

EGE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

(DOKTORA TEZİ)

**ORGANİK OPTO-ELEKTRONİK SİSTEMLERDE
KULLANIM AMAÇLI IŞIK DUYAR
MOLEKÜLLERİN SENTEZİ VE UYGULAMALARI**

Burak GÜLTEKİN

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Ceylan ZAFER

Güneş Enerjisi Anabilim Dalı

Bilim Dalı Kodu: 625.05.04

Sunuş Tarihi: 24.07.2013

Bornova-İZMİR

2013

Burak GÜLTEKİN tarafından doktora tezi olarak sunulan “**Organik Opto-elektronik Sistemlerde Kullanım Amaçlı Işık duyar Moleküllerin Sentezi ve Uygulamaları**” başlıklı bu çalışma E.Ü. Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği ile E.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Eğitim ve Öğretim Yönergesinin ilgili hükümleri uyarınca tarafımızdan değerlendirilerek savunmaya değer bulunmuş ve 24.07.2013 tarihinde yapılan tez savunma sınavında aday oybirliği/oyçokluğu ile başarılı bulunmuştur.

Jüri Üyeleri:**İmza**

Jüri Başkanı	: Doç. Dr. Ceylan ZAFER
Raportör Üye	: Prof. Dr. E. Sıddık İÇLİ
Üye	: Prof. Dr. Serdar ÖZÇELİK
Üye	: Doç. Dr. Kasım OCAKOĞLU
Üye	: Yrd. Doç. Dr. İlbeyi AVCI

ÖZET**ORGANİK OPTO-ELEKTRONİK SİSTEMLERDE
KULLANIM AMAÇLI IŞIK DUYAR
MOLEKÜLLERİN SENTEZİ VE UYGULAMALARI**

GÜLTEKİN, Burak

Doktora Tezi, Güneş Enerjisi Anabilim Dalı

Tez Yöneticisi: Doç. Dr. Ceylan ZAFER

Haziran 2013, 80 sayfa

Bu doktora tezinde, boya duyarlaştırıcılı güneş hücreleri için karbazol türevi beş yeni organik yarıiletken sensör boya sentezlenmiştir. Boyalar, donör- π köprüsü- akseptör (D- π -A) ya da donör-akseptör şeklinde tasarlanmıştır. Ayrıca organik güneş hücreleri için, siyano grupları ile süstitüe edilmiş naftalen türevi yeni bir n-tipi yarıiletken sentezlenmiştir. Sentezlenen yarıiletken malzemelerin yapısal karakterizasyonları ^1H NMR spektroskopisi, optik ve elektrokimyasal karakterizasyonları ise UV-Vis absorpsiyon spektroskopisi, fluoresans spektroskopisi ve döngüsel voltammetri (CV) teknikleri ile yapılmıştır. Daha sonra boyaaların, optik ve elektrokimyasal özelliklerinin uygulamalardaki güç dönüşüm verimlerine etkileri incelenmiştir.

Sentezlenen karbazol türevi moleküller; (N,N`-dimethilkarbazolokarbazol-2-il)-isosiyano-akrilik asit (BG-501), (N,N`-dioktilkarbazolokarbazol-2-il)-isosiyano-akrilik asit (BG-502), 2-siyano-3-[5-(5,10-dioktil-5,10-dihidrokarbazolo[3,4-c]karbazol-2-il)-2-tiyenil]akrilik asit (BG 503), 2-siyano-3-{5-[4-(3,6-di-tert-bütil-9H-karbazol-9-il)fenil]-2-tienil}akrilik asit (BG-1), 3-{5'-[4-(3,6-di-tert-bütil-9H-karbazol-9-il)fenil]-2,2'-bitiyen-5-il}-2-isosiyanoakrilik asit (BG-2)' dir. Naftalen türevi malzeme ise, 2,9-bis(2-etilhekzil)-1,3,8,10-tetraokso-1,2,3,8,9,10-heksahidro-pirazino[2,3-f]kinoksalino[5,6,7,8-lmin]-3,8-fenantirolin-5,6,12,13-tetrakarbonitril (CN4NDI EH)` dir.

Sentezlenen karbazol tiyofen türevi bileşiklerle, boya duyarlaştırıcılı güneş hücresi uygulamaları yapılmıştır. DSSC aygıtlarında FTO/TiO₂ /Boya/Redoks Çifti(I₃⁻/I) /Pt-FTO dizilimi kullanılmıştır. Üretilen aygıtlara ait akım-gerilim (I-V) eğrileri kullanılarak ve gelen ışığın akıma dönüşüm verim (IPCE)'leri belirlenerek fotovoltaiik parametreleri belirlenmiştir.

Naftalen türevi molekülle ise, organik güneş hücresi denemeleri yapılmıştır. Sentezlenen malzeme, aktif tabakada akseptör olarak kullanılmıştır. Daha sonra, üretilen aygıtlara ait akım-gerilim (I-V) eğrileri kullanılarak fotovoltaik parametreleri belirlenmiştir.

Anahtar sözcükler: DSC, Boya ile Duyarlaştırılmış Fotovoltaik Hücre, Organik Yarıiletkenler, Karbazol, Tiyofen

ABSTRACT**SYNTHESIS AND APPLICATIONS OF ORGANIC SENSITIZER MOLECULES FOR OPTO-ELEKTRONİK SYSTEMS**

GÜLTEKİN, Burak

PhD Thesis, Ege University Solar Energy Department

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Ceylan ZAFER

Haziran 2013, 80 sayfa

In this PhD thesis, five new carbazole and thiophene based organic semiconductors have been synthesized to use in dye sensitized solar cells (DSC). Dyes have been designed as donor- π -acceptor(D- π -A) or donor-acceptor (D-A) type. Beside these, a new cyano substituted naphthalene based p-type semiconductor has been synthesized for organic solar cell applications. ^1H - NMR has been used for the structural characterization; UV-Vis absorption spectroscopy and fluorescence spectroscopy analysis have been carried out to determine optic properties of dyes; cyclic voltammetry technique has been carried out to determine the highest occupied molecular orbital (HOMO) and the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) energy levels of dyes.

Names of the synthesized molecules for DSC applications are (N,N'-dimethylkarbazolokarbazol-2-il)-isosiyno-akrilik asit (BG-501), (N,N'-dioktilkarbazolokarbazol-2-il)- isosiyno-akrilik asit (BG-502), 2-siyano-3-[5-(5,10-dioktil-5,10-dihidro-karbazolo[3,4-c]karbazol-2-il)-2-tiyenil]akrilik asit (BG 503), 2-siyano-3-{5-[4-(3,6-di-tert-bütil-9H-karbazol-9-il)fenil]-2-tienil}akrilik asit (BG-1), 3-{5'-[4-(3,6-di-tert-bütil-9H-karbazol-9-il)fenil]-2,2'-bitiyen-5-il}-2-isosiynoakrilik asit (BG-2).

Synthesized molecules have been used in dye sensitized solar cell (DSSC) applications. DSSC devices has been built up as a sandwich structure (FTO/TiO₂ /Dye/Redox couple(I₃⁻/I⁻) /Pt-FTO). Photocurrent-photovoltage measurements and incedent photon to current conversion efficiency (IPCE) measurements have been carried out to obtain photovoltaic parameters of synthesized dyes.

Naphtalene based p-type semiconductor has been used in OSC applications as the acceptor material. Photocurrent-photovoltage measurements have been carried out to obtain photovoltaic parameters of synthesized dyes.

Key Words: DSC, Dye sensitized solar cells, Organic solar cells, photovoltaic cells, Organic Semiconductors, Carbazole, Thiophene

TEŞEKKÜR

Doktora eğitimim boyunca değerli bilgilerini benden esirgemeyen ve doktora çalışmama yön veren danışmanım, sayın Doç. Dr. Ceylan ZAFER`e ve enstitümüzün laboratuvar alt yapısının oluşturulmasında büyük katkıları olan sayın Prof. Dr. E. Sıddık İÇLİ`ye teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım sırasında, bana yardımcı olan ve tecrübelerini benimle paylaşan, değerli hocalarım, Doç. Dr. Şerafettin DEMİÇ, Doç. Dr. Mahmut KUŞ ve Doç. Dr. Sermet KOYUNCU`ya; sevgili arkadaşlarım, Yrd. Doç. Dr. Cem TOZLU, Yrd. Doç. Dr. Mustafa CAN, Hakan BİLGİLİ, Cihan ÖZSOY, Banu AYDIN, Deniz AYKUT, Kadir DEMİRAK`a teşekkürlerimi bir borç bilirim. Ayrıca, laboratuvar ortamında beraber çalıştığım ve desteklerini esirgemeyen bütün fotokimya grubunun eski ve mevcut üyelerine teşekkür ediyorum.

Son olarak, doğduğum günden beri beni yalnız bırakmayan, hayatımın bütün iyi ve kötü günlerinde yanımda olan aileme minnettar olduğumu belirtmek isterim.

Burak Gültekin

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
ABSTRACT.....	vii
TEŞEKKÜR.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xiv
TABLolar DİZİNİ	xvi
SİMGELER, KISALTMALAR VE BİRİMLER DİZİNİ	xvii
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Fotovoltaik Hücreler	1
1.1.1. Katıların bant teorisi	3
1.1.2. Boya ile duyarlaştırılmış fotovoltaik hücreler (DSSC).....	5
1.3. Tezin Amacı ve Kapsamı.....	14
2. DENEYSEL KISIM	16
2.1. Denemelerde Kullanılan Kimyasallar.....	16
2.2. Analiz Teknikleri	16
2.2.1. ¹ H-NMR spektroskopisi.....	16
2.2.2. Ultraviole t -görünür bölge absorpsiyon spektroskopisi (UV-Vis)	17
2.2.3. Floresans spektroskopisi	18
2.2.4. Döngüsel voltammetri.....	18
2.3. Boya ile Duyarlaştırılmış Fotovoltaik Hücrenin Üretimi	19
2.4. Fotovoltaik Hücre Karakterizasyonu	20
3. BOYA DUYARLAŞTIRICILI GÜNEŞ HÜCRESİ UYGULAMALARI İÇİN YARIİLETKEN BOYALAR	22
3.1. Sentezlenen Boyalar	22

İÇİNDEKİLER (devamı)

	<u>Sayfa</u>
3.2. I.Grup: Karbazolokarbazol Türevi Yarıiletken Sensör Boyaların (BG-501, BG-502, BG-503) Sentez Rotası	24
3.2.1. 5,10-dihidrokarbazolo[3,4-c] karbazol sentezi.....	24
3.2.2. N,N`-dimetilkarbazolokarbazol sentezi.....	24
3.2.3. N,N`-dioktilkarbazolokarbazol sentezi.....	25
3.2.4. N,N`-dialkilkarbazolokarbazol- 2-karbaldehit sentezi	25
3.2.5. (N,N`-dimetilkarbazolokarbazol- 2-il)-isosiyano-akrilik asit sentezi (BG-501).....	26
3.2.6. (N,N`-dioktilkarbazolokarbazol-2-il)- isosiyano-akrilik asit (BG-502) sentezi	27
3.2.7. 2-Bromo-N,N`-dioktilkarbazolokarbazol sentezi.....	27
3.2.8. 2-tiyenil-N,N`-dioktilkarbazolokarbazol sentezi.....	28
3.2.9. 5-[(5,10-dioktil-5,10-dihidrokarbazolo[3,4-c]karbazol-2-il)-tiyofen-2-karbaldehit sentezi	28
3.2.10. 2-siyano-3-[5-(5,10-dioktil-5,10-dihidrokarbazolo [3,4-c] karbazol-2-il)-2-tiyenil]akrilik asit (BG 503) sentezi	29
2.7. II. GRUP: N-Süstitüe Karbazol ve Tiyofen Türevi Boyaların Sentez Rotası.....	30
2.7.1. 3,6-di-tert-bütül-9H-karbazol (1) Sentezi.....	30
2.7.2. 3,6-di-tert-butül-9-(4-iyodofenil)-9H-karbazol (2) sentezi	30
2.7.3. 3,6-di-tert-butül-9-[4-(2-tienil)fenil]-9H-karbazol (3) sentezi	31
2.7.4. 5-[4-(3,6-di-tert-butül-9H-karbazol-9-fenil]tiyofen-2-karbaldehit (4) sentezi	31
2.7.5. 2-siyano-3-{5-[4-(3,6-di-tert-bütül-9H-karbazol-9-il)fenil]-2-tienil} akrilik asit (5) sentezi	32
2.7.6. 9-[4-(5-bromo-2-tienil)fenil]-3,6-di-tert-bütül-9H-karbazol (6) Sentezi .	32

İÇİNDEKİLER (devamı)

	<u>Sayfa</u>
2.7.7. 9-[4-(2,2'-bitiyen-5-il) fenil]-3,6-di-tert-bütil-9H-karbazol (7) sentezi ...	33
2.7.8. 5'-[4-(3,6-di-tert-bütil-9H-karbazol-9-il)fenil]-2,2'-bitiophene-5-karbaldehit (8) sentezi.....	34
2.7.9. 3-{5'-[4-(3,6-di-tert-bütil-9H-karbazol-9-il)fenil]-2,2'-bitiyen-5-il}-2-isosiyanoakrilik asit (9) sentezi.....	34
3. ANALİZ SONUÇLARI VE TARTIŞMA	35
3.1. I. Grup (BG-501, BG-502, BG503)	35
3.1.1. Optik ve elektrokimyasal çalışmalar.....	35
3.1.2. Boya ile duyarlaştırılmış fotovoltaiik hücrenin üretimi.....	42
3.1.3. Fotovoltaiik hücre karakterizasyonu	43
3.2. II. Grup (BG-1, BG-2)	46
3.2.1. Optik ve elektrokimyasal çalışmalar.....	46
3.2.2. Boya ile duyarlaştırılmış fotovoltaiik hücrenin üretimi.....	52
3.2.3. Fotovoltaiik performans parametreleri	53
4. OGP UYGULAMASINDA AKSEPTÖR OLARAK TASARLANAN YARIİLETKENİN SENTEZİ VE ORGANİK GÜNEŞ HÜCRESİ UYGULAMALARI.....	55
4.1.1. 2,3,6,7-tetrabromonaftalene-1,4,5,8-tetrakarboksilik asit dianhidrit sentezi	55
4.1.2. N,N`-bis(2-etilhekzil) 2,3,6,7-tetrabromonaftalene Diimit Sentezi.....	55
4.1.3. 2,9-bis(2-etilhekzil)-1,3,8,10-tetraokso-1,2,3,8,9,10-heksahidropirazino[2,3-f]kinoksalino[5,6,7,8-lmin]-3,8-fenantirolin-5,6,12,13-tetrakarbonitril Sentezi.....	56
4.2. CN4NDI EH'la Organik Fotovoltaiik Hücre Uygulamaları	57
4.2.1. Optik ve elektrokimyasal çalışmalar.....	57

İÇİNDEKİLER (devamı)

	<u>Sayfa</u>
4.2.2. Tersine çevrilmiş ve hacimsel heteroeklemlı güneş hücrelerinin üretimi	60
4.2.3. Tersine çevrilmiş ve hacimsel heteroeklem güneş hücrelerinin fotovoltaik performans parametreleri.....	62
5. SONUÇ.....	67
5.1. Grup Boyalar (BG-501, BG-502, BG-503).....	67
5.2. II. Grup Boyalar (BG-1, BG-2)	68
5.3. CN4NDI EH'nin Akseptör Olarak Kullanıldığı Güneş Hücresi Uygulamaları	69
KAYNAKLAR DİZİNİ.....	71
ÖZGEÇMİŞ.....	78
EKLER	

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
1.1.1 Becquerel deneyi.....	2
1.1.1.1 Atomik ve moleküler orbitalleri için enerji diagramı	4
1.1.2.1 DSC hücresinde gerçekleşen kinetik süreçleri gösteren enerji diyagramı ve süreleri.....	6
1.1.2.2 DSC hücresinin yapısı.....	7
1.1.2.3 DSC uygulamalarında kullanılan bazı Ru (II) polipridil kompleksleri.....	9
1.1.2.4 DSC uygulamalarında organik boyanın tasarım prensibi ve elektron enjeksiyonu	11
2.2.1.1 Varian-Agilent Mercury Plus 400 AS model NMR cihazı	17
2.2.2.1 Analytic Jena Speedcord S600 model UV-Vis spektrofotometre.....	17
2.2.3.1 PTI-QMI model fluorimetre.....	18
2.2.4.1 CH Instruments 660 B model elektrokimyasal çalışma ünitesi (potansiyostat-galvanostat).....	19
2.3.1 Güneş hücresine ait karakteristik I-V grafiği	21
3.1.1 I. grup boyalar: BG-501, BG-502, BG-503	23
3.1.2 II. grup boyalar: BG-1, BG-2.....	23
3.1.1.1.1 BG-501`e ait absorpsiyon ve emisyon spektrumları	36
3.1.1.1.2 BG-502`ye ait absorpsiyon ve emisyon spektrumları	37
3.1.1.1.3 BG-503`e ait absorpsiyon ve emisyon spektrumları	37
3.1.1.1.4 BG-501 ve BG-502`nin TiO ₂ yüzeyindeki absorpsiyon spektrumu	38
3.1.1.1.5 BG-503`ün TiO ₂ üzerindeki absorpsiyonu.....	38
3.1.1.2.1 BG-501`e ait döngüsel voltammogram.....	40
3.1.1.2.2 BG-502`ye ait döngüsel voltammogram.....	40
3.1.1.2.3 BG-503`e ait döngüsel voltammogram.....	40
3.1.1.2.4 BG-501, BG-502 ve BG-503`ün enerji seviyelerini gösteren enerji diyagramı.....	41
3.1.3.1.1 BG-501, BG-502, BG 503 ve Z907`ye ait I-V eğrileri.....	45
3.1.3.1.2 BG-501 ve BG-502`ye ait IPCE eğrileri.....	45

ŞEKİLLER DİZİNİ(devamı)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
3.2.1.1.1 BG-1 `ye ait absorpsiyon ve emisyon spektrumları	47
3.2.1.1.2 BG-2 `ye ait absorpsiyon ve emisyon spektrumları	48
3.2.1.1.3 (a) BG-1 ve (b) BG-2`nin TiO ₂ üzerindeki absorpsiyon spektrumları ..	48
3.2.1.1.4 BG-1 ve BG-2`nin absorpsiyon spektrumlarının karşılaştırması	49
3.2.1.2.1 BG-1 ve BG-2`ye ait döngüsel voltammogram (pozitif tarama).....	51
3.2.1.2.2 BG-1 ve BG-2`ye ait döngüsel voltammogram (negatif tarama)	51
3.2.3.1 BG-1, BG-2 ve N719`a ait I-V eğrileri.....	54
4.2.1.1.1 CN4NDI EH`ye ait absorpsiyon ve emisyon spektrumları	58
4.2.1.2.1 Enerji diagramı: CN4NDI EH ve diğer güneş hücresi materyallerinin enerji seviyeleri	59
4.2.1.2.2 CN4NDI EH molekülünün döngüsel voltammogramı	60
4.2.2.1 OSC uygulamalarında donör olarak kullanılan boyaların açık yapıları	61
4.2.2.2 tersine çevrilmiş güneş hücresi şeması	61
4.2.2.3 Hacimsel heteroeklemlı güneş hücresinin şeması	62
4.2.3.1 CN4NDI EHE ile üretilen tersine çevrilmiş güneş hücrelerine ait I-V`ler	63
4.2.3.2 Tersine çevrilmiş güneş hücresi için enerji diyagramı	63
4.2.3.3 Hacimsel heteroeklem güneş hücresi için I-V eğrileri	65
4.2.3.4 Hacimsel heteroeklem güneş hücresi için enerji diagram	65

TABLOLAR DİZİNİ

<u>Tablo</u>		<u>Sayfa</u>
1.1.1	NREL tarafından yayınlanan güneş hücre verimlerinin yıllara göre dağılımı (http://www.nrel.gov/ncpv/).....	3
1.1.2.1	DSC uygulamalarında kullanılan bazı Ru(II) komplekslerinin fotovoltaik parametreleri.....	10
1.1.2.2	DSC uygulamalarında kullanılan bazı organik moleküllerin fotovoltaik parametreleri.....	12
3.1.1.2.1	BG-501, BG-502 ve BG-503`ün optik ve elektrokimyasal özellikleri	41
3.1.3.1.1	BG-501, BG-502 ve BG-503`e ait fotovoltaik performans parametreleri	44
3.2.1.2.1	BG-1 ve BG-2 `e optik ve elektrokimyasal parametreler	51
3.2.1.2.2	BG-1 ve BG-2`nin enerji seviyelerini gösteren enerji diyagramı.....	52
3.2.3.1	BG-1, BG-2 ve N719`a ait fotovoltaik performans parametreleri.....	54
4.2.1.2.1	CN4NDI EH`nin optik ve elektrokimyasal özellikleri.....	60
4.2.3.1	Tersine çevrilmiş ve hacimsel heteroeklem güneş hücrelerinin fotovoltaik performans parametreleri.....	66

SİMGELER, KISALTMALAR VE BİRİMLER DİZİNİ

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
A	Absorbans
CV	Döngüsel voltammetri
°C	Santigrad derece
λ	Dalga boyu
μm	Mikrometre
CHCl_3	Kloroform
CH_2Cl_2	Diklorometan
DMF	Dimetil formamit
DMSO	Dimetil sülfoksit
DSC	Boya ile duyarlaştırılmış fotovoltaiik hücre
$E_{\text{HOMO (ox)}}$	En yüksek enerjili dolu moleküler orbital
EL	Elektrolüminesans
eV	Elektron volt
FF	Dolum faktörü
ITO	İndiyum doplanmış kalay oksit
J_{sc}	Kısa devre akım yoğunluğu
KOH	Potasyum hidroksit
K_2CO_3	Potasyum karbonat

SİMGELER, KISALTMALAR VE BİRİMLER DİZİNİ (devamı)

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
M	Molar
mA	Miliamper
MA	Moleküler ağırlık
mg	Miligram
mL	Mililitre
mmol	Mili mol
MPP	Maksimum güç noktası
mV	milivolt
nm	Nanometre
PEDOT: PSS	Poli(3,4-etilendioksitiyofen) poli(stirensülfonat)
TiO ₂	Titanyum dioksit
UV	Ultraviyoleet
V	Volt
V _{oc}	Açık devre gerilimi
ZnO	Çinko oksit
Z907	<i>cis</i> -diizosiyanato-(2,2'-bipiridil-4,4'-dikarboksilik asit)-(2,2'-bipiridil-4,4'-dinonil) rutenyum(II)

1. GİRİŞ

18. yüzyıldaki sanayi devriminden günümüze kadar enerji ihtiyacı katlanarak artmaktadır. 1970`lere kadar, bazı küçük bölgesel krizler dışında, enerji kaynaklarının elde edilmesi ile ilgili çok büyük problemler yaşanmamıştır. Bu sayede enerji talebi karşılanmıştır ve ileri teknolojik gelişmeler sağlanmıştır. Fakat 1970`lerdeki petrol krizi ile beraber Dünya`daki ana enerji kaynaklarından biri olan petrolün fiyatı çok yükselmiştir. Bunun üzerine, siyasi bir kaygıyla, yaşanan krize çözüm olarak yenilenebilir enerjilere yönelim başlamıştır. Başlarda siyasi bir kaygıyla başlayan bu ilgi, fosil yakıtlarının tüketimiyle ortaya çıkan, küresel ısınma ve kirlilik gibi çevresel etkilerinin de fark edilmesiyle daha da pekişerek artmıştır.

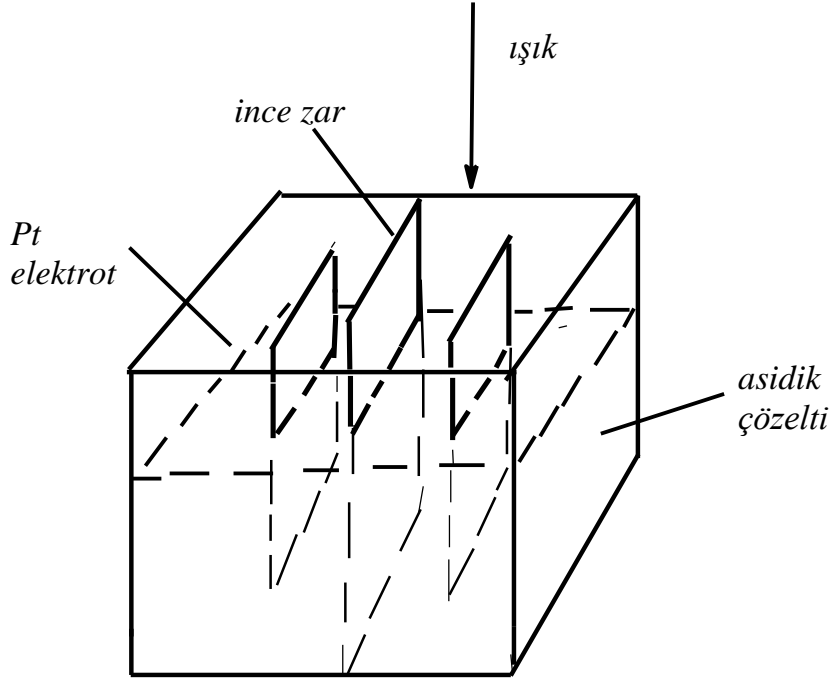
Tüm yenilenebilir enerjilerin kaynağı olan Güneş, Dünya`daki en büyük enerji kaynağıdır. Dünya`ya gelen on beş dakikalık güneş enerjisi, Dünya`daki tüm insanlığın bir yılda tükettiği enerjiden daha fazladır. Aslında güneş enerjisi, gerek direkt (ısı ve ışık) gerekse indirekt (rüzgar veya biyokütle) olarak yüzlerce yıldır kullanılmaktaydı. Fakat bu kullanım, yenilenebilir enerji teknolojisindeki gelişmeler ile birlikte hem daha sistematik bir hal almıştır hem de farklı metotların da geliştirilmesiyle daha verimli bir hale getirilmiştir.

Güneş enerjisini elektrik enerjisine dönüştüren, fotovoltaik (FV) hücreler (güneş hücreleri) en popüler yenilenebilir enerji konularından biridir.

1.1. Fotovoltaik Hücreler

Fotovoltaik olay, ışık ya da benzer bir yayım altında elektrik gerilimi sağlayan cihazları tanımlamak için kullanılır (Green, 2002). Böyle geniş bir tanımla, bir çok fiziksel etki fotovoltaik olay sınıfına girebilir. .

Fotovoltaik etki, ilk olarak 1839 yılında Becquerel tarafından, bir asit çözeltisi içinde AgCl veya AgBr ile kaplanmış Pt elektrotun ışığa maruz bırakılmasıyla, keşfedilmiştir (Becquerel, 1839).



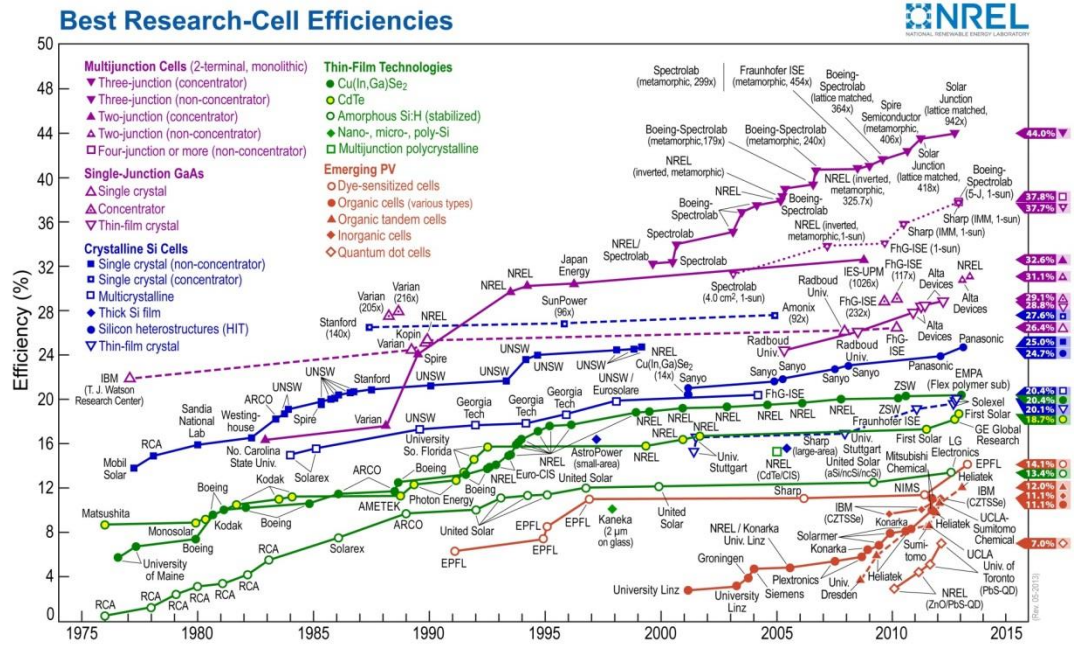
Şekil 1.1.1 Becquerel deneyi

Daha sonraki dönemlerde bir dizi gelişmenin ardından 1954'te Bell Telephone Laboratories isimli bir şirket %6 verime sahip p-n yarıiletken eklem türünde Silisyum (Si) temelli bir güneş hücresi geliştirmiştir (Chapin et al., 1954). Bu tarihten itibaren değişik özelliklerde ve yapılarda organik ve inorganik temelli güneş hücresi teknolojileri geliştirilmiştir. Bu güneş hücresi teknolojilerini dört grupta toplamak mümkündür;

- 1. Nesil Güneş Hücreleri
 - Tek kristal Si temelli güneş hücreleri
 - Çok kristalli Si temelli güneş hücreleri
- 2. Nesil Güneş Hücreleri
 - CdTe
 - Amorf Si temelli ince film güneş hücreleri
 - CuIn(Ga)S₂(Se₂)
- 3. Nesil Güneş Hücreleri
 - Boya ile duyarlaştırılmış güneş hücreleri (DSC)
 - Organik güneş hücreleri (OSC)
 - Çoklu eklemlerli güneş hücreleri
- 4. Nesil Güneş Hücreleri
 - Kuantum nokta güneş hücreleri

3. nesil güneş hücrelerinden, inorganik malzeme temelli çoklu eklem (InGaP/GaAs/InGaAs) güneş hücreleriyle % 45'e varan bir enerji dönüşümüne ulaşılmıştır. Fakat gerek hammadde açısından gerekse çevresel faktörler nedeniyle en popüler sistem, Si temelli güneş hücreleridir ve tek kristal Si temelli güneş hücresiyle %25'lik bir enerji dönüşüm verimi elde edilmiştir. Bu tezin de kapsamı içinde olan, 3. nesil güneş hücrelerinden DSSC ve OSC'lerde ise bu güne kadar laboratuvar ortamında elde edilen en yüksek verimler, sırasıyla, %14,1 (EPFL) ve %10, 7'dir (Mitsubishi Chemical) (NREL, Rev. 05-2013, Green et al., 2013).

Tablo 1.1.1 NREL tarafından yayınlanan güneş hücre verimlerinin yıllara göre dağılımı (<http://www.nrel.gov/ncpv/>)

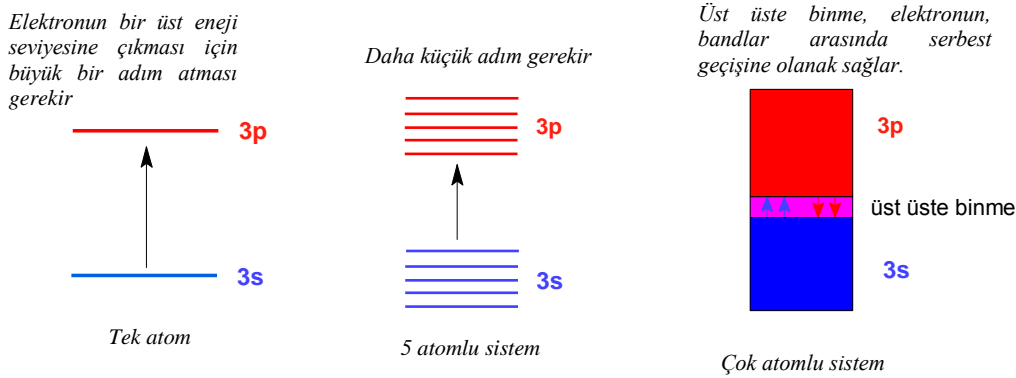


Fotovoltaik hücrelerin çalışma prensiplerini ve mekanizmalarını daha kolay anlayabilmek için öncelikle, katılarda bant teorisi ve yarı iletkenler konusunun iyi anlaşılması gerekmektedir.

1.1.1. Katıların Bant Teorisi

Kuantum fiziği, atomdaki bir elektronun halini, dört kademeli kuantum numaraları şeması ile tanımlar. Kuantum numaraları, elektronların enerji seviyelerine göre, bir atomda bulunabileceği izinli enerjilik hali tanımlar. Bu

kuantum sayıları; Baş kuantum sayısı (n), orbital kuantum sayısı (l), manyetik kuantum sayısı (m_l) ve spin orbital kuantum sayısı (m_s)'dır. Bir elektronun, atom içinde herhangi bir izinli enerji halinde bulunabilmesi için, o halin gerektirdiği enerjiye sahip olmasının yanı sıra uygun bir çevreye de sahip olması gerekir. Belirli bir haldeki bir elektron, gerekli enerjiyi aldığı anda veya verdiğinde aynı atomda başka bir hale geçebilir. Gerçekleşen bütün bu geçişler, çok yüksek enerji gerektirmez; kabuklar arası geçişler yüksek enerji gerektirirken, aynı kabukta bulunan, alt kabuklar ve orbitaller arası geçişler daha az enerji gerektirir. Birden fazla atomun bulunduğu sistemlerde ise alt kabuklar ve orbitaller arasındaki bu enerji farkları çok daha azdır. Hatta atom sayısı arttıkça bu farklar belirsizleşir ve elektronların bulunabileceği bant halini almış enerji seviyeleri oluşur (Kuphaldt, 2007).



Şekil 1.1.1.1 Atomik ve moleküler orbitalleri için enerji diagramı

Çok atomun bulunduğu yapılarda, en dış kabukta, elektronların bulunduğu en yüksek enerjili banda, “valens bandı”; elektronların bulunmadığı, en düşük enerjili banda ise, elektron aktarımı bu bant üzerinden olduğu için, “iletkenlik bandı” denilmektedir.

Bir sistemdeki elektronların, elektrik alan altındaki mobiliteleri, sistemdeki bantların genişliği ve bu bantların elektronlara olan ilgisine bağlıdır. Metallerde, valens bandı ile iletkenlik bandı birbiriyle örtüşmektedir. Bu sayede, metaldeki bir elektron, çok düşük bir enerjiyle ya da hiçbir enerji gerektirmeden yüksek seviyeli bir hale geçebilmektedir. Diğer bir deyişle, metallerde, dış kabuktaki elektronlar serbesttir ve elektrik alan altında hareket edebilmektedirler. Bu tür malzemelere “iletken” denilmektedir.

Bazı çok atomlu sistemlerde ise, ne kadar atom yan yana gelirse gelsin, değerlik bandı ile iletkenlik bandı arasında her zaman bir mesafe kalmaktadır. Bu tür sistemlerde, iki durum söz konusu olmaktadır; Birinci durumda, değerlik bandı ile iletkenlik bandı arasındaki enerji farkı (band gap) fazladır ve yüksek bir enerji uygulanırsa dahi elektronlar, buldukları değerlik bandına bağlı kalmaktadır. Bu nedenle bu tür sistemler elektron transferi yapmaz ve “yalıtkan” olarak adlandırılmaktadırlar. İkinci durumda ise, değerlik bandı ile iletkenlik bandı arasında dar bir bant aralığı vardır ve düşük bir enerji verildiğinde iletken hale geçmektedirler.

1.1.2. Boya ile Duyarlaştırılmış Fotovoltaik Hücreler (DSSC)

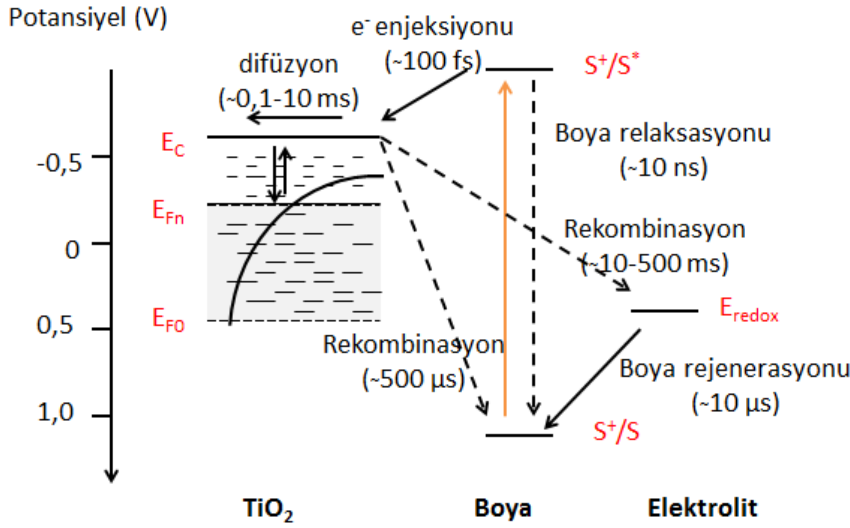
Boya ile duyarlaştırılmış fotovoltaik hücreler (DSC'ler), son yıllarda, ince film fotovoltaik hücrelerin çok ön plana çıkmış bir üyesidir. %14'e ulaşan verimleri ve diğer fotovoltaik teknolojilere göre daha düşük maliyetleri sayesinde ticari ürün olma sınırına gelmişlerdir (Lenzmann et al., 2007; NREL, 2013). İlk olarak 1960'larda geliştirilen bu konsept, sensor olarak kullanılan geniş bant aralığına sahip yarıiletken bir molekülün, yine yarıiletken olan bir metal oksit tabaka üzerine kaplanması ile oluşturulmuştur (Gerischer et al., 1968; Tsubomura, 1976). Bu çalışmalarda, metal oksit yarıiletken olarak ZnO kullanılırken, sensor boya olarak rose bengal kullanılmıştır. DSC konusundaki en dikkat çekici gelişme ise, Graetzel ve O'Regan tarafından gerçekleştirilmiştir. Yarı iletken oksit tabaka katmanı olarak nano-poroz TiO_2 'nin, sensor boya olarak da bir rutenyum bipiridil kompleksi'nin (N3) kullanıldığı DSC ile %7'lik bir enerji dönüşüm verimi elde edilmiştir (Graetzel et al., 1991).

Boya ile Duyarlaştırılmış Fotovoltaik Hücrenin Yapısı ve Çalışma Prensipleri:

DSC, iki cam arasında, sırasıyla; iletken ve saydam bir oksit tabaka (flor ile katkılanmış SnO_2 , FTO), TiO_2 , sensor boya, elektrolit ve son olarak Pt ile katkılanmış FTO (Pt-FTO) 'dan oluşan sandviç yapıda bir cihazdır. Bu yapıda en önemli kısım mezo- poroz yapıya sahip yarıiletken tabakadır. Genelde, koloidal TiO_2 pastanın, FTO üzerine kaplanması ve kalsinasyonu sonucunda elde edilmektedir. Elde edilen yaklaşık 10 μm kalınlığındaki tabaka, 20-30 nm boyutunda TiO_2

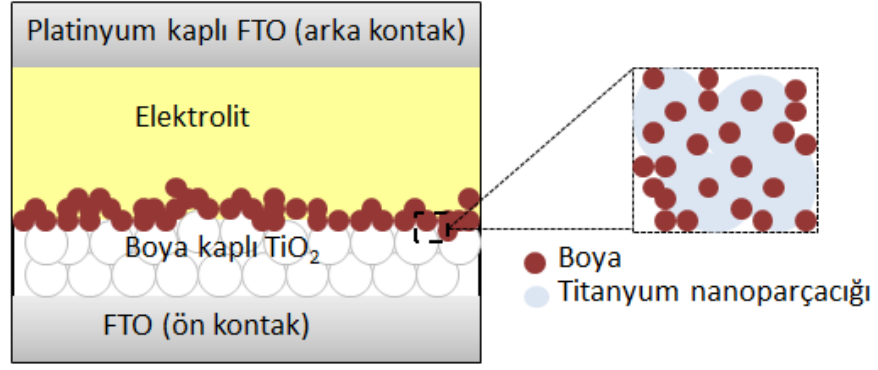
nanokristallerinden oluşmaktadır. Elektrolit ise, bir redoks çiftinin (I_3^-/I^-), organik bir çözügen içinde çözünmesi ile elde edilmektedir.

DSC'nin çalışma prensibi, diğer fotovolttaik hücrelerin çalışma prensibinden birçok yönüyle farklıdır. Daha çok doğadaki fotosentez işlemine benzer ve bu nedenle yapay fotosentez olarak tanımlanmıştır (Graetzel et al., 1991).



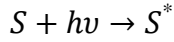
Şekil 1.1.2.1 DSC hücresinde gerçekleşen kinetik süreçleri gösteren enerji diyagramı ve süreleri

Tek tabaka halinde mezo-poroz TiO_2 yüzeyine adsorplanan boya molekülü (S), üzerine gelen uygun dalga boyundaki ışığı, yapraklardaki klorofile benzer şekilde, soğurur ve molekül uyarılmış hale (S^*) geçer. Bu uyarılma sürecini daha detaylı bir biçimde açıklamak gerekirse; ışık absorblandığında, molekülün en yüksek enerjili dolu orbitalindeki (HOMO) bir elektron, molekülün en düşük enerjili boş orbitaline (LUMO) geçiş yapar. Daha sonra, LUMO enerji seviyesindeki bu elektron, femto- ya da piko-saniye mertebesinde bir sürede, TiO_2 (çalışma elektrotu)'nin iletkenlik bandına geçer. TiO_2 'nin iletkenlik bandındaki elektron, TiO_2 tabakası içinde ilerleyerek FTO 'ya ulaşır ve buradan devreye aktarılır. Aynı anda, Pt-FTO (karşıt elektrot) üzerindeki bir elektron elektrolit çözeltisindeki I_2^- 'u, I^- 'ye indirgemektedir. Daha sonra, elektrolit boyunca difüzlenen I^- , mikro-saniye mertebesinde bir sürede, boyanın HOMO enerji seviyesine bir elektron verir ve kendisi yükseltgenirken, boyanın rejenerasyonunu gerçekleştirir.

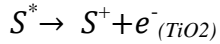


Şekil 1.1.2.2 DSC hücresinin yapısı

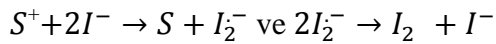
Uyarılmış haldeki boyadan, TiO_2 'ye iletilen elektronlar, FTO'ya gitmek yerine, boyaya ya da elektrolite doğru ters bir hareket izleyebilmektedirler. Bu sürece "rekombinasyon" adı verilmektedir ve fotovoltaj dönüşüm verimine olumsuz bir etki gerçekleştirmektedir. Rekombinasyon iki şekilde gerçekleşebilmektedir; Birinci yol, TiO_2 'nin valens bandındaki elektronun, boyanın HOMO enerji seviyesine geçişidir ($\sim 500 \mu\text{s}$); İkinci yol ise, TiO_2 'nin valens bandındaki elektronun, elektrolite geçişidir ($\sim 10\text{-}500 \text{ ms}$).



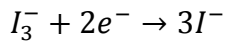
Foton uyarımı



Yük enjeksiyonu



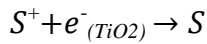
Boya rejenerasyonu



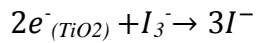
Elektrolit rejenerasyonu



Boya relaksasyonu



Boya üzerinden rekombinasyon



Elektrolit üzerinden rekombinasyon

İdeal bir güneş hücresinde, absorplanan her bir foton, bir elektron olarak anottan alınabilmelidir. Yani absorplanan fotonun akıma dönüşüm oranı %100'dür. Fakat üretilen ortalama bir güneş hücresinde, bazı kayıp süreçleri yaşanmaktadır. Bu süreçler, uyarılan boyanın relaksasyonu, boyanın TiO_2 tarafından rejenerasyonu ya da TiO_2 'teki elektronun elektrolite

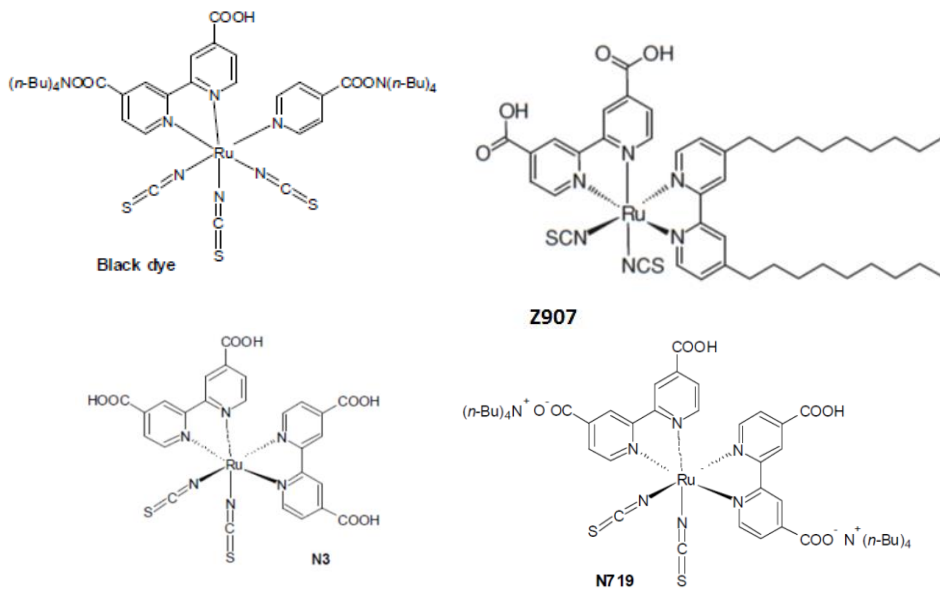
rekombinasyonudur. İlk iki süreç, Rutenyum bipiridil türevi boya kullanıldığı güneş hücrelerinde göz ardı edilecek seviyelerdedir (Tachibana et al., 1996)

1.1.2.1. Yarı iletken sensör boyalar

Yarı iletken sensör boyalar, hücre üzerine gelen ışığı absorblamaktadır. Bu sayede hücrenin genel enerji dönüşüm verimini kontrol etmektedirler. İdeal bir sensör boya, güneş spektrumunun en yoğun olduğu bölge olan 500- 900 nm aralığında bir absorpsiyona sahip olmalıdır. Bunun yanında yarıiletken oksit tabaka üzerine iyi bir şekilde bağlanabilmeli ve uyarılma ile üzerinde oluşan elektronlarının %100'ünü bu yarıiletken oksit tabakanın (TiO_2) iletkenlik bandına enjekte edebilmelidir. Boyadan anoda verimli bir elektron enjeksiyonu için, boyanın LUMO'sunun, TiO_2 'ye tutunmayı sağlayan, bağlayıcı gruba yakın olması gerekmektedir. Elektrolit tarafından hızlı bir şekilde rejenere olabilmesi için ise, boyanın HOMO'sunun elektrolitteki redoks çiftinin redoks potansiyeliyle uyumlu olması gerekmektedir. Rekombinasyonu asgari seviyeye düşürmek için, elektron enjeksiyonundan sonra, pozitif yüklü hale geçen boyanın üzerindeki yük, boyanın donör kısmında bulunmalıdır (Agazzi et al., 1995; Clifford et al., 2002; Clifford et al., 2004; Hirata et al., 2004; Haque et al., 2005). Bu sayede TiO_2 yüzeyinden uzakta duracaktır. Boyanın "periferal" kısmı hidrofobik olmalıdır. Bu sayede hem elektrolitle direkt teması oluşmaz hem de elektrolitin TiO_2 yüzeyine yaklaşmasını engelleyerek rekombinasyonu azaltır. Bunların yanında, TiO_2 yüzeyinde agregat oluşturmaması gerekmektedir. Yüzeyde oluşan agregatlar, uyarılmış boyanın ışımaz (non-radiative) sönümlenmesine neden olur ki, bu da TiO_2 'e doğru olan elektron enjeksiyonunu azaltır (Yum et al., 2008). Son olarak da hücrenin doğal ışık altında 20 yıla yakın bir süre çalışır durumda kalabilmesi için en az 10^8 kez indirgenip yükseltgenmeye dayanıklı olmalıdır. DSC uygulamalarında kullanılan boyalar, organik (donör akseptör tipi) ve anorganik olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Metal komplekslerini de içeren anorganik boyalar, rutenyum, osmiyumun polipiridil türevleri, metal porfirin ve ftalosiyanın boya ve kuantum noktalarıdır.

Rutenyum kompleksleri; Organiklerle karşılaştırıldıklarında, organik metal kompleksleri yüksel termal ve kimyasal kararlılığa sahiptirler. Bu türler içinde rutenyum polipiridillerin kullanımı çok yaygındır. Rutenyum kompleksleri,

yüksek kararlılığa ve mükemmel redoks özelliklerine sahiptirler. Görünür bölgeden başlayıp yakın kızıl ötesi bölgeye kadar uzanan absorpsiyonları sayesinde DSC uygulamalarında yüksek akım verirler. Rutenyum kompleksleri, yarıiletken oksit tabaka üzerine, karboksilat ya da fosfonat gruplarıyla tutunmaktadır. Bipridil üzerindeki karboksilat grupları, π^* (LUMO) orbitalinin enerji seviyesini düşürür. Bu sayede, metalden liganda yük transferi (MLCT), yarıiletken oksit tabakaya elektron transferinin gerçekleştiği karboksilata yönlendirilir (Hagfeldt et al., 1995). Böylece, yarıiletken oksit tabakanın iletkenlik bandına elektron enjeksiyonu gerçekleşebilmektedir. Tüm bu önemli özelliklerine rağmen, rutenyum türevi boya ların yüksek maliyetleri, düşük molar soğurma katsayısı ($< 20000 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$), sentezlenmesi ve saflaştırılması aşamalarındaki zorluklar gibi dezavantajları da vardır (Mishra et al., 2009). Çeşitli rutenyum kompleksi yarıiletken boyalar ile % 6-12 arası enerji dönüşüm verimleri rapor edilmiştir (Graetzel et al., 1993; Graetzel et al., 1997 ; Graetzel et al., 1999 ; Graetzel et al., 2001; Han et al., 2006; Graetzel et al., 2012) . DSC uygulamalarında en bilinen rutenyum kompleksleri Z907 (% 9,50), N719 (%11,18) , N3 (10,00) ve Black dye (%11,10) olarak adlandırılan boyalardır (Wei et al., 2010; Polo et al., 2004; Graetzel et al., 2005; Onozawa-Komatsuzaki et al., 2011; Bessho et al., 2008; Jayaweera et al.,2001; Funaki et al., 2009). Bu kompleksler dışında literatürde bulunan bazı boyalar ve elde edilen fotovoltaiik performans parametreleri tablo.1`de gösterilmektedir.



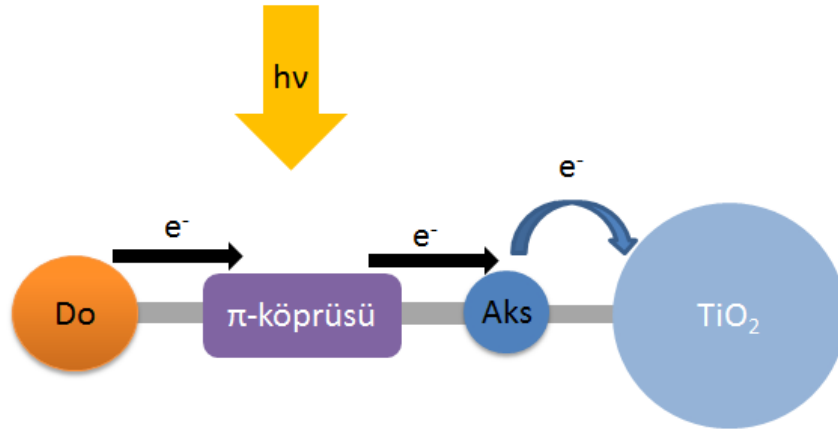
Şekil 1.1.2.3 DSC uygulamalarında kullanılan bazı Ru (II) polipridil kompleksleri

Tablo 1.1.2.1 DSC uygulamalarında kullanılan bazı Ru(II) komplekslerinin fotovoltaik parametreleri

Boya	Abs(nm) $\epsilon(10^3 \text{m}^2 \text{mol}^{-1})$	IPCE (%)	J_{sc} (mA/cm²)	V_{oc} (mV)	FF	Verim,η (%)
N3	534(1,42)	83	18,20	720	0,730	10,00
N719	532(1,40)	85	17,73	846	0,750	11,18
Black Dye	605(0,75)	80	20,53	720	0,704	10,40
Black Dye	-	80	20,90	736	0,722	11,10
Z907	526(1,22)	72	13,60	721	0,692	6,80
Z907	526(1,22)	72	14,60	722	0,693	7,30
K8	555(1,80)	77	18,00	640	0,750	8,64
K19	543(1,82)	70	14,61	711	0,671	7,00
N945	550(1,89)	80	16,50	790	0,720	9,60
Z910	543(1,70)	80	17,20	777	0,764	10,20
K73	545(1,80)	80	17,22	748	0,694	9,00
K51	530(1,23)	70	15,40	738	0,685	7,80
HRS-1	542(1,87)	80	20,00	680	0,690	9,50
Z955	519(0,83)	80	16,37	707	0,693	8,00

Organik Boyalar: Organik boyalarla yapılan ilk önemli DSC uygulamaları Hara, Yanagida ve arkadaşları tarafından geliştirilmiştir. Bu çalışmalarda, donör olarak dialkilaminofenil grubu içeren oligoen; akseptör olarak da siyanoakrilik

asitin kullanıldığı boyalar ile yapılan sıvı elektrolitli DSC'ler üretilmiştir ve %6,8'lik bir güç dönüşüm verimi elde edilmiştir (Hara et al.,2003; Hara et al., 2004; Yanagida et al., 2004). Rutenyum (II) komplekslerinin aksine, organik boyaların üretim maliyetleri düşük, sentezleme ve saflaştırma teknikleri kolaydır. Ayrıca organik boyaların molar soğurma katsayılarını yükseltmenin yolları iyi bir şekilde bilinmektedir (Zollinger et al., 2003). Tipik donör-akseptör (D-A) ya da donör- π -akseptör (D- π -A) yapıda tasarlanmaktadır ve farklı fonksiyonel gruplar kullanılarak, hem soğurulan spektral bölge hem de elektrokimyasal özellikler ayarlanabilmektedir (Mishra et al., 2009). π -konjüge yapı olarak, genelde oligotiyofenler kullanılmaktadır. Oligotiyofenler, yüksek polarlanma kabiliyetine sahiptirler. Ayrıca elektrokimyasal ve spektroskopik özelliklerinin değiştirilmesi de oldukça kolaydır.

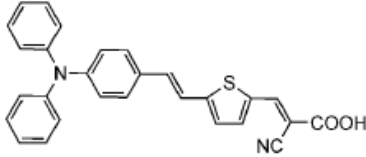
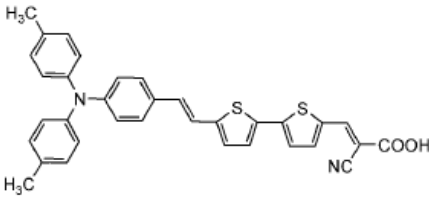
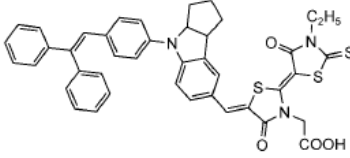
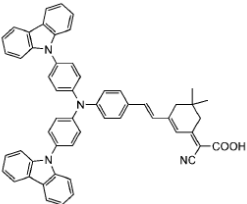
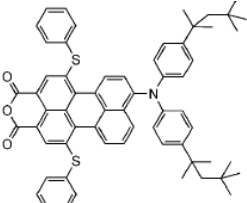
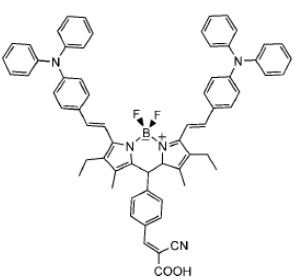


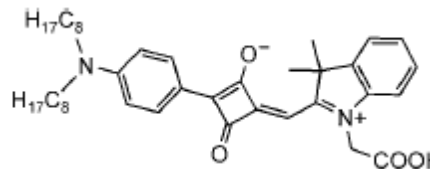
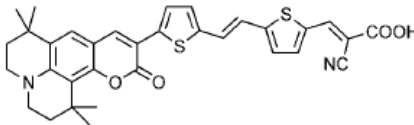
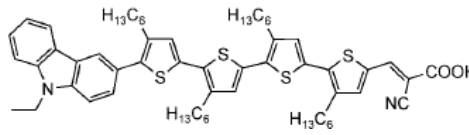
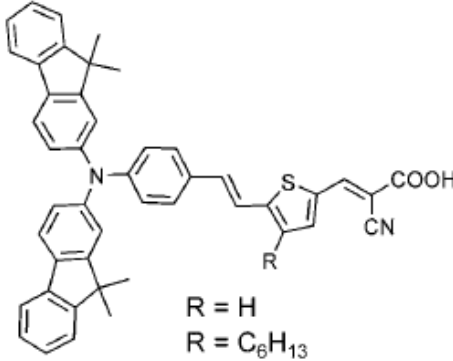
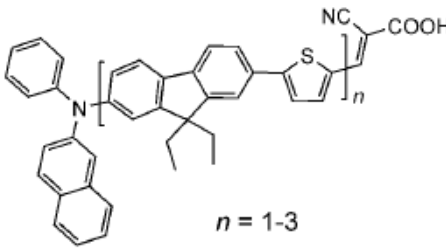
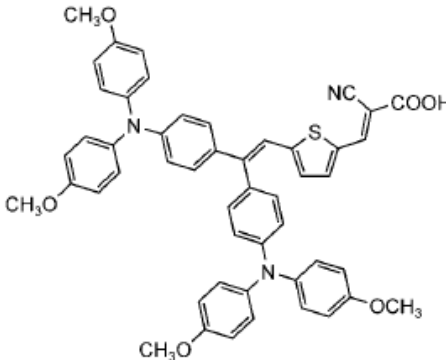
Şekil 1.1.2.4 DSC uygulamalarında organik boyanın tasarım prensibi ve elektron enjeksiyonu

Organik boyaların en büyük dezavantajları ise, rutenyum türevlerine göre dar bir soğurma bandına sahip olmaları ve genelde maksimum absorpsiyon dalga boylarının daha düşük bölgede kalmasıdır. Daha önceden de açıklandığı gibi, ideal bir sensör boyanın absorpsiyon bandının, geniş ve yakın kızıl ötesi bölgesine yakın olması ve güneş spektrumuyla örtüşmesi gerekmektedir. Bu sayede hücreden yüksek bir akım elde etmek mümkün olacaktır. Bu tür boyalara düşük bant aralığına (low-band gap) sahip organik boyalar denmektedir. Literatürde nötral yada iyonik karakterli, sentezlenmiş bir çok boya türevidir. Bunlardan bazıları, benzotiadiazol (BTDA), indolin, kumarin, triarilamin, karbazol, perilen

ve squarein türevi boya bulunmaktadır (Velusamy et al., 2005; Hara et al., 2005; Guo et al., 2005; Hara et al., 2005; Wang et al., 2007; Kim et al., 2008; Mann et al., 2008; Tang et al., 2010; Zhu et al., 2011; Mikroyannidis et al., 2010; Kim et al., 2010; Marszalek et al., 2011, Mishra et al.; 2009)

Tablo 1.1.2.2 DSSC uygulamalarında kullanılan bazı organik moleküllerin fotovoltaiik parametreleri (a-l: Gribabu L. et al.)

Bileşik	J_{sc} [mA*cm ⁻²]	V_{oc} [V]	FF	η [%]	Kaynak
	12	0,69	0,72	5,9	a [69–71]
	15,3	0,63	0,73	7,0	b [73]
	17,5	0,58	0,54	5,5	c [80]
	13,8	0,63	0,69	6,0	d [82]
	12,6	0,73	0,74	6,8	e [85]
	5,9	0,64	0,53	2,1	f [104]

Bileşik	JSC [mA*cm ⁻²]	V _{OC} [V]	FF	η [%]	Kaynak
	4.0	0,56	0,74	1,7	g [112]
	15,9	0,69	0,75	8,2	h [48]
	14,0	0,74	0,74	7,7	i [50, 51]
 <p>R = H R = C₆H₁₃</p>	15,2 10,6	0,67 0,66	0,75 0,77	7,7 5,4	j [56]
 <p>n = 1-3</p>	12,5	0,65	0,65	5,2	k [64]
	13,9	0,74	0,70	7,2	l [71]

1.3. Tezin Amacı ve Kapsamı

Fotovoltaik teknolojiler içinde üçüncü nesilde bulunan DSC`lerin, diğer fotovoltaik teknolojilere göre, üretim maliyeti ve çevre açısından büyük bir üstünlüğü bulunmaktadır. DSC`lerin onaylanmış verimleri %11 ve literatürdeki verimleri de %13`e ulaşmıştır (Baxter et al., 2013). Günümüzde Sharp, Fujikura, Dyesol, G24i, and Solaronix gibi bir çok firma tarafından ticari ürün haline dönüştürülmüştür (Zhang et al., 2013). DSC yapımında kullanılan materyaller iyileştirilirse verimin %17 civarına çıkartılması çok uzak bir ihtimal gibi görünmemektedir (Baxter et al., 2013). Bu amaçla, bir çok grup, fotoanot olarak kullanılan yarıiletken oksit tabakalar, fotosensör olarak kullanılan boyalar ve boyanın rejenerasyonunu sağlayan elektrolit üzerine çalışmalarına devam etmektedir.

Bu doktora çalışması kapsamında DSC uygulamalarında kullanılmak üzere, beş yeni fotosensör boya tasarlanmış ve sentezlenmiştir. Boyalar, donör- π köprüsü- akseptör (D- π -A) ya da donör-akseptör şeklinde tasarlanmıştır. Boyaların yarıiletken metal oksit tabaka, TiO₂ yüzeyine bağlanabilmesi için akseptör grup olarak siyanoakrilik asit grupları kullanılmıştır. Ayrıca çözünürlük sorunu yaşanmaması için çeşitli uzunluklarda alkil grupları kullanılmıştır. Sentezlenen yarıiletken malzemelerin yapısal karakterizasyonları ¹H NMR spektroskopisi, optik ve elektrokimyasal karakterizasyonları ise UV-Vis absorpsiyon spektroskopisi, floresans spektroskopisi ve döngüsel voltammetri (CV) teknikleri ile yapılmıştır. Daha sonra boyaların, optik ve elektrokimyasal özelliklerinin uygulamalardaki güç dönüşüm verimleri etkileri incelenmiştir.

Sentezlenen moleküller; (N,N`-dimetilkarbazolokarbazol- 2-il)-isosiyanoakrilik asit (BG-501), (N,N`-dioktilkarbazolokarbazol-2-il)- isosiyanoakrilik asit (BG-502), 2-siyano-3-[5-(5,10-dioktil-5,10-dihidro-karbazolo[3,4-*c*]karbazol-2-il)-2-tiyenil]akrilik asit (BG 503), 2-siyano-3-{5-[4-(3,6-di-tert-bütül-9H-karbazol-9-il)fenil]-2-tienil}akrilik asit (BG-1), 3-{5'-[4-(3,6-di-tert-bütül-9H-karbazol-9-il)fenil]-2,2'-bitiyen-5-il}-2-isosiyanoakrilik asit (BG-2)' dir.

Boyalar iki ayrı grupta incelenmiştir. I.gruptaki, BG-501, BG-502 ve BG-503 karbazolokarbazol türevidir. Bu üç boyada, alkil zinciri uzunluğu ve π -konjügasyonu değişiminin fotovoltaik performanslarına etkisi incelenmiştir. II. gruptaki, BG-1 ve BG-2 molekülleri ise karbazol ve tiyofen türevi moleküllerdir.

Bu iki boyada, sadece π -konjügasyonunun fotovoltaiik performanslara etkisi incelenmiştir.

Bu kapsamda, DSC aygıtlarında FTO/TiO₂ /Boya/Redoks Çifti(I₃⁻/I) /Pt-FTO dizilimi kullanılmıştır. Üretilen aygıtlara ait akım-gerilim (I-V) eğrileri kullanarak ve gelen ışığın akıma dönüşüm verim (IPCE)'leri belirlenerek fotovoltaiik parametreler belirlenmiştir.

Tez kapsamında çalışılan bir diğer konu da OSC uygulamalarında kullanılmak üzere yeni bir n-tipi yarı iletken sentezidir. OSC uygulamaları için yaygın olarak kullanılan, [6,6]-fenil-C61-butirik asid metil ester (PC₆₁BM) ve [6,6]-fenil-C71-butirik asid metil ester (PC₇₁BM) gibi fulleren türevi moleküllerin hem üretim maliyetleri yüksektir ve görünür bölgede düşük absorpsiyona sahiptirler. Bu nedenle, daha düşük maliyetli ve görünür bölgede yüksek molar soğurma katsayısına sahip n-tipi yarıiletkenler üzerine çalışmalar yapılmaktadır (Sarıçiftçi et al., 2006; Lim et al., 2008).

Bu amaçla, naftalen türevi yeni bir yarı iletken sentezi tamamlanmıştır. Yeni p-tipi malzeme üzerinde, molekülün elektron ilgisini arttırmak amacıyla dört siyano grubu, bulunmaktadır. Absorpsiyon bandını, görünür bölgeye kadar genişletmek için pirazin grupları eklenmiştir. Ayrıca, çözelti fazında bir çözünürlük sorunu yaşanmaması için imit azotları üzerinden uzun alkil grupları eklenmiştir.

Sentezlenen yarıiletken malzemenin, 2,9-bis(2-etilhekzil)-1,3,8,10-tetraokso-1,2,3,8,9,10-heksahidro-pirazino[2,3-f]kinoksalino[5,6,7,8-lmin]-3,8-fenantirolin-5,6,12,13-tetrakarbonitril'in, yapısal karakterizasyonu ¹H NMR, optik ve elektrokimyasal karakterizasyonları ise UV-Vis absorpsiyon spektroskopisi, floresans spektroskopisi ve döngüsel voltametri (CV) teknikleri ile yapılmıştır.

Sentezlenen yeni akseptör malzemeyle yapılan güneş hücresi denemelerinde, tersine çevrilmiş ve hacimsel heteroeklemlilik olmak üzere, iki farklı geometride cihaz üretilmiştir. Üretilen aygıtlara ait akım-gerilim (I-V) eğrileri kullanarak fotovoltaiik parametreler belirlenmiştir.

2. DENEYSEL KISIM

2.1. Denemelerde Kullanılan Kimyasallar

Sentez ve analizler sırasında kullanılan, 2,7-dihidroksi naftalen, fenilhidrazin, potasyum karbonat (K_2CO_3), iyodometan, 1-iyodooktan, sodyum hidrür (NaH), karbazol, 2-tiyofenboronik asit, $Pd(PPh_3)_4$, piperidin, N-bromosüksinimit (NBS), siyanoasetik asit, 1,4-diiyodobenzen, ferrosen (Fc), tert-bütilklorür (C_4H_9Cl), karbazol, bakır tozu (Cu), iyot (I_2), tetrabütülamonyum hekzaflorofosfat ($TBAPF_6$), NaCl, KOH Fluka, Meck, Sigma-Aldrich, Alfa Aesar ve Horasan Kimya firmalarından temin edilmiştir ve prosedürlerde belirtilmeyse ayrıca bir saflandırma yapılmamıştır.

N,N-Dimetilformamid (DMF), Nitrobenzen, piridin (C_5H_5N), kloroform ($CHCl_3$), diklorometan (CH_2Cl_2), asetonitril (MeCN), etanol (EtOH), metanol (MeOH), 2-propanol (PrOH), tetrahidrofuran (THF), etil asetat (EtAc), trietil , hidroklorik asit (HCl), dimetilsülfoksit (DMSO), etil asetat ($CH_3COOC_2H_5$), tert-bütanol, aseton (CH_3COCH_3), 3-metoksipropiyonitril, N-metil-N`-propilimidazolyumiyodür (PMII), lityum iyodür (LiI) ve 4-tert-bütülpiridin reaksiyonlarda, analizlerde ve cihaz yapımında çözücü olarak kullanılmış ve Riedel, Sigma-Aldrich ve Merck firmalarından temin edilmiştir.

2.2. Analiz Teknikleri

2.2.1. 1H -NMR spektroskopisi

1H -NMR verileri, Varian-Agilent Mercury Plus 400 AS model (400 MHz) NMR cihazından alınmıştır. Ara ürünlerin ve sonuç ürünlerinin yapıları ayrıntılı olarak aydınlatılmıştır. Ölçümler $CHCl_3-d$ (dötero-kloroform) veya $DMSO-d_6$ (dötero-dimetilsülfoksit) çözücü varlığında TMS (teterametil silan) iç standart kullanılarak alınmıştır.



Şekil 2.2.1.1 Varian-Agilent Mercury Plus 400 AS model NMR cihazı

2.2.2. Ultraviolet - görünür bölge absorpsiyon spektroskopisi (UV-Vis)

Analytic Jena Speedcord S600, model “diyot-array” dedektörlü UV-Vis spektrofotometre ile sentezlenen moleküllere ait çözelti fazındaki absorpsiyon spektrumları elde edilmiştir. Ölçümler, 1 cm×1 cm×4 cm boyutunda kuartz küvetlerde alınmış, çözücü olarak ise, kloroform (CHCl_3) kullanılmıştır.



Şekil 2.2.2.1 Analytic Jena Speedcord S600 model UV-Vis spektrofotometre

2.2.3. Floresans spektroskopisi

PTI-QMI model floresans spektrofotometre cihazı ile sentezlenen moleküllerin belli dalga boyunda uyarılmaları sonucunda meydana gelen emisyon geçişlerine ait bantları gözlenmiştir. Özellikle UV-Vis spektrofotometre ile elde edilen spektrumlarla birlikte değerlendirilerek, sentezlenen yarıiletken sensör boyaların bant aralığı (E_g) değerleri hesaplanmıştır.



Şekil 2.2.3.1 PTI-QMI model fluorimetre

2.2.4. Döngüsel voltammetri

CH Instruments 660 B model elektrokimyasal çalışma ünitesi (potansiyostat-galvanostat) moleküllerin çözelti fazında uygulanan potansiyel karşısında molekülde meydana gelen yükseltgenme ve indirgenmelerin, potansiyelde gerçekleştiğini belirlemede kullanılmıştır. Analizler sonucunda elde edilen voltammogramlar ile sentezlenen bileşiklerin temel hal enerji seviyeleri (en yüksek enerjili dolu molekül orbitali-HOMO), uyarılmış hal enerji seviyeleri (en düşük enerjili boş molekül orbitali- LUMO). Daha sonra, HOMO ve LUMO enerji değerleri kullanılarak elektrokimyasal bant aralığı değerleri hesaplanmıştır.



Şekil 2.2.4.1 CH Instruments 660 B model elektrokimyasal çalışma ünitesi (potansiyostat-galvanostat)

Sistemde, tüm ölçümler inert (N_2) atmosferde alınmıştır. Sayıcı elektrot (CE) olarak platin tel, çalışma elektrotu (WE) olarak camsı karbon ve referans elektrot (RE) olarak da gümüş elektrot kullanılmıştır. Ölçümlerde, asetonitrilde hazırlanmış 0,1M tetrabütülamonyumhekzaflorofostat (TBAPF6), destek elektrot olarak kullanılmıştır. Tarama hızı ise 0,1 V/s'dir. HOMO ve LUMO enerji seviyelerini hesaplamak için kullanılan iç referans, Ferrosen/Ferrosenium redoks çiftinin yarı pil potansiyeli, 0,41 V olarak belirlenmiştir. Enerji seviyeleri, aşağıda gösterilen eşitlikler kullanılarak hesaplanmıştır (Yu et al., 2010).

$$E_{HOMO} = -[(E_{oks} - E_{fer}) + 4,80]$$

$$E_{LUMO} = -[(E_{ind} - E_{fer}) + 4,80]$$

Eşitliklerde, E_{oks} ve E_{ind} , sırasıyla, malzemenin yükseltgenme ve indirgenme potansiyellerini temsil ederken, E_{fer} , ferrosenin çalışma şartlarında tespit edilen yarı pil potansiyelidir.

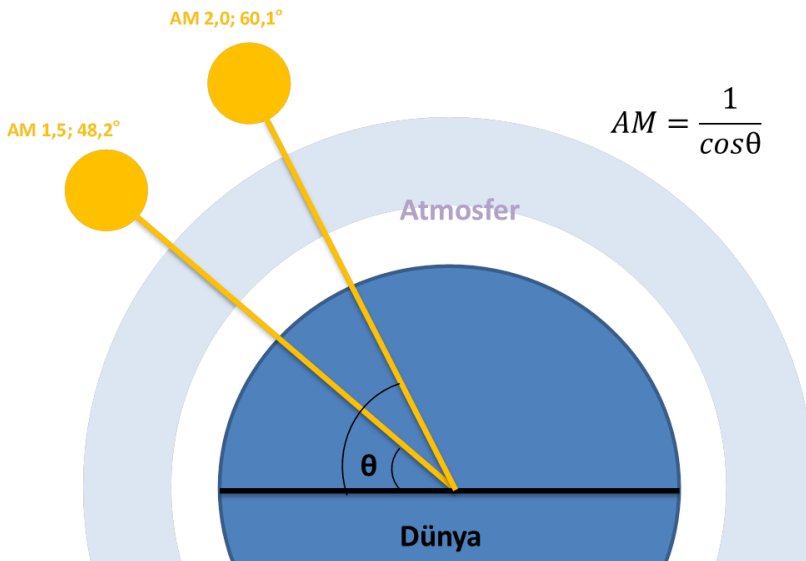
2.3. Boya ile Duyarlaştırılmış Fotovoltaik Hücrenin Üretimi

Çalışmalarda 1 cm^2 boyutunda hücreler üretilmiştir. Fotovoltaik hücrelerde, çalışma elektrotu olarak mezoporoz nanokristal yapılı TiO_2 kaplı FTO cam elektrot kullanılmıştır. Kolloidal yapıdaki anataz, nanokristal TiO_2 , hidrotermal sol-gel metodu ile elde edilmiştir (Zafer et al., 2009). Elde edilen TiO_2 pasta, FTO kaplı cam üzerine baskı kaplama tekniği ile kaplanmıştır. Kaplamadan sonra, elde

edilen filmler sinterleme için 450°C`de 30 dakika bekletilmiştir. Film kalınlıkları, Ambios XPS profilometre ile ölçülmüş ve yaklaşık 6µm olarak belirlenmiştir. Daha sonra üretilen elektrotlar, boyaların 0,5 µM`lık çözeltilerine daldırılıp ve gece boyu bekletilmiştir. Süre sonunda, çözeltilerden çıkartılan elektrotlar, çözgenle yıkanmıştır. Diğer taraftan ise, heksakloroplatinik asitin termal indirgenmesi ile platin kaplı sayıcı elektrotlar hazırlanmıştır. Bu işlem için, heksakloroplatinik asit`in 2-propanolde hazırlanan %1`lik çözeltisi FTO kaplı cam üzerine damlatıldıktan sonra, camlar 400°C`de 20 dakika tavlantıya tabi tutulmuştur. Çalışmalarda DSC`ler, sandviç yapıda üretilmiştir. Bir termoplastik kopolimer olan, 50µm kalınlığındaki Surlyn-1702 kullanılarak çalışma elektrotu ve sayıcı elektrot birleştirilmiştir. Daha sonra, 3-metoksipropiyonitril içinde 0,6M N-metil-N`-propilimidazolyumiyodür (PMII), 0,1 M LiI, 0,05 M I₂, 0,5 M 4-tert-bütülpiridin (TBP) ile hazırlanan elektrolit, sayıcı elektrolit üzerine açılan delikten enjekte edilmiştir. Son olarak ise, analizler için lehim ile kontak noktaları hazırlanmıştır.

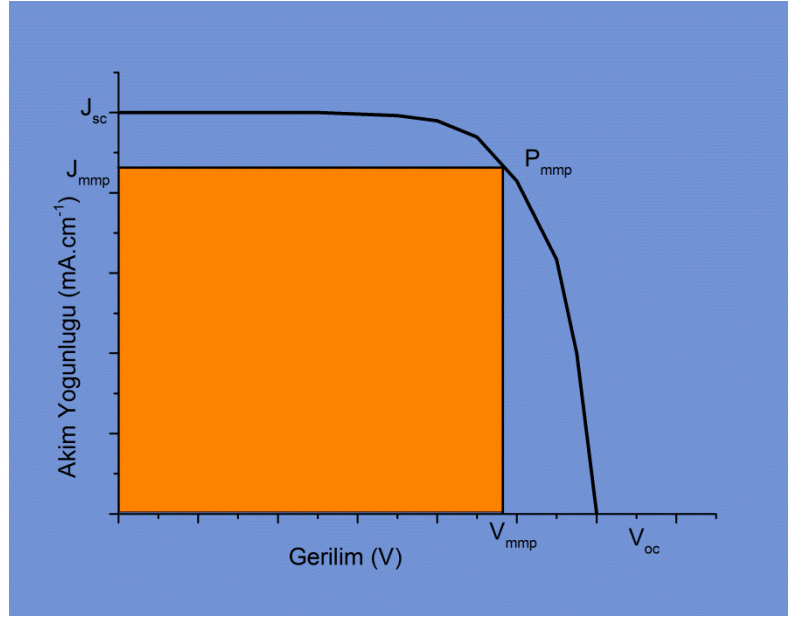
2.4. Fotovoltaik Hücre Karakterizasyonu

Hücrelerin fotovoltaik performansları, standart şartlar altında (100 mW/cm², AM 1,5 ışık yoğunluğunda), güneş simülatörü (KHS equipped with 575 W MHG lamp). “Keitley 2400 Source-Meter Unit” ve “Labview Data Acquisition” programı kullanılarak tespit edilmiştir. Işık yoğunluğu, Franhofer ISE`de kalibre edilmiş, bir referans hücre kullanılarak standart hale (100 mW/cm²) getirilmiştir.



Ölçümler, hücrelerin hazırlandığı gün alınmıştır ve her hücrenin performansı yapılan üç ölçümün ortalaması şeklinde verilmiştir. Hücrelerin uzun dönem kararlılıkları tespit edilmemiştir. Gelen ışığın akıma dönüşüm verimi (IPCE) spektrumları ise IPCE ölçüm seti ile alınmıştır. Hücre performanslarını belirlemede aşağıda gösterilen eşitlikler kullanılmıştır.

$$(1) \quad FF = \frac{V_{mmp} I_{mmp}}{V_{oc} I_{sc}} \quad (2) \quad \eta = \frac{I_{sc} V_{oc} FF}{P_{in} A}$$



Şekil 2.3.1 Güneş hücresine ait karakteristik I-V grafiği

Birinci eşitlikte, FF, doldurma Faktörü (Fill Factor); V_{mmp} , maksimum gerilim; I_{mmp} , maksimum akım; V_{oc} , açık devre gerilimi; I_{sc} , kısa devre akımını ifade ederken, ikinci eşitlikte η ; verim; P_{in} , gelen ışığın gücü ve A, pilin aktif alanını ifade etmektedir.

3. BOYA DUYARLAŞTIRICILI GÜNEŞ HÜCRESİ UYGULAMALARI İÇİN YARIİLETKEN BOYALAR

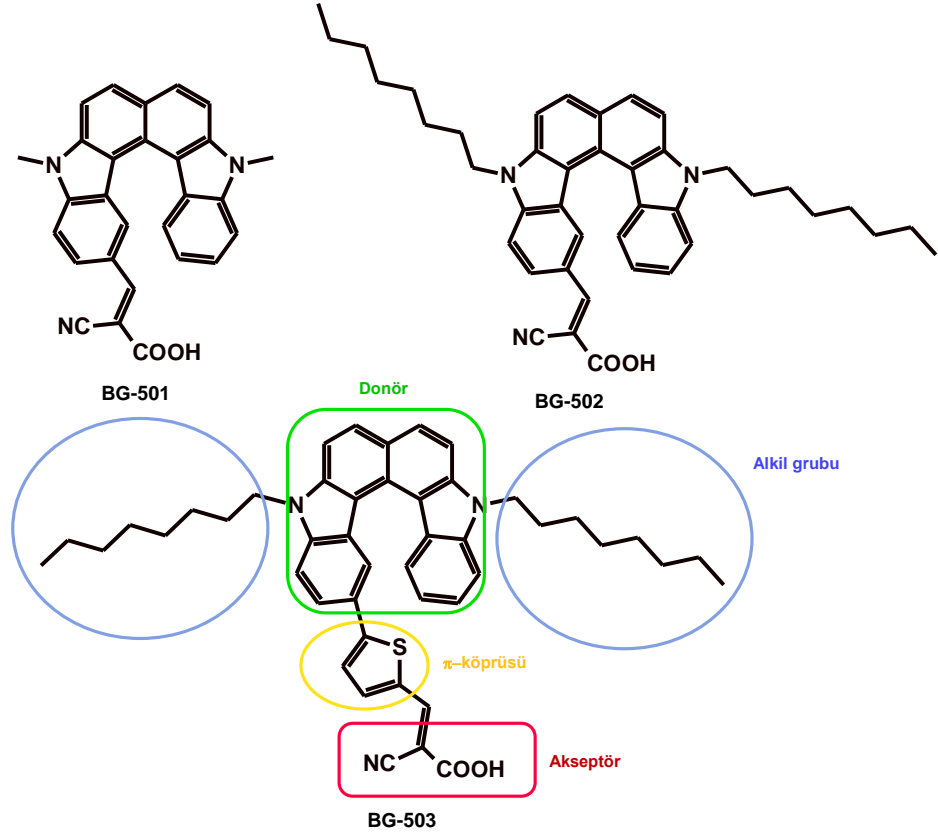
3.1. Sentezlenen Boyalar

Tez kapsamında sentezlenen asimetric yapıda yarı iletken organik boyalar şekil-1`de gösterilmektedir. Boyalar, genel olarak, çözünürlüğü arttırıcı ve TiO₂ ile eletrolitteki redoks çifti arasında bir bariyer oluşumu sağlayan alkil grubu; donör özellik gösteren bir grup; yük aktarımını sağlayan ve absorpsiyon bandını genişleten π -köprüsü; son olarak da hem elektron yoğunluğunu üzerine çeken hem de TiO₂ yüzeyine tutunma özelliği olan akseptör grubundan oluşmaktadır.

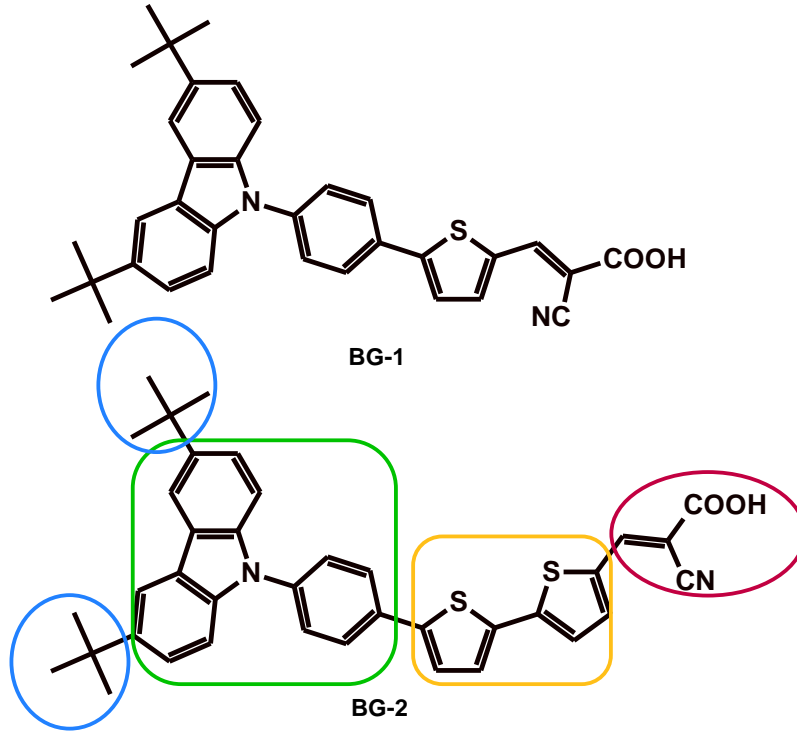
- (N,N`-dimethilkarbazolokarbazol- 2-il)-isosiyanoakrilik asit (BG-501)
- (N,N`-dioktilkarbazolokarbazol-2-il)- isosiyanoakrilik asit (BG-502)
- 2-siyano-3-[5-(5,10-dioktil-5,10-dihidrokarbazolo[3,4-*c*]karbazol-2-il)-2-tiyenil]akrilik asit (BG 503)
- 2-siyano-3-{5-[4-(3,6-di-tert-bütil-9H-karbazol-9-il)fenil]-2-tienil}akrilik asit (BG-1)
- 3-{5'-[4-(3,6-di-tert-bütil-9H-karbazol-9-il)fenil]-2,2'-bitiyen-5-il}-2-isosiyanoakrilik asit (BG-2)

Tüm reaksiyonlar inert atmosferde gerçekleştirilmiştir. Kullanılan kimyasallar Fluka, Meck, Sigma-Aldrich, Alfa Aesar ve Horasan Kimya ve herhangi bir saflaştırma yapılmadan kullanılmıştır. Sentezlenen bileşiklerin ¹H-NMR spektrumları Bruker 400 MHZ NMR spektrometresi ile elde edilmiştir.

Sentezlenen boyalar, tez içinde iki grupta incelenmiş ve birbirleri ile karşılaştırma yapılmıştır; karbazolo karbazol türevi boyalar, BG-501, BG-502 ve BG- 503 I. grupta; karbazol-tiyofen türevi, BG-1 ve BG-2 ise I grupta bulunmaktadır.



Şekil 3.1.1 I. grup boyalar: BG-501, BG-502, BG-503

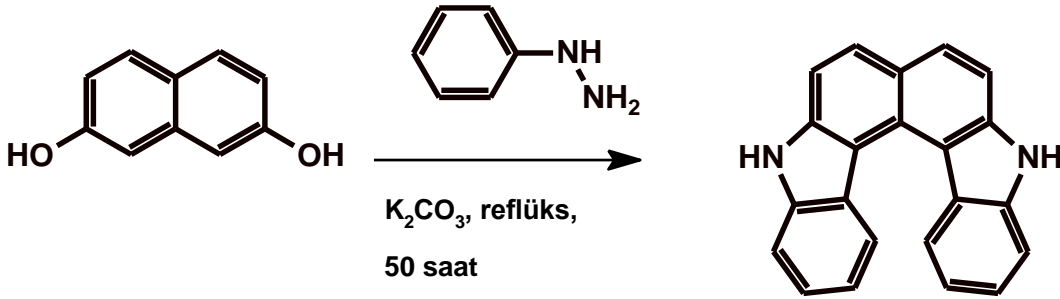


Şekil 3.1.2 II. grup boyalar: BG-1, BG-2

3.2. I.Grup: Karbazolokarbazol Türevi Yarıiletken Sensör Boyalarin (BG-501, BG-502, BG-503) Sentez Rotası

3.2.1. 5,10-dihidrokarbazolo[3,4-c] karbazol sentezi

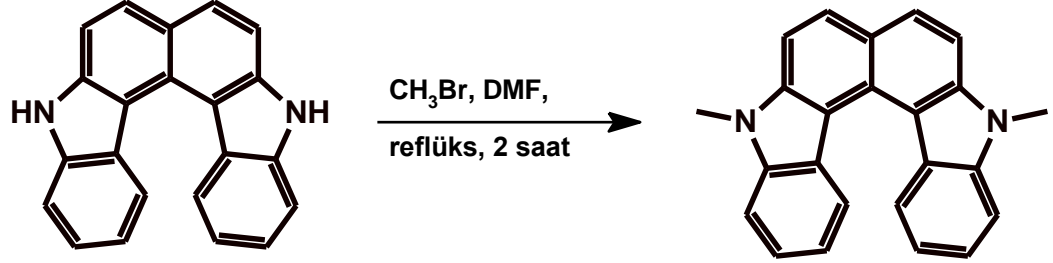
5,10-dihidrokarbazolo[3,4-c] karbazol, Zenderetal ve arkadaşlarının tarif ettiği yöntem ile sentezlenmiştir (Zender et al.). 2,7-dihidroksi naftalen (2,5 g, 1,56 mmol) ve fenilhidrazin (3,5 g, 4,17 mmol), yuvarlak dipli bir balona koyuldu ve oda sıcaklığında, hızlı bir şekilde karıştırılmaya başladı. 30 dakika sonra, karışımın üstüne %36'lık K_2CO_3 çözeltisinden 20 mL eklendi. Daha sonra ise, son karışım, 50 saat boyunca kaynatıldı. Reaksiyonun tamamlanmasının ardından, ham ürün, 3×30 mL etilasetat ile ekstrakte edildi ve organik faz evopare edildi. Son olarak, renksiz saf ürün elde etmek için, etilasetat-heksan (2:3) karışımı ile silika kolon kullanılarak, kolon kromatografisi uygulandı. Verim: %25 1H NMR(d) DMSO- d_6 içinde: 7.08–7.10Ar-H(dd), 7.36–7.40 Ar-H(dd),7.64–7.66Ar-H(m),7.64–7.66Ar-H(m), 7.97–8.0 Ar-H(d),11.826N-H(s)



3.2.2. N,N'-dimetilkarbazolokarbazol sentezi

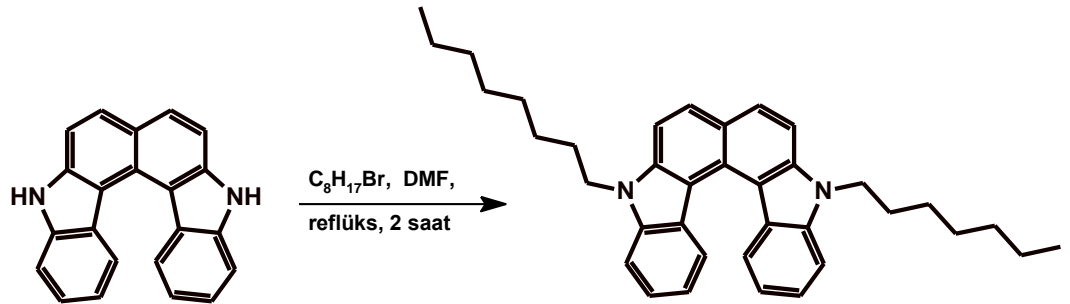
50 mL DMF içindeki, Karbazolokarbazol (1,0 g, 3,7 mmol) ve NaH (2,4 g, 10,0 mmol) karışımına, bromo metil (0,7 g, 7,2 mmol) damlatılarak eklendi. Ardından karışım 2 saat kaynatıldı. Daha sonra, karışım 200 mL su içine döküldü ve 3×30 mL heksan ile ekstrakte edildi. Organik faz evopare edildi ve renksiz saf ürün, etilasetat-heksan (1:4) karışımı kullanılarak silika kolon ile kolon

kromatografisiyle elde edildi. Verim: %90. $^1\text{H NMR(d)}$ DMSO- d_6 içinde: 4.48–4.53Ar-C-H(m),7.20–7.23Ar-H (dd), 7.57–7.64Ar-H(m),7.57–7.64Ar-H(m),7.93–7.97Ar-H(dd), 7.98–8.02 Ar-H(dd)



3.2.3. N,N'-dioktilkarbazolokarbazol sentezi

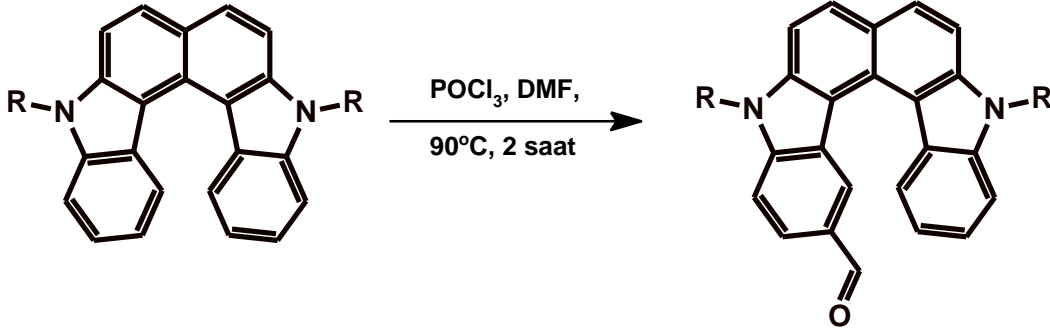
Ürün, N,N-dimetilkarbazolokarbazol sentezinde tarif edilen yöntemle elde edildi. Verim: %85 $^1\text{H NMR(d)}$ DMSO- d_6 içinde: 1.21-1.50C-H(m), 4.45–4.51 Ar-C-H(m),7.15–7.21Ar-H(dd),7.54–7.62Ar-H(dd), 7.54–7.62 Ar-H(dd),7.91–7.96Ar-H(dd),7.97–8.0Ar-H(dd)



3.2.4. N,N'-dialkylkarbazolokarbazol- 2-karbaldehit sentezi

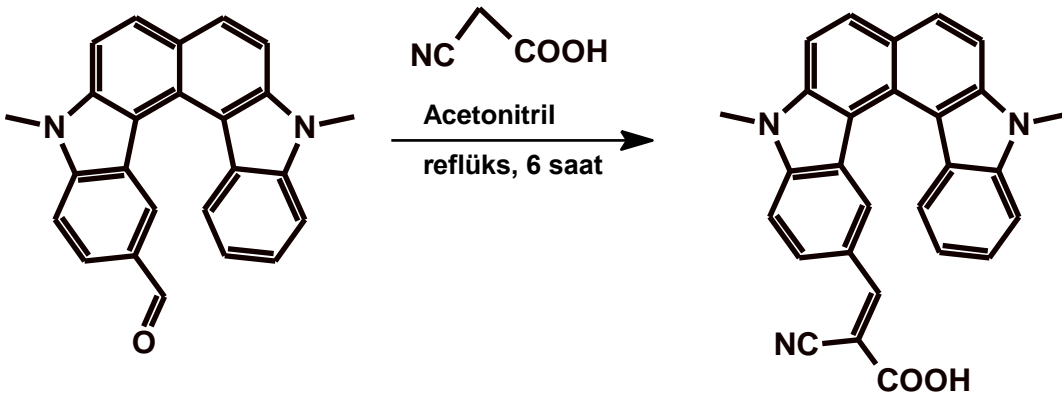
Dialkylkarbazolokarbazol-2-karbaldehit türevleri, Vilsmeier formülasyonu ile elde edildi. 0°C 'de, DMF (20 eq.) üzerine, damla damla POCl_3 (5 eq.) eklendi ve karışım 1 saat boyunca karıştırıldı. Daha sonra, karışım üzerine, 15 mL DMF içinde çözülmüş, dialkylkarbazolo- karbazol (1 eq.) eklendi ve son karışım 90°C 'de, 2 saat karıştırıldı. Reaksiyon sonunda, ham ürün, buzlu su (150 mL) üzerine döküldü ve 3×30 mL CHCl_3 ile ekstrakte edildi. Organik faz uçurulduktan

sonra, kahverengi ürün, CHCl_3 kullanılarak silika kolon ile yapılan kolon kromatografisiyle elde edildi.



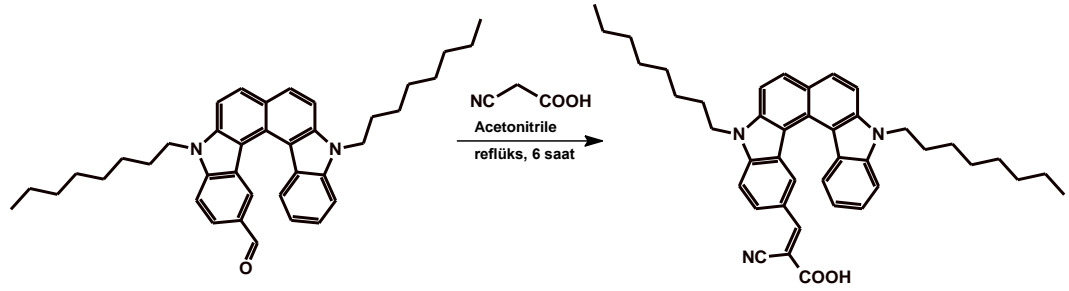
3.2.5. (N,N'-dimetilkarbazolokarbazol- 2-il)-isosiyano-akrilik asit sentezi (BG-501)

20mL asetonitril içindeki, N,N'- Dimetilkarbazolokarbazol-2-karbaldehit (0,5 g, 1,4 mmol) ve siyanoakrilik asit (0,24 g , 2,8 mmol) karışımına 3 damla piperidin (0,09 mL) eklendikten sonra elde edilen son karışım, 6 saat boyunca kaynatıldı. Reaksiyon sonrasında, çözgen düşük basınç altında uzaklaştırıldı. Elde edilen ham ürün, CHCl_3 kullanılarak silikajel kolonda yapılan kolon kromatografisi ile saflandırıldı ve turuncu ürün elde edildi. Verim: %75. ^1H NMR(d) DMSO- d_6 içinde: 4.40–4.50 Ar-C-H (m),7.16–7.20Ar-H(dd),7.52–7.62 Ar-H(m), 7.54–7.62 Ar-H(m), 7.90–7.94 Ar-H(dd),8.30–8.34 Ar-H(dd), 8.36 =C-H(s), 10, 35 O-H(s)



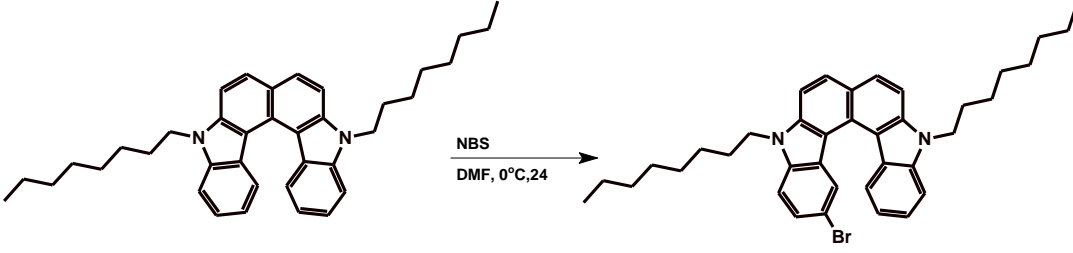
3.2.6. (N,N`-dioktilkarbazolokarbazol-2-il)- isosiyano-akrilik asit (BG-502) sentezi

Ürün, (N,N-dimetilkarbazolokarbazol- 2-il)-isosiyanoakrilik Asit sentezinde tarif edilen yöntemle elde edildi. Verim: 70%. ¹H NMR(d) DMSO-d₆ içinde: 1.21- 1.50C-H(m),4.45–4.51Ar-C-H(m),7.15–7.21Ar-H(dd), 7.54–7.62 Ar-H(dd),7.54–7.62Ar-H(dd),7.91–7.96Ar-H(dd), 8.32–8.35 Ar-H(dd),8.37=C-H(s),10.33O-H(s)



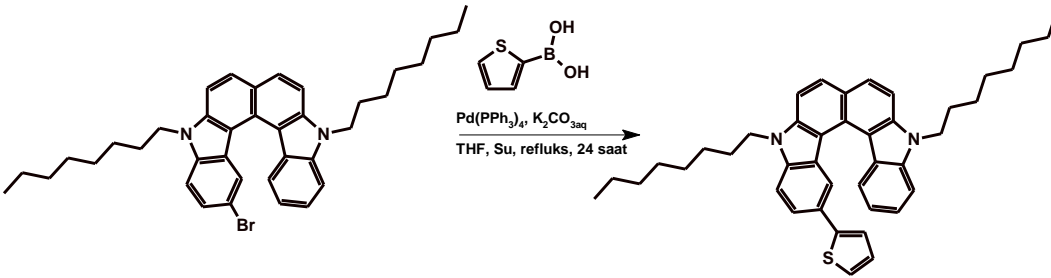
3.2.7. 2-Bromo-N,N`-dioktilkarbazolokarbazol sentezi

15 mL DMF içinde, 0,29 g NBS (1,6 mmol) çözüldü. Daha sonra bu karışım, bir damlalığa alındı ve -10°C`ye soğutulmuş, N,N-dioktilkarbazolokarbazol(0,85g, 1,6 mmol)'ün DMF (15 mL) çözeltisi üzerine damlatılarak eklendi. Sonrasında, karışımın oda sıcaklığına çıkmasına izin verildi ve 24 saat boyunca karıştırıldı. Reaksiyon sonunda, 3×40 mL CHCl₃'la ekstraksiyon yapıldıktan sonra organik faz, düşük basınç altında uzaklaştırıldı. Elde edilen ham ürün, kolon kromatografisi ile, hekzan:CHCl₃ (4:1) karışımı kullanılarak silika-gel kolonda saflaştırıldı. (Verim: %70) ¹H NMR (400 MHz CDCl₃) 7.85 (s, 2 Ar-H), 7.58 (d, 1 Ar-H), 7.46 (d, 2 Ar-H), 7.49 (d, 2 Ar-H), 7.23 (d, 1 ArH), 7.20 (d, 2 Ar-H), 6.90 (d, 2 Ar-H), 1.47 (s, 18 C-H)



3.2.8. 2-tiyenil-N,N`-dioktilkarbazolokarbazol sentezi

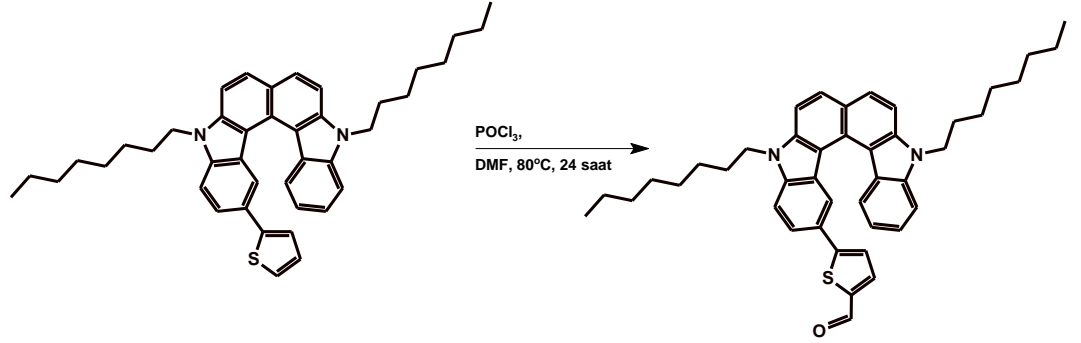
3,6-di-tert-butil-9-(4-iyodofenil)-9H-karbazol (2) (1 g, 2 mmol) ve tiyofen boronik asit (0, 256 g, 2 mmol), 25 mL THF içinde çözüldü. Daha sonra, 2 M Na_2CO_3 'ün sulu çözeltisinden 10 mL eklendi. Çözünmüş oksijeni uzaklaştırmak için, karışımın içinden 15 dakika boyunca argon geçirildi ve son olarak $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0,08, 0,07 mmol) katalizörü eklendi. Karışım, 18 saat boyunca kaynatıldıktan sonra oda sıcaklığına kadar soğuması beklendi. Üzerine 50 mL su eklendi. 3*30 mL CHCl_3 ile ekstrakte edildikten sonra organik faz, 2*50 mL su ile ve 50 mL tuzlu su ile yıkandı. Organik fazdaki çözgen evopare edildi. Ham ürün, Hekzan/ CHCl_3 (4:1) kullanılarak, silika-gel kolonda kolon kromatografisi tekniği ile saflaştırıldı ve açık sarı katı ürün elde edildi. Verim: %80 $^1\text{H NMR}$ (400 MHz CDCl_3) δ 7.83 (s, 2 Ar-H), 7.46 (d, 2 Ar-H), 7.42 (d, 2 Ar-H), 7.40 (d, 1 Ar-H), 7.26 (d, 1 Ar-H), 7.19 (d, 2 Ar-H), 7.10 (dd, 1 Ar-H), 6.49(d, 2 Ar-H), 1.47 (s, 18 C-H).



3.2.9. 5-[(5,10-dioktil-5,10-dihidrokar-bazolo[3,4-c]karbazol-2-il)-tiyofen-2-karbaldehit sentezi

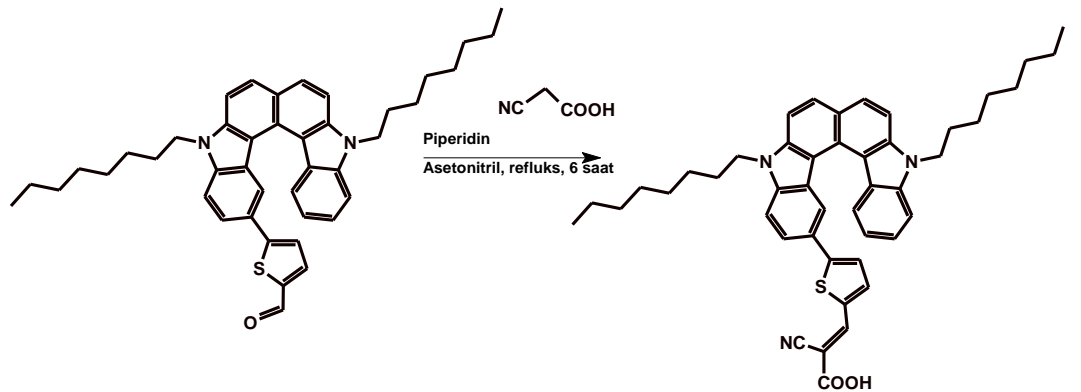
0°C 'de, Kuru DMF (0,32mL, 4,4 mmol) üzerine, bir damlatma hunisi kullanılarak, 0.3 ml, 3.2 mmol POCl_3 , damla damla eklendi. Bu karışım, yarım

saat karıştırıldıktan sonra üzerine 25 mL kuru DMF içinde çözülen 3,6-di-tert-butil-9-[4-(2-tienil)fenil]-9H-karbazol(3) (0,7 g, 1,6 mmol) katıldı ve son karışım, reaksiyonun gerçekleşmesi için 80°C`de 24 saat karıştırılmaya devam etti. Reaksiyondan sonra elde edilen ham ürün çözeltisi, 150 mL buzlu su üzerine döküldü ve %10`luk KOH çözeltisi kullanılarak, pH`ı 6-8`e ayarlandı. 3×40 mL CHCl₃ ile ekstraksiyon yapıldıktan sonra organik faz, düşük basınç altında uçuruldu. Son olarak, elde edilen ürün, etanol/su karışımında kristallendirildi ve açık sarı ürün elde edildi. Verim: %86 ¹H NMR (400 MHz CDCl₃) δ 10.04 (s, 1 OC-H), 7.83 (s, 2 ArH), 7.67 (d, 2 Ar-H), 7.66 (d, 1 Ar-H), 7.47 (d, 2 Ar-H), 7.25 (d, 1 Ar-H), 7.18 (d, 2 ArH), 6.45 (d, 2 Ar-H), 1.5 (s, 18 C-H)



3.2.10. 2-siyano-3-[5-(5,10-dioktil-5,10-dihidrokarbazolo [3,4-c] karbazol-2-il)-2-tienil]akrilik asit (BG 503) sentezi

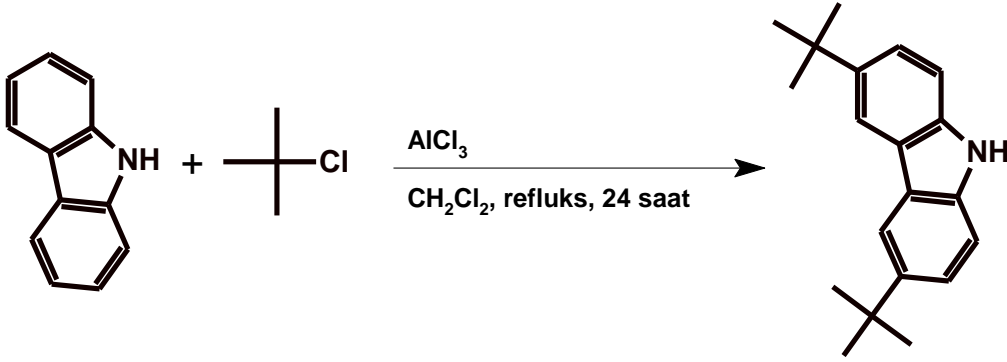
Ürün, (N,N-dimetilkarbazolokarbazol- 2-il)-isosiyanoakrilik Asit sentezinde tarif edilen yöntemle elde edildi. Verim: 65%. ¹H NMR(d) DMSO-d₆ içinde: 1.21- 1.50C-H(m),4.45–4.51Ar-C-H(m),7.15–7.21Ar-H(dd), 7.54–7.62 Ar-H(dd),7.54–7.62Ar-H(dd),7.91–7.96Ar-H(dd), 8.32–8.35 Ar-H(dd),8.37=C-H(s),10.33O-H(s)



2.7. II. GRUP: N-Süstitüe Karbazol ve Tiyofen Türevi Boyaların Sentez Rotası

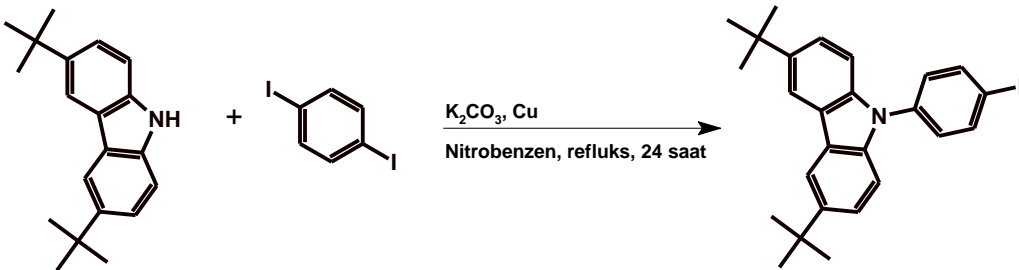
2.7.1. 3,6-di-tert-bütül-9H-karbazol (1) sentezi

3,6-di-tert-bütül-9H-karbazol`ün sentezi Gibson ve arkadaşları tarafından 2003 yılında rapor edilen çalışma açıklandığı şekilde yapılmıştır. (Gibson et al., 2003)



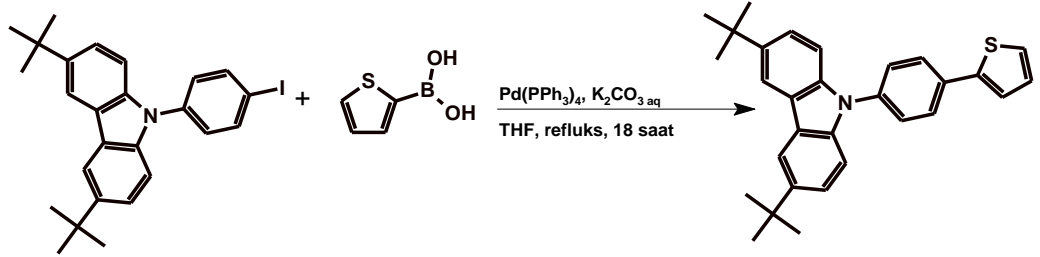
2.7.2. 3,6-di-tert-butül-9-(4-iyodofenil)-9H-karbazol (2) sentezi

İki boyunlu, yuvarlak dipli 100 mL`lik bir balonda, 3,6-di-tert-bütül-9H-karbazol (2,8g, 10 mmol), 1,4-diiyodobenzen (5 g,15 mmol), bakır tozu (1g), ve susuz potasyum karbonat (2g, 14,5 mmol), 25 mL Nitrobenzen içine konuldu. Karışım, 24 saat boyunca argon altında kaynatıldı. Reaksiyon sonunda, sıcak çözelti, adi süzgeç kağıdı ile süzülür ve nitrobenzen, Kügel-rohr destilasyon sistemi ile, uzaklaştırıldı. Ham ürün, CHCl_3 kullanılarak, silika-gel kolonda kolon kromatografisi tekniği ile saflaştırıldı. Sonuç olarak beyaz katı malzeme elde edildi. Verim: %83, $^1\text{H NMR}$ (400 MHz CDCl_3) δ 8.12 (s, 2 Ar-H), 7.88 (d, 2 ArH), 7.45 (d, 2 Ar-H), 7.32 (s, 2 Ar-H), 7.29 (s, 2 Ar-H), 1.45(s, 18 C-H)



2.7.3. 3,6-di-tert-butil-9-[4-(2-tienil)fenil]-9H-karbazol (3) sentezi

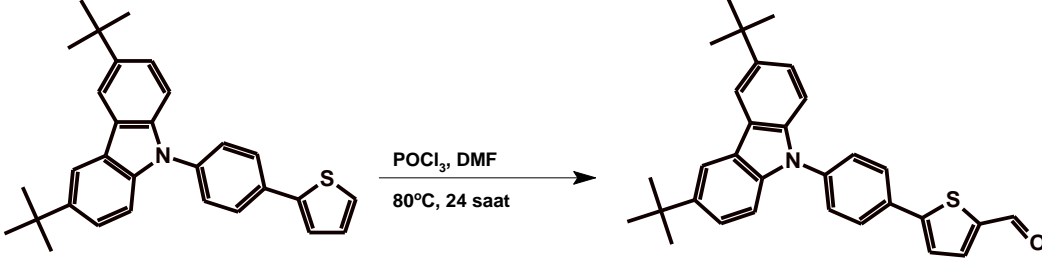
3,6-di-tert-butil-9-(4-iyodofenil)-9H-karbazol (2) (1 g, 2 mmol) ve tiyofen boronik asit (0,256 g, 2 mmol), 25 mL THF içinde çözüldü. Daha sonra, 2 M Na_2CO_3 'ün sulu çözeltisinden 10 mL eklendi. Çözünmüş oksijeni uzaklaştırmak için, karışımın içinden 15 dakika boyunca argon geçirildi ve son olarak $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0,08, 0,07 mmol) katalizörü eklendi. Karışım, 18 saat boyunca kaynatıldıktan sonra oda sıcaklığına kadar soğuması beklendi. Üzerine 50 mL su eklendi. 3*30 mL CHCl_3 ile ekstrakte edildikten sonra organik faz, 2*50 mL su ile ve 50 mL tuzlu su ile yıkandı. Organik fazdaki çözgen evopare edildi. Ham ürün, Hekzan/ CHCl_3 (4:1) kullanılarak, silika-gel kolonda kolon kromatografisi tekniği ile saflaştırıldı ve açık sarı katı ürün elde edildi. Verim: %80 $^1\text{H NMR}$ (400 MHz CDCl_3) δ 7.83 (s, 2 Ar-H), 7.46 (d, 2 Ar-H), 7.42 (d, 2 Ar-H), 7.40 (d, 1 Ar-H), 7.26 (d, 1 Ar-H), 7.19 (d, 2 Ar-H), 7.10 (dd, 1 Ar-H), 6.49(d, 2 Ar-H), 1.47 (s, 18 C-H).



2.7.4. 5-[4-(3,6-di-tert-butil-9H-karbazol-9-fenil)tiyofen-2-karbaldehit (4) sentezi

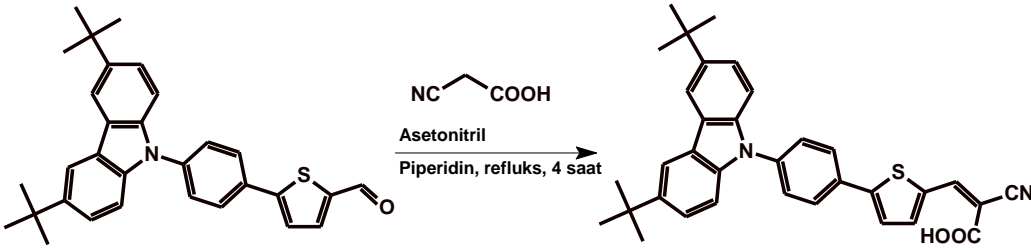
0°C 'de, Kuru DMF (0,32mL, 4,4 mmol) üzerine, bir damlatma hunusu kullanılarak, 0.3 ml, 3.2 mmol POCl_3 , damla damla eklendi. Bu karışım, yarım saat karıştırıldıktan sonra üzerine 25 mL kuru DMF içinde çözülen 3,6-di-tert-butil-9-[4-(2-tienil)fenil]-9H-karbazol(3) (0.7 g, 1.6 mmol) katıldı ve son karışım, reaksiyonun gerçekleşmesi için 80°C 'de 24 saat karıştırılmaya devam etti. Reaksiyondan sonra elde edilen ham ürün çözeltisi, 150 mL buzlu su üzerine döküldü ve %10'luk KOH çözeltisi kullanılarak, pH'ı 6-8'e ayarlandı. 3*40 mL CHCl_3 ile ekstraksiyon yapıldıktan sonra organik faz, düşük basınç altında uçuruldu. Son olarak, elde edilen ürün, etanol/su karışımında kristallendirildi ve

açık sarı ürün elde edildi. Verim: %86 ^1H NMR (400 MHz CDCl_3) δ 10.04 (s, 1 OC-H), 7.83 (s, 2 ArH), 7.67 (d, 2 Ar-H), 7.66 (d, 1 Ar-H), 7.47 (d, 2 Ar-H), 7.25 (d, 1 Ar-H), 7.18 (d, 2 ArH), 6.45 (d, 2 Ar-H), 1.5 (s, 18 C-H)



2.7.5. 2-siyano-3-[5-[4-(3,6-di-tert-bütül-9H-karbazol-9-il)fenil]-2-tienil}akrilik asit (5) sentezi

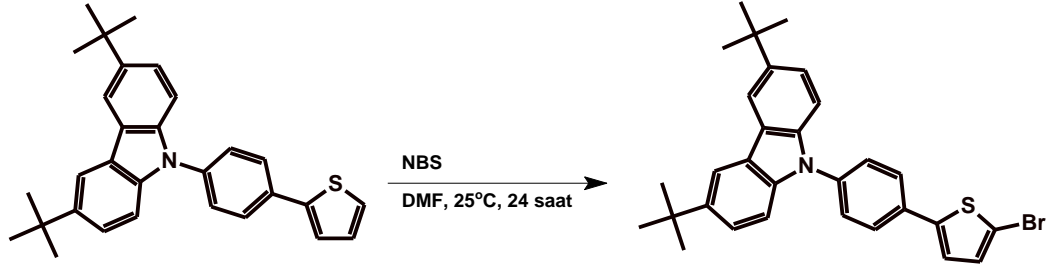
5-[4-(3,6-di-tert-butyl-9H-karbazol-9-fenil]tiyofen-2-karbaldehit (4) (0,64 g, 1,4 mmol) ve siyanoasetik asit (0,24 g, 1,4 mmol), 10 mL asetonitril içinde çözüldü ve karışım üzerine 1 mL piperidin eklendi. Daha sonra, karışım, argon altında 4 saat kaynatıldı. Reaksiyon sonunda, çözgen düşük basınç altında uzaklaştırıldı. Elde edilen ham ürün, kolon kromatografisi ile, metanol:CHCl₃ (4,5:0,5) karışımı kullanılarak silika-gel kolonda saflaştırıldı ve turuncu katı elde edildi. Verim: %76 ^1H NMR (400 MHz CDCl_3) 7.80 (s, 2 Ar-H), 7.55 (d, 1 Ar-H), 7.46 (d, 2 Ar-H), 7.45 (d, 2 Ar-H), 7.20 (d, 1 ArH), 7.15 (d, 2 Ar-H), 6.90 (d, 2 Ar-H), 1.44 (s, 18 C-H)



2.7.6. 9-[4-(5-bromo-2-tienil)fenil]-3,6-di-tert-bütül-9H-karbazol (6) sentezi

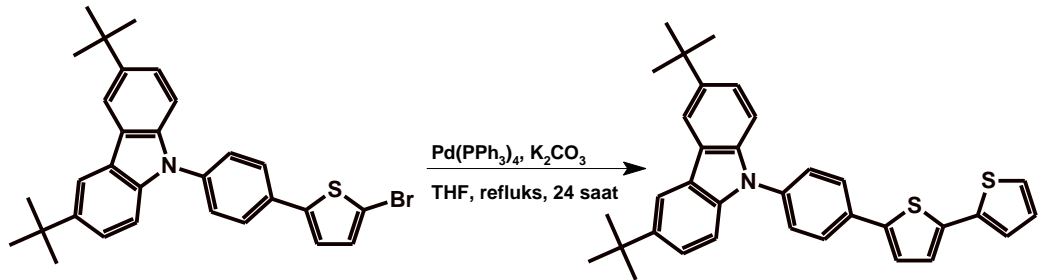
15 mL DMF içinde, 0,57 g NBS (3,2 mmol) çözüldü. Daha sonra bu karışım, bir damlalığa alındı ve -10°C'ye soğutulmuş, bileşik (3)'in DMF (15 mL)

çözeltisi üzerine damlatılarak eklendi. Sonrasında, karışımın oda sıcaklığına çıkmasına izin verildi ve 24 saat boyunca karıştırıldı. Reaksiyon sonunda, 3×40 mL CHCl_3 'la ekstraksiyon yapıldıktan sonra organik faz, düşük basınç altında uzaklaştırıldı. Elde edilen ham ürün, kolon kromatografisi ile, hekzan: CHCl_3 (4:1) karışımı kullanılarak silika-gel kolonda saflaştırıldı. (Verim: %70) $^1\text{H NMR}$ (400 MHz CDCl_3) 7.85 (s, 2 Ar-H), 7.58 (d, 1 Ar-H), 7.46 (d, 2 Ar-H), 7.49 (d, 2 Ar-H), 7.23 (d, 1 ArH), 7.20 (d, 2 Ar-H), 6.90 (d, 2 Ar-H), 1.47 (s, 18 C-H)



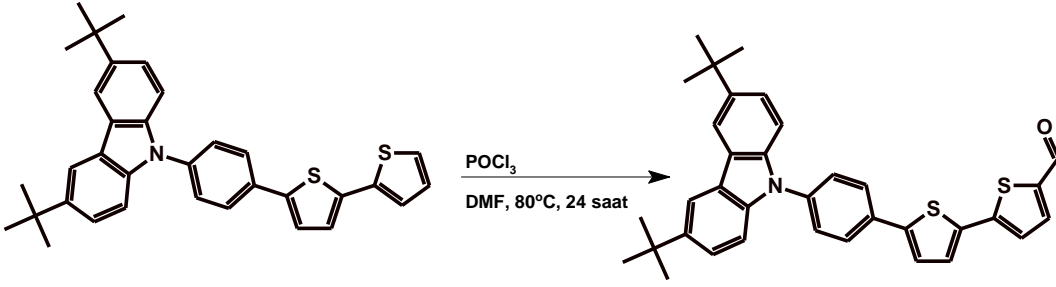
2.7.7. 9-[4-(2,2'-bitiyen-5-il)fenil]-3,6-di-tert-bütül-9H-karbazol (7) sentezi

Ürün, 3,6-di-tert-butül-9-[4-(2-tienil)fenil]-9H-karbazol (3) sentezinde tarif edildiği şekilde sentezlendi ve soluk sarı ürün elde edildi. (Verim: %75) $^1\text{H NMR}$ (400 MHz CDCl_3) δ 7.83 (s, 2 Ar-H), 7.75 (d, 1 Ar-H), 7.54 (d, 2 Ar-H), 7.47 (d, 2 Ar-H), 7.25 (d, 1 Ar-H), 7.18 (d, 2 Ar-H), 7.10 (d, 1 Ar-H), 7.00 (dd, 1 Ar-H), 6.43 (d, 2 Ar-H), 1.45 (s, 18 C-H)



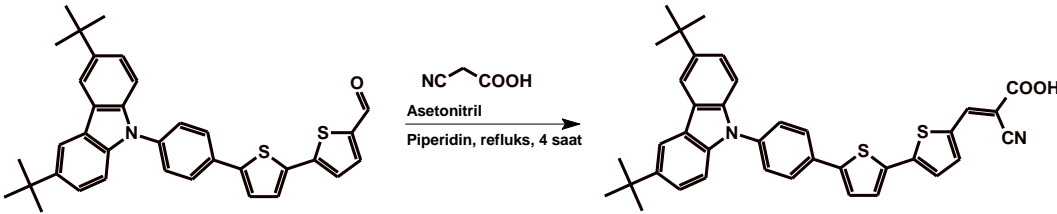
2.7.8. 5'-[4-(3,6-di-tert-bütil-9H-karbazol-9-il)fenil]-2,2'-bitiophene-5- karbaldehit (8) sentezi

Ürün, 5-[4-(3,6-di-tert-butil-9H-karbazol-9-fenil)tiyofen-2-karbaldehit (4) sentezinde tarif edildiği şekilde sentezlendi ve sarı ürün elde edildi. (Verim: % 85) $^1\text{H NMR}$ (400 MHz CDCl_3) δ 10.03 (s, 1 OC-H), 7.83 (s, 2 Ar-H),), 7.68 (d, 1 Ar-H), 7.63 (d, 1 Ar-H), 7.60 (d, 1 Ar-H), 7.54 (d, 2 Ar-H), 7.49 (d, 2 Ar-H), 7.37 (d, 1 Ar-H), 7.16 (d, 2 Ar-H), 6.43 (d, 2 Ar-H), 1.49 (s, 18 C-H)



2.7.9. 3-{5'-[4-(3,6-di-tert-bütil-9H-karbazol-9-il)fenil]-2,2'-bitiyen-5-il}-2-isosiyanoakrilik asit (9) sentezi

Ürün, 5-[4-(3,6-di-tert-butil-9H-karbazol-9-fenil)tiyofen-2-karbaldehit (4) sentezinde tarif edildiği şekilde sentezlendi ve turuncu katı elde edildi. (Verim: % 85) $^1\text{H NMR}$ (400 MHz CDCl_3) 7.80 (s, 2 Ar-H), 7.55 (d, 1 Ar-H), 7.46 (d, 2 Ar-H), 7.45 (d, 2 Ar-H), 7.20 (d, 1 ArH), 7.15 (d, 2 Ar-H), 6.90 (d, 2 Ar-H), 1.44 (s, 18 C-H)



3. ANALİZ SONUÇLARI VE TARTIŞMA

3.1. I. Grup (BG-501, BG-502, BG503)

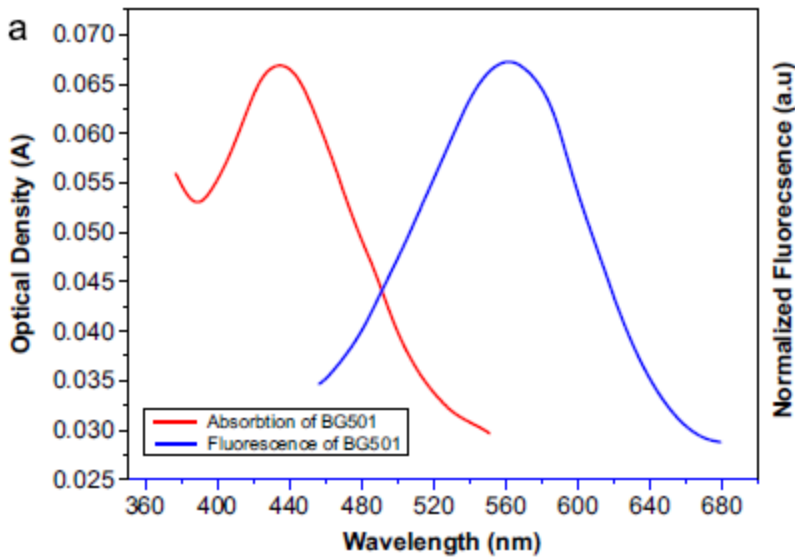
3.1.1. Optik ve eektrokimyasal çalışmalar

Sentezlenen bileşiklerin, absorpsiyon ve emisyon spektrumları, sırasıyla, “Analytic Jena S600UV spectrophotometer” ve “PTI QM1 fluorescence spectrofotometer” cihazları kullanılarak, CHCl_3 fazında yapılan ölçümlerle elde edilmiştir. Elektrokimyasal özellikler ise CH Instruments marka potansiyostat ile döngüsel voltammetri tekniği kullanılarak belirlenmiştir. Sistemde, sayıcı elektrot (CE) olarak platin tel, çalışma elektrotu (WE) olarak camsı karbon ve referans elektrot (RE) olarak da gümüş elektrot kullanılmıştır. Ölçümlerde, asetonitrilde hazırlanmış 0,1M tetrabütülamonyumhekzaflorofostat (TBAPF6), destek elektrot olarak kullanılmıştır. Tarama hızı ise 0,1 V/s`dir. HOMO ve LUMO enerji seviyelerini hesaplamak için kullanılan iç referans, Ferrosen/Ferrosenium redoks çiftinin yarı pil potansiyeli, 0,41 V olarak belirlenmiştir.

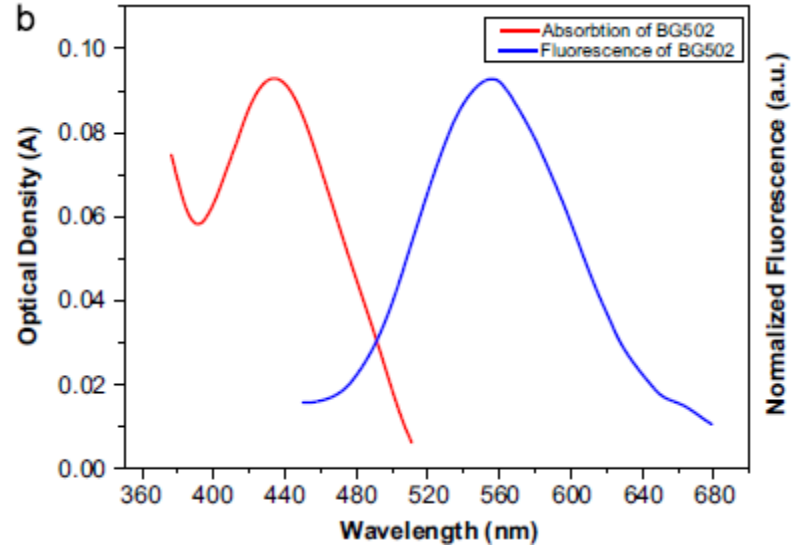
3.1.1.1. Optik analizler

BG-501 ve BG-502`ye ait, çözelti (CHCl_3) ve TiO_2 yüzeyindeki UV-Vis absorpsiyon spektrumları ile çözelti fazındaki fluoresans spektrumları Şekil.1`de gösterilmiştir. Ayrıca hesaplanan optik özellikler, Tablo.1`de gösterilmiştir. Her iki boyanın absorpsiyonları için $n-\pi^*$ geçişine ait maksimum dalga boyları, 435nm olarak belirlenmiştir. Elde edilen, absorpsiyon maksimum dalga boyları ile hesaplanan, BG-501 ve BG-502 boyalarına ait molar soğurma katsayıları ise sırasıyla, $66.900 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ and $68300 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ `dir. BG-501 ve BG-502 ye ait fluoresans maksimum dalga boyları ise sırasıyla, 561 nm ve 556 nm olarak belirlenmiştir. Boyalar arasındaki tek fark, alkil zinciri uzunluğudur ve bu farklılık boyalar üzerindeki konjugasyonu etkilemediği için maksimum soğurma ve emisyon dalga boylarının aynı çıkması beklenen bir sonuçtur. Buna karşın, TiO_2 üzerine adsorblanan boyalara ait absorpsiyon spektrumlarına baktığımızda, her iki boya için de maviye kayma gözlenirken, BG-501`in absorpsiyon spektrumunun, BG-502`nin absorpsiyon spektrumuna göre daha geniş olduğu görülmektedir. Bu

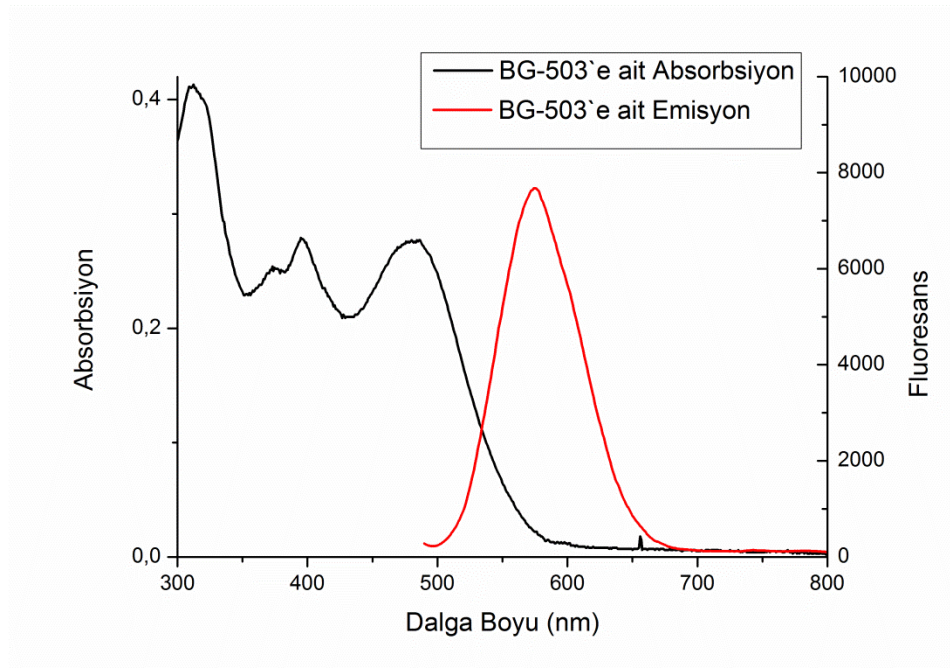
durum, BG-501'in üzerindeki alkil grubunun, BG-502'ninkinden daha kısa olmasından kaynaklanmaktadır. BG-501 üzerinde metil, BG-502 üzerinde ise oktil grubu vardır. Oktil grubu, BG-502'in TiO_2 yüzeyinde adsorblandığı sırada agregasyonu azaltıcı bir etki göstermiştir. Metil grubunun uzunluğu ise, TiO_2 yüzeyinde agregasyonu engellemede etkili değildir. Yüzeyde oluşan agregasyon nedeniyle de BG-501'in absorpsiyon spektrumu BG-502'ninkine göre daha geniş çıkmıştır. BG-503'ün maksimum absorpsiyon dalga boyu 480 nm, molar soğurma katsayısı ise $74800 M^{-1}cm^{-1}$ 'dir, maksimum emisyon dalga boyu ise 575 nm'dir. Absorpsiyon ve emisyon spektrumlarının kesişimi ile belirlenen bant aralığı ise 2,53 eV'tur. BG-503'te diğer iki boyadan farklı olarak bulunan tiyofen halkasının, boya üzerindeki π -konjügasyonu uzatması, BG-503'ün absorpsiyon bandının genişlemesini ve bant aralığının daralmasını sağlamıştır. Diğer taraftan, BG-503'ün molar soğurma katsayısı diğer iki boyadan yüksektir. BG-503'ün π -konjügasyonunun artışı boya üzerindeki delokalizasyonu da arttırmıştır. Bu da π^* orbitalinin enerjisinin diğer iki boyaya göre daha düşük olması anlamına gelmektedir. Yani, BG-503'ün uyarılmış hali, BG-501 ve BG-502'den daha kararlıdır. Bu nedenle, BG-503'ün molar soğurma katsayısı daha yüksektir. Molar soğurma katsayısının yüksek olması, güneş hücresi uygulamalarında, I_{sc} 'yi olumlu yönde etkilediğinden BG-503 boyası için bir avantajdır.



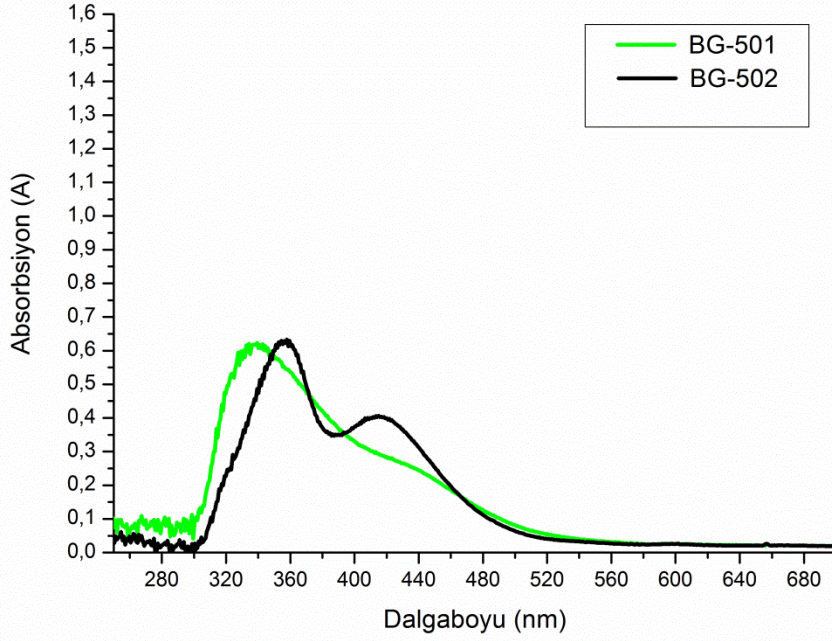
Şekil 3.1.1.1.1 BG-501'e ait absorpsiyon ve emisyon spektrumları



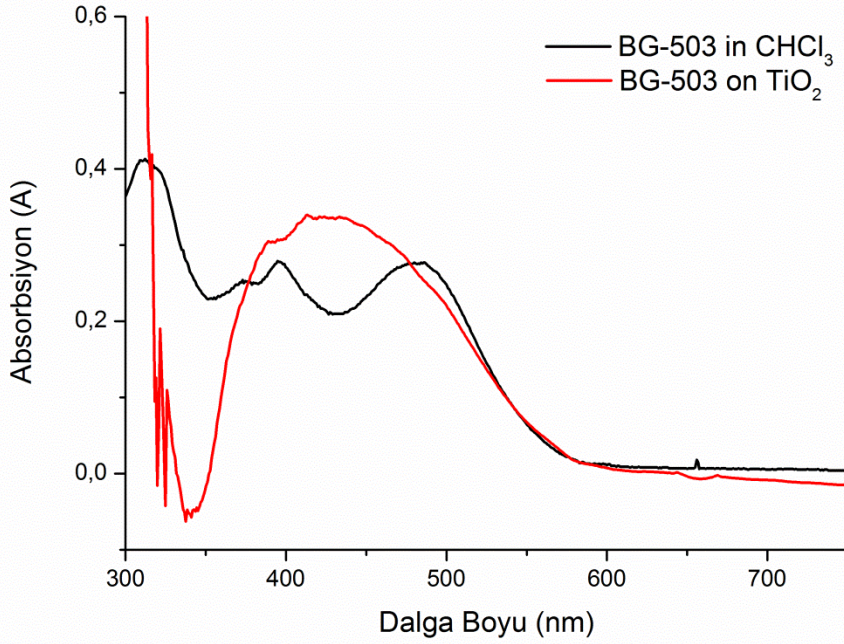
Şekil 3.1.1.1.2 BG-502'ye ait absorpsiyon ve emisyon spektrumları



Şekil 3.1.1.1.3 BG-503'e ait absorpsiyon ve emisyon spektrumları



Şekil 3.1.1.1.4 BG-501 ve BG-502'nin TiO₂ yüzeyindeki absorpsiyon spektrumu



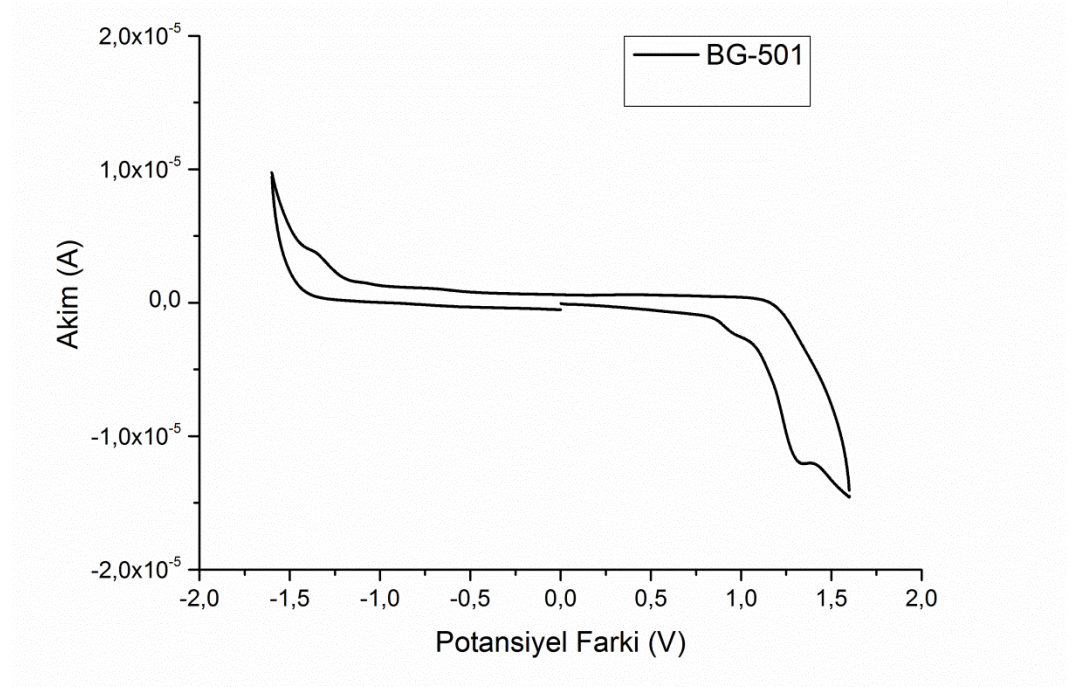
Şekil 3.1.1.1.5 BG-503'ün TiO₂ üzerindeki absorpsiyonu

DSSC uygulamaları için uygun bir boyanın görünür bölgedeki absorpsiyonun yüksek olması gerekmektedir. Özellikle güneş spektrumunun en yoğun olduğu 500-900 nm arasında absorpsiyona sahip boyaların iyi verim verme ihtimalleri daha yüksektir. Sentezlenen BG-501 ve BG-502 boyaalarının, 500 nm'ye kadar bir

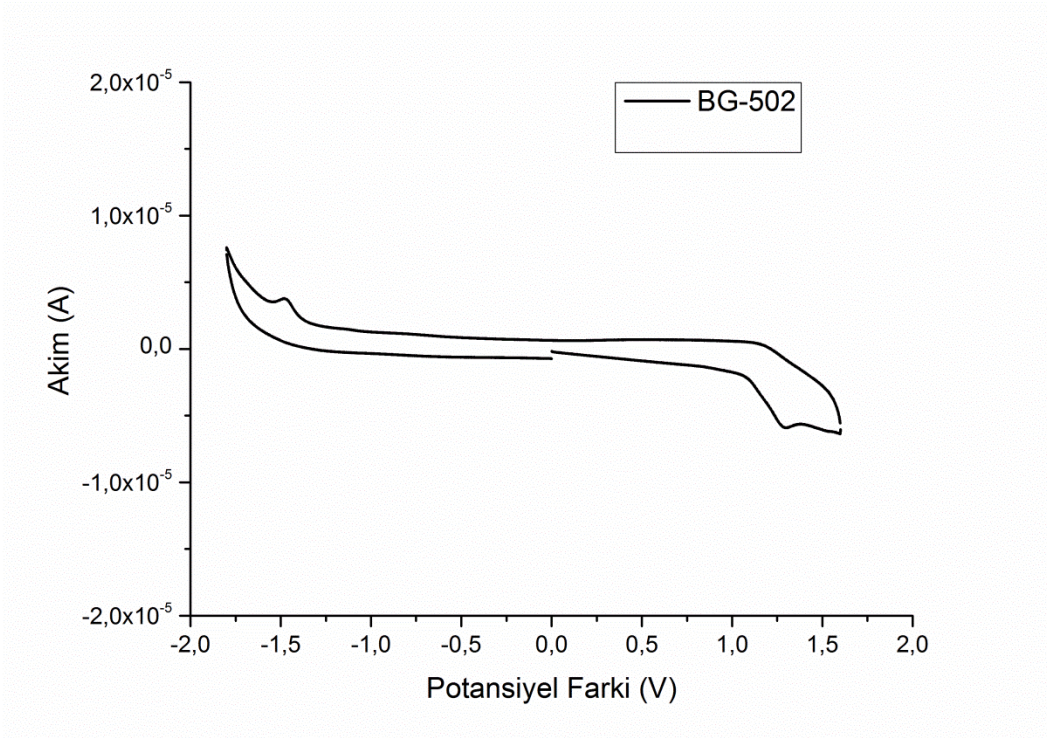
absorbsiyon spektrumları bulunmasına rağmen, yine de ideal şartlar içinde değildir.

3.1.1.2. Elektrokimyasal analizler

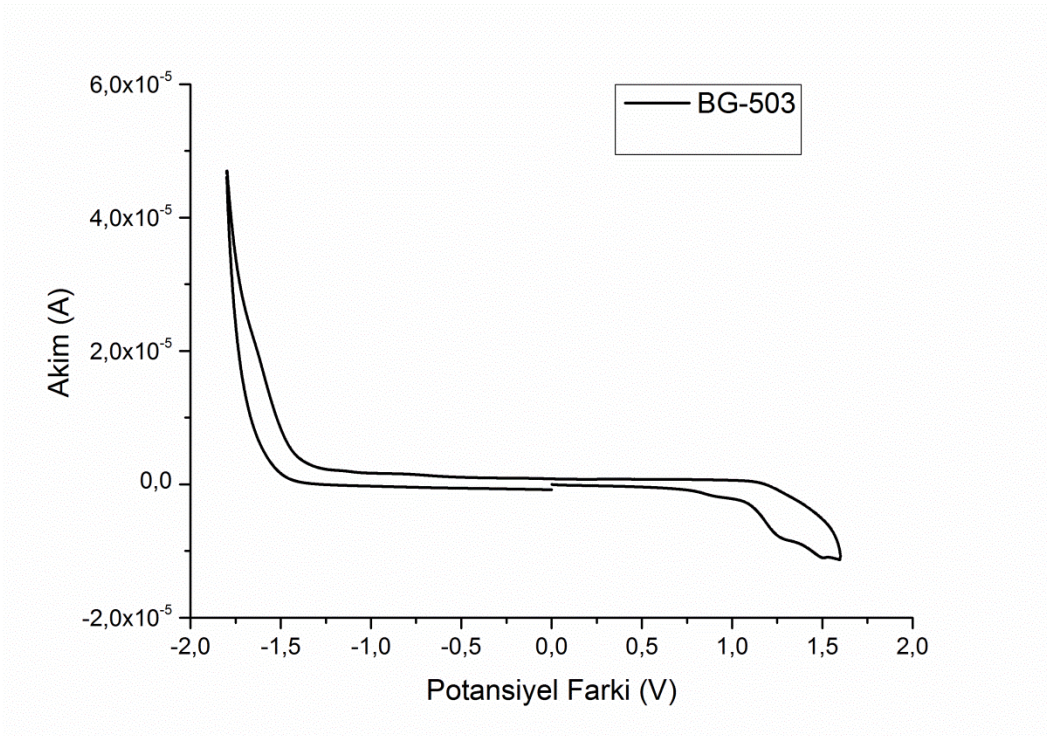
Boyalara ait döngüsel voltammogramlar şekil.2`de gösterilmiştir. Ayrıca, elektrokimyasal analiz sonuçları ile hesaplanan elektrokimyasal HOMO ve LUMO enerji seviyeleri Tablo. 1`de gösterilmiştir. Voltammogramlardan görüldüğü gibi, BG-501, BG-502 ve BG-503 boyaalarının üzerinde bulunan, elektron çekici siyanokarboksilik asit gruplarından kaynaklanan, sırasıyla -1,32 V, -1,45 V, -1,15 V`ta birer indirgenme piki bulunmaktadır. BG-502 üzerindeki azotlara bağlı ve elektron verici özelliği bulunan oktil gruplarının, BG-501`de ki metil gruplarından daha uzundur. Bu nedenle, BG-502`deki karbazolokarbazol üzerinde BG-501`deki karbazolokarbazole göre daha yüksek bir elektron yoğunluğu oluşmaktadır. Yüksek elektron yoğunluğu nedeniyle de BG-502`nin indirgenme potansiyeli daha negatif bölgeye kaymıştır (Gawrys et al., 2009). BG-503 için ise, π -köprüsünü uzatan tiyofen grubu, donör grupla asetik asit grubu arasında bir boşluk oluşturmuş ve bu nedenle asit grubu üzerindeki elektron yoğunluğu azalmıştır. Bu nedenle, asit grubunun indirgenmesi daha kolay gerçekleşmiştir.



Şekil 3.1.1.2.1 BG-501'e ait döngüsel voltammogram



Şekil 3.1.1.2.2 BG-502'ye ait döngüsel voltammogram

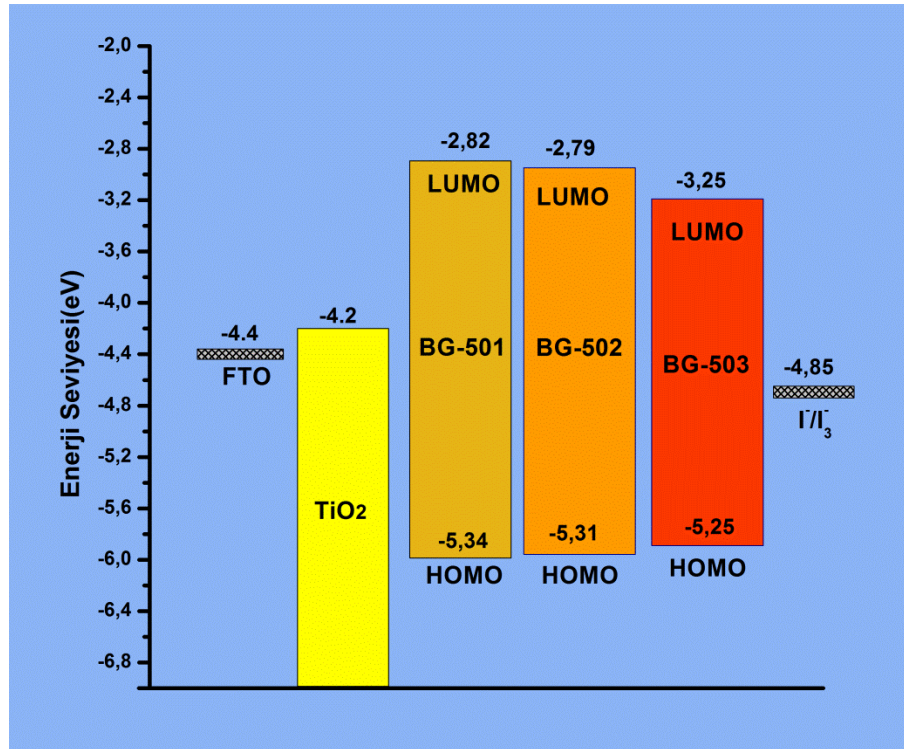


Şekil 3.1.1.2.3 BG-503'e ait döngüsel voltammogram

İndirgenme potansiyelleri farklı olmasına rağmen, her iki boya için, voltammogramlardan tespit edilen ikişer yükseltgenme pikinin hemen hemen aynı

potansiyelerde olduğu tespit edilmiştir. BG-501'in yükseltgenme potansiyelleri 0,95 V ile 1,26 V iken; BG-502'nin yükseltgenme pikleri 0,92 V ile 1,26 V'tur. Burada, BG-502 üzerindeki elektron verici oktil grubu nedeniyle, çok az da olsa, yine de elektron verici etkisinin BG-501 üzerindeki metil grubuna göre daha yüksek olduğunu söyleyebiliriz. BG-503'te ise, karbazollerden kaynaklanan iki adet yükseltgenmeye ek olarak, tiyofenden kaynaklanan bir fazla yükseltgenme bulunmaktadır. Diğer taraftan, BG-503 üzerine eklenen tiyofenin, elektron verici özelliği nedeniyle, donör grup üzerindeki elektron yoğunluğu artmıştır ve BG-503'ün yükseltgenme potansiyeli BG-501 ve BG-502'ye göre daha düşüktür.

DSSC uygulamalarında kullanılan boyalarda aranan en önemli parametrelerden biri, kullanılan sensör boyaların HOMO ve LUMO enerji seviyelerinin mezoporoz nanokristal yapılı TiO_2 yarıiletkenin iletkenlik bandı ve elektrolitte kullanılan redoks çiftinin redoks potansiyeli ile uyumlu olmasıdır. Her iki boya için de hesaplanan HOMO ve LUMO enerji seviyeleri DSSC uygulamaları için uygun şartları sağlamaktadır.



Şekil 3.1.1.2.4 BG-501, BG-502 ve BG-503'ün enerji seviyelerini gösteren enerji diyagramı

Tablo 3.1.1.2.1 BG-501, BG-502 ve BG-503'ün optik ve elektrokimyasal özellikleri

	λ_{abs}^a / nm	ϵ / $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$	λ_{em}^b / nm	E_{0-0}^c / eV	E_{ox} / V	E_{red} / eV	E_{LUMO}^d / eV	E_{HOMO}^d / eV
BG-501	435	66900	561	2,52	0,95 1,26	-1,32	-2,82	-5,34
BG-502	435	68300	556	2,52	0,92 1,26	-1,45	-2,79	5,31
BG-503	480	74800	575	2,32	0,87 1,15 1,35	-1,15	-3,25	5,25

a UV-Vis absorpsiyon ölçümleri CHCl_3 içinde alınmıştır.

b Floresans ölçümleri CHCl_3 içinde alınmıştır.

c Bant aralığı (E_{0-0}), absorpsiyon ve emisyon spektrumlarının kesişiminden hesaplanmıştır.

d HOMO ve LUMO enerji seviyeleri döngüsel voltammetri ölçümleriyle belirlenen yarı pil potansiyelleri kullanılarak ile hesaplanmıştır.

3.1.2. Boya ile duyarlaştırılmış fotovoltaik hücrenin üretimi

Çalışmalarda 1 cm^2 boyutunda hücreler üretilmiştir. Fotovoltaik hücrelerde, çalışma elektrotu olarak mezoporoz nanokristal yapılı TiO_2 kaplı FTO cam elektrot kullanılmıştır. Kolloidal yapıdaki anataz, nanokristal TiO_2 , hidrotermal sol-gel metodu ile elde edilmiştir (12). Elde edilen TiO_2 pasta, FTO kaplı cam üzerine baskı kaplama tekniği ile kaplanmıştır. Kaplamadan sonra, elde edilen filmler sinterleme için 450°C 'de 30 dakika bekletilmiştir. Film kalınlıkları, Ambios XPS profilometre ile ölçülmüş ve yaklaşık $6 \mu\text{m}$ olarak belirlenmiştir. Daha sonra üretilen elektrotlar, $0,5 \text{ mM}$ 'lık BG-501, BG-502 ve Z907'nin asetonitril: tert-bütanol (1:1) çözeltilerine daldırıldı ve gece boyu bekletilmiştir. Süre sonunda, çözeltilerden çıkartılan elektrotlar, çözgenle yıkanmıştır. Diğer taraftan ise, heksakloroplatinik asitin termal indirgenmesi ile platin kaplı sayıcı elektrotlar hazırlanmıştır. Bu işlem için, heksakloroplatinik asit'in 2-propanolde hazırlanan %1'lik çözeltisi FTO kaplı cam üzerine damlatıldıktan sonra, camlar 400°C 'de 20 dakika tavlansmıştır. Çalışmalarda DSC'ler, daha önceden söylendiği gibi, sandviç yapıda üretilmiştir. Bir termoplastik kopolimer olan, $50 \mu\text{m}$ kalınlığındaki Surlyn-1702 kullanılarak çalışma elektrotu ve sayıcı elektrot birleştirilmiştir. Daha sonra, 3-metoksipropiyonitril içinde $0,6 \text{ M}$ N-metil-N'-propilimidazolyumiyodür (PMII), $0,1 \text{ M}$ LiI, $0,05 \text{ M}$ I_2 , $0,5 \text{ M}$ 4-tert-bütilpiridin

(TBP) ile hazırlanan elektrolit, sayıcı elektrolit üzerine açılan delikten enjekte edilmiştir. Son olarak ise, analizler için leylim ile kontak noktaları hazırlanmıştır.

3.1.3. Fotovoltaik hücre karakterizasyonu

Hücrelerin fotovoltaik performansları, standart şartlar altında (100 mW/cm², AM 1,5 ışık yoğunluğunda), güneş simülatörü (KHS equipped with 575W Xe MHG lamp). “Keitley 2400 Source-Meter Unit” ve “Labview Data Acquisition” programı kullanılarak tespit edilmiştir. Işık yoğunluğu, Franhofer ISE`de kalibre edilmiş, bir referans hücre kullanılarak standart hale getirilmiştir. Ölçümler, hücrelerin hazırlandığı gün alınmıştır ve her hücrenin performansı yapılan üç ölçümün ortalaması şeklinde verilmiştir. Hücrelerin uzun dönem kararlılıkları tespit edilmemiştir. Gelen ışığın akıma dönüşüm verimi (IPCE) spektrumları ise IPCE ölçüm seti ile alınmıştır.

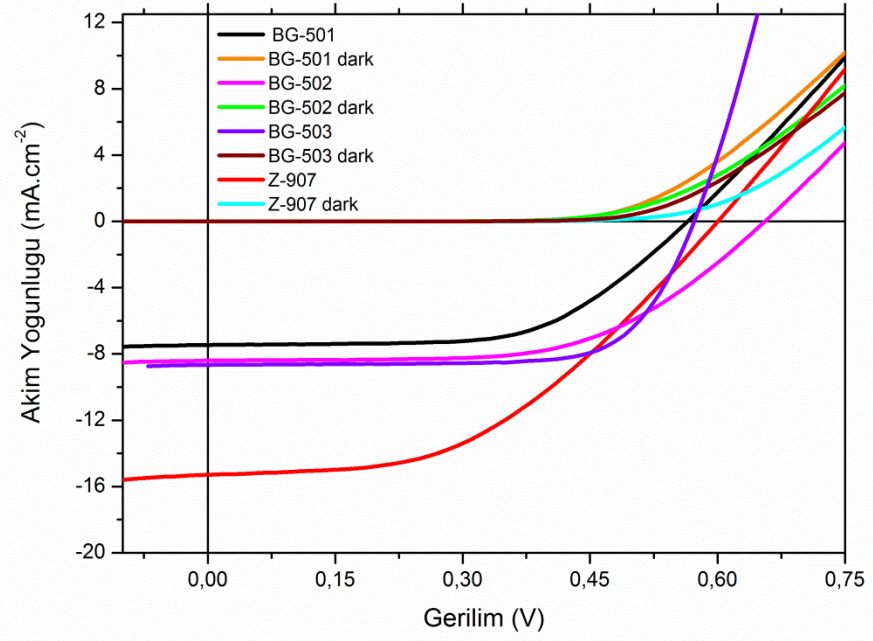
3.1.3.1. Fotovoltaik performans parametreleri

- BG-501, BG-502 ve çalışmalarda standart boya olarak kullanılan Z907 ile üretilen fotovoltaik hücrelerin I-V ölçümleri şekil.3`te gösterilmiştir. Ayrıca, sonuçlar tablo.2`de özetlenmiştir. Standart şartlar altında, Z907 referansı ile yapılan hücreden %4,20`lik bir güç dönüşüm verimi elde edilirken, BG-501`le üretilen hücre, 7,46 mA/cm² `lık bir kısa devre akım yoğunluğu (J_{sc}) ve 0,56 V`luk bir açık devre gerilimi (V_{oc}) ile %2,49`luk bir güç dönüşüm verimi vermiştir. Aynı şartlar altında, BG-502`le üretilen hücre ise, 8,40 mA/cm² `lık bir kısa devre akım yoğunluğu (J_{sc}) ve 0,66 V`luk bir açık devre gerilimi (V_{oc}) ile %3,18`lik bir güç dönüşüm verimi vermiştir. BG-502`nin üzerindeki uzun oktil zinciri, elektrolit ile TiO₂ yüzeyi arasında bir bariyer oluşturarak teması engellemektedir. Böylece, BG-502 ile yapılan hücre, BG-501`le yapılanaya göre daha yavaş yük rekombinasyonuna, daha yüksek elektron enjeksiyona sahip olmuştur.. Ayrıca, yine uzun oktil zinciri sayesinde, BG-502 moleküllerinin TiO₂ yüzeyindeki agregasyonu azaltılmıştır. TiO₂ yüzeyindeki agregasyon, moleküller arası yük transferini arttırır, yani boya üzerinde uyarılan elektron, TiO₂ yerine başka bir boya molekülüne geçer ve bu da verim kaybına neden olur. BG-502`nin oktil zincirlerinin, BG-501 üzerindeki metil grubuna göre yüzeydeki agregasyonu

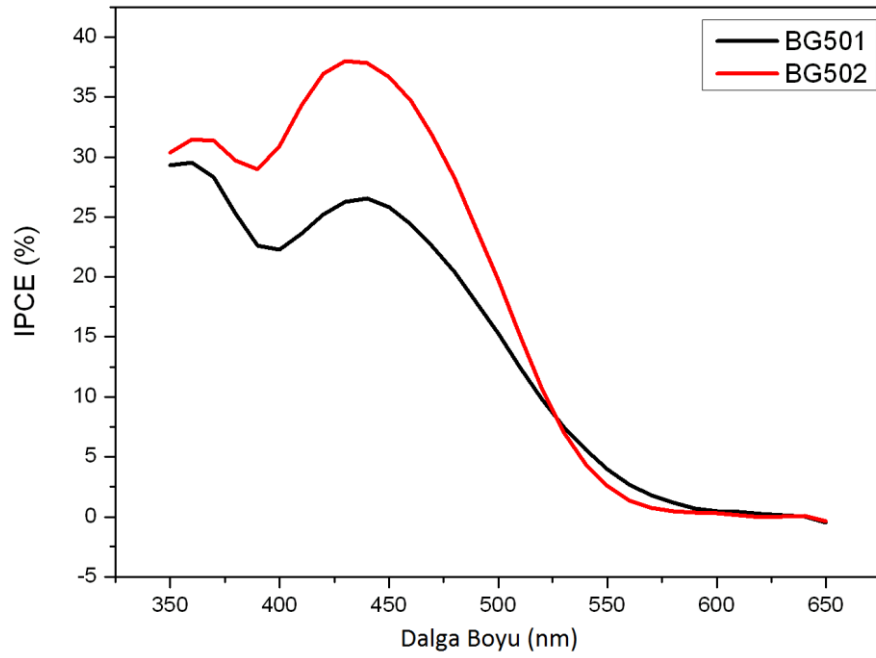
daha fazla önleyebilmesi de verimin daha yüksek çıkma nedeni olarak söylenebilir. BG-503, üzerindeki bulunan fazladan tiyofen nedeniyle BG-502`ye göre daha geniş bir absorpsiyon bandına sahiptir. Absorpsiyon spektrumundaki bu özellik, güneş hücresi denemelerinde, diğer iki boyadan daha yüksek bir kısa devre akım yoğunluğu elde edilmesini sağlamıştır. Diğer taraftan, BG-503`ün açık devre gerilimi (0,57 V) , BG-502 (0,66 V)`ye göre daha düşük kalmaktadır. Fakat dolum faktörünün, BG-502`den oldukça yüksek olması bu açığı kapatmaktadır ve bu sayede BG-503 ile yapılan hücreden daha yüksek güç elde edilebilmektedir. Grubumuz tarafından, 2010 yılında sunulan, bu tez kapsamında sentezlenen BG-501 ve BG-502 malzemeleri kullanılarak yapılan çalışmanın bir kısmını oluşturan elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) çalışmaları sonucunda da TiO₂/boya/elektrolit ara yüzeyinde, oktil gruplarından kaynaklanan bir yük transfer direnci artışının, BG-502 ile yapılan hücrenin V_{oc} değerini yaklaşık 100mV yükselttiği belirlenmiştir. (Zafer et al. 2010) Şekil. 4`te, BG-501 ve BG-502 ile üretilen hücrelere ait IPCE spektrumları görülmektedir. BG-501 ile üretilen hücre, 435 nm`de %27`lik bir dönüşüm gösterirken, BG-502 ile üretilen hücre, 430nm`de %38`lik bir dönüşüm göstermektedir. Bu sonuçlar da, fotovoltaik verilerle uyumlu bir biçimde, BG-502 ile üretilen hücrede, daha iyi yük enjeksiyonu ve daha düşük rekombinasyon olduğunu göstermektedir.

Tablo 3.1.3.1.1 BG-501, BG-502 ve BG-503`e ait fotovoltaik performans parametreleri

	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (mV)	FF	J_{MPP} (mA/cm ²)	V_{MMP} (mV)	η (%)
BG-501	7,46	560	0,60	6,56	380	2,49
BG-502	8,40	660	0,57	7,23	440	3,18
BG-503	8,66	570	0,72	7,93	450	3,56
Z907	15,29	600	0,46	11,66	360	4,20



Şekil 3.1.3.1.1 BG-501, BG-502, BG 503 ve Z907`ye ait I-V eğrileri



Şekil 3.1.3.1.2 BG-501 ve BG-502`ye ait IPCE eğrileri

3.2. II. Grup (BG-1, BG-2)

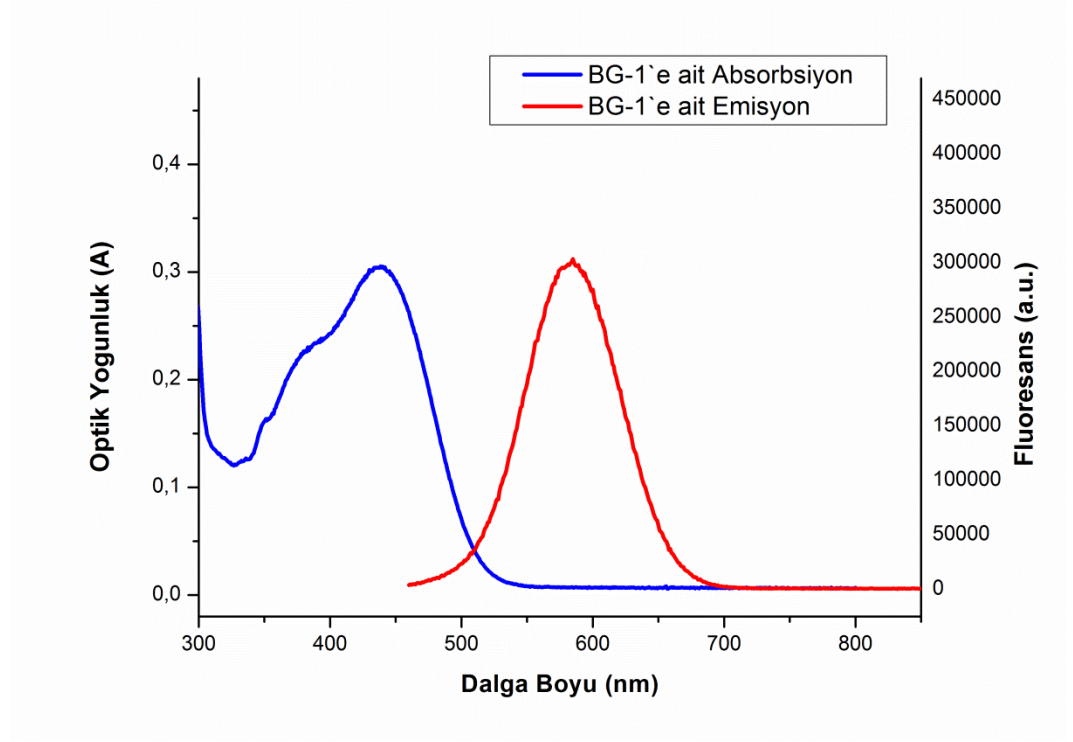
3.2.1. Optik ve elektrokimyasal çalışmalar

Sentezlenen bileşiklerin, absorpsiyon ve emisyon spektrumları, sırasıyla, “Analytic Jena S600UV spectrophotometer” ve “PTI QM1 fluorescence spectrofotometer” cihazları kullanılarak, CHCl_3 fazında yapılan ölçümlerle elde edilmiştir. Elektrokimyasal özellikler ise CH Instruments marka potansiyostat ile döngüsel voltametri tekniği kullanılarak belirlenmiştir. Sistemde, sayıcı elektrot (CE) olarak platin tel, çalışma elektrotu (WE) olarak camsı karbon ve referans elektrot (RE) olarak da gümüş elektrot kullanılmıştır. Ölçümlerde, asetonitrilde hazırlanmış 0,1M tetrabutylamonyumhekzaflorofostat (TBAPF6), destek elektrot olarak kullanılmıştır. Tarama hızı ise 0,1 V/s'dir. HOMO ve LUMO enerji seviyelerini hesaplamak için kullanılan iç referans, Ferrosen/Ferrosenium redoks çiftinin yarı pil potansiyeli, 0,41 V olarak belirlenmiştir.

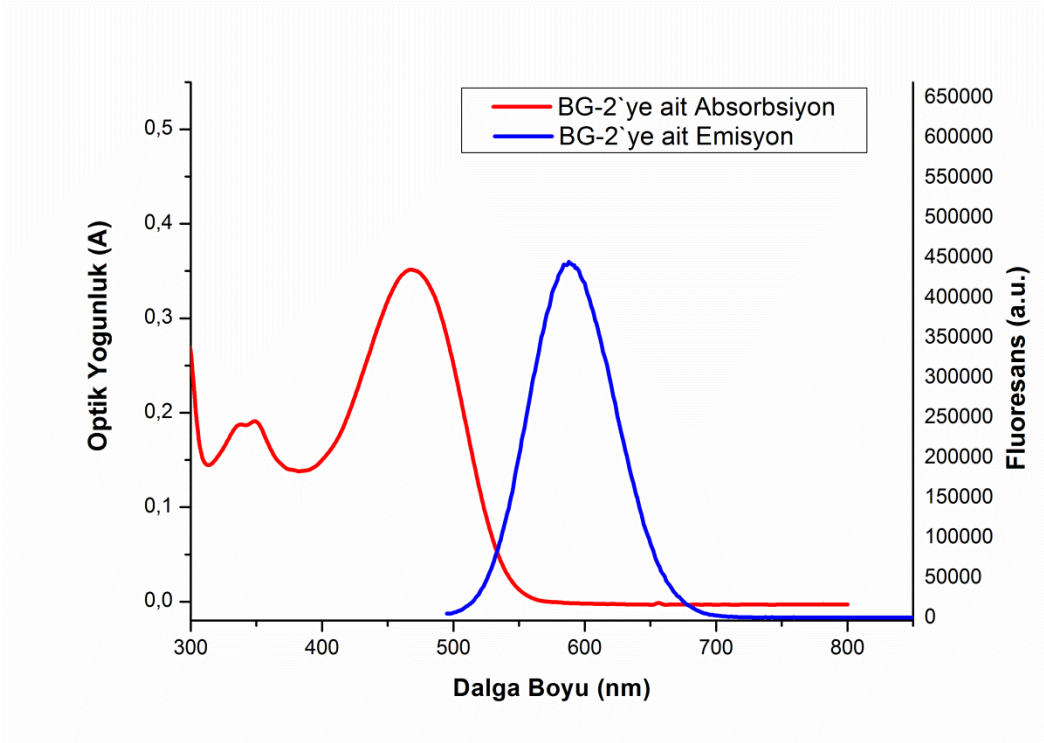
3.2.1.1. Optik analizler

Şekil 2`de BG-1 ve BG-2`ye ait, CHCl_3 fazında ve TiO_2 yüzeyinde elde edilmiş absorpsiyon spektrumları görülmektedir. BG-1 ve BG-2`nin CHCl_3 fazındaki maksimum absorpsiyon dalga boyları, sırasıyla, 438 nm ve 468 nm`dir. BG-2 boyasının üzerinde fazladan bir tiyofen vardır. Bu tiyofen halkası, 30 nm`lik bir batokromik kaymaya neden olmuştur. Bu sayede, daha yüksek dalga boyunda absorpsiyon yapan BG-2, daha dar bir bant aralığına sahip olmaktadır. BG-1 ve BG-2 için absorpsiyon ve emisyon spektrumlarının kesişiminden hesaplanan bant aralığı değerleri ise sırasıyla, 2,44 eV ve 2,33 eV`dir. Bant aralığı, bir yarıiletken boyanın, DSSC uygulamalarına uygunluğunu tek başına belirlemez fakat çok önemli bir parametredir. Molar absorpsiyon katsayısı (ϵ) ile birlikte, boya ile yapılan DSSC`nin kısa devre akımına (J_{sc}) direk etkisi vardır. Önceki bölümlerde de belirtildiği gibi, güneş spektrumun en yüksek yoğunluğa sahip olduğu bölge 500-900 nm arasındır. Yani, DSSC uygulamalarında kullanılacak bir boya için ideal bant aralığı, yaklaşık 1,2-2,4 eV arasındır. BG-1 ve BG-2 için hesaplanan molar

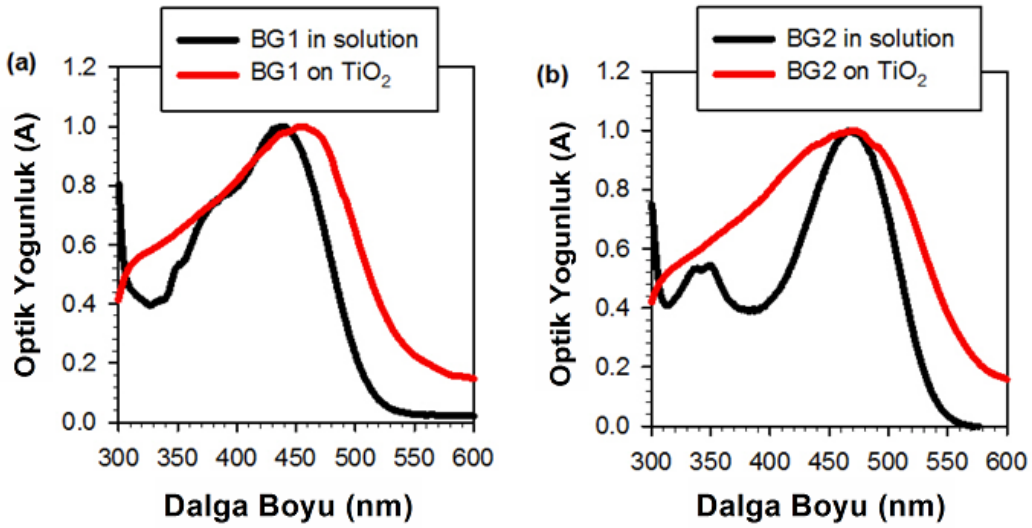
soğurma katsayısı değerleri ise sırasıyla $71000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ve $73000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 'dir. Standart boya olarak kullanılan Z907 isimli, rutenyum türevi boyanın molar absorpsiyon katsayısı $12300 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 'dir (Gao et al., 2008). Z907 ile karşılaştırdığımızda, BG-1 ve BG-2'nin molar absorpsiyon katsayıları oldukça iyi değerlerdir.



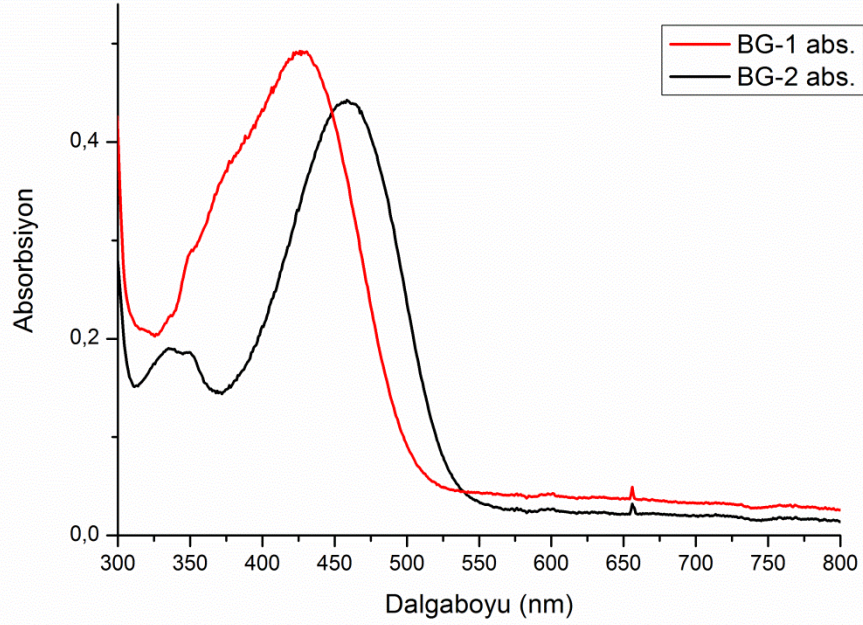
Şekil 3.2.1.1.1 BG-1 `ye ait absorpsiyon ve emisyon spektrumları



Şekil 3.2.1.1.2 BG-2 `ye ait absorpsiyon ve emisyon spektrumları



Şekil 3.2.1.1.3 (a) BG-1 ve (b) BG-2`nin TiO₂ üzerindeki absorpsiyon spektrumları



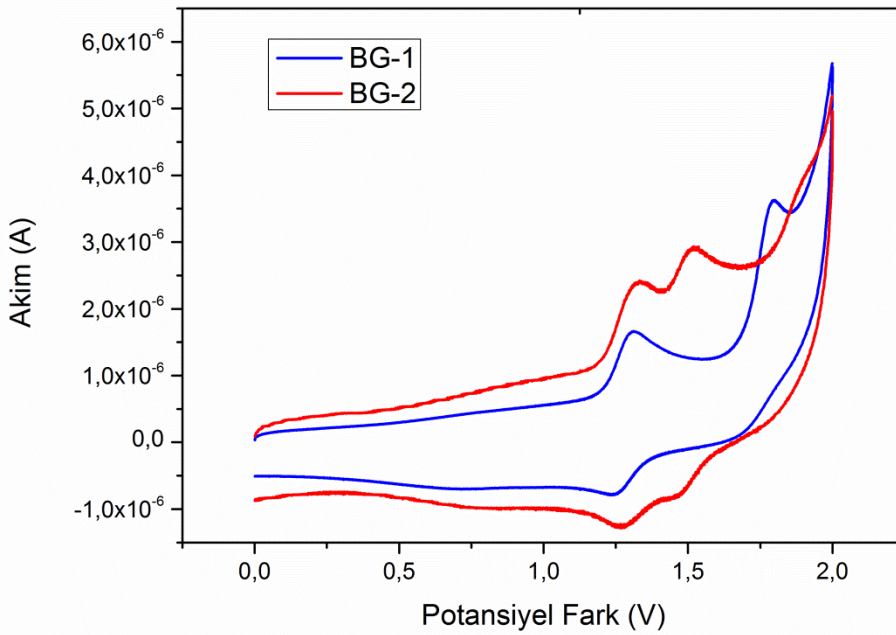
Şekil 3.2.1.1.4 BG-1 ve BG-2`nin absorpsiyon spektrumlarının karşılaştırması

Şekil 3`te, BG-1 ve BG-2`ye ait, HOMO ve LUMO enerji seviyelerindeki elektron dağılımları gösterilmektedir. Bu hesaplamalar, Hyperchem ile yarı teorik AM1 eşitliği kullanılarak yapılmıştır. Hesaplamalar sonucunda, her iki boyada da HOMO`lar, karbazol ve tiyofen zinciri üzerinde bulunurken; LUMO`lar, tiyofen köprüsü üzerinde ve elektron çekici özelliği bulunan siyanoakrilik asit üzerinde yer aldığı tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlar, boyaların ışık ile uyarıldığında, üzerlerindeki donör (karbazol ve tiyofen) ve akseptör (siyano akrilik asit) grupları arasında bir yük transferi olduğunu göstermektedir. Boyaların optik özellikleri Tablo1`de özetlenmiştir.

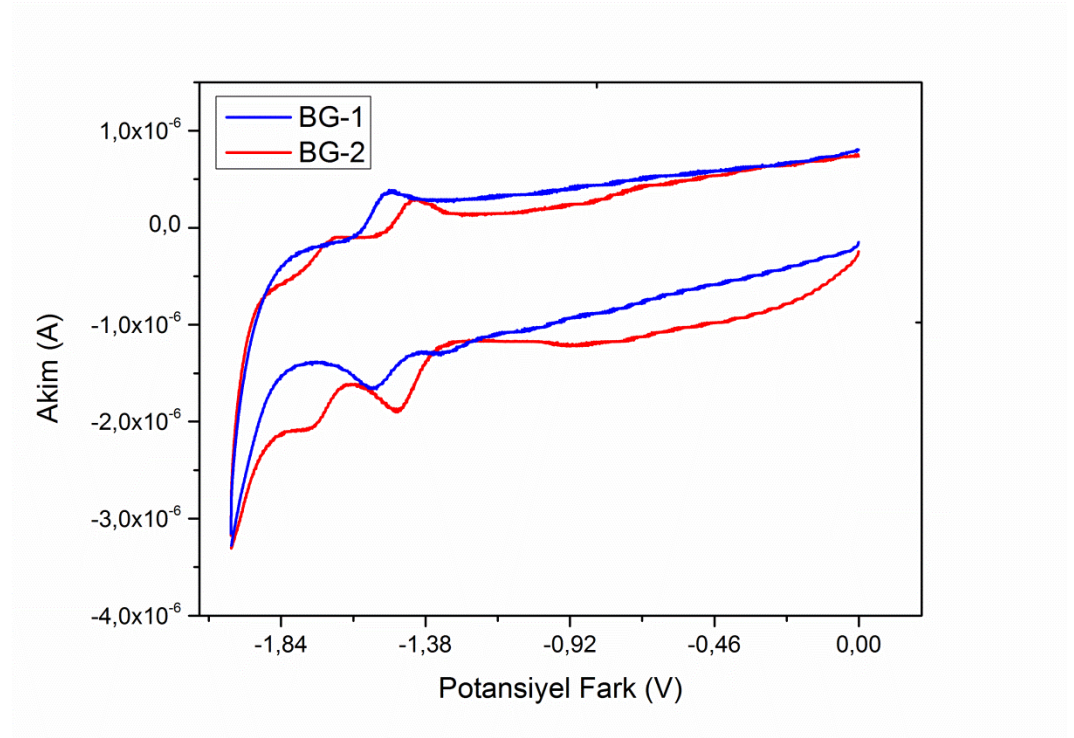
3.2.1.2. Elektrokimyasal analizler

BG-1 ve BG-2 boyalarının her ikisi de, ikişer yükseltgenme pikine sahiptir. İki molekülün de, karbazol üzerinden gerçekleşen birinci yükseltgenme pikleri, 1,27 V`ta, ikinci yükseltgenme pikleri ise, BG-1 için 1,76 V`ta; BG-2 için ise 1,48 V`ta gözlenmiştir. BG-2`de fazladan bulunan bir tiyofen grubu, ikinci yükseltgenme potansiyelinin düşmesini sağlamıştır. Diğer taraftan, indirgenme piklerine baktığımızda, BG-1 ve BG-2 boyalarının indirgenme piklerinin sırasıyla,

1,30 V ve 1,44 V`ta geldiği görülmektedir. Bu indirgenmeler, boyalar üzerinde bulunan siyanoakrilik asit grupları üzerinden gerekleŖmiŖtir. BG-2 zerindeki, elektron verici özellik gösteren tiyofen grubu nedeniyle, siyanoakrilik asit üzerindeki elektron yoğunluğu BG-1`deki siyanoakrilik asitten daha fazladır. Bu nedenle daha dŖk bölgede bir pik gözlenmektedir. Döngüsel voltametri alıŖmalarından sonra, elde edilen indirgenme ve yükseltgenme piklerinin onset değerleri kullanılarak, boyaların HOMO ve LUMO enerji seviyeleri hesaplanmıŖtır. BG-1 ve BG-2`nin indirgenme potansiyelleri kullanılarak hesaplanan LUMO enerji seviyeleri, sırasıyla, -3,22 V ve -3,33 V`tur. DSC uygulamalarında, verimli bir yük transferi için, kullanılan boyanın LUMO`su ile TiO_2 `nin iletkenlik bandı arasında en az 0,5 V`luk bir fark olması gerekmektedir (Barea et al., 2010). BG-1 ve BG-2 için farklar, sırasıyla 0,98 V ve 0,89 V`tur. Bu nedenle, her iki boyanın da bu açıdan DSC uygulamalarına uygun boyalar olduğu görülmektedir. Boyaların LUMO enerji seviyelerinin ise, verimli bir yük transferi için, elektrolitte bulunan redoks çiftinin, redoks potansiyeli ile arasında yine en az 0,5 V`luk bir fark olmalıdır. BG-1 ve BG-2`nin her ikisinin de hesaplanan LUMO enerji seviyeleri, -5,66 V` tur ve I/I_3^- `nin redoks potansiyeli (-4,85) ile fark, 0,81 V` tur. Bu durumda, her ki boyanın LUMO enerji seviyelerinin de DSC uygulamaları için uygun olduğu söylenbilir.



Şekil 3.2.1.2.1 BG-1 ve BG-2`ye ait döngüsel voltammogram (pozitif tarama)



Şekil 3.2.1.2.2 BG-1 ve BG-2`ye ait döngüsel voltammogram (negatif tarama)

Tablo 3.2.1.2.1BG-1 ve BG-2`e optik ve elektrokimyasal parametreler

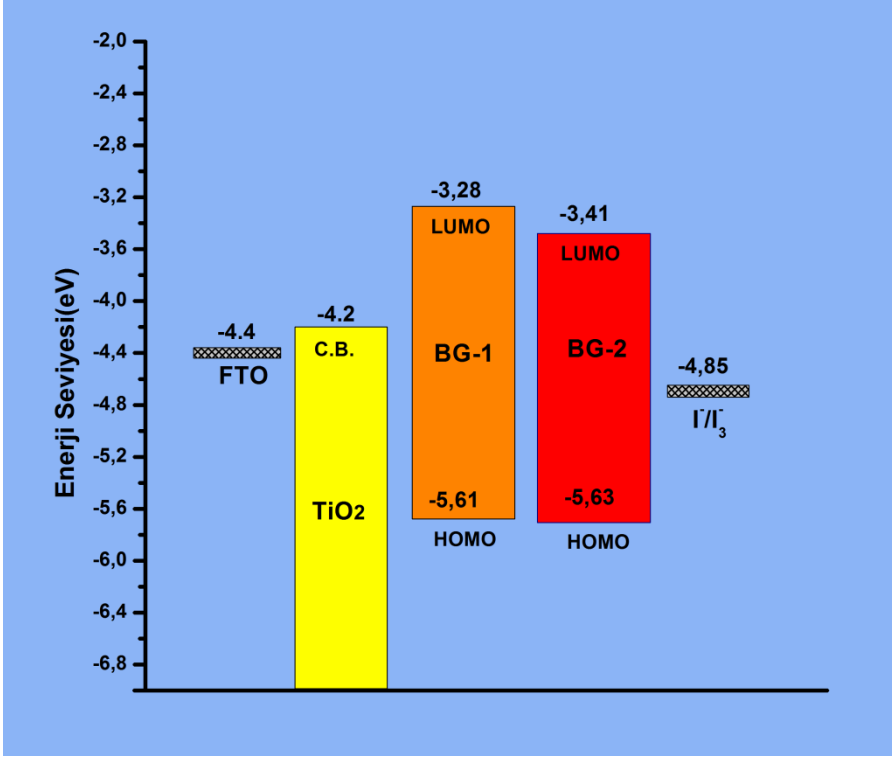
Boya	λ_{abs}^a /nm	ϵ / $M^{-1}cm^{-1}$	λ_{em}^b /nm	E_{0-0}^c /(eV)	E_{ox} /V	E_{red} /V	E_{LUMO}^d /eV	E_{HOMO}^d /eV
BG-1	438	71000	585	2.44	+0,44 +1.22	-1,11	-3,28	-5,61
BG-2	468	73200	589	2.33	+1,23 +1.5	-0,95	-3,41	-5,63

a UV-Vis absorpsiyon ölçümleri $CHCl_3$ içinde alınmıştır.

b Fluoresans ölçümleri $CHCl_3$ içinde alınmıştır.

c Bant aralığı (E_{0-0}), absorpsiyon ve emisyon spektrumlarının kesişiminden hesaplanmıştır.

d HOMO ve LUMO enerji seviyeleri döngüsel voltammetri ölçümleriyle belirlenen yarı pil potansiyelleri kullanılarak ile hesaplanmıştır.



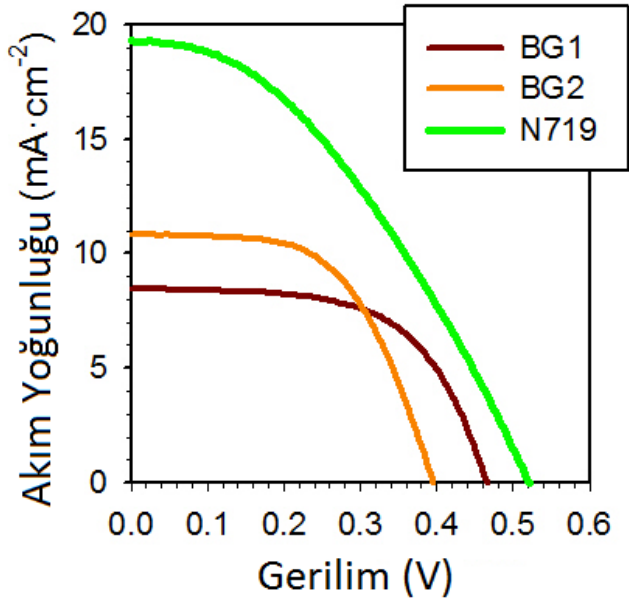
Tablo 3.2.1.2.2 BG-1 ve BG-2'nin enerji seviyelerini gösteren enerji diyagramı

3.2.2. Boya ile duyarlaştırılmış fotovoltaik hücrenin üretimi

Hücreler, 2.3. bölümünde açıklanan prosedürle üretilmiştir. Çalışmalarda 1 cm² boyutunda hücreler üretilmiştir. Fotovoltaik hücrelerde, çalışma elektrotu olarak mezopoz nanokristal yapılı TiO₂ kaplı FTO cam elektrot kullanılmıştır. Üretilen elektrotlar, 0,5 µM'lık BG-1, BG-2 ve N719'un asetonitril: tert-bütanol (1:1) çözeltilerine daldırılıp ve gece boyu bekletilmiştir. Süre sonunda, çözeltilerden çıkartılan elektrotlar, çözücüyle yıkanmıştır. Diğer taraftan ise, heksakloroplatinik asitin termal indirgenmesi ile platin kaplı sayıcı elektrotlar hazırlanmıştır. Çalışmalarda DSC'ler, daha önceden söylendiği gibi, sandviç yapıda üretilmiştir. 50µm kalınlığındaki Surlyn-1702 kullanılarak çalışma elektrotu ve sayıcı elektrot birleştirilmiştir. Daha sonra, 3-metoksipropiyonitril içinde 0,6M N-metil-N'-propilimidazolyumiyodür (PMII), 0,1 M LiI, 0,05 M I₂, 0,5 M 4-tert-bütilpiridin (TBP) ile hazırlanan elektrolit, sayıcı elektrolit üzerine açılan delikten enjekte edilmiştir. Son olarak ise, analizler için leylim ile kontak noktaları hazırlanmıştır.

3.2.3. Fotovoltaik performans parametreleri

BG-1, BG-2 ve çalışmalarda standart boya olarak kullanılan N719 ile üretilen fotovoltaik hücrelerin I-V ölçümleri şekil.3.2.3.1`te gösterilmiştir. Ayrıca, sonuçlar tablo.3.2.3.1`de özetlenmiştir. Standart şartlar altında, N719 referansı ile yapılan hücreden %3,90`lık bir güç dönüşüm verimi elde edilirken, BG-1`le üretilen hücre, 8,47 mA/cm² `lık bir kısa devre akım yoğunluğu (J_{sc}) ve 0,47 V`luk bir açık devre gerilimi (V_{oc}) ile %2,39`luk bir güç dönüşüm verimi vermiştir. BG-1 ve BG-2`nin absorpsiyon spektrumlarına bakıldığında BG-2`nin görünür bölgede daha fazla soğurma yaptığını söylemiştik. Bu nedenle BG-2`den daha yüksek bir akım elde edilmiştir. Fakat verimler karşılaştırıldığında ise, her iki boyadan da benzer enerji dönüşüm verimleri elde edilmiştir. Bunun nedeni, BG-1 ile yapılan hücreden, BG-2`ninkine göre daha yüksek gerilim elde edilmesidir. Literatürde hücrelerden elde edilen gerilimleri açıklayabilmek için boyalardaki elektron ömürlerini karşılaştırmak ya da enjekte edilen yük miktarını belirlemek gibi farklı yöntemler vardır (Miyashita et al., 2008, Barea et al., 2010). Rutenyum türevi boyalar için göz ardı edilebilse de organik boyaların kullanıldığı güneş hücrelerinde katyon boya üzerinden gerçekleşen rekombinasyon, enerji dönüşüm verimini etkileyen önemli bir faktördür (Barea et al., 2010). Diğer bir taraftan da, farklı organik boyalar ile yapılan çalışmalarda π -köprüsü uzunluğu arttıkça, TiO₂ yüzeyine adsorblanan boya molekülleri arasında daha fazla mesafe olmaktadır (Maridano et al., 2009). Bu da π - köprüsü uzun boyaların, TiO₂ yüzeyine bağlandıktan sonra bükülmesine olanak verir ve boyaların HOMO seviyeleri, TiO₂`ye yaklaşır. Bu durumda, yükseltgenmiş boyaya bir geri elektron transferi ihtimali artar (Bisquert et al., 2009). BG-2 boyasının π - köprüsü, BG-1 boyasınınkinden bir tiyofen fazladır. Bu nedenle BG-2 boyasıyla yapılan hücrede, TiO₂`nin iletkenlik bandı ile boyanın HOMO enerji seviyesi arasında daha fazla rekombinasyon gerçekleşir ve bu nedenle hücreden elde edilen gerilim BG-1`den daha düşüktür. Grubumuzun, Prof. Dr. Juan Bisquert ve grubu ile BG-1 ve BG-2 boya kullanılarak yaptığı elektrokimyasal empedans spektroskopisi çalışmalarıyla da BG-2 boyasıyla üretilen hücrede, BG-1`le üretilene göre daha fazla rekombinasyon gerçekleştiği belirlenmiştir (Barea et al., 2010).



Şekil 3.2.3.1 BG-1, BG-2 ve N719'a ait I-V eğrileri

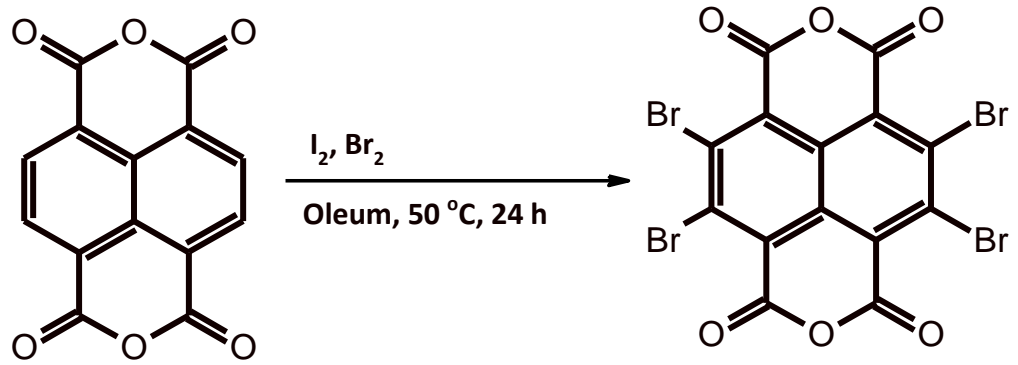
Tablo 3.2.3.1 BG-1, BG-2 ve N719'a ait fotovoltaik performans parametreleri

Dye	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF	η (%)
BG-1	0.47	8.47	0.60	2.39
BG-2	0.40	10.90	0.57	2.48
N719	0.52	19.30	0.38	3.90

4. OGP UYGULAMASINDA AKSEPTÖR OLARAK TASARLANAN YARIİLETKENİN SENTEZİ VE ORGANİK GÜNEŞ HÜCRESİ UYGULAMALARI

4.1.1. 2,3,6,7-tetrabromonaftalene-1,4,5,8-tetrakarbonsilik Asit dianhidrit sentezi

1,4,5,8-naftalen tetrakarbonsilik asit dianhidrit (5 g, mmol), buz banyosunda soğutulan 100 mL'lik iki boyunlu balon içindeki, 40 mL oleum (H_2SO_4 , SO_3) üzerine eklendi. Reaksiyon karışımı üzerine, I_2 (g, mmol) eklendi ve bir süre karıştırıldıktan sonra, Br_2 (mL, mmol) şırınga yardımı ile damla damla eklendi. Daha sonra, reaksiyon balonunun sıcaklığı $50^\circ C$ 'ye çıkartıldı ve 24 saat boyunca karıştırıldı. Reaksiyon sonlandıktan sonra, ham ürün, 250 mL buzlu su üzerine dikkatlice eklendi ve sarı çökelek elde edildi. Sarı çökelek, süzgeç kağıdı ile alınıp, bol saf su ile yıkanarak nötralize edildi ve sarı renkli ürün elde edildi. Elde edilen ürün, herhangi bir saflaştırma işlemi uygulanmadan, daha sonraki aşamalarda kullanıldı.



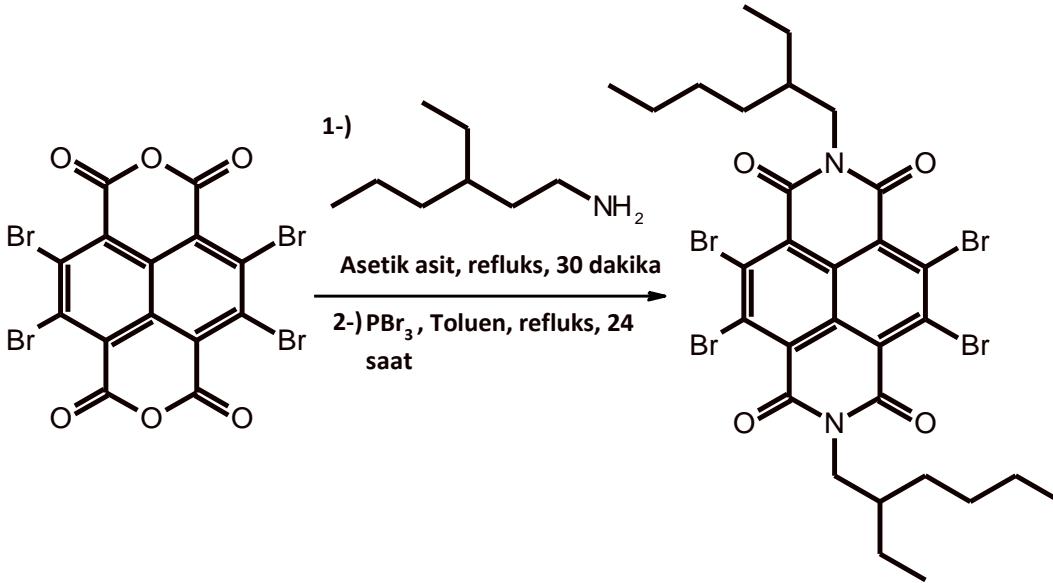
4.1.2. N,N'-bis(2-etilhekzil) 2,3,6,7-tetrabromonaftalene diimit sentezi

N,N'-bis(2-etilhekzil) 2,3,6,7-tetrabromonaftalene diimit sentezi, Gao ve arkadaşları tarafından geliştirilen sentez metodu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. (Gao et al., 2007).

1.aşama: 2,3,6,7-tetrabromonaftalene-1,4,5,8-tetrakarbonsilik asit dianhidrit (3,0 g; 5,1 mmol) ve 2-etilhekzilamin (4 mL, 24 mmol), 50 mL asetik asit içinde $120^\circ C$ 'de, argon altında karıştırıldı. Yaklaşık 30 dakika sonra,

karışımın rengi soğan kabuğuna dönmeye başladığında reaksiyon bitirildi. Oda sıcaklığına soğutulan karışım, 250 mL soğuk su içine döküldü ve oluşan çökelek süzgeç kağıdı ile alındı. Daha sonra, 200 mL saf su ve 200 mL petrol eteri ile yıkanan çökelek, kurutuldu.

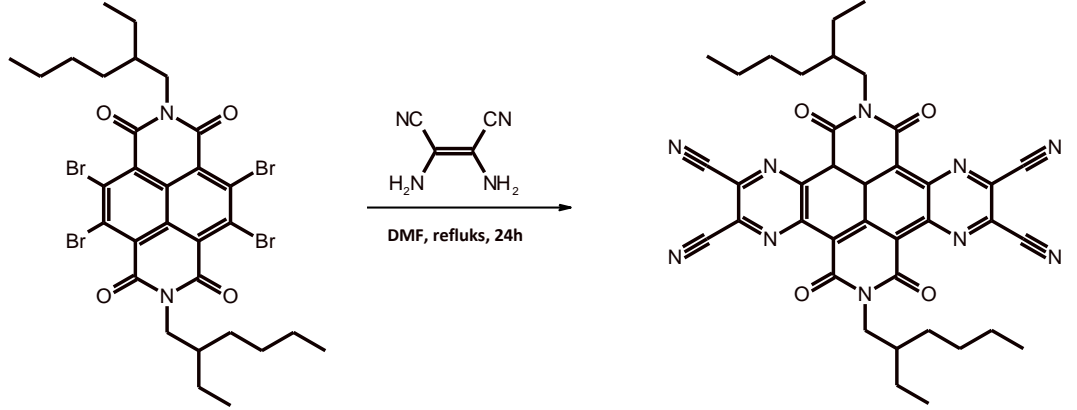
II. aşama: I. aşamada elde edilen ham ürün (2,8 g) ve PBr_3 (2 mL, 20 mmol), 100 mL kuru toluene eklendi ve 12 saat, argon altında kaynatıldı. Reaksiyon sonunda, oda sıcaklığına soğutulan karışım üzerine, 250 mL su eklendi ve 3×150 mL toluen ile ekstraksiyon yapıldı. Daha sonra, organik fazdaki çözücü, vakum altında uzaklaştırıldı. Elde edilen ham ürün, etanol/su karışımı ile kristallendirildi ve sarı renkte saf ürün elde edildi. (Verim: %45) 1H NMR (400 MHz $CDCl_3$) 7.80 (s, 2 C-H), 7.55 (d, 1 C-H), 7.46 (d, 2 C-H), 7.45 (d, 2 C-H), 7.20 (d, 1 C-H), 7.15 (d, 2 C-H), 6.90 (d, 2 C-H), 1.44 (s, 18 C-H)



4.1.3. 2,9-bis(2-etilhekzil)-1,3,8,10-tetraokso-1,2,3,8,9,10-heksahidro-pirazino[2,3-f]kinoksalino[5,6,7,8-lmin]-3,8-fenantirolin-5,6,12,13-tetrakarbonitril sentezi

N,N' -bis(2-etilhekzil) 2,3,6,7-tetrabromonaftalene diimit (1 g, 1,2 mmol) ve diaminomaleonitril (0,27 g, 2,4 mmol), 50 mL DMF içinde, 24 saat boyunca

kaynatıldı. Daha sonra, karışımın çözücüsü, vakum altında uzaklaştırıldı. Ham ürün, kolon kromatografisi tekniği kullanılarak, silika-jel kolonda, kloroform:hekzan (1:3) ile saflaştırıldı. Mor renkli saf ürün elde edildi. (Verim: %35) Ürünün atmosfer şartlarında bozunması nedeniyle, NMR'da analizi gerçekleştirilememiştir. TOF-MS: M^+ : 694,5762.



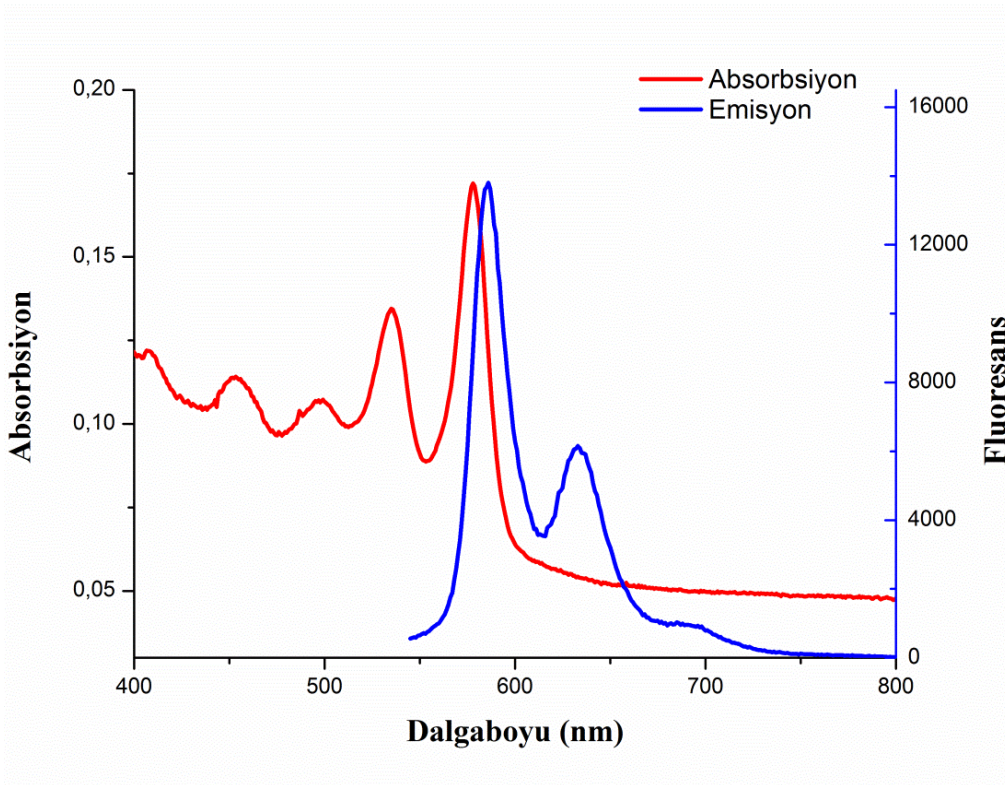
4.2. CN4NDI EH'la Organik Fotovoltaik Hücre Uygulamaları

4.2.1. Optik ve elektrokimyasal çalışmalar

Sentezlenen bileşiklerin, absorpsiyon ve emisyon spektrumları, sırasıyla, Analytic Jena S600UV spektrofotometre ve Edinburg Instruments FLS920 floresans spektrofotometre cihazları kullanılarak, CH₂Cl₂ fazında yapılan ölçümlerle elde edilmiştir. Elektrokimyasal özellikler ise CH Instruments marka potansiyostat ile döngüsel voltametri tekniği kullanılarak belirlenmiştir. Sistemde, sayıcı elektrot (CE) olarak platin tel, çalışma elektrotu (WE) olarak camsı karbon ve referans elektrot (RE) olarak da gümüş elektrot kullanılmıştır. Ölçümlerde, asetonitrilde hazırlanmış 0,1M tetrabutylamonyumhekzaflorofostat (TBAPF₆), destek elektrot olarak kullanılmıştır. Tarama hızı ise 0,1 V/s'dir. HOMO ve LUMO enerji seviyelerini hesaplamak için kullanılan iç referans, Ferrosen/Ferrosenium redoks çiftinin yarı pil potansiyeli, 0,40 V olarak belirlenmiştir.

4.2.1.1. Optik analizler

Şekil 1`de CN4NDI EH`ye ait, CH_2Cl_2 fazında alınmış absorpsiyon ve emisyon spektrumları görülmektedir. CN4NDI EH ile naftalen diimit türevlerinin karakteristik absorpsiyon ve emisyon bandları elde edilmiştir. CN4NDI EH`nin, CHCl_3 fazındaki maksimum absorpsiyon ve emisyon dalga boyu, sırasıyla, 577 nm ve 586 nm`dir. Naftalen diimit boyalarının absorpsiyon maksimumları 370-380 nm civarındadır. CN4NDI EH boyasının üzerinde bulunan iki tane pirazin grubu sayesinde, π - konjügasyon arttırılmıştır ve absorpsiyon bandı 600 nm`ye kadar genişlemiştir. CN4NDI EH için absorpsiyon ve emisyon spektrumlarının kesişiminden hesaplanan bant aralığı değeri, 2,14 eV`dir. OGP uygulamalarında, donör ve akseptörün enerji seviyeleri açısından uyumlu olması gerekmektedir.

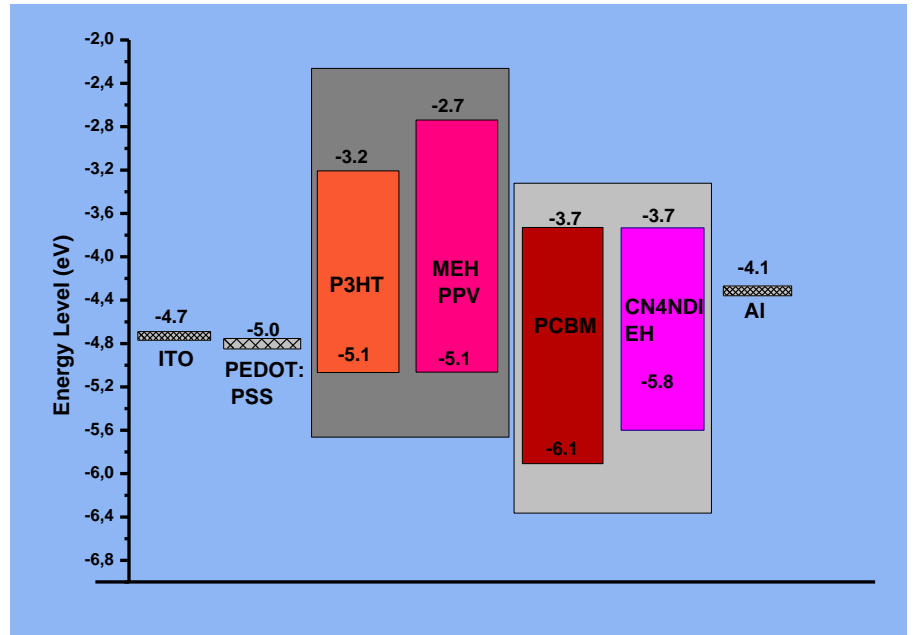


Şekil 4.2.1.1.1 CN4NDI EH`ye ait absorpsiyon ve emisyon spektrumları

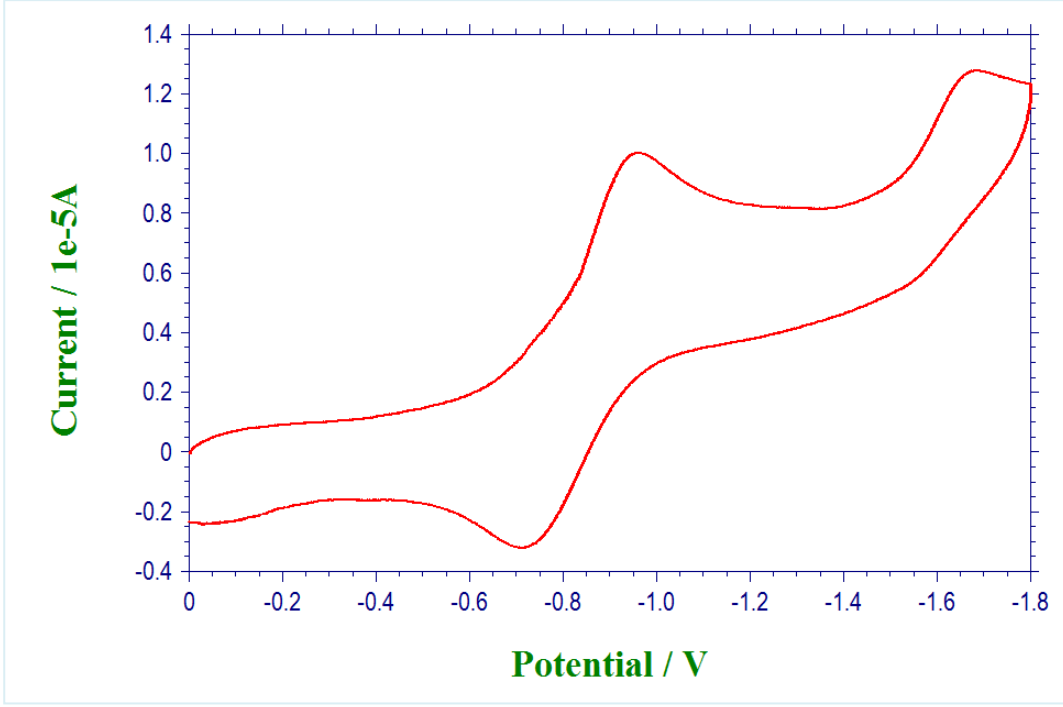
4.2.1.2. Elektrokimyasal analizler

Yapılan döngüsel voltammetri analizlerinde CN4NDI EH molekülünün, -0,96 V ve -1,67 V`ta iki tersinir indirgenme piki tespit edilmiştir. n-tipi bir

yarıiletken olan molekül, çalışma aralığımızda bir yükseltgenme pikine sahip değildir. İndirgenme pikleri, CN4NDI EH üzerindeki siyano gruplarına aittir. Siyano gruplarının ikisi, birinci indirgenmede, diğer ikisi de ikinci indirgenmede elektron almaktadır. Döngüsel voltammetri çalışmalarından sonra, elde edilen birinci indirgenme pikinin onset değeri kullanılarak, boyanın LUMO enerji seviyesi hesaplanmıştır. CN4NDI EH'nin hesaplanan LUMO enerji seviyesi, -3,70 V'tur. OSC uygulamalarında, verimli bir yük transferi için, donör ve akseptörün LUMO'sunun uyumlu olması gerekmektedir. Ayrıca akseptörün LUMO enerji seviyesine uygun iş fonksiyonuna sahip bir metal veya uygun iletkenlik bandına sahip bir yarıiletken oksit bulunması gerekir. CN4NDI EH'nin LUMO enerji seviyesi, OSC uygulamalarında en sık kullanılan akseptör olan, PCBM ile aynıdır. Bu nedenle, CN4NDI EH'nin enerji seviyeleri açısından OSC uygulamalarına uygun bir akseptör molekül olduğu söylenebilir.



Şekil 4.2.1.2.1 Enerji diagramı: CN4NDI EH ve diğer güneş hücresi materyallerinin enerji seviyeleri



Şekil 4.2.1.2.2 CN4NDI EH molekülünün döngüsel voltammogramı

Tablo 4.2.1.2.1 CN4NDI EH'nin optik ve elektrokimyasal özellikleri

Boya	λ_{abs}^a /nm	λ_{em}^b /nm	E_{0-0}^c /(eV)	E_{ox} /(V)	E_{red} /(eV)	E_{LUMO}^f /(eV)	E_{HOMO}^d /(eV)
CN4NDI EH	577	586	2.14	-	-0.96 ^d -1,67	-3,68	-5.82

a UV-Vis absorpsiyon ölçümleri CH_2Cl_2 içinde alınmıştır.

b Floresans ölçümleri CH_2Cl_2 içinde alınmıştır.

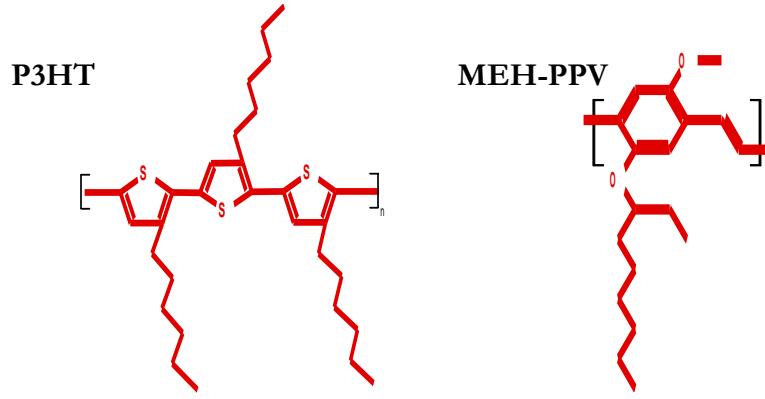
c Bant aralığı (E_{0-0}), absorpsiyon ve emisyon spektrumlarının kesişiminden hesaplanmıştır.

d HOMO döngüsel voltametri ölçümleriyle belirlenen yarı pil potansiyeli kullanılarak hesaplanmıştır.

f LUMO enerji seviyesi, HOMO enerji seviyesine optik bant aralığı eklenerek belirlenmiştir.

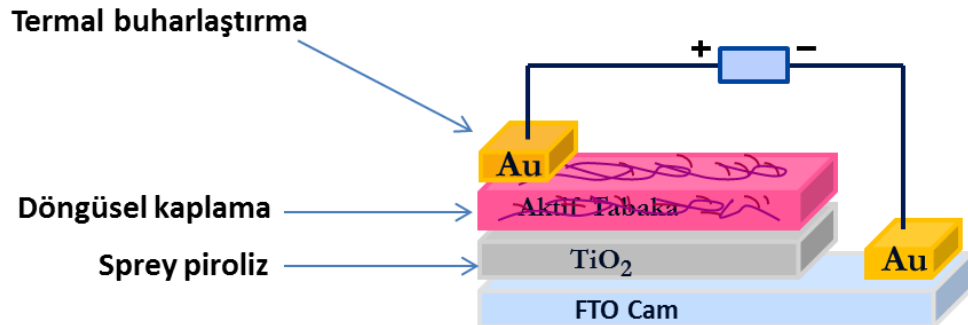
4.2.2. Tersine çevrilmiş ve hacimsel heteroeklemlı güneş hücrelerinin üretimi

Her iki tür güneş hücresi üretiminde de aktif tabakadaki akseptör olarak değişik oranlarda CN4NDI EH kullanılmıştır. Donör olarak ise, tersine çevrilmiş güneş hücrelerinde P3HT; hacimsel heteroeklemlı güneş hücrelerinde ise MEH-PPV kullanılmıştır.



Şekil 4.2.2.1 OSC uygulamalarında donör olarak kullanılan boyaların açık yapıları

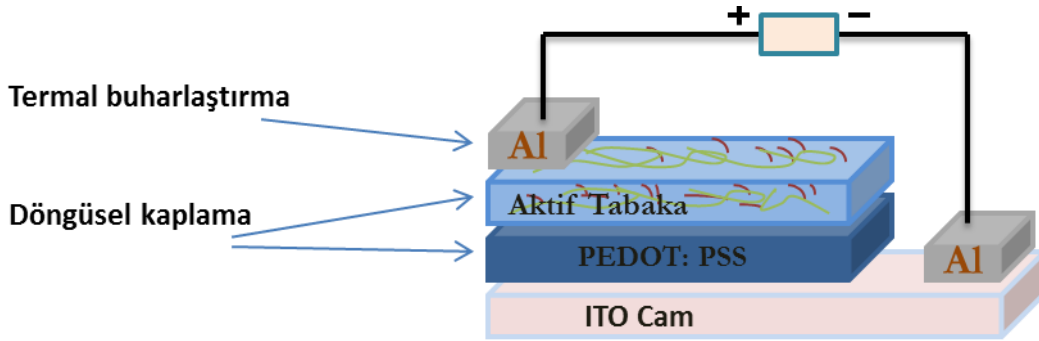
Tersine çevrilmiş güneş hücresi üretimi: Sırasıyla, deterjanlı su, saf su, aseton ve izopropanolle, ultrasonik banyoda 15'er dakika bekletilerek yıkanan FTO cam üzerinde, 40 nm'lik anataz TiO_2 tabakası elde etmek için spreyliz tekniği kullanıldı. 450°C 'ye ısıtılan 2 cm *10 cm'lik FTO cam üzerine, yaklaşık 15 mL 0,1 M'lık Titanyum(IV) izopropoksitin etanol çözeltisi 15-20 cm mesafeden püskürtüldü. Daha sonra elde edilen ince filmler Ambios XP-100 profilometrede analiz edildi ve 40 nm kalınlıkta olduğu tespit edildi. P3HT (wt. %2'lik) ve CN4NDI EH(wt. %2'lik)'in klorobenzen çözeltileri 1:1, 1:2 ve 1:4 oranlarında karıştırılarak elde edilen donör-akseptör çözeltileri, döndürerek kaplama tekniği kullanılarak, TiO_2 tabakasının üzerine kaplandı (yaklaşık 60 nm). Daha sonra oda sıcaklığında, 30 dakika boyunca, 10^{-6} mbar basınç altında çözücülerini uzaklaştırılan filmler üzerine, termal buharlaştırma tekniği kullanılarak, 30 nm kalınlığında altın kontak elektrotları kaplandı ve hücre üretimi tamamlandı.



Şekil 4.2.2.2 tersine çevrilmiş güneş hücresi şeması

Hacimsel heteroeklemler güneş hücresi: Sırasıyla, deterjanlı su, saf su, aseton ve izopropanolle, ultrasonik banyoda 15'er dakika bekletilerek yıkanan

FTO cam üzerinde, döndürerek kaplama tekniği kullanılarak, 1000 rpm hızla yaklaşık 90 nm kalınlığında PEDOT-PSS tabakası kaplandı. Daha sonra, 30 dakika boyunca 10^{-6} mbar basınç altında çözücü uzaklaştırıldı. Elde edilen PEDOT-PSS filminin üzerine yine döndürerek kaplama tekniği kullanılarak, MEH-PPV (wt. %2'lik) ve CN4NDI EH(wt. %2'lik)'in klorobenzen çözeltileri 1:1, 1:2 ve 1:4 oranlarında karıştırılarak elde edilen donör-akseptör çözeltileri kaplandı (yaklaşık 60 nm). Bu işlemten sonra, oda sıcaklığında, 30 dakika boyunca, 10^{-6} mbar basınç altında çözücülerini uzaklaştırılan film üzerine, termal buharlaştırma tekniği kullanılarak, 50 nm kalınlığında alüminyum kontak elektrotları kaplandı ve hücre üretimi tamamlandı.

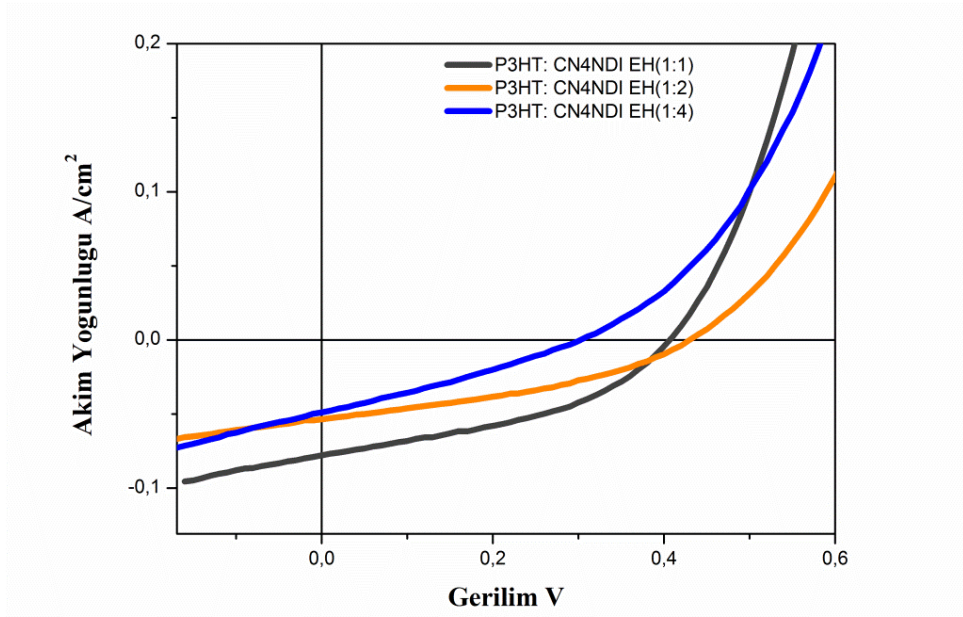


Şekil 4.2.2.3 Hacimsel heteroeklemlı güneş hücre simim şeması

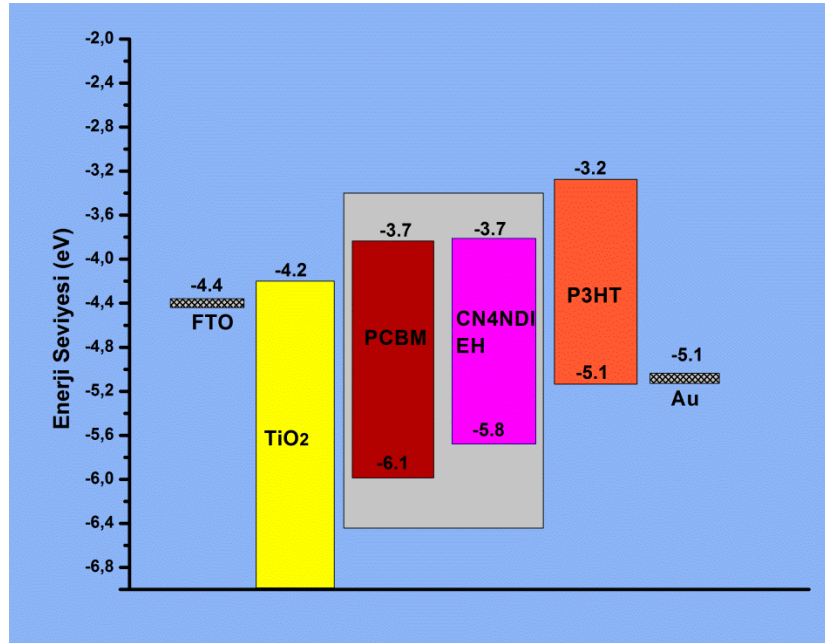
4.2.3. Tersine çevrilmiş ve hacimsel heteroeklem güneş hücrelerinin fotovoltajik performans parametreleri

Tersine çevrilmiş güneş hücresi: Üretilen hücrelerden, standart şartlar altında (AM 1,5) elde edilen fotovoltajik performans parametreleri tablo.1'de gösterilmiştir. Üretilen hücrelerden kayda değer bir sonuç elde edilememiştir. Denemeler sonucunda en yüksek verim, donör-akseptör oranı 1:1 olarak hazırlanan hücreden elde edilmiştir (%0,013). OSC'inde, aktif tabakada bulunan donör ve akseptör malzemelerin, enerji seviyeleri ve morfolojik olarak birbiriyle uyumlu olması gerekmektedir (Chen et al., 2012). OSC uygulamalarında, donör ve akseptörün LUMO enerjilerinin uyumu daha çok I_{sc} 'ye etki ederken; donörün HOMO'su ile akseptörün LUMO'su arasındaki fark OSC'nin V_{oc} 'ni belirlemektedir. Şekil. 2'deki enerji diyagramına baktığımızda, CN4NDI EH ve PCBM'in LUMO enerji seviyeleri eşittir. Bu durumda, CN4NDI EH'nin LUMO

enerji seviyesinin, donör olarak kullanılan, P3HT'nin LUMO enerji seviyesiyle uyumludur. Bu durumda, yeterli bir elektron enjeksiyonun, enerjetik açıdan mümkün olduğu görülmektedir. Diğer taraftan, donörün HOMO enerji seviyesi ve CN4NDI EH'nin LUMO enerji seviyesi arasındaki fark da P3HT-PCBM çiftininkiyle aynıdır. Bu nedenle, yine enerjetik açıdan bakıldığında, hücreden elde edilecek, V_{oc} değerinin iyi bir seviyede olması beklenmektedir.



Şekil 4.2.3.1 CN4NDI EHE ile üretilen tersine çevrilmiş güneş hücrelerine ait I-V'ler



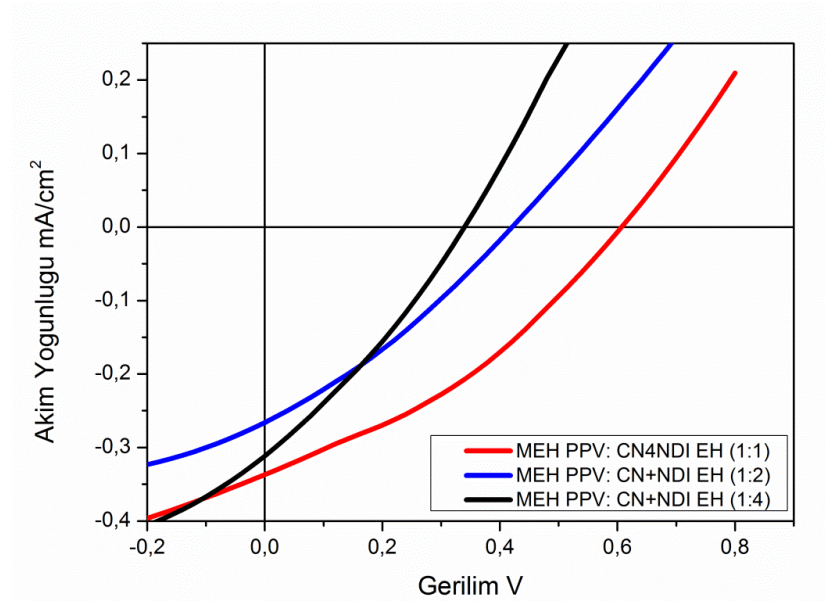
Şekil 4.2.3.2 Tersine çevrilmiş güneş hücresi için enerji diyagramı

Hücrelerden elde edilen dolum faktörleri (FF) içinde en yüksek değer, 0,41 ile 1:1 oranında karışımla üretilen hücreden elde edilmiştir. Bu değer bile, OSC uygulamaları için yetersiz bir değerdir. Dolum faktörünün küçük olması, aktif tabakanın morfolojisinin istenilen seviyede olmadığına bir göstergesidir. Aktif tabakada yeterli bir seviyede enerji transferi oluşabilmesi için donör ve akseptör moleküllerinin birbirleriyle ve kullanılan çözügenle olan fiziksel etkileşimlerinin iyi olması gerekmektedir. Ayrıca aktif tabakada üretilen elektron ve boşlukların elektrotlara iletilmesi için, aktif tabaka içinde adacıkların oluşmaması gerekmektedir. Yani donör ve akseptör ilgili elektrotlara temas etmelidir (Benatti et al.,2006). CN4NDI EH molekülü, düzlemsel bir moleküldür. Üzerindeki uzun alkil zincirlerine rağmen, film fazında CN4NDI EHE molekülleri, kendi aralarında π - π yığılmasına uğramakta ve aktif tabaka üzerinde agregatlar oluşmaktadır. Bu yüzden, hem aktif tabakada, donör olarak kullanılan P3HT ile etkileşimi azalmaktadır hem de oluşan adacıklar nedeniyle tuzak etkisi yapmaktadır. Hücrelerden elde edilen, V_{oc} değerleri (300-410 mV arası) ortalamasının altında değerler olmasına rağmen asıl düşüş, tuzak etkisi nedeniyle, I_{sc} (0,05- 0,08 A arası) değerlerinde gerçekleşmiştir. Deniz Aykut tarafından yapılan atomik güç mikroskopu (AFM) çalışmalarında, P3HT-CN4NDI EH'in 1:1, 1:2, 1:4 karışımlarının ince filmlerine ait görüntülerden, CN4NDI EH miktarı arttıkça, RMS değerlerinin artışı ve yüzeyde oluşan adacıkların büyüdüğü görülmektedir.

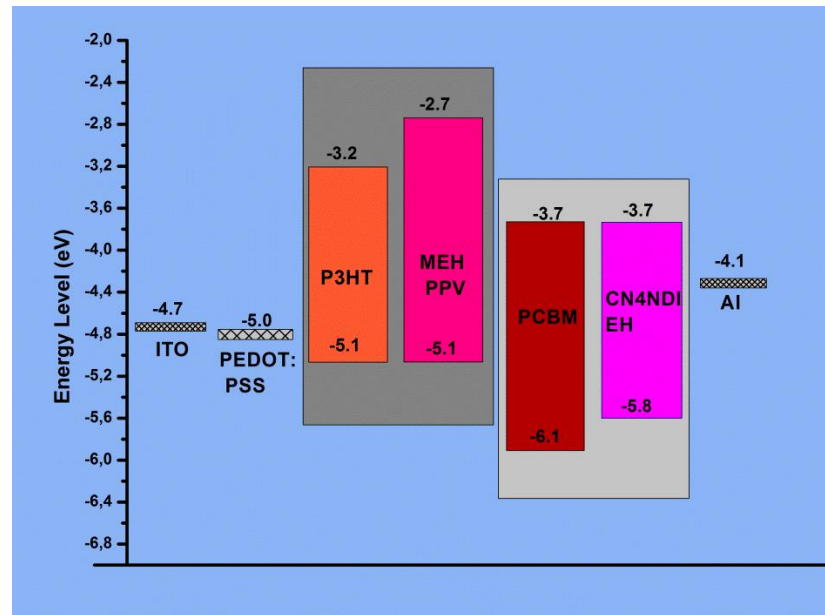
Sonuç olarak, CN4NDI EH molekülünün enerji seviyeleri, invetersine çevrilmişgüneş hücrelerinde P3HT ile verimli bir cihaz üretimi için uygun olmasına rağmen, düzgün bir morfoloji elde edilememesi nedeniyle, çok düşük verimler elde edilmiştir.

Hacimsel heteroeklem güneş hücresi: Üretilen hücrelerden standart şartlar altında (AM 1,5) elde edilen fotovoltaiik performans parametreleri tablo.1`de gösteriştir. Hacimsel fotovoltaiik hücre denemelerinden de, tersine çevrilmiş hücrelerdeki gibi, düşük enerji dönüşüm verimleri elde edilmiştir. En yüksek verim, yine donör-akseptör oranı 1:1 olarak hazırlanan hücreden elde edilmiştir (%0,074). Şekil.3`e bakıldığında donör olarak kullanılan, MEH-PPV polimerinin HOMO ve LUMO enerji seviyelerinin de, P3HT gibi, yüksek I_{sc} ve V_{oc} elde etmek için uygun olduğu görülmektedir. Fakat hücrelerden elde edilen, dolum

faktörleri (0,32-0,37) ve I_{sc} (0,26-0,33) oldukça düşük değerlerdedir. Yapılan AFM çalışmalarıyla elde edilen görüntüler ile yapılan analizlerde, CN4NDI EH oranının artışıyla aktif tabaka üzerindeki adacık boyutlarının büyüdüğü tespit edilmiştir. Bu sonuçlar ışığında, tersine çevrilmiş güneş hücresinde bahsedildiği gibi, morfolojiden kaynaklanan nedenlerden dolayı enerji dönüşüm verimleri bir önceki hücre yapısına göre daha iyi olmasına rağmen, yetersiz kalmaktadır.



Şekil 4.2.3.3 Hacimsel heteroeklem güneş hücresi için I-V eğrileri



Şekil 4.2.3.4 Hacimsel heteroeklem güneş hücresi için enerji diagram

Tablo 4.2.3.1 Tersine çevrilmiş ve hacimsel heteroeklem güneş hücrelerinin fotovoltaik performans parametreleri

Aygit	I_{sc} (mA/cm²)	V_{oc} (mV)	FF	I_{MPP} (mA/cm²)	V_{MMP} (mV)	h(%)
P3HT: CN4NDI-EH						
1:1	0.078	410	0.41	0.046	280	0.013
1:2	0.054	430	0.37	0.032	270	0.0080
1:4	0.048	300	0.29	0.027	160	0.0040
MEH PPV: CN4NDI-EH						
1:1	0,33	600	0,37	0,20	360	0,074
1:2	0,26	420	0,32	0,17	200	0.034
1:4	0,30	340	0,33	0,17	200	0,033

5. SONUÇ

5.1. Grup Boyalar (BG-501, BG-502, BG-503)

- BG-501, BG-502, BG-503 ve çalışmalarda standart boya olarak kullanılan Z907 ile üretilen fotovoltaiik hücrelerin I-V ölçümleri alınmıştır.

- Standart şartlar altında (AM 1.5), Z907 referansı ile yapılan hücreden %4,20'lik bir güç dönüşüm verimi elde edilirken, BG-501'le üretilen hücre, 7,46 mA/cm² 'lık bir kısa devre akım yoğunluğu (J_{sc}) ve 0,56 V'luk bir açık devre gerilimi (V_{oc}) ile %2,49'luk bir güç dönüşüm verimi vermiştir.

- Aynı şartlar altında, BG-502'le üretilen hücre ise, 8,40 mA/cm² 'lık bir kısa devre akım yoğunluğu (J_{sc}) ve 0,66 V'luk bir açık devre gerilimi (V_{oc}) ile %3,18'lik bir güç dönüşüm verimi vermiştir.

- BG-503'ten ise, standart şartlar altında, , 8,6 mA/cm² 'lık bir kısa devre akım yoğunluğu (J_{sc}) ve 0,57 V'luk bir açık devre gerilimi (V_{oc}) ile % 3,56'lık bir güç dönüşüm verimi elde edilmiştir.

- BG-502'nin üzerindeki uzun oktil zinciri, elektrolit ile TiO₂ yüzeyi arasında bir bariyer oluşturarak teması engellemektedir. Böylece, BG-502 ile yapılan hücre, BG-501'le yapılarına göre daha yavaş yük rekombinasyonuna ve dolayısıyla daha yüksek elektron enjeksiyona sahip olmuştur.

- Uzun oktil zinciri sayesinde, BG-502 moleküllerinin TiO₂ yüzeyindeki agregasyonu azaltılmıştır. Bu sayede boya molekülleri arasında π - π yığılımından kaynaklanan kendi kendine sönmüleme olayı daha az gerçekleşmektedir ve bu da verime olumlu etki etmiştir.

- BG-503, üzerindeki bulunan fazladan tiyofen nedeniyle BG-502'ye göre daha geniş bir absorpsiyon bandına sahiptir. Absorpsiyon spektrumundaki bu özellik, güneş hücresi denemelerinde, diğer iki boyadan daha yüksek bir kısa devre akım yoğunluğu elde edilmesini sağlamıştır.

- Diğer taraftan, BG-503'ün açık devre gerilimi (0,57 V) , BG-502 (0,66 V)'ye göre daha düşük kalmaktadır. Fakat dolun faktörünün, BG-502'den oldukça yüksek olması bu açığı kapatmaktadır ve bu sayede BG-503 ile yapılan hücreden daha yüksek güç elde edilebilmektedir.

- Grubumuz tarafından, 2010 yılında sunulan, bu tez kapsamında sentezlenen BG-501 ve BG-502 malzemeleri kullanılarak yapılan çalışmanın bir kısmını oluşturan elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) çalışmaları sonucunda da TiO_2 /boya/elektrolit ara yüzeyinde, oktil gruplarından kaynaklanan bir yük transfer direnci artışının, BG-502 ile yapılan hücrenin V_{oc} değerini yaklaşık 100mV yükselttiği belirlenmiştir. (Zafer et al. 2010)

- BG-501 ve BG-502 ile üretilen hücrelere ait IPCE spektrumlarından, BG-501 ile üretilen hücrenin, 435 nm`de %27`lik bir verime sahip olduğu görülmektedir.

- BG-502 ile üretilen hücrenin ise 430 nm`de %38`lik bir verime sahip olduğu görülmektedir.

- IPCE sonuçlarının, fotovoltaiik verilerle uyumlu bir biçimde, BG-502 ile üretilen hücrede, daha iyi yük enjeksiyonu ve daha düşük rekombinasyon olduğunu göstermektedir.

5.2. II. Grup Boyalar (BG-1, BG-2)

- BG-1, BG-2 ve çalışmalarda standart boya olarak kullanılan N719 ile üretilen fotovoltaiik hücrelerin I-V ölçümleri alınmıştır.

- Standart şartlar altında, N719 referansı ile yapılan hücreden %3,90`lık bir güç dönüşüm verimi elde edilirken, BG-1`le üretilen hücre, 8,47 mA/cm^2 `lık bir kısa devre akım yoğunluğu (J_{sc}) ve 0,47 V`luk bir açık devre gerilimi (V_{oc}) ile %2,39`luk bir güç dönüşüm verimi vermiştir.

- BG-1 ve BG-2`nin absorpsiyon spektrumlarına bakıldığında BG-2`nin görünür bölgede daha fazla soğurma yaptığı belirlenmiştir. Bu nedenle BG-2`den daha yüksek bir akım elde edilmiştir.

- Verimler karşılaştırıldığında ise, her iki boyadan da benzer enerji dönüşüm verimleri elde edilmiştir. Bunun nedeni, BG-1 ile yapılan hücreden, BG-2`ninkine göre daha yüksek gerilim elde edilmesidir.

- Organik boyaların kullanıldığı güneş hücrelerinde katyon boya üzerinden gerçekleşen rekombinasyon, enerji dönüşüm verimini etkileyen önemli bir faktördür (Barea et al., 2010). Diğer bir taraftan da, farklı organik boyalar ile yapılan çalışmalarda π -köprüsü uzunluğu arttıkça, TiO_2 yüzeyine adsorblanan

boya molekülleri arasında daha fazla mesafe olmaktadır (Maridano et al., 2009). Bu da π - köprüsü uzun boyaların, TiO_2 yüzeyine bağlandıktan sonra bükülmesine olanak verir ve boyaların HOMO seviyeleri, TiO_2 'ye yaklaşır. Bu durumda, yükseltgenmiş boyaya bir geri elektron transferi ihtimali artar (Bisquert et al., 2009). BG-2 boyasının π - köprüsü, BG-1 boyasınınkinden bir tiyofen fazladır. Bu nedenle BG-2 boyasıyla yapılan hücrede, TiO_2 'nin iletkenlik bandı ile boyanın HOMO enerji seviyesi arasında daha fazla rekombinasyon gerçekleşir ve bu nedenle hücreden elde edilen gerilim BG-1'den daha düşüktür.

- Grubumuzun, Prof. Dr. Juan Bisquert ve grubu ile BG-1 ve BG-2 boyları kullanılarak yaptığı elektrokimyasal empedans spektroskopisi çalışmalarıyla da BG-2 boyasıyla üretilen hücrede, BG-1'le üretilene göre daha fazla rekombinasyon gerçekleştiği belirlenmiştir (Barea et al., 2010).

5.3. CN4NDI EH'nin Akseptör Olarak Kullanıldığı Güneş Hücresi Uygulamaları

Tersine çevrilmiş güneş hücresi uygulaması :

- Hücrelerden, standart şartlar altında (AM 1,5) en iyi sonucu %0,013'lük enerji dönüşüm verimi ile donör-akseptör oranı 1:1 olarak hazırlanan aygıt vermiştir.

- Optik ve elektrokimyasal analizler sonucunda, CN4NDI EH'in LUMO enerji seviyesinin, PCBM'in LUMO (-3,70 eV) enerji seviyesiyle eşit olduğu tespit edilmiştir. Bu sonuca göre, CN4NDI EH'nin LUMO enerji seviyesinin, donör olarak kullanılan, P3HT'nin LUMO enerji seviyesiyle uyumlu olduğu ve CN4NDI EH'nin, donörden akseptöre yeterli bir elektron enjeksiyonununun gerçekleşmesi için uygun bir p-tipi malzeme olduğu belirlenmiştir.

- Diğer taraftan, hücreden elde edilen, V_{oc} değerleri 300 mV ile 410 mV arasındadır. Donörün (P3HT) HOMO enerji seviyesi ve CN4NDI EH'nin LUMO enerji seviyesi arasındaki fark da P3HT-PCBM çiftininkiyle aynı olmasına rağmen, V_{oc} 'ler daha düşük kalmıştır.

- Hücrelerden elde edilen dolum faktörleri (FF) içinde en yüksek değer, 0,41 ile 1:1 oranında karışımla üretilen hücreden elde edilmiştir. OSC uygulamalarında dolum faktörünün küçük olması, aktif tabakanın morfolojisinin OSC uygulamaları

için kötü olduğunu göstermektedir. CN4NDI EH moleküllerinin düzlemsel yapısı nedeniyle film fazında kendi aralarında π - π yığılmasına uğramakta ve aktif tabaka üzerinde agregatlar oluşmaktadır. Bu yüzden, hem aktif tabakada, donör olarak kullanılan P3HT ile etkileşimi azalmaktadır hem de oluşan adacıklar nedeniyle tuzak etkisi yapmaktadır.

- Hücrelerden elde edilen, V_{oc} değerleri (300-410 mV arası) ortalamanın altında değerler olmasına rağmen asıl düşüş, tuzak etkisi nedeniyle, I_{sc} (0,05- 0,08 A arası) değerlerinde gerçekleşmiştir.

- Grubumuzda yapılan atomik güç mikroskopu (AFM) çalışmalarında, P3HT-CN4NDI EH'in 1:1, 1:2, 1:4 karışımlarının ince filmlerine ait görüntülerden, CN4NDI EH miktarı arttıkça, RMS değerlerinin artışı ve yüzeyde oluşan adacıkların büyüdüğü görülmektedir.

- Sonuç olarak, CN4NDI EH molekülünün enerji seviyeleri, tersine çevrilmiş güneş hücrelerinde P3HT ile verimli bir cihaz üretimi için uygun olmasına rağmen, düzgün bir morfoloji elde edilememesi nedeniyle, çok düşük verimler elde edilmiştir.

Hacimsel heteroeklem güneş hücresi:

- Hücrelerden, standart şartlar altında (AM 1,5) en iyi sonucu %0,013'lük enerji dönüşüm verimi ile donör-akseptör oranı 1:1 olarak hazırlanan aygıt vermiştir.

- Yapılan optik ve elektrokimyasal çalışmalar sonucunda, CN4NDI EH'nin LUMO enerji seviyesinin, MEH-PPV polimerinin HOMO ve LUMO enerji seviyeleriyle uyumlu olduğu ve P3HT gibi, yüksek I_{sc} ve V_{oc} elde etmek için enerjistik açıdan uygun bir p-tipi malzeme olduğu belirlenmiştir.

- Fakat üretilen OSC'lerin dolum faktörleri (0,32-0,37) ve I_{sc} (0,26-0,33) değerleri beklenenin altında çıkmıştır.

- Yine Grubumuz tarafından yapılan AFM çalışmalarıyla elde edilen görüntülerle, CN4NDI EH oranının artışıyla aktif tabaka üzerindeki adacık boyutlarının büyüdüğü tespit edilmiştir.

- Bu sonuçlar ışığında, CN4NDI EH'nin n-tipi olarak kullanıldığı hacimsel heteroeklemlili güneş hücrelerinde de morfolojiden kaynaklanan nedenlerden dolayı enerji dönüşüm verimleri tersine çevrilmiş güneş hücresi uygulamalarından daha iyi olmasına rağmen, yetersiz kalmaktadır.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Argazzi R., Bignozzi C. A., Heimer T. A., Castellano F. N. and Meyer G. J.,** 1995, "Long-Lived Photoinduced Charge Separation across Nanocrystalline TiO₂ Interfaces", *J. Am. Chem. Soc.*, 117, 11815.
- Argazzi R., Larramona G, Contado C. and Bignozzi C. A.,** 2003, "Preparation and photoelectrochemical characterization of a red sensitive osmium complex containing 4,4',4''-tricarboxy-2,2':6',2''-terpyridine and cyanide ligands", *J. Photochem. and Photobio. A: Chem*, 164, 15–21.
- Bessho T., Constable E. C., Gratzel M., Redondo A. H., Housecroft C. E., Kylberg W., Nazeeruddin M. K., Neuburger M. and Schaffner S.,** 2008, "An element of surprise efficient copper-functionalized dye-sensitized solar cells", *Chem. Commun.*, 32, 3717–3719.
- Chapin D. M., Fuller C. S. and Pearson G. L.,** 1954, "A New Silicon p-n Junction Photocell for Converting Solar Radiation into Electrical Power ", *J. Appl. Phys.*, 25, 676-677.
- Clifford J. N., Palomares E., Nazeeruddin M. K., Gratzel M., Nelson J., Li X., Long N. J. and Durrant J. R.,** 2004, "Molecular Control of Recombination Dynamics in Dye-Sensitized Nanocrystalline TiO₂ Films: Free Energy vs Distance Dependence", *J. Am. Chem. Soc.*, 126, 5225.
- Clifford J. N., Yahioğlu G., Milgrom L. R. and Durrant, J. R.,** 2002, "Molecular control of recombination dynamics in dye sensitised nanocrystalline TiO₂ films", *Chem. Commun.*, 1260.
- E. Becquerel,** 1839, "Mèmoire sur les effets électriques produits sous l'influence des rayons solaires", *C. R. Acad. Sci. Paris*, 9, 561-567.
- Energy Research Center of the Netherlands (ECN),** P.O. Box 1, Westerduinweg 3, 1755 Petten, ZG, The Netherlands.
- Funaki T., Yanagida M., Onozawa-Komatsuzaki N., Kasuga K., Kawanishi Y. and Sugihara H.,** 2009, "A 2-quinolinecarboxylate-substituted ruthenium (II) complex as a new type of sensitizer for dye sensitized solar cells", *Inorg. Chim. Acta*, 362,2519-2522.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devamı)

- Gao F., Wang Y., Shi D., Zhang J., Wang M., Jing X., Baker R. H., Wang P., Zakeeruddin S. M. and Gratzel M.,** 2008 “Enhance the Optical Absorptivity of Nanocrystalline TiO_2 Film with High Molar Extinction Coefficient Ruthenium Sensitizers For High Performance Dye-Sensitized Solar Cells”, *J. Am. Chem. Soc.*, 130, 10720–10728.
- Gawrys P., Boudinet D., Zagorska M., Djurado D., Verilhac J.-M., Horowitz G., Pe'caud J., Pouget S. and Pron A.,** 2009, “Solution processible naphthalene and perylene bisimides: synthesis, electrochemical characterization and application to organic field effect transistors (ofets) fabrication”, *Syn. Met.*, 159, 1478–1485.
- Grätzel M.,** 2005, “Photovoltaic performance and long-term stability of dye-sensitized mesoscopic solar cells”, *C.R. Chimie*, 9, 578-583.
- Green M. A., Emery K., Hishikawa Y., Warta W. and Dunlop E. D.,** 2013, “Solar cell efficiency tables” *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, 21, 1–11.
- Guo M., Diao P., Ren Y. J., Meng F., Tian H. and Cai S. M.,** 2005, “Photoelectrochemical studies of nanocrystalline TiO_2 co-sensitized by novel cyanine dyes”, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 88, 23.
- H. Zollinger,** 2003, “Color Chemistry: Syntheses, Properties, and Applications of Organic Dyes and Pigments”, Verlag Helvetica Chimica Acta, Zürich, and Wiley-VCH, Weinheim.
- Hagfeldt A. and Graetzel M.,** 1995, “Light-Induced Redox Reactions in Nanocrystalline Systems” *Chem. Rev.*, 95, 49.
- Haque S. A., Handa S., Peter K., Palomares E., Thelakkat M. and Durrant J. R.,** 2005, “Supramolecular Control of Charge Transfer in Dye-Sensitized Nanocrystalline TiO_2 Films: Towards a Quantitative Structure–Function Relationship”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 44, 5740.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devamı)

- Hara K., Kurashige M., Ito S., Shinpo A., Suga S., Sayama K. and Arakawa H.,** 2003, “Novel polyene dyes for highly efficient dye-sensitized solar cells”, Chem. Commun., 252.
- Hara K., Miyamoto K., Abe Y. and Yanagida M.,** 2005 “Electron Transport in Coumarin-Dye-Sensitized Nanocrystalline TiO₂ Electrodes”, J. Phys. Chem. B, 109, 23776.
- Hara K., Sato T., Katoh R., Furube A., Yoshihara T., Murai M., Kurashige M., Ito S., Shinpo A., Suga S. and Arakawa H.,** 2005, “Novel Conjugated Organic Dyes for Efficient Dye-Sensitized Solar Cells”, Adv. Funct. Mater., 15, 246.
- Hara K., Wang Z. S., Sato T., Furube A., Katoh R., Sugihara H., Dan-oh Y., Kasada C., Shinpo A. and Suga S.,** 2005, “Oligothiophene-Containing Coumarin Dyes for Efficient Dye-Sensitized Solar Cells” J. Phys. Chem. B, 109, 15476.
- Hirata N., Lagref J. J., E. Palomares J., Durrant J. R., Nazeeruddin M. K., Gratzel M. and Censo D. Di,** 2004, “Supramolecular Control of Charge-Transfer Dynamics on Dye-sensitized Nanocrystalline TiO₂ Films”, Chem. Eur. J., 10, 595.
- Islam A., Sugihara H., Hara K., Singh L. P., Katoh R., Yanagida M., Takahashi Y., Murata S. and Arakawa H.,** 2000, “New platinum(II) polypyridyl photosensitizers for TiO₂ solar cells”, New J. Chem., 24, 343-345.
- Jayaweera P. M., Palayangoda S. S. and Tennakone K.,** 2001, “Nanoporous TiO₂ solar cells sensitized with iron(II) complexes of bromopyrogallol red ligand”, J. Photochem. and Phtobio. A:Chem., 140, 173–177.
- Kim J. J., Choi H., Lee J. W., Kang M. S., Song K., Kang S. O. and Ko J.,** 2008, “A polymer gel electrolyte to achieve $\geq 6\%$ power conversion efficiency with a novel organic dye incorporating a low-band-gap chromophore”, J. Mater. Chem., 18, 5223.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devamı)

- Kim S., Lim H., Kim K., Kim C., Kang T., Ko M. and Park N.,** 2010, “Synthetic Strategy of Low-Bandgap Organic Sensitizers and Their Photoelectron Injection Characteristics”, *IEEE J. Sel. Top. Quant. Electron.*, 16, 1627.
- Kitamura T., Ikeda, Shigaki M. K., Inoue T., Anderson N. A., Ai X., Lian T. and Yanagida S.,** 2004, “Phenyl-Conjugated Oligoene Sensitizers for TiO₂ Solar Cells”, *Chem. Mater.*, 16, 1806.
- Kuang D., Ito S., Wenger B., Klein C., Jacques-E M., Humphry B. R., Zakeeruddin S. M. and Gratzel M.,** 2006, “High Molar Extinction Coefficient Heteroleptic Ruthenium Complexes for Thin Film Dye-Sensitized Solar Cells”, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 128, 4146-4154.
- Kuphaldt T. R.,** 2007, “Lessons in Electric Circuits, Volume III-Semiconductors”, Fifth Edition, last update July 02.
- Lenzmann F. O. and Kroon J. M.,** 2007, “Recent Advances in Dye-Sensitized Solar Cells” *Adv. Opt.*, 1-10.
- Mann J. R., Gannon M. K., Fitzgibbons T. C., Detty M. R. and Watson D. F.,** 2008, “Optimizing the Photocurrent Efficiency of Dye-Sensitized Solar Cells through the Controlled Aggregation of Chalcogenoxanthylum Dyes on Nanocrystalline Titania Films”, *J. Phys. Chem. C*, 112, 13057.
- Marinado T., Nonomura K., Nissfolk J., Karlsson M. K., Hagberg D. P., Sun L., Mori S. and Hagfeldt A.,** 2009, “How the Nature of Triphenylamine-Polyene Dyes in Dye-Sensitized Solar Cells Affects the Open-Circuit Voltage and Electron Lifetimes”, *Langmuir*, 26 (4), 2592–2598.
- Marszalek M., Haid S., Mishra A., Teuscher J., Moser J. E., Baker R. H., Zakeeruddin S. M., Gratzel M. and Bauerle P.,** 2011, “presentation at 3rd Hybrid and Organic Photovoltaic Conference”, 15–18, May, Valencia, Spain.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devamı)

- Martin A.**, 2002, “Green Photovoltaic principles”, *Physica E* 14, 11-17.
- Mikroyannidis J. A., Suresh P., Roy M. S. and Sharma G. D.**, 2010, “Triphenylamine- and benzothiadiazole-based dyes with multiple acceptors for application in dye-sensitized solar cells”, *J. Power Sources*, 195, 3002.
- Mishra A., Fischer M. K. R. and Buerle P.**, 2009 “Metal-Free Organic Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells: From Structure: Property Relationships to Design Rules”, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2009, 48, 2474–2499.
- Miyashita M. Sunahara K., Nishikawa T., Uemura Y., Koumura N., Hara K., Mori A., Abe T., Suzuki E. and Mori S.**, 2008, “Interfacial Electron-Transfer Kinetics in Metal-Free Organic Dye-Sensitized Solar Cells: Combined Effects of Molecular Structure of Dyes and Electrolytes”, *J. Am. Chem. Soc.*, 130, 17874.
- Onozawa-Komatsuzaki N., Yanagida M, Funaki T., Kasuga K., Sayama K. and Sugihara H.**, 2011, “Near IR dye-sensitized solar cells using a new type of ruthenium complexes having 2,6-bis (quinolin-2-yl) pyridine derivatives, new type of ruthenium complexes having 2,6-bis (quinolin-2-yl) pyridine derivatives”, *Sol. Ene. Mat. & Sol. Cells*, 95, 310-314.
- Onozawa-Komatsuzaki N., Yanagida M, Funaki T., Kasuga K., Sayama K. and Sugihara H.**, 2009, “Near IR sensitization of nanocrystalline TiO₂ with a new ruthenium complex having a 2,6-bis(4-carboxyquinolin-2-yl) pyridine ligand”, *Inorg. Chem Commun.*, 12, 1212-1215.
- Polo A. S., Itokazu M. K. and Iha N. Y. M.**, 2004, “Metal complex sensitizers in dye- sensitized solar cells”, *Coordination Coord. Chem. Rev.*, 248, 1343-1361.
- Sahin C., Ulusoy M., Zafer C., Ozsoy C., Varlikli C., Dittrich T. and Cetinkaya B., Icli S.**, 2010, “The synthesis and characterization of 2-(2'-pyridyl)benzimidazole heteroleptic ruthenium complex: Efficient sensitizer for molecular photovoltaics”, *Dyes and Pigments*. 841, 88–94.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devamı)

- Sivakumar R., Antonium T. M. M. and Anandan S.,** 2009 “Synthesis and characterisation of novel heteroleptic ruthenium sensitizer for nanocrystalline dye-sensitized solar cells”, *J. Photochem. and Photobio. A: Chem*, 208, 154-158.
- Tachibana Y., Moser J. E., Gratzel M., Klug D. R., and Durrant J. R.,** 1996, “Subpicosecond interfacial Charge separation in dye-sensitized nanocrystalline titanium dioxide”, *Journal of Physical Chemistry*, 100, 20056.
- Tang Z. M., Lei T., Jiang K. J., Song Y. L. and Pei J.,** 2010, “Benzothiadiazole Containing D- π -A Conjugated Compounds for Dye-Sensitized Solar Cells: Synthesis, Properties, and Photovoltaic Performances”, *Chem. Asian J.*, 5, 1911.
- Velusamy M., Thomas K. R. J., Lin J. T., Hsu Y. C. and Ho K. C.,** 2005, “Organic Dyes Incorporating Low-Band-Gap Chromophores for Dye-Sensitized Solar Cells”, *Org. Lett.*, 7, 1899.
- Wang Z. S., Cui Y., Dan-oh Y., Kasada C., Shinpo A. and Hara K.,** 2007, “Thiophene-Functionalized Coumarin Dye for Efficient Dye-Sensitized Solar Cells: Electron Lifetime Improved by Coadsorption of Deoxycholic Acid”, *J. Phys. Chem. C*, 111, 7224.
- Wei D.,** 2010, “Dye Sensitized Solar Cells”, *Int. J. Mol. Sci.*, 11, 1103-1113.
- White R. C., Benedetti J. E. , Agnaldo D. G. A., Romão W., Vaz B. G., Eberlin M. N., Carlos R.D. C., Marco A. De P. and Nogueira A. F.,** 2011, “Synthesis, characterization and introduction of a new ion-coordinating ruthenium sensitizer dye in quasi-solid state TiO₂ solar cells”, *J. Photochem. and Photobio. A: Chem*, 222, 185-191.
- Wong H. L., Chris S. K. M., and Chan W. K. and Djuricic A. B.,** 2007, “Efficient photovoltaic cells with wide photosensitization range fabricated from rhenium benzathiazole complexes”, *App. Phys. Lett.*, 90, 81107.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devamı)

- Yu D., Yang Y., Durstock M., Baek J-B., and Dai L.,** 2010, “Soluble P3HT-Grafted Graphene forefficient Bilayer Heterojunction Photovoltaic Devices” Nature Photonics 4,10, 5633–5640.
- Yum J. H., Chen P., Gratzel M. and Nazeeruddin M. K.,** 2008, “Recent Developments in Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells”, Chem-SusChem, 1, 699.
- Zabri H., Odobel F., Altobello S., Caramori S. and Bignozzi C. A.,** 2004, “Efficient osmium sensitizers containing 2,2'-bipyridine-4,4'-bisphosphonic acid ligand”, J. Photochem. and Phtobio. A:Chem., 166, 99-106.
- Zafer C., Gultekin B., Ozsoy C., Tozlu C., Aydin B. and Icli S.,** 2010, “Carbazole-based organic dye sensitizers for efficient molecular photovoltaics”, Solar Energy Materials & Solar Cells, 94, 655.
- Zafer C., Ocakoglu K., Ozsoy C. and Icli S.,** 2009, “Dicationic Bis-imidazolium Molten Salts for Efficient Dye Sensitized Solar Cells: Synthesis and Photovoltaic Properties”, Electrochem. Acta, 54, 5709–5714.
- Zander M. and Franke W. H.,** 1969, “ Uber Carbazolo–carbazole”, Chem. Ber., 102, 2728–2738.
- Zhu W., Wu Y., Wang S., Li W., X. Li, Chen J., Wang Z. S. and Tian H.,** 2011, “Organic D-A- π -A Solar Cell Sensitizers with Improved Stability and Spectral Response”, Adv. Funct. Mater., 21, 756.

ÖZGEÇMİŞ

EĞİTİM BİLGİLERİ

Lisans: Ege Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 2005.

Doktora: Ege Üniversitesi, Güneş Enerjisi Enstitüsü, Enerji Anabilim Dalı, 2013.

YAYINLARI

1. 2010, Eva M. Barea , Ceylan Zafer , **Burak Gültekin**, Banu Aydın, Sermet Koyuncu, Siddik Icli , Francisco Fabregat Santiago , Juan Bisquert, “Quantification of the Effects of Recombination and Injection in the Performance of Dye-Sensitized Solar Cells Based on N-Substituted Carbazole Dyes” J. Phys. Chem. C, 114, 46, 19840–19848,
2. 2009, Ceylan Zafer, **Burak Gültekin**, Cihan Özsoy, Cem Tozlu, Banu Aydın, Siddik İçli, “Carbazole-based organic dye sensitizers for efficient molecular photovoltaics” SOLAR ENERGY MATERIALS AND SOLAR CELLS, 94, 4, 655-661
3. 2009, Sermet Koyuncu, **Burak Gültekin**, Ceylan Zafer, Hakan Bilgili, Mustafa Can, Serafettin Demic, İsmet Kaya, Siddik Icli “Electrochemical and optical properties of biphenyl bridged-dicarbazole oligomer films: Electropolymerization and electrochromism” Electrochimica Acta, 54, 5694-5702
4. 2009, Özlem Seven, Bircan Dindar, **Burak Gültekin** “Microwave-Assisted Synthesis of Some Metal-Free Phthalocyanine Derivatives and a Comparison with Conventional Methods of their Synthesis” TURKISH JOURNAL OF CHEMISTRY, 33, 1, 123-134,

KATILMIŞ OLDUĞU ULUSAL VE ULUSLARARASI KONGRELER

1. 2006, **Burak Gültekin**, Bircan Dindar , Sıddık İçli , “Synthesis of Some Metal-Porphirazine derivatives”, XX. National Chemistry Symposium, Kayseri, Poster Presentation
2. 2009, Ceylan Zafer, **Burak Gultekin**, Cihan Ozsoy, Cem Tozlu, Banu Aydın,Siddik Icli "Carbazole Based Organic Dye Sensitizers for Efficient Molecular Photovoltaics" European Material Research Society (E-MRS), 8-12 June Strasbourg, France, Poster Presentation
3. 2009, Ceylan Zafer, **Burak Gültekin**, Cihan Özsoy, Banu Aydın, Sıddık İçli "Synthesis of Carbazole Derivative Photosensors for DSSC Applications" 23. National Chemistry Symposium, Sivas, Poster Presentation
4. 2010, Banu Aydın, **Burak Gultekin**, Cihan Ozsoy, Ceylan Zafer, Siddik Icli “Investigation Of Electron Transport Properties In Dye Sensitized Solar Cells Based On Carbazole Dyes By Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)” 6th Nanoscience and Nanotechnology Conference (NanoTR6) Izmir Technology Institute (Iztec), 15-18 June 2010, F894.
5. 2010, **Burak Gultekin**, Emre Sefer, Banu Aydın, Sermet Koyuncu, Ceylan Zafer, Siddik Icli “New Donor And Acceptor Dendrimer Molecules As Promising Alternative Materials For Organic Solar Cells” Hybrid And Organic Photovoltaics Conference, Assisi, Italy, 23-27 May 2010.
6. 2009, **Burak Gültekin**, Ceylan Zafer, Cihan Özsoy, Banu Aydın, Sıddık İçli "Organik Fotovoltaik Sistemler için Karbazol Türevi Fotosensörlerin Sentezi ve Uygulamaları" Ulusla Kimya Kongresi, Cumhuriyet Üniversitesi, Sivas

GÖREV ALDIĞI ARAŞTIRMA PROJELERİ

1. “Improvements and Applications of Alternative Energy Production Technologies (Sun, Wind, Biogas, Heat Pumps)” State Planning Organization, 03/DPT/006, 2003-2006

2. “Fabrication of photo-electronic technologies; OLED, OFET.” 2007, 07/DPT/002, Project of DPT

KAZANDIĞI BURSLAR

- **ESF**(European Science Foundation): Prof. Dr. Dirk VANDERZANDE
Hasselt/Belçika 2007 (3 ay)
- **ESF**(European Science Foundation): Prof. Dr. Dirk VANDERZANDE
Hasselt/Belçika 2008 (3 ay)

EKLER

Ek 1 5,10-dihidrokarbazolo[3,4-c] karbazol

Ek 2 N,N`-dimetilkarbazolokarbazol

Ek 3 N,N`-dioktilkarbazolokarbazol

Ek 4 (N,N`-dimetilkarbazolokarbazol- 2-il)-isosiyo-akrilik asit sentezi (BG-501)

Ek 5 (N,N`-dioktilkarbazolokarbazol-2-il)- isosiyo-akrilik asit (BG-502)

3,6-di-tert-bütil-9H-karbazol

Ek 6 3,6-di-tert-bütil-9H-karbazol

Ek 7 (N-tert-butilkarbazol)-4-iyodofenil

Ek 8 2-siyano-3-{5-[4-(3,6-di-tert-bütil-9H-karbazol-9-il)fenil]-2-tienil} akrilik asit (BG-1)

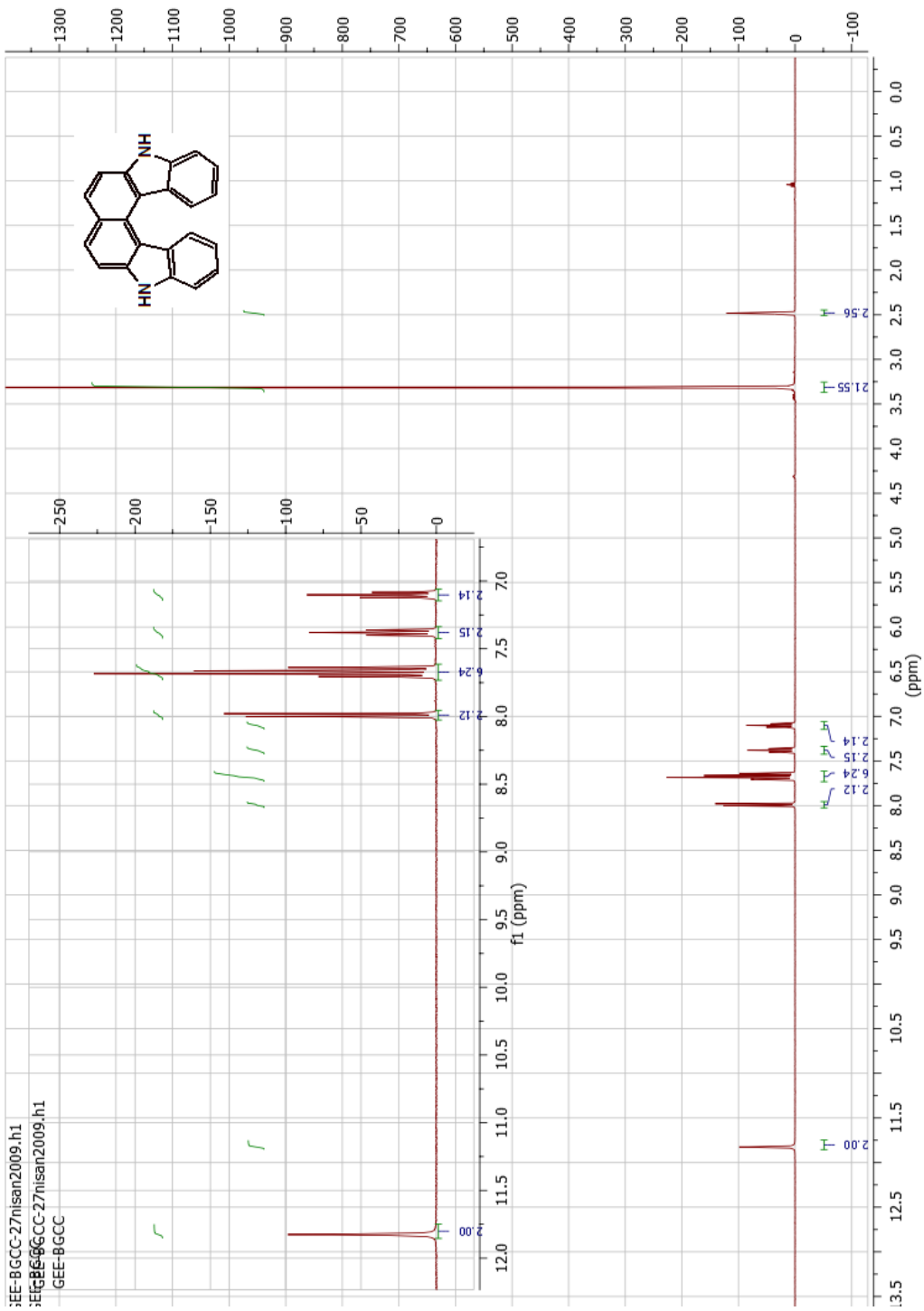
Ek 9 3-{5'-[4-(3,6-di-tert-bütil-9H-karbazol-9-il)fenil]-2,2'-bitiyen-5-il}-2-isosiyoakrilik Asit (BG-2)

Ek 10 N,N`-bis(2-etilhekzil) 2,3,6,7-tetrabromonaftalene Diimit

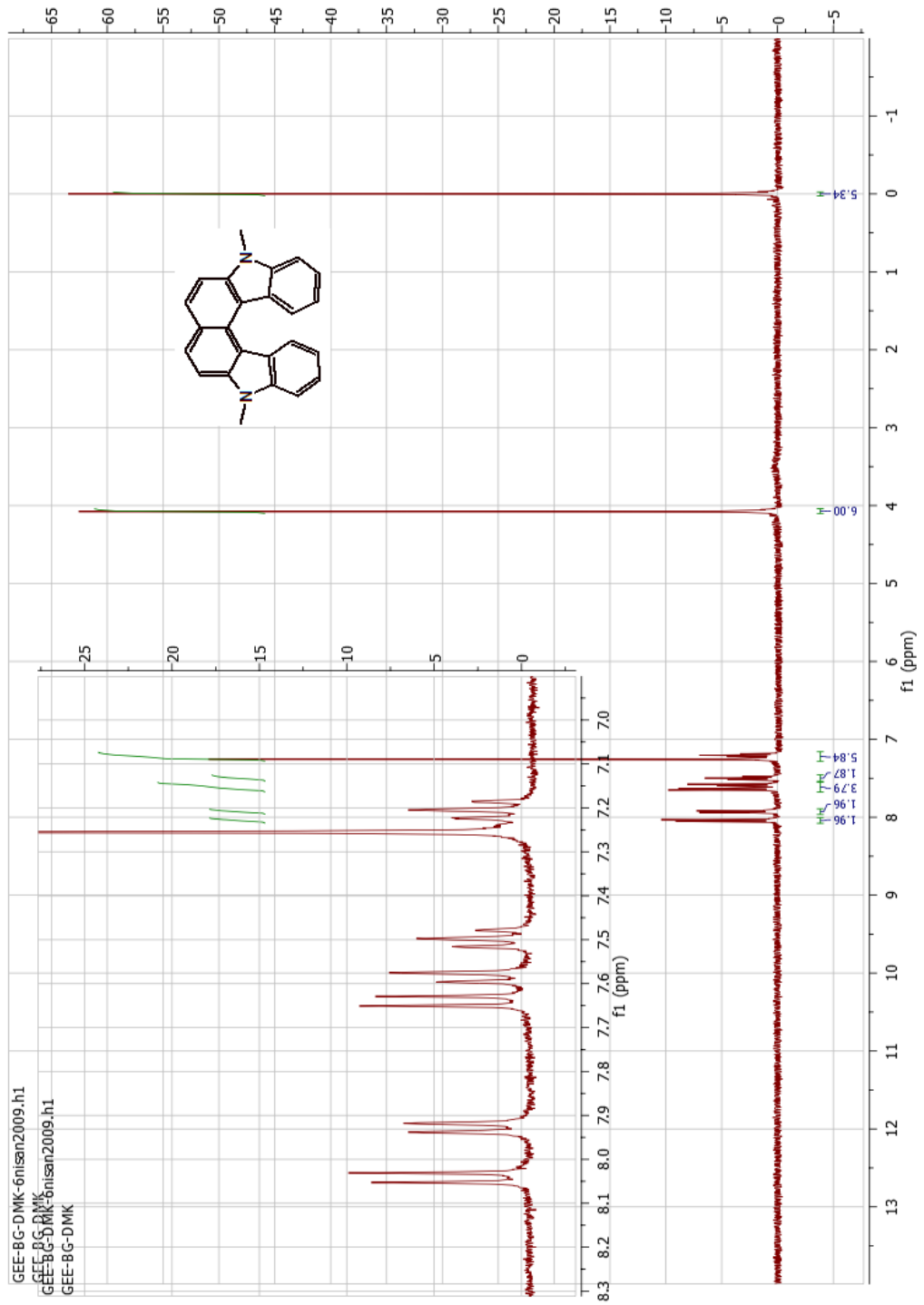
Ek 11 N,N`-bis(2-etilhekzil) 2,3,6,7-tetrabromonaftalene Diimit ¹³C-NMR

Ek 12 CN4NDI EH`ye ait TOF-MS

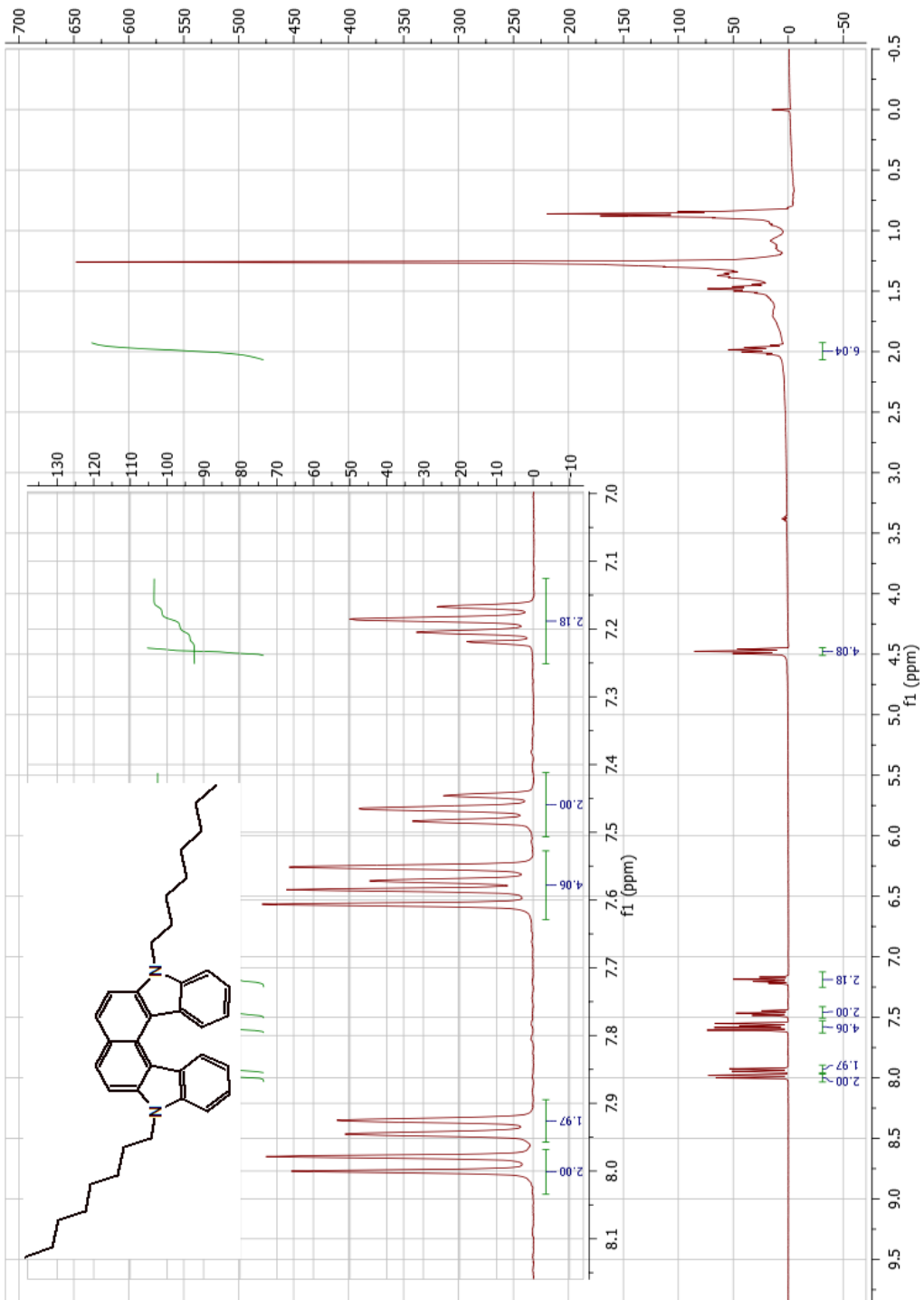
Ek 1 5,10-dihidrokarbazolo[3,4-c] karbazol



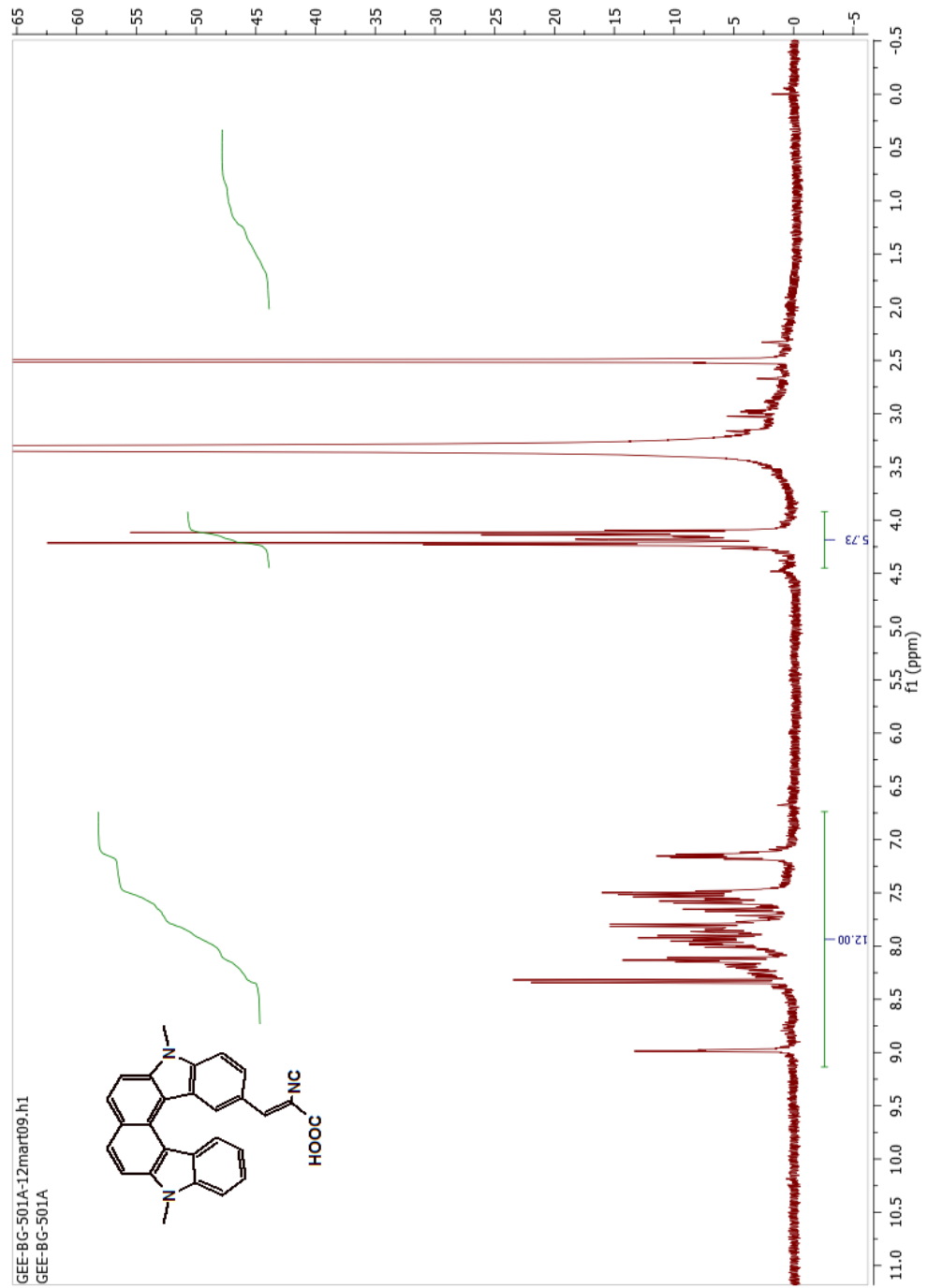
Ek 2 N,N'-dimetilkarbazolokarbazol



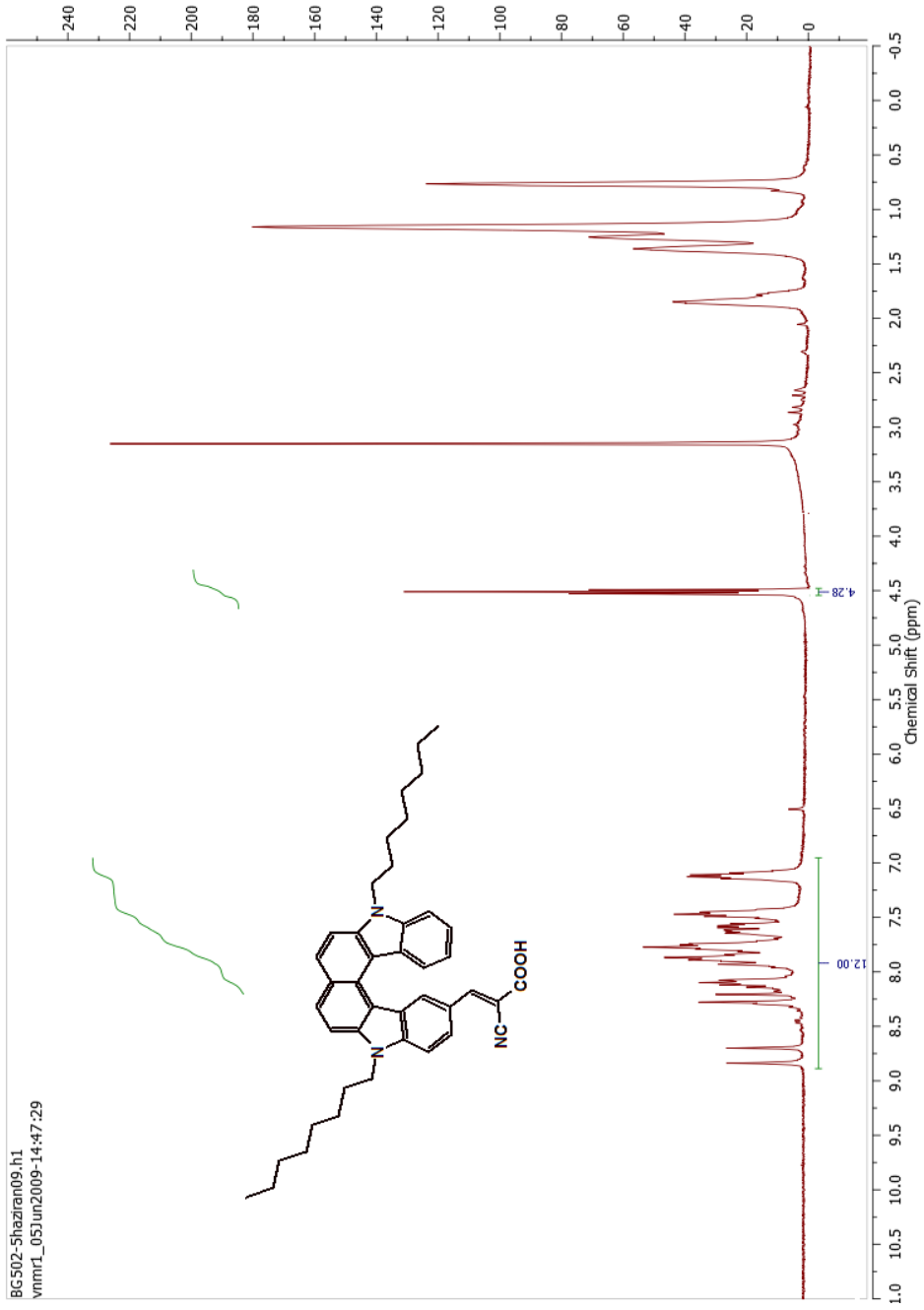
Ek 3 N,N'-dioktilkarbazolokarbazol



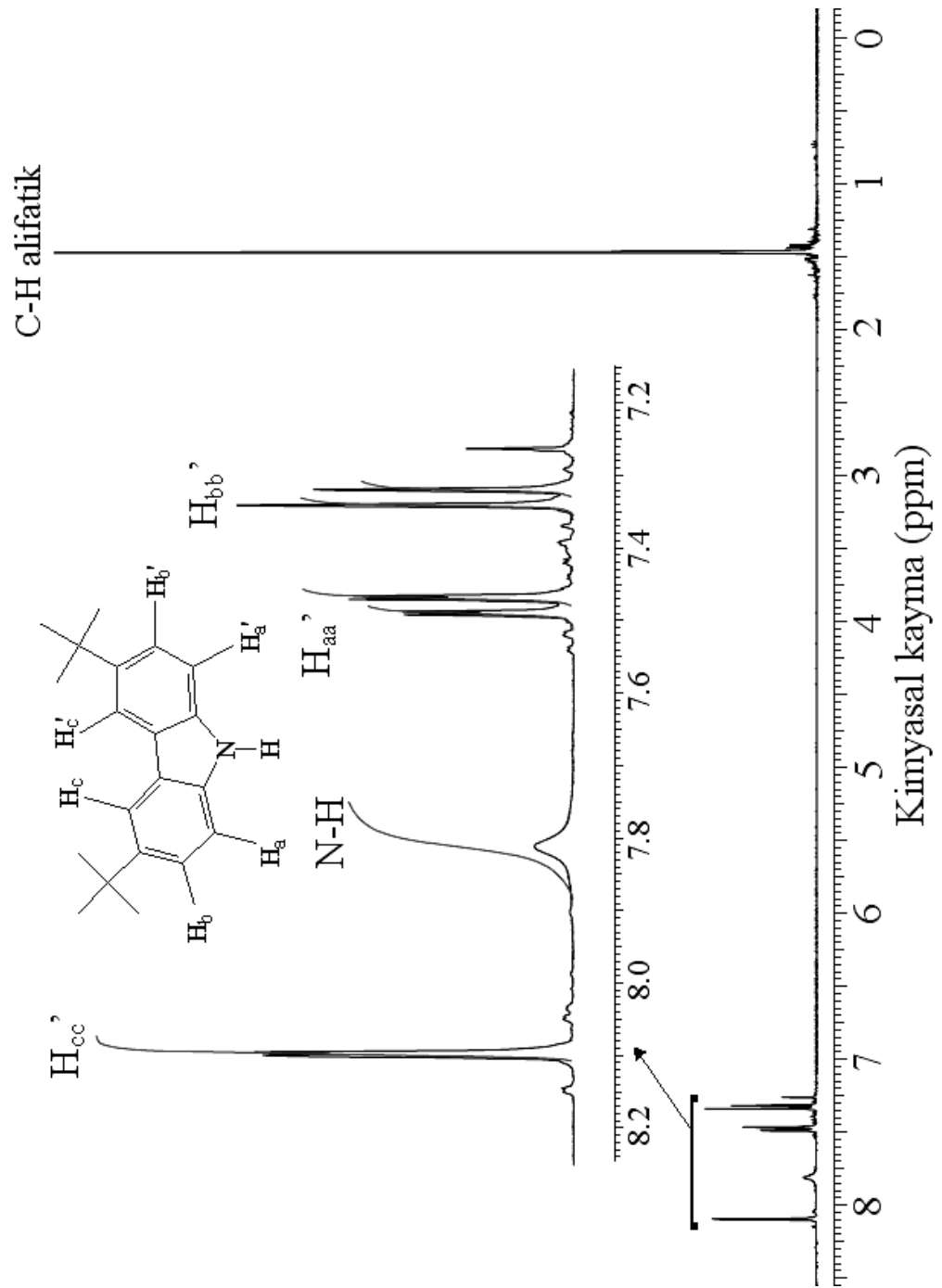
Ek 4 (N,N'-dimetilkarbazolokarbazol- 2-il)-isosiyano-akrilik asit sentezi (BG-501)



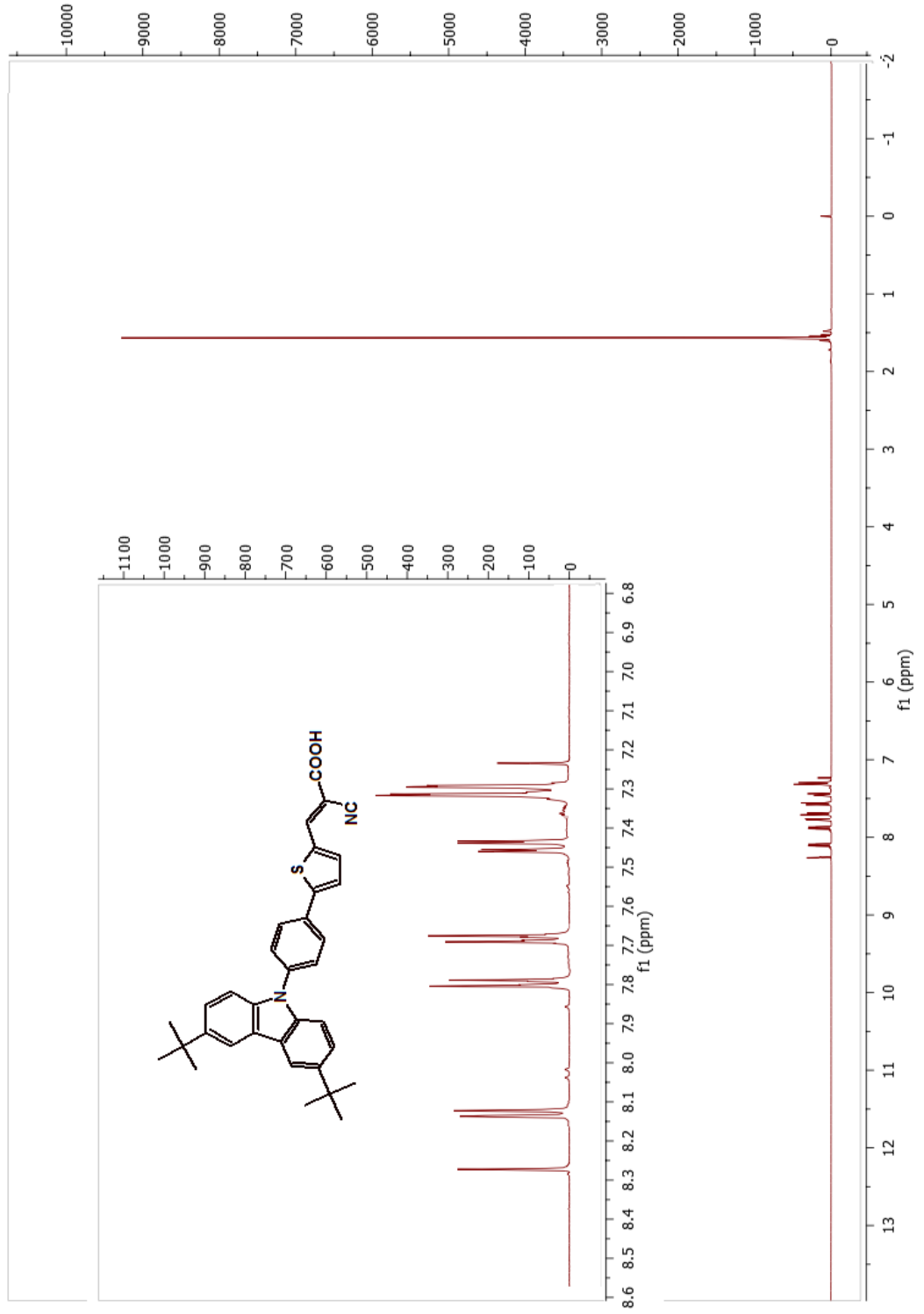
Ek 5 (N,N'-dioktilkarbazolokarbazol-2-il)- isosiyano-akrilik asit (BG-502)



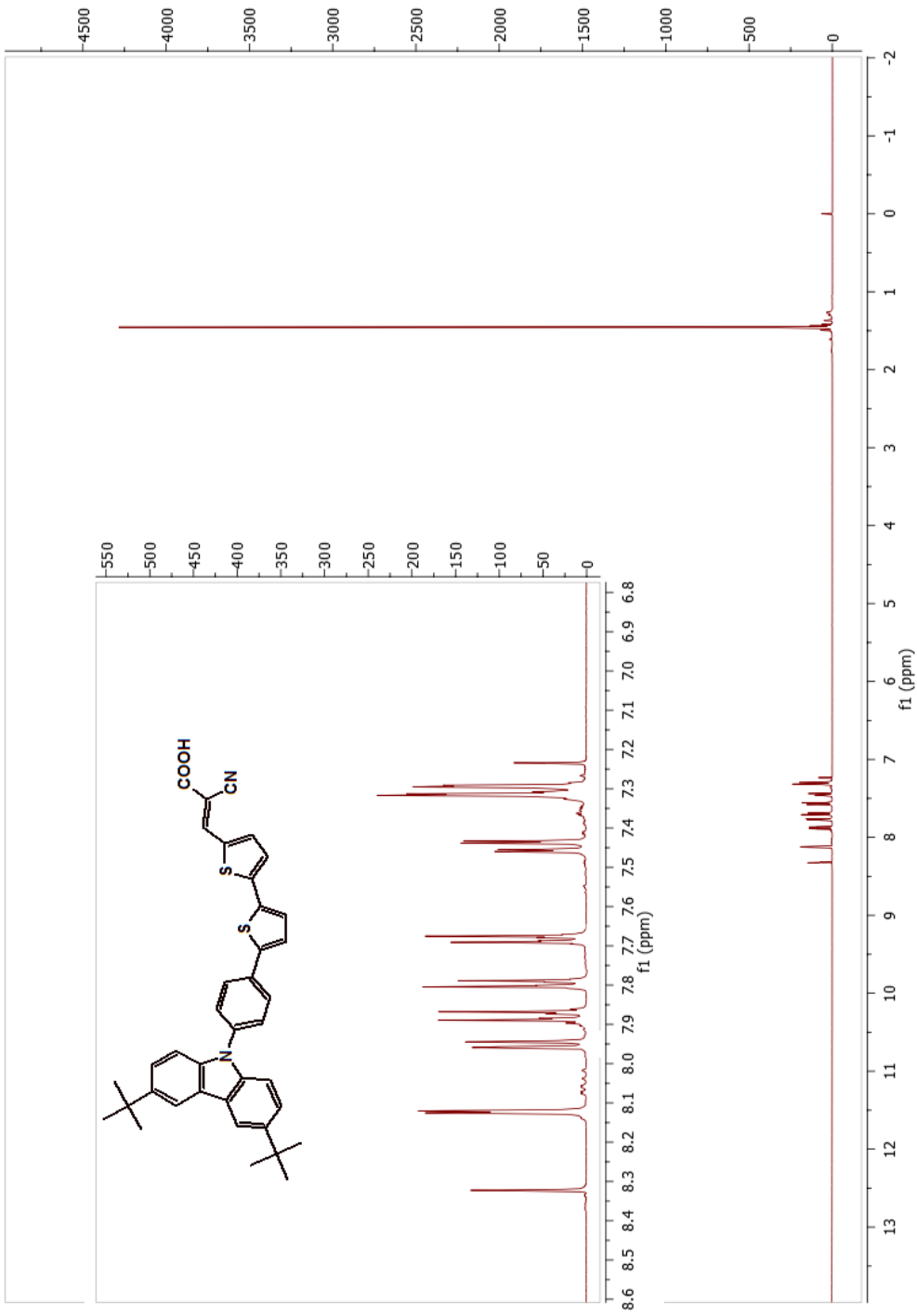
Ek 6 3,6-di-tert-bütül-9H-karbazol



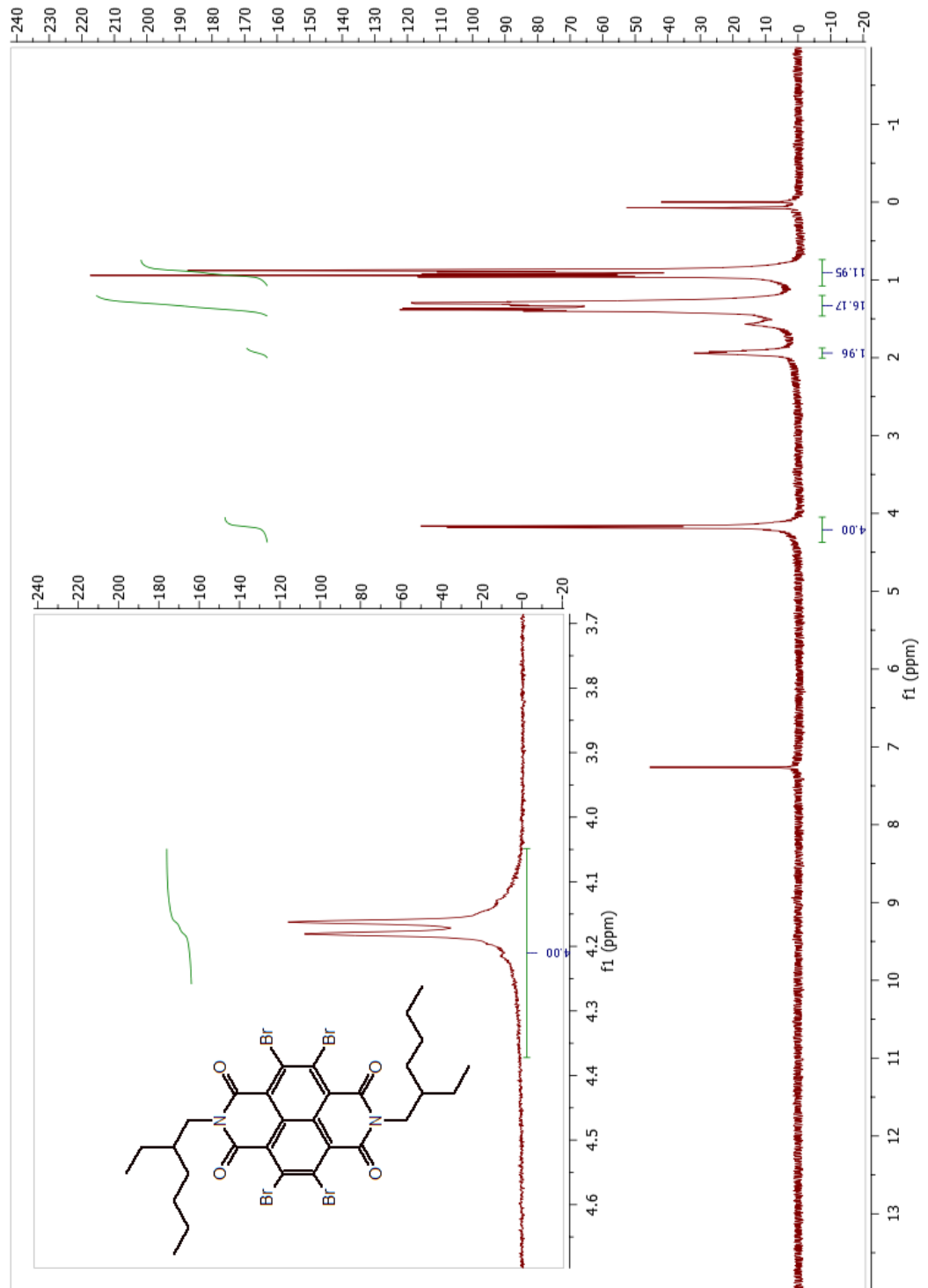
Ek 8 2-siyano-3-{5-[4-(3,6-di-tert-bütül-9H-karbazol-9-il)fenil]-2-tienil}akrilik asit (BG-1)

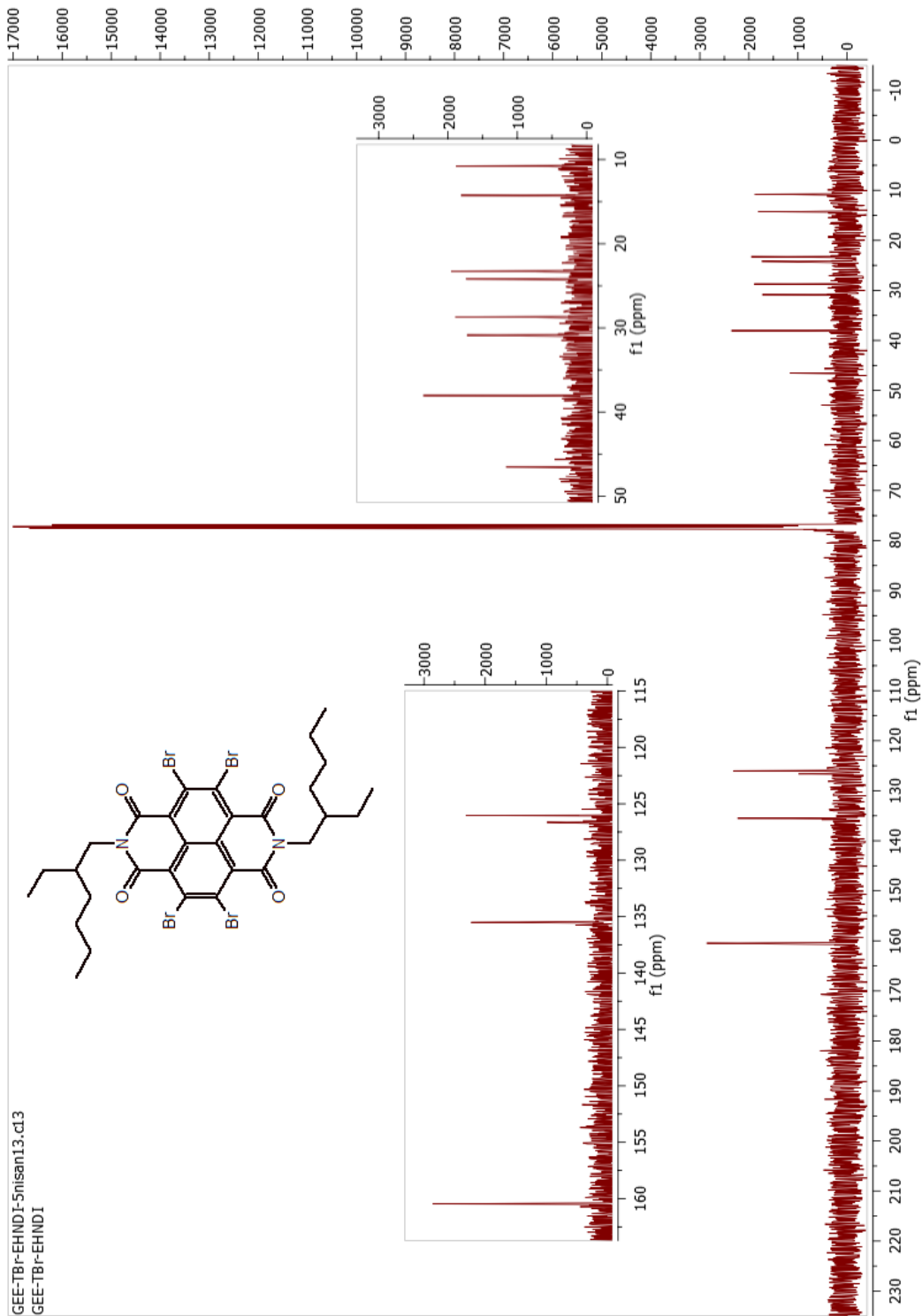


Ek 9 3-{5'-[4-(3,6-di-tert-bütül-9H-karbazol-9-il)fenil]-2,2'-bitiyen-5-il}-2-isosiyanoakrilik Asit (BG-2)



Ek 10 N,N'-bis(2-etilhekzil) 2,3,6,7-tetrabromonaftalene Diimit



Ek 11 N,N'-bis(2-etilhekzil) 2,3,6,7-tetrabromonaftalene Diimit ^{13}C -NMR

Ek 12 CN4NDI EH`ye ait TOF-MS

