

T.C.
ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI DOKTORA TEZİ

GÜNEŞ PİLLERİNDE ELEKTROLİT OLARAK
GÖREV YAPACAK İLETKEN POLİMERLERİN
SENTEZİ

Sermet KOYUNCU

Danışman:
Prof. Dr. Eyüp ÖZDEMİR
Prof. Dr. Sıddık İÇLİ

Aralık, 2008
ÇANAKKALE

GÜNEŞ PİLLERİNDE ELEKTROLİT OLARAK GÖREV YAPACAK İLETKEN POLİMERLERİN SENTEZİ

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Doktora Tezi

Kimya Anabilim Dalı

Sermet KOYUNCU

Danışman:

Prof. Dr. Eyüp ÖZDEMİR

Prof. Dr. Sıddık İÇLİ

Aralık, 2008

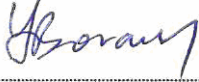
DOKTORA TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

Sermet KOYUNCU tarafından Prof. Dr. Eyüp ÖZDEMİR ve Prof. Dr. Sıddık İÇLİ yönetiminde hazırlanan “Güneş Pillerinde Elektrolit Olarak Görev Yapacak İletken Polimerlerin Sentezi” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

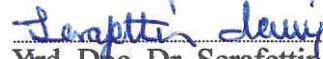


Prof. Dr. Eyüp ÖZDEMİR

Yönetici



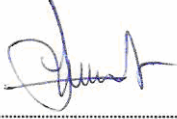
Prof. Dr. Yakup BARAN



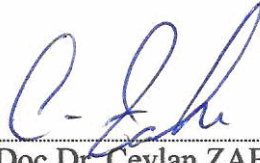
Yrd. Doç. Dr. Şerafettin DEMİÇ

Jüri Üyesi

Jüri Üyesi



Yrd. Doç Dr. Sema EKİCİ



Yrd. Doç Dr. Ceylan ZAFER

Jüri Üyesi

Jüri Üyesi

Sıra No: B.30.2.ÇAÜ.0.C1.00.00-110-3083

Tez Savunma Tarihi: 05/12/2008



Prof. Dr. Neşet AYDIN

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

TEŞEKKÜR

Bilim adamı olma yolunda en büyük adım olan doktora eğitimimin her aşamasında bana bilimsel ve manevi desteklerini hiç esirgemeyen, her türlü imkânı bana sağlayan ve benim ufkumu genişleten saygıdeğer danışmanlarım Sn. Prof. Dr. Eyüp ÖZDEMİR ve Sn. Prof. Dr. Sıddık İÇLİ'ye öncelikle teşekkürü bir borç bilirim.

Doktora çalışmamın bir bölümünü sürdürdüğüm Ege Üniversitesi Güneş Enerjisi Enstitüsü Öğretim Üyeleri, Yrd. Doç Dr. Şerafettin DEMİÇ ve Yrd. Doç Dr. Ceylan ZAFER'e; yüksek lisans ve doktora öğrencileri Hakan BİLGİLİ, Burak GÜLTEKİN ve Mustafa CAN'a, ve isimlerini sayamadığım tüm enstitü personeline, sıcak yaklaşımları ve verdikleri destekten ötürü çok teşekkür ederim.

Doktora eğitimini Ege Üniversitesi Güneş Enerjisi Enstitüsünde tamamlamış, şu anda diğer üniversitelerde çalışmakta olan Yrd. Doç. Dr. Mahmut KUŞ ve Yrd. Doç. Dr. Kasım OCAKOĞLU'na yardım ve desteklerinden ötürü çok teşekkür ederim.

Doktora tezim boyunca bana laboratuvar imkânları ve kimyasal analizler konusunda yardımcı olan, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü öğretim üyesi Prof. Dr. İsmet KAYA'ya, deneysel çalışmalarımda yardımcı olan Dr. Ayhan ORAL ve yüksek lisans öğrencisi Emre SEFER'e çok teşekkür ederim.

Hayatım boyunca beni sürekli maddi manevi destekleyen ve sürekli arkamda güçlerini hissettiğim, benim bu noktalara gelmemde büyük pay sahibi olan annem Gülseren KOYUNCU ve babam Cemalettin KOYUNCU'ya çok teşekkür ederim.

Son olarak, çalışmalarım boyunca saygı ve sevgisiyle her zaman yanımda olan, bana çalışma konusunda güç veren ve her zaman desteğini hissettiren, aynı zamanda Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Kimya Bölümünde Araştırma Görevlisi olarak çalışıp, doktora eğitimini sürdüren sevgili eşim Fatma BAYCAN KOYUNCU'ya ve bana baba olma mutluluğunu yaşatan, hayata bambaşka bir açıdan bakmamı sağlayan ancak çalışmalarımдан fırsat bulup da yeterince ilgilenemediğim biricik oğlum Ahmet Kağan KOYUNCU'ya gösterdikleri sabırdan ötürü çok teşekkür ederim.

Sermet KOYUNCU

SİMGELER ve KISALTMALAR

PVC	: Polivinilklorür
PLED	: Polimerik ışık yayan diyot
FET	: Alan etkili transitör
LCD	: Sıvı kristal ekran
İB	: İletim bandı
DB	: Değerlik bandı
E_g	: Band boşluğu
HOMO	: En yüksek enerjili molekül orbitali
LUMO	: En düşük enerjili molekül orbitali
PTH	: politiyofen
THF	: Tetrahidrofur
PEDOT	: polietilendioksitiyofen
IR	: Kızıl ötesi
UV	: Mor Ötesi
E	: Enerji
h	: Planck sabiti
c	: Işık hızı
λ	: Dalga Boyu
Fc	: Ferrosen
E_{on}	: Onset potansiyeli
Cd-Se	: Kadmiyum-Selenür
İTO	: İndiyum kalay oksit
HTM	: Boşluk aktarım materyali
PPV	: polifenilenvinilen
MEH-PPV	: poli[2-metoksi-5-(2'-etil-hegziloksi)-1,4-fenilenvinilen]
PCBM	: 6,6-fenil-C61-bütirikasitmetil ester
MDMO-PPV	: poli[2-(3,7-dimetiltiloksi(5-metiloksi)-1,4-fenilenvinilen)
CN-PPV	: poli(2,5,2'5'-tetrahegziloksi-7,8'-disiyano-di-1,4-fenilenvinilen)
P3HT	: poli-3-hegziltiyofen
PDA	: perilen-3,4,9,10-tetrakarboksilikdianhidrit

NMR	: Nükleer manyetik rezonans spektroskopisi
FT-IR	: Fourier dönüşümlü kırmızı ötesi spektroskopisi
TMS	: Tetrametilsilan
TGA	: termogravimetrik analiz
DTG	: diferansiyel termogravimetri
T _{on}	: termal bozunmanın başladığı sıcaklık değeri
W _{max} T	: Maksimum kütle kaybının gözleendiği sıcaklık
T _{%20}	: %20 kütle kaybının gözleendiği sıcaklık
T _{%50}	: %50 kütle kaybının gözleendiği sıcaklık
M _n	: Sayıca ortalama moleköl ağırlığı
M _w	: Ağırlık ortalama moleköl ağırlığı
PDI	: Heterojenlik indeksi
SEC	: Büyüklükçe ayırma kromatografisi
RID	: Refraktif indeks dedektör
UV-Vis	: mor ötesi-görünür bölge absorpsiyon spektroskopisi
CV	: Döngüsel voltametri
Ag/AgCl	: Gümüş/gümüşklorür
TBAPF ₆	: Tetrabütilamonyumhekzaflorofosfat
LiClO ₄ -NaClO ₄	: lityumperklorat-sodyumperklorat çözeltisi
AFM	: Atomik kuvvet mikroskopyu
TP	: Tiyofen-Perilen türü moleküller
PDA-Br	: 1,7-dibromo-Perilen-3,4:9,10-tetrakarboksidianhidrit
TBF-PDA	: 1,7-(4-ter-bütilfenoksi)-Perilen-3,4:9,10-tetrakarboksidianhidrit
PDI	: N-4-Aminofenil süstitüentli 1,7-(4-ter-bütilfonoksi)-Perilen-3,4:9,10-tetrakarboksidiimit
Per-Karb	: Perilen-Karbazol türü moleküller
4-NF-Karb	: N-(4-Nitrofenil)-Karbazol
4-AF-Karb	: N-(4-Aminofenil)-Karbazol
EH-PDI	: N,N-di(2-etilhegzil)-Perilen-3,4,9,10-tetrakarboksidiimit
EH-PMI	: N-(2-etilhegzil)-Perilen-3,4-dikarboksimoimid- 9,10-dikarboksimoandidrit

SNS-Karb	: Tiyofen-Karbazol türü molekül
TB-Karb	: 3,6-diterbütil-9H –Karbazol
TB-4-NF-Karb	: 3,6-di-ter-bütil-9-(4-nitrofenil)-9H-Karbazol
TB-4-AF-Karb	: 3,6-di-tert-bütil-9-(4-aminofenil)-9H-Karbazol
di-TBD	: 1,4-di-2-Tiyenilbüten-1,4-dion
AM	: Hava Kütlesi
V_{oc}	: Açık-Devre Potansiyeli
I_{sc}	: Kısa-Devre Akımı
P_{mp}	: Maksimum Güç Noktası
FF	: Dolum Faktörü
PCE veya η_e	: Güç Dönüşüm Verimi
π	: pi
eV	: elektron volt
S/cm	: Siemens/santimetre
nm	: nanometre
mV/s	: milivolt/saniye
%T	: yüzde geçirgenlik değeri
I(A)	: Akım
V	: Volt

GÜNEŞ PİLLERİNDE ELEKTROLİT OLARAK GÖREV YAPACAK İLETKEN POLİMERLERİN SENTEZİ

ÖZET

Bu tez çalışmasında organik güneş pillerinde kullanılabilecek üç farklı türde orjinal iletken polimerler (Tiyofen-Perilen, Perilen-Karbazol, Tiyofen-Karbazol) sentezlenmiştir. Sentezlenen tüm çıkış bileşiklerinin ve sonuç ürünlerinin yapılarının belirlenmesi $^1\text{H-NMR}$ ve FT-IR spektrofotometre ölçümleri ile yapılmıştır. Polimerlerin termal dayanımları TGA (termogravimetrik analiz) ölçülerinden, Molekül Ağırlığı Dağılımları (PDI) ise büyüklükçe ayırma kromatografisi (SEC) ölçümleri ile belirlenmiştir. Bir iletken polimerin fotovoltaiik teknolojiye uygulanabilmesi için ilk önce temel hal enerji seviyesi (HOMO) ve uyarılmış hal enerji seviyesinin (LUMO) belirlenmesi gerekmektedir. Bu kapsamda iletken polimerlerin optik band boşluğu değeri UV-Vis absorbsiyon spektrumlarından, elektrokimyasal band boşluğu değeri ise döngüsel voltametri (CV) ölçümlerinden belirlenmiştir. Fotovoltaiik teknoloji için ikinci ve en önemli husus ise iletken polimerin kontrollü ve etkili elektron transferi yapabilmesidir. Sentezlenen iletken polimerlerin UV-floresans ölçümleri alınarak, UV-Vis ve CV ölçümleriyle beraber değerlendirilmesi sonucunda elektron transfer mekanizmaları belirlenmiştir. Son olarak üç farklı türdeki iletken polimer için organik güneş pili denemeleri yapılmıştır. Elde edilen verimler düşük olsa da farklı pil konfigürasyonları ve molekül üzerinde yapılacak bazı modifikasyonlar ile verimin yukarıya çekilebileceği düşünülmektedir.

Analtar kelimeler: Organik Güneş Pilleri, İletken polimerler, Karbazol, Tiyofen, Perilen

SYNTHESIS OF CONDUCTING POLYMERS USED AS ELECTROLYTE IN SOLAR CELLS

ABSTRACT

In this thesis, three novel conducting polymers which can be used in organic solar cells were synthesized (thiophene-perylen, carbazole-perylen, thiophene-carbazole). Structural characterizations of synthesized compounds were identified by using FT-IR and $^1\text{H-NMR}$ spectrophotometer. Thermal stabilities and molecular weight determination of these polymers were determined via thermogravimetric analysis (TGA) and size exclusion chromatography (SEC), respectively. Initially, the HOMO and the LUMO levels of the conductive polymers must be determined to apply them in PV technologies. For this purpose, the optical and electrochemical band gap values of conductive polymers were calculated via UV-Vis absorption spectrums and the of the conductive polymers were calculated via cyclic voltammetry measurements. However, the most important point for the PV technologies is the conductive polymers must make an effective and controlled electron transfer. Electron transfer mechanisms of synthesized conductive polymers are determined by utilizing UV-fluorescence, UV-Vis and cyclic voltammetry measurements. Consequently, three different types of conductive polymers were used in organic solar cells applications. Despite of low efficiencies, it is predicted that efficiencies can be increased via different cell configurations and modification on the molecules.

Keywords: Organic solar cells, conducting polymers, carbazole, thiophene, perylene

İÇERİK

	Sayfa No
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR.....	iv
ÖZET.....	vii
ABSTRACT.....	viii
İÇİNDEKİLER.....	ix

BÖLÜM 1

GİRİŞ.....	1
------------	---

BÖLÜM 2

İLETKEN POLİMERLER	3
2.1.İletkenlik.....	4
2.2.İletkenlik Mekanizması.....	7
2.2.1.Yük taşıyıcılar	7
2.2.2. Doplama.....	8
2.2.3. Sıçrama (Hopping)	12
2.3. İletken Polimerlerin Sentezi	13
2.3.1. Kimyasal polimerizasyon	13
2.3.2. Elektrokimyasal polimerizasyon	15
2.3.2.1. Elektrokimyasal polimerizasyonun mekanizması	16
2.3.2.2. Elektropolimerizasyonda monomer yapısı ve süstitüent etkisi.....	18
2.4. İletken Polimerlerin Optik Absorpsiyon ve Elektrokimyasal Özellikleri	19
2.5. Donor – Akseptör Tipi İletken Polimerler	22

BÖLÜM 3

FOTOVOLTAİK TEKNOLOJİ VE GÜNEŞ PİLLERİ.....	25
3.1. Güneş Pillerinin Tarihsel Gelişimi	25
3.2. Organik Boya Sensörlü Güneş Pilleri	28

3.3. Plastik Güneş Pilleri	39
3.3.1. Tek tabaka plastik güneş pilleri	40
3.3.2. Çift tabaka heteroeklem plastik güneş pilleri	40

BÖLÜM 4

DENEYSEL ÇALIŞMALAR VE SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ	45
4.1. Denemelerde kullanılan sarf malzemeleri	45
4.2. Denemelerde kullanılan analiz yöntemleri	45
4.2.1. Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi (FT-IR)	45
4.2.2. ¹ H-NMR spektroskopisi	46
4.2.3. Termogravimetrik analiz (TGA)	46
4.2.4. Büyüklükçe ayırma kromatografisi (SEC)	46
4.2.5. Mor ötesi-görünür bölge absorpsiyon spektroskopisi (UV-Vis)	46
4.2.6. Mor ötesi-görünür bölge floresans spektroskopisi (UV-Floresans)..	47
4.2.7. Elektrokimyasal Çalışma Ünitesi	47
4.2.8. Potansiyostat-“Diyot Array” dedektörlü uv-vis spektrofotometre sistemi.....	48
4.2.9. Elektrometre	49
4.2.10. Atomik kuvvet mikroskobu	49
4.2.11. Organik güneş pillerinin hazırlanması ve performans ölçümleri ...	49
4.3. İletken Polimerlerin Sentezi ve Karakterizasyonu	50
4.3.1. Tiyofen-Perilen (TP) türü polimerlerin sentezi	50
4.3.1.1.1,7-Dibromo-Perilen-3,4:9,10-tetrakarboksidianhidrit’ in sentezi (PDA-Br).....	51
4.3.1.2. 1,7-(4-ter-bütilfenoksi)-Perilen-3,4:9,10-tetrakarboksidianhidrit’ in sentezi (TBF-PDA)	52
4.3.1.3. N-4-Aminofenil Sübstitüentli 1,7-(4-ter-bütilfenoksi)-Perilen-3,4:9,10-tetrakarboksidiimit’ in sentezi (PDI-1, PDI-2, PDI-3)	53
4.3.1.4. Tiyofen-Perilen monomerlerinin sentezi (TP-1, TP-2, TP-3)	55
4.3.1.5. Tiyofen-Perilen monomerlerinin kimyasal polimerizasyonu (poli-TP-1, poli-TP-2, poli-TP-3)	57

4.3.1.6. Tiyofen-Perilen (TP) monomerlerinin elektrokimyasal polimerizasyonu	59
4.3.2. Tiyofen-Perilen (TP) polimerlerinin ve çıkış bileşiklerinin çözünürlük testleri	60
4.3.3. Tiyofen-Perilen (TP) polimerlerini reaksiyon takibi	61
4.3.4. Tiyofen-Perilen (TP) monomer ve polimerlerinin yapısal karakterizasyonu	62
4.3.5. Tiyofen-Perilen monomer ve polimerlerinin optik karakterizasyonu	64
4.3.6 Tiyofen-Perilen (TP) monomer ve polimerlerinin elektrokimyasal karakterizasyonu	67
4.3.7. Tiyofen-Perilen polimerlerinin spektro-elektrokimyasal karakterizasyonu	70
4.3.8.Tiyofen-Perilen (TP) monomer ve polimerlerinin termal davranışları	71
4.3.9. Tiyofen-Perilen polimerlerinin molekül ağırlığı tayini	73
4.3.10. Tiyofen-Perilen (TP) polimerlerinin iletkenlik ölçümleri	76
4.3.11. Perilen-Karbazol (Per-Karb) türü polimerin sentezi	78
4.3.11.1. N-(4-Nitrofenil)-karbazol sentezi (4-NF-Karb)	78
4.3.11.2. N-(4-Aminofenil)-Karbazol sentezi (4-AF-Karb)	78
4.3.11.3. N,N-di(2-etilhegzil)-Perilen-3,4,9,10-tetrakarboksimid sentezi (EH-PDI)	79
4.3.11.4. N-(2-etilhegzil)-Perilen-3,4-dikarboksimoimid- 9,10-dikarboksimoandirit sentezi (EH-PMI)	80
4.3.11.5. Perilen-Karbazol monomerinin sentezi (Per-Karb)	81
4.3.11.6. Perilen-Karbazol monomerinin elektropolimerizasyonu (poli-Per Karb).....	81
4.3.12. Perilen-Karbazol monomerinin reaksiyon takibi	83
4.3.13. Perilen-Karbazol monomerinin yapısal karakterizasyonu	84
4.3.14. Perilen-Karbazol monomer ve polimerinin optik karakterizasyonu.....	86
4.3.15. Perilen-Karbazol monomer ve polimerinin elektrokimyasal karakterizasyonu.....	88

4.3.16. Perilen-Karbazol polimerlerinin spektro-elektrokimyasal karakterizasyonu	91
4.3.17. poli-Per-Karb filmin yüzey karakterizasyonu	92
4.3.18. Tiyofen-Karbazol türü polimerlerin sentezi (SNS-Karb)	92
4.3.18.1. 3,6-diterbütil-9H -Karbazol sentezi (TB-Karb)	94
4.3.18.2. 3,6-di-ter-bütil-9-(4-nitrofenil)-9H-Karbazol sentezi (TB-4-NF-Karb).....	94
4.3.18.3. 3,6-di-tert-bütil-9-(4-aminofenil)-9H-Karbazol sentezi (TB-4-AF-Karb)	95
4.3.18.4. 1,4-di-2-Tiyenilbütan-1,4-dion sentezi (di-TBD)	96
4.3.18.5. 3,6-di-tert-butyl-[4-(2,5-di-2-tiyenil-1H-pirol-1-il)fenil]-9H-Karbazol sentezi (SNS-Karb)	97
4.3.18.6. 3,6-di-tert-butyl-[4-(2,5-di-2-tiyenil-1H-pirol-1-il)fenil]-9H-Karbazol'un bromlanması (diBr-SNS-Karb)	98
4.3.18.7. 3,6-di-tert-butyl-[4-(2,5-di-2-tiyenil-1H-pirol-1-il)fenil]-9H-Karbazol'un kimyasal polimerizasyonu (Poli-SNS-Karb-1)	98
4.3.18.8. 3,6-di-tert-butyl-[4-(2,5-di-2-tiyenil-1H-pirol-1-il)fenil]-9H-Karbazol'un elektrokimyasal polimerizasyonu (poli-SNS-Karb-2)	99
4.3.19. SNS-Karb polimerinin reaksiyon takibi	102
4.3.20. SNS-Karbazol monomer ve polimerinin yapısal karakterizasyonu..	104
4.3.21. SNS-Karbazol monomer ve polimerinin optik karakterizasyonu ...	106
4.3.22. SNS-Karbazol monomer ve polimerinin elektrokimyasal karakterizasyonu.....	106
4.3.23. poli-SNS-Karb-2 polimerinin spektro-elektrokimyasal karakterizasyonu	108
4.3.24. SNS-Karbazol polimerlerinin iletkenlik ölçümleri	110
4.3.25. poli-SNS-Karb-1 ve poli-SNS-Karb-2 polimerlerinin yüzey karakterizasyonu	112
4.3.26. SNS-Karb monomer ve polimerinin termal davranışları	113
4.3.27. SNS-Karb polimerinin molekül ağırlığı dağılımı	114

BÖLÜM 5

SENTEZLENEN POLİMERLERİN ORGANİK GÜNEŞ PİLİ

UYGULAMALARI	115
5.1. Tiyofen-Perilen (TP) Polimerinin Güneş Pili Denemeleri	117
5.2. Perilen-Karbazol (Per-Karb) Polimerinin Güneş Pili Denemeleri	119
5.3. Tiyofen-Karbazol (SNS-Karb) Polimerinin Güneş Pili Denemeleri	121

BÖLÜM 6

SONUÇLAR.....	124
KAYNAKLAR.....	127
EK-1 Sentezlenen Çıkış Bileşiklerine ait ¹ H-NMR Spektrumları	I
EK-2 Hazırlanan Organik Güneş Pillerinin Fotoğrafları.....	IX
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	X
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	XIV
YAŞAM ÖYKÜSÜ.....	XV

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Eski çağda insanoğlu keşfedemese de her zaman polimerik materyaller insan yaşamının bir parçası olmuştur ve insanoğlu bu tür materyalleri geliştirme teknikleri üzerine çalışmıştır. Örneğin hayvan postlarının işlenerek giyecek olarak kullanılması, bitkilerden boya ve tutkal üretimi gibi birçok süreç insan hayatına doğal yollardan girmiştir. Organik kimyanın geçmişi 1700'lü yıllara dayanmasına rağmen, polimer bilimi son 80 yıldan beri bilinmektedir. Ranby (1993)'e göre polimerik materyallerin gelişimi dört evreye dayanmaktadır (Ranby, 1993). 1950'lere kadar gelişen birinci jenerasyon, ticari polimerler olarak da bilinen polistiren, polivinilklorür (PVC), poliakrilatlar, polimetakrilatlar, ilk sentetik fiberler, alifatik poliamitler vb... gibi basit plastiklerdir. 1950-1965 arasında gerçekleşen ikinci evrede, yüksek yoğunluklu polietilen, izotaktik polipropilen, polikarbonatlar ve doğrusal poliester fiberler ve filmler gibi özelliği geliştirilmiş yapı malzemeleri keşfedilmiştir. Bu materyaller birinci evredeki materyallere nazaran daha yüksek yumuşama sıcaklığına ve mekanik dayanıma sahiptirler. 1965 den sonraki dönemde ise karmaşık kimyasal yapıda yüksek mekanik dayanıma sahip, çok yüksek fiziksel ve kimyasal kararlılığa sahip ve ticari olarak da yaşamımıza girmiş olan teflon, yapay kavu uk, epoksi reçineleri gibi polimerik materyallerdir.

Polimerik malzemeler konusunda en büyük atılım onların iletken malzeme olarak kullanılabileceğinin bulunmasıyla atılmıştır (4. kuşak polimerler). Polimerler, eskiden beri yalıtkan olarak kullanılan materyaller olarak bilinir. Yıllardır elektrik tellerini polimerik maddelerle yani plastiklerle sararak elektrik akımından korunmak için kullandığımız malzemelerin, elektrik akımını iletebileceğinin bulunuşu şüphesiz birçok bilim adamı tarafından yüzyılın en büyük keşfi olarak g r lmektedir.

Günümüzde fosil yakıtlara ve petrol ürünlerine dayalı enerji tüketimi giderek artmakta ve yery zindeki kaynaklar gitgide tükenmektedir. Ham petrol fiyatlarının varilinin 110 dolar civarlarına ulaştığı günümüzde, eğer ucuz ve kullanılabilir olan yenilenebilir enerji kaynaklarına dayalı teknolojilere geçiş olmazsa çok yakın

gelecekte dünyadaki tüm kaynaklar tükenecektir. Bunun yanında fosil yakıtların çevre üzerindeki büyük olumsuz etkileri de göz önüne alındığında, dünya giderek büyük bir felaketin eşiğine sürüklenmektedir.

Yenilenebilir enerji kaynaklarından en verimli olanı eğer kullanılabilirse güneş enerjisidir. Güneş Enerjini elektrik enerjisine dönüştüren teknoloji güneş pilleri ile sağlanmıştır. Güneş pilleri, yapımında kullanılan malzemeye bağlı olarak, organik ve anorganik güneş pilleri olmak üzere ikiye ayrılırlar. Teknolojisi daha eskilere dayanan, anorganik güneş pilleri mono ve multikristalin silikon gibi anorganik yarı-iletkenlerden oluşmaktadır. Günümüzde üretilen anorganik güneş pilleri yüksek vakum şartlarında bununla birlikte yüksek sıcaklıklarda (400-1400 °C) işlev görmektedir. Teknolojik olarak uzun zamandır üretilen anorganik güneş pillerinden en fazla %24'lük bir verim elde edilmiştir ve bu değerin en fazla %30'a çıkabileceği düşünülmektedir. Silikon bazlı anorganik tabanlı güneş pilleri çok hassas prosesle üretildiklerinden ve buna bağlı olarak yüksek maliyetlerinden ötürü günümüzde ticari olarak yaygın olmalarına karşın daha ucuz alternatiflerinin üretimi kaçınılmazdır. Bu bağlamda, organik malzemelerin, anorganik malzemelere göre, kolay işlenebilirlik, esneklik, estetik görünüm gibi avantajlarının bulunması, bilim adamlarını organik güneş pili üretimi üzerine çalışmaya yöneltmiştir. Organik güneş pilleri konusunda gelişim sağlanamamasının en büyük sebeplerinden biri, bu tür malzemelerden üretilen güneş pilinin aktif tabakasının çok dar bir bölgede absorpsiyon yapmasından kaynaklanmaktadır. Bu konudaki en büyük atılım, ilk olarak 1991 yılında O'Reagen ve Gratzel (1991) tarafından teorisi ortaya konulan organik boya esaslı TiO_2 güneş pilleridir (O'Reagen ve Gratzel, 1991). Henüz birkaç firma tarafından ticari üretimine başlanmış olmasına rağmen, veriminin %11 civarında olması nedeniyle organik boya esaslı TiO_2 güneş pilleri, silikon güneş pillerinin en önemli alternatifidir.

BÖLÜM 2

İLETKEN POLİMERLER

Polimerler, ilk bulunuşlarından bu yana genelde yalıtkan malzeme olarak kullanılmışlardır. İlk iletken polimer 1977 yılında Shirakawa ve diğ. tarafından sentezlendikten sonra (Shirakawa ve diğ., 1977), 1990 yılına kadar yapılan çalışmalar, çözünabilir, kararlı ve iletken polimerlerin sentezi üzerine olmuştur.

Elektrolüminesant konjuge polimerler ilk olarak 1990 yılında sentezlendikten sonra , polifenilenvinilen kullanılarak polimerik bazlı ışık yayma diyotu (PLED) hazırlanmıştır (Burroughes ve diğ., 1990). Bunu takiben organik boya sensörlü ilk büneş pili 1991 yılında (O'Reagen ve Gratzel, 1991) ve ilk polimerik güneş pili ise çift tabakalı olarak 1992 yılında üretilmiştir (Sariciftci ve diğ., 1992). İletken polimerler ayrıca, alan etkili transistörlerde (FET), fotodiyot teknolojisinde, lazer teknolojisinde, LCD monitörler gibi birçok alanda kullanılmaktadır ve gün geçtikçe değişik kullanım alanları ortaya çıkmaktadır.

İletken polimerler hem kimyasal yolla hem de elektrokimyasal yolla sentezlenebilmektedir. Elektrokimyasal sentezin, film üzerine direkt polimerizasyon ve daha saf polimer eldesi gibi birçok bakımdan kimyasal senteze göre üstünlüklerinin bulunmasına karşın, elektrokimyasal yolla hazırlanan polimerin molekül ağırlığını ve heterojenlik indeksini kontrol etmek zordur. Bu sebeple 1985-1990 arasındaki çalışmalarda elektrokimyasal sentezin optimizasyonu hedeflenmiştir (Roncalli ve diğ., 1989 ve 1990).

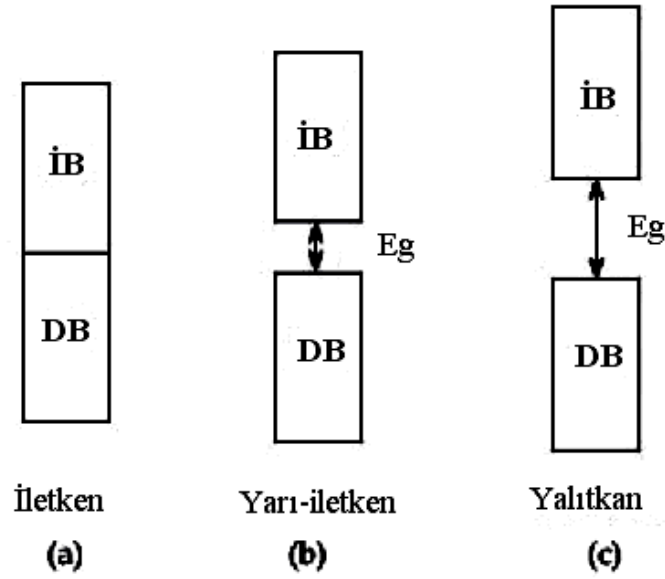
Polimerin yüksek iletkenlik göstermesi her zaman çok kullanışlı olduğu anlamına gelmez. Bu yüzden günümüzdeki çalışmalarda kontrolü bir şekilde elektronu bir uçtan diğerine taşıyabilen, aynı zamanda esnek, ısıya ve ışığa karşı dayanıklı iletken polimerlerin sentezi üzerine devam etmektedir. İletken polimerlerin uygulamaları temelde üç sınıfta toplanabilir. Birinci kategoride, iletken polimerlerin nötral formları kullanılır ve bu formdaki yarı-iletken ve lüminesans özelliklerinden faydalanılır. Bu formdaki birkaç uygulaması, organik fotovoltaiik sistemlerde katı

elektrolit (boşluk aktarım materyali) olarak, alan etkili transistorlerde yarı-iletken materyal olarak kullanımlarıdır (Star ve diğ., 2004). İletken polimerlerin kullanıldıkları ikinci kategori ise doplanmış şekilde kullanımlarıdır. Doplanmış iletken polimerler özellikle, kapasitörlerde elektrot materyali olarak kullanılırlar. İletken polimerlerin kullanıldığı son kategori ise tersinir bir şekilde yükseltgenip indirgenebildiklerinden ve bu dönüşüm sırasında renk değiştirmelerinden dolayı, pil elektrotlarda (battery electrodes), mekanik hazlandırıicılarda, sensör teknolojisinde, ilaç salınımında ve özellikle elektrokromik materyallerde kullanımlarıdır (Scott ve diğ., 1997; Miller ve diğ., 1993). Bu bölümde iletken polimerlerin tüm özellikleri ayrıntılı bir şekilde tartışılmıştır.

2.1. İletkenlik

Elektrik akımı ya elektronik ya da iyonik olarak iletilir. Elektrik akımının elektronlarla iletilmesine elektronik (metalik) iletkenlik, iyonlar yardımıyla iletilmesine elektrolitik iletkenlik adı verilir. İletkenliğin birimi $S\ cm^{-1}$ dir.

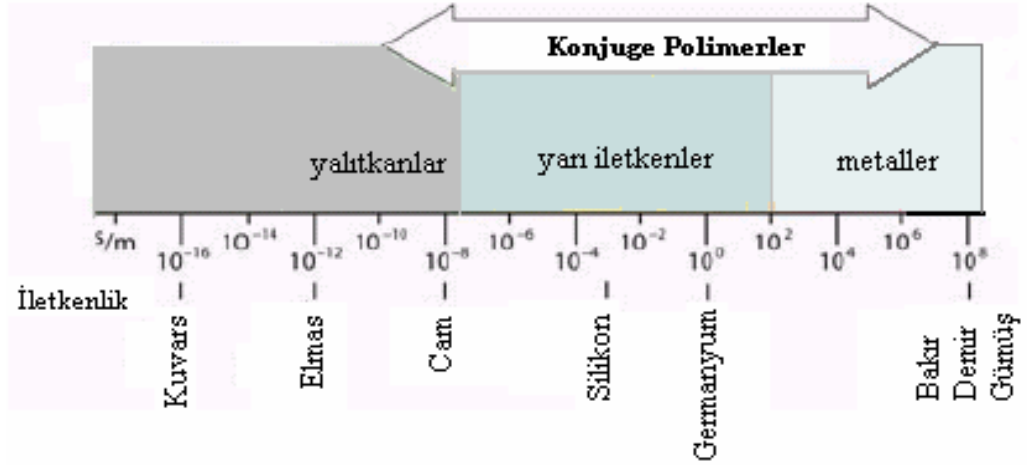
Metallerin iletkenliği elektronik iletkenliktir ve bu iletkenlik bant teorisi yardımı ile açıklanabilir. Bu teoride esas olan maddelerdeki dolu bant (değerlik elektronlarının bulunduğu bant) ile boş bant (iletim bandı) arasındaki enerji farkıdır. Bu enerjinin büyüklüğüne göre elektronlar dolu banttan boş banta geçebilmektedirler. Elektronların bu hareketi maddede iletkenliği meydana getirir. Elektronların dolu banttan boş banta geçebilme durumlarına göre maddeler yalıtkan, yarı-iletken ve iletken özelliği gösterirler (Şekil 2.1).



Şekil 2.1 a) iletken b) yarı-iletken ve c) yalıtkan için bant yapısı.

Bu teoride, en düşük enerjili boş banda *iletim bandı* (İB) ve en yüksek enerjili dolu banda da *değerlik bandı* (DB) denir. Bu bantlar arasındaki enerji farkı, *bant boşluğu* (E_g) adı verilen değeri verir (Reynolds ve diğ., 1998). Buna göre bir materyalin iletkenliği, kısmen dolu olan değerlik bandı ile boş iletim bandı arasındaki boşluğun az veya sıfıra yakın olmasına bağlıdır.

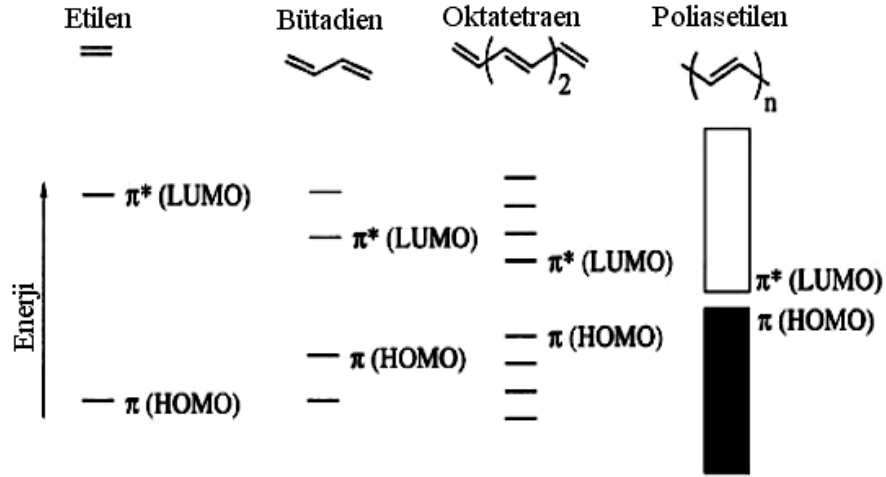
İletkenlerde bu boşluk hemen hemen sıfırdır. Yalıtkanlarda, değerlik bandı ile iletkenlik bandı arasındaki enerji farkı (bant boşluğu) elektronların geçişine olanak vermeyecek ölçüde büyüktür ve bu nedenle elektriksel iletkenlik söz konusu değildir. Yarı-iletkenlerde ise, değerlik bandı ile iletkenlik bandı arasındaki enerji farkı, elektronların geçebileceği ölçüdedir (1 – 4 eV arasında). Bu enerji, görünür bölgedeki ışımanın enerjisine karşı gelir (Blasse ve Grabmaier 1994), bu nedenle bu tür materyaller genellikle renklidir. Şekil 2.2’de bazı maddelerin $S\ m^{-1}$ olarak iletkenlik değerleri verilmiştir.



Şekil 2.2. Bakırdan Kuvarsa kadar olan materyaller ile iletken polimerlerin iletkenliklerinin karşılaştırılması.

Bütün iletken polimerlerdeki ortak özellikler göz önüne alındığında, tümünün polimer zinciri boyunca konjuge çift bağlar (konjuge π -sistemi) içerdiği belirlenmiştir. Fakat, polimerik materyalin iletkenlik göstermesi için sadece konjügasyon yeterli değildir. Konjügasyona ek olarak, elektronca zengin ya da fakir yük taşıyıcılarının polimere ilave edilmesi gerekir. Bu işlem daha sonra anlatılacak olan doplama işlemi ile yapılır.

Konjüge polimerlerin bant yapısı, π orbitallerinin zincir boyunca tekrarlanması ile oluşur ve konjügasyon arttıkça, HOMO ve LUMO seviyeleri arasındaki enerji farkları azalacağı için, iletkenlik de artar. Bu durum, Şekil 2.3’de gösterilmiştir.



Şekil 2.3. İletken polimerlerde konjugasyonun bant boşluğuna etkisi.

İletken polimerler, ekonomik olmaları ve ince film oluşturabilme gibi potansiyel avantajlara sahip olduklarından, her geçen gün kullanım alanları biraz daha genişlemektedir. Bunlara örnek olarak, paslanmayı önleyici, kompakt kapasitörü, antistatik kaplama, bilgisayarların elektromanyetik perdelenmesinde ve çeşitli miktarlarda renkli ışıkların geçişine olanak verdiğinden süslü camlardaki kullanımları verilebilir.

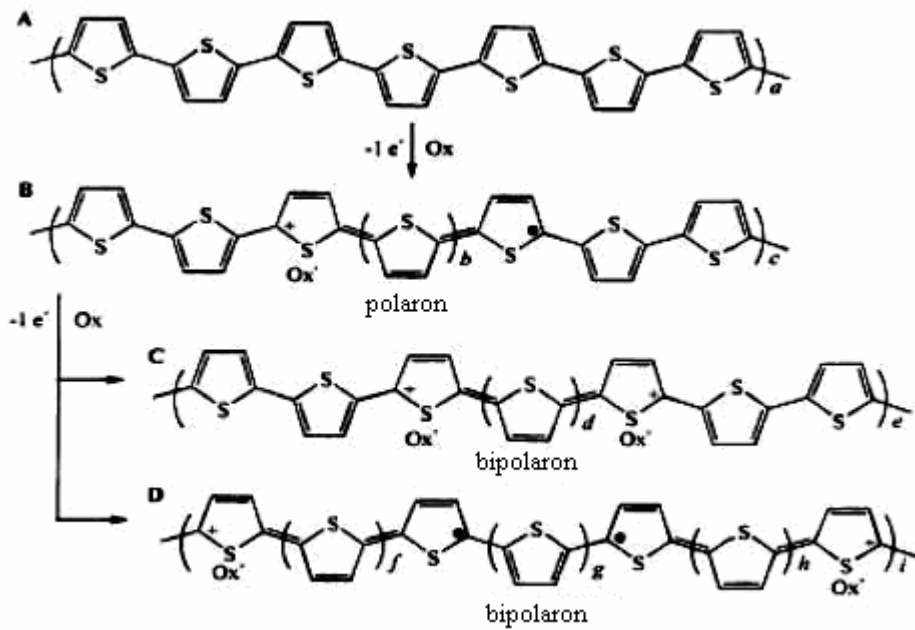
2.2. İletkenlik Mekanizması

2.2.1. Yük taşıyıcılar

Konjüge polimerlerin iletkenlik mekanizmasının temeli, konjüge polimer zinciri üzerindeki yüklerin hareketine dayanır. Yük taşıyıcılar, ya pozitif (p tipi) ya da negatif (n tipi) olmak üzere sırasıyla polimerin yükseltgenip indirgenmesini sağlarlar. n tipi ve p tipi taşıyıcılar aynı işlevi görmesine rağmen, aşağıda politiyofenin p tipi taşıyıcılarla yükseltgenmesi açıklamıştır.

Politiyofen temel halde iki mezomerik yapıya sahiptir: aromatik ve quidoinal (Chance ve diğ., 1984). Politiyofende yükseltgenmeye bağlı olarak yapısal değişiklikler meydana gelir (Şekil 2.4 A) (Janssen ve diğ., 1998). Politiyofen polimer zinciri yükseltgendiğinde (p tipi doping) (Şekil 2.4 B), elektronun değerlik bandından uzaklaşması ile bir radikal katyon oluşur. Polaron olarak isimlendirilen bu radikal katyon, yapıdaki birkaç birim üzerinde kısmen delokelize olur (Şekil 2.4 C).

Elektronötrallığın sürdürülmesi için, polimer içine karşıt iyonlar difuze olur. Polimer zinciri üzerinde ikinci bir polaronun meydana gelmesi ile bipolaron oluşarak (Şekil 2.4 D), polimerin yükseltgenmesi devam eder. Bipolaronların çoğalması ile enerji düzeyleri üst üste örtüşerek, polimerin bant boşluğunu daraltırlar. Benzer durum polimer indirgendiğinde de (-n tipi doping) gerçekleşir ancak burada enerji düzeyleri, iletkenlik bandının altındadır (Baudouin ve diğ., 1989). Hem polaronlar hem de bipolaronlar, bir elektrik alanda polimer zinciri boyunca hareket edebilirler ve bu nedenle elektriksel iletkenlik sağlanır.

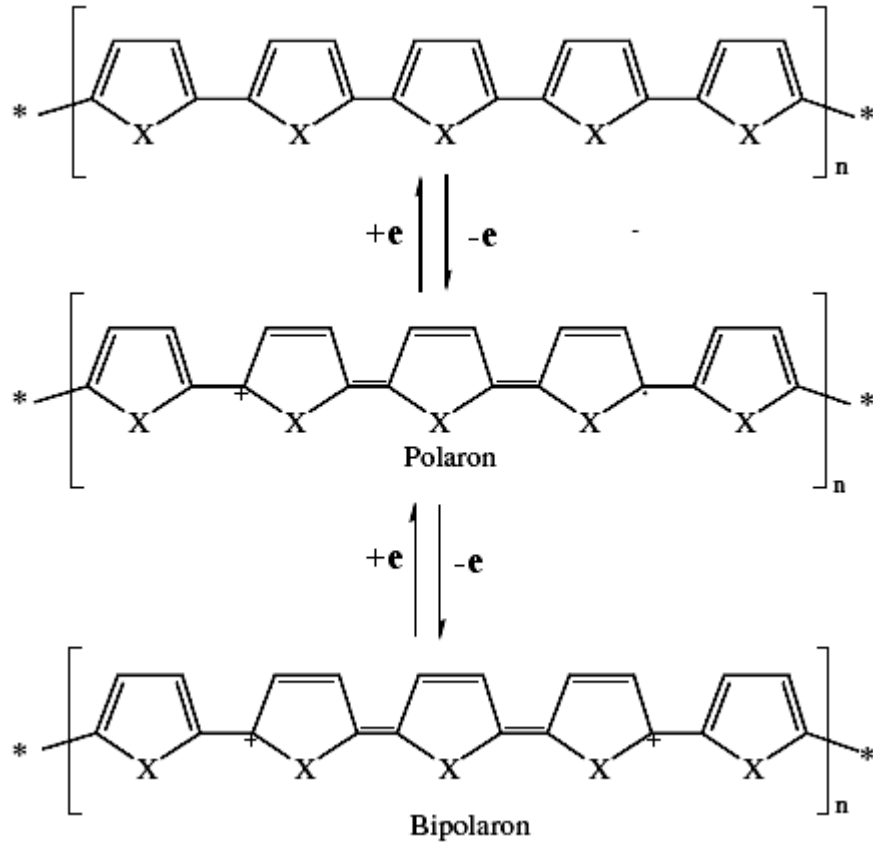


Şekil 2.4. Uygun bir yükseltgeyici madde ile dopinglenme sonucu, politiyofende gerçekleşen yapısal değişiklikler.

2.2.2. Doplama

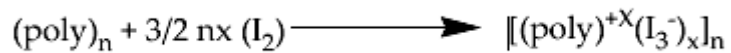
Bir konjüge polimerin elektriksel iletkenliği, yalıtkan veya yarı iletkenlik değerlerinden ($10^{-10} - 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$), metalik iletkenlik değerlerine ($1 - 10^4 \text{ S cm}^{-1}$) kadar arttırılabilir. Polimerin elektriksel iletkenliğinin arttırılması, doping olarak da bilinen bir safsızlığın zincire katılması ile gerçekleşir. Yani, bir indirgenden polimere veya bir polimerden yükseltgene elektron ilavesi (redoks yöntemi) sonucu doping işlemi gerçekleşir (MacDiarmid ve Heeger, 1979; Kanatzidis, 1990). Doping işlemi, genellikle polimer zincirinin kimyasal yapısını değiştirmeyen, tersinir bir işlemdir

(Şekil 2.5). İletken polimerler ya kimyasal ya da elektrokimyasal yolla doplanırlar. Kimyasal yolla doplama, uygun bir yükseltgen veya indirgenin polimerle reaksiyonu sonucu meydana gelir. Elektrokimyasal yolla doplama ise polimer filminin bir çözelti içinde, uygun potansiyele taranması ile yapılır (MacDiarmid, 2001).



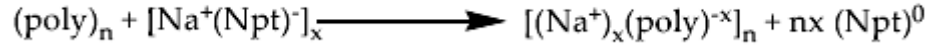
Şekil 2.5. Heterohalkalı bileşiklerin tersinir doping işlemi.

Kimyasal doplama ya AsF_3 , PF_3 veya I_2 gibi gazların reaksiyonu ile ya da FeCl_3 ' ün sulu çözeltisi içinde gerçekleştirilir. Polimerin I_2 ile yükseltgenmesi ile (p-doping) ilgili reaksiyon;



şeklinde ifade edilir.

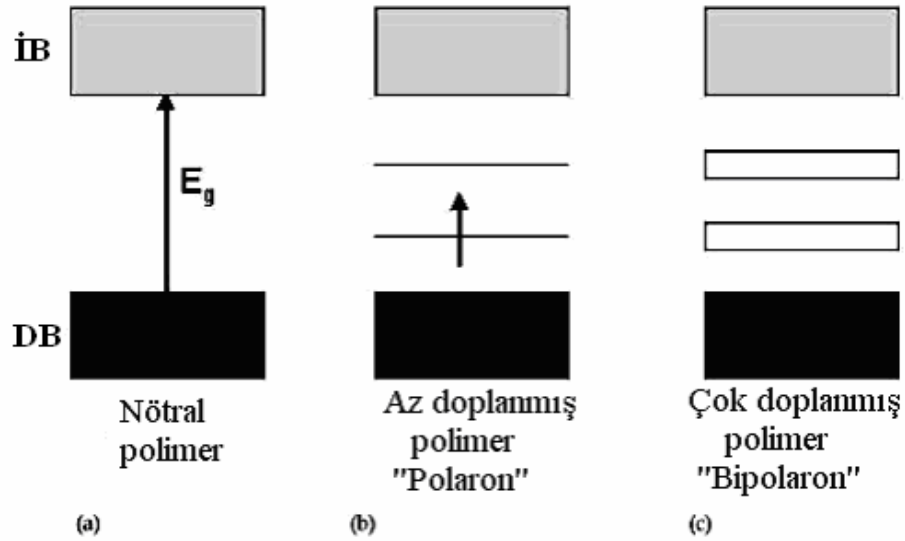
Genel olarak, polimerin bir n-tipi dopinglenmesi ise tetrahidrofuran çözeltisi içinde sodyum naftalid (Na^+Npt^-) ile;



şeklinde oluşur.

Burada poli; bir π -konjüge polimeri, n; polimer sayısını ve x; polimer zincirinden karşıt iyonlara transfer olan yük miktarını göstermektedir (Yoshino ve diğ., 1986; Riande ve Diaz-Calleja, 2004).

Doplama düzeyinin ayarlanması ile, polimerin doplanmamış (yalıtkan veya yarı-iletken) hali ile tamamen doplanmış (yüksek iletken) hali arasındaki ara haller de kolaylıkla gözlenebilir (Şekil 2.6) (Reynolds ve Child 1991).

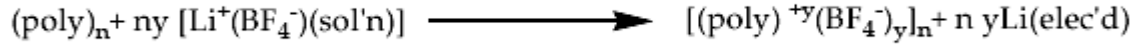


Şekil 2.6. a) Doplanmamış b) Az Doplanmış ve c) Çok doplanmış iletken polimerlere ait bant modelleri.

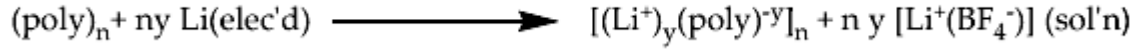
Elektrokimyasal doplama, doping yönteminin kontrol edilmesi için en uygun yoldur. Elektrokimyasal doping işleminde, elektrot, konjüge polimerden elektron alır veya polimere elektron verir ve aynı zamanda yük dengesi için, elektrolit içindeki karşıt iyonlar da polimer zincirine difuze olurlar (MacDiarmid ve Heeger, 1979).

Elektrokimyasal doping aşağıdaki örneklerde gösterilmiştir:

p-tipi:

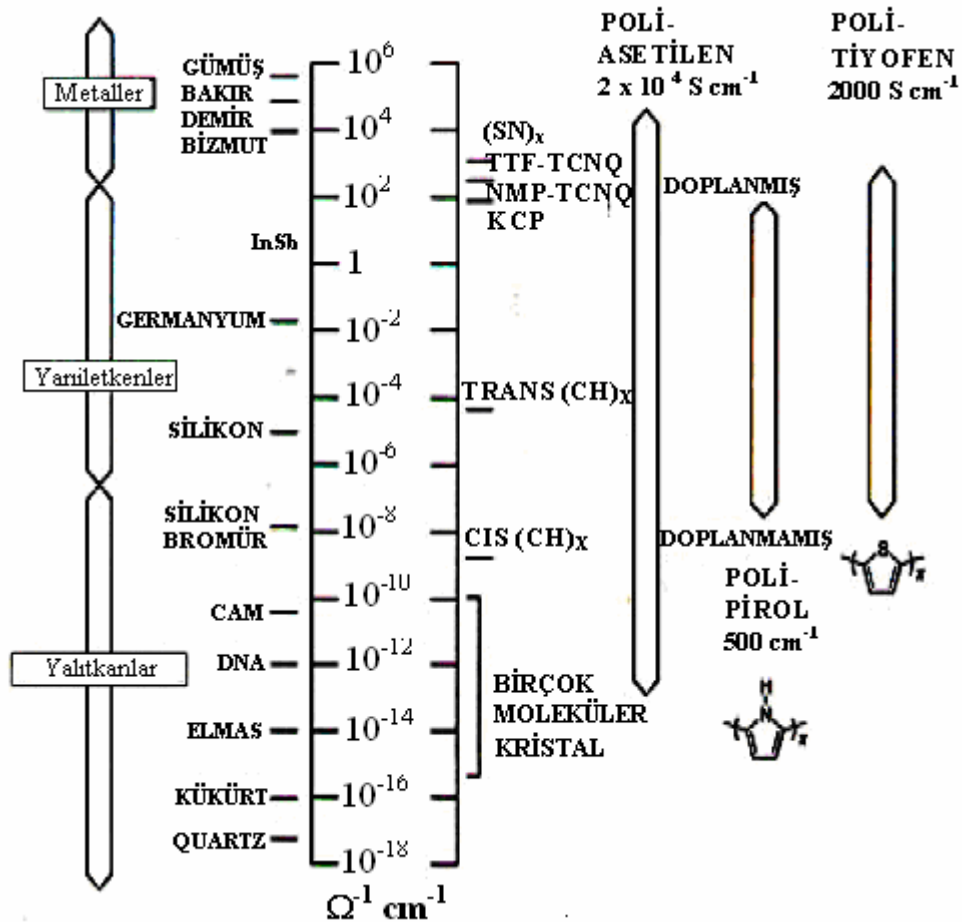


n-tipi:



Burada sol'n çözelti ve elek'd elektrodu simgelemektedir.

Şekil 2.7'de iletken polimerlerin iletkenlik aralıkları ve diğer materyallerle kıyaslanmaları gösterilmiştir. Doplama ile meydana gelen çeşitli değişikliklerin büyüklüğü, elektrokimyasal doping işleminde uygulanan potansiyel ile kontrol edilebilir (Nalwa, 1997).

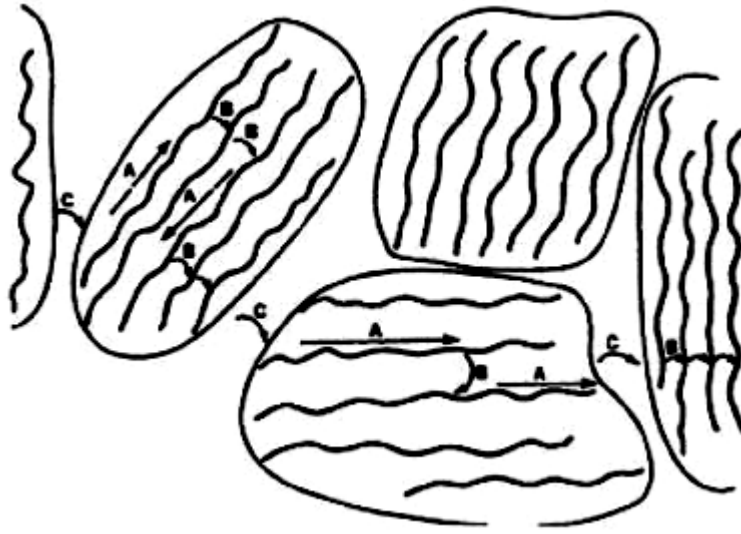


Şekil 2.7. Bazı metal, yarı-iletken ve yalıtkanların iletkenlik değerleri.

2.2.3. Sıçrama (Hopping)

İletken polimerlerin, iletkenlik mekanizmasını anlamak ve karakterize etmek uzun zaman almıştır. İletkenliğin açıklanmasının zor olmasının en büyük nedeni, yük taşıyıcılarının hareketidir. Doping işleminde potansiyel yük taşıyıcıları meydana gelir ancak onların iletkenliğe katkı sağlaması için hareketli olmaları zorunludur.

Elektriksel yüklerin zincir boyunca hareketi, ya zincir içi (aynı zincir boyunca) taşınma (Şekil 2.8 A) ya da bir zincirden diğerine sıçrama yolu ile taşınma (zincirler arası) şeklinde olabilir (Şekil 2.8 B). Zincir içi taşınma polimerin konjugasyon derecesine bağlı iken, zincirler arası taşınma polimer zincirlerinin birbirine yakın olmasına bağlıdır. İletkenlik, sadece zincir boyunca yük taşınmasının bir sonucu değildir, aynı zamanda, aynı zincirin konjüge kısımları arasında elektronların sıçraması ile de meydana gelir (Şekil 2.8 C).



Şekil 2.8. İletken polimerlerde yük taşıyıcıların transferi.

Bu nedenle, yüklerin tüm hareketleri, zincir içi, zincirler arası ve partikül içi hareketler olarak sıralanabilir. Polimer ağı içindeki hareketlilik bu üç parametreden oluşur. Yani, hareket, μ , ve buna bağlı iletkenlik, hem mikroskopik (zincir içi ve zincirler arası) ve hem de makroskopik (partikül içi) değerlerle belirlenir.

İletkenlik mekanizmasını açıklayan çeşitli sıçrama modelleri ortaya konmuştur. Mott sıçrama modelinde, iletkenlik;

$$\sigma = \sigma_0 \exp [-(T_0/T)]^\gamma$$

formülü ile verilir. Burada, σ_0 ve T_0 sabitler ve γ bir sayı ($1/4 \leq \gamma \leq 1/2$) yı ifade etmektedir. Bu sayı ise, boyuta bağlı olarak, sıçrama yöntemi yolu ile aşağıdaki formül ile bulunur (Lyons, 1994).

$$\gamma = 1/(1 + d)$$

Polimer sistemlerinde boyutluluğun, yük taşıyıcılarına uygun bir tür transferini ifade ettiği düşünülmelidir. Birçok polimerik materyalin elektronik iletkenliği 3 boyutlu (3-D) olup, doğrusal $\log \sigma$ vs. $T^{1/4}$ bağımlılığı sıçrama yönteminde transfer için geniş bir aralıkta kullanılır (Epstein ve diğ., 1998; Rieke ve diğ., 1995).

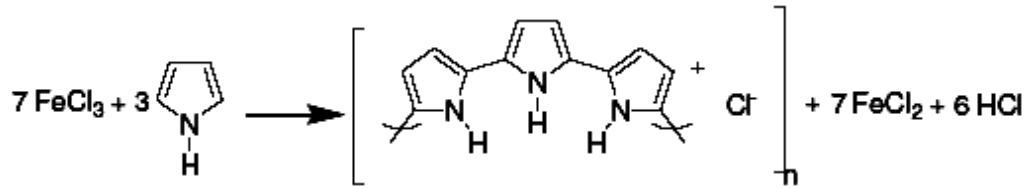
2.3. İletken Polimerlerin Sentezi

İletken polimerlerin sentezi için en önemli nokta yapıdaki π -elektron konjügasyonunun arttırılmasıdır. İletken polimerler, kimyasal ya da elektrokimyasal yöntemlerle elde edilebilirler. Kimyasal olarak, kondenzasyon polimerizasyonu veya katılma polimerizasyonu ile yalıtkan olarak elde edilen polimerler, kimyasal veya elektrokimyasal işlemlerle doplanarak iletken hale getirilirler. Elektrokimyasal yöntemde ise, polimerler, yükseltgenmiş hallerinde, iletken olarak elde edilir. Bu yöntemin kimyasal yöntemle göre üstünlüğü polimer filmlerinin kalınlık ve morfolojisinin kontrol edilebilmesidir. (Komehl ve Schopf, 1997).

2.3.1. Kimyasal polimerizasyon

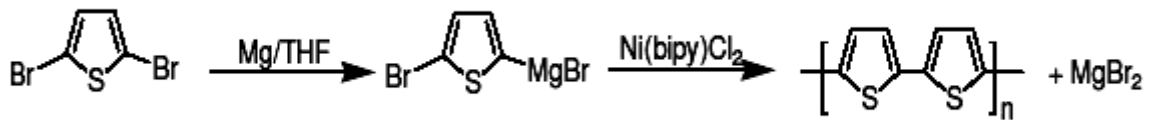
İletken polimerler, yani doplanmaya bağlı olarak iletken özellik gösteren polimerler, iki yöntem ile sentezlenebilirler: (1) FeCl_3 veya diğer geçiş metal klorürleri varlığında monomerin yükseltgenmesi (2) 2,5-dihaloheterohalkalı bileşiklerin nikel katalizli Grignard bağlanması ile gerçekleştirilir (McCullough, 1998).

Katılma polimerizasyonu, polimerizasyon ortamında serbest radikal veya iyonların oluşturulması ile başlar ve zincir büyümesi yine bu radikal veya iyonlar üzerinden devam eder. Bu başlatıcılar ise polimerizasyon ortamındaki bir yükseltgeyici ajan tarafından (genellikle FeCl_3) üretilir. Şekil 2.9’da pirolün, FeCl_3 ile polimerleştirilmesine ilişkin reaksiyon denklemi verilmiştir ($[\text{FeCl}_3/\text{Pirol}]$ molar oranı=2.3) (Teasdale ve diğ., 2003).



Şekil 2.9. Pirolün FeCl_3 varlığında oksidatif kimyasal polimerizasyonu.

Politiyofenin, kontrollü kimyasal sentezi, metal katalizli bağlanma 2,5-dibromotiyofen ile yapılır (Şekil 2.10). Dibromotiyofen, THF içinde Mg ile aktive edilir ve aktive edilmiş tiyofen birimleri bir metal kompleks katalizörlüğünde (örneğin $\text{Ni}(\text{bipy})\text{Cl}_2$), 2 ya da 5 konumlarından birbirlerine katılarak, polimerizasyon gerçekleştirilir. Bu yöntemin en büyük avantajı politiyofenin kondenzasyon reaksiyonu sonunda istenmeyen 2,3’ ve 2,4’ bağlanmaları olmadan elde edilmesidir. Yamamoto ve çalışma arkadaşları tarafından bulunan bu yöntemde, çapraz bağ oranı düşük ve heterojenlik indeksi (M_w/M_n) 1’ e yakın olduğundan, hem çözünürlüğü yüksek hem de kararlı polimerler elde edilebilir (Malinauskas, 2001).



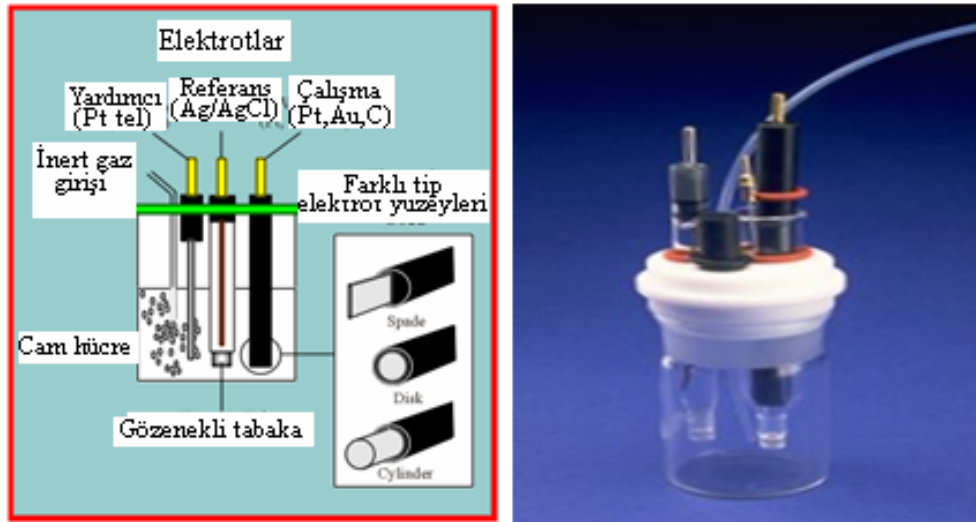
Şekil 2.10. Tiyofenin metal katalizli kimyasal polimerizasyonu.

İletken polimerlerin sentezlenmesinde kullanılan kimyasal yöntemler, düşük maliyet, hız ve elektrotlardan ileri gelen sınırlamalardan bağımsız olma gibi bazı avantajlara sahip olsalar da, bu yöntemlerin doğasından ileri gelen bazı

dezavantajları vardır. Çünkü polimer yükseltgenmiş halinde nötral haline göre daha serttir ve yükseltgenmiş haldeki polimer zincirleri polimerizasyonun orta safhasında çökerek sorun yaratabilirler. Ayrıca bu tür polimerizasyonda güçlü yükseltgeyici ajanların kullanılmasından ötürü aşırı yükseltgenme ve düzensiz zincir istiflenmesi meydana gelebilir (Shacklette, 1982).

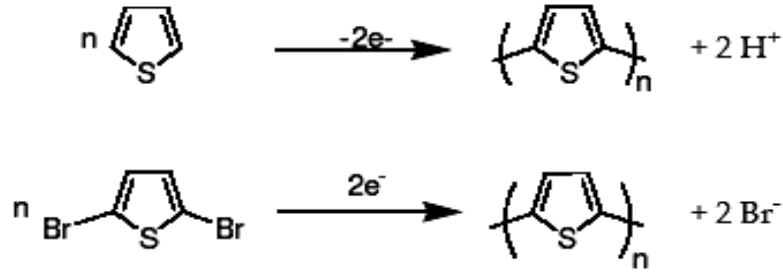
2.3.2 Elektrokimyasal polimerizasyon

Elektrokimyasal polimerizasyon, genellikle elektrot yüzeyinde elektroaktif polimer filmleri hazırlanarak yapılır. Bu yöntemde; kullanılan hücre içinde üçlü elektrot (çalışma, referans ve yardımcı elektrotlar) sistemi, monomer çözeltisi ve elektrolit bulunur (Şekil 2.11).



Şekil 2.11. Elektrokimyasal hücre.

Poli(heterohalkalar)ın elektrokimyasal polimerizasyonu anodik veya katodik yol ile sağlanabilir (Şekil 2.12).



Şekil 2.12. Politiyofenin elektrokimyasal yolla sentezi.

Elektroindirgenme yönteminin en büyük dezavantajı, polimerin yalıtkan formunda elde edilmesidir ki bu durum, elektrodun pasifleşmesine yol açar ve polimer filminin elektrot yüzeyinde birikerek kalınlaşmasını sınırlar (Reynolds ve diğ., 2006).

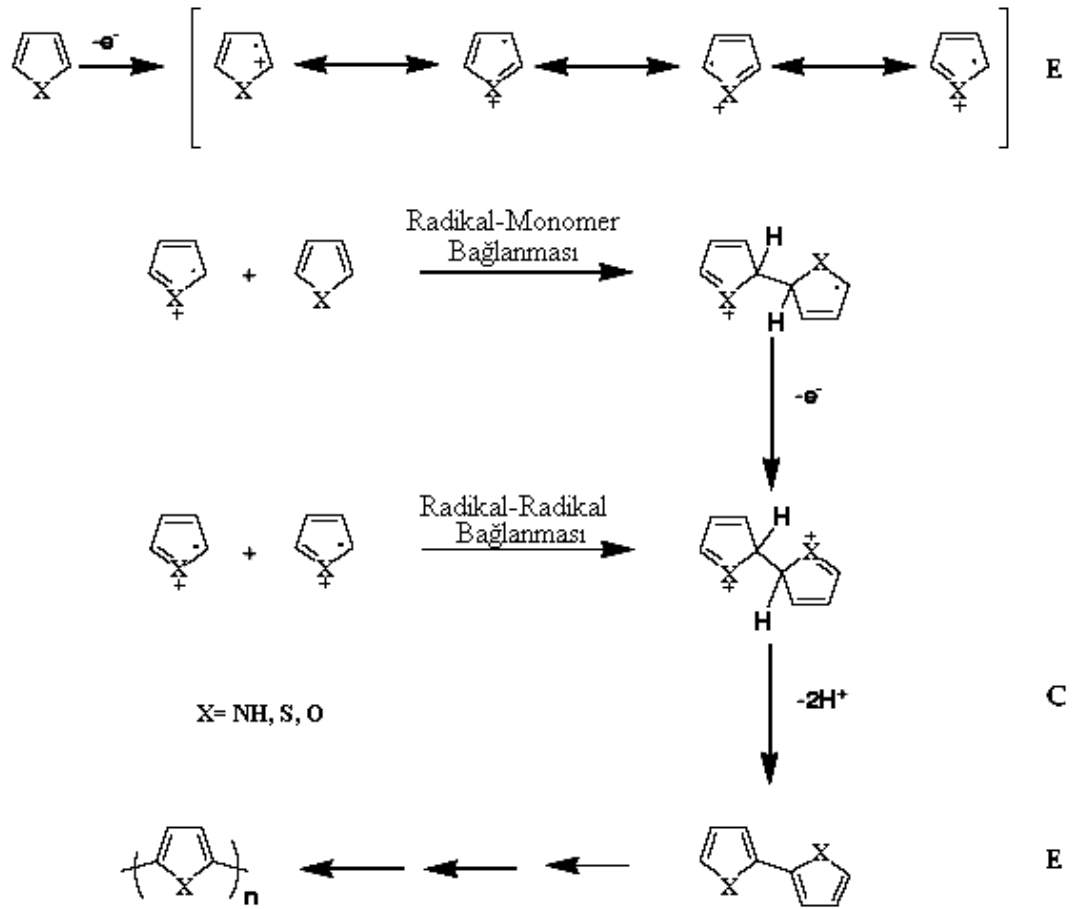
Elektroyükseltgenme ile sentezlenmiş polimerler, genellikle, kimyasal veya elektroindirgenme yolu ile sentezlenmiş polimerlere göre daha iyi özellikler gösterirler. Yükseltgenme elektropolimerizasyonu yönteminin avantajları sıralanacak olursa (Roncali, 1992; Chan ve diğ., 1998):

- (i) Yüksek elektro-aktifliğe sahip iletken polimerler, bir elektrot yüzeyinde kolayca oluşturulabilir.
- (ii) Uygulanan potansiyel, polimerleşme zamanı ve tarama hızı yardımıyla, film kalınlığı, morfolojisi ve iletkenliği kolayca kontrol edilebilir.
- (iii) Polimerizasyon yönteminin ve elektrokimyasal/spektroskopik tekniklerle, iletken polimerlerin özelliklerinin incelenmesinin “in situ” yolla yapılmasına olanak sağlar.

2.3.2.1. Elektrokimyasal polimerizasyonun mekanizması

Şekil 2.13’de heterohalkaların anodik bağlanma yoluyla elektropolimerizasyonuna ait reaksiyon mekanizması verilmiştir. İlk elektrokimyasal adımda (E), monomer yükseltgenerek radikal katyon haline dönüşür. Elektron-transfer reaksiyonunun, monomerin çözeltilerden difüzyonuna göre daha hızlı olması nedeniyle, oluşan yüksek derişimdeki radikaller, sürekli olarak elektrot yüzeyi

yakınında bulunurlar. İkinci adım, bağlanmanın iki farklı yolla ilerlemesi nedeni ile biraz karmaşıktır. Bağlanma, ya iki radikal katyonun birleşmesi ile ya da heterohalkalı monomere radikal katyonun eklenmesi ile ilerler. Radikal-radikal bağlanması, iki radikalın bağlanarak, önce dihidro dimer dikatyonu oluşturması ve ardından iki protonun kaybedilmesi ile tekrar aromatik dimer yapının elde edilmesi basamaklarını içerir. Aromatik yapının tekrar kazanılması kimyasal basamak ile gerçekleşir (C). Uygulanan potansiyel nedeni ile dimer, monomere göre daha kolay yükseltgenerek, radikalik hale gelir ve polimerizasyon bu şekilde devam eder. Radikal-monomer bağlanma mekanizmasında, radikalik katyon, monomer ile reaksiyona girerek, diğer elektron ve iki protonun kaybı ile nötral dimer oluşturur. Oluşan bu dimerin yükseltgenerek radikalik hale gelmesi ve ortamdaki bir monomere saldırması ile trimer yapı meydana gelir ve bağlanmanın bu şekilde sürmesi ile de polimer zinciri uzar. Oligomerin elektrolitik ortamda çözünmez hale gelmesi ve elektrot yüzeyinde çökmesi ile polimerleşme sonlanır (Pagani ve diğ., 1993; Hapiot ve Audebert, 1995). Elektropolimerizasyon, genel bir E(CE)_n mekanizmasına göre ilerler.



Şekil 2.13. Heterohalkalı bileşiklerin elektropolimerizasyonuna ait reaksiyon mekanizması.

2.3.2.2. Elektropolimerizasyonda monomer yapısı ve substituent etkisi

Farklı uygulamalar için, heteroatom içeren iletken polimerlerin sentezinde, substitüsyon çok önemlidir. Polimerin yan zincirindeki substitüentin karakteri (elektron alan-akseptör veya elektron veren-donör) ve pozisyonu, polimerin çözünürlüğünü, bant boşluğunu, iyonik iletkenliğini, morfolojisini ve diğer bileşiklerle kompozit oluşturabilme özelliğini etkiler. Heteroatom içeren polimerlerin, yapısındaki elektronegatif S, N ve O gibi atomlar sebebiyle zincirler arası etkileşim çok fazladır ve bu nedenle çözünürlükleri düşüktür. Ancak bu tür monomerler 3 pozisyonlarından uzun alkil zincirleri ile süstitüe edilirse, polimerizasyon sonunda zincirler arası mesafe artacağından, çözünürlük artar (Inganas ve diğ., 2003).

Elektron çekici veya elektron verici grupların meydana getirdiği elektronik etki nedeniyle, heteroatom içeren polimerlerin elektron yoğunluğu değişir. Eğer bu tür monomerler siyano (-CN), formil (-CHO) veya nitro (-NO₂) gibi elektron çekici gruplarla substitüe edilirlerse, substitüe edilmemiş moleküle göre daha yüksek potansiyelde yükseltgenirler; bu da elektropolimerleşmelerini zorlaştırır. Bu durum elektron verici gruplar için tam tersidir. Yani, elektrodonor gruplarla substitüe edilen heteroatom içeren monomerler, halka içindeki elektron yoğunluğunun artmasından dolayı daha düşük bir potansiyelde yükseltgenerek, elektrokimyasal polimerizasyona uğrarlar.

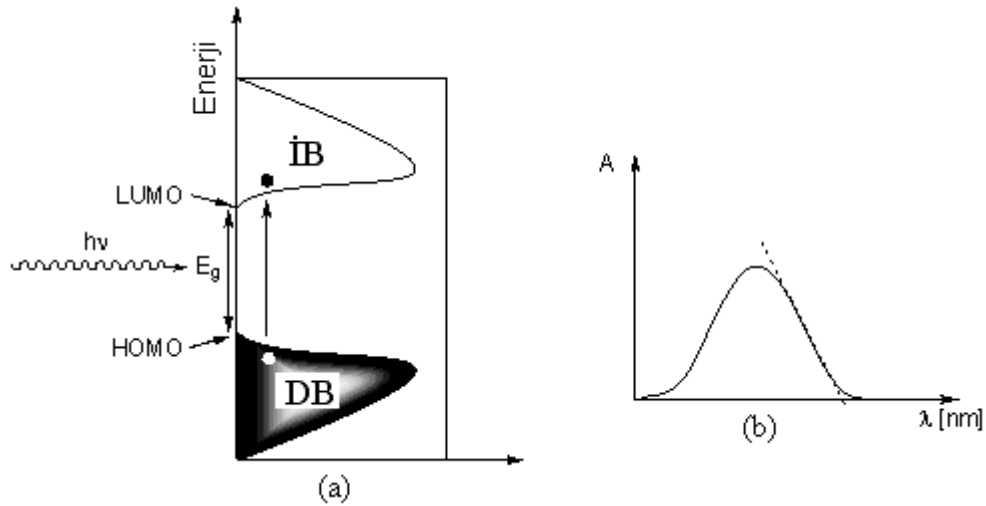
Monomere bağlanan grup, yükseltgenme potansiyelini de etkilediği için, molekülün temel hal enerji seviyesini ya düşürür ya da artırır ve buna bağlı olarak bant boşluğu değeri de değişir. Örneğin; politiyofenin bant boşluğu değeri 2.0 eV iken, tiyofenin 3,4 pozisyonlarından etoksi grupları ile substitüe edilmesi ile oluşan, poli(3,4-etilendioksitiyofen) (PEDOT)' in bant boşluğu değeri 1.6 eV' dur (Reynolds ve Irvin, 1998).

2.4. İletken Polimerlerin Optik Absorbsiyon ve Elektrokimyasal Özellikleri

Doğadaki tüm moleküller, kızıl ötesi bölgeden (IR), mor ötesi bölgeye (UV) kadar olan ışığın belli bir bölgesiyle etkileşim halindedirler (Rohatgi, 1978). Band boşluğu değerleri 0,5 eV dan 4 eV'a kadar değişen yarı iletken konjuge polimerler çoğunluğu görünür bölge ışığından etkilenir. Işık yeterli bir enerji ile molekül tarafından absorblandığında, bir elektron temel hal enerji bandından (HOMO) uyarılmış hal enerji bandına (LUMO) geçer [Şekil 2.14 (a)].

Organik elektronik sistemlerde kullanılması düşünülen moleküllerin için en önemli parametrelerden birisi bu moleküllerin HOMO-LUMO enerji düzeylerinin belirlenmesidir (Watkins, 1974). Bir elektronu HOMO düzeyinden LUMO düzeyine uyararak için gerekli olan en düşük enerji (en yüksek dalga boyuna sahip ışın) optik band boşluğu değerine (E_g) eşittir. İletken polimerde bant boşluğunun artışı ya da azalışı, sırasıyla absorbsiyon spektrumunda mavi bölgeye ya da kırmızı bölgeye

kaymalara neden olur. Uyarılmış hale geçen elektron ise temel hale geçerken ışımalı ya da ışımasız olarak geri döner. Optik band boşluğu, polimerin UV-absorbsiyon spektrumunda en düşük enerjili geçişe çizilen teğet ile belirlenir ve bu teğet ve apsisin kesişimi molekülün optik band boşluğu (E_g) değerini verir.



Şekil 2.14. (a) Moleküldeki temel hal enerji seviyesindeki elektronun ışık absorpsiyonu sonucunda uyarılmış hal geçişi (b) bu geçiş sırasında meydana gelen absorpsiyon bandı.

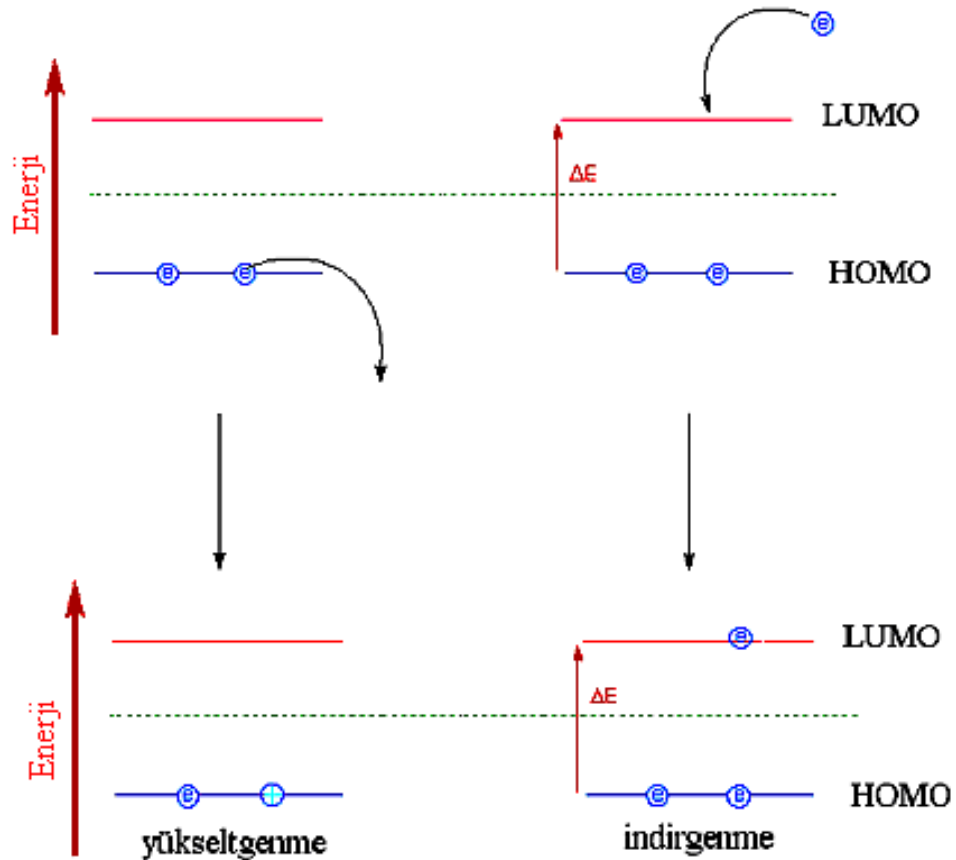
Burada bulunan sonuç dalgaboyunun bir fonksiyonu olduğundan nanometre (nm) cinsinden ölçülür. Bu ölçülen dalgaboyunun nanometre değerini enerjiye dönüştürmek için Planck eşitliği kullanılabilir.

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

Bu eşitlikte, E:enerji (J), h: Planck sabiti (6.626×10^{-34} Js), c: ışık hızı (3×10^8 ms⁻¹), ve λ :dalga boyunu (m) ifade eder. Bilindiği gibi 1eV, 1.602×10^{-19} J' dür. Hesaplamalar bir çevrim eşitliği ile yapıldığında aşağıdaki denklem bize band boşluğunun eV cinsinden enerji değerini vermektedir.

$$E(\text{eV}) = \frac{1240.8}{\lambda(\text{nm})}$$

Bu yöntemle band boşluğu değeri belirlenebilmektedir fakat HOMO ve LUMO'nun enerji düzeyleri olarak ayrı ayrı belirlenememektedir. İletken polimerlerin HOMO ve LUMO seviyesi, dolayısıyla buna bağlı olarak elektrokimyasal band boşluğu değerleri döngüsel voltametri tekniği ile belirlenebilir. Bilindiği gibi döngüsel voltametri tekniği ile molekülün ne kadar enerji ile yükseltgenip indirgenebildiği belirlenir. Bu teknikle HOMO ve LUMO seviyelerinin enerji düzeylerinin belirlenebilmesi için molekülde yükseltgenebilecek ve indirgenebilecek grupların bulunması gerekir. İletken polimer yükseltgenirken HOMO pozisyonundan elektron vereceğinden ötürü döngüsel voltamogramda gözlenen yükseltgenme potansiyelinin enerji olarak değerinden HOMO seviyesinin enerjisi hesaplanabilirken, indirgenirken LUMO pozisyonuna elektron alacağından ötürü döngüsel voltamogramda gözlenen indirgenme potansiyeli değerinden LUMO seviyesinin enerjisi hesaplanabilir (Şekil 2.16).



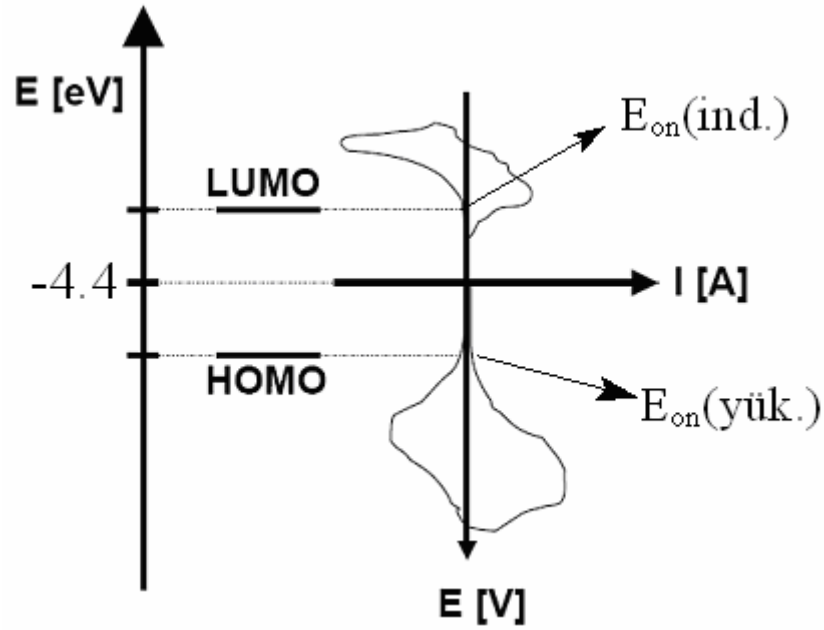
Şekil 2.15. Molekülde meydana gelen yükseltgenme ve indirgenmelerin şematik gösterimi.

HOMO-LUMO değerlerinin hesaplanmasında Cowan ve ark. tarafından önerilen denklem kullanılabilir (Cowan ve Drisko. 1970).

$$E_{\text{LUMO}} = -e(E_{\text{on(ind.)}} - E_{1/2}(\text{Fc}) + 4.8)$$

$$E_{\text{HOMO}} = -e(E_{\text{on(yük.)}} - E_{1/2}(\text{Fc}) + 4.8)$$

Burada; $E_{\text{on(ind.)}}$ döngüsel voltamogramda moleküle ait indirgenme pikinin başlangıç noktasının potansiyel değeri, $E_{\text{on(yük.)}}$ ise döngüsel voltamogramda moleküle ait yükseltgenme pikinin başlangıç noktasının potansiyel değerini verir. Bu değerlerin enerjistik olarak karşılıkları Şekil 2.17’de göstermektedir. Formüldeki Fc ise standart olarak kullanılan ferrosen bileşiğine ait simgedir.

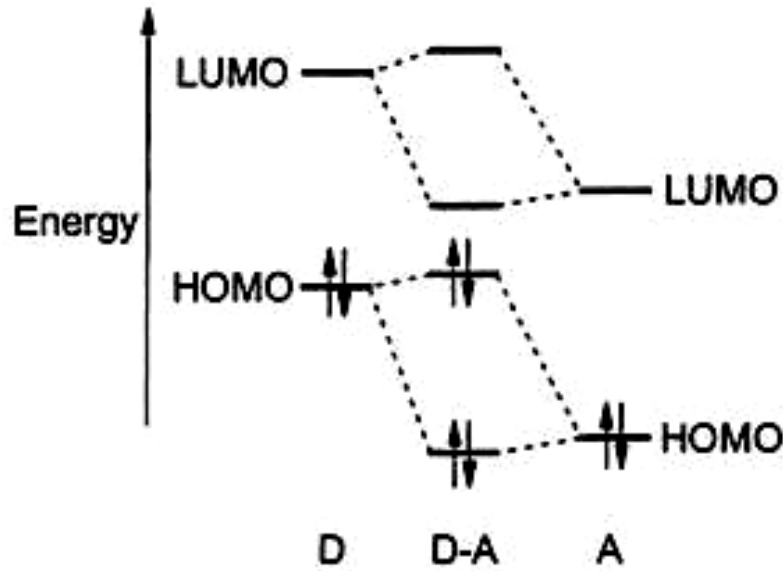


Şekil 2.16. Molekülde meydana gelen yükseltgenme ve indirgenme potansiyellerinin enerjistik olarak karşılıkları.

2.5. Donör-Akseptör Tipi İletken Polimerler

Düşük bant boşluğuna sahip donör-akseptör tipi polimerler, küçük bir potansiyel aralığında çok çeşitli elektronik hallere (p tipi veya n tipi) ulaşabilme özelliği nedeni ile önemlidirler. Güçlü bir donör molekülün HOMO enerji düzeyi yüksek olmalıdır ve bu nedenle çalışmalarda donör seçimi çok önemlidir. Bir

akseptörün ise LUMO enerji düzeyinin düşük olması istenir. Donör ve akseptör birlikte kullanılarak yeni bir molekül sentezlendiğinde, elde edilen D-A molekülün HOMO enerji düzeyi, donörün HOMO düzeyine ve LUMO enerji düzeyi de akseptörün LUMO düzeyine benzer olur. Elde edilen D-A molekülün HOMO-LUMO boşluğu (bant boşluğu) ise daha az olur. Yani güçlü bir donörün, güçlü bir akseptörle kombine edilmesi ile bant boşluğu daha düşük olan konjüge polimerler elde etmek mümkündür (van Mullekom, 2001). Bu tür polimerler, elektrokromikler, fotovoltaiikler ve polimerik ışık yayan diyotlar (PLED) da kullanılırlar.

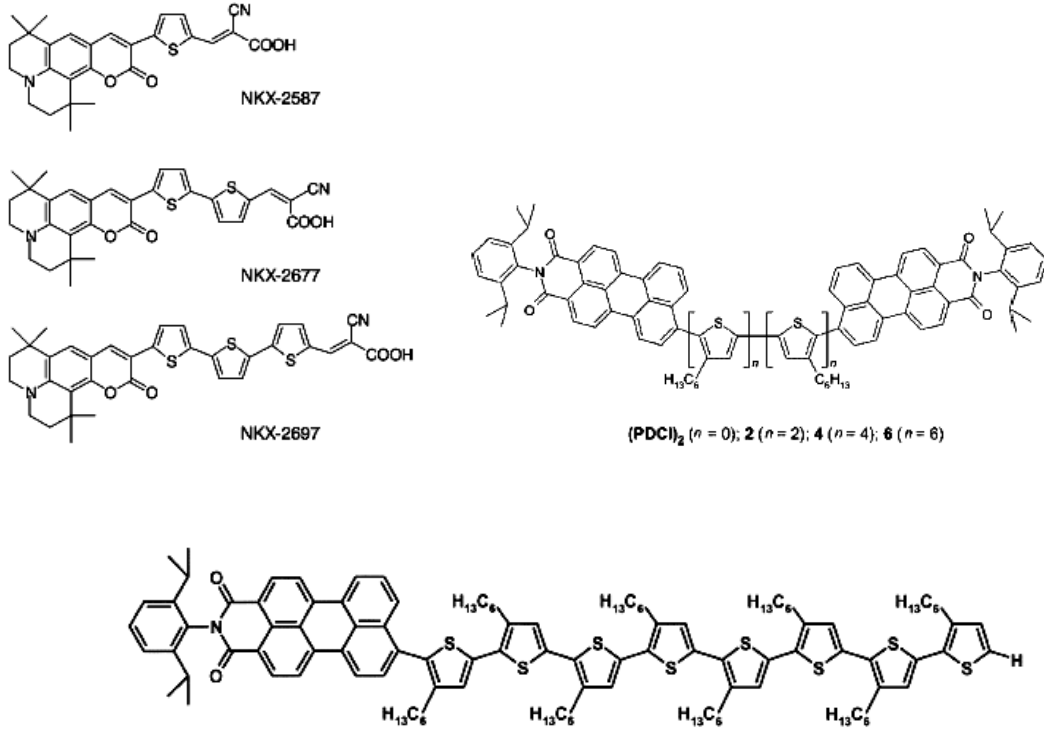


Şekil 2.17. Donör-akseptör bant boşluğu kıyaslaması.

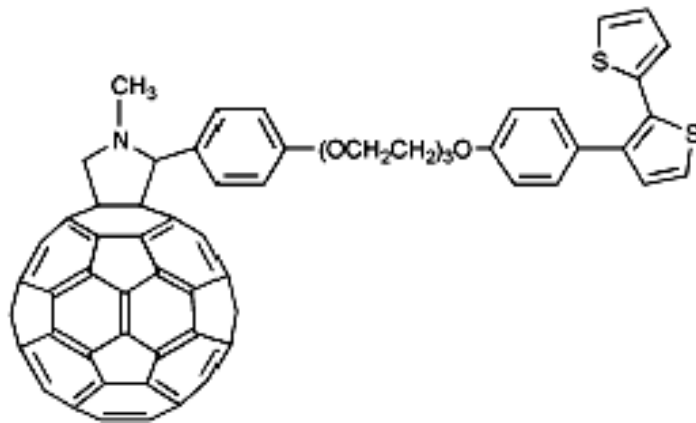
Özellikle elektrokromik materyallerde, polimer zinciri üzerinde elektro-donör ve elektro-akseptör grupların bulunması, farklı elektronik geçişleri sağlayacağından, uygulanan pozitif ve negatif potansiyel ile çok geniş bir renk bandının polimer filmi üzerinde görülmesi mümkündür (Sönmez, 2005).

Donör-akseptör tipi moleküller literatürde polimer zincirindeki pozisyonlarına göre iki şekilde isimlendirilmektedirler: Birinci türde, donör grup, akseptör grup ile polimerin ana zinciri üzerinde düzenli ya da düzensiz olarak tekrarlanıyorsa bu tür polimer ya da moleküllere literatürdeki ismiyle “*dyad*” ya da

“*triad*” moleküller denir. Literatürde geçen bazı *dyad* ve *triad* moleküllerin formülleri aşağıdaki gibidir (Chen ve diğ., 2005; Cremer ve diğ., 2005; Mullen ve diğ., 2005).



İkinci türde ise akseptör molekül donör polimer zincirinin yan grubunda yer alıyorsa bu tür polimer ya da moleküllere “*double cable*” olarak isimlendirilirler. Literatürdeki tiyofen-fulleren *double cable* polimeri aşağıda gösterilmektedir (Cravino ve diğ., 2000).



BÖLÜM 3

FOTOVOLTAİK TEKNOLOJİ VE GÜNEŞ PİLLERİ

Fotovoltaik materyaller ışığı elektriğe dönüştüren teknoloji olarak bilinirler. Fotovoltaik araçların en önemli avantajları çevreye hiç zarar vermeden enerji üretmeleridir. Fotovoltaik etki üç temel prensipe dayanır;

- Işığın absorblanması
- Zıt yüklerin transferi ve ayrımı
- Elektrotlardaki yük taşınması ve toplanması

Bü üç prensip, ilk kez Fransız fizikçi Edmond Becquerel tarafından 1839'da ortaya konulmuş, fakat ilk kez Amerika Birleşik Devletleri Uzay programı bünyesinde 1950'lerde teknolojik uygulamaları mümkün olmuştur. Günümüzde, Silisyum tabanlı güneş pilleri, bütün fotovoltaik sistemler içinde %99 ile en çok kullanılan sistemlerdir (Goetzberger ve diğ., 2003). Fakat son yıllarda, üretim yöntemini kolaylaştırmak, üretim maliyetini azaltmak ve esnek malzeme yapabilmek amacıyla iletken polimer malzemelerin güneş pili uygulamaları geniş bir biçimde araştırılmaktadır.

3.1. Güneş Pillerinin Tarihsel Gelişimi

1839-1899: Fotovoltaik Materyallerin Keşfi ve Özellikleri

Işığın elektriğe dönüşümü geçmişten bu yana olağanüstü ilgiyle karşılanmıştır. İlk kez Fransız fizikçi 1839 yılında Fransız fizikçi Alexandre Edmond Becquerel tarafından keşfedilmiştir. Becquerel'in bu araştırması, metal halojenür tuzu içeren bir çözelti içerisine iki platin elektrodun daldırılarak akım üretilmesi esasına dayanan fotoğrafının keşfi ile ivme kazanmıştır.

1873 yılında Willoughby Smith Selenyumda fotovoltaik etkiyi keşfetmiştir. Bundan üç yıl sonra William G. Adams Selenyum ve Platin arasında bir bağlantı ile de fotovoltaik etkinin olabileceğini bulmuştur. Bu iki keşif ile 1877 yılında ilk kez selenyum içeren güneş pillerinin yapımının temelini atmıştır. Yapılan bu ilk güneş pilinin veriminin yaklaşık %1 civarında olduğu saptanmıştır.

Charles Fritts bu güneş pillerinin ayrıntılarını 1883’de tarif etmiştir. Bunların paralelinde, Vogel, 1883 yılında bir boya katılarak gümüş halojenür çözeltilerinin duyarlı hale gelebileceğini ve fotoduyarlılıklarının daha uzun dalga boylarına kayabileceğini keşfetmiştir. İlk olarak, band boşluğu 2,7-3,2 eV olan özellikle kırmızı ışık ve orta bölge spektrumuna duyarsız ve bunun neticesinde 460 nm’den daha uzun dalga boylarındaki ışık absorpsiyonu ihmal edilebilen gümüş halojenür kullanılmıştır. Dört yıl sonra Moser tarafından fotografideki boya kavramı artırılarak, fotoelektrokimyasal hücrelere gümüş halojenür üzerine eritrosin boyası kullanılarak uygulama yapılmıştır. Fotografi ve foto-elektrokimya arasındaki bu paralellik birçok kimyacı tarafından şaşırtıcı bulunmuştur.

1900-1949: Fotovoltaik Etkinin Teorik Olarak Açıklanması ve İlk Güneş Pilleri

Fotovoltaik etki ile ilgili en kapsamlı teorik çalışmayı 1904’de Albert Einstein yapmıştır. Bu teorik açıklama, ona 1921’de Nobel ödülünü getirmiştir. Einstein’ın teoriksel açıklaması, 1916’da Robert Milikan tarafından denenmiştir.

1918’ de Polonyalı bilim adamı Jan Czochralski, bu tip güneş pili üretimine imkan veren monokristalin silikon üretimini keşfetmiştir. İlk monokristalin silikon güneş pili 1941’ de yapılmıştır.

1932’de Cd-Se’ de fotovoltaik etkinin gözlemlendiği açıklanmıştır. Cd-Se, günümüzde güneş pili üretiminde en önemli materyallerden biridir.

1950-1969: Yoğun Uzay Araştırmaları

1951’ de ilk Germanyum güneş pili yapılmıştır. Wayne State Üniversitesinden Dr. Don Trivich farklı materyallerin güneş pili verimleri hakkında teorik hesaplamalar yapmıştır.

Silikon pillerin % 4.5 verime sahip ilk fotovoltaik yapılar olduğu 1954’ de yayımlanmıştır. Bu piller, 1958’ lere kadar uzay araçlarında güç kaynağı olarak uygulama alanı bulmuşlardır. Güneş pili ile çalışan ilk uydu devamlı olarak 8 yıl

boyunca çalışmıştır. 1960' ların başında, uzayda kullanılan güneş pillerinin tasarımı optimize edilmiştir. 1970' lere kadar güneş pillerinin ana uygulama alanı uzaysal çalışmalar olmuştur.

1970-1979: Büyük Fotovoltaik Kuruluşlarının Kurulması

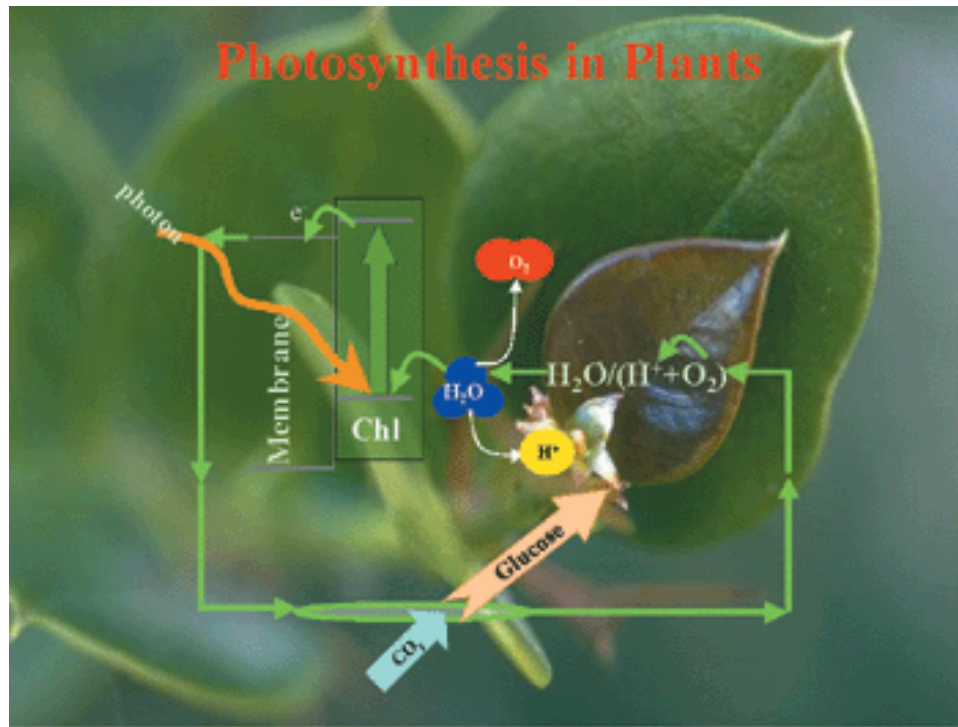
1970' lerin başında, silikon pil gelişiminde ışık enerji dönüşümünün veriminin, ticari amaçla kullanılmasında bir artış gözlenmesi ile yenilikçi bir periyoda girilmiştir. Aynı zamanda güncel uygulamalara ilgi de artmıştır. Bu tür uygulamaların önem kazanması, bu pillerin üretim hacminde artışa neden olurken, aynı zamanda güneş pili fiyatları da önemli oranda düşmüştür. 1973' de bir silikon güneş pili her watt başına 3 dolara üretilmeye başlanmıştır. Ama bu fiyat da, diğer elektrik üreten kaynaklara göre hala çok yüksekti. 1970' de Güneş Enerjisi Derneği kurulmuştur (Solar Power Corporation). 5 yıl sonra Solec Internatiol ve Solar Tecnology Internatinal kurulmuştur.

1980-günümüze: Fotovoltaiklerin gelişimi, yeni teknolojiler

1980'lerin başında ikinci petrol krizi, fotovoltaik pillere olan ilgiyi arttırmıştır. Yeni malzeme teknolojileri pilot üretim safhasında değerlendirilmesi ile fiyatların daha fazla düşmesine imkan sağlamıştır. Organik materyaller esnek olmaları kadar ucuz işleme yöntemleri nedeniyle de uygulamalarda kullanılmaktadırlar. Organik materyallerin bu ilgi çekici özellikleri boya duyarlı güneş pillerine yeni bir yaklaşım getirmiştir. Bu avantajlarından dolayı günümüzde organik malzemeler kullanılarak "Organik Boya Sensörlü Güneş Pilleri" ve "Plastik güneş pilleri" yoğun olarak çalışılmaktadır. Bölüm 3.2 ve Bölüm 3.3'de bu iki teknoloji ayrıntılı bir şekilde tartışılmıştır.

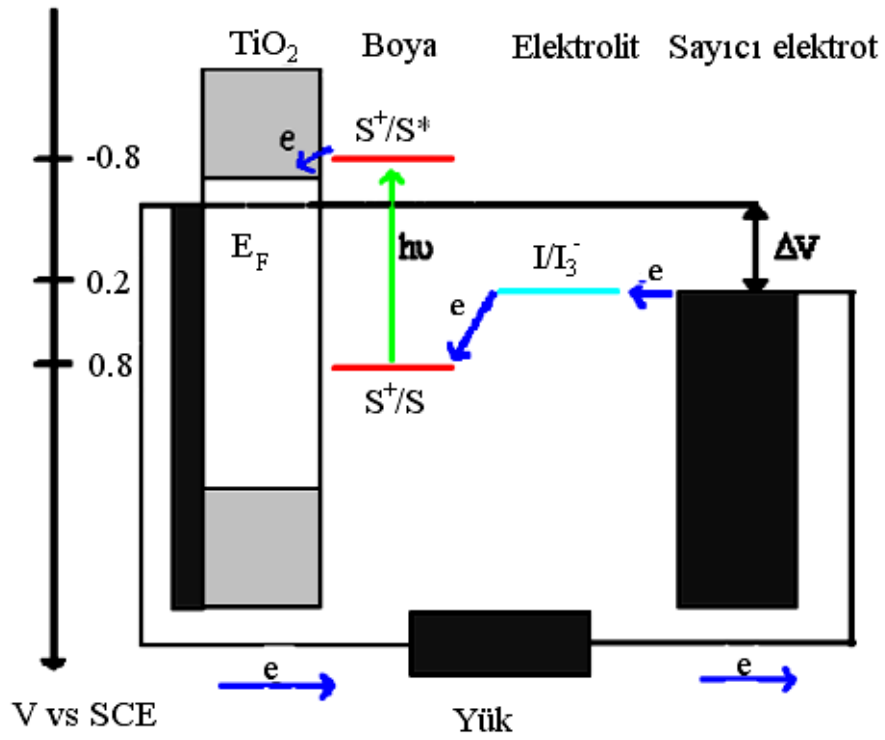
3.2. Organik Boya Sensörlü Güneş Pilleri

Teknolojisi daha basit prosedürlere dayanan ve anorganik güneş pillerinin aksine daha düşük sıcaklıklarda üretilen organik boya sensörlü TiO_2 güneş pilleri yapılırken fotosentez mekanizmasından yararlanılmıştır. Bu mekanizmaya göre, klorofilin temel düzeyinden uyarılmış düzeyine güneş ışığı ile uyarılan elektron, membran yüzeyinden aktararak ilk önce su oluşumunda kullanılır, daha sonra oluşan su parçalanarak O_2 ve H^+ üretir ve 1 elektron klorofilin temel düzeyine transfer olarak döngüyü tamamlamış olur.



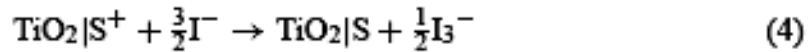
Şekil 3.1 Klorofilin ışık ile etkileşimi ve fotosentez ile oksijen üretimi.

Organik boya sensörlü TiO_2 güneş pili başlıca beş tabakadan oluşmaktadır. En dışta indium katkılı kalay oksit vardır ve üzerine TiO_2 ile organik boya kaplanmıştır. Bu boya I^-/I_3^- elektrolit ile Al veya Au gibi iş fonksiyonu düşük bir metal ile iletim halindedir. Bu bilgiler ışığında organik boya sensörlü TiO_2 güneş pilinin şekli aşağıdaki gibidir.

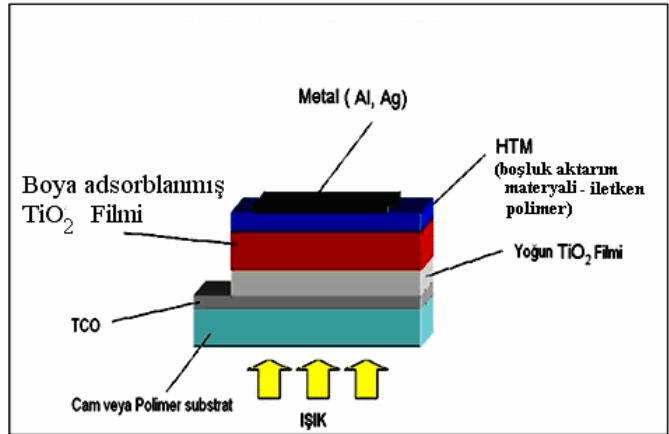
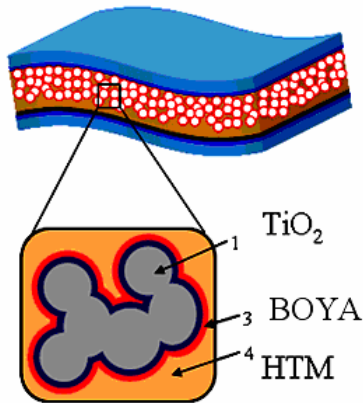
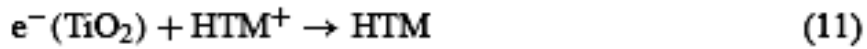
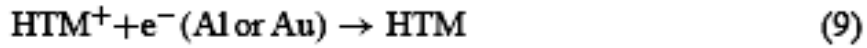


Şekil 3.2 Organik Boya Esaslı TiO₂ organik güneş pili şeması.

Burada; güneş ışığıyla organik boyanın temel düzeyinden uyarılmış düzeyine geçen elektron, TiO₂ tabaka vasıtasıyla, indiyum kalay oksit (İTO) yüzeyinden iş fonsiyonu düşük metalin temel enerji düzeyine transfer olur ve I⁻/I₃⁻ elektrolit ile organik boyanın temel düzeyine geçerek elektrik devresini tamamlar. Burada önemli olan nokta, tabakaların temel hal (HOMO) ve uyarılmış hal enerji düzeylerinin (LUMO) birbiriyle uyumlu olmasıdır. Bu süreçte gerçekleşen reaksiyonlar aşağıdaki gibidir:



Organik güneş pilleri sürekli ışığa maruz kaldıkları için ısı ve ışığa karşı dayanıklı olmak zorundadırlar. Elektrolit kullanılan I^-/I_3^- asetonitril gibi uçucu bir çözücünde çözünerek hazırlandığı için, zamanla çözücü ortamdan uzaklaşmakta ve pil işlevini kaybetmektedir. Bu tür dezavantajlardan dolayı son zamanlarda yapılan çalışmalar sonucunda katı elektrolit içeren plastik organik güneş pilleri geliştirilmiştir. Burada ara yüzeyde I^-/I_3^- yerine boşluk aktarım materyali (HTM) olarak iletken polimer kullanılmaktadır. Gerçekleşen reaksiyonlar aşağıdaki gibidir:



Şekil 3.3 Katı hal boya sensörlü Organik Güneş Pili'nin şeması.

Burada; iletken polimer olarak politiyofen gibi üzerinde heteroatom bulunduran iletken polimerlerin yanında, son zamanlarda en yaygın olarak triarilamin türevleri ve bunların dendrimerik ve polimerik ürünleri yaygın olarak kullanılmaktadır (Johansson ve diğ., 2007).

Organik boyalar konusunda en yüksek verimler, yapısında karboksil grubu içeren Rutenyum bipiridil bileşiklerinden elde edilse de, son zamanlarda karbazol içeren boyalar kullanılarak yapılan organik boya sensörlü TiO_2 güneş pillerinde oldukça umut verici sonuçlar elde edilmiştir.

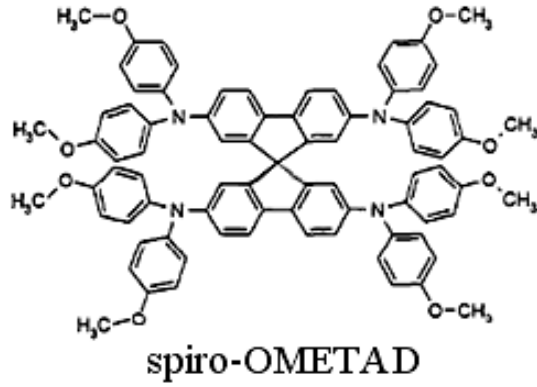
1980'lerin başında fotoelektrot duyarlılığı yeniden önem kazanmasıyla, boya TiO_2 gibi bir anorganik yarı iletken yüzeyine kimyasal olarak adsorbe olursa çok verimli bir şekilde elektrik elde edilebileceği düşüncesi ortaya atılmıştır (Dareedwards ve diğ., 1980; Tsubomura ve diğ., 1976; Clark ve diğ., 1977). Yarı-iletken yüzeyine partiküllerin dağıtılması ile gerekli arayüzey sağlanarak bu düşüncenin uygulaması gerçekleştirilmiştir (Duonghong ve diğ., 1984). TiO_2 'in bu özelliklere sahip bir yarı iletken olduğu ve güneş pillerinde kullanılabileceği keşfedilmiştir. TiO_2 , fiyatının düşük olması, toksik olmaması ve kolay işlenebilirlik gibi özelliklerinden dolayı, fotokimya ve fotoelektrokimya alanında birçok avantaja sahiptir. 1991 yılında, karboksil grubuna sahip Rutenyum bipiridil komplekslerinin, $-\text{COOH}$ grubu üzerinden kimyasal olarak TiO_2 yüzeyine tutturulması ve elektron çevrimi için elektro-donor sıvı elektrolit kullanılması (I^-/I_3^-) ile, %7,1 gibi yüksek bir verimle organik boya sensörlü güneş pili üretilmiştir (O'Regan ve Gratzel, 1991). Bu verim benzer tür konfigürasyonlar ile 2005 yılında %11 civarlarına kadar yükseltilmiştir. Elektrolit olarak I^-/I_3^- kullanılmasıyla boya sensörü organik güneş pillerinde yüksek verim elde edilen Rutenyum bipiridil bileşiklerinin bazıları ve elde edilen verimler Tablo 3.1'de gösterilmektedir (Kroon ve diğ., 2007).

Tablo 3.1. Organik boya sensörlü TiO₂ güneş pili yapımında kullanılan bazı Rutenyum polipiridil bileşikleri ve elde edilen verimler

Sentezlenen Molekül	Elde edilen Verim
Z-907	% 6,0 (Wang ve diğ. 2004)
Z-910	%10,2 (Zakeeruddin ve diğ. 2004)

K-19	%7,0 (Wang ve diğ. 2004)
N-719	%11,18 (Nazeeruddin ve diğ. 2003)
1 X = NCS 3 X = Cl	%7,3 (Ono ve diğ., 2008)

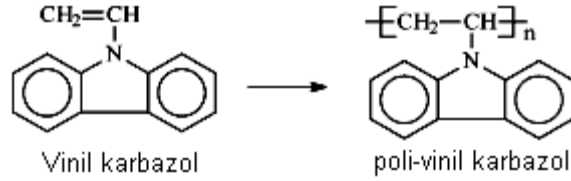
1998’ de Gratzel ve diğ. (1998) elektro-donor olan sıvı elektrolit yerine ilk kez katı hal organik boşluk aktarım materyali kullanmıştır. Günümüzde bu teknolojiyle üretilen güneş pillerinde spiro-OMETAD molekülü ile %4’lük verimlere ulaşılabilmiştir (Gratzel ve diğ., 1998). Son dönemlerde çalışılmakta olan, katı hal organik güneş pillerinin verim değerleri çok yüksek olmamasına rağmen, kararlılıklarından dolayı daha fazla tercih edilmektedirler.



Son zamanlarda ucuz ve kolay elde edilişleri, kolaylıkla radikal katyon (polaron) oluşturabilmeleri, yüksek yük transfer mobilitelerinin yanında, yüksek termal ve fotokimyasal kararlılıklarından dolayı karbazol içeren polimerler organik fotavoltaik sistemlerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Karbazol, difenil amine oldukça benzemesine rağmen, düzlemsel yapısından dolayı difenil aminden üstün özellikleri mevcuttur. Karbazol ayrıca 3,6 ve 2,7 pozisyonlarının yanında N-pozisyonundan da kolaylıkla fonksiyonlandırılabilir ve bu şekilde polimerik sistemlerin ana zincirlerine ya da yan zincirlerine kolaylıkla bağlanabilir (Watanabe ve diğ., 2000).

Karbazol içeren polimerlerin geçmişi 1950’li yıllara dayanmaktadır. Polivinilkarbazol ilk kez Hoegl diğ. (1965) tarafından 1957 yılında sentezlenmiş ve polimer zincirinde elektro-donör olarak davranan karbazol grubunun fotoiletkenliğinin yeterli düzeyde olması sebebiyle, elektrofotografide önemli kullanım alanlarına sahip olabileceği saptanmıştır (Hoegl, 1965). Bunu takiben 1970 yılında IBM firması kendi ürettiği fotokopi makinalarında bu bileşiği fotoiletken

olarak kullanılmasıyla ticari anlamda ilk kez karbazol içeren polimerler kullanıma girmiştir. Bu tarihten sonra birçok karbazol içeren polimer sentezlenmiş ve patentleri alınmıştır. Günümüzde karbazol içeren polimerlerin organik ışık yayan diyotlar, fotovoltaiik sistemler, fotorefraktif materyaller ve organik elektrolüminesans malzemelerde önemli kullanım alanları bulunmaktadır (Grazulevicius ve diğ., 2003).



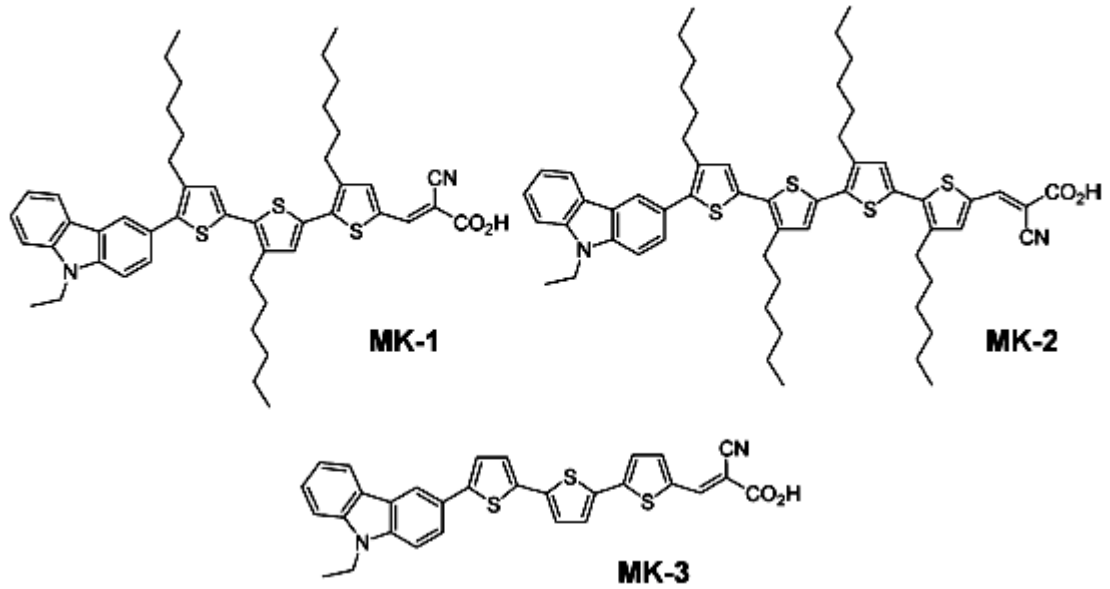
Karbazol içeren polimerlerin fotovoltaiik sistemlerde yaygın olarak kullanılması aşağıdaki beş sebebe dayanmaktadır (Grazulevicius ve diğ., 2003).

- Karbazol molekülü çok kolay bir şekilde radikal katyon (boşluk) oluşturur ve bu hali oldukça kararlıdır
- Bazı karbazol türevleri yüksek derecede yük taşıma kapasitesine sahiptir.
- Karbazol bileşiğine farklı yan gruplar kolayca takılabilir.
- Karbazol içeren bileşikler yüksek termal ve fotokararlılığa sahiptir
- Karbazol bileşiği ucuzdur ve çok kolay şekilde elde edilebilir

Son yıllara kadar boya sensörlü organik güneş pili teknolojisinde karbazol içeren donör-akseptör tipi moleküller kullanılarak bu zamana kadar en yüksek verim elde edilmiş olan Rutenyum-bipiridil komplekslerinden elde edilen verimlere oldukça yaklaşmıştır.

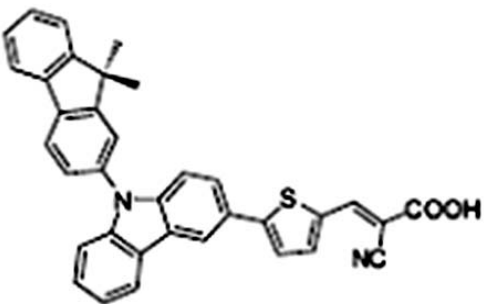
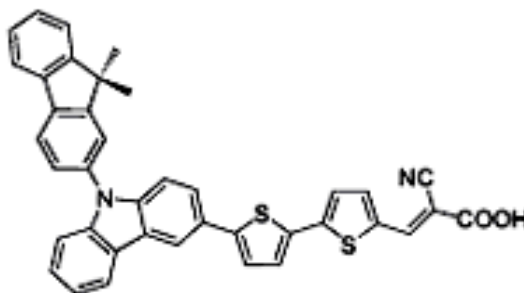
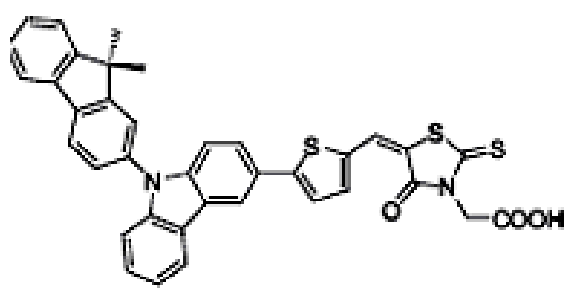
Hara ve çalışma grubu tarafından 2006 yılında yapılan çalışmada aşağıda formülleri gösterilen üç adet karbazol içeren donör-akseptör tipi oligomerik molekül sentezlenmiş ve sentezlenen moleküllerin organik güneş pilleri üzerine uygulamaları sonucunda %7,2 gibi çok yüksek değerlere ulaşılmıştır (Hara ve diğ., 2006). Aynı

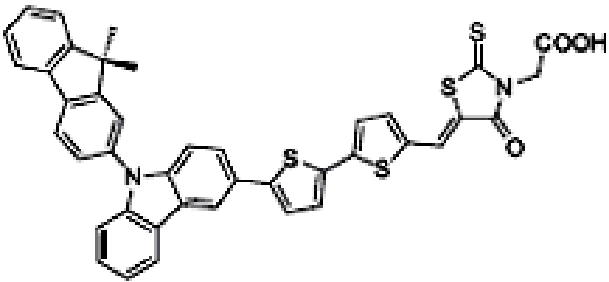
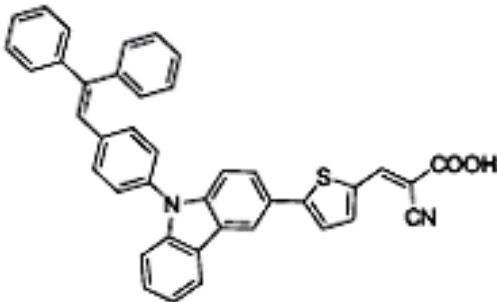
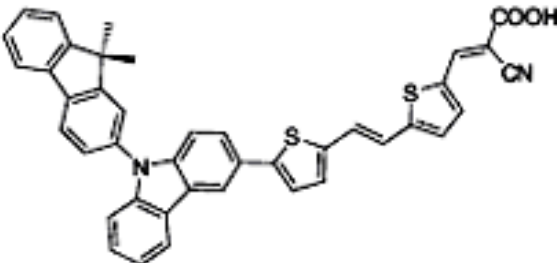
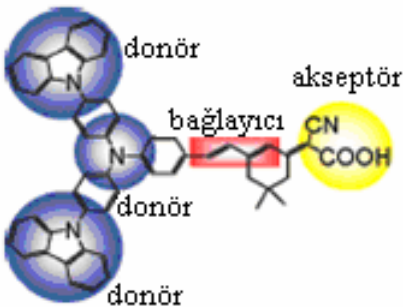
grubun 2008 yılında yaptığı bir başka çalışmada ise, sentezlenen yapılar üzerine farklı alkil zincirleri modifiye edilerek, organik güneş pili performansları artırılmış ve verim %8,3 gibi yüksek bir değere çıkartılmıştır. Sentezlenen yapılar aşağıda gösterilmiştir (Hara ve diğ., 2008).



Son yıllarda literatürde, boşluk aktarım metaryali (HTM) olarak I/I_3^- kullanılarak elde edilen, karbazol içeren benzer tür yapılara ait verimler Tablo 3.2’de görülmektedir.

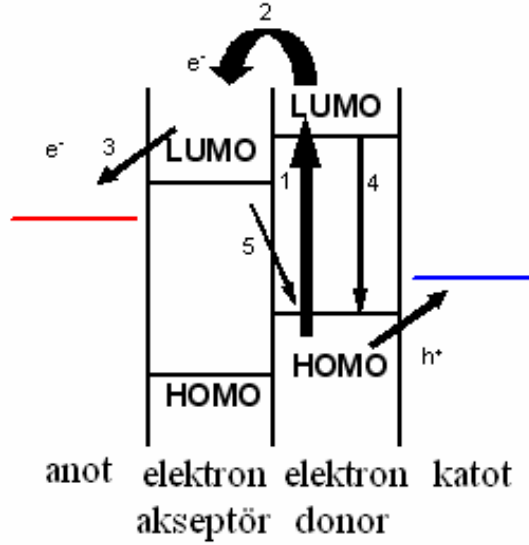
Tablo 3.2. Organik boya sensörlü TiO₂ güneş pili yapımında kullanılan bazı Karbazol bileşikleri ve elde edilen verimler

Sentezlenen Molekül	Elde edilen Verim
 JK-24	%5,02 (Kim ve diğ., 2007)
 JK-25	%5,15 (Kim ve diğ., 2007)
 JK-26	%1,79 ((Kim ve diğ., 2007)

 JK-27	%0,55 (Kim ve diğ., 2007)
 JK-28	%3,87 (Kim ve diğ., 2007)
 JK-29	%3,76 (Kim ve diğ., 2007)
	% 6,02 (Ning ve diğ., 2008)

3.3. Plastik Güneş Pilleri

Plastik güneş pilleri anot ve katot arasında elektron transferi yapabilecek elektro-donor ve elektro-akseptör olan iki tabakadan oluşur (Şekil 3.3).



Şekil 3.4. Plastik Güneş pilinin şematik gösterimi.

Birinci basamakta ışık elektrodonor tabaka tarafından (genellikle iletken polimer) absorblanarak, bir elektron, en yüksek enerjili dolu orbitalden (HOMO) en düşük enerjili boş orbitale (LUMO), bir uyarılmış hal kompleksi oluşturarak geçmektedir [Şekil 3.4 (1)]. İkinci basamakta ise bu süreci, uyarılmış hal kompleksleri oluşturan yüklerin ayrılması takip etmelidir [Şekil 3.4 (2)]. Bu basamak, fotovoltaiik aygıtlarda güneş ışığının elektrik enerjisine dönüşümünde anahtar basamaklardan biridir. Birçok organik güneş pilinde, yükler ışık etkili elektron transferi ile oluşmaktadır. Bu reaksiyonda, bir elektron vericiden (bir p-tipi yarıiletken) bir elektron alıcıya (bir n-tipi yarıiletken) elektron transfer olur. Verimli bir yük oluşumu için yük ayrımının, ışıkla uyarılmadan sonra termodinamik ve kinetik açıdan tercih edilen yol olması önemlidir. Elektronun, uyarılmış haldeki elektron vericiden daha elektronegatif alıcıya transferi, bu durum sadece enerjistik olarak tercih edilebilir olduğu zaman mümkündür. Bu nedenle, absorblanan fotonun enerjisinin, yük ayrışmasının oluşumunda kullanımı ve fluoresans, ışımasız enerji kaybı, sistem içi enerji dönüşümü ya da sistemler arası geçiş [Şekil 3.4 (4)] gibi süreçlerde kaybedilmemesi önemlidir. Ek olarak, yük ayrımı halinin kararlı olması

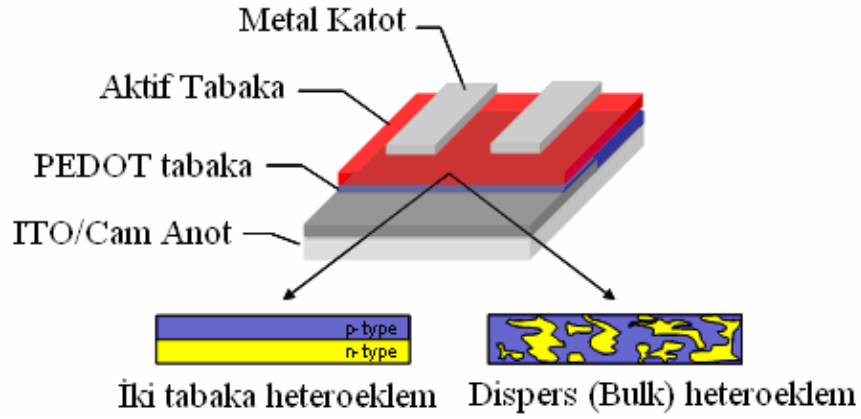
da önemlidir. Böylece ışıqla üretilen yükler elektrotlardan birine göç edebilirler [Şekil 3.4 (3)]. Bu nedenle geri elektron transferi [Şekil 3.4 (5)] mümkün olduğunca yavaşlatılmalıdır. Boşluk anota ulaşmalıdır ve aynı zamanda elektron da katota ulaşmalıdır. Yük ayrımını sağlamak için, elektrotların asimetrik iş fonksiyonu ile elde edilen bir elektrik alanına ihtiyaç vardır. Bu asimetrinin nedeni, elektron akışının düşük iş fonksiyonlu elektrottan yüksek iş fonksiyonlu elektrota doğru tercihli olmasındandır.

3.3.1 Tek tabaka plastik güneş pilleri

Birinci nesil polimerik güneş pilleri farklı iş fonksiyonlarına sahip iki metal elektrot arasında tek tabaka organik katmandan oluşmakta idi (Weinberger ve diğ., 1982; Glenis ve diğ., 1986). İş fonksiyonlarındaki fark, yük taşıyıcıların kontak noktalarına doğru yönelimlerini hızlandıran elektrik alanı sağlamaktadır. Bu elektrik alan, ışıqla oluşan uyarılmış hal kompleksini bozmak için nadiren yeterlidir. Uyarılmış hal kompleksi organik tabakada kontağa varana kadar difüze olmak yerine ya farklı yükler oluşturarak bozunabilir ya da rekombinasyona uğrayabilir. Uyarılmış hal kompleksi difüzyon mesafesi kısa ise (organik malzemeler için 1-10 nm arası), bu kısa mesafede oluşan uyarılmış hal kompleksleri, devrede oluşan akıma katkıda bulunur (Halls ve diğ., 1996). Eksiton difüzyonu bu tür aygıtlarda yük taşıyıcı oluşumunu sınırlar. Bu şekilde polifenilenvinilen (PPV) ile yapılan tek tabaka güneş pilleri beyaz ışıql altında %0,1 den düşük verimler vermiştir (Karg ve diğ., 1993).

3.3.2. Çift tabaka heteroeklem plastik güneş pilleri

Çift tabaka heteroeklem polimerik güneş pillerinin katmanları Şekil 3.4' de gösterilmiştir. Aktif tabakanın (donor ve akseptör molekül) kaplanma durumuna göre, iki tabaka heteroeklem olmak ve dispers (bulk) heteroeklem üzere iki şekilde hazırlanabilirler.



Şekil 3.5. Çift tabaka heteroeklem polimerik güneş pillerinin katmanları.

Çift tabakalı heteroeklem plastik güneş pillerine geçiş bu teknoloji için için en büyük adımlardan biri olmuştur (Tang, 1986). Bu yöntemle hazırlanmış olan ilk güneş pili bakır ftalosiyanın ve tetrakarboksilik asit türeviyle yapılmış ve % 0,95 verim elde edilmiştir. Bu buluşun ardından konjuge polimerlerde bu tür aygıtlarda incelenmeye başlanmış ve 1993'te Sarıçiftçi ve diğ.'nin (1993) "ultra fast photoinduced charge transfer from conjugated polymers onto fullerenes" (konjuge polimerlerden fullerene'lere ultra hızlı ışık etkili yük transferi) buluşlarıyla hızlanmıştır (Sarıçiftçi ve diğ., 1993). Spin kaplama tekniği ile kaplanmış poli[2-metoksi-5-(-2'-etil-hekziloksi)-1,4-fenilen vinilen] (MEH-PPV) üzerine C₆₀-fulleren'in buharlaştırılmasıyla hazırlanan pil, konjuge polimer güneş pillerinin ilk uygulamasıdır (Sarıçiftçi ve diğ., 1993). Bu pilde MEH-PPV görünür ışığı absorblamak ve uyarılmış hal kompleksinin arayüzdeki ayrışmasından sonra boşlukları İTO elektroda taşınması için kullanılmıştır. Elektron ilgisi konjuge polimerden daha fazla olan C₆₀, elektronları kabul eder ve Al elektroda iletir. Bu malzemelerle üretilen ilk pil için verim % 0,1 olarak bulunmuş fakat daha sonra yapılan iyileştirmelerle, % 1,9 gibi, o zamana göre yüksek bir verim değerine ulaşılmıştır.

Bu yöntemle hazırlanan pillerde (iki tabaka heteroeklem) eksiton ayrışmasının, heteroeklem güneş pillerinde p- (donör) ve n- (akseptör) tipi malzemelerin ara yüzünde daha fazla olduğu, bu nedenle uyarılmış hal kompleksinin ara yüzeyde, difüzyon mesafesi içinde oluşması gerektiği açıkça görünmüştür. Burada difüzyon mesafesi 10 nm'dir ve bu da ışığı absorblayan tabakayı sınırlandırmıştır (Geens ve

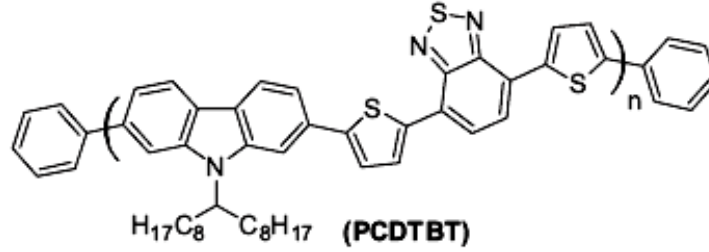
diğ., 2002). Fakat çoğu organik yarı-iletkenin yeterli ışığı absorblayabilmesi için kalınlığının 100 nm olması gerekmektedir. Daha kalın film, ışık absorbsiyonunu arttırır ancak, uyarılmış hal komplekslerinin sadece küçük bir bölümü ara yüze ulaşır ve ayrışır. Organik fotovoltaiiklerdeki devrimsel gelişme 1990'ların ortasında, elektron verici ve alıcı malzemenin birlikte kaplandığı ve böylece genişletilmiş arayüz bölgesinin elde edildiği, disperse (dağınık) heteroeklemin sunulmasıyla başlamıştır. İlk olarak, Yu, MEH-PPV ve C₆₀ karışımı ile yapılmış ve %2,9'luk monokromatik dönüşüm verimi elde edilen güneş pilini rapor etmiştir (Yu ve diğ., 1995). Elektron alıcı malzeme (6,6)-fenil C₆₁ bütirik asit metil ester (PCBM), elektron verici malzeme de başka bir PPV türevi, poli-[2-(3,7-dimetiloktiloksi)-5-metiloksi]-*p*-fenilenvinilen (MDMO-PPV) olarak değiştirilerek optimizasyon yapılmış ve pil veriminde %3'e ulaşılmıştır (Muntes ve diğ., 2002).

Aynı tarihte, polimer/polimer "bulk" heteroeklem güneş pillerine ait ilk raporlar, poli(2,5,2',5'-tetrahekziloksi-7,8'-disiyanodi-*p*-fenilenvinilen) (CN-PPV) (elektro-donör) ve MEH-PPV (elektro-akseptör) ile yayınlanmıştır (Yu ve diğ., 2002; Halls ve diğ., 1995). Daha sonra bir çok polimer/ polimer kombinasyonları denenmiş fakat performanslar, genelde elektro-akseptör polimer uygun olmadığından, daha düşük olmuştur (Zhang ve diğ., 2003). Bu da tamamen polimer bir güneş pili yapmak için uygun elektro-akseptör polimer araştırmaları yapılması gerekliliğini ortaya çıkarmıştır.

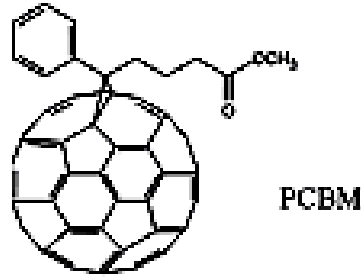
Disperse heteroeklem aygıtlarında morfoloji kontrolünün kritik bir nokta olduğu açıktır (Hoppe ve diğ., 2006). Faz dağılımının derecesi çözücü seçimine, buharlaşma hızına, çözünürlüğe, elektro-donör ve elektro-akseptör malzemelerin karışabilirliğine, vs bağlıdır. Şu ana kadar morfolojinin optimizasyonunda en ümit verici sonuçlar yine poli-3-hekzil-tiyofen (P3HT) ($E_g = 1.8$ eV) ve fulleren türevleri ile elde edilmiştir.

Literatürde, tez çalışmasındaki sentezlerde kullanılan, karbazol, tiyofen ve perilen molekülleri içeren polimerlerle ilgili bazı örnekler mevcuttur. (Chen ve diğ., 2005).

Leclerc ve diğ. (2007) tarafından yapılan çalışmada, karbazol içeren donör-akseptör tipi yeni tür bir iletken polimer sentezi gerçekleştirilmiş ve cam/İTO/PEDOT:PSS/PCDTBT-PCBM (1:4)/Aluminyum sistemiyle hazırlanan organik güneş pilinden % 3.6 gibi yüksek bir verim elde edilmiştir (Leclerc ve diğ., 2007).

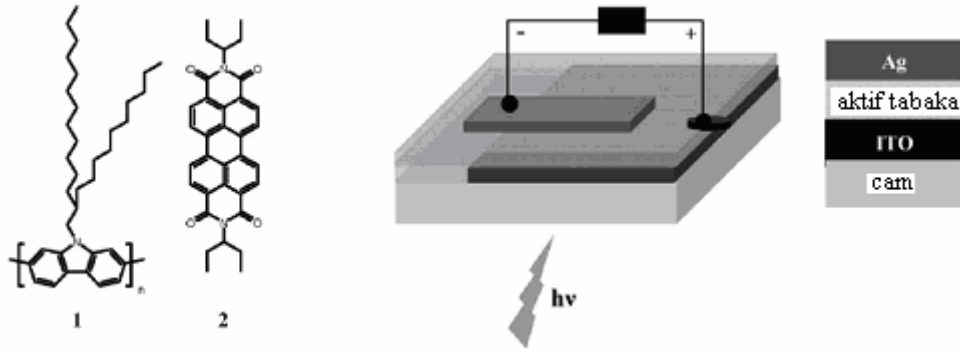


Donör-akseptör tipi polimer

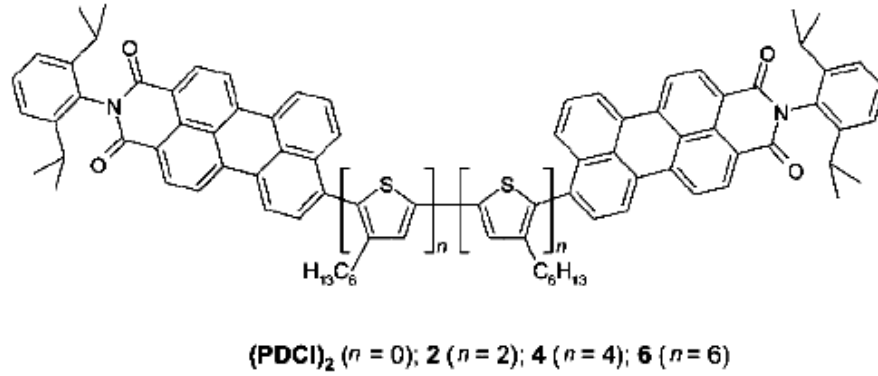


Akseptör molekül

Bu konuda yapılan çalışmalardan bir diğeri de Mullen ve diğ. (2006) tarafından yapılan çalışmadır. Bu çalışmada aktif tabakada donör olan poli-2,7-karbazol ile akseptör olan perilentetrakarboksidimid bileşiklerinin kullanılması sonucunda %16 gibi literatüre göre çok yüksek bir kuantum verimi elde edilmesine karşın pil verimi %0,6 larda kalmıştır. PCBM ile literatürde yüksek verimlere ulaşılmasına karşın, elde edilen sonuç katı hal organik güneş pillerinde akseptör tabakada kullanılan perilendimid türevleriyle umut verici bir verimdir (Mullen ve diğ., 2006).



Beaurle ve diğ. tarafından yapılan bir başka çalışmada tiyofen ve perilen içeren Donor-akseptör tipi moleküller sentezlenmiştir. Yapıda tiyofen grupları basamak basamak uzatılarak molekülün HOMO seviyesi ayarlanmıştır. Yapılan organik güneş pili denemelerinde Akseptör tabakada PCBM kullanılarak %0,2 verim elde edilmiştir (Baeuerle ve diğ., 2006).



BÖLÜM 4

DENEYSEL ÇALIŞMALAR VE SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

4.1. Denemelerde Kullanılan Sarf Malzemeleri

Perilen-3,4:9,10-tetrakarboksilik dianhidrit (PDA), tiyofen, Ni(dppp)Cl₂, 2-etilhekzilamin, imidazol (C₃H₄N₂), 4-*tert*-bütilfenol, tiyoniklorür (SOCl₂), ferrosen (Fc), 2-tiyofenkarbaldehit, 1,4-fenilendiamin, etilmagnezyum bromür (C₂H₅MgBr), 2,5-dimetil-1,4-fenilendiamin, benzidin, ter-bütilklorür (C₄H₉Cl), karbazol, 4-iyodonitrobenzen, bakır tozu (Cu), Paladyum/Aktif karbon (Pd/C), iyot (I₂), susuz demir(III) klorür (FeCl₃), tetrabütilamonyum hekzaflorofosfat (TBAPF₆), hidrazinmonohidrat (NH₂NH₂H₂O), potasyum karbonat (K₂CO₃), susuz Mg(SO₄)₂, NaCl, KOH, NaOH, CaCl₂(susuz), potasyum iyodür (KI), yapılan kimyasal sentezlerde reaktif olarak kullanılmış, Fluka, Meck, Aldrich ve Alfa Aesar firmalarından temin edilmiştir.

Glasiyel asetik asit (CH₃COOH), *N,N*-Dimetilformamid (DMF), benzen (C₆H₆), piridin (C₅H₅N), kloroform (CHCl₃), diklorometan (CH₂Cl₂), asetonitril (MeCN), etanol(EtOH), metanol (MeOH), 2-propanol (PrOH), tetrahidrofuran (THF), etil asetat (EtAc), toluen (C₆H₅CH₃), nitrobenzen, trietil amin, karbon tetraklorür (CCl₄), sülfürik asit (H₂SO₄), hidroklorik asit (HCl), dimetilsülfoksit (DMSO), etil asetat (CH₃COOC₂H₅), *tert*-bütanol, dietil eter (C₄H₁₀O), aseton (CH₃COCH₃) reaksiyonlarda çözücü olarak kullanılmış ve Merck firmasından temin edilmiştir.

4.2. Denemelerde Kullanılan Analiz Yöntemleri

4.2.1. Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi (FT-IR)

Perkin Elmer Spektrum-One model spektrofotometre, yapılan reaksiyonların takibi için kullanılmıştır. Reaksiyon sonucunda oluşan ürünlere bağlı olarak molekülün yapısında meydana gelen değişiklikler (yeni bağ oluşumu ve bağların kaybolması) bu yöntemle kolaylıkla belirlenmiştir.

4.2.2. ¹H-NMR spektroskopisi

Bruker Avance DPX-400 model NMR cihazından alınan veriler sonucunda, çıkış bileşiklerinin ve sonuç ürünlerinin yapıları ayrıntılı olarak aydınlatılmıştır. Ölçümler CHCl₃-*d* (dötero-kloroform) veya DMSO-*d*₆ (dötero-dimetilsülfoksit) çözücü varlığında 25 °C’de TMS (teterametil silan) iç standart kullanılmasıyla alınmıştır.

4.2.3. Termogravimetrik analiz (TGA)

Perkin Emler Diamond termal analiz sistemi kullanılarak yapılan ölçümlerde moleküllerin sıcaklığa karşı kütle kayıpları belirlenmiştir. Yapılan ölçümler, azot atmosferinde, 20-1000 °C arasında, sıcaklığın dakikada 10 °C arttırılması ile yapılmıştır. TGA ve DTG (TGA’nın 1. türev eğisi) eğrilerinden yararlanılarak moleküllerin maksimum kütle kayıplarının hangi sıcaklıklarda gerçekleştiği ($W_{max}T$), ilk olarak hangi sıcaklıkta bozunmaya başladıkları (T_{on}), %20 kütle kaybının (T_{20}) ve %50 kütle kaybının hangi sıcaklıklarda gerçekleştiği gibi, moleküllerin sıcaklığa karşı davranışları ile ilgili birçok veri tespit edilmiştir.

4.2.4. Büyüklükçe ayırma kromatografisi (SEC)

Shimadzu VP-10A model cihaz kullanılarak yapılan ölçümlerde polimerlerin sayıca ortalama molekül ağırlığı (M_n), ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı (M_w) ve buna bağlı olarak heterojenlik indeksi (PDI) değerleri belirlenmiştir. SEC analizleri için, 3,3 mm x 30 cm boyutunda SGX kolon (100 Å ile 7 nm çap aralığında dolgu materyali içeren), yürütücü faz olarak DMF/MeOH (v/v, 4/1, 0,4 ml/dak hızında) karışımı, polistiren standart ve refraktif indeks dedektör (RID) kullanılmıştır. Tüm ölçümler 25 °C sabit sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir.

4.2.5. Mor ötesi-görünür bölge absorpsiyon spektroskopisi (UV-Vis)

Perkin Elmer Lambda 25 model UV-Vis spektrofotometre, sentezlenen moleküllere ait çözelti fazındaki absorpsiyon geçişlerinin hangi dalga boyunda gerçekleştiği ve bu geçişlere bağlı olarak optik band boşluğu’nun (E_g) belirlenmesinde kullanılmıştır. Ölçümler 1 cm x 1 cm x 4 cm boyutunda kuartz

küvetlerde alınmış, çözücü olarak ise metanol (MeOH), kloroform (CHCl₃) veya DMF kullanılmıştır.

4.2.6. Mor ötesi-görünür bölge floresans spektroskopisi (UV-Floresans)

PTI-QMI model floresans spektrofotometre, sentezlenen moleküllerin belli dalga boyunda uyarılmaları sonucunda meydana gelen emisyon geçişlerine ait bantların gözlenmesinde kullanılmıştır. Özellikle UV-Vis spektrofotometreden alınan verilerle birlikte değerlendirilerek, sentezlenen donör-akseptör tipi polimerlerde meydana gelen elektron transferlerinin hangi mekanizma üzerinden gerçekleştiği konusunda önemli bilgiler elde edilmiştir.

4.2.7. Elektrokimyasal çalışma ünitesi

CH Instruments 660 B model elektrokimyasal çalışma ünitesi (potansiyostat-galvanostat) moleküllerin çözelti fazında uygulanan potansiyel karşısında molekülde meydana gelen yükseltgenme ve indirgenmelerin, hangi potansiyelde ve hangi mekanizma ile gerçekleştiğini belirlemede kullanılmıştır. Bu analizler vasıtasıyla elde edilen veriler kullanılarak sentezlenen bileşiklerin temel hal enerji seviyeleri (en yüksek enerjili dolu molekül orbitali-HOMO), uyarılmış hal enerji seviyeleri (en düşük enerjili boş molekül orbitali-LUMO) ve buna bağlı olarak elektrokimyasal bant boşluğu (E_g) değerleri hesaplanmıştır. Elektrokimyasal çalışma hücresinde, referans elektrot olarak Ag/AgCl, yardımcı elektrot olarak platin tel, çalışma elektrotu olarak çözelti fazında camsı karbon elektrot kullanılmıştır. Tüm çalışmalarda destek elektrolit olarak; asetonitril, kloroform/asetonitril karışımı ya da molekülün çözünürlük durumuna göre sadece kloroformda çözülmüş 0,1 M tetrabütilamonyumhekzaflorofosfat (TBAPF₆) çözeltisi kullanılmıştır. Ölçüm aralığı en geniş çözücü olmasından dolayı sentezlenen moleküller çözündükleri takdirde asetonitril ilk tercih edilen çözücü olmuştur. Her ölçümden önce destek elektrolit argon ile doyurulmuştur. Voltametrik tarama hızları deney koşuluna göre 25 mV/s ile 250 mV/sn arasında değişmiştir.

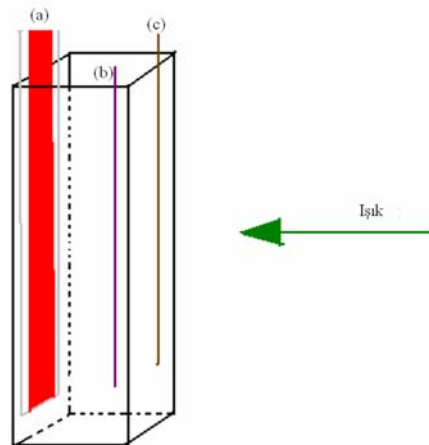
Elektrokimyasal polimerizasyon çalışmalarında ise çalışma elektrotu olarak Pt disk kullanılmasıyla polimerizasyon şartları belirlenmiş ve Pt disk yerine, İTO kaplı

şeffaf cam kullanılmasıyla, anodik bölgede ard arda tarama sonucunda polimer filmler elde edilmiştir.

4.2.8. Potansiyostat-“diyot array” dedektörlü uv-vis spektrofotometre sistemi

Analytic Jena Speedcord S600, model “diyot-array” dedektörlü UV-Vis spektrofotometrenin, çok hızlı (saniyede 10 ile 12 ölçüme kadar) ve gün ışığından etkilenmeden açık ortamda ölçüm alabilme gibi bazı üstün özellikleri vardır. Bu özelliklerinden dolayı elektropolimerizasyon sonucunda elde edilen polimerik filmlere uygulanan potansiyele bağlı olarak, nötral, yükseltgemiş ve indirgenmiş formdaki absorbsiyon bandlarındaki değişimler anlık olarak gözlenebilmiştir (spektro-elektrokimyasal çalışmalar).

Spektroelektrokimyasal hücre, UV-Vis absorbsiyon küveti (kuvarts) içerisine çalışma elektrotu olarak üzerine elektropolimerizasyon yoluyla iletken polimer kaplanmış İTO cam film, yardımcı elektrot olarak platin tel ve referans elektrot olarak gümüş tel kullanılmasıyla hazırlanmıştır. Hücrede destek elektrolit olarak, asetonitril’de çözölmüş 0,1 M tetrabütilamonyumhekzaflorofosfat (TBAPF₆) çözeltisi kullanılmıştır. Potansiyostata bağlanan hücre UV-Vis spektrofotometresinin ışık yoluna yerleştirilmiştir (Şekil 4.1).



Şekil 4.1. Spektroelektrokimyasal hücre (a) iletken polimer kaplı İTO/cam çalışma elektrotu (b) gümüş tel referans elektrot (c) platin tel yardımcı elektrot.

4.2.9. Elektrometre

Elektrometre ile sentezlenen iletken polimerlerin katı faz iletkenlik değerleri “dört nokta prob” tekniği kullanılarak saptanmıştır. Ölçümler direkt olarak polimer kaplı İTO/Cam yüzeyinden alınmış ve iyotla doplama sonucunda zamana bağlı meydana gelen iletkenlik artışları bu cihazla tespit edilerek grafiğe geçirilmiştir.

4.2.10. Atomik kuvvet mikroskobu (AFM)

Ambios QScope 250 model AFM, elde edilen polimerik filmlerin yüzey karakterizasyonu için kullanılmıştır.

4.2.11. Organik güneş pillerinin hazırlanması ve performans ölçümleri

Organik güneş pillerinin hazırlanması, Bölüm 3’de açıklandığı gibi, ileri teknoloji ve uzmanlık gerektirmektedir. Sentezlenen iletken polimerlere ait organik güneş pilleri Ege Üniversitesi Güneş Enerjisi Enstitüsünde uzman kişiler tarafından hazırlanmış ve performans ölçümleri alınmıştır. Organik güneş pillerinin hazırlandığı “glow box” sistemi Şekil 4.2.’de gösterilmektedir.



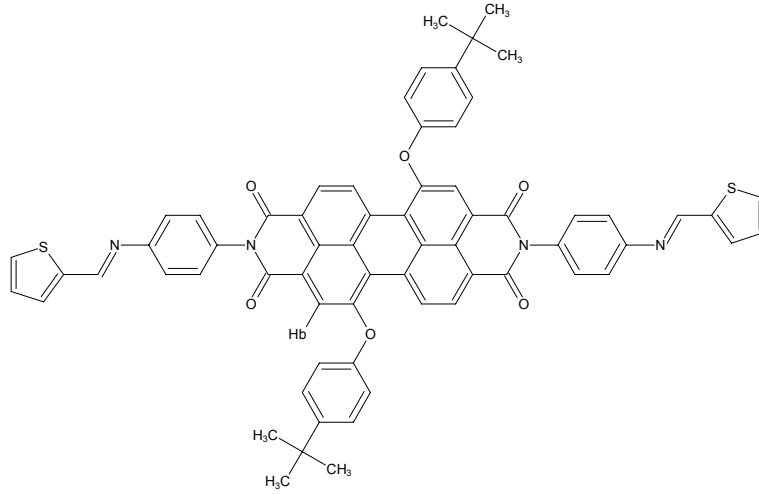
Şekil 4.2. Organik güneş pillerinin hazırlandığı “glow box” sistemi (Ege Üniversitesi-Güneş Enerjisi Enstitüsü).

4.3. İletken Polimerlerin Sentezi ve Karakterizasyonu

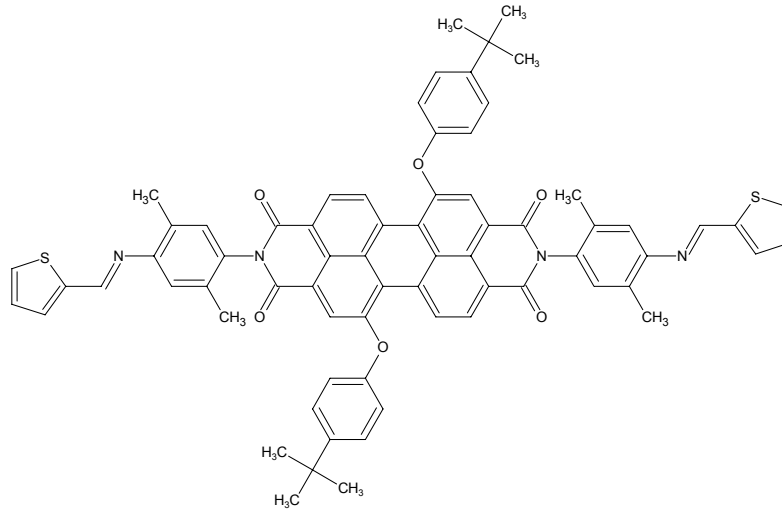
Yapılan literatür incelemesi sonucunda elde edilen bilgiler ışığında üç farklı türde [Tiyofen-Perilen (TP), Perilen-Karbazol (Per-Karb) ve Tiyofen-Karbazol (SNS-Karb)] polimer sentezi gerçekleştirilmiştir. Uygulanan sentetik prosedürler ve moleküllerin karakterizasyonları bu bölümde ayrıntılı bir şekilde verilmiştir.

4.3.1. Tiyofen-Perilen (TP) türü polimerlerin sentezi

Tiyofen-Perilen (TP) türü monomerlerin sentezi 4 basamakta gerçekleştirilmiştir. Kimyasal ve elektrokimyasal polimerizasyon yöntemleriyle polimerleştirilen moleküllerin yapıları aşağıda gösterilmektedir.



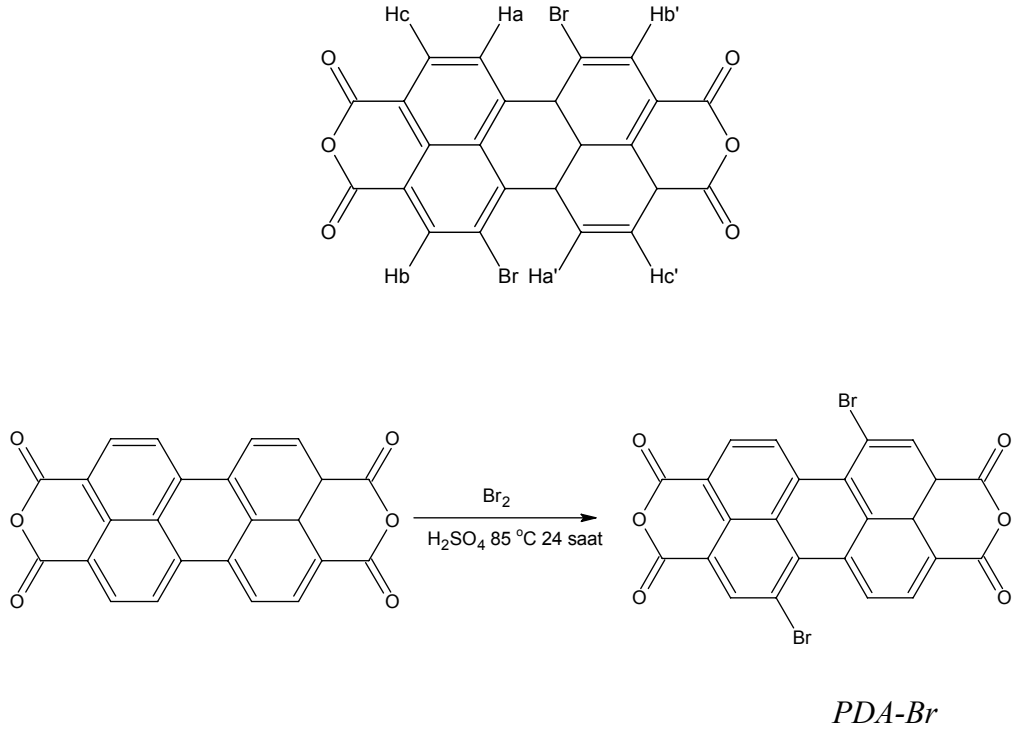
TP-1



TP-2



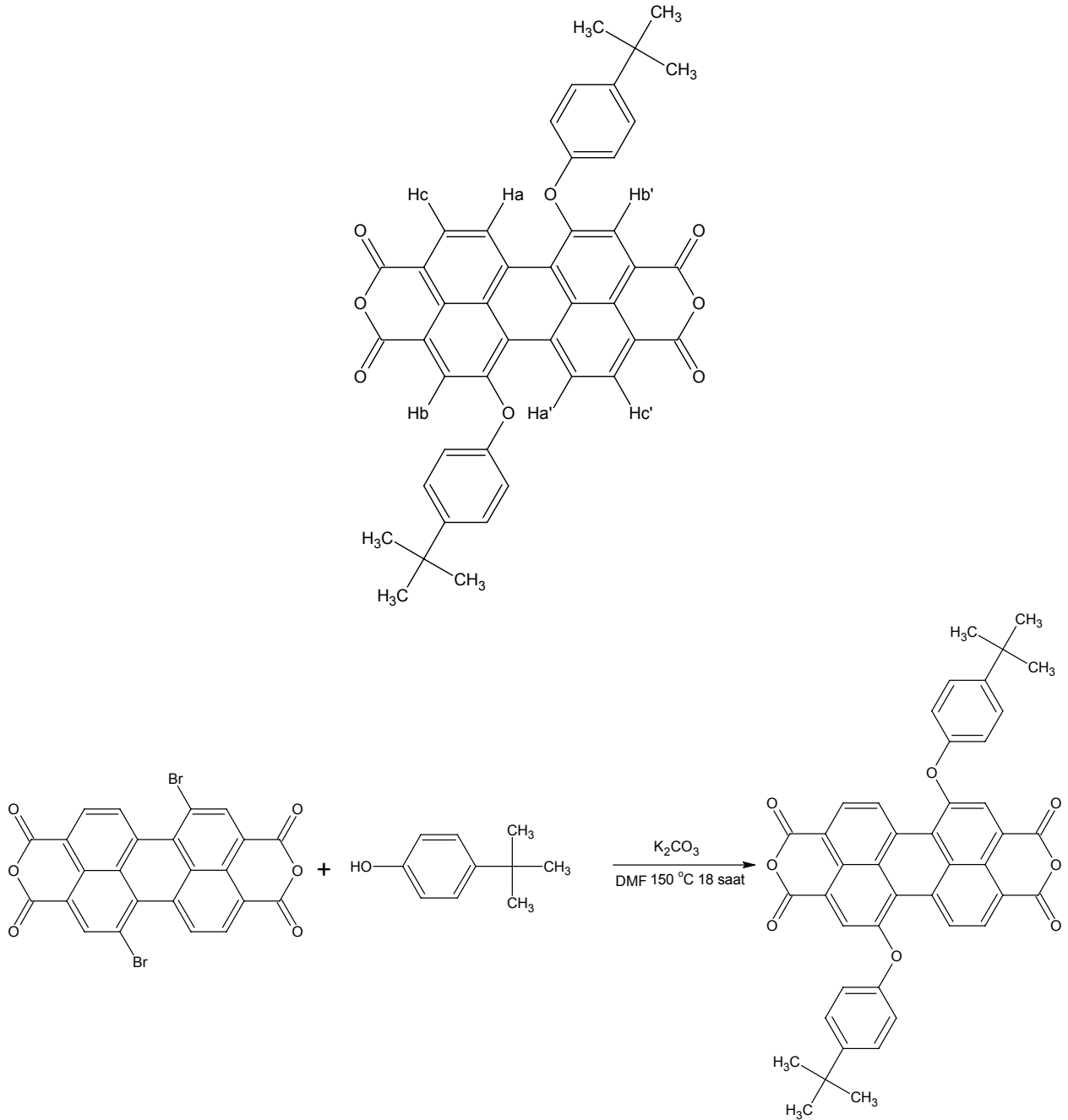
UV-Vis (λ_{max})(DMF): 389, 480 ve 510 nm. FT-IR (cm^{-1}): (C-H fenil) 3048; (C=O anhidrit) 1767, 1724; (C=C fenil) 1590, 1499 ve (C-Br) 803; 1H -NMR (DMSO- d_6): δ ppm, 8.97 (d, 2H, Ar- H_{aa}); 8.68 (s, 2H, Ar- H_{cc}); 8.47 (d, 2H, Ar- H_{bb})



4.3.1.2. 1,7-(4-*tert*-Bütilfenoksi)-perilen-3,4:9,10-tetrakarboksidianhidrit sentezi (TBF-PDA)

TBF-PDA sentezi Mataka ve ark. tarafından yapılan çalışmada rapor edilen yöntemle göre yapıldı (Mataka ve diğ., 2005). PDA-Br (4,01 g, 7,29 mmol), 4-*tert*-bütil fenol (4,30 g, 23,9 mmol) ve potasyum karbonat (4,75 g, 15,5 mmol) 230 ml *N,N*-dimetilformamid (DMF) içerisinde karıştırıldı ve 4 saat argon atmosferinde bir geri soğutucu altında 18 saat kaynatıldı. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutulduktan sonra ortama 80 ml soğuk asetik asit ve 100 ml su ilave edilerek ürün çöktürüldü. Çöken ham ürün süzüldü ve süzüntü nötr olana kadar su ile yıkandı. Vakumlu etüvde kurutulan ham ürün tartıldı ve saklama kabına alındı. (Elde edilen: 5,14 g Verim: %88)

UV-Vis (λ_{max}) ($CHCl_3$): 430, 531 and 592 nm. *FT-IR* (cm^{-1}): (C–H Fenil) 3059; (C–H alifatik) 2959, 2965; (C=O anhydride) 1759, 1732; (C=C, fenil) 1592, 1478. *¹H-NMR* ($CHCl_3-d$): δ ppm, 9.48 (d, 2H, Ar- H_{aa}); 8.55 (d, 2H, Ar- H_{cc}); 8.28 (s, 2H, Ar- H_{bb}); 7.41-6.79 (m, 8H, C–H ,aromatik); 1.35 (s, 18H, C–H alifatik)



4.3.1.3. *N*-4-Aminofenil sübstitüentli 1,7-(4-*tert*-bütilfonoksi)-perilen-3,4:9,10-tetrakarboksidiimit türevlerinin sentezi (PDI-1,PDI-2, PDI-3)

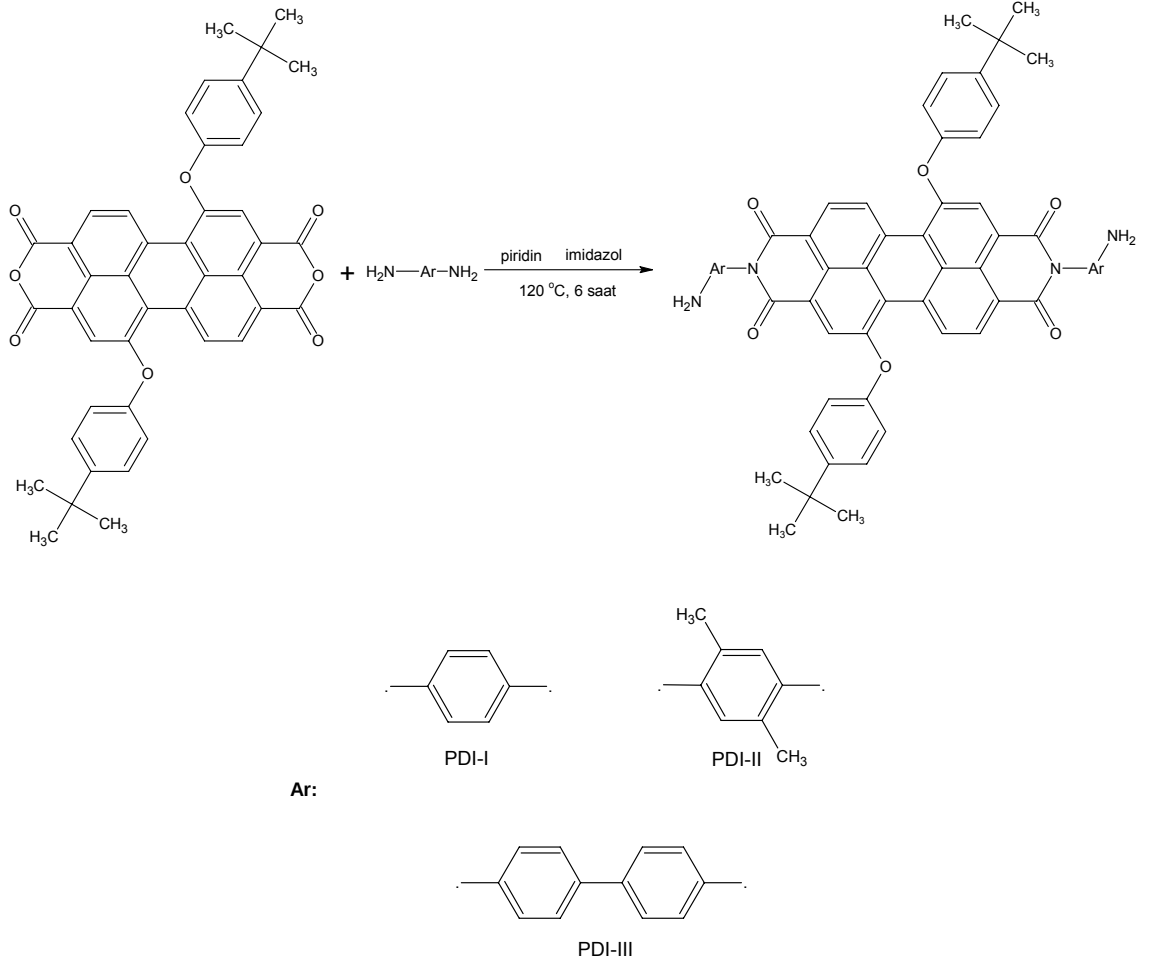
Diamino bileşiği (1,4-fenilendiamin, 2,5-dimetil-1,4-fenilendiamin, benzidin) (18 mmol) ve imidazol (5,16 g, 75,6 mmol) 50 ml kuru piridin içerisine katıldı ve Argon atmosferi altında 120 °C’de 30 dakika geri soğutucu altında karıştırıldı. Daha sonra TBF-PDA’nın (1,25 g, 1,8 mmol) 30ml piridindeki çözeltisi damla damla

ortama ilave edildi. Reaksiyon 8 saat 120 °C’de kaynatıldıktan sonra oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Karışıma 75 ml su, 90 ml CHCl₃ ve 30 damla HCl ilave edilerek ekstrakte edildi ve sulu fraksiyon ayrıldı. Ekstraksiyon işlemi CHCl₃ ile üç kez daha tekrarlandı. Tüm organik fraksiyonlar birleştirildi. Mg(SO₄) ile kurutulan karışımdan döner buharlaştırıcı yardımıyla kloroform uzaklaştırıldı ve elde edilen ürün nötralleşinceye kadar su ile yıkandıktan sonra kolon kromatografisi ile saflaştırıldı.

PDI-1, 1/10 MeOH/CHCl₃ çözücü sisteminde silika (SiO₂) ile saflaştırıldı, Elde edilen: 0,98 g , Verim %62; UV-Vis (λ_{max})(CHCl₃): 393, 512 and 548 nm. FT-IR (cm⁻¹): (-NH₂ amin) 3424, 3369; (C-H, fenil) 3059; (C-H alifatik) 2961, 2874; (C=O imit) 1699, 1661; (C=C fenil) 1591, 1505, 1478. ¹H-NMR (CHCl₃-d): δ ppm, 9.64 (d, 2H, Ar-H_{aa}’); 8.68 (d, 2H, Ar-H_{cc}’); 8.34 (s, 2H, Ar-H_{bb}’); 7.41-6.44 (m, 16H, C-H aromatik); 5.62 (2H -NH₂); 1.32 (s, 18H, C-H alifatik).

PDI-2, CHCl₃ çözücü sisteminde (SiO₂) silika ile saflaştırıldı, Elde edilen: 0.84 g, Verim %50; UV-Vis (λ_{max})(CHCl₃): 398, 514 and 549 nm. FT-IR (cm⁻¹): (-NH₂ amin) 3436, 3372; (C-H fenil) 3059; (C-H alifatik) 2961, 2874; (C=O imit) 1694, 1658; (C=C fenil) 1591, 1508, 1478. ¹H-NMR (CHCl₃-d): δ ppm, 9.66 (d, 2H, Ar-H_{aa}’); 8.64 (d, 2H, Ar-H_{cc}’); 8.36 (s, 2H, Ar-H_{bb}’); 7.51-6.42 (m, 12 H, C-H aromatik); 5.38 (2H, Ar-NH₂); 2.45 (s, 6 H, C-H alifatik); 2.14 (s, 6H, C-H alifatik) 1.35 (s, 18H, C-H alifatik).

PDI-3, 1/8 MeOH/CHCl₃ çözücü sisteminde silica(SiO₂) ile saflaştırıldı, Elde edilen: 1.11 g, Verim %60; UV-Vis (λ_{max})(CHCl₃): 396, 513 and 549 nm. FT-IR (cm⁻¹): (-NH₂) 3438, 3322; (C-H, aromatik) 3059; (C-H, alifatik) 2961, 2874; (C=O, imit) 1696, 1661; (C=C, aromatik) 1591, 1506. ¹H-NMR (CHCl₃-d): δ ppm, 9.67 (d, 2H, Ar-H_{aa}’); 8.64 (d, 2H, Ar-H_{cc}’); 8.34 (s, 2H, Ar-H_{bb}’); 7.72-6.41 (m, 14H, C-H aromatik); 4.78 (2H -NH₂); 1.35 (s, 18H, C-H alifatik).



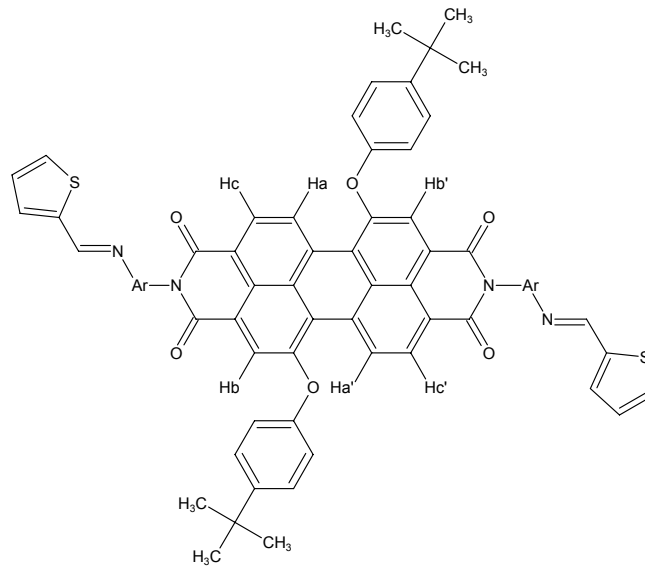
4.3.1.4. Tiyofen-Perilen monomerlerinin sentezi (TP-1, TP-2, TP-3)

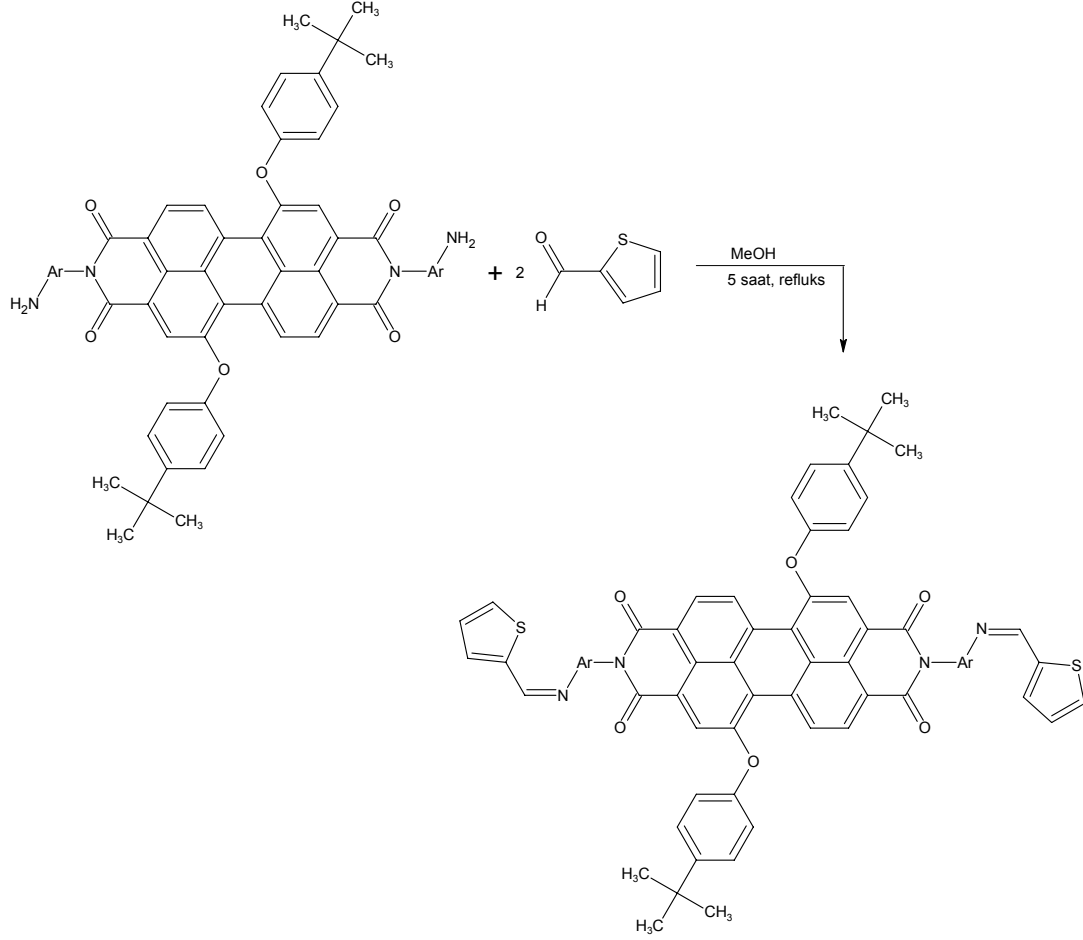
N,N-di-4-aminofenil-1,7-(4-*tert*-bütülfonoksi)perilen-3,4:9,10-tetrakarboksidiimit bileşiği (PDI-1, PDI-II, PDI-III) (0,75 mmol) kuru metanolde çözüldü ve argon atmosferinde metanolün kaynama noktasına kadar ısıtıldı. Kaynayan karışım üzerine 2-tiyofenkarboksaldehit (1,5 mmol) ilave edildi ve karışım argon atmosferinde 15 saat süreyle kaynatıldı. Reaksiyon sonlandıktan sonra döner buharlaştırıcı yardımıyla metanol ortamdan uzaklaştırılarak ürün katı olarak elde edildi ve kolon kromatografisi ile saflaştırıldı. Vakumlu etüvde kurutulan ürün saklama kabına alınarak saklandı.

TP-1: 1/20 MeOH/CHCl₃ çözücü sisteminde (SiO₂) silika ile saflaştırıldı, Elde edilen: 0.65 g, Verim %82; UV-Vis (λ_{max})(CHCl₃): 303, 348, 452, 514 and 556 nm. FT-IR (cm⁻¹): (C-H aromatik) 3080, 3059; (C-H alifatik) 2961, 2874; (C=O imit) 1694, 1658; (C=N imin) 1623; (C=C aromatik) 1594, 1568, 1478. ¹H-NMR (CHCl₃-d): δ ppm, 9.62 (d, 2H, Ar-H_{aa}); 8.99 (s, 2H, CH=N); 8.67 (d, 2H, Ar-H_{cc}); 8.32 (s, 2H, Ar-H_{bb}); 7.52-6.75 (m, 22H, C-H aromatik); 1,35 (s, 18H, C-H alifatik).

TP-2: CHCl₃ çözücü sisteminde (SiO₂) silika ile saflaştırıldı, Elde edilen: 0.51 g, Verim %61; UV-Vis (λ_{max})(CHCl₃): 316, 344, 454, 518 and 559 nm. FT-IR (cm⁻¹): (C-H aromatik) 3077, 3044; (C-H alifatik) 2966, 2878, 2866; (C=O imit) 1696, 1657; (C=N imin) 1607; (C=C aromatik) 1592, 1568, 1478. ¹H-NMR (CHCl₃-d): δ ppm, 9.67 (d, 2H, Ar-H_{aa}), 9.02 (s, 2H, CH=N); 8.42 (d, 2H, Ar-H_{cc}); 7.78 (s, 2H, Ar-H_{bb}); 7.62-6.64 (m, 18H, C-H aromatik); 2.45 (s, 6H, C-H alifatik); 2.14 (s, 6H, C-H alifatik) 1,35 (s, 18H, C-H alifatik).

TP-3: 1/20 MeOH/CHCl₃ çözücü sisteminde (SiO₂) silika ile saflaştırıldı, Elde edilen: 0.78 g, Verim %85; UV-Vis (λ_{max})(CHCl₃): 358, 376, 476, 515 and 557 nm. FT-IR (cm⁻¹): (C-H aromatik) 3098, 3054; (C-H alifatik) 2961, 2874; (C=O imit) 1694, 1653; (C=N imin) 1614; (C=C fenil) 1598, 1568, 1478. ¹H-NMR (DMSO): δ ppm, 9.62 (d, 2H, Ar-H_{aa}), 8.94 (s, 2H, CH=N); 8.37 (d, 2H, Ar-H_{cc}); 7.78 (s, 2H, Ar-H_{bb}); 7.76-6.61 (m, 30H, C-H aromatik); 1.35 (s, 18H, C-H alifatik).





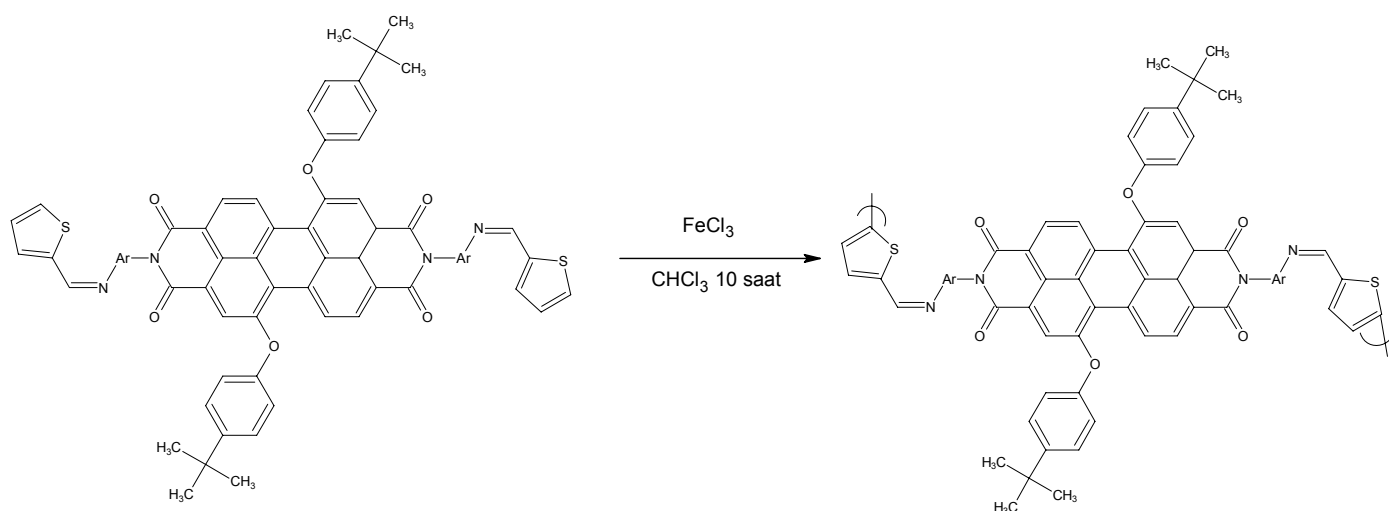
4.3.1.5. Tiyofen-Perilen monomerlerinin kimyasal polimerizasyonu (poli-TP-1, poli-TP-2, poly-TP-3)

Susuz demir(III)klorür (FeCl_3) (0,4 g, 2,5 mmol), 50 ml kuru kloroform içerisine argon atmosferinde ilave edildi ve süspanse olan karışım 5-10 dakika boyunca oda sıcaklığında karıştırıldı. Daha sonra bu karışıma TP monomerinin (0.5 mmol) 20 ml kuru kloroformdaki karışımı ortama damla damla ilave edildi. 30 dakika sonunda kırmızı renkli karışımın renginin yavaş yavaş kahverengiye döndüğü gözlemlendi. Karışım 24 saat daha oda sıcaklığında karıştırıldı ve süre sonunda ortama 50 ml kloroform ilave edildi ve 100 ml su ile üç kez yıkanan karışım MgSO_4 ile kurutuldu. Kloroform döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı ve vakumlu etüvde kurutulan ürün saklama kabına alınarak saklandı.

poli-TP-1; Elde edilen: 0.353 g, Verim %67, UV-Vis (λ_{max})(CHCl₃): 362, 424, 443, 514 and 556 nm. FT-IR (cm⁻¹): (C-H, aromatik) 3080, 3046; (C-H alifatik) 2961, 2874; (C=O imit) 1694, 1658; (C=N imin) 1608; (C=C fenil) 1594, 1568, 1478. ¹H-NMR (CHCl₃-d): δ ppm, 9.62 (d, 2H, Ar-H_{aa}'), 8.99 (s, 2H, CH=N); 8.67 (d, 2H, Ar-H_{cc}'); 8.32 (s, 2H, Ar-H_{bb}'); 7.78-6.75 (m, 20H, C-H aromatik); 1,35 (s, 18H, C-H alifatik).

poli-TP-2; Elde edilen: 0.272 g, Verim %49, UV-Vis (λ_{max})(CHCl₃): 364, 427, 446, 518 and 559 nm. FT-IR (cm⁻¹): (C-H, aromatik) 3077, 3045; (C-H alifatik) 2966, 2878, 2866; (C=O imit) 1696, 1657; (C=N imin) 1614; (C=C, aromatik) 1592, 1568, 1478. ¹H-NMR (CHCl₃-d): δ ppm, 9.71 (d, 2H, Ar-H_{aa}'); 9.02 (s, 2H, CH=N); 8.68 (d, 2H, Ar-H_{cc}'); 8.34 (s, 2H, Ar-H_{bb}'); 7.76-6.64 (m, 16H, C-H aromatik); 2.45 (s, 6H, C-H alifatik); 2.14 (s, 6H, C-H alifatik) 1.35 (s, 18H, C-H alifatik).

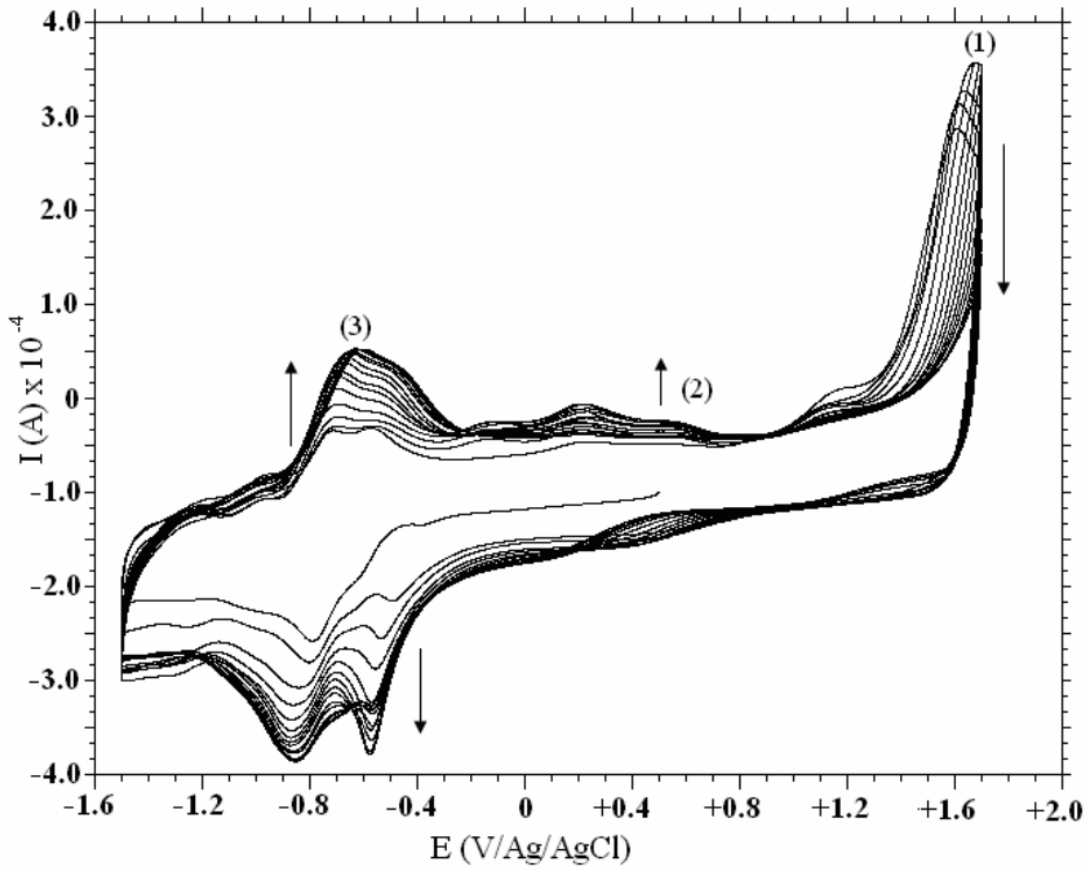
poli-TP-3; Elde edilen: 0.350 g, Verim %58, UV-Vis (λ_{max})(CHCl₃): 361, 389, 475, 515 and 557 nm. FT-IR (cm⁻¹): ν (C-H, aromatik) 3098, 3054; (C-H, alifatik) 2961, 2874; (C=O imit); 1694, 1653; (C=N imin) 1616; (C=C, aromatik) 1598, 1568, 1478. ¹H-NMR (CHCl₃-d): δ ppm, 9.61 (d, 2H, Ar-H_{aa}'); 8.96 (s, 2H, CH=N); 8.66 (d, 2H, Ar-H_{cc}'); 8.34 (s, 2H, Ar-H_{bb}'); 7.72-6.60 (m, 30 H, C-H aromatik); 1,35 (s, 18H, C-H alifatik).



4.3.1.6. Tiyofen-Perilen (TP) monomerlerinin elektrokimyasal polimerizasyonu

Tiyofen ya da fonksiyonlandırılmış tiyofen bileşikleri çok kolay yükseltgenebilirler ve bu yükseltgenme sonucunda meydana gelen radikalik ara ürünler birbirine katılarak meydana gelen polimerizasyon reaksiyonu sonucunda oluşan polimer, elektroaktif bir yüzeye (Pt ya da İTO elektrot) kolayca kaplanabilir [Roncali ve diğ., 1989]. TP-1 monomeri, 2×10^{-3} M destek elektrolit çözeltisinde çözüldükten sonra, 50 mV/s tarama hızında, (+1,7) – (-1,5) V potansiyel aralığında ard arda taranarak, Pt elektrot yüzeyine elektrokimyasal olarak kaplanmıştır (Şekil 4.3). Aynı şartlarda çalışma elektrodu olarak İTO kullanılmasıyla, polimer, şeffaf İTO yüzeyine kaplanarak, polimer film oluşturulmuştur.

Bu tarama sonucunda 1,6 V civarındaki tiyofen pikinin zamanla kaybolduğu gözlenmiştir [(1) no'lu bölge]. Tarama sayısı arttıkça polimerizasyon sonucunda ana zincirde oluşan bi-tiyofen moleküllerine bağlı olarak +0,4 V civarında pik oluşumu gözlenmiştir [(2) no,lu bölge]. Son olarak perilen molekülünün indirgenme bölgesi olan (-0,4) – (-1,0) V aralığında, tekrarlı tarama sonucu pik şiddetinin giderek yükselmesi ve piklerin yayvanlaşması ana zincirde perilen molekülünün arttığının, dolayısıyla polimer zincirinin tarama sonucu büyüdüğünün açıkça göstergesidir (Şekil 4.3).



Şekil 4.3. TP-1 monomerinin elektrokimyasal polimerizasyonu.

4.3.2. Tiyofen-Perilen (TP) polimerlerinin ve çıkış bileşiklerinin çözünürlük testleri

Perilen-diimit türevleri fotovoltaiik teknoloji için çok yararlı özelliklere sahip olmalarına rağmen bu türevlerin en büyük problemi çözünürlüklerinin çok düşük olması ve buna bağlı olarak işleme prosesinde karşılaşılan zorluklardır (Wasielewski ve diğ., 2004). Bileşikler üzerine yapılan kimyasal modifikasyonlar sonucunda elde edilen bileşiklerin organik çözücüler içerisinde oldukça yüksek çözünürlük özelliği kazandıkları yapılan testler sonucunda saptanmıştır (Tablo 4.1).

Tablo 4.1. Sentezlenen TP polimerlerinin ve çıkış bileşiklerinin çözünürlük değerleri (10 ml çözücü içerisinde 0,05 g)

Bileşik	NMP	DMSO	DMF	CHCl ₃	CH ₂ Cl ₂	THF	CH ₃ OH	Toluen
PDA-Br	- / +	- / +	- / +	- / ±	- / ±	- / -	- / -	- / -
TBF-PDA	+ / +	+ / +	+ / +	± / +	± / +	± / +	± / +	- / ±
PDI-I	+ / +	+ / +	+ / +	+ / +	+ / +	+ / +	± / +	± / +
PDI-II	+ / +	+ / +	+ / +	+ / +	+ / +	+ / +	+ / +	+ / +
PDI-III	+ / +	+ / +	+ / +	+ / +	+ / +	- / +	- / +	- / ±
TP-1	+ / +	+ / +	+ / +	+ / +	+ / +	+ / +	± / ±	- / ±
TP-2	+ / +	+ / +	+ / +	+ / +	+ / +	+ / +	+ / +	+ / +
TP-3	+ / +	+ / +	+ / +	± / +	± / +	± / ±	- / ±	- / -
poli-TP-1	+ / +	+ / +	+ / +	± / +	± / +	± / ±	- / +	- / -
poli-TP-2	+ / +	+ / +	+ / +	+ / +	+ / +	+ / +	+ / +	± / +
poli-TP-3	+ / +	+ / +	+ / +	± / +	± / +	- / ±	- / ±	- / -

+ / + : oda sıcaklığında tamamen çözünür;

± / + : oda sıcaklığında kısmen ısıtıldığında tamamen çözünür;

± / ± : oda sıcaklığında ve ısıtıldığında kısmen çözünür;

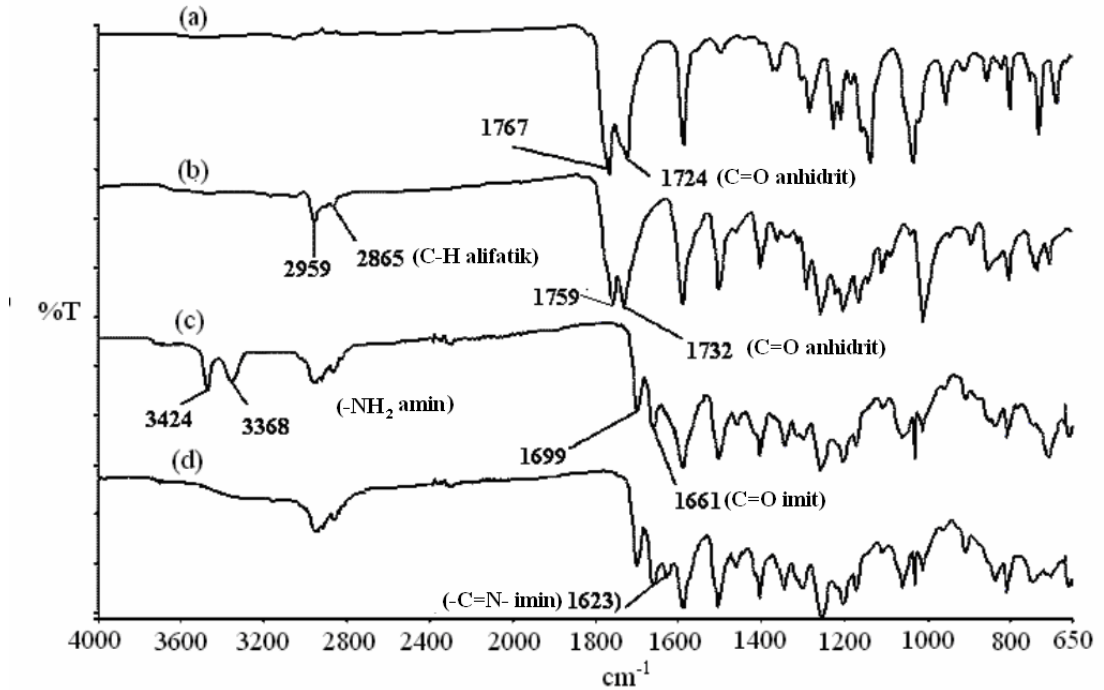
- / + : oda sıcaklığında tamamen çözünmezken ısıtıldığında tamamen çözünür;

- / ± : çözünmez

4.3.3. Tiyofen-Perilen (TP) polimerlerinin reaksiyon takibi

Sentezlenen Tiyofen-Perilen (TP) polimerlerinin reaksiyon takibi, FT-IR kullanılarak yapılmıştır. Şekil 4.4 (a), PDA-Br bileşiğine ait FT-IR spektrumunu göstermektedir ve yapıya ait en karakteristik sinyaller, anhidrit karbonil gruplarına (C=O) ait pikler 1767 ve 1724 cm⁻¹ de açıkça gözlenmektedir. *tert*-Bütilfenoksi süstitüentli perilen dianhidrit bileşiğine (TBF-PDA) ait olan FT-IR spektrumunda [Şekil 4.4 (b)] 2959 ve 2865 cm⁻¹ de gözlenen *tert*-bütil grubuna ait alifatik C-H gerilmeleri süstitüsyonun gerçekleştiğini göstermektedir. Ayrıca bu bileşiğin yapıya bağlanmasıyla, perilen halkasına elektron verici (donör) oksijen köprüsünden dolayı anhidrit karbonillerine ait pikler 1759 ve 1732 cm⁻¹'e kaymıştır. Bu bileşiğin 1,4-fenilendiamin ile imitleşme reaksiyon ürününün (PDI-1) FT-IR spektrumuna bakıldığında [Şekil 4.4 (c)] ise bir önceki bileşikteki gözlenen karakteristik anhidrit titreşimlerinin (1759, 1732 cm⁻¹), anhidrit grubunun imit grubuna dönüşmesi

sonucunda düşük enerjili bölgeye doğru kaydığı (1699 , 1661 cm^{-1}) gözlenmiştir. Ayrıca 3478 ve 3417 cm^{-1} 'de gözlenen $-\text{NH}_2$ grubuna ait karakteristik titreşimler reaksiyonun gerçekleştiğinin açık bir göstergesidir. En son olarak diamin türevli perilen-diimit bileşiği ile 2-tiyofenkarboksaldehit bileşiğinin kondenzasyon ürünü olan Tiyofen-Perilen- (TP) monomerine ait FT-IR spektrumuna bakıldığında ise [Şekil 4.4 (d)] $-\text{CH}=\text{N}-$ (imin) titreşimi 1623 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. TP-2 ve TP-3 bileşiklerinde de ana iskelet aynı olduğundan benzer titreşimler gözlenmiştir.



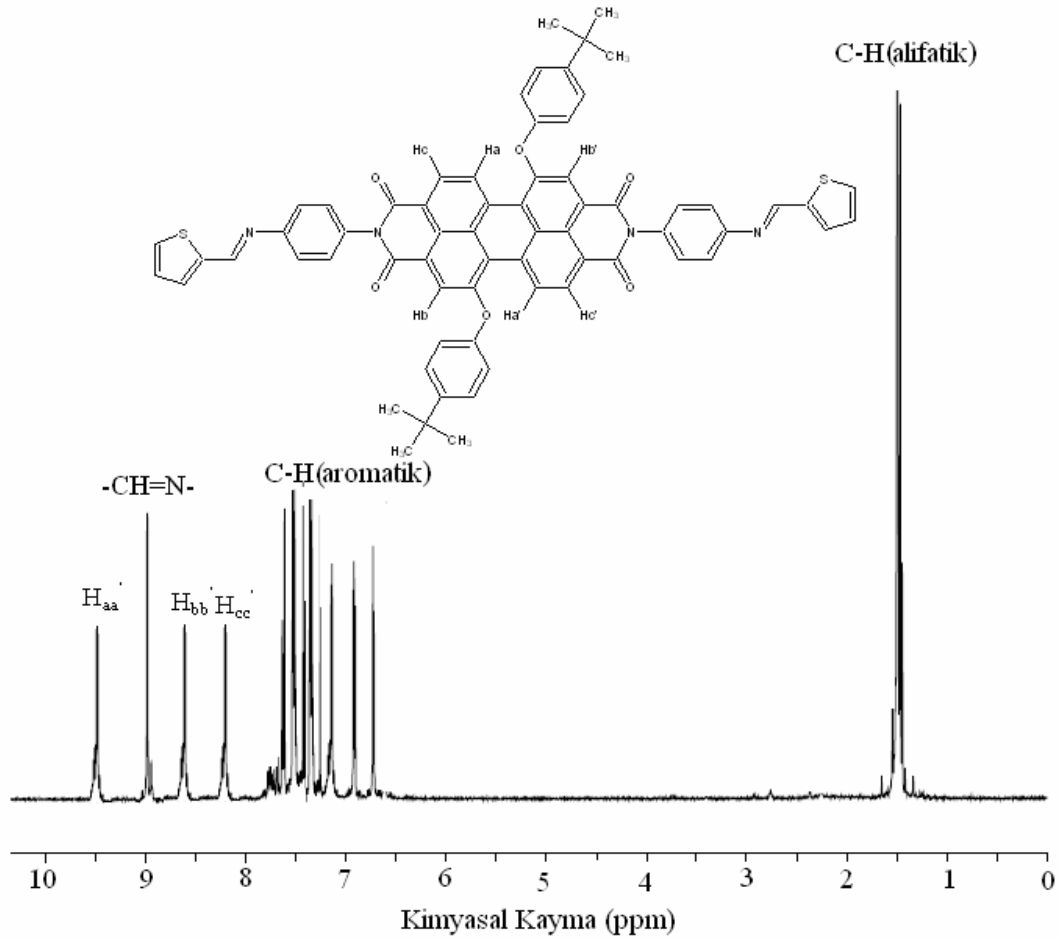
Şekil 4.4. TP-1 polimerinin çıkış bileşiklerine ait FT-IR spektrumları.

(a) PDA-Br (b) TBF-PDA (c) PDI-1 (d) TP-1

4.3.4. Tiyofen-Perilen (TP) monomer ve polimerlerinin yapısal karakterizasyonu

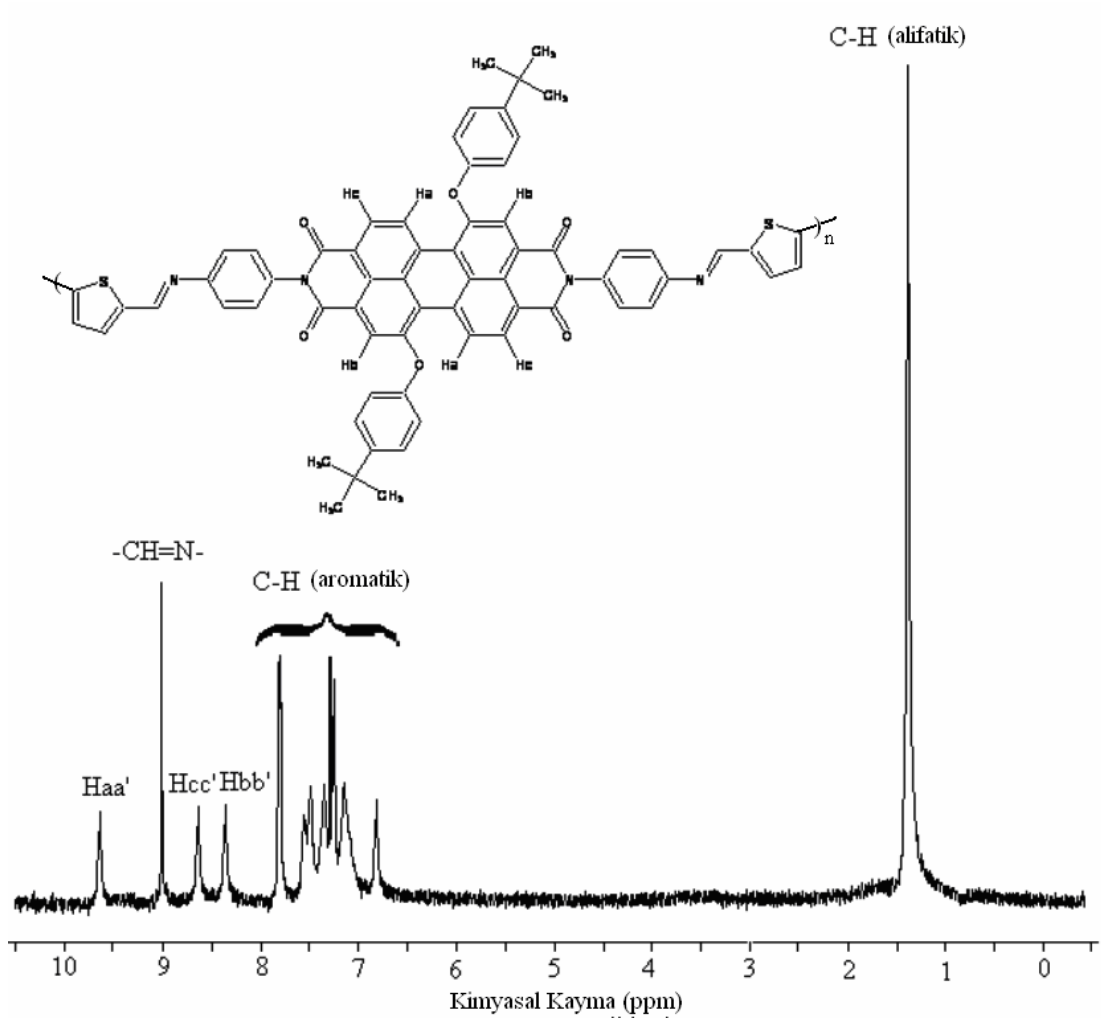
TP monomer ve polimerlerinin yapısal karakterizasyonunda ^1H -NMR tekniği kullanılmıştır. TP-1 monomerine ait ^1H -NMR spektrumuna bakıldığında (Şekil 4.5) bileşiğin oluştuğuna dair en karakteristik pik olan $-\text{CH}=\text{N}-$ imin grubuna ait pik $8,99$ ppm'de açıkça gözlenmektedir. Spektrumda ayrıca 1,7-di-süstitüe-perilendimid bileşiklerine özgü pikler sırasıyla $9,62$, $8,67$ ve $8,32$ ppm'de açıkça gözlenirken, diğer aromatik protonlar ise $7,52$ - $6,75$ ppm aralığında

gözlenmektedir. Burada en karakteristik sinyal, tiyofen grubunun kükürt (S) atomuna komşu olan karbon atomuna bağlı olan hidrojene ait, 6,75 ppm'de gözlenen piktir ve polimerizasyon bu karbon atomu üzerinden gerçekleşmektedir (MacCullough, 1998). Son olarak bileşikte *tert*-bütil gruplarına ait birbirine özdeş 18 adet alifatik proton bulunmaktadır ve bu pik 1,35 ppm'de açıkça gözlenmektedir. TP-1 polimerine ait ^1H -NMR spektrumuna bakıldığında ise polimerizasyonun tiyofen grupları üzerinden gerçekleşmesinden dolayı özellikle aromatik bölgede piklerin yayvanlaştığı ve bir miktar da kaydığı açıkça gözlenmektedir. Yukarıda bahsedilen karakteristik pikler polimerizasyon ürününün (poli-TP-1) ^1H -NMR spektrumunda da açıkça gözlenmektedir (Şekil 4.6).



Proton	H _{aa}	H _{bb}	H _{cc}	-CH=N-	C-H aromatik	C-H alifatik
Kimyasal Kayma (ppm)	9,62	8,67	8,32	8,99	7,52-6,75	1,35

Şekil 4.5. TP-1 monomerine ait ^1H -NMR spektrumu.

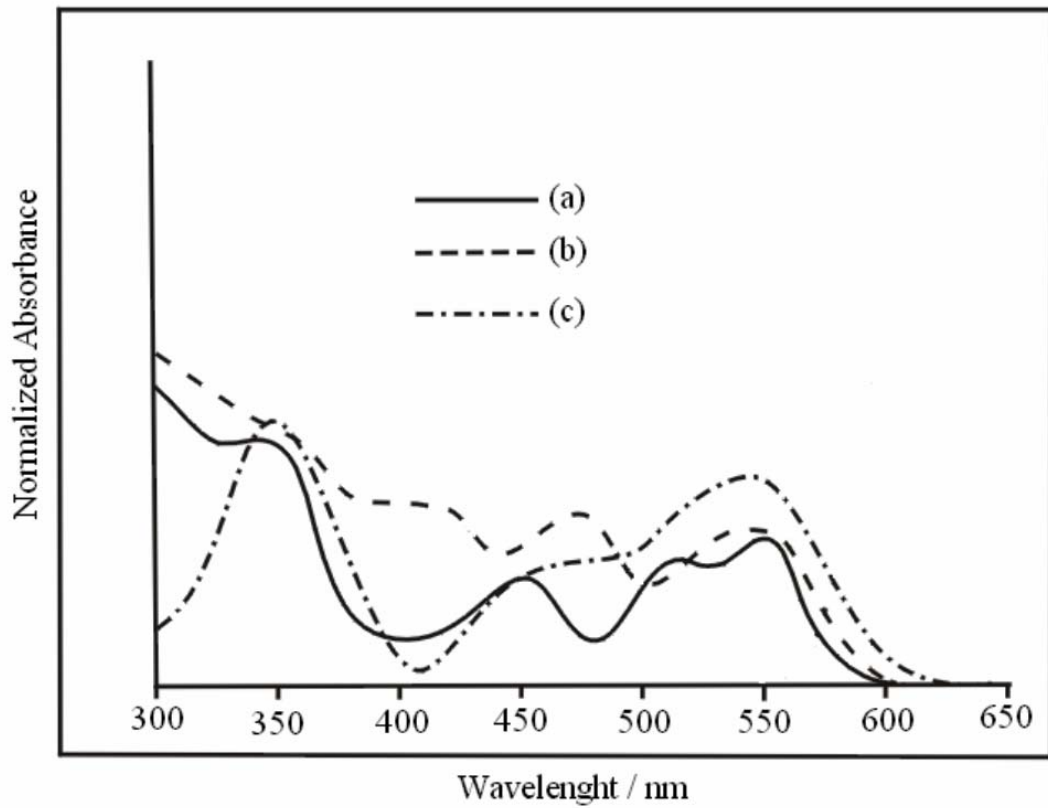


Şekil 4.6. TP-1 polimerine ait ^1H -NMR spektrumu.

4.3.5. Tiyofen-Perilen monomer ve polimerlerinin optik karakterizasyonu

Elde edilen tüm bileşiklerin CHCl_3 içerisinde alınmış UV-Vis absorpsiyon spektrumlarına bakıldığında (Şekil 4.7), perilen-diimit türevlerinde karakteristik olarak gözlenen 459 nm, 488 nm ve 520 nm soğurma bandlarının halka üzerine bağlanan 4-*tert*-butilfenoksi substitüentlerinin halkanın düzlemselliğini kaybettirdiği için, 488 ve 520 nm'deki bandların yayvanlaştığı ve bir miktar kırmızı bölgeye kaydığı gözlenmiştir (512 nm 556 nm). TP-1 bileşiğinin kimyasal polimerizasyon ürünü olan poli-TP-1 bileşiğine ait absorpsiyon spektrumuna bakıldığında ise TP-1 molekülünde imin köprülü tiyofen molekülünün $n\text{-}\pi^*$ geçişine ait 352 nm bandı ana

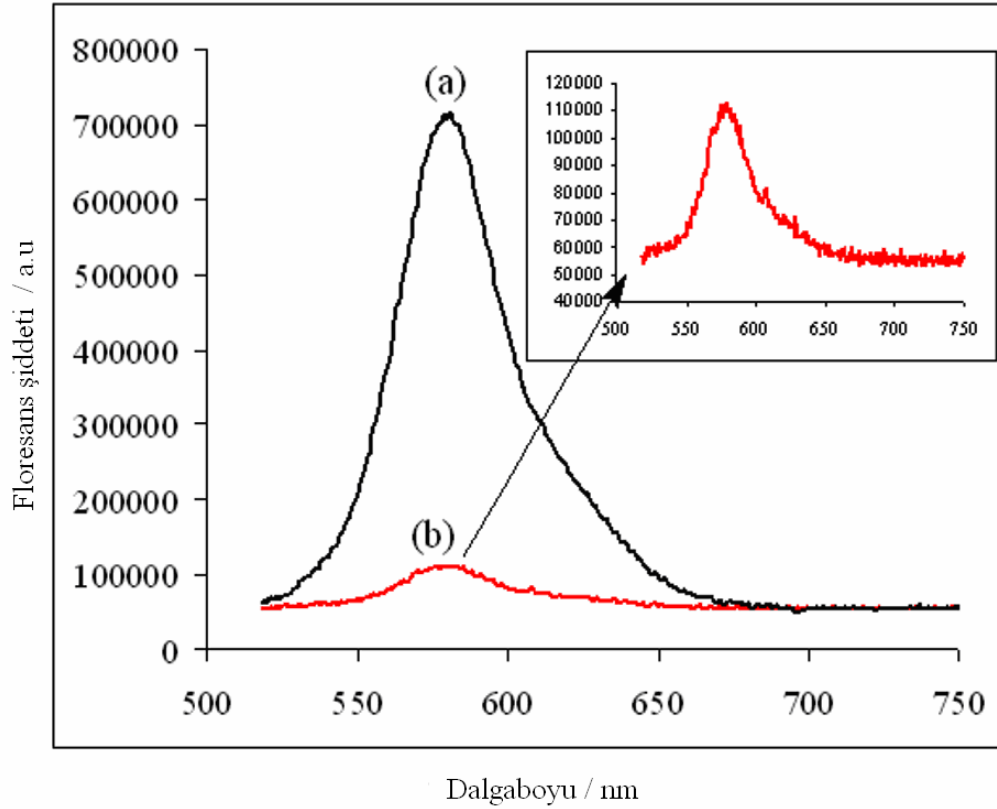
zincirde bitiyofen moleküllerinin oluşması ile konjugasyonun artması sonucu 421 nm'ye kaydığı, ayrıca 512 ve 556 nm bandlarının yayvanlaşarak polimerizasyon sonucunda tek band haline geldiği ve bir miktar kırmızı bölgeye kaydığı açıkça gözlenmektedir. TP-1 bileşiğinin döngüsel voltamogramında anodik bölgede tekrarlı tarama sonucu polimerleşerek İTO film yüzeyine kaplanmasıyla elde edilen polimer filmin absorpsiyon spektrumunda ise katı hal π - π^* etkileşiminden dolayı, bu bölgedeki bantların tamamen yayvanlaştığı gözlenmektedir.



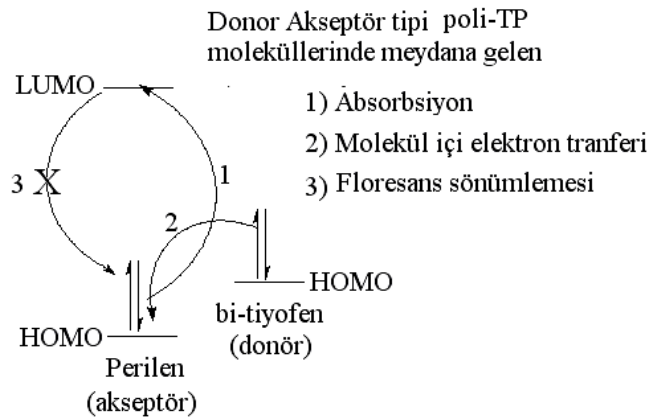
Şekil 4.7. (a) TP-1, (b) Poli-TP-1 (kimyasal polimerizasyon ürünü) (c) poli-TP-1 (elektrokimyasal yolla İTO üzerine kaplanmış ürün)'e ait UV-Vis absorpsiyon spektrumları.

Elde edilen TP-1 monomer ve polimerinin CHCl_3 içerisinde 1×10^{-4} M'lık çözeltileri hazırlanarak alınan UV-floresans spektrumlarında, 512 nm dalga boyunda uyarılmalarıyla 582 nm'de bir floresans emisyonu gösterdiği gözlenmektedir (Şekil 4.8). Burada polimerizasyon sonucunda ana zincirdeki tiyofen moleküllerinin bitiyofen moleküllerine dönüşmesi ile molekülün temel hal enerji seviyesinin

yükselmesine bağlı olarak, elektro-donor (bitiyofen) ve elektro-akseptör (perilen) grupları arasında molekül içi elektron transferiyle meydana gelen floresans sönümlenmesi açıkça gözlenmektedir (Şekil 4.8). Elektron transfer mekanizması Şekil 4.9’da gösterilmektedir.



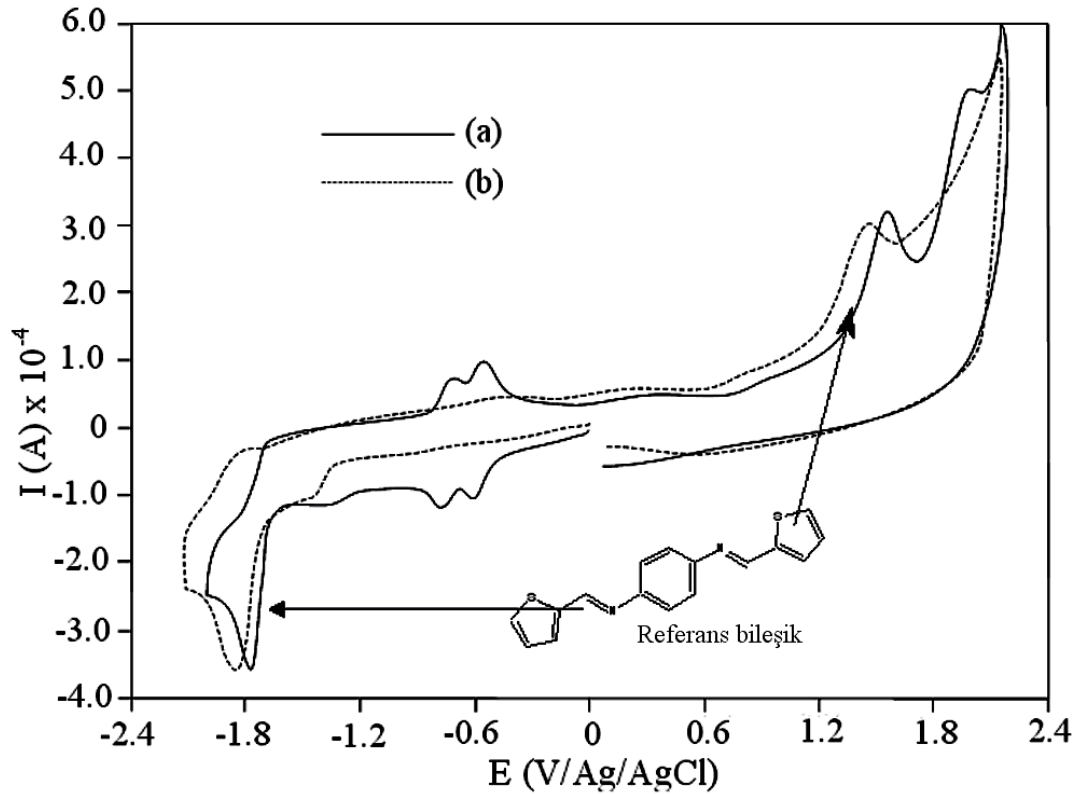
Şekil 4.8 TP-1 (a) ve poli-TP-1 molekülüne ait UV-floresans spektrumları.



Şekil 4.9. TP-1 polimerinde gerçekleşen molekül içi elektron transferi sonucu meydana gelen UV-Floresans şiddetinin sönümlenmesinin mekanizması.

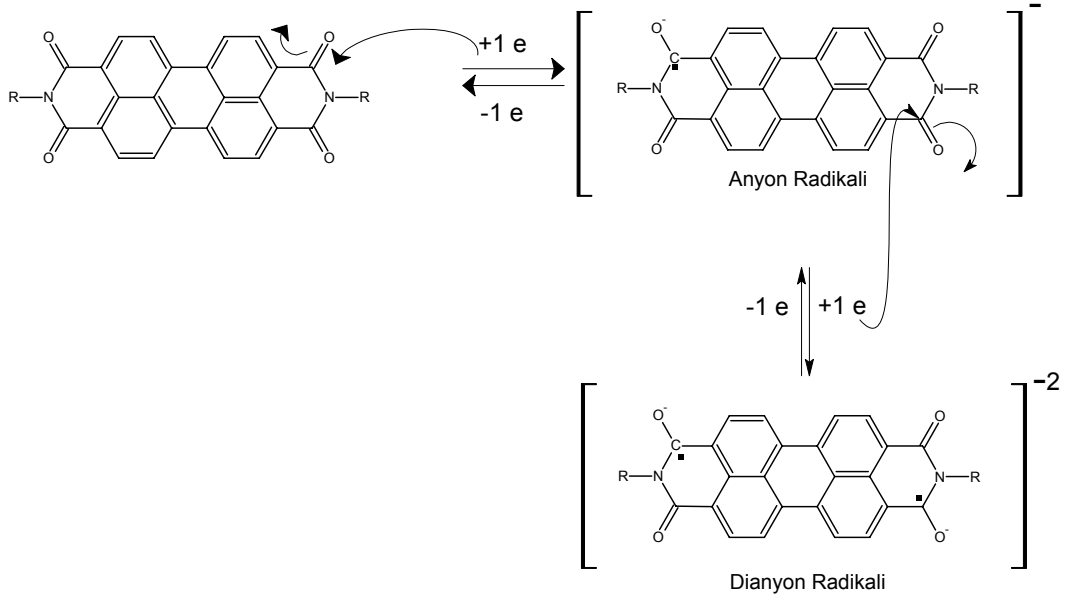
4.3.6 Tiyofen-Perilen (TP) monomer ve polimerlerinin elektrokimyasal karakterizasyonu

TP monomer ve polimerlerine ait elektrokimyasal çalışmalarda destek elektrolit olarak MeCN/CHCl₃ (5/1) karışımında çözölmüş 0,1 M TBAPF₆ çözeltisi kullanılmıştır. Elektrokimyasal çalışma hücresinde, referans elektrot olarak Ag/AgCl, yardımcı elektrot olarak platin tel, çalışma elektrotu olarak çözelti fazında camısı karbon elektrot kullanılmıştır. Şekil 4.10, TP-1 monomerinin (a) ve perilen grubu olmaksızın sentezlenmiş olan tiyofen imin türü referans bileşiğın (b) döngösel voltamogramını göstermektedir.

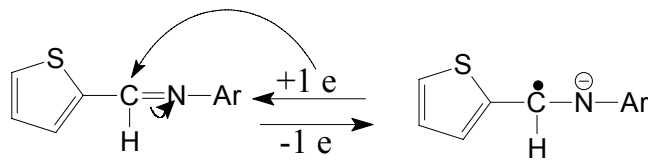


Şekil 4.10. TP-1 monomeri ve referans bileşiğıe ait döngösel voltamogramlar.

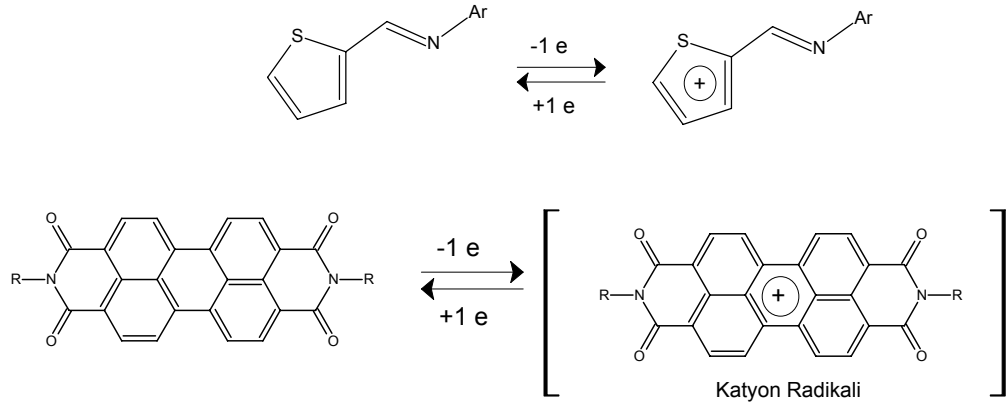
TP-1 monomerine ait döngösel voltamograma bakıldığında [Şekil 4.10 (a)] perilen-dimid bileşiklerine özğö monoanyon ve dianyon radikallerinin oluşmasıyla meydana gelen iki adet tersinir indirgenme [(-0.55 V) – (-0.59 V)] ve [(-0.70 V)–(-0.74 V)] açıkça gözlenmektedir. Elektrokimyasal indirgenme sonucunda molekülde meydana gelen değışimlerin mekanizması aşağıda gösterilmektedir.



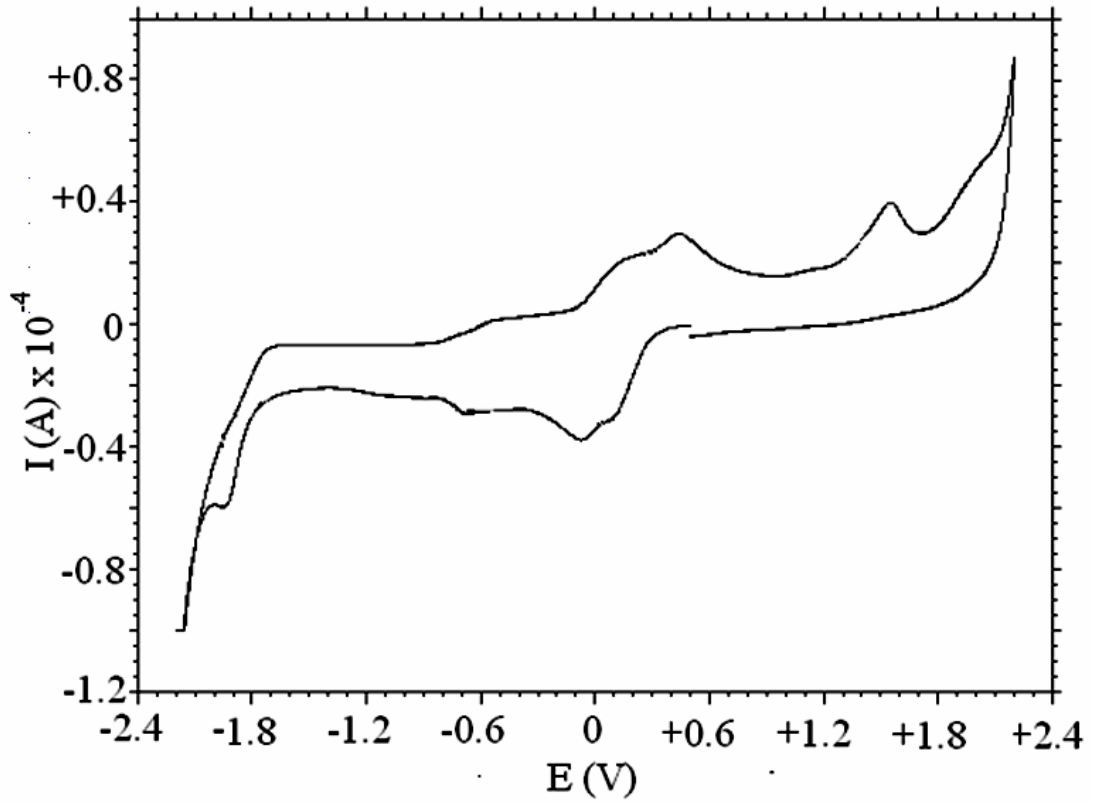
Perilen yapısına tiyofen grubunun bağlanması sonunda oluşan, imin (-CH=N-) grubuna ait indirgenme piki yarı-tersinir şekilde, -1,77 V da açıkça gözlenmektedir ve bu pik referans bileşiğe ait olan imin piki ile uyum içerisindedir (Şekil 4.10). Meydana gelen elektrokimyasal indirgenme mekanizması aşağıda gösterilmektedir.



Anodik bölgeye bakıldığında; TP-1 molekülündeki tiyofen grubuna ait yükseltgenme piki +1,57 V'da gözlenirken, perilen halkasına ait yükseltgenme ise +2,10 V'da gözlenmektedir. TP-1 monomerinde ve referans moleküldeki tiyofen gruplarına ait yükseltgenme pikinin yaklaşık olarak aynı potansiyelde gözlenmesi, +1,6 V civarında gözlenen yükseltgenmenin tiyofen grubuna ait olduğunu açıkça ispatlamaktadır. Molekülde meydana gelen yükseltgenme mekanizmaları aşağıda gösterilmiştir.



TP-1 monomerinin kimyasal yolla polimerizasyonu sonucu oluşan TP-1 polimerinin CV voltamogramına bakıldığında; polimerizasyon sonucu ana zincirde oluşan bitiyofen gruplarına bağlı olarak 0-0,6 V aralığında geniş bir pikin oluştuğu, piklerin yayvanlaştığı ve bir miktar da kaydığı açıkça gözlenmektedir (Şekil 4.11).



Şekil 4.11. TP-1 polimerinin döngüsel voltamogramı.

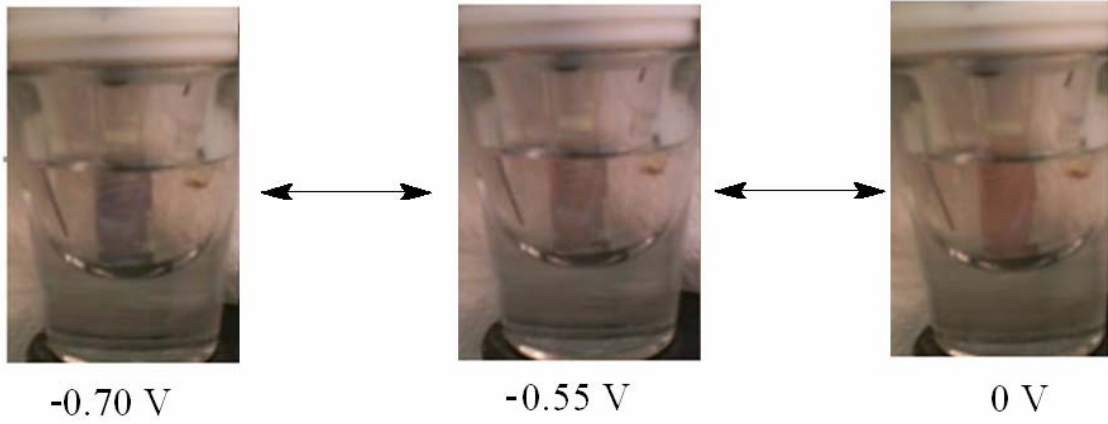
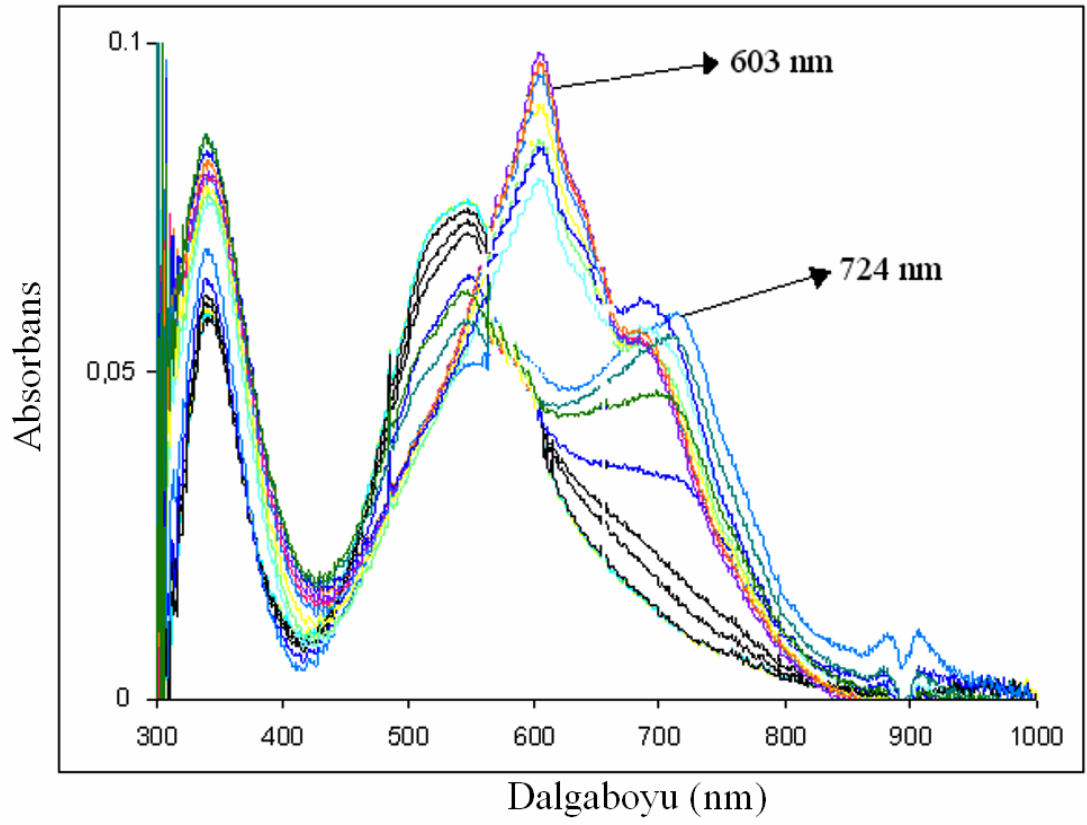
TP-2 ve TP-3 moleküllerinin (monomer ve polimer) optik ve elektrokimyasal karakterizasyonu sonucunda; yapıdaki elektroaktif grupların (perilen ve tiyofen) aynı olmasından ötürü aradaki fenil köprüsünün değiştirilmesiyle benzer davranışlar gösterdikleri saptanmıştır. Elde edilen veriler ışığında bulunan sonuçlar Tablo 4.2’de verilmiştir.

Tablo 4.2. Tiyofen-Perilen (TP) moleküllerine ait indirgenme- yükseltgenme pik potansiyelleri, HOMO-LUMO enerji seviyeleri ve band boşluğu değerleri

Molekül	İndirgenen grup ve pik potansiyeli (V)		Yükseltgenen grup ve pik potansiyeli (V)		HOMO (eV)	LUMO (eV)	Band boşluğu (Elektrokimyasal) (eV)	Band Boşluğu (optik)
	İmin (-CH=N-)	Perilen (C=O)	Tiyofen (halka)	Perilen (Halka)				
TP-1	-1.77	-0.55 ve -0.61 -0.70 ve -0.76 tersinir	1.57	1.98	-5.85	-3.83	2.02	2.13
TP-2	-1.66	-0.56 ve -0.62 -0.73 ve -0.79 tersinir	1.52	2.18	-5.82	-3.82	2.00	2.13
TP-3	-1.73	-0.56 ve -0.62 -0.72 ve -0.78 tersinir	1.55	2.16	-5.84	-3.83	2.01	2.13

4.3.7. Tiyofen-Perilen (TP) polimerlerinin spektro-elektrokimyasal karakterizasyonu

TP-1 molekülünün elektrokimyasal yolla polimerleştirilerek İTO yüzeyine kaplanması sonucunda elde edilen TP-1 polimer filmin katodik tarama sırasında meydana gelen anyon radikallerine bağlı olarak UV-Vis absorpsiyon bandlarındaki değişime göre; -0,55 V da oluşan monoanyon radikalinin bandı 603 nm de, -0,70 V da oluşan dianyon radikalinin bandı ise 724 nm de açıkça gözlenmektedir (Şekil 4.11). Ayrıca bu bandların oluşumuna bağlı olarak filmin rengindeki değişim de şekil 4.12 de açıkça gözlenmektedir.

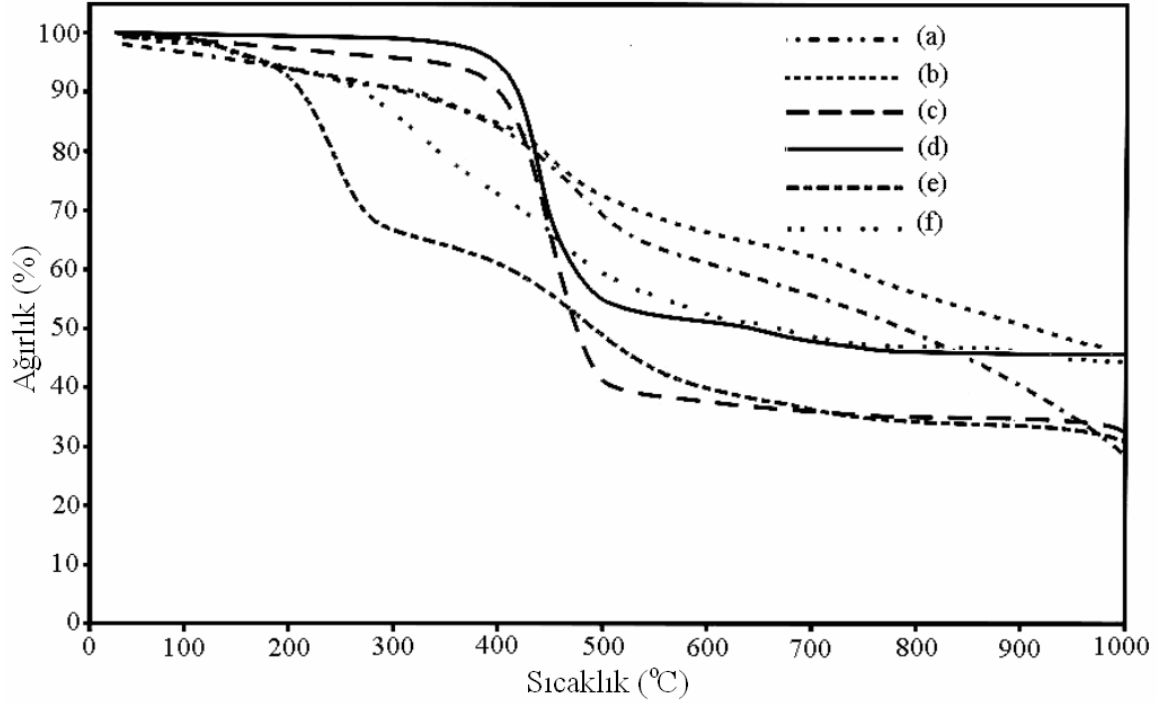


Şekil 4.12. TP-1 polimer filminin katodik tarama sırasında alınan UV-Vis absorpsiyon spektrumu ve katodik tarama sırasındaki renk değişimi.

4.3.8 Tiyofen-Perilen (TP) monomer ve polimerlerinin termal davranışları

Sentezlenen Tiyofen-Perilen monomer ve polimerlerine ait TGA (termogravimetrik analiz) ve DTG (diferansiyel termogravimetrik analiz)

eğrilerinden elde edilen sonuçlar, TP-2 monomer ve polimerinin termal olarak oldukça kararlı olduklarını göstermiştir (Şekil 4.13 ve Tablo 4.4).



Şekil 4.13. TP monomer ve polimerlerine ait TGA eğrileri.

(a) TP-1, (b) poli-TP-1, (c) TP-2, (d) poli-TP-2, (e) TP-3, (f) poli-TP-3'e

Tablo 4.3. TP monomer ve polimerlerine ait termal bozunma verileri

Molekül	T_{on}^a	$W_{max}T^b$	$T_{\%20}^c$	$T_{\%50}^d$	1000 °C'deki kalıntı miktarı, %
TP-1	278	98, 344, 450	382	778	32,64
TP-2	402	454	428	462	36,41
TP-3	221	252, 410, 498	247	492	34,73
poli-TP-1	286	312, 356, 461	396	916	48,72
poli-TP-2	403	468	437	598	48,26
poli-TP-3	237	316, 448	334	672	49,13

a: ilk bozunma sıcaklığı, b: maksimum kütle kayıplarının gözlemlendiği sıcaklık değerleri, c: %20 kütle kaybının gözlemlendiği sıcaklık, d: %50 kütle kaybının gözlemlendiği sıcaklık.

4.3.9. Tiyofen- Perilen (TP) polimerlerinin molekül ağırlığı tayini

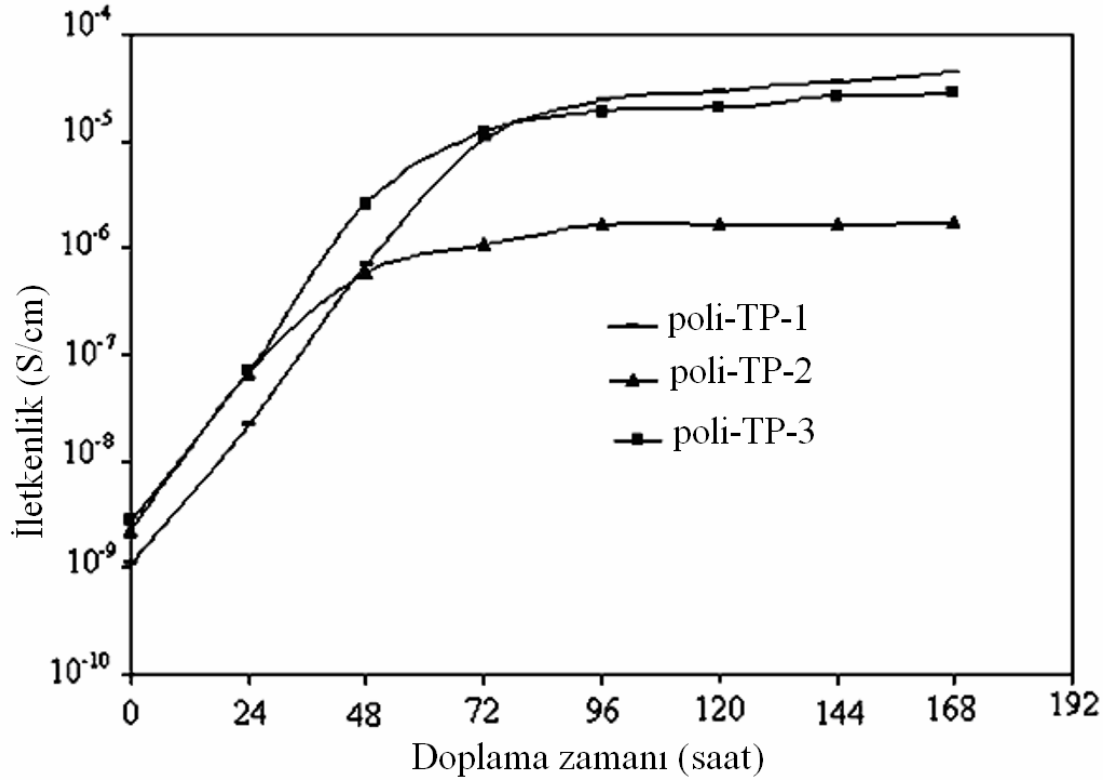
TP polimerlerinin SEC (Büyükölçek Ayırma Kromatografisi) analizleri ile, sayıca ortalama molekül ağırlığı (M_n), ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı (M_w) ve buna bağlı olarak heterojenlik indeksi (PDI) değerleri belirlenmiştir (Tablo 4.4). Elde edilen sonuçlara göre; TP polimerlerinin ortalama 8-10 birimin tekrarlanması ile meydana geldiği ve oldukça düşük bir molekül ağırlığı dağılımına sahip oldukları belirlenmiştir.

Tablo 4.4. TP polimerlerinin molekül ağırlığı dağılımları

Molekül	Molekül Ağırlığı Dağılımı										
	Total			I. Fraksiyon				II. Fraksiyon			
	M_n	M_w	PDI	M_n	M_w	PDI	%	M_n	M_w	PDI	%
poli-TP-1	8700	10300	1.183	35650	45550	1.278	7	6700	7700	1.147	93
poli-TP-2	8000	9900	1.237	8000	9900	1.237	100	-----	-----	-----	---
poli-TP-3	7400	10400	1.405	21500	26400	1.227	12	5500	8500	1.545	88

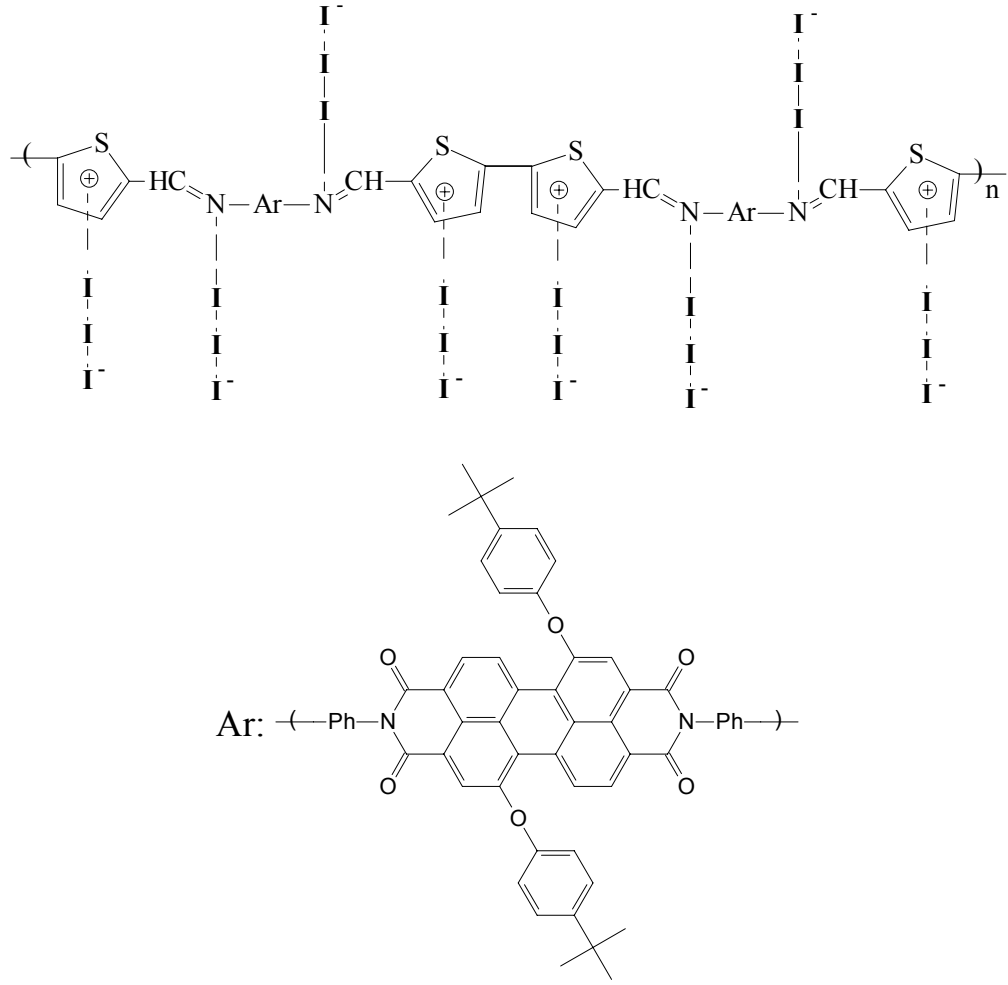
4.3.10. Tiyofen-Perilen (TP) polimerlerinin iletkenlik ölçümleri

TP monomer ve polimerlerinin katı hal yüzey iletkenlik değerleri dört nokta prob tekniği ile belirlenmiş, iyotla doplama sonucunda meydana gelen iletkenlik artışları saptanmıştır. (Şekil 4.14). Yapılan ölçümler sonucunda tüm polimerlerin başlangıçta 10^{-9} S/cm civarında iletkenlik değerine sahip oldukları saptanmıştır. İyotla doplama sonucunda, 72 saat sonunda iletkenlik değeri TP-1 ve TP-3 polimeri için 10^{-5} S/cm civarlarına gelmesine rağmen bu durum TP-2 polimeri için daha düşük değerlerde kalmıştır.

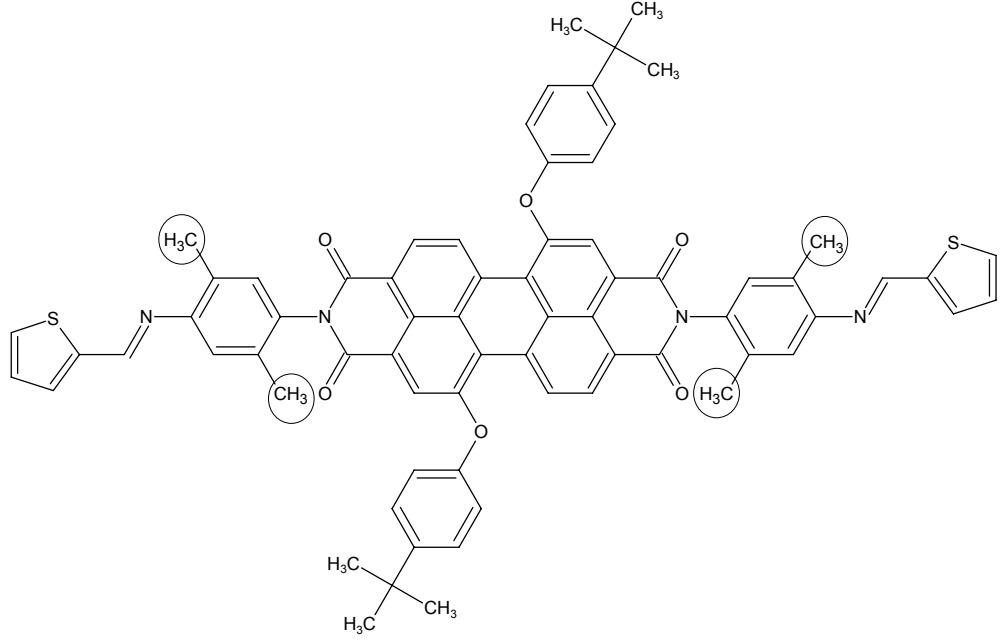


Şekil 4.14. TP polimerlerinin iyotla dolama sonucunda meydana gelen iletkenlik değişimleri.

Doplama işleminde, iyotun, polimer zinciri üzerindeki tiyofen ve imin ($-\text{CH}=\text{N}-$) gruplarına koordine olması sonucunda, polimer zinciri üzerinde radikalik merkezler meydana getirerek, polimerin temel hal enerji seviyesini (HOMO) yükseltmekte, dolayısıyla polimerin bant boşluğu değerini düşürerek polimeri daha fazla iletken hale getirmektedir (Cao ve diğ., 1987; Ng ve diğ., 1998; Diaz ve diğ., 1999). TP polimerleri için meydana gelen doplanma mekanizması aşağıda verilmiştir.



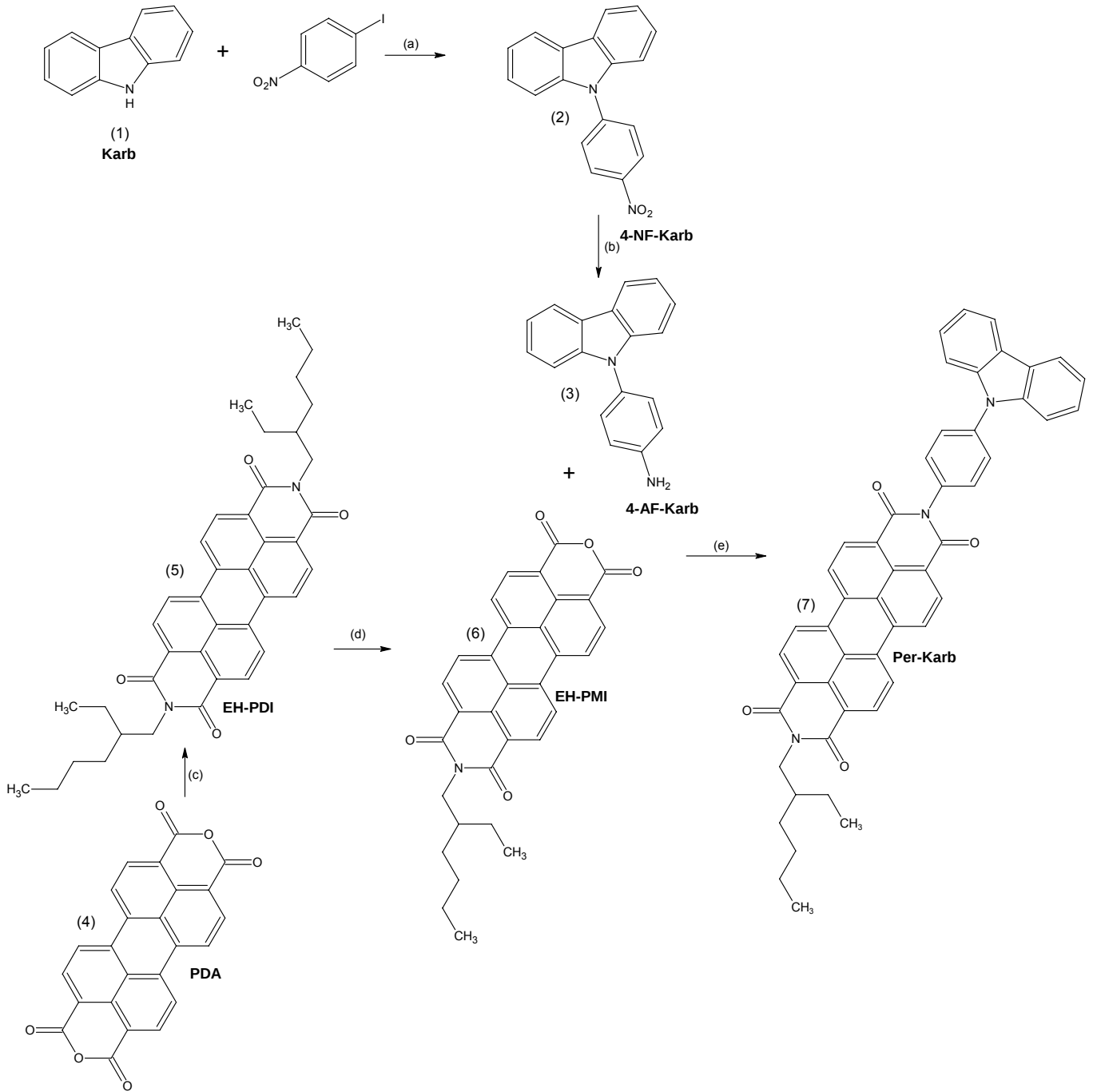
Yukarıdaki bağlanma mekanizması bize TP-2 polimerinin neden daha düşük iletkenlik gösterdiği konusunda fikir vermektedir. TP-2 polimeri tiyofen ile perilen grupları arasında bulunan fenilen halkasının üzerinde alkil gruplarına sahiptir. Bu alkil grupları iyot molekülünün bağlanacağı gruplara sterik engel yaratarak iyot molekülünün polimer zinciri üzerine bağlanmasını engellemektedir.



TP-2

4.3.11. Perilen-Karbazol (Per-Karb) türü polimerin sentezi

Perilen-Karbazol (Per-Karb) türü monomerin sentezi 5 basamakta gerçekleştirilmiştir. Elektrokimyasal polimerizasyon yöntemleriyle polimerleştirilen molekülün yapısı ve izlenen sentetik yol Şekil 4.15’de verilmiştir.



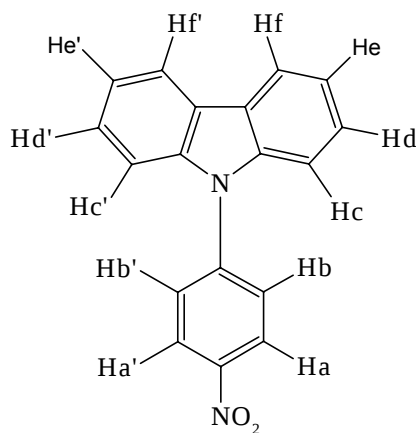
(a) Cu , K_2CO_3 , nitrobenzen, 24 saat geri soğutma (b) Pd/C , $\text{N}_2\text{H}_4\text{OH}$, EtOH , 24 saat geri soğutma (c) piridin, imidazol, 8 saat, geri soğutma (d) KOH , tert-bütanol, 3 saat geri soğutma, (e) piridin, imidazol, 5 saat, geri soğutma

Şekil 4.15. Per-Karb türü molekülün sentezine ait genel reaksiyon şeması

4.3.11.1. *N*-(4-nitrofenil)-karbazol sentezi (4-NF-Karb)

Tek boyunlu balonda, karbazol (1,67 g, 10 mmol), 1-iyodo-4-nitrobenzen (2,02 g, 10 mmol), Cu tozu (1 g) ve susuz K₂CO₃, 25 ml nitrobenzen içerisinde karıştırıldı ve 24 saat argon atmosferinde kaynatıldı. Soğutulan karışım sinterli huniden süzülde ve ortamdaki nitrobenzen düşük basınçta uzaklaştırıldı. Elde edilen katı ürün DMF de çözülerek soğuk su içerisine dökülmesiyle tekrar çöktürüldü ve safsızlıklardan arındırıldı. Çöken ham ürün süzülerek alındı ve EtOAc kristallendirildi. Vakum altında 60 °C de kurutulan ürün kullanılmak üzere saklandı. (açık sarı ürün, elde edilen: 2,64 g; Verim: %92).

UV-Vis (λ_{max}), (MeOH, nm): 238, 296, 318 ; FT-IR (cm⁻¹): 3062, (C-H aromatik); 1598, 1463, 1441, (C=C aromatik); 1512, 1327, (-NO₂); ¹H-NMR (CHCl₃-d, ppm): δ 8.47, (d, 2H, Ar-H_{aa'}) ; 8.15, (d, 2H, Ar-H_{ff'}); 7.79, (d, 2H, Ar-H_{bb'}); 7.47, (m, 2H, Ar-H_{cc'}); 7.44, (m, 2H, Ar-H_{dd'}); 7.34, (t, 2H, Ar-H_{ee'})

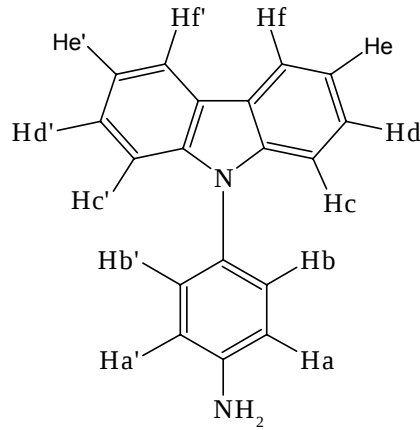


4.3.11.2 *N*-(4-aminofenil)-karbazol sentezi (4-AF-Karb)

İki boyunlu bir balona, *N*-(4-Nitrofenil)-karbazol (1,44 g, 5 mmol) ve 100 ml EtOH katılarak 70 °C'ye ısıtıldı. Argon atmosferinde ısıtılan karışıma, bu sıcaklıkta Pd/C (0,05 g) katalizör ilave edildi. Karışım 10 dakika kaynatıldıktan sonra 20 ml EtOH ve 5 ml N₂H₄OH oluşan karışım ortama damla damla ilave edildi. 24 saat kaynatılan karışım sıcak sıcak süzülerek kristallenmeye bırakıldı. Kristallenen ürün

süzülerek alındı ve vakumlu etüvde 35 °C de kurutuldu ve saklama kabına alındı. (kahverengi ürün, Elde edilen: 2,21 g; Verim: %86)

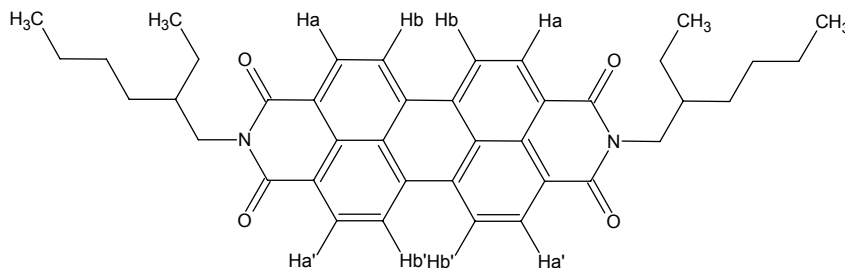
UV-Vis (λ_{max}), (MeOH, nm): 234, 278, 291; FT-IR (cm^{-1}): 3458, 3372, (-NH₂); 3049, (C-H aromatik); 1582, 1504, 1386 (C=C); ¹H-NMR (CHCl₃-d, ppm): δ 8.11, (d, 2H, Ar-H_{ff'}) ; 7.36, (t, 2H, Ar-H_{dd'}); 7.32 (d, 2H, Ar-H_{bb'}); 7.28, (d, 2H, Ar-H_{cc'}); 7.25, (m, 2H, Ar-H_{ee'}); 6.82 (d, 2H, Ar-H_{aa'}); 3.74 (2H, -NH₂).



4.3.11.3. N,N-Di(2-etilhekzil)-perilen-3,4,9,10-tetrakarboksidimit sentezi (EH-PDI)

3,4-9,10-Perilentetrakaboksanhidrit (PDA) (4) (3,92 g, 10 mmol) ve imidazol (2 g, 31 mmol) 50 ml piridin içerisinde katıldı ve argon atmosferinde 120 °C de 30 dakika geri soğutucu altında karıştırıldı. Daha sonra 2-etilhekzilamin (3,87 g, 31 mmol) 3 ml piridindeki çözeltisi damla damla ortama ilave edildi. Reaksiyon 8 saat süre ile 120 °C de kaynatıldıktan sonra oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Karışım oda sıcaklığına getirildikten sonra, 500 ml 3 M lık HCl çözeltisine döküldü. Çöken ürün süzüldü ve pH 7 civarına gelene kadar su ile yıkandı. Kolon kromatografisi ile saflaştırılan ürün (silika jel, yürütücü faz: CHCl₃), 80 °C'de vakumlu etüvde kurutuldu ve saklama kabına alındı. (kırmızı ürün, Elde edilen: 5,13 g; Verim: %78).

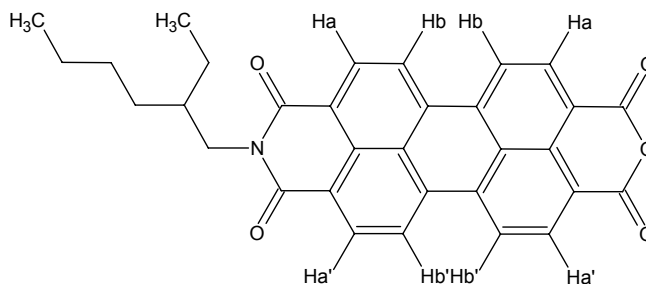
UV-Vis (λ_{max})(CHCl₃): 244, 262, 459, 488, 520; FT-IR (cm⁻¹): (C–H, aromatik) 3059; (C–H alifatik) 2961, 2874; 2812 (C=O imit) 1689, 1643; (C=C aromatik) 1552, 1487. ¹H-NMR (CHCl₃-d): δ ppm, 8.71 (d, 4H, Ar-H_{aa}); 8.48 (d, 4H, Ar-H_{bb}); 4.23 (d, 4H, N-CH₂-); 1.89-0.78 (m, 30 H, C-H aromatik).



4.3.11.4. N-(2-etilhekzil)-Perilen-3,4-dikarboksimoimide- 9,10-dikarboksimoandirit sentezi (EH-PMI)

Tek boyunlu 100 ml hacimli bir reaksiyon balonunda, EH-PDI bileşiği (2.5 g; 4,01 mmol), KOH (0,669g ,11.94 mmol) ve 20 ml ter-bütanol karışımı 3 saat süre ile kaynatıldı. Süre sonunda ürün 2 N lik CH₃COOH çözeltisi ile çöktürüldü ve süzülerek toplanan ham ürün nötralleşinceye kadar bol su ile yıkandıktan sonra kurutuldu. Kolon kromatografisi ile saflaştırılan ürün (*silika jel, yürütücü faz: 1/60 MeOH/CHCl₃*) vakumlu etüvde 80 °C de kurutuldu ve bir sonraki basamakta kullanılma üzere saklama kabın alındı. (*koyu kırmızı ürün, Elde edilen: 0,86 g ; Verim: %43*).

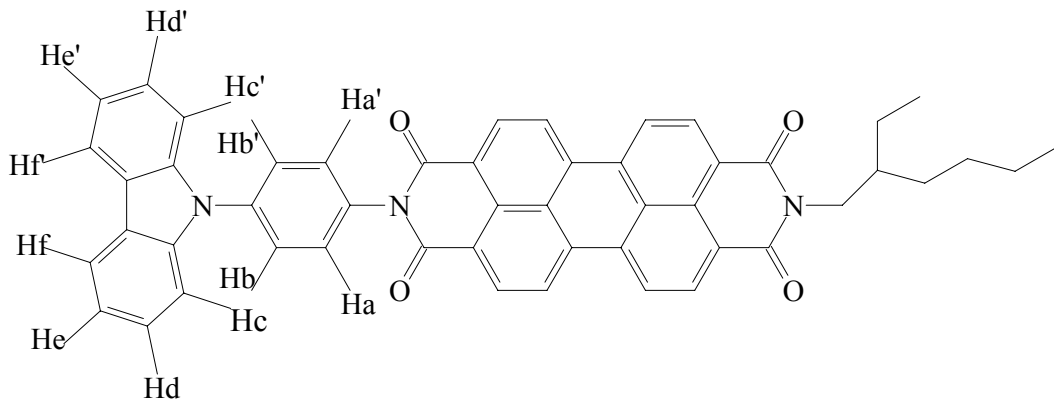
UV-Vis (λ_{max})(CHCl₃): 248, 271, 461, 496, 524 nm. FT-IR (cm⁻¹): (C–H, aromatik) 3061; (C–H alifatik) 2961, 2874; 2812 (C=O anhidrit) 1757, 1729; (C=O imit) 1691, 1648 (C=C aromatik) 1564, 1543. ¹H-NMR (CHCl₃-d): δ ppm, 8.53 (d, 4H, Ar-H_{aa}); 8.38 (d, 4H, Ar-H_{bb}); 4.18 (s, 2H, N-CH₂-); 1.98-0.83 (m, 15H, C-H alifatik).



4.3.11.5. Perilen-Karbazol monomerinin sentezi (Per-Karb)

EH-PMI bileşiğı (0,5 g, 1 mmol) ve imidazol (2 g, 31 mmol) 30 ml piridin içerisine katıldı ve argon atmosferinde 120 °C de 30 dakika geri soğutucu altında karıştırıldı. Daha sonra 4-AF-Karb (0,258 g , 1 mmol) bileşiğinin 10 ml piridindeki çözeltisi damla damla ortama ilave edildi. Reaksiyon 4 saat 120 °C de kaynatıldıktan sonra oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Karışım oda sıcaklığına getirildikten sonra 500 ml 3 M lik HCl çözeltisine döküldü. Çöken ürün süzüldü ve pH 7 civarına gelene kadar su ile yıkandı. Kolon kromatografisi ile saflaştırılan ürün (*silika jel, yürütücü faz: 1/10 MeOH/CHCl₃*), 80 °C de vakumlu etüvde kurutuldu ve saklama kabına alındı. (*koyu kırmızı ürün; Elde edilen: 0,49 g; Verim: %67*).

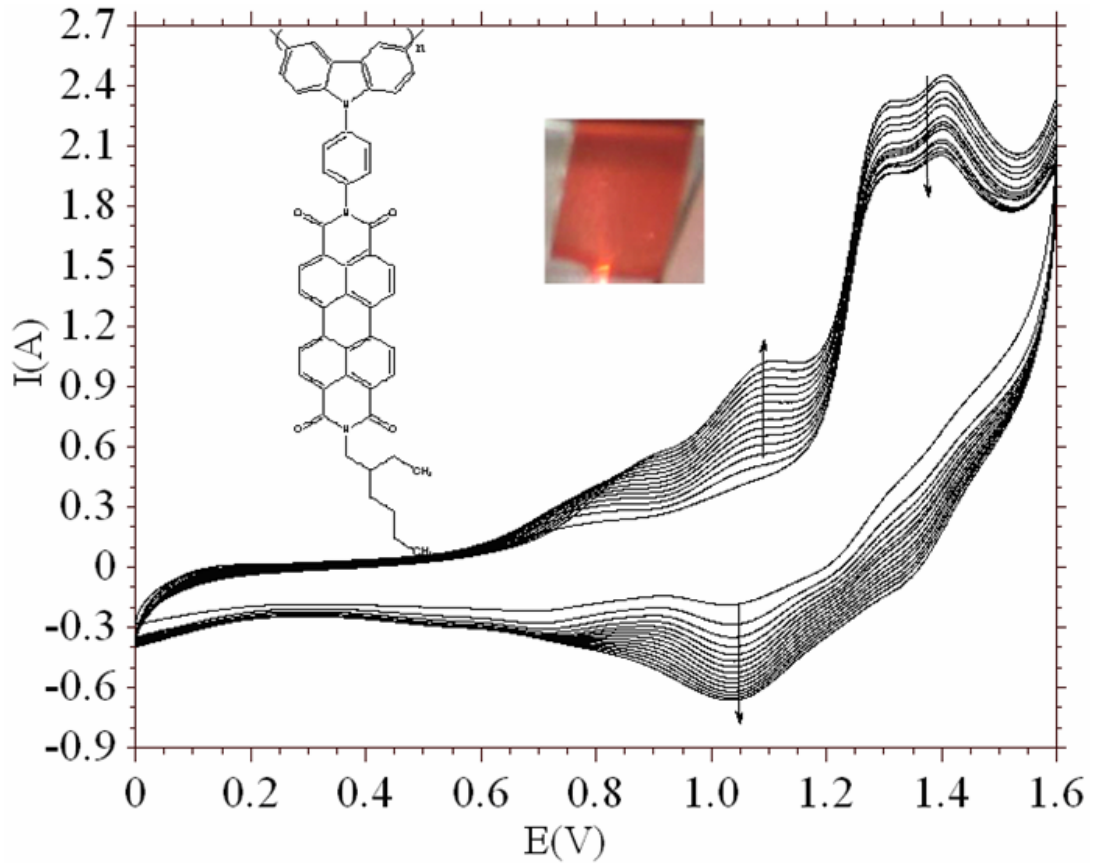
UV-Vis (λ_{max})(CHCl₃): 244, 262, 308, 462, 494, 525 nm. *FT-IR* (cm⁻¹): (C-H, *aromatik*) 3086, 3042; (C-H *alifatik*) 2961, 2874, 2812 (C=O *imit*) 1689, 1651; (C=C *aromatik*) 1564, 1543. ¹H-NMR (CHCl₃-d): δ ppm, 8.64 (d, 2H, *perilen*); 8.52 (d, 4H, *perilen*); 8.15 (d, 2H, *Ar-H_{ff}'*); 7.92 (d, 2H, *Ar-H_{aa}'*); 7.61 (d, 2H, *Ar-H_{bb}'*) 7.42-7.29 (m, 6H, *H_{cc}'*, *H_{dd}'*, *H_{dd}'*); 4.24 (2H, N-CH₂); 1.51-0.75 (m, 15H, C-H *alifatik*).



4.3.11.6. Perilen-Karbazol monomerinin elektropolimerizasyonu (poli-Per-Karb)

Elde edilen Per-Karb monomerinin elektropolimerizasyonu için kullanılan elektrokimyasal çalışma hücresinde, referans elektrot olarak Ag/AgCl, yardımcı elektrot olarak platin tel, çalışma elektrotu olarak çözelti fazında platin disk elektrot

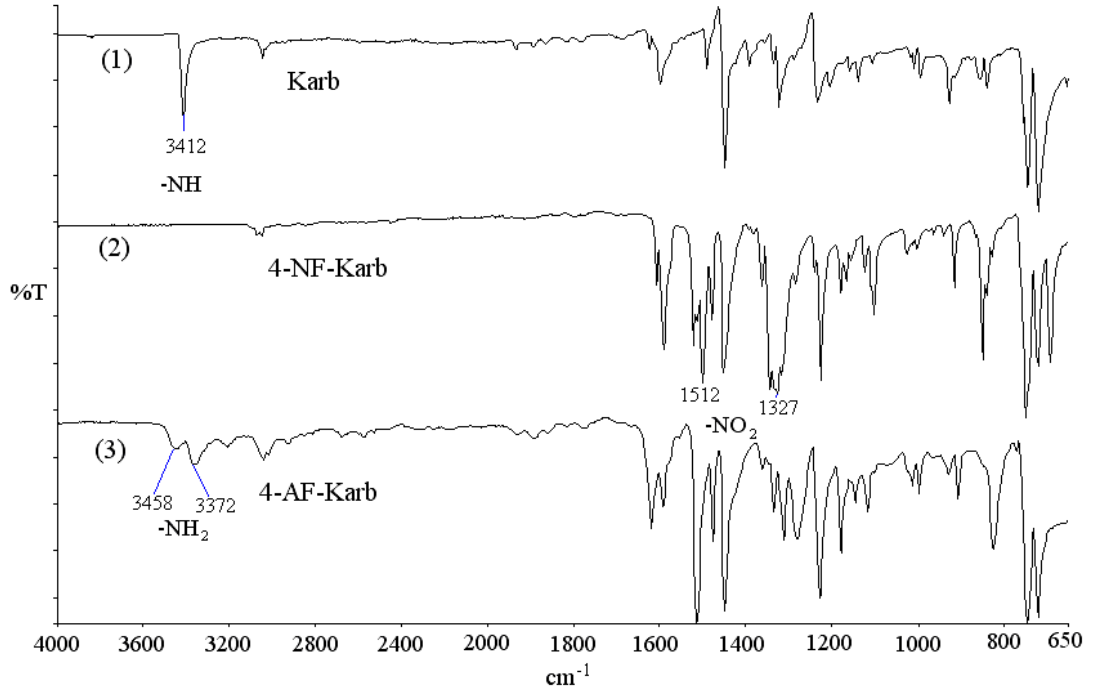
kullanılmıştır. Elektrokimyasal hücre içerisinde molekülün $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{-MeCN}$ (1:1, v:v) karışımında Per-Karb monomerinin 2×10^{-3} M çözeltisi, destek elektrolit olarak ise aynı karışımda çözölmüş 0,1 M $\text{LiClO}_4\text{-NaClO}_4$ (1:1, w:w) çözeltisi kullanılmıştır. Anodik bölgede, 0 – +1,6 V aralığında tekrarlı olarak taranması sonucu meydana gelen yeni tersinir pikler [(+1,11 V) ve (+1,17 V)] ve tekrarlı tarama sonucu bu piklerin artışı, elektrokimyasal polimerizasyonun gerçekleştiğinin göstergesidir. Ayrıca İTO/Cam yüzeyine film şeklinde kaplanan polimer filmin CH_2Cl_2 ile yıkanması sonucunda çözelti fazına alınması, monomer ve polimerin optik karakterizasyonuna ve organik güneş pili denemelerine büyük avantaj sağlamıştır. Ard arda 15 tarama sonucunda Platin çalışma elektrotu yüzeyinde oluşan polimere bağlı olarak piklerdeki değişim ve yine çalışma elektrotu olarak kullanılan İTO/cam yüzeyine kaplanan polimerik filme ait fotoğraf Şekil 4.16’da görölmektedir.



Şekil 4.16. Per-Karb monomerinin elektrokimyasal polimerizasyonu.

4.3.12. Perilen-Karbazol monomerinin reaksiyon takibi

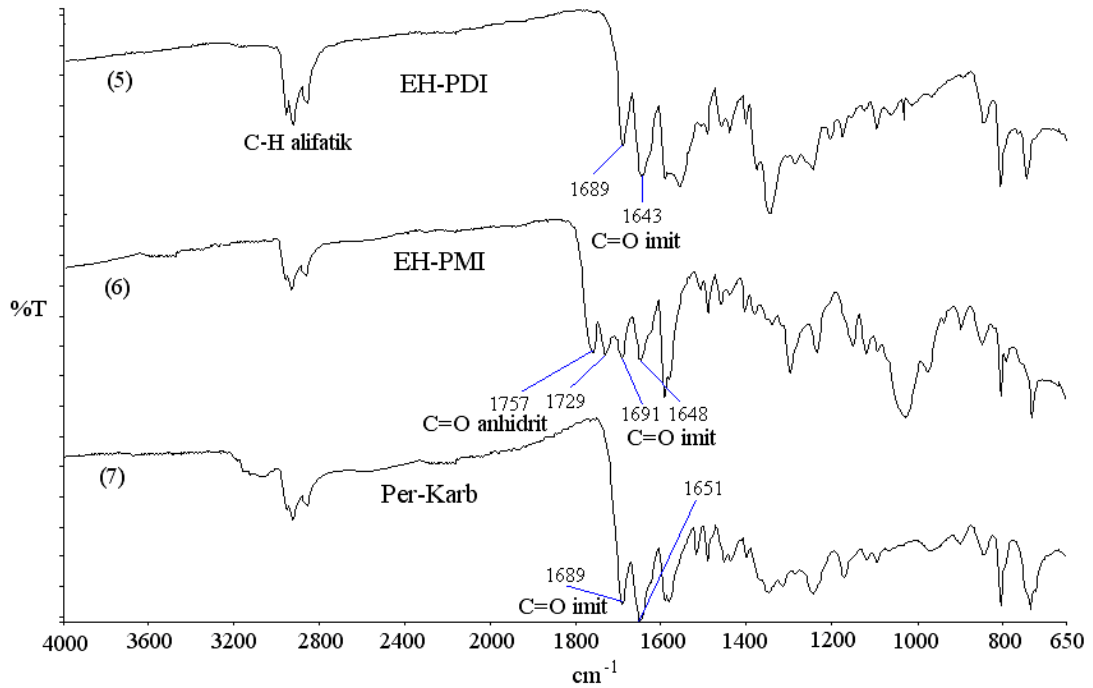
Sentezlenen Per-Karb monomerinin ve çıkış bileşiklerinin reaksiyon takibinde FT-IR tekniği kullanılmıştır. Sentezlenen karbazol türevlerinin FT-IR spektrumlarına bakıldığında (Şekil 4.17); 4-NF-Karb bileşiğinin oluşmasıyla, karbazol bileşiğine ait –NH gerilme titreşiminin tamamen kaybolduğu ve yeni oluşan moleküldeki –NO₂ grubuna ait simetrik ve asimetrik gerilme titreşiminin ise sırasıyla 1512 ve 1327 cm⁻¹ de meydana geldiği açıkça gözlenmektedir. Söz konusu bileşiğin indirgeme ürünü olan 4-AF-Karb bileşiğinin FT-IR spektrumunda oluşan –NH₂ grubuna ait karakteristik gerilme titreşimleri ise 3458 ve 3372 cm⁻¹ de açıkça gözlenmektedir.



Şekil 4.17. Per-Karb monomerinin sentezinde kullanılan karbazol türevlerine ait FT-IR spektrumları.

Sentezlenen perilen türevlerinin FT-IR spektrumlarına bakıldığında (Şekil 4.17), PDA, bileşiğinin 2-etilhekzilamin ile tepkimesinin ürünü olan EH-PDI bileşiğine ait FT-IR spektrumunda oluşan imit bağlarına ait titreşimler 1689, 1643 cm⁻¹ de, ayrıca yapıya bağlanan alkil gruplarına ait alifatik C-H titreşimleri 3000 cm⁻¹'in altında açıkça gözlenmektedir. EH-PDI bileşiğinin hidroliz tepkimesi

ürünü olan EH-PMI bileşiğine ait olan ve 1757 , 1729 cm^{-1} de gözlenen titreşimler, tepkime sonucu oluşan anhidrit bağının iki adet karbonil ($\text{C}=\text{O}$) grubuna aittir ve anhidrit ile imit bağlarına ait titreşimlerin şiddetlerinin yaklaşık olarak eşit olması reaksiyonun başarıyla gerçekleştiğinin açıkça göstergesidir. Son olarak, sonuç ürününün FT-IR spektrumunda (Per-Karb), oluşan asimetrik diimit yapısına bağlı olarak, 1757 ve 1729 cm^{-1} deki iki adet anhidrit titreşimi kaybolmuştur. Bağlanan karbazol grubuna ait aromatik titreşimler 3000 cm^{-1} 'in üzerinde açıkça gözlenmektedir.



Şekil 4.18. Per-Karb monomerinin sentezinde kullanılan perilen türevlerine ait FT-IR spektrumları.

4.3.13. Perilen-Karbazol monomerinin yapısal karakterizasyonu

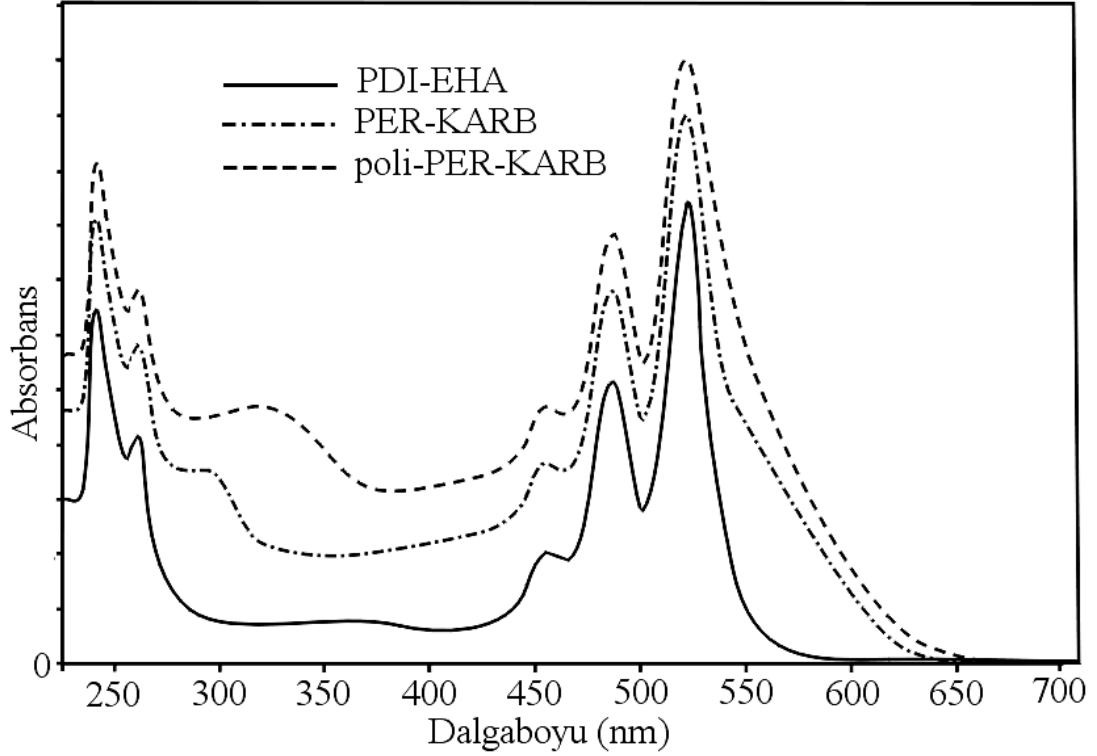
Per-Karb monomerinin yapısal karakterizasyonu ^1H -NMR tekniği kullanılarak yapılmıştır. Bu bileşiğin sentezinde kullanılan çıkış bileşiklerine ait ^1H -NMR spektrumları ve bu spektrumlara ait değerlendirmeler EK-1'de verilmiştir. Per-Karb monomerine ait ^1H -NMR spektrumuna bakıldığında (Şekil 4.19) bileşiğin oluştuğuna dair en karakteristik pikler, $7,92$ ve $7,61\text{ ppm}$ 'deki karbazol ve perilen grupları arasındaki fenilen köprüsüne ait piklerdir. İkişer adet protona (H_{aa} ve H_{bb}) karşılık

Chemical structure of 1-(4-ethylphenyl)-2,3,6,7-tetrahydro-1H-benzo[a]pyrene-10,11-dione is shown with proton labels: Ha', Hb', Hc', Hd', He', Hf' on the left ring; Ha, Hb, Hc, Hd, He, Hf on the right ring; and Hg, Hh, Hi, Hj, Hk, Hl on the aliphatic chain. The ^1H NMR spectrum (CDCl₃) displays peaks corresponding to these protons, with TMS at 0 ppm. The spectrum is labeled with "C-H perilen", "H_{cc'}, H_{dd'}, H_{ee'}", "N-CH₂-", and "C-H alifatik". The x-axis is labeled "Kimyasal kayma (ppm)".

Şekil 4.19. Per-Karb monomerinin ^1H -NMR spektrumu.

4.3.14. Perilen-Karbazol monomer ve polimerinin optik karakterizasyonu

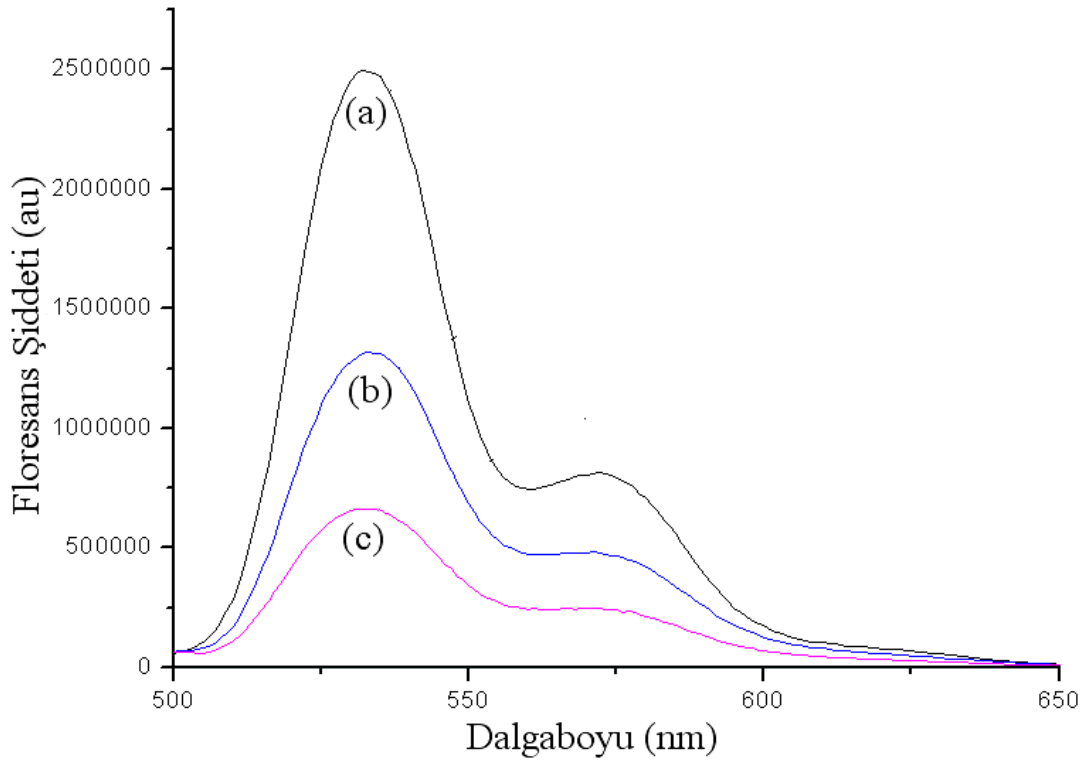
EH-PDI, Per-Karb ve poli-Per-Karb moleküllerinin CHCl_3 içerisindeki 2×10^{-4} M çözeltilerine ait UV-Vis absorpsiyon spektrumları Şekil 4.20 de gözlenmektedir.



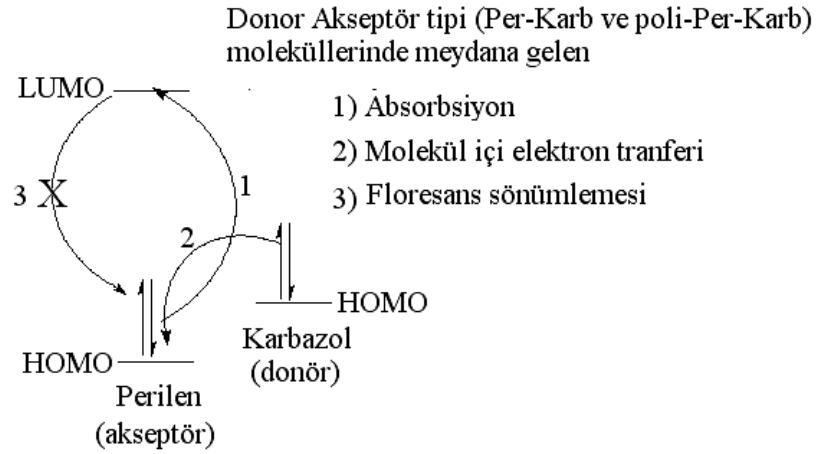
Şekil 4.20 EH-PDI, Per-Karb ve poli-Per-Karb moleküllerine ait UV-Vis absorpsiyon spektrumları.

Spektrumlara bakıldığında EH-PMI molekülüne, elektro-donör karbazol türevinin bağlanması sonucunda, perilen-diimit moleküllerine ait karakteristik piklerin (455, 487, 522 nm) tepe noktalarının çok fazla değişime uğramadığı saptanmıştır. Elektro-donör karbazol grubunun, elektro-akseptör perilen-imid grubuna bağlanması, pikleri bir miktar yayvanlaştırmış ve onset değerlerinin yaklaşık olarak 70-80 nm kırmızı bölgeye kaymasına sebep olmuştur. Ayrıca yine karbazol grubunun yapıya bağlanması sonucunda, bu gruba ait 294 nm de yeni bir band meydana gelmiş ve bu bandın polimerizasyon sonucunda oluşan polikonjuge bağ düzeninden dolayı, bir miktar yayvanlaştığı ve kırmızı bölgeye kaydığı açıkça gözlenmektedir.

UV-Vis absorpsiyon spektrumu bize donör-akseptör arasındaki elektron transferi hakkında fikir verse de asıl sonuç UV-floresans ölçümleri sonucunda elde edilmiştir (Şekil 4.21). EH-PDI, Per-Carb ve poli-Per-Karb moleküllerinin yine CHCl_3 içerisindeki eşit konsantrasyonda hazırlanan (2×10^{-4} M) çözeltilerine ait floresans spektrumlarında yine perilen-diimid moleküllerine ait karakteristik emisyon bandları açıkça gözlenmektedir (536 ve 625 nm) (Zafer ve diğ., 2007). Moleküle karbazol grubunun bağlanması ve polimerizasyon sonucunda emisyon bandlarının tepe noktalarının değişime uğramadan meydana gelen pik sönümlenmesi Şekil 4.21 de açıkça gözlenmektedir. Bu veriler, UV-Vis absorpsiyon spektrumu verileriyle karşılaştırıldığında molekül içerisinde karbazol grubunun HOMO pozisyonundan, perilen-imid grubunun HOMO pozisyonuna kuvvetli ve kararlı bir elektron transferi olduğunun göstergesidir (Şekil 4.22). Bu veriler literatürdeki perilen-karbazol türü donör-akseptör moleküllere ait verilerle de örtüşmektedir (Lav ve diğ., 2007; Bonnet ve diğ., 2006)



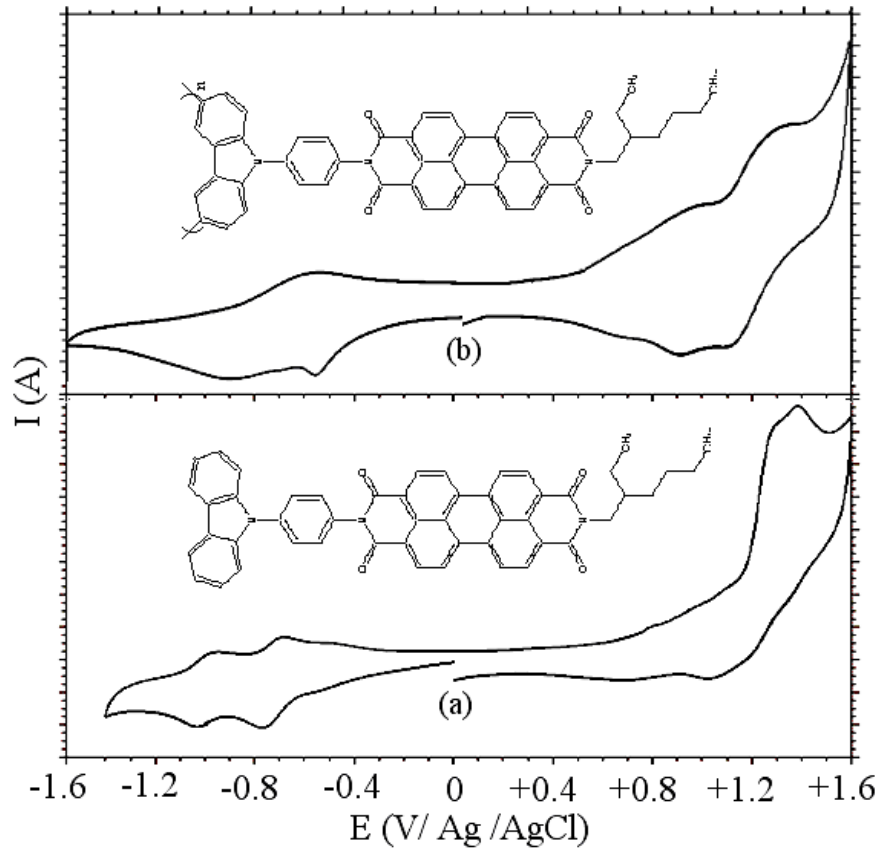
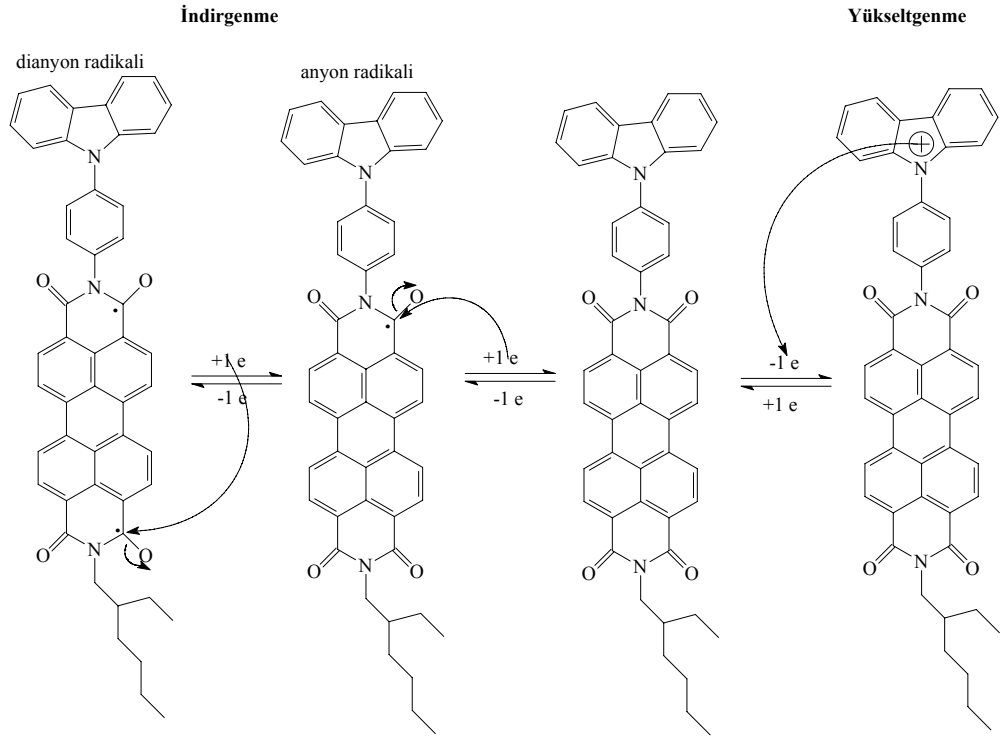
Şekil 4.21 EH-PDI (a), Per-Karb (b) ve poli-Per-Karb (c) moleküllerinin UV-floresans spektrumları.



Şekil 4.22. Per-Karb monomer ve polimerinde gerçekleşen molekül içi elektron transferi sonucu oluşan UV-floresans şiddetinin sönümlenmesinin mekanizması.

4.3.15. Perilen-Karbazol monomer ve polimerinin elektrokimyasal karakterizasyonu

Donör akseptör tipi Per-Karb monomerine ait elektrokimyasal çalışmalarda destek elektrolit olarak MeCN/CHCl₃ (1/1) karışımında çözölmüş 0,1 M TBAPF₆ çözeltisi kullanılmıştır. Elektrokimyasal çalışma hücresinde, referans elektrot olarak Ag/AgCl, yardımcı elektrot olarak platin tel, çalışma elektrotu olarak çözelti fazında camsı karbon elektrot kullanılmıştır. Şekil 4.23 (b), 0 - +1,6 V aralığında yapılmış olan 30 tarama sonucunda platin elektrot yüzeyinde biriken polimerin, boş elektrolit çözeltisi içerisinde alınmış voltamogramını göstermektedir. Her iki voltamograma bakıldığında donör grup olan karbazole ait yükseltgenme ve akseptör grup olan Perilen-diimite ait karakteristik tersinir indirgenme pikleri açıkça gözlenmektedir. Polimerizasyon sonucunda ise [Şekil 4.23 (b)] piklerin yayvanlaştığı ve HOMO seviyesini belirleyen yükseltgenme pikinin, oluşan polimerin ana zincirinde meydana gelen polikonjuge yapıdan dolayı düşük potansiyele kaydığı açıkça gözlenmektedir. Moleküllerde meydana gelen yükseltgenme ve indirgenme tepkimeleri aşağıdaki gibidir.



Şekil 4.23. Per-Karb (a) ve poli-Per-Karb (b) moleküllerine ait döngüsel voltamogramlar.

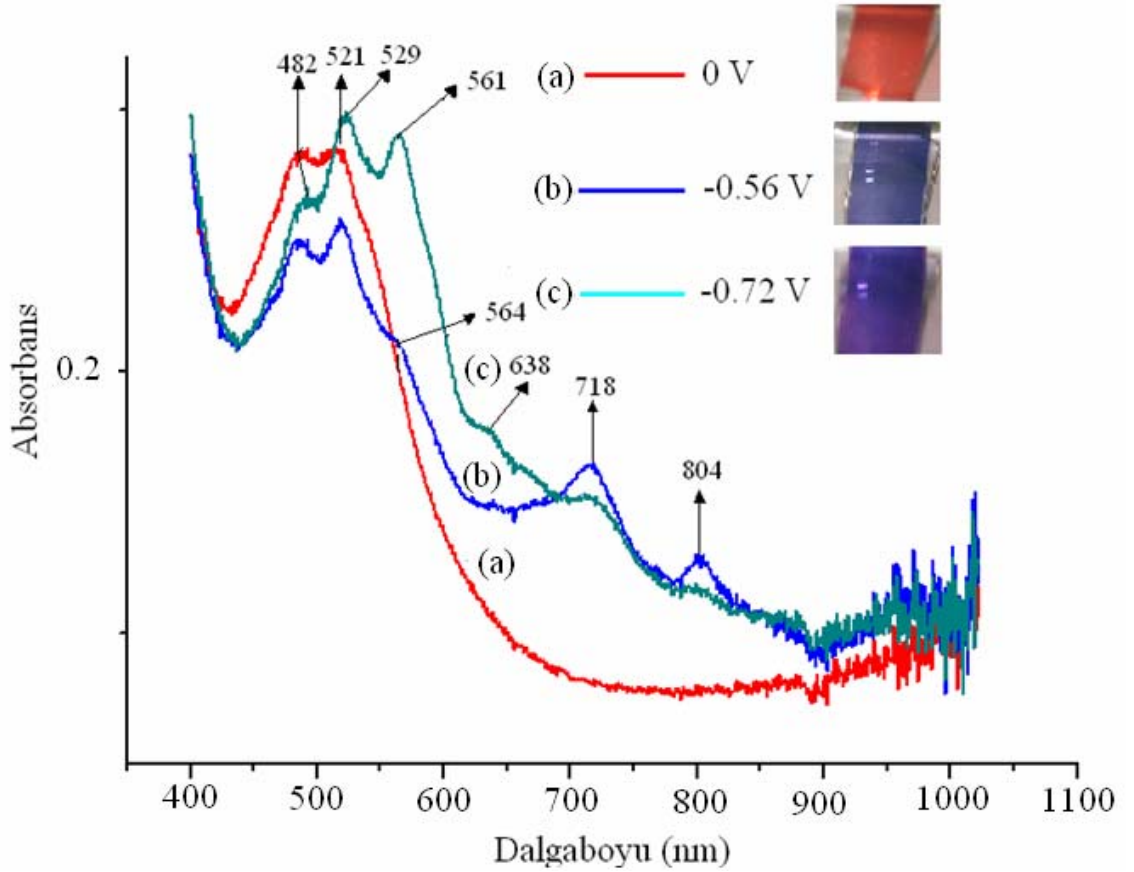
Perilen-Karbazol türü monomer ve polimerin optik ve elektrokimyasal karakterizasyonu sonucunda elde edilen veriler ışığında bulunan sonuçlar Tablo 4.5’ de verilmiştir. Tablodaki değerlere dikkat edildiğinde özellikle Per-Karb polimerinin elektrokimyasal band boşluğu değeriyle optik band boşluğu değerinin uyuşmadığı açıkça gözlenmektedir. Per-Karb monomeri ve polimeri için optikçe aktif merkez (ışıkla uyarılarak absorpsiyonun gerçekleştiği merkez) perilen grubudur. Polimerizasyon sonucunda konjugasyona katılmadığından ötürü, perilen grubunun enerji bandları değişmemiş, dolayısıyla monomer ile aynı bölgede absorpsiyon yapmıştır. Karbazol grubunun konjugasyona katılmasından ötürü molekülün HOMO seviyesi yükselmiştir. Elektrokimyasal olarak indirgenme, LUMO seviyesini belirleyen perilen üzerinden, yükseltgenme ise, HOMO seviyesi belirleyen karbazol grubu üzerinden gerçekleşmektedir. Dolayısıyla poli-Per-Karb molekülünün optikçe aktif merkezi ile elektrokimyasal olarak aktif merkezi birbirinden farklıdır. Değerler bu yüzden farklı çıkmıştır. Bu da bize karbazol ve perilen grubu arasında kuvvetli bir donör-akseptör etkileşimi olduğunu göstergesidir.

Tablo 4.5. Perilen-Karbazol monomer ve polimerine ait indirgenme- yükseltgenme pik potansiyelleri, HOMO-LUMO enerji seviyeleri ve band boşluğu değerleri

Molekül	İndirgenen Grup ve pik potansiyeli (V)	Yükseltgenen Grup ve pik potansiyeli (V)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	E _g , Elektrokimyasal band boşluğu (eV)	E _g ’, Optik band boşluğu (eV)
	Perilen (C=O)	Karbazol (Halka)				
Per-Karb	-0,70 - -0,76 ve -1,06 - -1,12 <i>tersinir</i>	1,41	-5.57	-3.77	1.80	1.94
poli-Per-Karb	-0,51 ve -0,58 - -0,91 <i>tersinir</i>	+0,92 – +0,98 <i>tersinir</i>	-5.03	-4.11	0.92	1.91

4.3.16. Perilen-Karbazol polimerlerinin spektro-elektrokimyasal karakterizasyonu

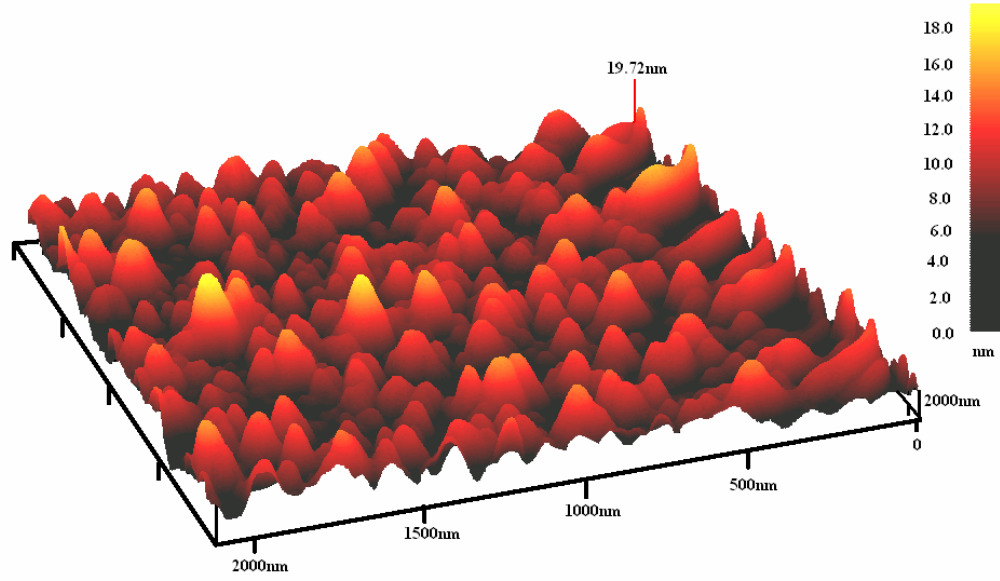
Elektrokimyasal polimerizasyon sonucunda elde edilen poli-Per-Karb filme katodik bölgede voltaj uygulanması sonucunda meydana gelen anyon radikallerine bağlı olarak, absorpsiyon bandlarındaki değişim incelenmiştir. Bu işlem için daha önceki bölümlerde açıklanan spektroelektrokimyasal hücre kullanılmıştır (Şekil 4.1). poli-Per-Karb filme katodik bölgede voltaj uygulandığında perilen-imid gruplarının indirgenmesine bağlı olarak monoanyon (-0,56 V) dianyon radikalleri (-0,72 V) meydana gelmiştir. Oluşan radikalik ürünler sonucunda poli-Per-Karb filminin rengindeki değişime bağlı olarak absorpsiyon bandlarında meydana gelen kayma Şekil 4.24’de açıkça görülmektedir.



Şekil 4.24. poli-Per-Karb filme katodik bölgede voltaj uygulanması sonucu absorpsiyon bandlarında meydana gelen değişimler.

4.3.17. poli-Per-Karb filmin yüzey karakterizasyonu

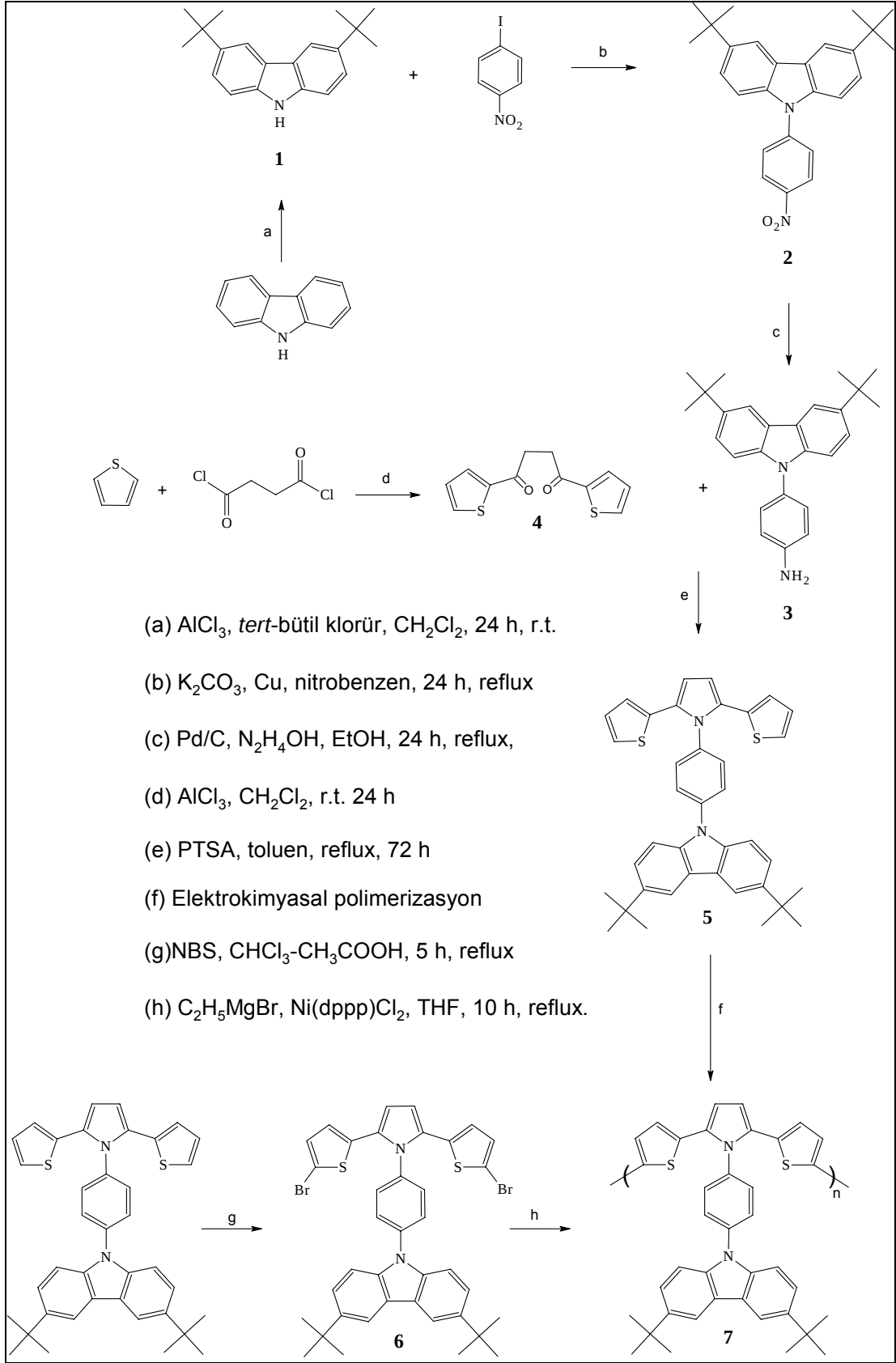
Elektrokimyasal polimerizasyon yoluyla İTO/cam yüzeyine kaplanmış olan poli-Per-Karb filminin AFM görüntüsünden, polimerin İTO yüzeyine oldukça homojen bir dağılımla kaplandığı açıkça gözlenmektedir (Şekil 4.25). Film kalınlığı bu ölçümler vasıtasıyla 19,72 nm olarak ölçülmüş ve yaklaşık olarak birbirine eşit olan partiküllerin ortalama boyutu ise 35 nm olarak hesaplanmıştır. Bulunan değerler film morfolojisi için oldukça iyi değerlerdir.



Şekil 4.25. İTO/cam yüzeyindeki poli-Per-Karb filmin AFM fotoğrafı.

4.3.18. Tiyofen-Karbazol türü polimerlerin sentezi (SNS-Karb)

Tiyofen-Karbazol (SNS-Karb) türü polimerlerin sentezi (poli-SNS-Karb-1: Kimyasal polimerizasyon ürünü, poli-SNS-Karb-2: Elektrokimyasal polimerizasyon ürünü) 8 basamakta gerçekleştirilmiştir. Sentezler sırasında izlenen yol Şekil 4.26 de gösterilmiştir.

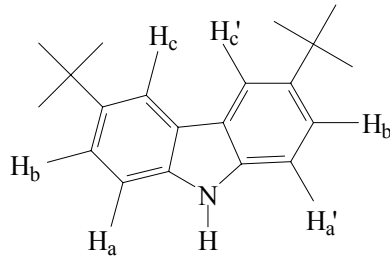


Şekil 4.26. SNS-Karb türü polimerlerin sentezine ait genel reaksiyon şeması.

4.3.18.1. 3,6-Di-*tert*-bütül-9*H*-karbazol sentezi (TB-Karb)

AlCl₃ (4,4 g, 33 mmol) ve karbazol (5 g, 30 mmol) 50 ml CH₂Cl₂ içerisinde Argon atmosferinde karıştırıldı ve ortam sıcaklığı 0 °C ye soğutuldu. 90 dakika sonra 0 °C deki karışıma 6,5 ml (60 mmol) *tert*-bütilklorür damla damla ilave edildi. İlaveden sonra otamın renginin koyu kahverengiye döndüğü gözlemlendi. 16 saat oda sıcaklığında argon atmosferinde karıştırılan karışım, CH₂Cl₂ ile 200 ml ye seyreltildi. Sırasıyla 2x100 ml 1 M HCl çözeltisi, 1x100 ml 1 M NaCl çözeltisi ile yıkanan karışım MgSO₄ ile kurutuldu ve süzüldü. Ortamdan diklorometanın uzaklaştırılmasıyla elde edilen kahverengi renkteki katı ürün sırasıyla, hekzandan ve metanol/su (1:1) karışımından kristallendirildi. (beyaz renkli ürün, Elde edilen: 3,85 g; Verim: %46)

UV-Vis (λ_{max}), (MeOH, nm): 232, 266, 299 ; FT-IR (cm⁻¹): 3412, (-NH), 348, (C-H aromatik); 2951, 2901, 2860, (C-H alifatik) ; 1536, 1387, (C=C aromatik); 1496, 1319, (-NO₂); ¹H-NMR (CHCl₃-d, ppm): δ 8.09, (d, 2H, Ar-H_{cc}) ; 7.81 (broad, 1H, N-H); 7.48, (d, 2H, Ar-H_{aa}); 7.33, (d, 2H, Ar-H_{bb}); 1.47, (s, 18H, CH₃)

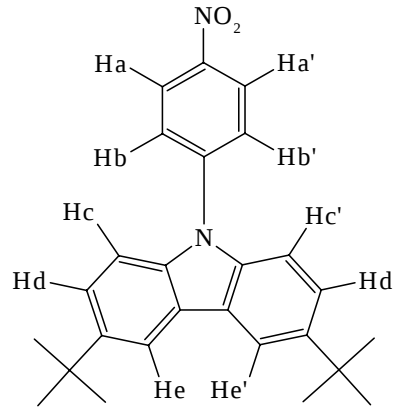


4.3.18.2. 3,6-Di-*tert*-bütül-9-(4-nitrofenil)-9*H*-karbazol sentezi (TB-4-NF-Karb)

Tek boyunlu bir balonda, 3,6-di-*tert*-bütül karbazol (2,79g, 10 mmol) K₂CO₃ (1,38g, 10 mmol), Cu tozu (1g) ve 4-iyodonitrobenzen (2,49 g, 10mmol) 30 ml nitrobenzen içerisinde karıştırıldı. Geri soğutucu altında 30 saat kaynatılan karışım, soğutulduktan sonra sinterli cam huniden süzüldü ve nitrobenzen vakum altında uzaklaştırıldı. Elde edilen katı ürün DMF de çözülerek soğuk su içerisine dökülmesiyle tekrar çöktürüldü ve safsızlıklardan arındırıldı. Çöken ürün süzülerek alındı ve EtOAc ile kristallendirildi. Vakum altında 60 °C'de kurutulan ürün bir

sonraki basamakta kullanılmak üzere saklandı. (Sarı renkli ürün, Elde edilen: 3,52 g verim: %88)

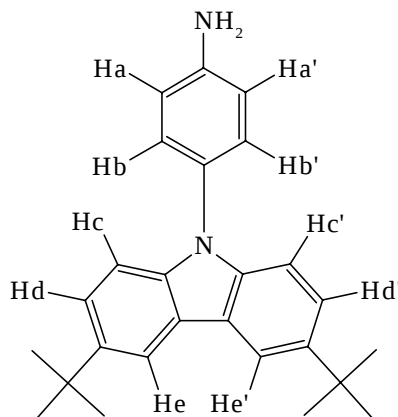
UV-Vis (λ_{max}), (MeOH, nm): 234, 292, 314 ; FT-IR (cm^{-1}): 3048, (C-H aromatik); 2951, 2845, (C-H alifatik) ; 1601, 1484, 1451, (C=C aromatik); 1496, 1319, (-NO₂); ¹H-NMR (CHCl₃-d, ppm): δ 8.44, (d, 2H, Ar-H_{aa}) ; 8.13, (s, 2H, Ar-H_{ee}) ; 7.76, (d, 2H, Ar-H_{bb}) ; 7.48, (d, 2H, Ar-H_{cc}) ; 7.45, (t, 2H, Ar-H_{dd}) ; 1.47, (s, 18H, CH₃)



4.3.18.3. 3,6-Di-*tert*-bütil-9-(4-aminofenil)-9H-karbazol sentezi (TB-4-AF-Karb)

İki boyunlu bir balona, TB-4-NF-Karb (3 g, 7,5 mmol), 250 ml EtOH ile 70 °C ye ısıtıldı . Argon atmosferinde karışıma bu sıcaklıkta Pd/C (0,05 g) katalizör ilave edildi. Karışım geri soğutucu altında 10 dakika kaynatıldıktan sonra 20 ml EtOH ve 5 ml N₂H₄OH dan oluşan karışım ortama damla damla ilave edildi. 24 saat kaynatılan karışım sıcak sıcak süzülerek kristallenmeye bırakıldı. Ortamda kristallenen ürün süzülerek alındı ve vakumlu etüvde 55 °C’de kurutulan ürün bir sonraki basamakta kullanılmak üzere saklandı. (gri renkli ürün, Elde edilen:1,83 g Verim: %68)

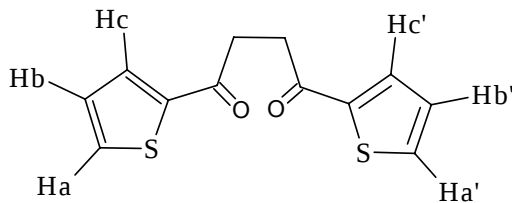
UV-Vis (λ_{max}), (MeOH, nm): 237, 276, 294; FT-IR (cm^{-1}): 3458, 3362, ($-NH_2$); 3049, ($C-H$ aromatik); 2951, 2845, ($C-H$ alifatik); 1601, 1484, 1451, ($C=C$); 1H -NMR ($CHCl_3-d$, ppm): δ 8.12, (s, 2H, Ar- $H_{ee'}$); 7.44, (d, 2H, Ar- $H_{bb'}$); 7.28 (d, 2H, Ar- $H_{cc'}$); 7.25, (d, 2H, Ar- $H_{dd'}$); 6.74, (d, 2H, Ar- $H_{aa'}$); 3.62 (broad, 2H, $-NH_2$); 1.46, (s, 18H, CH_3).



4.3.18.4. 1,4-Di-2-tienilbütan-1,4-dion sentezi (di-TBD)

$AlCl_3$ (16 g, 0,12 mol), 50 ml CH_2Cl_2 içerisine, argon atmosferi altında ilave edildi ve ortam sıcaklığı 0 °C ye soğutuldu. Daha sonra tiyofen (9,61 ml, 0,12 mol), ve süksininil diklorürün (5,51 ml, 0,05 mol) 15 ml CH_2Cl_2 deki çözeltisi damla damla ortama ilave edildi. Ortamın renginin kırmızıya döndüğü gözlemlendi ve bu karışım 18 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırıldı. 5 ml HCl içeren 100 ml buzlu suya dökülen karışım 2 saat daha karıştırıldı ve çözeltinin renginin yeşile döndüğü gözlemlendi. Sırasıyla 2 M HCl, su ve $NaHCO_3$ ile yıkanan reaksiyon karışımı $MgSO_4$ ile kurutuldu. CH_2Cl_2 nin uzaklaştırılması ile yeşil renkte elde edilen ham ürün EtOH ile kristallendirilerek saflaştırıldı. (beyaz renkli ürün Elde edilen: 5,65 g, Verim: %45,2)

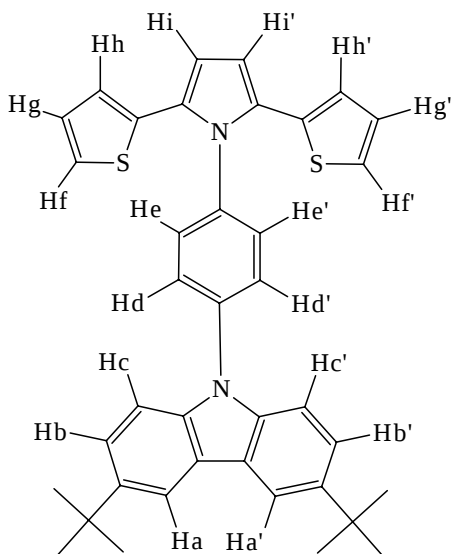
UV-Vis (λ_{max}), (MeOH, nm): 218, 266, 282; FT-IR (cm^{-1}): 3093 ($C-H$ aromatik); 2916 ($C-H$ alifatik); 1648 ($C=O$); 1508, 1387, ($C=C$ aromatik); 1H -NMR ($CHCl_3-d$, ppm): δ 7.80, (d, 2H, Ar- $H_{aa'}$); 7.63, (m, 2H, Ar- $H_{cc'}$); 7.13, (d, 2H, Ar- $H_{bb'}$); 3.38, (s, 4H, $-CH_2-CH_2-$)



4.3.18.5. 3,6-Di-*tert*-butil-[4-(2,5-di-2-tiyenil-1*H*-pirol-1-il)fenil]-9*H*-karbazol sentezi (SNS-Karb)

Tek boyunlu bir balonda, di-TBD (0,5 g, 2 mmol), TB-4-AF-Karb (0,78 g, 2,2 mmol) ve p-toluensülfonik asit (6,8 mg, 0,4 mmol) 60 ml kuru toluen içerisinde “dean stark” tuzağı kullanılarak kaynatıldı. İnce tabaka kromatografisi yöntemi ile takip edilen reaksiyon, ortamda çıkış bileşikleri tükenene kadar devam ettirildi. Reaksiyon sonunda toluen vakum altında ortamdan uzaklaştırıldı. Kolon kromatografisi ile saflaştırılan ürün (*silika jel, yürütücü faz: CH₂Cl₂*) vakumlu etüvde 50 °C de kurutularak saklama kabına alındı. (*açık kahverengi ürün, Elde edilen: 0,482 g, Verim %41*)

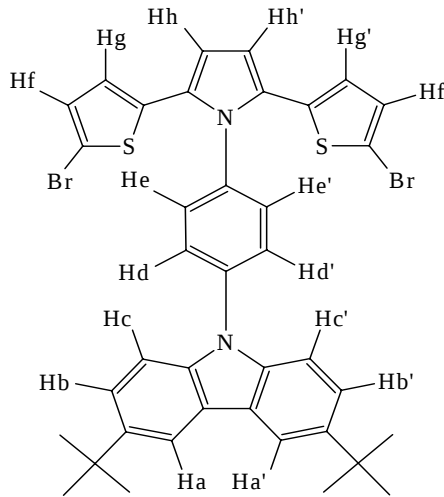
UV-Vis (λ_{max}), (CHCl₃, nm): 244, 299 and 338, FT-IR (cm⁻¹): 3098; 3073, 3048, (C–H aromatik); 2951, 2901, 2860, (C–H alifatik); 1601, 1514, 1489, (C=C); ¹H-NMR (CHCl₃-d, ppm): δ 8.15, (s, 2H, Ar-H_{aa'}) ; 7.59, (d, 2H, Ar-H_{dd'}) ; 7.51 (d, 2H, Ar-H_{ff'}) ; 7.49, (d, 2H, Ar-H_{cc'}) ; 7.41, (d, 2H, H_{ee'}) ; 7.13, (d, 2H, Ar-H_{hh'}) ; 6.90, (t, 2H, H_{gg'}) ; 6.71, (d, 2H, H_{bb'}) ; 6.54, (s, 2H, Ar-H_{ii'}) ; 1.48, (s, 18H, CH₃).



4.3.18.6. 3,6-Di-*tert*-butil-[4-(2,5-di-2-tiyenil-1*H*-pirol-1-il)fenil]-9*H*-karbazolün bromlanması (diBr-SNS-Karb)

SNS-Karb (0,4 g, 0,68 mmol) 30 ml CH₃COOH/CHCl₃ (1:1, v/v) karışımında çözüldü ve bu karışıma 10 ml CHCl₃ içerisinde çözülmüş olan N-bromo süksinimit (NBS) (0,26 g, 1,4 mmol) ilave edildi. 5 saat süre ile kaynatılan karışım oda sıcaklığına soğutuldu ve 100 ml buzlu su içerisine döküldü. Organik faz ayrılarak 3 defa 100 ml su ilavesi ile yıkandı. MgSO₄ ile kurutulan organik faz süzüldü ve CHCl₃ buharlaştırıcı ile uzaklaştırıldı. Elde edilen ürün 50 °C de vakum altında kurutularak herhangi bir işlem yapılmadan bir sonraki basamakta kullanıldı. (Kahverengi ürün, 0,475 g, Verim: %94)

UV-Vis (λ_{max}), (CHCl₃, nm): 243, 298 and 322, FT-IR (cm⁻¹): 3073, 3017 (C-H aromatik); 2951, 2901, 2860, (C-H alifatik); 1595, 1507, 1484, (C=C); 814, (C-Br) ¹H-NMR (CHCl₃-d, ppm): δ 8.13, (s, 2H, Ar-H_{aa'}) ; 7.53, (d, 2H, Ar-H_{cc'}) ; 7.50 (d, 2H, Ar-H_{dd'}) ; 7.29, (d, 2H, Ar-H_{ee'}) ; 7.24, (d, 2H, Ar-H_{ff'}) ; 6.94, (d, 2H, Ar-H_{gg'}) ; 6.81, (d, 2H, H_{bb'}) ; 5.28, (s, 2H, Ar-H_{hh'}) ; 1.43, (s, 18H, CH₃).

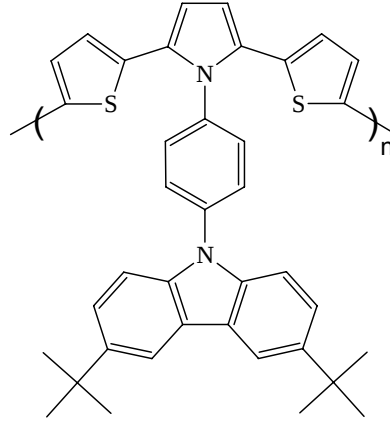


4.3.18.7. 3,6-Di-*tert*-butil-[4-(2,5-di-2-tiyenil-1*H*-pirol-1-il)fenil]-9*H*-karbazolün kimyasal polimerizasyonu (poli-SNS-Karb-1)

Üç boyunlu bir balonda, diBr-SNS-Karb (0,5 g, 0,673 mmol) yeni damıtılmış 30 ml THF içerisinde çözüldü ve ortam 0 °C ye soğutuldu. Çözelti ortamına C₂H₅MgBr'nin dietil eter içerisindeki 2 M lık çözeltisi (0,673 mmol) damla damla

ilave edildi. 1 saat kaynatıldıktan sonra ortama katalitik amaçlı Ni(dppp)Cl₂ (10 mg) ilave edildi. 10 saat sonunda çözeti 200 ml metanol içerisine dökülerek, çöken ürün süzülerek ayrıldı. Elde edilen ham ürünü, kalıntı monomer ve safsızlıklardan kurtarmak amacıyla metanol ile “Soxhelet ekstsaksiyonu” yöntemi ile yıkandı. Ürün, 80 °C de vakumlu etüvde kurutularak saklandı. (turuncu ürün, Elde edilen: 0,285 g Verim: %57).

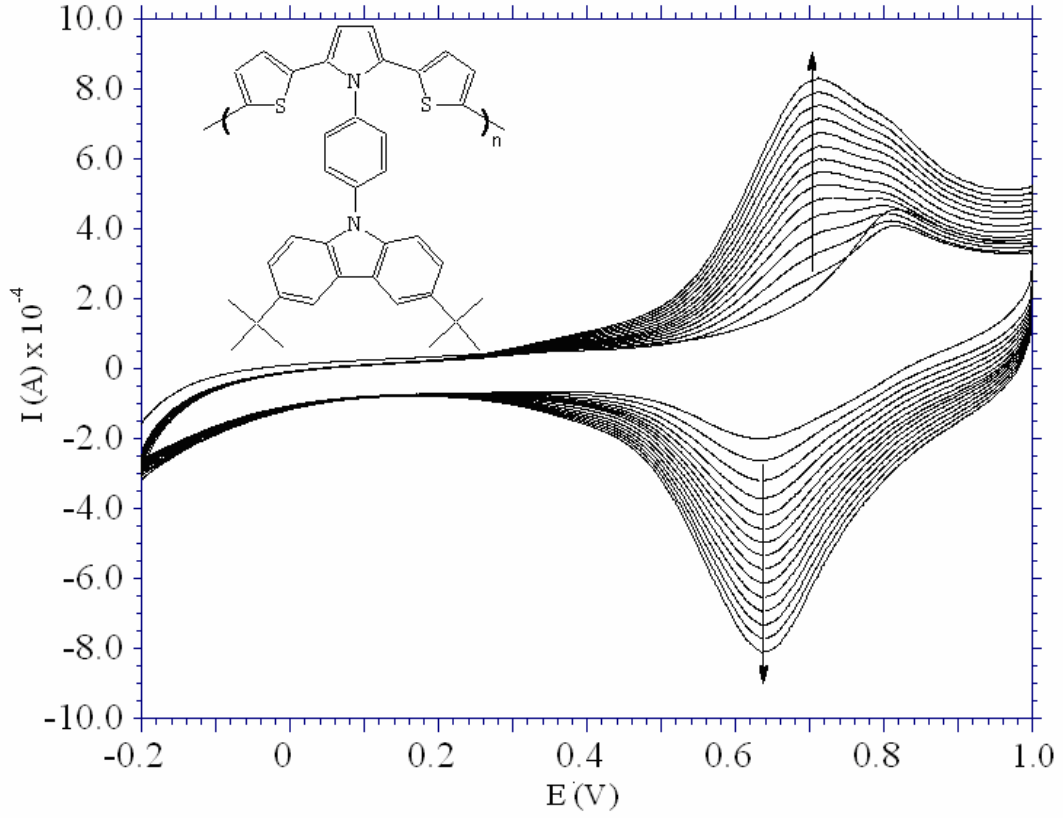
UV-Vis (λ_{max})(CHCl₃, nm): 246, 302 and 452 nm, FT-IR (cm⁻¹): 3063, 3037 (C-H aromatik); 2955, 2901, 2860 (C-H alifatik); 1601, 1512, 1472; (C=C), ¹H-NMR (CHCl₃-d, ppm): δ 8.34-6.62 (m, 16H, C-H aromatik) ; 1.47, (s, 18H, CH₃).



4.3.18.8. 3,6-Di-*tert*-butil-[4-(2,5-di-2-tiyenil-1*H*-pirol-1-il)fenil]-9*H*-karbazolun elektrokimyasal polimerizasyonu (poli-SNS-Karb-2)

SNS-Karb molekülünün elektrokimyasal polimerizasyonu için kullanılan elektrokimyasal çalışma hücresinde, referans elektrot olarak Ag/AgCl, yardımcı elektrot olarak platin tel, çalışma elektrotu olarak çözelti fazında platin disk elektrot kullanılmıştır. Elektrokimyasal hücre içerisinde, CH₂Cl₂/MeCN (1:1, v:v) karışımında çözülmüş SNS-Karb monomerinin 2x10⁻³ M çözeltisi, destek elektrolit olarak ise aynı karışımda çözülmüş 0,1 M LiClO₄-NaClO₄ (1:1, w:w) çözeltisi kullanılmıştır. (-0,2) – (+1,0) V arasında tekrarlı tarama sonucu (potansiyodinamik metot) piklerdeki değişimler gözlenmiş ve çalışma elektrodu üzerinde (İTO veya platin elektrot) biriken polimere bağlı olarak +0,73 ve +0,67 V’da iki adet yeni

tersinir pik oluşmuştur. Döngüsel voltamogramda belirtilen aralıkta yapılan tekrarlı tarama sonucunda, bu piklerin şiddetinin arttığı gözlenmiştir (Şekil 4.27).



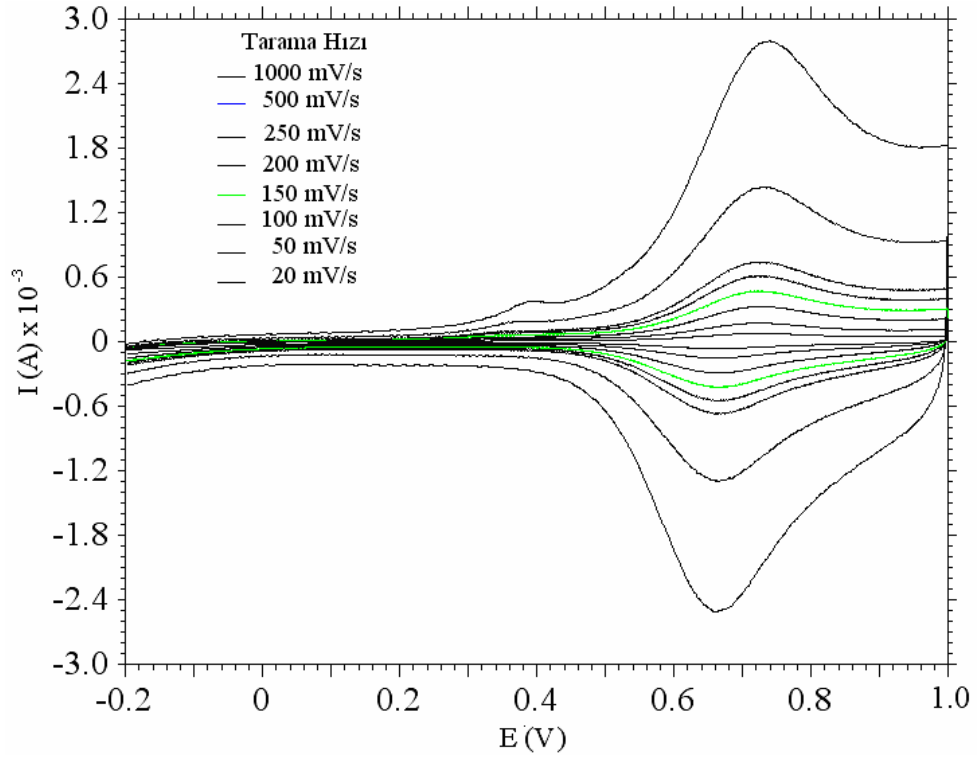
Şekil-4.27. SNS-Karb monomerinin elektrokimyasal polimerizasyonu.

SNS-Karb monomerinin elektropolimerizasyonunda çalışma elektrodu olarak kullanılan şeffaf İTO/cam yüzeyine kaplanan polimer, direkt olarak film şeklinde kaplandığından dolayı polimere işlevsellik kazandırmaktadır. Yukarıda bahsedilen şartlarda İTO/Cam yüzeyine kaplanan polimer film ve kaplamanın yapıldığı elektrokimyasal hücre aşağıda gösterilmektedir (Şekil 4.28).



Şekil-4.28 SNS-Karb monomerinin elektropolimerizasyon ürününün (poli-SNS-Karb-2) İTO/cam yüzeyinde film şeklinde elde edildiği elektrokimyasal hücre.

Elde edilen bu filmin boş elektrolit çözeltisi içerisinde farklı tarama hızlarında alınan voltamogramında, tarama hızına bağlı olarak pik şiddetinin doğrusal bir şekilde arttığı gözlenmiştir. Bu bize filmin uygulanan voltaja karşı oldukça kararlı olduğunu göstermektedir (Şekil 4.29).

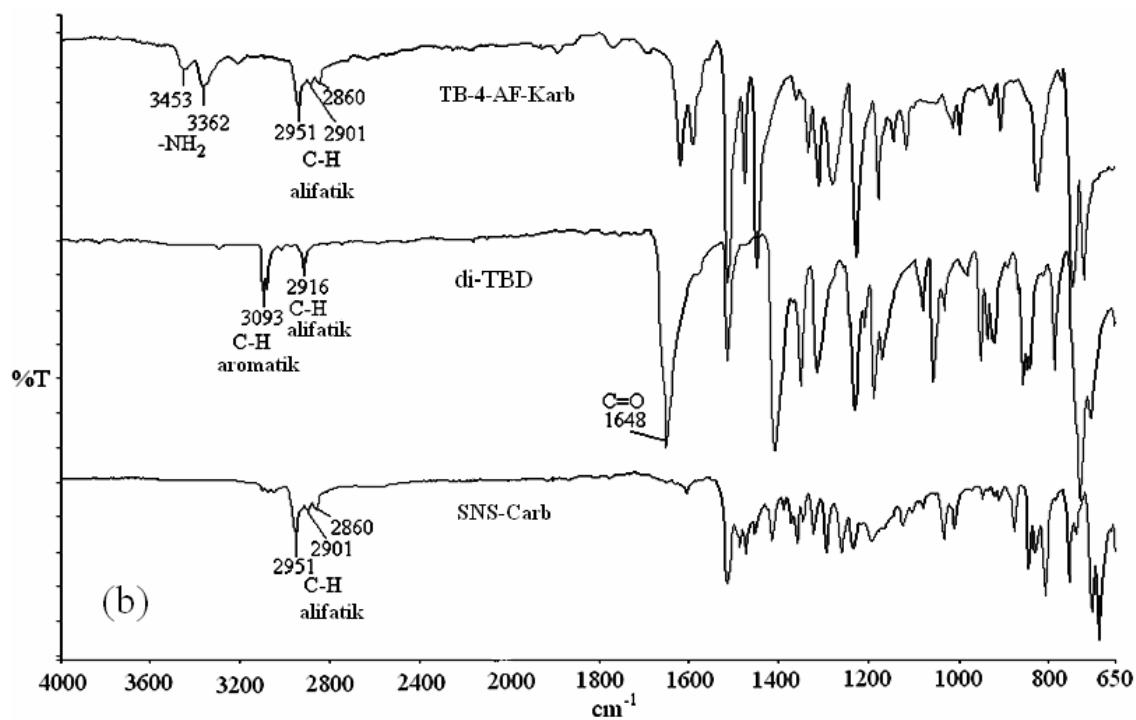
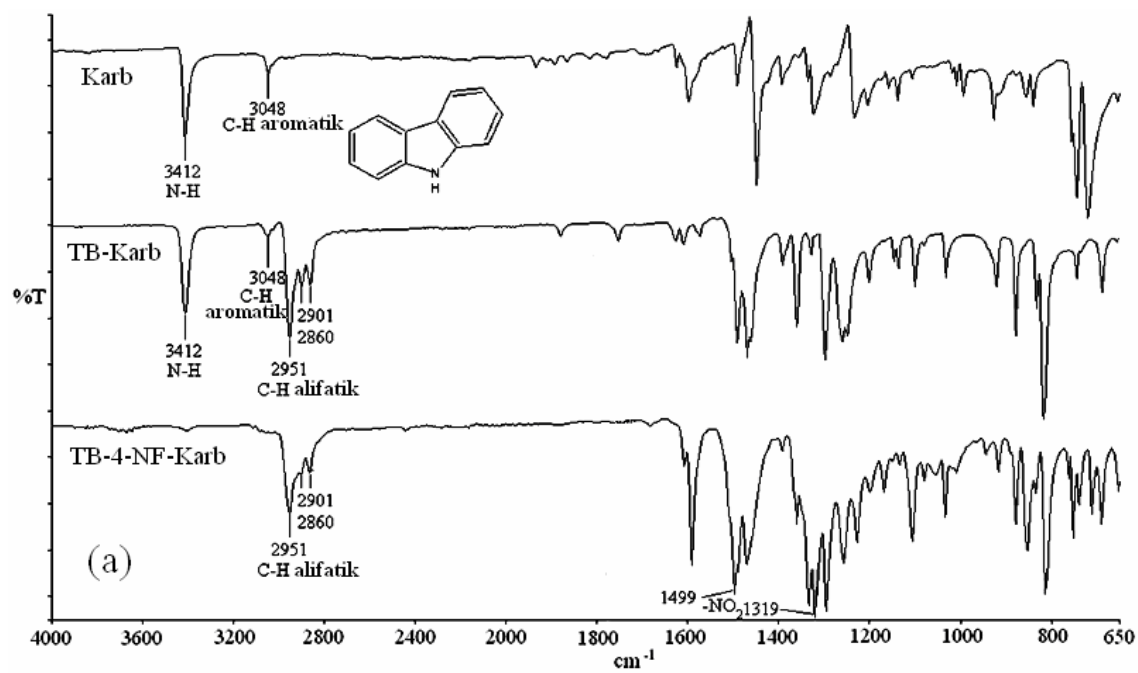


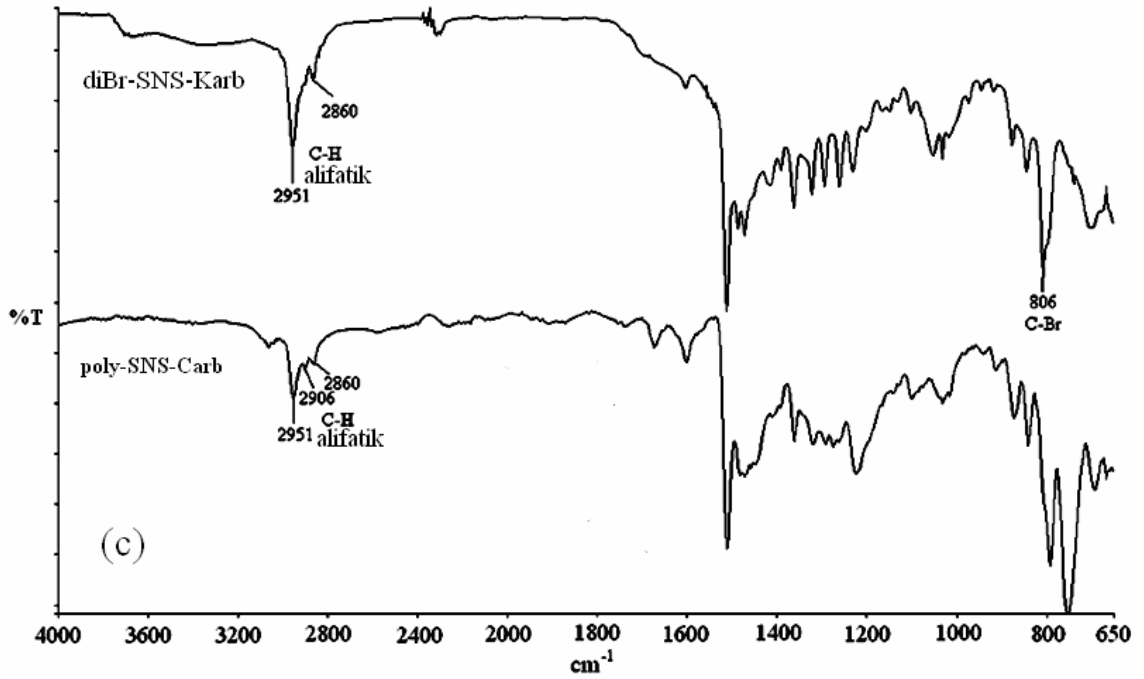
Şekil 4.29. SNS-Karb molekülünün elektropolimerizasyon ürününün (poli-SNS-Karb-2) İTO/cam yüzeyindeki filminin tarama hızına bağlılığı.

4.3.19. SNS-Karb polimerinin reaksiyon takibi

Sentezlenen SNS-Karbazol molekülünün ve çıkış bileşiklerinin reaksiyonları FT-IR tekniği ile izlenmiştir. Sentezlenen karbazol türevlerinin FT-IR spektrumlarına bakıldığında, 3,6-(di-*tert*-bütıl)-karbazol (TB-Karb) molekülündeki bağlanan alkil gruplarına ait 2951, 2860 ve 2901 cm^{-1} deki pikler açıkça gözlenmektedir [Şekil 4.30(a)]. Sonraki aşamada 3,6-di-*tert*-bütıl-*N*-(4-nitrofenil)-karbazol (TB-4-NF-Karb) bileşiğinin oluşmasıyla, karbazol bileşiğine ait –NH gerilme titreşiminin tamamen kaybolduğu ve yeni oluşan moleküldeki –NO₂ grubuna ait asimetrik gerilme titreşiminin ise 1319 cm^{-1} de ve simetrik gerilme titreşiminin ise 1499 cm^{-1} de meydana geldiği açıkça gözlenmektedir. Söz konusu bileşiğin indirgeme ürünü olan 3,6-di-*tert*-bütıl-*N*-(4-Aminofenil)-karbazol (TB-4-AF-Karb) bileşiğinin FT-IR spektrumunda oluşan –NH₂ grubuna ait karakteristik gerilme titreşimleri 3458 ve 3372 cm^{-1} de açıkça gözlenmektedir [Şekil 4.30(b)]. Diğer taraftan tiyofen ile süksinil klorür bileşiğinin AlCl₃ varlığında Fridel-Crafts reaksiyonu sonucunda oluşan tiyofen-diketon türü bileşiğin (di-TBD) FT-IR spektrumuna bakıldığında, 3093 cm^{-1} 'de tiyofene ait aromatik C-H gerilmeleri, 2916 cm^{-1} de alifatik –CH₂ gruplarına ait gerilme titreşimleri ve en son olarak oluşan karbonil (C=O) gruplarına ait gerilme titreşimi ise 1649 cm^{-1} de açıkça gözlenmektedir [Şekil 4.30(b)]. TB-4-AF-Karb ile di-TBD bileşiğinin Paal-Knorr (Just ve diğ., 2002) reaksiyonu sonucunda oluşan SNS-karbazol monomerine ait FT-IR spektrumunda halka kapanma reaksiyonu sonucunda oluşan ürüne bağlı olarak, amin ve karbonil grubuna ait titreşimlerin tamamen kaybolduğu spektrumdan açıkça gözlenmektedir.

Polimerizasyon tepkimesi iki aşamada gerçekleştirilmiştir. Birinci basamakta SNS-Karb bileşiğinin bromlanması sonucunda meydana gelen di-Br-SNS-Karb bileşiğinin FT-IR spektrumunda meydana gelen C-Br bağının titreşimi 806 cm^{-1} de açıkça gözlenmektedir [Şekil 4.30(c)] . SNS-Karb polimerine ait FT-IR spektrumuna bakıldığında [Şekil 4.30(c)] ise genel olarak monomerde gözlenen piklerin polimerde de gözlenmesi ve piklerin yayvanlaşması, polimerizasyonun başarıyla gerçekleştirildiğinin göstergesidir.

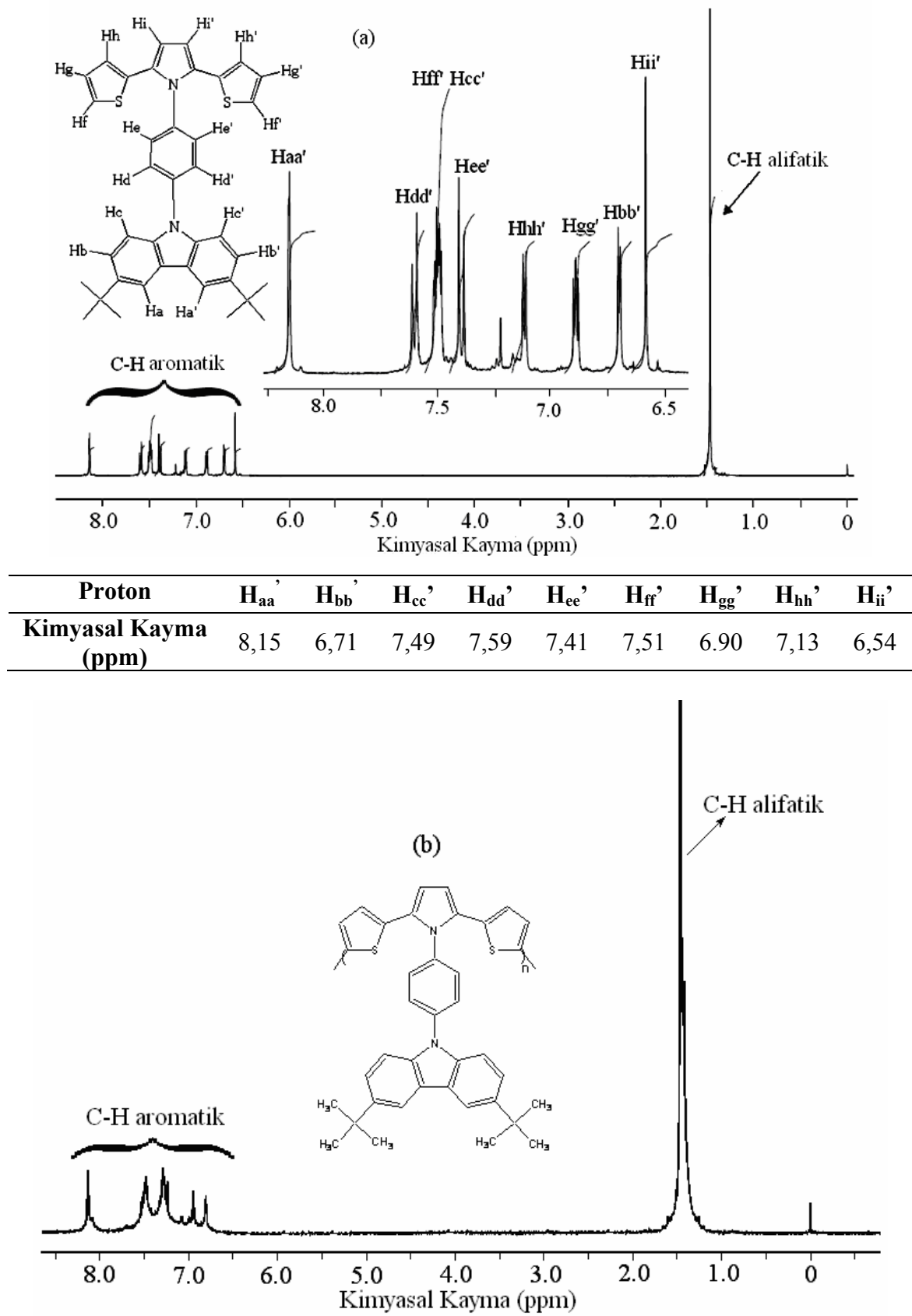




Şekil 4.30. SNS-Karb polimerinin sentezinde kullanılan çıkış bileşiklerinin ve sonuç ürünlerinin FT-IR spektrumları.

4.3.20. SNS-Karb monomer ve polimerinin yapısal karakterizasyonu

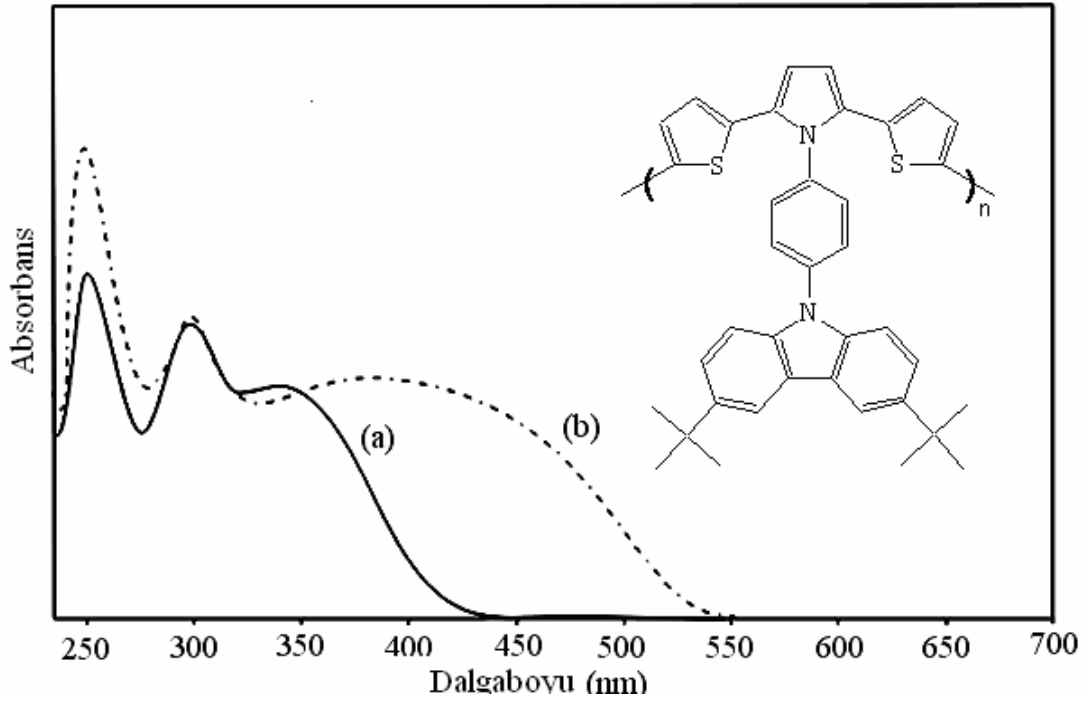
Çıkış bileşiklerine ait NMR spektrumları ve piklerin değerlendirmeleri EK-1 de verilmiştir. Sonuç ürünü olan SNS-Karb bileşiğinin ^1H -NMR spektrumuna bakıldığında, 6,54 ppm de gözlenen keskin tekli (*singlet*, *s*) sinyal halka kapanması sonucunda oluşan pirol halkasının protonlarına aittir ve bileşiğin başarılı bir şekilde sentezlendiğinin en büyük kanıtıdır. Diğer protonlara ait sinyaller ve kimyasal kayma değerleri Şekil 4.31 (a) da ayrıntılı bir şekilde açıklanmıştır. SNS-Karb polimerinin NMR spektrumunda ise polimerizasyon sonucunda meydana gelen polikonjuge bağ düzeninden dolayı piklerin yayvanlaştığı ve kaymalar gösterdiği açıkça gözlenmektedir [Şekil 4.31 (b)].



Şekil 4.31 SNS-Karb ve poli-SNS-Karb-1 moleküllerine ait ^1H -NMR spektrumları.

4.3.21. SNS-Karb monomer ve polimerinin optik karakterizasyonu

SNS-Carb monomer ve polimerinin optik özelliklerinin belirlenmesinde UV-Vis absorpsiyon spektroskopisinden yararlanılmıştır. SNS-Karb molekülünün UV-Vis spektrumunda 299 nm de görülen bant, karbazol grubuna, 338 nm deki bant ise SNS grubuna aittir. Polimerizasyon sonucunda meydana gelen polikonjuge yapıdan dolayı SNS grubuna ait bant 90 nm lik bir batokromik etki ile 428 nm ye kaymış ve oldukça genişlemiştir. Bunun yanında karbazol molekülüne ait bant bu molekülün konjugasyona katılmamasından ötürü çok fazla etkilenmemiştir (Şekil 4.32).

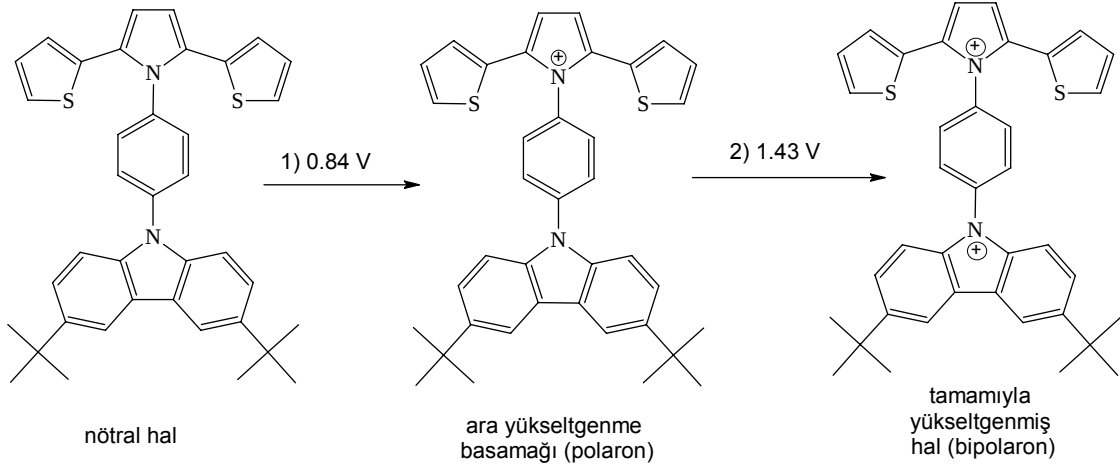


Şekil 4.32. SNS-Karb (a) ve poli-SNS-Karb-1 (b) molekülerine ait UV-Vis absorpsiyon spektrumları.

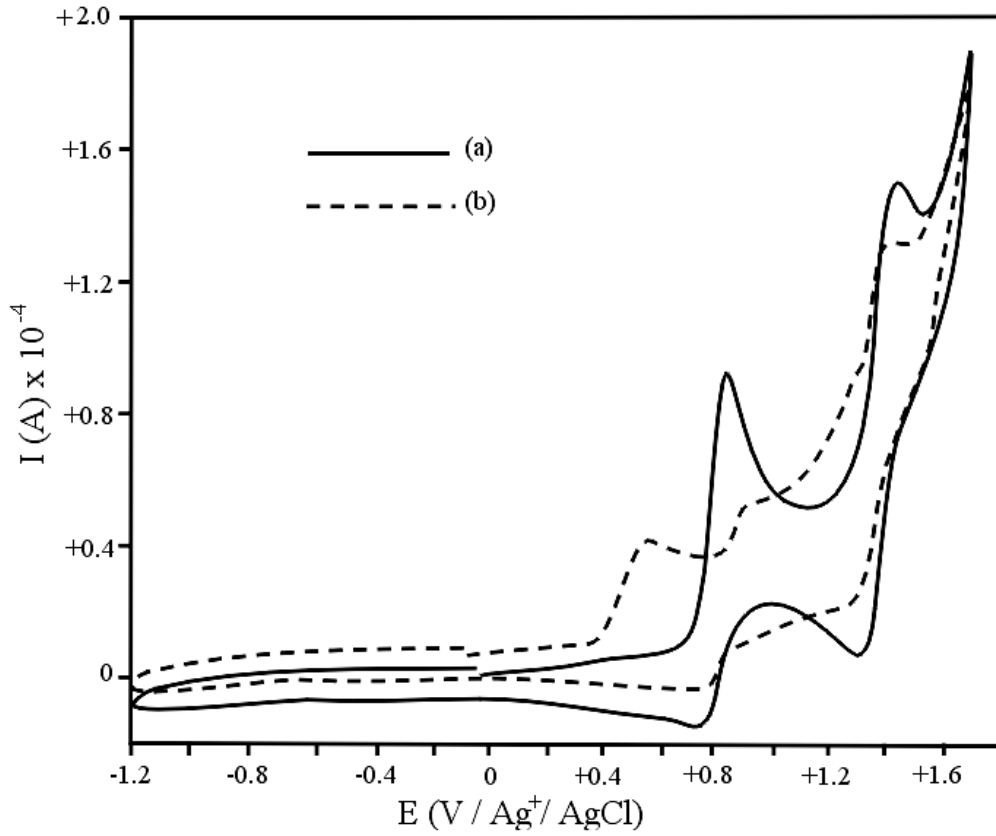
4.3.22. SNS-Karb monomer ve polimerinin elektrokimyasal karakterizasyonu

Sentezlenen SNS-Karb monomer ve polimerinin elektrokimyasal özellikleri döngüsel voltametri tekniğiyle belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar aşağıda gösterilmiştir. SNS-Karb monomerin döngüsel voltamogramına bakıldığında [Şekil 4.33 (a)] moleküldeki SNS ve karbazol uçlarına ait iki adet yükseltgenme piki

sırasıyla +0,84 ve +1,43 V'da açıkça gözlenmektedir. Molekül üzerinde indirgenebilecek grup bulunmadığından herhangi bir indirgenme piki gözlenememiştir. Molekülde elektrokimyasal olarak meydana gelen yükseltgenme mekanizması aşağıdaki gibidir.



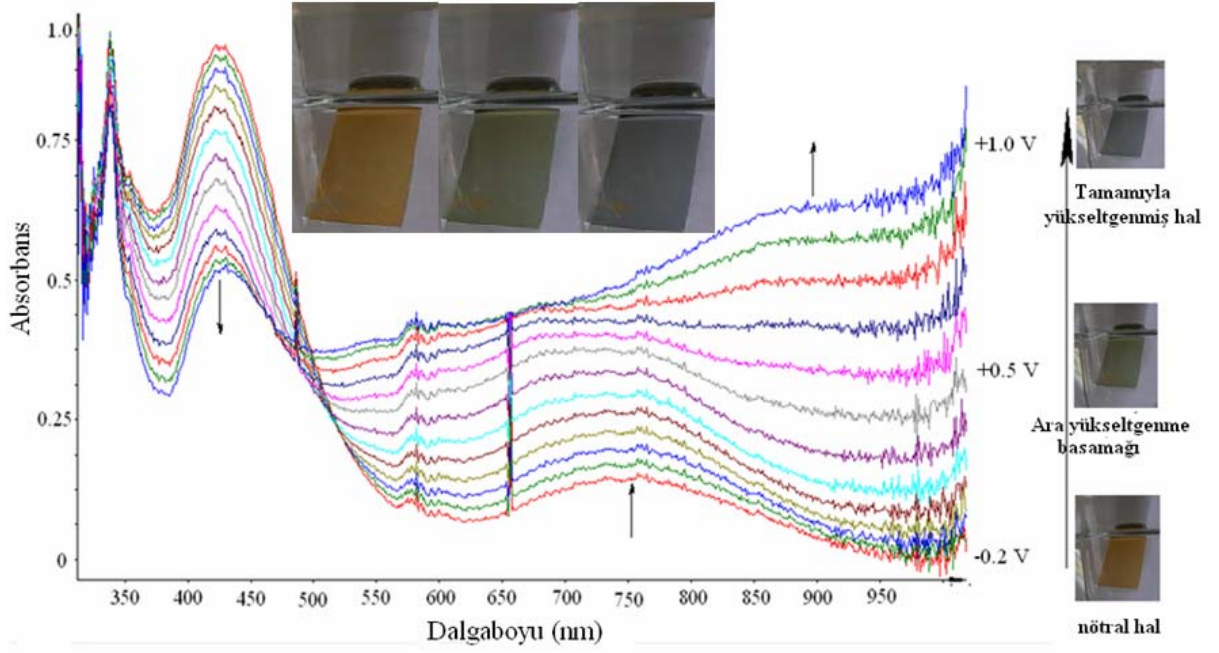
SNS-Karb bileşiğinin kimyasal polimerizasyon ürünü olan poly-SNS-Carb-1 in döngüsel voltamogramına bakıldığında, SNS grubuna ait olan pik polimerizasyon sonucunda zincir boyunca konjugasyonun artması sonucuna daha düşük potansiyele kaymış (+0,54 V), karbazol grubuna ait yükseltgenme ise bu grubun konjugasyona katılmamasından ötürü fazla etkilenmemiştir [Şekil 4.33 (b)].



Şekil 4.33. SNS-Karb (a), poly-SNS-Karb-1 (kimyasal polimerizasyon ürünü) (b) ait döngüsel voltamogramlar.

4.3.23. poli-SNS-Karb-2 polimerinin spektro-elektrokimyasal karakterizasyonu

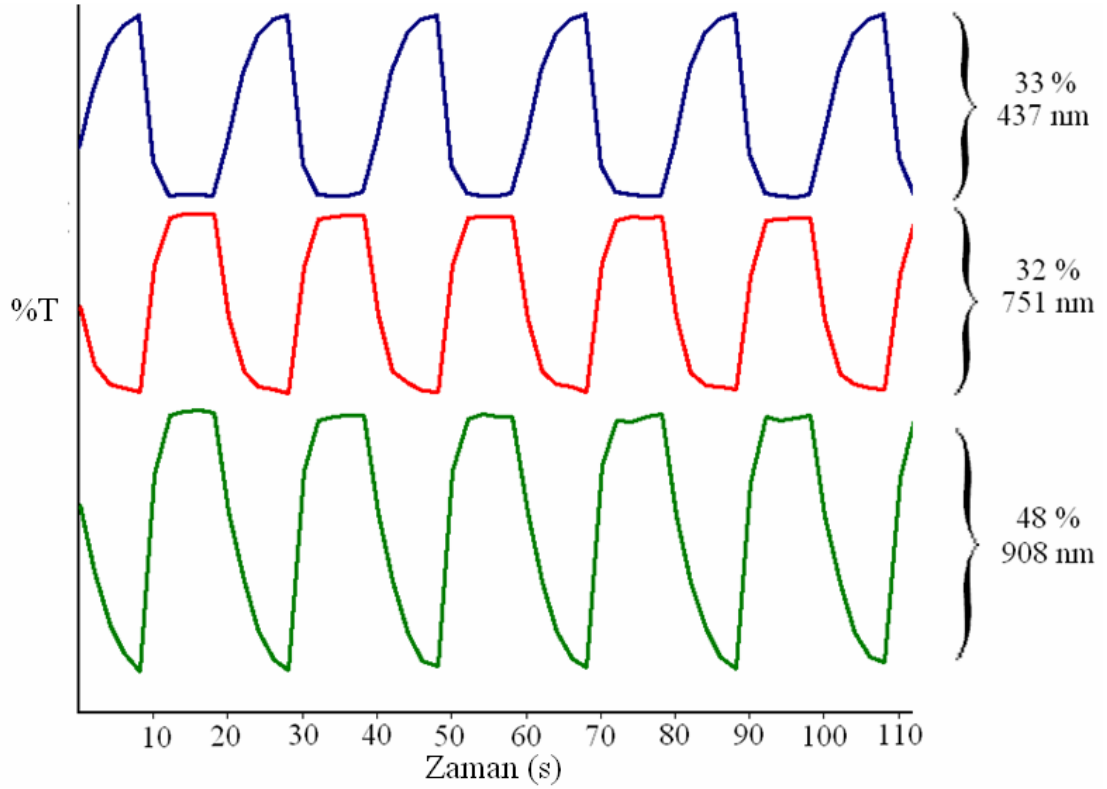
Elde edilen polimerik filme elektrokimyasal hücre içerisinde voltaj uygulandığında, molekülde meydana gelen yükseltgenmelere bağlı olarak molekülün renginin turuncu renkten önce yeşile sonra da mavi renge dönüştüğü saptanmıştır. Bu değişim elektrokimyasal hücrenin UV-Vis absorpsiyon kuvvetinin içerisine kurulmasıyla filme voltaj uygulanması sonucunda anlık olarak absorpsiyon spektrumundaki değişimle belirlenmiştir (spektroelektrokimyasal ölçümler). Uygulanan voltaja bağlı olarak filmin rengindeki dolayısıyla absorpsiyon bandlarındaki değişim Şekil 4.34 de gözlenmektedir.



Şekil 4.34. poli-SNS-Karb-2 filminin İTO/cam yüzeyindeki spektro-elektrokimyasal davranışı.

Spektruma bakıldığında; molekülde meydana gelen birinci yükseltgenmeye bağlı olarak 751 nm’de (SNS grubu) ikinci yükseltgenmeye bağlı olarak 908 nm’de (karbazol grubu) meydana gelen bantlar açıkça gözlenmektedir (Şekil 4.34).

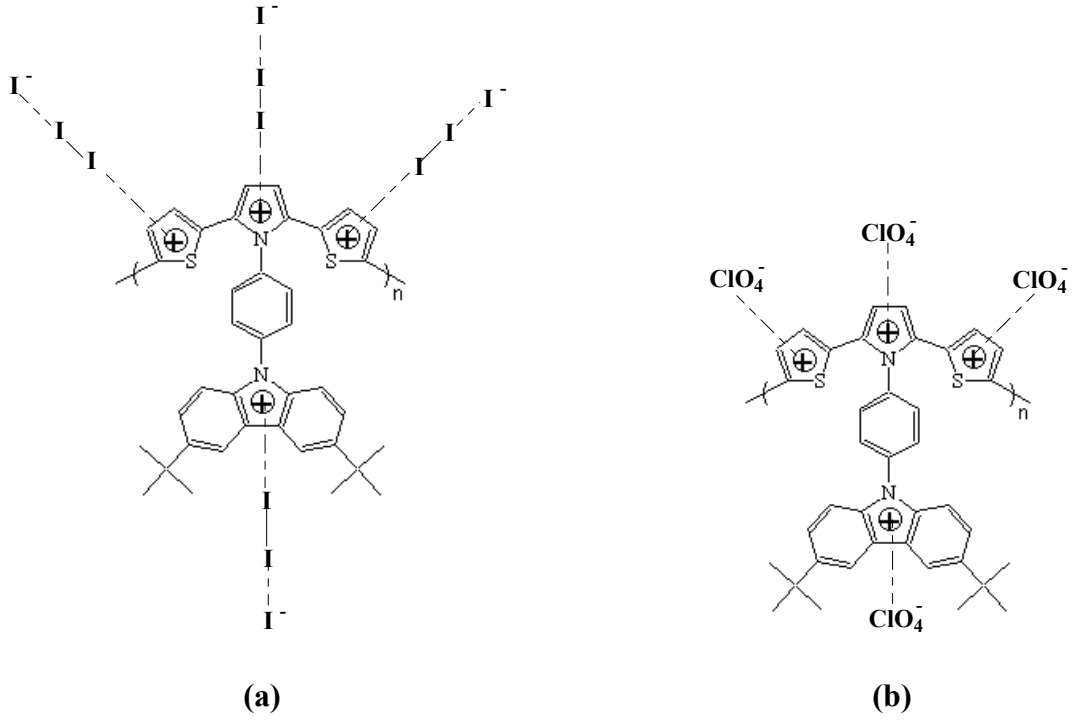
SNS-Karb polimerinin uygulanan potansiyele karşı, film kararlılığını ve aynı zamanda yük aktarım hızını belirlemek için yapılan çalışmada kronoamperometri tekniği kullanılmıştır. Bu teknik ile polimer filme sırayla, 10 ar saniye aralıkla, -0,2 ve +1,0 V uygulanması ile, geçirgenlik (%T) değişimleri kaydedilmiştir. Absorbsiyon değişiminin gözlemlendiği üç ayrı dalgaboyunda (457, 751 ve 908 nm) alınan ölçümler sonucunda, filmin sürekli bir şekilde aynı cevapları vermesi, filmin uygulanan potansiyel değişimine karşı oldukça kararlı olduğunu göstermektedir. Ayrıca Şekil 4.35’den hesaplanan sonuçlara göre filmin nötral halden uyarılmış hale (polaronik basamak) geçiş süresi 1,3 s dir ve bu da oldukça iyi bir değerdir.



Şekil 4.35. İTO/cam yüzeyindeki poli-SNS-Karb-2 filme ait kronoamperometrik çalışma.

4.3.24. SNS-Karb polimerlerinin iletkenlik ölçümleri

Elde edilen polimerlerin iletkenlik ölçümlerinde dört nokta prob tekniği kullanılmıştır. SNS-Karb türü molekülün kimyasal polimerizasyon ürünü olan poli-SNS-Karb-1 ve elektrokimyasal polimerizasyon ürünü olan poli-SNS-Karb-2 molekülünün iletkenlik değerleri karşılaştırıldığında elektrokimyasal polimerizasyon ürününün başlangıçta 10^4 kat daha iletken olduğu saptanmıştır. Bunun nedeni elektrokimyasal polimerizasyon sırasında doplama ve polimerizasyon işleminin eş zamanlı olarak gerçekleşmesinden kaynaklanmaktadır (MacDiarmid, 2001). Poli-SNS-Karb-1 (kimyasal polimerizasyon ürünü) iyot buharına maruz bırakıldığında ise iletkenlik değeri 2.166×10^{-8} ’ den $1,126 \times 10^{-3}$ ’ e kadar çıkmıştır. Elektrokimyasal ve kimyasal doping sonucu polimerde meydana gelen değişimler aşağıda gösterilmektedir.



Şekil 4.36. (a) Kimyasal doping (b) Elektrokimyasal doping sonucu SNS-Karb polimerinde meydana gelen değişimler.

Tüm bu verilen ışığında SNS-Karb monomer ve polimerlerine ait optik ve elektrokimyasal veriler Tablo 4.6.'da gösterilmiştir.

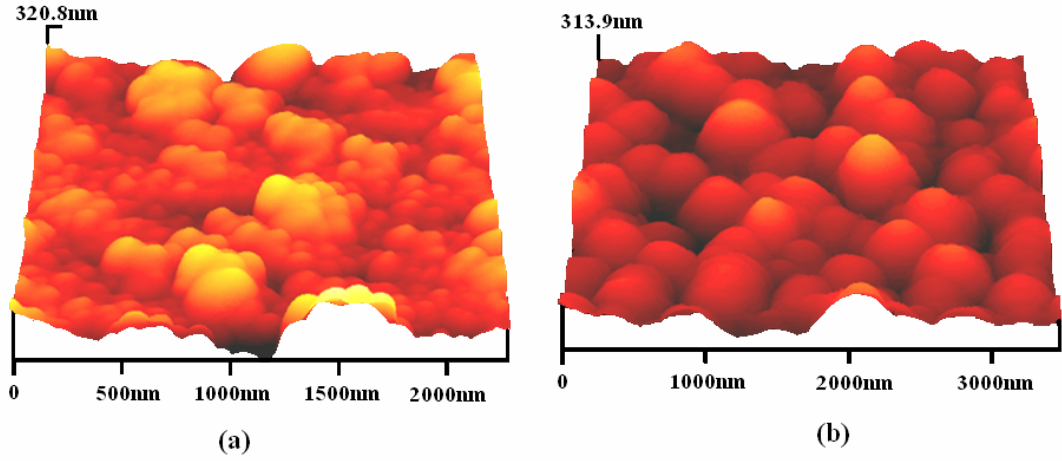
Tablo 4.6. SNS-Karb monomer ve polimerine ait indirgenme- yükseltgenme pik potansiyelleri, HOMO-LUMO enerji seviyeleri ve Band boşluğu değerleri

Molekül	Yükseltgenen group and pik potansiyeli (V)		H O M O (eV)	^a L U M O (eV)	(E _g), Optik bant boşluğu (eV)	İletkenlik (S/cm)
	SNS (Halka)	Karbazol (Halka)				
SNS-Karb	+0.84	+1.43	-5.17	-2.21	2.33	-
^b poly-SNS-Karb-1	+0.54	+1.37	-4.90	-2.57	2.96	2.166 x 10 ⁻⁸ ve ^d 1.126 x 10 ⁻³
^c poly-SNS-Karb-2	+0.72 ve +0.67 tersinir	+1.40	-4.99	-2.73	2.26	3.125 x 10 ⁻⁴

a) Optik band boşluğundan HOMO seviyesi çıkarılarak hesaplanmıştır b) Kimyasal polimerizasyon ürünü c) elektrokimyasal polimerizasyon ürünü d) iyot ile doplama sonucunda meydana gelen iletkenlik

4.3.25. poli-SNS-Karb-1 ve poli-SNS-Karb-2 polimerlerinin yüzey karakterizasyonu

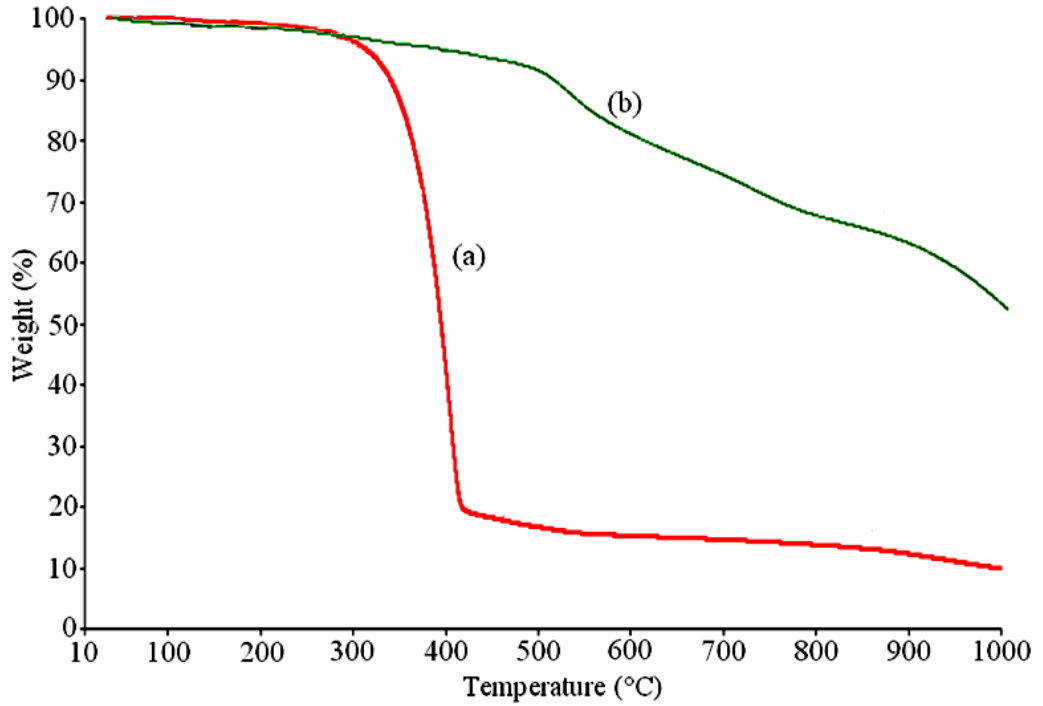
Poli-SNS-Karb-1 ve poli-SNS-Karb-2 polimerine ait AFM görüntülerine bakıldığında elektropolimerizasyon ürününün kimyasal polimerizasyon ürününe kıyasla daha düzgün bir yüzeye sahip olduğu şekilden açıkça görülmektedir. Ayrıca bu görüntülerden de anlaşılacağı gibi kimyasal (poli-SNS-Karb-1) ve elektrokimyasal (poli-SNS-Karb-2) ürüne ait zincir istiflenmesinin de farklı olduğu açıkça gözlenmektedir (Şekil 4.37).



Şekil 4.37. poli-SNS-Karb-1 ve poli-SNS-Karb-2 polimerlerinin AFM görüntüleri.

4.3.26. SNS-Karb monomer ve polimerinin termal davranışları

Sentezlenen SNS-Karb monomer ve polimerlerine ait TGA (termogravimetrik analiz) ve DTG (diferansiyel termogravimetrik analiz) termogramlarından elde edilen sonuçlara göre SNS-Karb monomer ve polimerinin ısıya karşı oldukça kararlı oldukları saptanmıştır (Şekil 4.38 ve Tablo 4.7).



Şekil 4.38. SNS-Karb monomer ve polimerinin (poli-SNS-Karb-1) TGA eğrileri.

Tablo 4.7. SNS-Karb monomer ve polimerine ait termal bozunma verileri

Molekül	TGA				
	^a T _{on}	W _{max} T ^b	^c 20%	^d 50%	1000 °C'deki kalıntı miktarı, %
SNS-Carb	299	371	366	399	10.66
poly-SNS-Carb-1	502	523	621	-	57.23

a: ilk bozunma sıcaklığı, b: maksimum kütle kayıplarının gözlemlendiği sıcaklık değerleri, c: %20 kütle kaybının gözlemlendiği sıcaklık, d: %50 kütle kaybının gözlemlendiği sıcaklık

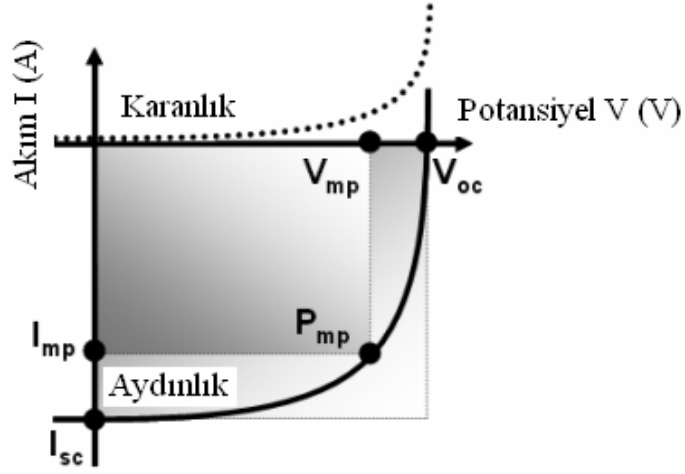
4.3.27. SNS-Karb polimerinin molekül ağırlığı dağılımı

poli-SNS-Carb-1 in SEC analizine göre; polimerin sayıca ortalama molekül ağırlığı (M_n) , ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı (M_w) ve heterojenlik indeksi değerleri (PDI) sırasıyla 10225, 11500 ve 1,150 olarak bulunmuştur. Bu da bize polimerin ortalama 15-20 mer biriminin birbirlerine bağlanmasıyla meydana geldiğini göstermektedir. Ayrıca heterojenlik indeksi değerinin 1 e (bir) yakın olması polimerin zincir uzunluklarının hemen hemen aynı olduğunu göstermektedir.

BÖLÜM 5

SENTEZLENEN POLİMERLERİN ORGANİK GÜNEŞ PİLİ UYGULAMALARI

Güneş pili performansını ölçmek için çeşitli parametreler söz konusudur. Akım- voltaj (I-V) eğrisi güneş pillerinin özelliklerini göstermenin en bilinen yoludur. Güneş pilinin performans ölçümü yapılırken, karanlıkta akım-voltaj eğrisi sıfır potansiyel ve sıfır akım ile orijinden geçer. Fakat ışık altında, akım-voltaj eğrisi Şekil 5.1.'deki gibi aşağı doğru kayar.



Şekil 5.1. Güneş Pili'ne ait Akım-Voltaj (I-V) eğrisi.

Güneş pilleri konusunda literatüre bakıldığında akım-voltaj eğrisinden başka, aşağıdaki terimlere sıkça rastlanmaktadır.

Hava Kütlesi (Air Mass- AM) : Dünyanın her yerinde üretilen ve karakterize edilen güneş pillerinin karşılaştırılabilmesi için ölçümlerin tümü standart test şartlarında yapılmalıdır. Bu şartlara göre sıcaklık 25 °C, ölçüm alınan ışığın şiddeti 1000 W/m² ve spektral dağılımı 1,5 AM olmalıdır. Burada Hava kütlesi (AM) güneş ışınlarının, güneş Zenith konumuna θ ° konumunda iken, atmosferde aldığı yolun, ışınların Zenit konumunda iken atmosferde aldığı yola oranıdır.

Açık-Devre Potansiyeli (Open-Circuit Voltage- V_{oc}) : Bir güneş pilindeki mümkün olan en yüksek potansiyel değeridir. Güneş ışığı altında, pilden akım geçmediği andaki gerilim olarak tanımlanır.

Kısa-Devre Akımı (Short-Circuit Current- I_{sc}) : Bu akım ışık altında dış direnç olmadan pilden elde edilen akımdır. (Örneğin elektrotların basitçe bağlanması ya da kısa devre). Kısa-devre akımı pilin üretebileceği en yüksek akım değeridir. Dış yüklemeye akım her zaman I_{sc} küçük olur.

Maksimum Güç Noktası (Maximum Power Point- P_{mp}) : Güneş pilinde açık devre gerilimi uygulanırken (V_a) elde edilen güç, uygulanan potansiyelde oluşan akım ile potansiyelin (V_a) çarpımı olarak tanımlanmaktadır. Elde edilen gücün en yüksek olduğu noktaya maksimum güç noktası denir.

Dolum Faktörü (Fill Factor- FF) : Dolum faktörü, pilin bir güç kaynağı olarak kalitesinin bir ölçüsüdür ve maksimum gücün, açık devre gerilimi ile kısa devre akımı çarpımına oranıdır.

$$FF = \frac{I_{mp} \cdot V_{mp}}{I_{sc} \cdot V_{oc}}$$

Güç Dönüşüm Verimi (Power Conversion Efficiency- PCE or η_e) : Pil verimi, η_e , güneş pilinin performansının ifadesidir ve elde edilen maksimum gücün, güneş pili yüzeyine gelen ışık şiddetine oranıdır. Aşağıdaki eşitlikten hesaplanabilir:

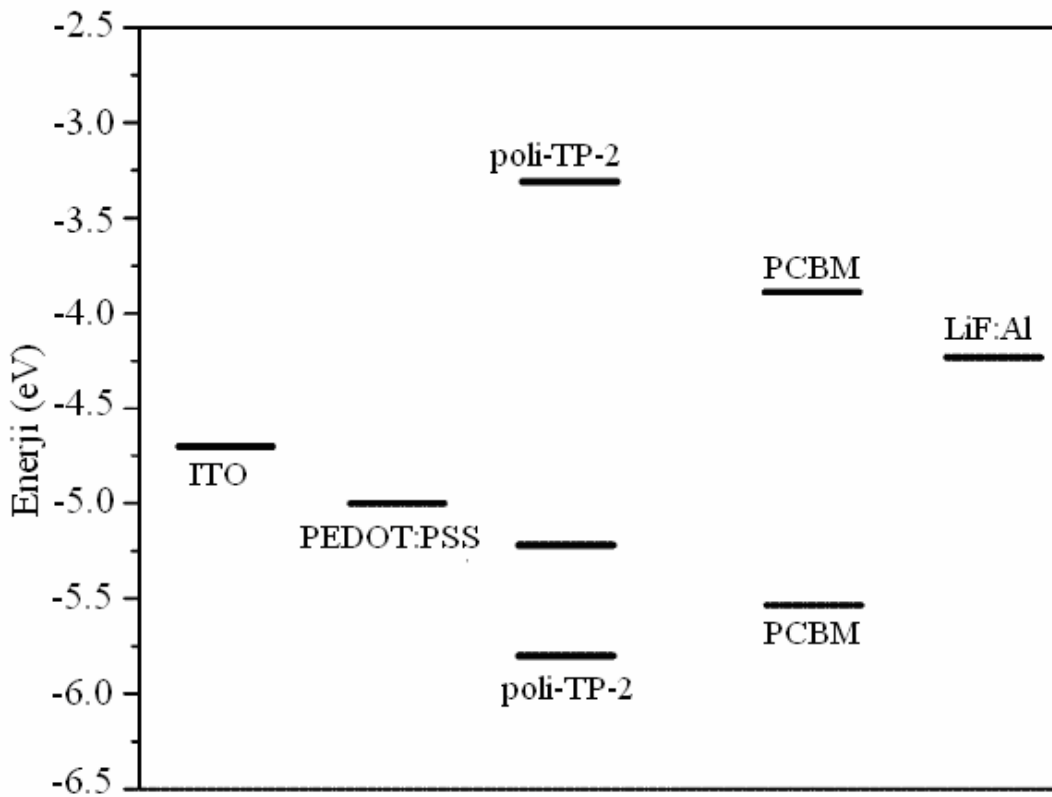
$$\eta_e = \frac{I_{mp} \cdot V_{mp}}{P_{in}} = \frac{I_{sc} \cdot V_{oc} \cdot FF}{P_{in}}$$

Tüm bu veriler ışığında optik ve elektrokimyasal parametreleri ayrıntılı bir şekilde belirlenmiş olan Tiyofen-Perilen (TP), Perilen-Karbazol (Per-Karb) ve Tiyofen-Karbazol (SNS-Karb) türü yapılar litratürde benzerleri çok nadir olan

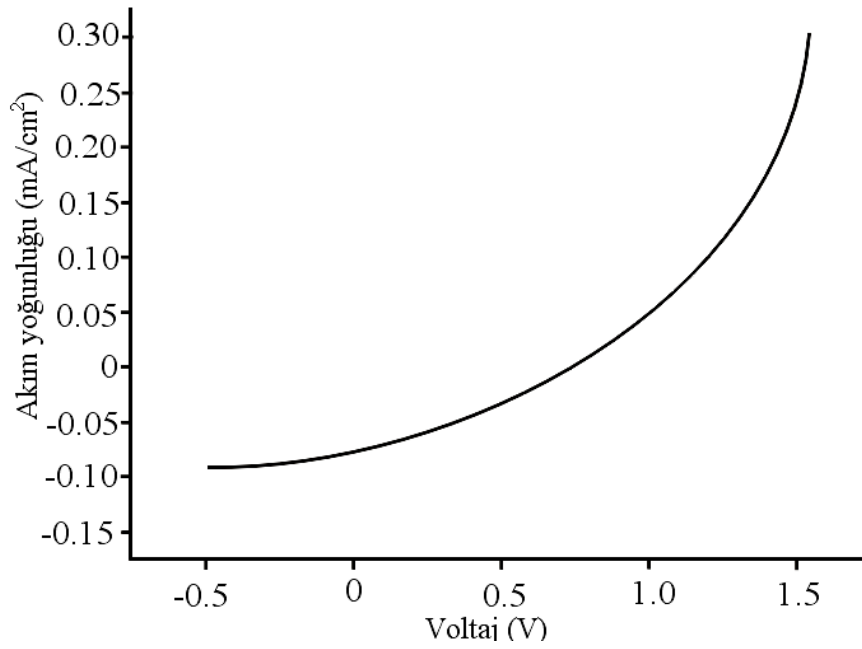
orijinal türde yapılardır. Bu moleküllere ait organik güneş pili denemeleri Bölüm 5.1, Bölüm 5.2 ve Bölüm 5.3 de verilmektedir

5.1. Tiyofen-Perilen (TP) Polimerinin Güneş Pili Denemeleri

Tiyofen-Perilen türü polimerin (poli-TP-1, poli-TP-2 ve poli-TP-3) benzer optik ve elektrokimyasal davranış gösterdiği saptanmıştır. Bu türevlerden, poli-TP-2 nin diğerlerine göre daha iyi termal kararlılık gösterdiği ve daha iyi çözünür olduğu için bu türevin organik güneş pillerinde daha faydalı olabileceği düşünülmüştür. Bu veriler ışığında, İTO/PEDOT-PSS/poli-TP-2/PCBM/LiF:Al sistemiyle organik güneş pili hazırlamak için, PEDOT-PSS'in sulu süspansiyonu (poli-3,4-etilendioksitiyofen-polistirensülfonat) ve poli-TP-2 nin klorbenzende çözeltileri hazırlanmış ve İTO yüzeyine döndürme ile kaplama (spin coating) yöntemi ile üst üste iki katman şeklinde kaplanmıştır. PCBM ve LiF:Al ise vakumda buharlaştırma yöntemiyle kaplanmıştır. Bu şekilde hazırlanan pilin enerji diyagramı şeması, akım voltaj-eğrisi ve bulunan sonuçlar Şekil 5.2 ve Tablo 5.1 de gösterilmektedir.



Şekil 5.2. poli-TP-2 ile hazırlanan organik güneş pilinin enerji diyagramı.



Şekil 5.3. poli-TP-2 ile hazırlanan organik güneş piline ait Akım-Voltaj (I-V) eğrisi.

Tablo 5.1. poli-TP-2 ile hazırlanan organik güneş pilinin performans ölçümü sonuçları

Isc (mA/cm²)	Voc (mV)	FF	P_{mp} (mW/cm²)	Vmp (mV)	Imp (mA/cm²)	Verim (%)
0,05	780	0,45	0,019	400	0,049	0,019

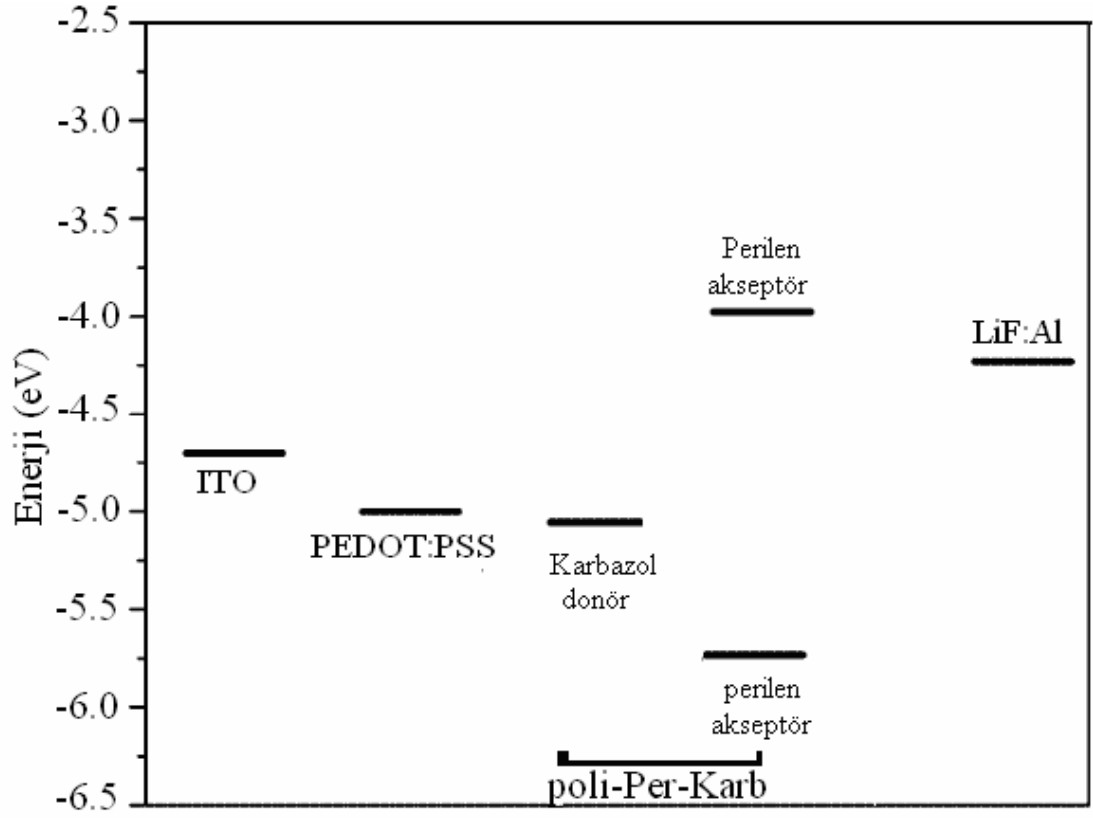
Elde edilen verim literatürdeki benzerleri ile karşılaştırıldığında oldukça düşüktür (Cremer ve diğ., 2005). Bilindiği gibi organik moleküllerin inorganik moleküllere göre en büyük dezavantajlarından birisi ışığı çok dar bir bölgede absorblamalarıdır. Bu amaçla perilen halkası üzerine takılmış olan terbütilfenoksi grupları perilen halkası içerisine elektron transferi ile molekülünün absorbsiyon bandını kaydırarak molekülün daha geniş bir alanda absorbsiyon yapmasını sağlamıştır ve bu bağlamda yüksek bir verim alınması amaçlanmıştır. Burada köprü olarak görev yapan donör oksijen atomunun elektronegatifliğinin yüksek olması sebebiyle elektronları halka içerisine verdiği gibi (mezomerik etki) tek bağ üzerinden kendi üzerine çekmekte (indüktif etki) ve elektron transferini engellemektedir. Bu nedenle Gratzel ve Mullen'in (2008) çalışma grupları tarafından ortak yapılan

çalışmada perilen halkası üzerine donör kükürt köprülü fenil bileşikler süstitüe ederek organik boya sensörlü güneş pilinde elektrolit olarak I/I_3^- kullanılması ile %6,8, katı elektrolit spiro-OMETAD kullanılması ile %1,8 gibi literatüre göre oldukça yüksek bir verim elde etmişlerdir (Li ve diğ., 2008).

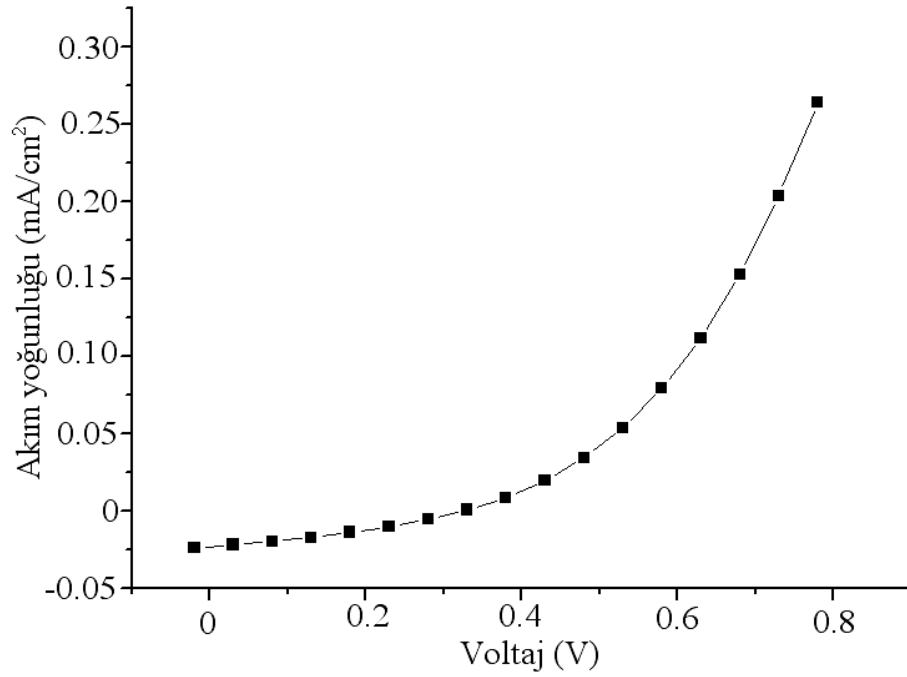
5.2. Perilen-Karbazol (Per-Karb) Polimerinin Güneş Pili Denemeleri.

Per-Karb türü polimerin sentezinde elektrokimyasal yöntem kullanılmıştır. İTO yüzeyine film şeklinde kaplanan polimer ilk önce MeCN ile yıkanarak film yüzeyinde elektrolitten kalan tuz kalıntıları temizlenmiş, daha sonra ise CH_2Cl_2 kullanılarak çözelti fazına alınmıştır. CH_2Cl_2 uçurulup polimer katı bir şekilde saklama kabına alınmıştır. Bu işlemin 30 defa tekrarlanmasıyla ancak 30 mg madde biriktirilebilmiştir. Uygulanan işlem uzun ve zahmetli gibi görünse de elektrokimyasal polimerizasyon sonucunda elde edilen ürünün kimyasal sentezle elde edilene göre daha saf elde edilme gibi üstün özellikleri göz önüne alındığında oldukça avantajlıdır.

Organik güneş pili hazırlanırken İTO/PEDOT-PSS/poli-Per-Karb/LiF:Al sistemi kullanılmıştır. Poli-Per-Karb molekülünün kendi içerisinde, karbazol donör gruptan, perilen akseptör gruba etkili bir şekilde elektron transferi yapabildiği, polimere ait elektrokimyasal ve optik ölçümlerden faydalanılarak, Bölüm 4 de ayrıntılı bir şekilde açıklanmıştı. Bu sebepten dolayı, donör ve akseptör molekülden oluşan aktif tabakada sadece bu molekül kullanılarak organik güneş pili hazırlanmıştır. Pilin enerji diyagramı şeması, akım-voltaj eğrisi ve elde edilen sonuçlar sırasıyla Şekil 5.4, 5.5 ve Tablo 5.2 de gösterilmektedir.



Şekil 5.4. poli-Per-Karb ile hazırlanan organik güneş pilinin enerji diyagramı.



Şekil 5.5. poli-Per-Karb ile hazırlanan organik güneş piline ait Akım Voltaj (I-V) eğrisi.

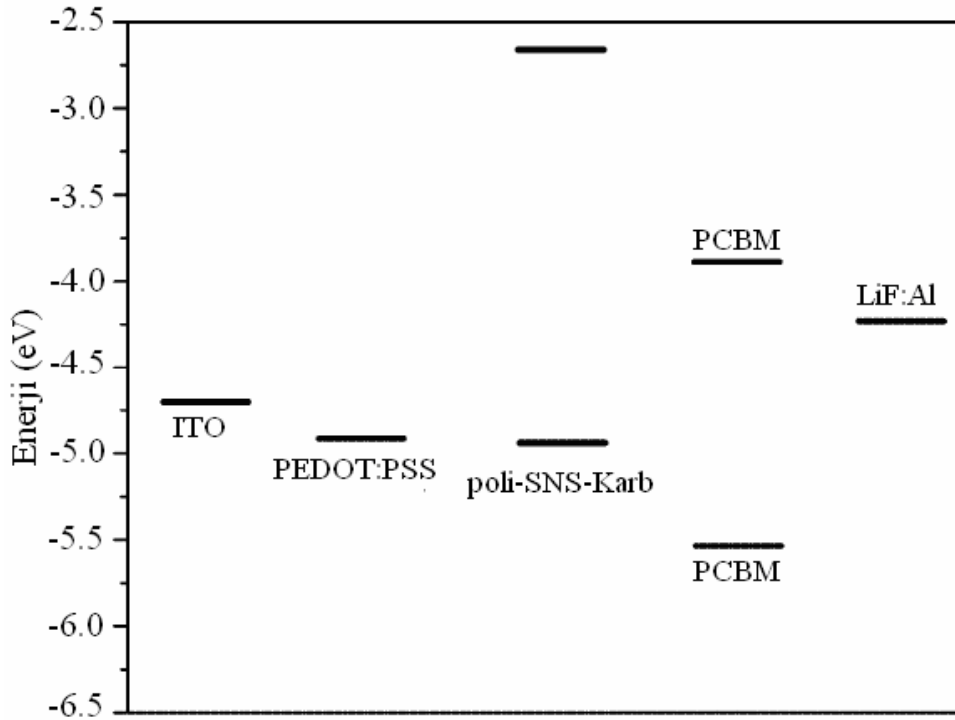
Tablo 5.2. poli-Per-Karb ile hazırlanan organik güneş pilinin performans ölçümü sonuçları

Isc (mA/cm ²)	Voc (mV)	FF	P _{mp} (mW/cm ²)	Vmp (mV)	Imp (mA/cm ²)	Verim (%)
0,027422	280	0,334523	0,002568	180	0,014269	0,02568

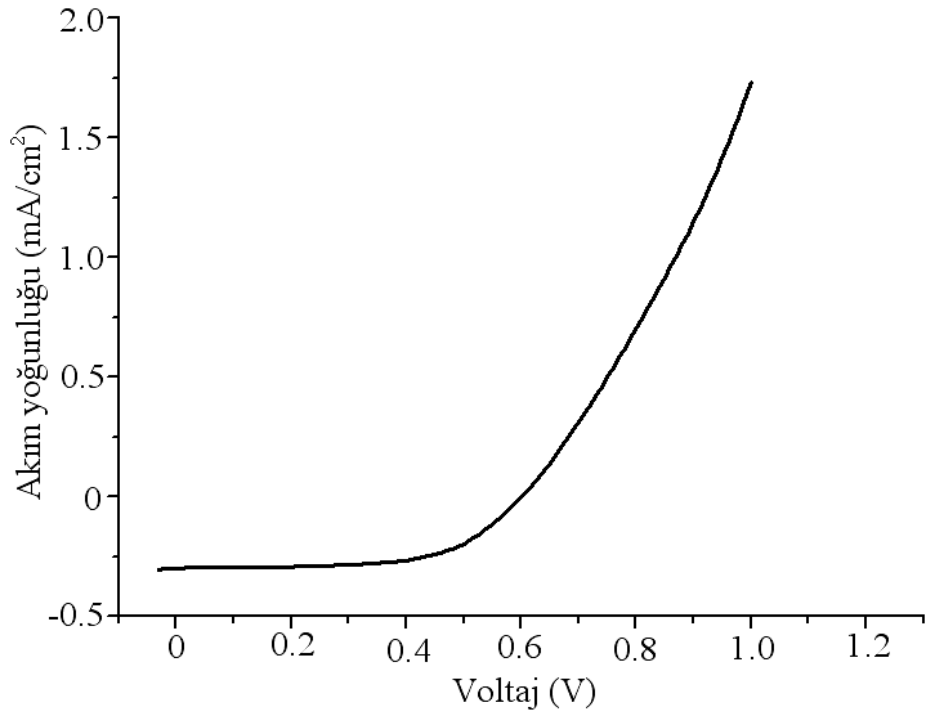
Hazırlanan pilin akım-voltaj (I-V) eğrisine bakıldığında çok düzgün bir diyot karakteristiği gösterdiği gözlenmiştir. Elde edilen verim düşük olsa da denenebilecek farklı pil konfigürasyonları ile verimin yukarı çekilebileceği düşünülmektedir.

5.3. Tiyofen-Karbazol (SNS-Karb) Polimerinin Güneş Pili Denemeleri

SNS-Karb türü polimerin güneş pili denemelerinde İTO/PEDOT-PSS/poli-SNS-Karb/PCBM/LiF:Al sistemiyle organik güneş pili hazırlanırken PEDOT:PSS ve poli-SNS-Karb çözelti fazına alınarak İTO yüzeyine döndürme ile kaplama (spin coating) yöntemi ile kaplanmış, diğer PCBM ve LiF:Al tabakaları ise vakumda buharlaştırma yöntemiyle kaplanmıştır. Pilin enerji diyagramı şeması, akım-voltaj eğrisi ve elde edilen sonuçlar, Şekil 5.6, 5.7 ve Tablo 5.3 de gösterilmektedir.



Şekil 5.6. poli-SNS-Karb ile hazırlanan organik güneş pilinin enerji diyagramı.



Şekil 5.7. poli-SNS-Karb ile hazırlanan organik güneş piline ait Akım Voltaj (I-V) eğrisi.

Tablo 5.3. poli-SNS-Karb ile hazırlanan organik güneş pilinin performans ölçümü sonuçları

Isc (mA/cm²)	Voc (mV)	FF	P_{mp} (mW/cm²)	V_{mp} (mV)	Imp (mA/cm²)	Verim
0,297454	600	0,613297	0,109457	440	0,248765	%0,1

Elde edilen sonuçlara göre poli-SNS-Karb molekülünün pil veriminin literatüre göre oldukça düşük olduğu saptanmıştır. Bilindiği gibi plastik güneş pilleri aktif tabaka donör ve akseptör molekülden meydana gelmekte ve donör polimer üzerinden uyarılan elektronun, akseptör moleküle transferi sonucunda pil işlev görmektedir. Şekil 5.6'da görüldüğü gibi donör tabakada kullanılan poli-SNS-Karb molekülünün uyarılmış hal enerji düzeyi (LUMO) ile akseptör tabakada kullanılan PCBM'in uyarılmış hal enerji düzeyi arasındaki enerji farkı yaklaşık 1,5 eV'dur ve bu mesafe elektron tranferi için oldukça yüksek bir değerdir. SNS-Karb molekülü üzerinde yapılacak bazı modifikasyonlar ile (örn. SNS-Karb molekülünün, PCBM'e göre daha

zayıf bir akseptör ile kopolimerini sentezleyip uyarılmış hal enerji düzeyini aşağıya çekip band boşluğunu daraltmak) ve pil konfigürasyonundaki bazı değişiklikler sonucunda bu pil verimlerinin oldukça yukarı çekilebileceği düşünülmektedir.

BÖLÜM 6

SONUÇLAR

Günümüzde enerji tüketiminin artması ve buna karşılık enerji kaynaklarının kısıtlı hale gelmesi sonucunda yenilenebilir enerji kaynakları üzerine çalışmalar giderek artmaktadır. Bu konudaki en önemli kaynaklardan biri güneş enerjisidir. Fotovoltaik teknoloji, güneş enerjisini, elektrik enerjisine dönüştüren teknolojidir ve günümüzde bu teknolojinin %99'unu anorganik malzemeler (silikon bazlı güneş pilleri) oluşturmaktadır. Ucuz ve kolay işlenebilirlik, esneklik, hafiflik gibi bazı üstün özelliklerinden dolayı organik malzemelere ilgi ise gün geçtikçe artmaktadır.

Organik güneş pilleri nano boyutta üst üste kaplanan katmanlardan oluşmaktadır. Güneş pilinin verimli bir şekilde çalışabilmesi için aktif tabakada güneş ışığı ile uyarılan bir elektronun, bir daha enerji gereksinimi olmadan devreyi tamamlaması gerekmektedir. Bu sebepten ötürü bir organik molekülün bu teknolojiye uygulanabilmesi için öncelikle temel hal enerji seviyesinin (HOMO) ve uyarılmış hal enerji seviyesinin belirlenmesi (LUMO) gerekmektedir. Bunun yanında molekülün güneş ışığı altındaki fotokimyasal ve fotofiziksel kararlılığı da organik güneş pilinin verimini etkileyen bir başka etmendir. Tüm bu veriler dikkate alınarak yapılan molekül tasarımında, daha önceden de bahsedildiği gibi karmaşık prosesinden dolayı, çevresel şartlara bağlı olarak çoğu zaman iyi sonuç alınamayabilir. Bu yüzden çevresel şartları ortadan kaldırmak amacıyla, literatürde pil verimi bilinen ticari bir molekül ile orjinal molekül karşılaştırma yapılarak, bir sonuca varılır.

İletken polimerler etkili yük transferi yapabildiklerinden dolayı organik güneş pili üretimi için önemlidirler. Polimerin iletkenliği tüm polimer birimi boyunca yük transferine bağlıdır. Polimerin yüksek iletkenlik göstermesi avantaj gibi gözükse de, bu durum yük transferinin kontrolünü zorlaştıracığından, özellikle organik güneş pilleri için çoğu zaman dezavantajdır. Bu yüzden günümüzde yapılan çalışmalarda, kimyasal modifikasyonlarla enerji bantları ayarlanabilen ve dolayısıyla yük transferi kontrol edilebilen iletken polimerlerin sentezi ve sentez yöntemlerinin geliştirilmesi amaçlanmaktadır. Bu kapsamda, kendi içerisinde etkili yük transferi

yapabilmelerinden ve bant boşluğunun kolayca ayarlanabilmesinden dolayı, donor-akseptör tipi iletken polimerler, fotovoltaiik teknoloji için büyük önem taşımaktadır.

Bu bilgilerin ışığında, yapılan bu tez çalışmasında sonuç olarak:

- Literatürde benzer örneklerine az rastlanan türde, iki adet donor-akseptör tipi (Tiyofen-perilen ve Perilen-Karbazol), bir adet de donor özelliği çok iyi olan (SNS-Karb) molekül sentezlenmiştir.
- Sentezlenen moleküller hem elektrokimyasal hem de kimyasal yöntemle polimerleştirilmişlerdir.
- Sentezlenen tüm moleküllerin kimyasal yapıları ayrıntılı bir şekilde FT-IR ve ^1H -NMR spektrumlarından alınan verilerle aydınlatılmıştır.
- Sentezlenen monomer ve polimerlerin TGA ölçümlerinden faydalanılarak ısıya karşı dayanımları belirlenmiş ve beklenildiği gibi polimerik ürünlerin monomerik ürünlere göre daha kararlı oldukları saptanmıştır.
- Polimerlerin molekül ağırlığı ve molekül ağırlığı dağılımları Büyüklükçe Ayırma Kromatografisi (SEC) ile belirlenmiştir.
- Polimerlerin katı hal iletkenlik değerleri dört nokta prob tekniği kullanılarak saptanmıştır. İyotla doplama sonucunda iletkenlik değerlerinde önemli artışlar elde edilmiştir.
- Sentezlenen monomer ve polimerlerin döngüsel voltametri ölçümlerinden faydalanılarak temel hal enerji seviyeleri (HOMO) ve uyarılmış hal enerji seviyeleri (LUMO) hesaplanmıştır.
- Moleküllerin UV-Vis absorpsiyon spektrumlarından faydalanılarak optik bant boşluğu değerleri hesaplanmıştır.
- Sentezlenen donor- akseptör tipi monomer ve polimerlerin (TP ve Per-Karb) UV-Vis floresans ölçümleri alınmıştır. Buradan elde edilen veriler, UV-Vis absorpsiyon ve döngüsel voltametri tekniği ile elde edilen verilerle beraber değerlendirilip, bu moleküllerin elektron transfer mekanizmaları aydınlatılmıştır. Sonuç olarak, iki tür polimerin de (poli-TP ve poli-Per-Karb) etkili elektron transferi yapabildikleri saptanmıştır.

- Sentezlenen iletken polimerler, güneş pili teknolojisinde kullanacaklarından dolayı, voltaj altında gösterdikleri davranış çok önemlidir. Bu yüzden tüm polimerlerin voltaj altındaki optik absorbsiyon davranışları spektro-elektrokimyasal yöntemle incelenerek, güneş pilleri için yararlı sonuçlar elde edilmiştir.
- Tüm yapılara ait güneş pili denemeleri yapılmış, özellikle SNS-Karb ve Per-Karb polimerlerinin performanslarının yapılacak modifikasyonlar ile geliştirilebileceği saptanmıştır.

KAYNAKLAR

- Ahrens M.J., Sinks L.E., Rybtchinski B., Liu W., Jones B.A., Giaimo J.M., Gusev A.V., Goshe A.J., Tiede D.M. ve Wasielewski M.R., 2004. Self-assembly of supramolecular light-harvesting arrays from covalent multi-chromophore perylene-3,4 : 9,10-bis(dicarboximide) building blocks. *J. Am. Chem. Soc.*, 126: 8284-8294.
- Audebert P. ve Hapiot P., 1995. Fast electrochemical studies of the polymerization mechanisms of pyrroles and thiophenes. Identification of the first steps. Existence of pi-dimers in solution. *Synthetic Metals*, 75: 95-102.
- Aubert P. H., Argun A. A., Cirpan A., Tanner D. B. ve Reynolds J. R., 2004. Microporous patterned electrodes for color-matched electrochromic polymer displays. *Chem. Mater.*, 16: 2386-2393.
- Bach U., Lupo D., Comte P., Moser J.E., Weissortel F., Salbeck J., Spreitzer H. ve Gratzel M., 1998. Solid-state dye-sensitized mesoporous TiO₂ solar cells with high photon-to-electron conversion efficiencies. *Nature*, 395: 583-585.
- Basescu N., Liu Z. X., Moses D., Heeger A. J., Naarmann H. ve Theophilou N., 1987. High Electrical-Conductivity in Doped Polyacetylene. *Nature*, 327: 403-405.
- Baughman R. H., Bredas J. L., Chance R.R., Elsenbaumer R. L. ve Shacklette L. W., 1982. Structural Basis for Semiconducting and Metallic Polymer Dopant Systems. *Chem. Rev.*, 82: 209-222.
- Blasse G. ve Grabmaier B.C., 1994. *Luminescent Materials*, Springer-Verlag, 580p.
- Bloin N., Michaud A. ve Leclerc M., 2007. A low-bandgap poly(2,7-carbazole) derivative for use in high-performance solar cells. *Adv. Matter.*, 19: 2295-2300.
- Bonnet J. P., Tran-Van F. ve Chevrot C., 2006. Photoactive ionic assemblies between n dopable perylene and p dopable carbazole derivatives. *Synthetic Metals*, 156: 1292-1298.
- Bredas J. L., Thernans B., Fripiat J. G., Andre J. M. ve Chance R. R., 1984. The Role of Mobile Organic Radicals and Ions (Solitons, Polarons and Bipolarons) In The Transport-Properties of Doped Conjugated Polymers. *Synthetic Metals*, 9: 265-274.

- Burroughes J.H., Bradley D.D.C., Brown A.R., Marks R.N., MacKay K., Friend R.H., Burn P.L. ve Holmes A.B., 1990. Light-Emitting-Diodes Based on Conjugated Polymers. *Nature*, 347: 539-541.
- Cao Y., Guo D., Pang M. ve Qian R., 1987. Studies on Iodine Doped Thiophene Oligomers. *Synthetic Metals*, 18: 189-194.
- Chan H.S. O. ve Ng S. C., 1998. Synthesis, characterization and applications of thiophene-based functional polymers. *Prog. Polym Sci.*, 23: 1167-1231.
- Chen S.Y., Liu Y.Q., Qiu W.F., Sun X., Ma Y.Q. ve Zhu D.B., 2005. Oligothiophene-functionalized perylene bisimide system: Synthesis, characterization, and electrochemical polymerization properties. *Chem. Matter.*, 17: 2208-2215.
- Chiang C. K., Fincher C. R. Jr., Park Y. W., Heeger A. J., Shirakawa H., Louis E.J., Gau S. C. ve MacDiarmid A. G., 1977. Electrical-Conductivity in Doped Polyacetylene. *Phys. Rev. Lett.*, 39: 1098-1101.
- Chiang C.K., Park Y. W., Heeger A. J., Shirakawa H., Louis E.J., Gau S. C. ve MacDiarmid A. G., 1978. Conducting Polymers - Halogen Doped Polyacetylene. *J. Chem. Phys.*, 69: 5098-5104.
- Child A.D. ve Reynolds J.R., 1991. Separation of Neutral-to-Polaron and Polaron-to-Bipolaron Redox Events in Alkoxy Substituted Di-2-Thienylphenylene Polymers. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 24: 1779-1981.
- Clark W.D.K. ve Sutin N., 1977. Spectral sensitization of n-type titanium dioxide electrodes by polypyridineruthenium(II) complexes. *J. Am. Chem. Soc.*, 99: 4676-4682.
- Cowan D.O. ve Drisko R.L.E., 1970. Photochemical reactions. IV. Photodimerization of acenaphthylene. Mechanistic studies. *J. Am. Chem. Soc.*, 92: 6286-6291.
- Cremer J. ve Baeuerle P., 2005. Perylene-oligothiophene-perylene triads for photovoltaic applications. *Eur. J. Org. Chem.*, 15: 3715-3723.
- Cremer J., Osteriz E.M, Pschierer N.G., Mullen K. ve Baeuerle P., 2005. Dye-functionalized head-to-tail coupled oligo(3-hexylthiophenes)-perylene-oligothiophene dyads for photovoltaic applications. *Org. Biomol. Chem.*, 3: 985-995.

- Cravino A., Zerza G., Maggini M., Bucella S., Svensson M., Andersson M.R., Neugebauer H. ve Sarıçiftçi N.S., 2000. A novel polythiophene with pendant fullerenes: toward donor/acceptor double-cable polymers. *Chem. Commun*, 24: 2487-2488.
- Dareedwards M.P., Goodenough J.B., Hammet A., Seddon K.R. ve Wright R.D., 1980. Sensitization of Semiconducting Electrodes with Ruthenium-Based Dyes. *Faraday Disk. Chem. Soc.*, 70: 285-298.
- Diaz F.R., Moreno J., Tagle L.H., East G.A. ve Radic D., 1999. Synthesis, characterization and electrical properties of polyimines derived from selenophene. *Synthetic Metals*, 100: 187-193
- Duonghong D., Serpone K. ve Gratzel M., 1984. Integrated Systems for Water Cleavage by Visible-Light - Sensitization of TiO₂ Particles By Surface Derivatization with Ruthenium Complexes. *Helv. Chim. Act.*, 67: 1012-1018.
- Geens W., Aernouts T. ve Poortmans J., 2002. Organic co-evaporated films of a PPV-pentamer and C-60: model systems for donor/acceptor polymer blends. *Thin Solid Films*, 403: 438-443.
- Glenis S., Tourillon G. ve Garnier F., 1986. Influence of The Doping on the Photovoltaic Properties of Thin-Films of Poly-3-Methylthiophene. *Thin Solid Films*, 139: 221-231.
- Grazulevicius J.V., Strohhriegl O., Pelichowski J. ve Pelichowski K., 2003. Carbazole-containing polymers: synthesis, properties and applications. *Prog. Polym. Sci.*, 28: 1297-1353.
- Goetzberger A. ve Schock H.W., 2003. Photovoltaic materials, history, status and Outlook. *Mater. Sci. Eng. R-Rep*, 40: 1-46.
- Halls J.J.M., Pichler K. ve Friend R.H., 1996. Exciton diffusion and dissociation in a poly(p-phenylenevinylene)/C-60 heterojunction photovoltaic cell. *Appl. Phys. Lett.*, 68: 3120-3122.
- Halls J.J.M., Walsh C.A., Greenham N.C., Marseglia E.A., Friend R.H., Moratti S.C. ve Holmes A.B., 1995. Efficient Photodiodes From Interpenetrating Polymer Networks. *Nature*, 376: 498-500.

- Hoegl H., 1965. On Photoelectric Effects in Polymers and Their Sensitization by Dopants. *J. Phys. Chem.*, 69: 755-766.
- Hoppe H. ve Sarıçiftçi N.S., 2006. Morphology of polymer/fullerene bulk heterojunction solar cells. *J. Mater. Chem.*, 16: 45-61.
- Irvin J. A. ve Reynolds J. R., 1998. Low-oxidation-potential conducting polymers: alternating substituted para-phenylene and 3,4-ethylenedioxythiophene repeat units. *Polymer*, 39: 2339-2347.
- Johansson E.M.J., Karlsson P.G., Hedlund M., Ryan D., Siegbahn H. ve Rensmo H., 2007. Photovoltaic and interfacial properties of heterojunctions containing dye-sensitized dense TiO₂ and tri-arylamine derivatives. *Chem.Matter.*, 19: 2071-2078.
- Johansson T., Mammo W., Svensson M., Andersson M. R. ve Inganas O., 2003. Electrochemical bandgaps of substituted polythiophenes. *J. Mater. Chem.*, 13: 1316-1323.
- Just P.E., Chane-Ching K.I ve Lacaze P.C., 2002. Synthesis of 2,5-di(2-thienyl)-1H-pyrrole N-linked with conjugated bridges. *Tetrahedron*, 58: 3467-3472.
- Kanatidis M. G., 1990. Conductive Polymers. *Chem. Eng. News*, 68: 36-37.
- Karg S., Riess W. ve Meier M., 1993. Characterization of Light-Emitting-Diodes and Solar-Cells Based on Poly-Phenylene-Vinylene. *Synthetic Metals*, 57: 4186-4191.
- Kim D., Lee J.K., Kang S.O. ve Ko J., 2007. Molecular engineering of organic dyes containing N-aryl carbazole moiety for solar cell. *Tetrahedron*, 63: 1913-1922.
- Koumura N., Wang Z.S., Mori S., Miyashita M., Suzuki E. ve Hara K., 2006. Alkyl-functionalized organic dyes for efficient molecular photovoltaics. *J. Am. Chem. Soc.*, 128: 14256-14257.
- Kraft A., Grimsdale A.C. ve Holmes A.B., 1998. Electroluminescent conjugated polymers - Seeing polymers in a new light. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 37: 402-428.

- Kron J.M., Bakker N.J., Smit H.J.P., Liska P., Thampi K.R., Wang P., Zakeeruddin S.M. ve Gratzel M., 2007. Nanocrystalline dye-sensitized solar cells having maximum performance. *Prog. Photo. Res. App.*, 15: 1-18.
- Law T.X., Tran-Van F., Bonnet J.P., Chevrot J., Peralta S., Teyssie D. ve Grazulevicius J.V., 2007. p and n Dopable Semi-Interpenetrating Polymer Networks. *J. Solid State Electrochem.*, 11: 859-866.
- Li C., Yum J-H, Moon S-J., Herrman A., Eickemeyer F., Pschirer N.G., Erk P., Schöneboom J., Mullen K., Gratzel M. ve Nazeeruddin M.K., 2008. An Improved Perylene Sensitizer for Solar Cell Applications. *ChemSusChem*, 1: 615-618.
- Li J., Dierschke F., Wu J., Grimsdale A.C. ve Mullen K., 2006. Poly(2,7-carbazole) and perylene tetracarboxydiimide: a promising donor/acceptor pair for polymer solar cells. *J. Mater. Chem.*, 16: 96-100.
- Lyons M.E.G., 1994. *Electroactive Polymer Electrochemistry*. Plenum Press, New York, 1024p.
- MacDiarmid A.G., 1976. Solid-State Polymerization of S_2N_2 to $(SN)_x$, *Journal of the American Chemical Society*. 98: 3844-3848.
- MacDiarmid A.G., 1997. Polyaniline and polypyrrole: Where are we headed?. *Synthetic Metals*, 84: 27-34
- MacDiarmid A.G. ve Heeger A.J., 1979. Organic Metals And Semiconductors - The Chemistry of Polyacetylene, $(CH)_x$, and Its Derivatives. *Synthetic Metals*, 1: 101-118.
- MacDiarmid A.G., 2001. "Synthetic metals": A novel role for organic polymers (Nobel lecture). *Angew. Chem. Int. Ed.*, 40: 2581-2590.
- Malinauskas A., 2001. Chemical deposition of conducting polymer. *Polymer*, 42: 3957-3972.
- McCullough R.D., 1998. Chemistry of Conducting Polythiophenes. *Adv. Mater.*, 10: 93-116.
- Miller J. S., 2004. Conducting Polymers - Materials of Commerce., *Adv. Mater.*, 5: 587-589.
- Monk P.M.S., Mortimer R.J. ve Rosseinsky D.R., 1995. *Electrochromism: Fundamentals and Applications*, VCH, Weinheim, Germany, 612 p.

- Mortimer R. J., Dyer A. L. ve Reynolds J. R., 2006. Electrochromic organic and polymeric materials for display applications. *Displays*, 27: 2-18.
- Mortimer R.J., 1999. Organic electrochromic materials,. *Electrochim. Acta*, 44: 2971-2981.
- Munters T., Martens T., Goris L., Vrindts V., Manca J., Lutsen L., De Ceuninck W., Vanderzande D., De Schepper L., Gelan J., Sariciftci N.S. ve Brabec C.J., 2002. A comparison between state-of-the-art 'gilch' and 'sulphinyl' synthesised MDMO-PPV/PCBM bulk hetero-junction solar cells. *Thin Solid Films*, 403: 247-251.
- Naarmann H. ve Theophilou N., 1987. New Process for the Production of Metal-Like, Stable Polyacetylene. *Synthetic Metals*, 22: 1-8.
- Nalwa H.S., 1997. *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers*, Wiley, New York, 815 p.
- Nazeeruddin M.K., Baker R.H., Liska P. ve Gratzel M., 2003. Investigation of sensitizer adsorption and the influence of protons on current and voltage of a dye-sensitized nanocrystalline TiO₂ solar cell. *J. Phys. Chem. B*, 107: 8981-8987.
- Ng S.C., Ong T.T. ve Chan S.O., 1998. Poly[3,3'-dialkyl-2,2'-(ethyne-1,2-diyl)bis(thiophene)]: electrically conducting and fluorescent polymers incorporating a rigid acetylenic spacer. *J. Matter. Chem.*, 8: 2663-2669.
- Ning Z., Zhang Q., Wu W., Pei H., Liu B. ve Tian H., 2008. Starburst triarylamine based dyes for efficient dye-sensitized solar cells. *J. Org. Chem.*, 73: 3791-3797.
- Ono K., Tanaka H., Shiozawa M., Motohiro T., Kunikane S. ve Saito K., 2007. A dye-sensitized solar cell using a red ruthenium(II) complex with 9,9-bis(4-methoxyphenyl)-4,5-diazafluorene. *Chem. Lett.*, 36: 892-893.
- O'Regan B. Ve Gratzel M., 1991. A Low-Cost, High-Efficiency Solar-Cell Based on Dye-Sensitized Colloidal TiO₂ Films. *Nature*, 353: 737-740.
- Rainde E. Ve Diaz-Calleja R., 2004. *Electrical Properties of Polymers*, Marcel Dekker, New York, 494 p.

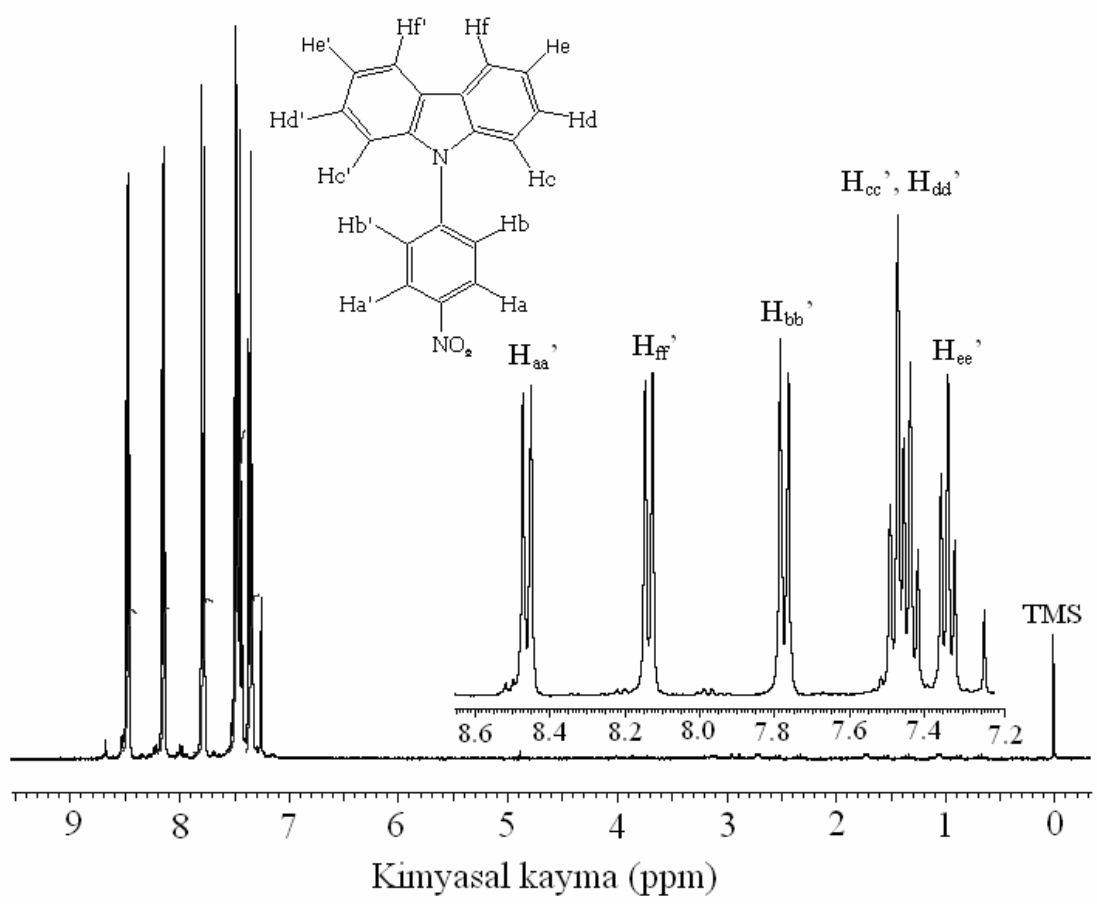
- Ranby B., 1993. *Background Polymer Science Before 1977*, Oxford University Press, 298 p
- Rohatgi M., 1978. *Fundamentals of Photochemistry*, Wiley, New York, 362 p.
- Roncali J., 1992. Conjugated poly(Thiophenes) - Synthesis, Functionalization, and Applications. *Chem. Rev.*, 92: 711-738.
- Roncali J. ve Yasar A., Garnier F., 1989. Electrochemical Synthesis of Highly Conducting Poly(Thiophene) Thin-Films. *Synthetic Metals*, 28: 275-280.
- Roncali J., Shi L.H., Garreau R., Garnier F. ve Lemaire M., 1990. Tuning of the Aqueous Electroactivity of Substituted Poly(Thiophene)s by Ether Groups. *Synthetic Metals*, 36: 267-273.
- Samukhin A.N., Prigodin V.N., Jastrabik L. ve Epstein A.J., 1998. Hopping conductivity of a nearly 1D fractal: A model for conducting polymers. *Phys. Rev. B.*, 58: 11354-11370.
- Sarıçiftçi N.S., Braun D. ve Zhang C., 1993. Semiconducting Polymer-Buckminsterfullerene Heterojunctions - Diodes, Photodiodes, and Photovoltaic Cells. *Appl. Phys. Lett.*, 62: 585-587.
- Sarıçiftçi N.S., Smilowitz L., Heeger A.J. ve Wudl F., 1992. Photoinduced Electron-Transfer From a Conducting Polymer to Buckminsterfullerene. *Science*, 258: 1474-1476.
- Schopf G. ve Kossmehl G., 1997. Polythiophenes - Electrically conductive polymers. *Adv. Polym. Sci.*, 129: 3-145.
- Scott C.J., 1997. Conducting Polymers: From Novel Science to New Technology. *Science*, 278: 2071-2072.
- Shimamura K., Karasz F. E., Hirsch J.A. ve Chien J.C.W., 1981. Crystal-Structure of Trans-Polyacetylene. *Makromolekulare Chemie-Rapid Communications*, 2 : 473-480.
- Shirakawa H., Louis E. J., MacDiarmid A. G., Chiang C. K. Ve Heeger A. J., 1977. Synthesis of Electrically Conducting Organic Polymers - Halogen Derivatives of Polyacetylene, (CH)_x. *Journal of Chemical Society-Chemical Communication*, 16: 578-580.

- Skotheim R.L. ve Reynolds J. R., 1998, *Handbook of Conducting Polymers*, Marcel Dekker: New York, 1680 p
- Sönmez G., 2005. Polymeric electrochromics. *Chem. Commun.*, 42: 5251-5259.
- Star A., Lu Y., Bradley K. ve Gruner G., 2004. Nanotube optoelectronic memory devices. *Nano Lett.* 4: 1587-1591.
- Tang C.W., 1986. 2-Layer Organic Photovoltaic Cell. *Appl. Phys. Lett.*, 48: 183-185.
- Tanguy J., Slama M., Hoalet M. ve Baudouin J. L., 1989. Impedance Measurements on Different Conducting Polymers. *Synthetic Metals*, 28: 145-150.
- Tsubomura H., Matsumura M., Noyamaura Y. ve Amamiya T., 1976. Dye Sensitized Zinc-Oxide - Aqueous-Electrolyte - Platinum Photocell, *Nature*, 261: 402-403.
- Van Hare J. A. E. H., Havinga E. E., Van Donegen J. L., Janssen R. A. J., Cornil J. ve Bredas J. L., 1998. Redox states of long oligothiophenes: Two polarons on a single chain. *Chem. Eur. J.*, 4: 1509-1522.
- van Mullekom H.A.M., 2001. Developments in the chemistry and band gap engineering of donor-acceptor substituted conjugated polymers. *Materials Science and Engineering*, 32: 1-40.
- Wallace G. G., Spinks G. M., Kane-Maguire L. A. P. ve Teasdale P. R., 2003. *Conductive Electroactive Polymers*. CRC Press, New York, 248 p.
- Wang P., Klein C., Baker R.H, Zakeeruddin S.M. ve Gratzel M., 2005. A high molar extinction coefficient sensitizer for stable dye-sensitized solar cells. *J. Am. Chem. Soc*, 127: 808-809.
- Wang P., Zakeeruddin S.M, Moser J.E., Baker R.H., Comte P., Aranyos V., Hagfeldt A., Nazeeruddin M.K. ve Gratzel M., 2004. Stable new sensitizer with improved light harvesting for nanocrystalline dye-sensitized solar cells. *Adv. Mater.*, 16: 1806-1811.

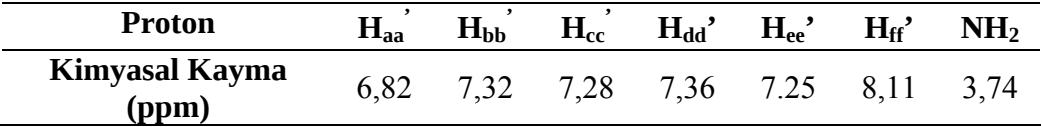
- Wang Z.S., Koumura N., Cui Y., Takahashi M., Sekiguchi H., Mori A., Kubo T., Furube A. ve Hara K., 2008. Hexylthiophene-functionalized carbazole dyes for efficient molecular photovoltaics: Tuning of solar-cell performance by structural modification. *Chem. Matter.*, 20: 3993-4003.
- Watanabe M., Nishiyama M., Yamamoto T. ve Koie Y., 2000. Palladium/P (t-Bu)(3)-catalyzed synthesis of N-aryl azoles and application to the synthesis of 4,4',4''-tris(N-azoly)triphenylamines. *Tetrahedron Lett.*, 41: 481-483.
- Watkins A.R., 1974. Short-lived intermediates formed by the interaction between electronically excited molecules and inorganic ions. *J. Phys. Chem.*, 78: 1885-1890.
- Weinberger B.R., Akhtar M. ve Gau S.C., 1982. Polyacetylene Photo-Voltaic Devices. *Synthetic Metals*, 4: 187-197.
- Yoon C. O., Moses R. M. D., Heeger A. J., Cao Y., Chen T. A., Wu X. ve Rieke R.D., 1995. Hopping transport in doped conducting polymers in the insulating regime near the metal-insulator boundary: Polypyrrole, polyaniline and polyalkylthiophenes. *Synthetic Metals*, 75: 229-239.
- Yu G., Gao J., Hummelen JC, Wudl F. ve Heeger A.J., 1995. Polymer Photovoltaic Cells-Enhanced Efficiencies via a Network of Internal Donor-Acceptor Heterojunctions. *Science*, 270: 1789-1791.
- Yu G. ve Heeger A.J., 1995. Charge Separation and Photovoltaic Conversion in Polymer Composites with Internal Donor-Acceptor Heterojunctions. *J. Appl. Phys.*, 78: 4510-4515.
- Zafer C., Kus M., Türkmen G., Dinçalp H., Demiş S., Kuban B., Teoman Y. ve İçli S., 2007. New perylene derivative dyes for dye-sensitized solar cells. *Solar Energy Matter, and Solar Cells*, 91: 427-431.
- Zhang F.L., Jonforsen M., Johanson D., Andersson M.R. ve Inganäs O., 2003. Photodiodes and solar cells based on the n-type polymer poly(pyridopyrazine vinylene) as electron acceptor. *Synthetic Metals*, 138: 555-560.

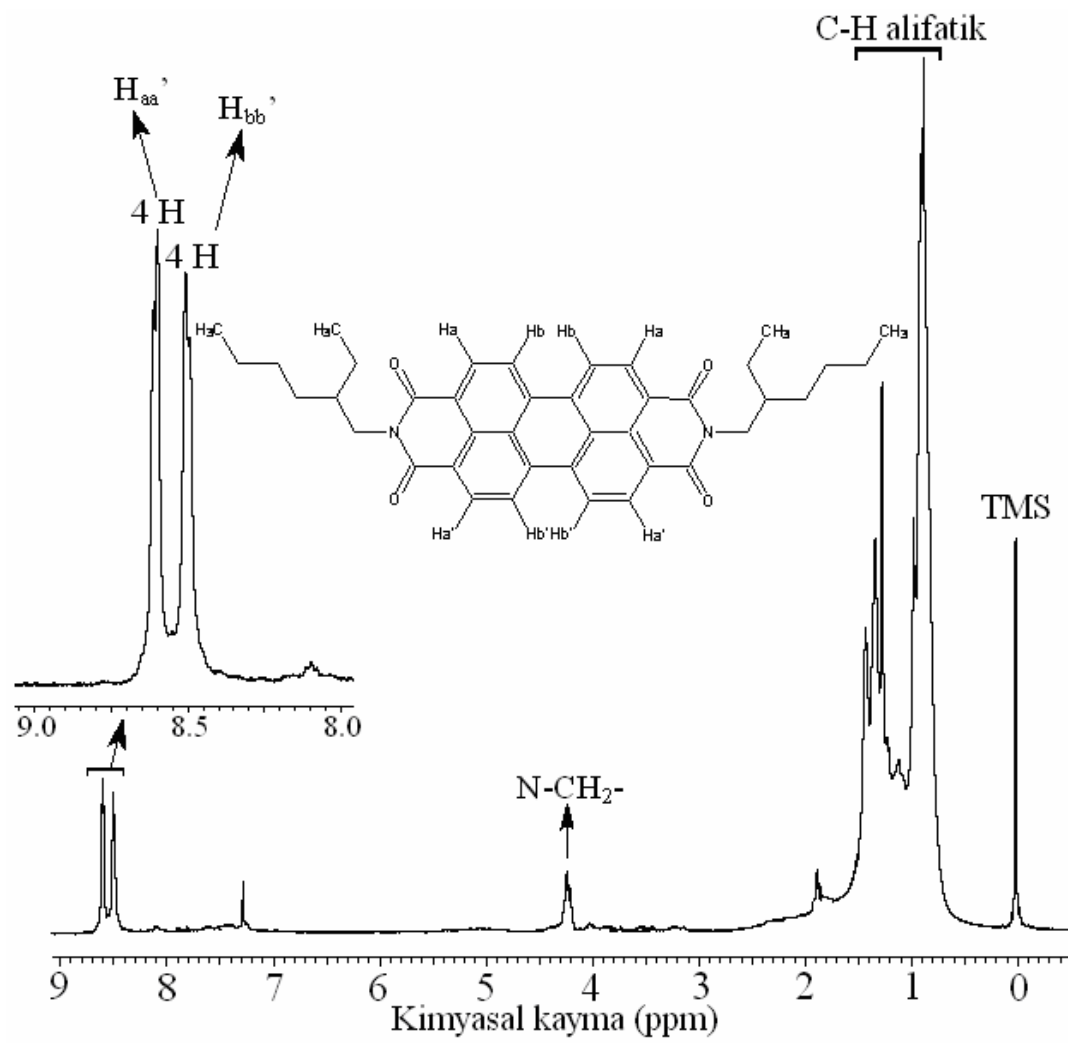
Zotti G., Schiavon G., Berlin A. ve Pagani, G., 1993. Thiophene Oligomers as Polythiophene Models 1. Anodic Coupling of Thiophene Oligomers to Dimers - A Kinetic Investigation. *Chem. Mater.*, 5: 430-436.

EK-1 Sentezlenen Çıkış bileşiklerine ait ^1H -NMR spektrumları

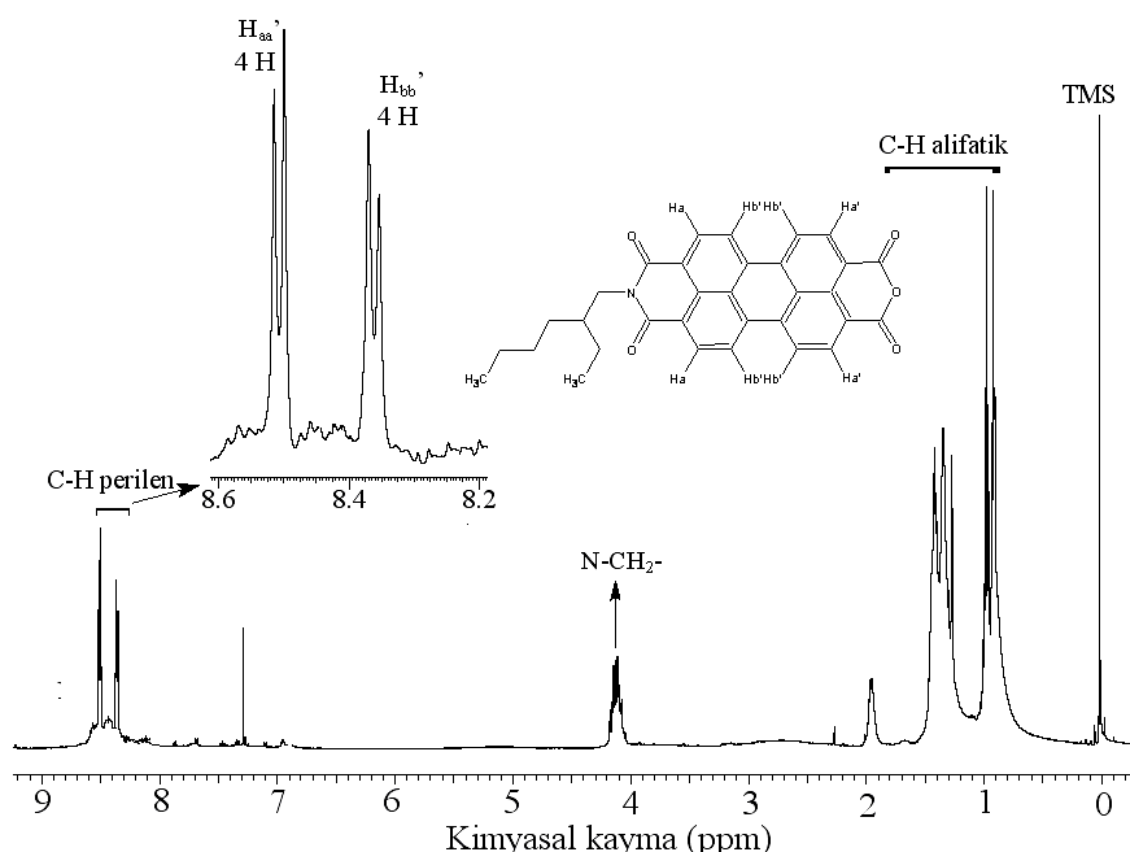


Proton	H_{aa}'	H_{bb}'	H_{cc}'	H_{dd}'	H_{ee}'	H_{ff}'
Kimyasal Kayma (ppm)	8,47	7,79	7,47	7,44	7.34	8,15

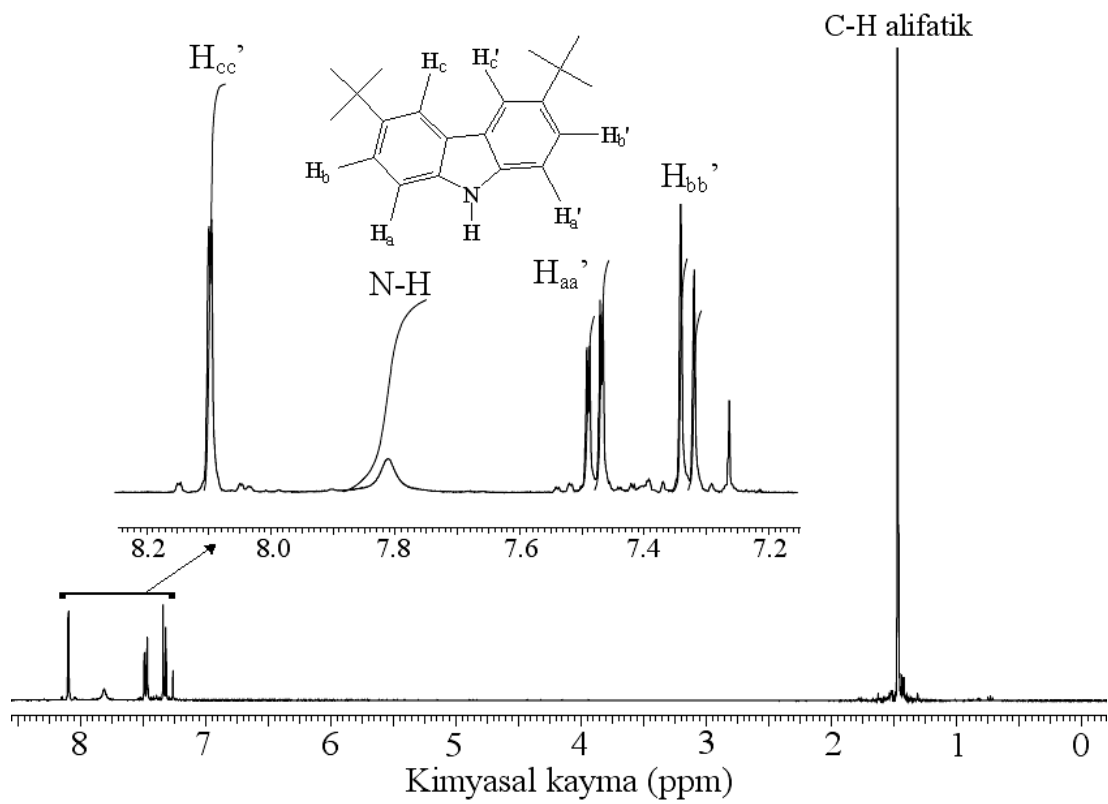




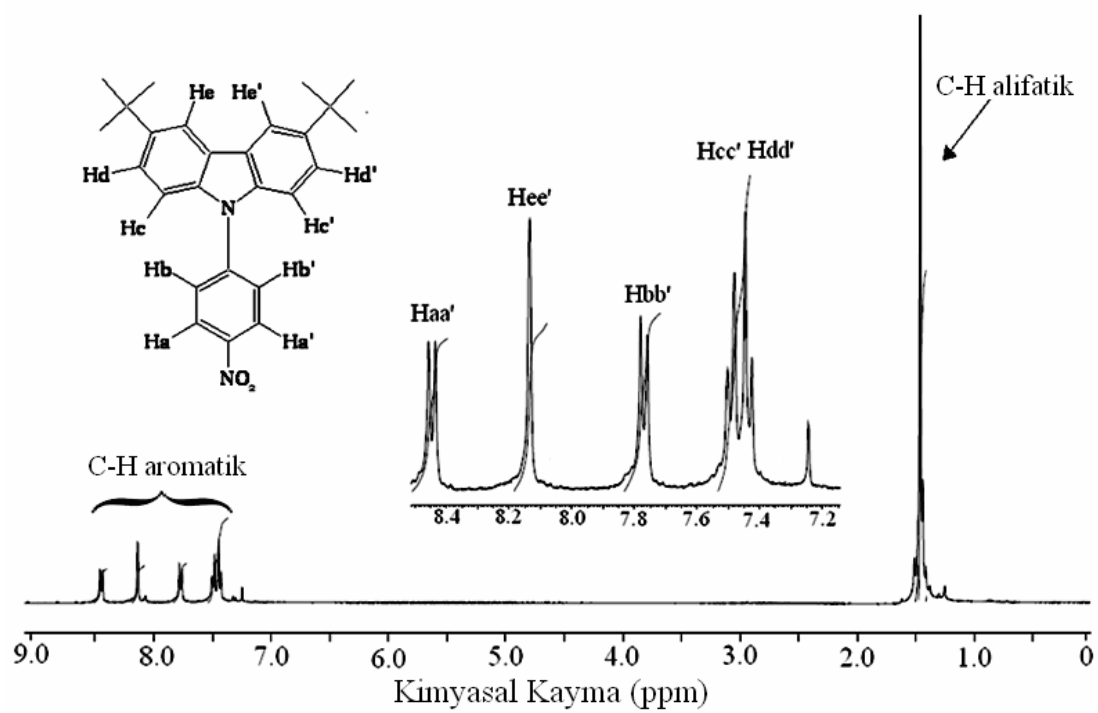
Proton	H_{aa}'	H_{bb}'	N-CH_2	C-H alifatik
Kimyasal Kayma (ppm)	8,71	8,48	4,23	7,36



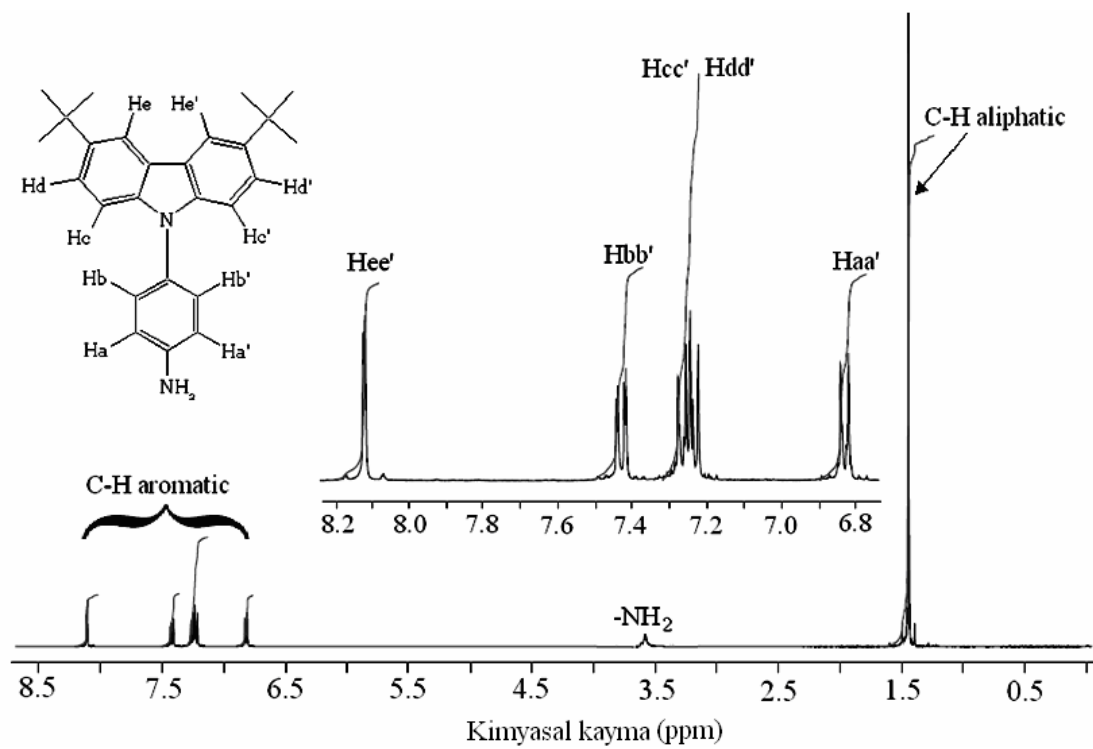
Proton	H_{aa}	H_{bb}	N-CH ₂	C-H alifatik
Kimyasal Kayma (ppm)	8,53	8,38	4,18	1,98-0,83



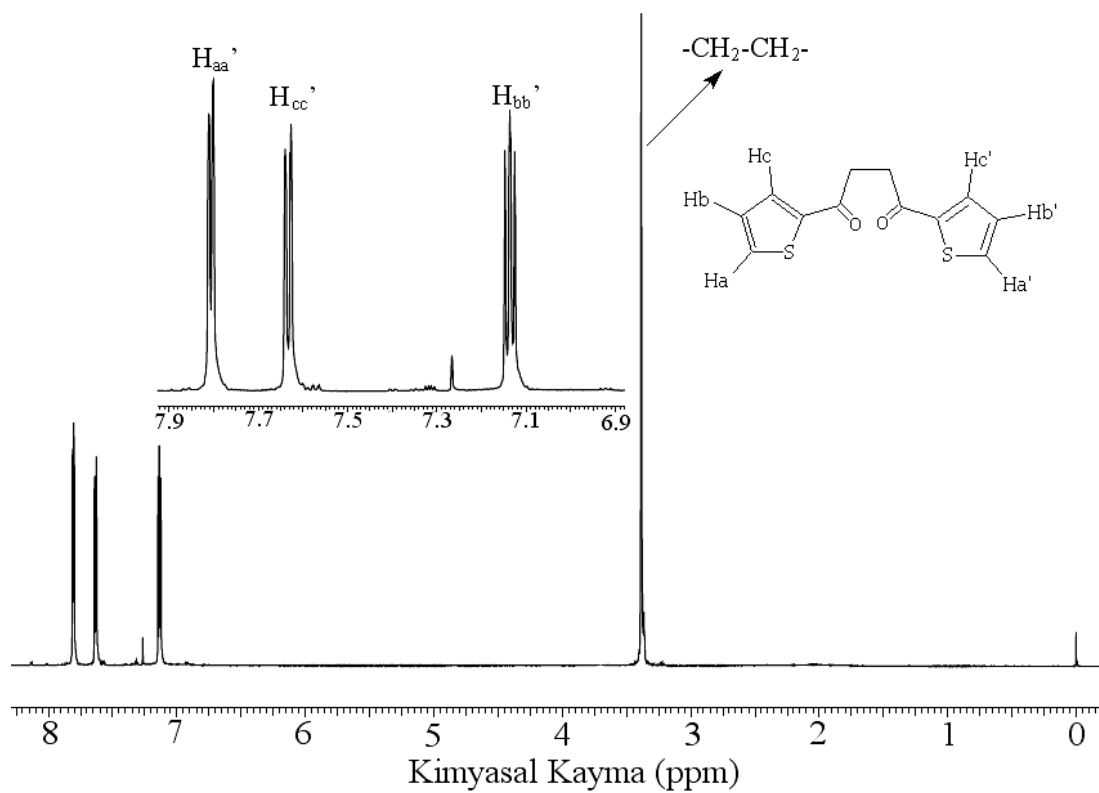
Proton	$H_{aa'}$	$H_{bb'}$	$H_{cc'}$	$-NH$	$C-H$ alifatik
Kimyasal Kayma (ppm)	7,48	7,33	8,09	7,81	1,47



Proton	H _{aa'}	H _{bb'}	H _{cc'}	H _{dd'}	H _{ee'}	C-H alifatik
Kimyasal Kayma (ppm)	8,44	7,76	7,48	7,45	8.13	1,47

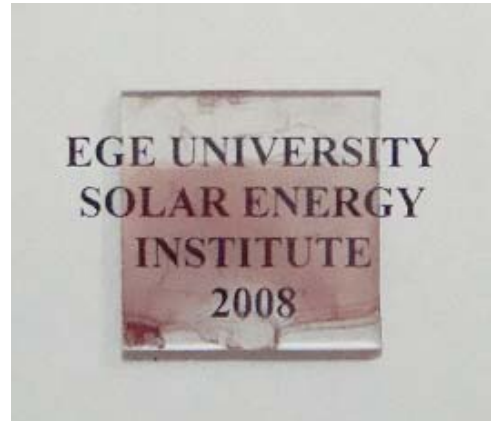
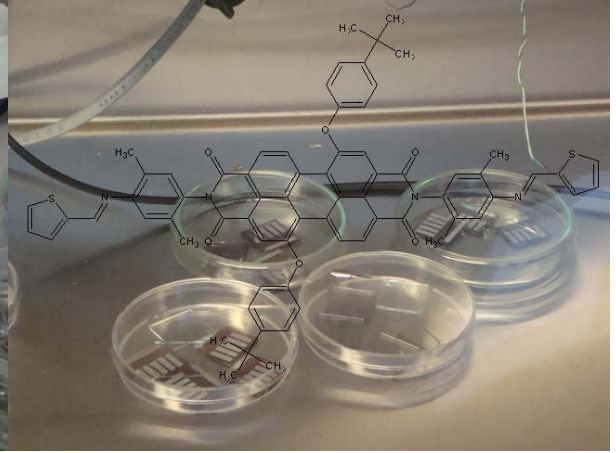


Proton	H _{aa} '	H _{bb} '	H _{cc} '	H _{dd} '	H _{ee} '	C-H alifatik	-NH ₂
Kimyasal Kayma (ppm)	6,74	7,44	7,28	7,25	8.12	1,46	3,62



Proton	H_{aa}'	H_{bb}'	H_{cc}'	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$
Kimyasal Kayma (ppm)	7,80	7,13	7,63	3,38

EK-2 Hazırlanan organik güneş pillerinin fotoğrafları
(Ege Üniversitesi-Güneş Enerjisi Enstitüsü)



ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 2.1. a) iletken b) yarı-iletken ve c) yalıtkan için bant yapısı	5
Şekil 2.2. Bakırdan Kuvarsa kadar olan materyaller ile iletken polimerlerin iletkenliklerinin karşılaştırılması	6
Şekil 2.3. İletken polimerlerde konjügasyonun bant boşluğuna etkisi	7
Şekil 2.4. Uygun bir yükseltgeyici madde ile dopinglenme sonucu, politiyofende gerçekleşen yapısal değişiklikler	8
Şekil 2.5. Heterohalkalı bileşiklerin tersinir doping işlemi	9
Şekil 2.6. a) Doplanmamış b) Az Doplanmış ve c) Çok doplanmış iletken polimerlere ait bant modelleri	10
Şekil 2.7. Bazı metal, yarı-iletken ve yalıtkanların iletkenlik değerleri	11
Şekil 2.8. İletken polimerlerde yük taşıyıcıların transferi	12
Şekil 2.9. Pirolün $FeCl_3$ varlığında oksidatif kimyasal polimerizasyonu	14
Şekil 2.10. Tiyofenin metal katalizli kimyasal polimerizasyonu	14
Şekil 2.11. Elektrokimyasal hücre	15
Şekil 2.12. Politiyofenin elektrokimyasal yolla sentezi	16
Şekil 2.13. Heterohalkalı bileşiklerin elektropolimerizasyonuna ait reaksiyon mekanizması	18
Şekil 2.14. (a) Moleküldeki temel hal enerji seviyesindeki elektronun ışık absorpsiyonu sonucunda uyarılmış hal geçişi (b) bu geçiş sırasında meydana gelen absorpsiyon bandı	20
Şekil 2.15. Molekülde meydana gelen yükseltgenme ve indirgenmelerin şematik gösterimi.....	21
Şekil 2.16. Molekülde meydana gelen yükseltgenme ve indirgenme potansiyellerinin enerjistik olarak karşılıkları	22
Şekil 2.17. Donör-akseptör bant boşluğu kıyaslaması	23
Şekil 3.1. Klorofilin ışık ile etkileşimi ve fotosentez ile oksijen üretimi	28
Şekil 3.2. Organik boya esaslı TiO_2 organik güneş pili şeması	29
Şekil 3.3. Katı hal boya sensörlü organik güneş pilinin katmanları	30
Şekil 3.4. Plastik güneş pilinin şematik gösterimi	39
Şekil 3.5. Çift tabaka heteroeklem polimerik güneş pillerinin katmanları	41

Şekil 4.1. Spektroelektrokimyasal hücre (a) iletken polimer kaplı ito/cam çalışma elektrodu (b) gümüş tel referans elektrot (c) platin tel yardımcı elektrot	48
Şekil 4.2. Organik güneş pillerinin hazırlandığı “glow box” sistemi (ege üniversitesi-güneş enerjisi enstitüsü)	49
Şekil 4.3. TP-1 monomerinin elektrokimyasal polimerizasyonu	60
Şekil 4.4. TP-1 polimerinin çıkış bileşiklerine ait ft-ır spektrumları (a) PDA-Br (b) TBF-PDA(b) PDI-1 (c) TP-1	62
Şekil 4.5. TP-1 monomerine ait ¹ H-NMR spektrumu	63
Şekil 4.6. TP-1 polimerine ait ¹ H-NMR spektrumu	64
Şekil 4.7. (a) TP-1, (b) Poli-TP-1 (kimyasal polimerizasyon ürünü) (c) poli-TP-1 (elektrokimyasal yolla ITO üzerine kaplanmış ürün)’e ait UV-Vis absorpsiyon spektrumları.....	65
Şekil 4.8. TP-1 (a) ve poli-TP-1 molekülüne ait UV-floresans spektrumları	66
Şekil 4.9. TP-1 polimerinde gerçekleşen molekül içi elektron transferi sonucu oluşan uv-floresans şiddetinin sönümlenmesinin mekanizması	66
Şekil 4.10. TP-1 ve referans bileşiğe ait döngüsel voltamogramlar	67
Şekil 4.11. TP-1 polimerinin döngüsel voltamogramı	69
Şekil 4.12. TP-1 polimer filminin katodik tarama sırasında alınan UV-Vis absorpsiyon spektrumu ve katodik tarama sırasındaki renk değişimi.....	71
Şekil 4.13. TP monomer ve polimerlerine ait TGA eğrileri	72
Şekil 4.14. TP polimerlerinin iyotla dolama sonucunda meydana gelen iletkenlik değişimleri.....	74
Şekil 4.15. Per-Karb türü molekülün sentezine ait genel reaksiyon şeması	77
Şekil 4.16. Per-Karb monomerinin elektrokimyasal polimerizasyonu	82
Şekil 4.17. Per-Karb monomerinin sentezinde kullanılan karbazol türevlerine ait FT-IR spektrumları	83
Şekil 4.18. Per-Karb monomerinin sentezinde kullanılan perilen türevlerine ait FT-IR spektrumları	84
Şekil 4.19. Per-Karb monomerinin ¹ H-NMR spektrumu	85

Şekil 4.20. EH-PDI, Per-Karb ve poli-Per-Karb moleküllerine ait UV-Vis absorpsiyon spektrumları	86
Şekil 4.21. EH-PDI, Per-Karb ve poli-Per-Karb moleküllerinin UV-floresans spektrumları.....	87
Şekil 4.22. Per-Karb monomer ve polimerinde gerçekleşen molekül içi elektron transferi sonucu oluşan UV-Floresans şiddetinin sönümlenmesinin mekanizması	88
Şekil 4.23. Per-Karb (a) ve poli-Per-Karb (b) moleküllerine ait döngüsel voltamogramlar	89
Şekil 4.24. poli-Per-Karb filme katodik bölgede voltaj uygulanması sonucu absorpsiyon bandlarında meydana gelen değişimler	91
Şekil 4.25. ITO/cam yüzeyindeki poli-Per-Karb filmin AFM fotoğrafı	92
Şekil 4.26. SNS-Karb türü polimerlerin sentezine ait genel reaksiyon şeması	93
Şekil 4.27. SNS-Karb monomerinin elektrokimyasal polimerizasyonu	100
Şekil 4.28. SNS-Karb monomerinin elektropolimerizasyon ürününün (poli-SNS-Karb-2) ITO/Cam yüzeyinde film şeklinde eldesi ve elektrokimyasal hücre	101
Şekil 4.29. SNS-Karb molekülünün elektropolimerizasyon ürününün (poli-SNS-Karb-2) ITO/Cam yüzeyindeki filminin tarama hızına bağlılığı	101
Şekil 4.30. SNS-Karb polimerinin sentezinde kullanılan çıkış bileşiklerinin ve sonuç ürünlerinin FT-IR spektrumları	104
Şekil 4.31. SNS-Karb ve poli-SNS-Karb-1 moleküllerine ait ¹ H-NMR spektrumları	105
Şekil 4.32. SNS-Karb (a) ve poli-SNS-Karb-1 (b) moleküllerine ait UV-Vis absorpsiyon spektrumları	106
Şekil 4.33. SNS-Karb (a), poly-SNS-Karb-1 (kimyasal polimerizasyon ürünü) 'ne (b) ait döngüsel voltamogramlar.....	108
Şekil 4.34. poli-SNS-Karb-2 filminin ITO/Cam yüzeyindeki spektro-elektrokimyasal davranışı.....	109
Şekil 4.35. ITO/cam yüzeyindeki poli-SNS-Karb-2 filme ait kronoamperometrik çalışma	110

Şekil 4.36. (a) Kimyasal doping (b) Elektrokimyasal doping sonucu SNS-Karb polimerinde meydana gelen değişimler.....	111
Şekil 4.37. poli-SNS-Karb-1 ve poli-SNS-Karb-2 polimerlerinin AFM görüntüleri	113
Şekil 4.38. SNS-Karb monomer ve polimerinin (Poli-SNS-Karb-1) TGA eğrileri.....	113
Şekil 5.1. Güneş Pili'ne ait Akım-Voltaj (I-V) eğrisi	115
Şekil 5.2. poli-TP-2 ile hazırlanan organik güneş pilinin enerji diyagramı	117
Şekil 5.3. poli-TP-2 ile hazırlanan organik güneş piline ait Akım-Voltaj (I-V) eğrisi.....	118
Şekil 5.4. poli-Per-Karb ile hazırlanan organik güneş pilinin enerji diyagramı ...	120
Şekil 5.5. poli-Per-Karb ile hazırlanan organik güneş piline ait Akım Voltaj (I-V) eğrisi.....	120
Şekil 5.6. poli-SNS-Karb ile hazırlanan organik güneş pilinin enerji diyagramı..	121
Şekil 5.7. poli-SNS-Karb ile hazırlanan organik güneş piline ait Akım Voltaj (I-V) eğrisi.....	122

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa No
Tablo 3.1. Organik boya sensörlü TiO ₂ güneş pili yapımında kullanılan bazı rutenyum polipiridil bileşikleri ve elde edilen verimler	32
Tablo 3.2. Organik boya sensörlü TiO ₂ güneş pili yapımında kullanılan bazı karbazol bileşikleri ve elde edilen verimler	37
Tablo 4.1. Sentezlenen TP polimerlerinin ve çıkış bileşiklerinin çözünürlük değerleri.....	61
Tablo 4.2. Tiyofen-Perilen moleküllerine ait indirgenme- yükseltgenme pik potansiyelleri, HOMO-LUMO enerji seviyeleri ve bant boşluğu değerleri	70
Tablo 4.3. TP monomer ve polimerlerine ait termal bozunma verileri	72
Tablo 4.4. TP polimerlerinin molekül ağırlığı dağılımları	73
Tablo 4.5. Perilen-Karbazol monomer ve polimerine ait indirgenme- yükseltgenme pik potansiyelleri, HOMO-LUMO enerji seviyeleri ve bant boşluğu değerleri	90
Tablo 4.6. SNS-Karb monomer ve polimerine ait indirgenme- yükseltgenme pik potansiyelleri, HOMO-LUMO enerji seviyeleri ve bant boşluğu değerleri	112
Tablo 4.7. SNS-Karb monomer ve polimerine termal bozunma verileri.....	114
Tablo 5.1. poli-TP-2 ile hazırlanan organik güneş pilinin performans ölçümü sonuçları.....	118
Tablo 5.2. poli-Per-Karb ile hazırlanan organik güneş pilinin performans ölçümü sonuçları.....	121
Tablo 5.3. poli-SNS-Karb ile hazırlanan organik güneş pilinin performans ölçümü sonuçları.....	122

YAŞAM ÖYKÜSÜ

13.08.1978 tarihinde Çanakkale ili Biga ilçesi Kemer Köyünde dünyaya geldi. İlk Orta ve Lise Eğitimini 1994 yılında tamamladı. 1996 yılında Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'ne kayıt yaptırdı. 2000 yılında mezun olduktan sonra 2000 yılında aynı üniversitenin Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim dalında Yüksek Lisans eğitime, 2003 yılında ise doktora eğitimine başladı. 2001 yılından itibaren Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde Araştırma Görevlisi olarak çalışan Sermet Koyuncu'nun, SCI kapsamında 9 yurtdışı makalesi, ulusal ve uluslararası sempozyumlarda toplam 11 sunumu bulunmaktadır. Bu süreçte 1 adet DPT ve bir adet TÜBİTAK projesinde görev almış ve 2005 yılında Avrupa Birliği 6. Çerçeve programı kapsamında 5 ay süresince TR-ACCESS bursu kazanmıştır. Sermet Koyuncu evli ve bir çocuk babasıdır.