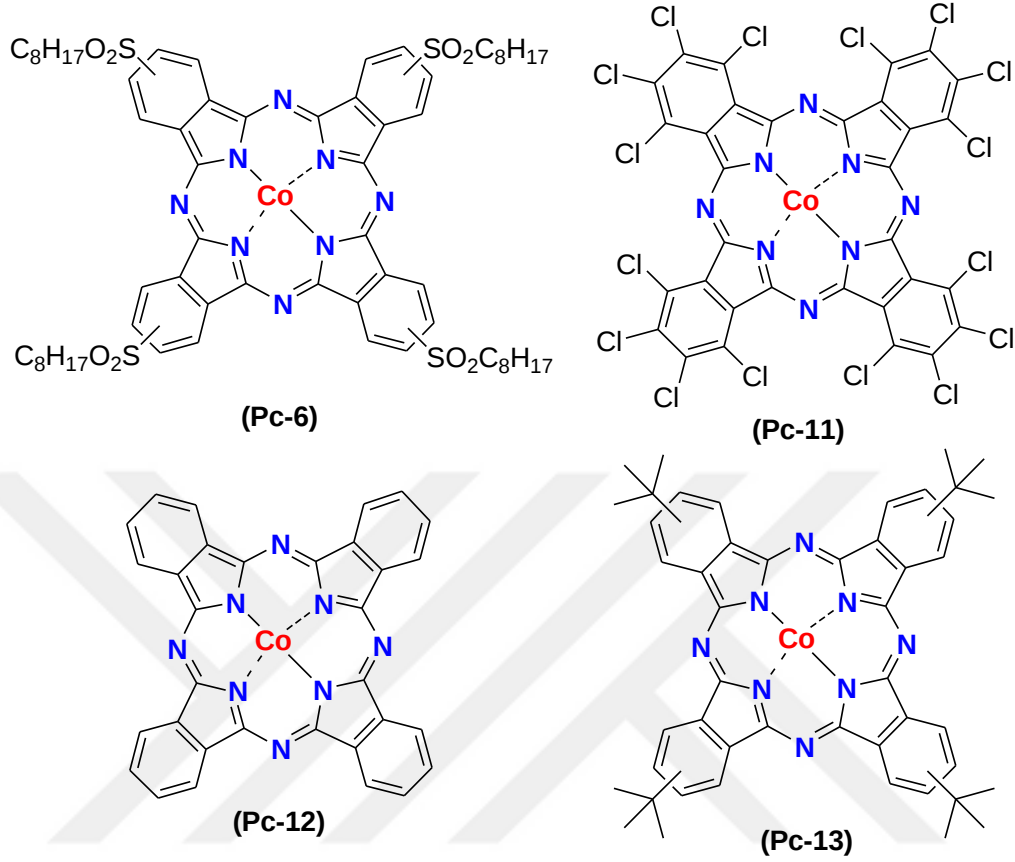
referans ve karşı elektrot olduğu üç elektrotlu voltmetri sistemi kullanılarak TEOA/ Na_2SO_4 karışımından oluşan elektron donör çözelti içerisinde hidrojen üretim deneyleri gerçekleştirildi. Ölçülen tüm elektrokimyasal potansiyeller Ag/AgCl referans elektroduna göre belirlendi (+0,211 V vs. NHE). Fotokatalitik reaksiyonlar oda koşullarında 135 mL'lik quartz tüp içerisindeki %5'lik TEOA solüsyonunun oksijenden arındırılması için azot ile köpürtülmesiyle başladı. Glove box içerisinde oksijenden arındırılan pH seviyesi 7 olan 20 mL'lik TEOA çözeltisine elektron donör ve fotokatalist olarak ftalosiyanın bağlanan TiO_2 tozu (P25) eklenip kauçuk septum ile sıkıca kapatıldı ve katalizörleri iyice dağıtmak için glove boxtan çıkarılarak ultrasonik banyoda 15 dk bekletildi. Hazırlanan bu sistem hidrojen üretim deneyleri için solar simülatör altına alında ve homojen bir ortam sağlamak için manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak ölçümlere başlandı. Üretilen hidrojen miktarı saat başı reaksiyon ortamından alınan gaz numunenin GC ile analiz edilmesiyle belirlendi.

3.4.1.2.1. Fotokatalitik Hidrojen Üretimi için Malzemelerin Hazırlanması.

Periferal pozisyonda tetra karboksilik asit bulunduran çinko (9) ve kobalt (10) ftalosiyanınlar fotokatalitik hidrojen üretimi çalışmalarında fotosensör olarak kullanılmıştır. Fotokimyasal ve fotokatalitik hidrojen üretimi deneyleri, görünür ışık altında çalışma elektrodu olarak ftalosiyanın kaplı TiO_2 , yardımcı katalist (Co-catalyst) olarak Platin (Pt) ve elektron donör olarak da Trietanolamin (TEOA) kullanılmıştır. Hidrojen üretim reaksiyonlarında kullanılacak olan ftalosiyanın (9 ve 10) kaplı TiO_2 (P25) yarıiletkenleri hazırlanırken öncelikle P25 500 °C'de yarım saat sinterlendi ve sonrasında 100 mg P25 DMSO ile hazırlanmış 10^{-5} M'lık 10 mL Pc-9 ve Pc-10 çözeltileriyle ayrı ayrı 20 saat boyunca karanlık bir ortamda oda sıcaklığında karıştırıldılar ve süzülerek DMSO ile yıkandılar. Elde edilen ftalosiyanın bağlı P25'ler vakum altında bir gece kurutulular.

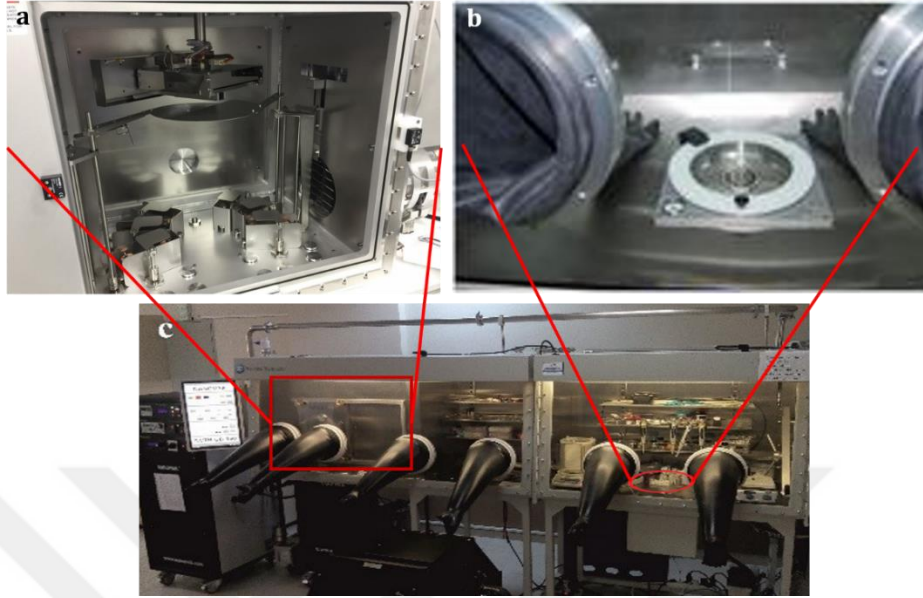
3.4.2. Fotovoltaik Uygulamalar.

Tez kapsamında şekil 3.46.'de yapısı verilen moleküller perovskit güneş hücrelerinde ve düzlemsel güneş hücrelerinde kullanılmış ve hücre verimleri incelenmiştir. Pc-6 ve Pc-13 molekülleri perovskit güneş hücrelerinde HTM olarak kullanılmıştır. Pc-11 ve Pc-12 molekülleri ise düzlemsel güneş hücre mimarisinde hazırlanarak performans ölçümleri gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.46. Güneş hücrelerinde kullanılan molekül yapıları.

Ftalosiyanin fotovoltaiik uygulamalarında kullanılacak bu üç molekülden ikisi ((6) ve (13)) perovskit güneş hücresinde HTM olarak kullanılmış ve performans ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Geriye kalan (12) numaralı ftalosiyanin ise düzlemsel güneş hücresi mimarisi içinde ışık absorblayıcı tabaka olarak kullanılmıştır. Sentezlediğimiz ftalosiyanin türevlerinin perovskit güneş hücrelerinde en yaygın kullanılan Spiro-OMeTAD yerine boşluk taşıyıcı materyal olarak kullanılacağından öncelikle standart hücre olarak Spiro-OMETAD'ın kullanıldığı bir hücre yapılmış ve moleküllerimizi kullanıldığı perovskit güneş hücresi bu referans hücremiz ile kıyaslanmıştır. Perovskit güneş hücreleri hazırlanırken kullanılan cihazlar şekil 3.47' de gösterilmiştir.



Şekil 3.47. (a) Glove box içerisindeki termal buharlaştırma cihazı, (b) Glove box içerisindeki dönel kaplama cihazı, (c) Perovskit güneş hücrelerinin hazırlanmasında kullanılan glove box sistemi.

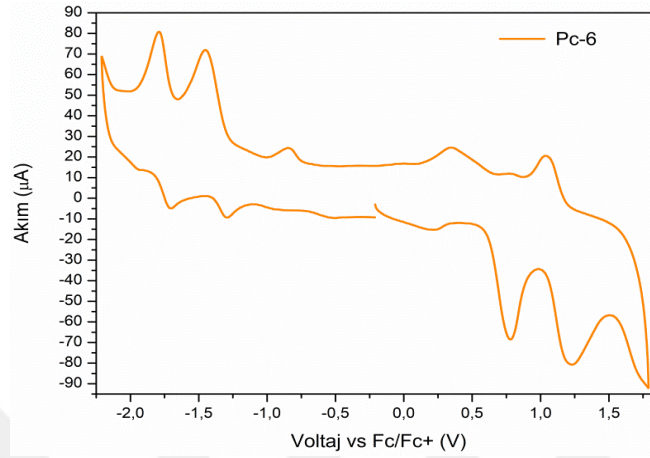
3.4.2.1. Güneş Hücresi Yapılacak Ftalosiyanınların HOMO-LUMO Seviyelerinin Belirlenmesi

Ftalosiyanınların HOMO ve LUMO seviyelerini belirlemek için CV ölçümleri DMF ortamında TBAFP6'nın destek elektrolit olduğu ve çalışma elektrodu olarak spiral Pt, sayıcı elektrot olarak Pt tel ve referans elektrot olarak Ag telin kullanıldığı üç elektrotlu sistemde yapılmıştır. Elde edilen CV grafiklerinden oksidasyon ve indirgenme potansiyelleri belirlenerek denklem 7 ve 8 kullanılarak HOMO ve LUMO seviyeleri belirlenmiştir. Ferrosenin indirgenmesi için elde edilen deneysel sonuç - 5,1 eV olarak belirlenmiştir.

$$E_{HOMO} = -(5,1 + E_{ox (vs Fc/Fc^+)}) [eV] \quad (7)$$

$$E_{LUMO} = -(5,1 + E_{red (vs Fc/Fc^+)}) [eV] \quad (8)$$

▪ Ftalosiyanın (6) için elde edilen CV grafikleri ve Hesaplanan HOMO-LUMO değerleri



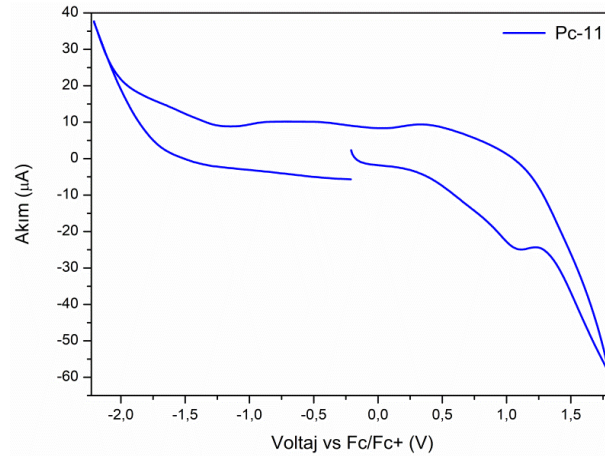
Şekil 3.48. Pc-6'nın CV ölçüm grafiği.

Tablo 3.1. Pc-6 için elde edilen elektrokimyasal ölçüm sonuçları

Molekül kodu	$\lambda_{\max}$ (nm)	E_{ox} (V) ^a	E_{red} (V) ^a	HOMO (eV)	LUMO (eV)
Pc-6	608	0,20	-0,84	-5,30	-4,26

^a Ölçüm şartları: DMF/TBAHFP (0.1 M), $c = 1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, tarama hızı=100 mV s⁻¹, vs. Fc/Fc⁺.

▪ Ftalosiyanın (11) için elde edilen CV grafikleri ve Hesaplanan HOMO-LUMO değerleri



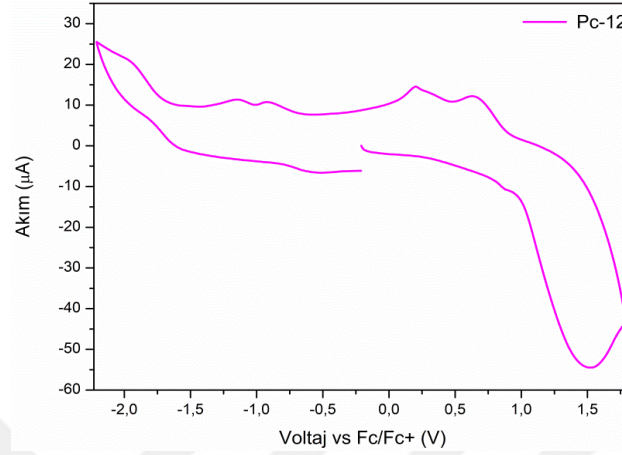
Şekil 3.49. Pc-11'in CV grafiği.

Tablo 3.2. Pc-11 için elde edilen elektrokimyasal ölçüm sonuçları

Molekül kodu	$\lambda_{\max}$ (nm)	E_{ox} (V) ^a	E_{red} (V) ^a	HOMO (eV)	LUMO (eV)
Pc-11	660	0,39	-0,89	-5,49	-4,21

^a Ölçüm şartları: DMF/TBAHFP (0.1 M), $c = 1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, tarama hızı=100 mV s⁻¹, vs. Fc/Fc⁺.

▪ Ftalosiyenin (12) için elde edilen CV grafikleri ve Hesaplanan HOMO-LUMO değerleri



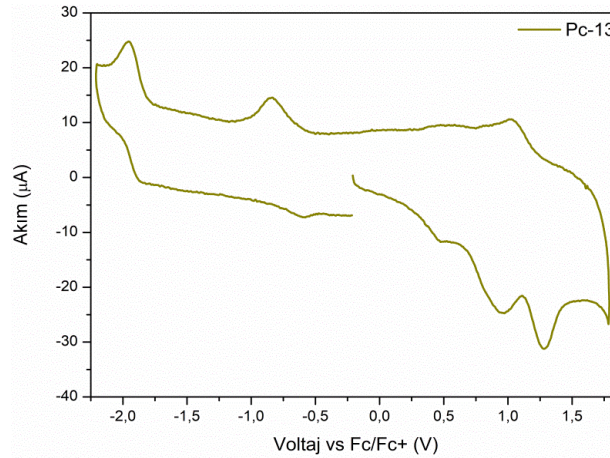
Şekil 3.50. Pc-12'nin CV ölçüm grafikleri.

Tablo 3.3. Pc-12 için elde edilen elektrokimyasal ölçüm sonuçları

Molekül kodu	$\lambda_{\max}$ (nm)	E_{ox} (V) ^a	E_{red} (V) ^a	HOMO (eV)	LUMO (eV)
Pc-12	658	0,19	-0,89	-5,29	-4,21

^a Ölçüm şartları: DMF/TBAHFP (0.1 M), $c = 1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, tarama hızı=100 mV s⁻¹, vs. Fc/Fc⁺.

▪ Ftalosiyenin (13) için elde edilen CV grafikleri ve Hesaplanan HOMO-LUMO değerleri



Şekil 3.51. Pc-13'ün CV ölçüm grafikleri.

Tablo 3.4. Pc-13 için elde edilen elektrokimyasal ölçüm sonuçları

Molekül kodu	$\lambda_{\max}$ (nm)	E_{ox} (V) ^a	E_{red} (V) ^a	HOMO (eV)	LUMO (eV)
Pc-13	663	0,47	-0,61	-5,57	-4,49

^a Ölçüm şartları: DMF/TBAHFP (0.1 M), $c = 1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, tarama hızı=100 mV s⁻¹, vs. Fc/Fc⁺.

3.4.2.2. Standart Perovskit Güneş Hücresi Üretimi

3.4.2.2.1. Yıkama ve Etching Uygulaması

FTO kaplı camlar DCM içerisinde 70 °C'de 30 dk boyunca ultrasonik banyoda temizlendi ve etching işlemi uygulandı. Daha sonra deterjan, saf su, aseton ve IPA ile 15'er dakika sıcaklık kullanılmadan yeniden yıkandı.

3.4.2.2.2. TiO₂'nin Hazırlanması ve Kaplanması

Öncelikle 369 µL TiOPr4 2.35 mL IPA içerisine damla damla eklenerek 30dk karıştırıldıktan sonra içerisine 35 µL HCl ve 2.35 mL IPA ile hazırlanmış karışım damla damla eklenerek 1 saat manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Temizlik işlemleri yapılan FTO kaplı camlar azot gazı ile kurutuldu ve oksijen plazmada TiO₂ kaplama için hazır hale getirildi. Her bir cam yüzeyine hazırlanan TiO₂ solüsyonundan 100 µL damlatılarak 2000 rpm 20sn kaplandı ve kaplanan FTO camlar 460 °C'de 1 saat tavlandı.

3.4.2.2.3. Lityum Tuzunun (Li-TFSI) Hazırlanması ve Kaplanması

1 mL asetonitril içerisine 30 mg Li-TFSI eklenerek çözünmesi sağlandı. Hazırlanan bu çözelti TiO₂ kaplanan her bir cam yüzeyine 150 µL olacak şekilde damlatılarak 1000 rpm, 10 sn ve 3000 rpm 30 sn olacak şekilde dönel kaplama ile kaplandı ve tekrar 460 °C'de 1 saat tavlandı. 1 saat sonunda 170 °C'e getirilen FTO camlar glove box içerisine taşındı.

3.4.2.2.4. Perovskit Solüsyonunun hazırlanması

800 µL DMF ve 200 µL DMSO karışımı manyetik karıştırıcı ile karıştırılırken içerisine sırayla 470 mg PbI₂, 66 mg PbBr₂, 18,8 mg MABr, 167 mg FAI ve 15 mg CsI eklenerek 1 saat karıştırıldı. Glove box içerisinde, hazırlanan TiO₂ kaplı FTO camların üzerine damlatılarak 2000 rpm – 10 sn ve 4000 rpm – 20 sn olacak şekilde dönel kaplama ile kaplandı. 100 °C'de 60 dk tavlandı.

3.4.2.2.5. Spiro-OMETAD solüsyonunun hazırlanması

İlk olarak 260 mg Lityum tuzu 0.5 mL asetonitril içerisinde çözülerek stok çözelti hazırlandı. Daha sonra 38 mg spiro-OMETAD 0.5 mL klorobenzen içerisinde çözülerek 60 dk karıştırıldı. Bu karışıma 1 saat sonunda hazırlanan stok çözeltiden 8 μ L ve 15 μ L 4-tertbutilpiridin eklenerek katkılama tamamlandı ve 2 saat karışmaya bırakıldı. Hazırlanan bu çözelti daha önce hazırladığımız TiO_2 ve perovskit kaplı FTO cam yüzeyine 80 μ L damlatılarak 4000 rpm – 35 sn olacak şekilde dönel kaplama ile kaplandı. Spiro-OMETAD kaplı FTO camlar hot plate üzerinde tavlandı ve soğumaya bırakıldı. Elde ettiğimiz 6 FTO camdan ikisi standart perovskit hücre olarak tamamlanmak üzere ayrıldı ve kalan 4 camdan ikisi (6) numaralı ftalosiyanın türevi kullanılmak üzere ayrılırken ikisi de (13) numaralı ftalosiyanın için ayrıldı.

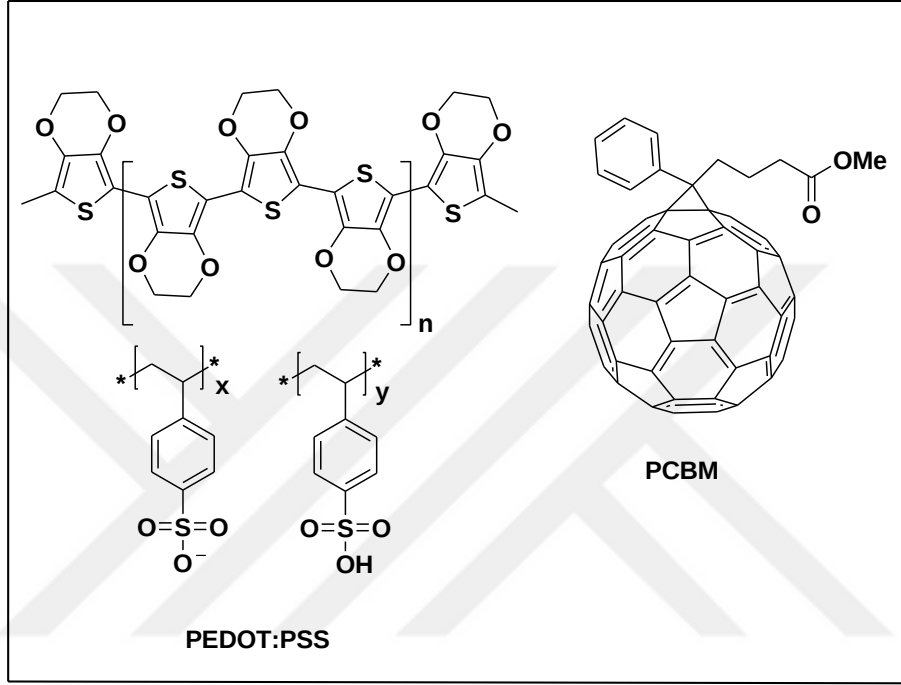
3.4.2.2.6. Ftalosiyanınların HTM olarak kullanılmak üzere hazırlanması

Ftalosiyanın (6) ve (13) 5'er mg tartılarak ayrı ayrı 250 μ L klorobenzen içerisinde çözüldü ve $\text{TiO}_2/\text{Li-TFSI}/\text{spiro-OMETAD}$ kaplı FTO camlar üzerine 80 μ L damlatılarak 4000 rpm – 35 sn olacak şekilde dönel kaplama yöntemi ile kaplandı. Tüm bu yapılan işlemlerden sonra en başta etching yapılan bölgenin karşısı klorobenzen ve saf su ile silinerek temizlendi. Böylece silinen bölge (0,6 cm) hem spiro-OMETAD hem de perovskit tabakalarından arındırılmış oldu ve hazırlanan perovskit güneş hücreleri için son aşamaya geçildi. Son aşamada hazırlanan $\text{FTO}/\text{TiO}_2/\text{Li-TFSI}/\text{spiro-OMETAD}$ ve $\text{FTO}/\text{TiO}_2/\text{Li-TFSI}/\text{spiro-OMETAD}/\text{Pc}(6-13)$ camlar termal buharlaştırma cihazına yerleştirilerek yüzeyleri 8 nm MoO_3 ve 150 nm Ag kaplanarak perovskit güneş hücrelerimiz tamamlanmış oldu.

3.4.2.3. Düzlemsel Güneş Hücrelerinin Hazırlanması

ITO kaplı camlara perovskit güneş hücrelerindeki FTO camlar gibi temizlik işlemleri uygulandıktan sonra (Poli(3,4-etilendioksitiofen)-poli(stirensülfonat)) PEDOT : PSS ile 4000 rpm`de 35 sn olacak şekilde dönel kaplama ile kaplandı. 30 dakika 100 °C`de vakumlu etüvde kurutuldu ve elde edilen filmlerin üzerine, %2`lik P3HT çözeltisi 1000 rpm`de 35 sn olacak şekilde yine dönel kaplama ile ikinci kaplama işlemi uygulandı ve glove box içinde (inert atmosferde) 100 °C`de 20 dakika boyunca tavlama yapıldı. Hazırlanan filmler termal buharlaştırma işlemleri için evaporatore alındı. Standart güneş hücresi için PCBM akseptör olarak, termal buharlaştırma sistemiyle kaplandı. Son aşama olarak PCBM kaplanan filmlerin üzerine yine termal buharlaştırma yöntemi ile kalsiyum

(Ca) ve alüminyum (Al) kaplandı. Pc-11 ve Pc-12 molekülleri için tamamen aynı işlemler yapılırken tek fark akseptör olarak kaplanan PCBM molekülü yerine Pc-11 ve Pc-12 molekülleri kaplandı ve düzlemsel mimariye sahip güneş hücrelerimiz üretilmiş oldu.

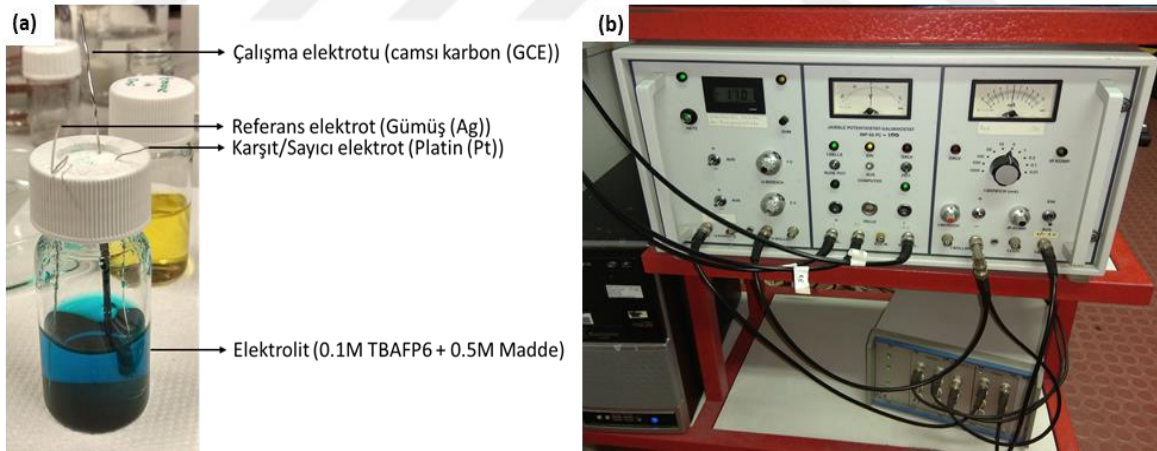


Şekil 3.52. PEDOT:PSS ve PCBM molekül yapıları.

4. BULGULAR

4.1. Döngüsel Voltametri Ölçümleri

Döngüsel Voltametri ölçümleri homojen hücre sistemlerinde yapılmıştır. Bu sistemde çalışma elektrodu (WE), sayıcı elektrot (CE) ve referans elektrot (RE) olmak üzere elektrotlu sistem kullanılmıştır. Çalışma elektrodu olarak spiral formda platin (Pt) ve camsı karbon (GC) elektrot kullanılırken sayıcı ve referans elektrot olarak sırasıyla platin tel ve gümüş tel (Ag) kullanılmıştır. Homojen hücre sisteminde elektrolit olarak su ya da DMF ortamında çözülmüş 0.1 M'lık TBAFP6 çözeltisi ve içerisine 0.5 M olacak şekilde ölçümü yapılacak malzememiz eklenmiştir. Hazırlanan bu hücreler için döngüsel voltametri (Cyclic Voltammetry (CV)) ölçümleri azot (N_2) ve karbondioksit (CO_2) atmosferinde "Jaisle" marka "IMP88PC" model potanstiostat-galvonastat ile polarizasyon hızı 50 mV/s, başlangıç potansiyeli 0 mV, birinci dönüş potansiyeli 2000 mV ve ikinci dönüş potansiyeli -2000 mV parametreleri kullanılarak yapılmıştır. Analizin gerçekleştirildiği homojen hücre sistemi ve kullanılan Galvonistat şekil 4.1'de gösterilmiştir.



Şekil 4.1. Dönüşümlü Voltametri (CV) analizlerinin yapıldığı sistemler (a) Homojen Hücre Sistemi (b) Galvonistat.

CV ölçümleri tamamlanandıktan sonra karbondioksit indirgeme analizleri karbondioksit ile doyurulmuş homojen çözeltileri hazırlanmış moleküllerin ve destek elektroliti olarak TBAFP6'ın kullanıldığı üç elektrotlu hücre sisteminde yapılmıştır. Tüm moleküller için elektroliz -1700 mV potansiyelinde 20 saat olacak şekilde yapılmıştır. İşlem sonucunda faraik verimlerin hesaplanabilmesi için reaksiyon ortamından alınan 2 mL'lik gaz içerisindeki CO miktarı gaz

kromatografisi kullanılarak belirlenmiştir. Elde edilen verim değerleri tablo 4.1.'de gösterilmiştir. Faradaik verimin hesaplanmasında kullanılan denklem (9) karbondioksitin indirgenme reaksiyonuna (R1) göre modifiye edilerek elde edildi.

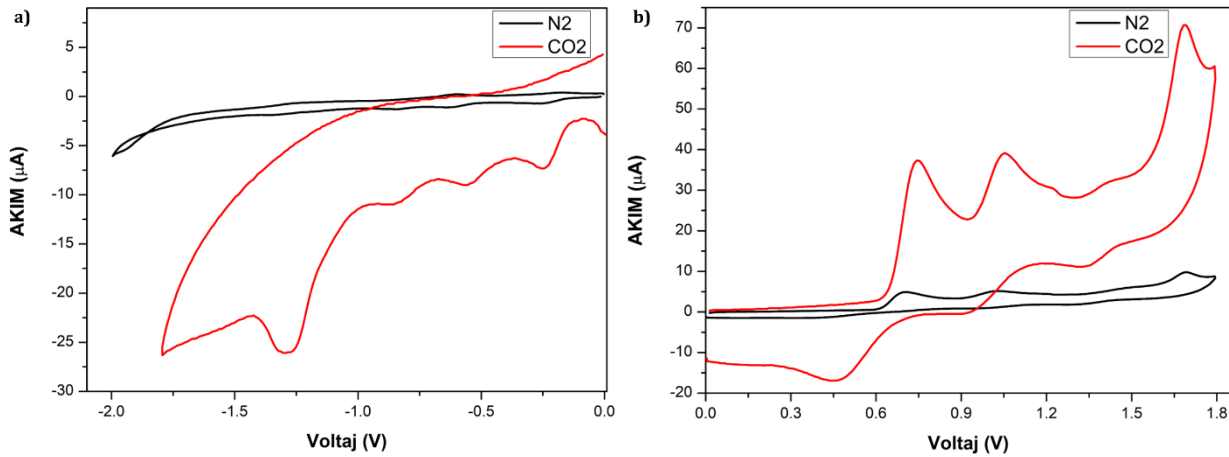


$$FE (\%) = \left[\frac{n_u}{n_e} \times 2 \right] \times 100 \quad (9)$$

Burada FE faradaik verimi, n_u elde edilen ürün molünü ifade ederken, n_e de sistemde harcanan elektronun molünü ifade eder.

4.1.1. Kuaterize Çinko Ftalosiyanın (5) İçin CV Ölçümleri

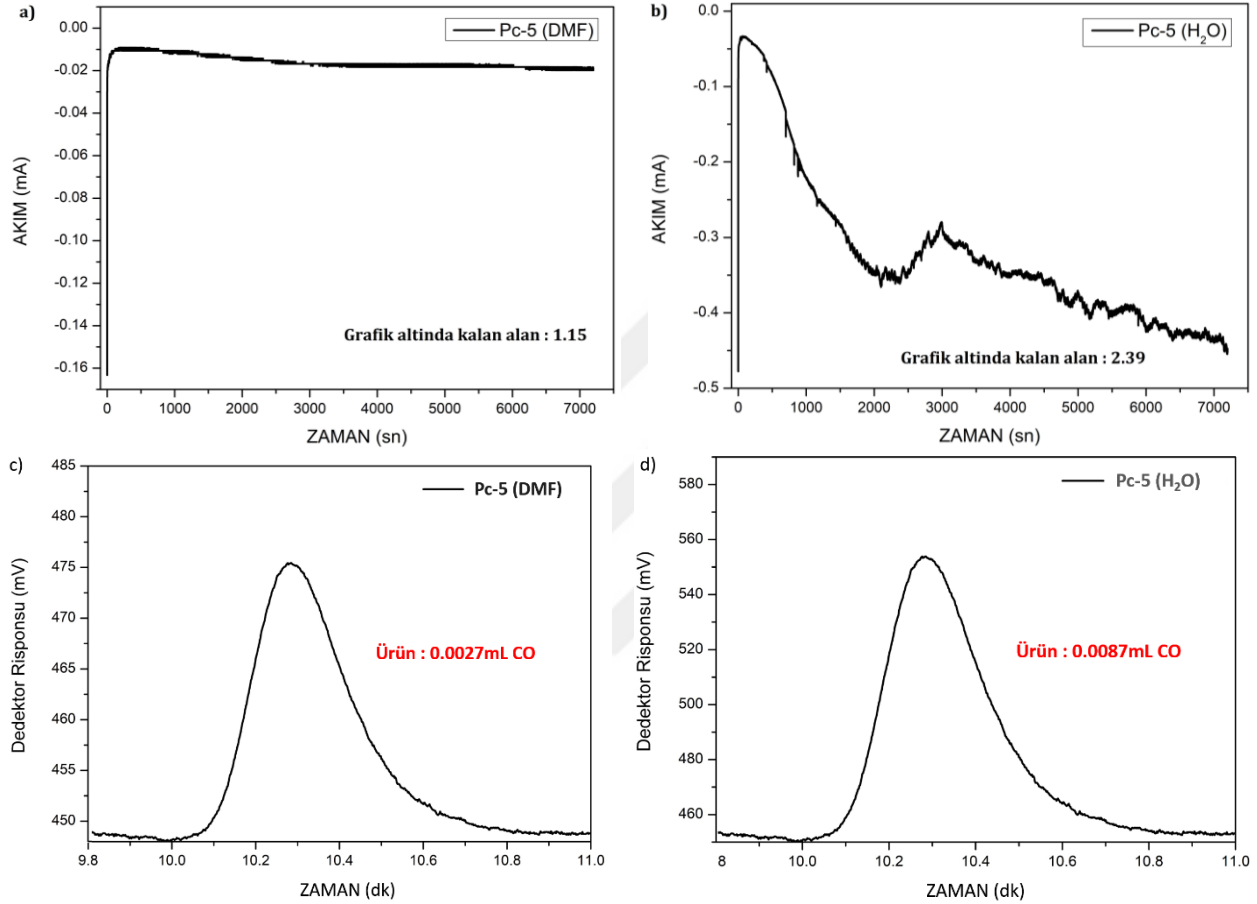
DMF ve H₂O ile hazırlanan iki farklı 0.1 M'lık TBAFP6 çözeltisi içerisine 7.33 mg Kuaterize çinko ftalosiyanın eklenerek elektrolit çözeltisi hazırlanmış, (-2 V - 0 V) ve (0 V - +2 V) aralığında negatif ve pozitif taraf olmak üzere iki analiz yapılmıştır. Şekil 4.2.'de elde edilen CV grafikleri görülmektedir.



Şekil 4.2. Kuaterize Çinko Ftalosiyanın (5) Azot ve Karbondioksit ortamında yapılan CV analizi grafikleri, (a)-2 V ve 0 V aralığı, (b)0 V ve +2 V aralığı.

Karbondioksit (CO₂) ile doymun hale getirilen malzemenin DMF ve Su içerisindeki çözeltileri 20 saat boyunca elektroliz işlemine tabi tutularak akım-zaman grafiği elde edildi. Bu grafikten sistemde harcanan elektron miktarı hesaplanırken gaz kromatografisi kullanılarak da elde edilen

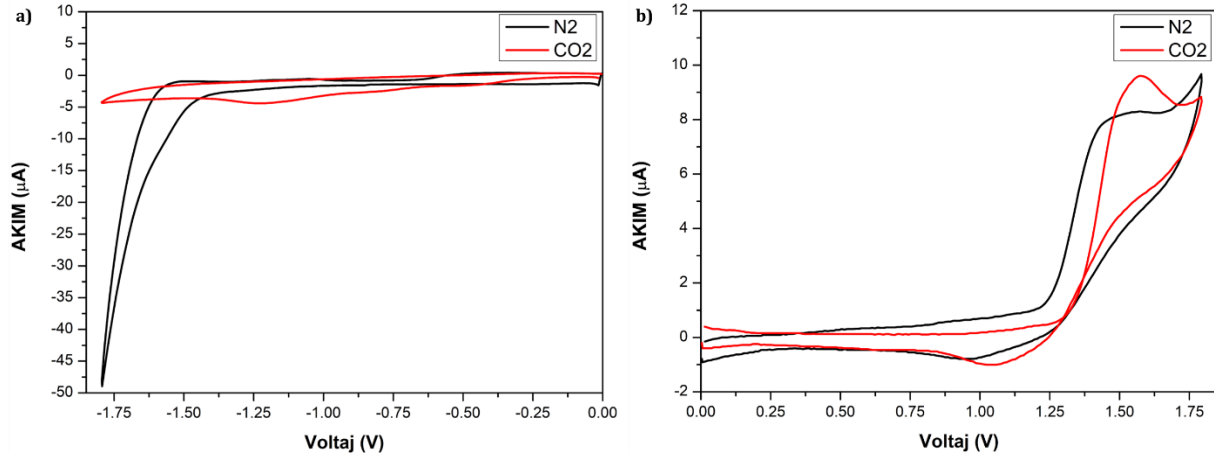
ürün miktarı belirlendi. Elde edilen grafiksel sonuçlar şekil 4.3'te verilmiştir. Bu veriler denklem (9)'da kullanılarak hesaplanan faradaik verim değerleri sırasıyla su ile hazırlanan çözeltide %15 DMF ile hazırlananda ise %10 olarak bulunmuştur.



Şekil 4.3. Kuarterize çinko ftalosiyanın (5) için elektroliz ve GC sonuçları, a)DMF içerisindeki elektroliz, b)Su içerisindeki elektroliz, c) DMF içerisinde elde edilen ürün miktarı, d) Su içerisinde elde edilen ürün miktarı

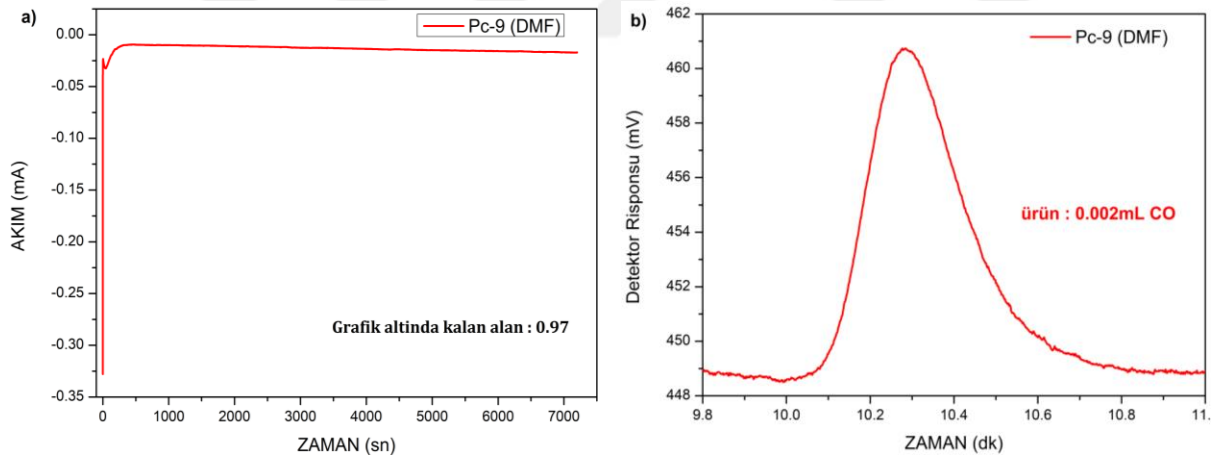
4.1.2. Tetrakarboksilik Asit Çinko Ftalosiyanın (9) için CV Ölçümleri

DMF ile hazırlanan 0,1 M'lık TBAFP6 çözeltisi içerisine 3,77 mg Tetrakarboksilik asit çinko ftalosiyanın (Pc-9) eklenerek elektrolit çözeltisi hazırlanmış, (-1,8 V – 0 V) ve (0 V – +1,8 V) aralığında negatif ve pozitif taraf olmak üzere iki analiz yapılmıştır. Şekil 4.4'te elde edilen CV grafikleri görülmektedir.



Şekil 4.4. Pc-9 için Azot ve Karbondioksit ortamında yapılan CV analizi grafikleri, (a)-1.8V ve 0V aralığı, (b)0V ve +1.8V aralığı

CV ölçümü tamamlanan çözelti tekrar CO₂ ile doyurularak elektroliz işlemi uygulandı. Elde edilen akım-zaman grafiği ve gaz kromatografisi sonucu grafik olarak şekil 4.5'te verilmiştir. DMF ile hazırlanan çözeltide faradaik verimi denklem (9) kullanılarak %8,25 olarak hesaplanmıştır.

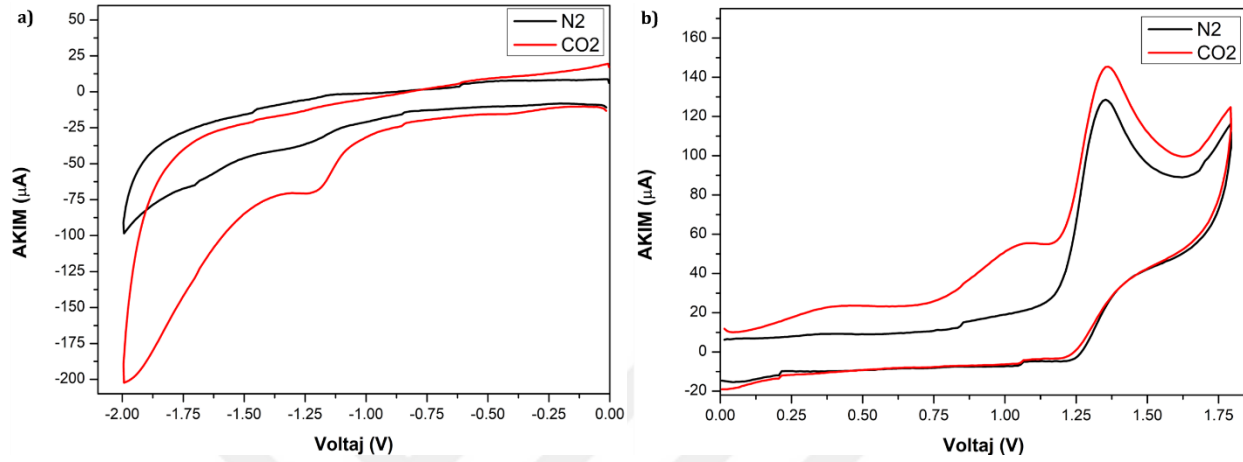


Şekil 4.5. Tetra karboksilik asit çinko ftalosiyanın (9) için elektroliz ve GC sonuçları, a)DMF içerisindeki elektroliz, b)DMF içerisinde elde edilen ürün miktarı.

4.1.3. Tetrakarboksilik Asit Kobalt Ftalosiyanın (10) için CV Ölçümleri

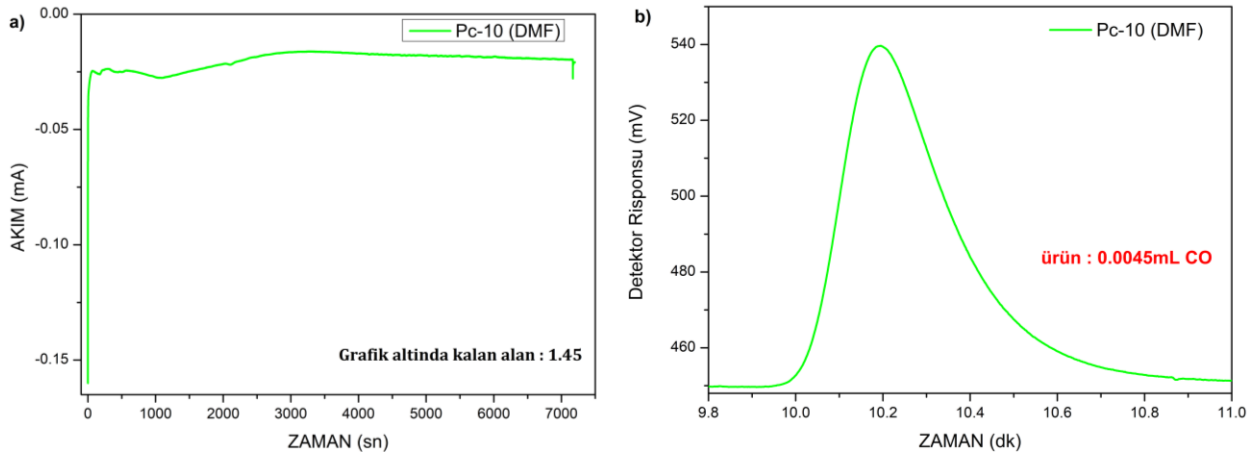
DMF ile hazırlanan 0,1 M'lık TBAFP6 çözeltisi içerisine 3,74 mg Tetrakarboksilik asit kobalt ftalosiyanın (Pc-10) eklenerek elektrolit çözeltisi hazırlanmış, (-2 V – 0 V) ve (0 V – +1,8 V) aralığında

negatif ve pozitif taraf olmak üzere iki analiz yapılmıştır. Şekil 4.6.'te elde edilen CV grafikleri görülmektedir.



Şekil 4.6. Pc-10 için Azot ve Karbondioksit ortamında yapılan CV analizi grafikleri, (a)-2V ve 0V aralığı, (b)0V ve +1.8V aralığı

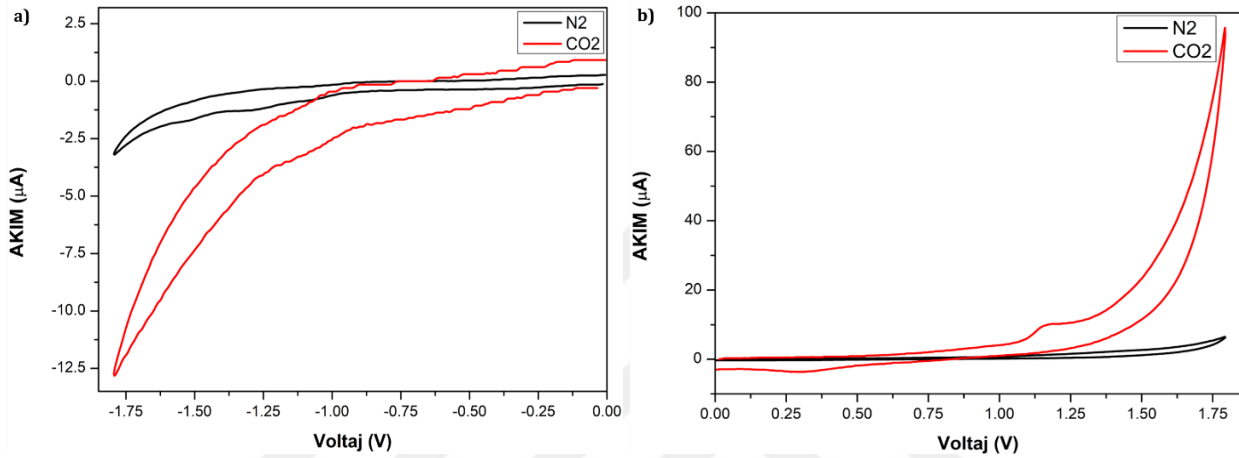
20 saatlik elektroliz işlemi boyunca elde edilen akım-zaman grafiği ve gaz kromatografisi sonucu elde edilen ürün miktarını gösteren grafikler aşağıda verilmiştir. Şekil 4.7'de grafikleştirilmiş veriler denklem (9)'da kullanılarak faradaik verimi %12,42 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.7. Tetra karboksilik asit kobalt ftalosiyanın (10) için elektroliz ve GC sonuçları, a)DMF içerisindeki elektroliz, b)DMF içerisinde elde edilen ürün miktarı.

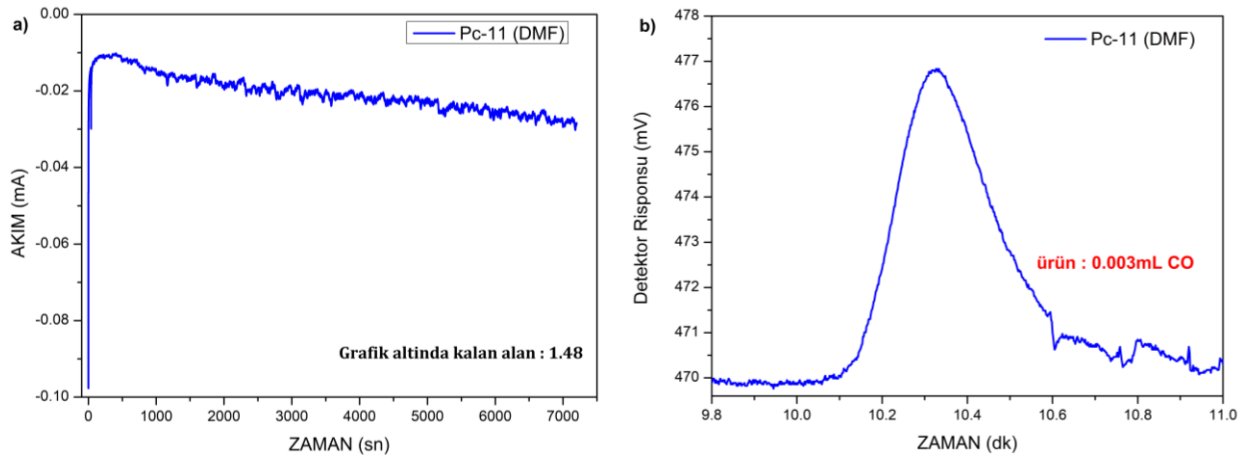
4.1.4. Kobalt Ftalosiyanın (11) için CV Ölçümleri

DMF ile hazırlanan 0,1 M'lık TBAFP6 çözeltisi içerisine 5,61 mg Pc-11 eklenerek elektrolit çözeltisi hazırlanmış, (-1,8 V – 0 V) ve (0 V – +1,8 V) aralığında negatif ve pozitif taraf olmak üzere iki analiz yapılmıştır. Şekil 4.8.'de elde edilen CV grafikleri görülmektedir.



Şekil 4.8. Pc-11 için Azot ve Karbondioksit ortamında yapılan CV analizi grafikleri, (a)-1.8V ve 0V aralığı, (b)0V ve +1.8V aralığı.

CO₂ ile doymun hale getirilen 10mL çözelti -1700 mV'ta 20 saat boyunca elektroliz işlemine tabi bırakıldı. Ayrıca oluşan ürün miktarını belirlemek için hücre ortamından 2 mL gaz alınarak GC analizi yapıldı. Bu analizler sonucunda elde edilen veriler grafiksel olarak şekil 4.9'te verilmiştir.



Şekil 4.9. Kobalt ftalosiyanın (11) için elektroliz ve GC sonuçları, a)DMF içerisindeki elektroliz, b)DMF içerisinde elde edilen ürün miktarı.

Kullanılan analiz yöntemleri sonucunda elde edilen verilerden denklem (9) yardımı ile faradaik verimi hesaplanmıştır. Pc-11 için elde edilen verim değeri %8,11'dir.

Ftalosiyanin türevleri ile yapılan CO₂ indirgeme çalışmaları sonucunda elde edilen değerler toplu olarak tablo 4.1'de verilmiştir.

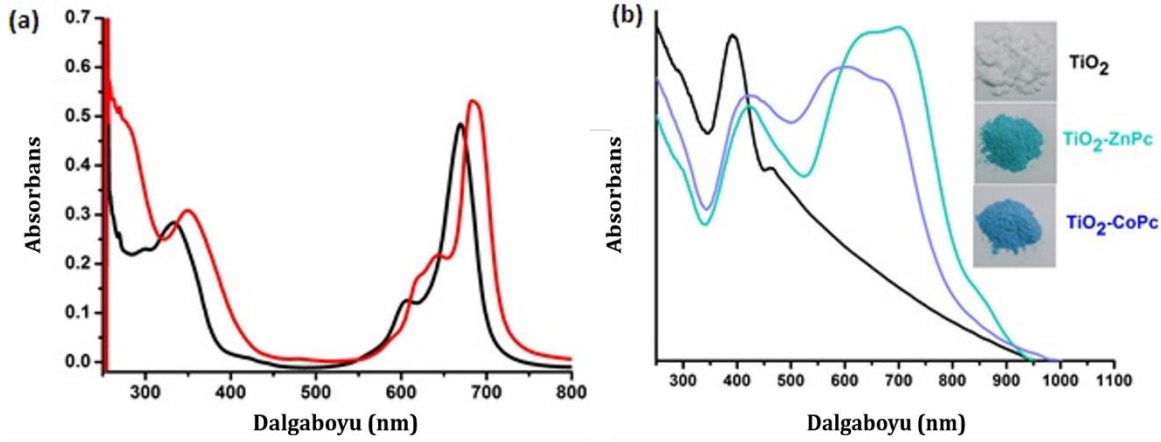
Tablo 4.1. CO₂ indirgeme çalışmalarında kullanılan parametreler ve hesaplanan verim miktarları.

Malzeme Kodu	Faradaik Verim Hesabı			
	Ürün Miktarı* (Litre)	Ürün Molü** (mol)	Harcanan Elektron Miktarı*** (mol)	% Verim
Pc-5 (H ₂ O)	4,35x10 ⁻⁵	1,804x10 ⁻⁶	2,39	15,0
Pc-5 (DMF)	1,35x10 ⁻⁵	5,599x10 ⁻⁶	1,15	10,0
Pc-9 (DMF)	1,00x10 ⁻⁵	4,148x10 ⁻⁶	0,97	8,25
Pc-10 (DMF)	2,25x10 ⁻⁵	9,333x10 ⁻⁶	1,45	12,4
Pc-11 (DMF)	1,50x10 ⁻⁵	6,222x10 ⁻⁶	1,48	8,11
*GC analizi; ** İdeal gaz denklemini; ***Akım-Zaman grafiği; 1 mol e = 96485 coulomb				

4.2. Fotokatalitik Hidrojen Üretimi

4.2.1. Ftalosiyaninlerin (9 ve 10) Optik Özellikleri

Pc-9'un UV-Vis spektrumu yaklaşık 683 nm'de maksimum absorbands gösterirken, Pc-10 669 nm'de gösteriyor (şekil 4.10.). Ftalosiyaninlerin spektral özelliklerinin merkez metal atomlarıyla oldukça ilişkili olduğu bilinmektedir. Merkezdeki çinko atomunun kobalt ile değiştirilmesi absorbsiyon dalgaboyunu 15 nm kadar kaydırmıştır. Q-bandındaki bu kayma, daha küçük boyutlu merkezi Co metalinin d-orbitalindeki elektron sayısı ile ilişkilendirilebilir [238].

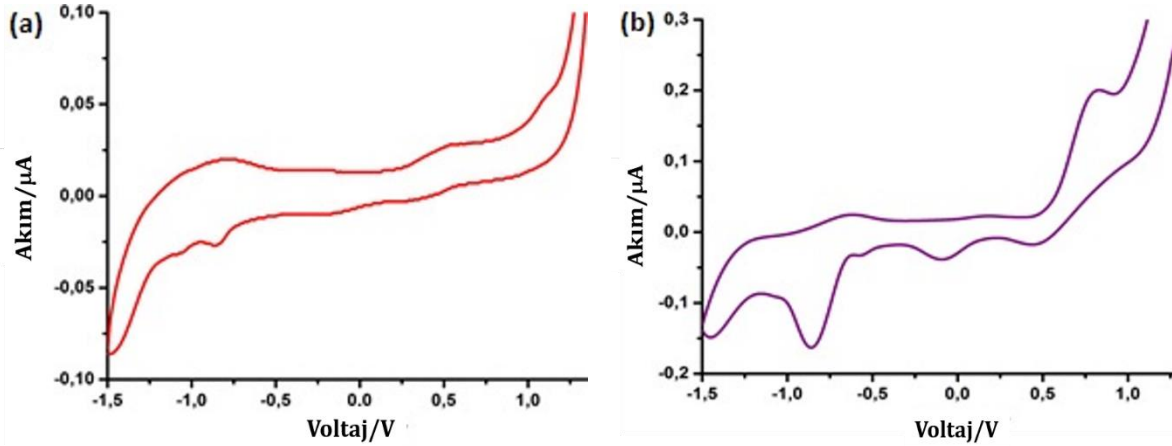


Şekil 4.10. (a) Çinko (kırmızı) ve Kobalt (siyah) Pc'lerin Uv-vis spektrumu (DMSO, $\sim 1.10^{-5}$ M). **(b)** P25 ve Ftalosiyanın (9,10) bağlanmış P25'e ait Uv-vis spektrumu.

Şekil 4.10.b.'den Pc bağlanmış P25 ve bağlanmamış P25'in spektrumları karşılaştırılabilir. Sadece P25 görünür bölgede önemli bir absorpsiyon göstermezken Pc bağlanmış P25, 550-900 nm aralığında geniş bir absorpsiyon gösterir. Bu spektrum Pc'lerin başarılı bir şekilde P25'e başarılı bir şekilde bağlandığını ve rengini ayırt edici bir şekilde yeşile değiştirdiğini gösterir.

4.2.2. Ftalosiyanınların (9 ve 10) Elektrokimyasal Özellikleri

Pc-9 ve Pc-10'un redoks karakterleri CO_2 indirgemedede olduğu gibi susuz DMF ile hazırlanmış 0.1 M'lık TBAPF6 çözeltisi içerisinde Pt elektrot kullanılarak CV ölçümleri ile incelenmiştir. Dahili referans olarak ferrosen (Fc) kullanıldı ve Pc'lerin oksidasyon potansiyelleri Fc/Fc^+ çiftine göre ayarlandı. Şekil 4.11.b.'de Pc-10'a ait 0.48 V civarında yarı tersinir ilk yükseltgenme (oksidasyon) piki ve -0.22 V civarlarında ise tersinmez ilk indirgenme pikini gösterilmiştir (Fc/Fc^+) [239]. Öte yandan Pc-9'a ait ilk tersinir yükseltgenme potansiyel pikinin 0.379 V civarında ve ilk tersinmez indirgenme potansiyel pikinin ise -0.889 V civarında olduğu şekil 4.11.a'da gösterilmiştir (Fc/Fc^+). Pc'lerin enerji band aralıkları (E_{0-0}) absorbans spektrumlarından hesaplanmıştır. HOMO-LUMO enerji seviyeleri elektrokimyasal ve UV-vis absorbans dataları kullanılarak hesaplanmıştır. Normal hidrojen elektroda (NHE) göre HOMO (E_{ox}) ve LUMO ($E^* = E_{\text{ox}} - E_{0-0}$) değerleri Fc/Fc^+ 'nın indirgenme ve yükseltge potansiyellerini 0.642 V'a ayarlayarak hesaplanmıştır [239, 240] ve tablo 4.2.'de toplu olarak verilmiştir.



Şekil 4.11. (a) Pc-9'a ait CV ölçüm sonucu, (b) Pc-10'a ait CV ölçüm sonucu (DMF, $\sim 1.10^{-3}$ M).

Tablo 4.2. Ftalosiyanın (9 ve 10)'ların Elektrokimyasal^a ve optiksel^b özellikleri

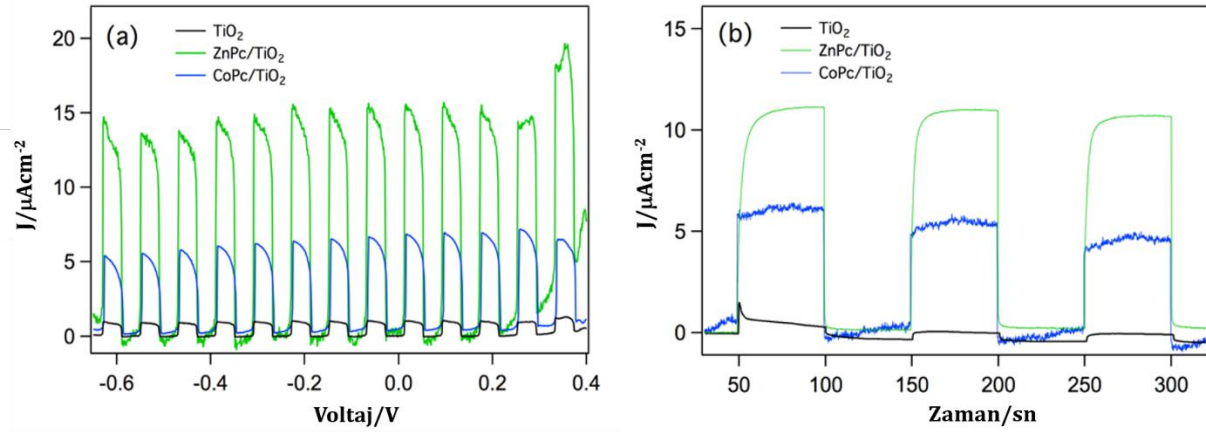
Boyalar	$\lambda_{\max}$ [nm]	E_{ox1} [V] ^a vs. Fc/Fc ⁺	E_{ox} [V] vs. NHE	E_{0-0} [eV] ^b	E^* [V]
Pc-9	683	0,379	1,021	1,72	-0,699
Pc-10	669	0,480	1,122	1,76	-0,638

^aÖlçüm parametreleri DMF/TBAHFP (0.1 M), $c=1 \times 10^{-3}$ mol·L⁻¹, tarama hızı = 100 mV s⁻¹, vs. Fc/Fc⁺.

^b $E_{0-0}=1240/\lambda_{\text{onset}}$. E^* (LUMO)= $E_{\text{ox}} - E_{0-0}$

4.2.3. Ftalosiyanın Bağlanmış TiO₂ Elektrodların Fotoelektrokimyasal Özellikleri

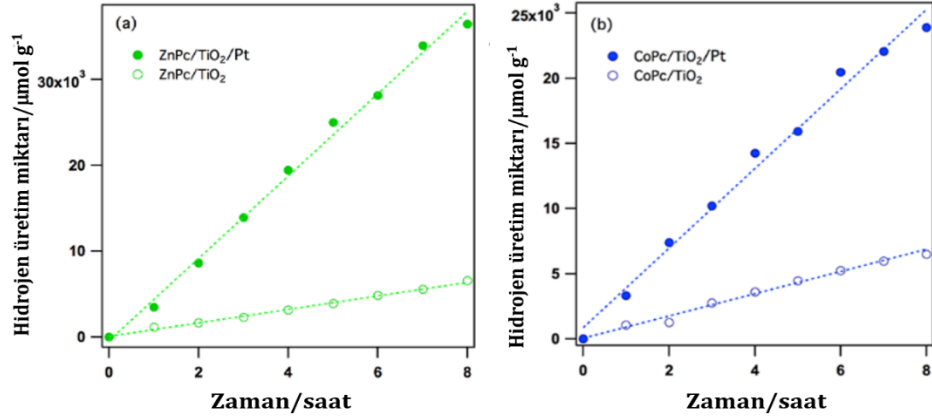
Fotoelektrokimyasal çalışmalar, doğrusal tarama voltametri (LSV) ve kromoamperometri (CA) teknikleri kullanılarak yapılmıştır. İlk olarak LSV ölçümleri -0,6 V ve +0,4 V aralığında TiO₂, Pc-9/TiO₂ ve Pc-10/TiO₂ elektrotları ile yapılmıştır. Şekil 4.12.'de görüldüğü gibi Pc bağlanmış TiO₂ fotoanotları bu potansiyel aralığında iyi bir kararlılık sergilemiştir. Ardından CA ölçümleri 50 sn. aydınlık 50 sn. karanlık olacak şekilde 350 sn boyunca yapılmıştır. Ftalosiyanın bağlanmış TiO₂ fotoanotları oldukça istikrarlı bir değişim gösterirken, sadece TiO₂ fotoanotu literatüre uygun olarak kararsız bir şekilde yaklaşık 1mA/cm²'lik bir foto-akım yoğunluğu sergilemiştir [241]. Foto akım yoğunlukları sırasıyla Pc-9 ve Pc-10 için 11 mA/cm² ve 6 mA/cm² olarak ölçülmüştür (şekil 4.12.b.). Bu sonuçlar Pc'ler ve Pc/TiO₂'ler için optik özellikleriyle tam bir uyum içerisindedir.



Şekil 4.12. pH 7'de 0.1 M Na₂SO₄ ve %5'lik TEOA çözeltileri içerisinde LSV (a) ve CA (b) teknikleri kullanılarak Pc bağlanmış TiO₂ elektrotların fotoelektrokimyasal tepkileri.

4.2.4. Ftalosiyanın Bağlanmış TiO₂ Elektrodların Ölçüm sonuçları

Fotokatalitik hidrojen üretimleri Pc-9 ve Pc-10 bağlanmış TiO₂ tozlarının %5'lik TEOA çözeltisi (pH = 7) içerisine atılmasıyla başlamıştır. Ölçümlerin homojen bir fotokatalitik reaksiyonda yapılmasını sağlamak için hazırlanan süspansiyonlar sürekli manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Şekil 4.13.'de solar simülatör altında Pc(9-10)/TiO₂ süspansiyonuna ait zamana bağlı hidrojen üretim miktarları verilmiştir. Pc-9/TiO₂ ve Pc-10/TiO₂'nin ürettiği hidrojen miktarları sırasıyla 1146 $\mu\text{molg}^{-1}\text{h}^{-1}$ ve 1051 $\mu\text{molg}^{-1}\text{h}^{-1}$ olarak bulunmuştur. 8 saatlik HER sonrası sırasıyla üretilen hidrojen gazı miktarı Pc-9/TiO₂ için 6586 $\mu\text{molg}^{-1}\text{h}^{-1}$ ve Pc-10/TiO₂ için 6499 $\mu\text{molg}^{-1}\text{h}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Daha sonra Pc-(9-10)/TiO₂'nin fotokatalitik aktivitelerini arttırmak için fotokimyasal olarak indirgendiğinde ortama Pt aktaran H₂PtCl₆ [242] yardımcı katalizörü eklenmiştir. Yardımcı katalizörün eklenmesiyle Pc-9/TiO₂/Pt ve Pc-10/TiO₂/Pt fotokatalizörlerine ait hidrojen üretim miktarları sırasıyla 3448 $\mu\text{molg}^{-1}\text{h}^{-1}$ ve 3328 $\mu\text{molg}^{-1}\text{h}^{-1}$ olarak artmıştır. Bu değerler 8 saat sonunda ise sırasıyla 36465 $\mu\text{molg}^{-1}\text{h}^{-1}$ ve 23907 $\mu\text{molg}^{-1}\text{h}^{-1}$ olarak değişmiştir.



Şekil 4. 13. Yardımcı katalizör varlığında ve yokluğunda elde edilen Pc-9 (a) ve Pc-10 (b)'a ait zamana bağlı hidrojen üretim miktarları

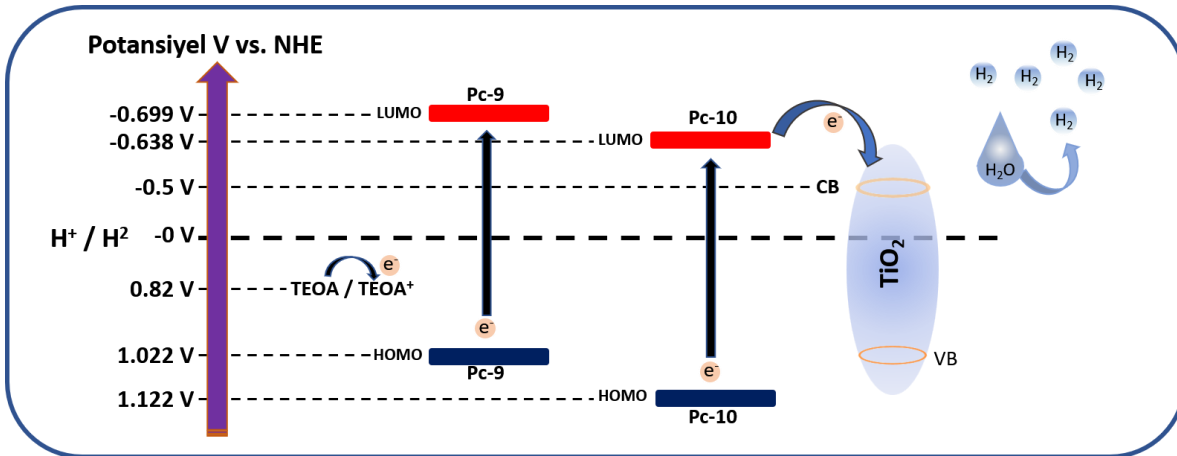
Bu sonuçlar literatürde bulunan donör- π -akseptör (D- π -A) türü boyalarınkiyle uyumludur [243-245]. Üretilen hidrojen miktarları karşılaştırıldığında yardımcı katalizör yokken benzer olmasına rağmen yardımcı katalizör eklendiğinde 2 ve 6 kat artmıştır. Pc-9/TiO₂ hem yardımcı katalizör varlığında hem de yokluğunda Pc-10/TiO₂'den daha yüksek verim vermiştir. Bu da Pc-9'un Pc-10'dan daha fazla fotokatalitik aktivite gösterdiği anlamına gelmektedir. Yapılan bu deneylerin sonucunda Pc-9 ve Pc-10 karşılaştırıldığında Pc-9'un absorpsiyonunun daha fazla kırmızı dalgaboyuna kaydığını ve daha şiddetli olduğunu yani şekil 4.10.'da verilen Uv-vis spektrumu ile uyumlu olduğunu söyleyebiliriz. Ek olarak, elde edilen hidrojen üretim verimleri literatürde yer alan bazı Pc türevleri için elde edilen sonuçlarla karşılaştırılmıştır (Tablo 4.3.). Pc-9 ve Pc-10 ftalosiyanınları ile elde edilen sonuçlar literatürle benzer sonuçlardır.

Tablo 4.3. Malzemelerimizden elde edilen H verimlerinin literatür ile karşılaştırılması.

Katalist		Elektron Donör	H ₂ Miktarı	Referanslar
Zn-tri-PcNc/TiO ₂		EDTA	18910 μmolg ⁻¹ h ⁻¹	[246]
Zn-tetra-Nc/ TiO ₂			7880 μmolg ⁻¹ h ⁻¹	
Pt/g-C ₃ N ₄ bağlanmış ZnPc Türevleri	Zn-tri-PcNc-2	AA	263 μmolg ⁻¹ h ⁻¹	[247]
	Zn-tri-PcNc-1		203 μmolg ⁻¹ h ⁻¹	
	Zn-tri-PcNc-3		101 μmolg ⁻¹ h ⁻¹	
	Zn-tetrad-Nc-3		54,5 μmolg ⁻¹ h ⁻¹	
	Zn-tetrad-Pc-1		47,7 μmolg ⁻¹ h ⁻¹	
	Zn-tetrad-Pc-2		40,9 μmolg ⁻¹ h ⁻¹	
Zn-tri-PcNc-2-Pt/g-C ₃ N ₄		AA	132 μmolg ⁻¹ h ⁻¹	[248]
Zn-tetrad-Nc- Pt/g-C ₃ N ₄			36,1 μmolg ⁻¹ h ⁻¹	
LI-4/g-C ₃ N ₄ /Zn-tri-PcNc		TEOA yada AA	24760 μmolg ⁻¹ h ⁻¹	[249]
Zn-tri-PcNc/g-C ₃ N ₄			8820 μmolg ⁻¹ h ⁻¹	
MgPc/Pt/mpg-C ₃ N ₄		TEOA	~500 μmolg ⁻¹ h ⁻¹	[250]

Mpg-C ₃ N ₄ /Pt		< 5 $\mu\text{molg}^{-1}\text{h}^{-1}$	
MnPcG/Pt	TEOA	29000 $\mu\text{molg}^{-1}\text{h}^{-1}$	[251]
MnPcG		25000 $\mu\text{molg}^{-1}\text{h}^{-1}$	
SiPc(fenil) ₂ G ₂ /Pt	TEOA	364000 $\mu\text{molg}^{-1}\text{h}^{-1}$	[252]
SiPc(fenil) ₂ G ₂		252000 $\mu\text{molg}^{-1}\text{h}^{-1}$	
RGO	TEOA	6300 $\mu\text{molg}^{-1}\text{h}^{-1}$	[253]
RGO/SiPc		$\sim 2250 \mu\text{molg}^{-1}\text{h}^{-1}$	
RGO/SiPc/Pt		4500 $\mu\text{molg}^{-1}\text{h}^{-1}$	
Pc-9/TiO ₂	TEOA	1146 $\mu\text{molg}^{-1}\text{h}^{-1}$	[254]
Pc-9/TiO ₂ /Pt		3448 $\mu\text{molg}^{-1}\text{h}^{-1}$	
Pc-10/TiO ₂		1051 $\mu\text{molg}^{-1}\text{h}^{-1}$	
Pc-10/TiO ₂ /Pt		3328 $\mu\text{molg}^{-1}\text{h}^{-1}$	

Pc-9/TiO₂ ve Pc-10/TiO₂ fotokatalizörlerinin hidrojen üretim reaksiyonlarını açıklayan elektrokimyasal enerji seviyeleri şekil 4.14.'de gösterilmiştir. Fotonlar ftalosiyanınlar tarafından emilir ve elektronlar HOMO seviyesinden LUMO seviyesine uyarılır. Daha sonra ışıkla uyarılan elektronlar TiO₂ katalizörüne aktarılırlar çünkü TiO₂'nin iletim bandı seviyesi (-0,5 V vs NHE) [249] ftalosiyanın (9 ve 10)'lerin LUMO seviyesinden (Pc-9 için -0,699 V ve Pc-10 için -0,638 V vs NHE) daha yüksektir. Reaksiyon ortamına eklenen H₂PtCl₆, Pc bağlanmış TiO₂ yüzeyine ulaşan elektronlar tarafından indirgenir. Pt, TiO₂'den elektronu alır ve yüzeydeki foto-uyarılmış elektronlar suyu H₂'e indirger. Bu reaksiyon H₂O/H₂'nin daha düşük redoks potansiyel değerinden (0 V vs. NHE) dolayı meydana gelir [255]. TEOA ise elektronlarını ftalosiyanine aktararak elektron donör olarak rol alır ve H₂ üretim mekanizmasının devamlılığı için oldukça önemlidir.



Şekil 4.14. HER mekanizması ve Pc-9 ile Pc-10'a ait elektrokimyasal enerji seviyeleri.

Fotokatalitik HER mekanizması genellikle üç basamaktan oluşur. (i) Işık Pc-9 ya da Pc-10 tarafından absorblanır, (ii) uyarılan elektronlar Pc'lerin LUMO seviyesinden TiO₂'e transfer edilir, (iii)

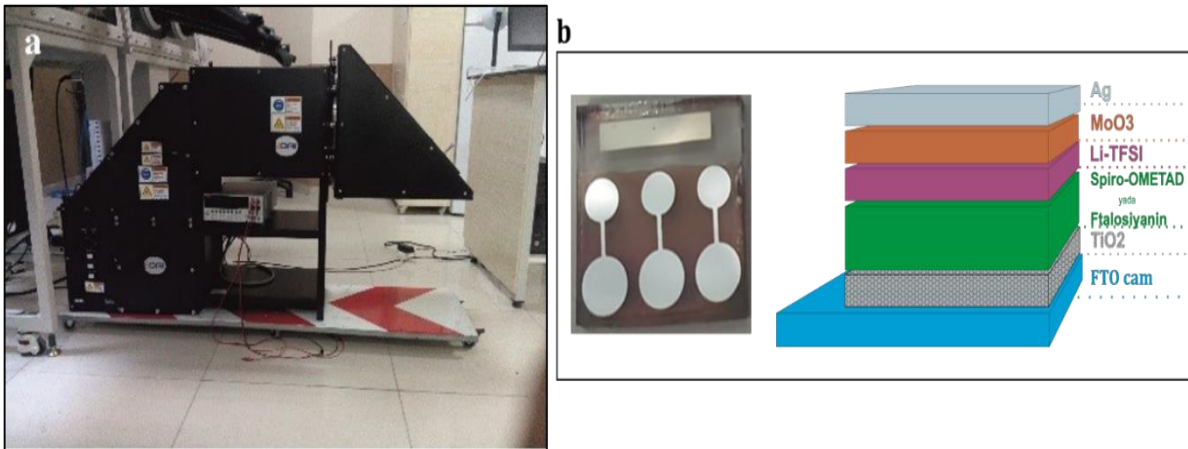
TiO₂ üzerine tutunan protonlar indirgenerek hidrojen gazını oluşturur aynı zamanda elektron donör olan TEOA tarafından Pc'lerin HOMO seviyesi yeniden doldurulur. Bu olaylar sırasında gerçekleşen reaksiyonlar aşağıda verilmiştir.



4.3. Ftalosiyanın (6, 11, 12, 13) Fotovoltaik uygulamaları

4.3.1. Güneş Simülatörü

Perovskit ve düzlemsel güneş hücrelerinde performans değerlendirmesi için yapılan ölçümler güneş simülatörü kullanılarak yapılmıştır. Güneş simülatörü, güneş ışığını taklit eden bir ışık kaynağı bulunduran cihazdır. Yapılan güneş hücreleri, güneş simülatöründen (Şekil 4.15) gelen ışığın altına konularak fotovoltaik I-V grafiği elde edilmektedir. Güneş hücrelerinde oluşan bu fotovoltaik akım, simülatöre dışarıdan entegre edilen Keitley 2400 kaynak ölçer (Keitley 2400 sourcemeter) kullanılarak ölçülür.



Şekil 4.15. Güneş simülatörü (a) ve perovskit güneş hücresi mimarisi (b).

Güneş hücresinin ışık altındaki verimini (η , PCE), doluluk faktörünü (FF), kısa devre akımını (I_{sc}), açık devre gerilimini (V_{oc}), elde edilen maksimum akımı (I_{max}) ve maksimum gerilimi (V_{max}) doğrudan ölçülebilmektedir. Güneş hücresinin verimi ve dolum faktörü teorik olarak aşağıda verilen denklemler kullanılarak hesaplanabilmektedir.

Güneş hücresi verimi;

$$\eta = \frac{V_{oc} I_{sc} FF}{P_{in}} \quad (8)$$

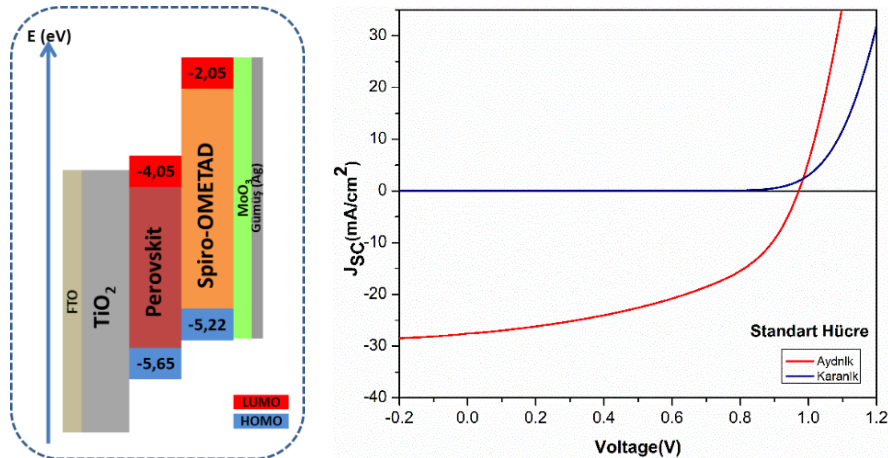
Dolum faktörü;

$$FF = \frac{P_{max}}{P_T} = \frac{V_{max} I_{max}}{V_{oc} I_{sc}} \quad (9)$$

Formüldeki P_{in} güneş simülatöründen gelen ışığın gücünü ifade eder ve 100 mW/cm^2 'dir. P_T toplam güç, P_{max} ise maksimum güçtür.

4.3.1.1. Hazırlanan Perovskite Güneş Hücrelerinin Performans Ölçümleri

4.3.1.1.1. Standart Perovskit Güneş Hücresi Performans Ölçümü

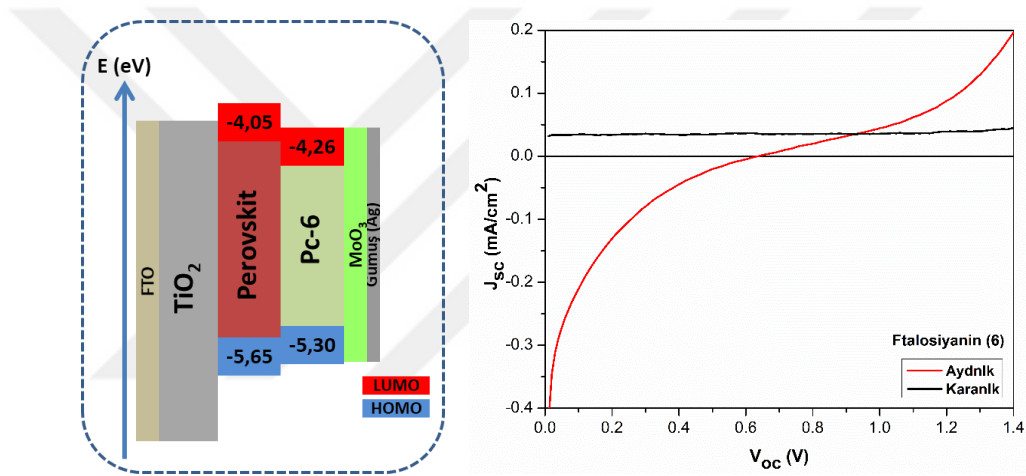


Şekil 4.16. Standart hücre mimarisi ve elde edilen I-V grafiği.

Tablo 4.4. Standart perovskit güneş hücresi performans ölçüm sonuçları.

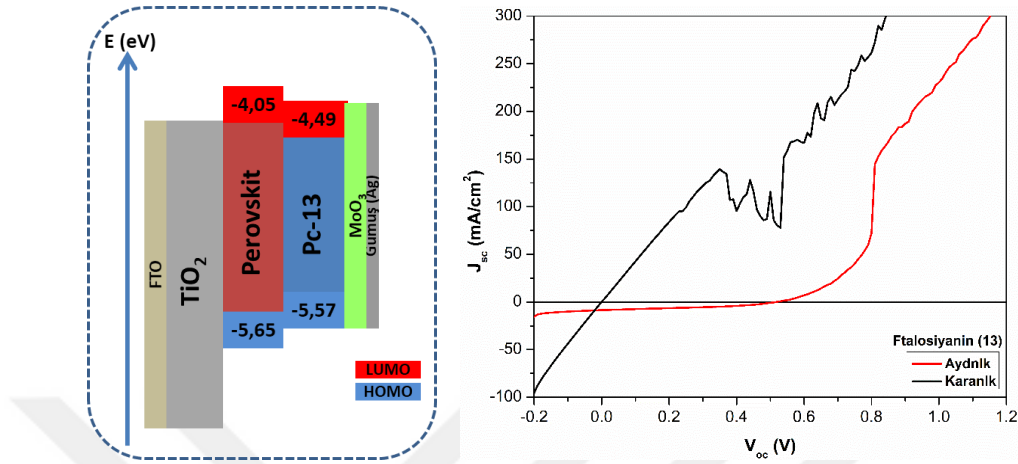
Standart Güneş Hücresi için yapılan performans ölçüm sonuçları (FTO/TiO ₂ /Li-TFSI/Spiro-OMETAD/MoO ₃ /Ag)	
Akım yoğunluğu (J_{sc} – mA/cm ²)	23,771
Açık devre gerilimi (V_{oc} – mV)	980
Doluluk faktörü (FF)	0,478
Verim (PCE, n - %)	11,141

4.3.1.1.2. Ftalosiyanın (6) ile hazırlanan Güneş Hücresi Performans Ölçümü

**Şekil 4.17.** Ftalosiyanın (6) için kullanılan hücre mimarisi ve elde edilen I-V grafiği.**Tablo 4.5.** Ftalosiyanın (6) ile yapılmış güneş hücresi performans ölçüm sonuçları.

Pc-6 ile Hazırlanan Güneş Hücresi için yapılan performans ölçüm sonuçları (FTO/TiO ₂ /Li-TFSI/Pc-6/MoO ₃ /Ag)	
Akım yoğunluğu (J_{sc} – mA/cm ²)	0,712
Açık devre gerilimi (V_{oc} – mV)	310
Doluluk faktörü (FF)	0,257
Verim (PCE, n - %)	0,0013

4.3.1.1.3. Ftalosiyanın (13) ile hazırlanan Güneş Hücresi Performans Ölçümü

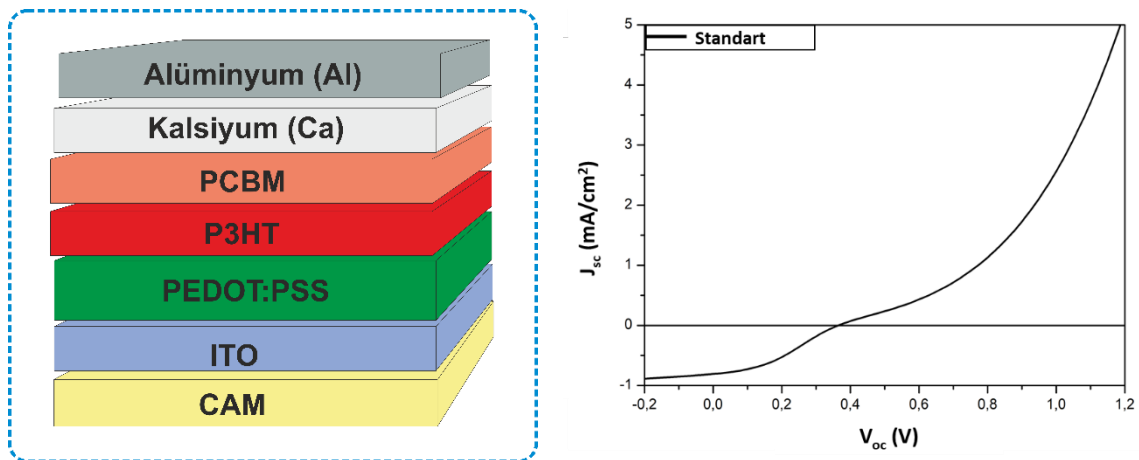


Şekil 4.18. Ftalosiyanın (13) için kullanılan hücre mimarisi ve elde edilen I-V grafiği.

Tablo 4.6. Ftalosiyanın (13) ile yapılmış güneş hücresi performans ölçüm sonuçları.

Pc-13 ile Hazırlanan Güneş Hücresi için yapılan performans ölçüm sonuçları (FTO/TiO ₂ /Li-TFSI/PC-13/MoO ₃ /Ag)	
Akım yoğunluğu (J_{sc} - mA/cm ²)	9,882
Açık devre gerilimi (V_{oc} - mV)	830
Doluluk faktörü (FF)	0,261
Verim (PCE, η - %)	2,142

4.3.1.1.4. Standart Düzlemsel Güneş Hücresi Performans Ölçümü

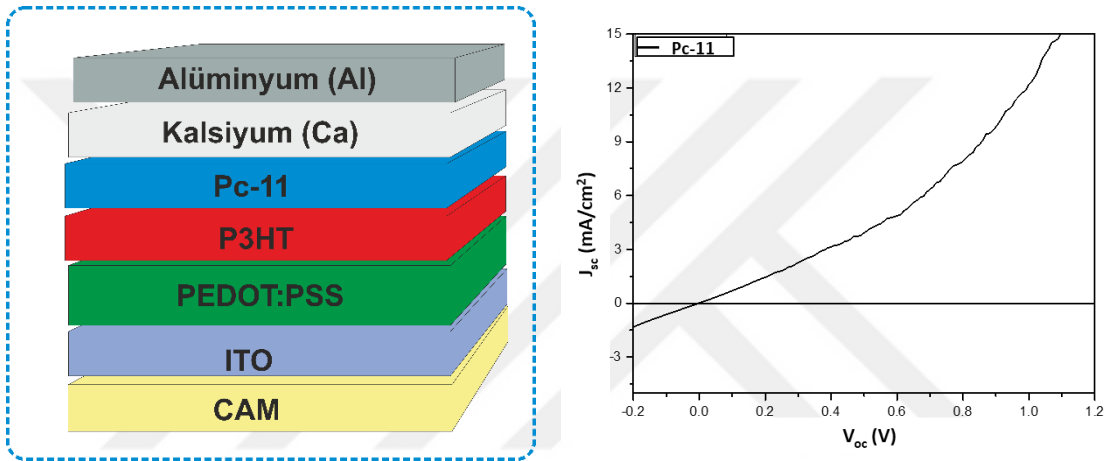


Şekil 4.19. Standart düzlemsel hücre mimerisi ve elde edilen I-V grafiği

Tablo 4.7. Standart düzlemsel güneş hücresi performans ölçüm sonuçları.

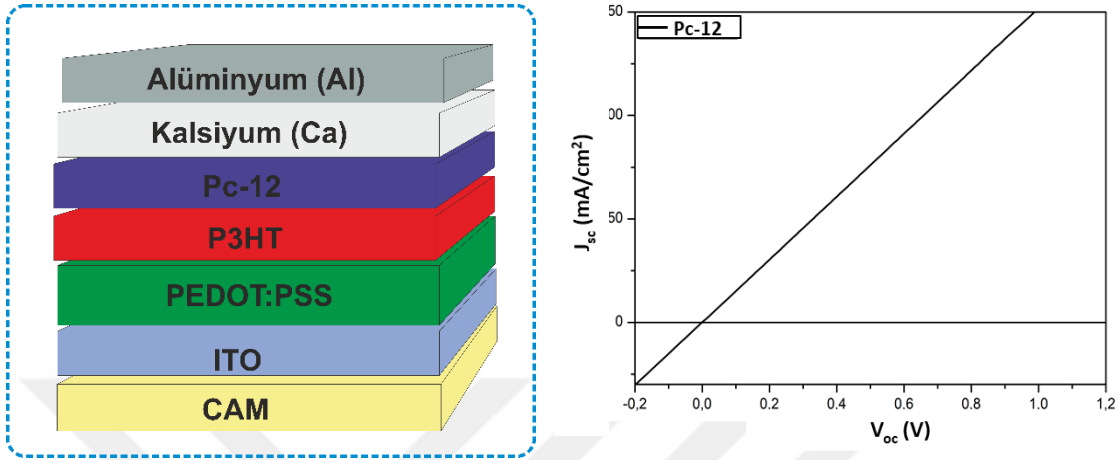
Standart Düzlemsel Güneş Hücresi için yapılan performans ölçüm sonuçları (ITO/PEDOT:PSS/P3HT/PCBM/Al)	
Akım yoğunluğu (J_{sc} - mA/cm ²)	0,807
Açık devre gerilimi (V_{oc} - mV)	370,0
Doluluk faktörü (FF)	0,354
Verim (PCE, η - %)	0,106

4.3.1.1.5. Ftalosiyanin (11) ile hazırlanan Güneş Hücresi Performans Ölçümü

**Şekil 4.20.** Ftalosiyanin (11) için kullanılan hücre mimarisi ve elde edilen I-V grafiği.**Tablo 4.8.** Ftalosiyanin (11) ile yapılmış güneş hücresi performans ölçüm sonuçları.

Pc-11 ile Hazırlanan Güneş Hücresi için yapılan performans ölçüm sonuçları (ITO/PEDOT:PSS/P3HT/Pc11/Al)	
Akım yoğunluğu (J_{sc} - mA/cm ²)	0,120
Açık devre gerilimi (V_{oc} - mV)	0,000
Doluluk faktörü (FF)	1,000
Verim (PCE, η - %)	0,000

4.3.1.1.6. Ftalosiyanin (12) ile hazırlanan Güneş Hücresi Performans Ölçümü



Şekil 4.21. Ftalosiyanin (12) için kullanılan hücre mimarisi ve elde edilen I-V grafiği.

Tablo 4.9. Ftalosiyanin (12) ile yapılmış güneş hücresi performans ölçüm sonuçları.

Pc-12 ile Hazırlanan Güneş Hücresi için yapılan performans ölçüm sonuçları (ITO/PEDOT:PSS/P3HT/Pc12/Al)	
Akım yoğunluğu (J_{sc} – mA/cm ²)	0,015
Açık devre gerilimi (V_{oc} – mV)	0,000
Doluluk faktörü (FF)	0,000
Verim (PCE, η - %)	0,000

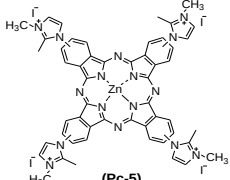
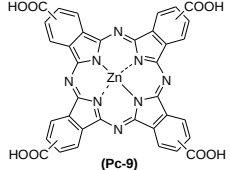
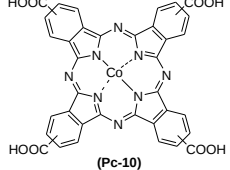
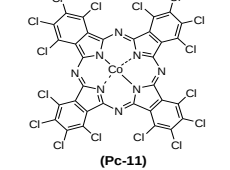
5. SONUÇLAR

Tez çalışmaları kapsamında öncelikle farklı merkez metal atomlarına sahip ve farklı pozisyonlara (periferik-nonperiferik) bağlı farklı substituentlerin bulunduğu ftalosiyanın türevleri başarı ile sentezlenmiş ve bu başarılı sentezler yapılan karakterizasyon çalışmalarıyla desteklenerek doğrulanmıştır. Sentezlenen ve (5), (6), (9), (10), (11), (12), (13) numaraları verilen yedi farklı ftalosiyanın türevlerinden bazıları (5, 9, 10, 11) katalitik çalışmalar ile karbondioksit indirgeme ve hidrojen üretim sistemlerinde yer alırken bazıları da (6, 11, 12, 13) fotovoltaiik çalışmalar kısmında güneş hücrelerinde kullanılarak performans değerlendirmeleri yapılmıştır. Elde edilen sonuçları incelersek;

Elektrokimyasal CO₂ indirgeme çalışmaları:

Elektrokimyasal CO₂ indirgeme çalışmalarında Pc-5, 9, 10 ve 11 için sırasıyla %15 ve %10, %8.25, %12.4, %8.11 verimleri ile CO₂'den CO elde edilmiştir.

Tablo 5.1. Ftalosiyanın 5, 9, 10 ve 11 kullanılarak elde edilen CO₂ indirgeme sonuçları.

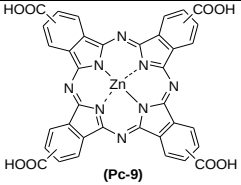
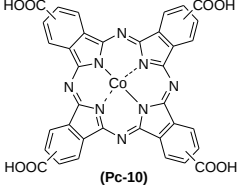
CO ₂ indirgeme Çalışmaları				
Molekül Kodu ve yapısı	Kullanılan Çözücü	Destek elektroliti	Ürün Miktarı (µL)	% Verim
 (Pc-5)	H ₂ O	TBAFP6	43,5	15,0
	DMF		13,5	10,0
 (Pc-9)	DMF	TBAFP6	10,0	8,25
 (Pc-10)	DMF	TBAFP6	22,5	12,4
 (Pc-11)	DMF	TBAFP6	15,0	8,11

Yapılan elektrokimyasal CO₂ indirgeme çalışmalarında farklı substituent yapılarına ve merkez metal atomlarına sahip dört ftalosiyanın türevi kullanılmıştır. Ayrıca çözücünün etkisini görebilmek için Pc-5 molekülünün DMF'in yanısıra Su ile hazırlanan çözelti kullanılarak yapılmıştır. Elde edilen verimler karşılaştırıldığında moleküllerin donör-akseptör karakterlerinin yanısıra merkez metal atomunun da etkili olduğu görülmüştür. Pc-9 ve Pc-10 molekülleri merkez atomları dışında aynı yapıya sahiptir. Tablo 4.1'de görüldüğü gibi bu iki molekülün HOMO-LUMO seviyeleri birbirine yakın değerlere sahip olmasına rağmen merkez atomunun farklı olması elde edilen verimler arasında %65 gibi büyük bir fark görülmesine sebep olmuştur. Bu fark karbondioksit indirgeme çalışmalarında yapının merkezinde bulunan Co atomunun Zn atomundan daha verimli olduğu kanaatine varmamızı sağlamıştır. Kobalt atomunun bu avantajı sahip olduğu indirgenme potansiyelinin (0.27V) Zn atomunun indirgenme potansiyelinden (0.76V) daha düşük olması ile açıklanabilir. Çalışmadaki farklı substituentlere sahip diğer kobalt ftalosiyaninler için elde edilen verimler moleküllerin donör-akseptör karakterleri ile uyumludur. Ayrıca homojen hücre sistemleri hazırlanırken kullanılan su ve DMF çözücüler için de aynı sebep geçerlidir. Suyun indirgenme potansiyel aralığı -1.23 V ve +1.23 V iken DMF'in potansiyel aralığı -2 V ve +1.5V'tur.

Fotokatalitik H₂ üretim çalışmaları:

Fotokatalitik H₂ üretimi çalışmalarında elde edilen hidrojen gazı miktarları yardımcı katalizör (Pt) kullanılmadan sırasıyla Pc-9 ve 10 için 1146 $\mu\text{molg}^{-1}\text{h}^{-1}$ ve 1051 $\mu\text{molg}^{-1}\text{h}^{-1}$, Pt kullanılarak ise sırasıyla 3448 $\mu\text{molg}^{-1}\text{h}^{-1}$ ve 3328 $\mu\text{molg}^{-1}\text{h}^{-1}$ olarak belirlenmiştir.

Tablo 5.2. Ftalosiyanın 9 ve 10 kullanılarak yapılan fotokatalitik çalışmaların sonuçları.

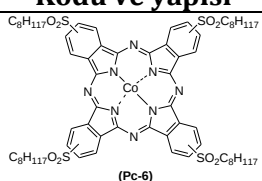
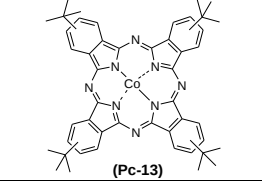
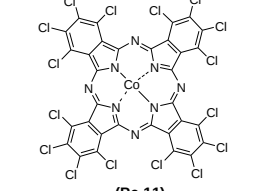
Fotokatalitik H ₂ Üretim Çalışmaları							
Molekül Kodu ve yapısı	HOMO (V)	LUMO (V)	λ_{max} [nm]	Kullanılan Katalist Sistemi	Destek elektroliti	Ürün Miktarı ($\mu\text{molg}^{-1}\text{h}^{-1}$)	
						1 saat	8 saat
 (Pc-9)	1,022	-0,699	683	Pc-9/TiO ₂	TEOA	1146	6589
				Pc-9/TiO ₂ /Pt		3448	36465
 (Pc-10)	1.122	-0,638	669	Pc-10/TiO ₂	TEOA	1051	6499
				Pc-10/TiO ₂ /Pt		3328	23907

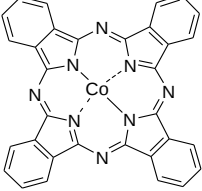
Yapılan hidrojen üretim çalışmasında ftalosiyanınlerde merkez metal atomunun değişimine bağlı olarak hidrojen üretim miktarlarını incelemek için sadece ftalosiyanın ve ftalosiyanın bağlanmış TiO_2 'lerin (Pc-9/ TiO_2 ve Pc-10/ TiO_2) fotokatalitik aktiviteleri, 1 saatlik çalışma ile hem yardımcı katalizör yokluğunda hem de varlığında başarılı bir şekilde karşılaştırıldığında Pc'lerin ve Pc bağlanmış TiO_2 'lerin optik özelliklerindeki değişime bağlı olarak Pc-9/ TiO_2 'e ait sonucun Pc-10/ TiO_2 'den daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Ayrıca yardımcı katalizör kullanıldığında hem Pc-9 hem de Pc-10 molekülleri kullanılarak üretilen H_2 miktarlarında 2 kat artış gözlenmiştir. 8 saat sonunda ise Pc-9 ve Pc-10 molekülleri için hem yardımcı katalizör yokluğunda hem de varlığında elde edilen H_2 miktarları karşılaştırıldığında bu artışın 6 kat olarak değiştiği görülmüştür. Tablodan da anlaşılabileceği gibi çinko ftalosiyanın (9) kobalt ftalosiyanın (10)'a göre hidrojen üretim reaksiyonlarında daha verimlidir. Bunun sebebi elektron transferi için daha uyumlu HOMO-LUMO değerlerine sahip olması ve daha uzun dalga boyunda absorpsiyon yapması olarak açıklanabilir.

Fotovoltaik çalışmalar:

Fotovoltaik çalışmalarda kullanılan Pc-6, 11, 12 ve 13 molekülleri için perovskit ve düzlemsel hücre mimarisi olmak üzere iki farklı hücre sistemi kullanılmış ve sırasıyla % 0,0013, %0,0, %0,0 ve % 2,142 verimleri elde edilmiştir.

Tablo 5.3. Yapılan fotovoltaik çalışma sonuçları.

Fotovoltaik Çalışmalar								
Molekül Kodu ve yapısı	HOMO (eV)	LUMO (eV)	λ_{max} [nm]	Hücre mimarisi	Jsc (mA/cm ²)	Voc (mV)	FF	% Verim
 (Pc-6)	-5,30	-4,26	608	Perovskit	0,712	310	0,257	0,0013
 (Pc-13)	-5.57	-4,49	663	Perovskit	9,882	830	0,261	2,142
 (Pc-11)	-5.49	-4,21	660	Düzlemsel	0,120	000	1,000	0,000

 (Pc-12)	-5.29	-4,21	658	Düzlemsel	0,015	000	0,000	0,000
--	-------	-------	-----	-----------	-------	-----	-------	-------

Pc-6 ve Pc-13 perovskit mimarisine sahip güneş hücrelerinde boşluk taşıma malzemesi olarak kullanılmıştır. Her iki molekülünde HOMO ve LUMO seviyeleri uygun olmasına rağmen Pc-13'ten daha yüksek verim elde edilmiştir. Bunun sebebi yapılan güneş hücrelerinde yapım sırasında oluşan molekül organizasyonu, meydana gelen yüzey kusurları ve moleküllerin çözünürlük oranları olabilir. Tertbutil gruplarının bağlı olduğu Pc-13 çözünürlük olarak Pc-6 molekülünden daha iyidir. Ayrıca HOMO-LUMO seviyeleri karşılaştırıldığında $-SO_2$ gruplarının yapıya elektron akseptör özelliği kazandırdığı, HOMO seviyesinde LUMO seviyesinden daha etkili olduğu söylenebilir. Pc-11 ve Pc-12 bileşikler ise düzlemsel mimariye sahip güneş hücrelerinde kullanılmıştır. Yapılan güneş hücrelerinde herhangi bir verim değeri gözlemlenememiştir. Bunun sebebi hücre hazırlanırken kullanılan termal buharlaştırma tekniğiyle yapılan kaplama işlemlerinde meydana gelen yüzey morfolojisindeki bozukluklar ve katmanlarda görülen çatlaklar olduğu düşünülmektedir. Hücreler üzerinde ve kullanılan tekniklerde iyileştirmeler yapılmaya devam edilmektedir.

KAYNAKLAR

- [1]. Thomas, A. L., Phthalocyanine Research and Applications.; CRC Press, Boca Raton, Florida, **1990**.
- [2]. Braun A.; Tcherniac J., Über die Produkte der Einwirkung von Acetanhydrid auf Phthalamid. Deutsche Chemische Gesellschaft **1907**, 40, 2709- 2714.
- [3]. Lawton E. A., The thermal stability of copper phthalocyanine. J. Phys. Chem. **1958**, 62, 3, 384.
- [4]. a) Leznoff, C. C.; Lever, A. B. P., Phthalocyanines. Properties and Applications. VCH Publishers Ltd., Cambridge **1996**, 1-4. b) de la Torre, G.; Claessens, C. G.; Torres, T., Phthalocyanines: old dyes, new materials. Putting color in nanotechnology. Chem. Commun. **2007**, 2000-2005. c) Claessens, C. G.; Hahn, U.; Torres, T., Phthalocyanines: From Outstanding Electronic Properties to Emerging Applications. Chem. Record. **2008**, 8, 75. d) Rio, Y.; Rodríguez-Morgade, M. S.; Torres, T., Modulating the electronic properties of porphyrinoids: a voyage from the violet to the infrared regions of the electromagnetic spectrum. Org. Biomol. Chem. **2008**, 6, 1877.
- [5]. Garcia J.; Gonzalez A.; Gouloumis A.; Maya EM.; Perez MD.; Rey BD.; Vazquez P.; Torres T., Phthalocyanines and related compounds: subunits for the preparation of molecular materials. Turkish Journal of Chemistry **1998**, 22, 23-31.
- [6]. McKeown, N. B., Phthalocyanine Materials. Synthesis, Structure and Function. Cambridge University Press, Cambridge, **1998**.
- [7]. Mack, j.; Kobayashi, N., Low Symmetry Phthalocyanines and Their Analogues. Chem. Rev. **2011**, 111, 281.
- [8]. de la Torre, G.; Bottari, G.; Hahn, U. ; Torres, T., Functional Phthalocyanines: Synthesis, Nanostructuration, and Electro-Optical Applications.; Springer-Verlag: Berlin, Germany, **2010**, 1-44.
- [9]. Chauhan, S.M.S.; Srinivas, K.A.; Srivastava, P.K.; Sahoo, B., Solvent-free Synthesis of Phthalocyanines. J. Porphyr. Phthalocya. **2003**, 7-8, 548-550.
- [10]. Alzeer, J.; Roth, P.J.C.; Luedtke, N.W., An Efficient Two-Step Synthesis of Metal-Free Phthalocyanines Using a Zn(II) Template. Chem. Commun. **2009**, 15, 1970-1971.
- [11]. Lokesh, K.S.; Adriaens, A., Synthesis and Characterization of Tetra-Substituted Palladium Phthalocyanine Complexes. Dyes Pigments **2013**, 96, 1, 269-277.
- [12]. Liu, L.C.; Lee, C.C.; Hu, A.T., Synthesis of Soluble Metallophthalocyanines from a Metal-Free Phthalocyanine by Microwave Irradiation. J. Porphyr. Phthalocya. **2001**, 5, 806-807.
- [13]. Bilgin, A.; Mendi, A.; Yıldız, U., Novel Phthalocyanine Polymers with Very Flexible Pentathiatetraethylene Units. Polymer **2006**, 47, 8462-8473.

- [14]. Topuz, B.B.; Gündüz, G.; Mavis, B.; Çolak, Ü., Synthesis and Characterization of Copper Phthalocyanine and Tetracarboxamide Copper Phthalocyanine Deposited Mica-Titania Pigments. *Dyes Pigments* **2013**, 96, 31-37.
- [15]. Chen, J.; Zhang, Q.; Zeng, M., Carboxyl-conjugated phthalocyanines used as novel electrode materials with high specific capacity for lithium-ion batteries. *J Solid State Electrochem* **2016**, 20, 1285-1294.
- [16]. Gaspard, S.; Maillard, P.H., Structure des phthalocyanines tetra tertio-butylees: mecanisme de la synthese. *Tetrahedron* **1987**, 43(6), 1083-1090.
- [17]. Johansson K., (2005) Copper Phthalocyanines. 9 Haziran 2019 tarihinde www.pcimag.com/articles/83452-copper-phthalocyanines adresinden erişildi.
- [18]. Grace N.; Ngubeni, J. B.; John M.; Edward N.; Ian H.; Marc W.; Tebello N.; Tim S. J.; Samson K., Spectroscopic and nonlinear optical properties of the four positional isomers of 4 α -(4-tert-butylphenoxy) phthalocyanine. *J. Mater. Chem. C* **2015**, 3, 10705-10714.
- [19]. Wagner, H.J.; Loutfy, R.O.; Hsiao, C., Purification and characterization of phthalocyanines. *J Mater Sci.* **1982**, 17, 2781-2791.
- [20]. Jiang, Z.; He, W.; Yao, H.; Wang, J.; Chen, N.; Huang, J., Isomeric separation and identification of tetra-, tri-, and di- β -sulphonic phthalocyanine zinc complexes. *J. Porphyr. Phthalocya.* **2011**, 15, 140-148.
- [21]. Bekaroğlu, Ö., Ball-Type Phthalocyanines: Synthesis and Properties, Functional Phthalocyanine Molecular Materials.; Structure and Bonding, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, Germany **2010**, 135, 105-136.
- [22]. Stillman M.J.; Nyokong T., Phthalocyanines: Properties and Applications.; 1st Edition, Wiley, **1989**.
- [23]. Leznoff, C. C.; Lever, A.B.P., Phthalocyanines Properties and Applications, 3, VCH Publishers, **1993**, New York.
- [24]. Fukuda, T.; Kobayashi, N., UV-Vis Absorption Spectroscopic Properties of Phthalocyanines and Related Macrocycles. *Handbook of Porphyrin Science with Applications to Chemistry, Physics, Materials Science, Engineering, Biology and Medicine*, 9, World Scientific Publishing, USA. **2010**.
- [25]. Mack, J.; Stillman, M.J., Assignment of the Optical Spectra of Metal Phthalocyanines Through Spectral Band Deconvolution Analysis and ZINDO Calculations.; *Coord. Chem. Rev.* **2001**, 219-221, 993-1032.

- [26].Makarov, S.G.; Suvorova, O.N.; Litwinski, C.; Ermilov, E.A.; Roeder, B.; Tsaryova, O.; Duelcks, T.; Woehrle, D., Linear and Rectangular Trinuclear Phthalocyanines.; Eur. J. Inorg. Chem. **2007**, 4, 546–552.
- [27].Dominguez, D.D.; Snow, A.W.; Shirk, J.S.; Pong, R.G.S., PolyethyleneoxideCapped Phthalocyanines: Limiting Phthalocyanine Aggregation to Dimer Formation. J. Porphyr. Phthalocya. **2001**, 5, 582-592.
- [28].Fujita, M.; Kwon, Y.J.; Sasaki, Y.O.; Yamaguchi, K.; Ogura, K., Interpenetrating Molecular Ladders and Bricks. J. Am. Chem. Soc. **1995**, 117, 7287-7288.
- [29].Prokhorov, V.V.; Pozin, S.I.; Lypenko, D.A.; Pereyagina, O.M.; Maltsev, E.I.; Vannikov, A.V., Molecular arrangements in polymorphous monolayer structures of carbocyanine dye Jagggregates. Chemical Physics Letters **2012**, 535, 94-99.
- [30].Özceşmeci İ.; Okur A.İ.; Gül A., New phthalocyanines bearing tetra(hydroxyethylthio) functionalities. Dyes and Pigments **2007**, 75 (3), 761-765.
- [31].Yanik H.; Aydın D.; Durmuş M.; Ahsen, V., Peripheral and nonperipheral tetrasubstituted aluminium, gallium and indium phthalocyanines: Synthesis, photophysics and photochemistry. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry **2009**, 206 (1), 18-26.
- [32].Balcı, M., Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi, ODTÜ Yayıncılık, Ankara, **2004**.
- [33].Tau, P.; Nyokong, T., Synthesis, electrochemical and photophysical properties of phthalocyaninato oxotitanium (IV) complexes tetrasubstituted at the alpha and beta positions with arylthio groups. Dalton Trans. **2006**, 37, 4482-4490.
- [34].Roland R.; Jocelyne F.; Eric B. B.; Arthur L. H.; Kurt W., Solution NMR Techniques for Large Molecular and Supramolecular Structures. J. Am. Chem. Soc. **2002**, 124, 41, 12144–12153.
- [35].Nombona, N.; Antunes, E.; Nyokong, T., The Synthesis and Fluorescence Behaviour of Phthalocyanines Unsymmetrically Substituted with Naphthol and Carboxy Groups. Dyes Pigments **2010**, 86-1, 68-73.
- [36].Kantekin, H.; Rakap, M.; Gök, Y.; Şahinbaş, H.Z., Synthesis and Characterization of New Metal-Free and Phthalocyanine Nickel (II) Complex Containing Macrocyclic Moieties. Dyes Pigments **2007**, 74, 1, 21-25.
- [37].Tolbin, A.Y.; Pushkarev, V.E.; Nikitin, G.F.; Tomilova, L.G., Heteroligand and Heteronuclear Clamshell-Type Phthalocyanines: Selective Preparation, Spectral Properties, and Synthetic Application. Tetrahedron Lett. **2009**, 50(34), 4848–4850.
- [38].Clark R.J.H.; Hester R.E., Spectroscopy of New Materials (Advances in Spectroscopy), 1st Edition, Wiley, **1993**.

- [39].Young, G.J.; Chessick, J.J., Immersion calorimetry studies of the interaction of water with silica surfaces. *J. Colloid Sci.* **1960**, 13, 358.
- [40].Gordon, P.F.; Gregory, P., *Organic Chemistry in Color*. SpringerVerlag, Berlin Chapter 5, **1983**, 219-226.
- [41].Coronshaw, C.T.J., Les Phthalocyanines. *Endeavour* **1942**, 1, 79-83.
- [42].Lovell, J.F.; Liu, T.W.B.; Chen, J.; Zheng, G., Activatable photosensitizers for imaging and therapy. *Chem. Rev.* **2010**, 110, 2857.
- [43].Dolmans, D.E.; Fukumura, D.; Jain R.K., Photodynamic therapy for cancer. *Nat. Rev. Cancer.* **2003**, 3, 380–387.
- [44].Wilson, B.C.; Patterson, M.S., The physics, biophysics and technology of photodynamic therapy. *Phys. Med. Biol.* **2008**, 53, R61–R109.
- [45].Juarranz, A.; Jaén, P.; Sanz-Rodríguez, F.; Cuevas, J.; González, S., Photodynamic therapy of cancer. Basic principles and applications. *Clin Transl Oncol.* **2008**, 10, 148-154.
- [46].J. Celli, P.B.Q.; Spring, I.; Rizvi, C.L.; Evans, K.S.; Samkoe, S.; Verma, B.W.; Hasan Pogue, T., Imaging and photodynamic therapy: mechanisms, monitoring, and optimization. *Chem. Rev.* **2010**, 110, 2795.
- [47].Derosa, M.C.; Crutchley, R.J., Photosensitized singlet oxygen and its applications. *Coord. Chem. Rev.* **2002**, 233, 351.
- [48].Nyman, E.S.; Hynninen, P.H., Research advances in the use of tetrapyrrolic photosensitizers for photodynamic therapy. *J. Photochem. Photobiol. B.* **2004**, 73, 1-28.
- [49].Bonnett, R., Photosensitizers of the porphyrin and phthalocyanine series for photodynamic therapy. *Chem. Soc. Rev.* **1995**, 24, 19-33.
- [50].Abraham C.V.; Menon, C.S., Electrical conductivity studies of mixed phthalocyanine thin films. *Central European Journal of Physics* **2005**, 3(1), 8–14.
- [51].Simon, J.; Sirlin, C., Mesomorphic molecular materials for electronics, opto-electronics, iono-electronics: Octaalkyl phthalocyanine derivatives. *Appl. Chem.* **1989**, 61, 1625-1629.
- [52].Engel, M.K.; Bassoul, P.; Bosio, L.; Lehmann, H.; Hanack, M.; Simon, J., Mesomorphic Molecular Materials. Influence of Chain Length on the Properties of Octa-alkyl substituted Phthalocyanines. *Liquid Crystals* **1993**, 15, 709.
- [53].Türe, E.İ., *Çatı Kaplama Malzemesi olarak Güneş Enerji Sistemleri*. 4. Ulusal Çatı & Cephe Kaplamalarında Çağdaş Malzeme ve Teknolojiler Sempozyumu, İstanbul, 13-14 Ekim **2008**.
- [54].Ishibashi, A.; Mori, Y.; Itabashi, M.; Watanabe, N., Optical properties of $(\text{AlAs})_n(\text{GaAs})_n$ superlattices grown by metalorganic chemical vapor deposition. *J. Appl. Phys.* **1985**, 58, (7), 2691-2695.

- [55].Dimroth, F.; Tibbits, T.N.D.; Niemeyer, M.; Predan, F.; Beutel, P.; Karcher, C.; Oliva, E., Fourjunction wafer-bonded concentrator solar cells. *IEEE J. Photovolt.* **2016**, 6, (1), 343-349.
- [56]. Essig, S.; Allebe, C.; Remo, T.; Geisz, J.F.; Steiner, M.A.; Horowitz, K., Raising the one-sun conversion efficiency of III-V/Si solar cells to 32.8% for two junctions and 35.9% for three junctions. *Nat. Energy* **2017**, 2, (9), 1-9.
- [57].Tang, C.W., Two-layer organic photovoltaic cell. *Appl. Phys. Lett.* **1986**, 48, (2), 183-185.
- [58].Yu, G.; Gao, J.; Hummelen, J.C.; Wudl, F.; Heeger, A. J., Polymer photovoltaic cells: enhanced efficiencies via a network of internal donor-acceptor heterojunctions. *Science* **1995**, 270, 1789-1791.
- [59].Takahashi, K.; Kuraya, N.; Yamaguchi, T.; Komura, T.; Murata, K., Three-layer organic solar cell with high-power conversion efficiency of 3.5%. *Sol. Energy Mater.& Sol. Cells.* **2000**, 61, 4, 403-416.
- [60].Drechsel, J.; Mannig, B.; Kozłowski, F.; Pfeiffer, M.; Leo, K.; Hoppe, H., Efficient organic solar cells based on a double p-i-n architecture using doped wide-gap transport layers. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, 86, 24, 1-3.
- [61].Liang, Y.; Xu, Z.; Xia, J.; Tsai, S.T.; Wu, Y.; Li, G., For the bright future-bulk heterojunction polymer solar cells with power conversion efficiency of 7.4%. *Adv. Mater.* **2010**, 22, (20),135-138.
- [62].Mathew, S.; Yella, A.; Gao, P.; Humphry-Baker, R.; Curchod, B. F. E.; Ashari-Astani, N.; Tavernelli, I.; Rothlisberger, U.; Nazeeruddin, M. K.; Gratzel, M., Dye-sensitized solar cells with 13% efficiency achieved through the molecular engineering of porphyrin sensitizers. *Nature Chemistry* **2014**, 6, (3), 242-247.
- [63].Cheng, Y.J.; Yang, S.H.; Hsu, C.S., Synthesis of Conjugated Polymers for Organic Solar Cell Applications. *Chem. Rev.* **2009**, 109, 5868.
- [64].Scharber, M.C.; Sariciftci, N S., Efficiency of Bulk-Heterojunction Organic Solar Cells. *Prog. Polym. Sci.* **2013**, 38, 1929.
- [65].Huang, Y.; Kramer, E.J.; Heeger, A.J.; Bazan, G.C., Bulk Heterojunction Solar Cells: Morphology and Performance Relationships. *Chem. Rev.* **2014**, 114, 7006.
- [66].Lu, L; Zheng, T.; Wu, Q.; Schneider, A M.; Zhao, D.; Yu, L., Recent Advances in Bulk Heterojunction Polymer Solar Cells. *Chem. Rev.* **2015**, 115, 12666.
- [67].Mazzio, K.A.; Luscombe, C.K., The future of organic photovoltaics. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, 44, 78.
- [68].Guichuan Z.; Kai Z.; Qingwu Y.; Xiao-Fang J.; Zaiyu W.; Jingming X.; Wei M.; He Y.; Fei H.; Yong C., High-Performance Ternary Organic Solar Cell Enabled by a Thick Active Layer Containing a Liquid Crystalline Small Molecule Donor. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 2387-2395.

- [69].Van der Poll, T. S.; Love, J. A.; Nguyen, T.-Q.; Bazan, G. C., Non-basic High-Performance Molecules for Solution-Processed Organic Solar Cells. *Adv. Mater.* **2012**, 24, 3646.
- [70].Liu, Y.; Zhao, J.; Li, Z.; Mu, C.; Ma, W.; Hu, H.; Jiang, K.; Lin, H.; Ade, H.; Yan, H., Aggregation and morphology control enables multiple cases of high-efficiency polymer solar cells. *Nat. Commun.* **2014**, 5, 5293.
- [71].Kan, B.; Li, M.; Zhang, Q.; Liu, F.; Wan, X.; Wang, Y.; Ni, W.; Long, G.; Yang, X.; Feng, H.; Zuo, Y.; Zhang, M.; Huang, F.; Cao, Y.; Russell, T. P.; Chen, Y., A Series of Simple Oligomer-like Small Molecules Based on Oligothiophenes for Solution-Processed Solar Cells with High Efficiency. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 3886.
- [72].Vohra, V.; Kawashima, K.; Kakara, T.; Koganezawa, T.; Osaka, I.; Takimiya, K.; Murata, H., Efficient inverted polymer solar cells employing favourable molecular orientation. *Nat. Photonics.* **2015**, 9, 403.
- [73].Zhao, J.; Li, Y.; Yang, G.; Jiang, K.; Lin, H.; Ade, H.; Ma, W.; Yan, H., Efficient organic solar cells processed from hydrocarbon solvents. *Nat. Energy.* **2016**, 1, 15027.
- [74].Jin, Y.; Chen, Z.; Dong, S.; Zheng, N.; Ying, L.; Jiang, X.-F.; Liu, F.; Huang, F.; Cao, Y., A Novel Naphtho [1,2-c :5,6-c'] Bis ([1,2,5] Thiadiazole) -Based Narrow-Bandgap π -Conjugated Polymer with Power Conversion Efficiency Over 10%. *Adv. Mater.* **2016**, 28, 9811.
- [75].Li, Y., Molecular Design of Photovoltaic Materials for Polymer Solar Cells: Toward Suitable Electronic Energy Levels and Broad Absorption. *Acc. Chem. Res.* **2012**, 45, 723.
- [76].Lin, Y.; Wang, J.; Zhang, Z.-G.; Bai, H.; Li, Y.; Zhu, D.; Zhan, X., An Electron Acceptor Challenging Fullerenes for Efficient Polymer Solar Cells. *Adv. Mater.* **2015**, 27, 1170.
- [77].Gao, L.; Zhang, Z.-G.; Xue, L.; Min, J.; Zhang, J.; Wei, Z.; Li, Y., All-Polymer Solar Cells Based on Absorption-Complementary Polymer Donor and Acceptor With High Power Conversion Efficiency of 8.27%. *Adv. Mater.* **2016**, 28, 1884.
- [78].Yang, Y.; Zhang, Z.-G.; Bin, H.; Chen, S.; Gao, L.; Xue, L.; Yang, C.; Li, Y., Side-Chain Isomerization on an n-type Organic Semiconductor ITIC Acceptor Makes 11.77% High Efficiency Polymer Solar Cells. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 15011.
- [79].Li, S.; Ye, L.; Zhao, W.; Zhang, S.; Mukherjee, S.; Ade, H.; Hou, J., Energy-Level Modulation of Small-Molecule Electron Acceptors to Achieve Over 12% Efficiency in Polymer Solar Cells. *Adv. Mater.* **2016**, 28, 9423.
- [80].Liao, S. H.; Jhuo, H. J.; Yeh, P. N.; Cheng, Y. S.; Li, Y. L.; Lee, Y. H.; Sharma, S.; Chen, S. A., Single Junction Inverted Polymer Solar Cell Reaching Power Conversion Efficiency 10.31% by Employing Dual-Doped Zinc Oxide Nano-Film as Cathode Interlayer. *Sci. Rep.* **2014**, 4, 6813.

- [81].He, Z.; Xiao, B.; Liu, F.; Wu, H.; Yang, Y.; Xiao, S.; Wang, C.; Russell, T. P.; Cao, Y., Single-junction polymer solar cells with high efficiency and photovoltage. *Nat. Photonics* **2015**, 9, 174.
- [82].Nian, L.; Zhang, W.; Zhu, N.; Liu, L.; Xie, Z.; Wu, H.; Wurthner, F.; Ma, Y., Photoconductive Cathode Interlayer for Highly Efficient Inverted Polymer Solar Cells. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 6995.
- [83].Wu, Z.; Sun, C.; Dong, S.; Jiang, X.-F.; Wu, S.; Wu, H.; Yip, H.-L.; Huang, F.; Cao, Y., n-Type Water/Alcohol-Soluble Naphthalene Diimide-Based Conjugated Polymers for High-Performance Polymer Solar Cells. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 2004.
- [84].Xiao, Z.; Yuan, Y.; Yang, B.; VanDerslice, J.; Chen, J.; Dyck, O.; Duscher, G.; Huang, J., Universal Formation of Compositionally Graded Bulk Heterojunction for Efficiency Enhancement in Organic Photovoltaics. *Adv. Mater.* **2014**, 26, 3068.
- [85].Huang, J.; Carpenter, J. H.; Li, C. Z.; Yu, J. S.; Ade, H.; Jen, A.K., Highly Efficient Organic Solar Cells With Improved Vertical Donor-Acceptor Compositional Gradient Via an Inverted Off-Center Spinning Method. *Adv. Mater.* **2016**, 28, 967.
- [86].You, J.; Dou, L.; Yoshimura, K.; Kato, T.; Ohya, K.; Moriarty, T.; Emery, K.; Chen, C. C.; Gao, J.; Li, G.; Yang, Y., A Polymer Tandem Solar Cell With 10.6% Power Conversion Efficiency. *Nat. Commun.* **2013**, 4, 1446.
- [87].Huang, J.; Li, C. Z.; Chueh, C. C.; Liu, S. Q.; Yu, J. S.; Jen, A. K.Y., 10.4% Power Conversion Efficiency of ITO-Free Organic Photovoltaics Through Enhanced Light Trapping Configuration. *Adv. Energy. Mater.* **2015**, 5, 1500406.
- [88].Kang, H.; Jung, S.; Jeong, S.; Kim, G.; Lee, K., Polymer-metal hybrid transparent electrodes for flexible electronics. *Nat. Commun.* **2015**, 6, 6503.
- [89].Zhang, K.; Gao, K.; Xia, R.; Wu, Z.; Sun, C.; Cao, J.; Qian, L.; Li, W.; Liu, S.; Huang, F.; Peng, X.; Ding, L.; Yip, H.-L.; Cao, Y., High-Performance Polymer Tandem Solar Cells Employing a New n-Type Conjugated Polymer as an Interconnecting Layer. *Adv. Mater.* **2016**, 28, 4817.
- [90].Cheyns, D.; Rand, B.P.; Heremans, P., Organic tandem solar cells with complementary absorbing layers and a high open-circuit voltage. *Applied Physics Letters* **2010**, 97, 33301-3304.
- [91].Smestad, G.P.; Krebs, F.C.; Lampert, C.M.; Granqvist, C.G.; Chopra, K.L.; Mathew, X.; Takakura, H., Reporting solar cell efficiencies in Solar Energy Materials and Solar Cells. *Solar Energy Materials & Solar Cells* **2008**, 92, 371-373.
- [92].Dan C.; Shengchun Q.; Zhanguo W.; Jizheng W.; High efficiency P3HT:PCBM solar cells with an inserted PCBM layer. *J. Mater. Chem. C*, **2014**, 2, 4383-4387.
- [93].Luyao, L.; Tao, X.; Wei, C.; Landry, E.S.; Luping, Y., Ternary blend polymer solar cells with enhanced power conversion efficiency. *Nature Photonics* **2014**, 8, 716-722.

- [94].Ameri, T.; Khoram, P.; Min, J.; Brabec, C.J., Organic Ternary Solar Cells: A Review. *Adv. Mater.* **2013**, 25, 4245.
- [95].Cheng, P.; Zhan, X., Versatile third components for efficient and stable organic solar cells. *Mater. Horiz.* **2015**, 2, 462.
- [96].Lu, L.; Kelly, M.A.; You, W.; Yu, L., Status and prospects for ternary organic photovoltaics. *Nat. Photonics* **2015**, 9, 491.
- [97].An, Q.; Zhang, F.; Zhang, J.; Tang, W.; Deng, Z.; Hu, B., Versatile ternary organic solar cells: a critical review. *Energy Environ. Sci.* **2016**, 9, 281.
- [98].Zhang, Y.; Deng, D.; Lu, K.; Zhang, J.; Xia, B.; Zhao, Y.; Fang, J.; Wei, Z., Synergistic Effect of Polymer and Small Molecules for High-Performance Ternary Organic Solar Cells. *Adv. Mater.* **2015**, 27, 1071.
- [99].Fang, J.; Wang, Z.; Zhang, J.; Zhang, Y.; Deng, D.; Wang, Z.; Lu, K.; Ma, W.; Wei, Z., Understanding the Impact of Hierarchical Nanostructure in Ternary Organic Solar Cells. *Adv. Sci.* **2015**, 2, 1500250.
- [100].Cheng, P.; Li, Y.; Zhan, X., Efficient ternary blend polymer solar cells with indene-C60 bisadduct as an electron-cascade acceptor. *Energy Environ. Sci.* **2014**, 7, 2005.
- [101].Zhang, J.; Zhang, Y.; Fang, J.; Lu, K.; Wang, Z.; Ma, W.; Wei, Z., Conjugated Polymer–Small Molecule Alloy Leads to High Efficient Ternary Organic Solar Cells. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 8176.
- [102].Cheng, P.; Yan, C.; Wu, Y.; Wang, J.; Qin, M.; An, Q.; Cao, J.; Huo, L.; Zhang, F.; Ding, L.; Sun, Y.; Ma, W.; Zhan, X., Alloy Acceptor: Superior Alternative to PCBM Toward Efficient and Stable Organic Solar Cells. *Adv. Mater.* **2016**, 28, 8021.
- [103].Wang, Z.; Zhang, Y.; Zhang, J.; Wei, Z.; Ma, W., Optimized “Alloy-Parallel” Morphology of Ternary Organic Solar Cells. *Adv. Energy. Mater.* **2016**, 6, 1502456.
- [104].Lu, L.; Xu, T.; Chen, W.; Landry, E.S.; Yu, L., Ternary blend polymer solar cells with enhanced power conversion efficiency. *Nat. Photonics* **2014**, 8, 716.
- [105].Lu, H.; Zhang, J.; Chen, J.; Liu, Q.; Gong, X.; Feng, S.; Xu, X.; Ma, W.; Bo, Z., Ternary-Blend Polymer Solar Cells Combining Fullerene and Nonfullerene Acceptors to Synergistically Boost the Photovoltaic Performance. *Adv. Mater.* **2016**, 28, 9559.
- [106].Park, K.H.; An, Y.; Jung, S.; Park, H.; Yang, C., The use of an n-type macromolecular additive as a simple yet effective tool for improving and stabilizing the performance of organic solar cells. *Energy Environ.Sci.* **2016**, 9, 3464.
- [107].Kumari, T.; Lee, S.M.; Kang, S.H.; Chen, S.; Yang, C., Ternary solar cells with a mixed face-on and edge-on orientation enable an unprecedented efficiency of 12.1%. *Energy Environ. Sci.* **2017**, 10, 258.
- [108].Liu, S. H.; You, P.; Li, J. H.; Li, J.; Lee, C. S.; Ong, B. S.; Surya, C.; Yan, F., Enhanced efficiency of polymer solar cells by adding a high-mobility conjugated polymer. *Energy Environ. Sci.* **2015**, 8, 1463.

- [109].Gasparini, N.; Jiao, X.; Heumueller, T.; Baran, D.; Matt, G. J.; Fladischer, S.; Spiecker, E.; Ade, H.; Brabec, C. J.; Ameri, T., Designing ternary blend bulk heterojunction solar cells with reduced carrier recombination and a fill factor of 77%. *Nat. Energy* **2016**, 1, 16118.
- [110].Riede, M.; Urich, C.; Widmer, J.; Timmreck, R.; Wynands, D.; Schwartz, G.; Gnehr, W.M.; Hildebrandt, D.; Weiss, A.; Hwang, J.; Sundarraj, S.; Erk, P.; Pfeiffer, M.; Leo, K., Efficient Organic Tandem Solar Cells based on Small Molecules. *Adv. Funct. Mater.* **2011**, 21, 3019-3028.
- [111].Zhou, H.; Zhang, Y.; Mai, C.; Collins, S.D.; Bazan, G.C.; Nguyen, T.; Heeger, A.J., Polymer Homo-Tandem Solar Cells with Best Efficiency of 11.3%. *Advanced Materials* **2015**, 1-7.
- [112].Weichao C.; Xiaolan Q.; Jianbing Y.; Bo Y.; Donghang Y.; Efficient broad-spectrum parallel tandem organic solar cells based on the highly crystalline chloroaluminum phthalocyanine films as the planar layer. *Appl. Phys. Lett.* **2012**, 100, 133302.
- [113].Mohd-Nasir, S.N.F.; Sulaiman, M.Y.; Ahmad-Ludin, N.; Ibrahim, M.A.; Sopian, K.; Mat-Teridi, M.A., Review of Polymer, Dye-Sensitized, and Hybrid Solar Cells. *International Journal of Photoenergy* **2014**, 1-12.
- [114].Petrovic' M.; Chellappan V.; Ramakrishna S., Perovskites: Solar cells & engineering applications-materials and device developments. *Solar Energy* **2015**, 122, 678–699.
- [115].Sahoo, S.K.; Manoharan, B.; Sivakumar, N., Why Perovskite and Perovskite Solar Cells? *Perovskite Photovoltaics* **2018**, 1–24.
- [116].Feng, W., Perovskite solar cells.; <https://www.nrel.gov/pv/perovskite-solar-cells.html>, 2014.
- [117].Sahoo, S.K.; Manoharan, B.; Sivakumar, N., Why Perovskite and Perovskite Solar Cells? *Perovskite Photovoltaics* **2018**, 1–24.
- [118].Sha, W.E.I.; Ren, X.; Chen, L.; Choy, W.C.H., The efficiency limit of CH₃NH₃PbI₃ perovskite solar cells. *Applied Physics Letters* **2018**, 106(22), 221104.
- [119].Kojima, A.; Teshima, K.; Shirai, Y.; Miyasaka, T., Organometal Halide Perovskites as Visible- Light Sensitizers for Photovoltaic Cells. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131(17), 6050-6051.
- [120].Kosasih, F.U.; Ducati, C., Characterising degradation of perovskite solar cells through in-situ and operando electron microscopy. *Nano Energy* **2018**, 47, 243-25.
- [121].Gao, P.; Gratzel, M.; Nazeeruddin, M.K., Organohalide Lead Perovskites for Photovoltaic Applications. *Energy Environ. Sci.* **2014**, 7, 2448-2463.
- [122].A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, T. Miyasaka, Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 6050–6051.

- [123].H.-S. Kim, C.-R. Lee, J.-H. Im, K.-B. Lee, T. Moehl, A. Marchioro, S.-J. Moon, R. Humphry-Baker, J.-H. Yum, J.E. Moser, M. Grätzel, N.-G. Park, Lead Iodide Perovskite Sensitized All-Solid-State Submicron Thin Film Mesoscopic Solar Cell with Efficiency Exceeding 9%. *Sci. Rep.* **2012**, 2, 591.
- [124].H. Zhou, Q. Chen, G. Li, S. Luo, T. Song, H.-S. Duan, Z. Hong, J. You, Y. Liu, Y. Yang, Interface engineering of highly efficient perovskite solar cells. *Science* **2014**, 345, 542–546.
- [125].L. Meng, J. You, T.-F. Guo, Y. Yang, Recent Advances in the Inverted Planar Structure of Perovskite Solar Cells. *Acc. Chem. Res.* **2016**, 49(1), 155–165.
- [126].J.-Y. Jeng, Y.-F. Chiang, M.-H. Lee, S.-R. Peng, T.-F. Guo, P. Chen, T.-C. Wen, CH₃NH₃PbI₃ Perovskite/Fullerene Planar-Heterojunction Hybrid Solar Cells. *Adv. Mater.* **2013**, 25, 3727.
- [127].L. Hu, K. Sun, M. Wang, W. Chen, B. Yang, J. Fu, Z. Xiong, X. Li, X. Tang, Z. Zang, S. Zhang, L. Sun, M. Li, Inverted Planar Perovskite Solar Cells with a High Fill Factor and Negligible Hysteresis by the Dual Effect of NaCl-Doped PEDOT:PSS. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* **2017**, 9(50), 43902–43909.
- [128].N. Marinova, S. Valero, J.L. Delgado, Organic and perovskite solar cells: Working principles, materials and interfaces. *J. Colloid Interface Sci.* **2017**, 488, 373.
- [129].J. Chen, N.-G. Park, Inorganic Hole Transporting Materials for Stable and High Efficiency Perovskite Solar Cells. *J. Phys. Chem. C.* **2018**, 122(25), 14039–14063.
- [130].L. Etgar, P. Gao, Z. Xue, Q. Peng, A.K. Chandiran, B. Liu, M.K. Nazeeruddin, M. Grätzel, Mesoscopic CH₃NH₃PbI₃/TiO₂ heterojunction solar cells. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 17396–17399.
- [131].T. J. Savenije, C. S. Ponseca, L. Kunneman, M. Abdellah, K. Zheng, Y. Tian, Q. Zhu, S. E. Canton, I. G. Scheblykin, T. Pullerits, A. Yartsev and V. Sundström, *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, 5, 2189–2194.
- [132].X. Ren, Z. Wang, W. E. I. Sha and W. C. H. Choy, *ACS Photonics* **2017**, 4, 934–942.
- [133].Q. Dong, Y. Fang, Y. Shao, P. Mulligan, J. Qiu, L. Cao and J. Huang, *Science* **2015**, 347, 967–970.
- [134].Kasparas Rakstys, Cansu Igci and Mohammad Khaja Nazeeruddin, Efficiency vs. stability: dopant-free hole transporting materials towards stabilized perovskite solar cells. *Chem. Sci.* **2019**, 10, 6748–6769.
- [135].M. Daskeviciene, S. Paek, Z. Wang, T. Malinauskas, G. Jokubauskaite, K. Rakstys, K. T. K. T. Cho, A. Magomedov, V. Jankauskas, S. Ahmad, H. J. H. J. Snaith, V. Getautis and M. K. M. K. Nazeeruddin, *Nano Energy* **2017**, 32, 551–557.
- [136].J. Urieta-Mora, I. Zimmermann, J. Aragó, A. Molina-Ontoria, E. Ortíz, N. Martín and M. K. Nazeeruddin, *Chem. Mater.* **2018**, 8, 4003.
- [137].S. Mabrouk, M. Zhang, Z. Wang, M. Liang, B. Bahrami, Y. Wu, J. Wu, Q. Qiao and S. Yang, *J. Mater. Chem. A*, **2018**, 6, 7950–7958.

- [138].D. Li, J.-Y. Shao, Y. Li, Y. Li, L.-Y. Deng, Y.-W. Zhong and Q. Meng, Chem. Commun., **2018**, 54, 1651–1654.
- [139].D. Vaitukaityte, Z. Wang, T. Malinauskas, A. Magomedov, G. Bubniene, V. Jankauskas, V. Getautis and H. J. Snaith, Adv. Mater., **2018**, 30, 1803735.
- [140].B.-B. Cui, N. Yang, C. Shi, S. Yang, J.-Y. Shao, Y. Han, L. Zhang, Q. Zhang, Y.-W. Zhong and Q. Chen, J. Mater. Chem. A, **2018**, 6, 10057–10063.
- [141].Y. C. Kim, T.-Y. Yang, N. J. Jeon, J. Im, S. Jang, T. J. Shin, H.-W. Shin, S. Kim, E. Lee, S. Kim, J. H. Noh, S. Il Seok and J. Seo, Energy Environ. Sci., **2017**, 10, 2109–2116.
- [142].F. Zhang, S. Wang, H. Zhu, X. Liu, H. Liu, X. Li, Y. Xiao and S. M. Zakeeruddin, ACS Energy Lett., **2018**, 3, 1145–1152.
- [143].R. Xue, M. Zhang, G. Xu, J. Zhang, W. Chen, H. Chen, M. Yang, C. Cui, Y. Li and Y. Li, J. Mater. Chem. A, **2018**, 6, 404–413.
- [144].D. Bi, B. Xu, P. Gao, L. Sun, M. Grätzel and A. Hagfeldt, Nano Energy, **2016**, 23, 138–144.
- [145].D. Vaitukaityte, Z. Wang, T. Malinauskas, A. Magomedov, G. Bubniene, V. Jankauskas, V. Getautis and H. J. Snaith, Adv. Mater., **2018**, 30, 1803735.
- [146].N. J. Jeon, H. Na, E. H. Jung, T. Y. Yang, Y. G. Lee, G. Kim, H. W. Shin, S. Il Seok, J. Lee and J. Seo, Nat. Energy, **2018**, 3, 1–8.
- [147].Javier Ramos, F., Ince, M., Urbani, M., Abate, A., Grätzel, M., Ahmad, S., Tomas T.; Nazeeruddin, M.K. Non-aggregated Zn(ii)octa(2,6-diphenylphenoxy) phthalocyanine as a hole transporting material for efficient perovskite solar cells. Dalton Transactions, **2015**, 44(23), 10847–10851.
- [148].Cho T., Trukhina O., Roldán-Carmona C., Ince M., Gratia P., Grancini G., Gao P., Marszalek T., Pisula W., Reddy P. Y., Torres T., Nazeeruddin M. K., Molecularly Engineered Phthalocyanines as Hole-Transporting Materials in Perovskite Solar Cells Reaching Power Conversion Efficiency of 17.5%. Adv. Energy Mater. **2017**, 7, 1601733.
- [149].Zhang, Y., Paek, S., Urbani, M., Medel, M., Zimmermann, I., Cho, K. T.; Ince M.; Nazeeruddin M. K.; Torres, T. Unsymmetrical and Symmetrical Zn(II) Phthalocyanines as Hole-Transporting Materials for Perovskite Solar Cells. ACS Applied Energy Materials, **2018**, 1(6), 2399–2404.
- [150].Y. C. Kim, T.-Y. Yang, N. J. Jeon, J. Im, S. Jang, T. J. Shin, H.-W. Shin, S. Kim, E. Lee, S. Kim, J. H. Noh, S. I. Seok and J. Seo., Engineering interface structure between lead halide perovskite and copper phthalocyanine for efficient and stable perovskite solar cells. J. Name. **2012**, 00, 1-3.
- [151].Cheng, M., Li, Y., Safdari, M., Chen, C., Liu, P., Kloo, L., & Sun, L. Solar Cells: Efficient Perovskite Solar Cells Based on a Solution Processable Nickel(II) Phthalocyanine and Vanadium Oxide Integrated Hole Transport Layer Adv. Energy Mater. **2017**, 7(14), 1602556.

- [152].Nguyen, H.M.; Mane, R.S.; Ganesh, T.; Han, S.H.; Kim, N., Aggregation-Free ZnO Nanocrystals Coupled HMP-2 Dye of Higher Extinction Coefficient for Enhancing Energy Conversion Efficiency.; J. Phys. Chem. C., **2009**, 113, 9206-9209.
- [153].Green, A.N.M.; Palomares, E.; Haque, S.A.; Kroon, J.M.; Durrant, J.R., Charge Transport versus Recombination in Dye-Sensitized Solar Cells Employing Nanocrystalline TiO₂ and SnO₂ Films, J. Phys. Chem. B, **2005**, 109, 12525-12533.
- [154].Listorti, A.; O'Regan, B.; Durrant, J.R., Electron Transfer Dynamics in Dye-Sensitized Solar Cells.; Chem. Mater., **2011**, 23, 3381.
- [155].Grätzel M., Dye-sensitized solar cells.; Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews., **2003**, 4, 145-153.
- [156].İnce M., Subphthalocyanines, Phthalocyanines And Azulenocyanines: Yellow, Red- And Near-Irabsorbing Dyes For Molecular Photovoltaics, Doktora Tezi, **2012**, Madrid, İspanya.
- [157].Listorti, A.; O'Regan, B.; Durrant, J.R., Electron Transfer Dynamics in Dye-Sensitized Solar Cells.; Chem. Mater., **2011**, 23, 3381.
- [158].Murakami T.N.; Gratzel M., Counter electrode for DSC: application of functional materials as catalysts.; Inorg Chim Acta, **2008**, 361, 572-580.
- [159].Jeon, S.O.; Yook, K.S.; Chin, B.D.; Park, Y.S.; Lee, J.Y., Improved open-circuit voltage and efficiency in organic solar cells using a phosphine oxide based interlayer material.; Sol. Energy Mater. Sol. Cells, **2010**, 94(8),1389-1392.
- [160].Gong, J.; Liang, J.; Sumathy K., Review on dye-sensitized solar cells(DSSCs):Fundamental concepts and novel materials.; Renewable and Sustainable Energy Reviews., **2012**, 16, 5848-5860.
- [161].Gupta, D.; Mukhopadhyay, S.; Narayan, K.S., Fill factor in organic solar cells.; Sol. Energy Mater. Sol. Cells, **2010**, 94(8), 1309-1313.
- [162].Boschloo, G.; Hagfeldt, A., Characteristics of the iodide/triiodideredox mediator in dye-sensitized solar cells.; Accounts of Chemical Research, **2009**, 42(11), 1819-26.
- [163].Gao, F.; Wang, Y.; Shi, D.; Zhang, J.; Wang, M.; Jing, X.; Humphry-Baker, R.; Wang, P.; Zakeeruddin S.M.; Gratzel, M., Enhance the optical absorptivity of nanocrystalline TiO₂ film with high molar extinction coefficient ruthenium sensitizers for high performance dye sensitized solar cells.; J. Am. Chem. Soc., **2008**, 130(32), 10720-10728.
- [164].Adedokun, O.; Titilope, K.; Awodugba, A.O., Review on Natural Dye-Sensitized Solar Cells (DSSCs); International Journal Of Engineering Technologies, **2016**, 2(2), 34-41.
- [165].Ferrere, S.; Zaban, A.; Gregg, B.A., Dye Sensitization of Nanocrystalline Tin Oxide by Perylene Derivatives.; J. Phys. Chem. B., **1997**, 101, 4490-4493.

- [166].Oskam, G., Bergeron, B.V.; Meyer, G.J., Searson, P.C., Pseudohalogens for Dye sensitized TiO₂ photoelectrochemical cell.; J. Phys. Chem. B., **2001**, 105, 6867–6873.
- [167].Nusbaumer, H.; Moser, J.E.; Zakeeruddin, S.M., CoII(dbbip)₂²⁺ complex rivals tri-iodide/iodide redox mediator in dye sensitized photovoltaic cells.; J. Phys. Chem. B., **2001**, 105, 10461–10464.
- [168].Tennakone, K.; Kumara, G.R.R.A.; Kumarasinghe, A.R.; Wijayantha, K.G.U.; Sirimanne, P.M., A dye-sensitized nano-porous solid-state photovoltaic cell.; Semiconductor Science and Technology., **1995**, 10(12), 1689–93.
- [169].O'Regan, B.; Schwartz, D.T., Efficient photo-hole injection from adsorbed cyanine dyes into electro deposited copper(I)thiocyanate thin films.; Chemistry of Materials., **1995**, 7(7), 1349–54.
- [170].Kumara, G.R.A.; Kaneko, S.; Okuya, M.; Tennakone, K., Fabrication of dye-sensitized solar cells using triethylamine hydrothiocyanate as a CuI crystal growth inhibitor.; Langmuir., **2002**, 18(26), 10493–5.
- [171].Kron, G., Egarter, T.; Werner, J.H.; Rau, U., Electronic transport in dye-sensitized nano porous TiO₂ solar cells-comparison of electrolyte and solid-state devices.; Journal of Physical Chemistry B., **2003**, 107(15), 3556–64.
- [172].Wang, P.; Zakeeruddin, S.M.; Moser, J.E.; Nazeeruddin, M.K.; Sekiguchi, T.; Grätzel, M., A stable quasi-solid-state dye-sensitized solar cell with an amphiphilic ruthenium sensitizer and polymer gel electrolyte.; Nature Materials., **2003**, 2(6), 402–7.
- [173].Wang, P.; Zakeeruddin, S.M.; Comte, P.; Exnar, I.; Grätzel, M., Gelation of ionic liquid-based electrolytes with silica nanoparticles for quasi-solid-state dye-sensitized solar cells.; Journal of the American Chemical Society., **2003**, 125(5), 1166–7.
- [174].Nazeeruddin, M.K.; Kay, A.; Rodicio, I.; Humphry-Baker, R.; Mueller, E.; Liska, P.; Vlachopoulos, N.; Graetzel, M., Conversion of light to electricity by cis- X₂bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate) ruthenium (II) charge-transfer sensitizers (X = Cl-, Br-, I-, CN-, and SCN-) on nanocrystalline titanium dioxide electrodes.; J. Am. Chem. Soc., **1993**, 115, 6382–6390.
- [175].Nazeeruddin, M.K.; Zakeeruddin, S.M.; Baker, R.H.; Jirousek, M.; Liska, P., Acid –Base Equilibria of (2,2'-Bipyridyl-4,4'-dicarboxylic acid) ruthenium (II) Complexes and the Effect of Protonation on Charge-Transfer Sensitization of Nanocrystalline Titania.; Inorg Chem., **1999**, 38, 6298–6305.
- [176].Nazeeruddin, M.K.; Péchy, P.; Grätzel, M.; Efficient panchromatic sensitization of nanocrystalline TiO₂ films by a black dye based on atrithiocyanato-ruthenium complex, Chem. Commun., **1997**, 1705-1709.
- [177].Wang, P.; Klein, C.; Baker, R.H.; Zakeeruddin, S.M.; Gratzel, M., A High Molar Extinction Coefficient Sensitizer for Stable Dye-Sensitized Solar Cells.; J. Am. Chem. Soc., **2005**, 127, 808–809.

- [178].Chen, C.Y.; Wang, M.; Li, J.Y.; Pootrakulchote, N.; Alibabaei, L., Highly Efficient Light-Harvesting Ruthenium Sensitizer for Thin-Film Dye-Sensitized Solar Cells.; ACS. Nano., **2009**, 3, 3103–3109.
- [179].Gao, F.; Wang, Y.; Shi, D.; Zhang, J.; Wang, M.; Jing, X.; Humphry-Baker, R.; Wang, P.; Zakeeruddin, S.M.; Gratzel, M., Enhance the optical absorptivity of nanocrystalline TiO₂ film with high molar extinction coefficient ruthenium sensitizers for high performance dye sensitized solar cells.; J. Am. Chem. Soc., **2008**, 130(32), 10720–10728.
- [180].Klein, C.; Nazeeruddin, M.K.; Liska, P.; Censo, D.D., Hirata, N.; Palomares, E.; Durrant, J.R.; Grätzel, M., Engineering of a Novel Ruthenium Sensitizer and Its Application in Dye-Sensitized Solar Cells for Conversion of Sunlight into Electricity.; Inorg. Chem., **2005**, 44, 178–180.
- [181].Tomkeviciene, A.; Puckyte, G.; Grazulevicius, J.V.; Degbia, M.; Tran-Van, F., Diphenylamino-substituted derivatives of 9-phenylcarbazole as glassforming hole-transporting materials for solid state dye sensitized solar cells.; Synth. Met., **2012**, 162, 1997–2004.
- [182].Unger, E.L.; Morandeira, A.; Persson, M.; Zietz, B.; Ripaud, E., Contribution from a hole-conducting dye to the photocurrent in solid-state dye-sensitized solar cells.; Phys. Chem. Phys., **2011**, 13, 20172–20177.
- [183].Liu, I.; Hou, Y.C.; Lia, C.W.; Lee, Y.L., Highly electrocatalytic counter electrodes based on carbon black for cobalt(III)/(II)-mediated dye-sensitized solar cells.; J. Mater. Chem. A., **2017**, 5, 240–249.
- [184].Xie, Z.B.; Midya, A.; Loh, K.P.; Adams, S.; Blackwood, D.J.; Wang, J.; Zhang, X.J.; Chen, Z.K.; Highly Efficient Dye-Sensitized Solar Cells Using Phenothiazine Derivative Organic Dyes.; Prog. Photovolt., **2010**, 18, 573–581.
- [185].Puspitasari, N.; SSN, A.; Yudoyono, G.; Endarko, E., Effect of Mixing Dyes and Solvent in Electrolyte Toward Characterization of Dye Sensitized Solar Cell Using Natural Dyes as The Sensitizer.; IOP. Conf. Series: Materials Science and Engineering., **2017**, 214, 012022.
- [186].Hagfeldt, A.; Boschloo, G.; Sun, L.; Kloo, L.; Pettersson, H., Dye-Sensitized Solar Cells.; Chem. Rev., **2010**, 110, 6595–6663.
- [187].Wei, D., Dye Sensitized Solar Cells.; Int. J. Mol. Sci., **2010**, 11, 1103–1113.
- [188].Funaki, T.; Yanagida, M.; Onozawa-Komatsuzaki, N.; Kawanishi, Y.; Kasuga, K.; Sugihara, H., A 2-quinolinecarboxylate-substituted ruthenium (II) complex as a new type of sensitizer for dye-sensitized solar cells.; Inorg. Chim. Acta., **2009**, 362, 2519–2522.
- [189].Polo, A.S.; Itokazu, M.K.; Iha, N.Y.M., Metal complex sensitizers in dyesensitized solar cells.; Coordination Coord. Chem. Rev., **2004**, 248, 1343–1361.

- [190].Onozawa-Komatsuzaki, N.; Yanagida, M.; Funaki, T.; Kasuga, K.; Sayama, K.; Sugihara, H., Near IR sensitization of nanocrystalline TiO₂ with a new ruthenium complex having a 2,6-bis(4-carboxyquinolin-2-yl) pyridine ligand.; *Inorg. Chem. Commun.*, **2009**, 12, 1212–1215.
- [191].White, R.C.; Benedetti, J.E.; Goncalves, A.D.; Romao, W.; Vaz, B.G.; Eberlin, M.N.; Carlo, R.D.; Correia Marco, A.; De Paoli, M.A.; Nogueira, A.F., Synthesis, Characterization and Introduction of a New Ion-Coordinating Ruthenium Sensitizer Dye in Quasi-Solid State TiO₂ Solar Cells.; *J. Photochem. And Photobio. A: Chem.*, **2011**, 222, 185–191.
- [192].a) Koumura, N.; Wang, Z.S.; Mori, S.; Miyashita, M.; Suzuki, E.; Hara, K., Alkyl-Functionalized Organic Dyes for Efficient Molecular Photovoltaics.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 14256–14257. b) Imahori, H.; Umeyama, T.; Ito, S., Large π -Aromatic Molecules as Potential Sensitizers for Highly Efficient Dye-Sensitized Solar Cells.; *Acc. Chem. Res.*, **2009**, 42, 1809–1818. c) Tian, H.; Yang, X.; Chen, R.; Hagfeldt, A.; Sun, L., A metal-free black dye for panchromatic dye-sensitized solar cells.; *Energy Environ. Sci.*, **2009**, 2, 674–677.
- [193].a) Campbell, W.M.; Burrell, A.K.; Officer, D.L.; Jolley, K.W., Porphyrins as light harvesters in the dye-sensitized TiO₂ solar cell.; *Coord Chem Rev.*, **2004**, 248, 1363. b) Ishida, M.; Park, S.W.; Hwang, D.; Yoo, Y.B.; Sessler, J.L.; Kim, D.Y.; Kim, D., Donor-Substituted β -Functionalized Porphyrin Dyes on Hierarchically Structured Mesoporous TiO₂ Spheres. Highly Efficient Dye-Sensitized Solar Cells.; *J. Phys. Chem. C.*, **2011**, 115, 19343.
- [194].Kay, A.; Grätzel, M., Artificial photosynthesis. 1. Photosensitization of titania solar cells with chlorophyll derivatives and related natural porphyrins.; *J. Phys. Chem.*, **1993**, 97, 6272.
- [195].Campbell, W.M.; Jolley, K.W.; Wagner, P.; Wagner, K.; Walsh, P.J.; Gordon, K.C.; Schmidt Mende, L.; Nazeeruddin, M.K.; Wang, Q.; Grätzel, M.; Officer, D.L., Highly Efficient Porphyrin Sensitizers for Dye-Sensitized Solar Cells.; *J. Phys. Chem. C.*, **2007**, 111, 11760.
- [196].Bessho, T.; Zakeeruddin, S.M.; Yeh, C.Y.; Diau, E.W.G.; Grätzel, M., Highly Efficient Mesoscopic Dye-Sensitized Solar Cells Based on Donor–Acceptor-Substituted Porphyrins.; *Angew. Chem. Int Ed.*, **2010**, 49, 6646.
- [197].Ragoussi, M.E.; Yum, J.H.; Chandiran, A.K.; Ince, M.; de la Torre, G.; Grätzel, M.; Nazeeruddin, M.K.; Torres, T., Sterically Hindered Phthalocyanines for Dye-Sensitized Solar Cells: Influence of the Distance between the Aromatic Core and the Anchoring Group.; *ChemPhysChem.*, **2014**, 15, 1033–1036.
- [198].Claessens, C.G.; González-Rodríguez, D.; Rodríguez-Morgade, M.S.; Medina, A.; Torres T., Subphthalocyanines, Subporphyrazines, and Subporphyrins: Singular Nonplanar Aromatic Systems.; *Chem. Rev.*, **2014**, 114(4), 2192–2277.

- [199].Basu, B.; Satapathy, S.; Bhatnagar, A. K. *Catal. Rev.* **1993**, 35, 571.
- [200].Jitaru, M., Lowy, D.A, Toma, M., Toma, B.C., Oniciu, L. "Electrochemical reduction of carbon dioxide on flat metallic cathodes", *Journal of Applied Electrochemistry*, **1997**, 27: 875-889.
- [201].Scibioh, M.A., Viswanathan, B., "Electrochemical reduction of carbon dioxide: A status report", *Proc Indian Natn Sci Acad*, **2004**, 70, 407-462.
- [202].Ma T, Fan Q, Tao H, Han Z, Jia M, Gao Y, Ma W, Sun Z Heterogeneous electrochemical CO₂ reduction using nonmetallic carbon-based catalysts: current status and future challenges.; *Nanotechnology*, **2017**, 28(47):472001.
- [203].Kedzierzawski P, Augustynski J. Poisoning and activation of the gold cathode during electroreduction of CO₂. *J. Electrochem. Soc.* **1994**, 141: L58-60.
- [204].Leitner W. The coordination chemistry of carbon dioxide and its relevance for catalysis: a critical survey. *Coord. Chem. Rev.* **1996**, 153:257-84.
- [205].Getoff, N., Scholes, G., & Weiss, J. Reduction of carbon dioxide in aqueous solutions under the influence of radiation. *Tetrahedron Letters*, **1960**, 1(39), 17-23.
- [206].Quinn, E. L., Jones, C. L., "Carbon Dioxide", Reinhold, **1936**, New York.
- [207].Bamberger, C.E., Robinson, P.R., "Thermochemical splitting of water and carbon dioxide with cerium compounds", *Inorg Chem Acta*, **1980**, 42, 133-137.
- [208].Hirota K, Tryk DA, Hashimoto K, Okawa M, Fujishima A., Photoelectrochemical reduction of highly concentrated CO₂ in methanol solution. See Ref. 155, pp. 589-92 562 Kumar et al. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2012**, 63:541-569.
- [209].Kaneco S, Katsumata H, Suzuki T, Ohta K., Photoelectrochemical reduction of carbon dioxide at p-type gallium arsenide and p-type indium phosphide electrodes in methanol. *Chem. Eng. J.* **2006**, 116:227-31.
- [210].Le M, Ren M, Zhang Z, Sprunger PT, Kurtz RL, Flake JC., Electrochemical reduction of CO₂ to CH₃OH at copper oxide surfaces. *J. Electrochem. Soc.* **2011**, 158, E45-49.
- [211].Kaneco S, Katsumata H, Suzuki T, Ohta K., Photoelectrocatalytic reduction of CO₂ in LiOH/methanol at metal-modified p-InP electrodes. *Appl. Catal. B* **2006**, 64:139-45.
- [212].Kaneco S, Ueno Y, Katsumata H, Suzuki T, Ohta K., Photoelectrochemical reduction of CO₂ at p-InP electrode in copper particle-suspended methanol. *Chem. Eng. J.* **2009**, 148:57-62.
- [213].Cottineau T, Morin M, Belanger D., Modification of p-type silicon for the photoelectrochemical reduction of CO₂. *ECS Trans.* **2009**, 19:1-7.
- [214].Barton EE, Rampulla DM, Bocarsly AB., Selective solar-driven reduction of CO₂ to methanol using a catalyzed p-GaP based photoelectrochemical cell. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130:6342-44.

- [215].Kumar B, Smieja JM, Kubiak CP., Photoreduction of CO₂ on p-type silicon using Re(bipyBut)(CO)₃Cl: photovoltages exceeding 600 mV for the selective reduction of CO₂ to CO. J. Phys. Chem. C **2010**, 114:14220–23.
- [216].Arai T, Sato S, Uemura K, Morikawa T, Kajino T, Motohiro T., Photoelectrochemical reduction of CO₂ in water under visible-light irradiation by a p-type InP photocathode modified with an electropolymerized ruthenium complex. Chem. Commun. **2010**, 46:6944–46.
- [217].Ono H, Yokosuka A, Tasiro T, Morisaki H, Yugo S., Characterization of diamond-coated Si electrodes for photoelectrochemical reduction of CO₂. New Diam. Front. Carbon Technol. **2002**, 12:141–44.
- [218].Sullivan, B. P., Krist, K. and Guard, H.E. "Electrochemical and Electrocatalytic Reactions of Carbon Dioxide" Elsevier Science Publishers B.V. The Netherlands, **1993**, 299.
- [219].I. Dincer, C. Acar, Review and evaluation of hydrogen production methods for better sustainability, International journal of hydrogen energy, **2015**, 40, 11094-11111.
- [220].Y. Tachibana, L. Vayssieres, J.R. Durrant, Artificial photosynthesis for solar water-splitting, Nature Photonics, **2012**, 6, 511.
- [221].H.G. Park, J.K. Holt, Recent advances in nanoelectrode architecture for photochemical hydrogen production, Energy & Environmental Science, **2010**, 3, 1028-1036.
- [222].W.J. Youngblood, S.-H.A. Lee, K. Maeda, T.E. Mallouk, Visible light water splitting using dye-sensitized oxide semiconductors, Accounts of chemical research, **2009**, 42, 1966-1973.
- [223].M. Watanabe, S. Sun, T. Ishihara, T. Kamimura, M. Nishimura, F. Tani, Visible light-driven dye-sensitized photocatalytic hydrogen production by porphyrin and its cyclic dimer and trimer: effect of multi-pyridyl-anchoring groups on photocatalytic activity and stability, ACS Applied Energy Materials, **2018**, 1, 6072-6081.
- [224].B. Cecconi, N. Manfredi, T. Montini, P. Fornasiero, A. Abboto, Dye-sensitized solar hydrogen production: the emerging role of metal-free organic sensitizers, European Journal of Organic Chemistry, **2016**, 5194-5215.
- [225].M. Watanabe, H. Hagiwara, A. Iribe, Y. Ogata, K. Shiomi, A. Staykov, S. Ida, K. Tanaka, T. Ishihara, Spacer effects in metal-free organic dyes for visible-light-driven dye-sensitized photocatalytic hydrogen production, Journal of Materials Chemistry A, **2014**, 2, 12952-12961.
- [226].K. Hirano, E. Suzuki, A. Ishikawa, T. Moroi, H. Shiroishi, M. Kaneko, Sensitization of TiO₂ particles by dyes to achieve H₂ evolution by visible light, journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, **2000**, 136, 157-161.

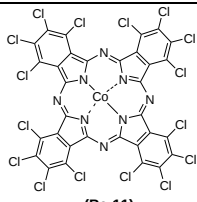
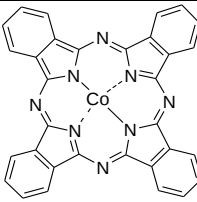
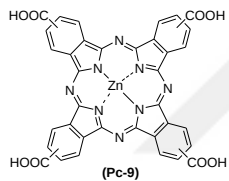
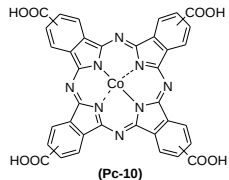
- [227].M. Urbani, G. de la Torre, M.K. Nazeeruddin, T. Torres, Phthalocyanines and porphyrinoid analogues as hole-and electron-transporting materials for perovskite solar cells, *Chemical Society Reviews*, **2019**, 48, 2738-2766.
- [228].M.V. Martinez-Diaz, G. de la Torre, T. Torres, Lighting porphyrins and phthalocyanines for molecular photovoltaics, *Chemical Communications*, **2010**, 46, 7090-7108.
- [229].M. Ince, F. Cardinali, J.H. Yum, M.V. Martínez-Díaz, M.K. Nazeeruddin, M. Grätzel, T. Torres, Convergent Synthesis of Near-Infrared Absorbing, "Push-Pull", Bisthiophene-Substituted, Zinc (II) Phthalocyanines and their Application in Dye-Sensitized Solar Cells, *Chemistry-A European Journal*, **2012**, 18, 6343-6348.
- [230].C.G. Claessens, U. Hahn, T. Torres, Phthalocyanines: From outstanding electronic properties to emerging applications, *The Chemical Record*, **2008**, 8, 75-97.
- [231].P. Chowdhury, G. Malekshoar, A.K. Ray, Dye-sensitized photocatalytic water splitting and sacrificial hydrogen generation: current status and future prospects, *Inorganics*, **2017**, 5, 34.
- [232].Xian-Fu Zhang, Wenfeng Guo, "Imidazole Functionalized Magnesium Phthalocyanine Photosensitizer: Modified Photo-physics, Singlet Oxygen Generation and Photo-oxidation Mechanism"; *J. Phys. Chem. A*; **2012**, 116, 7651-7657.
- [233].B. del Rey, U. Keller, T. Torres, G. Rojo, F. Agullo-Lopez, S. Nonell, C. Marti, S. Brasselet, I. Ledoux, J. Zyss, "Synthesis and Nonlinear Optical, Photophysical, and Electrochemical Properties of Subphthalocyanines" *J. Am. Soc.* **1998**, 120, 12808.
- [234].E. Buber, A. Yuzer, S. Soylemez, M. Kesik, M. Ince, L. Toppare, "Construction and amperometric biosensing performance of a novel platform containing carbon nanotubes-zinc phthalocyanine and a conducting polymer", *international Journal of Biological Macromolecules*, **2017**, 96, 61-69.
- [235].De Carcer García, I.A.C, Sevim, A.M., Escosura, A. and Torres, T., "Synthesis of unsymmetrical carboxy phthalocyanines by palladium-catalyzed hydroxy carbonylation of iodo-substituted precursors", *Org. Biomol. Chem.*, **2013**, 11, 2237-2240.
- [236].X. Sun, L. Wang, Z. Tan, "Improved Synthesis of Soluble Metal-Free/Metal Phthalocyanine Tetracarboxylic Acids and Their Application in the Catalytic Epoxidation of Cyclohexene" *Catalysis Letters*, **2015**, 145(4), 1094-1102.
- [237].S. SONG, F. MA, X. LI, X. YIN, H. LI., "Synthesis And Characterization Of Cobalt (II) Perfluorophthalocyanine", *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, **2018**, 13,7 - 12.
- [238].H.Z. GÖK, M.K. Yilmaz, Peripherally 1, 2-dinaphthyl ethanediol substituted phthalocyanine complexes: synthesis, characterization, aggregation, and application in benzyl alcohol oxidation at room temperature, *Turkish Journal of Chemistry*, **2019**, 43, 1017-1029.

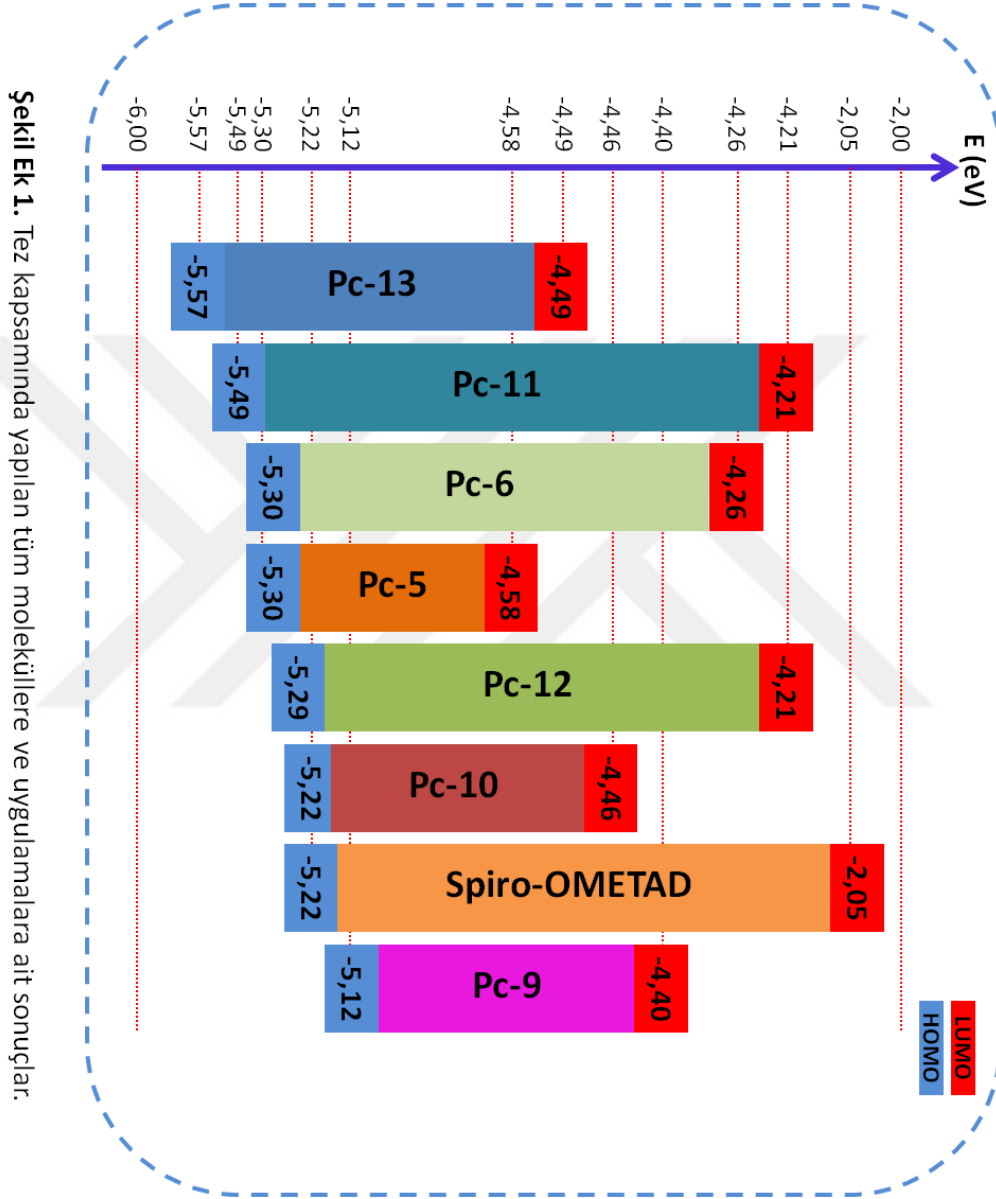
- [239].M. Cardona, W. Li, A.E. Kaifer, D. Stockdale, G.C. Bazan, Electrochemical considerations for determining absolute frontier orbital energy levels of conjugated polymers for solar cell applications, *Advanced materials*, **2011**, 23, 2367-2371.
- [240].N.G. Connelly, W.E. Geiger, Chemical redox agents for organometallic chemistry, *Chemical Reviews*, **1996**, 96, 877-910.
- [241].W.J. Youngblood, S.-H.A. Lee, Y. Kobayashi, E.A. Hernandez-Pagan, P.G. Hoertz, T.A. Moore, A.L. Moore, D. Gust, T.E. Mallouk, Photoassisted overall water splitting in a visible light-absorbing dye-sensitized photoelectrochemical cell, *Journal of the American Chemical Society*, **2009**, 131, 926-927.
- [242].E. Aslan, M.K. Gonce, M.Z. Yigit, A. Sarilmaz, E. Stathatos, F. Ozel, M. Can, I.H. Patir, Photocatalytic H₂ evolution with a Cu₂WS₄ catalyst on a metal free D- π -A organic dye sensitized TiO₂, *Applied Catalysis B: Environmental*, **2017**, 210, 320-327.
- [243].E. Aslan, M. Karaman, G. Yanalak, M. Can, F. Ozel, I.H. Patir, The investigation of novel D- π -A type dyes (MK-3 and MK-4) for visible light driven photochemical hydrogen evolution, *Dyes and Pigments*, **2019**, 107710.
- [244].E. Aslan, M. Karaman, G. Yanalak, H. Bilgili, M. Can, F. Ozel, I.H. Patir, Synthesis of novel tetrazine based D- π -A organic dyes for photoelectrochemical and photocatalytic hydrogen evolution, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **2020**, 390, 112301.
- [245].I.H. Patir, E. Aslan, G. Yanalak, M. Karaman, A. Sarilmaz, M. Can, M. Can, F. Ozel, Donor- π -acceptor dye-sensitized photoelectrochemical and photocatalytic hydrogen evolution by using Cu₂WS₄ co-catalyst, *International Journal of Hydrogen Energy*, **2019**, 44, 1441-1450.
- [246].X. Zhang, L. Yu, C. Zhuang, T. Peng, R. Li, X. Li, Highly efficient visible/near-IR-light-driven photocatalytic H₂ production over asymmetric phthalocyanine-sensitized TiO₂, *RSC advances*, **2013**, 3, 14363-14370.
- [247].X. Zhang, L. Yu, R. Li, T. Peng, X. Li, Asymmetry and electronic directionality: a means of improving the red/near-IR-light-responsive photoactivity of phthalocyanine-sensitized carbon nitride, *Catalysis Science & Technology*, **2014**, 4, 3251-3260.
- [248].L. Yu, X. Zhang, C. Zhuang, L. Lin, R. Li, T. Peng, Syntheses of asymmetric zinc phthalocyanines as sensitizer of Pt-loaded graphitic carbon nitride for efficient visible/near-IR-light-driven H₂ production, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2014**, 16, 4106-4114.
- [249].X. Zhang, T. Peng, L. Yu, R. Li, Q. Li, Z. Li, Visible/near-infrared-light-induced H₂ production over g-C₃N₄ co-sensitized by organic dye and zinc phthalocyanine derivative, *ACS Catalysis*, **2015**, 5, 504-510.

- [250].K. Takanabe, K. Kamata, X. Wang, M. Antonietti, J. Kubota, K. Domen, Photocatalytic hydrogen evolution on dye-sensitized mesoporous carbon nitride photocatalyst with magnesium phthalocyanine, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2010**, 12, 13020-13025.
- [251].D. Wang, J. Huang, X. Li, P. Yang, Y. Du, C.M. Goh, C. Lu, Photocatalytic H₂ production under visible-light irradiation based on covalent attachment of manganese phthalocyanine to graphene, *J. Mater. Chem. A*, **2015**, 3, 4195-4202.
- [252].B. Xiao, M. Zhu, X. Li, P. Yang, L. Qiu, C. Lu, A stable and efficient photocatalytic hydrogen evolution system based on covalently linked silicon-phthalocyanine-graphene with surfactant, *International Journal of Hydrogen Energy*, **2016**, 41, 11537-11546.
- [253].J. Huang, Y. Wu, D. Wang, Y. Ma, Z. Yue, Y. Lu, M. Zhang, Z. Zhang, P. Yang, Silicon phthalocyanine covalently functionalized N-doped ultrasmall reduced graphene oxide decorated with Pt nanoparticles for hydrogen evolution from water, *ACS applied materials & interfaces*, **2015**, 7, 3732-3741.
- [254]. Genc E.; Yüzer A.C.; Yanalak G.; Harputlu E.; Aslan E.; Ocakoglu K.; Ince M.; Patir I.H., The effect of central metal in phthalocyanine for photocatalytic hydrogen evolution via artificial photosynthesis. *Renewable Energy*, **2020**.
- [255]. Choi, S.K.; Kim, S.; Ryu, J.; Lim, S.K.; Park, H., Titania nanofibers as a photo-antenna for dye-sensitized solar hydrogen. *Photochemical & Photobiological Sciences*. **2012**, 11, 1437-1444.

EKLER**Tablo Ek-1.** Tez kapsamında yapılan tüm çalışmalardan elde edilen datalar.

Karbondioksit Çalışmaları								
Molekül yapısı	Çözücü	HOMO (V)	LUMO (V)	E_{ox} (V)	E_{red} (V)	λ_{max} (nm)	Destek Elektroliti	% Verim
(Pc-5)	H ₂ O	-5,30	-4,58	0,23	-0,52	663	TBAFP6	15,0
	DMF							10,0
(Pc-9)	DMF	1,022	-0,699	0,38	-0,76	683	TBAFP6	8,25
(Pc-10)	DMF	1.122	-0,638	0,12	-0,85	669	TBAFP6	12,4
(Pc-11)	DMF	-5,49	-4,21	0,39	-0,89	660	TBAFP6	8,11
Fotovoltaik Çalışmalar								
Molekül yapısı	HOMO (V)	LUMO (V)	λ_{max} (nm)	Hücre Mimarisi	J_{sc} (mA/cm²)	V_{oc} (mV)	FF	% Verim
(Pc-6)	-5,30	-4,26	608	Perovskit	0,712	310	0,257	0,0013
(Pc-13)	-5.57	-4,49	663	Perovskit	9,882	830	0,261	2,142

 (Pc-11)	-5.49	-4,21	660	Düzlemsel	0,120	000	1,000	0,000
 (Pc-12)	-5.29	-4,21	658	Düzlemsel	0,015	000	0,000	0,000
Hidrojen Üretim Çalışmaları								
Molekül yapısı	HOMO (V)	LUMO (V)	$\lambda_{\max}$ (nm)	Katalist Sistemi	Destek Elektroliti	Ürün Miktarı ($\mu\text{mol/g}^{-1}\text{h}^{-1}$)		
						1 Saat	8 Saat	
 (Pc-9)	1,022	-0,699	683	Pc-9/TiO ₂	TEOA	1146	6589	
				Pc-9/TiO ₂ /Pt		3448	36465	
 (Pc-10)	1.122	-0,638	669	Pc-10/TiO ₂	TEOA	1051	6499	
				Pc-10/TiO ₂ /Pt		3328	23907	



ÖZGEÇMİŞ ve ESERLER LİSTESİ

Adı Soyadı: Abdulcelil YÜZER

Doğum Tarihi: 12/10/1989

e-mail: acelilyuzer@gmail.com

Eğitim Geçmişi

Ülke	Üniversite	Fakülte/Enstitü	Eğitim Alanı	Akademik derece	Mezuniyet Yılı
Türkiye	Mersin Üniversitesi	Fen Bilimleri Enstitüsü	Nanoteknoloji ve İleri Malzemeler	Doktora	2017-2020
Türkiye	Mersin Üniversitesi	Fen Bilimleri Enstitüsü	Nanoteknoloji ve İleri Malzemeler	Yüksek Lisans	2012-2017
Türkiye	Gaziantep Üniversitesi	Mühendislik Fakültesi	Fizik Müh. Bölümü	Lisans	2007-2012

Tezler

Doktora: Yeni Ftalosiyanın Türevlerinin Sentezi, Karakterizasyonu, Fotovoltaik ve Katalitik Uygulamaları, Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Nanoteknoloji ve İleri Malzemeler ABD 2020. Danışman: Doç. Dr. Mine İNCE OCAKOĞLU.

Yüksek Lisans: Nadir Toprak Metali Katkılı Lityum İyon Enerji Depolama Özelliğine Sahip Yeni Nano-malzemelerin Geliştirilmesi, Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Nanoteknoloji ve İleri Malzemeler ABD 2016. Danışman: Prof. Dr. Osman Murat ÖZKENDİR.

Yurtdışı Laboratuvar Tecrübesi

- Avusturya, Johannes Kepler Üniversitesi, Linz Institute for Organic Solar Cells (LIOS), Mart 2019.
- İsveç, Lund Üniversitesi, MAX II laboratuvarı, Beamline I1011, Yüksek lisans Tez malzeme analizi (Sinkrotron), Eylül 2013.

Eserler (Makaleler ve Bildiriler)

SCI, SSCI, AHCI İndeksindeki Yayınlar

1. **A. Celil Yüzer**; Gülbin Kurtay; Tuncay Ince; Semih Yurtdaş; Ersan Harputlu; Kasım Ocakoğlu; Mustafa Güllü; Cem Tozlu, Solution-processed Small-Molecule Organic Solar Cells Based on Non-Aggregated Zinc Phthalocyanine Derivatives: A Comparative Experimental and Theoretical Study, **Submitted** to Solar energy, **2020**.
2. Yakuphanoglu Elsayed Elgazzar, **A. Celil Yüzer**, A. Dere, Kasim Ocakoglu, Abdullah G. Al-Sehemi, Mine Ince, Ahmed A. Al-Ghamdi, F. Yakuphanoglu, Preparation of copper phthalocyanine compound by simple chemical reaction for fabrication Al/CuPc/p-Si/Al photodiode, **submitted** to Materials Chemistry and Physics Journal, **2020**.
3. Elif Burcu Aydın, **A. Celil Yüzer**, Muhammet Aydın, Ersan Harputlu, Mustafa Kemal Sezgintürk, Mine Ince, KASIM Ocakoğlu, Detection of kallikrein-related peptidase 4 with a label-free electrochemical impedance biosensor based on zinc(II)phthalocyanine tetracarboxylic acid functionalized disposable ITO electrode, **Submitted** to Renewable Energy, **2020**.
4. Vasileios C. Nikolis, Yifan Dong, Jonas Kublitski, Johannes Benduhn, Xijia Zheng, Chengye Huang, **A. Celil Yüzer**, Mine Ince, Donato Spoltore, James R. Durrant, Artem A. Bakulin and Koen Vandewal, High quantum efficiencies independent of driving force in organic solar cells exhibiting field-assisted charge generation, **submitted** to Advanced Energy Materials, **2020**.
5. Eminegül Genc, **A. Celil Yüzer**, Gizem Yanalak, Ersan Harputlu, Emre Aslan, Kasim Ocakoglu, Mine Ince, Imren Hatay Patir, The Effect of Central Metal in Phthalocyanine for Photocatalytic Hydrogen Evolution via Artificial Photosynthesis, Renewable Energy, **2020**, 162, 1340-1346.
6. **A. Celil Yüzer**, Eminegül Genc, Ersan Harputlu, Gizem Yanalak, Emre Aslan, Kasim Ocakoglu, Imren Hatay Patir Mine Ince, Subphthalocyanine-sensitized TiO₂ photocatalyst for Photoelectrochemical and Photocatalytic Hydrogen Evolution, Dalton Trans., **2020**, 49, 12550.
7. HT Önal, **A Yuzer**, M Ince, F Ayaz, Photo Induced Anti-Inflammatory Activities of Thiophene Substituted Subphthalocyanine Derivative, Photodiagnosis and Photodynamic Therapy, **2020**, 101701.
8. F Ayaz, **A Yuzer**, T Ince, M Ince, Anti-cancer and anti-inflammatory activities of bromo-and cyano-substituted azulene derivatives, Inflammation, **2020**, 1-10.
9. **A Yüzer**, F Ayaz, M Ince, Immunomodulatory activities of zinc (II) phthalocyanine on the mammalian macrophages through p38 pathway: Potential ex vivo immunomodulatory PDT reagents, Bioorganic chemistry, **2019**, 92, 103249.

- 10.** F Ayaz, **A Yuzer**, M Ince, From peripherally unsubstituted subphthalocyanines with anti-inflammatory activity on macrophages to tri-iodo derivatives with adjuvant and immunostimulatory functions, *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, **2019**, 23 (01n02), 56-62
- 11.** F Ayaz, **A Yuzer**, M Ince, Immunostimulatory effect of Zinc Phthalocyanine derivatives on macrophages based on the pro-inflammatory TNF α and IL1 β cytokine production levels, **2018**, *Toxicology in Vitro* 53, 172-177.
- 12.** Do Oluwole, Fa Sarı, E Prinsloo, E Dube, **A Yuzer**, T Nyokong, M Ince, Photophysicochemical properties and photodynamic therapy activity of highly water-soluble Zn (II) phthalocyanines, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **2018**, 203, 236-243
- 13.** O.M. Ozkendir, **A. Yuzer**, Influence of Sm-substitution on the crystal and electronic structure of the FeBO₃ oxide, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, **2018**, 1454-4164, 20, 3-4, 201-207.
- 14.** O. M. Ozkendir, **A. Yuzer**, Influence of erbium substitution on the crystal and electronic properties of FeBO₃ oxide, *Vacuum*, **2017**, 0042-207X, 141, 222-229.
- 15.** E. Buber, **A. Yuzer**, S. Soylemez, M. Kesik, M. Ince, L. Toppare, Construction and amperometric biosensing performance of a novel platform containing carbon nanotubes-zinc phthalocyanine and a conducting polymer, *International Journal of Biological Macromolecules*, **2017**, 0141-8130, 96, 61-69.
- 16.** F. A. Sari, **A. Yuzer**, W. Cambarau, M. Ince, Subphthalocyanine derivatives as donor for solution-processed small molecule organic solar cells, *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, **2016**, 1088-4246, 20, 8-11, 1114-1121.
- 17.** O. M. Ozkendir, S. Yildirimcan, **A. Yuzer**, K. Ocakoglu, Crystal and electronic structure study of Mn doped wurtzite ZnO nanoparticles, *Progress in Natural Science-Materials International*, **2016**, 1002-0071, 26, 4, 347-353.
- 18.** G. Avsar, F.A. Sari, **A.C. Yuzer**, H. M. Soylu, O. Er, M. Ince, F. Y. Lambrecht, Intracellular uptake and fluorescence imaging potential in tumor cell of zinc phthalocyanine, *International Journal of Pharmaceutics*, **2016**, 0378-5173, 505, 1-2, 369-375.
- 19.** **A. Yuzer**, O. M. Ozkendir, Influence of Rare-Earth Substitution on the Crystal and Electronic Properties of a Li₂MnO₃ Battery Cathode, *Journal of Electronic Materials*, **2016**, 0361-5235, 45, 2, 989-998.

Web of Science H-index: 7 (23.09.2020)

Kongre ve Sempozyumlar

Yurtdışı Bildiriler

1. Furkan Ayaz, **Abdulcelil Yuzer**, Mine Ince, "Iodine substituted Zinc Phthalocyanine derivative had immunostimulatory effect on the macrophages" Chembiocon, Egypt, **2018**.
2. Mine Ince, Fatma Aslıhan Sarı, David O. Oluwole, Earl Prinsloo, Edith Dube, **Abdulcelil Yuzer**, Tebello Nyokong, "Water-soluble Phthalocyanines as Photosensitizers for Photodynamic Therapy" Chembiocon, Egypt, **2018**.
3. F.A. Sarı, S.G. Çolak, **A. Yuzer**, E. Harputlu N.F. Ercengiz, C. Tozlu, K. Ocakoglu, M. Ince, "Novel Phthalocyanines as Photosensitizers for Dye Sensitized Solar Cells" International Joint Science Congress of Materials and Polymers, August 25-28, Ohrid, MACEDONIA, **2017**.
4. **A. Yuzer**, F. A. Sarı, W. Cambarau, M. Ince, "SubPhthalocyanine-Based Bulk Heterojunction Organic Solar Cells" 9th International Symposium on Flexible Organic Electronics (ISFOE16), 4-7 July, Thessaloniki, Greece, **2016**.

Yurtiçi Bildiriler

1. **A. Yüzer**, O.M. Özkendir, Effect of Rare-earth Metals on The Electronic and Crystal Properties of a Li₂MnO₃ Cathode, Poster Sunumu, Turkish Physical Society 33rd International Physics Congress, 06 Eylül 2017, 10 Eylül **2017**.
2. A. Tuncel, F. A. Sarı, **A.C. Yuzer**, K. Ocakoglu, M. Ince, I. Ozturk, G. Avsar, F. Yurt. " Antimicrobial Photodynamic therapy efficacy of Zinc (II) phthalocyanine Complexes on S. Aureus E. coli Candia albicans" Second Photodynamic Therapy GTU May 16, 2017, Gebze, **2017**.
3. **A. Celil Yuzer**, F. Aslıhan Sarı, M. Ince, G. Avsar, H. M. Soylu, Ö. Er, F. Yurt Lambrecht, " Zinc Phthalocyanine as Potential Fluoresence /nuclear Imaging Agent for Cancer Cell", 28. Ulusal Kimya Kongresi, 15-21 Agustos, Mersin, **2016**.
4. G. Avsar, F. A. Sarı, **A.C. Yuzer**, H.M. Soylu, O. Er, M. Ince, F. Y. Lambrecht, "Çinko ftalosiyen türevi; Sentezi, Tümör hücrelerde tutulumu, Sitotoksitesi" Nuclear Medicina Seminer, İzmir-Türkiye, **2016**.
5. **A. Yüzer**, M. Ince, " Novel Subphthalocyanine Derivatives Consist of Different Numbers of Carboxyl Group for Dye-Sensitized Solar Cells" V. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi - 22-25 Nisan, Mersin-Türkiye, **2015**.
6. S. G. Çolak, F. A. Senzeybek, E. Harputlu, S. Yildirimcan, **A. Yuzer**, M. Ince, K. Ocakoglu, "Novel Unsymmetrical Zn-Phthalocyanines; Synthesis, Characterization and Surface Organization for Optoelectronic Applications" International Workshop on Flexible Bio and Organic Printed Electronics, IWOBEO-2014), 1-3 May, Konya/TURKEY, **2014**.

Ödüller ve Burslar

1. 100/2000 YÖK Doktora Bursu, Eylül 2017-Ekim 2020.
2. TUBİTAK- 2211-C Yurt İçi Öncelikli Alanlar Doktora Burs Programı, Temmuz 2018-Ekim 2020.

Araştırma Projeleri

1. 114Z471, "Moleküler Fotovoltaik Uygulamalar için Yeni Subftalosiyanin Türevleri", TUBİTAK 1001 - ARDEB, KBAG, Proje Başlangıç/Bitiş Tarihleri: 15.10.2014 - 15.10.2016.
2. Graphene based electrodes for bioinspired solar-fuel device. Turkey (TUBİTAK)-Poland (NCBR) Bilateral Cooperation Project. 2016 - 2019, TUBİTAK 215M389.
3. "Nadir Toprak metali katkılı Lityum iyon enerji depolama özelliğine sahip yeni nano-malzemelerin geliştirilmesi", Mersin Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri birimi (Proje No: BAP-FBE ESMB (AY) 2014-1 YL), Araştırmacı, 01.03.2014 -01.03.2015.
4. 312284, Avrupa Topluluğu Yedinci Çerçeve Programı (FP7/2007-2013) CALIPSO, Yüksek lisans tez malzemelerinin analizi için hibe programı, İsveç/Lund, MAX II laboratuvarı (Eylül 2013).