

Güneş Pili İçin Elektrot Aktif Materyal Tasarımı

Yağmur Dumlu

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Ekim 2024



Electrode Active Material Design for Solar Cell

Yağmur Dumlu

MASTER OF SCIENCE THESIS

Department of Chemistry

October 2024

Güneş Pili İçin Elektrot Aktif Materyal Tasarımı

Yağmur Dumlu

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği Uyarınca

Kimya Anabilim Dalı

Fizikokimya Bilim Dalında

YÜKSEK LİSANS TEZİ

olarak hazırlanmıştır.

Danışman: Prof. Dr. Evrim HÜR

İkinci Danışman: Doç. Dr. Kamuran GÖRGÜN

Ekim 2024

ONAY

Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi Yağmur Dumlu'nun YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı “Güneş Pili İçin Elektrot Aktif Materyal Tasarımı” başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek oybirliği ile kabul edilmiştir.

Danışman : Prof. Dr. Evrim HÜR

İkinci Danışman : Doç. Dr. Kamuran GÖRGÜN

Yüksek Lisans Tez Savunma Jürisi:

Üye: Prof. Dr. Evrim HÜR

Üye: Prof. Dr. Aysel YURT ŞEN

Üye: Doç. Dr. Emel ERMİŞ

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Fatma TÜRMEK

Enstitü Müdürü

ETİK BEYAN

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kılavuzuna göre, Prof. Dr. Evrim Hür ve Doç. Dr. Kamuran Görgün danışmanlığında hazırlamış olduğum “Güneş Pili İçin Elektrot Aktif Materyal Tasarımı” başlıklı Yüksek Lisans tezimin özgün bir çalışma olduğunu; tez çalışmamın tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallarına uygun davrandığımı; tezimde verdiğim bilgileri, verileri akademik ve bilimsel ilke ve kurallara uygun olarak elde ettiğimi; tez çalışmamda yararlandığım eserlerin tümüne atıf yaptığımı ve kaynak gösterdiğimi ve bilgi, belge ve sonuçları bilimsel etik ilke ve kurallara göre sunduğumu beyan ederim. 01/10/2024

Yağmur Dumlu

İmza

ÖZET

Bu çalışmada, elektron verici, elektron alıcı ve π boşluk oluşturucu gruplar sırasıyla; karbazol, siyanoasetik asit, tiyofen ve furan birimlerini içeren yeni organik monomerler tasarlanmış ve sentezlenmiştir. Sentezlenen 2-siyano-3-[5-(9-oktil-9H-karbazol-3-il)-tiyofen-2-il]-akrilik asit (1ThCzSA), 3-(5-{6-[5-(2-karboksi-2-siyano-vinil)-tiyofen-2-il]-9-oktil-9H-karbazol-3-il}-tiyofen-2-il)-2-siyano-akrilik asit (2ThCzSA), 2-siyano-3-[5-(9-oktil-9H-karbazol-3-il)-furan-2-il]-akrilik asit (1FuCzSA), 3-(5-{6-[5-(2-karboksi-2-siyano-vinil)-furan-2-il]-9-oktil-9H-karbazol-3-il}-furan-2-il)-2-siyano-akrilik asit (2FuCzSA) karbazol türevli monomerlerin spektroskopik karakterizasyonları FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ile analiz edilmiştir. Karakterizasyon çalışmaları ile yapıları aydınlatılan bileşiklerin (1ThCzSA, 2ThCzSA, 1FuCzSA, 2FuCzSA) hazır alınan ve fotoanot olarak kullanılan Titan (IV) oksit (TiO₂) ile Boya Duyarlı Güneş Pili (BDGP) fabrikasyonları yapılmıştır. Tüm BDGP'lerin akım-voltaj (J-V) ölçümleri, AM 1,0 G (100 mW/cm²) aydınlatma koşullarında solar simülatör cihazı gerçekleştirilmiştir. Güneş pili performansını etkileyen açık devre voltajı (V_{oc}), kısa devre akımı (I_{sc}), dolun faktörü (FF) ve güç dönüşüm verimliliği (% η) değerleri ölçülmüştür. Sentezlenen monomerlerden; 1ThCzSA, 2ThCzSA ve bu monomerlerin karbazol ile kopolimerleri dönüşümlü voltametri yöntemi (CV) kullanılarak indiyum katkılı kalay oksit (ITO) yüzeyinde sentezlenmiştir. Elektrokimyasal sentezler tetrabutilamonyum heksaflorofosfat (TBAPF₆) ve tetraetilamonyum tetrafloroborat (TEABF₄) içeren diklorometan:asetonitril (DCM:ACN) çözücü karışımlarında iki farklı ortamda gerçekleştirilmiştir. ITO yüzeyinde elde edilen filmlerin elektrokimyasal yöntemle karakterizasyonları yapılmıştır. Ayrıca bu filmlerin yüzey morfolojik özellikleri taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak incelenmiştir. Dönüşümlü voltametri yöntemi ile filmlerin redoks parametreleri, elektroaktif özellikleri ve elektrokararlılıkları incelenerek güneş pillerinde elektrot aktif materyal olarak kullanımının uygunluğu araştırılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Güneş pilleri, Karbazol, Elektropolimerizasyon, İletken polimerler, BDGP.

SUMMARY

In this study, new organic monomers containing carbazole, cyanoacetic acid, thiophene and furan units as electron donor, electron acceptor and π spacer groups, respectively, were designed and synthesized. Synthesized 2-cyano-3-[5-(9-octyl-9H-carbazol-3-yl)-thiophen-2-yl]acrylic acid (1ThCzSA), 3-(5-{6-[5-(2-carboxy-2-cyano-vinyl)thiophen-2-yl]-9-octyl-9H-carbazol-3-yl}-thiophen-2-yl)-2-cyano-acrylic acid (2ThCzSA), 2-cyano-3-[5-(9-octyl-9H-carbazol-3-yl)-furan-2-yl]-acrylic acid (1FuCzSA), The structures of 3-(5-{6-[5-(2-carboxy-2-cyano-vinyl)-furan-2-yl]-9-octyl-9H-carbazol-3-yl}-furan-2-yl)-2-cyano-acrylic acid (2FuCzSA) carbazole derived monomers were analyzed by FT-IR, ^1H NMR, ^{13}C -NMR. The structures of the compounds (1ThCzSA, 2ThCzSA, 1FuCzSA, 2FuCzSA) whose structures were characterized by characterization studies were prepared and fabricated Dye Sensitized Solar Cell (DSSC) with Titan (IV) oxide (TiO_2) used as photoanode. Current-voltage (J-V) measurements of all BDGPs were performed in a solar simulator under AM 1.0 G (100 mW/cm^2) lighting conditions. Open circuit voltage (V_{oc}), short circuit current (I_{sc}), filling factor (FF) and power conversion efficiency (%) values that affect solar cell performance were measured. The synthesized monomers; 1ThCzSA, 2ThCzSA and their copolymers with carbazole were synthesized on indium-doped tin oxide (ITO) surface using the method of cyclic voltammetry (CV). Electrochemical syntheses were carried out in two different solvent mixtures of dichloromethane:acetonitrile (DCM:ACN) containing tetrabutylammonium hexafluorophosphate (TBAPF_6) and tetraethylammonium tetrafluoroborate (TEABF_4). The films obtained on the ITO surface were characterized by electrochemical method. In addition, the surface morphological properties of these films were investigated using scanning electron microscopy (SEM). The redox parameters, electroactive properties and electrostability of the films were investigated by alternating voltammetry method and their suitability for use as electrode active materials in solar cells was investigated.

Keywords: Solar cells, Carbazole, Electropolymerization, Conductive polymer, DSSC.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca ilgisini ve desteğini üzerimde eksik hissetmediğim her zaman yanımda olan, bana inanan ve güvenen danışman hocam Sayın Prof. Dr. Evrim HÜR'e sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar çalışmalarım boyunca desteğini emeğini esirgemeyen, her zaman yanımda olan, bana inanan yolumu aydınlatan eş danışman hocam Sayın Doç. Dr. Kamuran GÖRGÜN'e sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam süresince değerli bilgileri ve destekleri için Sayın Dr. Merve YANDIMOĞLU'na sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar hayatımı renklendiren, bana destek olan, yardımlarını esirgemeyen lab arkadaşlarıma çok teşekkür ederim.

Eskişehir Teknik Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik bölümünde Prof. Dr. Müjdat ÇAĞLAR'a, güneş pili ölçümlerini alma imkânı tanıdıkları için teşekkür ederim.

Hayatım boyunca aldığım kararları destekleyen, beni bu günlere getiren canım annem Şerefnur DURLU, canım babam Süleyman DURLU'ya ve bu süreçte beni hiç yalnız bırakmayan canım ikizim Damla DURLU'ya en derin sevgi ve teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	vi
SUMMARY	vii
TEŞEKKÜR	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xvi
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	3
3. GENEL BİLGİLER	8
3.1. Güneş Pillerinin Tarihçesi	10
3.1.1. Güneş pilinin kullanım alanları	12
3.1.2. Güneş pilinin çalışma prensibi	13
3.1.3. Güneş pili çeşitleri	14
3.1.3.1. <u>Birinci nesil güneş pilleri</u>	15
3.1.3.2. <u>İkinci nesil güneş pilleri</u>	17
3.1.3.3. <u>Üçüncü nesil güneş pilleri</u>	17
3.2. Boya Duyarlı Güneş Pilleri (BDGP)	17
3.2.1. Fotoanot	19
3.2.2. İletken cam elektrotlar	20
3.2.3. Elektrolit	20
3.2.4. Boya/Duyarlaştırıcı	20
3.2.5. Karşıt elektrot	21
3.2.6. Boya duyarlı güneş pillerinin (BDGP) çalışma prensibi	22
3.3. BDGP Parametreleri	22
3.3.1. Kısa devre akımı (I_{sc})	23
3.3.2. Açık Devre Gerilimi (V_{oc})	24
3.3.3. Dolum faktörü (FF)	24
3.3.4. Güç dönüşüm verimliliği	25

İÇİNDEKİLER

Sayfa

3.4. İletken Polimerler	25
3.4.1. İletken polimerlerin sentez yöntemleri	29
3.4.1.1. <u>Kimyasal polimerizasyon</u>	30
3.4.1.2. <u>Elektrokimyasal polimerizasyon</u>	30
3.4.2. Elektrokimyasal polimerizasyon için sentez yöntemleri	32
3.4.2.1. <u>Dönüşümlü voltametri (CV)</u>	32
3.4.2.2. <u>Kronoamperometri (CA)</u>	33
3.4.2.3. <u>Kronopotansiyometri (CP)</u>	33
3.4.3. İletken polimerlerin iletkenlik mekanizması	34
3.4.4. Karbazol ve polikarbazoller	35
4. MATERYAL VE YÖNTEM	39
4.1. Sentetik Olarak Monomerlerin Elde Edilmesi	39
4.2. Monomer Sentezi ve Karakterizasyon Çalışmaları	41
4.3. Hedeflenen Bileşiklerin Sentez Aşamaları	42
4.4. BDGP Fabrikasyonu	53
4.5. Elektropolimerlerin Sentezi ve Karakterizasyon Çalışmaları	53
4.5.1. Elektrokimyasal çalışmalarda kullanılan cihaz ve hücre sistemi	53
4.5.2. Deneyde kullanılan çözücü ve elektrolit çiftleri	55
4.5.3. Monomerlerin elektrokimyasal sentezi	56
4.5.3.1. <u>PCz1'in elektrokimyasal sentezi</u>	56
4.5.3.2. <u>P(1ThCzSA)'nın elektrokimyasal sentezi</u>	57
4.5.3.3. <u>P(1ThCzSA-co-Cz)'nin elektrokimyasal sentezi</u>	57
4.5.3.4. <u>PCz2'nin elektrokimyasal sentezi</u>	57
4.5.3.5. <u>P(2ThCzSA)'nın elektrokimyasal sentezi</u>	58
4.5.3.6. <u>P(2ThCzSA-co-Cz)'nin elektrokimyasal sentezi</u>	59
4.6. Elde Edilen Elektropolimer Filmlerinin Elektrokimyasal Karakterizasyonu	60
4.7. Monomerlerin ve elektropolimerlerin HOMO-LUMO enerji seviyelerinin hesaplanması	60
4.8. Elektropolimerlerin Morfolojik Karakterizasyonu	61
5. BULGULAR VE TARTIŞMA	62

İÇİNDEKİLER

Sayfa

5.1. Monomerlerin Sentezi ve Karakterizasyonu	62
5.2. Sentezlenen Monomerlerin Spektroskopik Karakterizasyonları	65
5.2.1. Sentezlenen bileşiklerin FT-IR karakterizasyonları	65
5.2.2. Sentezlenen bileşiklerin ¹ H NMR ve ¹³ C NMR spektrum yorumları	67
5.3. Sentezlenen Monomerlerin Fotofiziksel Özellikleri	71
5.4. BDGP' lerinin Akım Yoğunluğu-Voltaj Karakteristikleri	73
5.5. Elektropolimerlerin Elektrokimyasal Sentezi	74
5.5.1. PCz1'in elektrokimyasal sentezi	75
5.5.2. P(1ThCzSA)'nın elektrokimyasal sentezi	76
5.5.3. P(1ThCzSA-co-Cz)'nin elektrokimyasal sentezi	77
5.5.4. PCz2'nin elektrokimyasal sentezi	79
5.5.5. P(2ThCzSA)'nın elektrokimyasal sentezi	80
5.5.6. P(2ThCzSA-co-Cz)'nin elektrokimyasal sentezi	81
5.6. Elektropolimerlerin Elektrokimyasal Karakterizasyonları	83
5.6.1. PCz1'in elektrokimyasal karakterizasyonu	83
5.6.2. P(1ThCzSA)'nın elektrokimyasal karakterizasyonu	84
5.6.3. P(1ThCzSA-co-Cz)'nin elektrokimyasal karakterizasyonu	85
5.6.4. PCz2'nin elektrokimyasal karakterizasyonu	85
5.6.5. P(2ThCzSA)'nın elektrokimyasal karakterizasyonu	86
5.6.6. P(2ThCzSA-co-Cz)'nin elektrokimyasal karakterizasyonu	87
5.7. Elde Edilen Elektropolimerlerin Morfolojik Karakterizasyonları	89
5.8. Elektropolimerlerin HOMO-LUMO enerjilerinin hesaplanması	93
6. SONUÇ VE ÖNERİLER	95
KAYNAKLAR DİZİNİ	97
EK AÇIKLAMALAR	110
Ek Açıklama-A: FT-IR Spektrumları	110
Ek Açıklama-B: ¹ H-NMR Spektroskopisi Analiz Raporları	115
Ek Açıklama-C: ¹³ C-NMR Spektrumları	122

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Koumura ve çalışma arkadaşlarının sentezlediği MK-1, MK-2 ve MK-3 boya moleküllerinin kimyasal yapısı	3
2.2. Gupta ve ekibinin sentezlediği CSG-1, CSG-2 ve CSG3 boyar maddelerinin kimyasal yapısı.....	4
2.3. Grisorio ve ekibinin sentezlediği DYE1 ve DYE2'nin kimyasal yapısı	5
2.4. He ve ekibinin sentezlediği karbazol türevli organik boyaların kimyasal yapısı	6
3.1. Yenilenebilir enerji kaynakları	8
3.2. Boya duyarlı güneş pilinin çalışma prensibi.....	14
3.3. Güneş pillerinin sınıflandırılması	15
3.4. Fotovoltaik hücre, modül, panel ve dizi örnekleri.....	16
3.5. Çok kristal güneş pili.....	16
3.6. BDGP'lerin temel yapısı	18
3.7. BDGP'lerde kullanılan bazı fotoanot malzemeleri ve band boşlukları.....	19
3.8. Güneş pillerinde akım yoğunluğu-voltaj (J-V) grafiği.....	23
3.9. İletkenlik seviyelerinin karşılaştırılması.....	28
3.10. İletken polimerlerin uygulama alanları.....	28
3.11. Elektrokimyasal çalışma hücresi	31
3.12. (a) Uygulanan akımın zaman bağlı grafiği (b) Gerilime verilen tepki	34
3.13. Karbazolün yapısı	36
4.1. BDGP'lerin fabrikasyon süreci	53
4.2. Elektrokimyasal deney düzeneği	54
4.3. Polikarbazolün oluşum mekanizması	56
4.4. 2ThCzSA monomerinin önerilen mekanizması	58
4.5. P(2ThCzSA-co-Cz) kopolimeri için önerilen mekanizma	59
5.1. Genel sentez şeması.....	63
5.2. Bileşiklerin 10^{-4} M THF çözücüsü içerisindeki absorpsiyon grafikleri (a) 1ThCzSA (b) 2ThCzSA, (c) 1FuCzSA, (d) 2FuCzSA.	72
5.3. Hazırlanan TiO ₂ filmlerinin absorpsiyon spektrumları	73
5.4. Fabrikasyonu yapılan BDGP'lerinin akım yoğunluğu-voltaj grafikleri.....	74
5.5. (a) 0,1 M TEABF ₄ içeren DCM:ACN çözeltisi içerisinde karbazolün çok döngülü voltamogramı, (b) 1. ve 20. döngülerinin karşılaştırılması.....	75

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
5.6. (a) 0,1 M TEABF ₄ içeren DCM:ACN çözeltisi içerisinde 1ThCzSA'nın çok döngülü voltamogramı, (b) 1ThCzSA ve Cz'nin tekli döngüleri, (c) 1. ve 20. döngülerinin karşılaştırılması.....	77
5.7. (a) 0,1 M TEABF ₄ , 2x10 ⁻³ M 1ThCzSA ve 6x10 ⁻³ M karbazol içeren DCM:ACN çözeltisi içerisinde alınan çok döngülü voltamogram, (b) 1. ve 20. döngülerinin karşılaştırılması, (c) 1ThCzSA-co-Cz ve Cz'nin tekli döngüleri.....	78
5.8. (a) 0,1 M TBAPF ₆ içeren DCM:ACN çözeltisi içerisinde karbazolün çok döngülü voltamogramı, (b) 1. ve 20. döngülerinin karşılaştırılması.....	79
5.9. (a) 0,1 M TBAPF ₆ içeren DCM:ACN çözeltisi içerisinde 2x10 ⁻³ M 2ThCzSA'nın çok döngülü voltamogramı, (b) 1. ve 20. döngülerinin karşılaştırılması, (c) 2ThCzSA ve Cz'nin tek döngülü voltamogramları	81
5.10. (a) 0,1 M TBAPF ₆ ve 2x10 ⁻³ M 2ThCzSA + 6x10 ⁻³ M karbazol ve içeren DCM:ACN çözeltisi içerisinde alınan çok döngülü voltamogram, (b) Cz ve 2ThCzSA'nın tekli döngülerinin karşılaştırılması, (c) 1. ve 20. Döngünün karşılaştırılması	82
5.11. (a) 0,1 M TEABF ₄ içeren DCM:ACN çözeltisinde PCz1 filminin çeşitli tarama hızlarında alınan elektrokimyasal davranışları (400, 350, 300, 250, 200, 150, 100,50 mVs ⁻¹), (b) Tarama hızının kareköküne karşı anodik ve katodik pik akım yoğunluğu grafiği.....	83
5.12. (a) 0,1 M TEABF ₄ içeren DCM:ACN çözeltisinde P(1ThCzSA) filminin çeşitli tarama hızlarında alınan elektrokimyasal davranışları (400, 350, 300, 250, 200, 150, 100,50 mVs ⁻¹).....	84
5.13. (a) 0,1 M TEABF ₄ içeren DCM:ACN çözeltisinde P(1ThCzSA-co-Cz) filminin çeşitli tarama hızlarında alınan elektrokimyasal davranışları (400, 350, 300, 250, 200, 150, 100,50 mVs ⁻¹).....	85
5.14. (a) 0,1 M TBAPF ₆ içeren DCM:ACN çözeltisinde PCz2 filminin çeşitli tarama hızlarında alınan elektrokimyasal davranışları (400, 350, 300, 250, 200, 150, 100,50 mVs ⁻¹), (b) Tarama hızının kareköküne karşı anodik ve katodik pik akım yoğunluğu grafiği.....	86
5.15. (a) 0,1 M TBAPF ₆ içeren DCM:ACN çözeltisinde P(2ThCzSA) filminin çeşitli tarama hızlarında alınan elektrokimyasal davranışları (400, 350, 300, 250, 200, 150, 100,50 mVs ⁻¹).....	87
5.16. (a) 0,1 M TBAPF ₆ içeren DCM:ACN çözeltisinde P(2ThCzSA-co-Cz) filminin çeşitli tarama hızlarında alınan elektrokimyasal davranışları (400, 350, 300, 250, 200, 150, 100,50 mVs ⁻¹), (b) Tarama hızının kareköküne karşı anodik ve katodik pik akım yoğunluğu grafiği.....	88

ŞEKİLLER DİZİNİ**Sekil****Sayfa**

5.17. Kaplanmamış ITO yüzeyi.....	89
5.18. PCz1, P(1ThCzSA) ve P(1ThCzSA-co-Cz) filmlerinin yüzey morfolojilerini gösteren SEM görüntüleri.....	90
5.19. PCz2, P(2ThCzSA) ve P(2ThCzSA-co-Cz) filmlerinin yüzey morfolojilerini gösteren SEM görüntüleri.....	91



ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Sentezlenen monomerlere benzer literatürde yer alan çalışmalar	6
3.1. Güneş pillerinde kaydedilen en yüksek verimler	9
3.2. Bazı iletken polimerler ve bu polimerlerin kimyasal yapıları	26
3.3. Yaygın kullanılan bazı iletken polimerlerin iletkenlik değerleri	27
4.1. Kullanılan kimyasal maddeler ve malzemeler	39
4.2. Kullanılan kimyasal maddeler ve malzemeler	54
4.3. En kararlı elektropolimeri elde etmek için elektrokimyasal çalışmalarda kullanılan çözücü ve elektrolitler listesi	55
4.4. Her bir monomer için çözünmenin gerçekleştiği ve polimerizasyonun en iyi performansla gerçekleştiği çözücü ve elektrolit çifti	55
5.1. Sentezlenen VI, VII, VIII ve IX bileşiklerinin reaksiyon koşulları	64
5.2. Hedeflenen bileşikler için gerçekleştirilen reaksiyon koşulları	64
5.3. Sentezlenen maddelerin THF çözücüsünde alınan absorpsiyon maksimumları.	71
5.4. Monomerlerin güneş pili uygulamalarının performans değerleri	74
5.5. Elde edilen filmlerin renk ve yüzey morfolojisi	92
5.6. Monomerlerin elektrokimyasal ve optik verileri	93
5.7. Elektropolimerlerin elektrokimyasal verileri	93

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
A	Absorbans
E_g	Bant Aralığı
Hz	Hertz
I_{sc}	Kısa Devre Akımı
J	Eşleşme sabiti
J_{sc}	Kısa Devre Akım Yoğunluğu
M	Molar
$^{\circ}C$	santigrat
P_{in}	Işık Şiddeti
S	Siemens
TWh	Terawatt saat
V	Gerilim
V_{oc}	Açık Devre Voltajı
δ	Kimyasal Kayma (ppm)
η	Güç Dönüşüm Verimi
λ	Dalga Boyu (nm)
π	Pi bağı

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
ACN	Asetonitril
AM	Hava Kütlesi
a-Si	Amorf silisyum
BDGP	Boya duyarlı güneş pilleri
bs	yayvan tekli (broad singlet)
m	çoklu (multiplet)
s	tekli (singlet)
t	üçlü (triplet)
qs	tekli (quasi singlet)
cm	Santimetre
cm ²	Santimetre kare
CV	Dönüşümlü Voltametri
Cz	Karbazol
DCM	Diklorometan
DME	1,2-Dimetoksietan
DMF	Dimetilformamit
DMSO	Dimetilsülfoksit
DMSO-d ₆	Dimetil sülfoksit-d ₆

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
eV	Elektron Volt
FF	Dolum Faktörü
FT-IR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
FTO	Flor Katkılı Kalay Oksit
G	Küresel (Global)
HOMO	En Yüksek Dolu Moleküler Orbital
LUMO	En Düşük Boş Moleküler Orbital
ITO	İndiyum Katkılı Kalay Oksit
İTK	İnce Tabaka Kromatografisi
K	Kelvin
kW	Kilowatt
m	Metre
MeOD-d ₄	Metanol-d ₄
mL	Mililitre
mm	Milimetre
mmol	Milimol
Nb ₂ O ₅	Niobyum pentoksit
NBS	N-Bromosüksinimid

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
nm	Nanometre
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
NREL	Ulusal Yenilenebilir Enerji Laboratuvarı
PCE	Güç dönüşüm verimliliği
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
TBAPF ₆	Tetrabutilamonyum heksaflorofosfat
TEABF ₄	Tetraetilamonyum tetrafloroborat
THF	Tetrahidrofur
TiO ₂	Titan (IV) oksit

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Güneş pilleri, güneşten gelen ışınları direkt olarak elektrik enerjisine dönüştüren cihazlardır. Karbazol ve türevleri elektron verici yapıları ve foto-iletken özellikleri sayesinde güneş pillerinde en çok tercih edilen malzemelerdir. Güneş pilleri tasarlanırken; uygun iletken malzeme seçimi, donör malzemenin absorpsiyonunun ve en düşük boş moleküler orbital (LUMO) seviyesinin yüksek olması önemli parametrelerdir (Alpaslan, Z., 2009). Güneş pillerinin tasarımı p-tipi ve n-tipi yarı-iletken iki katmanın birleştirilmesi ile yapılmaktadır. Güneş pillerinin yapımında polimerik malzemelerin tercih edilmeleri, onların ucuz, esnek, pratik ve iyi iletkenliğe sahip olmalarıyla ilgilidir.

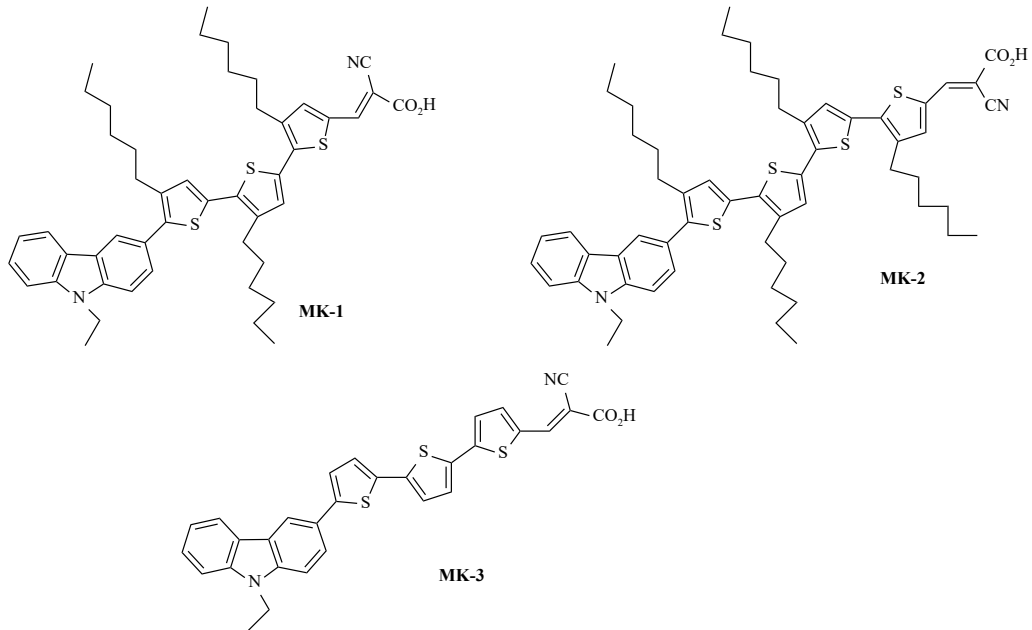
Karbazol içeren polimerler, düşük bant aralığına ve yüksek absorpsiyon özelliklerine sahiptirler. Bu özellikler, güneş ışığının daha geniş bir spektrumda absorbe edilmesine olanak tanır. Bu da güneş hücrelerinde yüksek fotovoltaj performans elde edilmesine katkı sağlar. Düşük bant aralığı, daha düşük enerji fotonlarının emilmesine ve daha yüksek verimli pillerin elde edilmesine izin verir. Yani bu türevler güneş enerjisini daha etkili bir şekilde dönüştürmek için önemli malzemelerdir.

Bu tez çalışmasında, ilk basamağında karbazölü fonksiyonelleştirmek için bromlama ve alkilleme reaksiyonları yapılmıştır. Bu reaksiyonlar sonucunda elde edilen maddeler sırasıyla, 3-bromo-9H-karbazol (II), 3,6-dibromo-9H-karbazol (III), 3-Bromo-9-oktil-9H-karbazol (IV) 3,6-Dibromo-9-oktil-9H-karbazol (V)'dür. İkinci basamakta ise bir önceki basamaktan elde edilen maddeler kullanılarak Suzuki-Miyaura reaksiyonu ile 5-(9-oktil-9H-karbazol-3-il)tiyofen-2-karbaldehit (VI), 5-(9-oktil-9H-karbazol-3-yl)furan-2-karbaldehit (VII), 5-(9-Oktil-9H-karbazol-3-il)-tiyofen-2-karbaldehit (VIII), 5-[6-(5-formilfuran-2-il)-9-oktil-9H-karbazol-3-il]furan-2-karbaldehit (IX) bileşikleri elde edildi.

Elde edilen fonksiyonelleştirilmiş karbazol türevleri (VI, VII, VIII, IX), n boşluğuna sahip tiyofen ve furan aldehitler kullanılarak siyano asetik asit ile asitlendirilmiştir. Bu reaksiyonlar sonucunda 2-siyano-3-[5-(9-oktil-9H-karbazol-3-il)-tiyofen-2-il]-akrilik asit (1ThCzSA), 3-(5-{6-[5-(2-karboksi-2-siyano-vinil)-tiyofen-2-il]-9-oktil-9H-karbazol-3-il}-tiyofen-2-il)-2-siyano-akrilik asit (2ThCzSA), 2-siyano-3-[5-(9-oktil-9H-karbazol-3-il)-furan-2-il]-akrilik asit (1FuCzSA), 3-(5-{6-[5-(2-karboksi-2-siyano-vinil)-furan-2-il]-9-oktil-9H-karbazol-3-il}-furan-2-il)-2-siyano-akrilik asit (2FuCzSA) molekülleri elde edilmiştir. Sentezlenen monomerlerin yapıları FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR spektroskopik yöntemleri kullanılarak analiz edilmiştir. Bu monomerlerin (1ThCzSA, 2ThCzSA) elektropolimerleri (P(1ThCzSA)), (P(2ThCzSA)), ve 1ThCzSA ve karbazol, 2ThCzSA ve karbazol kullanılarak kopolimerleri (P(1ThCzSA-co-Cz), P(2ThCzSA-co-Cz)) ITO yüzeyinde sentezlendi. Yüzey morfolojik özellikleri taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile analiz edildi. Filmlerin elektroaktif özellikleri, redoks değerleri ve elektrokararlılıklarının belirlenmesinde dönüşümlü voltametri yöntemi kullanılmıştır. Bu özelliklerin yanında elde edilen filmlerin güneş pillerinde elektrot aktif materyal olarak kullanılabilirliği araştırıldı.

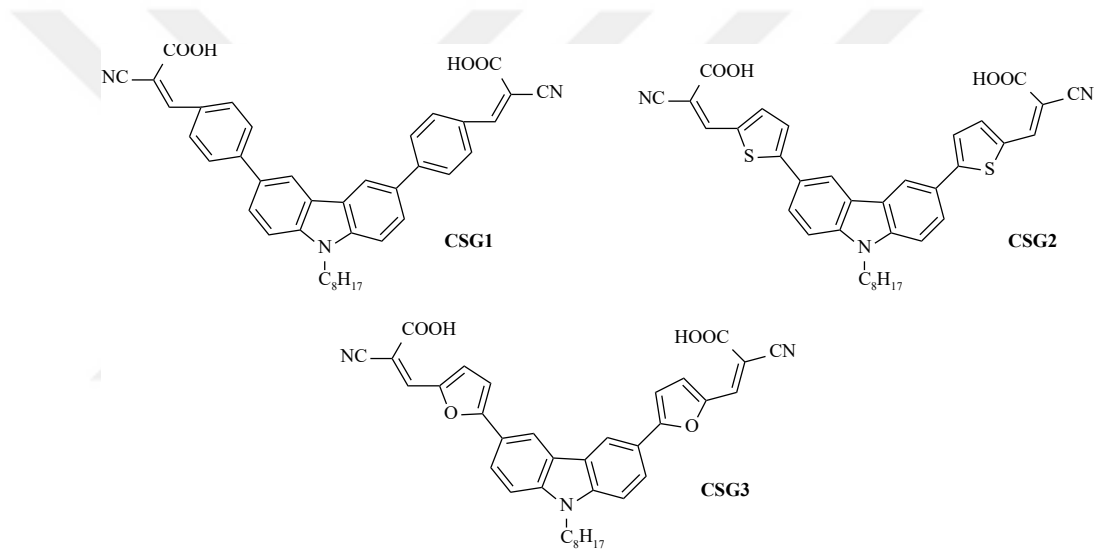
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Koumura vd.'nin yaptığı çalışmada boya molekülünün yapısının değiştirilebildiği, elektronların ve alıcıların arasındaki yük rekombinasyonun azaltılması hedeflenmiştir. Hekzil grupları içeren MK-1 ve MK-2'nin uzun alkil zincirleri elektron ömürlerini artırarak elektron alıcılarının titanyum oksit (TiO_2) yüzeyine yaklaşmasını önlemiştir. Bu sonuçlar, bu boyaların geniş dalga boyu emilim aralığına ve yüksek molar emilim katsayısı nedeniyle boya duyarlı güneş pilleri (BDGP) için uygun olabileceğini göstermektedir. BDGP için uygun olduğu görülmüştür. AM 1,5 G ışınması (100 mW/cm^2) altında bir BDGP kullanılarak MK-2'den $\eta = \%7,7$, $J_{sc} = 14,0 \text{ mA/cm}^2$, $V_{oc} = 0,74 \text{ V}$ ve $FF = 0,74$ sonuçları kaydedilmiştir. Bu sonuçların ışığında alkil zincirinin elektron ömrünü gözle görülür ölçüde uzattığı belirlenmiştir. Daha uzun elektron ömrü iki farklı şekilde gerçekleştirilebilir. Birincisi, alkil zincirlerinin TiO_2 yüzeyine yaklaşan iyon ve katyonları engelleyerek TiO_2 yakınındaki I^{-3} derişimini azaltmak, ikincisi de alkil zincirlerinin boyaların yeniden düzenleme enerjisini azaltarak boya katyonunun indirgenme hızını arttırmaktadır (Koumura vd., 2006).



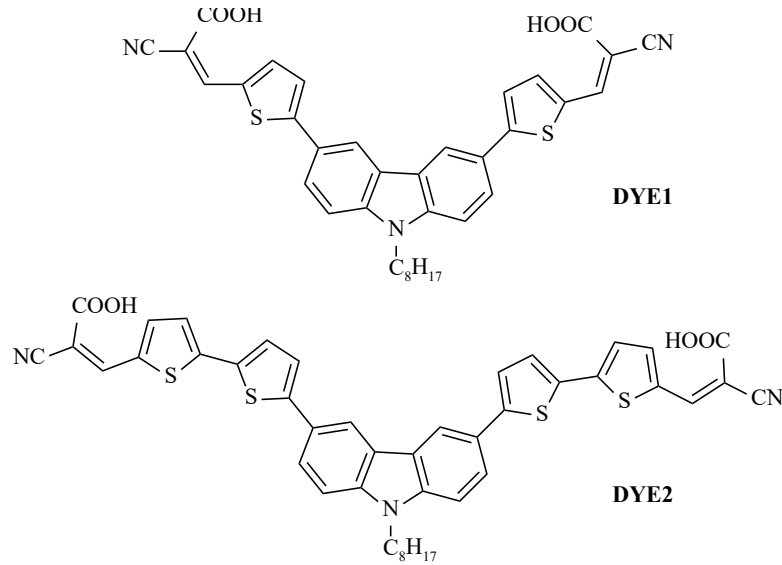
Şekil 2.1. Koumura ve çalışma arkadaşlarının sentezlediği MK-1, MK-2 ve MK-3 boya moleküllerinin kimyasal yapısı

Gupta vd.'nin yaptığı çalışmada donör olarak karbazole bağlı 3 farklı aril grubu içeren A- π -D- π -A iskeletine sahip (CSG1-CSG3) boyar maddeler sentezlenmiştir. π -boşlukları için furan, tiyofen ve benzen halkası, elektron alıcı grup olarak siyanoakrilik asit kullanılmıştır. Yapılan çalışmaların sonucunda π -boşluk taşıyıcı olarak benzen kullanılan boyar maddeden furan ve tiyofene göre daha yüksek sonuçlar elde edilmiştir. Güç dönüşüm verimliliğinin π -boşluk taşıyıcı ile bağlantılı olduğu görülmüştür. Üç boyar maddeden CSG2 AM 1.5 ışınması altında (100 mW/cm^2) en yüksek güç dönüşüm verimliliğine sahiptir. $\eta = \% 3,8$, $J_{sc} = 8,90 \text{ mA/cm}^2$, $V_{oc} = 0,584 \text{ V}$ ve $FF = 0,73$ sonuçlarına ulaşılmıştır. Metal içermeyen karbazol türevli çift elektron alıcı gruba sahip bu boyaların BDGP'lerin gelişimine umut verici olduğunu göstermektedir (Gupta vd., 2014).



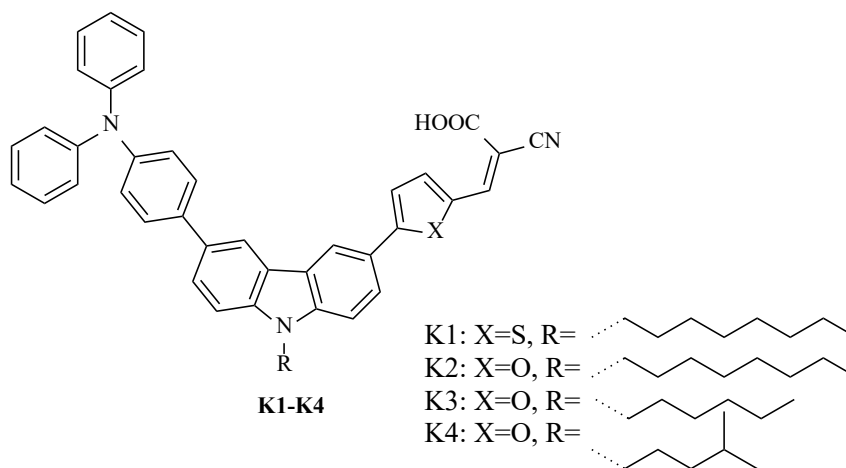
Şekil 2.2. Gupta ve ekibinin sentezlediği CSG-1, CSG-2 ve CSG3 boyar maddelerinin kimyasal yapısı

Grisorio vd.'nin gerçekleştirdiği çalışmada donör grubu olarak kullanılan karbazole bağlı tiyofen ve siyanoakrilik içeren D(- π -A)₂ iskeletine sahip DYE1 ve DYE2 isimli boyalar sentezlenmiştir. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi, π -boşluk taşıyıcılarının uzunluğunun elektron ömrünü uzattığını belirlemiştir. Bu durum karbazolün içerdiği alkil zinciriyle beraber elektrolit ile şarj rekombinasyonunu önlediğini ortaya koymuştur. En yüksek güç dönüşüm verimliliği, $0,70 \text{ V}$ ' luk fotovoltaj ve $10,52 \text{ mA/cm}^2$ lik foto yük akımı ile DYE2 için $\%5,01$ olarak elde edilmiştir (Grisorio vd., 2013).



Şekil 2.3. Grisorio ve ekibinin sentezlediği DYE1 ve DYE2'nin kimyasal yapısı

He vd.'nin yaptığı çalışmada nanokristalin TiO_2 boyalı güneş pillerinde kullanılmak üzere sentezlenmiş ve karakterize edilmiş yeni karbazol türevli organik boyalar tasarlanmıştır. Karbazol, elektron verici olarak kullanılırken, trifenilamin elektron verici grup ve siyanoakrilik asit elektron alıcı ve bağlama birimi olarak işlev yapar. Bu boyalarda kullanılan alkil zincirleri konjuge sistemin rekombinasyonunu engellemesi amacıyla eklenmiştir. Elektron verici grup olarak trifenilaminin kullanılması, donör grubun elektron yoğunluğunu artırırken, artırmak amacıyla, furan veya tiyofen gruplarının eklenmesi boyaların molar sönme katsayısını yükseltmiştir. Sentezlenen boyalardan K2'nin fotovoltaik performansı, aynı test koşulları altında %6,68 ile N719'daki standart hücrenin (%7,74) ile en iyi genel dönüşüm verimliliğini gösterir. Sonuç olarak, karbazol kısmına daha uzun alkil zincirlerin eklenmesinin rekombinasyonu geciktireceğini ve furanın konjuge köprü olarak eklenmesinin fotoakım tepkisini artıracaklarını göstermektedir. Hem oktil ile hem de furanın BDGP' lere dahil edilmesinin hücre verimliliğini önemli ölçüde artırabileceği görülmüştür. Bu tür karbazol bazlı metal içermeyen boyaların moleküler yapısının ayarlanmasıyla daha yüksek verim elde edilmesi beklenmektedir (He vd., 2014). Literatürde, yukarıda belirtilen çalışmalara benzer özellikler taşıyan araştırmalar Çizelge 2.1'de sunulmuştur."



Şekil 2.4. He ve ekibinin sentezlediği karbazol türevli organik boyaların kimyasal yapısı

Çizelge 2.1. Sentezlenen monomerlere benzer literatürde yer alan çalışmalar

Organik molekül	HOMO (eV)	LUMO (eV)	n(%)	Referans
DYE1	-5,54	-2,72	3,68	Grisorio vd., 2013
DYE2	-5,28	-2,84	4,09	Grisorio vd., 2013
YHQ-B	-6,75	-3,36	5,10	Han vd., 2019
YHQ-F	-6,77	-3,66	7,67	Han vd., 2019
YHQ-S	-6,85	-3,53	6,58	Han vd., 2019
LOFM1	-5,71	-3,31	3,0	Kim vd., 2011
CCTh	-5.22	-2.74	3,34	Hemavathi vd., 2018
CCBz	-5.34	-2.73	1,88	Hemavathi vd., 2018

DYE1= 3,3'-(5,5'-(9-Oktil-9H-karbazol-3,6-diil)bis(tiyofen-5,2-diil))bis(2-siyanoakrilik asit)

DYE2= 3,3'-(5,5'-(9-Oktil-9H-karbazol-3,6-diil)bis(2,2'-bitiyofen-5',5-diil))bis(2-siyanoakrilik asit)

YHQ-B= 3-(4-(11-bütil-11H-benzo[a]karbazol-5-il)fenil)-2- siyanoakrilik asit.

YHQ-F= 3-(5-(11-bütil-11H-benzo[a]karbazol-5-il)furan-2-il)-2-siyano-akrilik asit.

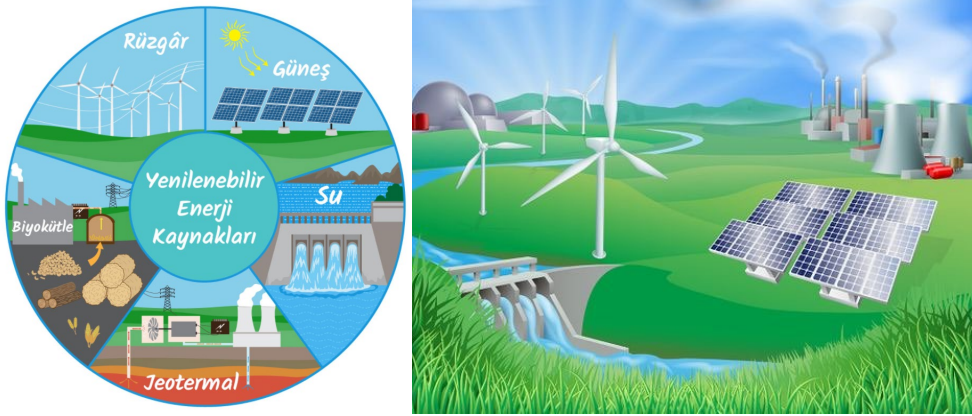
LOFM1= 3,3'-(5,5'-(9-hekzil-9H-karbazol-3,6-diil)bis(tiyofen-5,2-diil))bis(2-siyanoakrilik asit)

CCTh= (E)-2-siyano-3-(5'-(5-siyano-4-(9-etil-9H-karbazol-2-il)-6- (oktiloksi)piridin-2-il)-[2,2'-bitiyofen]-5-il)akrilik asit.

CCBz= (E)-2-siyano-3-(5-(4-(5-siyano-4-(9-etil-9H-karbazol-2-il)-6- (oktiloksi)piridin -2-il)fenil)tiyofen-2-il)akrilik asit.

3. GENEL BİLGİLER

Enerji ihtiyacının arttığı günümüz koşullarında, temiz ve uzun ömürlü bir kaynak olan yenilenebilir güneş enerjisi ile yapılan çalışmalar her geçen gün artmaktadır. Dünyada artık fosil yakıt kullanımına alternatif olarak yenilenebilir enerji kaynakları kullanılmaktadır. Güneş sadece insanlar için değil, tüm canlılar için hayati öneme sahiptir. Enerji kaynakları yenilenebilir ve yenilenemeyen enerji olarak iki sınıfa ayrılmaktadır. Alternatif enerji kaynaklarından olan yenilenebilir enerji kaynakları arasında güneş, rüzgâr, biyokütle, hidroelektrik, jeotermal enerji yer almaktadır (Şekil 3.1.). Yenilenemeyen kaynaklar ise fosil yakıtlar olup kömür, doğalgaz, petrol vb. dir. Bu yakıtların kullanımı, sera gazı etkisini artırarak karbondioksitin (CO_2) havaya salınmasına neden olarak küresel ısınmaya yol açmaktadır (Kweku vd., 2018). Bu kaynaklardan elde edilen enerjinin kullanımı, canlılar ve çevre için günümüzde olduğu kadar gelecek yıllar için de büyük tehdit oluşturmaktadır. Dünya çapında güneş enerjisi en çok tüketilen enerji türüdür. Yılda güneşten dünyaya 1,080,000,000 TWh güç ulaşır.



Şekil 3.1. Yenilenebilir enerji kaynakları (Baykal, 2018; Tayco, 2022)

Güneş enerjisinin, diğer enerji kaynaklarına göre avantajları;

- temiz enerjidir,
- gürültü yapmaz,
- zararlı madde üretmez,
- sürekli bakım gerektirmez,
- kullanışlıdır,
- üstün üretim verilerine sahip olup çevre dostudur.

Güneş pilinin üzerine düşen güneş ışığı, güneş enerjisini elektrik enerjisine dönüştürmektedir. Güneş pili dizaynında kullanılan elementlerden en uygun olanı iletkenliği ve kararlılığı yüksek olan silisyumdur. Üretim maliyeti yüksek olduğundan dolayı, enerji üretimi için kullanımının dezavantajları vardır. Bundan dolayı alternatif malzemelerin üretimleri için araştırmalar yapılmaktadır. 1970'li yıllarda "Dünya Petrol Krizi" ile birlikte alternatif enerji kaynağı arayışlarının başlamasıyla güneş pili üzerine yapılan araştırmalar hızlanmıştır. Günümüzde güneş pillerinin verimi %5-20'yi geçmemektedir. Fakat çalışmalar halen devam etmektedir. Fraunhofer Enstitüsü tarafından günümüze kadar güneş pillerinde kaydedilen en yüksek verimler Çizelge 3.1. de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Güneş pillerinde kaydedilen en yüksek verimler (Karamanav, 2007)

Fotovoltaik Pilin Cinsi	Alan (cm ²)	Güç dönüşüm verimliliği (%)	Üretilen Birim
Tek Kristal Silisyum	4,00	24	UNSW, Avustralya
Çok Kristal Silisyum	21,2	17,4	ISE, Almanya
a-Si	1	14,7	United Solar
Cu/In, GaSe ₂	0,4	17,7	NREL, USA
CdTe/CdS		15,8	USA
GaAs	1	23,9	K.Univ, Hollanda

Yaklaşık 1958 yılından itibaren kullanılmaya başlanan güneş pilleri hayatın birçok alanında mevcuttur. En bilinen kullanım alanı sıcak su üretimi ve benzer ısıtma sistemleridir.

Güneş pillerinin kullanım alanları;

- Aydınlatma sistemleri
- Trafik lambaları
- Saatler
- Uydular
- Hesap makineleri (Yaka, 2022)

Yüksek üretim maliyetli güneş pillerinde silisyum yerine düşük maliyetli ve yüksek verime sahip alternatif malzeme arayışı devam etmektedir (Gopi vd., 2017; Ooyama ve Harima, 2009). Güneş pilleri farklı katmanların bir araya gelerek birleşmesiyle oluşan bir tasarıma sahiptir. Pillerin tasarımında kullanılan malzemeler anorganik ve organik malzemelerdir. Kullanılan malzemenin türü verimi doğrudan etkilemektedir. Anorganik malzemeler %30-40 oranında verime sahip olmasına rağmen yüksek maliyetli olduğundan üretimi ve yaygınlığı çok kısıtlıdır. Organik tabanlı malzemeler ilk yıllarda düşük verime sahipken şu an günümüzde geliştirilen çalışmalarla birlikte yaklaşık %11 verime kadar ulaşabilmektedir. Bu durumda organik tabanlı malzemelerin kullanılması verim, maliyet ve üretim açısından oldukça faydalı olmaktadır (Sai vd., 2007). Güneş pilleri genellikle 3 nesilde incelenmektedir.

- Birinci nesil güneş pilleri; monokristal ve polikristal yapıli silisyum güneş hücreleri,
- İkinci nesil güneş pilleri ince film (CdTe, CIGS, CuInSe₂) yarıiletken malzemeler,
- Üçüncü nesil güneş pilleri sınıfı da; kuantum noktalı, çok eklemli (tandemli), organik ve boya duyarlı güneş pillerinden oluşmaktadır.

3.1. Güneş Pillerinin Tarihçesi

Güneşten gelen ışığı doğrudan elektrik enerjisine dönüştürerek elektrik üreten cihazlar güneş pilleridir. Güneş tüm kaynakların temelidir. Fotovoltaik etki katı veya sıvıdan oluşan bir sisteme ışığın düşmesi ile iki elektrot arasında oluşan elektrik akımıdır. 1839 yılında Becquerel, platin elektrotları AgCl çözeltisine daldırarak fotovoltaik etkiyi açıklamıştır.

Selenyumun foto iletken özellikte olduğunu Willoughby Smith, selenyum güneş ışığı altında kaldığında bir elektrik akımı oluşturduğunu 1876 yılında William Grylls Adams ve Richard Evans Day gözlemlemiştir. Oluşan elektrik akımı bir cihazı çalıştırabilecek güçte değildir.

1894 yılında Charles Fritts tarafından tasarlanan güneş pili hücresi, ince altın bir tabaka ile kaplanmış silisyum kullanılarak elde edilmiştir. Bu hücrenin verimliliği %1 olup oldukça düşük bir değerdir. 1904 yılında bakır (Cu) ve bakır (II) oksit (CuO) bileşiminin ışığa karşı bir hassasiyetinin olduğu Alman bilim insanı Wilhelm Ludwig Franz Hallwachs, tarafından keşfedilmiştir. CuO kullanılması yakın sonuçlar ortaya çıkardı. İlerleyen yıllarda enerji sağlayıcıdan çok ışık sensörlerinde kullanımı tercih edildi. Fotovoltaik piller, metal/yarı-iletken ara yüzeyinden oluşuyordu ve verimlilikleri oldukça düşük düzeydeydi. Uzun yıllar güneş pilleri uzay gemileri ve uydu yapımında kullanılmıştır. Verimleri yaklaşık %15'tir. 1959' da Amerikada güneş pili ile çalışan Vanguard isimli uydu uzaya fırlatıldı. Amerikadan sonra farklı ülkelerde de güneş pili kullanılarak uydu üretimine başlandı.

1981 yılında Paul Maccreeady tarafından kanatlarında 1600 tane güneş hücresi bulunan bir uçak Fransa'dan İngiltereye uçtu. Dünyanın ilk güneş enerjisi santrali, 1982'de ABD'nin Kaliforniya Eyaleti'nde AKRO Solar Inc tarafından inşa edilmiştir. Bu santral 1 MW güç kapasitesine sahiptir.

1994 yılında Ulusal Yenilenebilir Enerji Laboratuvarı, galyum kullanarak üretilen güneş pillerinde %30 dönüşüm verimliliğinin üzerinde bir başarı elde etti. 1999'da aynı laboratuvarda %32,3'lük bir verim rapor edildi. Delaware Üniversitesi, 2007 yılında güneş pili teknolojisinde %42,8'lik çığır açan bir enerji dönüşüm verimine ulaştı. Günümüzde, NREL'in 2020 verilerine göre, birinci nesil güneş pillerinde en yüksek verim %27-28 civarındadır. 1950'lerin sonlarında ve 1960'ların başlarında organik bileşiklerin görüntüleme sistemlerinde fotoakseptör olarak kullanılmaya uygun olduğu görülmüştür. Güneş pillerinin ticarileşebilme potansiyelinin artmasıyla bu konu üzerine yapılan araştırmaların yaygınlaşmasını sağlamıştır (Spanggaard ve Krebs, 2004). 1960'lı yılların başında metilen mavisi gibi Yarıiletken özellik gösteren boyaların başında gelen metilen mavisinin yanında, birçok yaygın boyanın da bu özellikte olduğu tespit edilmiştir. Daha sonraki yıllarda yarıiletken boyaların fotovoltaik etkiye sahip olduğu görülecektir.

3.1.1. Güneş pilinin kullanım alanları

Güneş pillerin başlıca kullanım alanları aşağıdaki gibidir;

- Baz istasyonlarında,
- Deniz fenerlerinde,
- Petrol hatlarının korunmasında,
- Metallerin korozyondan korunmasında,
- Güvenlik ve trafik sistemlerinde,
- Bina aydınlatmalarında,
- Yüksek kesimlerdeki evlerde ya da uzak yerleşim yerlerinden,
- TV, radyo, buzdolabı gibi elektrikli cihazların kullanılmasında,
- Tarım arazilerindeki sulama sistemlerinde,
- Orman gözlem kulelerinde,
- İlkyardım, deprem ve afet bölgelerinde
- İlaç ve aşuların saklanması için kullanılan soğutma sistemleri gibi birçok alanda bulunmaktadır (Karamanav, 2007).

Shoener'a, güneşten Dünya'ya ulaşan enerji miktarı, gezegenimizde bir yılda tüketilen enerjinin 20 bin katı kadardır (Shoener, 2014). Üretilen güneş pillerinin kapasitesinin yıllık 50–100 MW olduğu düşünülmektedir. Günümüze kadar enerji üretmede yüksek bir bütçeye sahip olmasına rağmen gelecek yıllarda fosil yakıtlara göre daha ekonomik hale gelecektir.

Güneş pillerinin avantajları;

1. Temiz, yenilenebilir bir enerji türüdür. Doğayı kirletici gazlar ve maddeler oluşturmaz.
2. Güneş sonsuz, ucuz ve tükenmeyen bir kaynaktır.
3. Güneş pilleri/panelleri kurulumdan itibaren uzun yıllar sorunsuz çalışabilir.
4. Sistemin bozulmasına sebep olacak hareketli parçalara sahip değildir.
5. Çalışırken gürültü çıkarmazlar.
6. Uzun ömürlü ve dayanıklıdırlar.
7. Enerji elde etmede çeşitlilik ve güvenilirlik sağlarlar.

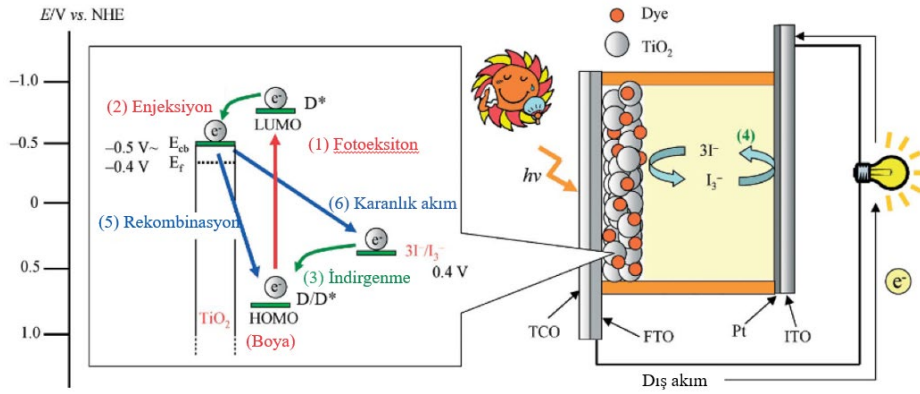
8. Yüksek veya kırsal kesimde yaşayan halk için enerji ihtiyacını karşılarlar.
9. Güneş pilleri, her kWh enerji üretiminde 0,6 kg CO₂ salınımını önlemektedir (Varınca ve Varank 2007).

Güneş pillerinin dezavantajları;

1. Sistemin kurulum maliyeti yüksektir. Bu yüzden ekonomik değildir.
2. Enerjinin depolanması için akü ya da hidrojen sistemine gerek duyulmaktadır.
3. Fotovoltaik panellerin sıcaklığının artması üretim gücünü azaltır.
4. Panellerin kirli olması üretilen enerji miktarını etkiler. Belirli zamanlarda temizlik yapılması gerekmektedir.
5. Daha yüksek verim elde etmek için güneş ışığının sisteme dik gelmesi gerekir. Bu durumu sağlayabilmek için ilave sistemlere ihtiyaç duyulur.
6. Güneş enerjisi doğru akım olarak elde edildiğinden, alternatif akıma çevrilmelidir (Oluklulu, 2001).

3.1.2. Güneş pilinin çalışma prensibi

Şekil 3.2.'de Güneş pillerinin çalışma prensibi verilmiştir. Yarıiletken üzerine düşen ışığın soğurulmasıyla fotovoltaik etki meydana gelir. Güneş ışığı, elektronun değerlik bandından iletkenlik bandına taşınmasını sağlayarak elektrik enerjisi üretilir. Fotovoltaik hücreler yarıiletken malzemelerden üretilmektedir. İki aşamalı bu dönüşüm süreci değerlik bandı ile iletken bant arasında gerçekleşir. Elektronlardan oluşan değerlik bandı ile üzerinde elektron bulunmayan iletken bant arasında kalan bölgeye boşluk bandı denir. Boşluk bandına eşit ya da daha yüksek enerjili fotonu yarı-iletken soğurduğunda enerjisini değerlik bandında bir elektrona aktarır. Bu şekilde iletkenlik bandına çıkmasını sağlar.

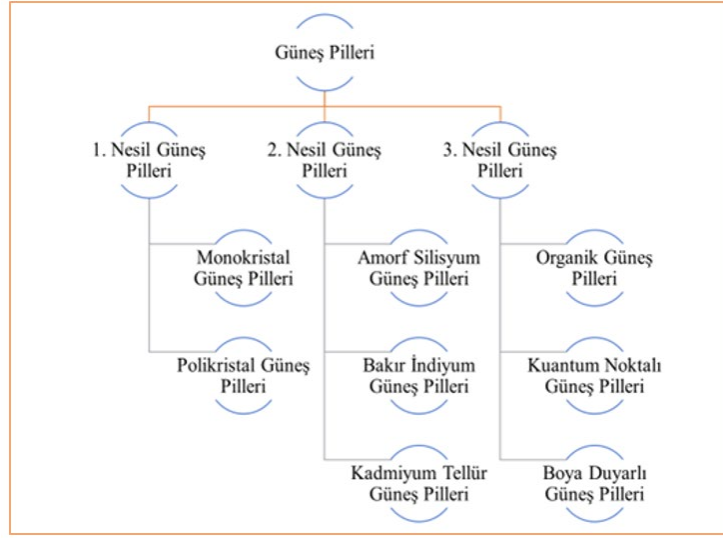


Şekil 3.2. Boya duyarlı güneş pilinin çalışma prensibi (Ooyama ve Harima, 2009)

Güneş pilinin çalışma prensibinin ilk basamağında elektron-boşluk çifti oluşur. İkinci basamakta bu boşluk çifti elektrik alan etkisiyle ayrılır. Güneş pili, elektronları n bölgelerine doğru çeken ve boşlukları p bölgelerine iter gibi bir mekanizma ile işlev görür. Oluşturulan elektron-boşluk çiftleri dış devre aracılığıyla direkt güneş enerjisinden üretilen elektrik enerjisinin kaynağıdır. Ayrılan elektron-boşluk çiftleri, güneş pilinin uç kısmında enerji çıkışı meydana getirir. Bu döngü bir fotonun tekrardan güneş pilinin üzerine düşmesiyle devam eder. Yarı-iletkenin iç kısmında elektron-boşluk çiftleri yeniden oluşmaktadır fakat yeterli elektrik alanı sağlayamadığından kaybolmaktadırlar. Güneş ışığı p-n eklemine geldiğinde 0,15-0,5 V gerilim oluşturur. Pilin üzerine düşen ışınlar arttıkça güneş pilinin ürettiği elektrik akımı artar.

3.1.3. Güneş pili çeşitleri

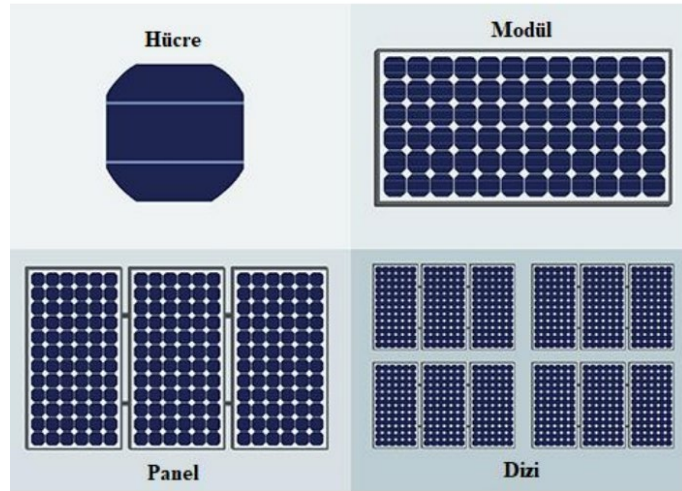
Güneş pilleri, pilin üzerine düşen ışığı absorplayarak doğrudan elektrik enerjisine dönüştüren cihazlardır. Günümüzde yenilenebilir enerji üretiminin önemli bir parçasıdır. Güneş pilleri, farklı yapılar, malzemeler ve üretim teknolojileri kullanılarak çeşitli türlerde üretilebilir (Şekil 3.3.) Bu çeşitlilik farklı uygulama ve kullanım alanlarında avantaj sağlar. Silisyum güneş pillerinden polimer güneş pillerine uzanan geniş bir teknoloji aralığı sunmaktadır. Son yıllarda bu alanda yapılan araştırma ve geliştirme çalışmalarıyla temiz ve sürdürülebilir enerjiye geçişte önemli bir rol oynamaktadır.



Şekil 3.3. Güneş pillerinin sınıflandırılması (Öngel, 2021)

3.1.3.1. Birinci nesil güneş pilleri

Tek ve çok kristal silisyum güneş pilleri bu nesli oluşturmaktadır. Dünya’da en çok bulunan elementlerden olan silisyum doğadan kolayca erişilebilir olduğundan tek kristal güneş pili yapımında oldukça yaygın kullanılmaktadır. Maliyetli yüksek ve kırılma özelliindedirler. NREL (National Renewable Energy Laboratory) in açıkladığına göre 2020 yılında bu güneş pillerinde yaklaşık %27,6 verim elde edilmiştir. Silisyum elektriksel, optik ve yapısal özelliklerini uzun sürede koruyabilirliğiyle öne çıkmaktadır. Silisyumun saflaştırılması işlemi ile iletken özellikte olan çok kristalli silisyum elde edilir. Veriminin daha yüksek, kararlı ve toksik olmamasıyla bilinmektedir. 1950 yılında Bell Laboratuvarında ilk silisyum güneş pili %6 lık verimle yapılmıştır (Kazmerski, 1997). Fotovoltaikler, hücre modül, panel ve dizi gibi farklı gruplandırılarak güneş dizileri oluşturur (Şekil 3.4).



Şekil 3.4. Fotovoltaik hücre, modül, panel ve dizi örnekleri (Muliadi vd., 2021)

Çok kristalli silisyum güneş pilleri (Şekil 3.5) eritilen silisyumun kalıplara dökülmesi ardından da ince levhalar şeklinde kesilmesi ile üretilir. Üretimi oldukça kolay ve maliyet açısından uygundur. Verimleri mono kristal güneş pillerinden oldukça düşüktür.



Şekil 3.5. Çok kristal güneş pili (Fisher vd., 2012)

3.1.3.2. İkinci nesil güneş pilleri

Bu kategoriyi a-Si, CdTe/CdS, GaAs, CuInSe₂, CIGS ve ince film tabaka güneş pilleri oluşturmaktadır. İnce film teknolojisi kullanılarak üretim maliyetinin düşürülmesinin hedeflenmesine rağmen verimi oldukça düşüktür. Uzay teknolojileri ve uydularda ikinci nesil güneş pillerine çok rastlanmaktadır. Çünkü atmosfer dışında güneş pillerinde elde verimin %28-30 aralığındadır (Boz, 2011).

3.1.3.3. Üçüncü nesil güneş pilleri

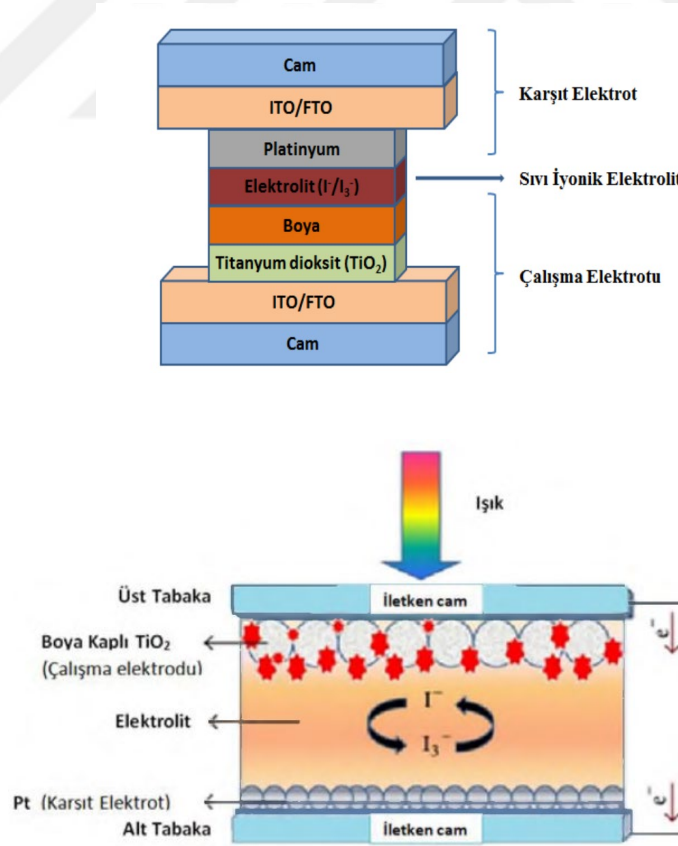
Çevreye duyarlı, ucuz ve kolay üretimiyle organik ve boya duyarlı güneş pilleri üçüncü nesil güneş pillerini oluşturmaktadır. Diğer nesillerdeki güneş pillerinin esnek olmaması, uygulamalarının sınırlı ve pahalı olmasıyla bilim dünyasında organik malzemelere yönelik bir arayışa girilmiştir. İnorganik malzemeler kullanılarak üretilen güneş pillerinin aksine organik malzemelerin kullanılması hem düşük maliyetli hem de iletkenlik bakımından avantaj sağlamaktadır.

Yarıiletken polimerlerin kullanıldığı organik güneş pilleri, iletken polimer alanındaki büyük gelişmelerle dikkat çekerek veriminde arttığı gözlenmiştir (Winder ve Sarıçiftçi, 2004). İletken polimerler molekül ağırlığı yüksek, esnek, kolay modifiye edilebilir, toksik olmaması, hafif ve üretiminin basit olmasıyla güneş pillerinde umut vaad eden özellik göstermektedirler. İkinci nesil güneş pillerinin enerji dönüşüm verimliliğinin bu teknolojik çalışmalarla artırılması amaçlanmaktadır.

3.2. Boya Duyarlı Güneş Pilleri (BDGP)

Yarı-iletken malzemelerin boya duyarlı güneş pillerinde kullanımı Gerischer ve Tsubomura'nın gerçekleştirdiği çalışmalar ile 1960'lı yıllar itibari ile tanınmaya başlamıştır. Bu çalışmada ZnO yarı iletkeni ile rose 17engal boyası kullanılarak üretilen güneş pillerinden düşük verimde sonuç alınmıştır (Luque ve Hegedus, 2003). Grätzel ve O'Regan tarafından Grätzel hücreleri olarak bilinen boya duyarlı güneş pilleri tanıtılmıştır.

Yapılan ilk çalışmada TiO_2 üzerine rutenyum bipiridil (N3) absorplanan güneş pilinden %7 güç dönüşüm verimliliği (PCE) elde edilmiştir (O'Regan ve Grätzel, 1991).BDGP'lerin fotovoltaiik etkisini etkileyen en önemli etken pil dizaynında kullanılan boyadır. Boya olarak kullanılan ilk metal olan Rutenyum (Ru) %11 güç dönüşüm verimliliğine sahiptir. Fakat yüksek maliyetli ve toksik özellik göstermesinden dolayı yerine alternatif olarak metal içermeyen boyalar tercih edilmektedir (Dardeera ve Ebnalwaled, 2018; Iqbal vd, 2016). Geniş yüzey alanıyla TiO_2 tabakası güneş pillerinin verimini yüksek oranda arttırmaktadır. Kullanılan yarıiletken ile boyanın arasındaki etkileşim oldukça önemlidir (Gözel, 2021). Yıllar içinde gelişen çalışmalarla birlikte N3, N719 ve "Black Dyes" gibi rutenyum türevli yeni boyalar sentezlenmiştir. BDGP'lerde kullanımı ile hücre verimi %11 ulaşmıştır. Boya duyarlı güneş pilleri; foto-anot (TiO_2), boya, karşıt elektrot (genellikle platin), iletken cam elektrolit ve elektrolit (I^-/I_3^-), olmak üzere beş bileşenden oluşan bir cihazdır (Şekil 3.6.).

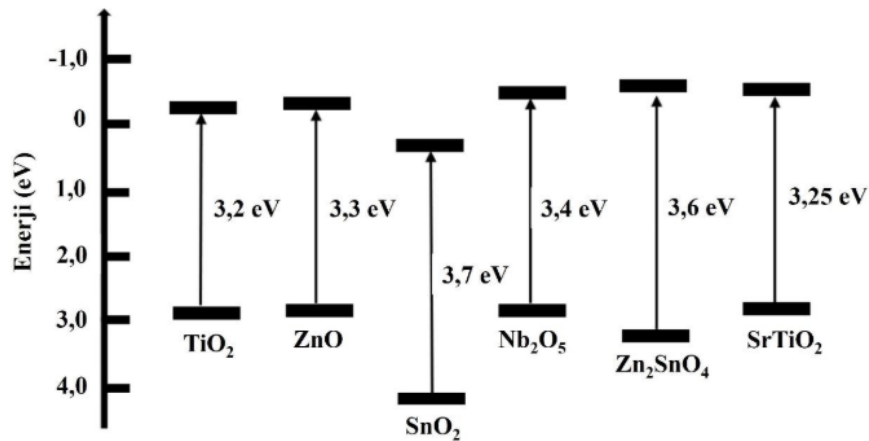


Şekil 3.6. BDGP'lerin temel yapısı (Choudhary vd., 2024)

3.2.1. Fotoanot

BDGP'lerin performansının belirlenmesinde önemli bir etkiye sahiptir. TiO_2 uygun maliyeti, toksik olmayan erişimi kolay, termal stabilitesi, fotoaktivitesi ve geniş band aralığıyla BDGP'lerde fotoanot olarak kullanılan bir yarıiletkenidir (Ahmad vd., 2017; Zaleska, 2008). TiO_2 'ye alternatif olarak ZnO ve SnO_2 , Nb_2O_5 , SnO_2 , WO_3 ve Fe_2O_3 gibi metal oksitler de kullanılmaktadır. TiO_2 'nin bant aralığı 3,37 eV'dir (Şekil 3.7.). Çoğu boya türünün LUMO enerji seviyeleri, TiO_2 'nin iletim bandı sınırının üstünde bulunur, bu da elektron enjeksiyonunu kolaylaştırır. Uyarılmış boya moleküllerinden enjekte edilen elektronların elektrostatik kararlılığı, TiO_2 'nin yüksek dielektrik sabiti sayesinde elde edilir. Başka bir deyişle, enjekte edilen elektronlar, TiO_2 'nin yüksek dielektrik sabiti sayesinde elektrostatik olarak stabil hale gelir. Literatürde anataz, rutil ve brokite kristal yapıda 3 farklı formu bulunmaktadır (Roose vd., 2015). TiO_2 ' in boya duyarlı güneş hücrelerindeki görevi şunlardır;

- Boyanın TiO_2 kaplı yüzeye absorplanarak tutunmasını,
- Uyarılmış olan boyadan gelen elektronların toplanmasını,
- Elektronların iletken cam yüzeye ulaşmasını sağlamaktır (Kocaman, 2014).



Şekil 3.7. BDGP'lerde kullanılan bazı fotoanot malzemeleri ve band boşlukları (Kabir vd., 2022).

3.2.2. İletken cam elektrotlar

İletken şeffaf cam elektrotlar yüksek dalga boyunda şeffaflık ve elektriksel iletkenliği bir arada barındıran filmlerdir. Bu malzemelerin çoğunluğu, oksijen boşlukları, kirletici elementlerin yer değiştirmesi ve ara yerleşimler gibi kusurlar içeren n-tipi yarı iletken özelliklere sahiptir. Bu tür kusurlar, iletim bandına elektron vererek elektrik akımının hareketi için taşıyıcıları sağlar. Işığın geçişine ve elektronların hareketine izin veren indiyum kalay oksit (ITO) veya flor katkılı kalay (FTO) ile kaplanmış cam levhalar anot substratı olarak kullanılır (Wu, vd., 2015).

3.2.3. Elektrolit

Elektrolit boya duyarlı güneş pillerinde duyarlaştırıcı olan boyanın temel halden uyarılmış hale geçerken olan rejenerasyon durumunun gerçekleşmesinde rol alır. Elektrolit uzun ömürlü, kimyasal, termal, optik yönden de kararlı halde olması gerekmektedir. Fotovoltaik hücreler yarı iletken elektrot ile sıvı elektrolit arasında gerçekleşen etkileşim sonucunda çalışır. Hücrenin yüksek verim elde ederek çalışabilmesi için elektrolitler arası yük aktarımı, yarı iletken yüzeyinden elektron boşluk rekombinasyonundan daha hızlı olmalıdır. Uyarılan boya elektronlarının fotoanoda geçmesi ile elektrolitin indirgenmesini temel hale indirgenmesini sağlayabilmektedir. En yaygın kullanılan elektrolit olan I^-/I_3^- stabil ve yüksek verimiyle tercih edilmektedir (Eşgin, 2021).

3.2.4. Boya/Duyarlaştırıcı

BDGP'lerin yapısında boya önemli bir rol oynar. Etkili bir boya, düşük HOMO enerji seviyesine sahip olup ve bant aralığı dardır. Boyanın elektron verici grubunun yüksek HOMO enerji seviyesinde, elektron alıcı grubunun ise düşük LUMO enerji seviyesinde olması gerekmektedir (Van Müllekom, 2001). Boyanın tasarımında dikkat edilmesi gereken faktörler bulunmaktadır.

Bu faktörler;

1. Boya, güneş spektrumunun tüm görünür bölgesini absorplayacak yeteneğe sahip olmalıdır,
2. Boyaların yüksek sönümlenme katsayısına sahip olması tercih edilmelidir; bu, daha fazla foton emilimini sağlar.
3. Soğurulan güneş ışığı boya dışında diğer katmanlarla etkileşimde bulunmamalıdır.
4. Tasarlanan boya, metal oksit yarı iletkenin yüzeyine güçlü bir şekilde absorplanmalıdır. -COOH, -H₂PO₃, -SO₃H gibi gruplar tercih edilmesi kalıcılığı arttırmaktadır.
5. Uygulanabilirliği ve tekrarlılığı açısından kolay sentez yöntemleri kullanılmalı.
6. Çevre dostu, güvenli, zararsız yapıda olmalıdır.
7. Boya yarıiletken yüzeyinde çökme yapmamalı ve zarar vermemelidir.
8. Elektrokimyasal kararlılığı yüksek olmalıdır.
9. Uzun vadeli kullanımı için çevresel koşullardan etkilenmemeli, dayanıklı olmalıdır.
10. Boya görünür bölgede 400-700 nm aralığında soğurma yapmalıdır. Boya, ideal tek bant aralıklı güneş pillerine denk gelen 1.35 eV'lik bir bant aralığına sahip olmalıdır (Zafer, 2006).

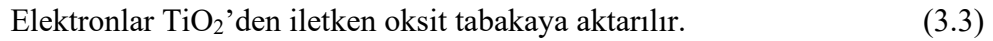
3.2.5. Karşıt elektrot

Cihaz maliyeti açısından platin karşı elektrot, BDGP'lerdeki en pahalı bileşendir. Cihaz maliyetini azaltmak amacıyla çeşitli platin kompozit malzemeler kullanılarak karşı elektrotlar üzerindeki platinin yük miktarı azaltılmıştır. Karşıt elektrot elektron transferinde ve yük taşımada oldukça önemli bir role sahiptir. Öte yandan, pahalı platinin yerine karbonlu malzemeler, iletken polimerler, inorganik geçiş metali bileşikleri ve metal veya alaşım gibi serbest platin iletken ve elektrokatalitik malzemeler kullanılır. Platin içermeyen malzemeler platinden daha yüksek performans göstermektedir.

3.2.6. Boya duyarlı güneş pillerinin (BDGP) çalışma prensibi

Bitkilerin fotosentez olayı, boya duyarlı güneş pillerinin çalışma prensibine benzerlik göstermektedir (Sauvage vd., 2010). Bitkinin yeşil klorofil pigmentleri tarafından yakalanan güneş ışığı, CO₂ gazını suyla birleşerek glikoz ve oksijene çevirir. Aynı durum temel alındığında boya molekülü de aynı yolu izlemektedir. Boya molekülünün (D) absorpladığı ışığın etkisiyle elektronlar iletim bandına yönelirler. İletim bandına gelen elektrotlar yarıiletken üzerinden şeffaf iletken oksite doğru harekete geçip karşı elektroda ulaşır.

Yükseltgenmiş hale gelen boya iyodürden elektron alarak indirgenip temel hale geçer. İyodür (I⁻) de yükseltgenerek triiyodüre (I₃⁻) dönüşür. Bu döngü sonucunda boya başlangıçtaki haline geri döner (rejenere) (Feldt vd., 2011; Hagberg vd., 2006; Farnum vd., 2013; Jono vd., 2012; Richards vd., 2012). Aşağıda boya duyarlı güneş pillerinin çalışma prensibi basamakları verilmiş olup Şekil 3.8.'de açıklanmaktadır.

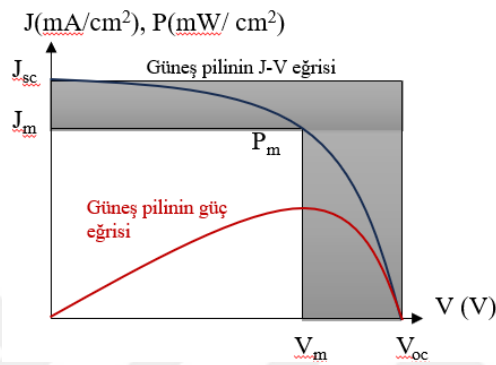


Yüksek verimli fotovoltaiik hücreler elde edebilmek için, güneş ışığını etkili bir şekilde emebilen malzemelerin güneş pili dizaynında tercih edilmesi gerekmektedir (Mandoc vd., 2007).

3.3. BDGP Parametreleri

Güneş pillerinin performansını değerlendirmek için akım-voltaj (I-V) eğrileri kullanılarak akım yoğunluğu-voltaj (J-V) grafikleri oluşturulur (Şekil 3.8.).

Bu grafikler, güneş pilinin performansının analiz edilmesinde büyük önem taşımaktadır. J-V grafiklerinden, akım açık devre gerilimi (V_{oc}), kısa devre akımı (I_{sc}), maksimum güç (P_{max}), dolun faktörü (FF) gibi önemli performans ölçütleri elde edilebilir. Bu temel parametreler, pil verimliliğini (η) hesaplamak için gerekli temel girdileri sağlar (Dikbıyık, 2022).



Şekil 3.8. Güneş pillerinde akım yoğunluğu-voltaj (J-V) grafiği (Dikbıyık, 2022)

3.3.1. Kısa devre akımı (I_{sc})

Kısa devre akımı, pilin uçları birbirine bağlı iken (gerilim sıfır olduğunda) ölçülen akım değeridir. Güneş pilinin maksimum akım kapasitesidir. I_{sc} , ışık kaynaklı yük taşıyıcılarının oluşumu ve toplanması anlamına gelir, bu nedenle pili verimi ve performansı ile doğrudan bağlantılıdır.

$$I_{sc} = neE\mu \quad (3.8)$$

Yukarıdaki eşitlikte n yük taşıyıcı yoğunluğunu, e temel yükü, E elektrik alanı ve μ yük taşıyıcı hareketliliğini göstermektedir. I_{sc} , aktif katmanın soğurma katsayılarına, eksitonların difüzyon verimliliğine, soğurulan ışık yoğunluğuna, yük taşıyıcıların taşınma ve toplama etkinliklerine bağlıdır (Terao, 2007).

3.3.2. Açık Devre Gerilimi (V_{oc})

Bir güneş hücresinin içinden geçen akımın 0 olduğu durumdaki ölçülen değer açık devre gerilimi olarak tanımlanır. Açık devre gerilimi güneş hücresinden elde edilebilen en yüksek voltajdır.

$$V_{oc} = \frac{nkT}{q} \times \ln \frac{I_{sc} + I_0}{I_0} \quad (3.8)$$

Organik güneş pillerinde V_{oc} , donör grubun HOMO değeri ile akseptör malzemenin LUMO seviyesi arasındaki farkına bağlıdır. Donör malzemenin HOMO'su ve akseptör malzemenin LUMO'su arasındaki geniş bir bant aralığı, aygıtta yüksek V_{oc} elde etmesini sağlar (Jeon, 2016; Keleş vd., 2023)

n = Diyot faktörü

I_{sc} = Kısa devre akımı (mA)

T = Mutlak sıcaklık (K)

k = Boltzmann sabiti ($1.380 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$)

q = Elektron yükü ($1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$)

I_0 = Ters sızıntı akımı (mA)

3.3.3. Dolu faktörü (FF)

Dolgu faktörü, bir pilin performansını ve etkinliğini değerlendirmektedir. Güç kaynağı olarak pilin ne kadar iyi performans gösterdiğini, enerji depolama kapasitesi belirler. Dolgu faktörünün yüksek olması, pilin ömrünü, dayanıklılığını ve güvenilirliği açısından belirleyicidir. Dolgu faktörü, diğer fotovoltaik parametrelerden daha hassas bir parametredir (Gupta, 2010).

$$FF = \frac{P_{max}}{V_{oc} \times I_{sc}} \quad (3.9)$$

3.3.4. Güç dönüşüm verimliliği

Bir güneş pilin güç dönüşüm verimi P_{max} 'ın, gelen ışığın güç yoğunluğuna (P_{in})'e oranına eşittir.

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{V_{oc} \cdot J_{sc} \cdot FF}{P_{in}} \quad (3.10)$$

Bu ölçüt güneş pilinden elde edilen maksimum verimdir. Güneş pillerinin güç dönüşüm verimliliği (PCE), akım-gerilim (J-V) eğrisi ile hesaplanır. AM1,5 G, standart bir güneş ışığı spektrumunu, 1000 watt/m² ise güneş ışığı yoğunluğunu temsil eder (Yıldırım, 2021).

3.4. İletken Polimerler

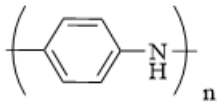
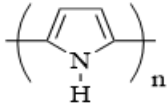
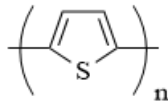
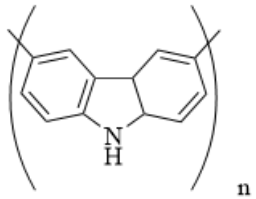
Monomerlerin bir araya gelerek kovalent bağlar ile oluşturdukları yapılara polimer denir. Sahip oldukları çoğu yetenekleri sayesinde sentetik ve doğal polimerler günümüzde her alanda karşımıza çıkmaktadır. Uzun yıllardır araştırmalara konu olan bu malzemeler ilaç, boya, tekstil, tarım, savunma, elektronik aletler, biyomedikal vb. çeşitli alanlarda uygulamalara sahiptirler.

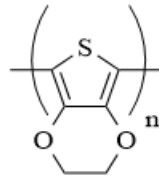
İletken polimerler esnek, uygun maliyetli, hafif ve elektriği iyi iletme, elektrokimyasal ve optiksel özellikleriyle son yıllarda teknolojik alanlarda dikkat çekmektedir. Güneş pilleri, sensörler, ışık yayan diyotlar (LED), şarj edilebilir pil, süperkapasitörler vb. elektronik cihazlarda kullanılmaktadır.

Polimerler keşfedildiklerinde yalıtkan plastik bir malzeme olarak bilinmekteydi. Polimerlerin iletkenlik özellik göstermesine gereksinim duyulduğunda iletken maddelerle katkılama işlemi yapılmıştır. Çalışmalar bir polimer uygun bir madde ile katkılандığında neredeyse metaller kadar yüksek iletken özellik gösterebildiğini ortaya koymuştur.

Politiazil (SN)_x 1975 yılında sentezlenen metalik iletkenliğiyle birlikte aynı zamanda da süper iletken özellik gösterebilen ilk polimerdir. Polimerlerin iletken özelliklerinin keşfi, Shrikawa ve arkadaşlarının transpoliasetileni sentezlemeleri ile başlamıştır. Poliasetilenin elektrokimyasal katkılama yöntemiyle bir metal iletkenliğine yakın değere sahip olduğunun göstergesi Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid ve Hideki Shirakawa isimli bilim insanlarının yaptıkları araştırmalardır. Bu durumda polimerlerin katkılanarak iletkenliklerinin artırılabilir olduğu kanıtlanmıştır. Bu çalışma ile 2000 yılında Nobel ödülüne layık görülmüşlerdir. Poliasetilenin keşfinden sonra, en çok kullanılan π -elektron konjugasyon yapısına polianilin, polipirol, politiyofen, polifuran, poli(fenilen) ve polikarbazol gibi iletken polimerler sentezlenerek çeşitli uygulamalarda kullanılmışlardır (Saxena ve Malhotra, 2003). Bu polimerler endüstriyel ve teknolojik uygulamalarda kullanılır hale gelmişlerdir. İletken polimerler uygun maliyetli, kararlı ve yüksek elektriksel iletkenlikleri ile birlikte aynı zamanda da optik ve mekanik özellikleriyle de öne çıkmaktadırlar (Das ve Prusty, 2012). Bazı iletken polimerlerin kimyasal yapıları Çizelge 3.2.'de, bu polimerlerin iletkenlik değerleri ise Çizelge 3.3.'de verilmektedir.

Çizelge 3.2. Bazı iletken polimerler ve bu polimerlerin kimyasal yapıları (Arslan, 2012).

Polimerlerin Yapısı	Polimerlerin İsmi
$-(CH)_n-$	Poliasetilen
	Polianilin
	Polipirol
	Politiyofen
	Polikarbazol



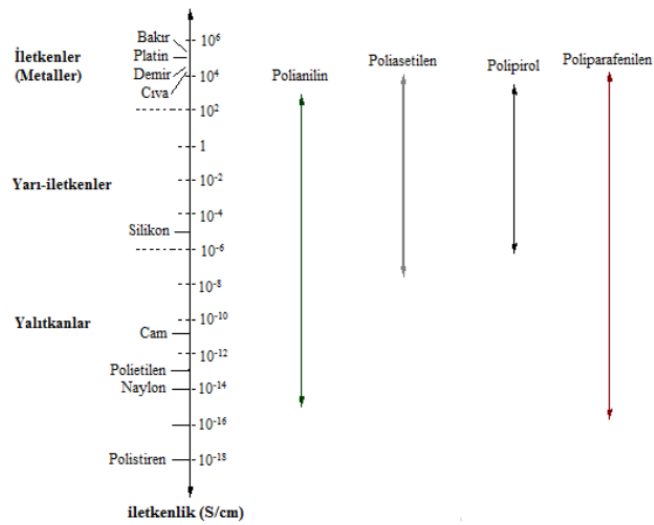
Poli(3,4-etilendioksitiyofen)

Çizelge 3.3. Yaygın kullanılan bazı iletken polimerlerin iletkenlik değerleri (Arslan, 2012).

Polimer	Kısaltma	İletkenlik (S/cm)
Poliasetilen	PA	10^{-3} - 10^5
Polipirrol	Ppy	10^2 - 10^3
Polikarbazol	PCz	10^{-4} - 10^{-1}
Polianilin	PANI	10^2
Politiyofen	PTh	10^2
Poli(3,4-etilendioksitiyofen)	PEDOT	10^2

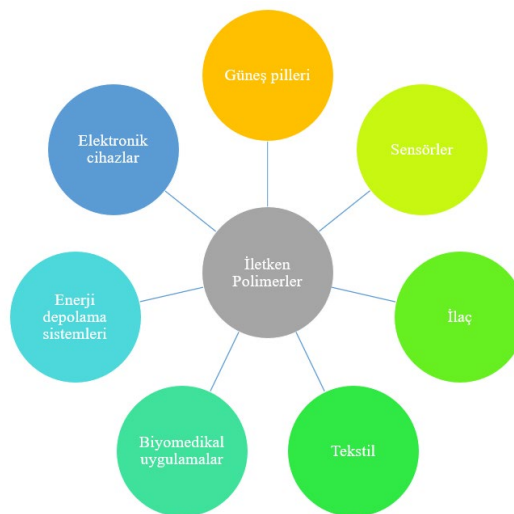
Genellikle yapısı gereği birçok polimer yalıtkan özelliktedir. Polimer zincirindeki atomların birbirine güçlü kovalent bağlarla bağlanması elektron ve iyonların hareketini engeller.

Polimerlerin iletkenlik düzeyi katkılama (doping) işlemi yapılarak da gerçekleştirilebilmektedir. Konjuge yapıda olan polimerler kimyasal ve elektrokimyasal yöntemlerle katkılanarak iletkenliğinin değiştirilebildiği görülmüştür. Katkılama işleminde polimer yapısına elektron eklenmesi ve çıkartılmasıyla zincirinde pozitif yüklü boşluklar meydana gelir. İletken polimerlerde iletkenlik bu boşluklar üzerinden açıklanabilir. Bir elektron artı yüklü bir boşluğa geçtiğinde eski konumunda yeni bir artı yüklü boşluk oluşturur. Bu süreç, zincir boyunca devam ederek tekrarlandığında elektrik iletimi sağlanmış olur (Saçak, 2006). Bazı iletken polimerlere ait iletkenlik değerleri Şekil 3.9.'da verilmiştir.



Şekil 3.9. İletkenlik seviyelerinin karşılaştırılması (Karban, 2005)

İletken polimerlerin en göze çarpan özelliği konjuge bağlara sahip olmasıdır. Konjuge bağları sayesinde polimerler elektriği iletmektedir. Yüksek iletkenliğe sahip metaller polimerlere göre daha ağır ve korozyon gibi sorunlara neden olabilir. Bu nedenle polimerlere bazı metal tozları katkılanarak iletkenliği artırma çalışmaları yapılmıştır. Kolay işlenebilirlik, esneklik, hafif ve ucuz olmaları iletken polimerleri öne çıkarmaktadır (Chelawat vd., 2010). İletken polimerler günümüzde birçok alanda yaygın olarak kullanılmaktadırlar (Şekil 3.10.).



Şekil 3.10. İletken polimerlerin uygulama alanları (Bashir vd., 2018)

İletken polimerler birden fazla yöntemle sentezlenebilmektedir. En çok elektrokimyasal ve kimyasal polimerizasyon yöntemleri tercih edilmektedir.

İletken polimerler, güneş pili tasarımında foto-fiziksel özelliklerinin avantajı nedeniyle en çok tercih edilen malzemelerdir (Sarıcıftci vd., 1992). İletken polimerleri üstün kılan ve güneş pili teknolojisi için tercih edilir hale getiren bir diğer avantajı ise redoks özelliğine sahip olmalarıdır. Güneş pili tasarımında hem düşük maliyet hem de yüksek verim elde etmek önemlidir. Bu bağlamda, 1,1 ile 2,3 eV arasındaki band boşluğuna sahip yarı iletkenler kullanılarak oluşturulan güneş pillerinin yüksek verim sağladığı gözlemlenmiştir (Özgün, 2016). İletken polimerlerin mekanik özellikleri, yapısında bulunan sıralı tek ve çift bağlar aracılığı ile belirlenir. İyi elektriksel özelliklerinin yanında; düşük yoğunluk, iyi stabilite, kolay işlenebilirlik, korozyon direnci, esneklik, düşük termal iletkenlik ve düşük maliyet gibi birçok avantaja sahiptir.

3.4.1. İletken polimerlerin sentez yöntemleri

İletken polimerlerin sentezi başlama, büyüme ve sonlanma basamaklarından oluşmaktadır. Başlama basamağında; monomer yükseltgenerek radikal katyonu oluşturur. Büyüme basamağı, monomerlerin çiftlenme reaksiyonu ile zincir boyunca bulunan reaktif merkezlerinde zincir büyümesi meydana gelir. Sonlanma basamağında monomer radikallerinde ve zincirlerdeki aktif merkezler çiftleşmesi ile sentez sona erer. İletken polimerler kullanım alanlarına, istenilen özelliklere göre birçok farklı yöntem kullanılarak sentezlenebilmektedir.

- Kimyasal polimerizasyon
- Elektrokimyasal polimerizasyon
- Fotokimyasal polimerizasyon
- Metal bileşikleri ile yapılan polimerizasyon
- Emülsiyon polimerizasyon
- Katı-hal polimerizasyon
- Plazma polimerizasyon
- Piroliz teknikleri ile polimer sentezi gerçekleştirilir.

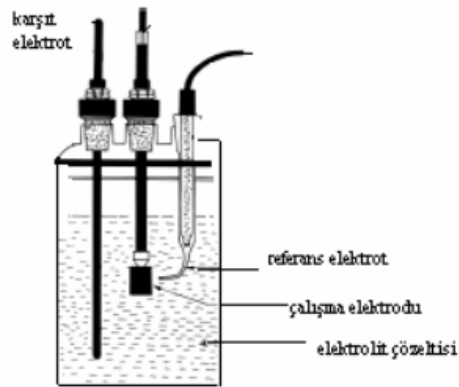
En yaygın kullanımı kimyasal polimerizasyon ve elektrokimyasal polimerizasyon yöntemleridir. Her iki polimerleşme de farklı ihtiyaçlara cevap vermektedir.

3.4.1.1. Kimyasal polimerizasyon

Kimyasal polimerizasyon işlemi en çok tercih edilen yöntemler arasındadır. Bir çözücü içerisinde alınan monomerin çözünerek katalizör yardımı ile bir dopant (asit, baz ya da tuz) kullanılarak iletken polimer sentezi gerçekleştirilir. Düşük maliyetli, çok miktarda ürün elde edilebilirliği ve bir cihaza gereksinim duyulmaması başlıca özelliklerindedir. Bu yöntemde ürününün içerdiği safsızlıklar, yükseltgenme basamağının kontrol edilememesi ve polimerin parçalanmaya eğiliminin yüksek olması bir dezavantajdır.

3.4.1.2. Elektrokimyasal polimerizasyon

Elektrokimyasal polimerizasyon monomerin iletken polimer haline getirilmesinin en basit ve etkili yoludur. Bu teknikte; monomer, çözücü ve elektrolitten oluşan bir çözelti içerisinde üçlü elektrot (çalışma, karşıt ve referans elektrot) sistemi kullanılarak gerçekleşir (Şekil 3.11.). 1968 yılında sulu pirol çözeltisi sülfirik asitle birlikte bir gerilime maruz kaldığında platin elektrot yüzeyinde pirol siyahı biriktirmesi yapılmıştır (Guimard vd., 2007). Elektropolimerizasyon, monomerin bir elektrolit çözelti içinde anodik yükseltgenme ile çalışma elektrodu üzerinde birikmesi işlemidir. Hücreye bir elektrik akımı veya gerilim verildiğinde elektrot yüzeyinde reaksiyon başlar. Böylelikle polimerin elektrokimyasal ve optik özellikleri incelenir, yapısı ve davranışı hakkında bilgi sağlanır. Potansiyostatik, galvanostatik veya CV yöntemlerinden biriyle gerçekleştirilebilir.



Şekil 3.11. Elektrokimyasal çalışma hücresi (Gomez, 2006)

Elektrokimyasal polimerizasyonun avantajları;

- Reaksiyonlar herhangi bir ortam gerektirmeden oda sıcaklığında gerçekleşir
- Homojen, yüzeyi düzgün filmler oluşturulabilir.
- Polimer filmleri, direkt elektrot yüzeyinde üretilir.
- Polimerin istenilen iyonla katkılanması eş zamanlı gerçekleştirilebilir.
- Film kalınlığı, istenen seviyeye göre değiştirilebilir.
- Düşük akım yoğunluğu elektropolimerizasyon sonucunda yüksek kalitede filmler elde etmeyi sağlar.

Bu polimerizasyon tekniği; elektrolit türü, çözücü seçimi, pH etkisi, elektrokimyasal yöntemin etkisi ve sıcaklık gibi faktörlerden etkilenmektedir. Ayrıca sentez çözeltisine eklenen monomerin derişimi oluşacak filmin kalınlığını etkiler. Sıcaklığa bağlı olarak da oluşan filmin iletkenliği değişecektir. Örneğin düşük sıcaklıklarda monomerin aşırı yükseltgenmesi engelleneceği için oluşan filmin iletkenliği daha fazla olacaktır. (Köylü Toksöz, 2008).

3.4.2. Elektrokimyasal polimerizasyon için sentez yöntemleri

3.4.2.1. Dönüşümlü voltametri (CV)

Elektrot malzemelerinin kapasitif davranışını ve elektrokararlılığını incelemek için oldukça yaygın kullanılan elektrokimyasal yöntem dönüşümlü voltametridir. Bu yöntemle beraber, çalışma elektrodunun yüzeyinde gerçekleşen elektrokimyasal olaylarla ilgili hem nicel hem de nitel verilere ulaşılmaktadır. Bu teknik ilk kez 1938 yılında Randles tarafından kullanılmıştır. Enerji depolama cihazlarında kullanılan malzemelerin redoks potansiyeli, difüzyon katsayıları, kimyasal kinetiği hakkında bilgi almayı sağlar. Ayrıca dönüşümlü voltametri cihazları karakterize etmekte ve termal etkilerin cihazın performansına nasıl bir tepki verdiğini incelemek için kullanılır. Yakıt hücrelerinde, süperkapasitörler gibi yaygın kullanıma sahip enerji depolama sistemlerinde kullanılmaktadır.

Güneş pili uygulamalarında dönüşümlü voltametri kullanmanın temel amacı, elektrot olarak kullanılan malzemelerin elektrokimyasal davranışlarını inceleyerek ve optimizasyon koşullarının belirlenmesini sağlar. Bu teknik, güneş pillerinde kullanılan elektrot malzemelerinin yüzey özelliklerini, yüksek performanslı ve kararlı hücrelerin tasarımını gerçekleştirmek için önemlidir. Üçlü elektrot sisteminde gerçekleştirilen CV ölçümleri, çalışma ve karşıt elektrot arasında bir gerilim uygulanırken, çalışma ve referans elektrot arasındaki akımı ölçerek gerçekleştirilir (Arslan, 2012). Monomer içeren çözelti içerisindeki çalışma elektroduna belirli bir hızda sabit gerilim uygulanır.

Bu sırada çalışma elektrodu üzerinde elektrokimyasal reaksiyonlar gerçekleşir. Bu reaksiyonların sonucunda elektrot yüzeyinde akım meydana gelir. Elde edilen bu akım, akım-zaman grafiği olarak kaydedilir. Bu grafik gerilimin çalışma elektrodundaki akıma nasıl yansıdığını gösterir. Voltamogram; dönüşümlü voltametri yöntemi sonucu elde edilen grafiklerdir (Casado vd., 2016).

3.4.2.2. Kronoamperometri (CA)

Kronoamperometri, referans elektrot ile çalışma elektrodu arasında sabit bir potansiyel uygulayarak sistemin dinamik özelliklerini inceleyen elektrokimyasal bir yöntemdir. Sabit ortamda çalışma elektrodu potansiyelinin ani değişimleriyle akım ve zaman arasındaki ilişkiyi incelemektedir. Geçici akımları ölçmek ve değişik şartlarda kararlılığı incelemek gibi birçok amaçla elektrokimyasal çalışmalarda kullanılmaktadır (Korkutan, 2024). Başlangıçta çözelti içerisinde O maddesi bulunmakta olup $O + ne^- \rightarrow R$ tepkimesi gerçekleşir. İlk aşamada, çalışma elektroduna redoks tepkimesinin görülmediği bir E_1 potansiyeli uygulanır. Ardından elektrodun potansiyeli E_2 ye değiştirilir. Burada aniden potansiyelin değiştirilmesinin nedeni katalizörün dayanıklılığını içindir (Ağtoprak, 2022). Dönüşümlü voltametri voltamogramlarındaki pik potansiyelini geçen bir potansiyel olarak E_2 gerilimi seçilir. Potansiyel E_2 de sabitlenerek bu potansiyelin akımının zamanla nasıl değiştiği incelenir. Bu yöntemle birlikte difüzyon katsayısı, elektrot yüzey alanı, elektrot yüzeyine tutunan malzemenin derişimini belirlemede kullanılabilir. Akımın zamana karşı değişimi Cottrell denklemi ile açıklanır (Uygun, 2021).

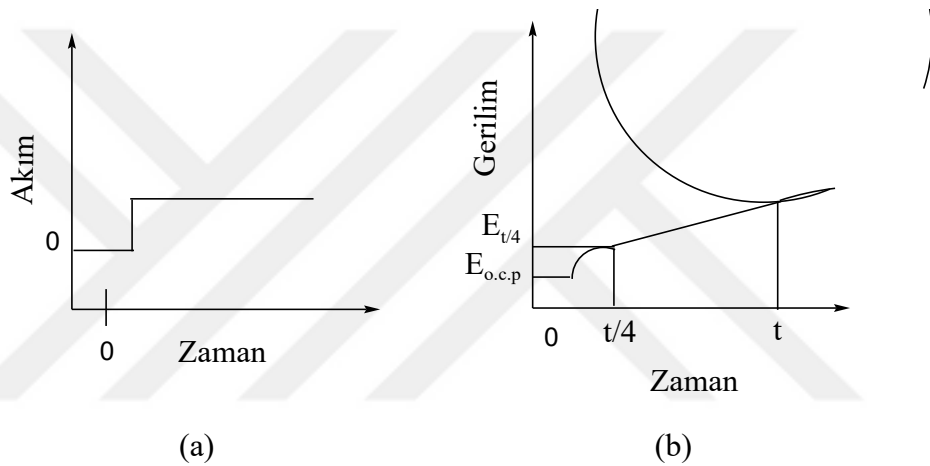
$$I = \frac{nFD^{1/2} Co}{\pi^{1/2} t^{1/2}} \quad (3.11)$$

F= Faraday sabiti, n= elektron sayısını, A= elektrot yüzey alanını (cm^2), c= yığın konsantrasyonunu, D= difüzyon katsayısını (cm^2 /s), t= zaman, I= akım. (Núñez-Bajo ve Fernández Abedul, 2020)

3.4.2.3. Kronopotansiyometri (CP)

Kronopotansiyometri (CP), bir sabit akım deneyidir. Dört problu iletkenlik ölçümleri için kullanılmaktadır. Çalışma ve karşıt elektrotlar akım taşıırken iç elektrotlar (çalışma algılayıcı ve referans elektrot) ise potansiyeli ölçer. Potansiyel değişimin zamanın bir fonksiyonu olarak kaydedildiği eğrilere kronopotansiyometri grafikleri denir. Sabit akım uygulandığında potansiyeldeki değişiklikler elektrot yüzeyinden ya da çözültide meydana gelen kimyasal ve elektrokimyasal reaksiyonlardan anlaşılabilir (Şekil 3.12.).

Bu yöntemle çözelti direnci, malzeme yüzeyinin direnci, elektrotların karakterizasyonu, elektrokimyasal tepkimelerin kinetiğini ölçülür. Elektron transferi $O + ne \rightarrow R$ olarak gösterildiğinde, akım sabitken elektrottaki O derişiminin miktarı çözelti miktarına eşittir. Açık devre potansiyeli ($E_{o.c.p}$), akım uygulanmaya başlandığında elektrot yüzeyindeki oksitlenmiş türler (O) indirgenerek indirgenmiş türleri (R) oluşturur. Bu durum elektrot yüzeyindeki oksitlenmiş türlerin konsantrasyonunu azaltır. Bu işlemde uygulanan potansiyel maddenin indirgenme-yükseltgenme potansiyeli değerine yakındır. Ve Nerst eşitliği ile ilişkilidir (Kılıç, 2014)



Şekil 3.12. (a) Uygulanan akımın zaman bağı grafığı (b) Gerilime verilen tepki (Kılıç, 2014)

3.4.3. İletken polimerlerin iletkenlik mekanizması

İletkenlik elektronların polimer zinciri boyunca atlaması ile gerçekleşir. Polimerlerde iletkenlik mekanizması bant teorisi ile açıklanmaktadır. Bant teorisi yalıtkan, yarı iletken ve metallerin iletkenlik düzeylerini belirtir. İletkenlik, değerlik ve iletkenlik bandı arasındaki fark ile açıklanır. Bu aralığa “bant aralığı (E_g)” denir. Bir materyalin iletkenliği, bant aralığına bağlıdır. İletken malzemelerde bu bantların aralarındaki boşluk yok denecek kadar azdır.

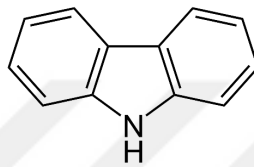
Yalıtkanların enerji farkı, değerlik bandı ve iletkenlik bandı arasındaki boşluk elektronların geçemeyeceği ölçüde büyüktür. Yarı iletkenlerde enerji farkı (1–4 eV arasında), elektronların geçebileceği ölçüdedir (Koyuncu, 2008). 1-4 eV arasındaki enerji aralığı, konjuge polimerlerde görünür bölge ışığını absorbe edebilir. Işık molekül tarafından absorplandığında, bir elektron temel hal enerji bandından (HOMO) uyarılmış hal enerji bandına (LUMO) geçer. Bir elektronu HOMO düzeyinden LUMO düzeyine geçirmek için gereken en düşük enerji, E_g değeriyle eşdeğerdir, yani en uzun dalga boyuna sahip ışığa ile olur. İletken polimerlerin HOMO ve LUMO enerji seviyeleri ve bant boşluğu değerleri döngüsel voltametri tekniği kullanılarak hesaplanabilir. Zincir üzerinde ard arda tek ve çift bağ sıraları içeren konjuge polimerler yarı iletken özellik gösterebilir. HOMO ile LUMO seviyeleri arasındaki boşluk azaldıkça sayesinde iletkenlik de artar (Bilici vd., 2010; Koyuncu, 2008).

İletkenlik değerleri $1,0 \times 10^{-7}$ S/cm ile $1,0 \times 10^2$ S/cm aralığında bulunur. Katkılama türü, sıcaklık, çözücü seçimi ve pH iletkenliği etkileyen parametrelerdir. Poliasetilen, iyot, flor, klor buharına maruz bırakılarak yükseltildiğinde iletkenlik 10^9 katına çıkarak 10^5 S/m düzeyine ulaşmıştır. İyot ile katkılanmış yüksek iletkenliğe sahip olsa dahi oksijen ve neme maruz kaldığında bozulabilmektedir. Bu durumda yapılan çalışmalarda daha kararlı yapılara sahip olan politiyofen, polipirrol ve polianilin üzerine yoğunlaşmıştır (Rad vd., 2015). Konjuge polimerlerin iletkenlikleri arttırmak ve bant aralığını değiştirmek için katkılama (doplama) adı verilen işlem ile yapılmaktadır. Bu işlemde kullanılan katkı maddesine dopant adı verilir.

3.4.4. Karbazol ve polikarbazoller

Karbazol, bir pirol ve iki benzen halkasından oluşan $C_{12}H_9N$ kapalı formülüne sahip heterosiklik organik bir bileşiktir (Şekil 3.13.). Trisiklik bir yapıda olan karbazol Graebe ve Glazer tarafından 1872 yılında kömür katranından izole edilmiştir. Düşük dalga boyunda güçlü elektron verici (p-tipi) bir kromofordur. Beyaz mat renkli olup organik çözücülerde ve alkolde çözünmektedir.

Erime noktası 245 °C'dir, ancak literatürde farklı değerleri de bulunmaktadır. UV ışık altında kuvvetli floresans özellik göstermektedir (Özgün, 2016). İletkenliği 0,1-1 S/cm'dir (Saraswathi vd., 1999). UV ışığa duyarlı boya ve fotografik levha üretiminde kullanılır. Doğal halde bulunabildiği gibi en saf hali laboratuvar koşullarında hazırlanmaktadır. Literatürde, ilk defa 1858 yılında sentetik olarak üretildiği bildirilmektedir (Dreschel, 1858). Saf halde karbazol eldesi zordur. Bu durumu iyileştirmek için farklı yöntemler kullanılarak karbazol ve türevi sentezleri gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.13. Karbazolün yapısı

Pirol halkasında bulunan azot atomu, karbazolün elektron verici özellikte olmasına ve boşluk iletim yeteneği kazanmasına katkı sağlar (Nesheli vd., 2020). Karbazolün çözünürlüğü ve kararlılığı farklı grupların kovalent bağ ile bağlanmasıyla artırılabilir. Aynı zamanda, -3,-6 konumlarının daha aktif olması nedeniyle elektron alıcı fonksiyonel grupların eklenmesiyle daha düzlemsel konjuge moleküller elde edilerek karbazolün elektron verme gücü de artırılabilir (Park vd., 2013).

Karbazol içeren malzemeler son derece yüksek bir elektriksel iletkenlik sağlarlar. Bu durum elektronların verimli bir şekilde taşınmasına olarak tanır (Koyuncu, 2008). Endüstriyel alanda kullanılan ilk yarıiletken maddedir. Elektrokimyasal polimerizasyon sırasında karbazol elektroaktif bir monomer olarak davranış gösterir. UV ışık altında duyarlı ve kuvvetli özellik göstermesi iletken polimerler içinde önemli bir konum kazandırmıştır. Karbazol türevli polimerlerin kullanımının yaygınlaşması, bu polimerlerin fotoiletkenlik özelliklerine ve pozitif yük (boşluk) taşıma kapasitelerine dayanmaktadır. İletken polimerler arasında karbazol bazlı bileşiklerin nadiren çalışılmış olmasının dikkat çeken nedenleri şunlardır:

- Karbazol uygun maliyetlidir. Doğal ürünlerden elde edilebilir.
- Aromatik özelliğiyle kararlı yapıdadır.
- Bazı karbazol türevleri çok güçlü bir elektriksel iletim kapasitesine sahiptir.
- Yapısında bulunan azot atomu kolayca modifiye edilerek çözünürlüğünün artmasına olanak tanır. Bu şekilde farklı süstitüentler ile yeni molekül tasarımları yapılabilir.
- Kararlı radikal katyonları oluşturabilirler.
- Termal ve foto-stabilitesi yüksektir.

Karbazol içeren polimerler elektrokromik cihazlarda, LED'lerde ve elektrofotografik cihazlarda fotovoltajik bileşikler olarak kullanılabilmesi için öne çıkan iki özelliğe sahiptir. Bu polimerler, kolayca bağli kararlı radikal katyonlar oluşturmayı sağlayarak elektrik akımının iletilmesini destekler. Bu özellik bahsedilen cihazların çalışmasında önemli rol oynarlar.

Karbazol monomerinin elektrokimyasal polimerizasyonu sonucu koyu yeşil renkli, kırılğan, p-tipi bir yarı iletken polimer olan polikarbazol elde edilir. Biyolojik aktiviteye sahip ilaç yapımında iletkenlikleri 10^{-4} - 10^{-1} S/cm aralığındadır. Sadece belli başli çözücüler tarafından çözünebilir bu yüzden endüstriyel alanlarda kullanımını zor ve sınırlıdır (Sarı, 2015).

Polikarbazollerin fotoiletken özellikleri dikkat çekici olup kendisi türevleri iyi bilinen iletken polimerlerdendir (Lei vd., 2013). Polikarbazol elektrokimyasal sentez yöntemi ile elde edilmektedir. Diğer bilindik polipirol politiyofen gibi polimerlerle göz önüne alındığında kırılğanlık özelliği daha yüksektir. Polikarbazol modifiye edilebilir bir yapıya sahip olduğu gibi, farklı monomerlerle kopolimerizasyon da yapabilir. Bu polimerin işlenebilirliği diğer polimerlere göre daha sınırlıdır. Bu yüzden elektronik cihazlarda pek tercih edilmemektedirler (Taoudi vd., 1997).

Polikarbazoller foto-aktif cihazlarda, bataryalarda, tekrar şarj edilebilir pillerde, elektrolüminesans cihazlar (Saraswathi vd., 1999) gibi birçok kullanım alanlarında görülür. Dayanıklılığı bakımından pek güçlü olmasa da kullanım ve uygulama alanları sınırlı değildir. Polikarbazölü, güçlendirme üzerine çalışmaları da bulunmaktadır.

Polikarbazol -3,-6 ve -2,-7 konumlarından türevlendirilebilirler. -3,-6 konumlarında karbazölün elektrofilik süstitüsüyonu -2,-7 konunuma göre daha iyi gerçekleşir. Poli(3,6-karbazöl)'ler, *N*-Bromo süksinimit (NBS) kullanılarak 9H-karbazolden -3,-6 konumlarındaki yüksek reaktivite nedeniyle, kolayca sentezlenebilir. Elektrofilik aromatik süstitüsyon reaksiyonu -2,-7 karbazöl içeren monomerlerin fonksiyonelleşmesini sterik olarak engeller. -3,-6 karbazöl bazlı türevlerine göre daha zor sentezlenirler.

Karbazölün aktif olan -2,-7 ve -3,-6 konumlarından fonksiyonellendirilmiş monomerleri elektrokimyasal yöntem kullanılarak polimerleştirilebilir (Nayana ve Kandasubramanian, 2020). Karbazöl içeren polimerler elektrokromik cihazlarda, LED'lerde ve elektrofotografik cihazlarda fotovoltajik bileşikler olarak kullanılabilmeleri için öne çıkan iki özelliğe sahiptir. Bu polimerler, kolayca bağli kararlı radikal katyonlar oluşturmayı sağlayarak elektrik akımının iletilmesini destekler. Bu özellik bahsedilen cihazların çalışmasında önemli rol oynarlar.

Ambrose ve çalışma arkadaşları tarafından karbazölün elektrokimyasal olarak yükseltgenmesiyle ilgili ilk çalışmalar yapılmıştır (Ambrose ve Nelson, 1968). Bahsedilen çalışmada karbazöl ve bazı türevlerinin anodik yükseltgenmesi elektrokimyasal ve spektroskopik tekniklerle incelenmiştir.

İlerleyen yıllarda birçok araştırmacı karbazöl ve karbazöl içeren bileşiklerin elektrokimyasal olarak yükseltgenmeleri hakkında çalışmalar gerçekleştirmiştir. Karbazöl ve türevlerini içeren monomerler ve polimerlerin elektronik uygulamalarda kullanımı dikkat çekmektedir. Düşük maliyeti, termal ve fotokimyasal açıdan kararlı olması karbazölü öne çıkaran özellikleridir. Elektrokromik ve diğer alanlarda yaygın olarak kullanımı Optik özellikleri ve elektron iletkenliği sağlama yetenekleri sayesinde.

Mengoli vd. polikarbazölü elektrokimyasal polimerizasyon ile sentezleyerek elektrokromik özelliklerini açıklamışlardır (Mengoli vd., 1988).

4. MATERYAL VE YÖNTEM

4.1. Sentetik Olarak Monomerlerin Elde Edilmesi

Tez çalışmasında kullanılan kimyasal maddeler aşağıdaki tabloda verilen firmalardan temin edildikleri şekliyle, herhangi bir saflaştırma işlemi uygulanmadan kullanılmıştır. Gallenkamp cihazı ile bileşiklerin erime noktaları tayin edilmiştir. FT-IR spektrumları KBr disk ile Bruker FT-IR spektrometresi ile kaydedilmiştir. SpectraGryph yazılımı kullanılarak analiz edildi. Sentezlenen monomerlerin $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, spektrumları Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında (ARUM) alındı. UV-GB spektrumları Shimadzu UV-1400 UV-GB spektrometresi kaydedilerek UVProbe Software ile analiz edildi. Tüm BDGP'lerin akım-voltaj (I-V) ölçümleri Eskişehir Teknik Üniversitesi Fen Fakültesi Yarıiletken Proses laboratuvarında yapılmıştır. FYTRONIX OPTOSENSE sistemi AM1,0 G (100mW/cm²) solar simülatörü kullanılmıştır. Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasal maddeler ve malzemeler Çizelge 4.1.'de verilmiştir.

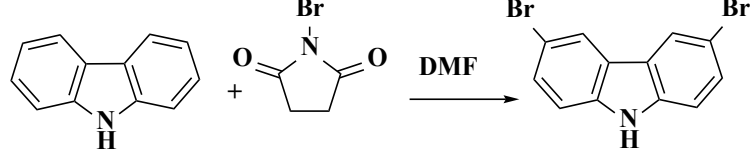
Çizelge 4.1. Kullanılan kimyasal maddeler ve malzemeler

Kimyasal adı	Üretici firma
Karbazol	Alfa
N-Bromosüksinimit	abcr
N,N-dimetil formamid (DMF)	Riedel-de Haen
1-Bromooktan	Acros
Magnezyum Sülfat	Sigma Aldrich
Diklorometan	Sigma Aldrich
Tetrakis(trifenilfosfin)palladyum (0)	Bld
5-formil-2-tiyofen boronik asit	Bld
5-formil-2-furan boronik asit	abcr
Potasyum karbonat	Sigma Aldrich
1,2-Dimetoksietan	abcr
Sodyum Karbonat	Sigma Aldrich

Etil Asetat	Sigma Aldrich
Heksan	Sigma Aldrich
Amonyum Asetat	Merck
Rodanin-3-asetik asit	Sigma Aldrich
Asetik asit	Sigma Aldrich
Kloroform	Chem-Lab
Metanol	Merck
İTK silika jel 60 F254 25 alüminyum plakalar	Merck
Kolon kromatografisi için silika jel 60 (0.063-0.200mm)	Merck
Dimetil Sülfoksit	Sigma Aldrich
Sodyum Hidroksit	Sigma Aldrich
Formik asit	Fluka
Kenodeoksikolik asit, 500 mg	Solaronix
İyot çözeltisi AN-50 20ml elektrolit	Solaronix
Tetraetilamonyum tetrafloroborat	Fluka
Tetrabutilamonyum heksaflorofosfat	Fluka
ITO cam (8-12 OHM/SQ)	Sigma Aldrich

4.3. Hedeflenen Bileşiklerin Sentez Aşamaları

3,6-Dibromo-9H-karbazol bileşiğinin sentezi (III) (Derince vd., 2022)



Karbazol (2,5 g, 1 eg.) tek boyunlu bir reaksiyon balonuna alınıp *N,N*-dimetil formamid (DMF) içerisinde çözüldü. 0°C ye getirilerek soğutuldu. Ardından DMF ile çözünen *N*-bromosüksinimid (NBS) (5,32 g, 2 eg.) çözeltiye yavaş yavaş damlatılarak eklendi. Reaksiyon oda sıcaklığına geldiğinde reaksiyon sonlandırıldı. Karışım soğuk su içerisine (250 ml) boşaltıldı. Elde edilen ürünler filtre edildikten sonra etanol ile kristallendirilerek açık sarı kristaller elde edildi.

Molekül Formülü: C₁₂H₇Br₂N

Molekül Ağırlığı (g/mol): 325 g/mol

Erime Noktası: 215-216 °C.

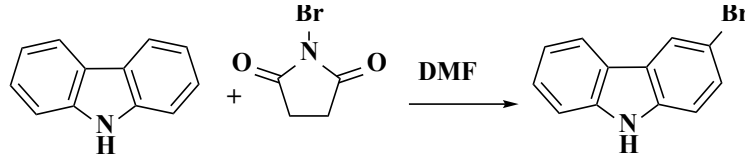
Verim: %90

FT-IR (KBr, cm⁻¹): 3421, 3066, 1564, 1470, 1431, 1285, 1239, 1051, 867, 802, 683, 636, 562. (Ek Açıklama-A.2)

¹H-NMR (500 MHz, DMSO-d₆, δ ppm): 8,11 (qs, 2H), 8,08 (bs, 1H), 7,50 (dd, 2H *J*=8,63, *J*=1,90 Hz), 7,29 (d, 2H, *J*=8,58 Hz). (Ek Açıklama-B.1)

¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-d₆, δ ppm): 133,65, 124,65, 119,41, 118,60, 107,95, 107,57. (Ek Açıklama-C.3)

3-Bromo-9H-karbazol bileşiğinin sentezi (II) (Derince, 2021)



Karbazol (2,5 g, 1 eg, mmol) tek boyunlu bir reaksiyon balonuna alınıp DMF (30 ml) içerisinde çözüldü. Bu çözelti 0°C ye soğutuldu. Ardından DMF ile çözünen NBS (3,18 g, 1 eg,) çözeltiye yavaş yavaş damlatılarak eklendi. Çözelti oda sıcaklığına geldiğinde reaksiyon sonlandırıldı. Açık sarı kristaller elde edildi.

Molekül Formülü: C₁₂H₈BrN

Molekül Ağırlığı (g/mol): 246,10 g/mol

Erime Noktası: 181-184 °C

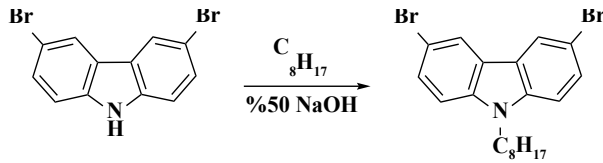
Verim: %97

FT-IR (KBr, cm⁻¹): 3421, 1431, 1285, 802. (Ek Açıklama-A.1)

¹H-NMR (500 MHz, DMSO-d₆, δ ppm): 11,40 (s 1H), 8,31 (s, 1H), 8,11 (d, 1H, J=7,8 Hz), 7,51-7,33 (m, 4H), 7,12 (t, 1H, J=7,51Hz) (Ek Açıklama-B.2)

¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-d₆, δ ppm): 207,198, 138,078, 130,889, 130,169, 123,872, 122,471, 122,795. (Ek Açıklama-C.1)

3,6-Dibromo-9-oktil-9H-karbazol bileşiğinin sentezi (V) (Derince vd., 2022)



Reaksiyon balonunun içerisinde 3,6-dibromokarbazol alınıp dimetilsüfoksit (DMSO) ile çözüldü. Ardından 1-bromooktan ilave edilip %50 NaOH çözeltisi damla damla eklendi. Oda sıcaklığında reaksiyon karıştıktan sonra İTK ile kontrol edilerek reaksiyon sonlandırıldı. Dietyl eter ile (3x10) ekstraksiyon işlemi yapıldı. MgSO₄ ile kurutulup, süzildükten sonra beyaz katı maddeler elde edildi.

Molekül Formülü: C₂₀H₂₃Br₂N

Molekül Ağırlığı (g/mol): 437,21 g/mol

Erime Noktası: 86-87 °C

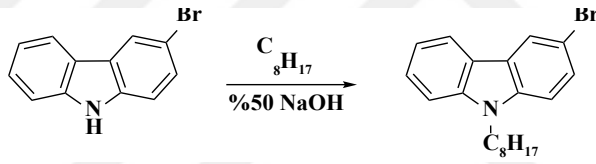
Verim: %93

FT-IR (KBr, cm⁻¹): 3073, 2957, 2922, 2851, 1623, 1592, 1469, 1434, 1347, 1283, 1221, 1144, 1051, 1012, 865, 798, 643, 562. (Ek Açıklama-A.2)

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, δ ppm): 8,06 (qs, 2H), 7,47 (dd, 2H, *J*=8,73, *J*=2,1 Hz), 7,19 (d, 2H, *J*=8,97 Hz), 4,16 (t, 2H, *J*=7,43 Hz), 1,81-1,78 (m, 2H), 1,24-1,15 (m, 10H), 0,78 (t, 3H *J*=7,16 Hz) (Ek Açıklama-B.3)

¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-d₆, δ ppm): 139,36, 129,07, 123,48, 123,33, 111,97, 110,49, 43,43, 31,84, 29,41, 29,23, 28,95, 27,31, 22,69, 14,18. (Ek Açıklama-C.4)

3-Bromo-9-oktil-9H-karbazol bileşiğinin sentezi (IV) (Derince, 2021)



3-Bromo-9H-karbazol (4,22 g, 1 eg) DMSO da çözünüp üzerine 1-bromooktan eklendi. Çözelti tamamen karıştıktan sonra damla damla %50 NaOH çözeltisi eklendi. Oda sıcaklığında reaksiyon karıştıktan sonra İTK ile kontrol edilerek reaksiyon sonlandırıldı. DCM ile (3x10) ekstrakte edildi. MgSO₄ ile kurutulup, çözücüsü döner buharlaştırıcı sistem kullanılarak uçuruldu. Turuncu yağlı bir madde elde edildi.

Molekül Formülü: C₂₀H₂₄BrN

Molekül Ağırlığı (g/mol): 358,32 g/mol

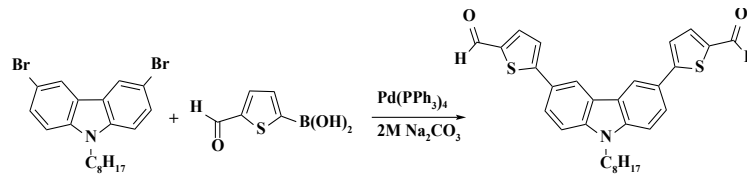
Verim: %90

FT-IR (KBr, cm⁻¹): 3385, 3057, 2924, 1848, 1593, 1466, 1271, 1055, 797, 421. (Ek Açıklama-A.1)

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, δ ppm): 8,18 (s, 1H), 8,03 (d, 1H, *J*= 7,8 Hz), 7,50 (dxd, 1H, *J*= 8,6, 1,6 Hz), 7,39 (t, 1H, *J*= 7,8 Hz), 7,27 (d, 1H, *J*= 8,3 Hz), 7,25 (d, 1H, *J*= 8,6 Hz), 7,24 (t, 1H, *J*= 7,8 Hz), 4,25 (t, 2H, *J*= 7,4 Hz), 1,83 (d, 2H, *J*= 7,4 Hz), 1,54-1,21 (m, 10H), 0,86 (t, 3H, *J*= 7,0 Hz). (Ek Açıklama-B.4)

¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-d₆, δ ppm): 207,198, 128,278, 126,387, 124,582, 123,142, 120,618, 119,226, 110,203, 109,013, 43,301, 31,859, 29,786, 29,248, 28,998, 27,367, 22,683. (Ek Açıklama-C.2)

5-(9-oktil-9H-karbazol-3-il)tiyofen-2-karbaldehit bileşiğinin sentezi (VIII) (Kim vd., 2011)



Oda sıcaklığında iki boyunlu reaksiyon balonuna 3,6-dibromo-9-oktilkarbazol (2,3 mmol, 1 g, 1 eg) üzerine DME (1,2-Dimetoksietan) (17 ml) eklenerek ısıtıcı sıcaklığı 60°C ye ayarlandı. Karışım çözününce sırasıyla 5-formil-2-tiyofen boronik asit (5,5 mmol, 0,856 g, 2,4 eg), Pd(PPh₃)₄ (0,46 mmol, 0,532 g, 0,2 eg), 2M'lık Na₂CO₃ (0,01 mmol, 8,63 ml, 7,5 eg) çözeltisi ilave edildi. Sıcaklık 80 °C de reaksiyon bir gece boyunca karıştırıldı. İTK ile kontrol edilerek reaksiyon sonlandırıldı. Çözelti oda sıcaklığına geldikten sonra DCM ile (3x20) ekstrakte edilerek MgSO₄ üzerinden kurutuldu ve döner buharlaştırıcı ile çözücüsü uçuruldu. Oluşan ürün kolon kromatografisi ile silikajel üzerinden etil asetat:heksan (1:10) karışımı ile saflaştırıldı. İTK kontrolü etil asetat:heksan (1:1) ile yapıldı. Sarı renkli, katı ürün elde edildi.

Molekül Formülü: C₂₂H₁₂NO₂S₂

Molekül Ağırlığı (g/mol): 499,69 g/mol

Erime Noktası: 135-136 °C

Verim: %21,87

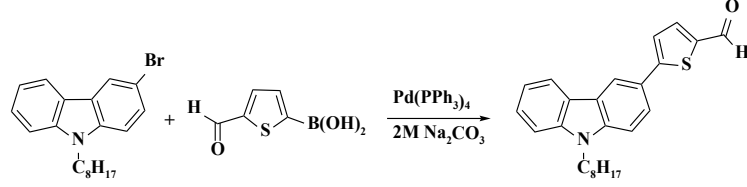
FT-IR (KBr, cm⁻¹): 3078, 2922, 1656, 1432, 1225, 1054, 889,2, 797,8, 671,9, 504,8.

(Ek Açıklama-A.4)

¹H-NMR (500 MHz, DMSO-d₆, δ ppm): 9,90 (s, 2H), 8,42 (qs, 2H), 7,83-7,75 (m, 4H), 7,48-7,43 (m, 4H), 4,32 (t, 2H, J= 7,06 Hz.), 1,89 (m, 2H), 1,42-1,16 (m, 10H), 0,84 (t, 3H, J= 7,06 Hz.). (Ek Açıklama-B.10)

¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-d₆, δ ppm): 184,26, 169,48, 155,09, 141,78, 140,14, 125,36, 124,48, 119,69, 111,16, 31,66, 29,09, 26,90, 25,22, 14,44. (Ek Açıklama-C.8)

5-(9-oktil-9H-karbazol-3-il)-tiyofen-2-karbaldehit bileşiğinin sentezi (VI) (Kim vd., 2011)



İki boyunlu bir reaksiyon balonuna 3-Bromo-9H-karbazol (2,3 mmol, 1 g, 1 eg) DME’de (18 ml) çözüldü. Sırasıyla 5-formil-2-tiyofen boronik asit (3,34 mmol, 0,5223 g, 1,2 eg), Pd(PPh₃)₄ (0,55 mmol, 0,6449 g, 0,2 eg), 2M’lık Na₂CO₃ (9,7 mmol, 4,88 ml, 3,5 eg) çözeltisi eklendi. Reaksiyon karışımı 80°C ye getirilerek 24 saat boyunca devam ettirildi. Çözelti oda sıcaklığına gelince DCM ile (4x20) ekstrakte edilerek MgSO₄ ile kurutuldu. Çözücüsü uçurulan madde kolon kromatografisi kullanılarak silikajel üzerinden etil asetat-heksan (1:10) karışımı ile saflaştırıldı. İTK kontrolü (1:1) etil asetat:heksan ile yapıldı. Turuncu-sarı renkli katı halde ürün elde edildi.

Molekül Formülü: C₂₅H₂₇NOS

Molekül Ağırlığı (g/mol): 389,56 g/mol

Erime Noktası: 140-141 °C.

Verim: %11

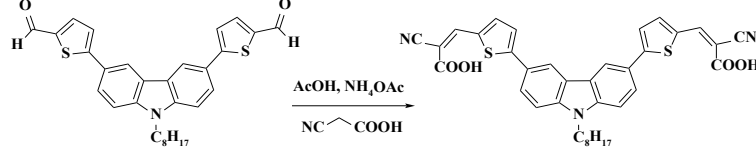
FT-IR (KBr, cm⁻¹): 3418, 3052, 2922, 1662, 1443, 1229, 1058, 796, 498. (Ek

Açıklama-A.6)

¹H-NMR (500 MHz, DMSO-d₆, δ ppm): 9,85 (s, 1H), 8,62 (s, 1H) 8,24 (d, 1H, J= 7,7 Hz), 8,01 (qs, 1H), 7,85 (qs, 1H), 7,73 (qs, 1H), 7,62 (dd, 2H, J= 8,4, J= 1,5), 7,45(t, J= 7,6 Hz, 1H), 7,21 (t, J= 7,4 Hz, 1H), 4,38 (t, J= 7,0 Hz 2H), 1,73 (br-s, 2H), 1,22-1,09 (m, 10H), 0,76 (t, J= 7,1 Hz 3H). (Ek Açıklama-B.12)

¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-d₆, δ ppm): 225,34, 185,40, 155,36, 71,89, 64,06, 40,03, 37,10, 17,08.

3-(5-{6-[5-(2-karboksi-2-siyano-vinil)-tiyofen-2-il]-9-oktil-9H-karbazol-3-il}-tiyofen-2-il)-2-siyano-akrilik asit bileşiğinin sentezi (2ThCzSA) (Grisorio vd., 2013)



İki boyunlu reaksiyon balonunda 5-(9-oktil-9H-karbazol-3-il)tiyofen-2-karbaldehit (0,44 mmol, 0,25 g, 1eg) asetik asit (10ml) ile çözüldü. Ardından siyanoasetik asit (1,1 mmol, 0,09 g, 2,5 eg) ve amonyum asetat (1,1 mmol, 0,08 g, 2,5 eg) eklendi. Reaksiyon geri soğutucu ile 110°C de 24 saat karıştırıldı. Çözelti oda sıcaklığına gelince kloroform ile (4x20) ekstrakte edildi. MgSO₄ ile kurutulurak, çözücüsü vakumda uçuruldu. Kırmızı renkli yağlı bir ürün elde edildi.

Molekül Formülü: C₃₆H₃₁O₄N₃S₂

Molekül Ağırlığı (g/mol): 633,78 g/mol

Erime Noktası: 273-274 °C

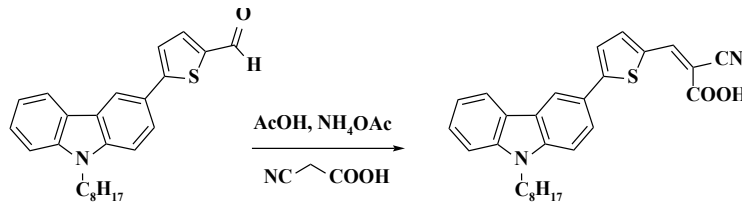
Verim: %50,49

FT-IR (KBr, cm⁻¹): 3415, 3218, 2924, 2467, 2213, 1900, 1697, 1580, 1432, 1253, 1152, 800, 720, 539. (Ek Açıklama-A.9)

¹H-NMR (500 MHz, DMSO-d₆, δ ppm): 9,09 (s, 2H), 8,12 (qs, 2H), 7,44-7,20 (m, 2H), 7,10-7,02 (m, 4H), 4,02 (t, 2H), 1,82 (m, 2H), 1,42-1,16 (m, 10H), 0,70 (t, 3H). (Ek Açıklama-B.6)

¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-d₆, δ ppm): 40,74, 39,91, 39,84, 39, 67, 39, 41, 38,48, 38,20, 37, 36,49.

2-siyano-3-[5-(9-oktil-9H-karbazol-3-il)-tiyofen-2-il]-akrilik asit bileşiğinin sentezi (1ThCzSA) (Grisorio vd., 2013)



5-(9-oktil-9H-karbazol-3-il)-tiyofen-2-karbaldehit ve siyanoasetik asit ayrı ayrı asetik asit içerisinde çözüldü. Çözünen bileşikler 2 boyunlu reaksiyon balonuna alındı. Ardından amonyum asetat eklendi. Azot atmosferinde 24 saat boyunca geri soğutucu altında 110 °C de karıştırıldı. Reaksiyon tamamlanıp oda sıcaklığına gelince kloroform ile ekstrakte edildi. MgSO₄ ile kuruldu. Ardından elde edilen ham ürün metanol:kloroform (2:1) çözücü karışımında çözüldü. Çözünen karışım süzgeç kağıdından sıcak metanol ile birlikte süzüldü ve kristallendirmeye bırakıldı. Kırmızı parlak kristaller elde edildi.

Molekül Formülü: C₂₈H₂₈N₂O₂S

Molekül Ağırlığı (g/mol): 456,60 g/mol

Erime Noktası: 199-200 °C

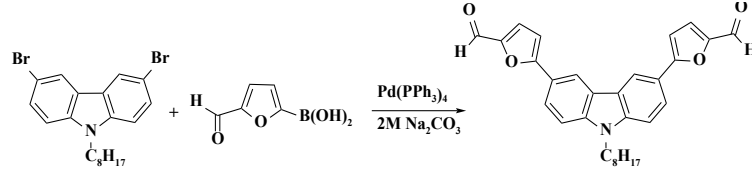
Verim: %85,32

FT-IR (KBr, cm⁻¹): 3418, 3054, 2922, 2490, 2214, 1667, 1566, 1417, 1222, 1062, 933,2, 797,6, 532,2. (Ek Açıklama-A.10)

¹H-NMR (500 MHz, DMSO-d₆, δ ppm): 8,59 (s, 1H), 8,45 (s, 1H), 8,25 (qs, 1H), 8,00 (qs, 1H), 7,83 (qs, 1H), 7,74 (qs, 1H), 7,62 (dd, 2H, J= 8,38 Hz, J= 1,5 Hz), 7,45 (t, 1H, J= 7, 59Hz), 7,20 (t, 1H, J= 7,39), 4,36 (t, 2H, J= 7,11 Hz), 1,77-1,67 (m, 2H), 1,96-1,08 (m, 10H), 0, 74 (t, 3H, J= 7,1 Hz). (Ek Açıklama-B.5)

¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-d₆, δ ppm): 164,47, 164,10, 156,26, 147,53, 141,39, 133,65, 130,08, 126,22, 122,75, 117,50, 110,95, 97,47, 40,02, 32,24, 27,09, 22,24, 14,89. (Ek Açıklama-C.5)

5-[6-(5-formilfuran-2-il)-9-oktil-9H-karbazol-3-il]furan-2-karbaldehit bileşiğinin sentezi (IX) (Kim vd., 2011)



Oda sıcaklığında iki boyunlu reaksiyon balonuna V bileşiği (1 g, 1 eg) üzerine DME (8,70 ml) eklenerek ısıtıcı sıcaklığı 60°C ye ayarlandı. Karışım çözününce sırasıyla 5-formil-2-furan boronik asit (0,780 g, 2,4 eg), Pd(PPh₃)₄ (0,537 g, 0,2 eg), 2M'lık Na₂CO₃ (4,35 ml, 3,75 eg) çözeltisi ilave edildi. Sıcaklık 80 °C ye getirilerek reaksiyon geri soğutucu altında bir gece boyunca devam ettirildi. İTK ile kontrol edilerek reaksiyon sonlandırıldı. Çözelti oda sıcaklığına geldikten sonra DCM ekstrakte edilip, MgSO₄ ile kurutuldu. Çözücüsü vakumda uçuruldu. Oluşan ürün kolon kromatografisi ile silikajel üzerinden etil asetat-heksan (1:10) karışımı ile kontrol edilerek saflaştırıldı. İTK kontrolü etil asetat:heksan (1:1) ile yapıldı. Ürün turuncu-kırmızı katı maddeler olarak elde edildi.

Molekül Formülü: C₃₀H₂₉NO₄

Molekül Ağırlığı (g/mol): 467,56 g/mol

Erime Noktası: 237-239 °C

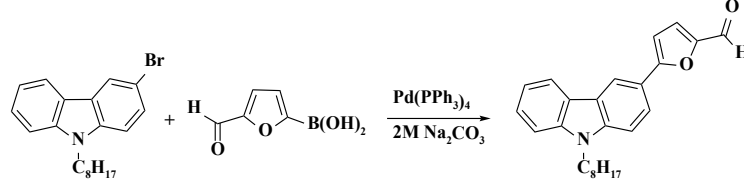
Verim: %10

FT-IR (KBr, cm⁻¹): 3391, 3295, 2922, 1875, 1662, 1443, 1229, 1059, 795, 498,2.

(Ek Açıklama-A.8)

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, δ ppm): 9,64 (s, 2H), 8,64 (qs, 2H), 7,95 (dd, 2H, J=8,6, J=1,7 Hz), 7,45 (d, 2H, J=8,6 Hz), 7,38 (qs, 2H), 6,70 (qs, 2H), 4,31 (t, 2H, J=7, 3), 1,92-2,85 (m, 2H), 1,33-1,17 (m, 10H), 0,83 (t, 3H, J=7,16 Hz). **(Ek Açıklama-B.11)**

5-(9-oktil-9H-karbazol-3-il)furan-2-karbaldehit bileşiğinin sentezi (VII) (Kim vd., 2011)



3-Bromo-9-oktil-9H-karbazol (1 g, 1 eg,) 10,46 ml DME içerisinde çözüldü. Sırasıyla 5-formil-2-furan boronik asit (0.46 g, 1.2 eg), Pd(PPh₃)₄ (0,64 g, 0,2 eg) ve Na₂CO₃ (5,23 ml, 3,75 eg) eklenerek 80 derece geri soğutucu altında karıştırıldı. Reaksiyon sonlandıktan sonra DCM ile ekstrakte edildi. MgSO₄ ile kurutularak çözücüsü uçuruldu. Elde edilen madde kolon kromatografisi yöntemi ile EtoAc:Heksan (1:10) çözücüsü ile saflaştırıldı. Kahverengi-turuncu renkli saf ürün elde edildi.

Molekül Formülü: C₂₅H₂₉O₂N

Molekül Ağırlığı (g/mol): 373,50 g/mol

Erime Noktası: 242-245 °C.

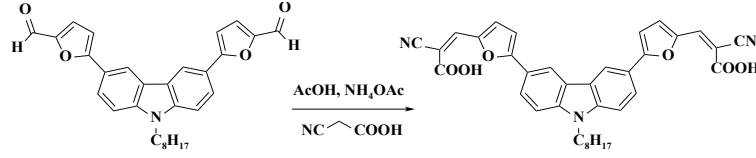
Verim: %11,70

FT-IR (KBr, cm⁻¹): 3441, 3116, 2924, 2344, 1666, 1463, 1293, 1033, 767, 422. (**Ek Açıklama-A.7**)

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, δ ppm): 9,61(s, 1H), 8,60 (s, 1H), 8,15(d, 1H, *J*=7,8 Hz), 7,90 (dd, *J*=8,6, *J*=1,8, 1H) 7,50 (t, 1H, *J*=8,3 Hz), 7,43-7,35 (m, 3H, *J*= Hz), 7,27 (t, 1H, *J*=7,9 Hz) 6,84 (s, 1H), 4,30 (t, 2H, *J*=7,3Hz) 1,91-1,78 (m, 2H), 1,24-1,20 (m, 10H), 0,83 (t, 3H, *J*=7,1 Hz). (**Ek Açıklama-B.9**)

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, δ ppm): 161,49, 151,63, 141,28, 141,05, 129,06, 126,45, 125,41, 123,48, 122,84, 120,82, 119,71, 118,00, 109,20, 107,78, 106,22, 63,19, 43,37, 32,30, 31,86, 29,80, 27,38, 25,83, 22,68, 14,15. (**Ek Açıklama-C.6**)

3-(5-{6-[5-(2-karboksi-2-siyano-vinil)-furan-2-il]-9-oktil-9H-karbazol-3-il}-furan-2-il)-2-siyano-akrilik asit bileşiğinin sentezi (2FuCzSA) (Kim vd., 2011)



Bileşiği iki boyunlu reaksiyon balonuna alınarak asetik asit ile çözüldü. Ardından siyanoasetik asit (0,09 gram, 2,5 eg) ve amonyum asetat (0,85 gram, 2,5 eg) eklendi. 110 °C derecede geri soğutucu altında karıştırıldı. Reaksiyon sonlandıktan sonra kloroform ile (3x10 ml) ekstrakte edildi. MgSO₄ ile kurutularak çözücüsü döner buharlaştırıcıda uçuruldu. Elde edilen ham ürün kloroform çözücüsü çözüldükten sonra selitten süzüldü. Kırmızı-turuncu renkli toz saf madde elde edildi.

Molekül Formülü: C₃₆H₃₁N₃O₆

Molekül Ağırlığı (g/mol): 601,62 g/mol

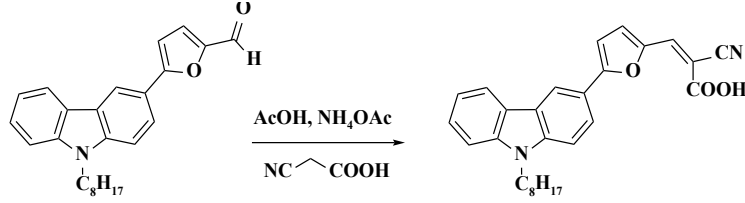
Erime Noktası: 275 °C

Verim: %36,18

FT-IR (KBr, cm⁻¹): 3338, 2931, 3853, 2219, 1621, 792. (Ek Açıklama-A.8)

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, δ ppm): 8,70 (s, 2H), 8,02 (qs, 2H), 7,92-7,83 (m, 2H), 7,77 (qs, 2H), 7,70 (s, 2H), 7,39 (br-s, 2H), 7,31 (br-s, 2H), 4,42 (br-s, 2H), 1,77-1,75 (m, 2H), 1,14-1,12 (m, 10H), 0,76 (t, 3H, J=7,10 Hz). (Ek Açıklama-B.8)

2-siyano-3-[5-(9-oktil-9H-karbazol-3-il)-furan-2-il]-akrilik asit bileşiğinin sentezi (1FuCzSA) (Kim vd., 2011)



5-(9-oktil-9H-karbazol-3-il)furan-2-karbaldehit bileşiği (0,1 gram, 1 eg) ve siyanoasetik asit (0,03 gram, 1,3 eg) asetik asit (10 ml) içerisinde çözüldü. Ardından amonyum asetat eklenerek geri soğutucu ile 110 °C derecede 24 saat boyunca karıştırıldı. İTK kontrolü ile reaksiyon sonlandırıldıktan sonra kloroform ile ekstrakte edildi. MgSO₄ ile kurutuldu. Klorofom ile çözüldükten sonra selitten süzüldü. Ayrıca elde edilen selit keki metanol:klorofom (2:1) karışımında çözüldükten sonra sıcak süzme ile madde selitten ayrıldı. Sarı renkli katı toz madde elde edildi.

Molekül Formülü: C₂₈H₂₈O₃N

Molekül Ağırlığı (g/mol): 440,54 g/mol

Erime Noktası: 199 °C

Verim: %84,78

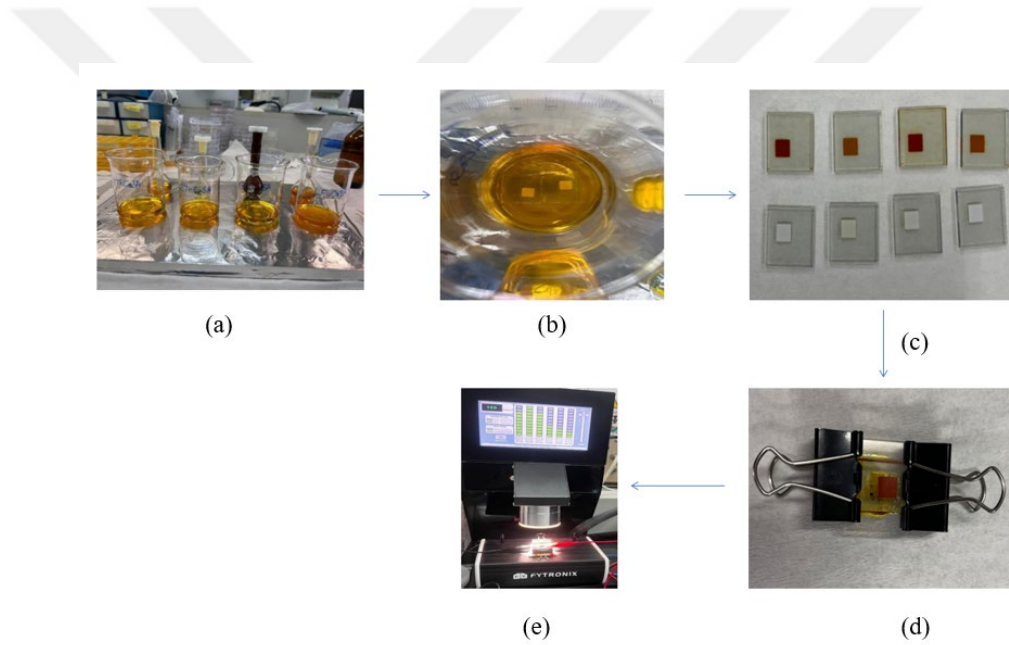
FT-IR (KBr, cm⁻¹): 3348, 3216, 2050, 2212, 1595, 793. **(Ek Açıklama-A.7)**

¹H-NMR (500 MHz, MetOD-d₄, δ ppm): 8,68 (s, 1H), 8,24 (d, 1H, *J*= 7,8 Hz), 7,96 (dd, 1H, *J*= 8,6 Hz, *J*=1,8 Hz), 7,89 (d, 1H, *J*= 8,3 Hz), 7,58-7,35 (m, 3H), 7,32 (s, 1H), 7,22 (t, 1H, *J*= 7,9 Hz), 7,10 (s, 1H), 4,30 (t, 2H, *J*=7,28 Hz), 1,91-1,78 (m, 2H), 1,24-1,20 (m, 10H), 0,84 (t, 3H, *J*= 7,1Hz). **(Ek Açıklama-B.7)**

¹³C-NMR (125 MHz, MetOD-d₄, δ ppm): 155, 85, 147,25, 142,55, 141,91, 141,18, 135,17, 134,06, 132,81, 130,22, 127,02, 124,88, 124,41, 110,77, 42,96, 31,68, 29,24, 26,95, 22,63, 14,48. **(Ek Açıklama-C.7)**

4.4. BDGP Fabrikasyonu

Hazır alınan TiO_2 fotoanotlar, sentezlenen karbazol türevli duyarlaştırıcılar (3mM) tetrahidrofuran (THF) çözücüsü ile çözeltileri hazırlanıp (Şekil 4.1. (a)), 24 saat bekletilerek fotoanotların boyayı absorplaması sağlanmıştır (Şekil 4.1. (b)). 24 saatin sonunda fotoanotlar aseton ve etanol ile temizlenmiştir (Şekil 4.1. (c)). Elektrotların üzerine meltonix (şeffaf sealing film) yerleştirilerek ve iyot çözeltisi [iyodür/triiodür (I^-/I^3)] film üzerine enjekte edilmiştir (Şekil 4.1. (d)). Ardından platin kaplı elektrot kullanılarak kapatılmıştır ve DSSC fabrikasyonu tamamlanmıştır (Şekil 4.1. (e)). DSSC'lerin fabrikasyon süreci Şekil 4.1. de verilmiştir.



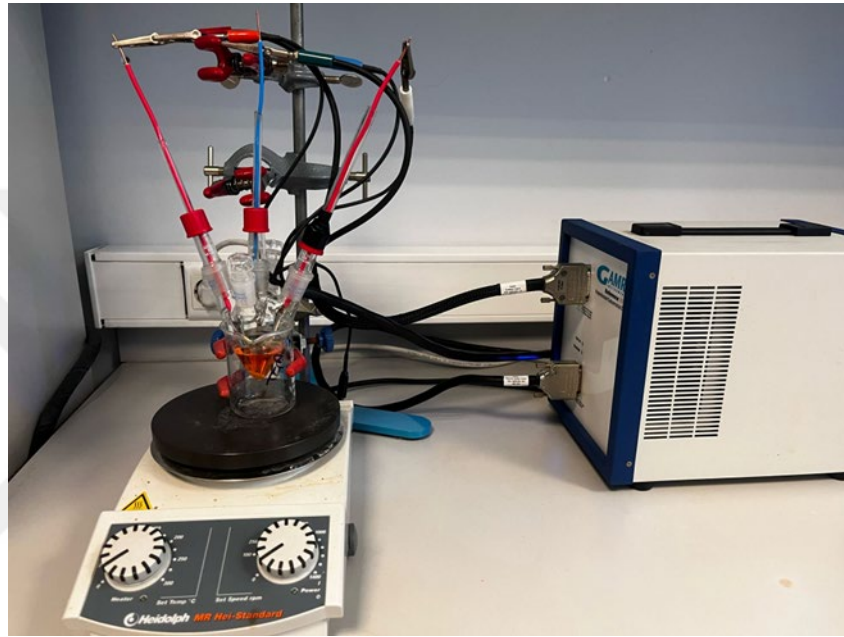
Şekil 4.1. BDGP'lerin fabrikasyon süreci

4.5. Elektropolimerlerin Sentezi ve Karakterizasyon Çalışmaları

4.5.1. Elektrokimyasal çalışmalarda kullanılan cihaz ve hücre sistemi

DeneySEL ölçümler üç boyunlu hücre sistemiyle yapılmıştır. Kullanılan elektrotlar ultrasonik banyoda deneyde kullanılacak olan çözücü ile temizlenerek hücreye eklenmiştir. Ultrasonik banyo için Bandelin Sonarex cihazı tercih edilmiştir.

Gamry Reference 3000 cihazı kullanılarak elektrokimyasal deney çalışmaları gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.2.). Echem Analyst programı ile deneysel veriler analiz edilmiştir. Deneysel çalışmalar, standart oda koşullarında ve atmosferik şartlarda yapılmıştır. Deneysel çalışmalarda kimyasal maddeler ve malzemeler listesi Çizelge 4.2.'de verilmiştir.



Şekil 4.2. Elektrokimyasal deney düzeneği

Çizelge 4.2. Kullanılan kimyasal maddeler ve malzemeler

Kimyasal adı	Üretici firma
Karbazol	Alfa
Diklorometan	Sigma Aldrich
Asetonitril	Carlo Erba
Tetraetilamonyum tetrafloroborat	Fluka
Tetraetilamonyum heksaflorofosfat	Fluka
ITO cam (8-12 OHM/SQ)	Sigma Aldrich

4.5.2. Deneyde kullanılan çözücü ve elektrolit çiftleri

En kararlı elektropolimeri elde etmek amacıyla yapılan deneysel çalışmalar sonucu belirlenen çözücü ve elektrolitler Çizelge 4.3'de listelenmiştir. Monomerin çözünebildiği ve aynı zamanda polimerleşebildiği en uygun çözücü-elektrolit çiftini bulabilmek için Çizelge 4.3'de verildiği gibi çözücü karışımları ve elektrolitlerin içerisinde denemeler yapılmıştır.

Çizelge 4.3. En kararlı elektropolimeri elde etmek için elektrokimyasal çalışmalarda kullanılan çözücü ve elektrolitler listesi

<p style="text-align: center;">Çözücüler Çözücü Karışımları</p>	<p style="text-align: center;">ACN DCM EtOH THF DCM:ACN (1:1) DCM:ACN (5:95)</p>
<p style="text-align: center;">Elektrolitler</p>	<p style="text-align: center;">TBAPF₆ TEABF₄ TBAP LiClO₄</p>

Yapılan çalışmalar sonucunda, en kararlı elektropolimerlerin elde edildiği çözücü karışımları ve elektrolitler sırasıyla DCM:ACN (1:1) ve DCM:ACN (5:95), TEABF₄ ve TBAPF₆ şeklindedir. Bu veriler, Çizelge 4.4'te sunulmuştur.

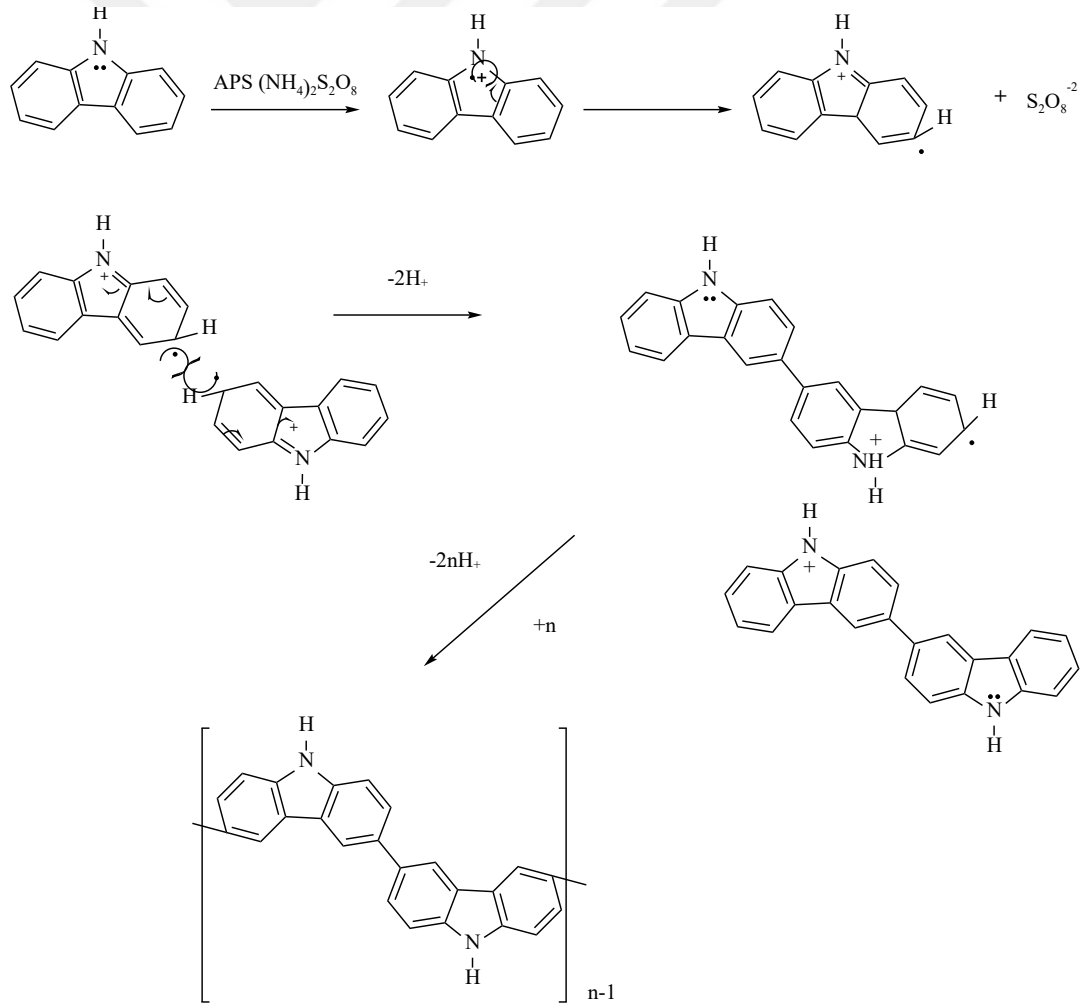
Çizelge 4.4. Her bir monomer için çözünenin gerçekleştiği ve polimerizasyonun en iyi performansla gerçekleştiği çözücü ve elektrolit çifti

Monomer	Çözücü	Elektrolit
Cz1	DCM:ACN (1:1)	TEABF ₄
Cz2	DCM:ACN (5:95)	TBAPF ₆
1ThCzSA	DCM:ACN (1:1)	TEABF ₄
2ThCzSA	DCM:ACN (5:95)	TBAPF ₆

4.5.3. Monomerlerin elektrokimyasal sentezi

4.5.3.1. PCz1'in elektrokimyasal sentezi

Polikarbazol filminin sentezi; 2×10^{-3} M karbazol ve 0,1 M TEABF₄ içeren DCM:ACN (1:1) çözeltisi içerisinde gerçekleştirilmiştir. Polikarbazol filmleri, CV yöntemi kullanılarak -0,3 V ile 2,0 V gerilim değeri aralığında, 30 mVs^{-1} tarama hızında, 20 döngülü voltamogramları alınarak ITO yüzeyinde biriktirilmiştir. Polimerizasyon işlemi üçlü elektrot sistemine uygun cam hücrede gerçekleştirilmiş olup çalışma, karşıt ve referans elektrot olarak sırasıyla ITO, paslanmaz çelik ve gümüş tel kullanılmıştır. Polimerizasyon için önerilen mekanizma Şekil 4.3.'de verilmiştir.



Şekil 4.3. Polikarbazolün oluşum mekanizması

4.5.3.2. P(1ThCzSA)'nın elektrokimyasal sentezi

Elektropolimer filminin sentezi; 2×10^{-3} M 1ThCzSA ve 0,1 M TEABF₄ içeren DCM:ACN (1:1) çözeltisi içerisinde gerçekleştirilmiştir. Elektropolimer filmleri, CV yöntemi kullanılarak -0,3 V ile 2,0 V gerilim değeri aralığında, 30 mVs^{-1} tarama hızında 20 döngülü voltamogramları alınarak ITO yüzeyinde biriktirilmiştir. Polimerizasyon işlemi üçlü elektrot sistemine uygun cam hücrede gerçekleştirilmiş olup çalışma, karşıt ve referans elektrot olarak sırasıyla; ITO, paslanmaz çelik ve gümüş tel kullanılmıştır.

4.5.3.3. P(1ThCzSA-co-Cz)'nin elektrokimyasal sentezi

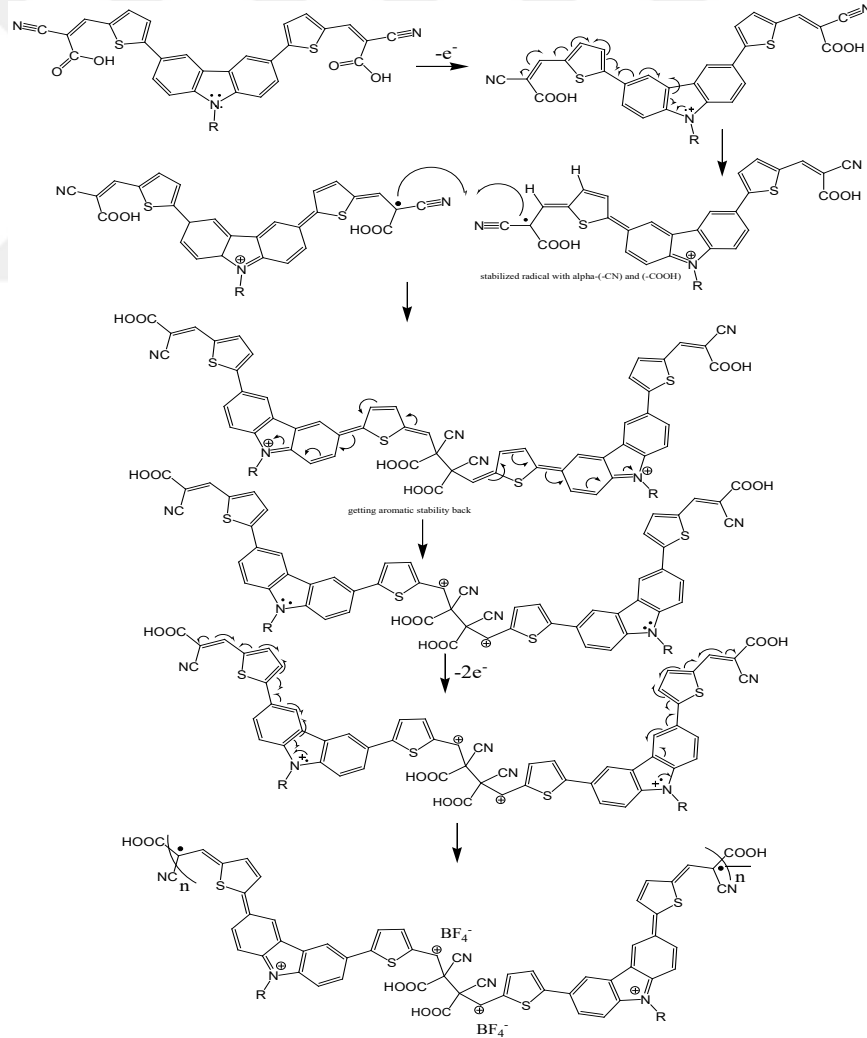
Kopolimer filminin sentezi; 2×10^{-3} M 1ThCzSA + 6×10^{-3} M karbazol ve 0,1 M TEABF₄ içeren DCM:ACN (1:1) çözeltisi içerisinde gerçekleştirilmiştir. Kopolimer filmleri, CV yöntemi kullanılarak -0,3 V ile 2,0 V gerilim değeri aralığında, 30 mVs^{-1} tarama hızında 20 döngülü voltamogramları alınarak ITO yüzeyinde biriktirilmiştir. Polimerizasyon işlemi üçlü elektrot sistemine uygun cam hücrede gerçekleştirilmiş olup çalışma, karşıt ve referans elektrot olarak sırasıyla ITO, paslanmaz çelik ve gümüş tel kullanılmıştır.

4.5.3.4. PCz2'nin elektrokimyasal sentezi

Polikarbazol filminin sentezi; 2×10^{-3} M karbazol ve 0,1 M TBAPF₆ içeren DCM:ACN (5:95) çözelti karışımında gerçekleştirilmiştir. Polikarbazol filmlerinin, ITO yüzeyinde, 20 döngülü voltamogramları alınmıştır. Bu filmler, -0,6 V ile 2,0 V gerilim değeri aralığında, 30 mVs^{-1} tarama hızında CV yöntemi kullanılarak biriktirilmiştir. Polimerizasyon işlemi üçlü elektrot sistemine uygun cam hücrede gerçekleştirilmiş olup çalışma, karşıt ve referans elektrot olarak sırasıyla ITO, paslanmaz çelik ve gümüş tel kullanılmıştır.

4.5.3.5. P(2ThCzSA)'nın elektrokimyasal sentezi

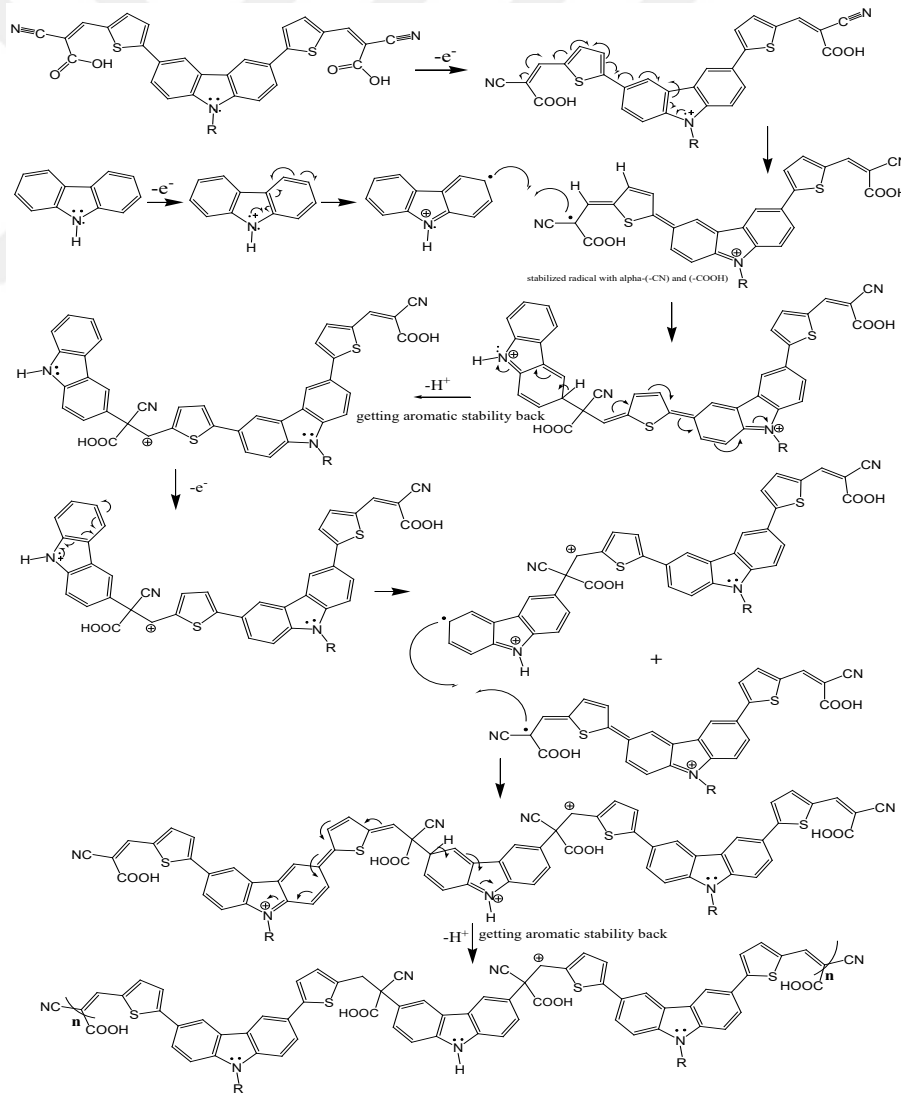
Elektropolimer filminin sentezi; 2×10^{-3} M 2ThCzSA ve 0,1 M TBAPF₆ içeren DCM:ACN (5:95) çözelti karışımında gerçekleştirilmiştir. Elektropolimer filmlerinin, ITO yüzeyinde 20 döngülü voltamogramları alınmıştır. Bu elektropolimer filmleri, -0,6 V ile 2,0 V gerilim değeri aralığında, 30 mVs^{-1} tarama hızında CV yöntemi kullanılarak biriktirilmiştir. Polimerizasyon işlemi üçlü elektrot sistemine uygun cam hücrede gerçekleştirilmiş olup çalışma, karşıt ve referans elektrot olarak sırasıyla ITO, paslanmaz çelik ve gümüş tel kullanılmıştır. Polimerizasyon mekanizması, Şekil 4.4.'te ayrıntılı olarak verilmiştir



Şekil 4.4. 2ThCzSA monomerinin önerilen mekanizması

4.5.3.6. P(2ThCzSA-co-Cz)'nin elektrokimyasal sentezi

Kopolimer filminin sentezi; 2×10^{-3} M 2ThCzSA + 6×10^{-3} M karbazol ve 0,1 M TBAPF₆ içeren DCM:ACN (5:95) çözelti karışımında gerçekleştirilmiştir. Kopolimer filmlerinin, ITO yüzeyinde 20 döngülü voltamogramları alınmıştır. Bu kopolimer filmleri, -0,6 V ile 2,0 V gerilim değeri aralığında, 30 mVs^{-1} tarama hızında, CV yöntemi kullanılarak biriktirilmiştir. Polimerizasyon işlemi üçlü elektrot sistemine uygun cam hücrede gerçekleştirilmiş olup çalışma, karşıt ve referans elektrot olarak sırasıyla ITO, paslanmaz çelik ve gümüş tel kullanılmıştır. Şekil 4.5'te polimerizasyon sürecine ait önerilen mekanizma gösterilmiştir.



Şekil 4.5. P(2ThCzSA-co-Cz) kopolimeri için önerilen mekanizma

4.6. Elde Edilen Elektropolimer Filmlerinin Elektrokimyasal Karakterizasyonu

PCz1, P(1ThCzSA) ve P(1ThCzSA-co-Cz) ile kaplanan ITO elektrotlarının kararlılık testleri CV yöntemiyle 0,1 M TEABF₄ içeren DCM:ACN çözelti karışımında -0,3 V ile 2,0 V gerilim aralığında yapılmıştır. Elektrotların tek döngülü voltamogramları 400, 350, 300, 250, 200, 150, 100, 50 mVs⁻¹ tarama hızlarında alınmıştır.

PCz2, P(2ThCzSA), P(2ThCzSA-co-Cz) ve ile kaplanan ITO elektrotlarının kararlılık testleri ise yine CV yöntemi ile 0,1 M TBAPF₆ içeren DCM:ACN çözelti karışımında -0,6 V ile 2,0 V gerilim aralığında yapılmıştır. Elektrotların tek döngülü voltamogramları 400, 350, 300, 250, 200, 150, 100, 50 mVs⁻¹ tarama hızlarında alınmıştır.

Elektropolimer filmlerinin difüzyon kontrolü ve ince film özelliklerini belirlemek amacıyla, sentezin yapıldığı potansiyel aralığında çeşitli tarama hızlarında filmlerin elektrokimyasal davranışları analiz edilmiştir. Elde edilen tek döngülü voltamogramlardaki elektropolimer filmlerinin anodik ve katodik pik akım yoğunlukları, tarama hızının kareköküne karşı grafiğe geçirilmiştir.

4.7. Monomerlerin ve elektropolimerlerin HOMO-LUMO enerji seviyelerinin hesaplanması

Elektropolimer (PCz1, P(1ThCzSA), P(2ThCzSA), PCz2) ve kopolimerlerin (P(1ThCzSA-co-Cz), P(2ThCzSA-co-Cz)) elektrokimyasal davranışları farklı tarama hızlarında (50 mVs⁻¹, 100 mVs⁻¹) CV yöntemiyle incelenmiştir. PCz1, P(1ThCzSA) ve P((1ThCzSA-co-Cz) -0,3V ile 2,0V gerilim aralığında, PCz2, P(2ThCzSA) ve P((2ThCzSA-co-Cz) ise -0,6V ile 2,0V gerilim aralığında DCM:ACN çözelti karışımı içerisinde, ITO yüzeyinde elde edilmiş ve daha sonra monomer içermeyen DCM:ACN çözelti karışımı içerisinde, farklı tarama hızlarında voltamogramları alınmıştır. Ayrıca elde edilen elektropolimerler ve kopolimerlerin 10⁻² M ferrosen içeren çözeltilerde voltamogramları alınmıştır.

Yukarıda verilen ortamlarda monomerlerin de (1ThCzSA, 2ThCzSA) 50 mVs^{-1} , 100 mVs^{-1} tarama hızlarında tek dögülü voltamogramları alınmıştır.

4.8. Elektropolimerlerin Morfolojik Karakterizasyonu

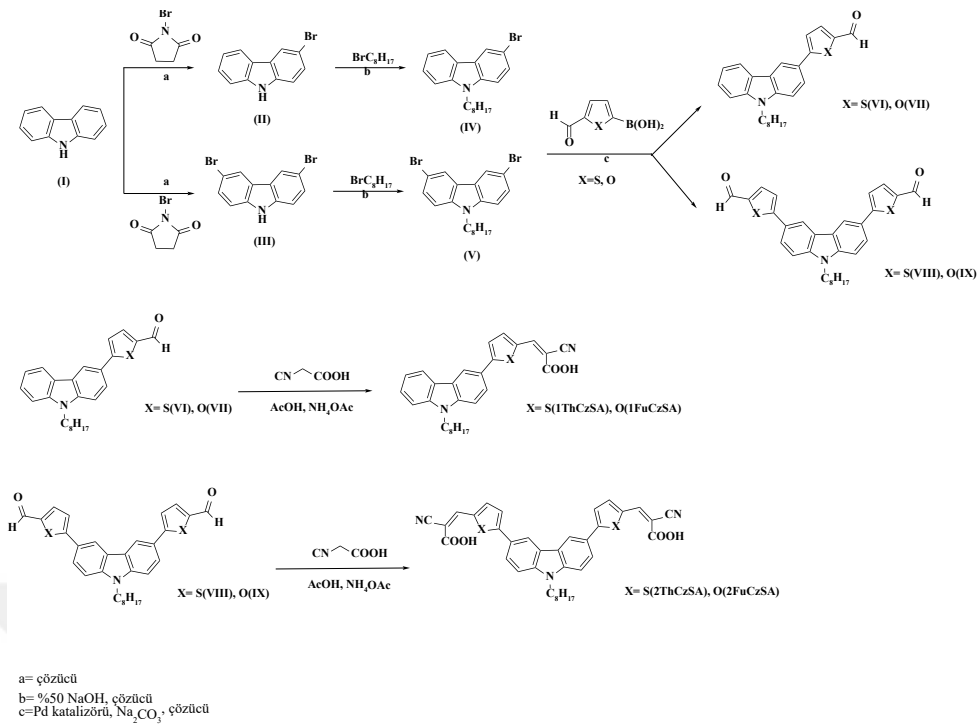
Sentezlenen elektropolimer ve kopolimer film kaplı ITO elektrotların mikrofotografaları ZEISS ULTRA Plus model SEM analiz cihazı ile çekilerek filmlerin yüzey morfolojileri hakkında bilgi sahibi olunmuştur. Elektrotlar, analizden önce elektron hareketliliğini sağlamak amacıyla ince bir Au/Pd katmanı ile kaplanmıştır.



5. BULGULAR VE TARTIŞMA

5.1. Monomerlerin Sentezi ve Karakterizasyonu

Şekil 5.1.'de Bu tez kapsamında sentezlenmesi hedeflenen bileşiklerin sentez yöntemi verilmiştir. ve Suzuki-Miyaura kenetlenme reaksiyonları gerçekleştirmek ve Karbazolün çözünürlüğünü arttırmak için öncelikte *N*-bromosüksinimid ve oktil bromür ile bromlama ve alkilleme reaksiyonları, karbazolden yola çıkılarak ilk aşamada gerçekleştirilmiş ve 3,6-dibromo-9-oktilkarbazol (V) ile 3-bromo-9-oktil-9H-karbazol (IV) bileşikleri sentezlenmiştir. İkinci basamakta ise (IV ve V) Suzuki-Miyaura kenetlenme reaksiyonu kullanılarak 5-(9-oktil-9H-karbazol-3-il)tiyofen-2-karbaldehit (VI), 5-(9-oktil-9H-karbazol-3-yl)furan-2-karbaldehit (VII), 5-(9-Oktıl-9H-karbazol-3-il)-tiyofen-2-karbaldehit (VIII), 5-[6-(5-formilfuran-2-il)-9-oktil-9H-karbazol-3-il]furan-2-karbaldehit (IX) bileşikleri elde edilmiştir. Son aşamada ise VI, VII, VIII ve IX kullanılarak siyano asetik asit ile gerçekleştirilen reaksiyon sonucunda 2-siyano-3-[5-(9-oktil-9H-karbazol-3-il)-tiyofen-2-il]-akrilik asit (1ThCzSA), 3-(5-{6-[5-(2-karboksi-2-siyano-vinil)-tiyofen-2-il]-9-oktil-9H-karbazol-3-il}-tiyofen-2-il)-2-siyano-akrilik asit (2ThCzSA), 2-siyano-3-[5-(9-oktil-9H-karbazol-3-il)-furan-2-il]-akrilik asit (1FuCzSA), 3-(5-{6-[5-(2-karboksi-2-siyano-vinil)-furan-2-il]-9-oktil-9H-karbazol-3-il}-furan-2-il)-2-siyano-akrilik asit (2FuCzSA) bileşikleri elde edilmiştir.



Şekil 5.1. Genel sentez şeması

Çizelge 5.1.' de verildiği gibi çözücü sisteminin belirlenmesi için gerçekleştirilen Suzuki-Miyaura reaksiyonlar sırasıyla DME-su (2:1) ve DME içerisinde denenmiştir. Aynı miktarda reaktantlarla yapılan reaksiyonlarda, DME çözücüsü kullanarak daha verimli sonuçlar elde edildiği bu denemeler sonucunda belirlenmiş ve bu çözücünün kullanılmasına karar verilmiştir. Baz olarak K_2CO_3 kullanılarak gerçekleştirilen çalışmalarda reaksiyonun gerçekleşmediği ve ürün elde edilemediği görülmüştür. Bunun sonucunda farklı bir baz olan Na_2CO_3 kullanılarak reaksiyonlar tekrarlanmıştır.

Hedeflenen monomerlerin sentez aşaması olan son aşamada Çizelge 5.2.'de verildiği gibi öncelikle piperidin ile reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir. Gerçekleştirilen reaksiyonlarda %1-5 aralığında ürün elde edilmiş ancak madde miktarı yeterli olmadığı için daha kuvvetli bir baz olan NH_4OAc ile reaksiyonlar yeniden tekrarlanmıştır. İstenilen ürünler %60-80 aralığında sentezlenmiştir.

Çizelge 5.1. Sentezlenen VI, VII, VIII ve IX bileşiklerinin reaksiyon koşulları

Madde	Baz (2M)	Çözücü (DME)	Çözücü (DME:su) (2:1)	Zaman (saat)	%Verim
VI	Na ₂ CO ₃	+	-	48	%11
VII	Na ₂ CO ₃	+	-	48	%11,70
VIII	Na ₂ CO ₃	+	-	48	%21,87
IX	Na ₂ CO ₃	+	-	48	%10
VI	K ₂ CO ₃	-	+	48	%57
VII	K ₂ CO ₃	-	+	48	%24,59
VIII	K ₂ CO ₃	-	+	48	-
IX	K ₂ CO ₃	-	+	48	-

Çizelge 5.2. Hedeflenen bileşikler için gerçekleştirilen reaksiyon koşulları

Madde	Baz	Çözücü	Zaman (saat)	%Verim
1ThCzSA	NH ₄ OAc	AcOH	48	%85,32
2ThCzSA	NH ₄ OAc	AcOH	48	%50,49
1FuCzSA	NH ₄ OAc	AcOH	48	%84,78
2FuCzSA	NH ₄ OAc	AcOH	48	%36,18
1ThCzSA	Piperidin	AcOH	48	-
2ThCzSA	Piperidin	AcOH	48	-
1FuCzSA	Piperidin	AcOH	48	%10
2FuCzSA	Piperidin	AcOH	48	-

5.2. Sentezlenen Monomerlerin Spektroskopik Karakterizasyonları

5.2.1. Sentezlenen bileşiklerin FT-IR karakterizasyonları

Sentezlenen bileşiklerin moleküllerinde sahip oldukları fonksiyonel grupları incelemek için KBr disk kullanılarak FT-IR spektrumları kullanılmıştır. Karbazol türevlerinin sentezinde yer alan bileşiklerle oluşan ürünler ve literatürde yer almayan bileşikler (1ThCzSA, 1FuCzSA, 2FuCzSA) için FT-IR spektrumlarındaki belirgin pikler işaretlenip ekler bölümünde gösterilmiştir (Ek Açıklama-A.6, Ek Açıklama-A.7, Ek Açıklama-A.8).

Karbazol kullanılarak sentezlenmesi hedef bileşikler için *N*-bromosüksinimid kullanılarak 3-bromo-9H-karbazol (II) ve 3,6-dibromo-9H-karbazol (III) elde edilmiştir.

II ve III bileşiklerinin FT-IR spektrumlarına bakıldığında, karbazole ait karakteristik N-H gerilme pikinin 3421 cm^{-1} 'de, N-H eğilme pikinin ise 1564 cm^{-1} 'de olduğu belirlenmiştir. Buna ek olarak, 562 cm^{-1} 'de C-Br gruplarına ait bir pik gözlemlenmiştir. (Ek Açıklama-A.1. ve Ek Açıklama-A.2.)

Reaksiyonun ikinci aşamasında, karbazolün -9 konumundaki azot grubu kullanılarak 3,6-dibromokarbazol ve oktil bromür ile alkilleme işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu işlem sonucunda 3-bromo-9-oktil-9H-karbazol (IV) ve 3,6-dibromo-9-oktilkarbazol (V) elde edilmiştir. IV ve V bileşiklerinin FT-IR spektrumlarına bakıldığında, 3421 cm^{-1} 'de karbazole ait karakteristik N-H gerilme sinyalinin görülmediği ve $2957, 2922, 2851\text{ cm}^{-1}$ 'de alifatik bölgeden kaynaklanan C-H gerilme pikleri görülmektedir. Bu durum sentezlerin başarılı bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir. (Ek Açıklama-A.1., Ek Açıklama-A.2.)

Reaksiyonun üçüncü aşamasında 3-bromo-9-oktil-9H-karbazolün (IV) farklı boronik asitlerle Suzuki Miyaura çapraz kenetleme reaksiyonu sonucu VI ve VII bileşiklerini sentezlenmiştir.

VII bileşiğinin FT-IR spektrumu incelendiğinde C-H gerilmesine ait sinyalin 3057 cm^{-1} de, C=O aldehit gerilmesine ait sinyalin 1675 cm^{-1} de geldiği görülmektedir. Ayrıca C-

Br grubuna 560 cm^{-1} deki sinyalin kaybolması ile furan halkasının karbazole -3 konumundan bağlandığı düşünülmektedir. Buna ilaveten furan halkasına ait sinyal ise 1527 cm^{-1} de geldiği görülmektedir.

1FuCzSA bileşiğinin FT-IR spektrumu incelendiğinde -COOH grubuna ait O-H gerilme sinyalinin 3381 cm^{-1} de, 1621 cm^{-1} gelen sinyalin ise C=O grubuna ait olduğu ve alifatik C-H gerilmesine ait sinyallerin ise 2931 cm^{-1} ve 2866 cm^{-1} de geldiği görülmektedir. Ayrıca sentezlenen bu bileşiğe ait $\text{C}\equiv\text{N}$ grubunun sinyalinin 2215 cm^{-1} de ve 789 cm^{-1} de gözlenen sinyalin ise C-N gerilme sinyaline ait olduğu düşünülmektedir.

VIII bileşiğine ait FT-IR spektrumu incelendiğinde C-H gerilmesine ait sinyalin 3048 cm^{-1} de, C=O gerilmesine ait sinyaller 1658 cm^{-1} de görülmektedir. 799 cm^{-1} de C-N gerilmesine ait sinyaller bulunmaktadır.

2ThCzSA bileşiğinin FT-IR spektrumuna bakıldığında O-H gerilmesi sinyali 3437 cm^{-1} de, C-H gerilmesine ait sinyalleri 2955 cm^{-1} ve 2883 cm^{-1} de alifatik bölgede yer almaktadır. Siyanoasetik asitin içerdiği $\text{C}\equiv\text{N}$ grubunun sinyali 2215 cm^{-1} de net olarak görülmektedir. C-N gerilme sinyali 803 cm^{-1} , 1607 cm^{-1} gelen sinyalin ise karboksilik asit grubuna ait sentezlenen monomerin karakteristik bir sinyali olduğu düşünülmektedir.

IX bileşiğine ait FT-IR spektrumuna bakıldığında C-H gerilmesi 3060 cm^{-1} de, C=O gerilmesine ait sinyaller 1665 cm^{-1} de görülmektedir. $800\text{-}767\text{ cm}^{-1}$ de C-N gerilmesine ait sinyaller bulunmaktadır.

2FuCzSA bileşiğinin FT-IR spektrumuna bakıldığında O-H gerilmesine ait sinyal 3338 cm^{-1} de, C-H gerilmesi 2931 cm^{-1} (aromatik), 2853 cm^{-1} (alifatik), $\text{C}\equiv\text{N}$ grubuna ait sinyalin 2219 cm^{-1} , COOH gerilmesi 1621 cm^{-1} de ve C-N gerilmesine ait sinyalde 792 cm^{-1} de görülmektedir.

VI bileşiğine ait FT-IR spektrumuna bakıldığında C-H gerilmesine ait sinyalin 3052 cm^{-1} de, C=O gerilmesine ait 1662 cm^{-1} deki sinyal aldehit grubuna aittir. Tiyofen halkasına ait sinyal ise 1443 cm^{-1} de görülmektedir.

1ThCzSA bileşiğinin FT-IR spektrumuna bakıldığında O-H gerilmesine ait sinyal 3418 cm^{-1} 'de görülmektedir. C-H gerilmesine ait sinyalleri 3054 cm^{-1} ve 2922 cm^{-1} de alifatik bölgede yer almaktadır. Siyanoasetik asitin içerdiği $\text{C}\equiv\text{N}$ grubunun sinyali 2214 cm^{-1} de net olarak görülmektedir. C-N gerilme sinyali 797 cm^{-1} 'de olup, 1667 cm^{-1} gelen sinyalin ise karboksilik asit grubuna ait sentezlenen monomerin karakteristik bir sinyali olduğu düşünülmektedir.

5.2.2. Sentezlenen bileşiklerin ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrum yorumları

Sentezlenen bileşiklere ait moleküllerin yapısını aydınlatmak için ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, spektrumları alınmıştır. Bu spektrumlar Ek Açıklama-C bölümünde yer almaktadır.

Aromatik ve alifatik bölgelerde görülen sinyaller sentezlenmiş olan bileşiklerin ^1H -NMR spektrumları incelenerek yorumlanmıştır. Aromatik halka protonlarına ait sinyallerin 9,8 ve 7 ppm arasında alifatik sinyallerin 4,5 ve 0,8 aralığında olduğu görülmektedir. Sentezlenen bileşiklerdeki H sayıları ile orantılı olduğu ^1H -NMR spektrumlarından görülmektedir. Sentezlenen bileşiklerin ^1H -NMR yorumları sırasıyla verilmiş olup, aromatik halka protonlarına ait sinyaller 8,42-6,92 ppm aralığında gözlenmiştir. Piklerin integral oranları ve tanımları ise s: tekli (singlet), qs: tekli (quasi singlet), bs: yayvan tekli (broad singlet); d: ikili (doublet), dd: ikilinin ikilisi, t: üçlü (triplet) ve m: çoklu (multiplet) olarak verilmiştir.

Reaksiyonlar sonucu sentezlenen 3-bromo-9H-karbazol (II) ve 3,6-dibromo-9H-karbazol (III) bileşenlerinin yapıları ^1H -NMR spektrumu ile aydınlatılmış ve literatürle uyumlu oldukları tespit edilmiştir. Yapısal analizler sonucunda, 3-bromo-9H-karbazol (II) molekülünde toplam 8 proton olduğu belirlenmiş ve bu protonlar ^1H -NMR spektrumunda eşleşme sabitleri hesaplanarak işaretlenmiştir. Ek Açıklama-B.2'de ^1H -NMR spektrumuna göre, 8,31, 8,11, 7,51-7,33 ve 7,12 ppm'de gözlenen sinyallerin toplam 7 protonluk sinyallerin karbazol çekirdeğinin aromatik bölgesine, 11,40 ppm'de gözlenen tekli sinyalin ise karbazol çekirdeğinde bulunan azot protonuna ait olduğu gözlemlenmiştir. ^{13}C -NMR spektrumunda (Ek Açıklama-C.1) 3-bromo-9H-karbazol (II) molekülünde bulunan toplam 12 karbon atomuna ait sinyallerden 207,198 ppm'de zayıf sinyal olarak gözlenmiştir.

Ayrıca, diğer sinyallerin karbazol çekirdeğinde kuvvetli sinyaller olarak değerlendirilmesi yapılmıştır.

3,6-dibromo-9H-karbazol (III) molekülünde toplam 7 proton olduğu belirlenmiş ve bu protonlar $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda eşleşme sabitleri hesaplanarak işaretlenmiştir. Ayrıca, Ek Açıklama-B.1'de verilen $^1\text{H-NMR}$ spektrumuna göre, 8,11, 7,50, 7,29 gözlenen toplam 6 protonluk sinyallerin karbazol çekirdeğinin aromatik bölgesine ve 8,08 ppm'de gözlenen yayvan tekli sinyalin ise karbazol çekirdeğinde bulunan azot protonuna ait olduğu gözlemlenmiştir. $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda (Ek Açıklama-C.3) 3,6-dibromo-9H-karbazol (III) molekülünde bulunan toplam 12 karbon atomuna ait sinyallerden 133,65, 119,40 ve 107,94 ppm'de zayıf sinyaller gözlenmiştir. Ayrıca, 124,64, 118,60 ve 107,57 ppm'de bulunan sinyallerin karbazol çekirdeğinde kuvvetli sinyaller olarak değerlendirilmesi yapılmıştır.

3-bromo-9-oktil karbazol (IV) molekülde toplam 23 protona sahip olduğu ve bu protonlardan 7 adet protonun aromatik bölgeye ait olduğu, 17 protonun ise alifatik bölgeye ait olduğu görülmektedir. $^1\text{H-NMR}$ spektrumuna göre 3-bromo-9-oktil karbazol (IV) molekülünün 8,18, 8,03, 7,50, 7,39, 7,27, 7,25, 7,24 ppm'de görülen sinyallerin karbazol grubuna ait olduğu görülmektedir. Ayrıca bir önceki aşamada sentezlenen II nolu bileşiğe ait 11,38 ppm'de gözlenen azot protonuna ait tekli sinyalin kaybolduğu ve yerine alifatik bölgede bulunan 4,25, 1,83, 1,54-1,21 ve 0,86 ppm'deki sinyallerin oktil grubuna ait olduğu da görülmektedir (Ek Açıklama-B.4). $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda (Ek Açıklama-C.2) 3-bromo-9-oktil karbazol (IV) molekülünde bulunan toplam 12 karbon atomuna ait sinyallerden 128,278, 124,582, 110,203 ppm'de zayıf sinyaller gözlenmiştir. Ayrıca, 126,387, 124,582, 120,618, 119,226 ppm'de bulunan sinyallerin karbazol çekirdeğinde kuvvetli sinyaller olarak değerlendirilmesi yapılmıştır. Buna ilaveten, 43,301-22,683 ppm arasında gözlenen sinyallerde bileşiğe ait alifatik karbonlara ait sinyaller gözlemlenmiştir.

İkinci aşamada, 3,6-dibromo-9H-karbazol (III) sentezlenmiş ve ardından alkilleme reaksiyonu gerçekleştirerek 3,6-dibromo-9-oktil-karbazol (V) bileşiği sentezlenmiştir. $^1\text{H-NMR}$ spektrumundan yapılan yapısal analizde, molekülde toplam 23 proton bulunduğu hesaplanmış ve bu protonların eşleşme sabitleri belirlenmiştir.

3,6-dibromo-9-oktil karbazol (V) molekülde toplam 23 protona sahip olduğu ve bu protonlardan 6 adet protonun aromatik bölgeye ait olduğu, 17 adet protonun ise alifatik bölgeye ait olduğu görülmektedir. ¹H-NMR spektrumuna göre 3,6-dibromo-9-oktil karbazol (V) molekülünün 8,06, 7,47, 7,19 ppm'de görülen sinyallerin karbazol grubuna ait olduğu görülmektedir. Ayrıca bir önceki aşamada sentezlenen III nolu bileşiğe ait 8,08 ppm'de gözlenen azot protonuna ait yayvan tekli sinyalin kaybolduğu ve yerine alifatik bölgede bulunan 4,16, 1,81-1,78, 1,24-1,15 ve 0,78 ppm'deki sinyallerin oktil grubuna ait olduğu da görülmektedir (Ek Açıklama-B.3).

3,6-dibromo-9-oktil-karbazol (V) molekülü toplam 20 karbon atomu içerir ve bu karbonlara ait ¹³C-NMR spektrumunda (Ek Açıklama-C.4) 139,36, 123,48 ve 111,97 ppm'de gözlemlenen sinyaller karbazol çekirdeğinde zayıf sinyaller olarak değerlendirilmiştir. Diğer yandan, 129,07, 123,33 ve 110,49 ppm'deki sinyaller karbazol çekirdeğine ait kuvvetli sinyaller olarak tespit edilmiştir. Bundan başka 43,43, 31,84, 29,41, 29,23, 28,95, 27,31, 22,69, 14,18 ppm' de gözlenen kimyasal kayma değerlerinin ise alkil bölgesinde bulunan karbon atomlarına ait olabileceği düşünülmektedir.

Reaksiyonumuzun üçüncü aşamasında sentezlenen 5-(9-oktil-9H-karbazol-3-il)tiyofen-2-karbaldehit (VIII), IX 5-[6-(5-formilfuran-2-il)-9-oktil-9H-karbazol-3-il]furan-2-karbaldehit (IX) maddelerinin ¹H-NMR spektrumları incelendiğinde bu moleküllere ait spesifik aldehit sinyallerinin sırasıyla 9,90 ve 9,64 ppm'de 2 protonluk tekli sinyaller olarak gözlemlendiği görülmüştür. Bu sinyallerin yanı sıra karbazol tiyofen ve karbazol furan gruplarına ait toplam 10 protonluk sinyallerin 8,64-6,70 ppm aralığında aromatik bölgede geldiği Ek Açıklama-B.10, Ek Açıklama-B.11'de gözlemlendiği gibi protonlar ve eşleşme sabitleri tek tek işaretlenmiştir. Bunun yanında alifatik bölgeye ait sinyallerinde yine 4,32 ppm ve 0,84 ppm aralığında olduğu görülmüştür.

Ayrıca bu maddenin ¹³C-NMR spektrumunda 161,49-184,26 aralığında gözlenen aldehit grubuna ait sinyallerin geldiği, diğer aromatik ve alifatik bölgeye ait sinyallerinde bu spektrumda yer aldığı görülmüştür (Ek Açıklama-C.8).

5-(9-oktil-9H-karbazol-3-il)-tiyofen-2-karbaldehit (VI), 5-(9-oktil-9H-karbazol-3-il)furan-2-karbaldehit (VII), 5-(9-oktil-9H-karbazol-3-il)furan-2-karbaldehit (VII) maddelerinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumları incelendiğinde bu moleküllere ait spesifik aldehit sinyallerinin sırasıyla 9,85 ve 9,61 ppm'de 1 protonluk tekli sinyaller olarak gözlemlendiği görülmüştür. Bu sinyallerin yanı sıra karbazol tiyofen ve karbazol furan gruplarına ait toplam 10 protonluk sinyallerin 8,62-6,84 ppm aralığında aromatik bölgede geldiği Ek Açıklama-B.12, Ek ve Açıklama-B.9'da gözlemlendiği gibi protonlar ve eşleşme sabitleri tek tek işaretlenmiştir. Bunun yanında alifatik bölgeye ait sinyallerinde yine 4,38 ppm ve 0,76 ppm aralığında olduğu görülmüştür. Ayrıca bu maddenin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda 161,49'da gözlenen sinyalin aldehit grubuna olduğu ve diğer aromatik ve alifatik bölgeye ait sinyallerinde bu spektrumda yer aldığı görülmüştür (Ek Açıklama-C.6).

Reaksiyonumuzun son aşamasında, 3-(5-{6-[5-(2-karboksi-2-siyano-vinil)-tiyofen-2-il]-9-oktil-9H-karbazol-3-il}-tiyofen-2-il)-2-siyano-akrilik asit (2ThCzSA) ve 3-(5-{6-[5-(2-karboksi-2-siyano-vinil)-furan-2-il]-9-oktil-9H-karbazol-3-il}-furan-2-il)-2-siyano-akrilik asit (2FuCzSA) kodlu maddelere ait sinyaller incelendiğinde reaksiyonun bir önceki aşamasında sentezlenen VIII ve IX numaralı maddelere ait 9,90 ve 9,64 ppm'de gözlenen tekli ikişer protonluk sinyallerin kaybolduğu yerine siyanoakrilik asit grubuna ait 2 protonluk değerlerin sırasıyla 9,09 ve 8,70 ppm'de geldiği gözlemlenmiştir. Bunun yanı sıra karbazol tiyofen ve karbazol furan gruplarına ait toplam 10'ar protonluk sinyallerin aromatik bölgede gözlemlendiği görülmüştür. Ayrıca sentezlenen maddelere ait alifatik bölgede bulunması gereken sinyallerin de 4,42-0,70 ppm aralığında geldiği gözlemlenmiştir (Ek Açıklama-B.6, Ek Açıklama-B.8).

Reaksiyonumuzun son aşamasında, 2-siyano-3-[5-(9-oktil-9H-karbazol-3-il)-tiyofen-2-il]-akrilik asit (1ThCzSA), 2-siyano-3-[5-(9-oktil-9H-karbazol-3-il)-furan-2-il]-akrilik asit (1FuCzSA) kodlu maddelere ait sinyaller incelendiğinde reaksiyonun bir önceki aşamasında sentezlenen VI ve VII numaralı maddelere ait 9,85 ve 9,61 ppm'de gözlenen tekli birer protonluk sinyallerin kaybolduğu yerine siyanoakrilik asit grubuna ait birer protonluk değerlerin sırasıyla 8,62 ve 8,60 ppm'de geldiği gözlemlenmiştir. Bunun yanı sıra karbazol tiyofen ve karbazol furan gruplarına ait toplam dokuzar protonluk sinyallerin aromatik bölgede gözlemlendiği görülmüştür.

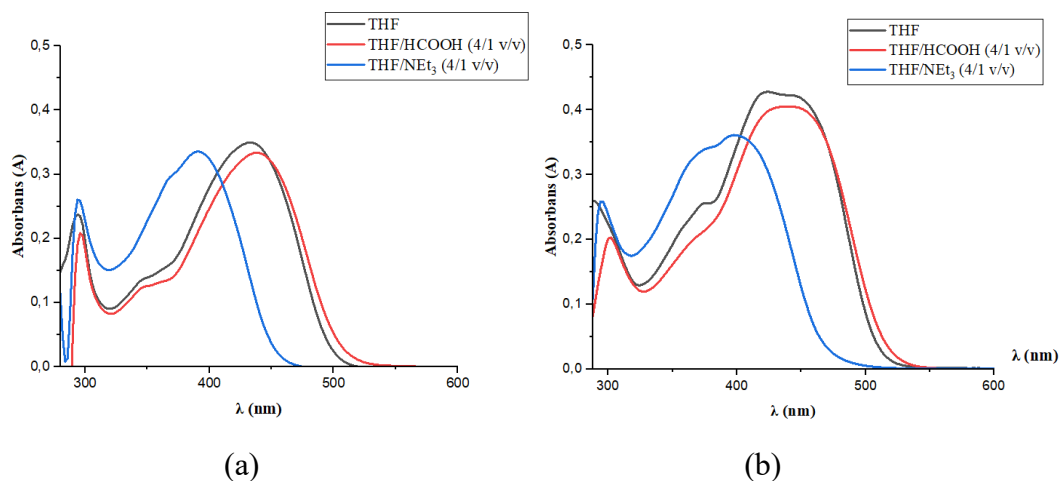
Ayrıca sentezlenen maddelere ait alifatik bölgede bulunması gereken sinyallerin de 4,36-0,74 ppm aralığında geldiği gözlemlenmiştir (Ek Açıklama-B.5, Ek Açıklama-B.7). VII numaralı maddenin ^{13}C -NMR spektrumunda 161,49'da gözlenen sinyalin kaybolduğu gözlemlenmiştir. Diğer aromatik ve alifatik bölgeye ait sinyallerinde bu spektrumda yer aldığı görülmüştür (Ek Açıklama-C.7). VI numaralı maddenin ^{13}C -NMR spektrumunda aldehit grubuna ait gözlemlenen sinyalin kaybolduğu gözlemlenmiştir. Diğer aromatik ve alifatik bölgeye ait sinyallerinde bu spektrumda yer aldığı görülmüştür (Ek Açıklama-C.5).

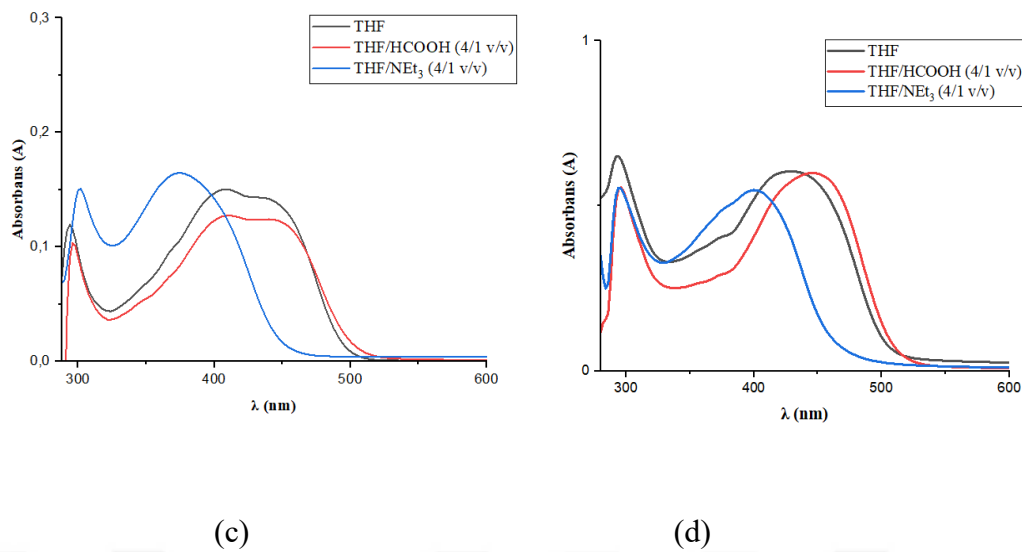
5.3. Sentezlenen Monomerlerin Fotofiziksel Özellikleri

Sentezlenen 1ThCzSA, 2ThCzSA, 1FuCzSA ve 2FuCzSA kodlu monomerlerin fotofiziksel özelliklerinin belirlenmesi için THF çözücüsü kullanılarak maksimum absorpsiyon değerleri Çizelge 5.3.'de verildiği gibidir. THF çözücüsü içerisindeki UV-Vis spektrumları ise Şekil 5.2.'de verilmiştir.

Çizelge 5.3. Sentezlenen maddelerin THF çözücüsünde alınan absorpsiyon maksimumları.

	THF (λ)	THF/HCOOH (λ)	THF/NEt ₃ (λ)	E _g ^{opt} (eV)
1ThCzSA	432 nm	409 nm	374 nm	2,87
2ThCzSA	422 nm	438 nm	396 nm	2,93
1FuCzSA	408 nm	409 nm	375 nm	3,03
2FuCzSA	428 nm	445 nm	400 nm	2,89

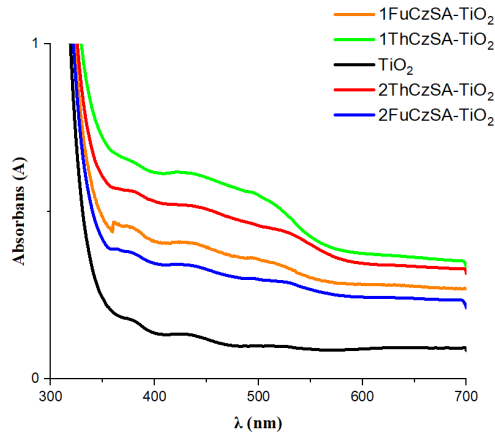




Şekil 5.2. Bileşiklerin 10^{-4} M THF çözücüsü içerisindeki absorpsiyon grafikleri (a) 1ThCzSA (b) 2ThCzSA, (c) 1FuCzSA, (d) 2FuCzSA.

Genel olarak, verici alıcı mimarilerinde (D- π -A), karboksilik asit deprotonasyonu nedeniyle molekül içi yük transferinin zayıflamasından ve karboksilat grubuna dönüşmesinden kaynaklanan sebeplerden dolayı absorpsiyon maksimumunun maviye kaydığı görülmektedir (Hagberg vd., 2006). Bahsedilen açıklamayı daha da derinleştirmek için, sentezlenen hedef ürünlerin UV-Vis spektrumları alınmıştır. Sentezlenen monomerlerin THF çözücüsü kullanılarak 10^{-3} M'lık çözeltileri hazırlandı ve Şekil 5.2 'de gösterildiği gibi, az miktarda baz (triethylamin) ve asit (formik asit) varlığında UV-Vis spektrumları alınmıştır.

1ThCzSA, 2ThCzSA, 1FuCzSA ve 2FuCzSA için THF de alınan absorpsiyon maksimumları Çizelge 5.3.'de verildiği gibi 432 nm, 422 nm, 408 nm ve 428 nm den triethylamin (THF:NEt₃, 4:1) ilavesi ile sırasıyla 374 nm, 396 nm, 375 nm ve 400 nm ye dikkat çekici şekilde maviye kaydığı gözlenmiştir. Bu kayma sentezlenen moleküllerde bulunan karboksilik asitin deprotonasyonunun bir sonucu olduğu söylenebilir. Buna ilaveten formik asit (THF:HCOOH, 4:1) ilavesi ile 1ThCzSA, 2ThCzSA, 1FuCzSA ve 2FuCzSA alınan absorpsiyon maksimum değerleri sırasıyla 409 nm, 438 nm, 409 nm ve 445 nm ye dikkat çekici bir şekilde kırmızıya kaydığı gözlenmiştir.

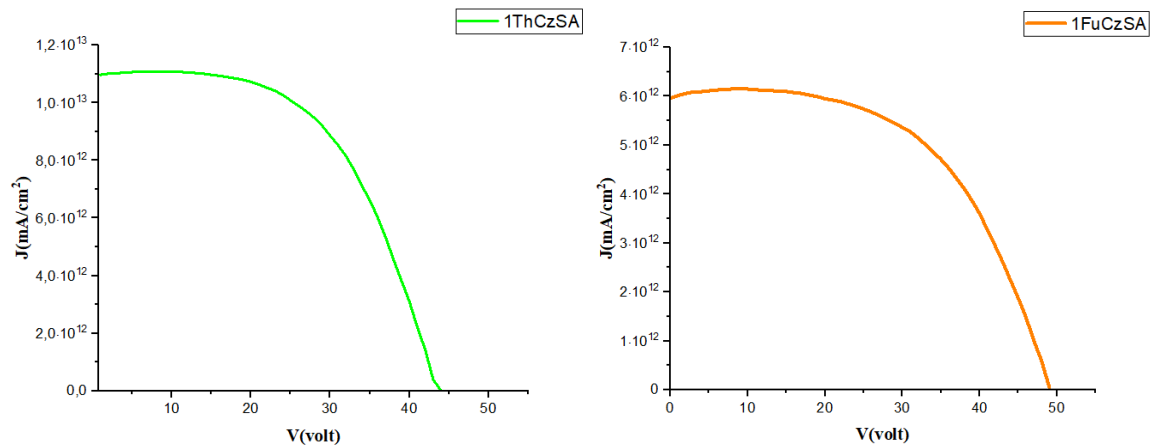


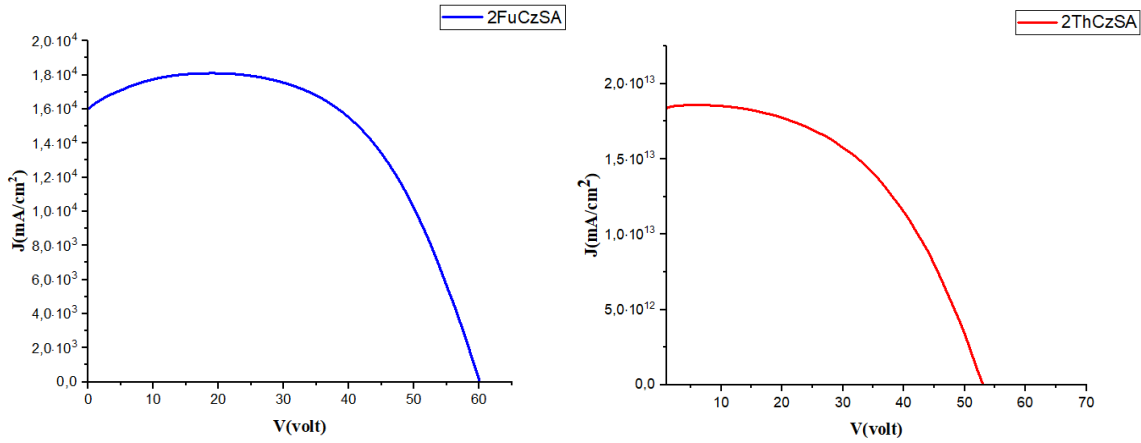
Şekil 5.3. Hazırlanan TiO₂ filmlerinin absorpsiyon spektrumları

Ayrıca BDGP'lerde sentezlenen monomerlerin ışık emme kapasitesini göstermektedir. Alınan katı UV-Vis spektrumuna göre yaklaşık 428 nm dalga boyunda, boyaların emilme miktarlarına bağlı olarak benzer şiddetlerde pikler verdiği görülmektedir. Bu veriler 24 saat boyunca absorplanmış TiO₂ filmleri üzerine boyaları emdiğini göstermektedir (Şekil 5.3.)

5.4. BDGP' lerinin Akım Yoğunluğu-Voltaj Karakteristikleri

Fabrikasyonu yapılan BDGP'lerin akım yoğunluğu-voltaj ölçümleri, ticari olarak alınan TiO₂ kullanılarak elde edilmiştir. Bu sonuçlar Şekil 5.4'te verilmiştir.





Şekil 5.4. Fabrikasyonu yapılan BDGP'lerinin akım yoğunluğu-voltaj grafikleri

Yukarıda verilen grafiklerden yola çıkılarak elde edilen monomerlerin güneş pili uygulamalarında kullanılan temel parametreleri $n(\%)$, V_{oc} (V), I_{sc} (A) ve FF performans değerleri Çizelge 5.4.'de verilmiştir.

Çizelge 5.4. Monomerlerin güneş pili uygulamalarının performans değerleri

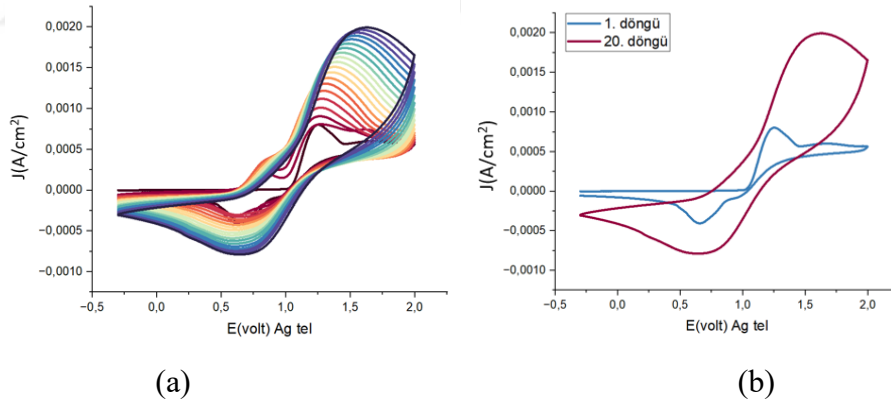
	$n(\%)$	V_{oc} (V)	I_{sc} (A)	FF
2FuCzSA	0,44	0,6	$4,01 \times 10^{-12}$	0,67
1FuCzSA	0,11	0,48	$1,49 \times 10^{-12}$	0,59
2ThCzSA	0,34	0,52	$4,60 \times 10^{-12}$	0,51
1ThCzSA	0,18	0,41	$2,74 \times 10^{-11}$	0,59

5.5. Elektropolimerlerin Elektrokimyasal Sentezi

Sentetik olarak elde edilen 4 farklı monomerden 1ThCzSA ve 2ThCzSA ile bu monomerlerin Cz ile kopolimerleri elektrokimyasal yolla sentezlenebilmiştir. Diğer sentezlenen 1FuCzSA ve 2FuCzSA'nın monomerlerinin elektrokimyasal polimerizasyonunun gerçekleştirilebileceği çözücülerde çözünmemesinden dolayı elektropolimerizasyonları yapılamamıştır.

5.5.1. PCz1'in elektrokimyasal sentezi

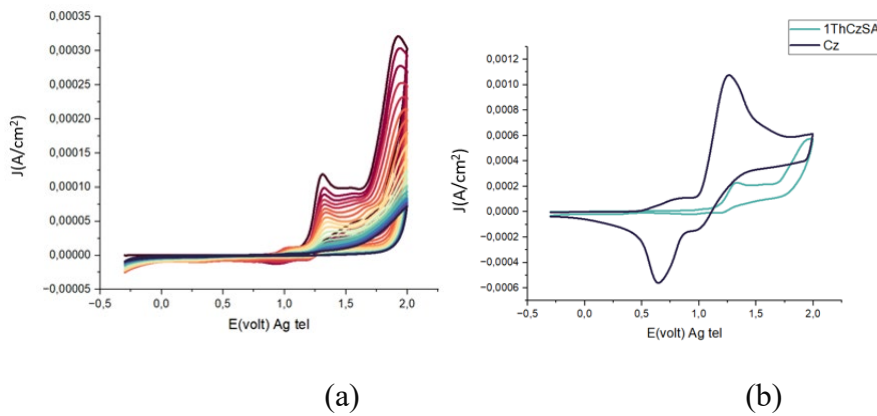
Polikarbazol filminin sentezi; 2×10^{-3} M karbazol ve 0,1 M TEABF₄ içeren (1:1) DCM:ACN çözeltisi içerisinde gerçekleştirilmiştir. ITO yüzeyinde polikarbazol filmleri, CV yöntemi kullanılarak -0,3 V ile 2,0 V gerilim aralığında, 30 mVs^{-1} tarama hızında, 20 döngülü voltamogramları alınarak elde edilmiştir (Şekil 5.5. (a)). Karbazole ait yükseltgenme ve indirgenme piklerinin 1,24 V'da ve 0,65 V'da geldiği bunlara ait pik akımlarının ise sırasıyla $802,0 \mu\text{A}$ ve $-413,0 \mu\text{A}$ olduğu bulunmuştur. İkinci döngüden itibaren çoklu voltamogramda döngü sayısı arttıkça monomere ait pik akım yoğunluğunun arttığı görülmektedir. Döngü sayısı arttıkça monomere ait indirgenme pikinin ise daha yayvanlaştığı ve pik akım yoğunluğunun ($298,0 \mu\text{A}$) azaldığı, aynı zamanda gerilimin daha katodik yöne kaydığı gözlemlenmektedir. Bu değişimler, ITO yüzeyinde polikarbazol filminin oluştuğunun işareti olup, döngü sayısı arttıkça ITO yüzeyinin koyu yeşil kalın bir film tabakası ile kaplandığı gözlemlenmiştir.

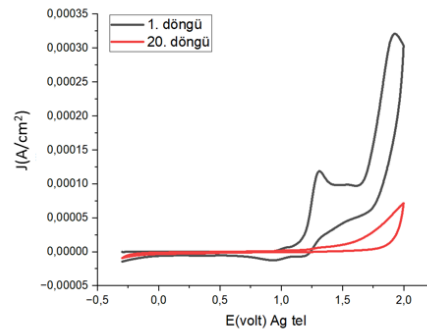


Şekil 5.5. (a) 0,1 M TEABF₄ içeren DCM:ACN çözeltisi içerisinde karbazolün çok döngülü voltamogramı, (b) 1. ve 20. döngülerinin karşılaştırılması

5.5.2. P(1ThCzSA)'nın elektrokimyasal sentezi

Elektropolimer filminin sentezi; 2×10^{-3} M 1ThCzSA ve 0,1 M TEABF₄ içeren DCM:ACN (1:1) çözeltisi içerisinde gerçekleştirilmiştir. ITO yüzeyinde elektropolimer filmleri, CV yöntemi kullanılarak -0,3 V ile 2,0 V gerilim aralığında, 30 mVs^{-1} tarama hızında, 20 döngülü voltamogramları alınarak elde edilmiştir. 1ThCzSA monomerine ait iki adet yükseltgenme pikine sahiptir. Bu pikler sırasıyla 1,3 V ve 1,9 V'dur. Bu pik gerilimlerine ait pik akımlarının ise $118,3 \mu\text{A}$ ve $322,5 \mu\text{A}$ olduğu görülmektedir. Aynı şartlarda karbazolün tek döngülü voltamogramı incelendiğinde karbazole ait yükseltgenme piki geriliminin 1,25 V'da ve bu gerilime karşılık gelen pik akımının 1,08 mA olduğu görülmektedir. Bu durumda karbazolün ve 1ThCzSA monomerine ait ilk yükseltgenme pikinin yaklaşık aynı gerilimde olması, 1ThCzSA'ya ait ilk pikin karbazol donör grubuna ait olduğu söylenebilir. İkinci döngüden itibaren çoklu voltamogramda yükseltgenme pikinin yoğunluğunun düştüğü gözlemlenmiştir. Ayrıca pikin anodik bölgeye kaydığı gözlemlenmiştir. Monomerin polimerizasyonuna ait voltamogramı (Şekil 5.6. (a)) incelendiğinde ikinci döngüden itibaren monomere ait birinci ve ikinci yükseltgenme pik akımlarının her döngüde düştüğü gözlenmiştir. İndirgenme pikinin ise pik akım yoğunluğunun giderek azaldığı gözlenmiştir. Ancak polimerizasyona ait herhangi bir yeni indirgenme veya yükseltgenme piki gözlenmemiştir. Buna rağmen ITO yüzeyinin, temizleme işlemi ile dahi silinmeyen turuncu ince bir filmle kaplandığı görülmüştür.





(c)

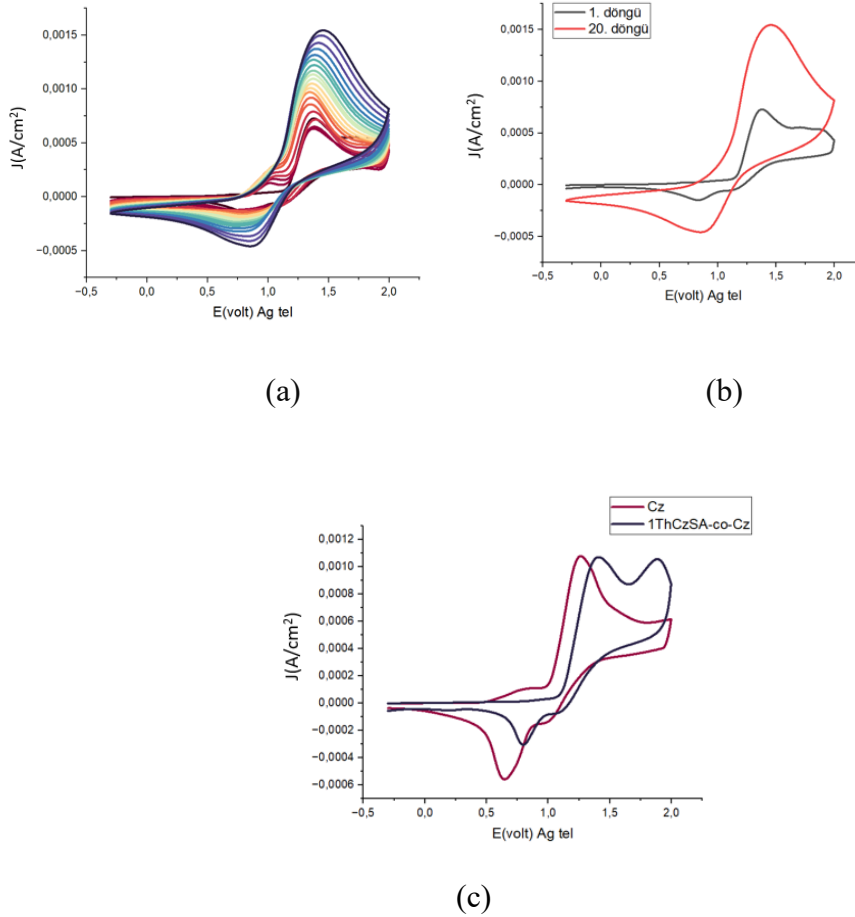
Şekil 5.6. (a) 0,1 M TEABF₄ içeren DCM:ACN çözeltisi içerisinde 1ThCzSA'nın çok döngülü voltamogramı, (b) 1ThCzSA ve Cz'nin tekli döngüleri, (c) 1. ve 20. döngülerinin karşılaştırılması

5.5.3. P(1ThCzSA-co-Cz)'nin elektrokimyasal sentezi

Kopolimer filminin sentezi; 2×10^{-3} M 1ThCzSA + 6×10^{-3} M karbazol ve 0,1 M TEABF₄ içeren DCM:ACN (1:1) çözeltisi içerisinde gerçekleştirilmiştir. ITO yüzeyinde kopolimer filmleri, CV yöntemi kullanılarak -0,3 V ile 2,0 V gerilim değeri aralığında, 30 mVs^{-1} tarama hızında 20 döngülü voltamogramları alınarak biriktirilmiştir. Monomere ait yükseltgenme ve indirgenme piklerinin 1,36 V'da ve 0,83 V'da geldiği bunlara ait pik akımlarının ise sırasıyla $728,0 \mu\text{A}$ ve $-150,0 \mu\text{A}$ olduğu bulunmuştur. Üçüncü döngü itibariyle monomere ait yükseltgenme piki ve akım yoğunluğu artmaya başlamıştır. Bu durum monomerlerin elektrokimyasal olarak aktif hale geldiğini ve polimerizasyon sürecine katıldığını ifade eder (Güzel, 2020).

Bu artış, monomerlerin polimer yapısına dahil olduğunu ve polimerizasyonun etkin bir şekilde gerçekleştiğini belirtmektedir. Aynı şartlarda karbazolün tek döngülü voltamogramı incelendiğinde karbazole ait yükseltgenme pikinin de 1,25 V, bu gerilime karşılık gelen pik akımı $1,08 \text{ mA}$ de olduğu görülmektedir. Karbazolün ve 1ThCzSA-co-Cz'ye ait ilk yükseltgenme pikinin yaklaşık olarak aynı gerilimde olması, 1ThCzSA-co-Cz ye ait karbazol donör grubundan kaynaklandığını söylenebilir. Belirli bir döngüden sonra ITO elektrot yüzeyi siyaha yakın koyu bir filmle kaplanmaktadır. Bu filme ait, yükseltgenme ve indirgenme pik akımları belirli bir döngüye kadar artış göstermiştir.

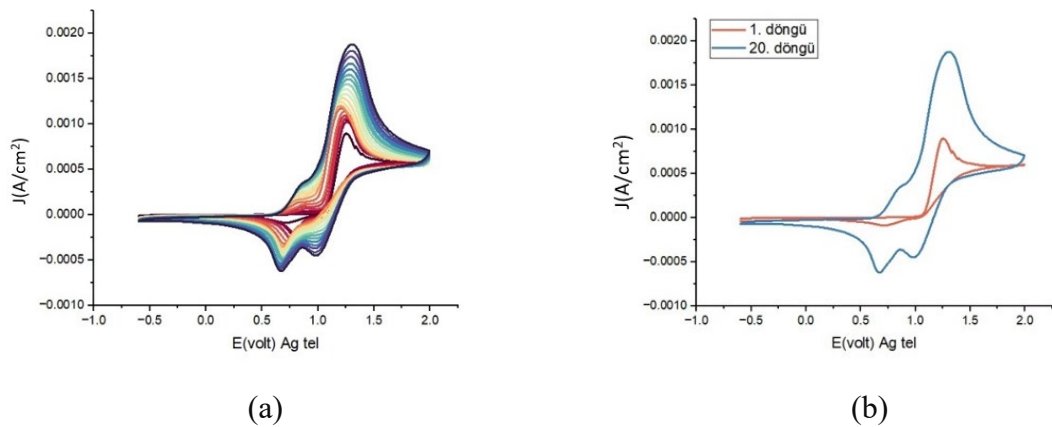
1ThCzSA monomerine ait birinci ve ikinci yükseltgenme pikleri sırasıyla 1,3 V ve 1,9 V'tur. Bu pik gerilimlerine ait pik akımları ise sırasıyla 118,3 μA ve 322,5 μA olduğu görülmüştür. Polimerizasyon süresince bu filme ait yükseltgenme ve indirgenme pikleri sırasıyla 1,02 V ve 0,70 V olup, bu pik gerilimlerine ait pik akımları ise 170,0 μA ve -124 μA de gözlenmektedir (Şekil 5.7. (a)). Döngü sayısı arttıkça kopolimere ait yükseltgenme ve indirgenme pikleri belirgin hale gelmiştir. İlerleyen döngülerde, kopolimerin yükseltgenme pikinin potansiyelinin anodik bölgeye kaydığı ve indirgenme pik potansiyelinin de katodik bölgede arttığı görülmüştür. Kopolimerin yükseltgenme ve indirgenme piki akımlarının giderek artması, polimerizasyon sürecinin ilerlemesiyle filmin kalınlaştığını ve yüzeyin kaplandığını belirtmektedir (Duran, 2010).



Şekil 5.7. (a) 0,1 M TEABF₄, 2×10^{-3} M 1ThCzSA ve 6×10^{-3} M karbazol içeren DCM:ACN çözeltisi içerisinde alınan çok döngülü voltamogram, (b) 1. ve 20. döngülerinin karşılaştırılması, (c) 1ThCzSA-co-Cz ve Cz'nin tekli döngüleri

5.5.4. PCz2'nin elektrokimyasal sentezi

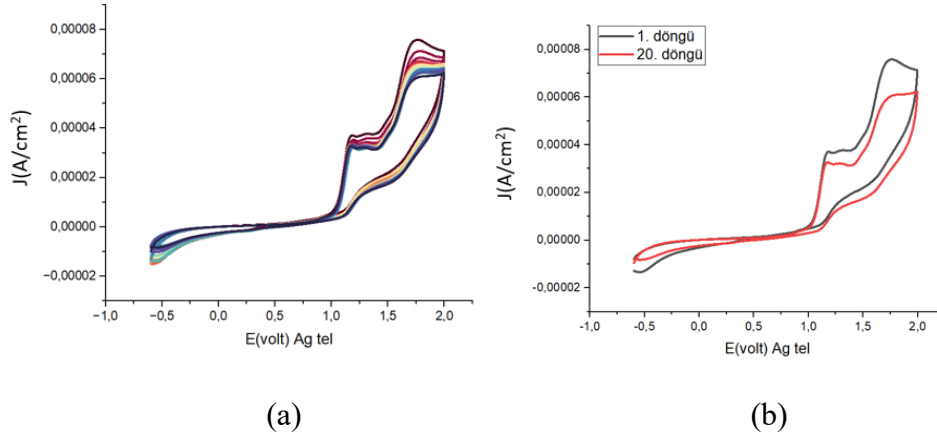
Polikarbazol filminin sentezi; 2×10^{-3} M karbazol ve 0,1 M TBAPF₆ içeren 5:95 DCM:ACN çözeltisi içerisinde gerçekleştirilmiştir. ITO yüzeyinde polikarbazol filmleri, CV yöntemi kullanılarak -0,6 V ile 2,0 V gerilim değeri aralığında, 30 mVs^{-1} tarama hızında 20 döngülü voltamogramları alınarak biriktirilmiştir. Karbazole (monomer) ait yükseltgenme ve indirgenme piklerinin 1,24 V'da ve 0,70 V'da geldiği bunlara ait pik akımlarının ise sırasıyla $901 \mu\text{A}$ ve $-95 \mu\text{A}$ olduğu bulunmuştur. İkinci döngüden itibaren çoklu voltamogramda döngü sayısı arttıkça monomere ait pik akım yoğunluğunun arttığı görülmektedir. Döngü sayısı arttıkça monomere ait indirgenme pikinin ise daha belirginleştiği ve pik akım yoğunluğunun arttığı, gözlemlenmektedir. Monomerin polimerizasyonuna ait voltamogram (Şekil 5.8. (a)) incelendiğinde onuncu döngü itibariyle polikarbazol pikinin akımında bir artış gözlenmiş olup polikarbazole ait ilk yükseltgenme piki en net 0,8 V'da, buna karşılık gelen pik akımı $224,6 \mu\text{A}$ de gözlenmiştir. İlerleyen döngülerde monomerlerin polimerize olarak bir film oluşturması, elektrot yüzeyinde daha fazla aktif alan yaratmıştır. İlk döngüden itibaren yükseltgenme pikinin yoğunluğunun arttığı, ayrıca pikin anodik bölgeye kaydığı gözlemlenmiştir. ITO yüzeyinin siyah kalın bir filmle kaplandığı görülmüştür.

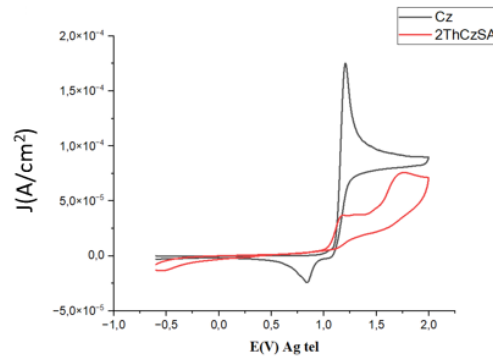


Şekil 5.8. (a) 0,1 M TBAPF₆ içeren DCM:ACN çözeltisi içerisinde karbazolün çok döngülü voltamogramı, (b) 1. ve 20. döngülerinin karşılaştırılması

5.5.5. P(2ThCzSA)'nın elektrokimyasal sentezi

Elektropolimer filminin sentezi; 2×10^{-3} M 2ThCzSA ve 0,1 M TBAPF₆ içeren DCM:ACN çözeltilisi içerisinde gerçekleştirilmiştir. ITO yüzeyinde elektropolimer filmleri, CV yöntemi kullanılarak -0,6 V ile 2,0 V gerilim değeri aralığında, 30 mVs^{-1} tarama hızında 20 döngü voltamogramları alınarak biriktirilmiştir. Monomere ait yükseltgenme ve indirgenme piklerinin 1,17 V'da ve -0,5 V'da geldiği bunlara ait pik akımlarının ise sırasıyla $37,40 \mu\text{A}$ ve $-13,80 \mu\text{A}$ olduğu bulunmuştur. Aynı şartlarda karbazolün tek döngü voltamogramı incelendiğinde karbazole ait yükseltgenme pikinin de 1,2 V olduğu görülmektedir. Bu durumda karbazolün yükseltgenme piki ile 2ThCzSA monomerine ait ilk pikin değerine yakın gerilimde olması, 2ThCzSA'ya ait ilk pikin karbazol donör grubuna ait olduğu söylenebilir. İlk döngüden itibaren yükseltgenme pikinin yoğunluğunun azaldığı gözlemlenmiştir. Monomerin polimerizasyonu ait voltamogram (Şekil 5.9. (a)) incelendiğinde ikinci döngüden itibaren, monomere ait birinci ve ikinci yükseltgenme pik akımlarının her döngüde azaldığı görülmüştür. Ancak, polimerizasyona ilişkin yeni bir yükseltgenme ve indirgenme piki tespit edilmemiştir. Buna rağmen ITO yüzeyinin, temizleme işlemi ile dahi silinmeyen turuncu ince bir filmle kaplandığı görülmüştür.





(c)

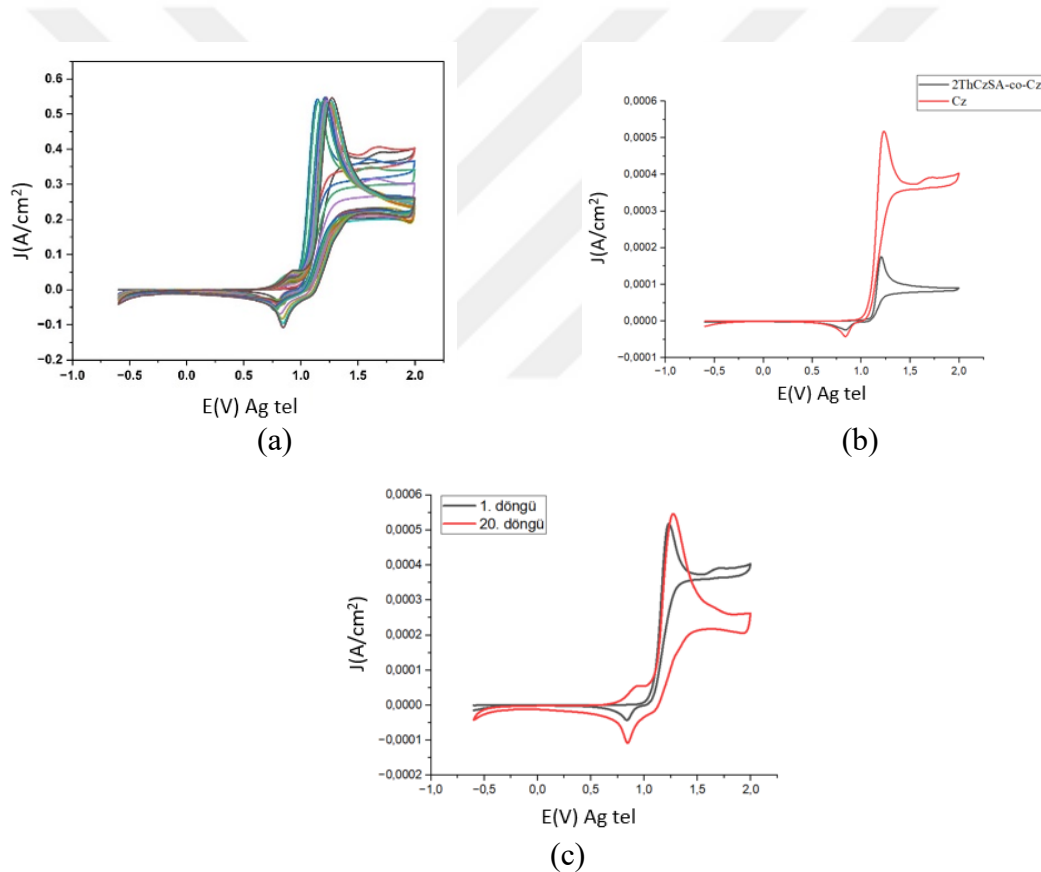
Şekil 5.9. (a) 0,1 M TBAPF₆ içeren DCM:ACN çözeltisi içerisinde 2×10^{-3} M 2ThCzSA'nın çok döngülü voltamogramı, (b) 1. ve 20. döngülerinin karşılaştırılması, (c) 2ThCzSA ve Cz'nin tek döngülü voltamogramları

5.5.6. P(2ThCzSA-co-Cz)'nin elektrokimyasal sentezi

Kopolimer filminin sentezi; 2×10^{-3} M 2ThCzSA + 6×10^{-3} M karbazol ve 0,1 M TBAPF₆ içeren DCM:ACN çözeltisi içerisinde gerçekleştirilmiştir. ITO yüzeyinde kopolimer filmleri, CV yöntemi kullanılarak -0,6 V ile 2,0 V gerilim değeri aralığında, 30 mVs⁻¹ tarama hızında 20 döngülü voltamogramları alınarak biriktirilmiştir. Monomere ait yükseltgenme ve indirgenme piklerinin 1,23 V'da ve 0,83 V'da geldiği bunlara ait pik akımlarının ise sırasıyla 521,6 µA ve -43,20 µA olduğu bulunmuştur. Aynı şartlarda karbazolün tek döngülü voltamogramı incelendiğinde karbazole ait yükseltgenme pikinin de 1,2 V ve bu gerilime karşılık gelen pik akımı 176,0 µA'dır.

Monomere ait ilk pikin neredeyse aynı gerilimde olması monomerin yapısında bulunan karbazol donör grubuna ait olduğu söylenebilir. İlk döngü itibariyle monomerin yükseltgenme pikinin geriliminde bir değişiklik gözlenmeyip akım yoğunluğu ilerleyen döngülerde artmıştır. İlerleyen döngülerde monomerlerin polimerize olarak bir film oluşturması, elektrot yüzeyinde daha fazla aktif alan yaratır, bu da daha fazla monomerin oksitlenmesine izin vererek akım yoğunluğunu artırır. Kopolimer filmi elektrot yüzeyini kapladıkça ve kalınlaştıkça, elektrot yüzey alanı genişler ve daha fazla monomerin elektrokimyasal reaksiyona girmesine olanak tanır.

Ayrıca, kopolimer filminin iletkenliği arttıkça, elektron transferi daha kolay gerçekleşir. Bu faktörlerin birleşimi, monomerin yükseltgenme pikinin potansiyelinde bir değişiklik olmadan akım yoğunluğunun artmasını açıklar. Monomerin polimerizasyonu ait voltamogram (Şekil 5.10. (a)) incelendiğinde altıncı döngü itibariyle kopolimer pikinin akımında bir artış gözlenmiş olup kopolimere ait ilk yükseltgenme ve indirgenme piklerinin 0,9 V'da ve 0,78 V'da geldiği bunlara ait pik akımlarının ise sırasıyla 43,60 μA ve 40,0 μA olduğu bulunmuştur. ITO yüzeyinin rengi temizleme işlemi ile dahi silinmeyen siyah kalın bir filmle kaplandığı görülmüştür. Contal ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada da karbazol türevi olan (E)-3-(2-(naftalen-2-yl)vinil)-9Hkarbazole (CzH₂) isimli madde de benzer özellik göstermiştir.

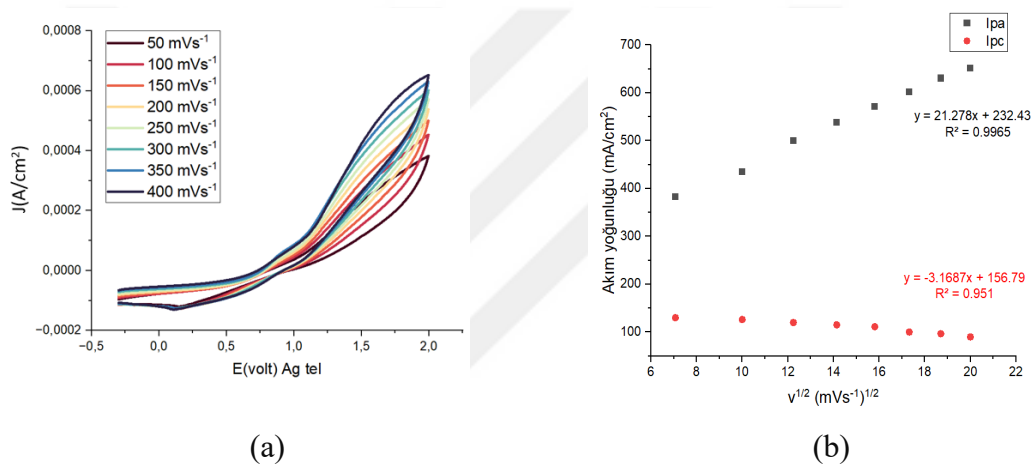


Şekil 5.10. (a) 0,1 M TBAPF₆ ve 2×10^{-3} M 2ThCzSA + 6×10^{-3} M karbazol ve içeren DCM:ACN çözeltisi içerisinde alınan çok döngülü voltamogram, (b) Cz ve 2ThCzSA'nın tekli döngülerinin karşılaştırılması, (c) 1. ve 20. Döngünün karşılaştırılması

5.6. Elektropolimerlerin Elektrokimyasal Karakterizasyonları

5.6.1. PCz1'in elektrokimyasal karakterizasyonu

PCz1 ile kaplanan ITO elektrodunun kararlılık testleri CV yöntemi ile 0,1 M TEABF₄ içeren DCM:ACN (1:1) çözelti karışımı içerisinde -0,3 V ile 2,0 V gerilim aralığında yapılmıştır. Elektrotların tek döngülü voltamogramları 400, 350, 300, 250, 200, 150, 100, 50 mVs⁻¹ tarama hızlarında alınmıştır (Şekil 5.11. (a)).



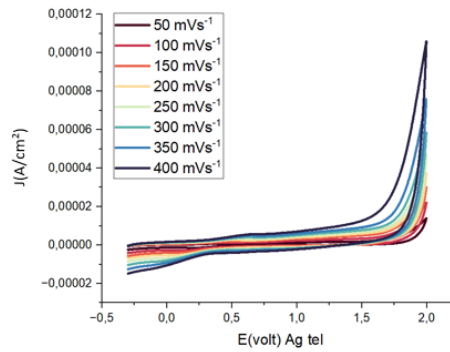
Şekil 5.11. (a) 0,1 M TEABF₄ içeren DCM:ACN çözeltisinde PCz1 filminin çeşitli tarama hızlarında alınan elektrokimyasal davranışları (400, 350, 300, 250, 200, 150, 100,50 mVs⁻¹), (b) Tarama hızının kareköküne karşı anodik ve katodik pik akım yoğunluğu grafiği

Farklı tarama hızlarında PCz1 filminin voltamogramları alındığında, tarama hızı ile piklere ait pik akım yoğunluklarının (Şekil 5.11. (b)) doğrusala yakın bir artış göstermektedir. Tarama hızı ile indirgenme ve yükseltgenme pik akımlarının doğrusal olarak arttığı görüldü. Oluşan bu elektropolimer filmin elektrokimyasal polimerizasyon ile ITO yüzeyine kaplandığını ve elektroaktif bir davranış göstermektedir.

Tarama hızının kareköküne karşı anodik ve katodik pik akım yoğunluğu grafiği çizildiğinde elde edilen filmin difüzyon kontrollü olduğunu ve ince film davranışı gösterdiğini belirtmektedir. Elektroaktif bir elektropolimer filminin ITO elektrot yüzeyine kaplandığını ve difüzyon kontrollü olduğunu ispatlamaktadır (Soğancı, 2017). Şekil 5.11. (b) deki grafikten $R^2= 0,9965$ ve $R^2= 0,951$ değerleri hesaplanmış ve doğrusal bağımlılık gösterdiği belirlenmiştir (Cebeci vd., 2009; Duran, 2010).

5.6.2. P(1ThCzSA)'nın elektrokimyasal karakterizasyonu

Elde edilen elektropolimer filminin elektrokimyasal karakterizasyonunu incelemek amacıyla 0,1 M TEABF₄ içeren DCM:ACN (1:1) çözeltisi ortamında -0,3 V ile +2,0 V gerilim aralığında 400, 350, 300, 250, 200, 150, 100, 50 mVs⁻¹ tarama hızı uygulanarak dönüşümlü voltamogramları alınmıştır (Şekil 5.11. (a)). Elektropolimer filmde herhangi bir yükseltgenme indirgenme piki gözlemlenmemiştir. Bu sonuçta elde edilen filmin elektroaktif olmadığını desteklemektedir. Yükseltgenme ve indirgenme pikleri elde edilemediği için tarama hızının kareköküne karşı anodik ve katodik pik akım yoğunluğu grafiği çizilememektedir.

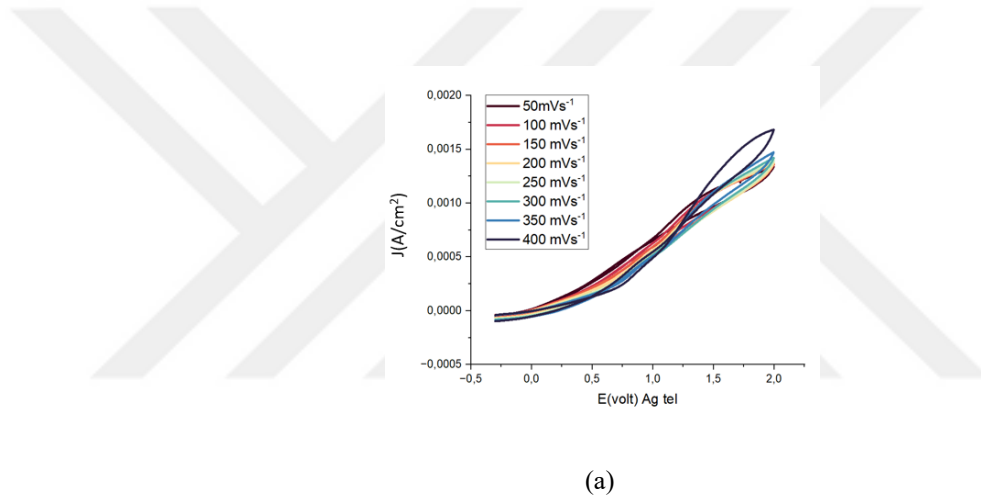


(a)

Şekil 5.12. (a) 0,1 M TEABF₄ içeren DCM:ACN çözeltisinde P(1ThCzSA) filminin çeşitli tarama hızlarında alınan elektrokimyasal davranışları (400, 350, 300, 250, 200, 150, 100, 50 mVs⁻¹)

5.6.3. P(1ThCzSA-co-Cz)'nin elektrokimyasal karakterizasyonu

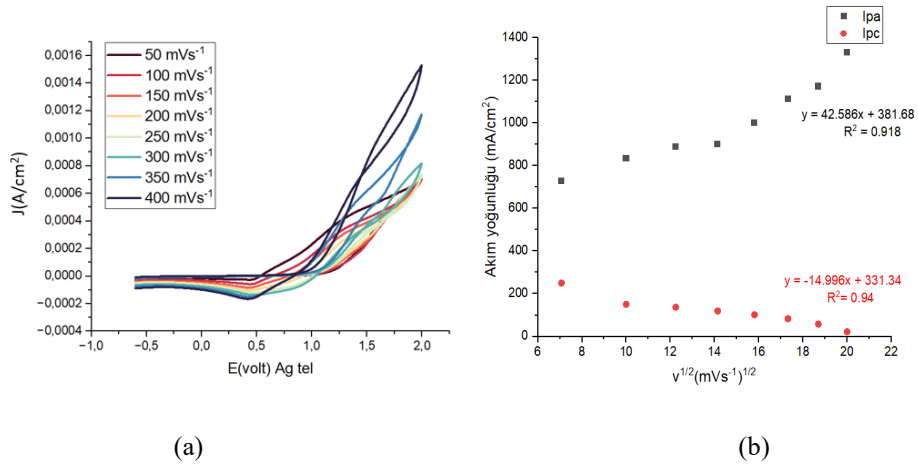
Elde edilen elektropolimer filminin elektrokimyasal karakterizasyonunu incelemek amacıyla 0,1 M TEABF₄ içeren DCM:ACN (1:1) çözeltisi ortamında -0,3 V ile +2,0 V gerilim aralığında 400, 350, 300, 250, 200, 150, 100, 50 mVs⁻¹ tarama hızı uygulanarak dönüşümlü voltamogramları alınmıştır (şekil 5.13. (a)). Belirgin yükseltgenme ve indirgenme pikleri elde edilemediği için tarama hızının kareköküne karşı anodik ve katodik pik akım yoğunluğu grafiği çizilememektedir. Bu sonuçta elde edilen filmin elektroaktif olmadığını, kapasitif bir davranış sergilediğini desteklemektedir.



Şekil 5.13. (a) 0,1 M TEABF₄ içeren DCM:ACN çözeltisinde P(1ThCzSA-co-Cz) filminin çeşitli tarama hızlarında alınan elektrokimyasal davranışları (400, 350, 300, 250, 200, 150, 100, 50 mVs⁻¹)

5.6.4. PCz2'nin elektrokimyasal karakterizasyonu

PCz2 ile kaplanan ITO elektrodunun kararlılık testleri ise CV yöntemi ile 0,1 M TBAPF₆ içeren DCM:ACN (5:95) çözeltisi ortamında -0,6 V ile 2,0 V gerilim aralığında yapılmıştır. Elektrotların tek dögümlü voltamogramları 400, 350, 300, 250, 200, 150, 100, 50 mVs⁻¹ tarama hızlarında alınmıştır (Şekil 5.14. (a)).



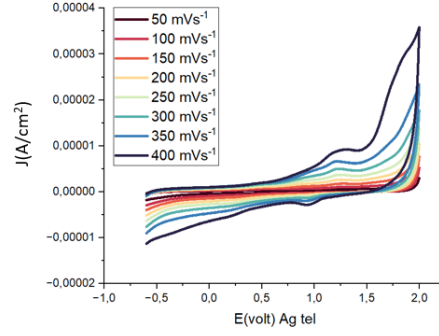
Şekil 5.14. (a) 0,1 M TBAPF₆ içeren DCM:ACN çözeltisinde PCz2 filminin çeşitli tarama hızlarında alınan elektrokimyasal davranışları (400, 350, 300, 250, 200, 150, 100,50 mVs⁻¹), (b) Tarama hızının kareköküne karşı anodik ve katodik pik akım yoğunluğu grafiği

Farklı tarama hızlarında PCz2 filminin voltamogramları alındığında, tarama hızı ile piklere ait pik akım yoğunluklarının (Şekil 5.13. (b)) doğrusala yakın bir artış göstermektedir. Tarama hızı ile indirgenme ve yükseltgenme pik akımlarının doğrusal olarak arttığı görüldü. Bu durum polikarbazol filminin ITO yüzeyine kaplandığını ve elektroaktif bir davranış gösterdiğini ispatlamaktadır. tarama hızının kareköküne karşı anodik ve katodik pik akım yoğunluğu grafiğinden elde edilen filmin difüzyon kontrollü olduğunu ve ince film davranışı gösterdiğini belirtmektedir. $R^2=0,918$ ve $R^2=0,94$ değerleri hesaplanarak doğrusal bağımlılık gösterdiği belirlenmiştir (Cebeci vd., 2009).

5.6.5. P(2ThCzSA)'nın elektrokimyasal karakterizasyonu

Elde edilen elektropolimer filminin elektrokimyasal karakterizasyonunu incelemek amacıyla 0,1 M TBAPF₆ içeren DCM:ACN (5:95) çözeltisi ortamında -0,6 V ile +2,0 V gerilim aralığında 400, 350, 300, 250, 200, 150, 100, 50 mVs⁻¹ tarama hızı uygulanarak dönüşümlü voltamogramları alınmıştır (Şekil 5.15. (a)). Polimer filmine ait 400 mVs⁻¹ ve 350 mVs⁻¹ tarama hızı dışında herhangi bir yükseltgenme indirgenme piki gözlemlenmemiştir. Bu sonuçta elde edilen filmin elektroaktif olmadığını belirtmektedir.

Yükseltgenme ve indirgenme pikleri elde edilemediği için tarama hızının kareköküne karşı anodik ve katodik pik akım yoğunluğu grafiği çizilememektedir.

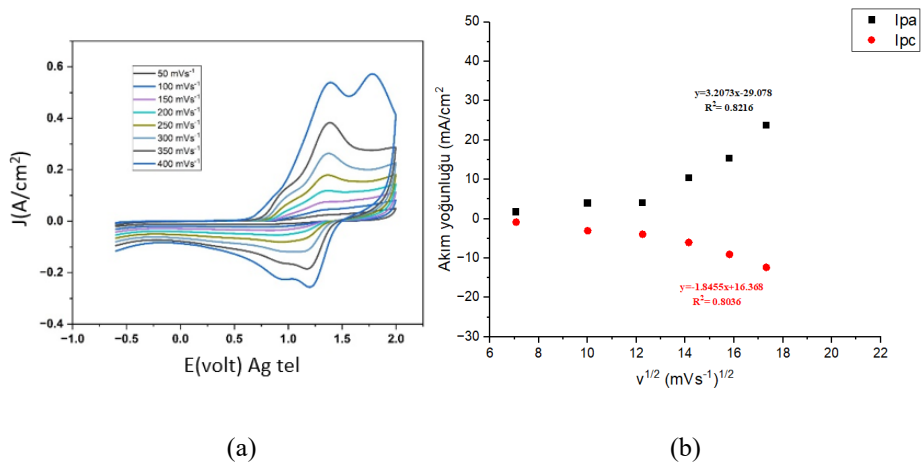


(a)

Şekil 5.15. (a) 0,1 M TBAPF₆ içeren DCM:ACN çözeltisinde P(2ThCzSA) filminin çeşitli tarama hızlarında alınan elektrokimyasal davranışları (400, 350, 300, 250, 200, 150, 100,50 mVs⁻¹)

5.6.6. P(2ThCzSA-co-Cz)'nin elektrokimyasal karakterizasyonu

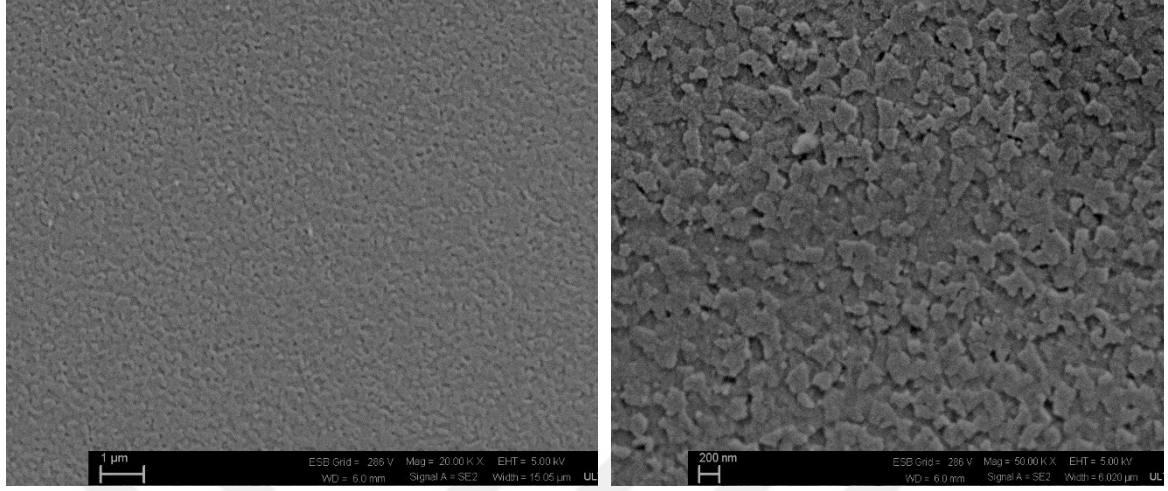
Elde edilen kopolimer filminin elektrokimyasal karakterizasyonunu incelemek amacıyla 0,1 M TBAPF₆ içeren DCM:ACN (5:95) çözeltisi ortamında -0,6 V ile +2,0 V gerilim aralığında 400, 350, 300, 250, 200, 150, 100, 50 mVs⁻¹ tarama hızı uygulanarak dönüşümlü voltamogramları alınmıştır (Şekil 5.16. (a)).



Şekil 5.16. (a) 0,1 M TBAPF₆ içeren DCM:ACN çözeltisinde P(2ThCzSA-co-Cz) filminin çeşitli tarama hızlarında alınan elektrokimyasal davranışları (400, 350, 300, 250, 200, 150, 100, 50 mVs⁻¹), (b) Tarama hızının kareköküne karşı anodik ve katodik pik akım yoğunluğu grafiği

Farklı tarama hızlarında 2ThCzSA-co-Cz filminin voltamogramları alındığında, tarama hızı ile piklere ait pik akım yoğunluklarının (Şekil 5.16. (b)) doğrusala yakın bir artış göstermektedir. Tarama hızı ile indirgenme ve yükseltgenme pik akımlarının doğrusal olarak arttığı görüldü. Bu oluşan filmin elektrokimyasal polimerizasyon ile elde edilen filmin ITO yüzeyine kaplandığını ve elektroaktif bir davranış gösterdiğini ispatlamaktadır. Ayrıca tarama hızının kareköküne karşı anodik ve katodik pik akım yoğunluğu grafiğinden elde edilen filmin difüzyon kontrollü olduğunu ve ince film davranışı gösterdiğini belirtmektedir. Elektroaktif bir polimer filmin ITO elektrot yüzeyine kaplandığını ve difüzyon kontrollü olduğunu ispatlamaktadır. Polimer ince film davranışı gösterir (Soğancı, 2017). Şekil 5.16. (b) grafiğinden elde edilen regresyon değeri $R^2=0,8036$ ve $R^2=0,8216$ olarak hesaplanmış ve doğrusal bağımlılık gösterdiği belirlenmiştir (Saraç vd., 2006).

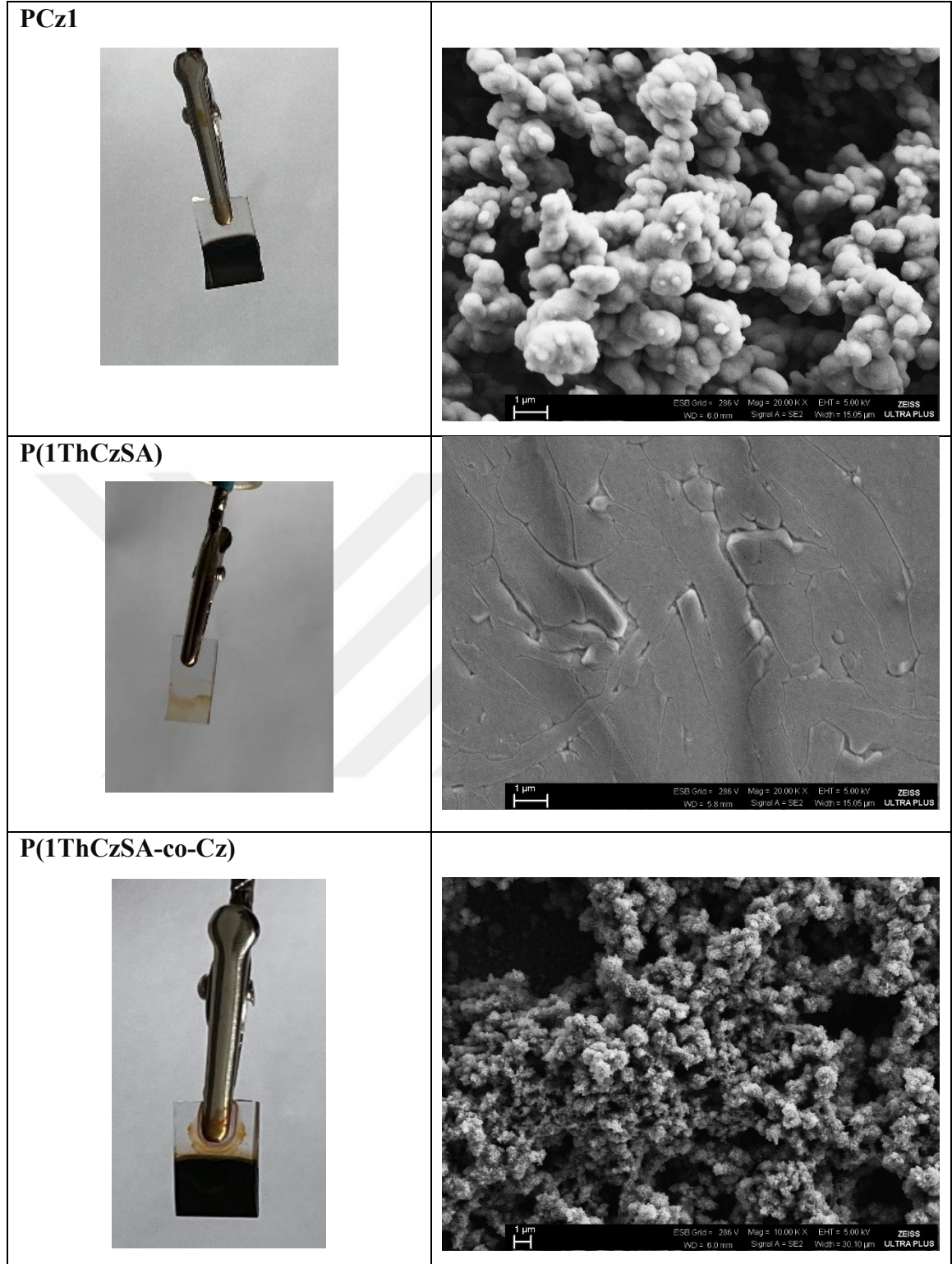
5.7. Elde Edilen Elektropolimerlerin Morfolojik Karakterizasyonları



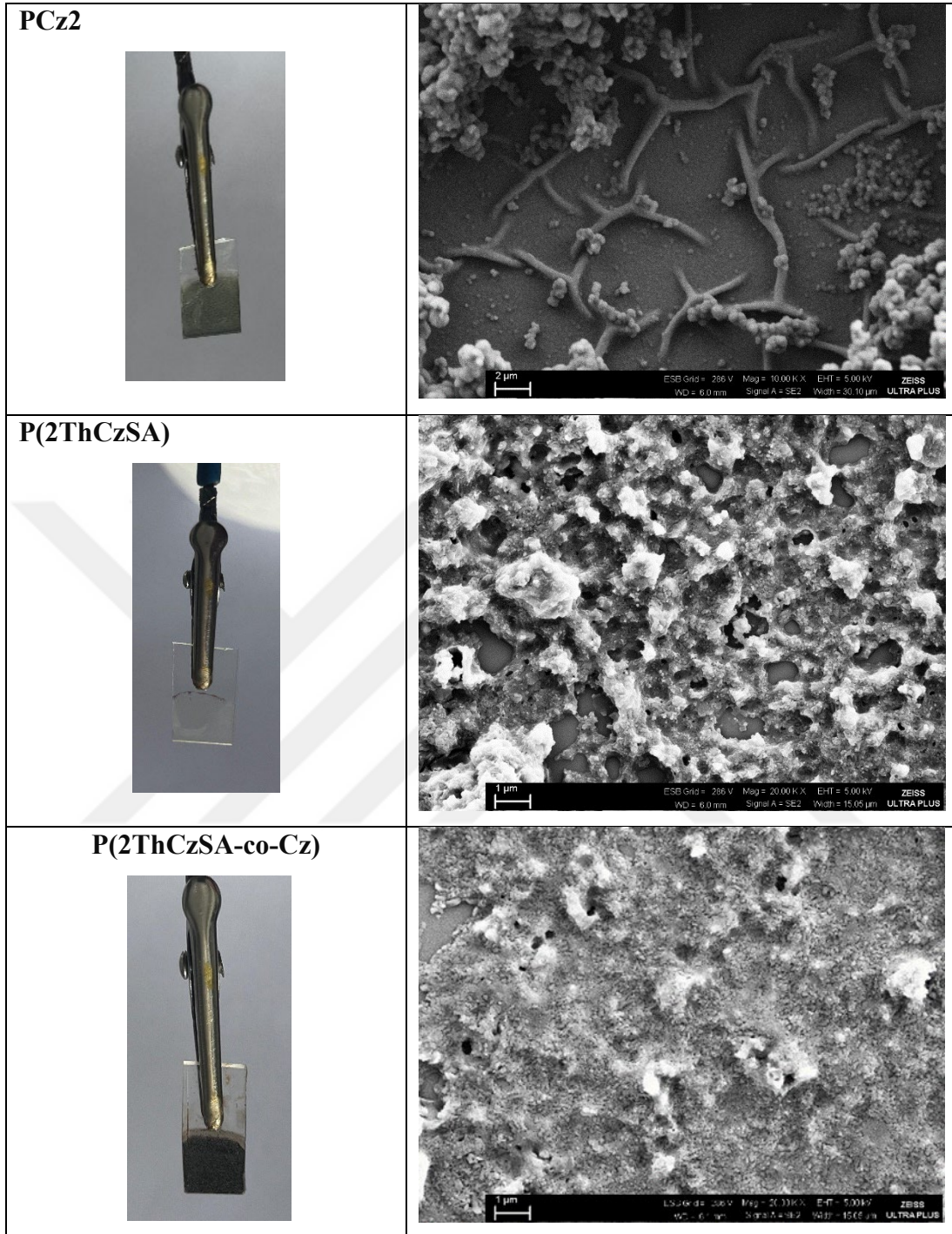
Şekil 5.17. Kaplanmamış ITO yüzeyi

Kaplanmamış ITO elektrodun yüzeyinin geniş ve homojen bir yapıya sahip olduğu SEM görüntüsü Şekil 5.17.'de görülmektedir.

Şekil 5.18.'de PCz1, P(1ThCzSA) ve P(1ThCzSA-co-Cz) filmlerinin yüzey morfolojilerini gösteren SEM görüntüleri verilmiştir. Elektropolimer ve kopolimer yapıların yüzey morfolojik incelemeleri taramalı elektron mikroskobu ile gerçekleştirilmiştir. PCz1, P(1ThCzSA) ve P(1ThCzSA-co-Cz) filmlerinin yüzey görüntüleri incelendiği zaman; PCz1'in heterojen bir görünümde olduğu daha engebeli ve yüksek gözenekli bir yapı gösterdiği görülmektedir. Küresel tanecikli (globular grains) yapıya benzemektedir (Zhuang vd., 2009). P(1ThCzSA) filmin düzgün ve homojen bir yüzeye sahip olduğu görülmektedir. Çeşitli büyüklüklerdeki küresel veya yarı küresel yapıların bulunduğu söylenebilir. P(1ThCzSA-co-Cz) filminin yapısı pürüzlü ve heterojen bir yüzeye sahip olup, yüksek derecede gözenekli ve çeşitli büyüklüklerde boşluklar içermektedir. Ayrıca, parçacıklar arasında belirgin bir topaklanma (agregasyon) gözlemlenmektedir.



Şekil 5.18. PCz1, P(1ThCzSA) ve P(1ThCzSA-co-Cz) filmlerinin yüzey morfolojilerini gösteren SEM görüntüleri.



Şekil 5.19. PCz2, P(2ThCzSA) ve P(2ThCzSA-co-Cz) filmlerinin yüzey morfolojilerini gösteren SEM görüntüleri.

Şekil 5.19.'da PCz2, P(2ThCzSA) ve P(2ThCzSA-co-Cz) filmlerinin yüzey morfolojilerini gösteren SEM görüntüleri verilmiştir. Elektropolimer ve kopolimer yapıların yüzey morfolojik incelemeleri taramalı elektron mikroskobu ile gerçekleştirilmiştir. PCz2, P(2ThCzSA) ve P(2ThCzSA-co-Cz) filmlerinin yüzey görüntüleri incelendiği zaman; PCz2'in heterojen bir görünümde yüksek gözenekli bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. Bu yapı Küresel tanecikler (globular grains) olarak tanımlanan yapıya benzediği tespit edilmiştir (Zhuang vd., 2009). P(2ThCzSA) filmi çeşitli büyüklüklerde tanecikli yapılara sahip olduğu için heterojen özellik gösterdiği söylenebilir. P(2ThCzSA-co-Cz) filminin yapısı pürüzlü ve heterojen bir yüzeye sahip olup, yüksek derecede gözenekli ve çeşitli büyüklüklerde boşluklar ve küresel yapılar içermektedir. Ayrıca, parçacıklar arasında belirgin bir topaklanma (agregasyon) gözlemlenmektedir. Çizelge 5.5.'de elde edilen filmlerin renklerine ve yüzey morfolojilerine ait bilgiler yer almaktadır.

Çizelge 5.5. Elde edilen filmlerin renk ve yüzey morfolojisi

	Görünüş	Yüzey
PCz1	Koyu Yeşil, kalın film tabakası	Küresel tanecikler
P(1ThCzSA)	Turuncu, ince film tabakası	Kırık yapılar
P(1ThCzSA-co-Cz)	Siyah, kalın film tabaka	Küresel ve tanecikli yapılar
PCz2	Yeşil-Gri, ince film tabaka	Küresel tanecikler, fiberler
P(2ThCzSA)	Şeffaf, ince film tabaka	Tanecikli yapılar
P(2ThCzSA-co-Cz)	Siyah, kalın film tabakası	Küresel Yapılar

5.8. Elektropolimerlerin HOMO-LUMO enerjilerinin hesaplanması

Çizelge 5.6. Monomerlerin elektrokimyasal ve optik verileri

	^a E _{ox} (V)	^b E _{red} (V)	^c HOMO (eV)	^d LUMO (eV)	^e E _g ^{cv} (eV)	^f λ _{max} (nm)	^g E _g ^{opt} (eV)
1ThCzSA	1,32	-0,26	-5,75	-4,17	1,58	432	2,87
2ThCzSA	1,16	0,67	-5,66	-4,36	1,30	422	2,93
Cz2	1,2	0,72	-5,78	-4,13	1,65	337	3,67

^aİç standart olarak Fc/Fc⁺ karşı DCM:ACN içerisinde dönüşümlü voltometri sonuçlarından elde edilen yükseltgenme potansiyeli

^bİç standart olarak Fc/Fc⁺ karşı DCM:ACN içerisinde dönüşümlü voltometri sonuçlarından elde edilen indirgenme potansiyeli

$${}^cE_{\text{HOMO}} = -eV (E_{\text{onset}}^{\text{ox}} - *E_{1/2}\text{ferrosen} + 4,8)$$

$${}^dE_{\text{LUMO}} = -eV (E_{\text{onset}}^{\text{red}} - *E_{1/2}\text{ferrosen} + 4,8)$$

$${}^e\text{LUMO-HOMO} = E_g$$

$${}^gE_g = 1240 / \lambda_{\text{max}}$$

$$*E_{1/2}\text{ferrosen} = \frac{E_{\text{ox}} + E_{\text{red}}}{2}$$

Çizelge 5.7. Elektropolimerlerin elektrokimyasal verileri

	^a E _{onset} (V)	^b E _{red} (V)	^c HOMO (eV)	^d LUMO (eV)	^e E _g ^{cv} (eV)
P(1ThCzSA)	1,28	-0,52	-5,71	-3,91	1,79
P(1ThCzSA-co-Cz)	1,54	-0,35	-5,97	-4,08	1,88
P(2ThCzSA)	1,26	-0,22	-5,76	-4,28	1,48
P(2ThCzSA-co-Cz)	1,36	-0,36	-5,86	-4,14	1,72
PCz2	1,55	-0,26	-6,05	-4,24	1,81

^aİç standart olarak Fc/Fc⁺ karşı DCM:ACN içerisinde dönüşümlü voltometri sonuçlarından elde edilen yükseltgenme potansiyeli

^bİç standart olarak Fc/Fc⁺ karşı DCM:ACN içerisinde dönüşümlü voltometri sonuçlarından elde edilen indirgenme potansiyeli

$${}^cE_{\text{HOMO}} = -eV (E_{\text{onset}}^{\text{ox}} - E_{1/2\text{ferrosen}} + 4,8)$$

$${}^dE_{\text{LUMO}} = -eV (E_{\text{onset}}^{\text{red}} - E_{1/2\text{ferrosen}} + 4,8)$$

$${}^eE_{\text{LUMO-HOMO}} = E_g$$

Monomerlerin ve elektropolimerlerin HOMO ve LUMO enerji seviyeleri CV yönteminden elde edilen voltamogramlar kullanılarak hesaplandı. Pik gerilimleri, ferrosen iç standartına karşı belirlendi. 1ThCzSA, 2ThCzSA ve Cz2 monomerlerinin hesaplanan E_{HOMO} değerleri sırasıyla -5,75, -5,66 ve -5,78 eV iken E_{LUMO} değerleri ise sırasıyla -4,17, -4,36 ve -4,13 eV'tur (Çizelge 5.6.). Ayrıca monomerlerin E_g^{opt} değerleri absorpsiyon spektrumlarından elde edilen λ_{max} değeri kullanılarak hesaplanmıştır. Belirlenen HOMO ve LUMO seviyeleri, karbazol türevli monomerlerin ve elektropolimerlerin elektronik özelliklerini değerlendirmek için önemlidir. Sentezlenen yeni monomerlerin (1ThCzSA, 2ThCzSA) E_g değerlerinin karbazole göre daha düşük olması iletkenlik seviyelerinin daha yüksek olduğunu ve BDGP' leri için umut vaat ettiğini göstermektedir. Aynı zamanda polimerlerin de E_g değerleri hesaplanarak monomerlerin E_g değerleri ile karşılaştırılmıştır. Elektropolimerlerinden P(1ThCzSA), P(2ThCzSA) ve P(2ThCzSA-co-Cz) polimerlerinin E_g değerleri, PCz' nin E_g değerinden düşük olmasına rağmen, P(1ThCzSA-co-Cz) nin biraz daha yüksek olduğu görülmektedir (Çizelge 5.7.). Bu da oluşan filmin daha kalın bir tabaka halinde olması ile ilişkilendirilebilir.

Agarwal ve arkadaşlarının yayınladığı çalışmaya göre E_{HOMO} enerji seviyeleri -5,67 ile -6,02 ev aralığında olan malzemelerin güneş pili dizaynı için uygunluğu öngörülmektedir (Agarwal vd., 2011). Çizelge 5.6. incelendiğinde bu tez çalışması için sentezlenen monomer ve elektropolimerlerin de E_{HOMO} enerji seviyelerinin genel olarak bu aralıkta olduğu görülmektedir.

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez kapsamında, karbazol başlangıç maddesi olarak kullanılmıştır. Sentezlenmesi hedeflenen bileşiklerde çözünürlüğün artırılması ve Suzuki-Miyaura kenetlenme reaksiyonlarının gerçekleştirilmesi amacıyla, karbazolün -3, -6 ve -3 pozisyonlarında *N*-bromosüksünimid ile bromlama ve alkilleme reaksiyonları yapılmıştır. Bu süreçte 3,6-dibromo-9-oktilkarbazol ve 3-bromo-9-oktil-9H-karbazol bileşikleri sentezlenmiştir. Tiyofen boronik asit ve furan boronik asitler kullanılarak Suzuki Miyaura kenetlenme reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. Ardından bu basamaktan elde edilen bileşikler siyanoasetik asit ile asitlendirilerek hedeflenen bileşikler elde edilmiştir. Reaksiyonların optimizasyonu için farklı çözücüler, bazlar ve reaktantlar ile denemeler yapılmıştır. Bunun sonucunda, çözücü olarak DME, baz olarak Na₂CO₃ kullanılarak gerçekleştirilen Suzuki-Miyaura çapraz kenetlenme reaksiyonundan daha yüksek madde miktarı ve verimle ürünler elde edildiği saptanmıştır. Son basamak olan asitlendirme reaksiyonlarında ise reaktant olarak piperidinin yerine NH₄OAc'nin kullanılması daha yüksek madde miktarları elde edilmesini sağlamıştır. Sentezlenen bileşiklerin spektroskopik karakterizasyonları yapılmıştır. Sentezlenen bileşiklerin TiO₂ üzerinde boya duyarlı güneş pili fabrikasyonları gerçekleştirilmiştir. Fabrikasyonu yapılmış pillerin % verimleri 0,18 ile 0,44, V_{oc} değerleri 0,41- 0,6V aralığında bulunmuştur. Sentezlenen bu monomerlerin modifikasyonları ile sonraki çalışmalarda BDGP fabrikasyonları yapılarak pil verimliliğinin artırılması hedeflenmektedir.

Sentezlenen monomerlerden 1ThCzSA ve 2ThCzSA' nin elektrokimyasal karakterizasyonları yapıldığında güneş pili elektrot aktif materyali olarak kullanılabilirliği önerilebilir. Yine bu bileşikler elektropolimerizasyona uygun olup ve ince film gerektiren uygulama alanlarında P(1ThCzSA) ve P(2ThCzSA) kullanılabilirliği yüksektir. Ayrıca daha kalın halinde bir tabaka ile uygulama yapılmak istenilen alanlarda ise karbazol ile sentezlenen kopolimerleri olan P(1ThCzSA-co-Cz) ve P(2ThCzSA-co-Cz) kullanımı uygun olabilir.

Sentezlenen monomerlerin ve elektropolimerlerin E_g değerleri ile E_{HOMO} değerleri güneş pili uygulamalarında kullanılabilir olduğunu göstermektedir.

Ancak furan türevi olan 1FuCzSA ve 2FuCzSA monomerleri elektropolimerizasyon için uygun olan çözücülerde çözünmediği için elektropolimerizasyona uygun değildir. İleri dönem çalışmalarda, monomerlere çözünürlüğünü artıracak gruplar eklenerek yeni monomerlerin sentezi önerilebilir.



KAYNAKLAR DİZİNİ

- Agarwal, N., Nayak, P. K., Ali, F., Patankar, M. P., Narasimhan, K. L., & Periasamy, N. (2011). Tuning of HOMO levels of carbazole derivatives: New molecules for blue OLED. *Synthetic Metals*, 161(5-6), 466-473.
- Ağtoprak, K., Özcan, M. D., Akin, A. N., & Akay, R. G. (2022). Investigation of glycerol electrooxidation activity of carbon supported PdCu bimetallic electrocatalyst. *Turkish journal of chemistry*, 46(6), 2102-2111.
- Alpaslan, Z. Bazı iletken polimerlerin güneş pili uygulamaları, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, 59 s.
- Ambrose J.F., Nelson R.F., 1968. Anodic oxidation pathways of carbazoles, *J.Electrochem.Soc: Electrochem. Sci. and Tech.*, 115(11), 1159-1164.
- Arslan, A. Bazı iletken polimerlerin süperkapasitör uygulamaları, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 209 s.
- Bashir, S., Ramesh, S., Ramesh, K., Numan, A., & Iqbal, J. (2018). Conducting polymer composites in electrochemical sensors. *Conducting Polymer Composites Central West Publishing, Australia*, 41-68.
- Baykal, N. (2018). Alternatif Enerji Kaynakları ve Türkiye. <https://bilimgenc.tubitak.gov.tr/makale/alternatif-enerji-kaynaklari-ve-turkiye>.
[26.05.2024](https://bilimgenc.tubitak.gov.tr/makale/alternatif-enerji-kaynaklari-ve-turkiye)
- Bilici, A., Kaya, İ., & Saçak, M. (2010). Oxidative Polymerization of N 2 O 2 Type Schiff Base Monomer and Its Metal Complexes: Synthesis and Thermal, Optical and Electrochemical Properties. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 20, 124-133.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Boz, O. H. (2011). *Günümüzün alternatif enerji kaynağı: Fotovoltaik güneş pilleri* (Master's thesis, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü).
- Casado, N., Hernández, G., Veloso, A., Devaraj, S., Mecerreyes, D., & Armand, M. (2016). PEDOT radical polymer with synergetic redox and electrical properties. *ACS Macro letters*, 5(1), 59-64.
- CEBECİ, F. Ç., SEZER, E., & SARAÇ, A. S. (2009). Nonilbitiyazol merkezli komonomer sentezi ve elektrokimyasal karakterizasyonu. *İTÜDERGİSİ/c*, 5(1).
- Chelawat, H., Vaddiraju, S., & Gleason, K. (2010). Conformal, conducting poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) thin films deposited using bromine as the oxidant in a completely dry oxidative chemical vapor deposition process. *Chemistry of Materials*, 22(9), 2864-2868.
- Choudhary, G., Dhariwal, J., Saha, M., Trivedi, S., Banjare, M. K., Kanaoujiya, R., & Behera, K. (2024). Ionic liquids: environmentally sustainable materials for energy conversion and storage applications. *Environmental Science and Pollution Research*, 31(7), 10296-10316.
- Contal, E., Lakard, S., Dumur, F., & Lakard, B. (2022). Investigation of polycarbazoles thin films prepared by electrochemical oxidation of 3-and 9-substituted carbazoles. *Progress in Organic Coatings*, 162, 106563.
- Dardeera, H. and M., Ebnalwaled, A. A., (2018). On improving the spectral response of organic dyes sensitizer based on β -cyclodextrin inclusion complex. *International Journal for Light and Electron Optics*. 178, (197–209).
<https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2018.10.012>

KAYNAKLAR DİZİNİ

Das, T. K., & Prusty, S. (2012). Review on conducting polymers and their applications. *Polymer-plastics technology and engineering*, 51(14), 1487-1500.

Derince, B. Boya duyarlaştırıcı olarak kullanılabilir yeni karbazol türevlerinin sentezi ve DSSC fabrikasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 142 s.

Derince, B., Gorgun, K., Caglar, Y., & Caglar, M. (2022). Architectural design of new conjugated systems carrying donor- π -acceptor groups (carbazole-CF₃): Characterizations, optical, photophysical properties and DSSC's applications. *Journal of Molecular Structure*, 1250, 131689.

Dikbıyık, D. E. (2022). EFFECT OF π -BRIDGES ON ELECTROCHEMICAL AND PHOTOVOLTAIC PROPERTIES OF BENZOTHIADIAZOLE AND BENZODITHIOPHENE BASED CONJUGATED POLYMERS (Master's thesis, Middle East Technical University).

Drechsel, E., —Borsche-Drechsel cyclization, J. Prakt. Chem, 38 (2), 69, (1858).

Eşgin, H., ZnO:Cu ve ZnO:Mn tabanlı boya duyarlı güneş pillerinin fabrikasyonu ve karakterizasyonu, Doktora Tezi, Eskişehir Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, 160 s.

Farnum, B. H. (2012). Fundamental insights into the iodide/triiodide redox mediator utilized in dye-sensitized solar cells. The Johns Hopkins University.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Feldt, S. M., Wang, G., Boschloo, G., & Hagfeldt, A. (2011). Effects of driving forces for recombination and regeneration on the photovoltaic performance of dye-sensitized solar cells using cobalt polypyridine redox couples. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(43), 21500-21507.
- Fisher, G., Seacrist, M. R., & Standley, R. W. (2012). Silicon crystal growth and wafer technologies. *Proceedings of the IEEE*, 100(Special Centennial Issue), 1454-1474.
- Gomez, N. (2006). Studies on neuron responses to simultaneous and competing extracellular cues. The University of Texas at Austin.
- Gopi, C.V.V.M., Venkata-Haritha, M., Prabakar, K., and Kim, H.-J. (2017). Low-temperature easy-processed carbon nanotube contact for high-performance metal- and hole-transporting layer-free perovskite solar cells. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 332, 265–272.
- Gözel, M. (2021). Quercetin cu (II) kompleksi ile duyarlaştırılmış tio₂ tabanlı boya duyarlı güneş pilinin fabrikasyonu ve karakterizasyonu (Master's thesis, Batman Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü).
- Grisorio, R., De Marco, L., Allegretta, G., Giannuzzi, R., Suranna, G. P., Manca, M., ... & Gigli, G. (2013). Anchoring stability and photovoltaic properties of new D (-π-A) 2 dyes for dye-sensitized solar cell applications. *Dyes and Pigments*, 98(2), 221-231.
- Guimard, N. K., Gomez, N., & Schmidt, C. E. (2007). Conducting polymers in biomedical engineering. *Progress in polymer science*, 32(8-9), 876-921.
- Gupta, D., Mukhopadhyay, S. ve Narayan, K.S., (2010). “Fill factor in organic solar cells”, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 94 (8):1309–1313.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Gupta, K. S. V., Suresh, T., Singh, S. P., Islam, A., Han, L., & Chandrasekharam, M. (2014). Carbazole based A- π -D- π -A dyes with double electron acceptor for dye-sensitized solar cell. *Organic electronics*, 15(1), 266-275.
- Güzel, M. (2020). Süper yapılı multi-fonksiyonel iletken polimerlerin tasarımı ve teknolojik uygulamaları.
- Han, L., Meng, X., Ye, H., & Cui, Y. (2019). Novel D- π -A benzocarbazole dyes with simple structures for efficient dye-sensitized solar cells. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 376, 127-134.
- Hagberg, D. P., Edvinsson, T., Marinado, T., Boschloo, G., Hagfeldt, A., & Sun, L. (2006). A novel organic chromophore for dye-sensitized nanostructured solar cells. *Chemical Communications*, (21), 2245-2247.
- He, J., Hua, J., Hu, G., Yin, X. J., Gong, H., & Li, C. (2014). Organic dyes incorporating a thiophene or furan moiety for efficient dye-sensitized solar cells. *Dyes and Pigments*, 104, 75-82.
- Hemavathi, B., Jayadev, V., Pradhan, S. C., Gokul, G., Jagadish, K., Chandrashekar, G. K., ... & Balakrishna, R. G. (2018). Aggregation induced light harvesting of molecularly engineered DA- π -A carbazole dyes for dye-sensitized solar cells. *Solar Energy*, 174, 1085-1096.
- Iqbal, Z., Wu, W. Q., Huang, Z. S., Wang, L., Kuang, D. B., Meier, H., Cao, D., (2016).
- Trilateral p-conjugation extensions of phenothiazine-based dyes enhance the photovoltaic performance of the dye-sensitized solar cells. *Dyes and Pigments*. Elsevier. 124, (63–71).
<https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2015.09.001>

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Jeon, S.O., Yook, K.S., Chin, B.D., Park, Y.S. ve Lee, J.Y., (2010). “Improved open-circuit voltage and efficiency in organic solar cells using a phosphine oxide based interlayer material”, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 94 (8):1389– 1392.
- Jono, R., Sumita, M., Tateyama, Y., & Yamashita, K. (2012). Redox reaction mechanisms with non-triiodide mediators in dye-sensitized solar cells by redox potential calculations. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 3(23), 3581-3584.
- Kabir, F., Manir, S., Bhuiyan, M. M. H., Aftab, S., Ghanbari, H., Hasani, A., ... & Adachi, M. M. (2022). Instability of dye-sensitized solar cells using natural dyes and approaches to improving stability—an overview. *Sustainable Energy Technologies and Assessments*, 52, 102196
- Karamanav, M. Güneş enerjisi ve güneş pilleri, Doktora Tezi, Sakarya Üniversitesi, FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ, 91 s.
- Karban, Ö. (2005). Anilinin Farklı Elektrolit ve Çözücü Sistemleri İçerisindeki Elektrokimyasal Polimerizasyonu (Yüksek Lisans Tezi). Zonguldak Karaelmas Üniversitesi, Zonguldak.
- Kazmerski, L. L. (1997). Photovoltaics: A review of cell and module technologies. *Renewable and sustainable energy reviews*, 1(1-2), 71-170.
- KELEŞ, D. G., KARADENİZ, H., & KARADENİZ, S. (2023). A study of Proton Radiation Effects on a Silicon Based Solar Cell. *Gazi University Journal of Science Part A: Engineering and Innovation*, 10(1), 105-112.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Kılıç, R. Farklı elektrokimyasal yöntemlerle sentezlenen poli(1-5,diaminonaftalin) filmlerinin süperkapasitör özelliklerinin incelemesi, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 209 s.
- Kim, S. A., Jo, H. J., Jung, M. R., Choi, Y. C., Lee, D. K., Lee, M., & Kim, J. H. (2011). Synthesis and Photovoltaic Performance of Long Wavelength Absorbing Organic Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 551(1), 283-294.
- Kocaman, B. Boya Duyarlı Güneş Hücreleri İçin Yeni Sistemlerin Geliştirilmesi Ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 67 s.
- Koumura, N., Wang, Z. S., Mori, S., Miyashita, M., Suzuki, E., & Hara, K. (2006). Alkyl-functionalized organic dyes for efficient molecular photovoltaics. *Journal of the American Chemical Society*, 128(44), 14256-14257.
- Koyuncu, S. Güneş pillerinde elektrolit olarak görev yapacak iletken polimerlerin sentezi, Doktora Tezi, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 165 s.
- Koyuncu, S., Kus, M., Demic, S., Kaya, I., Ozdemir, E., & Icli, S. (2008). Electrochemical and optical properties of novel donor-acceptor thiophene-perylene-thiophene polymers. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 46(6), 1974-1989.
- Köylü Tokgöz, S. (2008). Enerji depolamada polimer modifiye karbon fiber mikro elektrot geliştirilmesi (Doctoral dissertation, Fen Bilimleri Enstitüsü).
- Kweku, D. W., Bismark, O., Maxwell, A., Desmond, K. A., Danso, K. B., Oti-Mensah, E. A., ... & Adormaa, B. B. (2018). Greenhouse effect: greenhouse gases and their impact on global warming. *Journal of Scientific research and reports*, 17(6), 1-9.

KAYNAKLAR DİZİNİ

Lei, W., Wu, Q., Si, W., Gu, Z., Zhang, Y., Deng, J., & Hao, Q. (2013). Electrochemical determination of imidacloprid using poly (carbazole)/chemically reduced graphene oxide modified glassy carbon electrode. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 183, 102-109.

Luque, A. and Hegedus, S. 2003. Handbook of photovoltaic science and engineering.

M.S. Ahmad, A.K. Pandey, N. Abd Rahim, Advancements in the development of TiO₂ photoanodes and its fabrication methods for dye sensitized solar cell (DSSC) applications. A review, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 77 (2017) 89–108.]

Mandoc, M. M., Kooistra, F. B., Hummelen, J. C., De Boer, B., & Blom, P. W. (2007). Effect of traps on the performance of bulk heterojunction organic solar cells. *Applied Physics Letters*, 91(26).

Mengoli, G., Musiani, M. M., Schreck, B. and Zecchin, S., —Electrochemical synthesis and properties of polycarbazole films in protic acid media, *Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry*, 246 (1), 73-86, (1988).

Muliadi, M., Sara, I. D., & Suriadi, S. (2021, February). The effect of bypass diode installation on partially covered solar panel output power. In *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* (Vol. 1087, No. 1, p. 012077). IOP Publishing.

Nayana, V., Kandasubramanian, B., “Polycarbazole and its derivatives: progress, synthesis, and applications”, *J. Polym. Res.*, 27, 285, (2020).

Nesheli, F. G., Tajbakhsh, M., Hosseinzadeh, B., & Hosseinzadeh, R. (2020). Design, synthesis and photophysical analysis of new unsymmetrical carbazole-based dyes for dye-sensitized solar cells. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 397, 112521.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Núñez-Bajo, E. ve Fernández Abedul, M. T., 2020, Chronoamperometric determination of ascorbic acid on paper-based devices, In: Laboratory Methods in Dynamic Electroanalysis, Eds, p. 75-83.
- Oluklulu, Ç., 2001, Güneş Enerjisinden Etkin Olarak Yararlanmada Kullanılan Fotovoltaik Modüller, Boyutlandırılmaları ve Mimaride Kullanım Olanakları Üzerine Bir Araştırma, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Ooyama, Y., & Harima, Y. (2009). Molecular designs and syntheses of organic dyes for dye-sensitized solar cells. *European Journal of Organic Chemistry*, 2009(18), 2903-2934.
- O'regan, B., & Grätzel, M. (1991). A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. *nature*, 353(6346), 737-740.
- Öngel. Y. Şeffaf Güneş Pilleri. <https://yeseenerji.com/seffaf-gunes-pilleri/>. 02.10.2023
- Özgün, S. (2016). Bazı karbazol bileşiklerinin TCNE ve TNM ile yük-transfer kompleksleşmeleri (Master's thesis, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü).
- Park, S.M., Yook, K.S., Lee, W.H., Hong, Y., Lee, J.Y., Kang, I.N., 2013, Synthesis and characterization of thermally crosslinkable hole-transporting polymers for PLEDs, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, 51(23), 5111– 5117pp.
- Rad, A. S., Kahkesh, S., Shadan, K., Alirezanejad, N., & Mehditabar, S. (2015). A DFT study on comparison of Terpyrrole, Terthiophene, and Dianiline in adsorption of nitrous oxide. *Iranian Journal of Organic Chemistry*, 7, 1597-1603.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Richards, C. E., Anderson, A. Y., Martiniani, S., Law, C., & O'Regan, B. C. (2012). The mechanism of iodine reduction by TiO₂ electrons and the kinetics of recombination in dye-sensitized solar cells. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 3(15), 1980-1984.
- Roose, B., Pathak, S., & Steiner, U. (2015). Doping of TiO₂ for sensitized solar cells. *Chemical Society Reviews*, 44(22), 8326-8349.
- S. Özgün, Bazı Karbazol Bileşiklerinin TCNE ve TNM İle Yük-Transfer Kompleksleşmeleri, Y. L. Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya A.B.D., Balıkesir Üniversitesi, Balıkesir, 2016.
- Sai, H., Kanamori, Y., Arafune, K., Ohshita, Y., & Yamaguchi, M. (2007). Light trapping effect of submicron surface textures in crystalline Si solar cells. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 15(5), 415-423.
- Saraswathi, R., Hillman, A. R., & Martin, S. J. (1999). Mechanical resonance effects in electroactive polycarbazole films. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 460(1-2), 267-272.
- Sarı, E. Photoinduced step-growth polymerization of N-ethylcarbazole, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 74 s.
- Sarıcıftci, N. S., Mehring, M., Gaudl, K. U., Bäuerle, P., Neugebauer, H., & Neckel, A. (1992). Third generation of conducting polymers: Spectroelectrochemical investigations on viologen functionalized poly (3-alkylthiophenes). *The Journal of chemical physics*, 96(9), 7164-7170.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Sauvage, F. D. F. F. L. B. A., Di Fonzo, F., Li Bassi, A., Casari, C. S., Russo, V., Divitini, G., ... & Graetzel, M. (2010). Hierarchical TiO₂ photoanode for dye-sensitized solar cells. *Nano letters*, 10(7), 2562-2567.
- Saxena, V. and Malhotra, B.D., 2003, Prospects of conducting polymers in molecular electronics , *Curr. Appl. Phys.*, 3, 293-305.
- Shoener, B. D., Bradley, I. M., Cusick, R. D., & Guest, J. S. (2014). Energy positive domestic wastewater treatment: the roles of anaerobic and phototrophic technologies. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 16(6), 1204-1222.
- Soğancı, T. Yeni tip 2,5-di(2-tiyenil)pirol türevlerinin sentezi, elektropolimerizasyonu ve teknolojik uygulamaları, Doktora Tezi, Pamukkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 191 s.
- Spanggaard, H., & Krebs, F. C. (2004). A brief history of the development of organic and polymeric photovoltaics. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 83(2-3), 125-146. doi: 10.1016/j.solmat.2004.02.021
- Taoudi, H., Bernede, J.C., Bonnet, A., Morsli, M., ve Goday, A., 1997. Influence of the electrochemical conditions on the properties of polymerized carbazole, *Solid Thin Films*, 304, 48-55.
- Tayco, K. P. (2022) What are renewable energy sources?. <https://www.iiga.news/columns/what-are-renewable-energy-sources.26.05.2024>
- Terao, Y., Sasabe, H., & Adachi, C. (2007). Correlation of hole mobility, exciton diffusion length, and solar cell characteristics in phthalocyanine/fullerene organic solar cells. *Applied Physics Letters*, 90(10).

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Köylü Toksöz, S. ENERJİ DEPOLAMADA POLİMER MODİFİYE KARBON FİBER MİKRO ELEKTROT GELİŞTİRİLMESİ, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 96 s.
- Uygun, S. (2021). *Doğrudan borhidrür yakıt hücre katalizörlerinin geliştirilmesi* (Master's thesis, Konya Teknik Üniversitesi).
- Van Mullekom, H., 2001. Developments in The Chemistry and Band Gap Engineering of Donor-Acceptor Substituted Conjugated Polymers. *Materials Science & Engineering R-Reports*, 1-40.
- Varınca, K.B., Varank, G, 2007. Güneş Kaynaklı Farklı Enerji Üretim Sistemlerinde Çevresel Etkilerin Kıyaslanması ve Çözüm Önerileri, Yıldız Teknik Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü, 3-4, İstanbul.
- Wu, J., Lan, Z., Lin, J., Huang, M., Huang, Y., Fan, L., & Luo, G. (2015). Electrolytes in dye-sensitized solar cells. *Chemical reviews*, 115(5), 2136-2173.
- Yaka, A. Farklı boya ların ZNO tabanlı boya duyarlı güneş pillerinin verimine etkisi, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, 84 s.
- Yıldırım, M. (2021). Optical and electrochemical properties of benzotriazole and benzodithiophene containing alternating copolymers (Master's thesis, Middle East Technical University).
- Zafer, C. (2006). Organik boya esaslı nanokristal yapılı ince film güneş pili üretimi.
- Zaleska, Doped-TiO₂: a review, *Recent Pat. Eng.* 2 (2008) 157–164.

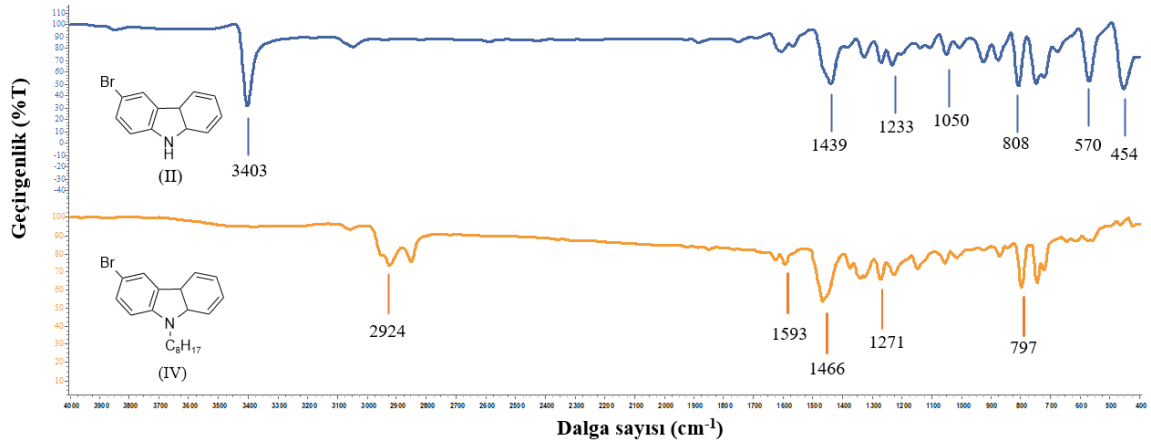
KAYNAKLAR DİZİNİ

Zhuang, D. X., & Chen, P. Y. (2009). Electrochemical formation of polycarbazole films in air-and water-stable room-temperature ionic liquids. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 626(1-2), 197-200.

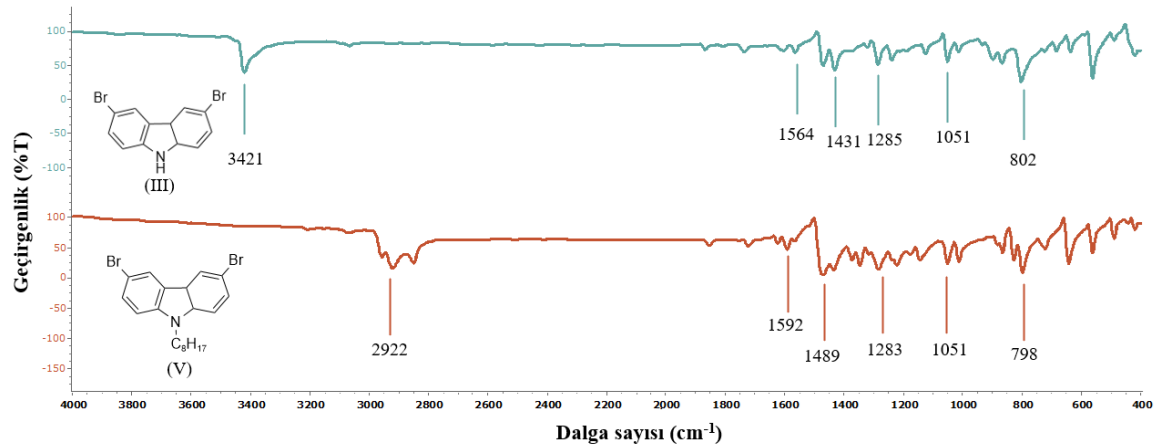


EK AÇIKLAMALAR

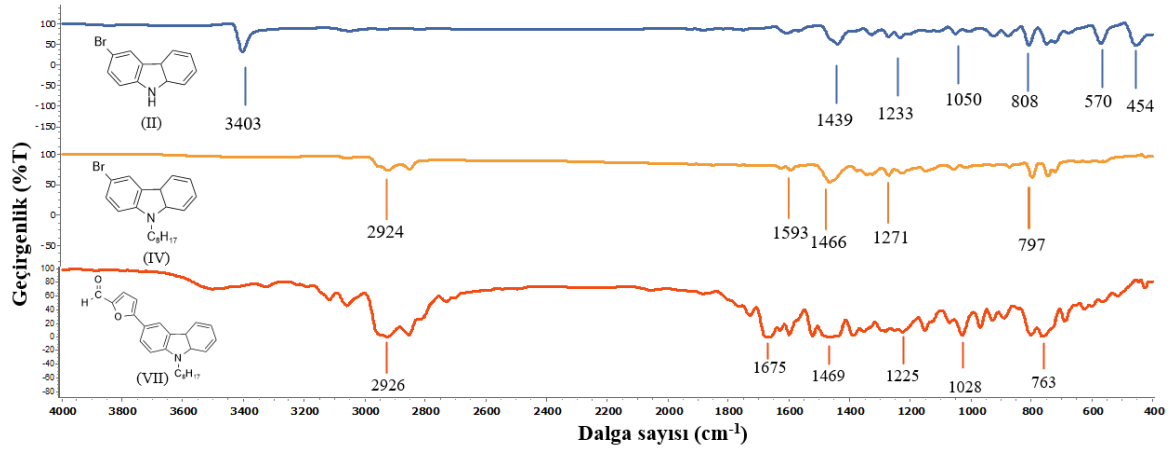
Ek Açıklama-A: FT-IR Spektrumları



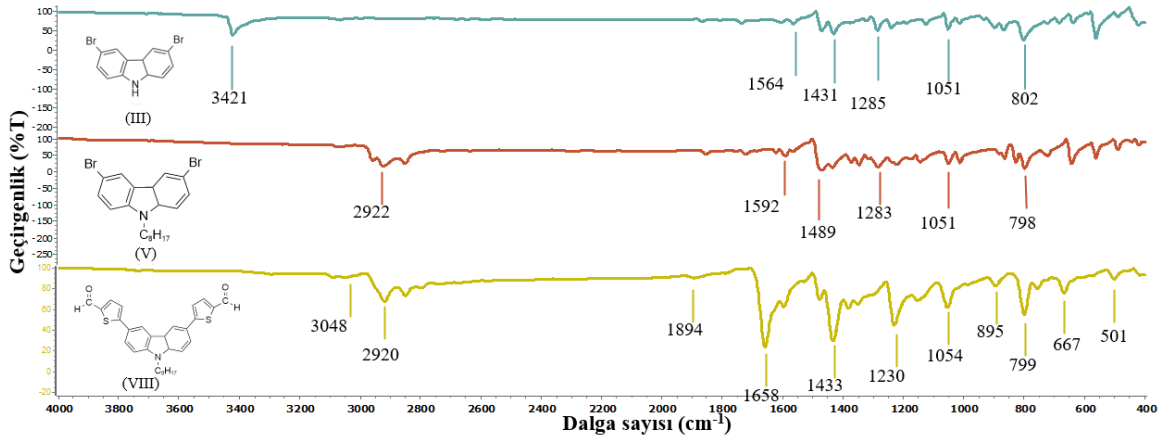
Ek Açıklama-A.1: II ve IV Nolu Bileşiklerin KBr İçerisinde Alınan FT-IR Spektrumu



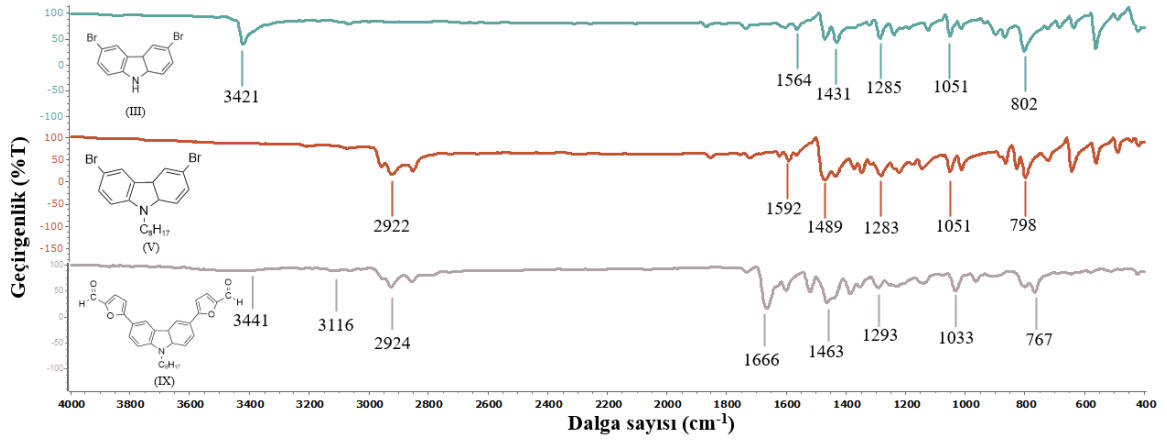
Ek Açıklama-A.2: III ve V Nolu Bileşiklerin KBr İçerisinde Alınan FT-IR Spektrumu



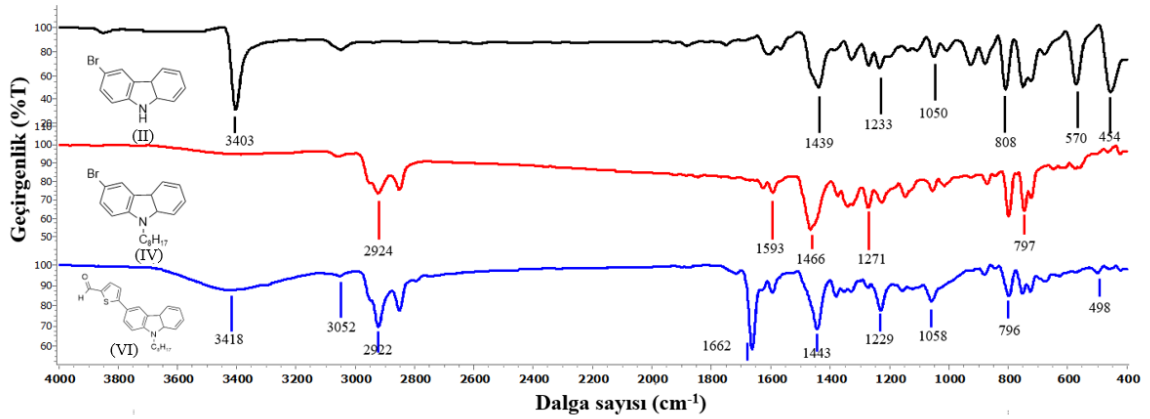
Ek Açıklama-A.3: II, IV ve VII Nolu Bileşiklerin KBr İçerisinde Alınan FT-IR Spektrumu



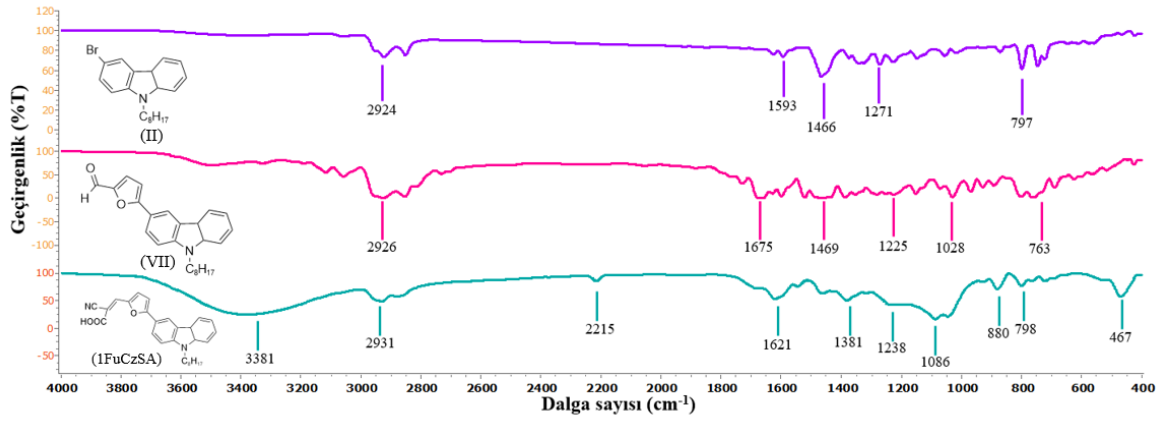
Ek Açıklama-A.4: III, V ve VIII Nolu Bileşiklerin KBr İçerisinde Alınan FT-IR Spektrumu



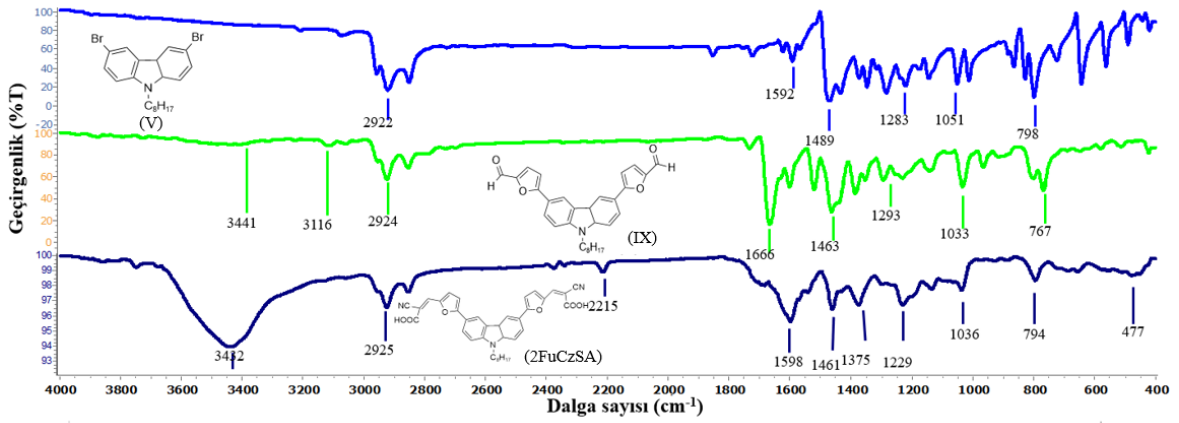
Ek Açıklama-A.5: III, V ve IX Nolu Bileşiklerin KBr İçerisinde Alınan FT-IR Spektrumu



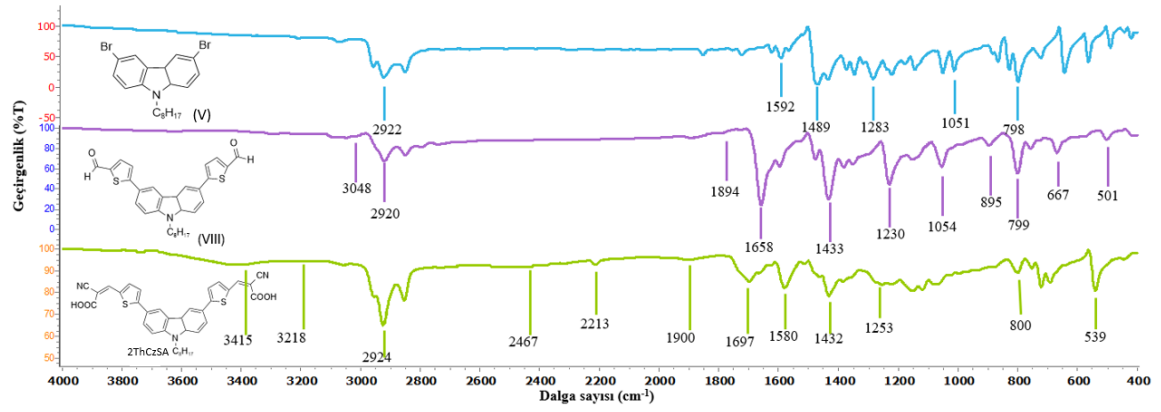
Ek Açıklama-A.6: II, IV ve VI Nolu Bileşiklerin KBr İçerisinde Alınan FT-IR Spektrumu



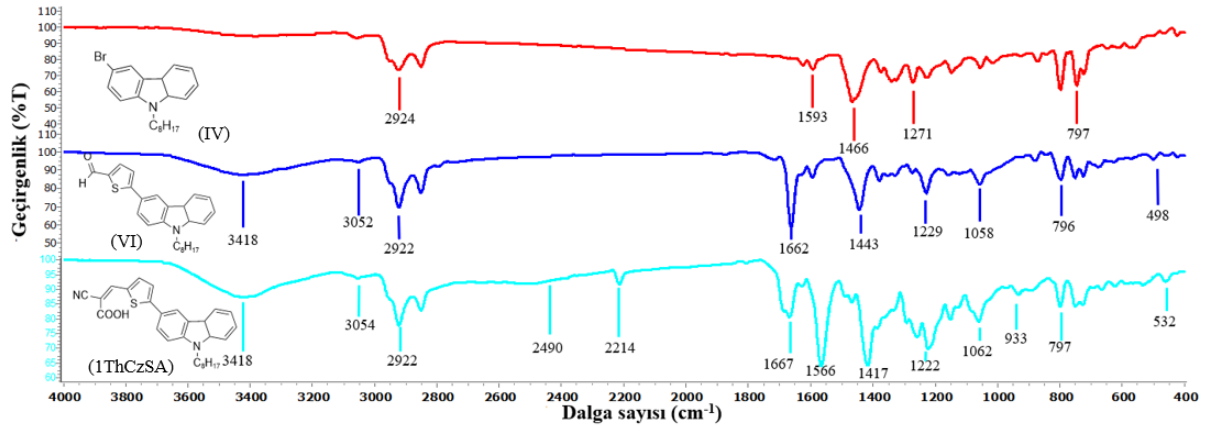
Ek Açıklama-A.7: II, VII nolu ve 1FuCzSA kodlu Bileşiklerin KBr İçerisinde Alınan FT-IR Spektrumu



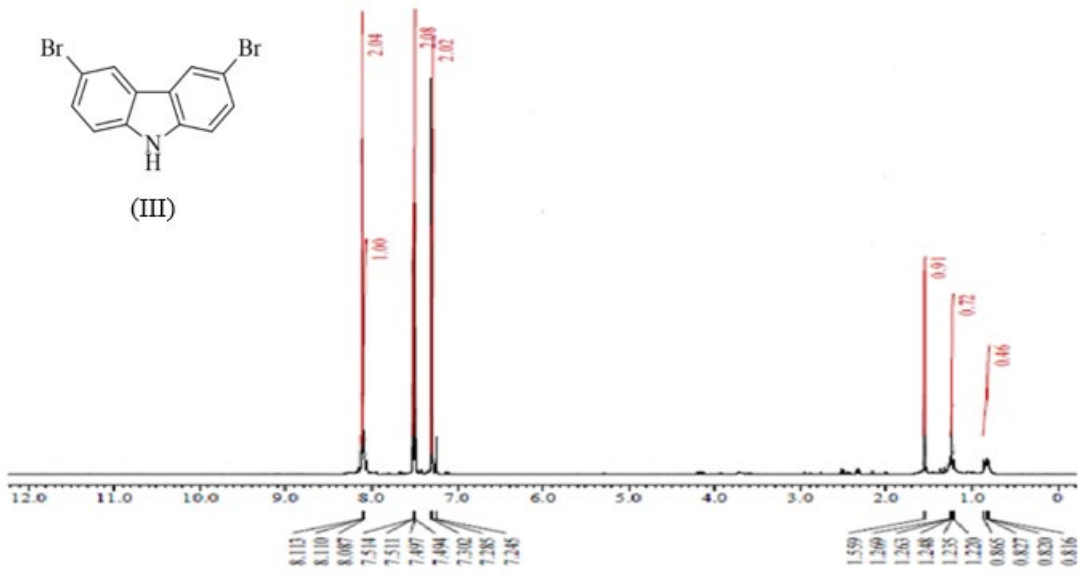
Ek Açıklama-A.8: V, IX Nolu ve 2FuCzSA Kodlu Bileşiklerin KBr İçerisinde Alınan FT-IR Spektrumu

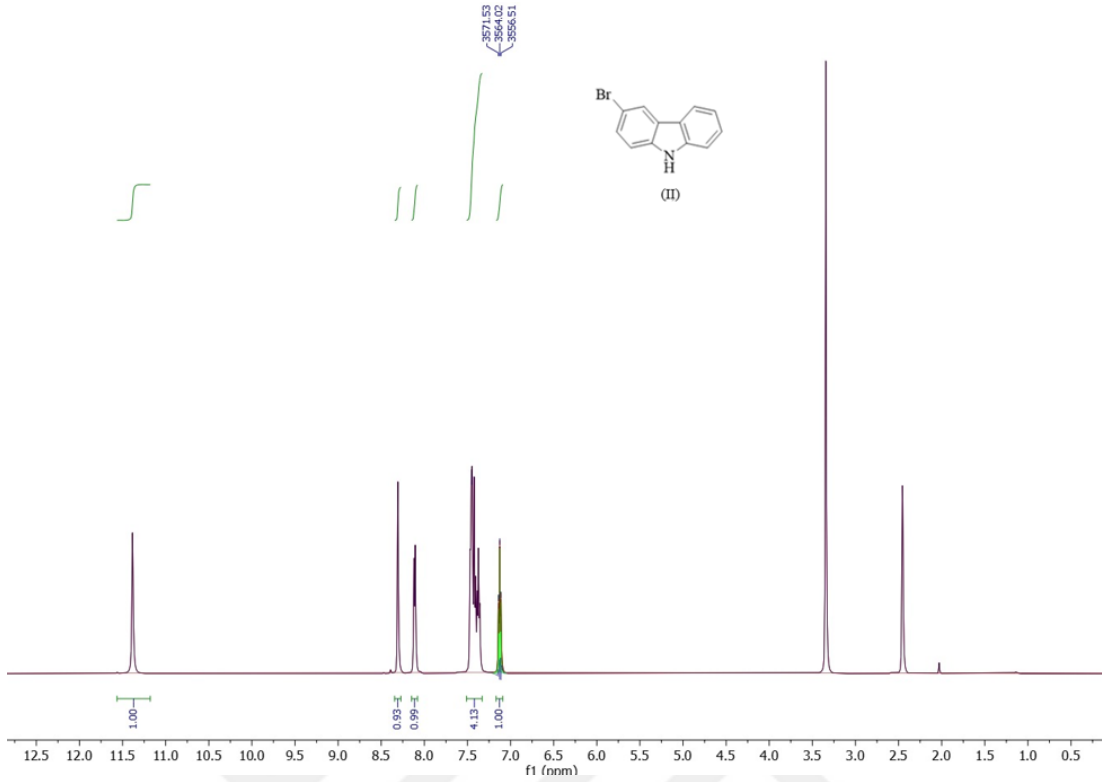


Ek Açıklama-A.9: V, VIII Nolu ve 2ThCzSA Kodlu Bileşiklerin KBr İçerisinde Alınan FT-IR Spektrumu

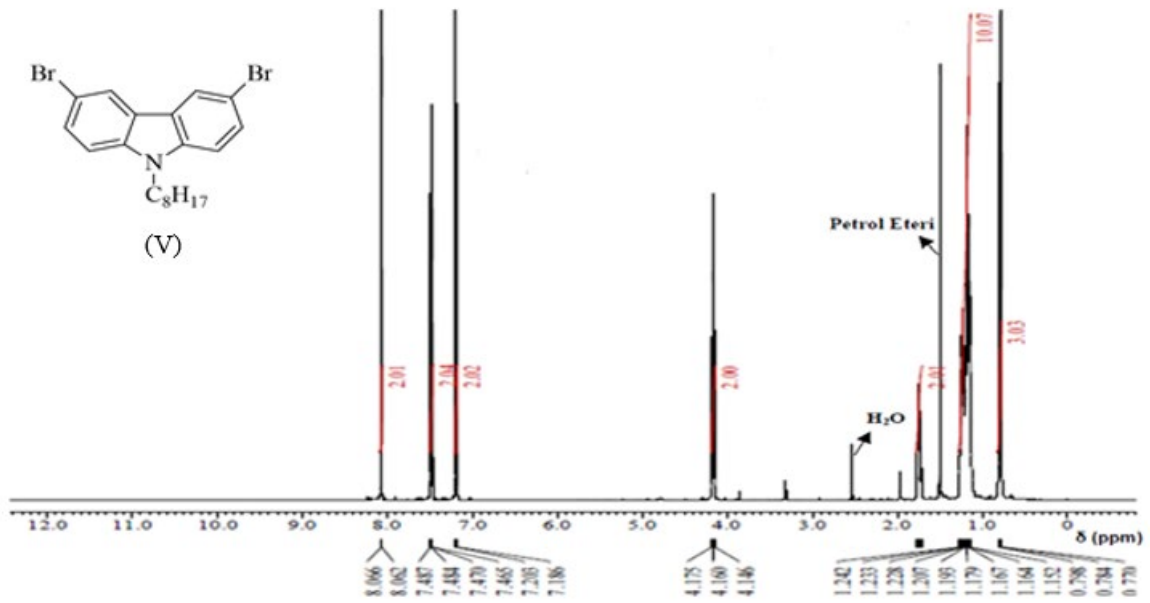


Ek Açıklama-A.10: IV, VI Nolu ve 1ThCzSA Kodlu Bileşiklerin KBr İçerisinde Alınan FT-IR Spektrumu

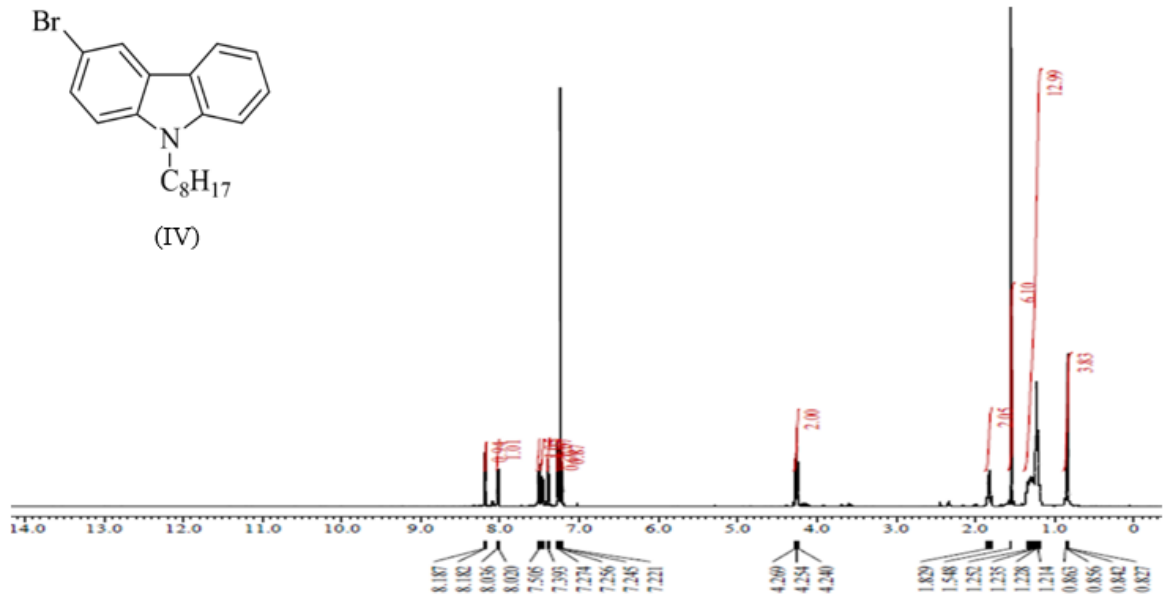
EK AÇIKLAMALAR**Ek Açıklama-B: $^1\text{H-NMR}$ Spektroskopisi Analiz Raporları****Ek Açıklama-B.1: III Nolu bileşiğinin DMSO- d_6 İçerisinde Alınan $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu**



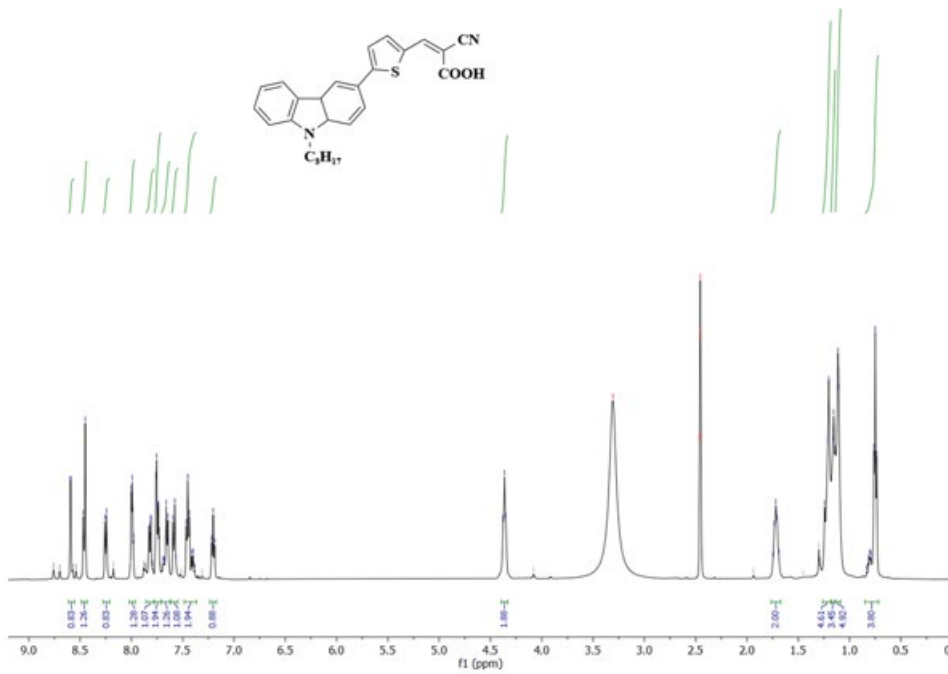
Ek Açıklama-B.2: II Nolu bileşiğinin CDCl₃ içerisinde Alınan $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu



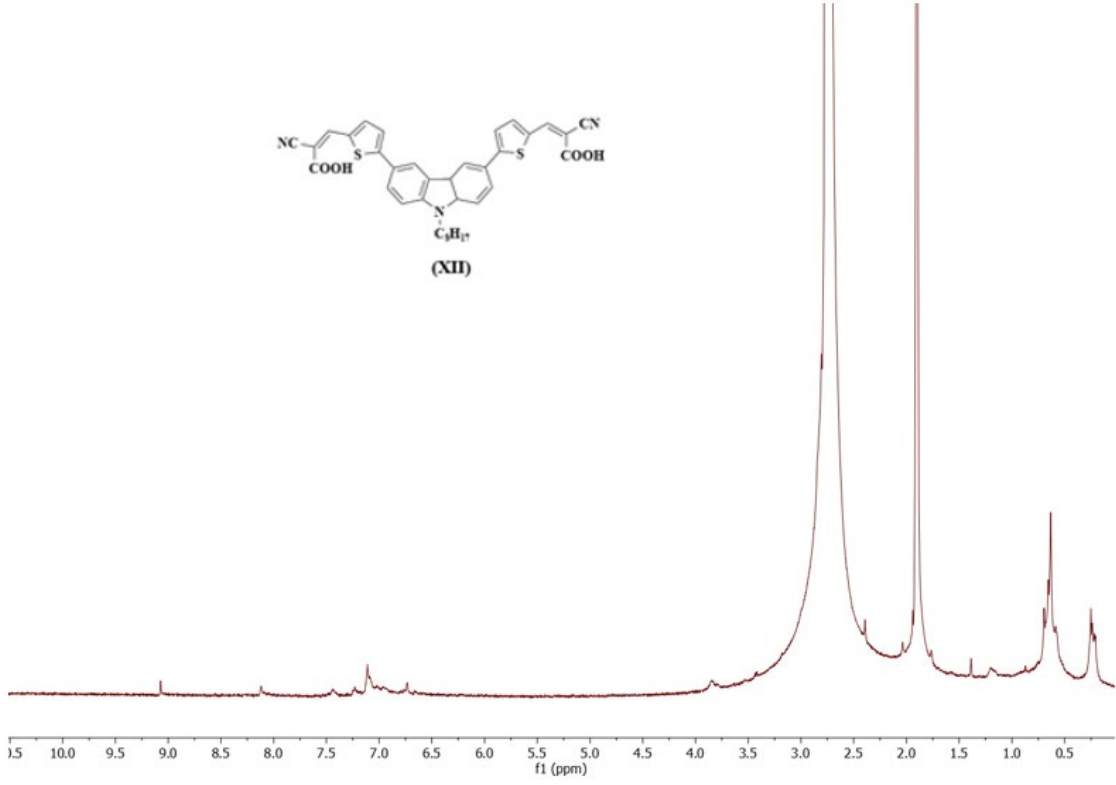
Ek Açıklama-B.3: V Nolu CDCl₃ içerisinde Alınan $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu



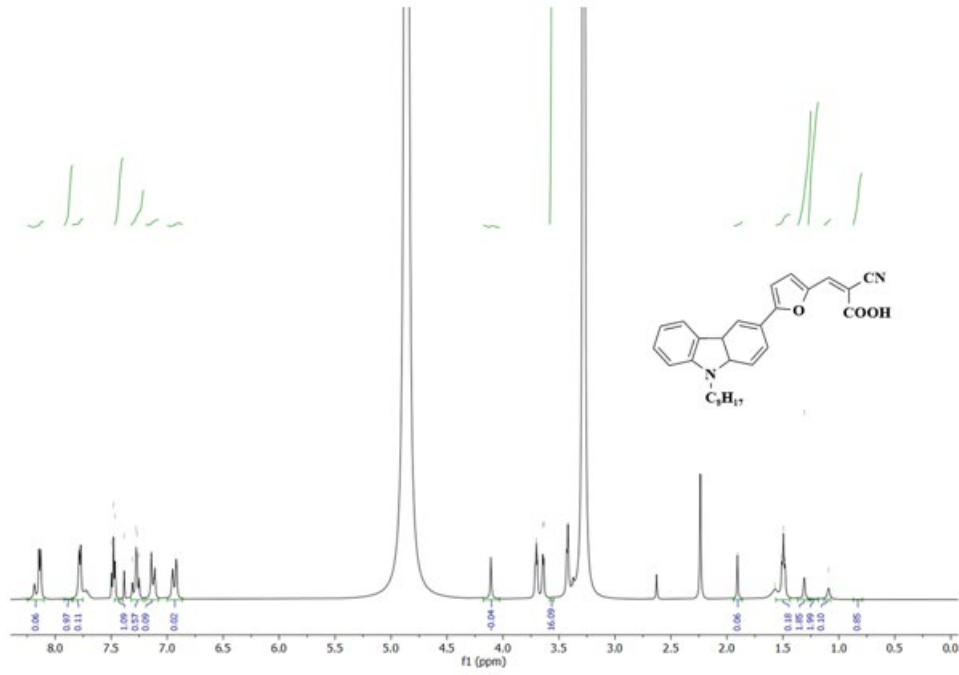
Ek Açıklama-B.4: IV Nolu bileşiğinin CDCl_3 İçerisinde Alınan $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu



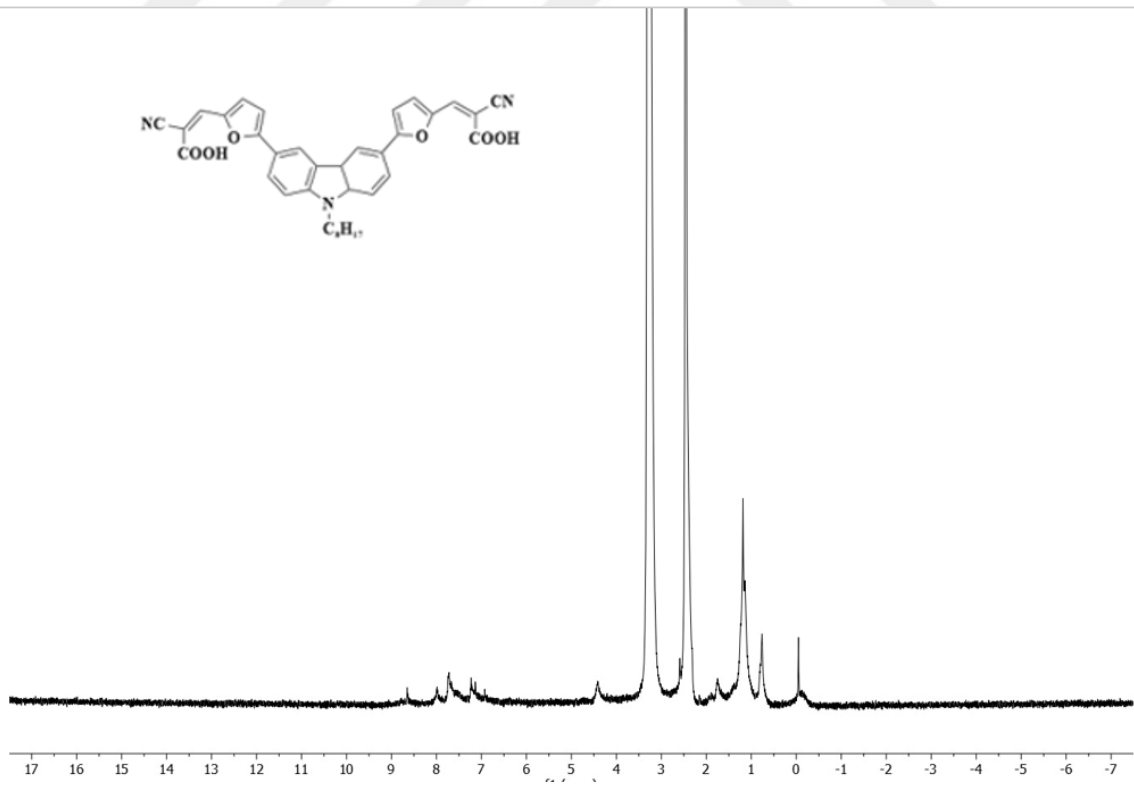
Ek Açıklama-B.5: 1ThCzSA bileşiğinin DMSO-d_6 İçerisinde Alınan $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu



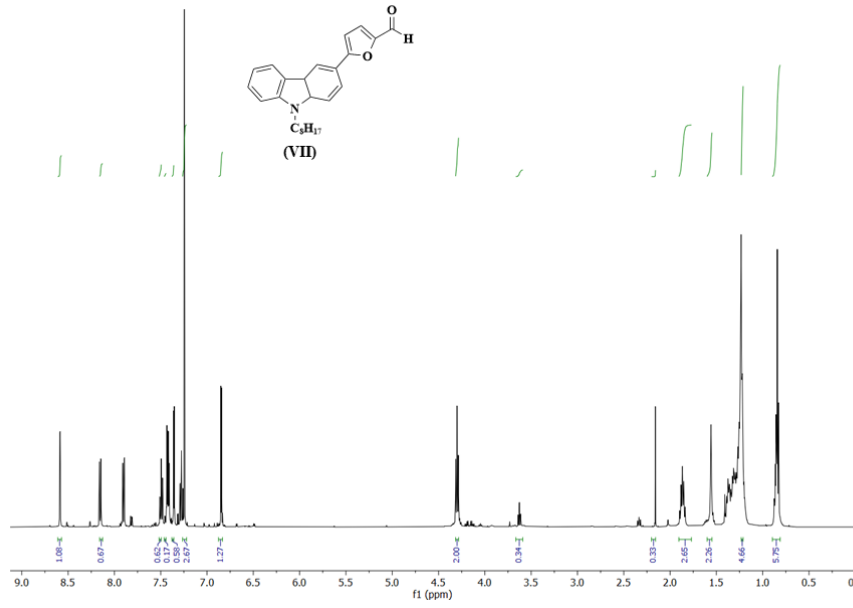
Ek Açıklama-B.6: 2ThCzSA bileşiğinin DMSO-d₆ İçerisinde Alınan $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu



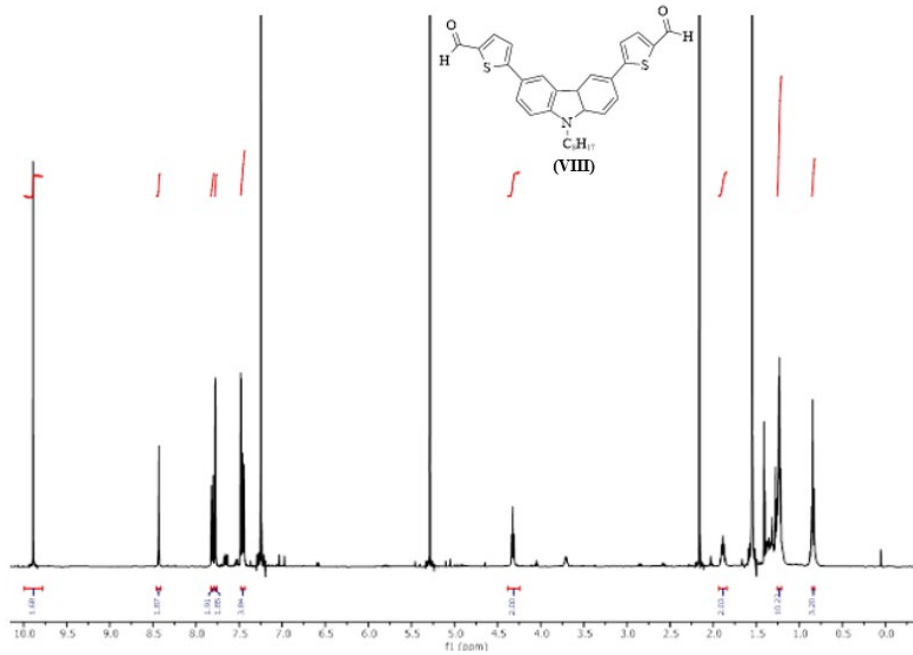
Ek Açıklama-B.7: 1FuCzSA bileşiğinin MetOD-d₄ İçerisinde Alınan ¹H-NMR Spektrumu



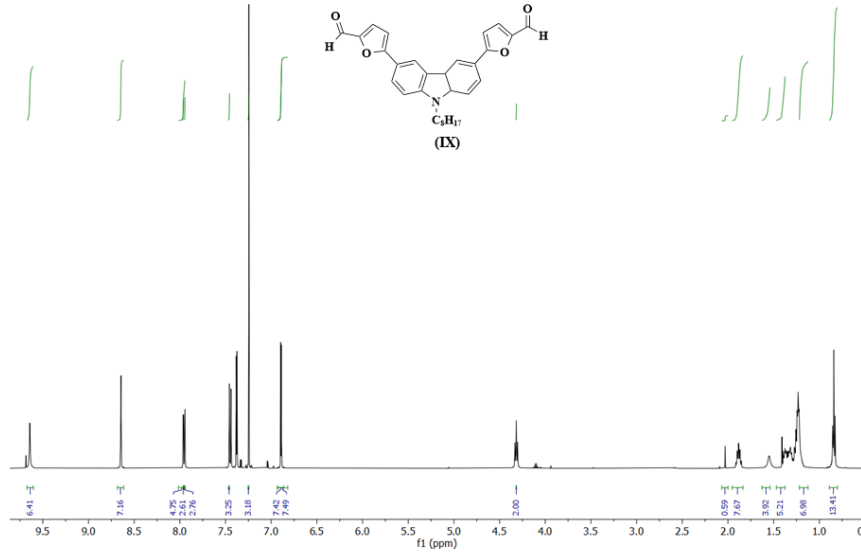
Ek Açıklama-B.8: 2FuCzSA DMSO-d₆ İçerisinde Alınan ¹H-NMR Spektrumu



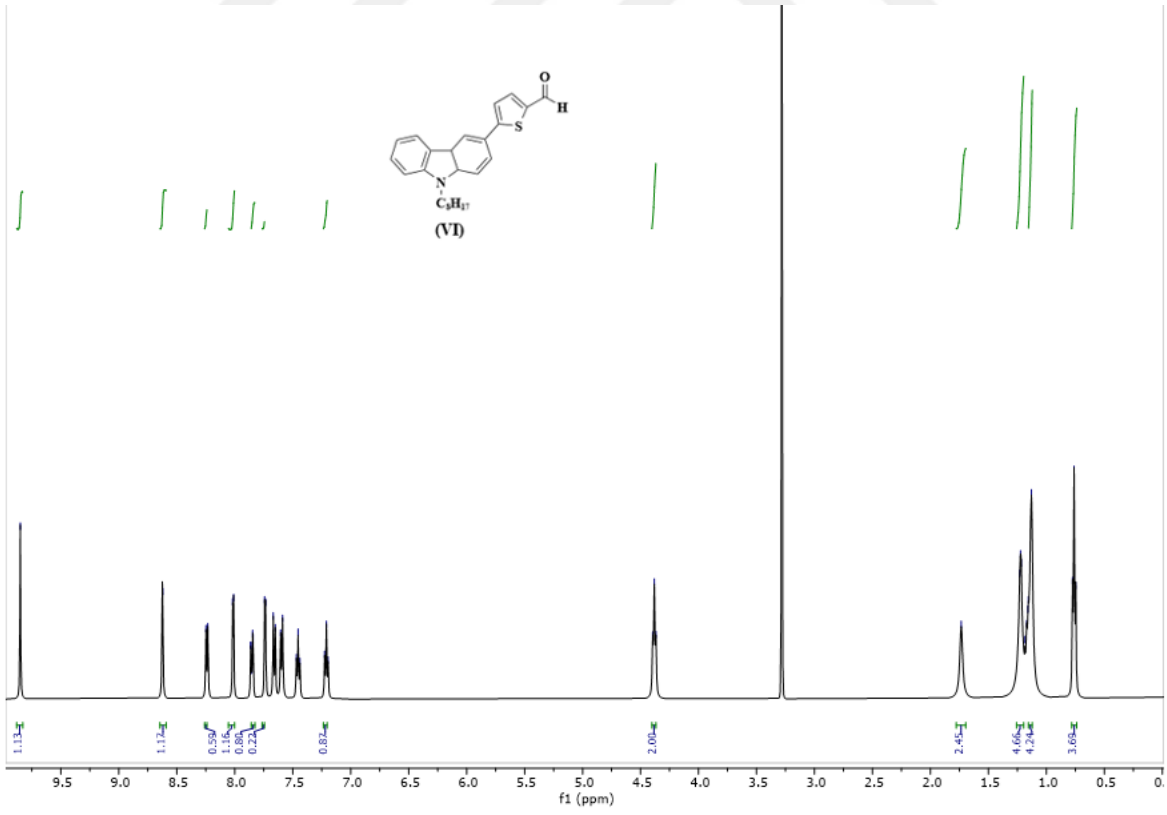
Ek Açıklama-B.9: VII Bileşiğinin $CDCl_3$ İçerisinde Alınan 1H -NMR Spektrumu



Ek Açıklama-B.10: VIII Bileşiğinin $DMSO-d_6$ İçerisinde Alınan 1H -NMR Spektrumu

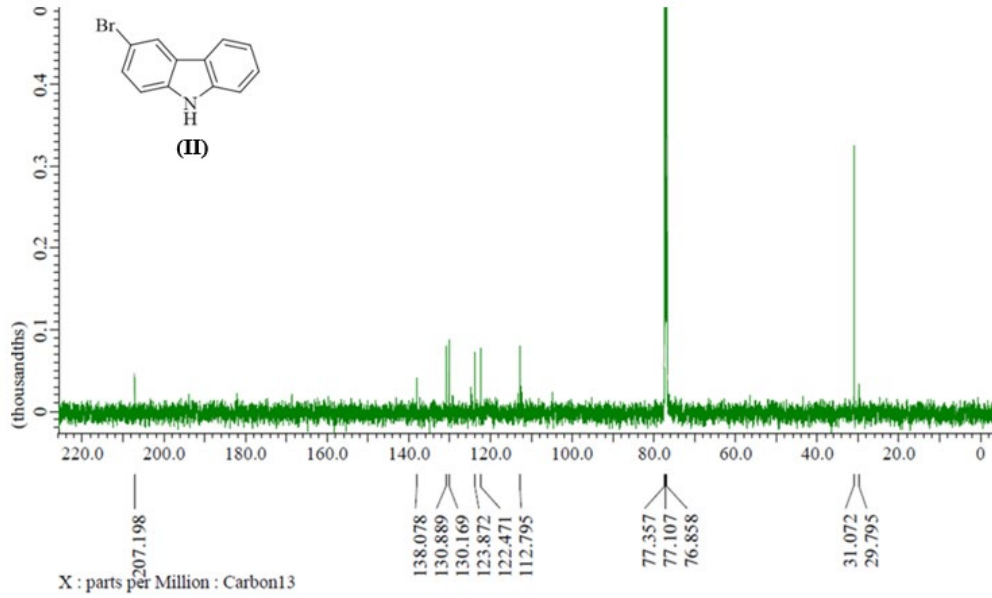


Ek Açıklama-B.11: IX Bileşiğinin CDCl₃ İçerisinde Alınan $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu

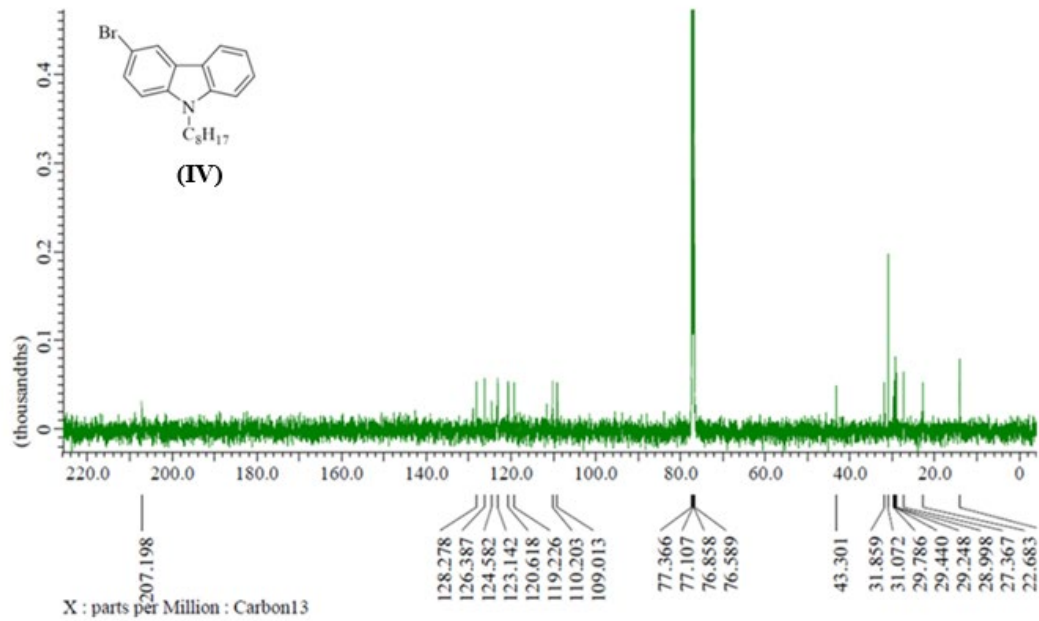


Ek Açıklama-B.12: VI Bileşiğinin DMSO-d₆ İçerisinde Alınan $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu

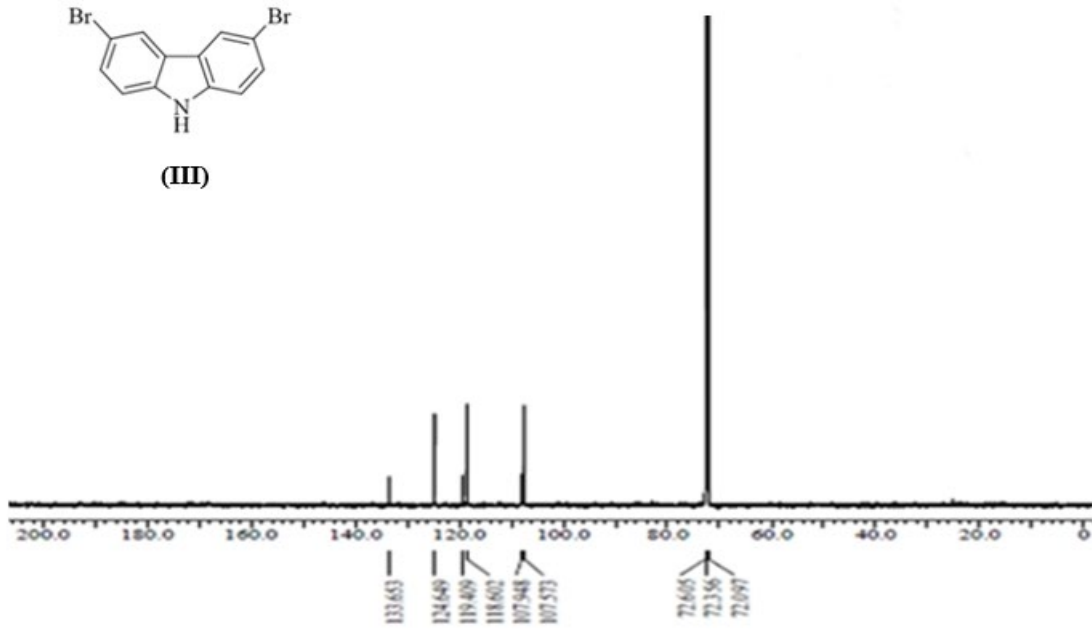
Ek Açıklama-C: ^{13}C -NMR Spektrumları



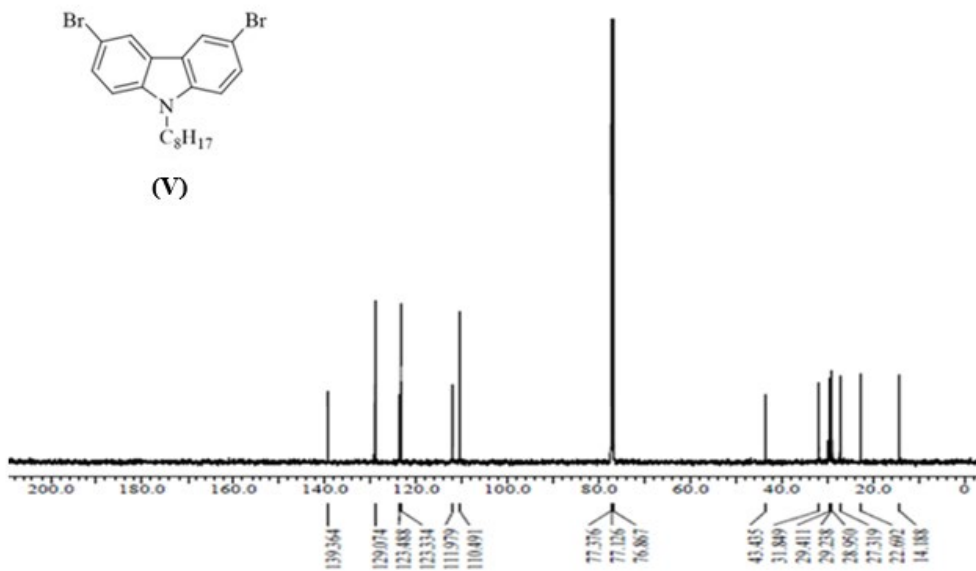
Ek Açıklama-C.1: II Nolu Bileşiğin CDCl_3 İçerisinde Alınan ^{13}C -NMR Spektrumu



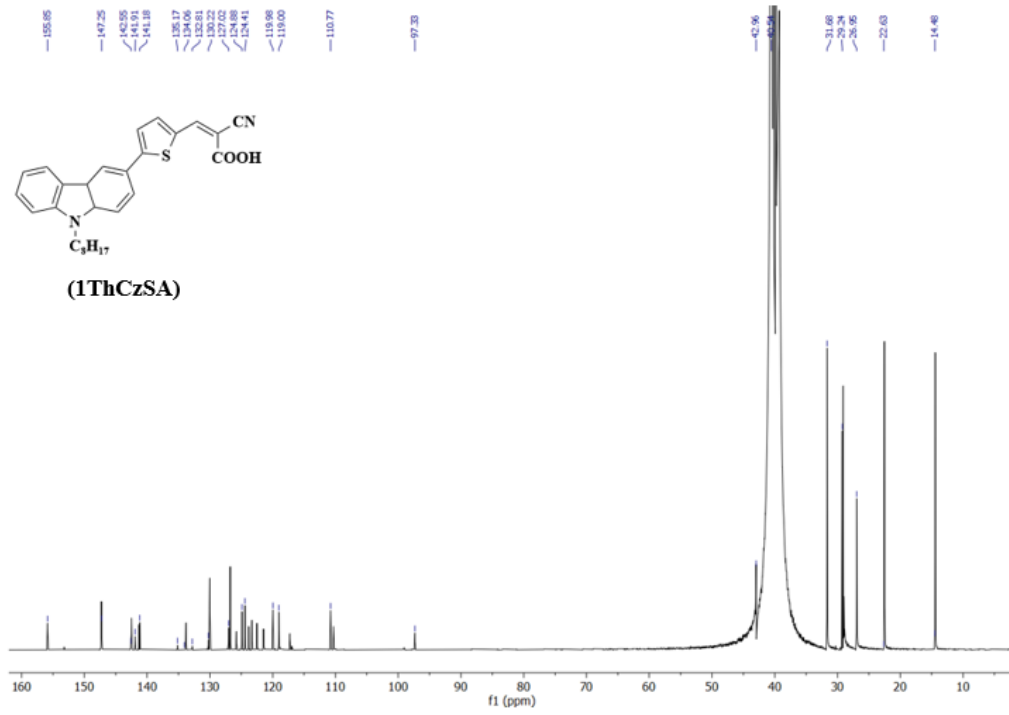
Ek Açıklama-C.2: IV Nolu Bileşiğin CDCl_3 İçerisinde Alınan ^{13}C -NMR Spektrumu



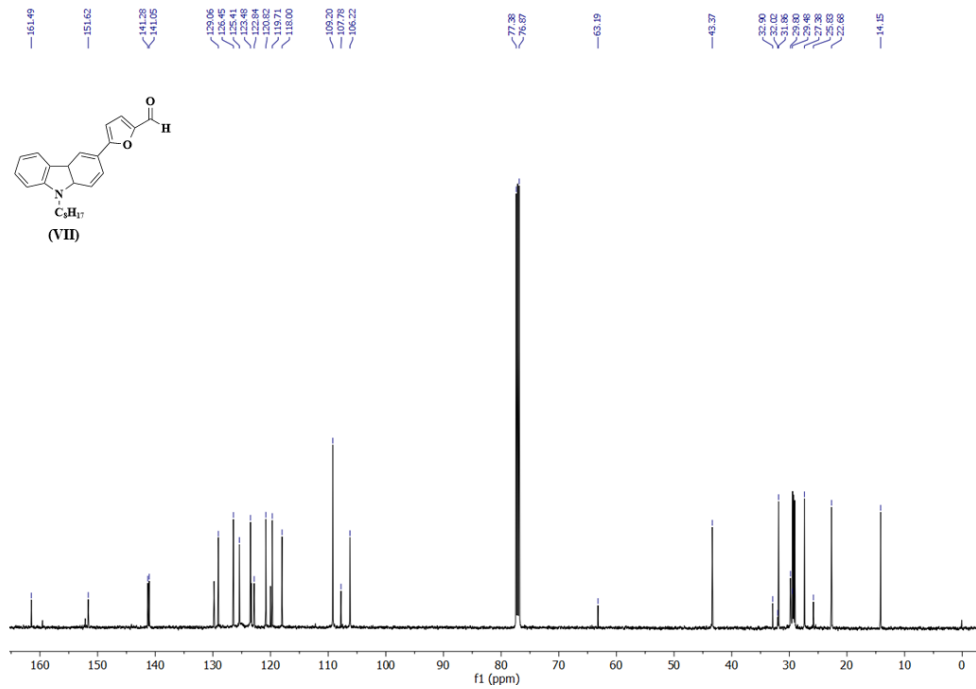
Ek Açıklama-C.3: III Nolu Bileşiğin CDCl_3 İçerisinde Alınan ^{13}C -NMR Spektrumu



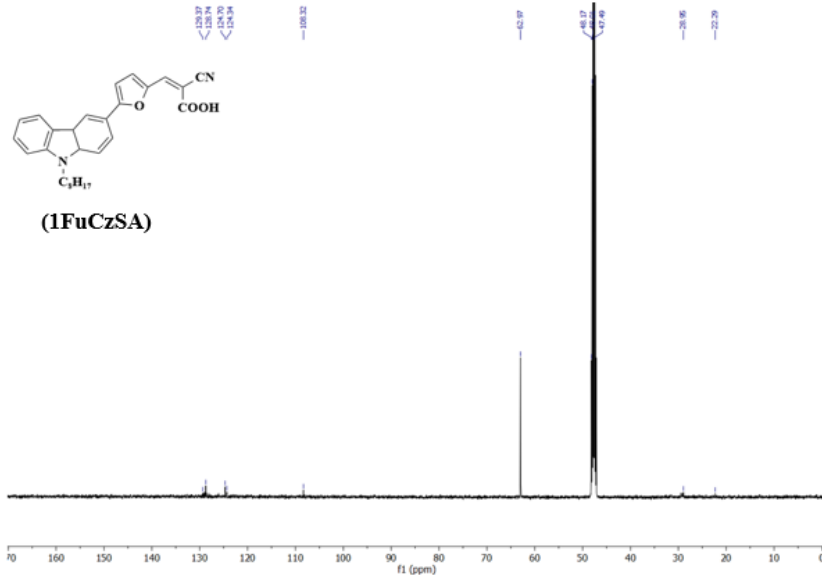
Ek Açıklama-C.4: V Nolu Bileşiğin CDCl_3 İçerisinde Alınan ^{13}C -NMR Spektrumu



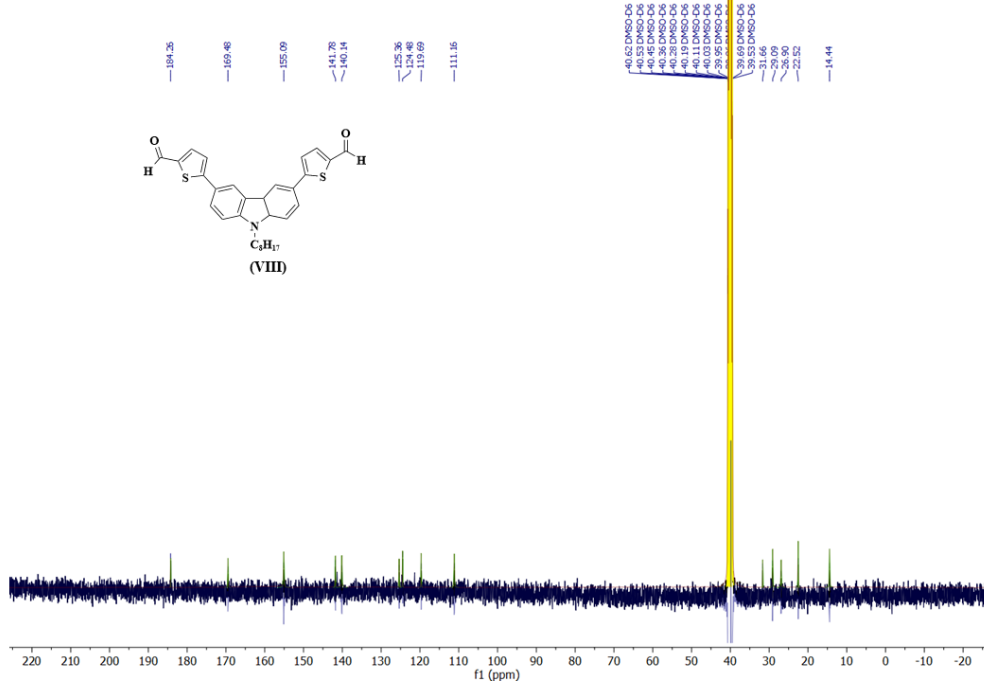
Ek Açıklama-C.5: 1ThCzSA Kodlu Bileşiğin DMSO- d_6 İçerisinde Alınan ^{13}C -NMR Spektrumu



Ek Açıklama-C.6: VII Nolu Bileşiğin $CDCl_3$ İçerisinde Alınan ^{13}C -NMR Spektrumu



Ek Açıklama-C.7: 1FuCzSA Kodlu Bileşiğin MetOD-d₄ İçerisinde Alınan ¹³C-NMR Spektrumu



Ek Açıklama-C.8: VIII Nolu Bileşiğin DMSO-d₆ İçerisinde Alınan ¹³C-NMR Spektrumu