

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**D- π -2A YAPISINDA YENİ 4.5-DİAZAFLUORENE
BİLEŞİKLERİN SENTEZİ VE BOYA DUYARLI GÜNEŞ
HÜCRESİ UYGULAMALARI**

Cansu SEZGİN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Anorganik Kimya Programı

Danışman

Prof. Dr. İbrahim ERDEN

Haziran, 2023

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**D- π -2A YAPISINDA YENİ 4.5-DİAZAFLUORENE
BİLEŞİKLERİN SENTEZİ VE BOYA DUYARLI GÜNEŞ
HÜCRESİ UYGULAMALARI**

Cansu SEZGİN tarafından hazırlanan tez çalışması 07.06.2023 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Anorganik Kimya Programı **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. İbrahim ERDEN
Yıldız Teknik Üniversitesi
Danışman

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. İbrahim ERDEN, Danışman
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Muhammet Kasım ŞENER, Üye
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Ertuğrul Gazi SAĞLAM, Üye
Marmara Üniversitesi

Danışmanım Prof. Dr. İbrahim ERDEN sorumluluğunda tarafımda hazırlanan “D- π -2A YAPISINDA YENİ 4.5-DİAZAFLUORENE BİLEŞİKLERİN SENTEZİ VE BOYA DUYARLI GÜNEŞ HÜCRESİ UYGULAMALARI” başlıklı çalışmada veri toplama ve veri kullanımında gerekli yasal izinleri aldığımı, diğer kaynaklardan aldığım bilgileri ana metin ve referanslarda eksiksiz gösterdiğimi, araştırma verilerine ve sonuçlarına ilişkin çarpıtma ve/veya sahtecilik yapmadığımı, çalışmam süresince bilimsel araştırma ve etik ilkelerine uygun davrandığımı beyan ederim. Beyanımın aksinin ispatı halinde her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Cansu SEZGİN



Bu alışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje Koordinatörlüğü'nün FYL-2021-4390 numaralı projesi ile desteklenmiştir.



Aileme

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans eğitimim boyunca benden bilgisini, emeğini, özverisini ve tecrübesini hiçbir zaman eksik etmeyen, araştırmanın planlanmasından yazılmasına kadar tüm aşamalarında yardımlarını esirgemeyen, teşvik eden ve aynı titizlikle beni yönlendiren danışman hocam Sayın Prof.Dr. İbrahim ERDEN'e,

Moleküllerimin enerji seviyelerinin teorik olarak hesaplanmasında benden yardımlarını esirgemeyen Sayın Doç.Dr. Arzu HATİPOĞLU'na ve Araş.Gör. Şeyda AYDOĞDU'ya,

Moleküllerin antioksidan aktivite tayinine bakılmasına yardımlarından dolayı Sayın Prof. Dr. Serap DERMAN'a,

Uzun zamandır tanıdığım bana her zaman destek olan arkadaşım Şevval EKER'e, Yüksek lisans eğitimim süresinde tanıdığım aynı laboratuvarı paylaştığım kıymetli arkadaşım Buse ÖZSAN'a,

Hayatım boyunca her türlü maddi ve manevi desteğini bir an olsun eksik etmeyen, verdiğim bütün kararlarda yanımda olan, sevgiyle beni bugünlere getiren annem Fikriye SEZGİN ve babam Temel SEZGİN'e tüm kalbimle teşekkür ederim.

Cansu SEZGİN

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR	v
SİMGE LİSTESİ	vii
KISALTMA LİSTESİ	viii
ŞEKİL LİSTESİ	ix
TABLO LİSTESİ	xii
ÖZET	xiii
ABSTRACT	xv
1 GİRİŞ	1
1.1 Literatür Özeti.....	1
1.2 Tezin Amacı	3
1.3 Hipotez.....	3
2 BOYA DUYARLI GÜNEŞ PİLLERİ	5
2.1 Boya Duyarlı Güneş Pillerinin Çalışma Prensibi	6
2.2 Boya Duyarlı Güneş Hücrelerinin Yapısal Bileşenleri.....	7
3 BOYA DUYARLI GÜNEŞ HÜCRELERİNDE KULLANILAN DUYARLAŞTIRICILAR	14
3.1 Organik Duyarlaştırıcılar	16
3.2 Metal Kompleks Duyarlaştırıcılar	17
3.3 Doğal Duyarlaştırıcılar	18
3.4 Kuantum Nokta Duyarlaştırıcılar	18
4 4,5-DİAZAFLUORENE BİLEŞİKLERİ	20
5 KULLANILAN CİHAZLAR	22
5.1 Kullanılan Cihazlar.....	22
5.2 Kullanılan Maddeler	23
6 DENEYSEL ÇALIŞMA	25
6.1 Başlangıç Maddelerinin Sentezi ve Karakterizasyonu	25
6.2 Yeni Bileşiklerin Sentezi	28
7 YENİ BİLEŞİKLERİN SENTEZİ VE DSSC HAZIRLANMASI	45
8 SONUÇ ve ÖNERİLER	60
8.1 Çalışmanın Sonucu	60
KAYNAKÇA	67
TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR	71

SİMGE LİSTESİ

\AA	Ångström
V_{oc}	Açık devre voltajı (V)
J_{max}	Akım değeri
A	Bir elektron alıcı grup
D	Boya molkülleri (Donör boya, Bir elektron verici grup)
ϵ	Dielektrik sabiti
FF	Dolgu faktörü
η	Fotovoltaik performans
P_{in}	Gelen ışık gücü
n	Kırılma indisi
J_{sc}	Kısa devre akım yoğunluğu (mAcm^{-2})
D^+	Oksitlenmiş boya
h	Saat
Δ	Sıcaklık
V_{max}	Voltaj değeri

KISALTMA LİSTESİ

BİT	Molekül içi yük transferi
CB	Yarı iletken iletim bandı
CE	Karşıt Elektrot
CTO	Kadmiyum stanat
CQD	Karbon kuantum noktaları
DCM	Diklorometan
DMF	Dimetilformamid
DSSC	Boya duyarlı güneş pilleri
EtOH	Etanol
FTO	İndiyum katkılı kalay oksit
HOMO	En yüksek dolu molekül orbital
ITO	Flor katkılı kalay oksit
LUMO	En düşük boş moleküler orbital
MeOH	Metanol
MFO	Metal içermeyen organik boya
MLCT	Metal ligand yük transferi
MOC	Metal Organik Kompleks
PCE	Güç dönüşüm verimliliği
POCl ₃	Fosforiklorür
SC	Silikon Bazlı Güneş Pilleri
TCO	Şeffaf iletken oksit

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1.1	Bir DSSC'nin yapısı	2
Şekil 2.1	Bir DSSC şematik gösterimi	6
Şekil 2.2	DSSC'lerin bileşenleri ve geleneksel yapısı.....	8
Şekil 2.3	Boyaya duyarlı hale getirilmiş bir TiO ₂ güneş pilinin ve enerji dönüşümünde yer alan süreçlerin temsili (S, boya duyarlılaştırıcıyı temsil eder ve I/I ₃ şarj aracıdır).....	11
Şekil 3.1	DSSC'lerde kullanılan yaygın boyaların kategorileri	15
Şekil 3.2	DSSC'lerde TiO ₂ fotoanotları için organik bir boya kullanımının tasarım mekanizması	15
Şekil 3.3	DSSC uygulaması için doğal kaynakların gösterimi	17
Şekil 4.1	Dafo ve Dafen moleküllerinin sentezi	20
Şekil 6.1	4,5-Diazafluoren-9-one'in sentez şeması.....	26
Şekil 6.2	4,5-Diazafluoren-9-one ait FTIR spektrumu	26
Şekil 6.3	4,5-Diazafluoren-9-one ait ¹ H NMR spektrumu.....	26
Şekil 6.4	4,5-diazafluorenon-9-hidrazon sentez şeması.....	27
Şekil 6.5	4,5-Diazafluorenon-9-hidrazon ait FTIR spektrumu	28
Şekil 6.6	4,5-Diazafluorenon-9-hidrazon ait ¹ H NMR spektrumu.....	28
Şekil 6.7	S1 molekülüne ait sentez şeması.....	29
Şekil 6.8	S1 molekülüne ait FTIR spektrumu	30
Şekil 6.9	S1 molekülüne ait UV-Vis spektrumu	30
Şekil 6.10	S1 molekülüne ait Q-TOF kromotogram sonucu.....	30
Şekil 6.11	S1 molekülüne ait Q-TOF sonucu	31
Şekil 6.12	S1 molekülüne ait ¹ H NMR spektrumu	31
Şekil 6.13	S1 molekülüne ait ¹ H NMR 7.4-10 ppm arasındaki spektrumu	32
Şekil 6.14	S1 molekülüne ait ¹³ C NMR spektrumu	32
Şekil 6.15	S1 molekülüne ait 120-170 ppm arası ¹³ C NMR spektrumu	33
Şekil 6.16	S2 molekülüne ait sentez şeması.....	34
Şekil 6.17	S2 molekülüne ait FTIR spektrumu	35
Şekil 6.18	S2 molekülüne ait UV-vis spektrumu.....	35
Şekil 6.19	S2 Molekülüne ait Q-TOF kromotogramı	36
Şekil 6.20	S2 ligandına ait Q-TOF sonucu	36
Şekil 6.21	S2 molekülüne ait ¹ H NMR spektrumu	37
Şekil 6.22	S2 molekülüne ait 6.9-10.3 ppm arası ¹ H NMR spektrumu	37

Şekil 6.23	S2 molekülüne ait ^{13}C NMR spektrumu	38
Şekil 6.24	S2 molekülüne ait 120-180 ppm arası ^{13}C NMR spektrumu	38
Şekil 6.25	RuS1 kompleksinin molekül yapısı	39
Şekil 6.26	S2 kompleksine ait FTIR spektrumu	40
Şekil 6.27	RuS1 kompleksine ait UV-Vis spektrumu.....	40
Şekil 6.28	RuS1 kompleksine ait kütle spektrometresi (MALDI-TOF) sonucu..	41
Şekil 6.29	S1 ve RuS1 UV-Vis spektrumu	41
Şekil 6.30	RuS2 kompleksinin molekül yapısı	42
Şekil 6.31	RuS2 kompleksine ait FTIR spektrumu.....	43
Şekil 6.32	RuS2 kompleksine ait kütle spektrometresi (MALDI-TOF) sonucu..	43
Şekil 6.33	RuS2 kompleksine ait UV-vis spektrumu.....	44
Şekil 6.34	S2 ve RuS2 UV-vis spektrumu	44
Şekil 7.1	FTO camın ölçülmesi.....	45
Şekil 7.2	FTO camın TiO_2 yüzeyine kaplanması-1	45
Şekil 7.3	FTO Camın TiO_2 yüzeyine kaplanması-2.....	46
Şekil 7.4	FTO camın TiO_2 yüzeyine kaplanması-3	46
Şekil 7.5	FTO cama kaplanmış TiO_2	46
Şekil 7.6	FTO cama kaplanmış TiO_2 'nin çözücüsünün ısıtıcıda uçurulması.....	47
Şekil 7.7	TiO_2 kaplı FTO camın fırında sinterleme işleminin yapılması.....	47
Şekil 7.8	N719 (24h) diyot grafiği	49
Şekil 7.9	N719 (24h) ait akım yoğunluğu-voltaj özellikleri	49
Şekil 7.10	N719 (48h) diyot grafiği	50
Şekil 7.11	N719 (48h) ait akım yoğunluğu-voltaj özellikleri	50
Şekil 7.12	S1 (24h) bileşiğine ait diyot grafiği	51
Şekil 7.13	S1 (24h) bileşiğine ait akım yoğunluğu-voltaj özellikleri	51
Şekil 7.14	S1 (48h) bileşiğine ait diyot grafiği	52
Şekil 7.15	S1 (48h) bileşiğine ait akım yoğunluğu-voltaj özellikleri	52
Şekil 7.16	S2 (24h) bileşiğine diyot grafiği	53
Şekil 7.17	S2 (24h) bileşiğine ait akım yoğunluğu-voltaj özellikleri	53
Şekil 7.18	S2 (48h) bileşiğine ait diyot grafiği	54
Şekil 7.19	S2 (48h) bileşiğine ait akım yoğunluğu-voltaj özellikleri	54
Şekil 7.20	RuS1 (24h) kompleksine ait diyot grafiği.....	55
Şekil 7.21	RuS1 (24h) kompleksine ait akım yoğunluğu-voltaj özellikleri.....	55
Şekil 7.22	RuS1 (48h) kompleksine ait diyot grafiği.....	56
Şekil 7.23	RuS1 (48h) kompleksine ait akım yoğunluğu-voltaj özellikleri.....	56

Şekil 7.24	RuS2 (24h) kompleksine ait diyot grafiği.....	57
Şekil 7.25	RuS2 (24h) kompleksine ait akım yoğunluğu-voltaj özellikleri.....	57
Şekil 7.26	RuS2 (48h) kompleksine ait diyot grafiği.....	58
Şekil 7.27	RuS2 (48h) kompleksine ait akım yoğunluğu-voltaj özellikleri.....	58
Şekil 8.1	S1 ve S2 ligandlarının moleküler yapısı	60
Şekil 8.2	[Ru(S1)(bpy) ₂] ²⁺ ve [Ru(S2)(bpy) ₂] ²⁺ komplekslerinin yapısı	61
Şekil 8.3	DFT ile hesaplanan HOMO ve LUMO'nun sınır moleküler orbitalleri boyunca boyaların enerji seviyeleri ve elektron dağılımları	64



TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1 Pt CE'ler ile Boya Duyarlı Güneş Pillerinin fotovoltaiik performansları	12
Tablo 5.1 Kullanılan cihazlar	22
Tablo 5.2 Kullanılan maddeler	23
Tablo 7.1 S1, S2, RuS1, RuS2 (24h) ölçümlerine ait DSSC'nin fotovoltaiik parametreleri.....	59
Tablo 7.2 S1, S2, RuS1, RuS2 (48h) ölçümlerine ait DSSC'nin fotovoltaiik parametreleri	59
Tablo 8.1 Moleküllerin Sınır Orbitalerinin Hesaplanan Enerji Değerleri	64
Tablo 8.2 DPPH analizi sonucu 517 nm'de ölçülen absorbans değerleri.....	65
Tablo 8.3 Örneklerin % antioksidan aktivite değerleri.....	66

D- π -2A YAPISINDA YENİ 4.5-DİAZOFLUORENE BİLEŞİKLERİN SENTEZİ VE BOYA DUYARLI GÜNEŞ HÜCRESİ UYGULAMALARI

Cansu SEZGİN

Kimya Anabilim Dalı

Anorganik Kimya Programı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Prof. Dr. Prof. Dr. İbrahim ERDEN

İklim değışikliği; hastalıklar, gıda ve su kaynaklarını etkileyen 21. yüzyılın en büyük küresel tehditlerinden biridir. Karbon emisyonlarının azaltılması bu etkilerin azaltılmasına yardımcı olacaktır. Güneş ve Rüzgâr enerjisi gibi yenilenebilir enerji türleri bu konuda oldukça umut vericidir. Çeşitli enerji kaynakları arasında Güneş ışığı bol ve güvenilir bir enerji kaynağıdır. Gezegenimiz Güneş ışığından büyük miktarda enerji alır. Bu nedenle Güneş enerjisi, gelecekte yararlı yakıtlara dönüşmesi veya doğrudan elektrik enerjisine dönüşmesi yoluyla yararlanılabilecek potansiyel bir enerji kaynağı olarak kabul edilir. Günümüzün önemli bilimsel ve teknolojik araştırma alanlarından biri enerji tüketimidir. Boyaya Duyarlı Güneş Pilleri (DSSC), düşük üretim maliyetleri, yüksek verimlilikleri, düşük ışıktaki çalışabilmeleri ve mekanik sağlamlıkları nedeniyle birçok araştırmacının dikkatini çeken verimli bir fotovoltaiik cihaz türüdür. Son birkaç yılda güç dönüşüm verimliliğinin (PCE) hızla artması ve kolay seri üretimleri nedeniyle Güneş enerjisinin elektriğe dönüştürülmesinde boya duyarlı güneş pilleri (DSSC) umut verici bir teknoloji haline dönüştü. Işık ile duyarlı hale gelen organik molekülün

yarı iletken titanyum dioksit (TiO₂) ile etkileşimini inceleyen fotovoltaik hücrelerden olan DSSC fikri, ilk olarak Brian O'Regan ve Michael Grätzel tarafından ortaya konulmuştu. Bu nitelikte Boya Duyarlı Güneş Pilleri son yıllarda yenilenebilir enerji kaynağı olarak bilimsel ve endüstriyel olarak ilgi çekmektedir. Çevre dostu ve uygun maliyetli bir fotovoltaik cihaz olarak Boya Duyarlı Güneş Pilleri, hem Güneş ışığını hem de yapay ışığı verimli bir şekilde elektrik enerjisine dönüştürebilir. Organik bileşik temelli Güneş pillerinde muhtelif sınıflara ait duyarlaştırıcı özellikte maddeler kullanılmaktadır. 4,5-Diazafluoreneler de bu sınıflar içinde yer almaktadır.

Bu çalışmada; yeni 4,5 Diazafluorene bileşikleri ve onların Rutenyum(II) komplekslerinin sentezi gerçekleştirildi. Sentezlenen bileşikler, görünür bölgede absorpsiyon veren ve çoklu ankor grup içeren özelliğe sahiptir. Bileşiklerde π -konjugasyonunu sağlayan imin grupları bulunmaktadır. Sentezlenen bileşiklerin yapısı FTIR, UV-vis, fluoresans, ¹H NMR, ¹³C NMR, Q-TOF, Maldi MS ile aydınlatılmıştır. Sentezlenen bileşikler ile hazırlanan DSSC cihazlarının güç dönüşüm verimi, Solar Simülatör altında Akım-Voltaj (I-V) ölçümleri alınarak hesaplandı.

Anahtar Kelimeler: Boya Duyarlı Güneş Hücreleri (DSSC), organik boyalar, yarı iletkenler, rutenyum

SYNTHESIS OF NOVEL 4.5-DIAZOFLUORENE COMPOUNDS IN D- π -2A STRUCTURE AND DYE SENSITIVE SOLAR CELL APPLICATIONS

Cansu SEZGİN

Department of Chemistry

Master of Science Thesis

Supervisor: Prof. Dr. İbrahim ERDEN

Climate change; Diseases are one of the biggest global threats of the 21st century, affecting food and water supplies. Reducing carbon emissions will help mitigate these effects. Renewable energy types such as solar and wind energy are very promising in this regard. Among the various energy sources, sunlight is an abundant and reliable source of energy. Our planet receives a large amount of energy from sunlight; Therefore, Solar energy is considered as a potential energy source that can be exploited in the future through its conversion into useful fuels or directly into electrical energy. Among the various energy sources, sunlight is an abundant and reliable energy destination. In the last few years, Dye Sensitive Solar Cells (DSSC) have become a promising technology in converting solar energy into electricity due to the rapid increase in power conversion efficiency (PCE) and easy mass production. The idea of Dye Sensitive Solar Cells (DSSC), one of the photovoltaic cells that study the interaction of the light-sensitive organic molecule with semiconductor titanium dioxide (TiO₂), was first put forward by Brian O'Regan and Michael Grätzel. In recent years, Dye Sensitive Solar Cells of this nature have

attracted scientific and industrial attention as a renewable energy source. As an environmentally friendly and cost-effective photovoltaic device, Dye Sensitive Solar Cells can efficiently convert both sunlight and artificial light into electrical energy. In organic compound-based Solar cells, substances with sensitizing properties belonging to various classes are used. 4,5-Diazafluorenes are also included in these classes.

In this study; synthesis of new 4,5-Diazafluorene compounds and their Ruthenium(II) complexes were carried out. The synthesized compounds have the property of absorbing in the visible region and containing multiple anchor groups. These compounds have groups of imine and carbonyls that provide π -conjugation. The structure of all synthesized organic substances is elucidated by FTIR, UV-vis, UV-fluorescence, ^1H NMR, ^{13}C NMR, Q-TOF, Maldi. Power conversion efficiency of DSSC devices prepared with synthesized compounds was calculated by taking Current-Voltage (I-V) measurements under Solar Simulator.

Keywords: Dye Sensitive Solar Cells (DSSC), organic dyes, semiconductors, ruthenium

1.1 Literatür Özeti

21. yüzyılın en önemli bilimsel ve teknolojik sorunlarından biri enerji üretimidir. Enerji üretimine en iyi çözümlerden biri, güneş ışığını doğrudan elektrik enerjisine dönüştüren bir fotovoltaik cihazdır. Dünyadaki aşağı yukarı tüm yaşamı sürdürmek için doğa tarafından kullanılan Güneş temiz ve maliyetsiz bir enerji kaynağıdır. Dolayısıyla, fotovoltaik teknolojilerle Güneşin gücünü kullanmak, enerji sorununa uygun bir çözüm olabilir [1,2,3].

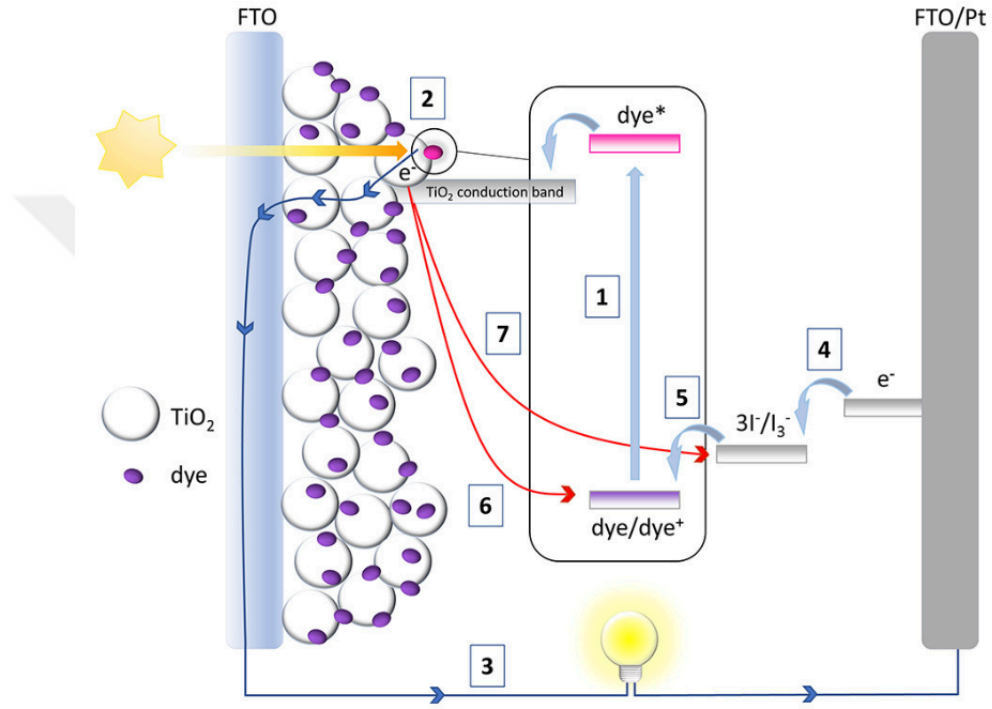
Bugüne kadar, ticari olarak temin edilebilen fotovoltaik teknolojiler, yüksek maliyetler ve yüksek enerji tüketen hazırlama yöntemleri gerektiren inorganik malzemelere dayanmaktadır. Boya duyarlı güneş pilleri, geleneksel katı p-n birleşimli fotovoltaik cihazlarla karşılaştırıldığında, en umut verici alternatiflerden biri haline gelmiştir. Bu alanda uygun, yüksek verimli, sağlam ve ucuz cihazlar elde etmek için boya duyarlı güneş pilleri gelişme aşamasındadır [2,4].

Geleneksel boya duyarlı güneş pili bir boya kaplı fotoanot, bir karşıt elektrot ve bir elektrolitten oluşur. Güç dönüşüm etkinliğini (PCE) artırmak için, boya duyarlı güneş pillerinde duyarlaştırıcı boya önemli rol oynar. Duyarlaştırıcılar, ışığı yakalamada, onu fotoakıma dönüştürmede ve cihazın stabilitesini etkilemede mühim bir rol oynar [5,6].

Çinko porfirin ve Rutenyum kompleksleri tipik olarak boya duyarlı güneş pillerinde duyarlaştırıcı olarak kullanılır ve yüksek dönüşüm verimliliği gösterirler. Rutenyum esaslı kompleksler içeren boya ile gerçekleştirilen çalışmalar Şimdiye kadar en yüksek PCE değerine sahiptir [5,6].

Klasik bir boya duyarlı güneş pilinin yapısı şekil 1.1'de gösterilmiştir. Fotovoltaik cihazlar olarak da adlandırılan güneş pilleri güneş ışığını elektrik enerjisine dönüştürür. Boya duyarlı güneş pilleri mezogözenekli bir yapıdan oluşur. Metalorganik veya organik bir boya ile duyarlaştırılmış yarı iletken içeren cihazın ana bileşenlerinden biri, mezogözenekli metal oksit tabakasıdır. Bu kısım, cihazın çalışma elektrodunu yani fotoanodunu oluşturur. Bu mezogözenekli tabaka, şeffaf

bir elektrodun üstüne biriktirilir ve bu da uygun bir alt tabaka üzerinde desteklenir. TiO₂ nanopartikül tabakası, ışık fotonlarını toplamak ve onları bir elektrik akımına dönüştürmek için duyarlaştırıcı olarak sabitlenmiş bir boya, bir redoks alıcısı ve bir karşıt elektrot (CE) ihtiyacı vardır. Cihaza redoks aracı içeren bir elektrolit çözeltisi kullanılır ve bu çoğu zaman I⁻/I₃⁻ çözeltisi olarak tercih edilir. Bu elektrolit çözeltisi iki elektrot arasına yayılır ve yarı iletkenin gözenekli yapısını doldurarak aralarındaki elektrik temasını sağlar [7,8].



Şekil 1.1 Bir DSSC'nin yapısı

Şekil 1.1'de özetlendiği gibi, (1) numara olarak gösterilen kısımda bir elektronun uyarılmış durumda ilerlemesini belirleyen duyarlaştırıcı tarafından bir fotonun hareket etmesi gösterilmiştir. Ardından uyarılmış duyarlaştırıcıdan yarı iletkenin iletim bandına bir elektron enjekte edilir (2), böylelikle duyarlaştırıcıyı oksitlenmiş hale getirir. Enjekte edilen elektron, bir kimyasal difüzyon gradyanı tarafından yarı iletkenin mezogözenekli yapısından süzülür ve şeffaf iletken elektrotta toplanır ve daha sonra harici devreye aktarılır. (3) numara olarak gördüğümüz kısımda dış devre boyunca elektron karşıt elektrota ulaşır ve burada redoks mediator ile etkileşerek indirgenmiş hale gelir. Redoks mediyatörünün indirgenmiş hali nihayet oksitlenmiş duyarlaştırıcıyı azaltarak orijinal boyayı yeniler ve devreyi tamamlar [7].

1.2 Tezin Amacı

Bu tezde, boya duyarlı güneş hücrelerinde kullanılmak üzere; kolay sentezlenebilen, çevreci, düşük maliyetli fotofiziksel özellikleri oldukça iyi ve yüksek güç dönüşüm etkinliğine sahip bir duyarlaştırıcı için; molekül tasarımında D- π -2A yapısında bileşiklerin sentezi ve yapısal karakterizasyonunun gerçekleştirilmesi amaçlanmaktadır.

Tezde sentezi gerçekleştirilecek D- π -2A yapısındaki duyarlaştırıcılar literatürde yer alan benzerlerinden farkı, donör ve çapa (anchoring) grup arasında elektron hareketi köprü karboksil grubu üzerinden tek yönde hareket etmektedir. Donör grup üzerinden tek yönde gelen elektronlar yarı iletken malzeme yüzeyine sürekli ve kararlı bir yapı üzerinden sunulması, yapıda çift çapa (anchoring) grup ve hetero atomun bulunduğu bir halka oluşumu ile sağlanarak yüksek güç dönüşüm etkinliğine ulaşılması hedeflenmektedir.

1.3 Hipotez

Artan kentleşme nedeniyle enerji talebindeki sürekli artış, temiz ve yenilenebilir enerji kaynakları için nihai arayışa yol açmıştır. Güneş enerjisinin verimli fotovoltaik (PV) dönüşümü, çevresel olarak kirletici olmayan ve yeryüzünde yansıyan güneşin fazla enerjisini kullanarak enerji ihtiyacını kısmen karşılamak bugün dünyanın başlıca çözüm kaynaklarından biridir. Fotovoltaik enerji dönüşümü, çağdaş dünyanın elektrikle çalışan güç sistemleri içerisinde cihazları ile en göz alıcı enerji dönüşümlerinden biridir. Geleneksel olarak, silikon bazlı fotovoltaik cihazlar vardır, ancak, silikon temelli cihazlar çok pahalıdır ve kullanılabilirlik sorunları vardır. Bu nedenle, daha yakın zamanlarda, silikon bazlı güneş pilleri (SC) yerine daha yeni alternatiflere odaklanılmıştır. Bunlar içerisinde, potansiyel olarak ölçeklenebilir ve ekonomik olarak uygulanabilir bir seçeneği; yarı iletken TiO₂ kullanan boya duyarlı güneş pilidir. Bu görüş 1991 yılında Gratzel tarafından takdim edilmiş ve yaklaşık %11,5'lik bir genel fotovoltaik verimlilik (η) elde edilmiştir [9,10].

Yük rekombinasyonu boya duyarlı güneş pillerinde önemli bir noktadır. Elektronlar dış devreden geçmediği için hücre verimliliğinde bir kayba yol

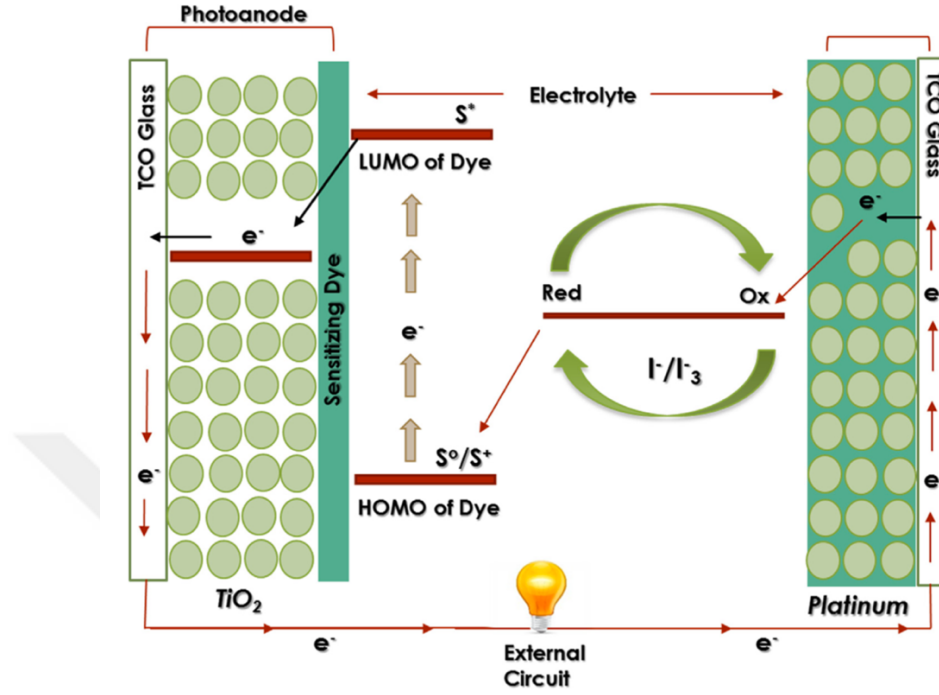
açar. Bu kaybı önlemek için güçlü yük aktarımı sağlayan boyalar kullanılmalıdır. Donör ve alıcı kısımların uyarılması ile yük ayırımına yol açan farklı elektron afinitelerine sahip olması yük aktarımının yani itme-çekme kuvvetlerinin daha iyi olmasını sağlar. Boya duyarlı güneş pillerinde kullanılması için farklı donör- π -alıcı (D- π -A) boyaları vardır. Bu boya çeşitleri bir elektron verici grup (D), bir elektron alıcı grup (A), bir π -köprü sistemi ve bir bağlayıcıdan oluşur [11].

Literatürdeki çalışmalardan farklı olarak, sentezlenen gerçekleştirilecek D- π -2A yapısındaki moleküllerde donör ve çapa (anchoring) grup arasında elektron hareketi tek yönde gerçekleşti. Yapıda çift çapa (anchoring) karbonil grup ile hetero atomun bir halka oluşumu sağlanarak elektronların yarı iletken (TiO₂) üzerine aktarılması sağlandı.

BOYA DUYARLI GÜNEŞ PİLLERİ

Boya duyarlı güneş pilleri (DSSC'ler), potansiyel olarak ekonomik ve çevreye duyarlı olması nedeniyle geleneksel silikon bazlı fotovoltaik hücrelere umut verici bir alternatif olarak ilk defa 1991 yılında O'Regan ve Gratzel tarafından tanıtıldı. Boya duyarlı güneş pilleri için % 8-11'lik yüksek güneş enerjisi dönüşüm verimliliği olduğu görüldüğünden, boya duyarlı güneş pilleri en umut verici yeni nesil güneş pillerinden biri haline geldi. Bunun sebepleri düşük maliyetleri, basit hazırlanmaları ve yüksek enerji dönüşüm verimliliğidir. DSSC'nin güneş enerjisi dönüşüm ilkesi, bir boyanın foto-uyarılmış durumundan elektronların TiO_2 'nin iletim bandına enjeksiyonuna dayanır. Boya duyarlı bir güneş pili üç ana bileşenden oluşur, foto-anot olarak adlandırılan şeffaf bir iletken oksit (TCO) üzerinde boya emdirilmiş nanokristal TiO_2 tabakası, bir I^-/I_3^- redoks çifti organik bir çözücü ve karşı elektrot (CE) veya katot olarak adlandırılan platin bir TCO kullanılır. Karşı elektrot platin, I_3^- indirgeme ve elektron transferinde rol oynayan bir katot olarak kullanılır, burada platin bir katalizör görevi görür. Karşı elektrotun iyi performansı, düşük iç direnç ve hammadde maliyeti gerektirir. Şimdiye kadar, karşı elektrot için en uygun performans malzemesi, 2×10 nm film kalınlığında iyodürün indirgemesinin elektrokimyasal aktivitesini gösteren platindir [12,13].

2.1 Boya Duyarlı Güneş Pillerinin Çalışma Prensibi



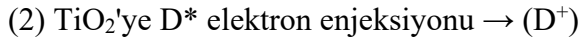
Şekil 2.1 Bir DSSC şematik gösterimi

DSSC'nin bilinen, Şekil 2.1'de gösterildiği gibi ince katmanlı güneş pillerinin sandviç yapısıdır. Bu yapı beş ana bileşenden oluşur; (1) flor katkılı kalay oksit (FTO) veya indiyum katkılı kalay oksit (ITO) tabakasının şeffaf iletken oksit (TCO); (2) mezogözenekli yarı iletken metal oksit tabakası (örneğin TiO₂); (3) boya moleküllerinin tek katmanı; (4) redoks çift iyot/iyodür elektroliti içeren bir elektrolit ve (5) bir platin elektrot şeklinde sıralanabilir [14,15].

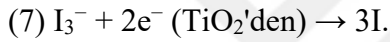
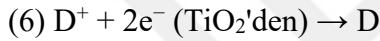
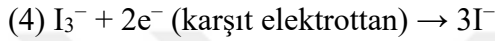
Işığın boyanın üzerine gelmesiyle, boyada yük geçişleri olur. Yarı iletkenlerin iletim bandına enjekte edilen elektronlar, şeffaf iletken oksit substratına doğru difüzyon vasıtasıyla TiO₂ filmi boyunca taşınır ve ardından akım akışı ile harici devreye taşınır. HOMO'dan gelen elektronlar LUMO'ya doğru hareket eder. Bu basamaktan başlayarak, elektron en düşük enerji seviyesine doğru hareket etme ve yarı iletkenin bağlı iletim bandına (CB) doğru kayma meyilindedir. Elektronlar yarı iletkenin mezogözenekli yüzeyinden geçer ve iletim elektroduna doğru hareket eder. Bu basamaktan itibaren elektron dış yükten geçer ve elektrolitin indirgenmesinin gerçekleştiği karşı elektrotta bir araya gelir. Elektrolitteki I₃⁻ bir elektron alır ve I⁻'ye dönüşür. Aynı zamanda oksitlenmiş boyalar (D⁺), I⁻'den elde

edilen elektron tarafından indirgenir. Boya moleküllerine (D) aktarılır ve rejenere edilir. I^- iyonu karşı elektrotta oksitlenir ve I_3^- olarak değiştirilir. Bu basamakta, boyada elektron eksikliği oluşur ve boya elektrolitten elektron alır. Bu yolla devre kapanır ve akım akışı devam eder. Bu esnada, geriye doğru yük transferide olasıdır, bu verimliliği mühim ölçüde etkiler [16,17,18].

Spesifik elektron transfer adımları aşağıdaki gibidir [18]:



(3) Elektronlar TiO_2 'den iletken bir alt tabakaya aktarılır

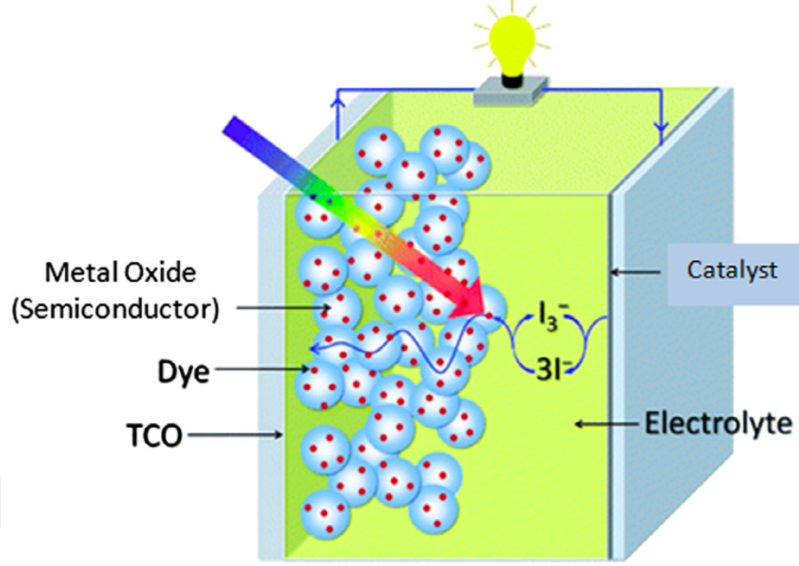


DSSC'de iyi bir güç dönüşüm verimliliği (PCE) sağlanması açısından elektronlar için etkili ve pürüzsüz bir yol gereklidir. Bu sebeple, DSSC'deki elektron transferinin anlaşılması önemlidir. DSSC içerisinde elektronları etkilenebileceği birtakım istenmeyen olaylar meydana gelmesiyle DSSC'nin genel performansı düşebilir. Araştırmacılara göre bazı çözümler, (i) yarı iletken oksitten temel hal boyasına elektron; (ii) elektrolite yarı iletken oksit; (iii) Uyarılmış boyayı temel duruma geri döndürme; (iv) Elektrolite uyarılmış boya ve (v) elektrolit FTO şeklinde geliştirilmiştir. Bu ölçütler, TiO_2 ve boyadaki istenmeyen durumların her bir arayüzde yüzey yakalama bölgelerinin varlığından kaynaklanmaktadır. Boya yenilenme sürecinin, elektrolitin mezogözenekli TiO_2 'ye nüfuz etmesi süresinin yavaşlığını fotoanot ve karşı elektrotun yapısının geliştirilmesi ve elektrolitte değişim ile azaltılabilir [19].

2.2 Boya Duyarlı Güneş Hücrelerinin Yapısal Bileşenleri

DSSC'ler silikon güneş pillerine göre farklı yapı ve çalışma mekanizması vardır. DSSC'lerdeki bileşenlerin geleneksel yapısı ve düzeni Şekil 2.2'de görülmektedir.

Yapısı iletken cam substratlardan, boya duyarlı metal oksit yarı iletken elektrottan, katalizör karşıt elektrottan ve iki elektrot arasına yerleştirilmiş bir elektrolit çözeltisinden oluşur [20,21].



Şekil 2.2 DSSC'lerin bileşenleri ve geleneksel yapısı

2.2.1 Şeffaf İletken Oksit Kaplı Camlar

DSSC'ler genel yapısı itibariyle, yarı iletken ve katalizörün biriktirilmesi ve akım toparlayıcı olarak çalışması için iki iletken şeffaf malzeme tabakası kullanılır. Yüzeyler, maksimum güneş ışığının hücrenin aktif alanına geçişine kolaylıkla sağlaması için oldukça şeffaf (şeffaflık > %80) olmalıdır. Verimli yük transferi ve enerji kaybının en az olması için alt tabakaların elektriksel iletkenliği yüksek olmalıdır. Substratın bu iki özelliği, DSSC'lerin verimliliğini belirler [22].

DSSC'de yaygın olarak kullanılan şeffaf iletken oksit elektrot, flor katkılı kalay oksit (FTO, $\text{SnO}_2:\text{F}$) ve indiyum kalay oksittir (ITO, $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$). Boya duyarlı güneş pillerinde ısı işlem ardından daha düşük levha direci sebebiyle FTO seçilir. ITO filmlerinin geçirgenliği, görünür bölgede yaklaşık $18 \Omega/\text{cm}^2$ levha direnci ile %80'in üzerindeyken, FTO filmleri $8,5 \Omega/\text{cm}^2$ sac direnci ile yaklaşık %75 geçirgenlik sergiler. Isıl işlem sırasında ITO'nun levha direnci $18 \Omega/\text{cm}^2$ 'den $52 \Omega/\text{cm}^2$ 'ye yükselirken, FTO'nun levha direnci sabit kalır. FTO ve ITO'ya dayalı DSSC'nin güç dönüştürme verimleri sırasıyla yaklaşık %9,4 ve %2,4'tür. Bu nedenle, iletim özellikleri ve kararlı levha direnç sıcaklığı nedeniyle FTO'nun DSSC imalatında kullanılması tavsiye edilir. Son yıllarda, tamamen magnetron püskürtme ile biriktirilen kadmiyum stannat (CTO) ve titanyum dioksitin ön teması

kullanılarak yeni bir TCO bulundu. CTO kontağı, 15 Ω/cm^2 'lik bir tabaka direnci ile birlikte yaklaşık %90'lık yüksek bir optik geçirgenlik ile sonuçlanır [23].

2.2.2 Metal Oksitler

Elektron taşıma hızı yarı iletkenlerin kristalliğine, morfolojisine ve yüzey alanına önemli ölçüde bağlıdır ve Boya duyarlı güneş pillerinin verimliliğini etkiler. Yarı iletken malzeme olarak titanyum dioksit (TiO_2), inko oksit (ZnO) ve kalay oksit (SnO_2) gibi metal oksitler kullanılmıştır [22].

Çinko oksit (ZnO), geniş bant aralıklı altıgen n-tipi yarı iletken bir malzemedir. Ayrıca ZnO , ışık yayan diyotlar ve lazer diyotlar olarak uygulanabilen yeni nesil kısa dalga boylu (UV/mor/mavi) optoelektronik cihazlar için umut verici bir adaydır. Bunun nedeni, ~ 3.37 eV değerindeki geniş bant aralığı, daha büyük elektrostatik bağlama enerjisi (60 meV), oda sıcaklığında daha yüksek optik kazanç (320 cm^{-1}), yüksek kimyasal ve termal stabildedir. Ek olarak ZnO , güneş pilleri (şeffaf iletken elektrotlar olarak), yüzey akustik dalga cihazları, gaz sensörleri vb. gibi teknolojik cihazlar olarak da uygulanabilir [23].

Fotoelektrokimyasal sistemlerde TiO_2 , alışma koşullarında kararlı bir fotoelektrottur. Buna bağlı olarak, nanokristal TiO_2 'ye dayalı Boya Duyarlı Güneş Pilleri, ZnO ve SnO_2 'ye dayalı Boya Duyarlı Güneş Pillerinden daha yüksek verimlidir. 1991 yılında Gratzel, TiO_2 'nin Boya Duyarlı Güneş Pilleri için ideal yarı iletken olduğunu teyit etti. TiO_2 hesaplı, verimli ve toksik olmayan bir maddedir. Rutil, anataz ve brookite olmak üzere üç kristal formda bulunur. Boya Duyarlı Güneş Pilleri uygulamalarında anataz diğer formlara göre daha çok tercih edilmektedir. Anataz, enjekte edilen elektronun oksitlenmiş boyadan iyi elektrostatik olarak korunmasını sağlayan yüksek dielektrik sabiti ($\epsilon=80$) gibi belirli faydalı özelliklere sahiptir ve boyanın redoks çifti tarafından indirgenmesi gerçekleşmeden önce rekombinasyonun önlenmesine yardımcı olur, yüksek kırılma indeksi ($n=2.5$) ışığın gözenekli fotoelektrot içinde dağınık saçılımını teşvik eden ve bu da ışığın emilimini artıran, anatazı düşük sıcaklıkta kimyasal olarak daha kararlı hale getirmek için yüksek bant aralığı (3.2 eV) ve yüksek paketleme yoğunluğuna yol açan hızlı elektronlar fotoelektrotta taşınır [24].

SnO_2 'nin çeşitli yapıları sentezlenmiş ve boya duyarlı güneş pili uygulamalarında fotovoltaiik olarak uygulanmıştır. Örneğin, SnO_2 nanoçubuk, nanotel veya nanotüp,

%1.5–5.6'lık güç dönüştürme verimliliği olduğu görülmüştür. Bugünlerde, SnO₂ oktahedral fotoanodu için %6'dan fazla fotovoltaik performans olduğu görülmüştür. Makro gözenekli yapı, düzenli ağların hızlı elektron taşıma yolları aktarması ve düzenli makro gözeneklerin ışık saçılımını artırabilmesi, elektrolit çözeltisinin sızmasını kolaylaştırabilmesi ve özellikle iyonik sıvı, jel veya polimer bazlı kütle aktarımını teşvik edebilmesi gibi avantajları nedeniyle Boya Duyarlı Güneş Pillerinde gitgide daha iyi hale gelmektedir. Makro gözenekli ve içi boş SnO₂ yapısı Boya Duyarlı Güneş Pillerinde %5'in üzerinde dönüşüm verimliliği olan birkaç makale bulunmaktadır. Nanokristal bazlı DSSC'lere kıyasla etkileyici performans, esas olarak yüksek optik elektrot nedeniyledir. SnO₂ daha hızlı yük çıkarma ve azaltılmış arayüzey yenilenmesi sağlayabilir [26].

SnO₂, tetragonal rutil yapıyı benimseyen bir prototip oksittir. SnO₂ içinde, yaygın Sn (kalay) 5s ve 5p atomik orbitalleri içeren iyi bir metal-oksijen kovalansı seviyesi vardır; bu kovalentlik 3,6 eV'lik bir bant boşluğuna neden olur. SnO₂, DSSC'lerde yaygın olarak kullanılan bir yarı iletkenidir. Porfirin boyası, geniş bant aralıklı metal oksit yarı iletkeninin geniş yüzey alanı üzerinde kendiliğinden bir araya geldiğinde, yeni nesil DSSC'ler için gerekli olan en uygun faktörlerin bir kombinasyonuna sahip olabilir. SnO₂, (kafes parametreleri a=4.737 Å, c= 3.369 Å), D¹⁴_{4h} uzay grubu olan ve hücre başına iki formül birimi içeren bir prototip oksittir. TiO₂'de bant aralığı 3,1 eV'dir ve oksijen 2p değerlik bant genişliği 6,3 eV'dir. Bu farklar, TiO₂'deki iletim bandı durumlarının doğası gereği Ti (Titanyum) 3d olması, SnO₂'de ise daha yaygın Kalay 5s ve 5p seviyelerindedir [27,28].

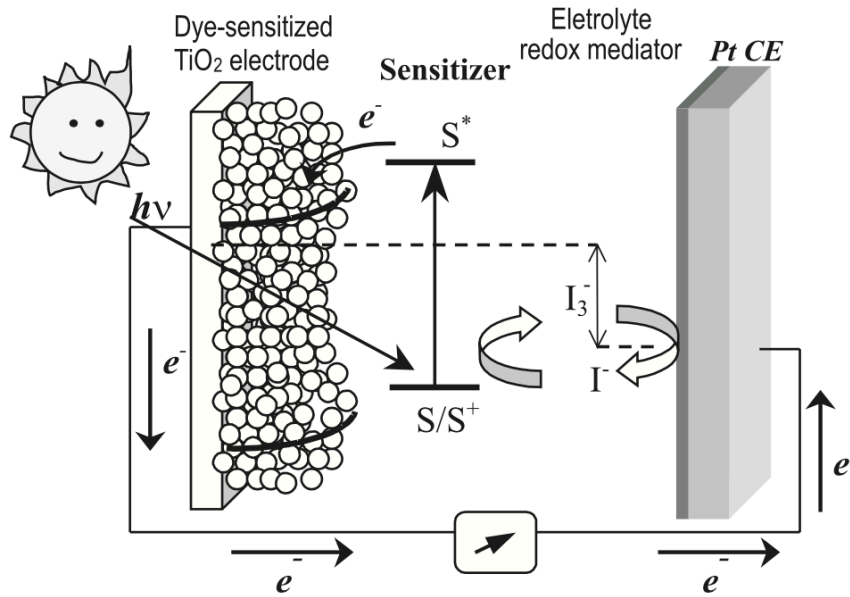
TiO₂ veya SnO₂ üzerine birleştirilen porfirinler, DSSC teknolojisinde öncü bir rol oynamaktadır. Bu boyalar oksit yüzeylerde fiziksel olarak emilirse, boşluklu elektron etkileşimler baskındır. Boyalar oksit yüzeyleri üzerinde kovalent olarak birleştirilirse, bağ elektron etkileşimleri baskın olur, böylece cihaz verimi artar [28].

2.2.3 Elektrolit Çözeltisi

İyodür/triiyodür/iyodin (I⁻/I₂/I₃⁻) redoks sisteminin elektrokimyasal davranışı, yarım yüzyılı aşkın bir süredir incelenmektedir. Boya duyarlı güneş pili (DSSC) teknolojisinde I⁻/I₃⁻ çiftinin bütünleyici rolü nedeniyle bir araştırma konusu olmaya devam etmektedir [29].

Günümüzde, iyodür/triiodür (I^-/I_3^-) redoks çifti ve rutenyum boyaları ile sıvı elektrolitler kullanan DSSC'ler yaklaşık %11'lik yüksek bir toplam verimliliğe ulaştığı görülmüştür [30].

DSSC'de en çok kullanılan redoks çifti I^-/I_3^- 'dir. Oksitlenmiş boyanın yeniden indirgenmesi için uygun bir elektrokimyasal redoks potansiyeli ve DSSC'deki en iyi kinetik özellikleri sergilediği için I^-/I_3^- tercih edilir. Bununla birlikte, triiodür çözeltileri renkli olduğundan ve görünür bölgede absorpsiyon bantları bulunduğundan, daha yüksek konsantrasyon boyanın absorpsiyonunu görüntüleyebilir. Ayrıca, I^- enjekte edilen elektronlarla reaksiyona girebildiğinden Şekil 2.3'de, daha yüksek konsantrasyonlar karanlık akımı artırabilir ve hücre verimini artırabilir [31].



Şekil 2.3 Boyaya duyarlı hale getirilmiş bir TiO_2 güneş pilinin ve enerji dönüşümünde yer alan süreçlerin temsili (S, boya duyarlılaştırıcıyı temsil eder ve I^-/I_3^- şarj aracısıdır)

2.2.4 Karşı Elektrot

Genel olarak, DSSC üç ana bileşenden oluşur; rutenyum boya ile duyarlaştırılmış TiO_2 nanoparçacıklarına dayalı standart şeffaf fotoanot, iyot/iyodür redoks çifti içeren sıvı elektrolit ve Pt katalitik tabakalı şeffaf karşı elektrot (CE) oluşur. Yük oluşturma ve ayırma süreçleri, uyarılmış boya moleküllerinden metal oksit iletim bandına aydınlattıktan sonra elektronların enjekte edildiği, TiO_2 tabakası ve dış devre yoluyla karşı elektrotta ve daha sonra elektrottan taşındığı TiO_2 /boya

arayüzünde meydana gelir. Elektrolit redoks çiftleri, oksitlenmiş boya moleküllerini temel hallerine geri getirir [31].

Karşıtlı elektrot, triiyodin iyodür iyonlarına indirgenmesinde çok önemli bir role sahiptir. Etkili karşıtlı elektrodun anahtar parametreleri şu şekilde özetlenebilir: $3I^-/I_3^-$ bazlı elektrolit varlığında yüksek katalitik aktivite, yüksek iletkenlik, yüksek yüzey alanı ve gözeneklilik, kimyasal stabiledir. İki yüzeyli aydınlatma, şeffaflık için karşıtlı elektrot olarak en yaygın kullanılan malzeme platin dir. Bunun başlıca nedeni, düşük yük transfer direnci, üstün katalitik aktivitesi, UV-vis spektrumunda yüksek iletkenliği ve şeffaflığı (%80'in üzerinde), basit hazırlama prosedürü ve DSSC'lerin eşsiz fotovoltaik performanslarıdır ($\eta=13$) [32].

Grätzel tarafından oluşturulan ilk modelden bu yana platin, triiyodür indirgenmesine yönelik yüksek elektrokatalitik aktivitesi sebebiyle Boya Duyarlı Güneş Pilleri için en çok tercih edilen karşıtlı elektrot malzemesidir. Ticari Platin şeffaf karşıtlı elektrot, Flor katkılı kalay oksit substratı üzerine püskürtülür ve Platin kalınlığı yaklaşık $0,2\sim 2\ \mu\text{m}$ 'dir. Bu karşıtlı elektrotlar yüksek elektriksel iletkenlik, triiyodür türleri için elektrokatalitik aktivite, yüksek ışık yansıtma özellikleri gösterir, ama sıvı elektrolite yük transfer yeteneği, düşük yüzey-hacim oranı sebebiyle sınırlıdır. Morfolojileri kontrol ederek, yüzey-hacim oranını artırarak gelişmiş elektrokatalitik aktivite ve yük transfer kapasitesi sağlanması gerçekleştirilir. Püskürtme kaplamanın haricinde, darbe akımlı elektrokimyasal biriktirme, termal buhar biriktirme, spre y piroliz, döngüsel voltametik biriktirme, hegsakloroplatinatın elektrokimyasal indirgenmesi ve kloroplatinik asidin termal ayrışması gibi başka biriktirme teknikleri de mevcuttur. Bu stratejilerin asıl özelliği pahalı platin türlerinin büyük tüketimidir ve bunların DSSC'lerinin fotovoltaik parametreleri Tablo 2.1'de özetlenmiştir [33].

Tablo 2.1 Pt CE'ler ile Boya Duyarlı Güneş Pillerinin fotovoltaik performansları

Karşıtlı elektrot metaryeli	J_{sc} (mAcm^{-2})	V_{oc} (v)	FF	η (%)
Pt nanopartikül	17.48	0.74	0.72	9.34
Pt nanofiber ağlar	12.3	0.81	0.604	6.0

Tablo 2.1 Pt CE'ler ile Boya Güneş Pillerinin fotovoltaiik performansları (devamı)

Elektrolitik platin nanoparçaçıklar	17.45	0.68	0.62	7.39
Püskürtülmüş Pt nanopartikülleri	14.9	0.66	0.61	6.01
Net-Like Pt	8.69	0.76	0.73	4.77
Pt hollow spheres	15.13	0.805	0.701	8.53
Pt nanoflowers	17.79	0.69	0.67	8.13
Pt nanotubes	16.0	0.801	0.698	9.05
Microporous Pt film	15.1	0.76	0.708	8.15
Pt microflowers	14.9	0.764	0.697	7.94
Pt nanocups	17.57	0.74	0.75	9.75

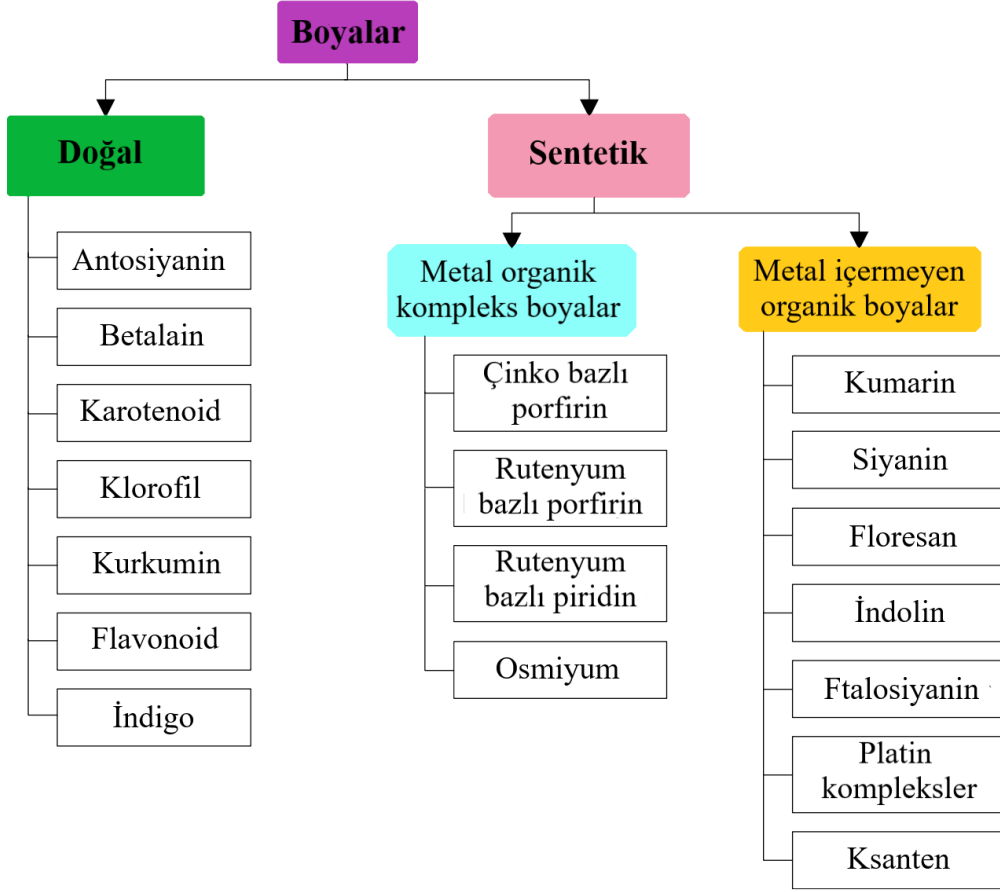
2.2.5 Duyarlaştırıcılar

Boya Duyarlı Güneş Pillerinin performansı, duyarlaştırıcıların moleküler yapısına çoğunlukla bağlıdır. Ftalosiyanınler, kumarin, antrasenin karboksilatlı türevleri ve porfirinler gibi birçok kimyasal bileşik yarı iletkenlerin duyarlaştırılması için kullanılmıştır. Geçiş metallerine dayalı olan ışığa duyarlı hale getirilen duyarlaştırıcıların bugüne olanların en iyisi olduğu gösterilmiştir. Metal kompleks duyarlaştırıcılar, metal içermeyen organik duyarlaştırıcılar ve doğal duyarlaştırıcılar olmak üzere üç ışığa duyarlaştırıcı sınıfı mevcuttur [22].

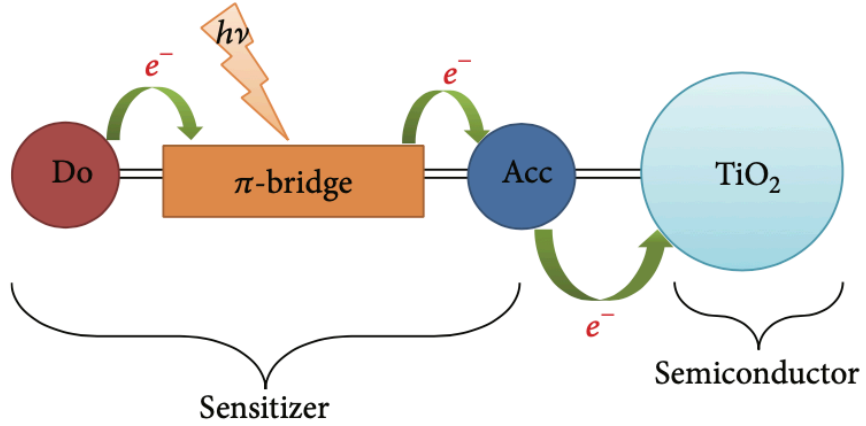
BOYA DUYARLI GÜNEŞ HÜCRELERİNDE KULLANILAN DUYARLAŞTIRICILAR

Boya, ışığın emilmesinde ve elektriğe dönüştürülmesinde önemli bir rol oynar. Dolayısıyla, Boya Duyarlı Güneş Pilleri'nin verimliliği önemli ölçüde duyarlaştırıcı olarak kullanılan boya tipine bağlıdır. Boyanın absorpsiyon spektrumu, elektronun ömrü, boyadan TiO_2 'ye yük transferi boya seçimini etkileyen faktörlerden birkaçıdır. Boya Duyarlı Güneş Pilleri'nde kullanılan boyalar doğal ve sentetik olarak sınıflandırılabilirken, Şekil 3.1'de vurgulandığı gibi sentetik boya, metal-organik kompleks (MOC) ve metal içermeyen organik (MFO) boyalar olarak sınıflandırılabilir [21].

Duyarlaştırıcı, boya duyarlı güneş pillerinde ışığın toplanmasında ve elektronların enjekte edilmesinde rol oynayan önemli bir kısımdır. Elektrolit, bir karşı elektrot (genellikle platin) ile kapatılan I^-/I_3^- gibi bir redoks çifti içerir. Şu anda, organik boyaların çoğu, π köprüsü üzerinden vericiden (D) alıcıya (A) molekül içi yük transferini (ICT) kolaylaştırmayı amaçlayan D- π -A yapısına sahiptir. Şekil 3.2'de Boya Duyarlı Güneş Pillerinde TiO_2 fotoanotları için organik bir boya kullanımının tasarım mekanizması görülmektedir [22,34].



Şekil 3.1 DSSC'lerde kullanılan yaygın boyaların kategorileri



Şekil 3.2 DSSC'lerde TiO₂ fotoanotları için organik bir boya kullanımının tasarım mekanizması

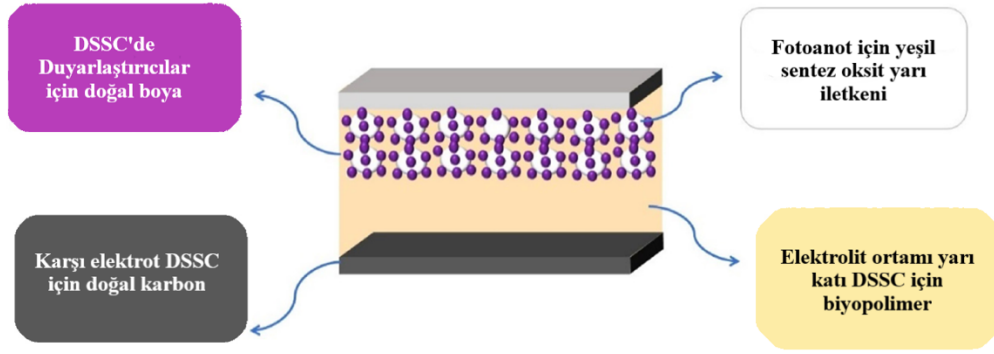
Genel olarak, en verimli organik boyalar, molekül içi yük transferine (ICT) izin veren bir D- π -A yapısı oluşturmak için konjuge bir sistemle bağlanan en az bir verici (D) grubu ve bir alıcı (A) grubuna sahiptir. Diğer boyalarla karşılaştırıldığında D- π -A-tipi boyalar için, bir D-A- π -A sistemi, D birimi ile π köprüsü arasına bir yardımcı alıcı birim eklenerek kolay yapılabilir ve daha

esnek fotoelektrik özelliklerle neticelendirilebilir. D-A- π -A moleküler düzenlemesi enerji seviyesini D biriminden A birimine kolay elektron taşınmasını sağlamak için enerji seviyesi konumlarına ayarlama [35].

3.1 Organik Duyarlaştırıcılar

Organik boyaların bir fotonu daha yüksek enerjili bir moleküler duruma uyararak bir elektrona aktarmak gibi en temel işlevi vardır. Uyarma işleminden sonra elektronlar fotoanot kaplı flor katkılı kalay oksit (FTO) substrat üzerindeki TiO₂ tabakasına enjekte edilir. Oksitlenmiş duyarlaştırıcılar, I⁻/I₃⁻ gibi bir redoks çifti içeren bir elektrolit tarafından elektronlarla yeniden oluşturulacaktır. Rutenyum-boya kompleksleri ve metal içermeyen organik boyalar, DSSC tipine daha fazla çeşitlilik uygulamıştır. Mümkün olan en yüksek DSSC verimliliğine ulaşmak için, farklı gruplara sahip iki duyarlaştırıcının birlikte duyarlaştırma yöntemi kullanılarak elde edilen %14,3'lük en yüksek rekor performansa sahiptir. Organik boya molekülleri, çoklu faydaları, molekül içi π - π^* geçişlerine atfedilebilen yaygın absorpsiyon katsayıları, geçiş metali içermediği için düşük maliyeti ve uzun vadeli stabiliteleri nedeniyle DSSC'lerin duyarlaştırıcıları olarak kullanılmıştır. Genel olarak, organik duyarlaştırıcının en tipik tasarımı [D- π -A] donör-bağlayıcı-alıcı yapıdır. Bugüne kadar heteroantren (fenoksazin ve fenotiyazin), hidrazon, kumarin, trifenilamin, karein gibi çeşitli elektron verici grupları, indolin ve tetrahidrokinolin, metal içermeyen duyarlaştırıcılar iyi verimleri elde edilmek için kullanılmıştır [36].

Yüksek molar sönme katsayıları ile duyarlaştırıcılar geniş bir spektrum aralığında görünür yakın kızılötesi ışığı yakalamaya faydalı olmuştur. Rutenyum bazlı boyalar, duyarlaştırıcıda gereksinimleri karşılamada iyi sonuçlar göstermiştir. Nadir bulunmaları ve yüksek maliyetleri nedeniyle, rutenyum kompleks boyaların yerini alacak alternatif boyalar geliştirilmiştir. Doğal boyalar duyarlaştırıcı verimlerine ve oluşan yüksek maliyetlere bir çözüm sunmuştur. Boya Duyarlı Güneş Pillerinde duyarlaştırıcı uygulamaları için araştırılan doğal boya grupları betanin veya betalain, klorofil ve antosiyanini içerir. İki boyanın birlikte duyarlaştırılması da performanslarını artırması için ilgi çekicidir. Şekil 3.3'de verilen DSSC uygulaması için doğal kaynakların gösterimi verilmiştir [37].



Şekil 3.3 DSSC uygulaması için doğal kaynakların gösterimi

3.2 Metal Kompleks Duyarlaştırıcılar

Metal kompleksi duyarlaştırıcılar hem ankor ligandlarından hem de yardımcı ligandlardan (ALL'ler) oluşur. Duyarlaştırıcıların yarı iletkene tutunması, önemli ölçüde ankor grupların özelliklerine dayanmaktadır. Yardımcı ligandların genel özelliklerinin ayarlanması için kullanılabilirken, d^6 metal iyonlarının polipiridil kompleksleri, d^6 metal iyonlarının polipiridinik kompleksleri tarafından gösterilen görünür bölgede yoğun metal-ligand yük transferi (MLCT) bantları vardır. Ankor ligandların modifikasyonu ve ayrıca yardımcı ligandların veya ikame edicilerinin değiştirilmesi, MLCT durumlarının enerjilerini değiştirebilir. Bunlara ek olarak, rutenyum (II) polipiridil kompleksleri, cihazdaki iyi fotostabilite, redoks ve uyarılmış oldukları için daha iyi ışıktan elektrığe dönüşüm verimliliği gösterir. Karboksilik asit bazlı duyarlaştırıcıların genel temsili $[\text{Ru}(\text{dcbH}_2)_2 \text{LL}']$ iken, dcbH_2 ve L ve/veya L' sırasıyla ankor ligandlarını ve yardımcı ligandları temsil eder. N3 boyası olarak da bilinen $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{dcbH}_2)_2 (\text{NCS})_2]$ yüksek performanslı karboksilik asit bazlı duyarlaştırıcıya bir örnektir. Siyah boya olarak da bilinen $[\text{Ru}(\text{tcterpy})(\text{NCS})_3]^-$ gibi diğer rutenyum bazlı ışığa duyarlılaştırıcılar için de verimli performans olduğu görülmüştür. Siyah boya bazlı bir hücrenin yakın kızılötesi bölgede kırmızı boya bazlı hücreden daha verimli olduğu ve %10,4'lük bir verime ulaştığını görülmüştür. Rutenyum bazlı duyarlaştırıcılarla iyi verimlilik ve stabilite sağlanmış olsa da, rutenyumun yüksek maliyeti gibi sebeplerle farklı seçeneklerin değerlendirilmesini gerektirmiştir [22].

3.3 Doğal Duyarlaştırıcılar

Boya Duyarlı Güneş Pillerinde yeşil enerji malzemelerinin (doğal boyalar) kullanılması, nadir, toksik ve inorganik metal iyonları içermediğinden alternatif bir enerji üretim kaynağı olduğu görülmüştür. Boya veren bitkileri tanımlamak ve güneş pillerinde duyarlılaştırıcı olarak kullanılabilmesi için araştırmalar devam etmektedir. Duyarlılaştırmaya uygun boyalar için bir dizi doğal malzeme göz önünde bulundurulur. Bugünlerde duyarlılaştırıcı olarak siyanin, antosiyanin, tanen, klorofil, betalainler, karotenoidler gibi doğal boyaların kullanıldığı Boya Duyarlı Güneş Pilleri düzenliğini incelenen literatürler bulunmaktadır. Antosiyanin, karotenoid ve betalain içeren doğal boyalar ayrıntılı bir fotoelektrokimyasal çalışmalar vardır. Kırmızı şalgam ekstraktı için %1.75 ve Sicilya dikenli armut meyveleri ekstraktı için %2.06 düzeyinde bu gibi duyarlılaştırıcılar için genel bir güç dönüşüm verimliliği olduğu görülmüştür [38,39].

3.4 Kuantum Nokta Duyarlaştırıcılar

Yarı iletken kuantum noktaları, pankromatik duyarlılaştırıcılar için önemli bir alternatif. Bunlar, boyutları kuantum hapsetme etkileri üretecek kadar küçük olan II–VI ve III–V tipi yarı iletken parçacıklardır. Bu tür kuantum noktalarının absorpsiyon spektrumu, partikül boyutu değiştirilerek ayarlanabilir. Böylece, InAs ve PbS gibi malzemelerin bant aralığı, tek bağlantı güneş kuantum dönüştürücü için ideal olan 1,35 eV değerine uyacak şekilde ayarlanabilir. Son on yılda bu malzemelerin fiziksel özellikleri hakkında çok sayıda kayıtlar vardır ve araştırmalar çok aktif bir şekilde sürdürülüyor. Bu yaklaşımla ilgili bir problem, bağlantı kontağı bir sıvı redoks elektrolit ise neredeyse gerçekleşecek olan kuantum noktalarının foto-korozyonudur. Ancak katı hal hetero-bağlantı cihazında daha yüksek stabilite göstermeleri beklenir. Bu duyarlılaştırıcıların geleneksel boyalara göre avantajı, mezogözenekli oksitten daha ince filmlerin kullanımına izin veren çok yüksek molar zayıflama katsayılarıdır. Bu, karanlık akımı arttıran Voc'u ve hücrenin genel verimliliğini azaltmalıdır [40].

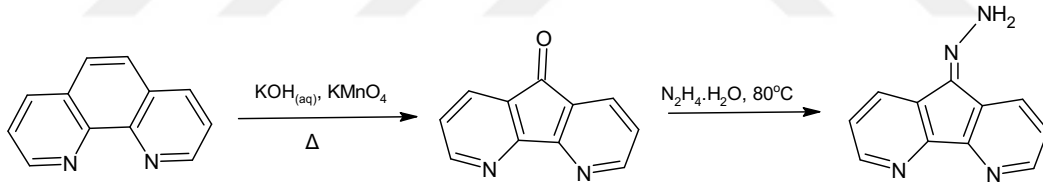
Foto-oluşturmadan önce UV ışığını görünür hale dönüştürmek için farklı katkı maddelerine sahip metalik kuantum noktaları yaygın olarak kullanılmaktadır. Genellikle güneş pillerinin dış yüzeyine bir kuantum noktaları tabakası uygulanır ve enerji azaltma ile güneş pilinin performansı ve kararlılığı UV-Vis bölge

(özellikle 300-400 nm) etkiler. Bununla birlikte, olumsuz çevresel etkiler nedeniyle, daha temiz enerji kaynakları için ağır metal bazlı kuantum noktalarının kullanılıp kullanılmaması bir sorudur. Ayrıca, metal bazlı kuantum noktalarının stabilitesi, dış ortamdaki oksidasyon nedeniyle nispeten düşüktür [41].

Karbon kuantum noktaları (CQD'ler), düşük toksisite, biyouyumluluk, maliyet etkinliği ve kimyasal eylemsizlikten kaynaklanan geleneksel yarı iletken kuantum noktalarına potansiyel rakipler olarak ortaya çıkan ilgi alanlarına sahip yeni karbonlu malzemelerin bir kategorisidir. Güneş ışığı üzerine, CQD'ler elektronik, kataliz, fotovoltajik, enerji depolama cihazları ve benzerlerinde yaygın kullanım için elektronlar üretir. CQD'leri S (Kalay), N (Azot) vb. elementlerle doping ederek, foto-uyarma performansı ve dolayısıyla nihai CQD'lerin elektron konsantrasyonu önemli ölçüde iyileştirilir. S katkılı CQD'lerin mikro yapıları, ışık kaynaklı karşıt elektrotların katalitik davranışları ve ayrıca bifasiyal boya duyarlı güneş pillerin fotovoltajik performansları, Karbon kuantum noktaları, karşıt elektrot ve güneş pili özellikleri üzerindeki etkilerini ortaya çıkarmak için sistematik olarak incelenmiştir [42].

4,5-DIAZAFLUORENE BİLEŞİKLERİ

4,5-Diazafloren (dafH) ilk olarak 1970'lerin sonlarında bulundu. 1,10-fenantrolinden (fen) iki adımda sentezlendi. İlk olarak, 4,5-diazafloren-9-on (dafo) veren bazik sulu ortamda permanganat ile 4,5-Diazaflorenin oksidatif halka büzülmesidir. İkinci olarak, yüksek sıcaklık 4,5 Fen'in orta halkasının büzülmesi, dafH ligandı klasik olarak iki piridin halkasını birbirine bağlayan bir metilen bağlayıcısı olan bir 2,2'-bipiridin (bpy) türevi olarak görülmüştür (Şekil 4.1). Metilen grubu, iki piridin halkasını bağlar ve komplekslerdeki bpy (2.63 Å) ile karşılaştırıldığında dafH'de (2.82 Å) daha uzun bir N-N mesafesi ile sahiptir. Yalnız azot çiftleri ve metal orbitalleri arasındaki örtüşme, dafH için bpy'ye karşılaştırıldığında daha az etkilidir. Dafo ligandı daha da uzun bir N-N mesafesine (2.96 Å) mevcuttur, bu sebeple sp^2 'de hibritlenir. DafH türevleri 1970'lerin sonlarında yalnızca analogları olarak görülse de, bugünlerde birçok alanda daha fazla ilgi görmeye başlamıştır [43].



Şekil 4.1 Dafo ve Dafen moleküllerinin sentezi

1, 10-fenantrolinin (fen) türevlerinden biri olan 4,5-Diazafluoren-9-one (dafo), DNA interkalasyon özelliklerinden dolayı araştırmacıların ilgisini çekmiştir. Reaktif ekzosiklik keto fonksiyonu için dafo, ilgi uyandıran katalitik ve biyolojik özelliklere sahip geçiş metali kompleksleri elde etmek üzere daha fazla türevlendirme için belirgin avantajlar sunar. Ayrıca, dafo'nun rutenyum kompleksleri, fotoaktif supramoleküler düzeneklerin inşası için yapı taşları olarak uygun bulunmuştur. 1,10- fenantrolin, 2,2'-bipiridin vb. gibi polipiridil ligandlar, bakır iyonunu bağlamak için yüksek afiniteye sahip iki dişli azot verici ligandlardır ve genişletilmiş aromatik halka sistemi, interkalatif ve interkalatif olmayan etkileşimlerle DNA ile bağlanmaya izin verir. Dafonun 2,2'-bipiridin veya 1,10-

fenantrolin ile karşılaştırıldığında daha büyük şelat dişlisi nedeniyle Cu(II) ile simetrik olmayan bir şekilde koordine olduğu bilinmektedir [44,45,46].



5 KULLANILAN CİHAZLAR

5.1 Kullanılan Cihazlar

Tablo 5.1 Kullanılan cihazlar

KULLANILAN CİHAZ	MARKASI
Ultrasonik Cihaz	-
FT-IR	Bruker
NMR	Varian UNITY INOVA 500MHz NMR
Maldi-Tof MS	BrukerMicroflex LT MALDI-TOF MS
Q-toff	Agilent Yüksek Basıncılı Sıvı Kromatografi-Agilent 6530
Isıtıcı	Scoth Enstrümental
Etüv	Vwr Dry-Line
Vakum Etüv	-
Uv-Vis	Shimadzu 2001 Uv Spectrometer
Fırın	Protherm Furnaces

Tablo 5.1 Kullanılan cihazlar (devamı)

Deep-Coating	-
Güneş Simülatörü	Keithley 2400 Digital Source Meter

5.2 Kullanılan Maddeler

Tablo 5.2 Kullanılan maddeler

n-Hegzan	Merck	1.04368.2511
Etanol	Merck	100983
3-Tiyofenilkarboksialdehit	Sigma-Aldrich	196282
Potasyum Hekzaflorofosfat, %98	Sigma-Aldrich	200913
Hidrazin Hidrat	Merck	804604.1000
Sodyum Asetat	Merck	137046
Fosforiklorür (POCl ₃)	Merck	8.22339.0250
Platinum paste, screen printable	Sigma-Aldrich	791512
Titania paste, transparent	Sigma-Aldrich	791547

Tablo 5.2 Kullanılan maddeler (devamı)

Piperidin	Merck	822299
Dipetroliumeter	Merck	101769
Fluorine doped tin oxide coated glass slide	Sigma-Aldrich	735159



6.1 Başlangıç Maddelerinin Sentezi ve Karakterizasyonu

6.1.1 4,5-Diazafluoren-9-on Sentezi ve Karakterizasyonu

1,10-Fenantrolin (5.0 g, 27.76 mmol) ve (2.5 g, 44.55 mmol) KOH 200 mL saf su ilave edilerek geri soğutucu altında çözüldü. Beher içerisinde (11.0 g, 69.61 mmol) KMnO_4 80 mL saf suda çözünerek hazırlandı. Geri soğutucu altında kaynamakta olan çözeltiliye KMnO_4 damla damla ilave edildi. Damlatma işlemi tamamlandıktan 2 saat sonra reaksiyon sonlandırıldı. Reaksiyon sonlandırıldıktan sonra karışımın 15 dakika soğuması beklendi ve daha sonra reaksiyon sırasında oluşan MnO_2 süzülerek ayrıldı. Koyu kırmızı renkte süzüntü elde edildi. Elde edilen koyu kırmızı renkte süzüntü bir gece soğukta bekletildi ve oluşan sarı kristaller gooch kroze (por 4) ile süzülerek ayrıldı. Kalan süzüntü kloroform (3x10 mL) ile ekstrakte edildi. Döner buharlaştırıcıda kloroform uçurulduktan sonra oluşan sarı kristal şeklinde ürün iki gece (45 °C) kurumaya bırakıldı. Sarı kristal elde edildi. Şekil 6.1’de sentez şeması verilmiştir. Şekil 6.2’de 4,5 Diazafluorene ait FT-IR spektrumu verilmiştir [47].

Formül : $\text{C}_{11}\text{H}_6\text{N}_2\text{O}$

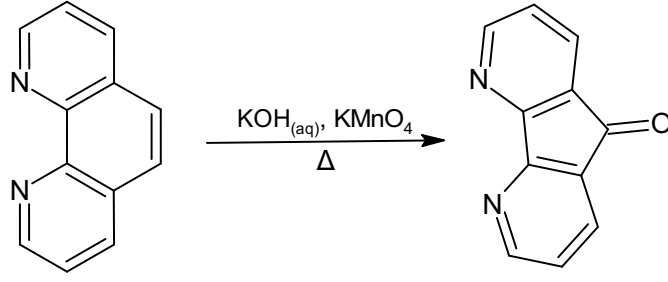
Erime noktası : 212 °C

Verim. : %45

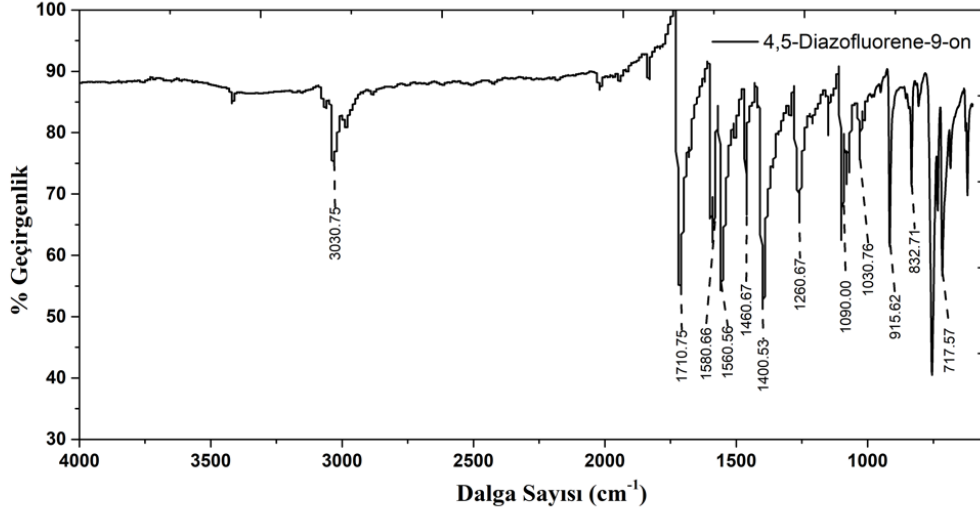
Şekil 6.1’de sentez şeması verilmiştir. Şekil 6.2’de 4,5 diazafluorene ait FT-IR spektrumu verilmiştir. Şekil 6.3’de 4,5 diazafluorene ait ^1H -NMR spektrumu mevcuttur.

FTIR (KBr, cm^{-1}): 3033 (Ar, w), 2950 (-CH-, m), 1714 (C=O, s), 1625 (HC=N, w), 1272.

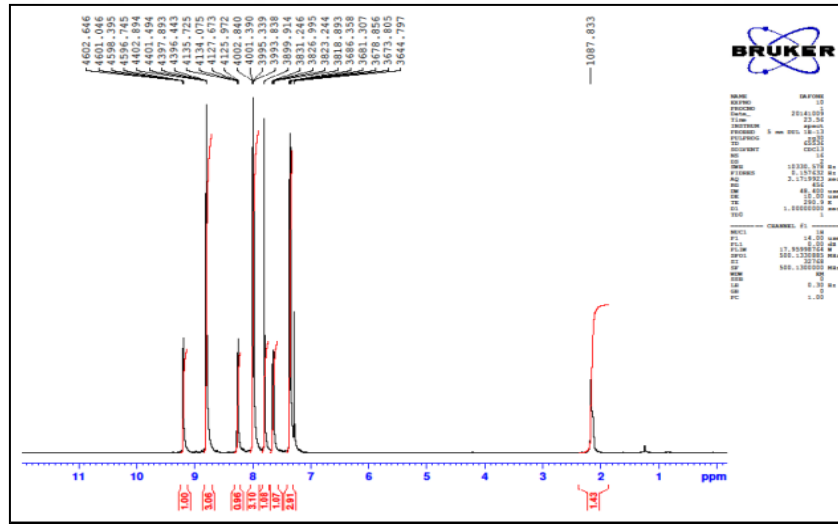
^1H NMR (CDCl₃, 500 MHz, ppm): δ 8.7-7.3 (6 H, Ar_{fluorene}-H).



Şekil 6.1 4,5-Diazafluoren-9-one'in sentez şeması



Şekil 6.2 4,5-Diazafluoren-9-one ait FTIR spektrumu



Şekil 6.3 4,5-Diazafluoren-9-one ait ¹H NMR spektrumu

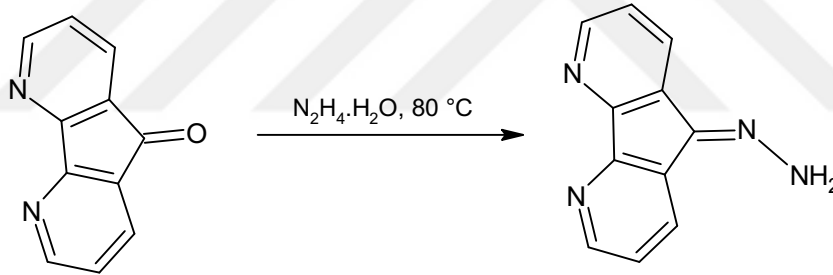
6.1.2 4,5-Diazafluorene-9-hidrazon Sentezi (Dafen) ve Karakterizasyonu

4,5-diazafluoren-9-one (0.5 g, 2.75 mmol) 25 mL metanol içerisinde iki boyunlu bir balon içerisinde 80 °C'de çözüldü. Madde nemden etkileneyeceği için geri soğutucunun üzerine bir nem tutucu takıldı. 25 mL'lik bir beherde ayrı olarak hazırlanan 2 mL glacial asetik asit ve 3 mL hidrazin hidrat (aşırısı) bir süre ultrasonik banyoda tutulduktan sonra karışmakta olan reaksiyonun içerisine damla damla eklendi. Damlatma işlemi tamamlandıktan sonra 80 °C'de üç saat geri soğutucu altında karıştırıldı. Soğukta bir gece beklemeye bırakıldı. Oluşan sarı pamuksu çökelti soğuk etanol ile yıkandı. İki gece boyunca vakum etüvünde 45 °C'de bekletildikten sonra tartım alındı. Şekil 6.4'de 4,5-diazafluorenon-9-hidrazona ait sentez şeması mevcuttur [47].

Formül : C₁₁H₈N₄

Erime noktası : 203 °C

Verim : % 65

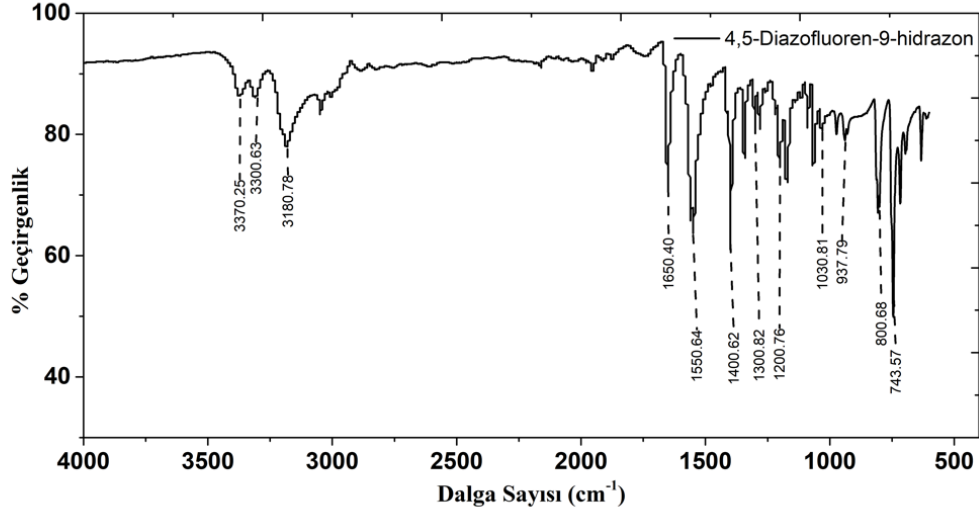


Şekil 6.4 4,5-diazafluorenon-9-hidrazon sentez şeması

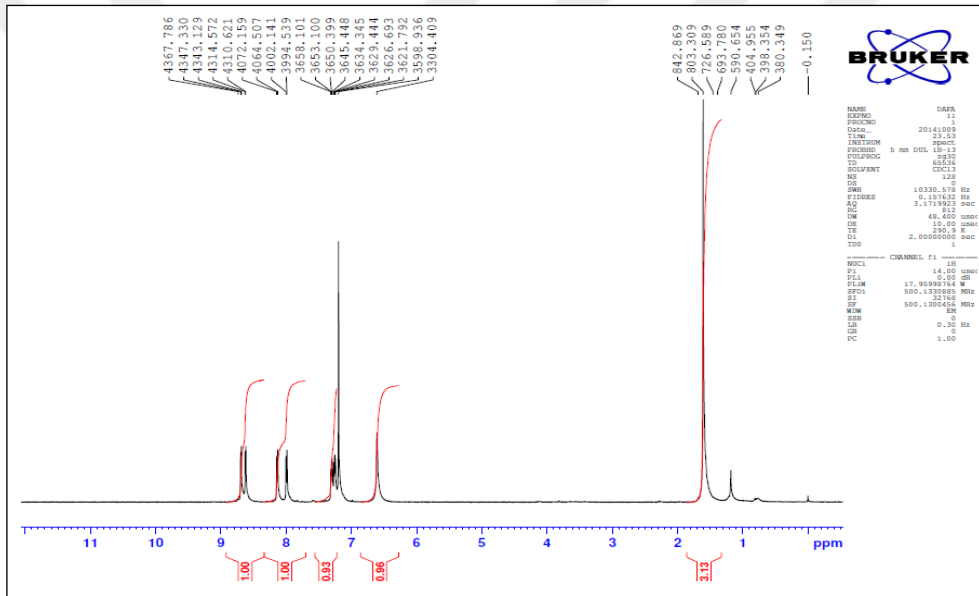
Şekil 6.5'de 4,5-diazafluorenon-9-hidrazona ait FTIR spektrumu mevcuttur. Şekil 6.6'da 4,5-diazafluorenon-9-hidrazona ait ¹H NMR spektrumu mevcuttur.

FTIR (KBr, cm⁻¹): 3184-3370 (NH₂, s), 3047 (Ar, w), 2998-2978 (-CH-, m), 1661 (C=N_{fluorene}, s), 1620 (HC=N, w), 1272.

¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz, ppm): δ 8.7-7.3 (6 H, Ar_{fluorene}-H), 6.65 (2H, NH₂).



Şekil 6.5 4,5-Diazafluoren-9-hidrazon ait FTIR spektrumu



Şekil 6.6 4,5-Diazafluoren-9-hidrazon ait ¹H NMR spektrumu

6.2 Yeni Bileşiklerin Sentezi

6.2.1 8-[(2E)-2-[(thiophen-3-yl)methylidene]hydrazin-1-ylidene]-fluorene (S1) Sentez ve Karakterizasyonu

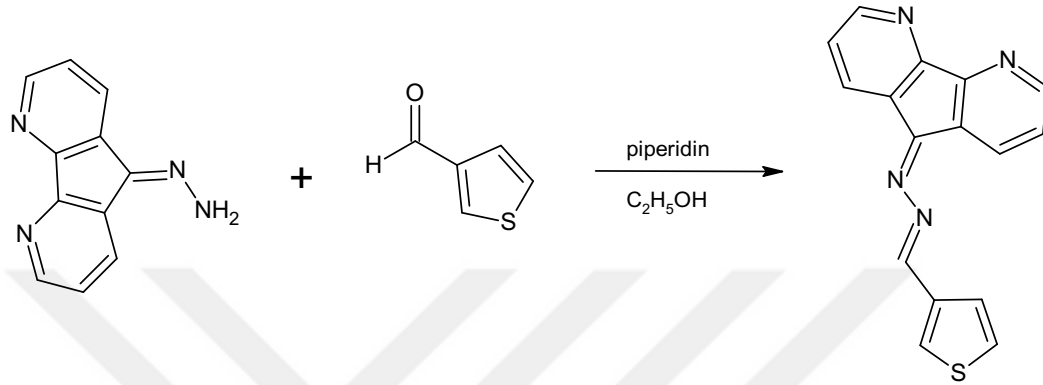
4,5-diazafluoren-9-hidrazon (0.088 gram, 0.48 mmol) 50 mL etanol içerisinde iki boyunlu bir balonda çözünür. Üzerine 3-thiophenylcarboxyaldehyde (0.3 mL, 3.42 mmol) ve Piperidin (0.3 mL, 3.04 mmol) damla damla eklendi. 3 saat boyunca 80 °C'de geri soğutucu altında karıştırıldı. Reaksiyon sonlandırıldı ve bir gece soğukta bekletildi. Oluşan kahverengi-sarı kristaller kantitatif (mavi band) filtre kağıdında süzüldü ve soğuk etanol ile yıkandı. Vakum etüvü altında 45 °C'de

kurutulduktan sonra tartım alındı. Şekil 6.7’de S1 ligandına ait sentez şeması verilmiştir.

Formül : C₁₆H₁₀N₄S

Erime noktası : 188 °C

Verim : %73.17



Şekil 6.7 S1 molekülüne ait sentez şeması

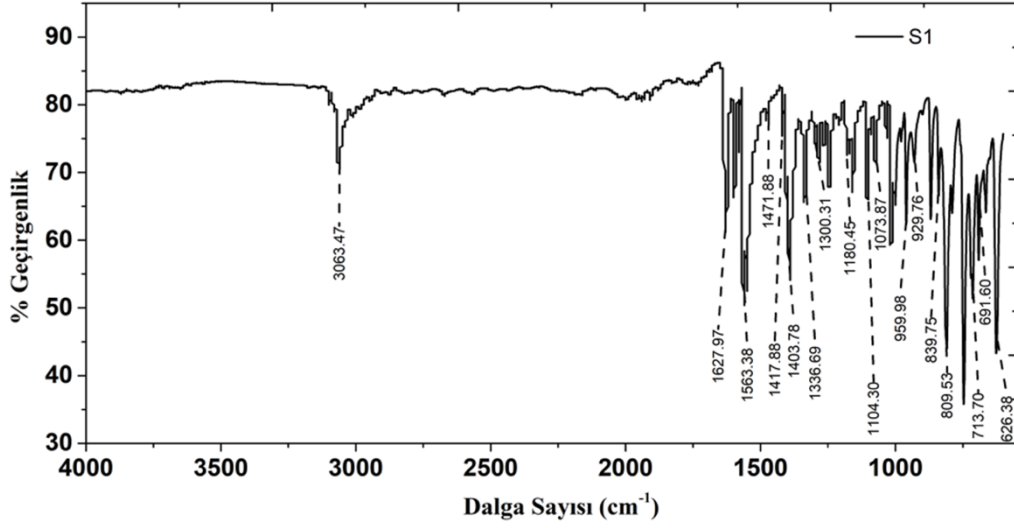
Şekil 6.8’de S1 ligandına ait FTIR spektrumu mevcuttur. S1 ligandına ait Q-toff kromatogramı şekil 6.9’da ve 6.10’da mevcuttur. MS-QTOF spektrumunda beklenen moleküle iyon piki [M]⁺ 291.07 de gözlenmiştir. S1 ligandına ait ¹H NMR sonucu şekil 6.11 ve 6.12’de mevcuttur. şekil 6.13 ve 6.14’te S1 ¹³C NMR spektrumları mevcuttur.

FTIR; cm⁻¹: 3063.568 cm⁻¹ (NH), 1990 cm⁻¹ (CH), 1627 cm⁻¹ (C=N), 1578-1596 cm⁻¹ (C-C=C).

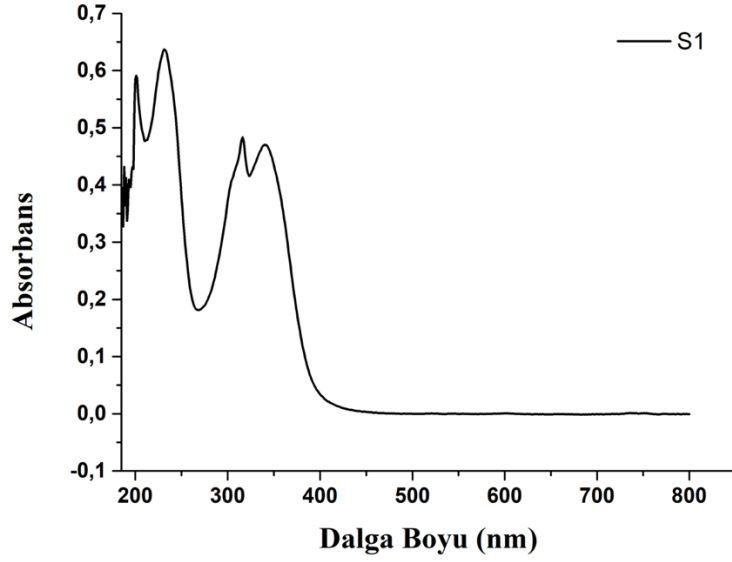
¹H NMR (500 MHz, CD₃OD): δ 8.97 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H), 8.80 (s, 1H), 8.73 (d, 2H), 8.36 (d, *J* = 7.7 Hz, 1H), 8.19 (s, 1H), 7.83 (d, *J* = 4.9 Hz, 1H), 7.53 (dd, *J* = 13.4, 6.6 Hz, 2H).

¹³C NMR (126 MHz, CD₃OD): δ 158.30 (s), 151.83 (s), 151.59 (s), 137.94 (s), 137.40 (s), 132.76 (s), 130.49 (s), 127.54 (s), 125.10 (s), 124.46 (s).

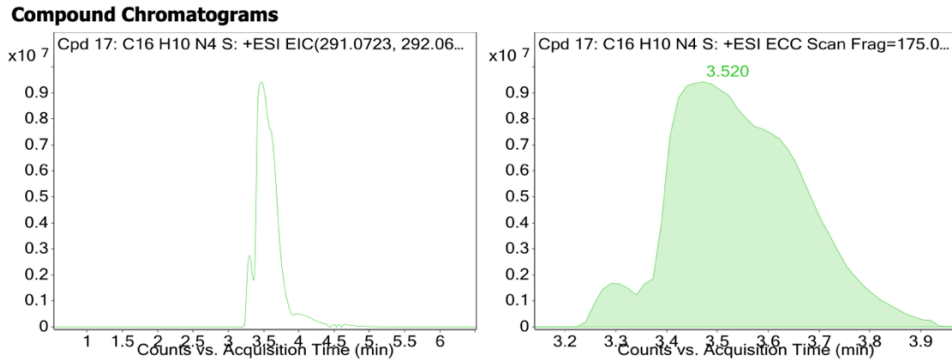
Q-TOF ESI MS m/z: [M]⁺ 291.07.



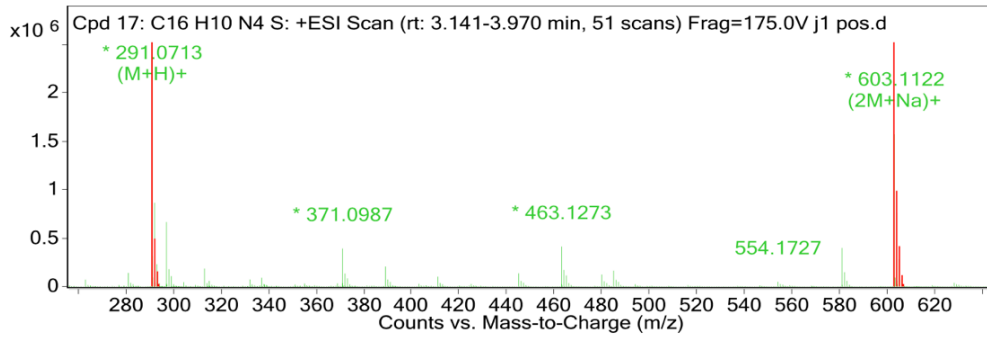
Şekil 6.8 S1 molekülüne ait FTIR spektrumu



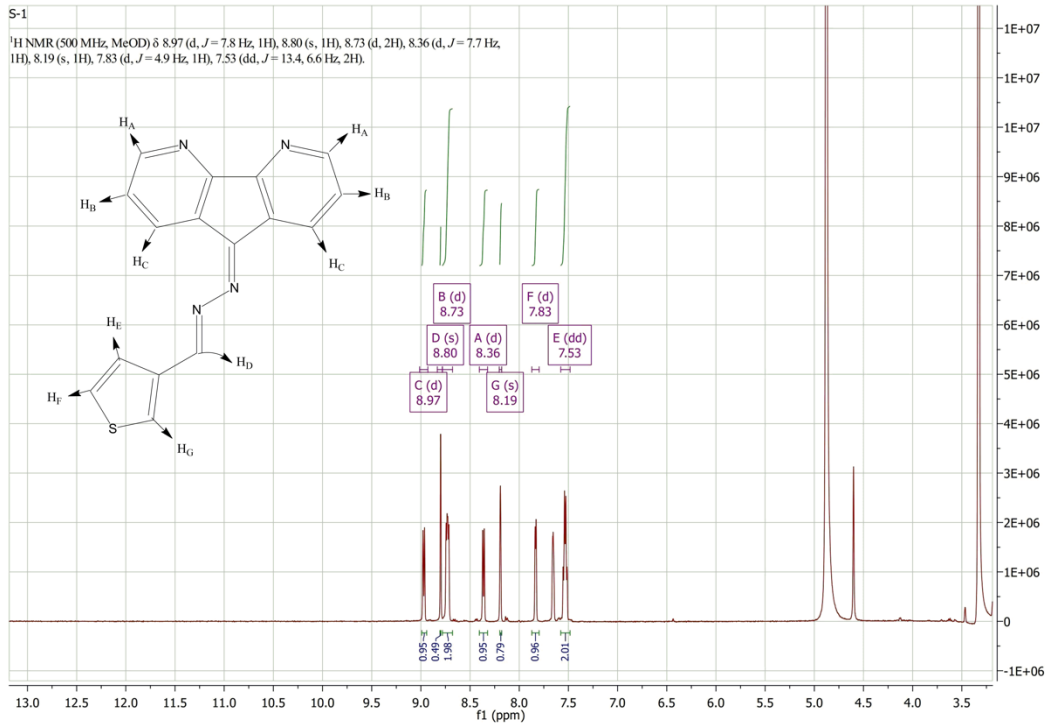
Şekil 6.9 S1 molekülüne ait UV-Vis spektrumu



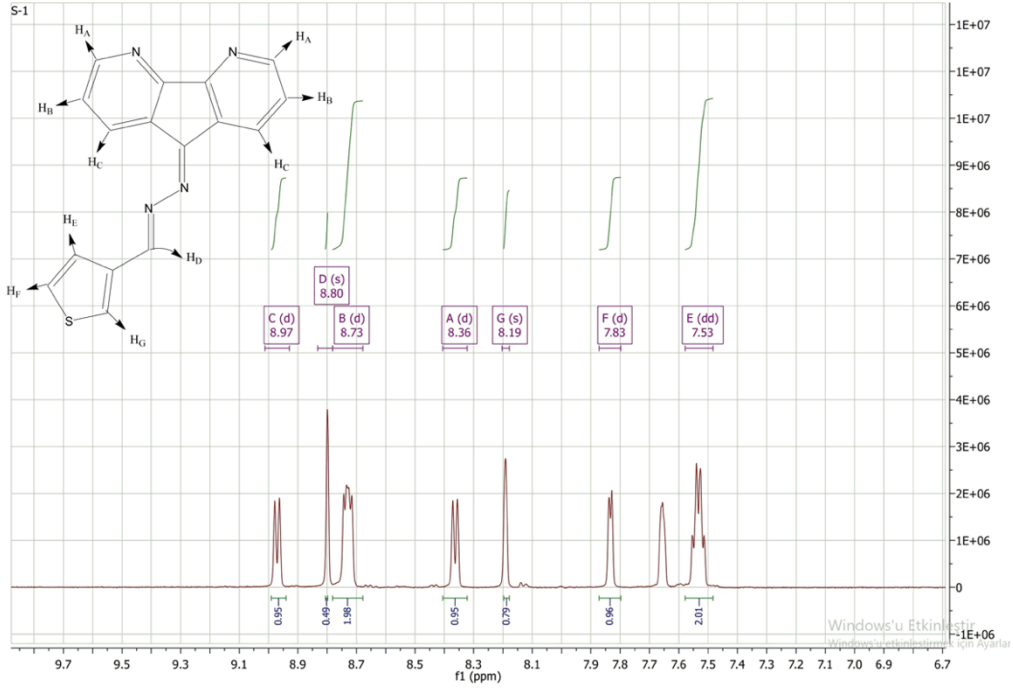
Şekil 6.10 S1 molekülüne ait Q-TOF kromotogram sonucu



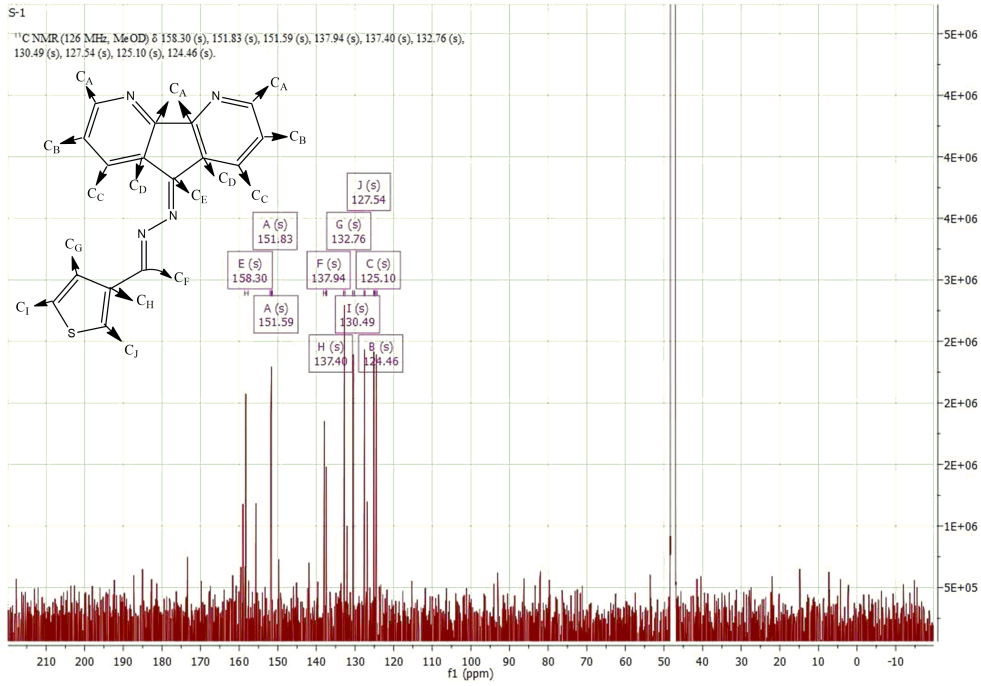
Şekil 6.11 S1 molekülüne ait Q-TOF sonucu



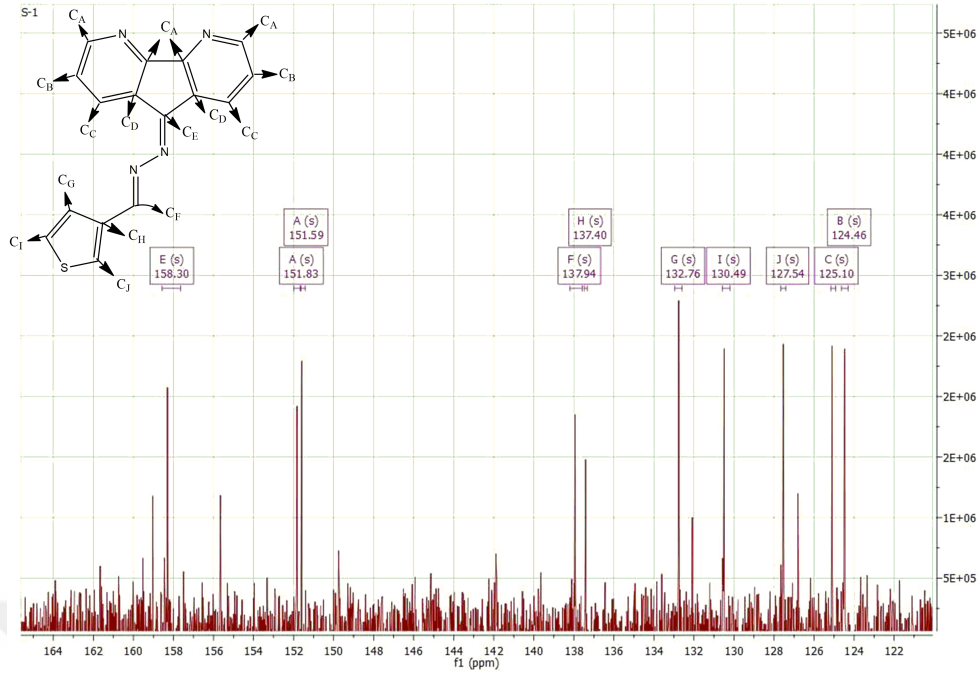
Şekil 6.12 S1 molekülüne ait ¹H NMR spektrumu



Şekil 6.13 S1 molekülüne ait ^1H NMR 7.4-10 ppm arasındaki spektrumu



Şekil 6.14 S1 molekülüne ait ^{13}C NMR spektrumu



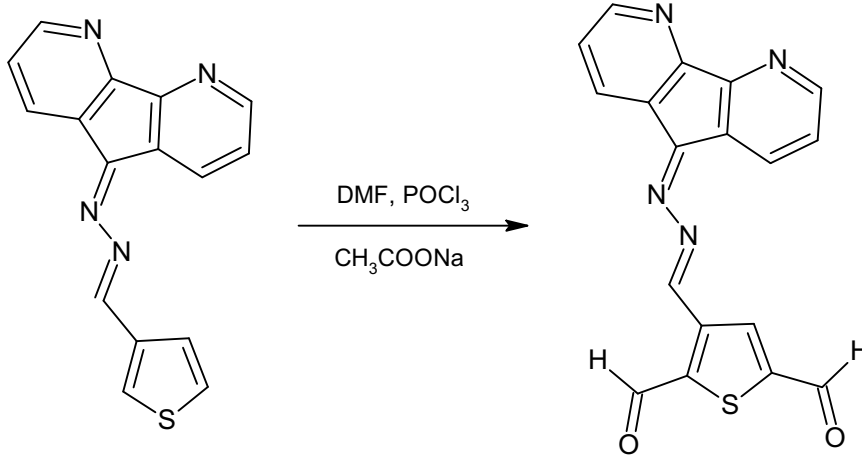
Şekil 6.15 S1 molekülüne ait 120-170 ppm arası ^{13}C NMR spektrumu
6.2.2 3-[(E)-(hydrazin-1-ylidene)methyl]thiophene-2,5-dicarbaldеhyde fluorene (S2) Sentez ve Karakterizasyonu

DMF (0.9 mL, 11.62 mmol) üzerine damla damla fosforiklorür (0.9 mL, 9.63 mmol) iki boyunlu balon içerisine 0 °C'de ilave edilir. Elde edilen karışım 24 saat boyunca geri soğutucu altında karıştırılır. Karışım üzerine S1 (0.2 gram, 0.344 mmol) eklenir. Reaksiyon 100 °C'de 16 saat geri soğutucu altında ve N_2 gazı geçirilerek karıştırıldı. Reaksiyon sonlandırılarak, karışım oda sıcaklığına getirildikten sonra üzerine 2 mL 0.1 M CH_3COONa solüsyonu ilave edilerek üç saat boyunca karışmaya devam etti. Karışım buzlu suya dökülüp bir gece boyunca oda sıcaklığında bekletildi. Daha sonra DCM ile ekstrakte edilip, uçuruldu. Elde edilen katı 60 °C'de vakum etüvünde bir hafta bekletildi. S2 ürünü koyu kırmızı renkte elde edildi.

Formül : $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}$

Erime noktası : 215 °C

Verim : % 33.5



Şekil 6.16 S2 molekülüne ait sentez şeması

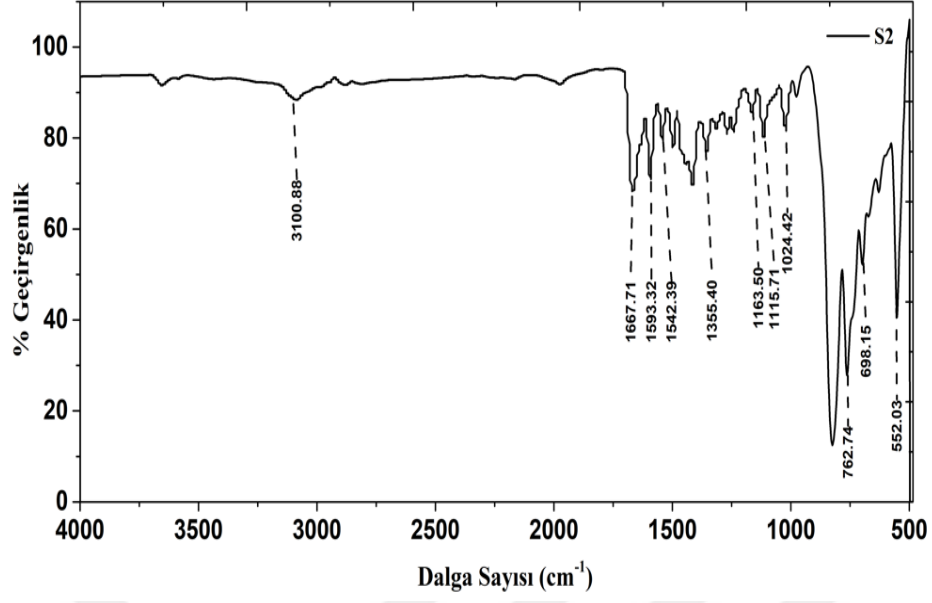
Şekil 6.16'de S2 molekülüne ait sentez şeması mevcuttur. Şekil 6.17'de S2 ligandına ait FTIR spektrumu mevcuttur. Şekil 6.18'de S2 ligandlarına ait Uv-vis spektrumu mevcuttur. Burada görüldüğü gibi kromofor gruplarında etkisiyle $\pi - \pi^*$ ve $n - \sigma^*$ geçişleri mevcuttur. S2 ligandına ait Q-toff kromatogramı şekil 6.19 ve 6.20'de Q-toff sonuçları verilmiştir. Q-toff kütle analizi sonucunda beklenen moleküle ait iyon piki $M+1$ 346'da gözlenmiştir. Şekil 6.20 ve 6.21'de S2 ligandına ait 1H NMR ve şekil 6.22 ve 6.23'de ^{13}C NMR spektrum sonuçları mevcuttur.

FTIR cm^{-1} : 3100 cm^{-1} (C-H), 1667 cm^{-1} (C=O), 1593 cm^{-1} (C=C), 1542 cm^{-1} (C-H), 976 cm^{-1} (C=C).

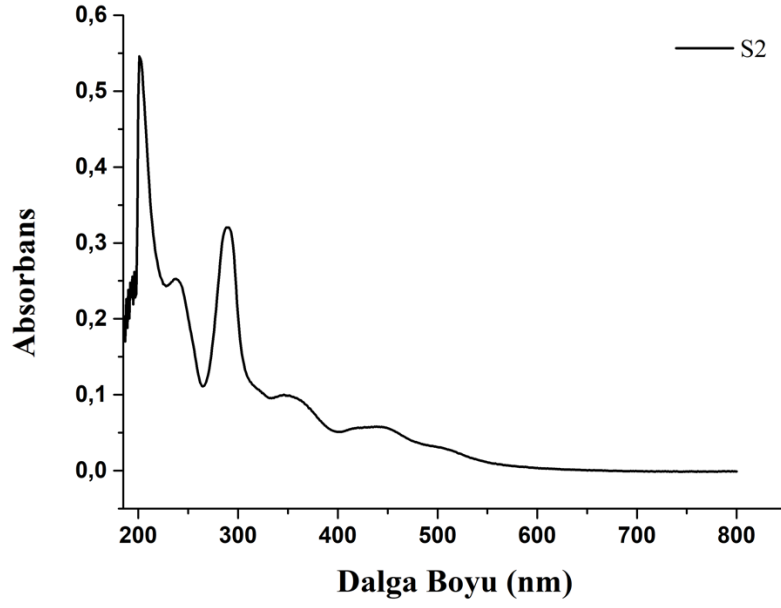
1H NMR (500 MHz, DMSO): δ 8.87 (s, 1H), 8.70 (s, 1H), 8.11 (s, 1H), 8.01 (d, $J = 10.3$ Hz, 2H), 7.98 (d, $J = 7.9$ Hz, 1H), 7.87 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H), 7.70 (d, $J = 4.3$ Hz, 3H), 7.61 (d, $J = 4.3$ Hz, 3H), 6.94 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H).

^{13}C NMR (126 MHz, DMSO, ppm): δ 160.66 (s), 158.66 (s), 153.68 (s), 152.43 (s), 135.02 (s), 133.76 (s), 125.81 (s), 125.73 (s), 123.31 (s), 122.96 (s).

Q-TOF ESI MS m/z: $[M]^+$ 346.0665.

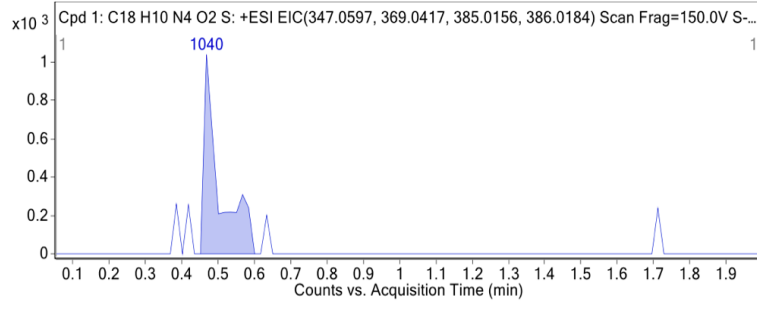


Şekil 6.17 S2 molekülüne ait FTIR spektrumu

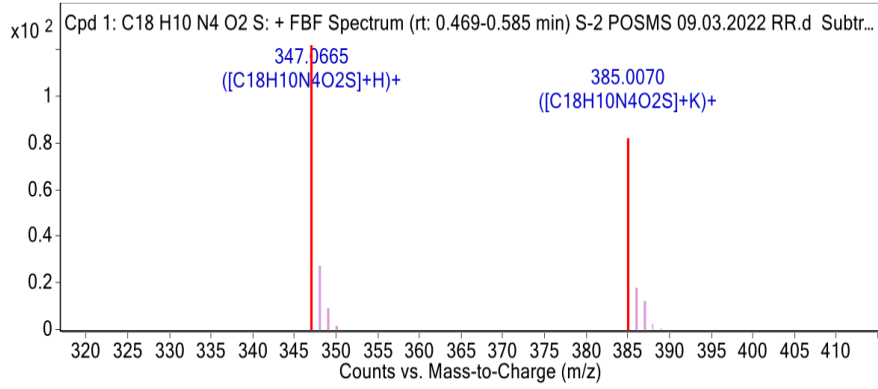


Şekil 6.18 S2 molekülüne ait UV-vis spektrumu

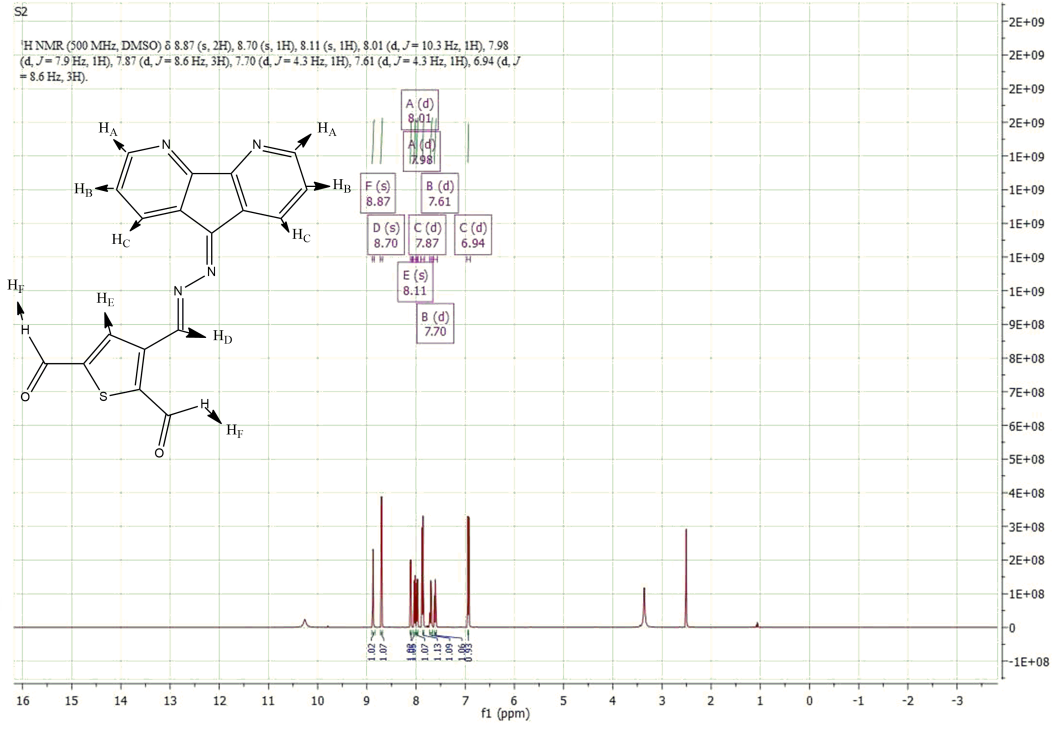
Compound Label	m/z	RT	Algorithm	Mass
Cpd 1: C18 H10 N4 O2 S	347.0665	0.469	Find By Formula	346.053



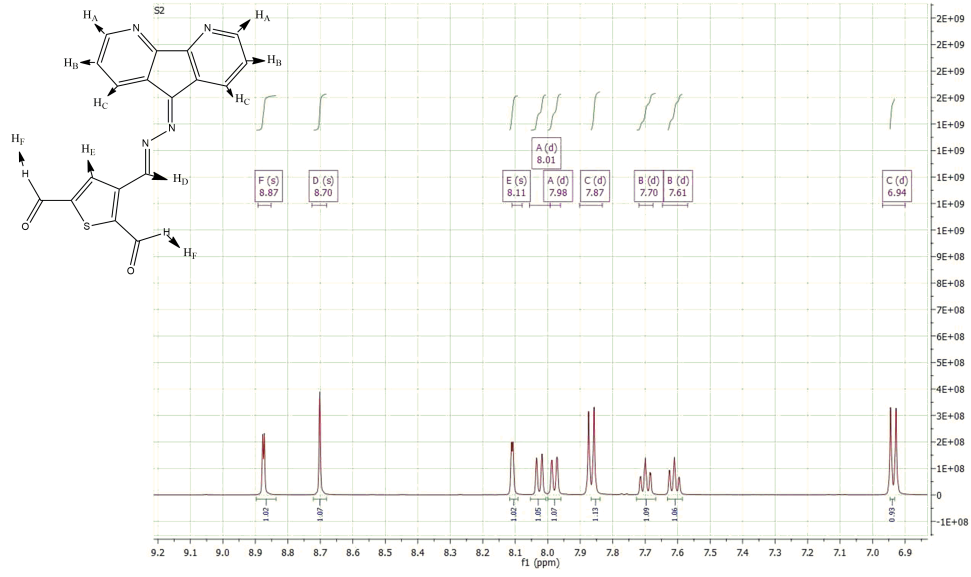
Şekil 6.19 S2 Molekülüne ait Q-TOF kromotogramı



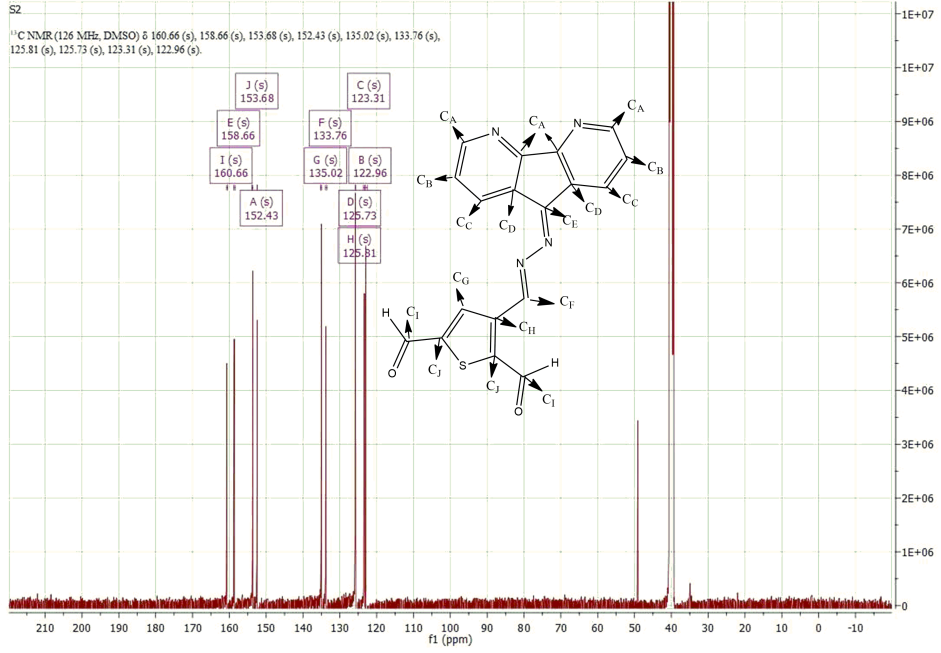
Şekil 6.20 S2 ligandına ait Q-TOF sonucu



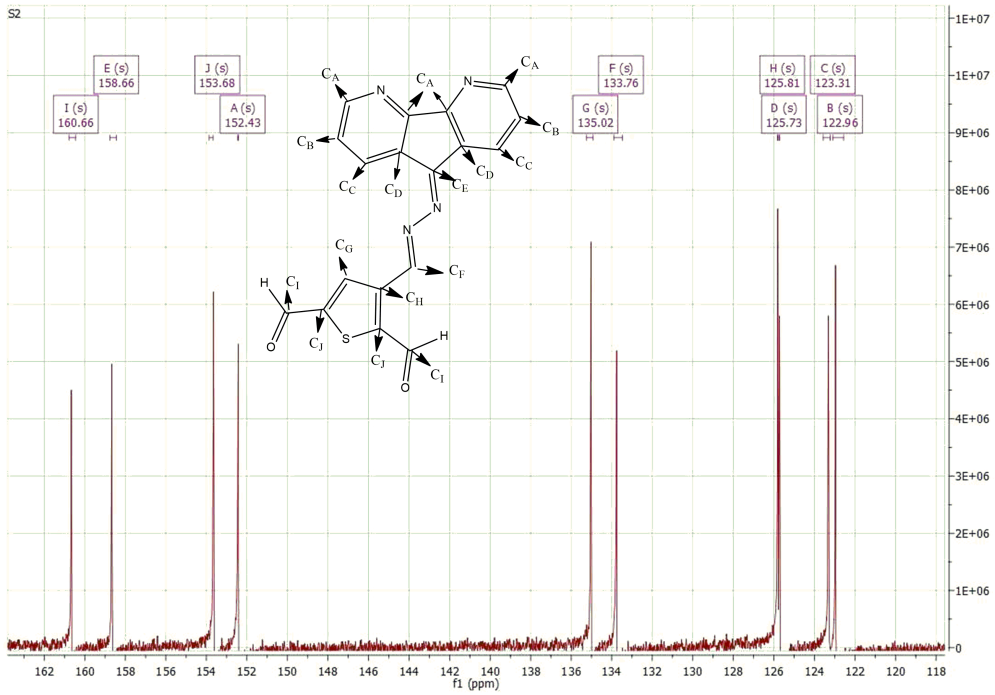
Şekil 6.21 S2 molekülüne ait ¹H NMR spektrumu



Şekil 6.22 S2 molekülüne ait 6.9-10.3 ppm arası ¹H NMR spektrumu



Şekil 6.23 S2 molekülüne ait ^{13}C NMR spektrumu



Şekil 6.24 S2 molekülüne ait 120-180 ppm arası ^{13}C NMR spektrumu

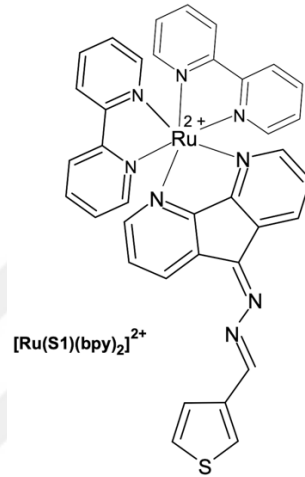
6.2.3 8-[(2E)-2-[(thiophen-3-yl)methylidene]hydrazin-1-ylidene]-fluorene'nin Rutenyum Kompleksi (RuS1)

S1 (0.02 g, 0.07 mmol) iki boyunlu 25 mL'lik bir balonda 10 mL susuz etanolde çözüldü. Ru(bpy)₂Cl₂ (0.097 g, 0.19 mmol) karışıma eklendi. Reaksiyon 2 saat

boyunca karıştırıldı ve üzerine potasyum heksaflorofosfat (0.025 g, 0.13 mmol) eklendi. Reaksiyon 12 saat boyunca geri soğutucu altında 70 °C’de karıştırıldı. Reaksiyon sonlandırıldıktan sonra santrifüj edildi. Koyu kırmızı çökelti elde edildi. Çökelti soğuk etanol ile yıkandı ve vakum etüv altında kurutularak saf ürün elde edildi. Erime noktası 350 °C’nin üzerindedir.

Formül : C₃₆H₂₆N₈RuSF₁₂P₂

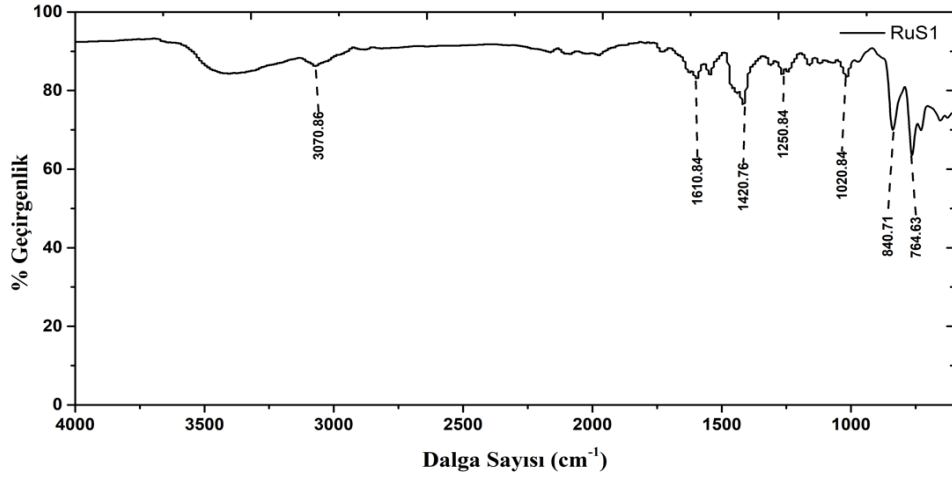
Verim : %29.4



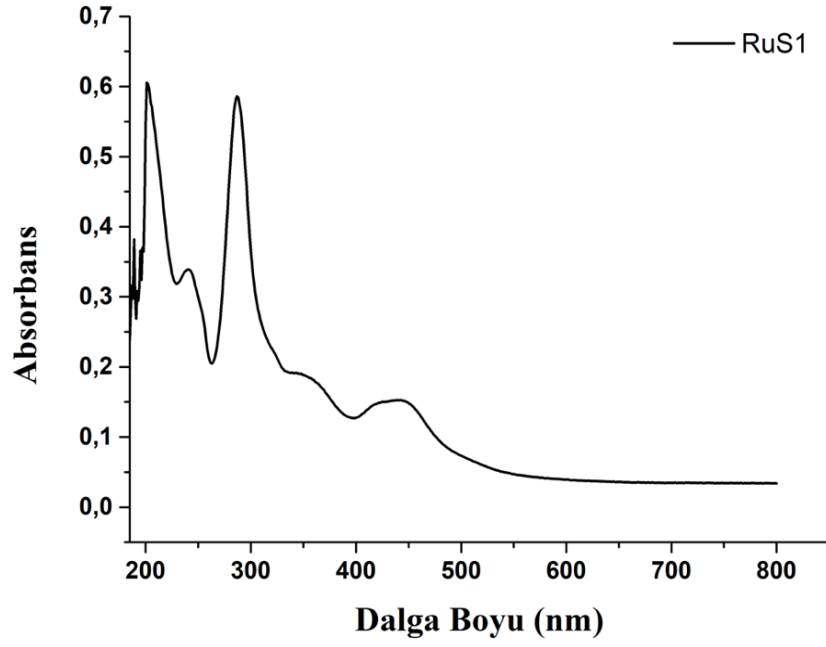
Şekil 6.25 RuS1 kompleksinin molekül yapısı

Şekil 6.25’te RuS1 kompleksinin molekül yapısı mevcuttur. RuS1 kompleksinin yapısal karakterizasyonunu belirlemede kullanılan spektrumlar şekil 6.26, 6.27, 6.28’de verilmiştir. Şekil 6.26’de RuS1 kompleksine ait FTIR sonucu mevcuttur. Şekil 6.27’de S1 ligandı ve RuS1 kompleksine ait UV-vis spektrumu mevcuttur. Burada beklenildiği gibi $\pi - \pi^*$ ve $n - \sigma^*$ geçişleri mevcuttur. Şekil 6.27’de S1 ve RuS1 moleküllerine ait UV-Vis spektrumu mevcuttur. Şekil 6.28’de RuS2 kompleksine ait Maldi sonucu mevcuttur. Beklenildiği gibi $[M]^+$ piki 703’de görülmüştür.

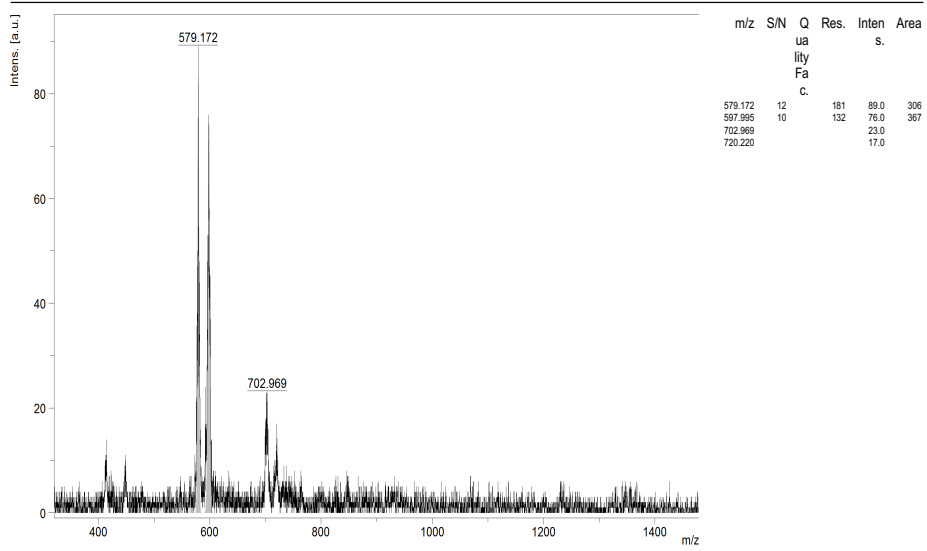
FTIR; cm⁻¹ : 3070 cm⁻¹ (C-H), 1610 cm⁻¹ (C=N), 1540 cm⁻¹ (C=C), 1420 cm⁻¹ (C-H), 1250 cm⁻¹ (C=C), 840 cm⁻¹ (C-H), 764 cm⁻¹ (C=C).



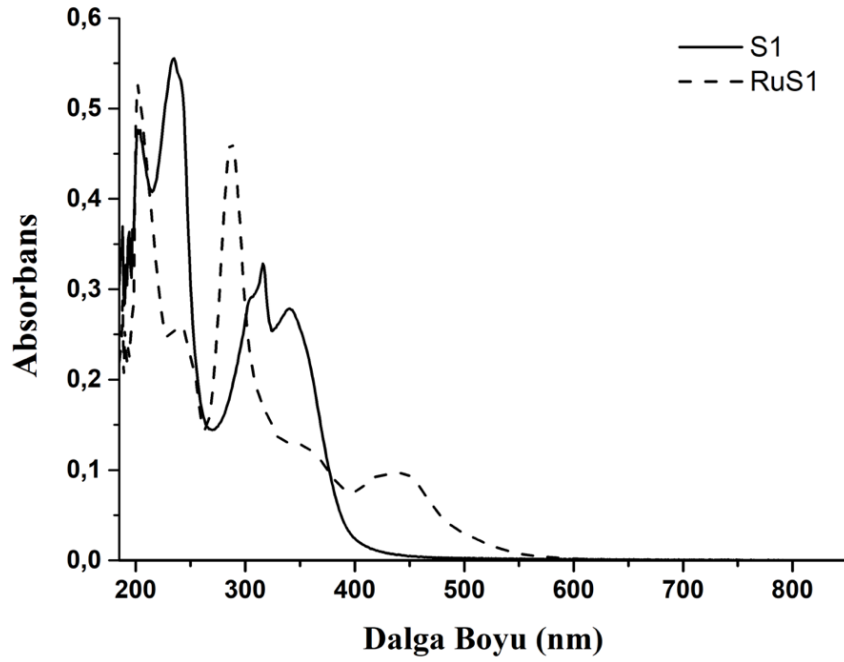
Şekil 6.26 S2 kompleksine ait FTIR spektrumu



Şekil 6.27 RuS1 kompleksine ait UV-Vis spektrumu



Şekil 6.28 RuS1 kompleksine ait kütle spektrometresi (MALDI-TOF) sonucu



Şekil 6.29 S1 ve RuS1 UV-Vis spektrumu

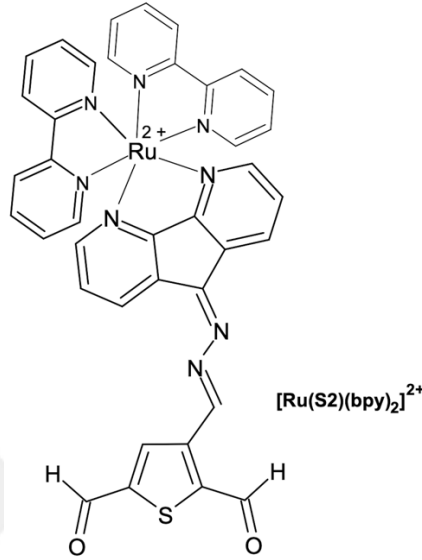
6.1.5 3-[(E)-(hydrazin-1-ylidene)methyl]thiophene-2,5-dicarbalddehyde fluorene (S2) Rutenyum Kompleksi Sentezi ve Karakterizasyonu

S2 (0.02 g, 0.06 mmol) iki boyunlu 25 mL'lik bir balonda 10 mL susuz etanolde çözüldü. Ru(bpy)₂Cl₂ (0.05 g, 0.096 mmol) karışıma eklendi. Reaksiyon 2 saat boyunca karıştırıldı ve üzerine potasyum heksaflorofosfat (0.019 g, 0.11 mmol) eklendi. Reaksiyon 12 saat boyunca geri soğutucu altında 70 °C'de karıştırıldı. Reaksiyon sonlandırıldıktan sonra santrifüj edildi. Siyah çökelti elde edildi. Elde

edilen siyah çökelti soğuk etanol ile yıkandı ve vakum etüvde kurutularak saf ürün elde edildi.

Formül : $C_{38}H_{28}N_8O_2RuS \cdot 2PF_6$

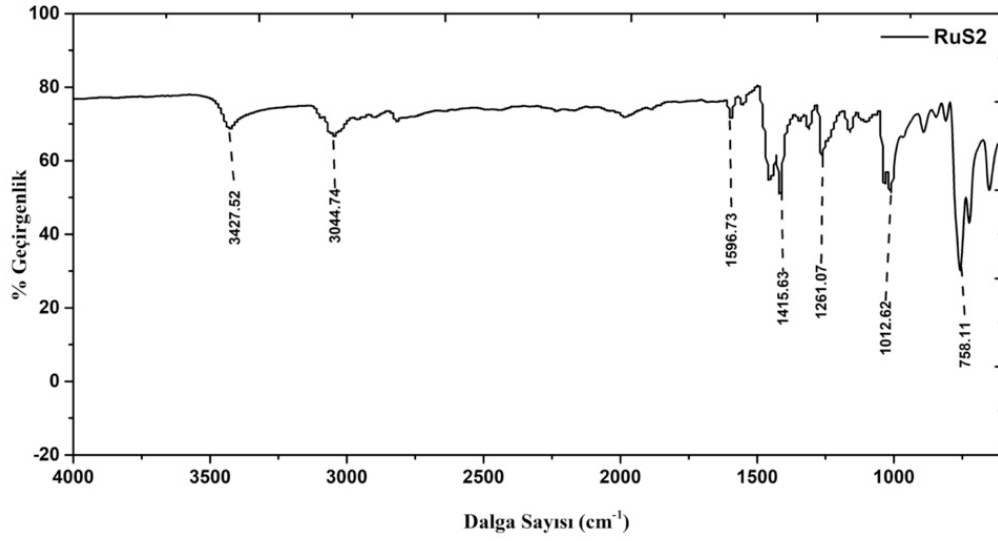
Verim : %32.98



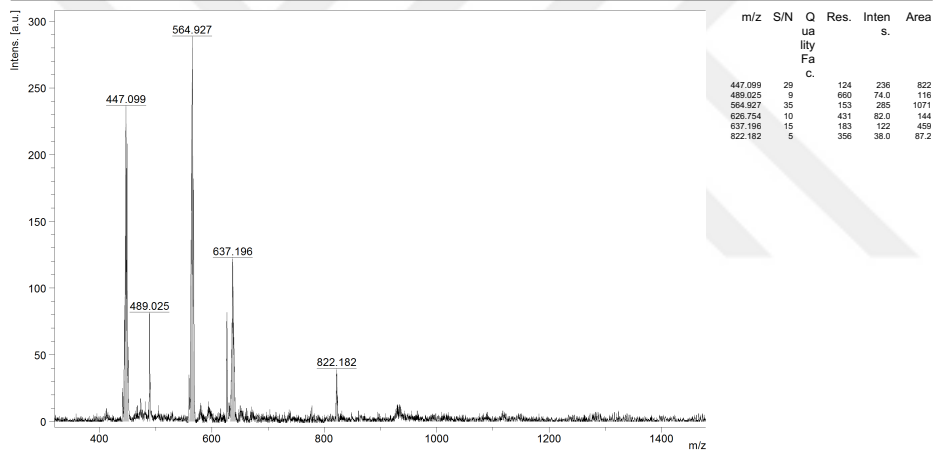
Şekil 6.30 RuS2 kompleksinin molekül yapısı

Şekil 6.30 RuS2 kompleksinin molekül yapısı mevcuttur. Şekil 6.31'de RuS2 kompleksine ait FTIR spektrumu mevcuttur. Şekil 6.32'de RuS2 kompleksine ait Maldi sonucu mevcuttur. Beklenildiği gibi [M]⁺ piki 822'de görülmüştür. Şekil 6.33'de S2 ligandına ait UV-Vis spektrumunu ve şekil 6.34'de S2-RuS2 kompleksine ait UV-Vis spektrumu mevcuttur. Burada beklenildiği gibi $\pi - \pi^*$ ve $n - \sigma^*$ geçişleri mevcuttur. Erime noktası 350 °C'nin üzerindedir.

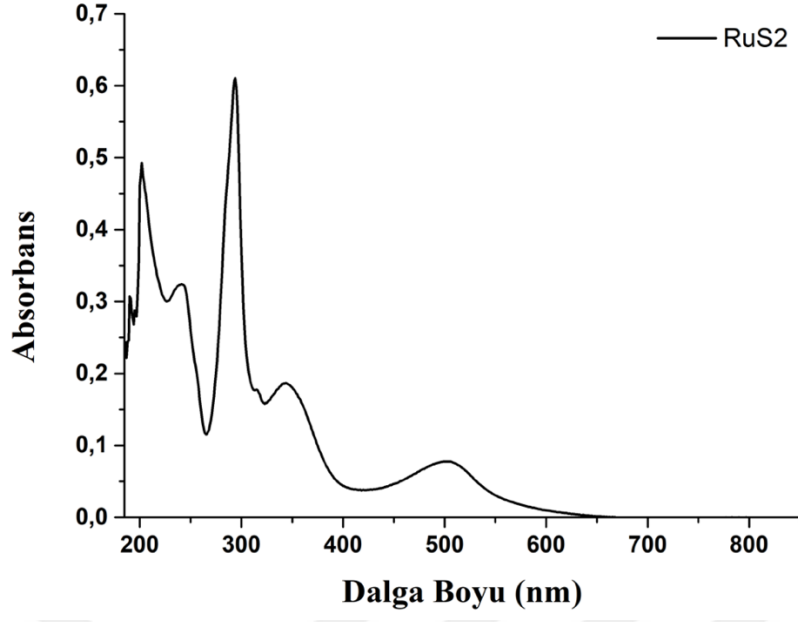
FTIR; cm^{-1} : 3070 cm^{-1} (C-H), 1610 cm^{-1} (C=N), 1540 cm^{-1} (C=C), 1420 cm^{-1} (C-H), 1250 cm^{-1} (C=C), 840 cm^{-1} (C-H), 764 cm^{-1} (C=C).



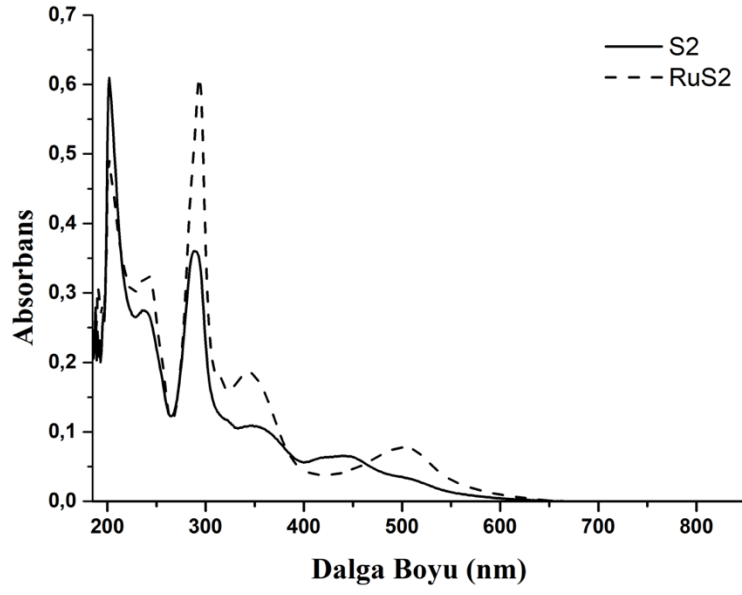
Şekil 6.31 RuS2 kompleksine ait FTIR spektrumu



Şekil 6.32 RuS2 kompleksine ait kütle spektrometresi (MALDI-TOF) sonucu



Şekil 6.33 RuS2 kompleksine ait UV-vis spektrumu



Şekil 6.34 S2 ve RuS2 UV-vis spektrumu

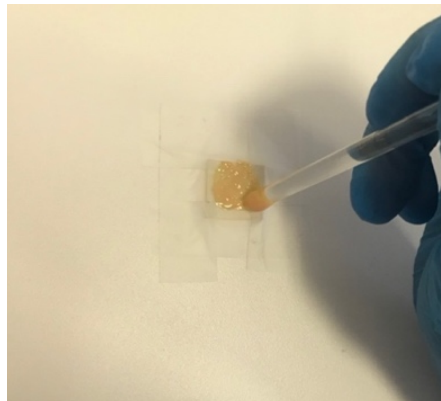
YENİ BİLEŞİKLERİN SENTEZİ VE DSSC HAZIRLANMASI

Bu tezde; sentezleri gerçekleştirilen ve molekül yapıları çeşitli spektroskopik yöntemlerle incelenen 4,5-diazafluorene bileşiklerini içeren boya duyarlı organik moleküller kullanılarak etkin bir fotovoltaiik pil elde etmek amacıyla çeşitli çalışmalar yapıldı. Bu çalışmalarda, akıma karşılık voltaj (I-V) pil grafikleri oda sıcaklığında Keithley 2400 Digital Source Meter kullanılarak karanlıkta ve simüle edilmiş ABET 1.5 G güneş ışığında ölçüldü.

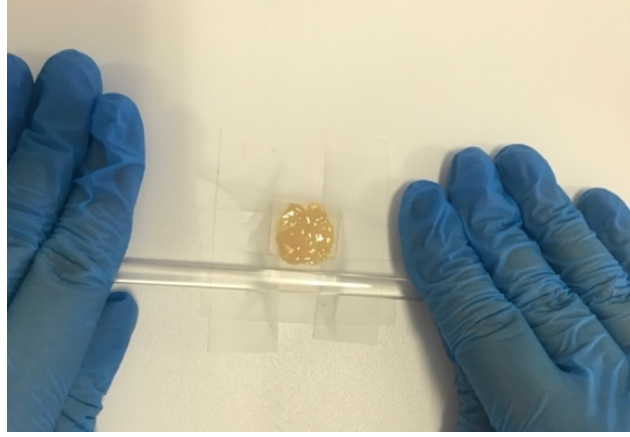
Flor katkılı kalay oksit (FTO) hazır olarak satın alındı. FTO cam üzerine nano-kristal yapılu TiO_2 ve sentezlediğimiz organik boyalar etanol içerisinde 1×10^{-4} M konsantrasyonunda hazırlanarak dip coating cihazı ile kaplandı. Ayrıca elektrotlar arası iletim sağlanması amacıyla I^-/I_3^- çözeltisi, 0.5 M potasyum iyodür, 0.05 M iyot literatürde belirtildiği gibi saf etilen glikol içerisinde hazırlandı. Şekil 7.1, 7.2, 7.3 7.4 ve 7.5, 7.6, 7.7’de DSSC hazırlanma şekli fotoğraflar ile kısaca gösterilmiştir.



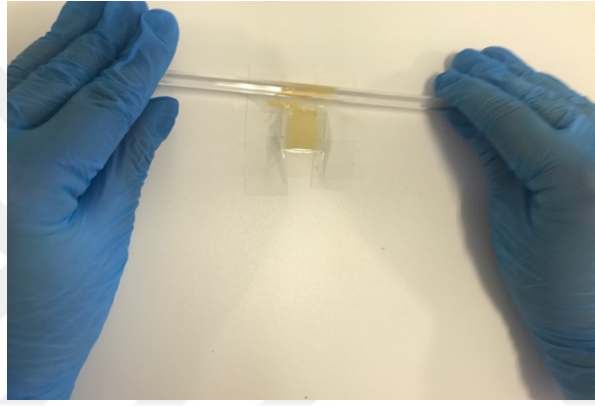
Şekil 7.1 FTO camın ölçülmesi



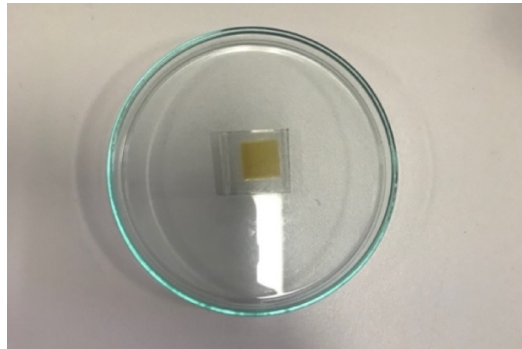
Şekil 7.2 FTO camın TiO_2 yüzeyine kaplanması-1



Şekil 7.3 FTO Camın TiO_2 yüzeyine kaplanması-2



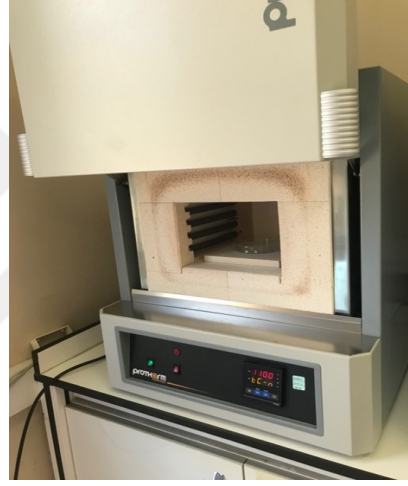
Şekil 7.4 FTO camın TiO_2 yüzeyine kaplanması-3



Şekil 7.5 FTO cama kaplanmış TiO_2



Şekil 7.6 FTO cama kaplanmış TiO_2 'nin çözücüsünün ısıtıcıda uçurulması



Şekil 7.7 TiO_2 kaplı FTO camın fırında sinterleme işleminin yapılması

Gerekli hazırlıklar yapıldıktan sonra FTO/ TiO_2 /Organik boya kaplı elektrot ile (anot) diğer FTO/GO elektrot (katot) arasına I^-/I_3^- çözeltisi ilave edilerek organik boya kaplı kısım ve karşıt elektrot yüzeyleri birbirine temas edecek ve krokodiller kenarlarından tutturulacak şekilde ayarlandı. Anot ve katot alanın üst üste gelmesi ile belirtilen, örneklerin aktif alanı yaklaşık 1 cm^2 'dir. DSSC parametrelili olan J_{sc} , V_{oc} ve FF parametreleri belirlenerek 48 ve 24 saat olmak üzere, yaklaşık 1 cm^2 'lik alandaki hücre verimi bulmak için J-V eğrileri alındı.

Şekil 7.8’de 24 saat boyunca daldırma işleminde tutulan N719 (standart için alınan) akım yoğunluğu voltaj eğrilerini ve şekil 7.8’de akım yoğunluğu-voltaj özellikleri gösterilmiştir.

Şekil 7.9’de 48 saat boyunca daldırma işleminde tutulan N719 (standart için alınan) akım yoğunluğu voltaj eğrilerini ve şekil 7.10’de akım yoğunluğu-voltaj özellikleri gösterilmiştir.

Şekil 7.11’de 24 saat boyunca daldırma işleminde tutulan S1 akım yoğunluğu voltaj eğrilerini ve şekil 7.12’de akım yoğunluğu-voltaj özellikleri gösterilmiştir.

Şekil 7.13’de 48 saat boyunca daldırma işleminde tutulan S1 akım yoğunluğu voltaj eğrilerini ve şekil 7.14’de akım yoğunluğu-voltaj özellikleri gösterilmiştir.

Şekil 7.15’de 24 saat boyunca daldırma işleminde tutulan S2 akım yoğunluğu voltaj eğrilerini ve şekil 7.16’de akım yoğunluğu-voltaj özellikleri gösterilmiştir.

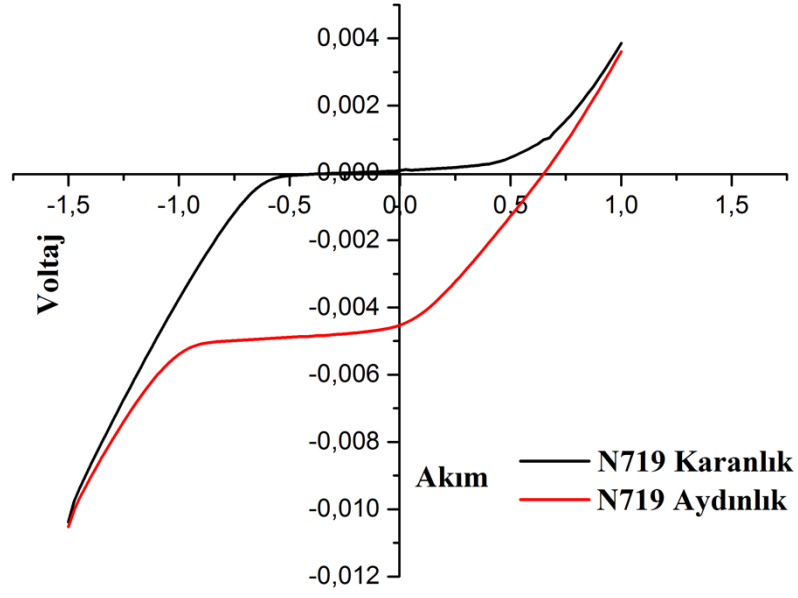
Şekil 7.17’de 48 saat boyunca daldırma işleminde tutulan S2 akım yoğunluğu voltaj eğrilerini ve şekil 7.18’de akım yoğunluğu-voltaj özellikleri gösterilmiştir.

Şekil 7.19’da 24 saat boyunca daldırma işleminde tutulan RuS1 akım yoğunluğu voltaj eğrilerini ve şekil 7.20’de akım yoğunluğu-voltaj özellikleri gösterilmiştir.

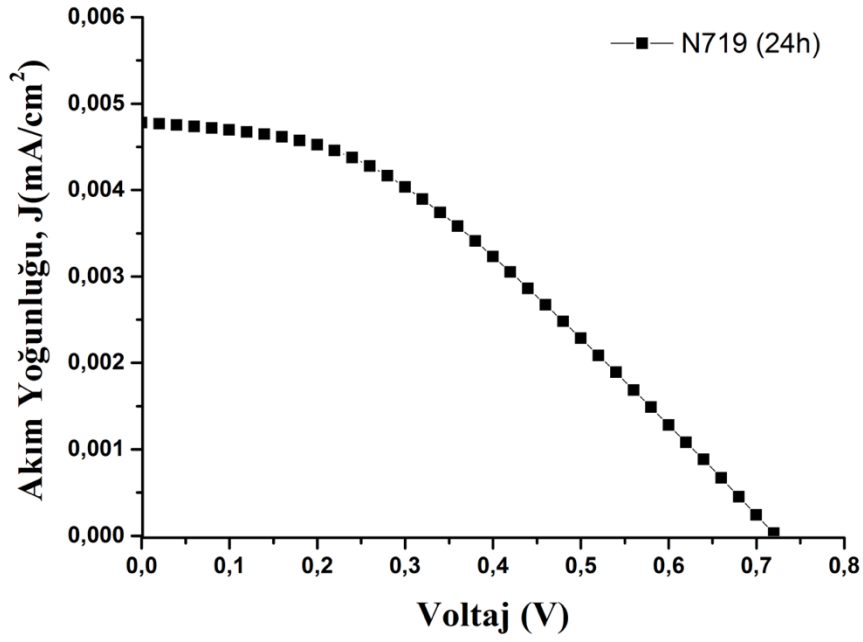
Şekil 7.21’de 48 saat boyunca daldırma işleminde tutulan RuS1 akım yoğunluğu voltaj eğrilerini ve şekil 7.22’de akım yoğunluğu-voltaj özellikleri gösterilmiştir.

Şekil 7.23’da 24 saat boyunca daldırma işleminde tutulan RuS2 akım yoğunluğu voltaj eğrilerini ve şekil 7.24’de akım yoğunluğu-voltaj özellikleri gösterilmiştir.

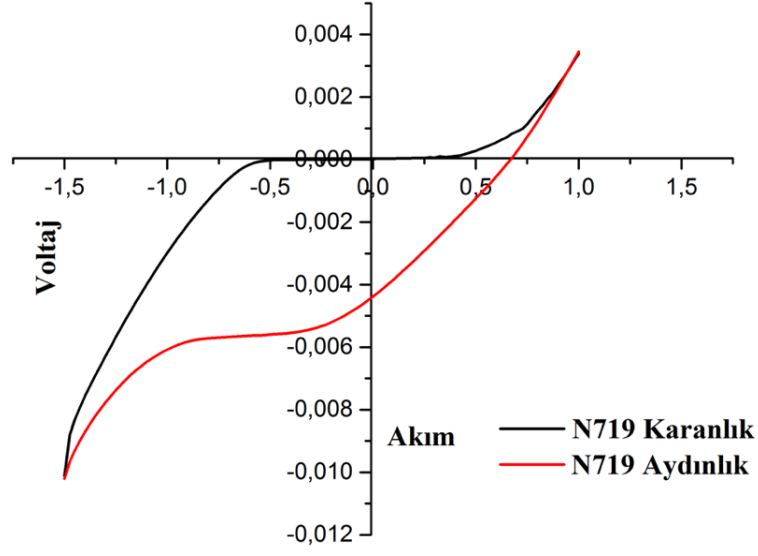
Şekil 7.25’de 48 saat boyunca daldırma işleminde tutulan RuS2 akım yoğunluğu voltaj eğrilerini ve şekil 7.26’de akım yoğunluğu-voltaj özellikleri gösterilmiştir.



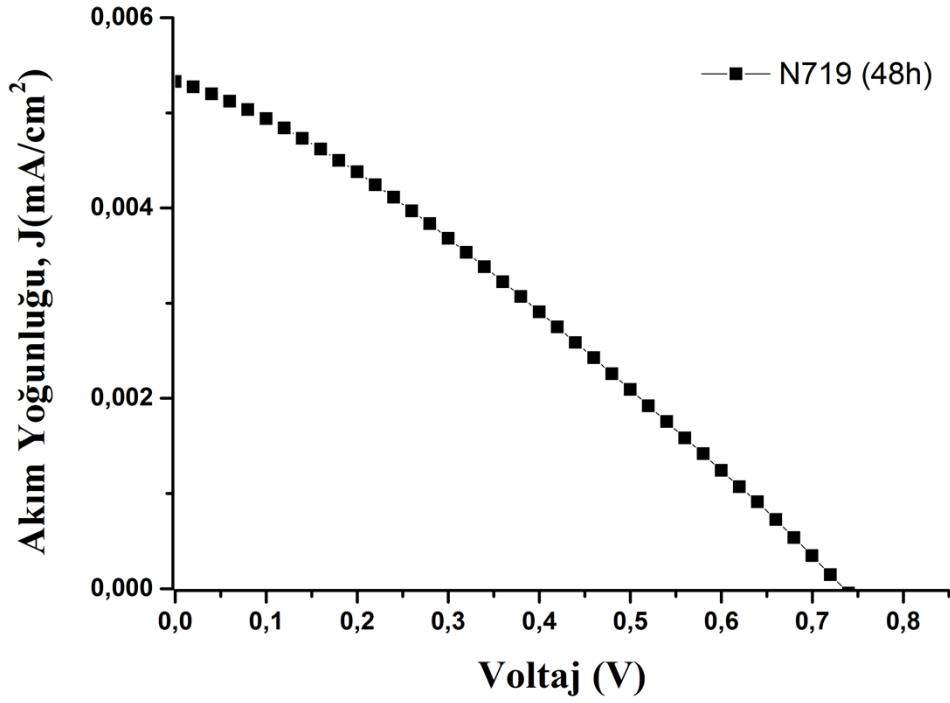
Şekil 7.8 N719 (24h) diyot grafiği



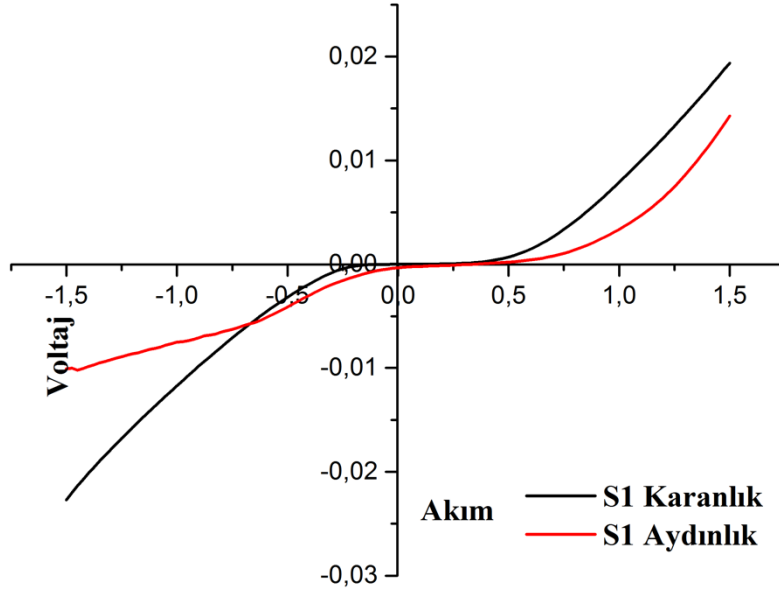
Şekil 7.9 N719 (24h) ait akım yoğunluğu-voltaj özellikleri



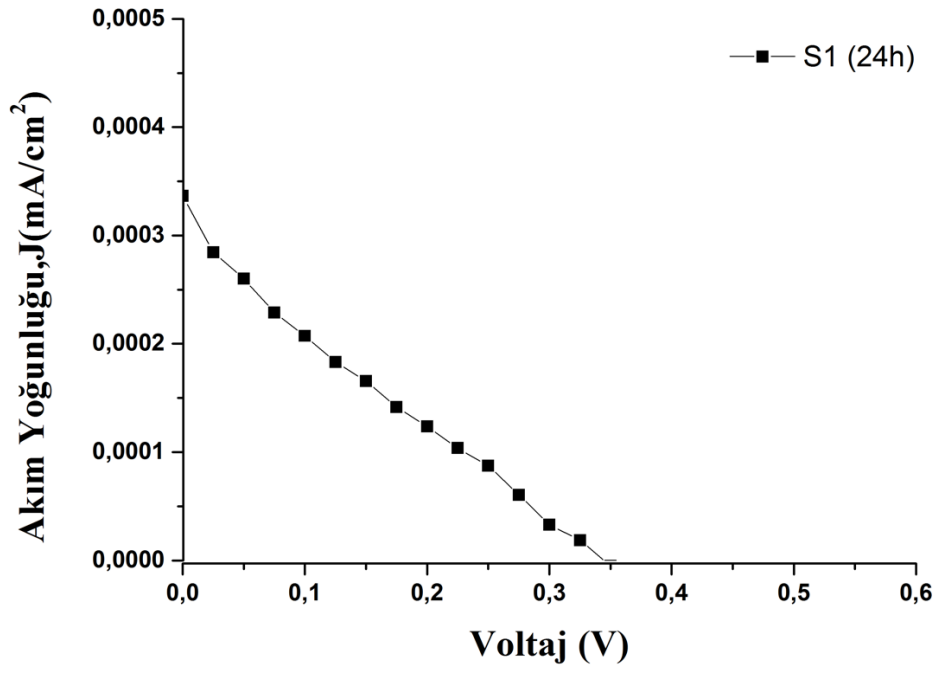
Şekil 7.10 N719 (48h) diyot grafiği



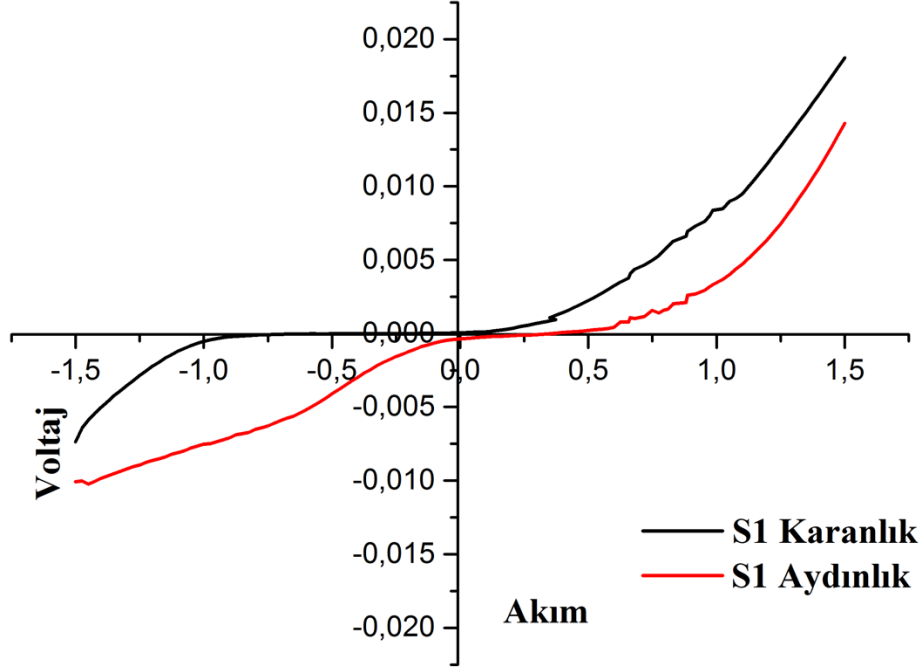
Şekil 7.11 N719 (48h) ait akım yoğunluğu-voltaj özellikleri



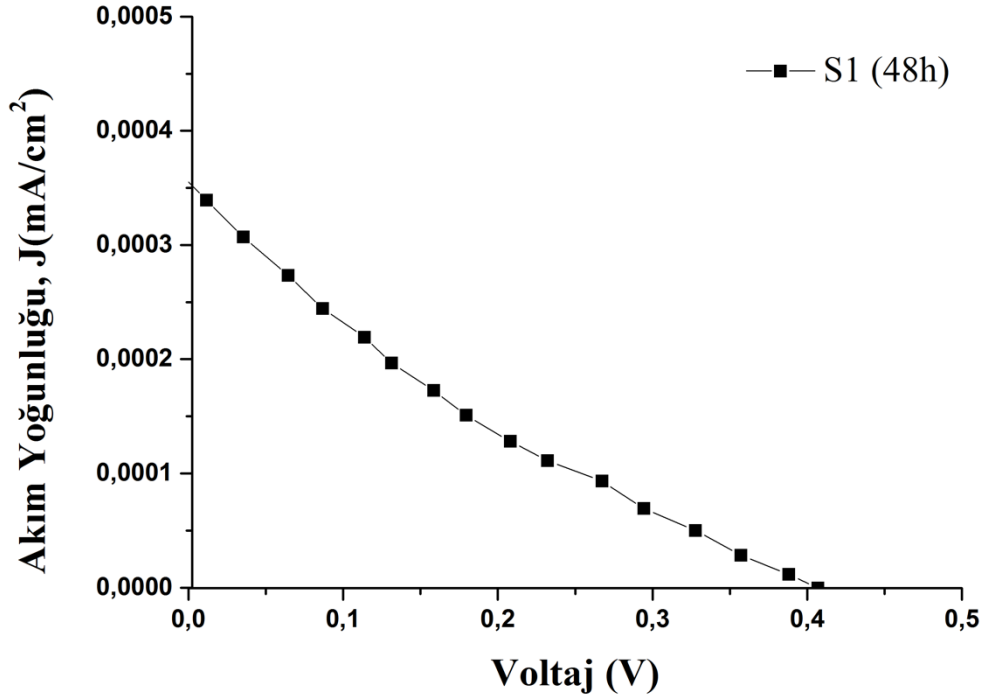
Şekil 7.12 S1 (24h) bileşiğine ait diyot grafiği



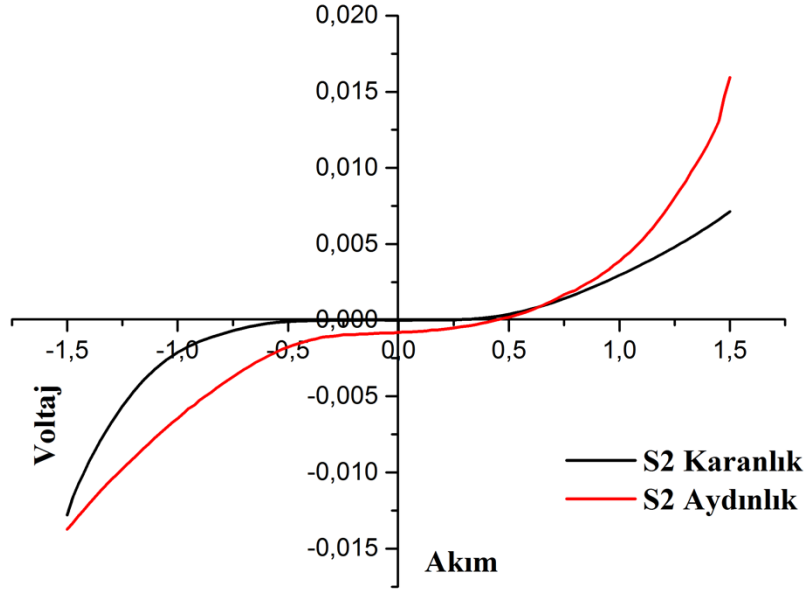
Şekil 7.13 S1 (24h) bileşiğine ait akım yoğunluğu-voltaj özellikleri



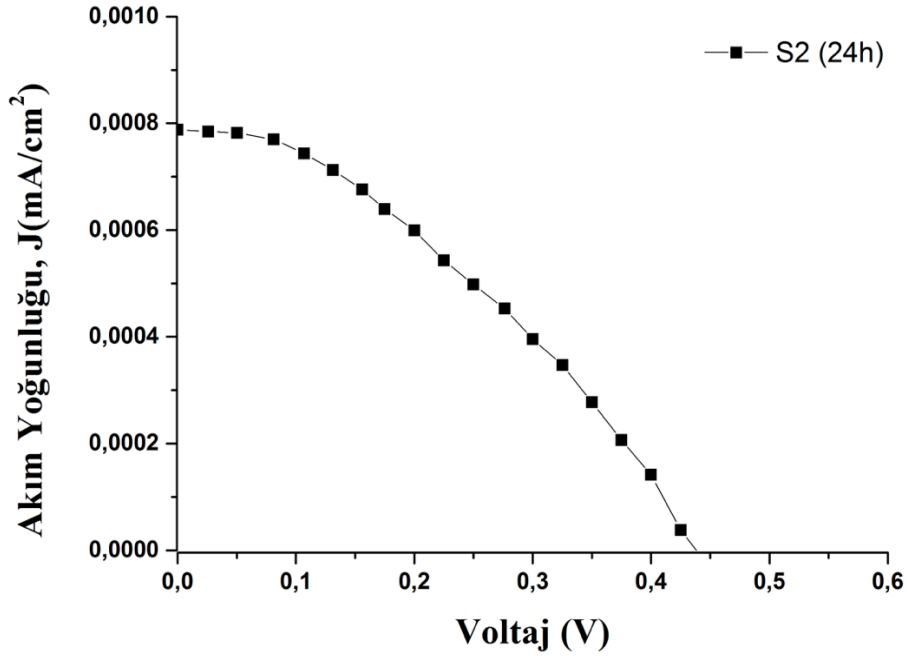
Şekil 7.14 S1 (48h) bileşimine ait diyot grafiği



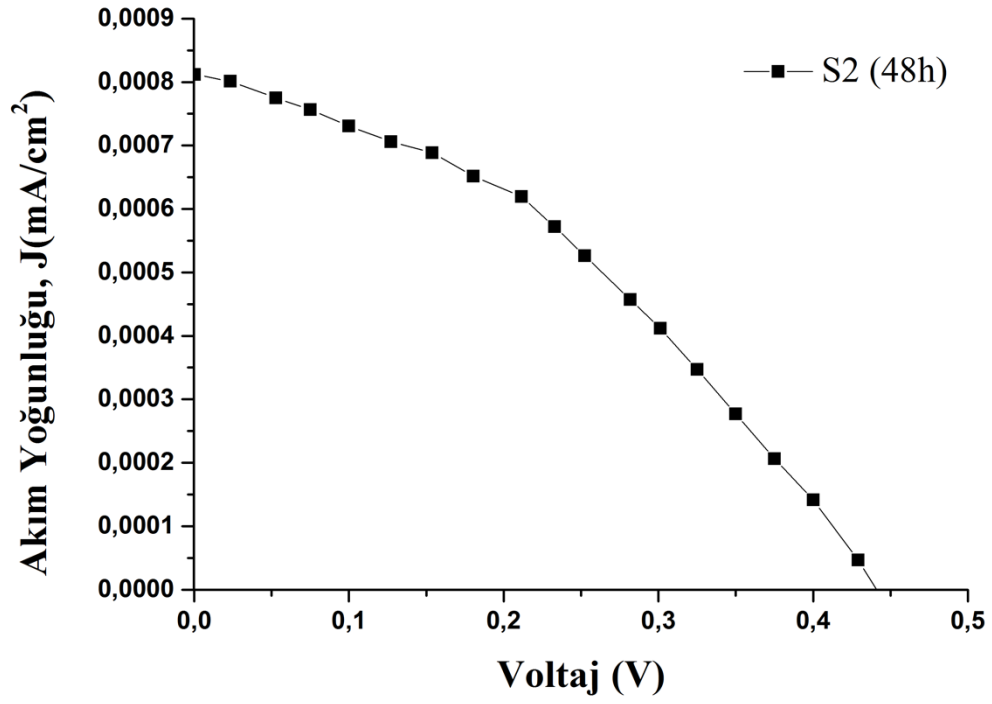
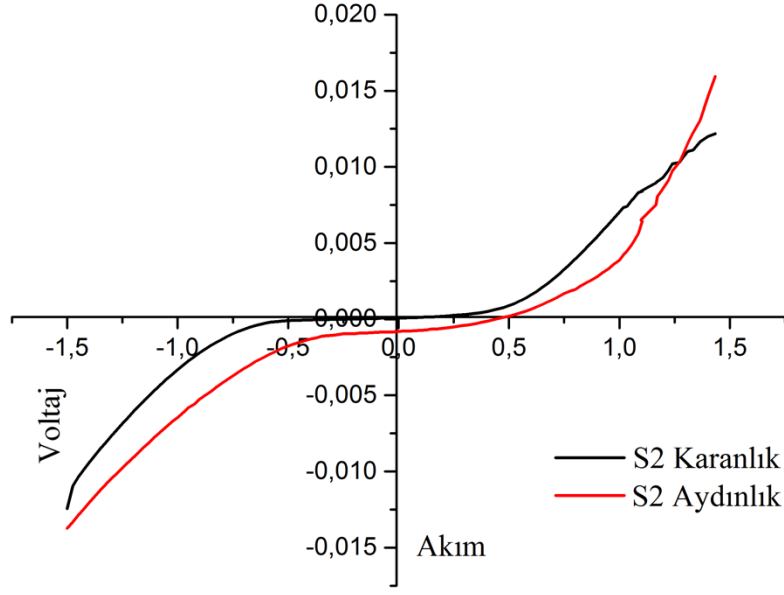
Şekil 7.15 S1 (48h) bileşimine ait akım yoğunluğu-voltaj özellikleri

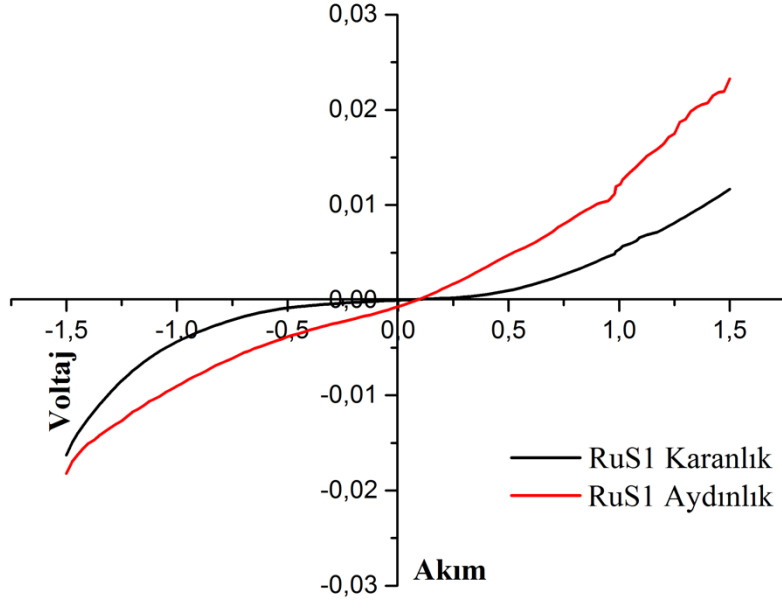


Şekil 7.16 S2 (24h) bileşiğine diyot grafiği

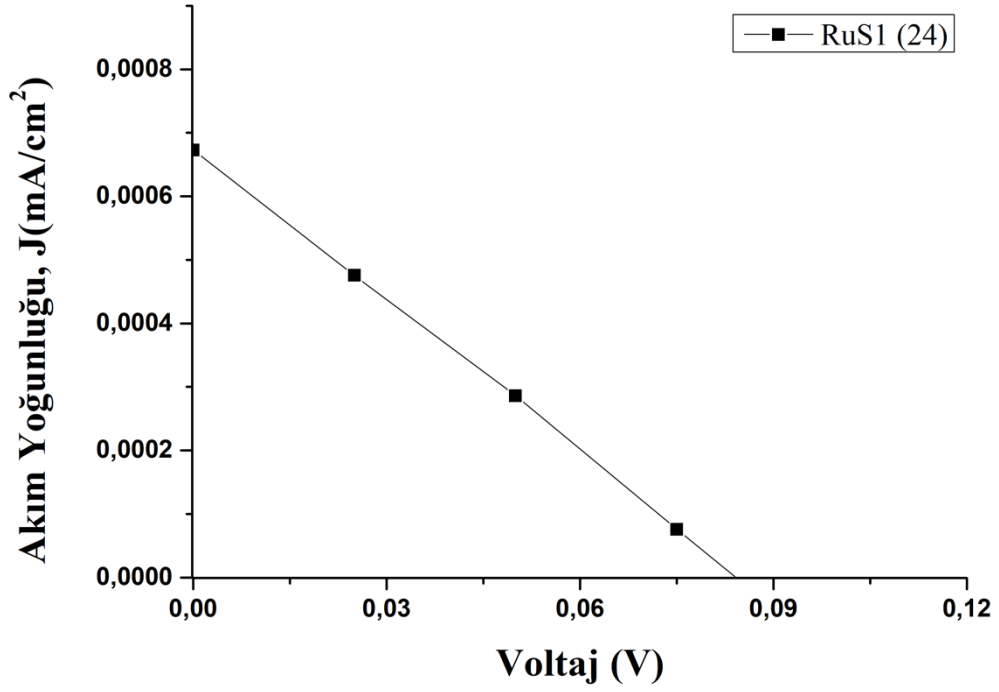


Şekil 7.17 S2 (24h) bileşiğine ait akım yoğunluğu-voltaj özellikleri

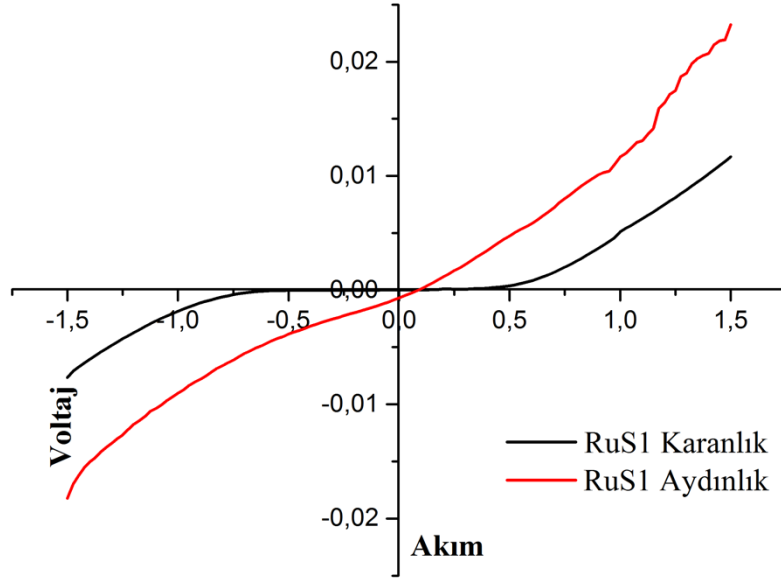




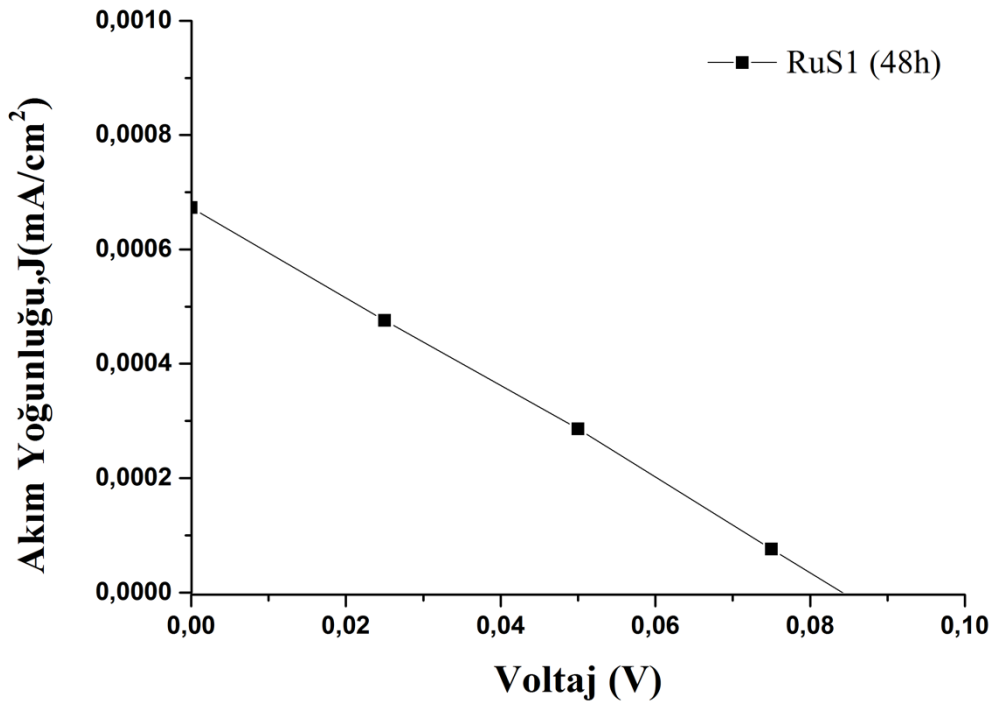
Şekil 7.20 RuS1 (24h) kompleksine ait diyot grafiği



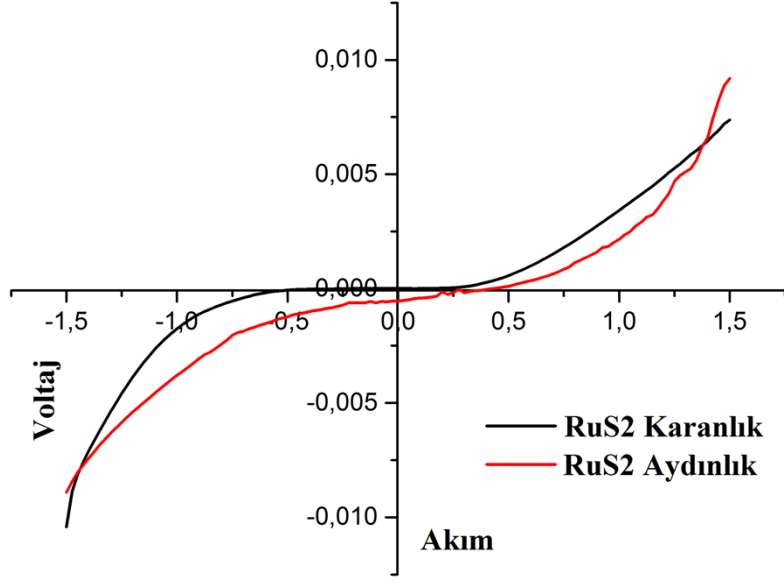
Şekil 7.21 RuS1 (24h) kompleksine ait akım yoğunluğu-voltaj özellikleri



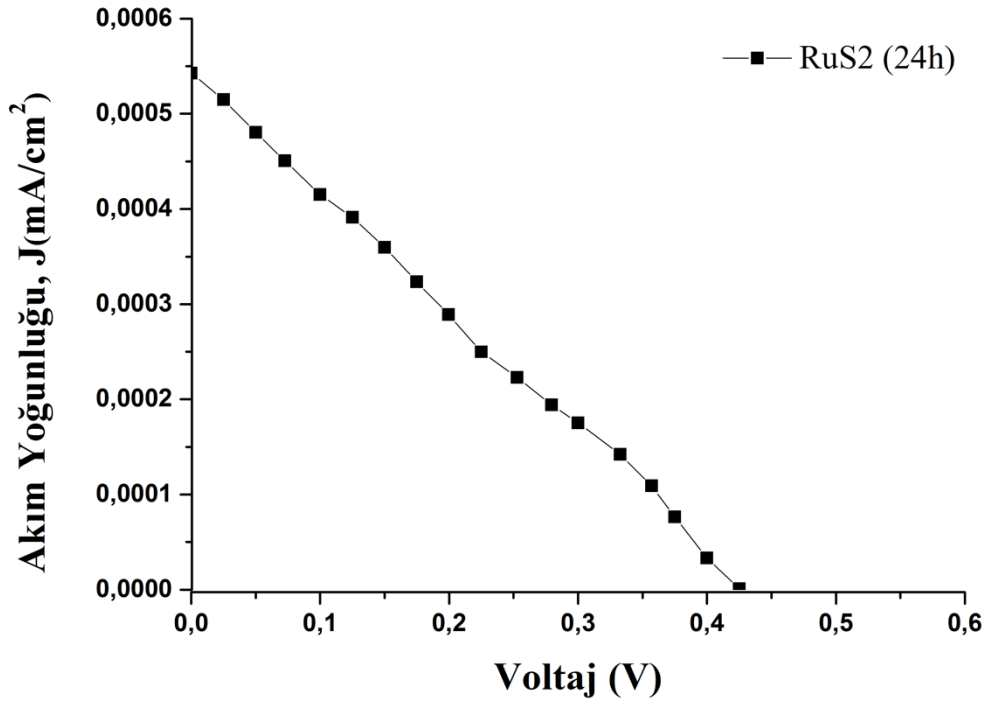
Şekil 7.22 RuS1 (48h) kompleksine ait diyot grafiği



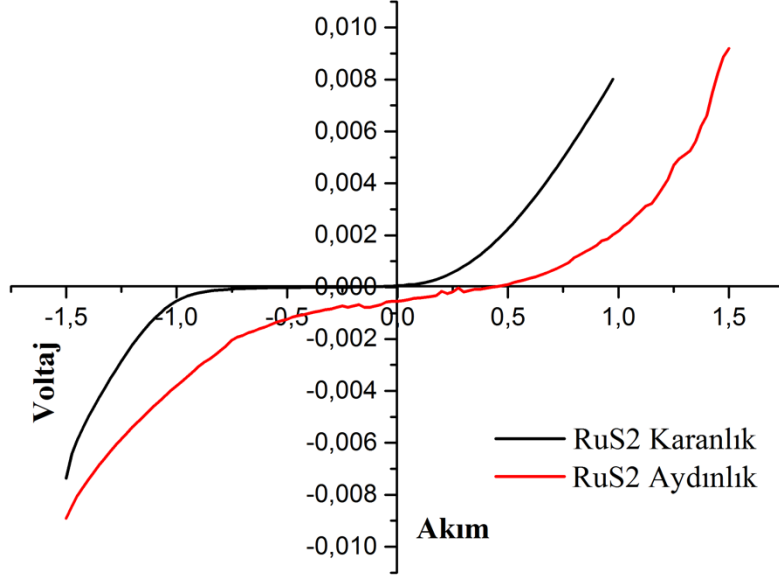
Şekil 7.23 RuS1 (48h) kompleksine ait akım yoğunluğu-voltaj özellikleri



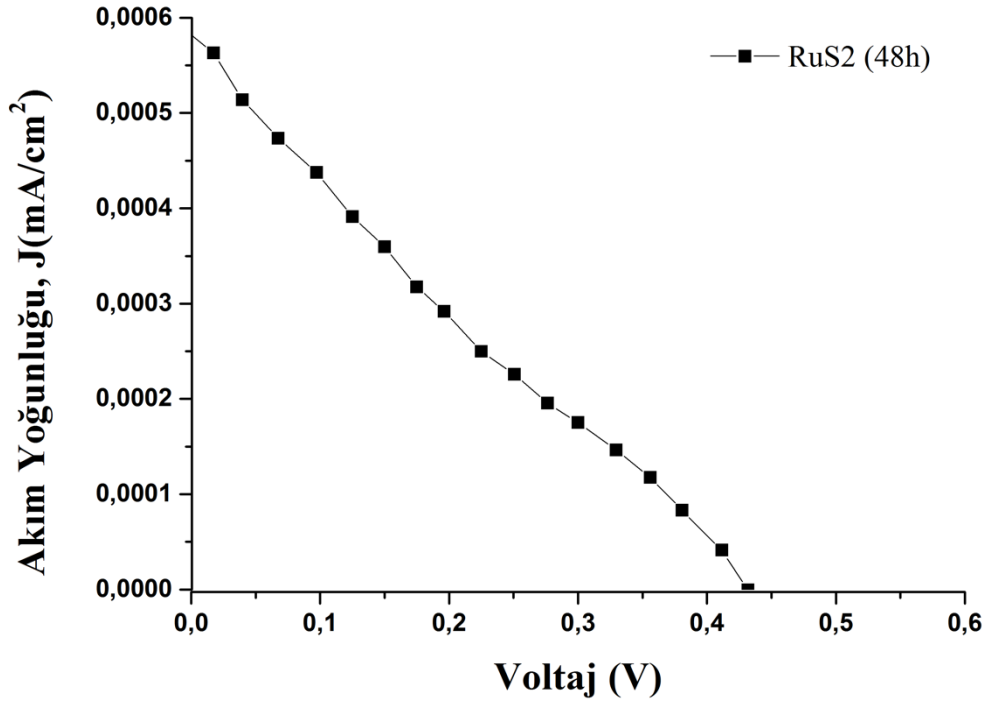
Şekil 7.24 RuS2 (24h) kompleksine ait diyot grafiği



Şekil 7.25 RuS2 (24h) kompleksine ait akım yoğunluğu-voltaj özellikleri



Şekil 7.26 RuS2 (48h) kompleksine ait diyot grafiği



Şekil 7.27 RuS2 (48h) kompleksine ait akım yoğunluğu-voltaj özellikleri

4,5-diazafluorene bileşiklerinin DSSC parametreleri olarak pil verimi ile birlikte V_{oc} ve J_{sc} 'yi değerleri Tablo 7.1'de gösterilmektedir.

Tablo 7.1 S1, S2, RuS1, RuS2 (24h) ölçümlerine ait DSSC'nin fotovoltatik parametreleri

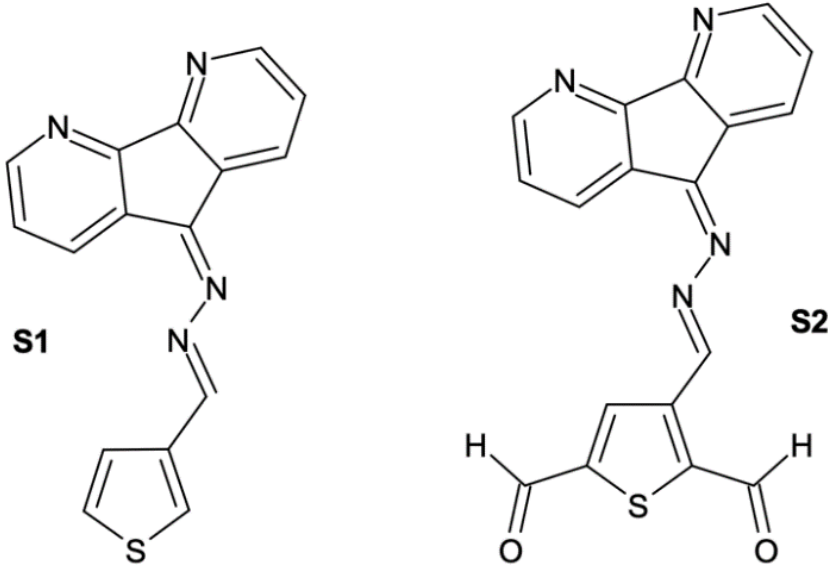
<i>Dye</i>	<i>J_{sc} (mA/cm²)</i>	<i>V_{oc} (mV)</i>	<i>FF/%</i>	<i>η (%)</i>
<i>S1</i>	0.17	150	18.2	0.25
<i>S2</i>	0.29	50	17.5	0.48
<i>RuS1</i>	0.50	250	38.4	0.15
<i>RuS2</i>	0.25	230	23.0	0.27
<i>N719</i>	4.7	740	30.8	1.032

Tablo 7.2 S1, S2, RuS1, RuS2 (48h) ölçümlerine ait DSSC'nin fotovoltatik parametreleri

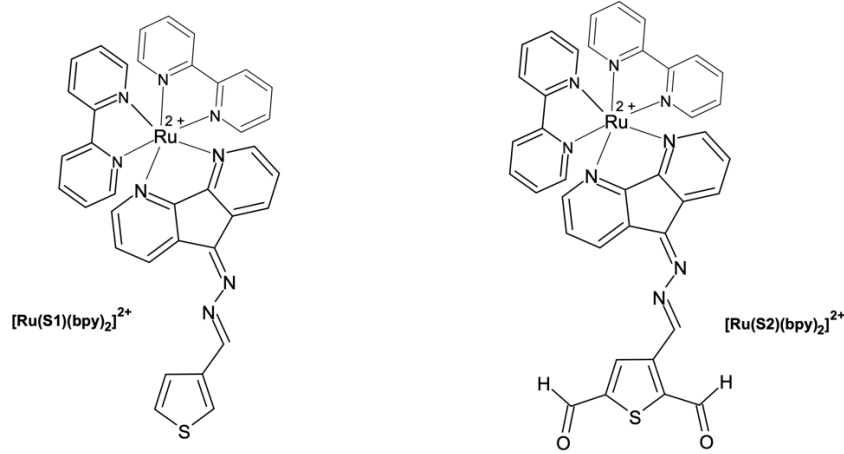
<i>Dye</i>	<i>J_{sc} (mA/cm²)</i>	<i>V_{oc} (mV)</i>	<i>FF/%</i>	<i>η (%)</i>
<i>S1</i>	0.393	350	18.66	0.2566
<i>S2</i>	0.788	450	15.0	0.56
<i>RuS1</i>	0.858	100	38.4	0.143
<i>RuS2</i>	0.562	430	23.0	0.40
<i>N719</i>	5.27	739	29.0	1.15

8.1 Çalışmanın Sonucu

Bu çalışmada boya duyarlı güneş pillerinde duyarlaştırıcı olarak kullanılmak üzere S1, RuS1, S2 ve RuS2 bileşiklerinin sentezi gerçekleştirildi. S1 kodlu ligand, 4,5-Diazaflorenon-9-hidrazon (dzdfh) ve tiyofen-3-aldehit'in kondenzasyon reaksiyonu ile %73,17 verimle sentezlendi. Daha sonra, Vilsmeier-Hack reaksiyonu ile S1 ligandına aldehit grubu bağlanarak S2 kodlu ligand %33,5 verimle sentezlendi (Şekil 8.1). $[\text{Ru}(\text{S1})(\text{bpy})_2]^{2+}$ ve $[\text{Ru}(\text{S2})(\text{bpy})_2]^{2+}$ kompleksleri, ligandlar (S1 ve S2) ve hazırlanan $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2]$ ile reaksiyonundan sırasıyla %29,4 ve %32,98 verimle sentezlendi (Şekil 8.2). Kompleksler metal:ligand oranı 1:1 olacak şekilde metanol çözücüsü içerisinde geri soğutucu altında 12 saat boyunca karıştırılarak elde edildi.



Şekil 8.1 S1 ve S2 ligandlarının moleküler yapısı



Şekil 8.2 $[\text{Ru}(\text{S1})(\text{bpy})_2]^{2+}$ ve $[\text{Ru}(\text{S2})(\text{bpy})_2]^{2+}$ komplekslerinin yapısı

S1 ve S2 ligandlarının FTIR spektrumunda literatür ile uyumlu beklenen karakteristik pikler görüldü. Schiff bazı oluşumunu gösteren C=N gerilmesine ait titreşim bandları sırasıyla 1625 ve 1623 cm^{-1} 'de görülmesi ile azometin grubu karakterize edildi. Ayrıca, S1 ve S2 ligandlarının FTIR spektrumunda, Dzdfh bileşiğinde 3300-3150 cm^{-1} görülen $-\text{NH}_2$ ve tiyofen-3-aldehitte 1680 cm^{-1} görülen C=O gruplarına ait titreşim bantları görülmemektedir, bu da kondenzasyonun oluştuğunu gösterir. S1 ve S2 ligandlarında konjuge Schiff bazı C=N gerilme bandı sırasıyla 1620, 1625 cm^{-1} 'de görünmekte iken; Ru(II) komplekslerinde, bu bantların yaklaşık olarak aynı kaldığı görülmektedir, bu da serbest C=N grubunun nitrojen atomunun metal iyonları ile koordine olmadığını gösterir. Koordinasyon 4,5-diazafluoren yapısında bulunan azot atomları üzerinden gerçekleşmektedir.

Ligandların ^1H NMR spektrumları, S1 ligandı için metanol (CD_3OH) ve S2 ligandı için dimetil sülfoksit (DMSO) içeren çözelti içinde kaydedildi. S1 ve S2 ligandlarının yapısında bulunan, 4,5-diazafluoren grubuna ait protonlar S1 molekülünde 8.97, 8.80, 8.79 ppm'de, S2 moleküne ait ^1H NMR'da 8.87, 7.87, 7.61 gözlemlendi. S1 ligandın da imin grubuna ait protonu 7.83 ve 8.19 ppm'de gözlemlendi. S2 bileşiğinin ^1H NMR spektrumunda 10.02 ppm'de görülen iki proton değerine sahip tekli pik aldehit gruplarına aittir. Ayrıca, tiyofen grubu üzerinde bulunan tek proton 8.11 ppm'de görüldü.

Ligand S2'nin ^{13}C NMR spektrumunda, aldehit grubunda bulunan 160.66 (s)'lik iki karbonlu tek bir kaba tepe noktası vardır. Burada S1 ve S2 moleküllerinin ^{13}C NMR'sini incelediğimizde aromatik gruptaki kaymaların beklendiği gibi olduğunu görüldü.

Q-toff spektrumunda, S1 ve S2 ligandlarının moleküler iyon pikleri sırasıyla m/z: 291.07 ve 346.0665 $[M+H]^+$ da görüldü. RuS1 ve RuS2 komplekslerine ait moleküler iyon pikleri, MALDI-TOF spektrumlarında sırasıyla m/z: 776.65 $[M+H]^+$ ve m/z: 822.182 $[M+H]^+$ da görüldü. Sentezlenen bileşiklerin elde edilen kütle spektrum verileri, sentez ve karakterizasyon kısmında önerilen yapıları doğrulamaktadır.

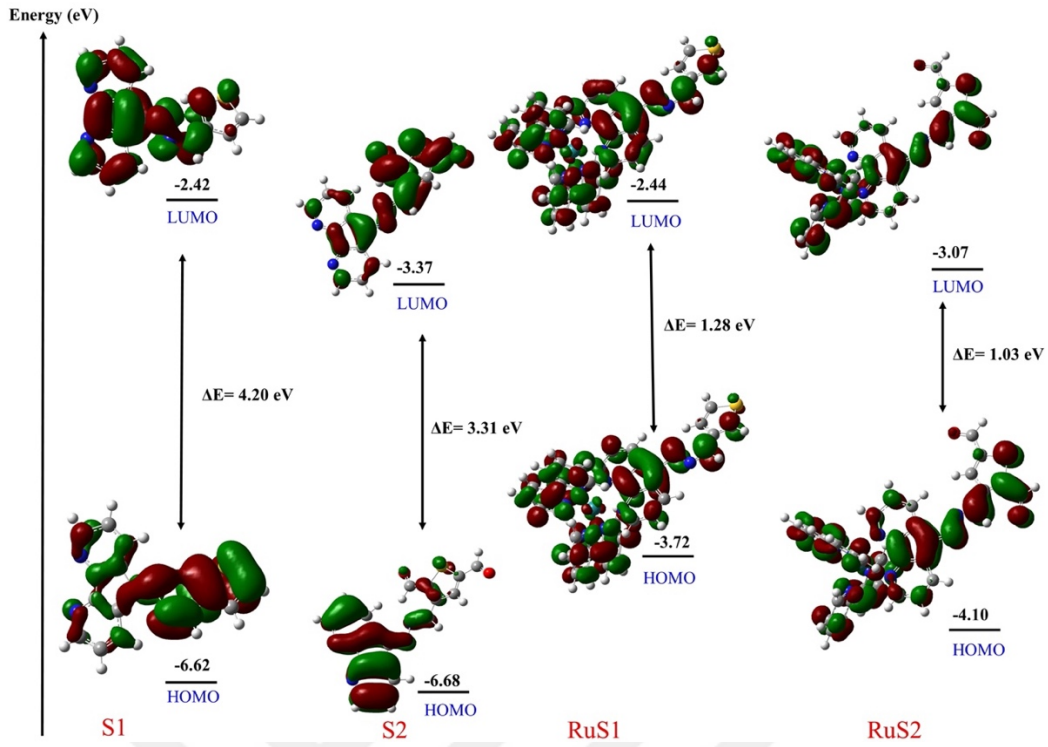
Tüm bileşikler, etanol, metanol, kloroform ve DMSO gibi polar organik çözücülerde iyi çözünürlüğe sahiptir. S1 ve S2 ligandların UV-Vis spektrumlarında, ilki 210-260 nm aralığında meydana gelen ve $\pi-\pi^*$ geçişine ait moleküler orbitalleri içeren geçişlerden kaynaklanan iki tür geçiş gözlemlendi. 270-310 nm aralığındaki, $n-\pi^*$ geçişine ait ikinci tip geçişler, paylaşılmamış elektron çiftlerinden kaynaklanmaktadır. Ligandların Ru(II) komplekslerinin elektronik absorpsiyon spektrumlarında, kompleks oluşumu sonucu $n-\pi^*$ geçişleri, 400-600 nm aralığında geniş bant olarak daha yüksek enerjiye düzeyine kaymaktadır. Sentezlenen S2 bileşiği karbonil grubu ile görünür bölgede yüksek bir absorpsiyon bandı içeren donör ve akseptör özelliğe sahip olmaktadır. Bu maddelerde elektron hareketini π -konjugasyonu ile sağlayan karbonil grupları bulunmaktadır. Beklentimiz üzere özellikle S2 ligandında DSCCs veriminin yüksek olması yapıda bulunan ve elektron hareketini kolaylaştıran iki karbonil grubunun (C=O) etkisi ile olduğu görülmektedir.

Işık altında ve karanlıkta kaydedilen akım-voltaj eğrileri, duyarlaştırıcının yapısı ile üretilen cihazın güç dönüşüm verimliliği (PCE) arasında bir korelasyon olduğunu açıkça göstermektedir. Üretilen cihazlardan S2 tabanlı DSSC cihazı J_{sc} , V_{oc} ve FF değerlerinin katkısıyla daha yüksek bir PCE değeri elde edilmiştir. En yüksek PCE değeri, S2 bileşiğinden elde edildi ve bileşiğinin yapısındaki çift ankor grubu ile diğer duyarlaştırıcı türevlere göre TiO_2 yüzeyine adsorbe edilmesi görünür bölgede daha geniş absorpsiyona sahip olması ve daha iyi ışık birikimine ile katkıda bulunabilmesi nedeniyle gözlemlenmiştir.

Hazırlanan DSSC cihazlarının sonuçları Tablo 7.1 ve 7.2'de özetlenmiştir. RuS1 ile duyarlı hale getirilmiş hücre, diğer boya bazlı DSSC'lerden daha yüksek J_{sc} göstermiştir; bu durum görünür bölgedeki daha geniş absorpsiyonuna sahip olmasına atfedilebilir [48,49,50]. 4,5-diazafloren yardımcı ligandların diğer Ru(II) komplekslerinin etkinliğini RuS1 ve RuS2 ile karşılaştırdığımızda boyalarımızın J_{sc}

değerlerinin yüksek, V_{oc} ve FF değerlerinin ise daha düşük olduğunu gördü. Düşük V_{oc} ve FF, cihazımızın güç dönüşüm verimliliğinin düşmesine neden olur. Duyarlaştırıcının verimini artırmaya yönelik çözümü aldehit ankor gruplarının yapıya katılması ile gerçekleştirdik [50]. Ayrıca, S2 bazlı DSSC'nin zayıf performansı, moleküllerinin TiO_2 yüzeyinde toplanması nedeniyle elektron rekombinasyonundan kaynaklanmış olabilir.

DSSC'lerde duyarlılaştırıcı olarak kullanılacak D- π -A- π boyasının elektronik özellikleri DFT yöntemi kullanılarak incelenmiş ve analiz edilmiştir. Yeni organik S1 ve S2 boya ve bunların rutenyum kompleksleri; elektron donörleri olarak tiyofen ve siyanoasetik asit grubu; farklı elektron çeken ve elektron veren grupların boya etkinliği, geometri, yük dağılımı, elektron enjeksiyonu analiz edilerek araştırıldı. Sentezlenen bileşiklerin sınır orbitalleri olan En Yüksek Enerjili Dolu Yörünge (HOMO) ve En Düşük Enerjili Boş Yörünge (LUMO) enerji değerleri ve enerji farkları (ΔE) Şekil 8.1'de gösterilmiştir. Tüm kuantum kimyasal hesaplamaları, ligand ve kompleks bileşikler için 6-31G(d) / LANL2DZ temel seti ile fonksiyonel hibrit B3LYP kullanılarak Gaussian 09 program paketinde gerçekleştirilmiştir. Tüm moleküllerin hesaplamaları Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (DFT) kullanılarak yapılmıştır. Hesaplamalar da ligandlar için: B3LYP fonksiyoneli ile 6-31g(d) baz seti, Rutenyum kompleksleri için ise: C, H, N, S, O için 6-31g(d) ve Ru atomu için LanL2DZ baz seti ile yapılmıştır.



Şekil 8.3 DFT ile hesaplanan HOMO ve LUMO'nun sınır moleküler orbitalleri boyunca boyaların enerji seviyeleri ve elektron dağılımları

Moleküllerin sınır orbitalleri olan, En Yüksek Enerjili Dolu Orbital (HOMO) ve En Düşük Enerjili Boş Orbital (LUMO) enerji değerleri ve enerji farkı (ΔE) ile birlikte Tablo 8.1' de verilmiştir.

Tablo 8.1 Moleküllerin Sınır Orbitallerinin Hesaplanan Enerji Değerleri

Molekül	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	ΔE (eV)
S1	-6.62	-2.42	4.20
S2	-6.68	-3.37	3.31
RuS1	-3.72	-2.44	1.28
RuS2	-4.10	-3.07	1.03

Şekil 8.1'de görüldüğü gibi, Ru(II) komplekslerinin bant boşluk enerjisi ligandlarınkinden daha düşüktür. Bant aralığı enerjisi azaldıkça elektronların hareketi kolaylaşır ve üretilen DSSC'lerde Ru(II) komplekslerinin PCE değerlerinin ligandlardan daha yüksek olması beklenir. Ancak hazırlanan cihazlarda PCE değeri, çift aldehit ankor grubu içeren S2 ligandında en yüksektir. Bu durum, Ru(II)

bileşiklerindeki elektronların, ankor grubu üzerine hareket etmedikleri metal orbitallerde bulunduğu görülmektedir.

Sentezlenen bileşiklerin antioksidan aktivitesi DPPH metodunun kullanılmasıyla belirlenmiştir. 100 µM DPPH çözeltisi 0,39 mg DPPH'nın 10 mL etanolde çözünmesiyle hazırlanmıştır. S1, S2, RuS1 ve RuS2 örneklerinin etanolde çözünmesiyle 1mg/mL'lik çözeltiler elde edilmiştir. Her çözeltilerden 150 µL alınarak üzerine 600 µL DPPH çözeltisi eklenmiş ve 30 dk boyunca karanlıkta inkübe edilmiştir. Kontrol olarak 150 µL etanol üzerine 600 µL DPPH çözeltisi eklenmiş ve bu çözelti de karanlıkta 30 dk boyunca inkübe edilmiştir. İnkübasyon sonrasında kontrol ve örnekler spektrofotometrede 517 nm'de analiz edilmiştir.

Antioksidan aktivite Eşitlik 8.1'in kullanılması ile hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Antioksidan Aktivite} = \frac{A_0 - A_1}{A_0} \times 100 \quad (8.1)$$

A₀ kontrol, A₁ ise ilgili örneğin 517 nm'deki absorbans değerini ifade etmektedir.

Tablo 8.2 DPPH analizi sonucu 517 nm'de ölçülen absorbans değerleri

Örnek	Absorbans (517 nm)
S1	0,535
S2	0,289
RuS1	0,189
RuS2	0,317
Kontrol (DPPH)	0,588

Eşitlik 8.1'in kullanılmasıyla hesaplanan % antioksidan aktivite değerleri aşağıdaki tabloda verilmiştir.

Tablo 8.3 Örneklerin % antioksidan aktivite değerleri

Örnek	% Antioksidan Aktivite
S1	9,01
S2	50,85
RuS1	67,86
RuS2	46,09

Sonuç olarak bu çalışmada, ankor olarak tiyofen ve aldehit grupları içeren ligandlar (S1 ve S2) ve bunların Ru(II) kompleksleri sentezlendi. Sentezlenen tüm bileşikler, DSSC cihazlarının üretiminde duyarlılaştırıcı olarak kullanıldı. Duyarlılaştırıcı S2 ve RuS2'nin elde edilen yüksek etkin fotovoltaiik performansı değeri, yapılarında çift ankor grubuna sahip olduğu ve TiO₂ yüzeyine güçlü bir şekilde bağlandığını göstermektedir. Bu çalışmadaki en iyi PCE değeri, %0.48'e kadar fotovoltaiik verim sergileyen S2 tabanlı bir DSSC ile elde edilmiştir. Duyarlılaştırıcının ankor (çapa) yapısı, cihazların güneş enerjisi dönüşüm verimini doğrudan etkilemektedir.

Tüm bu sonuçlar, duyarlılaştırıcı yapıdaki ankor grubunun artması ve kararlı bir yapı oluşturarak yarı iletkene elektron transferinin sağlanması boya duyarlı güneş pillerinin performansında bir artış olduğunu ortaya koymaktadır.

- [1] A. Mishra, M.K.R. Fischer, P. Baurle, “Metal-Free Organic Fyes for Dye-Sensitized Solar Cells: From Structure: Property Relationships to Design Rules”, *Agewantde Chemie*, vol 48, pp. 2474-2499, 2009.
- [2] Md. K. Nazeeruddin, E. Baranoff, M. Gratzel, “Dye-sensitized Solar Cells: A Biref Overview”, *Solar Energy*, pp. 1172-1178, 2011.
- [3] T. Saravana Kumaran, A. Prakasam, S. Parveen Banu, G. Venkatesh, “New Carbazole-Based Organic Dyes with Various Acceptors for Dye-Sensitized Solar Cells: Synthesis, Characterization, DSSCs Fabrications and DFT Study”, *Asian Journal of Chemistry*, vol 33, pp. 1541-1550, 2021.
- [4] R. Chen, X. Yang, H. Tian, X. Wang, A. Hagfeldt, L. Sun, “ Effect of Tetrahydroquinoline Dyes Structure on the Performance of Organic Dye-Sensitized Solar Cells”, *Chem. Matter*, vol19, pp. 4007-4015, 2007.
- [5] P. Zhou, B. Lin, R. Chen, Z. An, X. Chen, Q. İn, P. Chen, “Effect of Extending the Conjugation of Dye Molecules on the Efficiency and Stability of Dye-Sensitized Solar Cells” *ACS Omega*, vol 6, pp. 30069-30077, 2021.
- [6] J.A. Mikroyannidis, A. Kabanakis, P. Balraju, G.D. Sharma, “Novel Broadly Absorbing Sensitizers with Cyanovinylene 4-Nitrophenly Segments and Various Anchoring Groups: Synthesis and Application for High-Efficiency Dye-Sensitized Solar Cells” *J. Phys. Chem.*, vol 114, pp. 12355-12363, 2010.
- [7] A. Carella, F. Borbone, R. Centore, “Research Progress on Photosensitizers for DSSC”, *fronties in Chemistry*, vol 6, pp.481, 2018.
- [8] B. Pashei, H. Shahroosvand, M. Graetzel, M. K. Nazeeruddin, “Influence of Ancillary Ligands in Dye-Sensitized Solar Cells”, vol 116, pp. 9485-9564, 2016.
- [9] D. Das, P. Makal, “CdS Q-Dot-Impregnated TiO₂-B Nanowire-Based Photoanodes for Efficient Photovoltaic Conversion in ‘Q-Dot Co-sensitized DSSC’”, vol 35, pp. 8246-8262, 2021.
- [10] K. Sivaranjani, S. Agarkar, S.B. Ogale, C.S. Gopinath, “ Toward Quantitative Correlation Between Microstructure and DSSC Efficiency: A Case Study of TiO₂-xNx Nanoparticles in a Disordered Mesoporous Framework”, vol 116, pp. 2581-2587, 2012.
- [11] C. M. Aono, M.D. Coutinho-Neto, R. Miotto, P. Homem-de-Mello, “CAHM1: A Theory-Based Proposal for a New DSSC D-A- π -A Dye”, vol 122, pp. 27256-27262, 2018.
- [12] C. Bernini, L. Zani, M. Calamante, G. Reginato, A. Mordini, M. Taddei, R. Basosi, A. Sinicropi, “ Excited State Geometries and Vertical Emission Energies of Solvated Dyes for DSSC: A PCM/TD-DFT Benchmark Study” vol 10, pp. 3925-3933, 2014.
- [13] C-C. Yang, H.Q. Zhang, Y.R. Zheng, “ DSSC with a Novel Pt Counter Electrodes Using Pulsed Electroplating Techniques”, vol 11, pp. S147-S153, 2011.

- [14] D. K. Kumar, J. Kriz, N. Bennet, B. Chen, H. Upadhayaya, K.R. Reddy, V. Sadhu, "Functionalized Metal Oxide Nanoparticles for Efficient Dye-Sensitized Solar Cell (DSSCs): A Review", vol 3, pp. 472-481, 2020.
- [15] U. Ahmed, M. Alizadeh, N.A. Rahim, S. Shahabuddin, M.S. Ahmed, A.K. Pandey, "A Comprehensive Review on Counter Electrodes for Dye Sensitized Solar Cells: A Special Focus on Pt-TCO Free Counter Electrodes", vol 174, pp. 1097-1125, 2018.
- [16] A. Aslam, U. Mehmood, M.H. Arshad, A. Ishfaq, J. Zaheer, A.U.H. Khan, M. Sufyan, "Dye-Sensitized Solar Cells (DSSCs) As A Potantiel Photovoltaic Technology For The Self-Powered Internet of Things (IoTs) Applications", vol 207, pp. 874-892, 2020.
- [17] M.S. Su'ait, M.Y.A. Rahman, A. Ahmad, "Review on Polymer Electrolyte in Dye Sensitized Solar Cells (DSSCs)", vol 115, pp. 452-470, 2015.
- [18] Q. Liu, J. Wang, "Dye-Sensitized Solar Cells Based on Surficial TiO₂ Modification", vol 184, pp. 454-465, 2019.
- [19] N. Tomar, A. Agrawal, V.S. Dhaka, P.K. Surolia, "Ruthenium Complexes Based Dye Sensitized Solar Cells: Fundamentals and Research Trends", vol 207, pp. 59-67, 2020.
- [20] N.A. Karim, U. Mehmood, H.F. Zahid, T. Asif, "Nanostructured Photoanode and Counter Electrode Metarials for Efficient Dye-Sensitized Solar Cells (DSSCs)", vol 185, pp. 165-188, 2019.
- [21] A. Omar, M.S. Ali, N.A. Rahim, "Electron Transport Properties Analysis of Titanium Dioxide Dye-Sensitized Solar Cells (TiO₂-DSSCs) Based Natural Dyes Using Electrochemical Impedance Spectroscopy Concept: A Review", vol 207, pp. 1088-1121, 2020.
- [22] U. Mehmood, S. Rahman, K. Harrabi, I.A. Hussein, B.V.S. Reddy, "Review Article Recent Advances in Dye Sensitized Solar Cells", pp. 12, 2014.
- [23] A. Blaszyk, "Strategies to Improve the Performance of Metal-Free Dye-Sensitized Solar Cells", vol 149, pp. 707-718, 2018.
- [24] M.M. Hassa, W. Khan, A. Azam, A.H. Naqvi, "Effect of Size Reduction on Structural and Optical Properties of ZnO Matrix due to Successive Doping of Fe Ions", vol 145, pp. 160-166, 2014.
- [25] M.R. Narayan, "Renewable and Sustainable Energy Reviews", vol 16, pp. 208-215, 2012.
- [26] K. Li, Y. Wang, Y. Xu, H. Chen, C. Su, D. Kuand, "Macroporous SnO₂ Synthesized via A Template-Assisted Reflux Process for Efficient Dye-Sensitized Solar Cells", vol 5, pp. 5105-5111, 2013.
- [27] D.A. Cristaldi, A. Gulino, "Functionalization of SnO₂ Crystals with A Covalently-Assembled Porphyrin Monolayer", vol 6, pp. 1031-1036, 2013.
- [28] S. Millesi, R.L. Nigro, M. Pedroni, A. Speghini, A. Gulino, "Photoexcited Porphyrins Functionalizing TiO₂ and SnO₂ Nanocrystals", vol 119, pp. 23743-23751, 2015.
- [29] C.L. Bently, A.M. Bond, A.F. Hollenkamp, P.J. Mahon, J. Cahng, "Voltammetric Determination of the Iodide/Iodine Formal Potential and

- Triiodide Stability Constant in Conventional and Ionic Liquid Media”, vol 119, pp. 22392-22403, 2015.
- [30] M.M. Noor, M.H. Buraidah, M.A. Careem, S.R. Majid, A.K.Arof, “An Optimized Poly(vinylidene Fluoride-Hexafluoropropylene)-NaI Gel Polymer Electrolyte and its Application in Natural Dye Sensitized Solar Cells”, vol 121, pp. 159-167, 2014.
- [31] C. Longo, M.A.D. Paoli, “Dye-Sensitized Solar Cells: A Successful Combination of Materials”, vol 14, pp. 889-901, 2003.
- [32] P. Gemeiner, N. Perinka, L. Svorc, M. Hatala, L. Gal, M. Belovicova, T. Syrový, M. Mikula, “Pt-free Counter Electrodes Based on Modified Screen-Printed PEDOT:PSS Catalytic Layers for Dye-Sensitized Solar Cells”, vol 66, pp. 162-169, 2017.
- [33] Q. Tang, J. Duan, Y. Duan, B. He, L. Yu, “Recent Advances in Alloy Counter Electrodes for Dye-Sensitized Solar Cells. A Critical Review”, vol 178, pp. 886-899, 2015.
- [34] M. Raftani, T. Abram, A. Azaid, R. Kacimi, M.N. Bannani, M. Bouachrine, “New Organic Dyes With Low Bandgap Based on Heterocyclic Compounds for Dye-Sensitized Solar Cells Applications”, vol 13, pp. 54, 2022.
- [35] W.S. Jiayan, J. Cong, B.A. Ali, N.K. Allam, L. Kloo, “Comparison Between Benzothiadiazole-Thiophene- and Benzothiadiazole-Furan-Based D-A- Π -A Dyes Applied in Dye-Sensitized Solar Cells: Experimental and Theoretical Insights”, vol 5, pp. 16856-16864, 2020.
- [36] M.S. Abusaif, M. Fathy, M.A. Abu-Saied, A.A. Elhenawy, A.B. Kashyout, M.R. Selim, Y.A. Ammar, “New Carbazole-Based Organic Dyes With Different Acceptors for Dye-Sensitized Solar Cells: Synthesis, Characterization, DSSC Fabrications and Density Functional Theory Studies”, vol 1225, pp. 129-297, 2021.
- [37] Y. Kusumawati, A.S. Hutama, D.V. Wellia, R. Subagyo, “Natural Resources for Dye-Sensitized Solar Cells”, vol 7, 2021.
- [38] S. Ananth, P. Vivek, T. Arumanayagam, P. Murugakoothan, “Natural Dye Extract of Lawsonia Inermis Seed as Photo Sensitizer for Titanium Dioxide Based Dye Sensitized Solar Cells”, vol 128, pp. 420-426, 2014.
- [39] L.K. Singh, B.P. Koiry, “Natural Dyes and Their Effect on Efficiency of TiO₂ Based DSSCs: A Comparative Study”, vol 5, pp. 2112-2122, 2018.
- [40] M. Gratzel, “Dye-Sensitized Solar Cells”, vol 4, pp. 145-153, 2003.
- [41] R. Riaz, M. Ali, T. Maiyalagan, A.S. Anjum, S. Lee, M.J. Ko, S.H. Jeong, “Dye-Sensitized Solar Cell (DSSC) Coated with Energy Down Shift Layer of Nitrogen-Doped Carbon Quantum Dots (N-CQDs) for Enhanced Current Density and Stability”, vol 483, pp. 425-431, 2019.
- [42] Y. Meng, Y. Zhang, W. Sun, M. Wang, B. He, H. Chen, Q. Tang, “Biomass Converted Carbon Quantum Dots for All-Weather Solar Cells”, vol 257, pp. 259-266, 2017.

- [43] V.T. Annibalet, D. Song, "Coordination Chemistry and Applications of Versatile 4,5-Diazafluorene Derivatives", vol 45, pp. 32-49, 2016.
- [44] Y., Song, R., Zhang, Q., Sun, Z., Xu, Q., Gao, H., Liu, J., Zhao, "Characterization, Crystal Structure and Initial DNA Binding Interaction of Two Cu(II) Complexes with 4,5-Diazafluorene-9-one", vol 25, pp. 1508-1513, 2007.
- [45] T., Sabithakala, V.R.R., Chittireddy, "DNA binding and *in vitro* anticancer activity of 2-((1*H*-benzimidazol-2-yl)methylamino)acetic acid and its copper (II) mixed-polyridyl complexes: Synthesis and crystal structure", vol 32, pp. 1-16, 2018.
- [46] B.K., Babu, A.R., Biju, S., Sunkari, M.V., Rajasekharan, J.-P., Tunchagues, "Tetranuclear Copper Azido Complex of 4,5-Diazafluorene-9-one", pp. 1444-1450, 2013.
- [47] M.S. Deshpande, A.S. Kumbhar, "Mixed-Ligand Complexes of Ruthenium(II) Incorporating A Diazo Ligand: Synthesis, Characterization and DNA Binding", vol 117, pp. 153-159, 2005.
- [48] Baheti, A., K.R.J. Thomas, C., Lee, K., Ho, "Synthesis and characterization of anchoring organic dyes 2,7-diaminofluorene donors as efficient sensitizers for dye-sensitized solar cells", vol 14, pp. 3267-3276, 2013.
- [49] L., Han, J., He, J., Zhao, S., Jiang, "New difluorenylaminocoumarin photosensitizers for dye-sensitized solar cells", 2017.
- [50] R., Y., Lin, H., Lin, Y., Yen, C., Chang, H., Chou, P., Hsu, Y., Chen, J., T., Lin, K., Ho, "2,6-Conjugated anthracene sensitizers for high-performance dye-sensitized solar cells", 2013.

TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR

Konferans Bildirileri

1. Erden, İ., Sezgin, C., (2022), “D- π -2A Yapısında Yeni 4.5-Diazofluorene Bileşiklerinin Sentezi ve Boya Duyarlı Güneş Hücresi Uygulamaları”, International Ankara Congress on Scientific Research VI, 1-3 Nisan 2022, Ankara, Türkiye, The Proceedings Book, ss 658-660.

Projeler

1. D- π -2A Yapısında Yeni 4.5-Dizaofluorene Bileşiklerinin Sentezi ve Boya Duyarlı Güneş Hücresi Uygulamaları, FYL-2021-4390 YTÜ BAPK Projesi, Temmuz 2021-Devam Ediyor.

