

**BOYA ESASLI NANO-KRİSTAL GÜNEŞ PİLLERİNE
YÖNELİK YENİ RUTENYUM KOMPLEKSLERİNİN
SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE
PERFORMANS ÇALIŞMALARININ YAPILMASI**

SELCAN SÖĞÜT

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**NANOTEKNOLOJİ ve İLERİ MALZEMELER
ANA BİLİM DALI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**MERSİN
MART – 2014**

**BOYA ESASLI NANO-KRİSTAL GÜNEŞ PİLLERİNE
YÖNELİK YENİ RUTENYUM KOMPLEKSLERİNİN
SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE
PERFORMANS ÇALIŞMALARININ YAPILMASI**

SELCAN SÖĞÜT

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**NANOTEKNOLOJİ ve İLERİ MALZEMELER
ANA BİLİM DALI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Danışman
Doç. Dr. Kasım OCAKOĞLU**

**MERSİN
MART – 2014**

Selcan SÖĞÜT tarafından Doç. Dr. Kasım OCAKOĞLU danışmanlığında hazırlanan “Boya Esaslı Nano-kristal Güneş Pillerine Yönelik Yeni Rutenyum Komplekslerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Performans Çalışmalarının Yapılması” başlıklı bu çalışma aşağıda imzaları bulunan jüri üyeleri tarafından oy birliği ile Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

İmza

Doç.Dr. Kasım OCAKOĞLU

Doç.Dr. Hülya METİN GÜBÜR

Yrd.Doç. Dr. Mine İNCE OCAKOĞLU

Yrd.Doç.Dr. Ali YILDIZ

Yrd.Doç.Dr. Serdar YILMAZ

Yukarıdaki Jüri kararı Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 16./05/2014 tarih ve 2014.11./308 sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Doç.Dr. Mehmet KÜÇÜKASLAN
Enstitü Müdürü



BOYA ESASLI NANO-KRİSTAL GÜNEŞ PİLLERİNE YÖNELİK YENİ RUTENYUM KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE PERFORMANS ÇALIŞMALARININ YAPILMASI

Selcan SÖĞÜT

ÖZ

Bu tez çalışmasında, silikon güneş pillerine oranla ucuza mal edilmesi nedeniyle son yıllarda yoğun bir araştırma konusu olan “Boya Esaslı Güneş Pilleri’nde (DSSC) kullanılacak yeni tür boyar malzemelerin sentezlenerek literatüre kazandırılması planlanmaktadır. Boya temelli güneş pilleri teknolojisi üçüncü nesil güneş pilleri arasında yer almaktadır. Bu tip güneş pillerinin temelinde ışığa duyarlı boya ve yarı iletken tabaka esastır. Uygun yapısal ve fotofiziksel özelliklerinden dolayı rutenyum (II) bipiridil kompleksleri bu pillerde kullanılabilen en verimli malzemelerdir.

Bu çalışmada öncelikle rutenyum komplekslerinin sentezi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen türevlerin NMR, FTIR, UV-Vis ve floresans emisyon spektroskopileri, döngüsel voltametri gibi farklı yöntemler kullanılarak karakterizasyonları yapılmıştır. Karakterizasyonu tamamlanan komplekslerin boya temelli güneş pillerindeki performansları incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Rutenyum kompleksi, TiO₂ nano, Boya duyarlı güneş pili

Danışman: Doç. Dr. Kasım OCAKOĞLU, Mersin Üniversitesi, Enerji Sistemleri Mühendisliği Bölümü

NEW RUTHENIUM COMPLEXES SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND PERFORMANCE CRITICS FOR USE IN DYE-BASED NANO- CRYSTALLINE SOLAR CELLS

Selcan SÖĞÜT

ABSTRACT

Dye-based solar cells which is the subject of intense research in recent years can be cheaper than silicon solar cells. Therefore, in this study, a new type of paint materials to use dye-based solar cells is to synthesize. Dye-based solar cells (DSSC) technology is the third generation of solar cells. On the basis of these types of solar cells photosensitive dye and the semiconductor layer is essential. Due to suitable structural and photophysical properties, ruthenium (II) bipyridyl complexes are materials that can be used most efficiently in these cells.

Initially, in this study, ruthenium complexes were synthesized. The resulting complexes were characterized using various methods such as NMR, FTIR and UV-vis and fluorescence emission spectroscopy, cyclic voltammetry. Performances of the complexes which were completed characterization were investigated in dye-based Solar Cells.

Keywords: Ruthenium complex, TiO₂ nanostructure, Dye sensitized solar cell

Advisor: Doc. Dr. Kasım OCAKOĞLU, Mersin University, Department of Energy System Engineering

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam boyunca her konuda benden desteğini esirgemeyen, bilgisi ve tecrübesiyle beni yönlendiren tez danışmanım sayın Doç. Dr. Kasım OCAKOĞLU'na,

DFT hesaplamaları ve pil ölçümlerindeki katkılarından dolayı sayın Doç. Dr. Şule ERTEN ELA'ya,

Aydınlatıcı fikirlerini ve NMR ölçümlerinin yorumlanmasında yardımlarını esirgemeyen Yrd. Doç. Dr. Mine İNCE OCAKOĞLU'na,

Karakterizasyon çalışmalarımın daha hızlı ilerleyebilmesinde bana yardımcı olan MEİTAM (Mersin İleri Teknoloji ve Araştırma Merkezi) çalışanlarına,

Katkılarından dolayı Saadet YILDIRIMCAN'a, Aslıhan ŞENZEBEK'e, Ersan HARPUTLU'ya ve bütün çalışma arkadaşlarıma,

teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

| | |
|--|-------------|
| ÖZ | I |
| ABSTRACT | II |
| TEŞEKKÜR | III |
| İÇİNDEKİLER | IV |
| TABLolar DİZİNİ | VII |
| ŞEKİLLER DİZİNİ | VIII |
| SİMGELER VE KISALTMALAR | IV |
| | |
| 1. GİRİŞ | 1 |
| 2. KAYNAK ARAŞTIRMALARI | 3 |
| 2.1. GÜNEŞ PİLLERİ | 3 |
| 2.2. BOYA TEMELLİ GÜNEŞ PİLLERİ | 4 |
| 2.2.1. Güneş Pillerinin Karakteristik Parametreleri | 7 |
| 2.2.2. Yeni Heteroleptik Ruthenium Komplekslerinin Kullanımıyla Pil Veriminde Ortaya Çıkan Son Yenilikler..... | 8 |
| 2.2.3. Rutenyum Bileşiklerine Yönelik Yeni Bir Model | 12 |
| 2.2.4. Organik Boyalar | 14 |
| 2.2.5. Nanoyapının Önemi | 17 |
| 2.3. RUTENYUM (II) POLİPRİDİL KOMLEKSLERİNİN SENTEZİNE GENEL BİR BAKIŞ | 18 |
| 2.4. TEZİN AMACI | 20 |
| 2.5. TEZİN ÖNEMİ | 21 |

| | |
|---|-----------|
| 3. MATERYAL VE YÖNTEM | 22 |
| 3.1. MATERYAL | 22 |
| 3.1.1. Kullanılan Kimyasallar | 22 |
| 3.1.2. Ru ^{II} (4,4',4''-tri-tert-bütil-2,2':6',2''-terpiridin)-(4,7-difenil-1,10-fenantrolin-disülfonik asit disodyum tuzu)(tiyosiyanat) Sentezi, [Ru(L1)(L2)(NCS)], [K328]... 25 | |
| 3.1.3. Ru ^{II} (4,4',4''-tri-tert-bütil-2,2':6',2''-terpiridin)-(4,7-Difenil-1,10-fenantrolin)(tiyosiyanat) Sentezi, [Ru(L1)(L3)(NCS)], [K329] | 25 |
| 3.1.4. Ru ^{II} (4,4',4''-tri-tert-bütil-2,2':6',2''-terpiridin)-(4,4'-dikarboksi-2,2'-bipridin)(tiyosiyanat) Sentezi, [Ru(L2)(dcbpy)(NCS)], [K330]..... | 26 |
| 3.2. BOYA TEMELLİ GÜNEŞ PİLLERİNİN (DSSC) HAZIRLANMASI..... | 27 |
| 3.3. YOĞUNLUK FONKSİYONU TEORİSİ (DENSITY FUNCTIONAL THEORY, DFT) | 28 |
| 4. TARTIŞMA VE BULGULAR | 29 |
| 4.1. ABSORPSİYON VE EMİSYON ÇALIŞMALARI..... | 29 |
| 4.2. ELEKTROKİMYASAL ÇALIŞMALAR | 31 |
| 4.3. FOTOVOLTAİK ÖLÇÜMLER | 33 |
| 4.4. DFT HESAPLAMALARI | 36 |
| 4.5. RUTENYUM KOMPLEKSLERİYLE HAZIRLANAN İNCE FİLMLERİN AFM GÖRÜNTÜLERİ | 37 |
| 5. SONUÇ VE ÖNERİLER | 39 |
| KAYNAKLAR | 44 |
| EKLER | 49 |

ÖZGEÇMİŞ VE ESERLER LİSTESİ..... 50

TABLolar DİZİNİ

| | Sayfa |
|--|--------------|
| Tablo 4.1. Rutenyum Komplekslerine ait UV-Vis Absorpsiyon ve Emisyon Parametreleri | 31 |
| Tablo 4.2. Ru komplekslerinin Redoks Potansiyeli ve E _{HOMO} ve E _{LUMO} Seviyeleri.. | 32 |
| Tablo 4.3. Rutenyum kompleksleriyle hazırlanan boya temelli güneş pillerinin fotovoltaj performans değerleri | 34 |

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

| | |
|---|----|
| Şekil 2.1. Boya temelli bir güneş pilinin şematik gösterimi. Çalışma elektrodu (WE) olarak adlandırılan iletken bir cama tutturulmuş boya kaplı nanokristalin TiO ₂ film, sayıcı elektrod (CE) olarak adlandırılan platin kaplı iletken cam elektrod ve boşluk iletim malzemesi (hole conducting material) olarak kullanılan I ⁻ / I ₃ ⁻ redoks elektroliti içermektedir..... | 5 |
| Şekil 2.2. Boya temelli bir güneş pili için Akım – Voltaj (J-V) karakteristikleri | 7 |
| Şekil 2.3. C101 ve CYC-B1 (Z991) boyalarının moleküler yapıları[23]. | 9 |
| Şekil 2.4. N3, CYC-B1 kodlu rutenyum kompleksleri ile dikarboksi-bipridin (dcbpy) ve alkilbistiyofen (abtp) ligandlarına ait UV/vis absorpsiyon spektrumları [11,23]..... | 10 |
| Şekil 2.5. N719, C101 ve Z991 (CYC-B1) kodlu rutenyum kompleksinin aynı tip nanokristalin TiO ₂ ve iyodür/triyodat redoks çiftinin elektrolit olarak kullanılmasıyla elde edilen DSSC'lere ait IPCE eğrileri[14-16, 23]. | 11 |
| Şekil 2.6. YE05 kompleksine ait zamana bağlı DFT hesaplamaları ile elde edilen HOMO ve LUMO enerji seviyelerindeki elektron yoğunluğu dağılımı (a, b) [20]. Toplam pil verimliliği % 10.1'dir[23] | 13 |
| Şekil 2.7. Standart AM 1.5 güneş ışığı altında rutenyum kompleksleri ve organik boyalara dayalı DSC'ler için elde edilen elektrik dönüşüm verimleri[23] 15 | 15 |
| Şekil 2.8. % 9.8 verim veren C217 kodlu organik boyanın moleküler yapısı [23, 27] | 15 |
| Şekil 2.9. Transparent nanokristal TiO ₂ (anataz) ile kaplı filme ait bir taramalı elektron mikroskop (SEM) görüntüsü [23] | 17 |
| Şekil 2.10. Ligandlarının tamamı aynı olan “Homoleptik” (a) ve birbirinden farklı olan “Heteroleptik” (b) rutenyum (II) polipridil komplekslerinin moleküler yapılarına ait temsili bir gösterim | 19 |
| Şekil 2.11. Bis- ve tris-heteroleptik rutenyum (II) komplekslerin sentezi. pp: 2,2'-bipridil ligandı [38] | 20 |
| Şekil 3.1. Sentezlenen rutenyum komplekslerinin moleküler yapıları | 23 |
| Şekil 3.2. Rutenyum komplekslerinin sentezi..... | 24 |
| Şekil 4.1. Rutenyum komplekslerine ait absorpsiyon ve emisyon spektrumlarının toplu gösterimi..... | 30 |
| Şekil 4.2. Rutenyum komplekslerine ait döngüsel voltamogramlar | 32 |
| Şekil 4.3. Deneysel olarak belirlenen HOMO – LUMO enerji seviyelerinin şematik gösterimi..... | 33 |
| Şekil 4.4. Rutenyum kompleksleriyle hazırlanan boya temelli güneş pillerine ait akım-voltaj (J-V) eğrileri..... | 34 |
| Şekil 4.5. Rutenyum komplekslerinin DFT metoduyla (B3LYP/LANL2DZ) elde edilen moleküler orbitallerin şematik gösterimi..... | 36 |

- Şekil 4.6. Rutenyum komplekslerinin mika yüzey üzerinde non-contact modda alınmış AFM topografik görüntüleri 38
- Şekil 5.1. K328 kompleksine ait ^1H -NMR spektrumu (400 MHz; $\text{CD}_3\text{OD-d}^4$). a) Tüm spektrum, b) aromatik protonlara ait bölgenin genişletilmiş hali ... 41
- Şekil 5.2. K329 kompleksine ait ^1H -NMR spektrumu (400 MHz; $\text{CD}_3\text{OD-d}^4$). a) Tüm spektrum, b) aromatik protonlara ait bölgenin genişletilmiş hali ... 42
- Şekil 5.3. K330 kompleksine ait ^1H -NMR spektrumu (400 MHz; DMSO-d^6). a) Tüm spektrum, b) aromatik protonlara ait bölgenin genişletilmiş hali..... 43

SİMGELER VE KISALTMALAR

OPV: Organik Fotovoltaik Hücreler

DSSC: Boya Temelli Güneş Pilleri

a-Si: Amorf silikon

poly-Si: Çok kristalli silikon

CdTe: Kadmiyum Tellür

CIGS: Bakır İndiyum Galyum Diselenür

WE: Çalışma Elektrodu

CE: Sayıcı Elektrod

NHE: Normal Hidrojen Elektrodu

IPCE: Akım Dönüşüm Verimliliği

EQE: Dışsal Kuantum Verimliliği

λ : Dalgaboyu

Φ_{inj} : Işık Üretim verimi

η_{coll} : Kuantum Verimi

J_{sc} : Foto-akım Yoğunluğu

V_{oc} : Açık Devre Foto-voltajı

FF: Hücrenin dolun faktörü

I_s : Gelen ışığın şiddeti

NMR: Nükleer manyetik rezonans

DSC: Diferansiyel taramalı kalorimetre

SEM: Taramalı elektron mikroskobu

AFM: Atomik kuvvet mikroskobu

1. GİRİŞ

Dünya üzerindeki son yıllardaki en büyük mücadeleler enerji kaynakları üzerine olmakta ve kaçınılmaz bir şekilde tükenen fosil yakıtların yerine yenilenebilir kaynakların bulunması için büyük arayışlar devam etmektedir. Bu nedenle bol ve kolay erişilebilir kaynaklardan yenilenebilir ve temiz yakıtların elde edilebilmesi amacıyla yeni tür malzemelerin geliştirilmesi günümüz bilim dünyasının en zorlu ve öncelikli hedefleri arasındadır. Bu durum aynı zamanda fosil yakıtların iklim, çevre ve sağlık üzerindeki negatif etkilerinin ortadan kaldırılması için bir gerekliliktir.

İnsan yaşamının kalitesi geniş oranda temiz enerji kaynaklarının kullanılabilirliğine bağlıdır. Dünya genelindeki enerji tüketiminin önümüzdeki otuz yıl içerisinde iki katına çıkması beklenmektedir [1, 2]. Bunun sebebi artan dünya nüfusu ve gelişen ülkelerdeki artan enerji talebidir. Bu durum fosil yakıt rezervlerinin daha fazla tüketilmesine ve çevre kirliliğinin artmasına neden olmaktadır. Enerjiye olan talebin günümüzdeki gibi artması durumunda 2050 yılına kadar 14 terawatt (TW)'lık büyük bir enerji ihtiyacı açığa çıkaracaktır [1, 2]. Bu durum çevre kirliliği, nüfus artışı gibi devasa boyutlardaki küresel sorunların endişe verici bir hal almasına sebep olmaktadır. Güneş enerjisinin geleceğin enerji kaynakları arasında kritik bir rol oynaması beklenmektedir. Güneş, dünya yüzeyine yılda yaklaşık olarak 120.000 TW'lık bir enerji sağlar ve bu miktar mevcut durumdaki dünya enerji tüketiminin 6.000 katıdır. Ancak güneş enerjisini düşük maliyetlerle elektrik enerjisine veya hidrojen gibi kimyasal yakıtlara çevirmek çok büyük gayretler gerektirmektedir. Temel bilimler ve mühendislik üzerine çalışmalar yapan bilim adamlarından bu enerji problemine çevreyle dost çözümler getirecek önemli katkılar beklenmektedir.

Işık absorplama ve yük taşınımı için organik bileşenlerin kullanıldığı güneş enerjisi dönüştürücülerini, “organik fotovoltaiik hücreler” (OPV) olarak adlandırılır. Bu çalışma alanı oldukça yeni olmasına rağmen gün geçtikçe artan sayıdaki araştırma ve

çalışmalar ile dikkat çekmektedir. Bu yeni nesil güneş pillerinin en büyük avantajı düşük maliyette üretilebilmeleri, silikon türevlerine oranla güneş altındaki anlık gölgelenmelerden (bulut geçişleri gibi) çok fazla etkilenmemeleri, geniş dalga boyu aralıklarında absorpsiyon yapabilen farklı türde boyların ve yarı iletkenlerin kullanımına olanak sağlaması sayılabilir. Ancak bazı OPV üretimlerinde kullanılan ince film üretim teknikleri maliyetlerin artmasına neden olmaktadır. Bununla birlikte kullanılan organik malzemelerin bolca bulunması hammadde tedarik sorununu kolaylaştırmakta ve bu teknoloji ile terawatt düzeyinde elektrik üretiminin mümkün kılınabileceği düşünülmektedir. İnce film teknolojisiyle üretilen fotovoltaik cihazlar arasında son yıllarda CdTe ve CuIn(As)Se temelli olanlar ön plana çıkmasına rağmen bunların yüksek toksik özellik göstermesi ve nadir bulunan elementler olması organik temelli güneş pillerinin daha çok ön plana çıkmasını sağlamaktadır. Bununla birlikte OPV'lerin en büyük dezavantajı tek ve çok kristal silikon güneş pilleri ile CdTe ve CuIn(As)Se tabanlı güneş pillerine oranla verimliliklerinin düşük olmasıdır. Polimer tabanlı OPV'ler ise suya ve oksijene karşı çok hassastır ve bundan dolayı hızlı bir bozunmanın önüne geçmek için dikkatli bir şekilde yalıtım işlemine ihtiyaç duyulur. Bu çalışmalarda OPV'lere yönelik yeni tür boyar malzemelerin hazırlanması ve performans çalışmalarının yapılması amaçlanmıştır. Boya temelli güneş pillerinin (DSSC) en önemli parçası olan boyar maddeler, güneş ışığını kullanarak temel enerji seviyesindeki elektronların uyarılmış enerji seviyesine pompalanmasını sağlar ve bu sayede elektriksel bir potansiyel fark üretilir. Son zamanlarda kızılötesi (infrared) yakınlarında absorpsiyon yapabilen boyar maddelerin üretimi ve uygulanmasının yapılması için yeni çalışmalar yapılmaktadır. Bu alanda son birkaç yılda büyük ilerlemeler kaydedilmiş ve DSSC'nin verimliliğinin artırılması için büyük ivmeler kazanılmıştır.

2. KAYNAK ARAŞTIRMALARI

2.1. GÜNEŞ PİLLERİ

Güneş pillerinin günümüze kadar geçirmiş olduğu evrimler aşağıdaki şekilde kısaca özetlenmiştir;

1. Birinci Nesil
 - Tek Kristal Silikon Tabakalı Güneş Pilleri (c-Si)
2. İkinci Nesil
 - Amorf Silikon Güneş Pilleri (a-Si)
 - Çok Kristalli Silikon Güneş Pilleri (poly-Si)
 - Kadmiyum Tellür (CdTe) Güneş Pilleri
 - Bakır İndiyum Galyum Diselenür (CIGS) Alaşım Güneş Pilleri
3. Üçüncü Nesil
 - Nanokristal Güneş Pilleri
 - Fotoelektrokimyasal Güneş Pilleri
 - Polimer Güneş Pilleri
 - Boya Temelli Güneş Pilleri (DSSC)
4. Dördüncü Nesil
 - Polimer Temelli Hibrit – İnorganik Kristal Güneş Pilleri

Mevcut güneş pilleri içerisinde sahip olduğu önemli avantajlardan dolayı boya temelli güneş pilleri, gelecek vaad eden önemli bir teknoloji olarak ön plana çıkmaktadır.

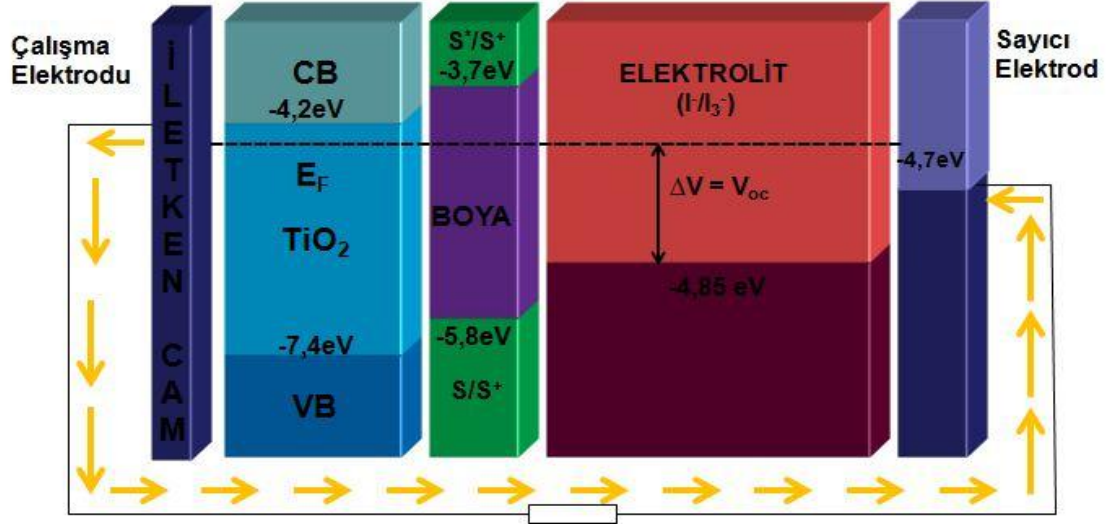
2.2. BOYA TEMELLİ GÜNEŞ PİLLERİ

Bileşenlerinin organik doğasından dolayı mezo yapılı güneş hücreleri 1985 yılındaki başlangıç çalışmalarından itibaren organik fotovoltaiik ekipman ailesine dahil edilmektedir [3-8]. Üçüncü nesil güneş pilleri arasında yer alan DSSC'ler fotonların absorblanmasını ve onların elektrik yüklerine dönüştürülmesini sağlayan fotovoltaiik ekipmanlardır. Bu tip güneş pillerinin temelinde ışığa duyarlı bir boya ve yarı iletken tabaka esastır (Şekil 2.1). Foto-elektrokimyasal hücre teknolojisi'nin ulaşmaya çalıştığı en son nokta yapay fotosentez'dir. İlk olarak Gerischer ve Tributsch tarafından bulunan bu teknoloji [3] daha sonra Prof. Michael Grätzel tarafından geliştirilmiştir. Nano gözenekli TiO₂'in kullanıldığı bu çalışmayla boya esaslı güneş pilleri % 7-11 verimle pratikte uygulanabilir hale getirilmiştir [4-8]. Boya esaslı güneş pillerinde başta rutenyum polipridil kompleksleri olmak üzere, metalo-ftalosiyaninler, metalo-porfirinler, kumarin ve siyanin türevi boyalar, perilen mono ve di-imidler, çeşitli boya karışımları, yarı iletken kuantum dot'lar ve polimerik boyalar (politiyofen, polifenilen vinilen gibi) kullanılabilir. Uygun yapısal ve fotofiziksel özelliklerinden dolayı rutenyum (II) bipiridil kompleksleri bu pillerde kullanılabilen en verimli malzemelerin başında gelmektedir.

Organik boyar madde içeren güneş pilleri en genel ifade ile fotosentez benzeri bir prensip ile çalışmaktadır. Bitkilerdeki klorofil tarafından adsorbe edilen güneş ışınları karbon dioksit gazının ve suyun, bitkinin ihtiyacı olan karbonhidrat (glukoz) ve oksijene dönüştürülmesinde kullanılır. Bu fotosentez olayı temel alınarak DSSC sistemleri geliştirilmiştir. Işığı adsorbe eden sistemlerden boyar maddeler yardımıyla enerji üretimi gerçekleştirilir. Yüzeysel fotosentezde ışık adsorplanmasıyla uyarılmış hale geçen boyar maddenin değerlik elektronları, yarı iletkenin değerlik bandına transfer edilir ve bu durum sistemde elektron akışının başlamasına neden olur.

Güneş pili veriminin yüksek olması için kullanılan yarı iletkenin boya ile uyumlu enerji düzeylerine ve uygun band aralıklarına sahip olması gerekir. Bu nedenle DSSC yapımında yarı iletken olarak TiO₂ dışında ZnO, SnO₂, CdS, WO₃,

Fe_2O_3 , Nb_2O_5 , TaO_5 gibi birçok yarı iletken kullanılabilmektedir [7]. Geniş bant aralığına sahip olmasından dolayı TiO_2 (3.2 eV) ve ZnO yarı iletken malzemeler diğerlerinden daha fazla kullanılmaktadır.



Şekil 2.1. Boya temelli bir güneş pilinin şematik gösterimi. Çalışma elektrodu (WE) olarak adlandırılan iletken bir cama tutturulmuş boya kaplı nanokristalin TiO_2 film, sayıcı elektrod (CE) olarak adlandırılan platin kaplı iletken cam elektrod ve boşluk iletim malzemesi (hole conducting material) olarak kullanılan $\text{I}^- / \text{I}_3^-$ redoks elektroliti içermektedir.

DSSC yapımında kullanılan sayıcı elektrod, TiO_2 kaplı çalışma elektrodu kadar büyük öneme sahiptir. Bu elektrot dış devreden gelen elektronların tekrar redoks işlemini sağlayan elektrolit sıvısına iletilmesini sağlar. DSSC'de sayıcı elektrod üzerine çok ince bir şekilde kaplanan ve katalizör işlevi gören maddeler arasında en çok tercih edilen madde platin'dir. Fakat platinin iyot içeren elektrolit sıvısı ile etkileşerek zamanla yapısının bozulması pil verimliliğini olumsuz yönde etkilemektedir. Ayrıca platin DSSC verimliliğinde iyi bir performansa sahip olmasına rağmen oldukça pahalıdır. Tüm güneş pili düşünüldüğünde pili oluşturan iki elektrotun maliyeti pilin toplam maliyetinin % 60'ına karşılık gelmektedir. Bu yüzden maliyeti düşürmek için yeni tip sayıcı elektrodalara ihtiyaç duyulmuştur [8, 9]. Bu anlamda yapılan çalışmalarda platin yerine bazı polimerler, paslanmaz çelik,

bakır, nikel ve altın gibi bazı metallerin ince filmleri kullanılmıştır. Fakat bu elektrodlarla elde edilen pil verimliliği platin kaplı elektrodla elde edilen verimlilikten daha düşük ölçülmüştür [10, 11]. Platine alternatif olacak diğer bir katalizör ise karbondur. Karbon platine göre daha ucuzdur ve sıvı elektrolitte bulunan iyodun indirgenmesi için gerekli olan yeterli iletkenliğe, pil içindeki korozyon direncine ve uygun katalitik aktiviteye sahiptir. Boyar maddeli güneş pillerinde karbon ve platin kaplanılarak elde edilen sayıcı elektrodların performansı incelenmiştir. Karbon kaplı karşıt elektrottan elde edilen verim % 7.560 iken platin kaplı sayıcı elektrot ile hazırlanan DSSC'den % 7.614 verim elde edilmiştir [12]. Karbon kaplama yöntem olarak hem pratik hem de en ekonomik olanıdır. Mum alevi veya kurşun kalemi kullanılarak en basit anlamda karbon kaplama elde edilebilir.

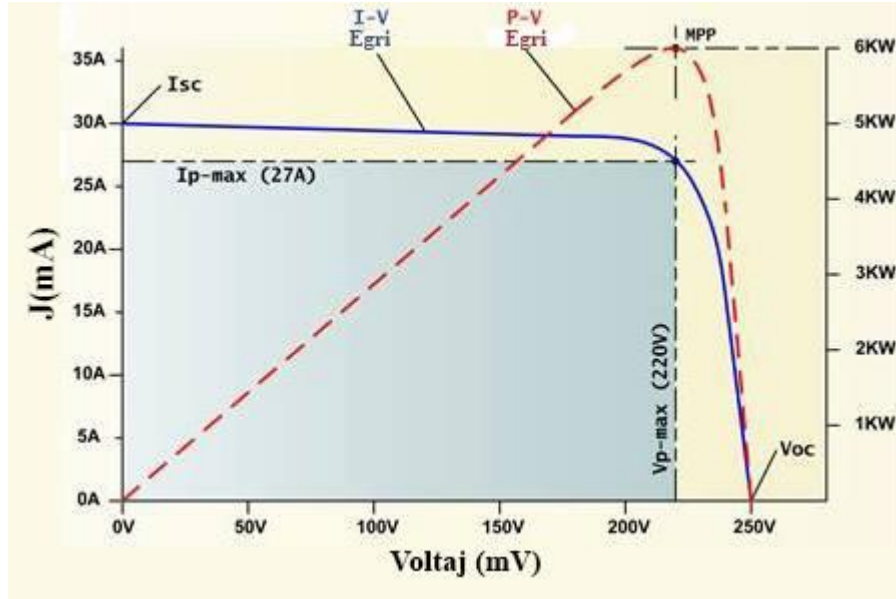
İletken yüzeydeki boya moleküllerinden verimli bir enjeksiyon ile % 90 oranında enerji dönüşümü sağlanabilir. Tek katmanlı boya ortamı için ışık yakalama şansı düşük olduğundan fotoakım verimliliği % 1'in altında olacaktır. Bu engel, çalışma elektrodunun gözenekli (süngerimsi) yapıdaki TiO_2 ile güçlendirilmesiyle büyük oranda aşılmıştır. 1999'lu yılların başlarında O'Regan ve Grätzel yüksek verimliliklerin rapor edildiği çalışmalarını yayınladıktan sonra yüksek yüzey alanına sahip ve düşük maliyetli güneş pilleri hedeflenerek bu alandaki çalışmalar hızlandırılmıştır [13].

Bu tür pillerin en önemli avantajı, zaman içerisindeki durağanlıklarının ısı ve diğer çevre şartlarına duyarlı olmamasıdır. Zamana bağlı olarak güç kaybı azalmış olmasına rağmen uç şartlardaki elektrolit davranışı henüz bilinmemektedir [14]. Bu tip pillerin başarılı bir şekilde ticarileştirilmesinde elektrolitin hazırlanması dikkatle ele alınmalıdır. Jel halinde bir elektrolit kullanımı için ciddi çalışmalar yapılmaktadır. Katı veya polimer malzemelerin kullanılması halinde elde edilen en iyi verimlilik % 1 civarındadır. Hazırlanması kolay ve ucuz olmasına rağmen DSSC'de sıvı elektrolit ışık altında uzun süre kaldığında bozunmaktadır. Isı ve nem faktörleri de pilin verimliliğini etkileyen önemli etkenlerdir. Bu değişen şartlara kolaylıkla uyum sağlayabilen iyonik sıvılar bu sorunların ortadan kaldırılmasında yardımcı olabilir.

Son zamanlarda yapılan çalışmalarda perovskite içeren inorganik–organik hibrid güneş pilleriyle % 12 gibi verimlilikler elde edilmiştir [15]. Her geçen gün DSSC üzerine yapılan çalışmalar artmakta ve dolayısıyla verimin artırılması için çalışmalar halen devam etmektedir. Neticede organik güneş pillerinin kullanımı, güneş enerjisi kullanımının ucuzlamasına sebep olacak ve daha da önemlisi kullanım kolaylığından ötürü çok büyük bir pazar payına kavuşacaktır.

2.2.1. Güneş Pillerinin Karakteristik Parametreleri

Işık altındaki bir güneş pilinin verimliliği Akım yoğunluğu – Voltaj (J - V) eğrisiyle belirlenen bir dizi parametre ile belirlenir. Şekil 2.2’de boya temelli bir güneş pili için Akım – Voltaj (J - V) karakteristikleri gösterilmektedir.



Şekil 2.2. Boya temelli bir güneş pili için Akım – Voltaj (J - V) karakteristikleri.

Buradaki kısaltmaların açıklaması şu şekildedir:

Açık devre potansiyeli (V_{oc}): Devre üzerinden hiçbir akım geçmiyorken, güneş pilinden elde edilen maksimum potansiyel değeridir.

Kısa Devre Akımı (J_{sc}): Güneş pili üzerine hiçbir gerilim uygulanmadığı durumda yani uygulanan gerilim değeri sıfır iken ölçülen akım değeridir.

Dolum Faktörü(FF): Güneş pilinin bir güç kaynağı olarak kalitesinin ölçüsüdür. İyi bir güneş pilinde FF değerinin 0.75 – 0.8 aralığında olması gerekmektedir.

$P_{ışık}$: Standart şartlar altında (ölçümü yapılan pilin sıcaklığının 25 °C, ölçüm alınan ışınım şiddetinin 1000 W/m² ve spektral dağılımının 1,5 AM olduğu koşullarda) güneş pili yüzeyine gelen ışık şiddetidir.

Maximum Güç Noktası (P_{max}): Elde edilen gücün en yüksek olduğu noktaya maksimum güç noktası denir. Bu noktadaki akım ve gerilim değerleri de güneş pilinin gösterdiği maksimum değerlerdir, J_{max} ve V_{max} olarak ifade edilir.

Verim (η): Güneş ışığından ne kadar enerji elde edildiğinin ifadesidir ve aşağıdaki formül ile hesaplanır.

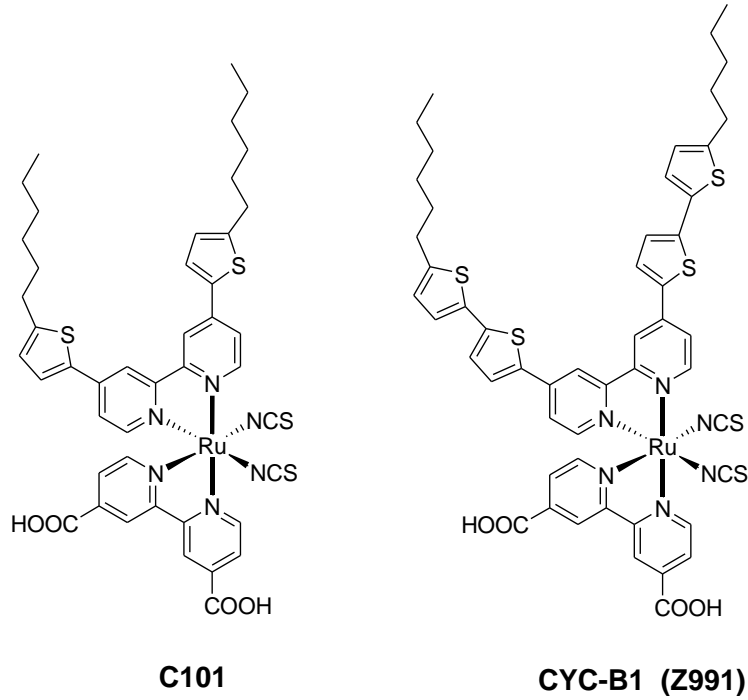
$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{ışık}} = \frac{FF \cdot J_{sc} \cdot V_{oc}}{P_{ışık}} \quad (2.1)$$

$$FF = \frac{P_{max}}{V_{oc} \cdot J_{sc}} = \frac{V_{max} \cdot J_{max}}{V_{oc} \cdot J_{sc}} \quad (2.2)$$

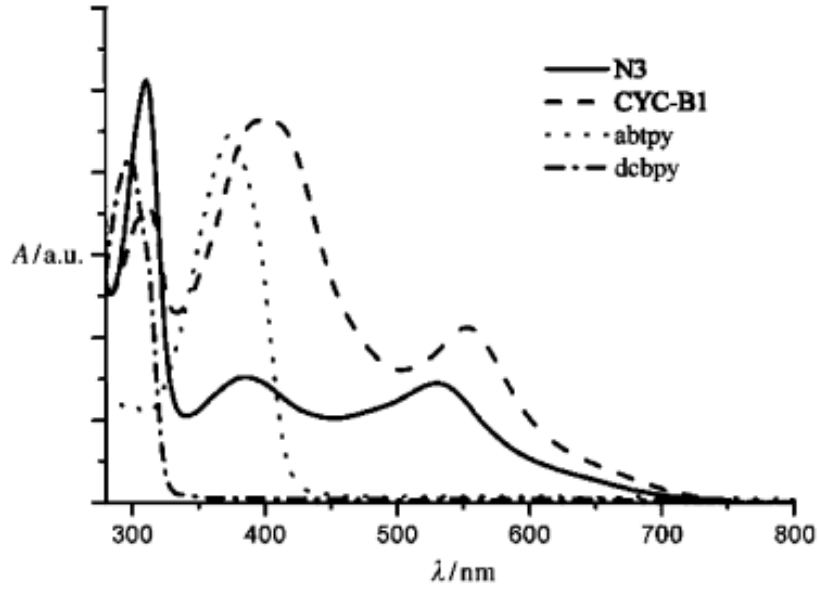
2.2.2. Yeni Heteroleptik Ruthenium Komplekslerinin Kullanımıyla Pil Veriminde Ortaya Çıkan Son Yenilikler

Güneş ışığını absorplama özelliğine sahip heteroleptik rutenyum komplekslerindeki son gelişmeler DSSC performansında çarpıcı ilerlemelere yol açmıştır [16-24]. Yeni üretilen yüksek verimli ve kararlı rutenyum komplekslerinden

olan C101 ve CYC-B1 (Z991) boyalarına ait yapılar aşağıda verilmektedir (Şekil 2.3). Bipridil ligandına bağlanan tiyofen yapıları kompleksin hem molar absorpsiyon katsayısı arttırmakta hem de absorpsiyon spektrumunu kırmızı bölgeye kaydırarak ışık absorpsiyon kapasitesinin artmasını sağlamaktadır. Şekil 2.4’de CYC-B1 kompleksi ile DSSC’lerde sıklıkla kullanılan N3 boyasına ait absorpsiyon spektrumları verilmiştir [16]. Absorpsiyon spektrumundan da görüldüğü gibi alkil-bis-tiyofen grubunun varlığı 410 nm civarında yeni ve güçlü bir bandın oluşmasına neden olmaktadır. Bu geçişten alınan şiddetle, görünür bölgede metalden liganda yük transfer bandı (MLCT) 530 nm’den 553 nm’ye kayarken molar absorpsiyon katsayısı 14.500’den 21.200 M⁻¹.cm⁻¹ ye yükselir.



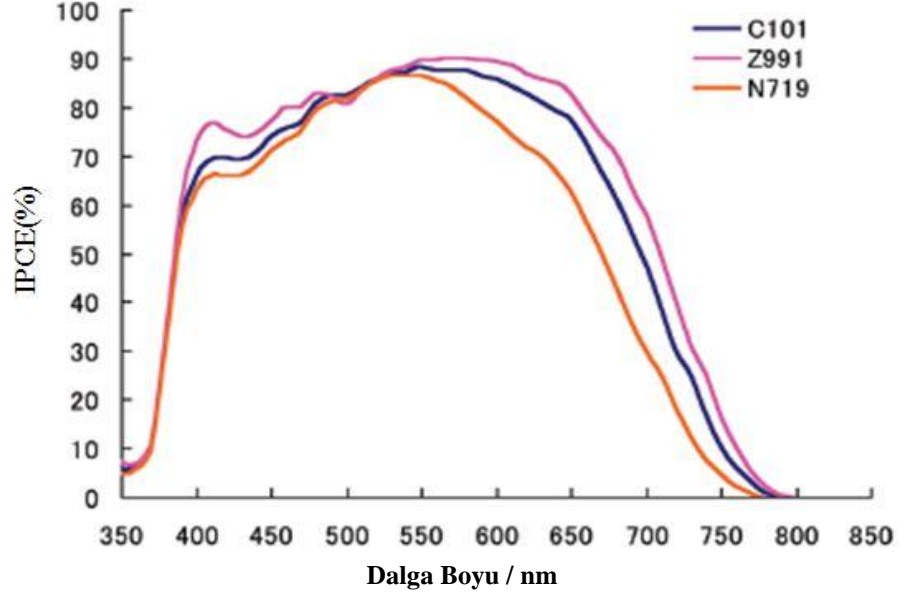
Şekil 2.3. C101 ve CYC-B1 (Z991) boyaalarının moleküler yapıları [2].



Şekil 2.4. N3, CYC-B1 kodlu rutenyum kompleksleri ile dikarboksi-bipridin (dcbpy) ve alkilbistiyofen (abtp) ligandlarına ait UV/vis absorpsiyon spektrumları [2, 13].

Şekil 2.5’de üç farklı tür (N719, C101 ve Z991) rutenyum kompleksinin aynı tip nanokristalin TiO_2 ve iyodür/triiyodat redoks çiftinin elektrolit olarak kullanılmasıyla elde edilen DSSC’lere ait IPCE eğrileri görülmektedir. Tiyofen immobilize edilmiş bipridin ligandları 775 nm’den 800 nm’ye kadar olan fotoakımın başlangıç dalga boyunda küçük bir kaymaya neden olur. Ancak bundan daha da önemli olan şey IPCE eğrisindeki dik artış ve % 90'lara kadar ulaşan yüksek IPCE değerleridir. Z991 kodlu rutenyum kompleksi, çözelti ortamında elde edilen maksimum dalga boyuna göre (Şekil 2.5) 50 nm kırmızıya kayarak, IPCE spektrumunda 600 nm’de bir maksimum dalga boyu vermiştir. Çözelti ortamında 700 nm’de çok zayıf bir kuyruk gözlenirken IPCE’de verim halen %70’in üzerindedir. TiO_2 yüzeye absorplanmış kromoforlara bağlı tiyofen gruplarının π - π istiflenmesi, kırmızı bölgedeki absorpsiyon artışının en önemli sebebi olabilir. Şayet bu durum doğrulanırsa, kırmızı ve yakın IR bölgede absorpsiyon yapabilen, DSSC’lerde kullanılacak yeni tür boyaaların geliştirilmesi bizlere yeni olanaklar sunacaktır. Z991 gibi heteroleptik bileşiklerin en büyük avantajı, molar absorpsiyon

katsayılarının onların N749'un üç katından daha fazla olmasıdır. TiO₂ film kalınlığının azaltılmasına olanak sağlayan bu durum, karanlık akım ve elektron konsantrasyonu artışından dolayı, yüksek V_{oc} değerlerinin elde edilmesini sağlar.



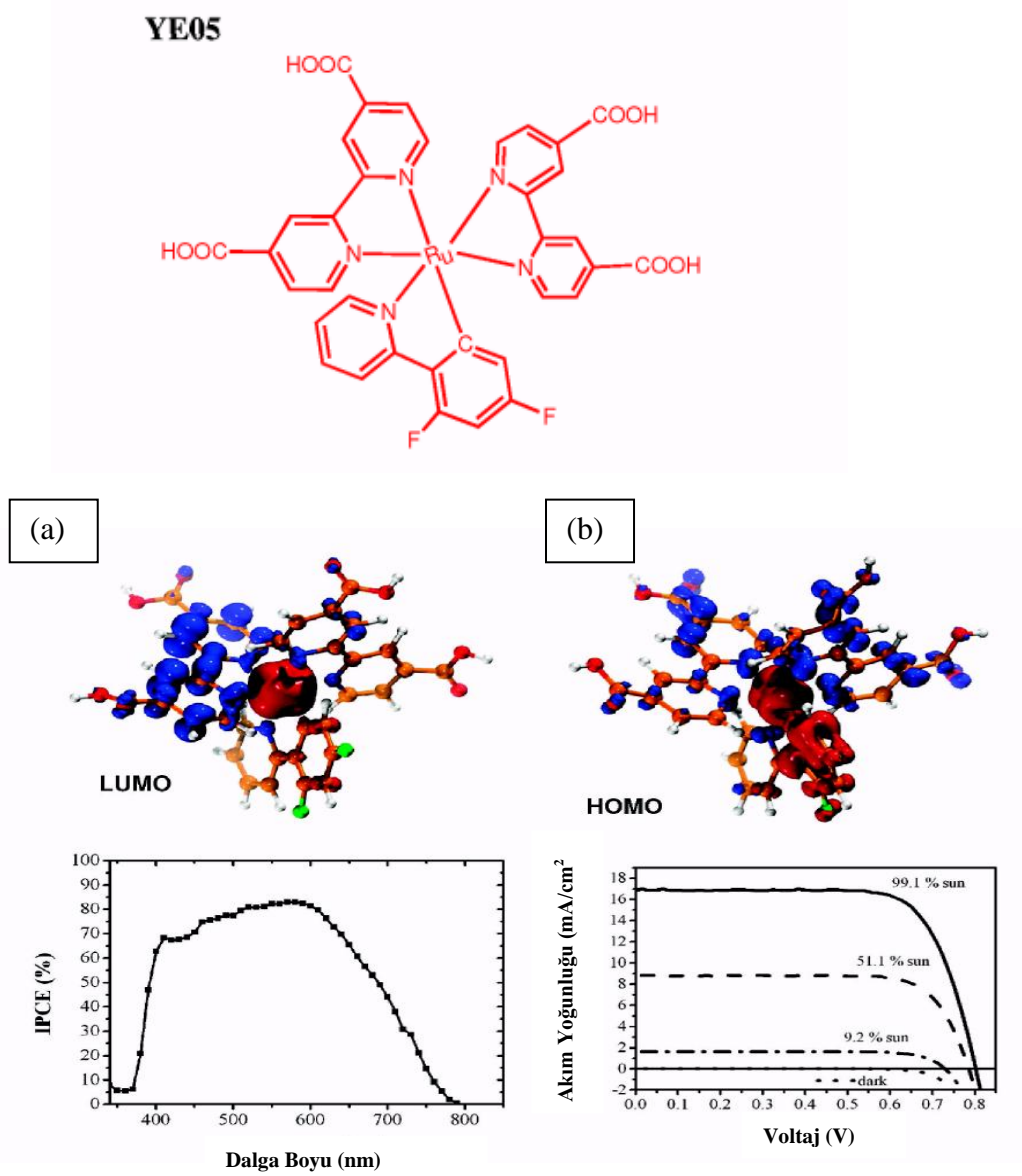
Şekil 2.5. N719, C101 ve Z991 (CYC-B1) kodlu rutenyum kompleksinin aynı tip nanokristalin TiO₂ ve iyodür/triiyodat redoks çiftinin elektrolit olarak kullanılmasıyla elde edilen DSSC'lere ait IPCE eğrileri [2, 16-18].

Ayrıca ince filmlerin kullanılması, elektrolit direncinin ve sayıcı elektrotta triiyodür indirgenmesi için difüzyon aşırı gerilimin azalması nedeniyle dolum faktörünün (FF) artmasına neden olmaktadır. Bu tip yeni tür boyalarla elde edilen elektrik dönüşüm verimlilikleri son iki yıldır sürekli bir artış göstermektedir [22]. Bu boyaların oldukça kararlı olması, uzun süreli yüksek sıcaklık ve ışığa maruz kalmaları durumunda mükemmel bir stabilite göstermeleri, pratik uygulamalar için beklentilerin üst düzeye çıkmasına neden olmaktadır.

2.2.3. Rutenyum Bileşiklerine Yönelik Yeni Bir Model

Siklo-metallenmiş rutenyum kompleksleri güneş pili uygulamaları için son zamanlarda yeni bir model olarak ortaya çıkmış yapılardır. Yukarıda rapor edilen rutenyum komplekslerindeki SCN yapılarının başka donör ligandlarla değiştirilmesi için çok sayıda çalışma yapılmaktadır. Bunun en büyük nedeni tek dişli olan SCN ligandının kompleksin kimyasal kararlılığını etkileyen en zayıf kısım olduğuna inanılmasıdır. Bununla birlikte, şimdiye kadar SCN içermeyen komplekslerle elde edilen verim % 10'un altında kalmıştır. Yapısı aşağıda gösterilen YE05 kodlu kompleks ile son zamanlarda çok umut verici sonuçlar elde edilmiştir [26]. Standart bir DSSC konfügrasyonu ile elde edilen IPCE spektrumunda, siklo-metallenmiş rutenyum kompleksi 600 nm'de % 80'in üzerinde bir maksimum vermekte ve bu maksimum 800 nm'ye kadar uzanmaktadır. Spektrumda YE05 kompleksinin N719'a göre önemli ölçüde kırmızıya kayması, siklo-metallenmiş ligandın iki tiyosiyanat grubuna oranla çok daha donör özellik göstermesiyle açıklanabilir. Bu durum Ru(t2g) seviyesinin daha kararsız hale gelmesine ve kompleksin HOMO-LUMO enerji seviyeleri arasındaki farkın daha da azalmasına neden olmaktadır. Standart AM 1.5 gün ışığı altında YE05 kompleksi 17 mA/cm²'lik kısa devre fotoakımı, 800 mV luk Voc, 0.74'lük bir doluluk faktörü ve %10.1 verim vermektedir. Boyanın HOMO ve LUMO enerji seviyelerindeki elektron yoğunluklarının zamana bağlı yoğunluk fonksiyon teorisi (DFT, time-dependent density functional theory) hesaplamaları Şekil 2.6'da detaylı olarak gösterilmektedir.

YE05'in TiO₂ temelli güneş pilleriyle vermiş olduğu % 10'luk verim, boyanın görünür bölgedeki geniş absorpsiyon aralığı ile ilgili olabilir. Zamana bağlı DFT hesaplamaları, elektron verici özelliği yapıya bağlanan iki flor grubunun varlığıyla ayarlanabilen siklo-metallenmiş ligandın önemini göstermektedir. Burada florün muhtemel rolü siklo-metallenmiş ligand'ta bulunan karboanyon'un Lewis bazlığını azaltarak iyodür iyonu ile boyanın hızlı rejenerasyonunun mümkün olduğu bir seviyede Ru^{II}/Ru^{III} redoks potansiyelin ayarlamaktır. Karboanyonik ligandın varlığı, TiO₂'nin iletkenlik bandına elektron injeksiyonu esnasında oluşan Ru^{III} yükseltgenme durumunun dengelenmesine yardım eder.



Şekil 2.6. YE05 kompleksine ait zamana bağlı DFT hesaplamaları ile elde edilen HOMO ve LUMO enerji seviyelerindeki elektron yoğunluğu dağılımı (a, b) [22].

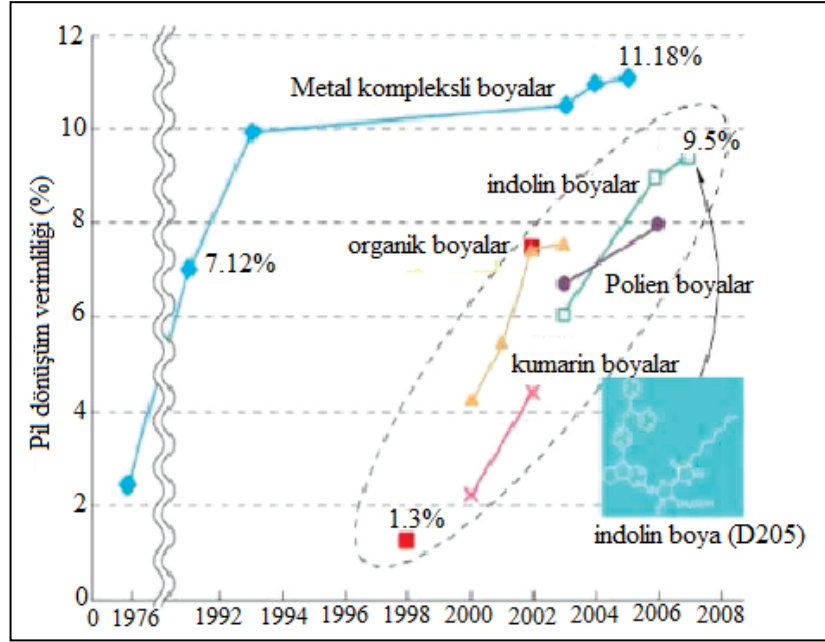
Toplam pil verimliliği % 10.1'dir [2].

Siklo-metallenmiş ligand ile paylaşılan pozitif yük iyodür iyonlarının elektrolit içerisinde hızlı transfere izin verir. Ligandın elektron verici özelliğinin ayarlanmasında flor gruplarının önemi, flor içermeyen siklo-metallenmiş ligandın

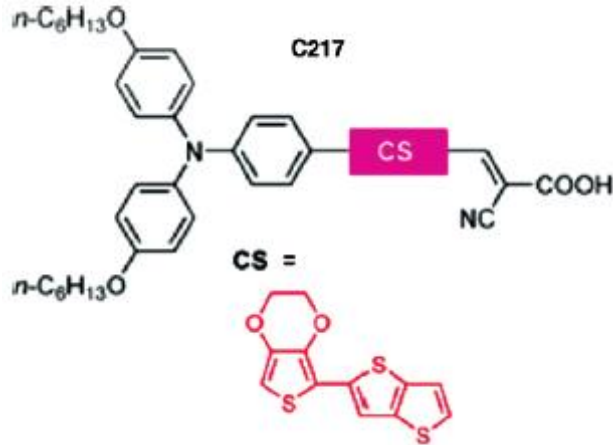
YE05'den daha az verim göstermesiyle anlaşılabilir. YE05 kompleksine ait absorpsiyon spektrumunda görünür bölgede 406, 486 ve 560 nm'de gözlenen pikler metal-ligand-yük transfer geçişlerine (MLCT) atfedilebilir. YE05 kompleksinin en düşük enerjili MLCT bandı N719 kompleksine göre 25 nm kırmızıya kaymıştır. YE05 kompleksinin en çarpıcı özelliği ise dikkate değer ölçüde yüksek bir molar absorpsiyon katsayısına sahip olmasıdır. Bu yeni nesil rutenyum kompleksleri DSSC'lerin performansını arttıracak gelecek vaat eden bir sınıf olarak görülmektedir.

2.2.4. Organik Boyalar

Son 20 yılda, uygun ligandlar ve fonksiyonel gruplarla donatılmış rutenyum kompleksleri DSSC'lerde en çok tercih edilen boyalar olarak karşımıza çıkmaktadır. Ancak son zamanlarda, organik boyalara olan ilgide de bir artış olmuştur [27]. Şekil 2.7'de görüldüğü gibi, güneş pili verimliliği indolin türevi boyalar için 2008 yılında % 9.5'e kadar ulaşarak keskin bir şekilde artmıştır [28]. Bu hızlı gelişme, % 9.8 verim veren ve yapısı Şekil 2.8'de gösterilen C217 kodlu organik boya ile yeni bir aşamaya taşınmıştır [29].



Şekil 2.7. Standart AM 1.5 güneş ışığı altında rutenyum kompleksleri ve organik boyalara dayalı DSC'ler için elde edilen elektrik dönüşüm verimleri [2].



Şekil 2.8. % 9.8 verim veren C217 kodlu organik boyanın moleküler yapısı [2, 29].

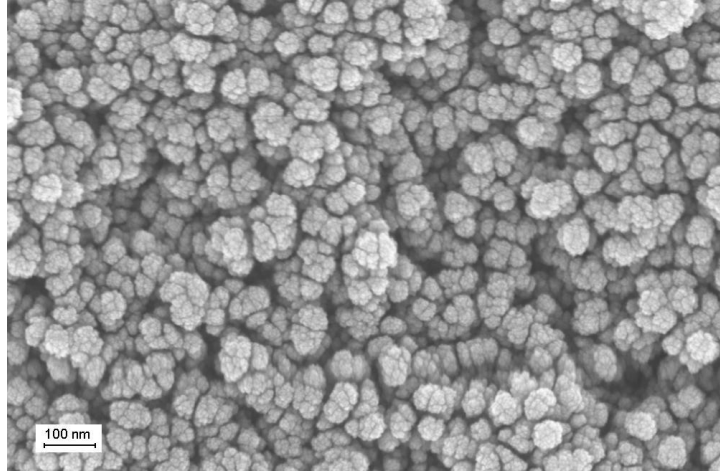
D205 kodlu indolin boyalar muhtemelen açık havada kullanılan fotovoltaik cihazlar için yeterince kararlı olmasa da C217 gibi son yıllarda geliştirilen boyalar kimyasal olarak oldukça kararlıdır [30-34]. Bu boyalar genel olarak bir veya daha

tiyofen gruplarından oluşan bir π -iletken köprüyle birbirine bağlanmış, elektron verici (D) ve alıcı (A) arilamin ve siyanoakrilat gruplarından meydana gelmektedir. Bu tür yapılar D- π -A şeklinde kısaltılmıştır. Burada boya mezo gözenekli titanyum dioksit film yüzeyine siyanoakrilat grupları üzerinden koordine olmaktadır. Molekül orbital hesaplamaları boyanın HOMO orbitallerindeki elektron yoğunluğunun çoğunlukla arilamin üzerinde, LUMO üzerindeki elektron yoğunluğunun ise siyanoakrilat grubu üzerine yerleştiğini göstermektedir. Bu nedenle, ışıkla uyarılma esnasında elektronlar tiyofen köprüsü aracılığıyla triarilamin'den yarı iletken yüzey üzerine bağlı bulunan siyanoakrilat'a, daha sonra da titanyum dioksit'in iletkenlik bandını oluşturan Ti(3d,t2g) orbitallerine aktarılır. Bunun bir sonucu olarak, boyanın uyarılmış enerji seviyesinden metal oksitin iletkenlik bandına verimli ve hızlı bir elektron enjeksiyonu gerçekleştirilebilir. Kimyasal ve fotokimyasal olarak dayanıklı, 1000 saatin üzerinde ışık absorpsiyonu yapabilen ve çok yüksek sıcaklıklara direç gösterebilen D- π -A türü boyalar son zamanlarda geliştirilmiştir [29, 30, 33].

D- π -A türü boylarla elde edilen sonuçlar etkileyici ve umut verici olmasına rağmen 700 nm üzerinde yetersiz absorpsiyon yapmalarından dolayı rutenyum komplekslerine oranla daha düşük verimler vermektedir. Bu durum mevcut çalışan boyların, kırmızı ve yakın-IR bölgelerde daha fazla absorpsiyon yapabilen yeni tür boylara dönüştürülecek şekilde yeniden modifiye edilmesinin önemini göstermektedir. Boya tasarımında yeni tür kimyasal teorik hesaplamaların kullanılması umut verici yapıların sentezlenmesinde bir kılavuz olarak kullanılmalıdır. Son zamanlarda geliştirilen ve kısaca SOS-CIS(D) [34] (scaled opposite-spin configuration interaction singles-doubles code) olarak adlandırılan bir program, D- π -A türü boyların UV-Vis spektrumlarının teorik olarak oldukça hassas bir şekilde hesaplamasına olanak sağlamaktadır. Bu yeni metod, zamana bağlı yoğunluk fonksiyon teorisi (TDDFT)'e nazaran daha üstündür ve DSSC'lerde kullanılacak yüksek performans gösteren yeni nesil boyların geliştirilmesinde yardımcı olacaktır.

2.2.5. Nanoyapının Önemi

Nanokristalin oksit yarı iletken tabakanın morfolojisi DSSC'nin verimli çalışması için oldukça önemlidir. Düz bir yüzey üzerinde tek tabakalı olarak kaplanan boya, üzerine düşen ışığın sadece küçük bir yüzdesini absorplar. Mezo yapılı oksit yapının kullanılması bu sorunun aşılmasına yardımcı olur. Günümüze kadar basit nanopartikül yapılarından [35] başlayarak nanoçubuklar ve nanotüpler'e kadar birçok farklı türevle denemeler yapılmıştır [36, 37]. Bu çalışmaların ana amacı, yük taşıyıcıların bir tüp boyunca taşınmasının nano partiküllerden oluşan rastgele bir ağ içerisinde taşınmasına göre daha kolay olması beklentisidir. Bu durumda tek-boyutlu nano yapıların daha düşük difüzyon direnci göstermeleri gerekir. Şekil 2.9'da mezo gözenekli TiO₂ (anataz) tabakaya ait taramalı elektron mikroskop (SEM) görüntüsü verilmektedir. Parçacıkların 25 nm arasında bir ortalama boyuta sahip ve anataz kristal düzlemlerine karşı gelen (101) yönelimde olduğu görülmektedir.

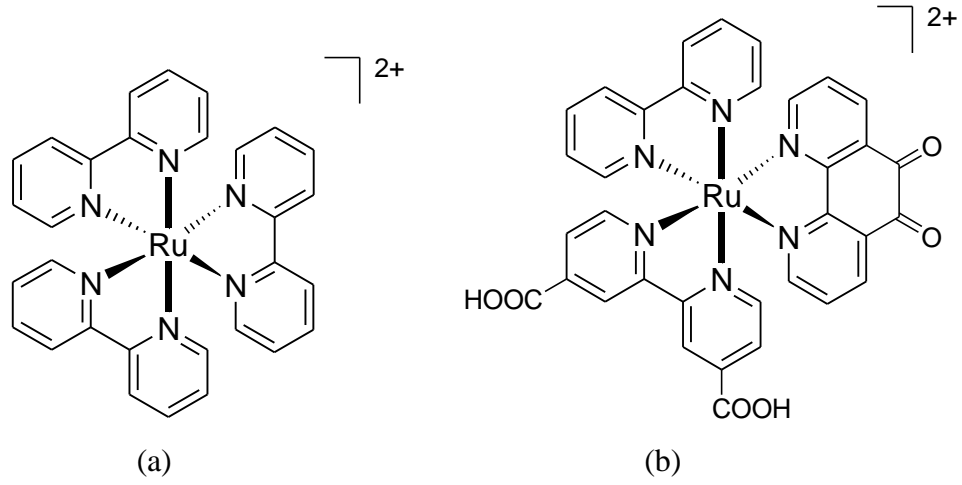


Şekil 2.9. Transparen nanokristal TiO₂ (anataz) ile kaplı filme ait bir taramalı elektron mikroskop (SEM) görüntüsü.

Daha geniş yüzeye sahip titanyum partiküllerin kullanılmasıyla yüzeydeki boyanın ışık absorpsiyonu arttırılabilir. Bunlar ya karışım halinde veya 15-30 nm boyutlu nanopartiküllerin TiO₂ filmin üstüne kaplanmasıyla elde edilir. Film kalınlığıyla birlikte artan optik yol uzunluğu saçılan fotonların toplanarak ışık absorpsiyonunun arttırılmasını sağlar. Bunun bir sonucu olarak, özellikle rutenyum komplekslerinin oldukça zayıf bir absorpsiyon gösterdiği kırmızı ve yakın-IR bölgelerde ışık absorplama özellikleri geliştirilmiş olur. Örneğin, kırmızı veya yakın-IR bölgelerdeki absorpsiyon özelliklerinin artmasından dolayı 200-400 nm büyüklüğünde anataz partiküller kullanılarak hazırlanan N719-temelli bir DSSC ile kısa devre akımında (J_{sc}) 3-4 mA/cm² arasında bir artış gözlenmiştir [38]. Bu tür partiküllere ait SEM görüntüleri Şekil 2.9b’de gösterilmektedir. Periyodik olarak gözenekli yapılar içeren katıların fotonik bant boşlukları sergilemesi, DSSC'lerin kırmızı bölgede absorpsiyonunun arttırılması için büyük umutlar vermektedir [39]. Bu tür foton yakalama stratejilerinin kullanılması kısa devre akımında ve pil verimliliğinde büyük artışların elde edilmesini sağlayabilir.

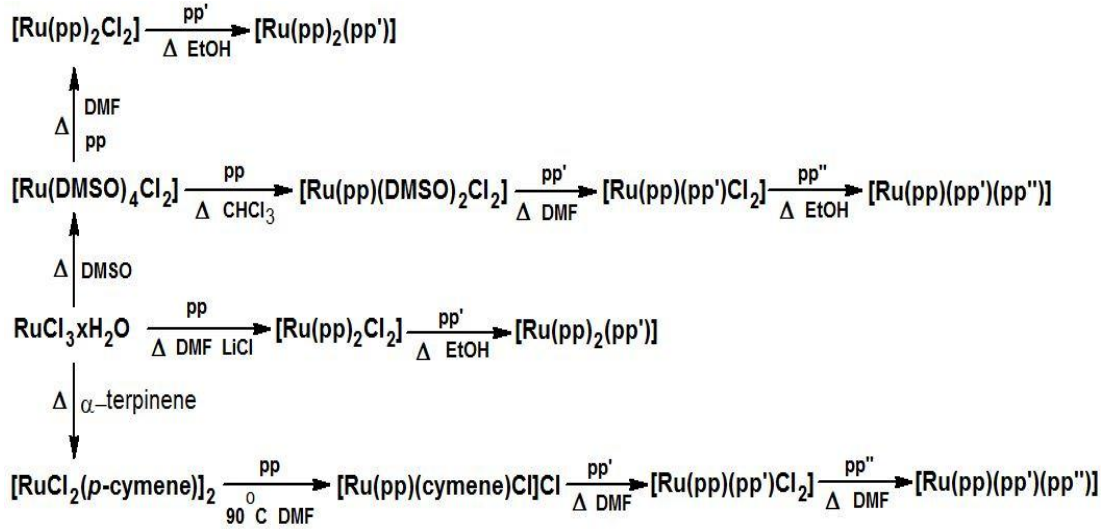
2.3. RUTENYUM (II) POLİPRİDİL KOMLEKSLERİNİN SENTEZİNE GENEL BİR BAKIŞ

Yapısına en fazla altı adet ligand bağlayabilen bir rutenyum kompleksinde bu ligandlardan en az ikisinin pridil ligandı (genelde bipridil veya terpidiller kullanılır) içermesi durumunda bu metal kompleksleri “Rutenyum polipridil kompleksleri” olarak adlandırılmaktadır. Ligandların tamamının aynı olması durumunda metal kompleksi “Homoleptik” (Şekil 2.10a) birbirinden farklı olması durumunda ise “Heteroleptik” (Şekil 2.10b) olarak adlandırılmaktadır.



Şekil 2.10. Ligandlarının tamamı aynı olan “Homoleptik” (a) ve birbirinden farklı olan “Heteroleptik” (b) rutenyum (II) polipridil komplekslerinin moleküler yapılarına ait temsili bir gösterim.

Rutenyum polipiridil kompleksleri çok farklı başlangıç maddelerinden yararlanılarak sentezlenebilir (Şekil 2.11). Hedeflenen molekülün $\text{RuCl}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 'dan çıkılarak sentezlenmesi en yaygın olarak bilinen yöntemdir. DMF gibi yüksek kaynama noktasına sahip bir çözügen içerisinde $\text{RuCl}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ile bir bipridil (pp) ligandının sitokiyometrik oranda karıştırılması ve reflaks yapılmasıyla $[\text{Ru}(\text{pp})_3]^{2+}$ kompleksi kolaylıkla elde edilebilir [40]. Ancak açığa çıkan safsızlıklardan dolayı hedeflenen molekülün verimi düşük kalmaktadır. Isıya duyarlı bir ligand ile sentez yapılması durumunda daha ılımlı şartlarda çalışılması gerektiğinden $\text{Ru}(\text{DMSO})_4\text{Cl}_2$, $\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{Cl}_2$ veya $[\text{RuCl}_2(p\text{-cymene})]_2$ gibi bir başlangıç maddesinin kullanılması daha uygun olacaktır [40]. Yüksek verimle, tek kademede ve kısa bir süre içerisinde heteroleptik kompleks sentezinin gerçekleştirilmesine olanak sağlamasından dolayı $[\text{RuCl}_2(p\text{-cymene})]_2$ dimeri bunlar arasında en çok tercih edilen başlangıç maddesi olmuştur.



Şekil 2.11. Bis- ve tris-heteroleptik rutenyum (II) komplekslerin sentezi. pp: 2,2'-bipridil ligandı [40].

$[\text{RuCl}_2(p\text{-cymene})]_2$ kullanılarak heteroleptik bir kompleksin sentezlenmesi esnasında DMF içerisinde, şayet varsa öncelikle ısıya duyarlı olan bir ligand (pp) ortama ilave edilir ve sıcaklığın 90°C 'yi geçmemesine özen gösterilir. Oluşan ara ürün şiddetli bir renk değişiminden kolaylıkla anlaşılabilir ve gerektiğinde UV-Vis spektroskopisi ile reaksiyonun kontrolü de sağlanabilir. Daha sonra ikinci ligand (pp') ortama ilave edilerek riflaks işlemi yapılır. Son basamakta ise üçüncü ligand (pp'') reaksiyon karışımına eklenir ve riflaks işlemine devam edilir. Elde edilen ham ürün ise genellikle kolon kromatografisi kullanılarak saflaştırılır.

2.4. TEZİN AMACI

Bu tez çalışmasında, silikon güneş pillerine oranla ucuza mal edilmesi nedeniyle son yıllarda yoğun bir araştırma konusu olan Boya Esaslı Güneş Pilleri'nde kullanılabilecek yeni tür boyar malzemelerin sentezlenmesi ve güneş pili çalışmalarının yapılarak literatüre kazandırılması planlanmaktadır. Böylelikle çok

önemli bir güneş enerjisi potansiyeline sahip olan ülkemizin mevcut teknolojileri uygulaması ve hatta kendi şartlarına uygun yeni teknolojiler – uygulamalar geliştirilebilmesi mümkün olabilecektir.

2.5. TEZİN ÖNEMİ

Ülkemizin gelişmekte olan ülkeler kategorisinde olmasından dolayı enerjiye olan ihtiyacı gün geçtikçe artmaktadır. Fosil yakıtların giderek azalması, yakın bir gelecekte tükenecek olması ve dışa bağımlılık gibi nedenlerden dolayı yenilenebilir enerji kaynaklarına olan ilgi gün geçtikçe artmaktadır. Bunun yanında ülkemizin güneş enerji potansiyelinin oldukça yüksek olması da elektrik enerjisinin bu alandan sağlanması için güneş pillerinin kullanılmasını çok daha önemli hale getirmiştir. Günümüzde kullanılan güneş pilleri içerisinde düşük maliyetli olmaları ve kolaylıkla modifiye edilebilmelerinden dolayı boya temelli güneş pilleri gelecek vaat etmektedir. Ancak bu alandaki çalışmalar henüz istenen seviyelerde değildir. Bu çalışma ile boya temelli güneş pillerinde kullanılabilecek yeni tür boyar malzemelerin sentezlenerek literatüre kazandırılması planlanmaktadır.

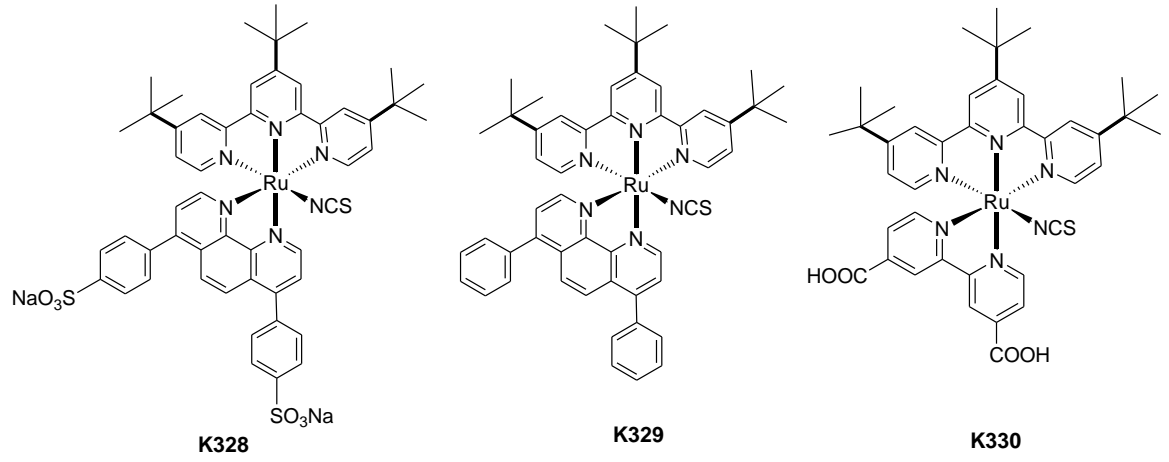
3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. MATERYAL

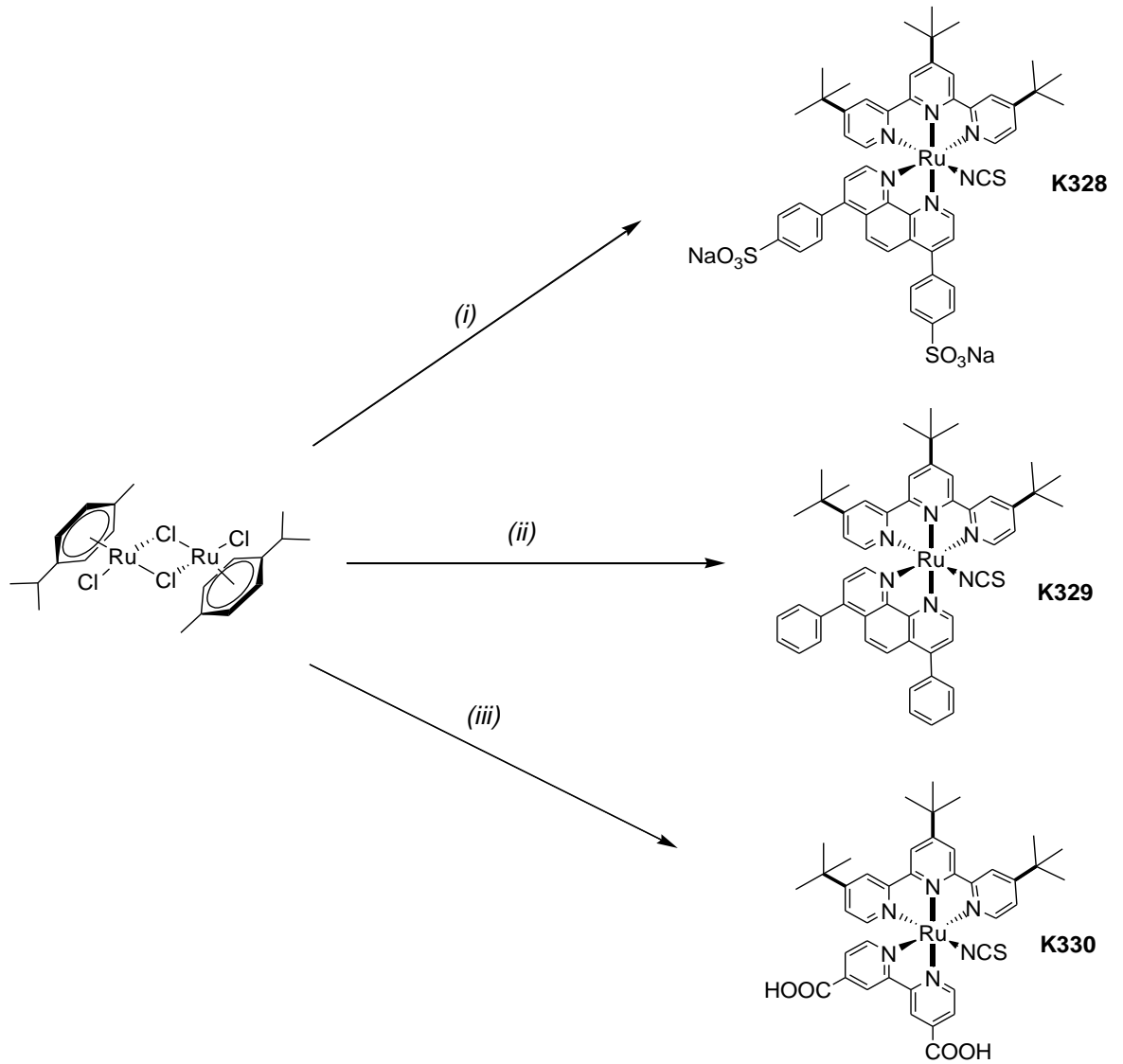
3.1.1. Kullanılan Kimyasallar

Kullanılan tüm organik çözümler sentez saflığında olup Fluka, Merck ve Aldrich firmalarından temin edilmiştir. $[\text{RuCl}_2(p\text{-cymene})]_2$ Acros Organics'den, 4,4',4''-tri-tert-butil-2,2':6',2''-terpiridin (L1), 4,7-difenil-1,10-fenantrolin-disülfonik asid disodyum tuzu (L2), 4,7- difenil -1,10- fenantrolin (L3), 4,4'-dikarboksi-2,2'-bipridin (dcbpy) ve NH_4SCN Sigma Aldrich'den, Sephadex LH-20 ise GE Healthcare firmasından temin edilmiştir.

UV-Visible ölçümleri kuvarz küvetler içerisinde Analytic JENA S 600 spektrofotometre cihazı kullanılarak yapılmıştır. Infrared ölçümleri Perkin-Elmer, FT-IR/MIR-FIR (ATR) spektrofotometre cihazı kullanılarak yapılmıştır. $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarının ölçümü için ise Bruker 400 MHz Spektrofotometre cihazı kullanılmıştır. Elektrokimyasal çalışmalar CH Instruments firmasının CHI660B model döngüsel voltametri kullanılarak yapılmıştır. Atomik Güç Mikroskobu (AFM) çalışmaları non-contact modda Park System XE-100 SPM cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. AFM çalışmaları için her bir rutenyum kompleksinin DMF içinde belli bir konsantrasyondaki çözeltileri hazırlanmış ve bir mika yüzeye damlatılarak ölçümleri alınmıştır. Sentezlenen boya ile hazırlanan boya temelli güneş pillerinin karakterizasyonu akım- voltaj ($J-V$) ölçümleri yapılarak tespit edilmiştir. Tüm ölçümler, AM 1.5 ve 100 mW/cm^2 ışık yoğunluğu altında yapılmıştır. Farklı ışık yoğunluklarındaki uyarım için 450 W'lık Xenon ışık kaynağı (Oriel) kullanılmıştır. Akım-voltaj dataları Keithley 2400 Source-Meter ve LabView yazılımı yardımıyla toplanmıştır.



Şekil 3.1. Sentezlenen rutenyum komplekslerinin moleküler yapıları.



Şekil 3.2. Rutenyum komplekslerinin sentezi. (i) 4,4',4''-tri-tert-bütül-2,2':6',2''-terpiridin (L1), 4,7-diphenyl-1,10-fenantrolin-disülfonik asit disodyum tuzu (L2) NH_4NCS , *N,N*-dimetilformamid (DMF), inert atmosfer, karanlıkta, (ii) L1, 4,7-difenil-1,10-fenantrolin (L3), NH_4NCS , DMF, inert atmosfer, karanlıkta, (iii) L1, 2,2'-bipiridin-4,4'-dikarboksilik asit, NH_4NCS , DMF, inert atmosfer, karanlıkta.

3.1.2. Ru^{II}(4,4',4''-tri-tert-bütil-2,2':6',2''-terpiridin)-(4,7-difenil-1,10-fenantrolin-disülfonik asit disodyum tuzu)(tiyosiyanat) Sentezi, [Ru(L1)(L2)(NCS)], [K328]

[RuCl₂(*p*-cymene)]₂ (0.1 g, 0.16 mmol) ve 4,4',4''-tri-tert-bütil-2,2':6',2''-terpiridin (L1) (0.1311 g, 0.32 mmol) bir şilenk tüpüne alındı ve 30 ml kuru DMF içinde çözüldü. Reaksiyon karışımı 4 saat boyunca 60 °C'de inert atmosferde karıştırıldı. Daha sonra reaksiyon karışımına 4,7-diphenyl-1,10-fenantrolin-disülfonik asit disodyum tuzu (L2) (0.1928 g, 0.32 mmol) eklenerek reaksiyon karışımı 4 saat boyunca karanlıkta ve 150 °C 'de ısıtıldı. Son olarak NH₄NCS'ın aşırısı (50 mg, 0.656 mmol) reaksiyon karışımına ilave edilerek ısıtma işlemine 4 saat kadar daha devam edildi. Oda sıcaklığında soğutulan reaksiyon karışımından çözgen vakum altında uzaklaştırıldı. Elde edilen katı metanol ile ekstrakte edilip süzülde ve vakum altında kurutuldu. Sephadex LH-20'nin kolon dolgu maddesi ve metanolün çözücü olarak kullanıldığı kolon kromatografisi vasıtasıyla ürün elde edildi. 297 mg, % 80 verim. Anal. Hesap. RuC₅₂H₄₉N₆Na₂O₆S₃Cl₂için: C, 53.47; H, 4.23; N, 7.19. Bulunan: C, 53.44; H, 4.21; N, 7.18%. FT-IR (ATR, cm⁻¹): 3419, 3132, 3043, 2961, 2866, 2099, 2050, 2045, 1609, 1405, 1172, 1124, 1030, 801, 745, 739, 727, 701. ¹H NMR (CD₃OD) δ ppm: 8.90 (br s, 2H, NCHCH), 8.70 (br s, 2H, NCHCH), 8.30-8.15 (m, 2H, NCHCHC), 8.13-7.95 (m, 6H, C(CH₃)₃CH), 7.86 (br s, 1H, CCHCHC), 7.80 (br s, 1H, CCHCHC), 7.57 (br s, 2H, CHCSO₃Na), 7.50 (br s, 2H, CHCSO₃Na), 7.45-7.15 (m, 4H, CCHCHCH), 1.71 (s, 9H, CCH₃), 1.34 (s, 18H, CCH₃).

3.1.3. Ru^{II}(4,4',4''-tri-tert-bütil-2,2':6',2''-terpiridin)-(4,7-Difenil-1,10-fenantrolin)(tiyosiyanat) Sentezi, [Ru(L1)(L3)(NCS)], [K329]

[RuCl₂(*p*-cymene)]₂ (0.1 g, 0.16 mmol) and 4,4',4''-tri-tert-bütil-2,2':6',2''-terpiridin (L1) (0.1311 g, 0.32 mmol) bir şilenk tüpüne alındı ve 30 ml kuru DMF içinde çözüldü. Reaksiyon karışımı 4 saat boyunca 60 °C'de inert atmosferde karıştırıldı. Daha sonra reaksiyon karışımına 4,7-difenil-1,10-fenantrolin (L3)

(0.1085 g, 0.32 mmol) eklenerek reaksiyon karışımı 4 saat boyunca karanlıkta ve 150 °C'de ısıtıldı. Son olarak NH₄NCS (50 mg, 0.656 mmol)'ın aşırı reaksiyon karışımına ilave edilerek ısıtma işlemine 4 saat kadar daha devam edildi. Oda sıcaklığında soğutulan reaksiyon karışımından çözgen vakum altında uzaklaştırıldı. Elde edilen reaksiyon karışımına su ilave edilerek karıştırıldı. Çözünmeyen katı süzülerek ayrıldı, distile su ve dietil eter ile yıkandı ve daha sonra vakum altında kurutuldu. Ham ürün metanol içinde çözüldü ve Sephadex LH-20 nin kolon dolgu maddesi ve metanolün çözücü olarak kullanıldığı kolon kromatografisi vasıtasıyla saflaştırıldı. 229 mg, % 73 verim. Anal. Hesap. RuC₅₂H₅₁Cl₂N₆S için: C, 64.79; H, 5.33; N, 8.72. Bulunan: C, 64.76; H, 5.30; N, 8.71%. FT-IR (ATR, cm⁻¹): 2958, 2906, 2870, 2104, 1735, 1667, 1609, 1477, 1425, 1368, 1251, 1204, 832, 714. ¹H NMR (CD₃OD) δ ppm: 9.32 (s, 1H, NCHCH), 9.27 (s, 1H, NCHCH), 9.15 (s, 1H, NCHCH), 9.10 (s, 1H, NCHCH), 8.93-8.70 (m, 6H, C(CH₃)₃CH), 8.66-8.56 (m, 2H, NCHCHC), 8.31 (br s, 1H, CCHCHC), 8.26 (br s, 1H, CCHCHC), 7.99 (br s, 2H, CHCHCH), 7.93 (br s, 2H, CHCHCH), 7.90-7.78 (m, 2H, CHCHCH), 7.66 (br s, 2H, CCHCHCH), 7.61 (br s, 2H, CCHCHCH), 2.03 (s, 9H, CCH₃), 1.69 (s, 18H, CCH₃).

3.1.4. Ru^{II}(4,4',4''-tri-tert-bütül-2,2':6',2''-terpiridin)-(4,4'-dikarboksi-2,2'-bipridin)(tiyosiyanat) Sentezi, [Ru(L2)(dcbpy)(NCS)], [K330]

[RuCl₂(*p*-cymene)]₂ (0.15 g, 0.24 mmol) ve 4,4',4''-tri-tert-bütül-2,2':6',2''-terpiridin (L2) (0.1927 g, 0.48 mmol) inert atmosfer altında 30 ml kuru DMF içinde çözüldü ve 4 saat boyunca 70 °C'de karıştırıldı. Daha sonra reaksiyon karışımına 0.1172 g dcbpy (0.48 mmol) eklendi ve reaksiyon karışım 4 saat boyunca karanlıkta ve 150 ° C'de ısıtıldı. Son olarak amonyum tiyosiyanat (0.38 g, 5 mmol) ın aşırı reaksiyon karışımına ilave edilerek ısıtma işlemine 4 saat kadar daha devam edildi. Oda sıcaklığında soğutulan reaksiyon karışımından çözgen indirgenmiş basınç altında uzaklaştırıldı. Elde edilen reaksiyon karışımına su ilave edilerek çözünmeyen katı süzüldü, distile su ve dietil eter ile yıkandı ve daha sonra vakum altında kurutuldu. Ham kompleks metanol içinde çözüldü ve Sephadex LH-20 nin kolon

dolgu maddesi ve metanolün çözücü olarak kullanıldığı kolon kromatografisi vasıtasıyla saflaştırıldı. 274 mg, % 71 verim. Anal. Hesap. $\text{RuC}_{40}\text{H}_{43}\text{N}_6\text{O}_4\text{S}$ için: C, 59.68; H, 5.38; N, 10.44. Bulunan: C, 59.63; H, 5.36; N, 10.41%. FT-IR (ATR, cm^{-1}): 3419, 3084, 2966, 2906, 2870, 2101, 2063, 1725, 1608, 1539, 1476, 1410, 1366, 1250, 1217, 1129, 1019, 892, 845, 823, 804, 775, 762, 719. ^1H NMR (CD_3COCD_3) δ ppm: 9.70 (d, $J= 6$ Hz, 1H, NCHCH), 9.25 (s, 1H, NCHCH), 8.95 (s, 1H, NCHCH), 8.89 (s, 2H, CHCCOOH), 8.75 (d, $J= 1.6$ Hz, 2H, NCHCHC), 8.46 (dd, $J= 1.6$ Hz, 1H, NCHCH), 7.56-7.51 (m, 4H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{CH}$), 7.37 (dd, $J= 2$ Hz, 2H, $\text{CHC}(\text{CH}_3)_3$), 1.69 (s, 9H, CH_3), 1.36 (s, 18H, CH_3).

3.2. BOYA TEMELLİ GÜNEŞ PİLLERİNİN (DSSC) HAZIRLANMASI

Nano yapılı TiO_2 'ler FTO (flor katkılanmış kalay oksit) camlar üzerine sıyırma yöntemiyle kaplanmıştır (doctor blading technique). Hazırlanan macun kıvamındaki TiO_2 pasta kaplama işleminden önce yaklaşık bir saat boyunca ultrasonik banyoda bekletilir. Kaplanan filmler görünüş olarak genellikle beyaz ve mattır. Sinterleme işleminden sonra yarı-iletken malzemeyle kaplı filmler DMF içerisinde belli bir konsantrasyonda hazırlanan rutenyum kompleks çözeltisine daldırılarak oda sıcaklığında bir gece süreyle bekletilir. Daha sonra çözeltiden çıkarılan filmler çözgenle yıkandıktan sonra azot gazı altında kurutulur. Hazırlanan filmlerdeki yarı-iletken kaplı yüzey alanlarının boyutu 0.16 cm^2 'dir. Sayıcı elektrod için hazırlanan H_2PtCl_6 (kloro platinik asit) çözeltisi FTO cam üzerine damlatılır ve akabinde $450 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de 15 dakika süreyle ısıtma işlemine tabi tutulur. Böylelikle FTO camlar üzerine platin katalizörünün kaplanma işlemi gerçekleştirilir. Boya ile kaplanmış TiO_2 elektrod ile platin kaplı sayıcı elektrod uygun bir termoplastik (Surlyn, $60 \text{ }\mu\text{m}$, Solaronix) kullanılarak sandviç şeklinde bir araya getirilerek pil hücresi elde edilmiş olur (Şekil 2.1). Asetonitril içerisinde hazırlanan ve 0.6 M N-metil-N-bütül-imidazolyum iyodür (BMII) + 0.1 M LiI + 0.05 M I_2 + 0.5 M 4-tert-bütülpridin (TBP) karışımından oluşan redoks elektrolit çözeltisi hücre içerisine, sayıcı elektrotta önceden delinmiş delikler vasıtasıyla, enjekte edilir. Bu işlem

sonra gözenekler yine bir termoplastik ve çok ince bir mikroskop camı kullanılarak sızdırmayacak şekilde kapatılır. Oriol Xe-lambadan oluşan ışık kaynağı ve Keithley ölçüm ünitesi kullanılarak Akım-Voltaj ($J-V$) eğrileri elde edilmiştir. TiO_2 temelli boya duyarlı güneş hücrelerinin şematik çizimi Şekil 2.1’de gösterilmektedir.

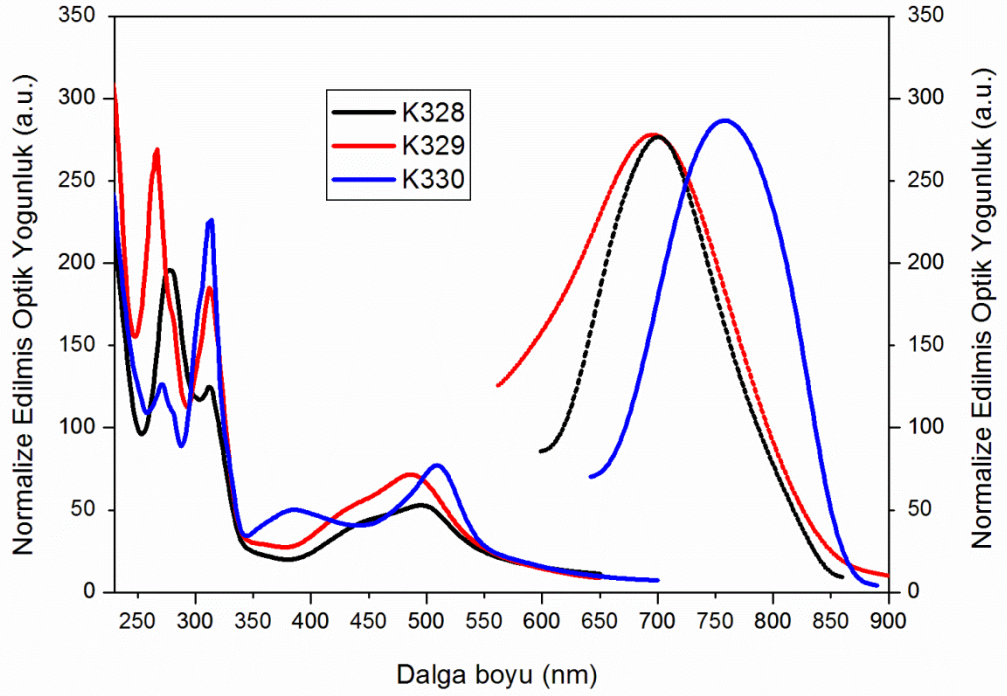
3.3. YOĞUNLUK FONKSİYONU TEORİSİ (DENSITY FUNCTIONAL THEORY, DFT)

Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi (DFT), malzeme bilimi, fizik ve kimya alanlarında yaygın bir şekilde kullanılan ve yapılan deneysel çalışmalarla uyumlu sonuçlar veren bir yöntemdir. Özellikle güneş pillerinde kullanılan boyaların HOMO-LUMO enerji seviyeleriyle yük transferine ait geçişlerin teorik olarak hesaplanmasında son yıllarda sıklıkla kullanılmaktadır. Bu sayede yalnızca deneysel ve teorik verilerin karşılaştırılması yapılmamakta, aynı zamanda yarı-iletken yüzeye etkili bir elektron injeksiyonu yapabilecek boyar maddelerin uygulamaya yönelik modellenmesi de yapılmaktadır. Çok farklı türde bilgisayar programlarının kullanıldığı bu tür hesaplamalarda molekülün temel ve uyarılmış seviyelerdeki optimum geometrileri tespit edilir. Temel seviye geometrilerin optimizasyon hesaplamaları için DFT metodunun kullanıldığı Gaussian 03 programından yararlanılmıştır [41-45].

4. TARTIŞMA VE BULGULAR

4.1. ABSORPSİYON VE EMİSYON ÇALIŞMALARI

Rutenyum komplekslerine ait absorpsiyon ve emisyon spektrumları Şekil 4.1’de gösterilmektedir. Absorpsiyon ve emisyon maksimum dalga boyları ile molar absorpsiyon katsayıları Tablo 4.1’de özetlenmiştir. K328 ve K329 komplekslerine ait ölçümler metanol’de, K330 kompleksine ait ölçümler ise DMF içerisinde alınmıştır. Emisyon ölçümlerinde kompleksler 450 nm’de uyarılmıştır. Komplekslerin tamamı UV-görünür bölgede yaklaşık 650’nm ye kadar geniş absorpsiyon bandı göstermektedir. DMF içerisinde alınan K330 kompleksi diğer iki komplekten farklı olarak 385 nm’de güçlü bir absorpsiyon bandı göstermiştir. Tüm kompleksler için 266, 270, 277 ve 312 nm’lerde gözlenen yüksek enerjili absorpsiyon bandları L1, L2, L3 ve dcbpy ligandlarından kaynaklanan ligand içi $\pi-\pi^*$ geçişlerine atfedilmektedir. Kompleksler için sırasıyla 446, 495 nm (K328), 435, 486 nm (K329) ve 385, 509 nm’de gözlenen absorpsiyon bandları ise rutenyum kompleksleri için oldukça iyi bilinen metal-ligand yük transfer geçişlerine (MLCT) atfedilmektedir. K328, K329 ve K330 kompleksleri için 450 nm’de uyarılma gerçekleştiği zaman emisyon maksimumları sırasıyla 700, 696 ve 758 nm olarak tespit edilmiştir. K330 kompleksine ait emisyon maksimum değerinin diğer iki komplekse göre farklı çıkmasının sebeplerinden birisi çözügen olarak DMF kullanılmasıdır. Zira K330 kompleksi yapısında bulunan dcbpy ligandı ciddi çözünürlük problemlerine sebep olmaktadır.



Şekil 4.1. Rutenyum komplekslerine ait absorpsiyon ve emisyon spektrumlarının toplu gösterimi.

Tablo 4.1. Rutenyum komplekslerine ait UV-Vis absorpsiyon ve emisyon parametreleri.

| | λ_{\max} (nm) ($\epsilon/10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) | | Emisyon, λ_{\max} (nm) |
|-------------|---|------------------------|--------------------------------|
| | L ($\pi - \pi^*$) | 4d - π^* | |
| K328 | 277 (7.56), 312 (4.76) | 446 (1.67), 495 (2.02) | 700 |
| K329 | 266 (5.13), 312 (3.53) | 435 (1.03), 486 (1.37) | 696 |
| K330 | 270 (2.78), 312 (4.93) | 385 (1.09), 509 (1.69) | 758 |

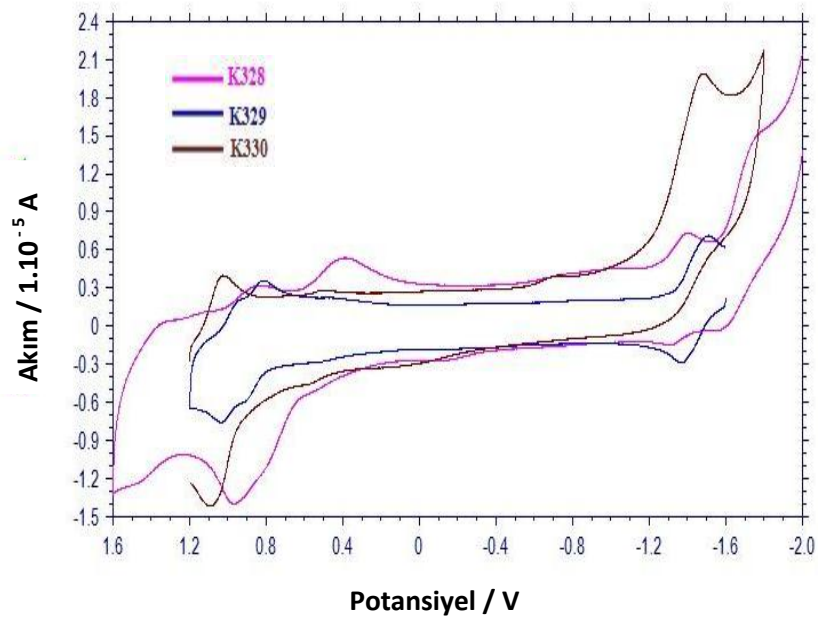
K328 ve K329 komplekslerinin MeOH çözeltisi içindeki absorpsiyon ve emisyon maksimumları Tablo 1’de özetlenmiştir. Absorpsiyon ve normalize edilmiş emisyon spektrumları Şekil 3’ te gösterilmiştir. 270-500 nm’lik bölgede, her iki komplekste geniş absorpsiyon bantları sergilemiştir. İntraligand $\pi-\pi^*$ geçişleri nedeniyle, K328 için 277 ve 312 nm’de, K329 için ise 266 ve 312 nm’de iki yüksek

enerji bandı yükselir. Komplekslerin absorpsiyon spektrumlarının düşük enerjili kısmı MLCT geçişleri tarafından sağlanır. Bu geçişlerde K328 için maximum değeri 446 ve 495 nm de, K329 için ise 435 ve 486 nm'dedir. K328 ve K330'un fonksiyonel grup içermeyen türevleri olan K329'a göre absorpsiyon spektrumlarında sırasıyla 9 nm ve 23 nm civarında bir kırmızı kayma gözlenmiştir. Gözlenen bu kayma, -COOH ve -SO₃ gibi fonksiyonel gruplar içeren ligandlardan ileri gelmektedir. Zira bu grupların varlığı komplekslerin HOMO enerji seviyelerinin artmasına neden olmaktadır. Ayrıca K328 kompleksi için 495 nm'de gözlenen en düşük enerjili MLCT'ye ait absorpsiyon bandının molar absorpsiyon sabiti $2.0 \times 10^{+4}$ L/mol.cm olarak tespit edilmiştir. Bu değer, literatürde çok iyi bilinen ve güneş pillerinde referans madde olarak kullanılan Z-907 kodlu rutenyum kompleksinin karşılık gelen değerinden daha yüksektir ($1.2 \times 10^{+4}$ L/mol.cm).

4.2. ELEKTROKİMYASAL ÇALIŞMALAR

Komplekslerin HOMO-LUMO enerji seviyelerinin tespit edilebilmesi ve bu sayede uyarılmış haldeki boyadan yarı-iletkenin iletkenlik bandına elektron transfer ihtimallerinin incelenmesi amacıyla CH-Instrument 660B model bir elektrokimyasal analiz cihazı kullanılarak döngüsel voltametrik ölçümler yapılmıştır. Ölçümler CH₂Cl₂ içerisinde 0.1 M tetrabutilamonyum hekza fuloro fosfat (TBAPF₆) kullanılarak yapılmıştır. Komplekslerin redoks potansiyelleri, platin telli bir sayıcı elektrot (counter electrode), çalışma elektrodu ve Ag/AgCl referans elektrotundan oluşan üçlü-elektrot sistemi kullanılarak ölçülmüştür. Deneylelerinin sonunda, her bir numune çözeltilisine iç potansiyel referansı olarak Fc⁺/Fc (ferrosenium/Ferrosen) redoks çifti oluşturmak üzere ferrosen ilave edilmiştir. Komplekslerin tamamında tersinir indirgenme–yükseltgenme davranışları gözlenmektedir (Şekil 4.2). Sırasıyla K328, K329 ve K330 kompleksleri için 0.69, 0.93 ve 1.03 V'da (Ag/AgCl referans elektroduna karşılık) gözlenen oksitleme potansiyelleri Ru(II/III) çiftine atfedilmektedir (Tablo 4.2). Rutenyumun oksidasyon potansiyelleri arasındaki bu farklılık dcbpy ligandının π akseptör özelliğinden kaynaklanmaktadır. Rutenyum

komplekslerinin bu ilk oksidasyon potansiyelleri, I/I_3^- redoks çiftinden (~0,4 V vs NHE) daha pozitifdir; iyodür iyonunun kullanıldığı verimli boya rejenerasyonu için termodinamik itici bir güç sağlanmaktadır. K328, K329 ve K330 için elde edilen indirgenme pikleri ise sırasıyla -1.36 V, -1.43 ve -1.45 V'tur. Komplekslerin elektrokimyasal ölçümlerinden hesaplanan E_{HOMO} ve E_{LUMO} enerji seviyeleri Tablo 4.2'de gösterilmiştir. Elektrokimyasal ölçümler, bu komplekslerin E_{LUMO} enerji seviyelerinin yarı-iletkenin iletkenlik bandına elektron injeksiyon için enerji olarak uyumlu olduğunu göstermektedir (Şekil 4.3).

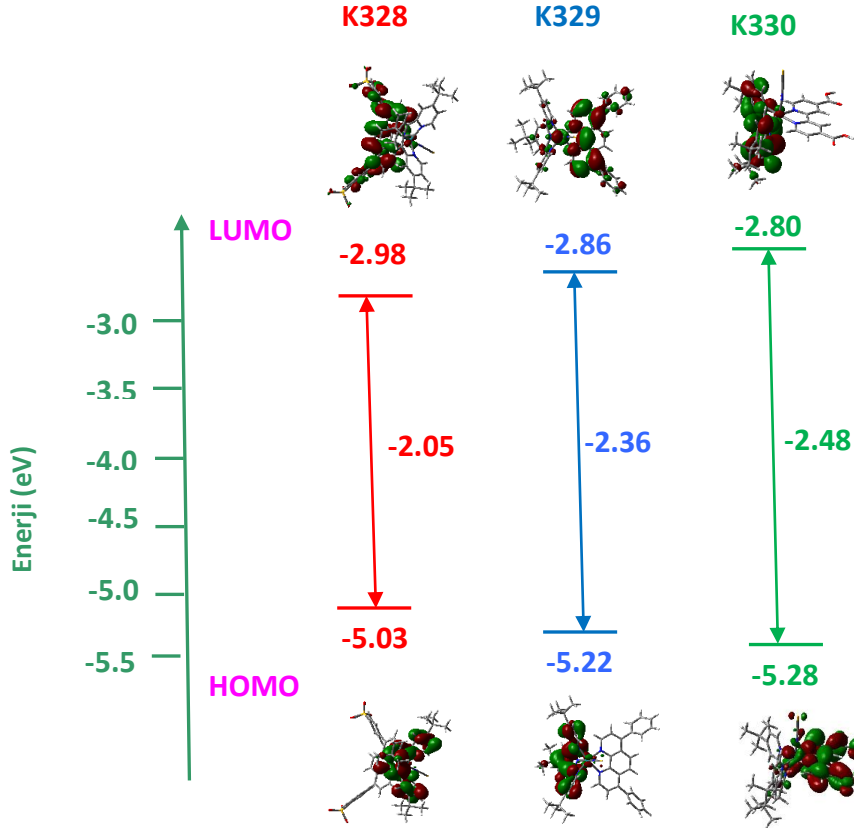


Şekil 4.2. Rutenyum komplekslerine ait döngüsel voltamogramlar.

Tablo 4.2. Rutenyum komplekslerinin redoks potansiyeli ve E_{HOMO} ve E_{LUMO} seviyeleri.

| | $E_{yükseltgenme}^a$ (Volt) | $E_{indirgenme}^b$ (Volt) | $E_{ferrosen}^c$ (Volt) | E_{HOMO}^d (eV) | E_{LUMO}^e (eV) | E_{Band}^f Gap |
|-------------|--------------------------------|------------------------------|----------------------------|----------------------|----------------------|---------------------|
| K328 | 0.69 | -1.36 | 0.46 | 5.03 | 2.98 | 2.05 |
| K329 | 0.93 | -1.43 | 0.51 | 5.22 | 2.86 | 2.36 |
| K330 | 1.03 | -1.45 | 0.55 | 5.28 | 2.80 | 2.48 |

^aRutenyum komplekslerinin birinci oksidasyon potansiyelleri. ^bRutenyum komplekslerinin indirgenme potansiyelleri. ^cFerrosenin potansiyelleri (iç referans elektrodu). ^dRutenyum komplekslerinin HOMO enerji seviyeleri. ^eRutenyum komplekslerinin LUMO enerji seviyeleri. ^fRutenyum komplekslerinin Enerji Band Aralıkları (Band Gap).

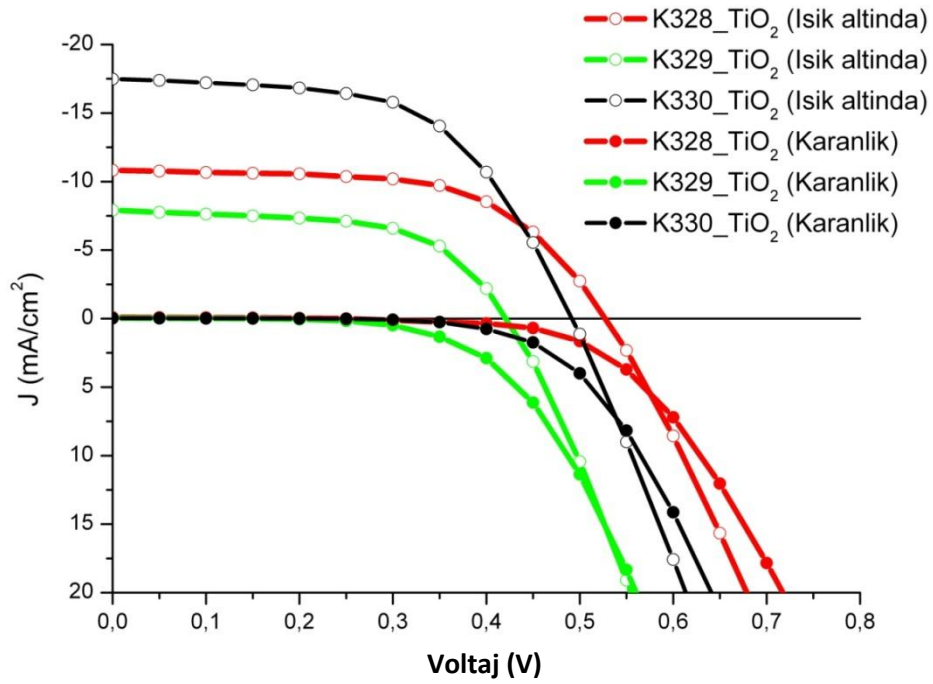


Şekil 4.3. Deneysel olarak belirlenen HOMO – LUMO enerji seviyelerinin şematik gösterimi.

4.3. FOTOVOLTAİK ÖLÇÜMLER

Rutenyum komplekslerinin kullanıldığı DSSC'lerden elde edilen akım-voltaj ($J-V$) eğrileri Şekil 4.3'de ve bunlara ait fotovoltaiik performans parametreleri Tablo 4.3'de listelenmiştir. Boya temelli güneş pillerinin fotovoltaiik performansları 100 mW/cm^2 ve standart küresel AM 1.5 güneş ışınımı altında ölçülmüştür. Bu

şartlar altında K328 ile hazırlanan TiO₂ güneş pilinden elde edilen kısa devre akım yoğunluğu (J_{sc}) 10.82 mA.cm⁻², açık devre voltajı (V_{oc}) 527 mV, dolum faktörü (FF) 0.57 ve toplam dönüşüm verimliliği oranı (η) %3.41 olarak bulunmuştur. K329 için J_{sc} : 7.91 mA cm⁻², V_{oc} : 421 mV, FF: 0.62, η : %1.97, K330 kompleksi içinse bu değerler sırasıyla J_{sc} : 17.48 mA cm⁻², V_{oc} : 490 mV, FF: 0.56 ve buna karşılık gelen toplam dönüşüm verimliliği (η) %4.92 olarak tespit edilmiştir.



Şekil 4.4. Rutenyum kompleksleriyle hazırlanan boya temelli güneş pillerine ait akım-voltaj (J - V) eğrileri.

Tablo 4.3. Rutenyum kompleksleriyle hazırlanan boya temelli güneş pillerinin fotovoltajik performans değerleri.

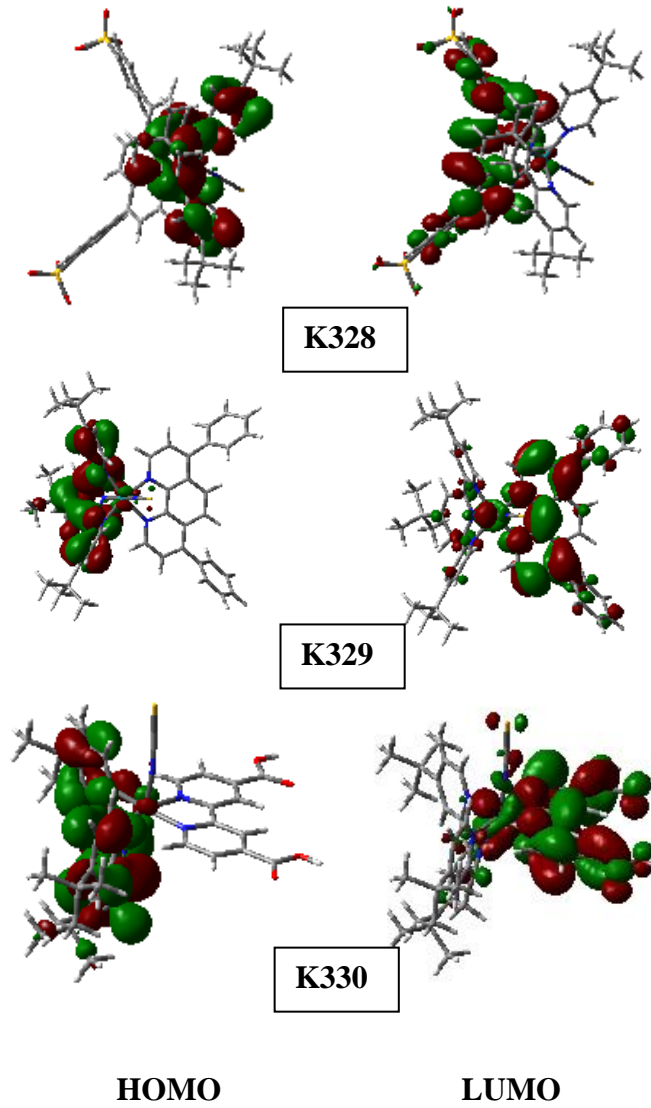
| | J_{sc} (mAcm ⁻²) | V_{oc} (mV) | FF | η (%) |
|-------------|--------------------------------|---------------|------|------------|
| K328 | 10.82 | 527 | 0.57 | 3.41 |
| K329 | 7.91 | 421 | 0.62 | 1.97 |
| K330 | 17.48 | 490 | 0.56 | 4.92 |

K328 ve K330 kompleksinin yarı-iletken yüzeye bağlanması yalnızca sülfonat ve COOH grupları üzerinden gerçekleşmektedir. Ancak bu tür fonksiyonel grupları yapısında barındırmayan K329 kompleksinden %1.97'lik bir verim elde edilmesi kompleksden yarı-iletken yüzeyine elektron transferinde başka faktörlerinde rol oynadığını göstermektedir. Literatürde verilen çalışmalara göre, boya ve metal oksit yüzeyler arasında altı farklı adsorpsiyon şekli görülebilir [46, 47]; (i) yarı-iletken yüzey üzerine boyanın kovalent bağlanması, (ii) elektrostatik etkileşimler, (iii) hidrojen bağı, (iv) moleküllerin kendiliğinden organizasyonu (self-assembly), (v) van der Waals etkileşimleri yoluyla boyanın yüzeye fiziksel adsorpsiyonu, ve (vi) fiziksel tuzaklama [46, 47].

%4.92 ile en yüksek pil verimini veren K330 kompleksin diğerlerine oranla yüksek verim vermesi boyanın yarı-iletken yüzeye kovalent bağla bağlanması ve bu sayede verimli bir elektron transferinin gerçekleşmesi şeklinde açıklanabilir. K328 kompleksi için, sülfonat grubu (SO_3^-) ile yarı iletken yüzey arasında meydana gelen elektrostatik etkileşimler diğerlerine oranla daha baskın olacaktır. Boyanın yarı-iletken yüzeye sülfonat gibi negatif yüklü gruplar üzerinden bağlanma kabiliyeti büyük ölçüde yarı-iletkenin yüzey yükünü etkileyen çözeltinin türüne ve pH'ına bağlıdır. Farklı türde boyaların TiO_2 veya ZnO gibi yarı-iletken yüzeyler üzerine sulfonate grupları üzerinden bağlandığı ve bunun çözelti pH'ının bir fonksiyonu olarak incelendiği çok sayıda çalışma bulunmaktadır [48]. Bu bağlamda boya ile yarı-iletken arasındaki elektrostatik etkileşimlerin çok önemli olduğu söylenebilir. Örneğin, dodesilbensensulfonat molekülleri sülfonat grupları üzerinden kolaylıkla pozitif yüklü TiO_2 nanopartiküller üzerine bağlanabilir [49]. Güçlü bir etkileşim gibi görünse de bu tür bir elektrostatik bağlanma K330 kompleksindeki COOH gruplarının gösterdiği kovalent bağlanma kadar etkili bir elektron transferi sağlamaz. Doğal olarak bu durum pil veriminde belirgin bir farklılığın ortaya çıkmasına neden olmaktadır. K329 kompleksi içinse van der Waals etkileşimleri yoluyla boyanın yüzeye fiziksel adsorpsiyonunun pil verimini etkileyen en önemli parametre olduğu düşünülmektedir.

4.4. DFT HESAPLAMALARI

Şekil 4.4’de rutenyum komplekslerinin DFT metoduyla (B3LYP/LANL2DZ) elde edilmiş moleküler orbitallerin şematik gösterimi verilmektedir. DFT hesaplamaları bileşiklerin HOMO orbitallerinin her üç kompleks için de Ru[tert-butyl-bpy] üzerine delokalize olduğunu göstermektedir. Moleküllerin LUMO enerji seviyeleri ise yarı-iletkenin iletkenlik bandının üzerinde ve K328 kompleksi için L2, K329 için L3 ve –NCS, K330 kompleksi içinse dc bpy ligandı üzerine delokalize ve π^* karakterinde olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.5. Rutenyum komplekslerinin DFT metoduyla (B3LYP/LANL2DZ) elde edilen moleküler orbitallerin şematik gösterimi

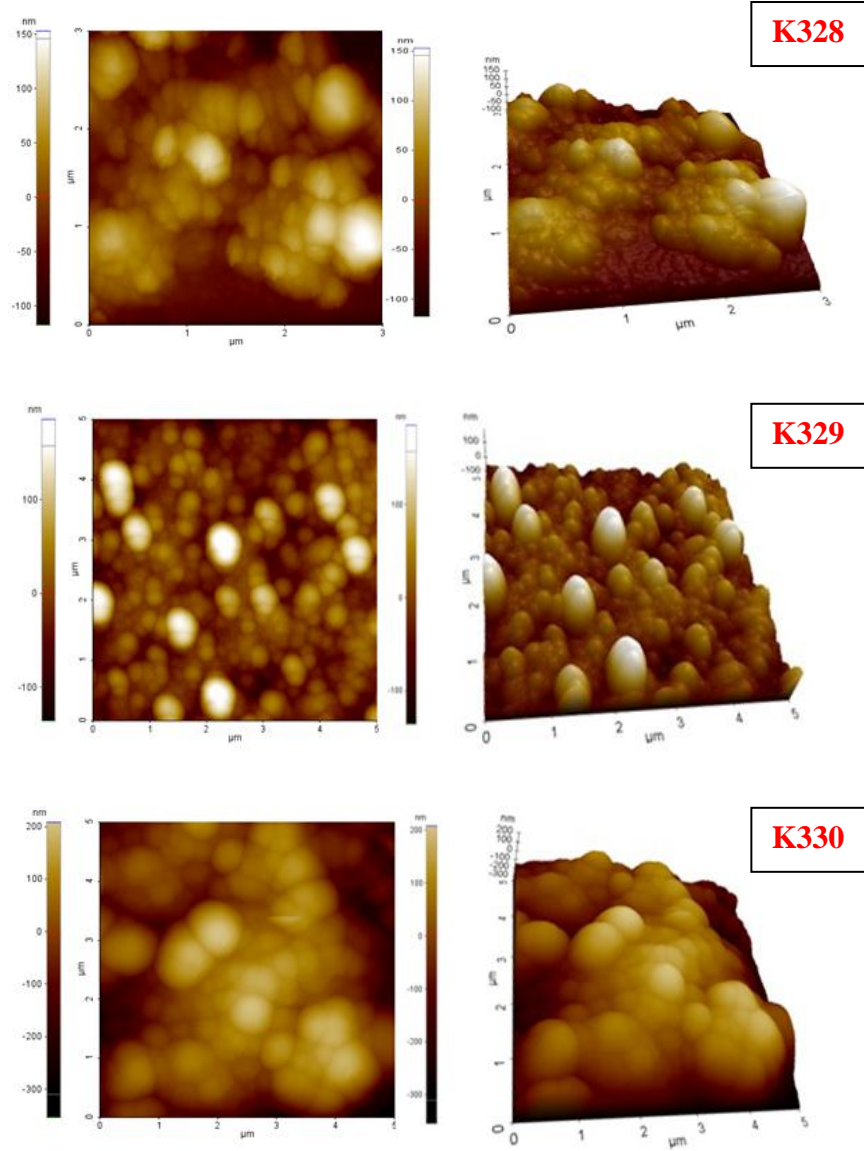
4.5. RUTENYUM KOMPLEKSLERİYLE HAZIRLANAN İNCE FİLMLERİN AFM GÖRÜNTÜLERİ

Organik maddelerin morfolojisi boya temelli güneş pilleri için bir diğer önemli faktördür. Mika üzerindeki rutenyum komplekslerinin ince filmlerinin yüzey morfolojisi non-contact moddaki atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ile incelenmiştir (Şekil.4.5). Bu ölçümler ortam koşullarında ticari bir tarama probu mikroskobu kullanılarak gerçekleştirilmiş ve elde edilen AFM topografik görüntüleri XEI programı kullanarak analiz edilmiştir. Rutenyum komplekslerinin mika yüzey üzerindeki AFM topografik görüntüleri Şekil 4.5’de verilmektedir. Numuneler, komplekslerin belirli bir konsantrasyondaki çözeltilerinin uygun çözücüler içerisinde (K328 ve K329 metanolde, K330 ise asetonda) hazırlanması, mika yüzeyler üzerine damlatma yöntemiyle (drop-casting) kaplanması ve daha sonra hava ortamında oda sıcaklığında kurumaya bırakılmasıyla hazırlanmıştır.

Hidrofilik mika yüzey üzerindeki AFM çalışmaları düzenli küresel yapıların varlığını ortaya koymaktadır (Şekil 4.5). Bu küresel yapılar, K328 ve K330 komplekslerinde bulunan COOH veya SO₃ gibi fonksiyonel grupların güçlü hidrojen bağı oluşturabilmesine ve ayrıca kompleks yapısında bulunan aromatik yapıların π - π etkileşimlerinden kaynaklanmaktadır. Özellikle K329 kompleksine ait AFM görüntülerinde çok daha belirgin küresel yapıların gözlenmesi bu tür organizasyonlarda π - π etkileşimlerinin çok daha baskın olduğunu göstermektedir. Bu durum, K329 kompleksinin van der Waals etkileşimleri yoluyla boyanın yüzeye fiziksel adsorpsiyon yapması ve bu nedenle fotovoltaiik performans çalışmalarında diğer iki komplekse göre daha düşük verim vermesi fikrini destekler niteliktedir.

Beklendiği gibi, film kalınlığı damlatılarak dökülen çözeltinin konsantrasyonuna bağlıdır [50]. Bu ölçümler tekrarlandığında çok küçük

farklılıklarla hemen hemen aynı yapılar gözlenmiştir. Bu küçük farklılıkların en büyük sebebi yüzeye damlatılan çözgenin farklı buharlaşma hızında ortamdan uzaklaşması ve damlatılan yüzeyin kendisinden gelen kusurlardır.



Şekil 4.6. Rutenyum komplekslerinin mika yüzey üzerinde non-contact modda alınmış AFM topografik görüntüleri.

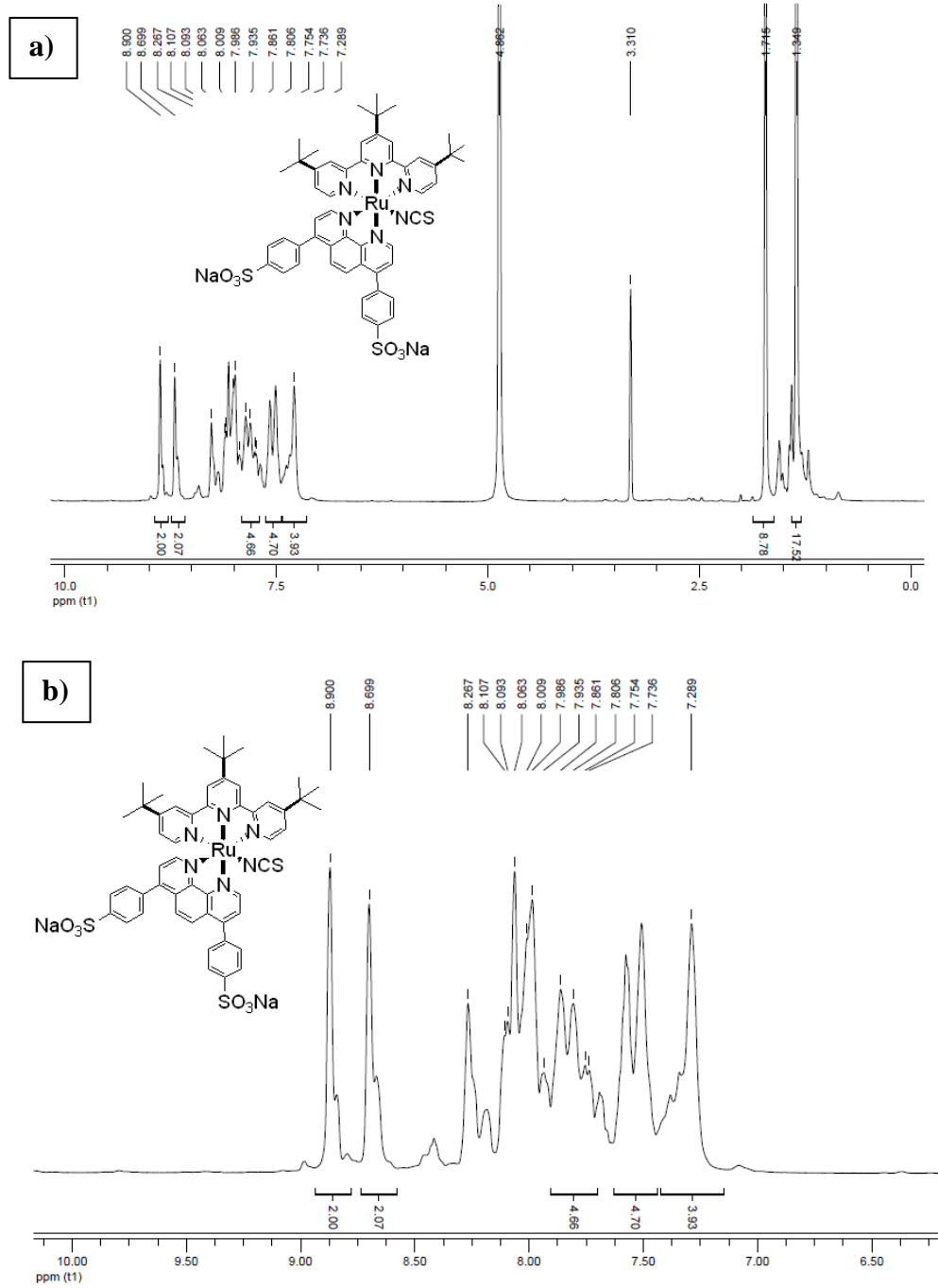
5. SONUÇ VE ÖNERİLER

K328 ve K330 kompleksinin yarı-iletken yüzeye bağlanması yalnızca sülfonat ve COOH grupları üzerinden gerçekleşmektedir. Ancak bu tür fonksiyonel grupları yapısında barındırmayan K329 kompleksinden %1.97'lik bir verim elde edilmesi kompleksden yarı-iletken yüzeyine elektron transferinde başka faktörlerinde rol oynadığını göstermektedir. Literatürde verilen çalışmalara göre, boya ve metal oksit yüzeyler arasında altı farklı adsorpsiyon şekli görülebilir [46, 47]; (i) yarı-iletken yüzey üzerine boyanın kovalent bağlanması, (ii) elektrostatik etkileşimler, (iii) hidrojen bağı, (iv) moleküllerin kendiliğinden organizasyonu (self-assembly), (v) van der Waals etkileşimleri yoluyla boyanın yüzeye fiziksel adsorpsiyonu, ve (vi) fiziksel tuzaklama [46, 47].

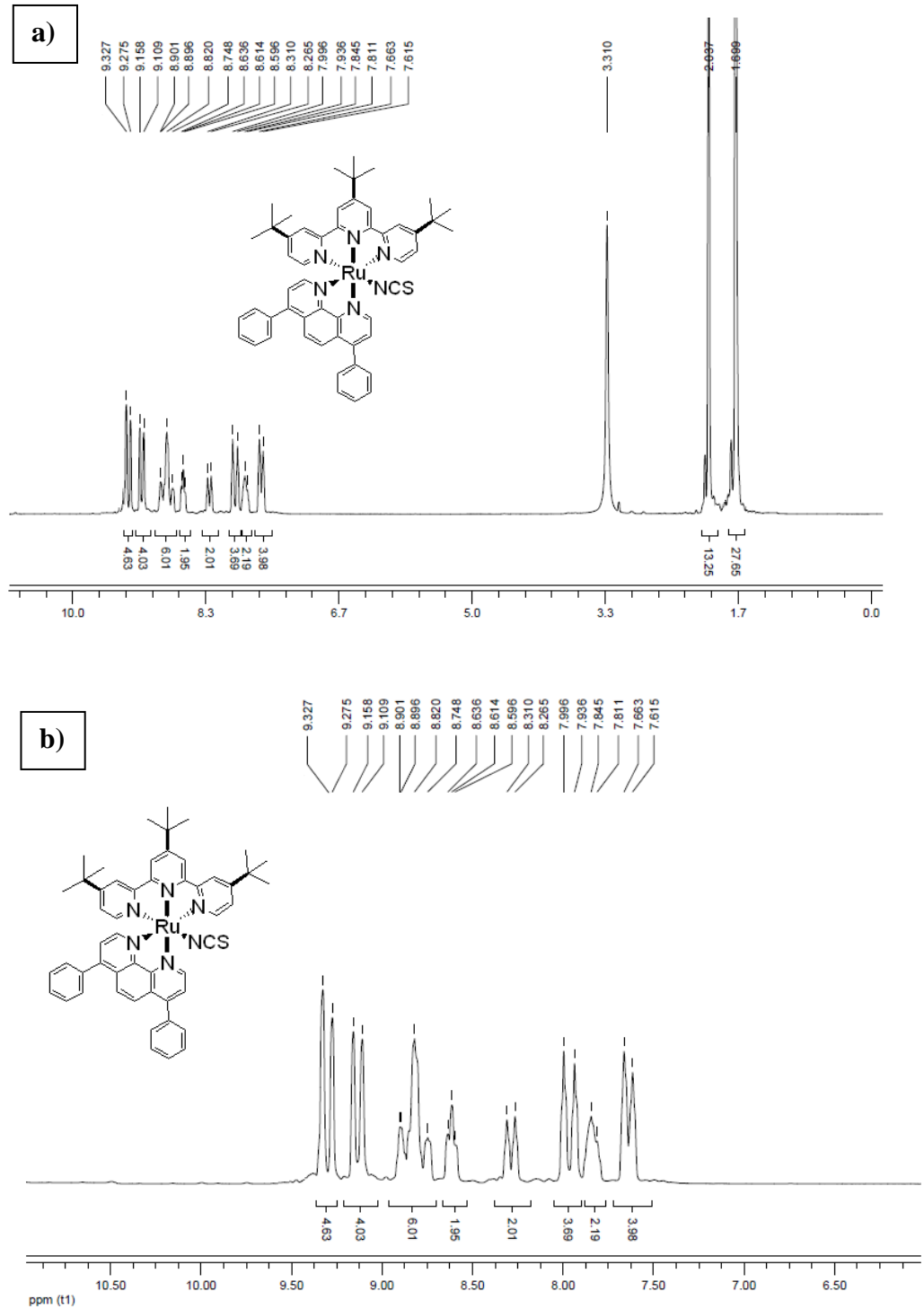
%4.92 ile en yüksek pil verimini veren K330 kompleksin diğerlerine oranla yüksek verim vermesi boyanın yarı-iletken yüzeye kovalent bağla bağlanması ve bu sayede verimli bir elektron transferinin gerçekleşmesi şeklinde açıklanabilir. K328 kompleksi için, sülfonat grubu (SO_3^-) ile yarı iletken yüzey arasında meydana gelen elektrostatik etkileşimler diğerlerine oranla daha baskın olacaktır. Boyanın yarı-iletken yüzeye sülfonat gibi negatif yüklü gruplar üzerinden bağlanma kabiliyeti büyük ölçüde yarı-iletkenin yüzey yükünü etkileyen çözeltinin türüne ve pH'ına bağlıdır. Farklı türde boyaların TiO_2 veya ZnO gibi yarı-iletken yüzeyler üzerine sulfonate grupları üzerinden bağlandığı ve bunun çözelti pH'ının bir fonksiyonu olarak incelendiği çok sayıda çalışma bulunmaktadır [48]. Bu bağlamda boya ile yarı-iletken arasındaki elektrostatik etkileşimlerin çok önemli olduğu söylenebilir. Örneğin, dodesilbensensulfonat molekülleri sülfonat grupları üzerinden kolaylıkla pozitif yüklü TiO_2 nanopartiküller üzerine bağlanabilir [49]. Güçlü bir etkileşim gibi görünse de bu tür bir elektrostatik bağlanma K330 kompleksindeki COOH gruplarının gösterdiği kovalent bağlanma kadar etkili bir elektron transferi sağlamaz. Doğal olarak bu durum pil veriminde belirgin bir farklılığın ortaya çıkmasına neden olmaktadır. K329 kompleksi içinse van der Waals etkileşimleri yoluyla boyanın yüzeye fiziksel adsorpsiyonunun pil verimini etkileyen en önemli parametre olduğu düşünülmektedir.

Özellikle K329 kompleksine ait AFM görüntülerinde çok daha belirgin küresel yapıların gözlenmesi bu tür organizasyonlarda π - π etkileşimlerinin çok daha baskın olduğunu göstermektedir. Bu durum, K329 kompleksinin van der Waals etkileşimleri yoluyla boyanın yüzeye fiziksel adsorpsiyon yapması ve bu nedenle fotovoltajik performans çalışmalarında diğer iki komplekse göre daha düşük verim vermesi fikrini destekler niteliktedir.

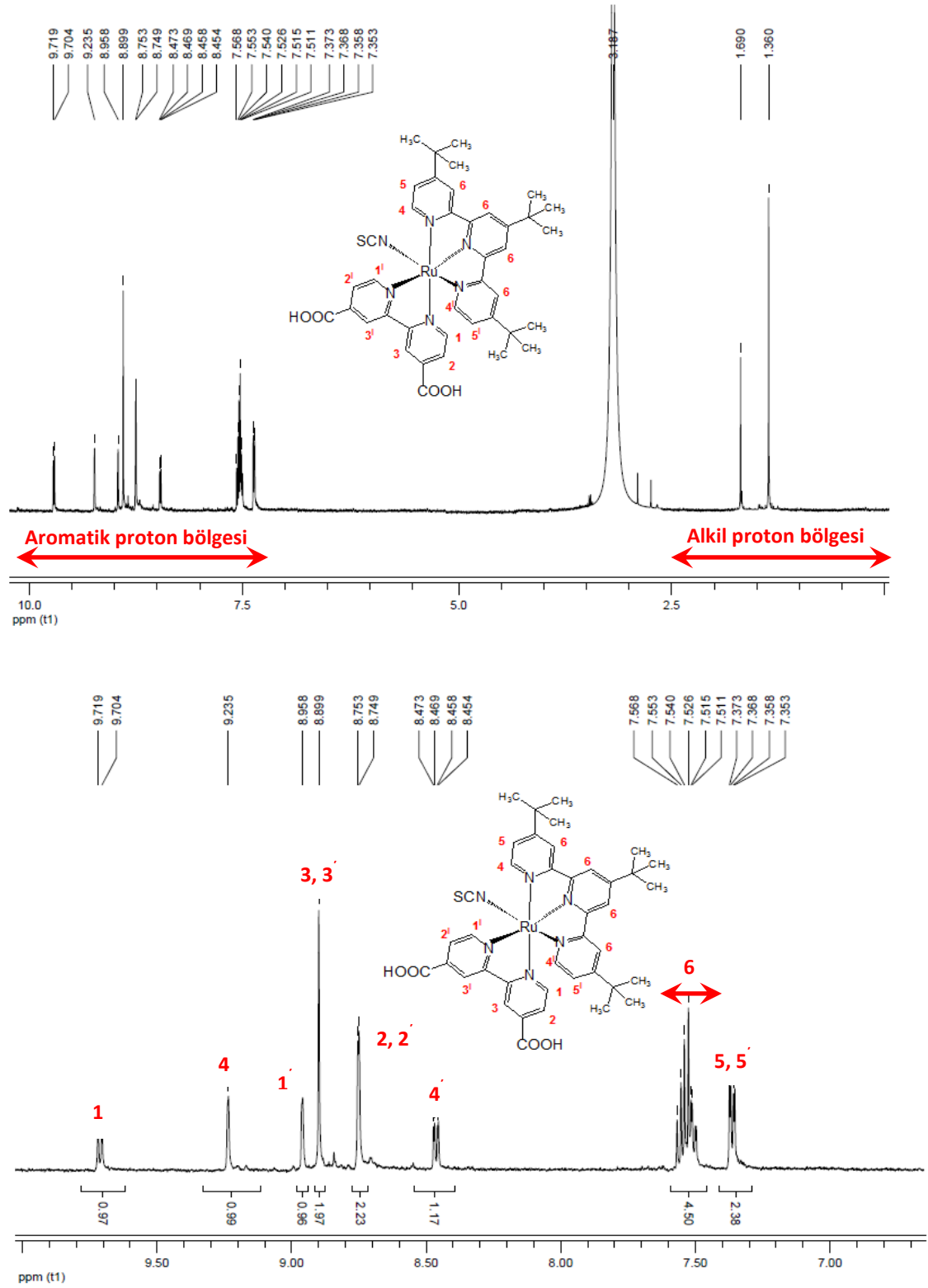
Mevcut güneş pilini oluşturan yarı-iletken ve redoks çifti gibi bileşenlerde yapılacak değişikliklerle pil veriminin daha da artırılması mümkündür. İlerleyen dönemlerde bununla ilgili çalışmalar yapılması planlanmaktadır.



Şekil 5.1. K328 kompleksine ait ¹H-NMR spektrumu (400 MHz; CD₃OD-d⁴). a) Tüm spektrum, b) aromatik protonlara ait bölgenin genişletilmiş hali.



Şekil 5.2. K329 kompleksine ait ^1H -NMR spektrumu (400 MHz; $\text{CD}_3\text{OD}-d^4$). a) Tüm spektrum, b) aromatik protonlara ait bölgenin genişletilmiş hali.



Şekil 5.3. K330 kompleksine ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (400 MHz; DMSO-d^6). a) Tüm spektrum, b) aromatik protonlara ait bölgenin genişletilmiş hali.

KAYNAKLAR

- [1] Tanaka, N., ‘‘Global Energy Trends in The Reference Scenario’’, World Energy Outlook, France, 75, (2009).
- [2] Gratzel, M., ‘‘Recent Advances in Sensitized Mesoscopic Solar Cells’’, Am. Chem. Soc., 42, 1788-1798 (2009).
- [3] Desilvestro, J., Grätzel, M., Kavan, L., Moser, J. E., Augustynski, J., ‘‘Highly efficient sensitization of titanium dioxide’’ J. Am. Chem. Soc., 107, 2988–2990, (1985).
- [4] Vlachopoulos, N., Liska, P., Augustynski, J., Grätzel, M., ‘‘Very efficient visible light energy harvesting and conversion by spectral sensitization of high surface area polycrystalline titanium dioxide films’’ J. Am. Chem. Soc., 110, 1216–1220 (1988).
- [5] S O’Regan, B., Grätzel, M., ‘‘A low-cost, high efficiency solar cell based on dye sensitized colloidal TiO₂ films’’ Nature, 335, 737–740 (1991).
- [6] Nazeeruddin, Md. K., Kay, A., Rodicio, I., Humphrey-Baker, R., Müller, E., Liska, P., Vlachopoulos, N., Gratzel, M., ‘‘Conversion of light to electricity by cis-X₂ bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate)ruthenium(II) charge transfer sensitizer (X = Cl⁻, Br⁻, I⁻, CN⁻, and SCN⁻) on nanocrystalline TiO₂ electrodes’’ J. Am. Chem. Soc., 115, 6382–6390 (1993).
- [7] Bach, U.; Lupo, D., Comte, P., Moser, J. E., Weissortel, F., Salbeck, J., Spreitzer, H., Gratzel, M., ‘‘Solid state dye sensitized cell showing high photon to current conversion efficiencies’’ Nature, 395, 550 (1998).
- [8] Gratzel, M., ‘‘Photoelectrochemical cells’’ Nature, 414, 338–344 (2001).
- [9] Qin, P., Linder, M., Brinck, T., Boschloo, G.; Hagfeldt, A., Sun, L., ‘‘High incident photon-to-current conversion efficiency of p-type dye-sensitized solar cells based on NiO and organic chromophores’’ Adv. Mater, 21, 1–4 (2009).
- [10] Nusbaumer, H., Zakeeruddin, S. M., Moser, J.-E.; Gratzel, M., Chem.sEur. J., 9, 3756–3763 (2003).
- [11] Brugnati, M., Caramori, S., Cazzanti, S.; Marchini, L., Argazzi, R., Bignozzi, C. A., Int.J. Photoenergy, 2, 80756/1–80756/10 (2007).

- [12] Zhang, Z, Chen, P., Murakami, T. N., Zakeeruddin, S. M., Gratzel, M., *Adv. Funct.Mater.*, 18, 341–346 (2008).
- [13] Nazeeruddin, Md. K., Pechy, P., Renouard, T., Zakeeruddin, S. M., Humphry- Baker,R., Comte, P., Liska, P.; Cevey, L., Costa, E., Shklover, V., Spiccia, L., Deacon, G. B., Bignozzi, C. A., Gratzel, M., “Engineering of efficient panchromatic sensitizers for nanocrystalline TiO₂-based solar cells” *J. Am. Chem. Soc.*, 123, 1613–1624 (2001).
- [14] Chiba, Y., Islam, A., Watanabe, Y., Komiya, R., Koide, N., Han, L., “Dye sensitized solar cells with conversion efficiency of 11.1%” *Jpn. J. Appl. Phys.*, 45, 24– 28 (2006).
- [15] J. H. Heo, S. H. Im, J. H. Noh, T. N. Mandal, C. S. Lim, J. A. Chang, Y. H. Lee, H. J. Kim, A.,Sarkar, Md. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, S. I. Seok. *Nature Photonics*, 7, 486- 491 (2013).
- [16] Chen, C. Y., Wu, S. J., Wu, C. G., Chen, J.-G., Ho, K. C., “A ruthenium complex with super-high light-harvesting capacity for dye-sensitized solar cells” *Angew. Chem.* , 45, 5822–5825 (2006).
- [17] Chen, C. Y., Wu, S. J., Wu, C. G., Chen, J. G., Ho, K. C., “A new route to enhance the light-harvesting capability of ruthenium complexes for dye-sensitized solar cells” *Adv. Mater.*, 19 (22), 3888–3891 (2007).
- [18] Chen, C. Y., Wu, S. J., Wu, C. G., Chen, J. G., Ho, K. C., “New ruthenium complexes containing oligoalkylthiophene-substituted 1,10-phenanthroline for nanocrystalline dye-sensitized solar cells” *Adv. Funct. Mater.*, 17 (1), 29–36 (2007).
- [19] Gao, F., Wang, Y., Zhang, J., Shi, D.,Wang, M., Humphry-Baker, R.,Wang, P., Zakeeruddin, S. M., Gratzel, M., “A new heteroleptic ruthenium sensitizer enhance the absorptivity of mesoporous titania film for a high efficiency dye-sensitized solar cell” *Chem. Commun.*, 2635–2637 (2008).
- [20] Qin, H., Wenger, S., Xu, M., Gao, F., Jing, X., Wang, P., Zakeeruddin, S. M., Gratzel, M., “An organic sensitizer with a fused dithienothiophene unit for efficient and stable dye-sensitized solar cells” *J. Am. Chem. Soc.*, 130 (29), 9202–9203 (2008).
- [21] 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., 130 (32), 10720–10728 (2008).
- [22] Cao, Y., Bai, Y., Yu, Q., Cheng, Y., Liu, S., Shi, D., Gao, F., Wang, P., “Dye-sensitized solar cells with a high absorptivity ruthenium sensitizer featuring a 2-(hexylthio)thiophene conjugated bipyridine” J. Phys. Chem. C., 113, 6290–6297 (2009).
- [23] Abboto, A., Barolo, C., Bellotto, L., De Angelis, F., Gratzel, M., Manfredi, N., Marinzi, C., Fantacci, S., Yum, J.-H., Nazeeruddin, Md. K., “ Electron-rich heteroaromatic conjugated bipyridine based ruthenium sensitizer for efficient dye-sensitized solar cells” Chem. Commun., DOI: 10.1039/b900208a (2008).
- [24] Choi, H., Baik, C., Kim, S., Kang, M.-S., Xu, X., Kang, H. S., Kang, S.- O., Ko, J. J., Nazeeruddin, Md. K., Gratzel, M., “ Molecular engineering of hybrid sensitizers incorporating an organic antenna into ruthenium complex and their application in solar cells” New J. Chem., 32 (12), 2233–2237 (2008).
- [25] Bessho, T., Yoneda, E., Yum, J.-H., Guglielmi, M., Tavernelli, I., Imai, H., Rothlisberger, U., Nazeeruddin, Md. K., Gratzel, M., “ New paradigm in molecular engineering of sensitizers for solar cell applications” J. Am. Chem. Soc., 131 (16), 5930–5934 (2009).
- [26] Imahori, H., Umeyama, T., Ito, S., “Large π -aromatic molecules as potential sensitizers for highly efficient dye-sensitized solar cells” Acc. Chem. Res., DOI: 10.1021/ar900034t (2009).
- [27] Ito, S., Miura, H., Uchida, S., Takata, M., Sumioka, K., Liska, P., Comte, P., Pechy, P., Gratzel, M., “High-conversion-efficiency organic dye-sensitized solar cells with a novel indoline dye” Chem. Commun., 5194–5196 (2008).
- [28] Zhang, G., Bala, H., Cheng, Y., Shi, D., Lv, X., Yu, Q., Wang, P., “High efficiency and stable dye-sensitized solar cells with an organic chromophore featuring a binary π -conjugated spacer” Chem. Commun., 2198–2200 (2009).
- [29] Yum, J.-H., Hagberg, D. P., Moon, S.-J., Karlsson, K. M., Marinado, T., Sun, L., Hagfeldt, A., Nazeeruddin, Md. K., Gratzel, M., “A light-resistant organic sensitizer for solar-cell applications” Angew. Chem., 48, 1576–1580 (2009).
- [30] Xu, M., Li, R., Pootrakulchote, N., Shi, D., Guo, J., Yi, Z., Zakeeruddin, S.- M., Gratzel, M., Wang, P., “Energy-level and molecular engineering of

- organic D- π -A sensitizers in dye-sensitized solar cells” J. Phys. Chem. C, 112 (49), 19770–19776 (2008).
- [31] Xu, M., Wenger, S., Bala, H., Shi, D., Li, Renzhi, Z.-Y., Zakeeruddin, S.-M., Gratzel, M., Wang, P., “Tuning the energy level of organic sensitizers for high-performance dye-sensitized solar cells” J. Phys. Chem. C., 113 (7), 2966–2973 (2009).
- [32] Choi, H., Baik, C., Kang, S. O., Ko, J.-J., Kang, M.-S., Nazeeruddin, Md. K., Gratzel, M., “Highly efficient and thermally stable organic sensitizers for solvent-free dye-sensitized solar cells” Angew. Chem., 47 (2), 327–330 (2008).
- [33] Rhee, Y. M., Head-Gordon, M., “Scaled second-order perturbation corrections to configuration interaction singles: Efficient and reliable excitation energy methods” J. Phys. Chem., 111, 5314–5326 (2007).
- [34] Galoppini, E., Rochford, J., Chen, H., Saraf, G., Lu, Y., Hagfeldt, A., Boschloo, G. “Fast electron transport in metal organic vapor deposition grown dye-sensitized ZnO nanorod solar cells” J. Phys. Chem., 110, 16159–16161 (2006).
- [35] Shankar, K., Bandara, J., Paulose, M., Wietasch, H., Varghese, O. K., Mor, G. K., LaTempa, T. J., Thelakkat, M., Grimes, C. A., “ Highly efficient solar cells using TiO₂ nanotube arrays sensitized with a donor-antenna dye” Nano Lett., 8, 1654–1659 (2008).
- [36] Macak, J. M., Ghicov, A., Hahn, R., Tsuchiya, H., Schmuki, P., “Photoelectrochemical properties of N-doped self-organized titania nanotube layers with different thicknesses” J. Mater. Res., 21, 2824–2828 (2006).
- [37] Rothenberger, G., Comte, P., Gratzel, M., “A contribution to the optical design of dye-sensitized nanocrystalline solar cells” Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 58, 321–336 (1999).
- [38] Colodrero, S., Mihi, A., Haggman, L., Ocana, M., Boschloo, G., Hagfeldt, A., “Miguez, H. Porous one-dimensional photonic crystals improve the power-conversion efficiency of dye-sensitized solar cells” Adv. Mater., 21, 764–770 (2009).
- [39] Ocañoğlu, K. “Organometalik Fotosensörlerin Sentezi ve Foto-Organik Kimyasal Çalışmalar”, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 625.05.04., (2006).
- [40] Becke, A.D., “Density-functional thermochemistry.III. The role of exact exchange” J. Chem. Phys., 98, 5648-5652 (1993).

- [41] Lee, C., Yang, W., Parr, R. G., “Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density” *Phys. Rev.*, 37, 785-789 (1988).
- [42] Hay, P. J., Willard, R.W., “Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for the transition metal atoms Sc to Hg” *J. Chem. Phys.*, 82, 270-283 (1985).
- [43] Krishnan, R., Binkley, J. S., Seeger, R.; Pople, J. A., “Self-consistent molecular orbital correlated wave functions” *J. Chem. Phys.*, 72, 650-654 (1980).
- [44] Runge, E., Gross, E. K. U. Density-Functional Theory for Time-Dependent Systems, *Phys. Rev. Lett.*, 52, 997-1000 (1984).
- [45] K. Kalyanasundaram, M. Grätzel, *Coord. Chem. Rev.* 177 347–414 (1998).
- [46] S. Agrawal, N. J. English, K. Ravindranathan Thampi, J. M. D. MacElroy, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14 12044-12056 (2012).
- [47] K. Rajeshwara, M. E. Osugi, W. Chanmanee, C. R. Chenthamarakshan, M. V. B. Zaroni, P. Kajitvichyanukul, R. Krishnan-Ayer, *J Photoch Photobio C: Photochemistry Reviews* 9, 171–192 (2008).
- [48] G. Ramakrishna, H. N. Ghosh, *Langmuir* 19, 505-508 (2003).
- [49] K. Ocakoglu, S. Okur, *Sensors and Actuators B-Chemistry*, 151 223–228 (2010).

EKLER

| | Sayfa |
|---------------------------------|--------------|
| 2.1. Verim formülü..... | 8 |
| 2.2. Dolum Faktörü Formülü..... | 8 |

ÖZGEÇMİŞ VE ESERLER LİSTESİ

Adı Soyadı: Selcan SÖĞÜT

Doğum Tarihi: 01/01/1988

Öğrenim Durumu: Yüksek lisans

| Derece | Bölüm/Program | Üniversite | Yıl |
|---------------|---|--|-----------|
| Lise | Fen Bilimleri | 19 Mayıs Süper Lisesi | 2002-2006 |
| Lisans | Fen-Edebiyat Fak./Kimya | Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi | 2007-2011 |
| Yüksek Lisans | Fen Bilimleri Enstitüsü/Nanoteknoloji ve İleri Malzemeler ABD | Mersin Üniversitesi | 2012-2014 |

(Varsa) Görevler:

| Görev Unvanı | Görev Yeri | Yıl |
|--------------|------------|-----------|
| | | XXXX-XXXX |

ESERLER (Makaleler ve Bildiriler)

- [1] Ocakoglu, K., Sogut, S., Sarica, H., Guloglu, P., Erten, E. S., “ Influences of the electron donor groups on the properties of thiophene-pyrrole-thiophene and tert-butyl based new ruthenium II bipyridyl sensitizers for DSSCs and DFT studies”, Synthetic Metals, Volume 174, 15 June 2013
- [2] Erten, E. S., Sogut, S., Ocakoglu, K., “Synthesis of novel ruthenium II phenanthroline complex and its application to TiO₂ and ZnO nanoparticles on the electrode of dye sensitized solar cells”, Materials Science in Semiconductor Processing, Volume 23, July 2014