

EGE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

(YÜKSEK LİSANS TEZİ)

**GRATZEL TİPİ GÜNEŞ HÜCRESİ İÇİN
BENZOTİYADİAZOL TÜREVİ BOYAR MADDE
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

Mesude Zeliha YİĞİT

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Şerafettin DEMİÇ

Güneş Enerjisi Anabilim Dalı

Bilim Dalı Kodu: 625.05.04

Sunuş Tarihi: 14.06.2013

Bornova-İZMİR

2013

Mesude Zeliha YİĞİT tarafından yüksek lisans tezi olarak sunulan ‘‘Gratzel Tipi Güneş Hücresi için Benzotiyadiazol Türevi Boyar Madde Sentezi ve Karakterizasyonu’’ başlıklı bu alışma E.. Lisansüstü Eğitim ve đretim Yönetmeliđi ile E.. Fen Bilimleri Enstitüsü Eğitim ve đretim Yönergesinin ilgili hükümleri uyarınca tarafımızdan değerlendirilerek savunmaya değer bulunmuş ve 14.06.2013 tarihinde yapılan tez savunma sınavında aday oybirliği/oyçokluğu ile başarılı bulunmuştur.

Jüri yeleri:

mza

Jüri Başkanı : Doç.Dr. şerafettin DEMİ

Raportör ye : Doç.Dr. Ceylan ZAFER

ye : Doç.Dr. Mahmut KUř

ÖZET**GRATZEL TİPİ GÜNEŞ HÜCRESİ İÇİN BENZOTİYADIAZOL TÜREVİ BOYAR MADDE SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

YİĞİT, Mesude Zeliha

Yüksek Lisans Tezi, Güneş Enerjisi Anabilim Dalı

Tez Yöneticisi: Doç. Dr. Şerafettin DEMİÇ

14.06.2013, 88 sayfa

Bu yüksek lisans tezinde boya ile duyarlaştırılmış güneş hücrelerinde kullanılmak üzere iki adet benzotiyadiazol türevi donör-akseptör tipi ve yarıiletken özellik gösteren organik madde sentezlenmiştir. Bileşiklerin, ¹H NMR, ¹³C NMR, döngüsel voltammetri (CV) ve kızıl-ötesi spektrofotometresi (IR) ile karakterizasyonları yapıldıktan sonra FTO/TiO₂/Organik Boya/Redoks Çifti/Pt-FTO diziliminde hücreler hazırlanmıştır.

Sentezlenen bileşikler; 3-[4-(5-{7-[5-(4-{bis[4-(heksiloksi)fenil]amino}fenil)-4-heksil-2-tienil]-2,1,3-benzotiyadiazol-4-il}-3-heksil-2-tienil)fenil]-2-siyanoakrilik asit (MZ-255), ve 3-(5'-(7-[5-(4-{bis[4-(heksiloksi)fenil]amino}fenil)-4-heksil-2-tienil]-2,1,3-benzotiyadiazol-4-il)-3'-heksil-2,2'-bitien-5-il)-2-isosiyanoakrilik asit (MZ-259) olarak isimlendirilmiştir.

Bu bileşiklerden hazırlanan akım-voltaj (I-V) karakterizasyonu ve anlık fotonun akıma dönüşüm verimliliği (IPCE) performansı belirlenmiştir. Hücrelerin verimleri %3,16 (MZ-255) ile %3,81 (MZ-259) olarak bulunmuştur.

Anahtar sözcükler: OPV, DSSC, Boya ile Duyarlaştırılmış Fotovoltaik Hücre, Döngüsel Voltammetri, Organik Yarıiletkenler, Benzotiyadiazol Türevi, Triaril amin Türevi.

ABSTRACT**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF
BENZOTHIADIAZOLE DERIVATIVE DYES FOR GRATZEL
TYPE SOLAR CELL**

YİĞİT, Mesude Zeliha

MSc Thesis, Ege University Solar Energy

Supervisor: Ass. Prof. Şerafettin DEMİÇ

14.06.2013, 88 pages

In this thesis two benzothiadiazole derivatives behaving organic semiconductor with donor-acceptor property organic semiconductor compounds have been synthesized to be used in dye sensitized solar cells. They are characterized via ^1H NMR, ^{13}C NMR, cyclic voltammetry and infrared spectrophotometer and then DSSCs were fabricated FTO/TiO₂/Organic Dye/Redox Couple/Pt-FTO.

The synthesized compounds are named as; 3-[4-(5-{7-[5-(4-{bis[4-(hexyloxy)phenyl]amino}phenyl)-4-hexyl-2-thienyl]-2,1,3-benzothiadiazol-4-yl}-3-hexyl-2-thienyl)phenyl]-2-cyanoacrylic acid (MZ-255) and 3-(5'-(7-[5-(4-{bis[4-(hexyloxy)phenyl]amino}phenyl)-4-hexyl-2-thienyl]-2,1,3-benzothiadiazol-4-yl)-3'-hexyl-2,2'-bithien-5-yl)-2-isocyanoacrylic acid (MZ-259).

Cell performances of these compounds are investigated via current-voltage (I-V) characterization and incident photon to current conversion efficiency (IPCE) characterization. Cell efficiencies are 3.16% for MZ-255 and 3.81% for MZ-259.

Key Words: OPV, DSSC, Cyclic Voltammetry, Organic Semiconductors, Triaryl amine Derivative, Benzothiadiazole Derivative.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimimde danışmanlığı yapan, her zaman örnek edindiğim sayın hocam Doç. Dr. Şerafettin Demic'e, çalışmam süresince bilgi ve tecrübeleri ile bana her daim yardımcı olan Doç. Dr. Ceylan Zafer'e ve Yrd. Doç. Dr. Mustafa Can'a teşekkürü bir borç bilirim.

Sentezlediği bileşiği çalışmalarımında kullanmam için bana veren Hakan Bilgili'ye çok teşekkür ederim.

Çalışma ortamımı paylaştığım ve desteklerini benden esirgemeyen arkadaşlarım Kadir Demirak, Deniz Aykut, Hızır Sarıca, Gökçen Gündoğan, Koray Kara ve Bulut Kırkpınar'a, bilgi ve tecrübeleriyle bana her zaman yardımcı olan Burak Gültekin ve Cihan Özsoy'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Aynı zamanda Güneş Enerjisi Enstitüsü'nde bir arada çalıştığım tüm arkadaşlarıma teker teker teşekkür ederim.

Ayrıca bu günlere gelmemde büyük pay sahibi olan aileme ve dostlarıma teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans çalışmalarımı yürüttüğüm Ege Üniversitesi Güneş Enerjisi Enstitüsü'nde maddi destek sağlayan Devlet Planlama Teşkilatı'na ve 11-DPT-001 nolu proje yürütücüsü Prof. Dr. Sıddık İçli'ye ayrıca teşekkür ederim.

Mesude Zeliha Yiğit

İÇİNDEKİLERSayfa

ÖZET	v
ABSTRACT	vii
TEŞEKKÜR	ix
İÇİNDEKİLER	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xv
SİMGELER, KISALTMALAR VE BİRİMLER DİZİNİ	xvii
1. GİRİŞ	1
2. FOTOVOLTAİK HÜCRE	2
2.1 Organik Fotovoltaik Hücre	3
2.1.1 Çift Tabaka Organik Güneş Hücreleri	4
2.1.2 Yığınsal Heteroeklem (<i>Bulk</i>) Organik Güneş Hücreleri	6
2.2 Hibrit güneş hücreleri	10
2.3 Boya Duyarlı Güneş Hücreleri	12
2.3.1 Boyalar	15
2.3.2 Elektrolit	19
Benzotiyadiazoller	22
2.4 Güneş Hücrelerinin Karakterizasyonu	22
2.5 Amaç ve Tez Çalışmasına Genel Bakış	24

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
3. DENEYSEL KISIM.....	26
3.1 Sentezlenen Bileşikler.....	26
3.2 Materyal	27
3.3 Karakterizasyon	27
3.4 Sentez Yöntemleri.....	28
3.4.1 (4-{Bis[4-(hekziloksi)fenil]amino}fenil)boronik asit sentezi	28
3.4.2 (2E)-3-[4-(5-{7-[5-(4-{Bis[4-(hekziloksi)fenil]amino}fenil)-4-hekzil-2-tienil]-2,1,3-benzotiyodiazol-4-il}-3-hekzil-2-tienil)fenil]-2-siyanoakrilik asit (MZ255) sentezi.....	29
3.4.3 (2Z)-3-(5'-{7-[5-(4-{Bis[4-(hekziloksi)fenil]amino}fenil)-4-hekzil-2-tienil]-2,1,3-benzotiyodiazol-4-il}-3'-hekzil-2,2'-bitien-5-il)-2-izosiyanoakrilik asit (MZ-259) sentezi	31
4. DENEYSEL VERİLER	35
4.1 Spektroskopik Karakterizasyon	35
4.2 Elektrokimyasal Karakterizasyon	36
4.3 Fotovoltaik İncelemeler	39
5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	43
KAYNAKLAR	45
ÖZGEÇMİŞ	52
EK	52

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 Güneş spektrumunun dalga boyuna karşılık gösterimi.....	2
2.2 Çift tabakalı organik güneş hücresi (solda), yığınsal heteroeklem (karışım) organik güneş hücresi (sağda)	3
2.3 Bir organik güneş hücresinin çalışma şeması.....	4
2.4 Yığınsal heteroeklem güneş hücresinde yük transferi.....	6
2.5 Yığınsal heteroeklem organik güneş hücrelerinde kullanılan başlıca maddelerin moleküler yapıları.....	8
2.6 Organik güneş hücrelerinde kullanılan bazı küçük moleküller.....	10
2.7 Hibrit güneş hücrelerinin çalışma şeması.....	12
2.8 Çok tabakalı bir DSSC yapısı.....	13
2.9 a) DSSC hücresinin genel yapısı, b) DSSC enerji diyagramı.....	15
2.10 DSSC'de kullanılan rutenyum içeren bazı boyalara örnekler.....	17
2.11 Boşluk iletim maddesi Spiro- OMeTAD.....	21
2.12 Fotovoltaik hücreler için tipik bir akım-gerilim eğrisi.....	23
2.13 DSSC'de ileri ve geri tepkimeler.....	25
3.1 MZ-255 ve MZ-259 bileşiklerinin moleküler yapıları.....	27
3.2 Triaril amin donör grubun sentezlenmesi.....	33

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
3.3 MZ-255 ve MZ-259 boya ların sentezi.	34
4.1 MZ-255 ve MZ-259 bileşiklerinin diklorobenzendeki absorpsiyon eğrileri. ...	35
4.2 MZ-255 ve MZ-259 bileşiklerinin döngüsel voltammogramları.	37
4.3 MZ-255, MZ-259 ve Z907'nin J-V eğimleri (Z907 referans).	40
4.4 MZ-255 ve MZ-255 boya ları ile hazırlanan DSSC aygıtlarının anlık fotonu akıma dönüştürme verimliliği (IPCE) – dalga boyu grafiği.	41

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 DSSC’de bazı iyonik boyaların verimleri, [1] Huang et al.,2001, [2] Huang et al. 2003, [3] Zhang et al., 2005.....	19
2.2 Katı hal DSSC’de bazı boyaların verimleri, [4] Gratzel et al., 2005, [5] Peter et al., 2008, [6] Konno et al., 2007, [7] Nazeeruddin et al., 2008.	20
2.3 İyonik sıvı elektrolit içeren DSSC’de bazı boyaların verimleri, [8]Gratzel et al., 2008, [9]Gratzel et al., 2008, [10] Gratzel et al.,2008.	22
4.1 MZ boyaların HOMO ve LUMO değerleri	39
4.2 1.5 hava kütlesi ve 100mWcm ⁻² ışık yoğunluğu altında boyalardan hazırlanan DSSC aygıtlarının performans değerleri	41

SİMGELER, KISALTMALAR VE BİRİMLER DİZİNİ

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
A	Absorbans
Black Dye	Triizotiyosiyanato-(2,2':6',6''-terpiridil-4,4',4''-trikarboksilato) rutenyum(II) tris(tetra-butilamonyum)
°C	Santigrad derece
HOMO	En yüksek enerjili dolu moleküler orbital
LUMO	En düşük enerjili boş moleküler orbital
E_{HOMO}	En yüksek enerjili dolu moleküler orbitalin enerji seviyesi
E_{LUMO}	En düşük enerjili boş moleküler orbitalin enerji seviyesi
λ	Dalga boyu
^{13}C	Karbon-13
CdS	Kadmiyum sülfür
CdSe	Kadmiyum selenit
CHCl_3	Kloroform
CH_2Cl_2	Diklorometan
CuS_2	Bakır indiyum sülfür
CO	Karbon monoksit
CO_2	Karbon dioksit
COOH	Karboksilik asit

SİMGELER, KISALTMALAR VE BİRİMLER DİZİNİ (devam)

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
CV	Döngüsel voltammetri
Pc	Ftalosiyanın
DMSO	Dimetil sülfoksit
DME	Dimetoksietan
DSSC	Boya ile duyarlaştırılmış fotovolttaik hücre
ϵ	Molar soğurma katsayısı
E_g	Bant aralığı enerjisi
eV	Elektron volt
FF	Dolum faktörü
^1H	Proton
IR	İnfrared
I_{sc}	Kısa devre akımı
ITO	İndiyum kalay oksit
FTO	Flor doplanmış kalay oksit
I-V	Akım-gerilim
I_{MPP}	Maksimum güç noktasındaki akım değeri
J-V	Akım yoğunluğu-gerilim
M	Molar

SİMGELER, KISALTMALAR VE BİRİMLER DİZİNİ (devam)

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
M _A	Moleküler ağırlık
mg	Miligram
MeOH	Metanol
mL	Mililitre
MPP	Maksimum güç noktası
mV	milivolt
N3	<i>cis</i> -Bis(izotiyosiyano)-bis(2,2'-bipiridil-4,4'-dikarboksilato) rutenyum(II)
N719	Di-tetrabutylamonyum <i>cis</i> -bis(izotiyosiyano)bis(2,2'- bipiridil-4,4'-dikarboksilato)rutenyum(II)
N749	Triizotiyosiyano-(2,2':6',6''-terpiridil-4,4',4''- trikarboksilato) rutenyum(II) tris(tetra-butylamonyum)
nm	Nanometre
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
OSC	Organik güneş hücresi
P ₃ HT	Poli-(3-hekziltiyofen)
PCBM	[6,6']-fenil-butirik asit metil esteri
IPCE	Anlık fotonun akıma dönüşüm verimi

SİMGELER, KISALTMALAR VE BİRİMLER DİZİNİ (devam)

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
PEDOT:PSS	Poli(3,4-etilendioksitiyofen) poli(stirensülfonat)
P_{in}	Sisteme verilen güç
ssDSC	Katı hal boya ile duyarlaştırılmış güneş hücresi
SiO_2	Silisyum dioksit (silikajel)
SnO_2	Kalay(II) oksit
SO_2	Kükürt dioksit
$-SO_3H$	Sülfonik asit
TiO_2	Titanyum dioksit
UV	Ultraviyole
V_{MPP}	Maksimum güç noktasındaki gerilim
V_{OC}	Açık devre gerilimi
Z907	<i>cis</i> -diizosiyanato-(2,2'-bipiridil-4,4'-dikarboksilik asit)- (2,2'-bipiridil-4,4'-dinonil) rutenyum(II)
ZnO	Çinko oksit
HTM	Boşluk iletim materyali
İTK	İnce tabaka kromatografisi
Bu_4NPF_6	Tetrabutilamonyum hekzaflorofosfat
P3HT	Poli-(3-hekziltiyofen)

SİMGELER, KISALTMALAR VE BİRİMLER DİZİNİ (devam)

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
MDMO-PPV	Poly[2-methoxy-5-(3',7'-dimethyloctyloxy)-1,4-phenylenevinylene]
Spiro-MeOTAD	2,2',7,7'-Tetrakis-(<i>N,N'</i> -di- <i>p</i> -metoksifenilamin)-9,9'-spirobifloren
BT	Benzotiyadiazol
η	Güç dönüşüm verimi
TCO	Transparan iletken oksit tabaka

1. GİRİŞ

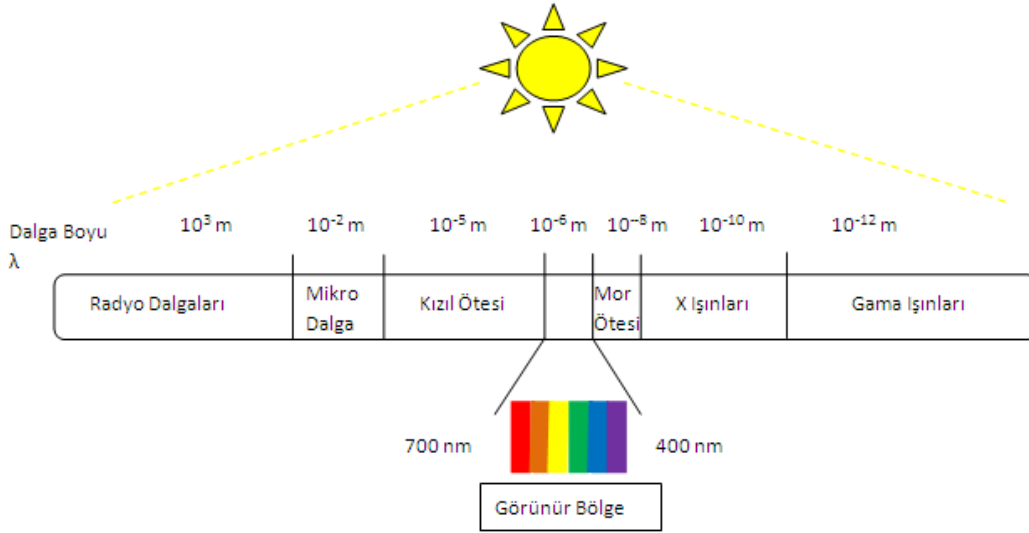
Güneş sisteminin ortasında bulunan güneş, %70 hidrojen, %28 helyum ve %2 diğer elementleri içermektedir. Aslında bir gaz bulutu olan güneş, $1,39 \times 10^7$ m çapında ve $1,9 \times 10^{30}$ kg ağırlığı ile güneş sisteminin kütesinin %99,8'ini içermektedir. Sıcaklık ve basınç merkezde çok yüksek olup, sıcaklık $15,6 \times 10^5$ K ve basınç 25×10^{10} atm'den fazla oluşu nükleer füsyonlara olanak verir ve enerji oluşur. Çekirdekte her saniyede 7×10^{11} kg hidrojen 695×10^9 kg helyuma dönüşür. 5×10^9 kg gama ışını serbest bırakılırken $3,86 \times 10^{26}$ j enerji açığa çıkar. Gama ışınları absorpsiyon ve emisyonlarla güneşin çekirdeğinden yüzeyine çok düşük sıcaklıklarda, görünür ışık olarak ulaşır. Işık enerjisi atmosfere ulaştığında görünür bölgedeki ışınların bir kısmı absorpsiyonlarla kaybolur ve bu hava kütesi (air mass = AM) olarak anılır.

Güneş ışığı sürdürülebilir enerjinin ve insanlığın bitip tükenmeyen en önemli enerji kaynağıdır (Frederik C. Krebs, 2008).

Güneşten dünyaya bir yılda gelen ışınların enerjisi (%5 UV, %43 görünür, %52 IR) dünyanın yıllık tükettiği enerji miktarının binlerce kat üstündedir. Güneş ışınlarının dünyaya 45° 'lik açı ile geldiğinde (AM 1.5) güneş ışınlarının yoğunluğu 844 W/m^2 'dir (van Hal et al). Güneş ışınlarının dünyaya en yoğun olarak ulaşan bölümü mor ötesi, görünür bölge ve kızıl ötesi olarak bilinen bölümdür. Güneşten gelen bu yoğun enerji ısı enerjisi olarak kullanılmakla birlikte fotovoltaik hücreler yardımıyla elektrik enerjisine dönüştürülerek de kullanılabilir (Paulus Albertus van Hal,1999).

2. FOTOVOLTAİK HÜCRE

Fotovoltaik hücre güneş ışığını elektriğe dönüştüren en kısa yoldur. Fotovoltaik etki ilk olarak 1839'da Henri Becquerel tarafından gözlemlenmiştir (Becquerel, 1839). Gün ışığı gönderilen katı veya sıvı sistemde iki elektrot arasında bir elektrik geriliminin ortaya çıkması oldukça genel bir şekilde tanımlanmıştır. Pratikte tüm fotovoltaik hücrelerde *p-n* kavşağı içeren bir yarıiletken karşısında fotovoltaj gelişir. Bu cihazlar güneş hücresi diye de adlandırılır. Işığın absorpsiyonu bir yarıiletken içinde gerçekleşir. Yarıiletken madde güneş spektrumunun büyük bir kısmını soğurmalıdır.



Şekil 2.1 Güneş spektrumunun dalga boyuna karşılık gösterimi.

1954'te Chapin, Fuller ve Pearson ilk *p-n* kavşaklı silisyum fotovoltaik hücreyi keşfetmişlerdir (Chapin, Fuller, Pearson, 1954). Bu keşiften sonra, güneş hücrelerinde farklı yarıiletkenler ile tek-kristal, poli-kristal ve amorf ince film yapıları gibi çeşitli konfigürasyonlarda güneş hücreleri çalışılmaya başlanmıştır. Kısmi metal iletkenliğine sahip doplanmış polimerlerin keşfi ile organik ve polimerik materyaller fotovoltaik hücre uygulamalarında değerlendirilmeye başlanmıştır. Ayrıca, organik ve anorganik materyallerin hibrit güneş hücrelerinde kullanımında umut vaadeden sonuçlar elde edilmiştir. Günümüzde ticarileşmiş fotovoltaik modüller anorganik materyaller içermektedir. Ancak, son zamanlarda düşük maliyet, esneklik ve daha kolay üretimden dolayı organik ve

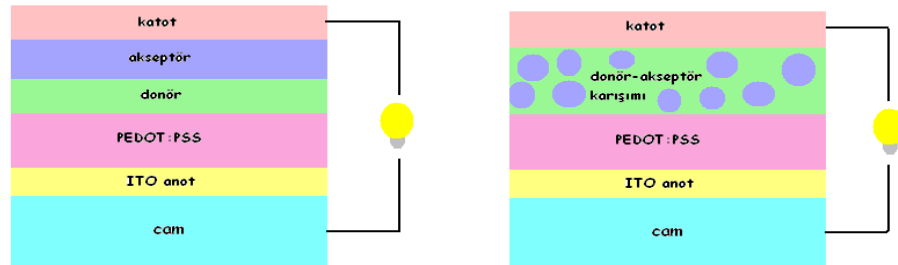
polimerik materyalli güneş hücreleri, bilimsel ve ticari araştırmalarda büyük ölçüde yer almaya başlamıştır (Hall, 2003).

2.1 Organik Fotovoltaik Hücre

Güneş hücreleri çoğunlukla anorganik yarıiletken materyaller, kristal ve amorf silikalardan oluşmaktadır. Verimleri %20'yi aşan silisyum güneş hücrelerinin hem çok maliyetli olması hem de zor elde edilmeleri nedeniyle organik materyal içeren güneş hücrelerine yönelim olmuştur.

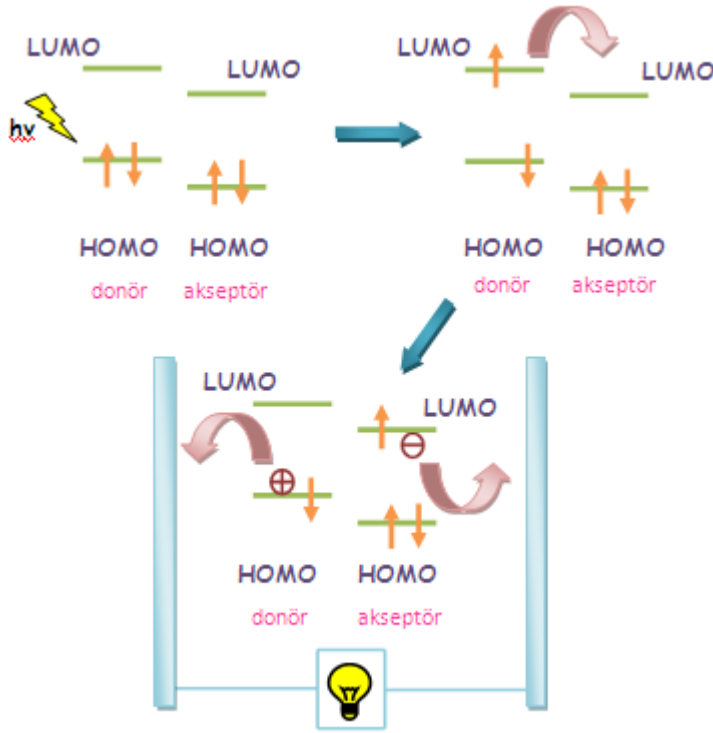
Organik fotovoltaik hücreler üretiminin kolay, çıkış malzemelerinin ucuz ve çevre dostu olmaları gibi nedenlerden dolayı araştırmacılar tarafından oldukça ilgi çekmiştir. Organik moleküllerin çözücülerde iyi çözünmesi nedeniyle hem sentezlerinin hem de cihaz oluşturmak için yapılan film kaplamalarının kolay bir şekilde yapılmasını sağlar. Ayrıca, organik yarıiletkenlerin kullanılması ile esnek cihaz yapılabilmesi bu grup için oldukça büyük bir avantajdır. Genel olarak organik fotovoltaik hücreler donör *p*-tipi ve akseptör *n*-tipi yarıiletken oluşur.

Organik güneş hücrelerini çift tabaka (*bilayer*) ve yığınsal heteroeklem (*bulk*) olarak ikiye ayrıldığı, hibrit güneş hücrelerini (organik ve anorganik yarıiletkenin bir arada kullanıldığı) ve boya duyarlaştırıcılı güneş hücrelerini (donörle akseptörün aynı molekülde bulunduğu) birlikte sayabiliriz.



Şekil 2.2 Çift tabakalı organik güneş hücresi (solda), yığınsal heteroeklem (karışım) organik güneş hücresi (sağda).

Çift tabaka organik güneş hücresinde donör ve akseptör tabakaları yaklaşık 10 nm civarında ayrı tabakalar halinde oluşturulur ve yük ayrımı bu iki tabakanın ara yüzeyinde gerçekleşir. Yığınsal heteroeklem organik güneş hücresinde ise donör ve akseptör karışım halindedir ve yük ayrımı karışım haldeki bu aktif tabakanın değme noktalarında gerçekleşir.



Şekil 2.3 Bir organik güneş hücresinin çalışma şeması.

2.1.1 Çift tabaka organik güneş hücreleri

C.W.Tang ve arkadaşları $p-n$ kavşaklarını organik yarıiletkenler kullanarak oluşturmuşlardır (Tang, 1986). Çift tabaka hücrelerde $p-n$ tipi yarıiletkenler üst üste kaplanmış durumdadır. Bu hücrelerde elektron-boşluk çiftleri (e^-h^+ , *exciton*) arayüze ulaşabilmeleri için teorik olarak 10-20 nm mesafeye ihtiyaç duyarlar. Bu mesafenin üstündeki uzunluklarda fotonlar arayüze gidmeden sönmülenerek yok olurlar ve bu sebeple düşük kuantum verimine neden olurlar (Winder and Sariciftci, 2004). Çift tabaka organik güneş hücrelerinin verimi donör-akseptör arayüzeyinin bu 10-20 nm aralığı ile sınırlıdır. Daha kalın filmler kullanmak, optik filtre etkisi göstererek, ışığın

absorplayıcı bölgede arayüze gelmeden, maksimum absorpsiyon spektrumunda minimum fotoakım ile gözlenmesine neden olmaktadır (Harrison, Gruener and Spencer, 1997). Bu film kalınlığı çoklu istiflenmiş ince film yapılarında engelleyici etkiye karşı en uygun kalınlıktır (Pettersen, Roman and Inganas, 1999; Meissner et al., 2000).

Birçok bilimsel araştırmada donör olarak kullanılan metal ftalosiyanın bileşikleri yanında akseptör olarak C_{60} kullanılmıştır. Bazı araştırmacılar C_{60} /bakırftalosiyanın (CuPc) sisteminin kullanarak verimi %3,6 civarına ulaştığını iddia etmişlerdir. Fakat daha sonraları bu cihaz konfigürasyonu tekrar denendiğinde sonuçlar tekrarlanamamıştır (Peumans and Forrrest, 2001). Güç dönüşüm verimi C_{60} /MPc (M= Zn, Cu) sistemlerde en fazla %2,0-2,5 civarına ulaşabilmiştir (Drechsel et al., 2004).

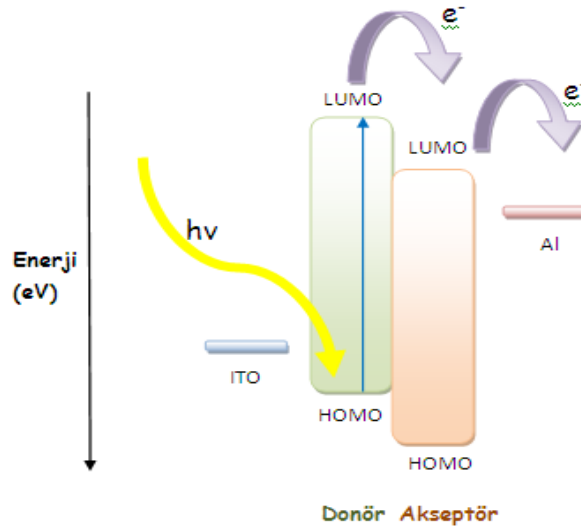
Çift tabakalı organik güneş hücrelerin verimlerini yükseltmek amacı ile farklı birçok materyal kullanılarak cihaz yapılmıştır. Özellikle, hem soğurmanın kırmızı-kızılötesi bölgede olduğu C_{60} /CuPc sistemi hem de ekstra ince ftalosiyanın tabakası kullanarak fotoakımın yükseltilmesi amaçlanmıştır. Ancak beklenen sonuca ulaşamadığı ve verimin en fazla %1 civarında kaldığı rapor edilmiştir (Rand et al.,2005). Aynı zamanda açık devre geriliminin yükseltilmesi için CuPc yanında ikinci bir donör olarak bor-subftalosiyanın kullanılmıştır (Thompson et al., 2006). Aslında yapılan bu sistemde V_{OC} , C_{60} /CuPc sistemindekinden iki kat büyük olmasına rağmen, kısa devre akımının düşüşü nedeniyle verimi %2,1 civarında kalmıştır. Sonraları sadece donör olarak bor-supftalosiyanın ve akseptör olarak ise C_{60} kullanılarak verim %3 civarına yükseltilmiştir (Gommans et al., 2007).

C_{60} yerine bunun türevleri (pirolidinfullerenler içeren şelatlayıcı piridil grupları) *n*-tipi materyal olarak kullanılmıştır. Bu bileşiklerin organik çözücülerde çok iyi çözünmeleri nedeniyle döner kaplayıcı ile film yapımları daha kolay olmaya başlamıştır. Maddenin çöktürerek film kaplanması, düşük basınç altında buharlaştırarak kaplanmasından daha ekonomik ve verimli bir işlemdir. Bu kaplamanın en önemli avantajı piridil gruplar içeren pirrolidinfullerenler ile çinko ftalosiyanınler (donör ve akseptör) arasında

arayüzeyde kompleksler oluşturabilmesidir. Bu kompleks oluşumu donör-akseptör sisteminde oluşan eksitonun etkili bir şekilde ayrılmasına neden olurlar. Bu sayede kompleks oluşumu ile değme yüzeyi arttığı için cihazın veriminde bir yükselme olmaktadır (Troshin et al.,2004). Bu piridil gruplarının bir dezavantajı ise fullerenlerin elektron transfer özelliğini azaltmasıdır. Sonuç olarak pirrolidinfulleren/ ZnPc hücrelerde maksimum güç verimi %1,6'ya ulaşmıştır (Koepe et al.,2005- Troshin et al.,2007).

2.1.2 Hacimsel heteroeklem (*bulk*) organik güneş hücreleri

Hacimsel heteroeklem organik güneş hücresinde, (BHJ) yüksek iş fonksiyonuna sahip ITO (pozitif elektrot veya anot) ve düşük iş fonksiyonuna sahip metal alüminyum (negatif elektrot veya katot) kullanılarak yük ayrımı gerçekleştirilir. ITO pozitif boşlukları, boşluk iletim tabakası (PEDOT:PSS) yardımı ile aktif tabakadan ayırırken alüminyum katmanı elektronları ayırmaktadır (Kraft, 2011).



Şekil 2.4 Yığınsal heteroeklem güneş hücresinde yük transferi.

Aktif tabakada donör ve akseptörün karışım halinde bulunduğu bu organik güneş hücreleri son zamanlarda çalışmaların yoğunlaştığı bir konudur. Bunun nedenleri öncelikle kullanılan maddelerin hem organik çözücülerde çözünebilir hem de bu çözücüler içinde uygulanabilir olmasından kaynaklanmaktadır. Bu

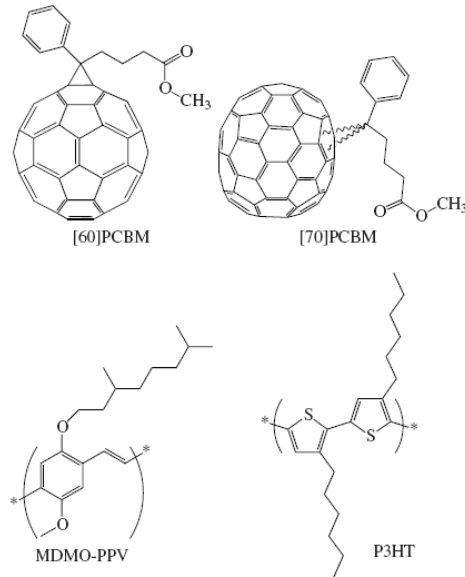
sistemlerde organik maddelerin çökmesi, modern kaplama teknolojisindeki üretim masraflarını düşürmektedir. Yığmsal heteroeklem organik güneş hücrelerinde, donör ve akseptör arasındaki değme noktalarının çift tabakalı organik güneş hücrelerdekinden daha büyük olması verim açısından büyük bir avantaj sağlamaktadır. Bu şekilde yapılan bir organik güneş hücresinde uyarılan yüklerin ayrılmasında %100'e yakın kuantum verimi sağlanabilmektedir. Günümüzde bilim insanları, yığmsal heteroeklem organik güneş hücreleri üzerine çok yoğun çalışmalar yapmaktadır. Bu sistemlerde *n*-tipi olarak fullerenler kullanılırken *p*-tipi olarak konjuge yapılı polimerler kullanılmaktadır. Bunların kullanıldığı güneş hücreleri ile ilgili bir çok kombinasyon mevcut olmasına rağmen, yüksek güç dönüşüm verimine fulleren temelli organik bileşiklerden hazırlanan güneş hücrelerinde ulaşılmıştır (Troshin et al.,2008).

Bu zamana kadar genellikle tüm organik hücre modellerinde PCBM/MDMO-PPV sistemi kullanılmaktaydı (PCBM C₆₀'ın siklopropan türevi iken, MDMO-PPV süstitüe p-fenilen vinilen) (Schmidt-Mende, Fechtenkötter and Müllen, et al.,2011). Tüm parametrelerin en uygun hale getirildiği bu sistemlerde maksimum güç verimi %2,5-2,6 civarında bulunmuştur (Shaheen et al.,2001). Teorik verimden dolayı PCBM/MDMO-PPV sistemlerinde elde edilecek verimin üstüne çıkmak imkansızdır. Bu verim, bu sistemde kullanılan maddelerin, V_{OC} değerinin 900 mV üstüne çıkmasını engelleyen elektronik seviyeleri ile sınırlandırılmıştır. Bu maddelerin spektral alanının (350-600 nm) kısıtlı olması nedeniyle, fotoakım yoğunluğunun 5-6 mA/cm²'den yüksek olmasını engellenmektedir. Kullanılan akseptör molakülünün fulleren yerine bu moleküle çok benzer özellik gösteren C₇₀ bileşiği kullanıldığında cihaz performanslarında bazı değişiklikler gözlemlenmiştir. Fulleren C₇₀, C₆₀'a göre, daha geniş görünür bölge absorpsiyon spektrumuna sahip olduğu için aktif tabakada daha iyi absorpsiyon gözlenmekte ve verimin %3'e kadar yükseldiği tespit edilmiştir (Kroon et al., 2003).

Organik fotovoltatik hücrelerin gelişimindeki diğer önemli bir basamak, donör materyal olarak poli(3-alkiltiyofen)'lerin (özellikle poli(3-hekziltiyofen), P3HT) kullanılmaya başlanmasıdır. P3HT'nin yüksek sıcaklıklarda hazırlanan filmlerinde kendiliğinden organize olması ve laminar yapı oluşturması önemli bir avantaj sağlamaktadır. Kendiliğinden gerçekleşen bu organize olma durumu, polimer yapılarının değişken şekilde istiflenmesinin sonucudur. MDMO-PPV ile

karşılaştırılan P3HT'nin iyileştirilmiş iletim özellikleri, fotovoltaik hücrelerde yüksek akım yoğunluğunun elde edilmesi için önemli olmaktadır. P3HT'nin MDMO-PPV'ye göre avantajı, hücrede akım yoğunluğunu 11-12 mA/cm²'ye kadar elde etmeyi mümkün kılan, filmde daha geniş absorpsiyon spektrumuna (yaklaşık 700 nm) sahip olmasıdır. P3HT/PCBM hücrelerin maksimum güç verimi %4'ün biraz üstündedir ve teorik verim yaklaşık %4,5 civarındadır (Brabec et al., 2006; Shrotriya et al.,2006). Bazı araştırmacılar P3HT/PCBM sistemlerde %5 ve üstünde güç verimi olacağını önermişlerdir (W. Ma et al.,2005; Reyes-Reyes, Kim, Dewald, et al.,2005). Ancak daha ayrıntılı yapılan çalışmalar sonucunda bu verimin çok fazla olduğu görülmüştür (Brabec et al.,2006; Shrotriya et al.,2006).

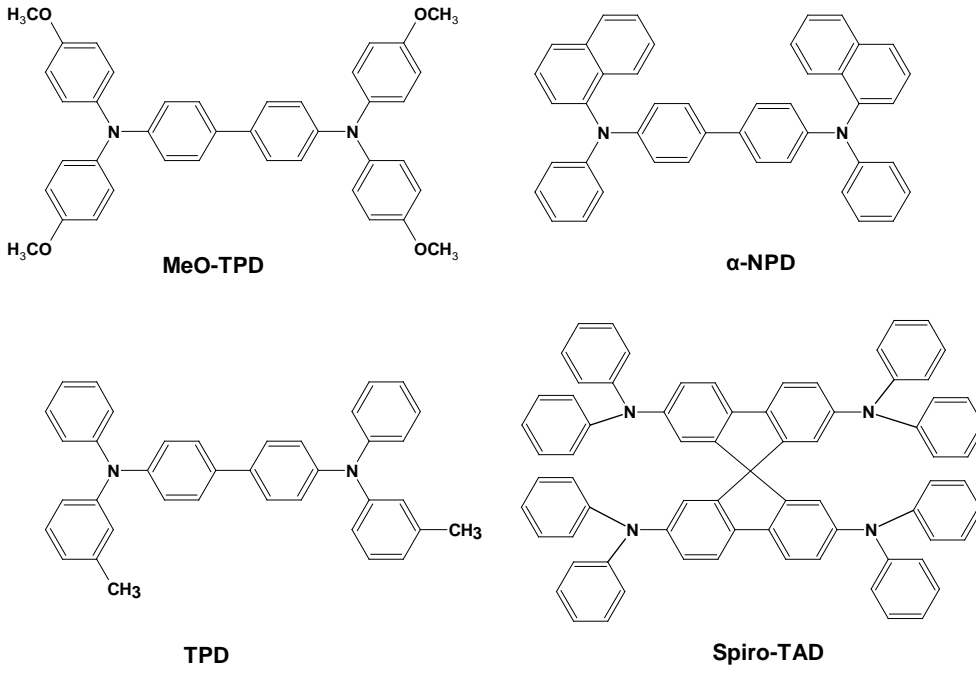
P3HT/PCBM ince filmler için yapılan soğurma, yansıma, aktarma ve birbirine karışma gibi etkilerin optik modellemesi ile ilgili teorik çalışmalarda, film kalınlığının 170 nm'den düşük olan P3HT/PCBM hücrelerinde maksimum akım yoğunluğunun 11,5 mA/cm²'ye ulaştığı görülmüştür (Hoppe et al.,2007). Bu filmlerde uygun kalınlığın 70 nm civarında olduğu bilinmektedir. Filmde 230 nm kalınlığa ulaşıldığında kısa devre akım yoğunluğunda artışa neden olmaktadır. Ancak, kalınlığın artışı ile FF ve V_{OC} değerlerinin hızlı düşmelerinden dolayı, yüksek güç dönüşüm verimi gözlemlenmektedir.



Şekil 2.5 Yığınsal heteroeklem organik güneş hücrelerinde kullanılan başlıca maddelerin moleküler yapıları

Ayrıca güneş hücrelerinin performansını iyileştirmek için donör polimerin absorpsiyonunun P3HT'den daha büyük dalga boyunda (>700 nm) olması gerekir. Bu şekilde geliştirilen polimerlerin 2 eV'den küçük band aralığına sahip olması gerekmektedir (Troshin et al.,2008). Bu zamana kadarki en iyi sonucu PCPDTBT polimeri [70]PCBM molekülleri kullanılarak yapılan organik güneş hücresi ile %5,5 verim elde edilmiştir (Peet et al.,2007). Kısa bir süre önce de, başka bir grup aynı polimer ile %3,2 verime ulaşmıştır (Muhlbacher, Scharber, Morana et al.,2006). Verimdeki %3,2'den %5,5'e artış alkanditiyollerin film uygulamasında yardımcı-çözücü kullanımından kaynaklanmıştır. Bu göstermiştir ki, alkanditiyol eklenmesi, hem aktif tabakanın morfolojisine olumlu bir etki yapması hem de yüksek bir olasılık ile polimer fulleren bileşiğinin optimum faz ayırmasına gücü yetmesine neden olduğu düşünülmektedir. Halen, fotovoltaiik hücrelerde uygun hücre verimini veren donör polimerlerin çok az olduğu bilinmektedir. Hemen hemen hepsi floren ve benzotiyodiazol türevleri içermektedir (Troshin et al.,2008).

Polimer bazlı yığınsal heteroeklem hücrelerdeki mükemmel performanslarına rağmen polimerik donörlerin halen yapısal dizilişi, moleküler ağırlığı ve tekrarlanmanın kontrolü konusunda birkaç önemli problem vardır. Son zamanlarda, bu problemlere çözüm olarak konjuge polimerler yerine küçük moleküller kullanılması önerilmiştir. Yapının tanımlanması, tekrarlanabilirliği ve saflığı gibi spesifik avantajlara ek olarak küçük moleküller daha anlaşılır olmakla birlikte kimyasal yapı ve elektronik özellikler arasındaki ilişkinin analizi dispers polimerlere göre daha güvenilir olduğu bilinmektedir (A. Yassin et al.,2011).



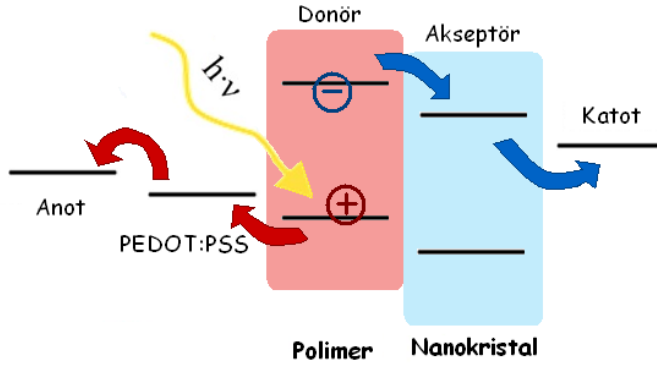
Şekil 2.6 Organik güneş hücrelerinde kullanılan bazı küçük moleküller.

2.2 Hibrit güneş hücreleri

Hibrit güneş hücreleri organik ve anorganik yarıiletkenlerin bir araya gelmesi ile oluşmaktadır. Bu tür güneş hücreleri farklı konjuge polimerin film oluşturma özelliğine göre uygun anorganik yarıiletken seçilerek güneş hücresi yapılmaktadır (Arici et al.,2003). Organik maddeler ucuz, kolay işlenebilir, kimyasal sentezlerle ile özellikleri değiştirilebilir ve böylece istenilen moleküler yapılar elde edilebilmektedir. Anorganik yarıiletkenler ise işlenebilir kolloid nanopartiküller ile istenilen özellikte sentezlenebilmektedir. Nanopartikülün boyutunun değişmesi ile hem band genişliği ayarlanabilmekte hem de absorpsiyon-emisyon spektrumu uygun hale getirilebilmektedir (Weller,1993). Hibrit güneş hücresi yapımında en etkili yollardan bir tanesi nanoparçacık ile yarıiletken polimer kullanılarak yığınsal heteroeklem güneş hücresi yapılmasıdır (Arici et al.,2003; Huynh et al.,1999). Hibrit sistemde uyarılma ile oluşan e^-h^+ çiftleri, organik ve anorganik yarıiletken nanopartiküller ince film ara yüzeyinde oluşan yükler çok verimli bir şekilde ayrılmaktadırlar. Hibrit güneş hücrelerinde

n-tipi ve *p*-tipi bileşiklerin aynı çözücüde çözünürlüğü büyük bir problem oluşturmaktadır. Organik yarıiletkenler çoğunlukla organik çözücülerde çözünürken, anorganik yarıiletken nanopartiküller ise çoğunlukla sulu çözücülerde çözünebilmektedir. Anorganik nanopartiküllere ligand eklenmesi ile, bu nanopartikülleri organik çözücüde çözünebilir hale getirmek mümkün olabilmektedir. CdSe (Hunyh, Dittmer, Alivisatos et al.,2002; Huynh et al.,1999; Alivisatos, 1996), CuInS₂(Arıcı et al.,2003; Sarıcıftci et al.,2003), CdS (Alivisatos et al.,1996), PbS (Zhang et al.,2005; Gunes et al.,2007) nanopartikülleri ile konjuge polimerler kullanılarak hibrit güneş hücreleri yapılmıştır. Yarıiletken polimer karışımı içine saklanmış anorganik yarıiletken nanopartikül kullanımı birçok yönden gelecek vaat edeceği düşünülmektedir (Sarıcıftci et al.,2003):

1. Anorganik yarıiletken nanopartikülün hem yüksek absorpsiyon katsayısına hem de organik yarıiletkenlere göre daha yüksek foto-iletkenliğe sahip olması.
2. Sentez yolu ile nanopartikülün hem *p*-tipi hem de *n*-tipi yapılabilmesi.
3. Anorganik partiküllerin band aralığı sentezlenen nanopartikülün boyutuna bağlıdır. Bu moleküllerin elektronik ve optik özellikleri sadece oluştukları maddeye bağlı değildir. Bu özellik nanopartikülün çap büyüklüğüne göre değişme göstermektedir. Bu kuantum etki sayesinde, nanopartiküller ile kimyasal bileşikler kullanılarak modifiye edilen farklı ΔE_g değerine sahip yeni tandem güneş hücreleri yapılabilir.

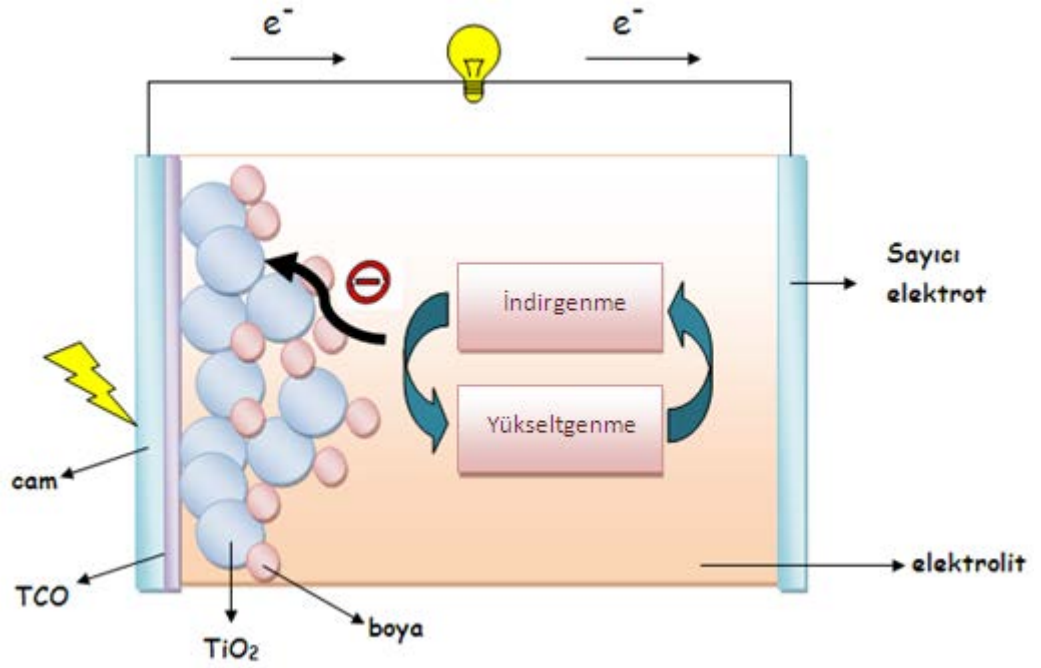


Şekil 2.7 Hibrit güneş hücrelerinin çalışma şeması.

Çok küçük anorganik nanopartiküllerin yüksek yüzey gerilimine sahip olması bu nanoparçacıkları kararsız yapar, böylece ‘Ostwald olgunlaştırma’ prosesi diye anılan daha büyük partiküllere dönüşme eğilimi gösterirler (Black et al.,2000). Bu nedenle, nanopartiküller çoğunlukla bir organik ligand ile korunarak sentezlenmektedir. Bu ligandlar nanopartikülün oksidasyonunu önler ve partikülün polimer matrisinde çözünme-dağılma karakteristiğini değiştirmektedir (Arici et al.,2003; Sariciftci et al.,2003). Organik ligandlar, aynı zamanda, nanopartikülden nanopartiküle yük taşınımı için bariyer olarak da davranırlar. Bundan dolayı, hibrit güneş hücrelerinde, nanopartiküller arasında yakın elektrik kontağını korumak için bu ligandlar yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Gunes et al.,2007; Empedocles and Bavendi,1999).

2.3 Boya Duyarlı Güneş Hücreleri

Organik güneş hücreleri, geleneksel fotovoltaik sistemlere göre düşük maliyetli olmaları, basit yöntemlerle elde edilmeleri ve uygulamalarının kolay olmaları gibi nedenlerden dolayı gelecek açısından umut verici olarak görünmektedir. Bu bağlamda, boya duyarlı güneş hücrelerinde (DSSC) son yıllarda oldukça dikkat çekici sonuçlar elde edilmiştir (Gratzel, 2001). Şu ana kadar, rutenyum(II)-polipiridil kompleksli DSSC’lerden standart (1,5 AM) ışık altında elde edilen güç dönüşüm verimi (η) %11’e kadar ulaşmıştır (O’Regan and Gratzel,1991; Gratzel et al.,2008).



Şekil 2.8 Çok tabakalı bir DSSC yapısı.

DSSC için güneşten elektrik elde etmede kullanılan organik boya (duyarlaştırıcı) sentezi iki başlıkta toplanabilir:

1) Metal İçeren Boyalar: Fonksiyonel rutenyum(II)-polipiridil kompleksleri N3 (Gratzel et al.,1993, 2004), N719 (TBA) (Gratzel et al.,2003, 2004, 2005), Z907 (Gratzel et al.,2002, 2003, 2005) ve siyah boya (Gratzel et al.,1997, 2001, 2006; Chiba et al.,2006).

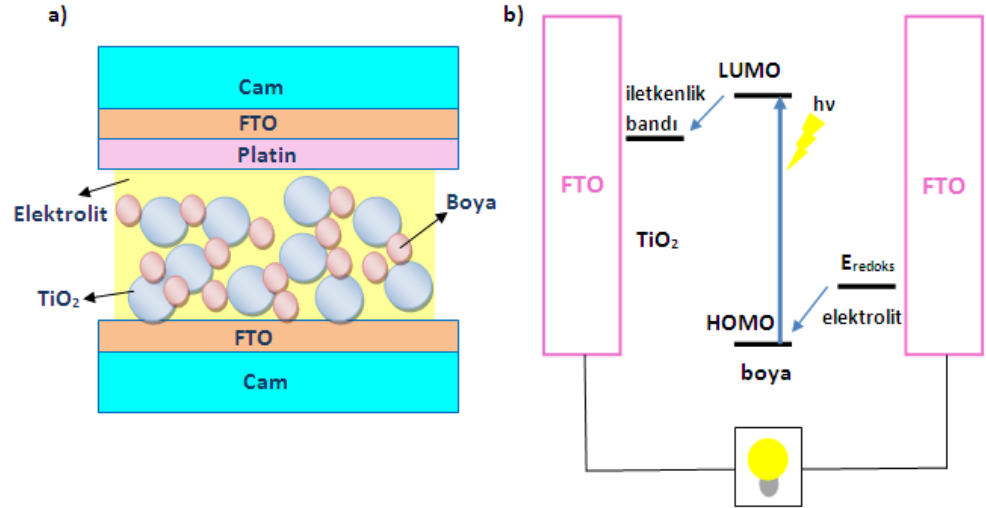
2) Metal İçermeyen Boyalar (donör-akseptör, D-A) boyalar

Metal içeren bileşiklerin çıkış bileşiklerinin çok pahalı olması, sentezlerinin zor olması ve saflandırma tekniklerinde gizli bilgiler içermesi nedeniyle özel şartlar gerektirmektedirler. Metal içermeyen boyalar ise, istenilen özelliklerde sentezlenebilmeleri nedeniyle bu alanda son on yılda bir çok bilimsel makale yayınlanmıştır. Metal içermeyen boyaların en önemli avantajları arasında absorpsiyon ve elektrokimyasal özelliklerinin istenilen enerji düzeyinde ayarlanabilir olmasıdır (Tian et al.,2005). Rutenyum(II)-polipiridilin görünür bölgeden yakın kızıl ötesine (NIR) kadar olan geniş absorpsiyona sahip olmasından dolayı rutenyum temelli

DSSC'lerde en yüksek verime ulaşılmıştır. Dahası, bipyridil grubuna bağlı karboksil grupları ligandın π^* orbitalinin enerjisini düşürdüğü bulunmuştur. Rutenyum metalinden liganda elektron transferi olmasından dolayı uyarılma enerjisi karboksil gruplarına yönelmektedir (Hagfeldt and Gratzel,1995). Ancak, rutenyum boyaların molar uyarılma katsayısı düşüktür (metalden liganda yük transferinde en uzun dalga boyunda $\epsilon=20000 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$).

Düşük absorpsiyonuna rağmen, flor katkılı kalay oksit (FTO) kaplanmış cam üzerindeki nanoparçacıklı TiO_2 tabakasının kalınlığı hemen hemen gelen tüm ışığı absorplamak için ayarlanabilir. Ancak yüksek uyarılma katsayısına, donör-akseptör organik boyanın yapı-özellik ilişkisi ayarlanarak ulaşılabilmektedir (Zollinger,2003). Bir organik molekülün absorpsiyonu geniş bir spektral alana yaymak için, bu moleküle farklı gruplar bağlayarak organik molekülün absorpsiyonu genişletilebilmektedir. Son zamanlarda, metal içermeyen organik boyalar üzerine yapılan çalışmalarda yüksek absorblamaya sahip sentezlenmiş bir boya ile yapılan DSSC verimi %9 olarak rapor edilmiştir (Gratzel et al.,2006; Kim et al.,2007). DSSC'ler beş ana bileşenden oluşmaktadır:

- 1) Fotoanot
- 2) Gözenekli yarıiletken metal oksit film
- 3) Boya (metal ya da organik)
- 4) Elektrolit / Boşluk iletim maddesi (Redoks Çifti)
- 5) Sayıcı elektrot



Şekil 2.9 a) DSSC hücresinin genel yapısı, b) DSSC enerji diyagramı.

DSSC hücresinde gelen ışık donör-akseptör yapılu duyarlaştırıcı (boya) tarafından absorblanmaktadır. Bu sırada boyanın en yüksek enerjili dolu moleküler orbitalindeki (HOMO) elektronlar, en düşük enerjili boş orbitalindeki uyarılma bandına (LUMO) yerleşmektedirler. Yani, gelen ışık etkisi ile boyanın donör bölgesinden akseptör bölgesine doğru bir elektron hareketi başlatılmaktadır. Işıkla uyarılmış elektronun, uyarılmış haldeki boyanın LUMO enerji düzeyinden TiO₂ iletkenlik bandına geçmesiyle yük taşınımı gerçekleşmektedir. Yükseltgenmiş boya, daha sonra boşluk iletim materyali (HTM, redoks materyali) tarafından indirgenerek yeniden temel haline (rejenere edilir) döndürülür. Etkili bir elektron transferi yapmak için, boyanın HOMO'su boşluk iletim malzemesinin (redoks çifti) enerji düzeyinden daha aşağıda olmalıdır. Bu sayede yükseltgenmiş boya TiO₂'in iletkenlik bandına elektron transferini gerçekleştirdikten hemen sonra HTM'den elektron alarak temel haline döner (Bauerle et al.,2009). Ayrıca, boyanın LUMO'su TiO₂ iletkenlik bandından daha yukarıda olmalıdır; aksi halde uyarılmış elektronların büyük kısmı TiO₂ iletkenlik bandından geri reaksiyonlar ile (boyaya, redoks çiftine) geri döner.

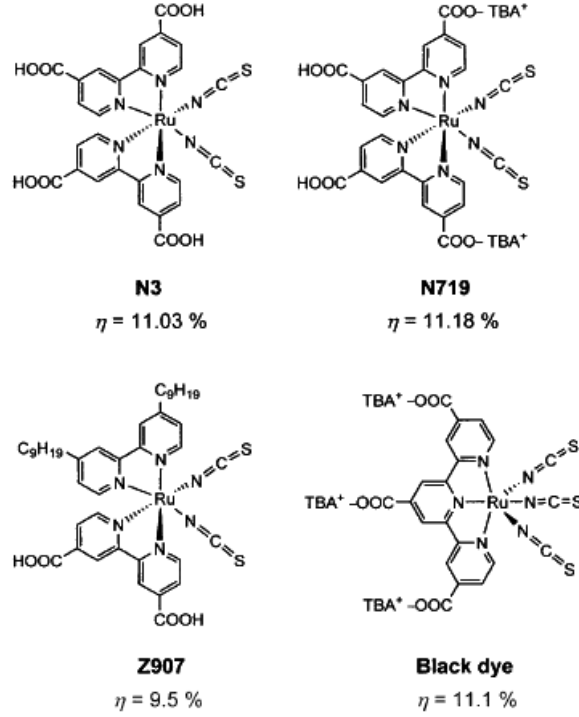
2.3.1 Boyalar

Boya duyarlı güneş hücrelerinde ideal bir boya için:

1. İnce TiO₂ filminin kullanılabilmesi için, boya hem geniş absorpsiyon bandına hem de yüksek molar soğurma katsayısına (ϵ) sahip olmalı.
2. Organik boyada, uyarılan elektrodun molekül üzerinde donörden akseptöre uygun bir şekilde iletilebilmesi için uygun özelliklere sahip olmalı.
3. İyi bir elektron transferi için boyanın en düşük boş moleküler orbitali (LUMO) TiO₂ iletkenlik bandından yukarıda olmalı.
4. Yükseltgenmiş boyanın verimli bir şekilde indirgenebilmesi için boyanın en yüksek dolu moleküler orbitali (HOMO) redoks çiftinin enerji seviyesinden aşağıda olmalı.
5. Yarıiletken ve boya arasında verimli bir elektron geçişi için, boya -COOH, -SO₃H veya -PO₃H gibi, uygun bağlayıcı gruplara sahip olmalı.
6. DSSC'nin uzun ömürlü olması için ışık ve ısı kararlılığı yeterince yüksek olmalı (Liang and Chen, 2013).

2.3.1.1 Metal içeren boyalar

Metal içeren boyalar geniş absorpsiyon bandına sahip olmaları nedeniyle, boya duyarlı güneş hücreleri için çok uygun bileşiklerdir. Dönüşüm verimi ve ısıl kararlılıkta şimdiye kadar en iyi fotovoltaiik performansa Gratzel grubu tarafından bulunan Rutenyum (Ru) polipiridil kompleksleri (N3, N719 ve *black dye*) ile ulaşılmıştır. Üstün ışık özelliklerine ek olarak, bu Rutenyum boyaların önemli bir avantajı; metal-ligand yük transferi yolu ile fotoelektrik yükün TiO₂'ye enjeksiyonudur. Ru komplekslerinde bu transfer, yükseltgenmiş boyanın elektronlarının yeniden birleşmesiyle olan geri reaksiyondan daha hızlı gerçekleşir (Ryan M., 2009).



Şekil 2.10 DSSC'de kullanılan rutenyum içeren bazı boyalara örnekler.

2.3.1.2 Metal içermeyen organik boyalar

DSSC’de boyanın moleküler yapısı önemli rol oynar. DSSC’nin performansı genelde duyarlaştırıcıların enerji seviyelerine ve duyarlaştırıcı, elektrot ve boşluk iletim maddesi arasındaki elektron transfer prosesinin kinetiğine bağlıdır. Verimli bir boya ve etkili bir DSSC dizaynı için bazı genel ilkeler şunlardır (Bauerle et al., 2009):

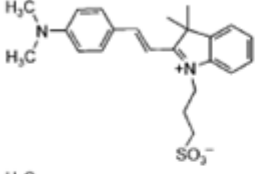
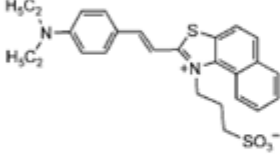
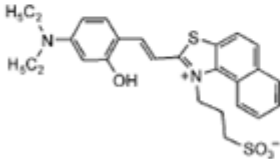
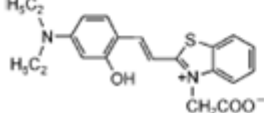
- Boyanın absorpsiyon alanı görünür bölge ve yakın IR’nin bir kısmını kapsamlı ve molar uyarılma katsayısı mümkün olduğunca yüksek olmalıdır.
- Anota verimli elektron transferi için boyanın LUMO seviyesinde elektronlar akseptör uçlarda toplanmalıdır (genelde karboksilik) ve LUMO yarıiletken elektrodun iletkenlik bandının üstünde olmalıdır (genelde TiO_2).

- Boyanın HOMO'su redoks materyalinin enerji seviyesinin altında olmalıdır.
- Yük birleşimini minimize etmek için elektron enjeksiyonundan sonra pozitif yükler donör bölümde yerleşmelidir (Meyer et al., 1995; Durrant et al., 2005).
- Genelde kalın filmlerde oluşan uyarılmış düzeyden temel düzeye ışımsız geçişleri engellemek için boya yüzeyde çökmemelidir (Yum, Chen, Gratzel, Nazeeruddin, 2008).

Son zamanlarda, bilim insanları tarafından metal içermeyen organik boyalar düşük maliyetleri ve çevre dostu bileşikler olmaları nedeniyle büyük ilgi odağı olmuşlardır. Kumarin, indolin, oligoen, merosiyanin, trifenil amin ve florenil amino boyalar %7-9 oranında verimleri ile gelecek vaadeden boyalar arasındadırlar (Kim et al.,2011).

2.3.1.3 İyonik boyalar

Hemisiyanin, merosiyanin, skuarilyum ve siyanin boyları kırmızıdan yakın IR'ye kadar ayarlanabilir absorpsiyonları ve yüksek absorplamaları ile DSSC'lerde duyarlaştırıcı olarak umut vaadedicidir. Bu boyalardan bazılarının, güçlü Van der Waals etkilerinden dolayı, çözücüde ya da katı-sıvı yüzeyde kendinden bağlanma eğilimi vardır (Behera et al., 2000). Monomerik parçalarla kıyaslandığında absorpsiyonları farklı özellikler gösterir ve üç farklı çökme şekli önerilmektedir: Bunlar, kırmızıya kayan J-çökmesi, maviye kayan H-çökmesi ve hem kırmızı hem de maviye kayan Zigzag çökelmeleridir. DSSC'de yüksek verim için kontrollü çökme, absorpsiyonun genişletilmesi çok önemlidir (Arakawa et al., 2002; Watson et al., 2008). Ancak, bu boyalar TiO₂ yüzeyinde çökeleklerin tutunma şeklinden dolayı verimleri beklenen sonucu vermemiştir. Dahası, bu boyalar için *cis-trans* fotoizomerizasyonunun ana parçalanma nedeni olduğu tespit edilmiştir (Kamat et al., 1999). Tablo 2.1'de bazı iyonik boyalar ve bunlara ait DSSC verimleri gösterilmiştir.

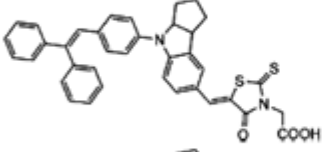
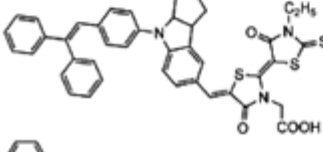
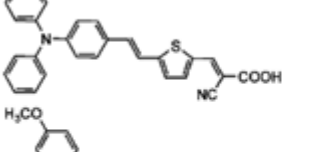
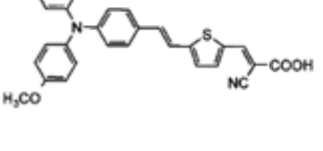
Boya	J_{SC} [mAcm ⁻²]	V_{OC} [V]	FF	η [%]	Referans
	15,0	0,44	0,67	4,8	[1]
	11,1	0,47	0,62	4,0	[2]
	15,6	0,51	0,63	6,3	[2]
	12,2	0,51	0,60	4,6	[3]

Tablo 2.1 DSSC’de bazı iyonik boyaların verimleri, [1] Huang et al.,2001, [2] Huang et al. 2003, [3] Zhang et al., 2005.

2.3.2 Elektrolit

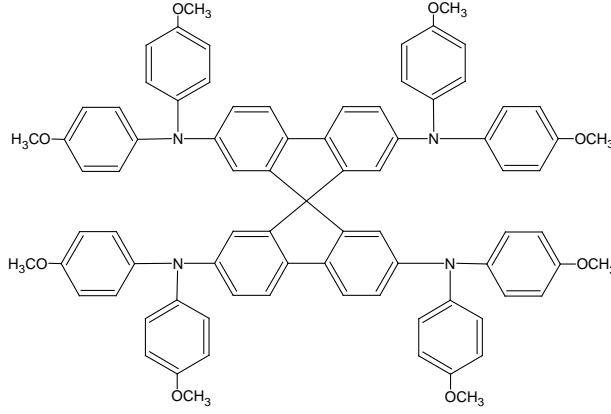
2.3.2.1 Katı hal DSSC (ssDSSC)

DSSC’lerin rutenyum kompleksli türlerinin sıvı elektrolit içerenleri AM 1,5G gün ışığı altında %11 verim elde edilmişken metal içermeyen organik boyalı DSSC’ler ile %10 verime kadar ulaşmıştır. Katı hal DSSC’lerde katı bir boşluk iletim malzemesi (HTM), yükseltgenmiş boyanın indirgenmesini yapan sıvı elektrolit yerine kullanılmaktadır. Katı HTM’lerin sıvı redoks çiftinden daha küçük yük taşıma difüzyon mesafesine sahip olduğu tespit edilmiştir (Gratzel et al., 2011).

Boya	J_{sc} [mAcm ⁻²]	Voc [V]	FF	η [%]	Referans
	7,7	0,87	0,61	4,1	[4,5]
	14,1	0,55	0,54	4,2	[6]
	6,3	0,87	0,57	3,1	[7]
	7,7	0,76	0,56	3,3	[7]

Tablo 2.2 Katı hal DSSC’de bazı boya ların verimleri, [4] Gratzel et al., 2005, [5] Peter et al., 2008, [6] Konno et al., 2007, [7] Nazeeruddin et al., 2008.

İyonik sıvılı DSSC’lerde, çözücünün hücre içinden buharlaşması ve çözücü sızıntısı gibi dezavantajlar daha aza indirgenmiştir. Gözenekli TiO₂ nanoparçacıklarında bulunan boşluklar, katı HTM’lere kıyasla iyonik ve sıvı elektrolit ile daha iyi doldurulduğu için ssDSSC’lerin verimleri daha düşük çıkmaktadır (Gratzel et al., 2006). Şekil 2.11’de gösterilen 2,2’,7,7’-tetrakis-(*N,N*’-di-*p*-metoksifenilamin)-9,9’-spirobifloren (spiro-MeOTAD), katı hal DSSC’lerde çokça kullanılan boşluk iletim materyalidir.

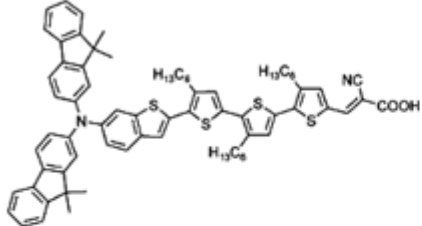
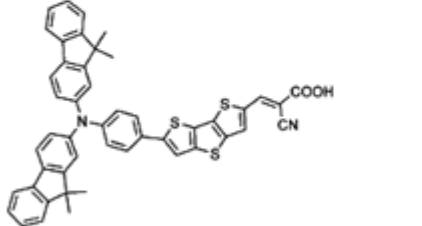
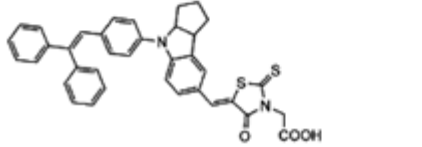


Şekil 2.11 Boşluk iletim maddesi Spiro- OMeTAD.

2.3.2.2 İyonik sıvı elektrolitli DSSC

İyonik sıvılar, son yıllarda DSSC'ler için hem sıvı hem de katı elektrolitte çözücü ya da bileşik olarak kullanılmak üzere geliştirilmiştir (Wang et al., 2007, 2008). İyonik sıvıların, organik çözücülere göre en önemli avantajları arasında az uçucu olmaları, yüksek termal kararlılıkları ve iyi bir iyonik iletkenlik sayılabilmektedir. Sıvı elektrolit içeren hücreler, iyonik sıvılı hücrelere göre daha hızlı bozunma eğilimi göstermektedirler. Bu hızlı bozunma DSSC uygulamaları alanında önemli bir problem oluşturmaktadır. Sıvı elektrolitlerin elektrokimyasal kararlılıklarının iyonik sıvılardan genelde daha iyi olduğu bulunmuştur. İyonik sıvının en önemli dezavantajı, yüksek viskoziteye sahip olmasından dolayı genelde yapılan DSSC hücrenin performansının düşük bulunmasıdır (Gratzel et al., 2008).

Yüksek viskoziteden dolayı Γ^- ve I_3^- iyonlarının iyonik sıvıda yükseltgenme ve indirgenmelerinin yavaş olması nedeniyle, yüksek verimlere ulaşılması için TiO_2 filminin ince nanokristal yapıda olması gerekmektedir. Bunun sonucu olarak, yüksek absorpsiyona sahip metal içermeyen organik boyalar iyonik sıvılı DSSC'ler için ideal özellik göstermektedir (Bauerle et al., 2009).

Boya	J_{sc} [mAcm ⁻²]	V_{oc} [V]	FF	η [%]	Referans
	11,7	0,76	0,77	7,0	[8]
	14,1	0,68	0,74	7,0	[9]
	9,7	0,67	0,74	4,9	[10]

Tablo 2.3 İyonik sıvı elektrolit içeren DSSC’de bazı boyaların verimleri, [8]Gratzel et al., 2008, [9]Gratzel et al., 2008, [10] Gratzel et al.,2008.

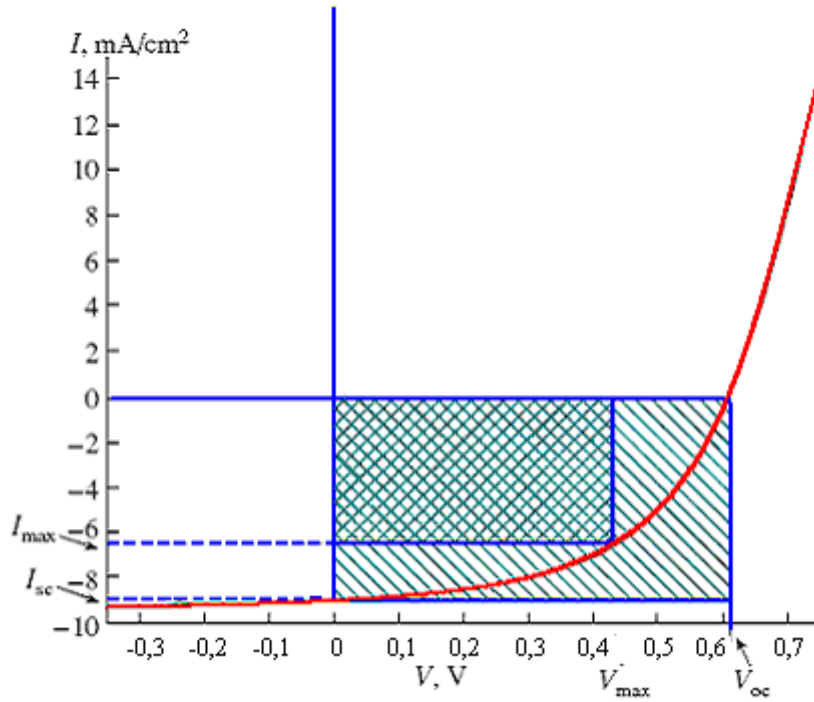
Benzotiyadiazoller

Benzotiyadiazol (BT) grupları, organik fotovoltaiik hücrelerde düşük bant aralıklı polimerler olarak kullanılmaktadırlar. BT gruplarının kimyasal olarak birleştirilmesi ile oluşturulan metal içermeyen konjuge gruplar, boyanın absorpsiyonunu kırmızıya kaydırırlar (Ho et al., 2012). Düşük band aralıklı, donör-akseptör yapılı benzotiadiazol konjuge polimerler organik güneş hücrelerinde yoğun olarak incelenmiştir. Son zamanlarda benzothiadiazol absorpsiyonu kırmızıya kaydırma etkileri nedeniyle, DSSC’lerde iletim materyali olarak kullanılmaktadır. Ancak, bu absorpsiyon etkilerine rağmen, benzothiadiazol yükleri tuzaklamaktadır (Hagfeldt et al., 2010).

2.4 Güneş Hücrelerinin Karakterizasyonu

Organik güneş hücreleri standart 1,5 AM ışık altında ölçülen akım-gerilim eğrileri ile karakterize edilir. Bunu yapmak için bir güneş simulatörü kullanılır. Standart ışık güç yoğunluğu 100 mW/cm²’dir. Akım-gerilim

karakterizasyonundan fotovoltaik hücrenin üç basit parametresi hesaplanır: açık devre voltajı (V_{OC}), kısa devre akımı (I_{SC}) ve doluluk faktörü (FF).



Şekil 2.12 Fotovoltaik hücreler için tipik bir akım-gerilim eğrisi.

Şekil 2.12, fotovoltaik hücrenin tipik akım-gerilim eğrisini göstermektedir. Kısa devre akımı yoğunluğu (I_{SC}) sıfır akım altında ölçülür. Gerilim hücrenin elektromotor gücünü karşılamak için uygulanan (akımı sıfıra çekecek) V_{OC} diye adlandırılır. Hesaplanan verilerin çarpılması ile pilin verimi hesaplanır. I_{max} ve V_{max} maksimum güç noktasının akım ve gerilimidir.

$$\% \eta = V_{OC} I_{SC} FF / P_{in} \quad FF = I_{max} V_{max} / I_{SC} V_{OC}$$

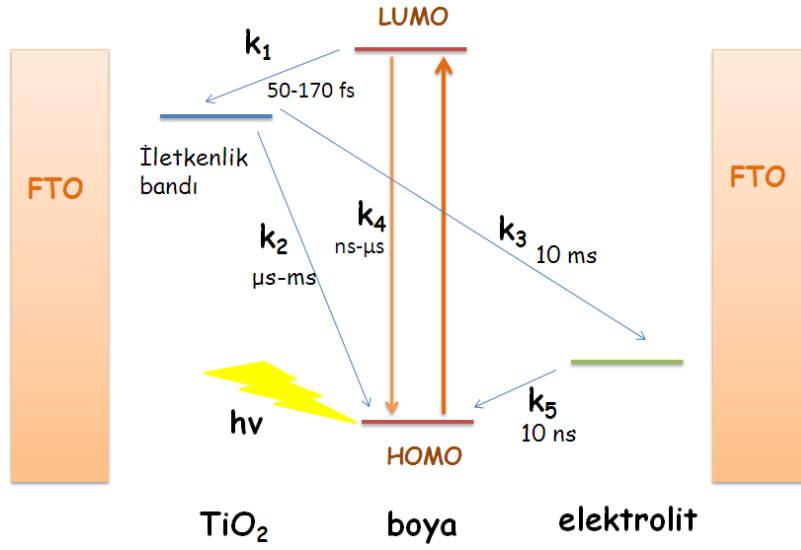
P_{in} = kaynaktan gelen ışığın gücü

FF = orantı katsayısı

Grafikte FF, I_{max} ve V_{max} değerlerinden oluşturulan alanının (küçük dikdörtgen), I_{SC} ve V_{OC} değerlerinden elde edilen alana (büyük dikdörtgenin) oranı olarak ifade edilir.

2.5 Amaç ve Tez Çalışmasına Genel Bakış

Metal içermeyen organik boyalar kolay ve ucuz üretimi, çevre dostu olması gibi avantajları nedeniyle çokça kullanılan fotovoltaik malzemelerdir. Ancak bu organik boyaların keskin ve dar absorpsiyon bandına sahip olmaları gibi bir takım olumsuz özellikleri bulunmaktadır. Bu nedenle yapılan çalışmalar, sentezlenen bileşiklerin güneş spektrumunun büyük bölümünü absorplama yapmasına yöneliktir. Sentezlenen yarıiletkenlerin güneş spektrumunda görünür bölgenin tamamını ve yakın kızıl-ötesinin bir bölümünü absorplaması istenmektedir. Bunun için sentezlenen boyalarda bant aralığı mümkün olduğu kadar daraltılır. Yük geçişlerini kolaylaştırmak için, boyanın bant aralığı TiO_2 'in ve elektrolitin iletkenlik bantlarına uygun şekilde daraltılır. Güneş hücresinde TiO_2 'in iletkenlik bandından boyanın HOMO'suna, elektrolitin iletkenlik bandına ve boyanın LUMO'sundan HOMO'suna yük geçişleri olur. Bu geçişler hücre verimini düşürdüğü için istenmeyen geçişlerdir. Boyanın LUMO'sunu TiO_2 iletkenlik bandına ve HOMO'sunu elektrolitin iletkenlik bandına yaklaştırarak bu bandlar arası yük geçişi hızlandırılmış olur; bu şekilde hücrede istenmeyen yük geçişleri azaltılmış olacaktır. Boyanın LUMO'sunu TiO_2 'in iletkenlik bandına yaklaştırmak için $-\text{COOH}$, $-\text{PO}_3\text{H}$, $-\text{SO}_3\text{H}$ gibi kuvvetli akseptörler kullanılır. HOMO değerini elektrolitin bandına yaklaştırmak için ise kuvvetli donörler kullanılmaktadır. Kuvvetli donör olarak çoğunlukla literatürde bilinen en kuvvetli donör grubu olan triarilamin grupları kullanılmaktadır. Triarilamin gruplarına eklenen alkil veya alkoksi grupları yapının donör özelliğini artırarak HOMO enerji seviyesini düşürmeye yardımcı olur.



Şekil 2.13 DSSC’de ileri ve geri tepkimeler.

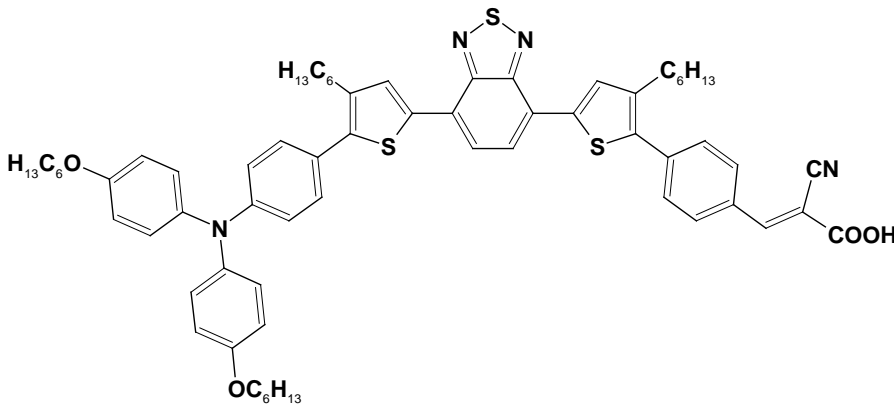
Benzotiyadiazoller, üzerlerinde yoğun şekilde ortaklanmamış elektron bulunan gruplardır. Bu özellikleri sayesinde eklendikleri yapının absorpsiyonunu kızıl ötesi bölgeye kaydırırlar ve düşük ΔE_g değerine sahip bileşikler oluştururlar. Bu bağlamda tez çalışmasında; 2 adet benzotiyadiazol türevi boya sentezlenmiştir. Akseptör olarak siyano asetik asit grubu, donör olarak güçlü elektron verici heksiloksi substitue edilmiş triarilamin grubu kullanılmıştır. Çalışmada düşük ΔE_g değerine sahip bileşikler kullanarak düşük enerjili fotonları absorplayıp yük oluşumunun verimli bir şekilde gerçekleşmesini sağlamak, dolayısıyla yüksek hücre verimi elde etmek hedeflenmiştir. Aynı zamanda, güçlü donör ve akseptörler kullanarak verimli bir yük iletimi sağlanıp, güneş hücresindeki istenmeyen geçişlerin engellenmesi hedeflenmiştir.

3. DENEYSEL KISIM

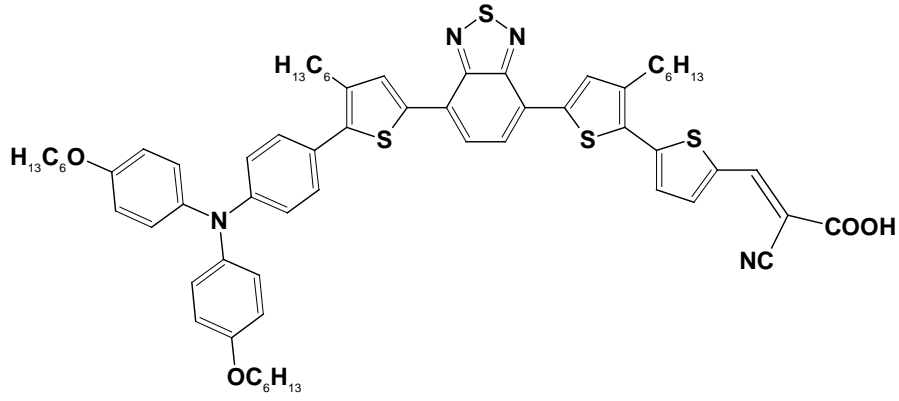
3.1 Sentezlenen Bileşikler

Bu tez kapsamında boya duyarlaştırıcılı güneş hücresinde kullanılacak iki yeni organik bileşik sentezlenmiştir. Bu bileşiklerin sentezinde donör grup 3 basamakta (Wang et al., 2011) sentezlenip ardından Suzuki Coupling (Suzuki et al., 1995) ile benzotiyadiazol türevine bağlanmıştır. Ardından Knoevenegal kondenzasyonu ile akseptör grup sentezlenmiştir. Sentezlenen bileşiklerin yapıları aşağıda gösterilmiştir. Bu bileşiklerin her ikisi de literatürde bulunmayan ve tamamen özgündürler.

- 3-[4-(5-{7-[5-(4-{bis[4-(heksiloksi)fenil]amino}fenil)-4-heksil-2-tienil]-2,1,3-benzotiyadiazol-4-il}-3-heksil-2-tienil)fenil]-2-siyanoakrilik asit (MZ-255),
- 3-(5'-{7-[5-(4-{bis[4-(heksiloksi)fenil]amino}fenil)-4-heksil-2-tienil]-2,1,3-benzotiyadiazol-4-il}-3'-heksil-2,2'-bitien-5-il)-2-izosiyanoakrilik asit (MZ-259).



MZ-255



MZ-259

Şekil 3.1 MZ-255 ve MZ-259 bileşiklerinin moleküler yapıları.

3.2 Materyal

Bakır(I)iyodür, 1-bromoheksan Fluka'dan; aseton, asetik asit, diklorometan, toluen, 18-taç-6, 1,10-fenantrolin, n-butillityum, tetrahidrofuran, 1,2-dimetoksietan, trimetilborat, [1,1'-bis(difenilfosfino)ferrosen]dikloropalladyum(II) Sigma-Aldrich'ten; 4-iyodofenol, 4-bromoanilin Alfa Aesar'dan; potasyum karbonat, potasyum hidroksit Riedel de Haen firmasından ve hidrazin hidrat ile palladyum aktif karbon Merck firmasından tedarik edilmiştir. 4,7-Bis(5-bromo-4-hekzil-2-tienil)-2,1,3-benzotiyodiazol ise doktora öğrencisi Hakan Bilgili'nin tez çalışmasında kullanmak için sentezlediği bileşiktir.

3.3 Karakterizasyon

^1H ve ^{13}C NMR spektrumları oda sıcaklığında Bruker 400 MHz'lik cihazda alınmıştır. Veriler milyondaki parçacık (ppm: *parts per million*) şeklinde delta ölçeğinde (δ) ve eşleşme sabiti değerleri Hertz (Hz) şeklindedir. Yarımla değerleri ise s (singlet); d (doublet); t (triplet); q (kuartet) ve m (multiplet) olarak verilmiştir. IR verileri Perkin Elmer BX cihazında alınmıştır. Sentezlenen bileşiklerin UV-Vis spektrumları Analytic Jena Specord S600 spektrofotometresinde oda sıcaklığında ölçülmüştür. Döngüsel voltametri ölçümleri ise, CH 660B Instruments potansiyometri cihazında farklı tarama

hızlarında gerçekleştirilmiştir. Yükseltgenme/indirgenme potansiyelleri kloroform içerisinde TBAPF₆ (0.1M) destek elektroliti ile camı karbon çalışma elektrotu, Ag/Ag⁺ referans elektrot ve Pt tel karşıt elektrot olarak kullanılmış ve Fc/Fc⁺ (ferrosen) ile kalibre edilerek Normal Hidrojen Elektrot (NHE) ile iç karşılaştırmalı olarak saptanmıştır.

3.4 Sentez Yöntemleri

3.4.1 (4-{Bis[4-(hekziloksi)fenil]amino}fenil)boronik asit sentezi

Birinci Aşama: 1-(Hekziloksi)- 4-iyodofenol Sentezi

4-İyodofenol (8,8 g, 40 mmol), potasyum karbonat (5,6 g, 40 mmol) ve 18-taç-6 (1 g, 4 mmol) üç boyunlu yuvarlak dipli balona alınarak üzerine 100 mL aseton eklendi. Ardından balona bromohekzan (6,6 g, 40 mmol) ilave edildi, balondaki karışım kaynama sıcaklığına getirildi ve gece boyu geri soğutucu altında kaynatıldı. Tepkime ince tabaka kromatografisi (İTK) kontrollü olarak sonlandırıldı. Oda sıcaklığına soğutuldu, süzgeç kağıdından süzüldü ve çözücü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Kalan çözelti dietileter (20 mL) ve su (20 mL) ile ekstrakte edildi, ardından organik faz sodyumsülfat ile kurutuldu ve çözücü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. İTK ile ürünün saf olmadığı görüldü ve kolon kromatografisi (SiO₂, diklorometan:hekzan,1:1) ile saflaştırıldı (11,3 g, %92 verim). ¹H NMR (400 MHz CDCl₃): δ 7.52 (d, *J*=8 Hz, 2H), 6.67 (d, *J*=8 Hz, 2H), 3.90 (t, *J*=16 Hz, 2H), 1.75(m, 2H), 1.44 (m, 2H), 1.32 (m, 4H), 0.90 (t, *J*=16 Hz, 3H). ¹³C NMR (400 MHz CDCl₃): δ 159.24, 138.54, 117.18, 82.47, 68.30, 31.91, 29.34, 25.96, 23.03, 14.49.

İkinci Aşama: (4-Bromofenil)bis[4-(hekziloksi)fenil]amin Sentezi

Bakır (I) iyodür (0,3 g, 1,54 mmol) ve fenantrolin (0,28 g, 1,54 mmol) yuvarlak dipli balona alınarak 5-10mL toluen ile birlikte Dean-Stark tüpü eşliğinde geri soğutma düzeneği altında kaynamaya bırakıldı. Ardından balona 1-(hekziloksi)-iyodobenzen (7,3 g, 24 mmol), 4-bromoanilin (1,65 g, 9,6 mmol)

ve potasyum hidroksit (8,6 g, 154 mmol) ve 20 mL toluen katıldı ve karışım gece boyu geri soğutucu altında kaynatıldı. Reaksiyon sonunda toluen uçurularak kolon kromatografisi ile (SiO₂, hekzan:diklorometan, 4:1) ürün saf olarak elde edildi (5,5 g, %70 verim). ¹H NMR (400 MHz CDCl₃): δ 7.20 (d, *J*=8 Hz, 2H), 6.99 (d, *J*=8 Hz, 2H), 6.79 (d, *J*=8 Hz, 6H), 3.91 (t, *J*=12 Hz, 4H), 1.76 (m, 4H), 1.45 (m, 4H), 1.33 (m, 8H), 0.90 (m, 6H). ¹³C NMR (400 MHz CDCl₃): δ 168.35, 134.67, 131.33, 130.50, 128.98, 127.89, 127.24, 125.16, 110.48, 40.43, 40.23, 40.02, 39.81, 39.60.

Üçüncü Aşama: (4-{Bis[4-(heksiloksi)fenil]amino}fenil)boronik asit Sentezi

Cam deney düzeneği vakum altında ısıtılarak kurutuldu. 250 mL'lik Schlenk tüpüne (4-{bis[4-(heksiloksi)fenil]amino}fenil)boronik asit (3,8 g, 7,3 mmol) alınarak bir miktar kuru THF ile çözüldü. Ardından sistem kuru buz ve aseton ile -80°C'ye ayarlandı. Schlenk tüpüne septum takılarak sistem kapalı ortama alındı. n-Butillityum (6 mL, 11,6 mmol) damla damla akıtılarak bir saat süre içerisinde eklendi. Bir saat beklendi, süre sonunda trimetilborat (42 mL, 363 mmol) yine damla damla bir saat süre içerisinde eklendi ve argon atmosferi altında gece boyu karışmaya bırakıldı. Tepkime sonunda kolon kromatografisi (SiO₂, etilasetat:hekzan, 3:1) ile beyaz katı ürün saf olarak elde edildi. Yapılan ¹H NMR analizi elde edilen beyaz katı maddenin yeterince saf ve hedeflenen ürün olduğunu göstermiştir (2,2 g, %43 verim). ¹H NMR (400 MHz *d*₆-DMSO): δ 7.68 (s, 2H), 7.56 (d, *J*=8 Hz, 2H), 6.97 (d, *J*=8 Hz, 4H), 6.85 (d, *J*=8 Hz, 4H), 6.66 (d, *J*=8 Hz, 2H), 3.89 (t, *J*=12 Hz, 4H), 1.66 (m, 4H), 1.38 (m, 4H), 1.28 (m, 8H), 0.85 (t, *J*=8 Hz, 6H). ¹³C NMR (400 MHz CDCl₃): δ 156.03, 150.073, 140.37, 135.87, 127.65, 118.08, 116.07, 68.30, 31.66, 29.37, 25.87, 22.73, 14.53.

3.4.2 3-[4-(5-{7-[5-(4-{Bis[4-(heksiloksi)fenil]amino}fenil)-4-heksil-2-tienil]-2,1,3-benzotiyodiazol-4-il}-3-heksil-2-tienil)fenil]-2-siyanoakrilik asit (MZ255) sentezi

Birinci Aşama: (4-{5-[7-(5-Bromo-4-heksil-2-tienil)-2,1,3-benzotiyodiazol-4-il]-3-heksil-2-tienil}fenil)bis[4-(heksiloksi)fenil]amin Sentezi

4,7-Bis(5-bromo-4-hekzil-2-tienil)-2,1,3-benzotiyodiazol (190 mg, 0,3 mmol), (4-{bis[4-(hekziloksi)fenil]amino}fenil)boronik asit (97,9 mg, 0,2 mmol) ve Pd(dppf)Cl₂ (20,4 mg, 0,025 mmol) Schlenk tüpüne eklendi, ardından 1M potasyum karbonat çözeltisi (2 mL, 1,5 mmol) ve 10 mL DME argon atmosferi altında ilave edildi ve karışım 90°C'ye ısıtıldı. Tepkime gece boyu sürdürüldü. Ertesi sabah tepkime karışımına CHCl₃ ve su ile ekstraksiyon yapıldı. Organik faz Na₂SO₄ ile kurutuldu ardından organik çözücü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırılarak ham ürün kolon kromatografisi ile saflandırıldı (SiO₂, CH₂Cl₂ / heksan 1:2) ve kırmızı katı ürün saf olarak elde edildi (90 mg, %45 verim). ¹H NMR (400 MHz CDCl₃): δ 8.00(s, 1H), 7.77(d, *J*= 8 Hz, 2H), 7.74(s, 1H), 7.72(d, *J*=8 Hz, 2H), 7.30(d, *J*=8 Hz, 2H), 7.09(d, *J*=8 Hz, 4H), 6.95(d, *J*=8 Hz, 2H), 6.84(d, *J*=8 Hz, 4H), 3.94(t, *J*=16 Hz, 4H), 2.72(t, *J*=16 Hz, 2H), 2.63(t, *J*=16 Hz, 2H), 1.78(m, 5H), 1.35(m, 27H), 0.91(m, 12H). ¹³C NMR (400 MHz CDCl₃): δ 155.94, 152.74, 152.63, 148.57, 143.18, 140.63, 139.33, 139.02, 136.26, 130.88, 129.85, 127.95, 127.12, 126.52, 126.05, 125.31, 125.05, 124.80, 119.88, 115.57, 115.52, 111.39, 68.29, 31.83, 29.56, 25.98, 22.83, 14.24

İkinci Aşama: 4-(5-{7-[5-(4-{Bis[4-(hekziloksi)fenil]amino}fenil)-4-hekzil-2-tienil]-2,1,3-benzotiyodiazol-4-il}-3-hekzil-2-tienil)benzaldehit Sentezi

(4-Formilfenil)boronik asit (16,4mg, 0,11mmol), (4-{5-[7-(5-bromo-4-hekzil-2-tienil)-2,1,3-benzotiyodiazol-4-il]-3-hekzil-2-tienil}fenil)bis[4-(hekziloksi)fenil]amin (90 mg, 0,09 mmol) ve Pd(dppf)Cl₂ (7,35 mg, 0,009 mmol) Schlenk tüpüne eklendi. Ardından 1M potasyum karbonat çözeltisi (1 ml, 0,6 mmol) ve 10 mL DME argon atmosferi altında ilave edildi ve tepkime karışımı 90°C'ye ısıtıldı. Tepkime gece boyu sürdürüldü. Karışıma CH₂Cl₂ eklendi ve saf su ile yıkandı. Çözücü uçurularak ürün kolon kromatografisi ile saflandırıldı (SiO₂, CH₂Cl₂ / heksan 1:2) ve koyu kırmızı katı madde saf olarak elde edildi (50 mg, %55 verim). ¹H NMR (400 MHz CDCl₃): δ 10.03(s,1H), 8.01(s, H), 7.98(s, H),7.92(d, *J*=8, 2H), 7.77(d, *J*=8, 2H), 7.67(d,*J*=8, 2H), 7.30(d, *J*=8, 2H), 7.09(d, *J*=8, 4H), 6.95(d, *J*=8, 2H), 6.84(d, *J*=8, 4H), 3.93(t, *J*=12, 4H), 2.74(m, 4H), 1.78(m, 4H), 1.70(m, 4H), 1.34(m, 12H), 1.30(m, 12H), 0.92(m,12H). ¹³C NMR (400 MHz CDCl₃): δ 191.69, 155.95, 152.63, 148.39,

141.47, 140.62, 139.31, 137.76, 130.19, 129.61, 127.13, 124.96, 119.89, 115.58, 68.51, 31.85, 29.58, 26.01, 22.85, 14.35.

Üçüncü Aşama: 3-[4-(5-{7-[5-(4-{Bis[4-(heksiloksi)fenil]amino}fenil)-4-heksil-2-tienil]-2,1,3-benzotiyodiazol-4-il}-3-heksil-2-tienil)fenil]-2-siyanoakrilik asit (**MZ255**) Sentezi

4-(5-{7-[5-(4-{Bis[4-(heksiloksi)fenil]amino}fenil)-4-heksil-2-tienil]-2,1,3-benzotiyodiazol-4-il}-3-heksil-2-tienil)benzaldehit (50 mg, 0,05 mmol) ve siyanoasetik asit (12,8 mg, 0,15 mmol) argon atmosferinde balona eklendi. Ardından 15 mL kuru CHCl_3 ve piperidin (0,05 mL, 0,55 mmol) balona ilave edildi. Tepkime gece boyu geri soğutucu altında devam ettirildi. Çözeltiyeye soğuduktan sonra, CH_2Cl_2 eklendi ve su ile yıkandı. Çözücüsü uçurulan ham ürün kolon kromatografisi ile saflandırıldı ($\text{CH}_2\text{CH}_2/\text{MeOH}$ 9:1). Bordo renkli katı ürün saf olarak elde edildi (37 mg, %68.5 verim).

3.4.3 3-(5'-{7-[5-(4-{Bis[4-(heksiloksi)fenil]amino}fenil)-4-heksil-2-tienil]-2,1,3-benzotiyodiazol-4-il}-3'-heksil-2,2'-bitien-5-il)-2-izosiyanoakrilik asit (MZ-259) sentezi

Birinci Aşama: (4-{5-[7-(5-Bromo-4-heksil-2-tienil)-2,1,3-benzotiyodiazol-4-il]-3-heksil-2-tienil}fenil)bis[4-(heksiloksi)fenil]amin Sentezi

4,7-Bis(5-bromo-4-heksil-2-tienil)-2,1,3-benzotiyodiazol (190 mg, 0,3 mmol), (4-{bis[4-(heksiloksi)fenil]amino}fenil)boronik asit (97,9 mg, 0,2 mmol) ve $\text{Pd}(\text{dppf})\text{Cl}_2$ (20,4 mg, 0,025 mmol) Schlenk tüpüne eklendi. Sonra, üzerine 1M potasyum karbonat çözeltisi (2 mL, 1,5 mmol) ve 10 mL DME argon atmosferinde eklendi. Karışım gece boyunca 90°C 'de ısıtıldı ve karıştırıldı. Süre bitiminde karışıma CHCl_3 eklendi ve su ile ekstrakte edildi. Organik faz Na_2SO_4 ile kurutuldu. Organik çözücü uçuruldu ve ham ürün kolon kromatografisi ile saflandırıldı (SiO_2 , CH_2Cl_2 / heksan 1:2) saf ürün kırmızı katı olarak elde edildi (90 mg, %45 verim). ^1H NMR (400 MHz CDCl_3): δ 8.00(s, 1H), 7.77(d, $J=8$ Hz, 2H), 7.74(s, 1H), 7.72(d, $J=8$ Hz, 2H), 7.30(d, $J=8$ Hz, 2H), 7.09(d, $J=8$ Hz, 4H), 6.95(d, $J=8$ Hz, 2H), 6.84(d, $J=8$ Hz, 4H), 3.94(t,

$J=16$ Hz, 4H), 2.72(t, $J=16$ Hz, 2H), 2.63(t, $J=16$ Hz, 2H), 1.78(m, 5H), 1.35(m, 27H), 0.91(m, 12H). ^{13}C NMR (400 MHz CDCl_3): δ 155.94, 152.74, 152.63, 148.57, 143.18, 140.63, 139.33, 139.02, 136.26, 130.88, 129.85, 127.95, 127.12, 126.52, 126.05, 125.31, 125.05, 124.80, 119.88, 115.57, 115.52, 111.39, 68.29, 31.83, 29.56, 25.98, 22.83, 14.24

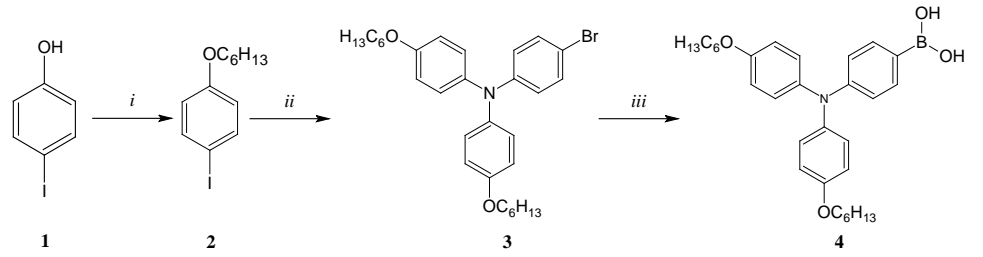
İkinci Aşama: 5'-{7-[5-(4-{Bis[4-(heksiloksi)fenil]amino}fenil)-4-heksil-2-tienil]-2,1,3-benzotiyodiazol-4-il}-3'-heksil-2,2'-bitiyofen-5-karbaldehit Sentezi

(5-Formil-2-tienil)boronik asit (16.38mg, 0.11mmol), (4-{5-[7-(5-bromo-4-heksil-2-tienil)-2,1,3-benzotiyodiazol-4-il]-3-heksil-2-tienil}fenil)bis[4-(heksiloksi)fenil]amin (88 mg, 0,09 mmol) ve $\text{Pd}(\text{dppf})\text{Cl}_2$ (7,35 mg, 0,009 mmol) Schlenk tüpüne eklendi. Ardından 1M potasyum karbonat çözeltisi (1 ml, 0,6 mmol) ve 10 mL DME argon atmosferinde eklenerek karışım 90°C 'ye ısıtıldı. Tepkime gece boyu devam ettirildi. Karışım CH_2Cl_2 ve su ile ekstrakte edildi ve yapılarak organik fazın çözücüsü uçuruldu. Ürün kolon kromatografisi ile saflaştırıldı (SiO_2 , CH_2Cl_2 / Heksan 1:2) ve saf ürün koyu kırmızı renkli katı olarak elde edildi (31.5 mg, %34 verim). ^1H NMR (400 MHz CDCl_3): δ 9.80(s,1H), 7.93(s, 1H), 7.85(s, 1H), 7.69(d, $J=4$, 1H), 7.61(d, $J=4$, 1H), 7.22(t, $J=8$, 4H), 7.01(d, $J=8$, 4H), 6.87(d $J=8$, 2H), 6.76(d, $J=8$, 4H), 3.86(t, $J=12$, 4H), 2.79(t, $J=16$, 2H), 2.64(t, $J=16$, 2H) 1.70(m, 8H), 1.22(m, 24H), 0.83(m, 12H). ^{13}C NMR (400 MHz CDCl_3): δ (m, 4H), 1.84-1.77 (m,4H), 1.62-1.56 (m, 4H), 1.52-1.48 (m, 4H), 1.40-1.36 (m, 4H), 1.25 (t, $J=8$ Hz, 4H), 1.07 (t, $J=8$ Hz, 6H), 0.94 (t, $J=8$ Hz, 6H). ^{13}C NMR (400 MHz CDCl_3): δ 182.74, 155.85, 154.31, 153.36, 148.65, 142.21, 140.86, 139.85, 139.60, 137.40, 132.08, 130.92, 127.80, 126.98, 125.80, 124.53, 123.23, 120.63, 115.60, 106.73, 69.01, 68.56, 31.88, 31.30, 29.92, 29.62, 26.04, 22.87, 19.59, 14.29.

Üçüncü Aşama: 3-(5'-{7-[5-(4-{Bis[4-(heksiloksi)fenil]amino}fenil)-4-heksil-2-tienil]-2,1,3-benzotiyodiazol-4-il}-3'-heksil-2,2'-bitien-5-il)-2-izosiyanoakrilik asit (**MZ-259**) Sentezi

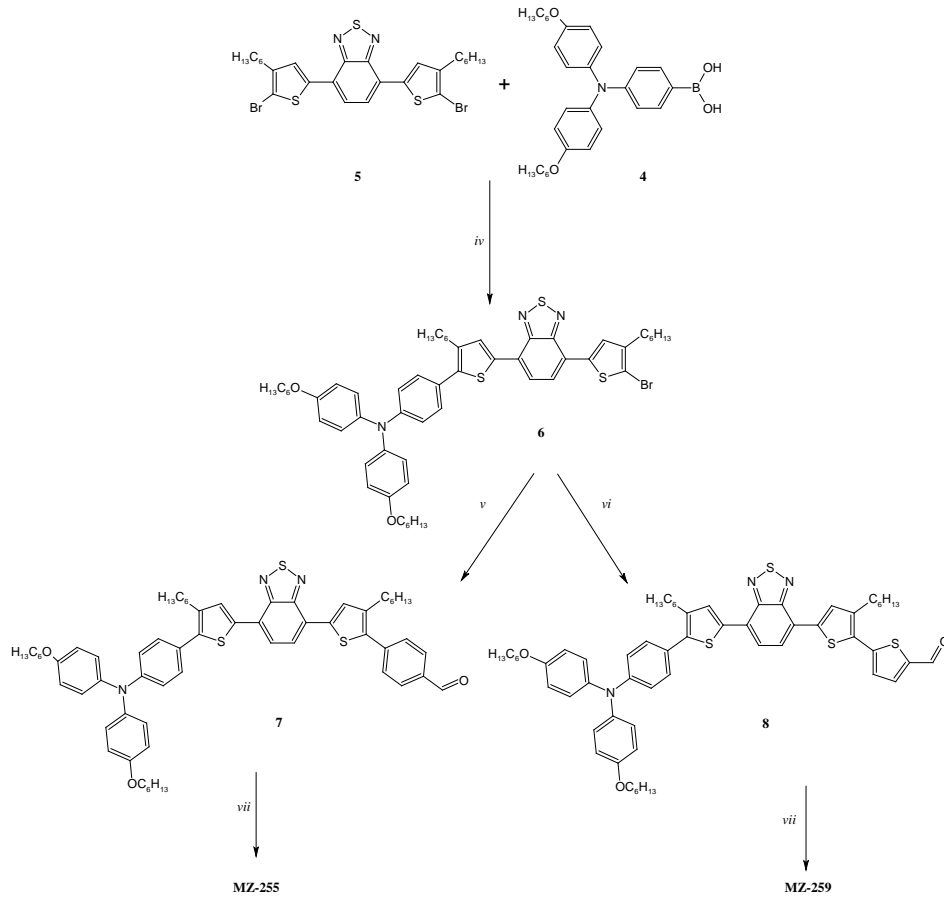
5'-{7-[5-(4-{Bis[4-(heksiloksi)fenil]amino}fenil)-4-heksil-2-tienil]-2,1,3-benzotiyodiazol-4-il}-3'-heksil-2,2'-bitiyofen-5-karbaldehit (31,5 mg, 0,03

mmol) ve siyanoasetik asit (7,7 mg, 0,09 mmol) argon atmosferinde balona eklendi, ardından üzerine 15 mL kuru CHCl_3 ve piperidin (0,05 mL, 0,55 mmol) eklendi. Karışım gece boyu geri soğutucu altında ısıtıldı. Çözelti soğuduktan sonra üzerine CH_2Cl_2 eklendi ve karışım su ile yıkandı. Organik çözücü uçuruldu, ham ürün kolon kromatografisi ile saflandırıldı ($\text{CH}_2\text{CH}_2/\text{MeOH}$ 9:1). Saf ürün bordo renkli katı olarak elde edildi (27.8 mg, %85 verim).



i: K_2CO_3 , 18-taç-6, $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{Br}$, aseton
ii: 4-bromoanilin, $^t\text{BuOK}$, CuI , toluen
iii: $^n\text{BuLi}$, $\text{B}(\text{OMe})_3$, aseton, $-80\text{ }^\circ\text{C}$

Şekil 3.2 Triaryl amin donör grubun sentezlenmesi.

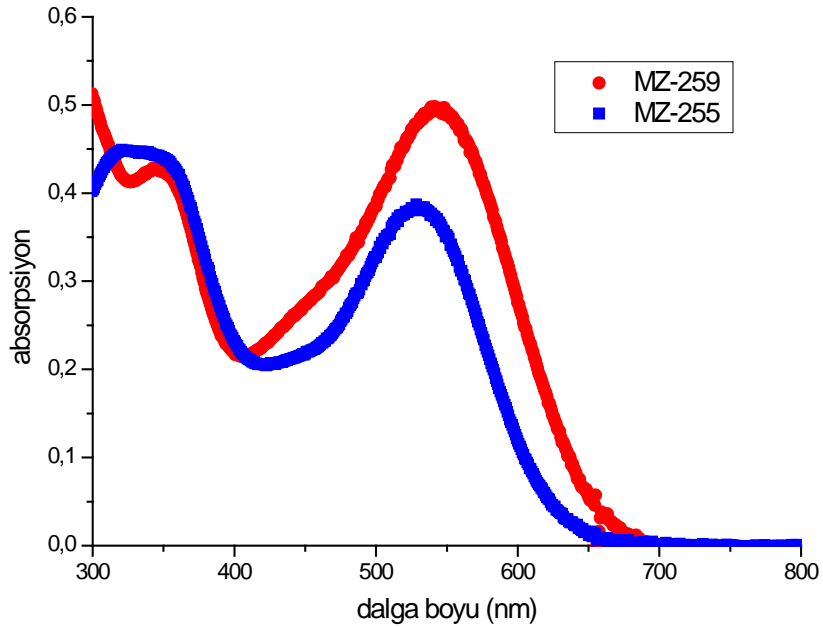


Şekil 3.3 MZ-255 ve MZ-259 boya ların sentezi.

4. DENEYSEL VERİLER

4.1 Spektroskopik Karakterizasyon

Şekil 4.1’de, MZ-255 ve MZ-259’a ait absorpsiyon spektrumları verilmiştir. Absorpsiyon spektrumlarına bakıldığında her iki boyanın da ikişer adet absorpsiyon piki verdiği gözlenmektedir. Spektrumlarda 300-400 nm aralığında gelen piklerin (MZ-255, 330nm ve MZ-259, 345nm) triarilamin grubundan kaynaklandığı düşünülmektedir. Triarilamine bağlı hekziloksi grupları, hem ortaklanmamış elektronları ile konjugasyona katılırlar (bu sayede kromofor gruplar içermeyen triaril-aminlere göre uyarılma enerjisini düşürürler), hem de bağlandıkları yapının kırmızıya daha yakın bir bölgede absorpsiyon yapmalarına sebep olurlar. Aynı zamanda, bu alkoksi grupları çözünürlüğü arttırıcı etki de yaparak, absorpsiyon ölçümleri sırasında çökelmeden kaynaklanan girişimleri engellemiş olmaktadır.



Şekil 4.1 MZ-255 ve MZ-259 bileşiklerinin diklorobenzendeki absorpsiyon eğrileri.

Absorpsiyon spektrumunda 300-400 nm arasındaki elektronik geçişler π - π^* geçişlerine ait iken 450-650 nm arası geçişler donör-akseptör arasındaki

molekül içi yük transferinden kaynaklandığı düşünülmektedir. MZ boyalarda donör-akseptör arasındaki yük transferi π -boşluk iletim materyali olan benzotiyadiazol ile yapıdaki halkalı konjuge gruplar arasında gerçekleşmektedir. Konjugasyona fenil grubu yapısındaki çift bağlar ile katılırken tiyofen hem çift bağlarıyla hem de ortaklanmamış elektronları ile konjugasyona katılır. Konjugasyonun kesintiye uğramaması için uygun grupların birbiri ardına yerleştirilmesi ile donörden (elektron veren) akseptöre (elektron alan) yük geçişinin en verimli şekilde sağlanması düşünülmektedir.

Benzotiyadiazol gruplarının genel özelliklerinden biri IR bölgesine yakın bölgelerde absorpsiyon yapmalarıdır. Bu sayede sentezlenen boyaların (MZ-255 ve MZ-259) λ_{\max} değerleri 530 nm ve 545 nm'ye kadar uzadığı bulunmuştur. Bunun yanında, benzotiyadiazol grupları, zayıf akseptör özellik gösterdikleri için siyanoasetik asitin LUMO enerji seviyesini TiO_2 'in iletkenlik bandına yaklaştırmaya yardımcı olurlar. Böylece, boyanın LUMO'sundan TiO_2 'in iletkenlik bandına yük transferi kolaylaşır. Benzer şekilde, alkoksi grupları triarilaminlere eklendiği zaman daha güçlü donör gruplar haline gelir ve HOMO enerji seviyeleri elektrolitin iletkenlik bandına yaklaşarak buradaki yük transferi kolaylaşmış olur. Bu sayede hücrede verimi azaltıcı bir faktör olan istenmeyen geçişlerin gerçekleşme olasılığı azalır.

MZ-259, MZ-255'e göre 15 nm daha kırmızı bölgeye kaydığı görülmüştür. Bu kaymanın MZ-259 boyasındaki tiyofenden kaynaklandığı düşünülmektedir. Dahası, MZ-259'un molar soğurma katsayısı ($20980 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), MZ-255'in molar soğurma katsayısından ($16218,2 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) daha yüksektir, yine bu da MZ-259'daki tiyofenden kaynaklanmaktadır.

4.2 Elektrokimyasal Karakterizasyon

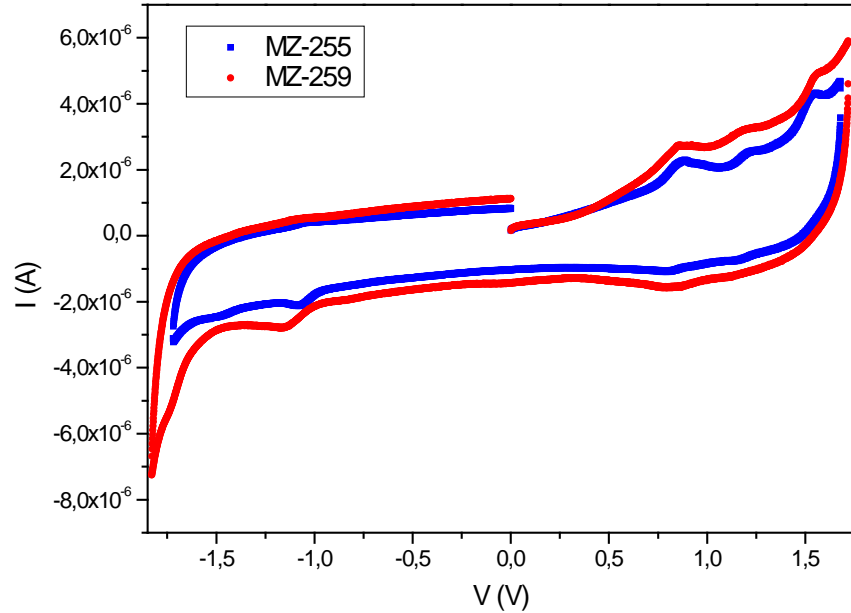
DSSC'lerde istenen önemli bir özellik boyanın ΔE_g değerinin yeterince küçük olmasıdır. Bu sayede boyanın HOMO enerji seviyesi elektrolitin iletkenlik bandına; LUMO enerji seviyesi de TiO_2 'in iletkenlik bandına yaklaştırılarak bandlar arası yük geçişlerinin kolaylaştırılması düşünülmektedir. Boyaların HOMO ve LUMO seviyelerini belirlemek için döngüsel voltammetri

yöntemi kullanılmıştır. Ölçümler asetonitril içinde 0,1M'lık Bu_4NPF_6 (tetrabutilamonyum hekzaflorofosfat) elektroliti ile 0,1-0,5 V/s aralığındaki hızlarda yapılmıştır. Çalışma elektrodu olarak camsı karbon, sayıcı elektrot olarak platin ve referans elektrot olarak Ag/AgCl kullanılmıştır. Her ölçüm öncesi, ortamdaki oksijeni uzaklaştırmak için örnekten 10 dakika süre ile Ar gazı geçirilmiştir (Zafer, 2006).

Sentezlenen bileşiklerin, CV voltammogramlarından yararlanılarak, E_{HOMO} ve E_{LUMO} değerleri aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır (Dai et al., 2010). Burada birinci yükseltgenme ve birinci indirgenme potansiyelleri ile hesaplama yapılmaktadır.

$$E_{LUMO} = -e(E_{1/2(\text{ind.})} - E_{\text{fer.}} + 4,8)$$

$$E_{HOMO} = -e(E_{1/2(\text{yüks.})} - E_{\text{fer.}} + 4,8)$$



Şekil 4.2 MZ-255 ve MZ-259 bileşiklerinin döngüsel voltammogramları.

Donör ve akseptör gruplarının istenilen özelliklerde ayarlanması ile bir boyanın HOMO ve LUMO enerji seviyelerini istenilen aralıkta ayarlayabilmek mümkündür. MZ boyalarında donör grubunu güçlendirmek için triarilaminlere heksiloksi grupları bağlanmıştır. Döngüsel voltammetriye bakıldığında, heksiloksi gruplarının triarilaminlere elektron pompalayarak donör özelliğini arttırdığı görülmektedir. Genel olarak alkil veya alkoksi grubu içermeyen triarilaminler döngüsel voltammetride yaklaşık 1,0 - 1,2 V'ta tersinir bir pik verirlerken alkil veya alkiloksi grupları içeren triaril aminlerin yükseltgenme potansiyelleri 1,0 - 1,2 V'tan daha düşük potansiyellerde görülmekle birlikte özellikle alkoksi içerenler iki tane tersinir yükseltgenme piki vermektedirler. Sentezlenen MZ boyalarında bulunan heksiloksi gruplar nedeniyle hem yükseltgenme potansiyeli düşürülmüş hem de iki tersinir yükseltgenme piki vermiş olduğu bulunmuştur. MZ-255 ve MZ-259'da üçer yükseltgenme piki gözlenmektedir. MZ-255 bileşiğinde 0,75 V ve 1,5 V'ta triarilaminden kaynaklanan iki adet tersinir yükseltgenme piki gözlenirken MZ-259'da ise 0,70 V ve 1,5 V'ta iki adet tersinir yükseltgenme piki gözlenmiştir. Aynı zamanda, sentezlenen bu boyalarda 1,1 V'ta tersinmez bir yükseltgenme piki görülmüştür. Bu pikin akseptör yapısında bulunan heksilli tiyofenlerden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Donör-akseptör tipi boyalarda siyanoasetik asit grupları bir tane tersinmez indirgenme piki vermektedir. Bu sentezlenen boyalardaki siyanoasetik asitten kaynaklanan tersinmez indirgenme pikinin değerleri iki boya için de -1V'ta bulunmuştur. Aynı zamanda -1,6 V'ta birer adet tersinir indirgenme piki tespit edilmiştir. Bu indirgenmeler boyalardaki benzotiyadiazol gruplarından kaynaklanmıştır.

Yükseltgenme ve indirgenme potansiyellerinden HOMO ve LUMO enerji değerleri hesaplanabilmektedir. Bu hesaplamalar yapılırken daima birinci yükseltgenme ve indirgenme potansiyelleri kullanılır. İkinci yükseltgenme ve indirgenme değerleri molekülün katyon ve anyonlarına ait olabilir. Bu yüzden nötr haldeki molekülün HOMO ve LUMO enerji değerleri ilk yükseltgenme ve indirgenme değerlerinden hesaplanmaktadır. Yukarıdaki eşitlikten boyaların HOMO ve LUMO seviyeleri hesaplanmıştır. Hesaplanan HOMO enerji

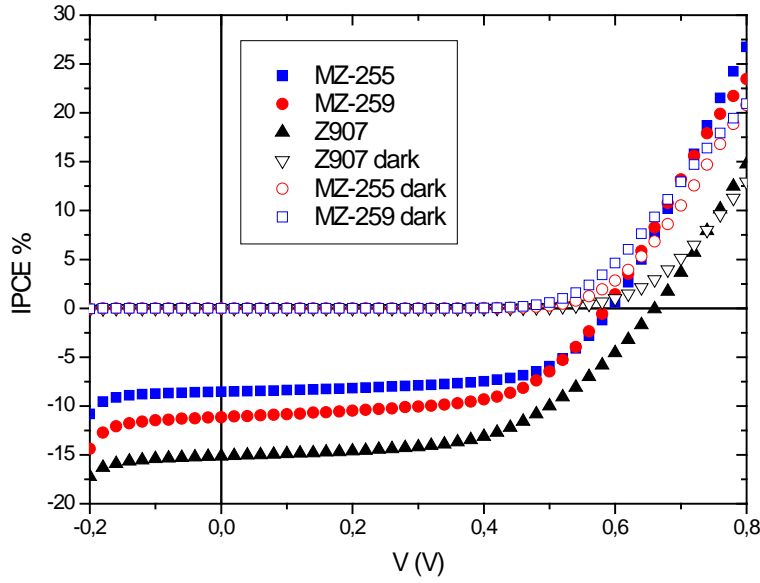
seviyeleri MZ-255 için -5,05 eV iken MZ-259 için -5,03 eV olarak bulunmuştur (referans ferrosen: -4,9 eV). LUMO enerji seviyeleri MZ-255 için -3,32 eV iken MZ-259 için -3,31 eV hesaplanmıştır. MZ-255 için hesaplanan ΔE_g değeri 1,73 eV iken MZ-259 için 1,72 eV olmuştur.

Boyalar	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	E_{gap} (eV)
MZ-255	-5,05	-3,32	1,73
MZ-259	-5,03	-3,31	1,72

Tablo 4.1 MZ boyların HOMO ve LUMO değerleri

4.3 Fotovoltaik İncelemeler

Boyların sıvı çözeltileri 0,5 mM derişimde, kloroform içinde hazırlanmıştır ve 0,36 cm²'lik aktif alana sahip TiO₂ filmleri boya çözeltilerine daldırılarak, 3 saat boyunca boyları adsorplaması için beklenmiştir. Elektrotları bir arada tutmak ve elektrolitin hücreye verilebilmesi için gerekli olan 50 µm kalınlığındaki termoplastik polimer olan surlyn kullanarak güneş hücreleri sandöviç şeklinde hazırlanmıştır. Sayıcı elektrodun yüzeyindeki delikten elektrolit ortama vakumlama ile doldurulmuştur. (Elektrolit, 3-metoksipropiyonitril içinde hazırlanmış 0,6 M *N*-methyl-*N*-butyl imidazolium iyodür (BMII) + 0.1 M LiI + 0.05 M I₂ + 0.5 M 4-*t*-butil piridin (TBP) şeklinde hazırlanmıştır). Elektrolitin ortama verildiği delik yine surlyn polimer ile kapatılmıştır. Yapılan DSSC aygıtlarının performans analizleri Keithley 2400 Source-Meter cihazı ile Unitand Labview data acquisition yazılımı kullanılarak yapılmıştır.

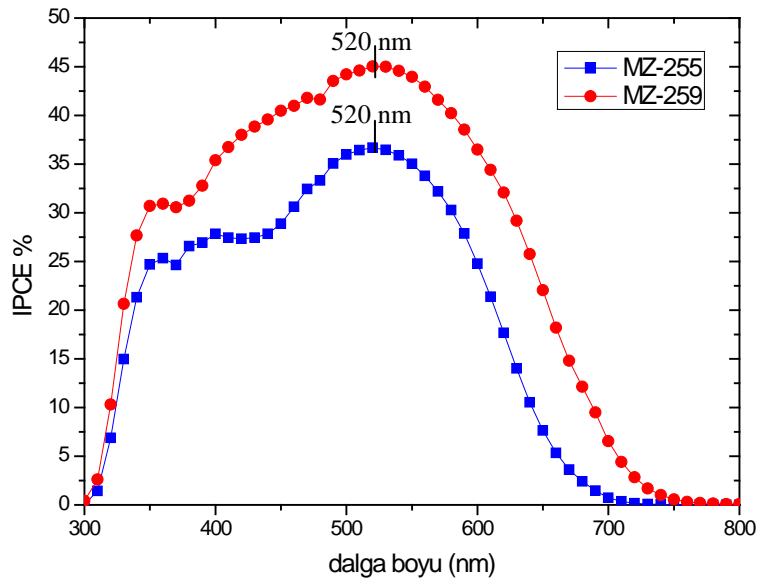


Şekil 4.3 MZ-255, MZ-259 ve Z907'nin J-V eğimleri (Z907 referans).

Hücrelerin akım yoğunluğu-gerilim grafikleri Şekil 4.3'te ve performans parametreleri Tablo 4.2'de gösterilmiştir. 100 mWcm^{-2} ışık yoğunluğu ve 1,5 hava kütlesi altında MZ-255 bileşiğinden hazırlanan DSSC aygıtının verimi %3,16, açık-devre gerilimi 600 mV, kısa-devre akımı $8,55 \text{ mA/cm}^2$. MZ-259'un ise verimi %3,81, açık-devre gerilimi 580 mV, kısa-devre akımı $11,15 \text{ mA/cm}^2$ olarak tespit edilmiştir. Referans olarak kullanılan Z907 boyası %5,36 verim göstermekle birlikte açık-devre gerilimi 660 mV, kısa-devre akımı $15,13 \text{ mA/cm}^2$ olarak ölçülmüştür. MZ-259'un kısa-devre akımının MZ-255'ten yüksek çıkması, bu hücrede yük iletiminin daha fazla olduğunu göstermektedir. Bunun MZ-259'daki tiyofenden kaynaklandığı düşünülmektedir. Tiyofen, üzerindeki ortaklanmamış elektronları ile yük iletimine katkı sağlamaktadır. Bu nedenle MZ-259'da bulunan tiyofen hem iyi bir elektron aktarıcısı olduğu hem de absorpsiyonu kırmızı bölgeye kaydıracağı için kısa-devre akımını da iyi yönde etkilediği görülmüştür. Dolum faktörü, güneş hücresinin ideallığının bir ölçüsüdür. İdeal bir hücrenin dolum faktörü 0,75-0,8 arasındadır (Zafer, 2006). MZ-255 bileşiği ile hazırlanan DSSC aygıtının dolum faktörü 0,62 iken MZ-259 için bu değer 0,59, referans olan Z907 için ise 0,54 olarak bulunmuştur.

Boya	I_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (mV)	FF	M.Power (mW/cm ²)	I_{mpp} (mW/cm ²)	V_{mpp} (mV)	η (%)
MZ-255	8,55	600	0,62	3,16	6,87	460	3,16
MZ-259	11,15	580	0,59	3,81	8,66	440	3,81
Z907	15,13	660	0,54	5,36	12,18	440	5,36

Tablo 4.2 1.5 hava kütlesi ve 100mWcm⁻² ışık yoğunluğu altında boyalardan hazırlanan DSSC aygıtlarının performans değerleri.



Şekil 4.4 MZ-255 ve MZ-259 boyaları ile hazırlanan DSSC aygıtlarının anlık fotonu akıma dönüştürme verimliliği (IPCE) – dalgaboyu grafiği.

Şekil 4.4'te MZ boyaların anlık fotonu akıma dönüştürme verimliliği (IPCE) grafiği verilmiştir. IPCE, belirli dalga boylarında hücrenin aktif yüzeyine gelen fotonların elektrik akımına dönüşüm verimini vermektedir. MZ-255 için 520 nm'de IPCE değeri %36 olarak ölçülmüştür. Aynı şekilde MZ-259 için de maksimum IPCE değeri 520 nm'dedir ve %45 olarak ölçülmüştür. Şekil 4.1'deki absorpsiyon grafiğinde MZ-259 nolu boyanın absorpsiyonunun MZ-255'e göre

kırmızıya kaydığı görülmüştür. Ortaklanmamış elektronları ile $n-\pi^*$ geçişi yapan tiyofen fenile göre kırmızıya daha yakın bölgedeki ışınları absorplamıştır. Şekil 4.4'te görüldüğü gibi MZ-259'un IPCE eğrisi, absorpsiyonda olduğu gibi, MZ-255'e göre 50 nm'ye kadar kırmızıya kaymıştır.

MZ boyalarında benzotiyadiazolün her iki yanında bulunan tiyofenler, TiO_2 'e tutunan molekülün rijit yapısını bozarak esnek bir yapı oluşumunu desteklemektedir. Esnek olan boya molekülleri tutundukları TiO_2 ile etkileşime girerek onun iletkenlik bandını etkilemektedir. Bu da boyanın uyarılmış düzeyinden TiO_2 'e elektron aktarımını düşürdüğü söylenebilir. Boyalarda bulunan uzun zincirler molekül içinde sigma bağı etrafında dönmelere neden olduğu bilinmektedir. Molekül içinde gerçekleşen bu dönmeler nedeniyle konjuge yapılar arasındaki π -orbitallerinin örtüşmesi zayıflamaktadır ve konjugasyonun azalması ile yük iletiminin verimli bir şekilde gerçekleşmesi engellenmektedir. MZ boyalarda tiyofenlere eklenmiş olan heksil grupları, bağlı oldukları tiyofenlerde sigma bağı etrafındaki dönmeleri arttırarak konjugasyonu azaltmaktadırlar.

5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu tez çalışmasında DSSC'lerde kullanılmak üzere iki adet yeni benzotiyodiazol türevi boya sentezlenmiştir (MZ-255 ve MZ-259). Boyalar yapısal olarak D- π -A düzeninde oluşturulmuştur. Donör grup olarak literatürde en iyi donör gruplardan biri olarak bilinen triaril amin grubu kullanılmıştır. Triaril amine, donör özelliği arttırmak amacıyla hekziloksi grupları bağlanmıştır. Takılan hekziloksi grupları ile boyanın HOMO enerji seviyesini elektrolitin iletkenlik bandına yaklaştırıp yük geçişini kolaylaştırmanın yanında sentezlenen boyaların çözünürlüklerine de arttırıcı bir etki yaptığı görülmüştür.

Sentezlenen moleküllerin yapı analizleri $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ ve FT-IR ile yapılmıştır. NMR analizinde spesifik piklerin görülmesi ve integrasyonda H ve C sayılarının uygun çıkmasıyla donör grubun benzotiyodiazol grubuna başarıyla bağlandığı tespit edilmiştir. 10.03 ppm ve 9.80 ppm'de görülen aldehit pikleri ile aldehitlerin ana yapıya bağlandığı görülmüştür. Aldehitli yapılara siyano asetik asit gruplarının bağlanmasının ardından yapılan FT-IR analizinde siyano (-CN) piki ve asitin -OH piki saptanarak hedef moleküllerin elde edildikleri görülmüştür.

Sentezlenen boyalarda π -boşluk iletim materyali olarak benzotiyodiazol grubu kullanılmıştır. Benzotiyodiazol grubu, boyanın absorpsiyonunu kırmızıya kaydırmasına rağmen, boyaların molar soğurma katsayılarının literatürdeki diğer boyalara göre nispeten düşük çıktığı bulunmuştur. Benzotiyodiazolün iki yanında bulunan tiyofenler, uzun alkil zinciri içermeleri sayesinde çözünürlüğü arttırmıştır. Aynı zamanda hekzil tiyofenlerin döngüsel voltametri çalışmasında verdiği bir adet yükseltgenme piki, donör özelliği arttırmaya yardımcı olduklarını göstermektedir. Ancak uzun alkil zinciri, tiyofen gruplarının sigma bağı etrafında dönme açısını arttırması nedeniyle konjugasyonu azaltıcı etki göstermiştir. Yapıların absorpsiyonlarında ikişer adet maksimum noktası gözlemlenmiştir. Trifenil amin grubundan kaynaklanan piklerin maksimum noktaları MZ-255 nolu boya için 330 nm'de, MZ-259 için ise 345 nm'dir. MZ-255'te π -boşluk iletim grubundan kaynaklanan absorpsiyon pikinin maksimum noktası 530 nm'de görülürken MZ-259 için maksimum

noktası 545 nm'dedir. Tiyofen, üzerinde bulunan ortaklanmamış elektronlar ile düşük enerjili $n-\pi^*$ geçişi yaparak absorpsiyon spektrumunun tamamını 50 nm kadar, maksimum noktalarını da 15 nm kadar kırmızıya kaydirmiştir. Aynı zamanda bant aralığını bir miktar daha küçülterek yük geçişinin kolaylaşmasını sağlamıştır ve MZ-259 boyası ile yapılan hücre daha yüksek verime ulaşmıştır.

Boyaların HOMO-LUMO enerji seviyeleri döngüsel voltammetri (CV) yöntemi ile hesaplanmıştır. MZ-255'in HOMO ve LUMO enerji seviyeleri -5,05 eV ve -3,32 eV iken bant boşluğu ise 1,73 eV ve MZ-259'un HOMO ve LUMO enerji seviyeleri -5,03 eV ve -3,31 eV iken bant boşluğu ise 1,72 eV olarak ölçülmüştür. Benzotiyadiazol ve tiyofen grupları sayesinde güneş spektrumunun kırmızıya yakın kısımlarını absorplayan bu boyaların bant boşluklarının da hedeflendiği gibi dar çıktığı görülmüştür.

Akseptör grup olarak kullanılan siyanoakrilik asit grubu literatürde en çok kullanılan akseptördür. Karboksil grubu $0,36 \text{ cm}^2$ 'lik TiO_2 'e tutturularak yük geçişi sağlanmıştır. MZ duyarlaştırıcılar ile yapılan hücrelerin fotovoltaiik performansları I-V ve IPCE ölçümleri ile incelenmiştir. Fotovoltaiik performansların incelenmesinde referans olarak Z907 boyası kullanılmıştır. Hücrelerin verimleri MZ-255 için %3,16; MZ-259 için %3,81 ve standart Z907 için % 5,36 olarak bulunmuştur. IPCE değerleri MZ-255 için %36, MZ-259 için %45'tir. MZ-259'da tiyofenin ortaklanmamış elektronları ile yük taşınımına katkıda bulunması ve absorpsiyonun kırmızıya kayarak 300 nm'den 700 nm'ye kadar daha geniş bir aralıkta soğurma yapması nedeniyle kısa devre akımının MZ-255'e göre daha yüksek çıktığı düşünülmüştür. Bu geniş soğurma aralığındaki katkı IPCE grafiğinde de 50 nm kayma olarak gözlenmiştir.

Bu tez kapsamında yapılan sentez ve uygulamalarda, π -boşluk iletim materyalinde fenil yerine tiyofen kullanarak verimde daha iyi sonuçlar elde edilmiştir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Alivisatos A. P.**, 1996, *Science*, 271, 933p
- Argazzi R., Bignozzi C. A., Heimer T. A., Castellano F. N., Meyer G. J.**, 1995, *J. Am. Chem. Soc.*, 117, 11815p
- Arici E., Meissner D., Schaffler F., Sariciftci N. S.**, 2003, *Int. J. Photoenergy*, 5, 199p
- Arici E., Sariciftci N. S., Meissner D.**, 2003, *Adv. Funct. Mater.* 13, (2), 165-171p
- Bequerel E.**, 1839, *C. R. Acad. Sci.*, 9, 145p
- Black C. T., Murray C. B., Sandstrom R. L., Sun S.**, 2000, *Science*, 290, 1131p
- Cai N., Moon S.-J., Cevey-Ha L., Moehl T., Humphry-Baker R., Wang P., Zakeeruddin S. M. and Gratzel M.**, 2011, *Nano Lett.*, 11, 1452-1456p
- Cao Y., Zhang J., Bai Y., Li R., Zakeeruddin S. M., Michael G., Wang P.**, 2008, *J. Phys. Chem. C*, 112, 13775p
- Chen Y., Zeng Z., Li C., Wang W., Wang X., Zhang B.**, 2005, *New J. Chem.*, 29, 773p
- Chiba Y., Islam A., Watanabe Y., Komiya R., Koide N., Han L.**, 2006, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 45, L638p
- Choi H., Baik C., Kang S. O., Ko J., Kang M.-S., Nazeeruddin M. K., Gratzel M.**, 2008, *Angew. Chem.*, 120, 333p
- Choi H., Baik C., Kang S. O., Ko J., Kang M.-S., Nazeeruddin M. K., Gratzel M.**, 2008, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 47, 327p
- Christiaans M. P. T., Wienk M. M., van Hal P. A., Kroon J. M., Janssen R. A. J.**, 1999, Photoinduced electron transfer from conjugated polymers onto TiO₂, *Synth. Met.*, 101, 265p
- Drechsel J., Männig B., Kozlovski F., et al.**, 2004, High-Efficiency Organic Solar Cells Based on Single or Multiple PIN Structures, *Thin Solid Films* 451, 515–517p
- Empedocles S. A., Bavendi M. G.**, 1999, *Acc. Chem. Res.*, 32, 389p
- Gao F., Wang Y., Zhang J., Shi D., Wang M., Humphry-Baker R., Wang P., Zakeeruddin S. M., Gratzel M.**, 2008, *Chem. Commun.*, 2635p

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Gommans H., Cheyns D., Aernouts T. et al.**, 2007, Electro-Optical Study of Subphthalocyanine in a Bilayer Organic Solar Cell, *Adv. Funct. Mater.* 17, 2653–2658p
- Gratzel M.**, 2001, *Nature*, 414, 338p
- Gratzel M.**, 2003, *J. Photochem. Photobiol. C*, 4, 145p
- Gratzel M.**, 2008, J. R. Durrant in *Nanostructured and Photoelectrochemical Systems for Solar Photon Conversion* (Eds.: M. D. Archer, A. J. Nozik), World Scientific, Singapore, 503p
- Gratzel M., J.** 2004, *Photochem. Photobiol. A*, 164, 3
- Greenham N. C., Peng X., Alivisatos A. P.**, 1996, *Phys. Rev. B*, 54, 17628p
- Gunes S., Fritz K., Neugebauer H., Sariciftci N. S., Kumar S., Scholes G.**, 2007, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 91, 420p
- H. Zollinger**, 2003, *Color Chemistry: Syntheses, Properties, and Applications of Organic Dyes and Pigments*, 3rd ed., Verlag Helvetica Chimica Acta, Zürich, and Wiley-VCH, Weinheim
- Hagfeldt A., Boschloo G., Sun L., Kloo L., Pettersson H.**, 2010, Dye-Sensitized Solar Cells, *Chem. Rev.*, 110, 6595p
- Hagfeldt A., Graetzel M.**, 1995, *Chem. Rev.*, 95, 49p
- Haque S. A., Handa S., Peter K., Palomares E., Thelakkat M., Durrant J. R.**, 2005, *Angew. Chem.*, 117, 5886p
- Haque S. A., Handa S., Peter K., Palomares E., Thelakkat M., Durrant J. R.**, 2005, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 44, 5740p
- Hal P. Albertus van**, 2003, *Photophysics of Molecules and Materials For Polymer Solar Cells*
- Harrison M. G., Gruener J., Spencer G. C. W.**, 1997, *Phys. Rev. B*, 55, 7831p
- Hoppe H., Shokhovets S., and Gobsch G.**, 2007, Inverse Relation between Photocurrent and Absorption Layer Thickness in Polymer Solar Cells, *Phys. Status Solidi RRL* 1 (1), 40–42p
- Howie W. H., Claeysens F., Miura H., Peter L. M.**, 2008, *J. Am. Chem. Soc.*, 130, 1367p
- Hunyh W., Dittmer J., Alivisatos A. P.**, 2002, *Science*, 295, 2425
- Huynh W., Peng X., Alivisatos A. P.**, 1999, *Adv. Mater.*, 11, 11

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Hwang S., Lee J. H., Park C., Lee H., Kim C., Park C., Lee M.-H., Lee W., Park J., Kim K., Park N.-G., Kim C., 2007, Chem. Commun., 4887p**
- Ito S., Miura H., Uchida S., Takata M., Sumioka K., Liska P., Comte P., Pechy P., Gratzel M., 2008, Chem. Commun., 5194p**
- Ito S., Zakeeruddin S. M., Humphry-Baker R., Liska P., Charvet R., Comte P., Nazeeruddin M. K., Pechy P., Takata M., Miura H., Uchida S., Gratzel M., 2006, Adv. Mater., 18, 1202p**
- Karlsson K. M., Humphry-Baker R., Sun L., Hagfeldt A., Gratzel M., Nazeeruddin M. K., 2008, J. Am. Chem. Soc., 130, 6259p**
- Khazraji A. C., Hotchandani S., Das S., Kamat P. V., 1999, J. Phys. Chem. B, 103, 4693p**
- Kim D. et al., 2011, journal of photochemistry and photobiology A: chemistry 219 , 122-131p**
- Koeppe R., Troshin P. A., Lyubovskaya R. N., and Sariciftci N. S., 2005, Complexation of Pyrrolidinofullerenes and Zinc-Phthalocyanine in a Bilayer Organic Solar Cell Structure, Appl. Phys. Lett. 87 (24), 244102p**
- Kong F.-T., Dai S.-Y., Wang K.-J., 2007, Adv. OptoElectron., Article ID 75384**
- Konno A., Kumara G. R. A., Kaneko S., Onwona-Agyeman B., Tennakone K., 2007, Chem. Lett., 36, 716p**
- Krebs, Frederik C., 2008, Polymer Photovoltaics A Practical Approach**
- Kroeze J. E., Hirata N., Schmidt-Mende L., Orizu C., Ogier S. D., Carr K., Gratzel M., Durrant J. R., . 2006, Adv. Funct. Mater, 16, 1832p**
- Kuang D., Uchida S., Humphry-Baker R., Zakeeruddin S. M., Gratzel M., 2008, Angew. Chem., 120, 1949p**
- Kuang D., Uchida S., Humphry-Baker R., Zakeeruddin S. M., Gratzel M., 2008, Angew. Chem. Int. Ed., 47, 1923p**
- Liang M. and Chen J., 2013, Chem.Soc.Rev., DOI:10.1039/c3cs35372a**
- Lin R. Y.-Y., Lee C.-P., Chen Y.-C., Peng J.-D., Chu T.-C., Chou H.-H., Yang H.-M., Lin J. T. and Ho K.-C., 2012, Chem.Commun., 48, 12071-12073p**
- Ma W., Yang C., Gong X. et al., 2005 , Thermally Stable, Efficient Polymer Solar Cells with Nanoscale Control of the Interpenetrating Network Morphology, Adv. Funct. Mater. 15, 1617–1622p**

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Mann J. R., Gannon M. K., Fitzgibbons T. C., Detty M. R., Watson D. F.,** 2008, *J. Phys. Chem. C*, 112, 13057p
- McDonald S., Konstantanos G., Zhang S., Cyr P. W., Levira L. and Sargent H.,** 2005, *Nat. Mater.*, 4, 138p
- Mishra A., Behera R. K., Behera P. K., Mishra B. K. and Behera G. B.,** 2000, *Chem. Rev.*, 100, 1973p
- Mishra A., Fischer M. K. R. and Bauerle P.,** 2009, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 48, 2474 – 2499p
- Mishra A., Fischer M. K. R., and Bauerle P.,** 2009, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 48, 2474 – 2499p
- Muhlbacher D., Scharber M., Morana M. et al.,** 2006 , High Photovoltaic Performance of a Low-Bandgap Polymer, *Adv. Mater.* 18, 2884–2889p
- Mutolo K. L., Mayo E. I., Rand B. P., Forrest S. R. and Thompson M. E.,** 2006, Enhanced Open-Circuit Voltage in Subphthalocyanine/C60 Organic Photovoltaic Cells, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (25), 8108–8109p
- Nazeeruddin M. K., De Angelis F., Fantacci S., Selloni A., Viscardi G., Liska P., Ito S., Takeru B. and Gratzel M.,** 2005, *J. Am. Chem. Soc.*, 127, 16835p
- Nazeeruddin M. K., Kay A., Rodicio I., Humphry-Baker R., Mueller E., Liska P., Vlachopoulos N. and Gratzel M.,** 1993, *J. Am. Chem. Soc.*, 115, 6382p
- Nazeeruddin M. K., Pechy P. and Gratzel M.,** 1997, *Chem. Commun.*, 1705p
- Nazeeruddin M. K., Pechy P., Renouard T., Zakeeruddin S. M., Humphry-Baker R., Comte P., Liska P., Cevey L., Costa E., Shklover V., Spiccia L., Deacon G. B., Bignozzi C. A. and Gratzel M.,** 2001, *J. Am. Chem. Soc.*, 123, 1613p
- Nazeeruddin M. K., Splivallo R., Liska P., Comte P. and Gratzel M.,** 2003, *Chem. Commun.*, 1456p
- O'Regan B. and Gratzel M.,** 1991, *Nature*, 353, 737p
- Peet J., Kim J. Y., Coates N. E. et al.,** 2007 , Efficiency Enhancement in Low-Bandgap Polymer Solar Cells by Processing with Alkane Dithiols, *Nat. Mater.* 6, 497–500p

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Petterson L. A. A., Roman L. S. and Inganas O. J.,** 1999, Appl. Phys.,86, 487p
- Peumans P. and Forrrest S. R.,** 2001, Very-High-Efficiency Double-Heterostructure Copper Phthalocyanine/C60 photovoltaic cells, Appl. Phys. Lett. 79, 126–128p
- Qin H., Wenger S., Xu M., Gao F., Jing X., Wang P., Zakeeruddin S. M. and Gratzel M.,** 2008, J. Am. Chem. Soc., 130, 9202p
- Rand B. P., Xue J., Yang F., and Forrest S. R.,** 2005, Organic Solar Cells with Sensitivity Extending into the Near-Infrared Region, Appl. Phys. Lett. 87 (23), 233508p
- Reyes-Reyes M., Kim K. and Dewald J. et al.,** 2005 , Meso- Structure Formation for Enhanced Organic Photovoltaic Cells, Org. Lett. 7, 5749–5752p
- Rotalsky J. and Meissner D.,** 2000, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 63, 37p
- Ryan M.,** 2009, Progress in ruthenium complexes for dye sensitised solar cells. Platinum Metals Review;53:216–8
- Sayama K., Tsukagoshi S., K. Hara, Ohga Y., Shinpou A., Abe Y., Suga S. and Arakawa H.,** 2002, J. Phys. Chem. B, 106, 1363p
- Schilinsky P., Waldauf C., and Brabec C.,** 2006, Performance Analysis of Printed Bulk Heterojunction Solar Cells, Adv. Funct. Mater. 16, 1669–1672p
- Schmidt-Mende L., Bach U., Humphry-Baker R., Horiuchi T., Miura H., Ito S., Uchida S. and Gratzel M.,** 2005, Adv. Mater., 17, 813p
- Schmidt-Mende L., Fechtenkötter A. and Müllen K. et al.,** 2001 , Self-Organized Discotic Liquid Crystals for High-Efficiency Organic Photovoltaics, Science (Washington) 293, 1119–1122p
- Shaheen S. E., Brabec C. J. and Sariciftci N. S. et al.,** 2001, 2.5% Efficient Organic Plastic Solar Cells, Appl. Phys. Lett. 78, 841–843p
- Shrotriya V., Li G. and Yao Y. et al.,** 2006 , Accurate Measurement and Characterization of Organic Solar Cells, Adv. Funct. Mater. 16, 2016–2023p
- Tang C. W.,** 1986, Two-Layer Organic Photovoltaic Cell, Appl. Phys. Lett. 48 (2), 183–185p

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Thomas Meredith Kraft**, 2011, Development of Conjugated Copolymers for Carbon Nanotube-Based Solar Cells
- Tian H. and Meng F.**, 2005, Organic Photovoltaics: Mechanisms, Materials, and Devices (Eds.: S.-S. Sun, N. S. Sariciftci), CRC, London, 313p
- Troshin P. A., Koeppe R. and Peregodov A. S. et al.**, 2007, Supramolecular Association of Pyrrolidinofullerenes Bearing Chelating Pyridyl Groups and Zinc Phthalocyanine for Organic Solar Cells, Chem. Mater., 19, 5363–5372p
- Troshin P. A., Lyubovskaya R. N. and Razumov V. F.**, 2008, Nanotechnologies in Russia, Vol. 3 Nos. 5–6 242-271p
- Troshin P. A., Troyanov S. I. and Boiko G. N. et al.**, 2004, Efficient [2 + 3]-Cycloaddition Approach to Synthesis of Pyridinyl Based [60]-Fullerene Ligands, Fullerenes, Nanotubes, Carbon Nanostruct. 12, 435–441p
- Wang P., Wenger B., Humphry-Baker R., Moser J. E., Teuscher J., Kántlehner W., Mezger J., Stoyanov E. V., Zakeeruddin S. M. and Gratzel M.**, 2005, J. Am. Chem. Soc., 127, 6850p
- Wang P., Zakeeruddin S. M., Exnar I. and Gratzel M.**, 2002, Chem. Commun., 2972p
- Wang Z. S., Li F. Y. and Huang C. H.**, 2001, J. Phys. Chem. B, 105, 9210p
- Weller H.**, 1993, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 32, 41p
- Wienk M. M., Kroon J. M. and Verhees W. J. H. et al.**, 2003, Efficient Methano[70]Fullerene/MDMO-PPV Bulk Heterojunction Photovoltaic Cells, Angew. Chem., Int. Ed. 42, 3371–3375p
- Winder, C., Sariciftci, N. S.**, 2004, J. Mater. Chem., 14, 1077p
- Yao Q.H., Shan L., Li F.-Y., Yin D.-D. and Huang C.H.**, 2003, New J. Chem., 27, 1277p
- Yassin A. et al.**, 2011, Solar Energy Materials & Solar Cells 95, 462–468p
- Yu D., Yang Y., Durstock M., Baek J. B., and Dai L.**, 2010, Soluble P₃HT-Grafted Graphene for Efficient Bilayer Heterojunction Photovoltaic Devices, ACS Nano, 4, 10, 5633p
- Yum J.-H., Chen P., Gratzel M. and Nazeeruddin M. K.**, 2008, ChemSusChem, 1, 699p

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Zafer C., 2006, Organik Boya Esaslı Nanokristal Yapılı İnce Film Güneş Pili Üretimi, Doktora Tezi

ÖZGEÇMİŞ

EĞİTİM BİLGİLERİ

Lisans: Ege Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, 2011

Yüksek Lisans: Ege Üniversitesi, Güneş Enerjisi Enstitüsü, Enerji Anabilim Dalı, 2013

ULUSAL VE ULUSLARARASI BİLİMSEL TOPLANTILARDA YAYINLANAN SUNUMLAR

1. M. Can, A. K. Havare, **M. Z. Yiğit**, Ş. Demiç, S. Okur, S. İçli, Kendiliğinden Organize Tek Katman Olarak Oluşturulabilen Triarilaminlerin Sentezi, *25. Ulusal Kimya Kongresi*, 27 Haziran-02 Temmuz 2011, Erzurum, Turkey (Poster sunumu).
2. M. Can, **M. Z. Yiğit**, K.Demirak, B. Gültekin, Ş. Demiç, C. Zafer, S. İçli, Synthesis and Photovoltaic Applications of Two Novel Dyes Based On Triarylamine, *Solar TR-2; Solar Electricity Conference & Exhibition*. 7-9 Kasım 2012, Antalya, Turkey (Poster sunumu).
3. C. Zafer, K.Demirak, **M. Z. Yiğit**, M. Can, D.A. Ergün, Ş. Demiç, Photovoltaic Performance Improvement of Triarylamine Substituted Quinoxaline Push-Pull Dyes for DSSCs, *Solar TR-2; Solar Electricity Conference & Exhibition*. 7-9 Kasım 2012, Antalya, Turkey (Sözlü sunum).
4. D.A. Ergün, **M. Z. Yiğit**, K.Demirak, M. Can, Ş. Demiç, C. Zafer, Molecular Engineering of New Quinoxaline Based Acceptors to Improve Charge Generation in Organic Photovoltaics, *Solar TR-2; Solar Electricity Conference & Exhibition*. 7-9 Kasım 2012, Antalya, Turkey (Sözlü sunum).

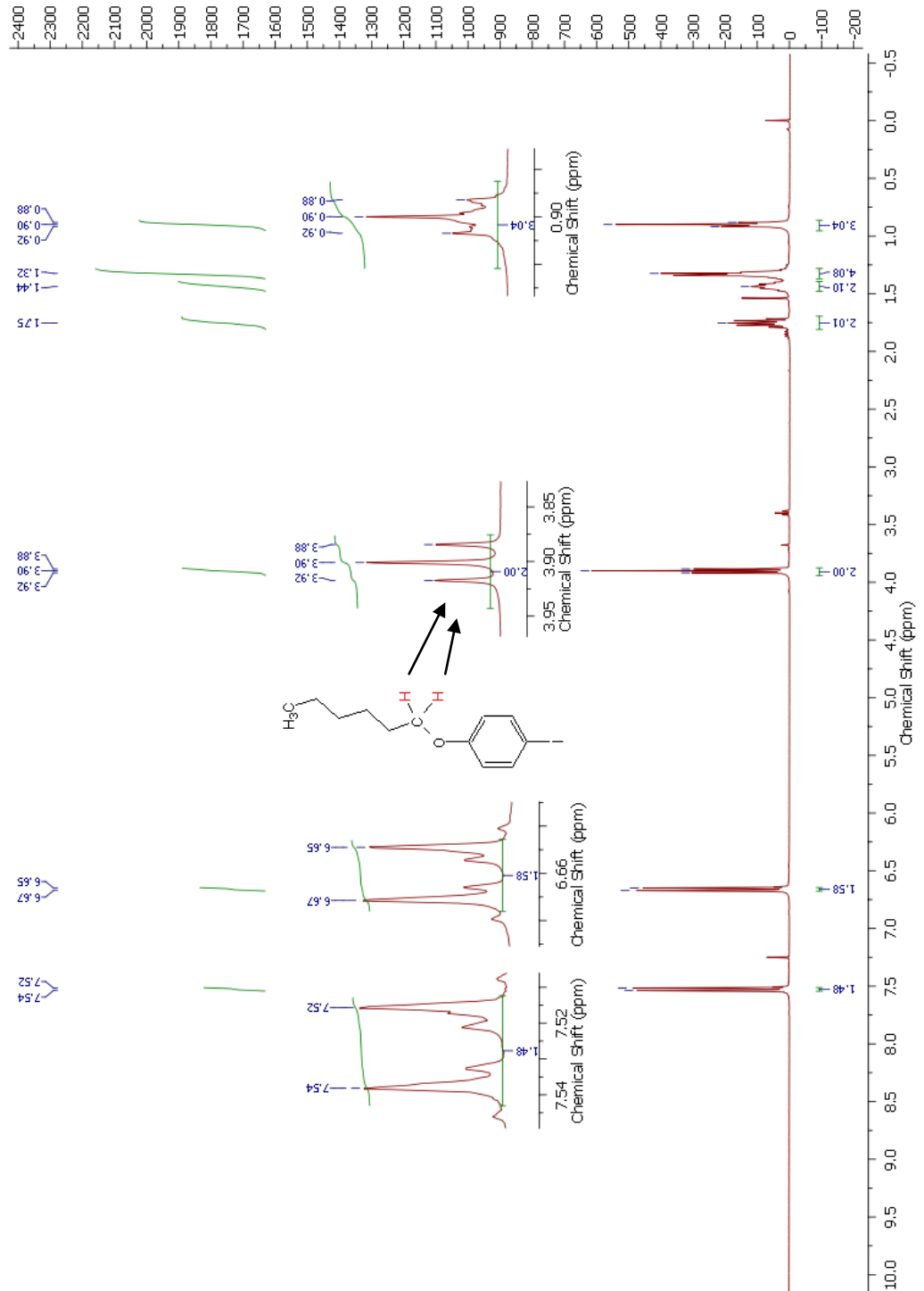
EKLER

- Ek 1 1-(hekziloksi)- 4-iyodofenol (MZ-) ^1H NMR spektrumu.
- Ek 2 1-(hekziloksi)- 4-iyodofenol (MZ-) ^{13}C NMR spektrumu.
- Ek 3 (4-bromofenil)bis[4-(hekziloksi)fenil]amin (MZ-) ^1H NMR spektrumu.
- Ek 4 (4-bromofenil)bis[4-(hekziloksi)fenil]amin ^{13}C NMR spektrumu.
- Ek 5 (4-{bis[4-(hekziloksi)fenil]amino}fenil)boronik asit (MZ-) ^1H NMR spektrumu.
- Ek 6 (4-{bis[4-(hekziloksi)fenil]amino}fenil)boronik asit (MZ-) ^{13}C NMR spektrumu.
- Ek 7 (4-{5-[7-(5-bromo-4-hekzil-2-tienil)-2,1,3-benzotiyodiazol-4-il]-3-hekzil-2-tienil}fenil)bis[4-(hekziloksi)fenil]amin (MZ-) ^1H NMR spektrumu.
- Ek 8 (4-{5-[7-(5-bromo-4-hekzil-2-tienil)-2,1,3-benzotiyodiazol-4-il]-3-hekzil-2-tienil}fenil)bis[4-(hekziloksi)fenil]amin (MZ-) ^{13}C NMR spektrumu.
- Ek 9 4-(5-{7-[5-(4-{Bis[4-(hekziloksi)fenil]amino}fenil)-4-hekzil-2-tienil]-2,1,3-benzotiyodiazol-4-il}-3-hekzil-2-tienil)benzaldehit ^1H NMR spektrumu.
- Ek 10 4-(5-{7-[5-(4-{Bis[4-(hekziloksi)fenil]amino}fenil)-4-hekzil-2-tienil]-2,1,3-benzotiyodiazol-4-il}-3-hekzil-2-tienil)benzaldehit ^{13}C NMR spektrumu.
- Ek 11 5'-{7-[5-(4-{bis[4-(hekziloksi)fenil]amino}fenil)-4-hekzil-2-tienil]-2,1,3-benzotiyodiazol-4-il}-3'-hekzil-2,2'-bitiyofen-5-karbaldehit ^1H NMR spektrumu.
- Ek 12 5'-{7-[5-(4-{bis[4-(hekziloksi)fenil]amino}fenil)-4-hekzil-2-tienil]-2,1,3-benzotiyodiazol-4-il}-3'-hekzil-2,2'-bitiyofen-5-karbaldehit ^{13}C NMR spektrumu.

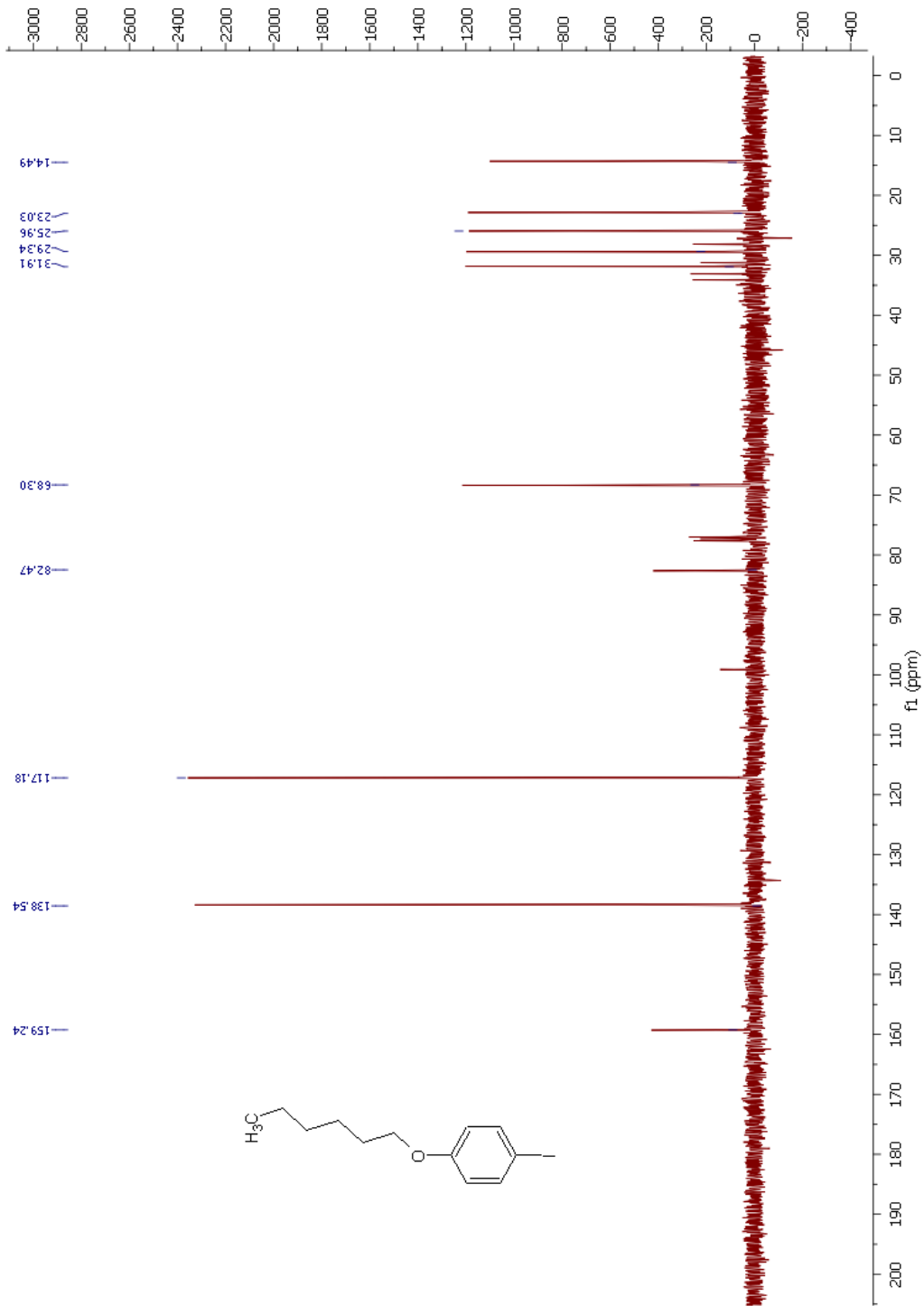
Ek 13 (2E)-3-[4-(5-{7-[5-(4-{bis[4-(hekziloksi)fenil]amino}fenil)-4-hekzil-2-tienil]-2,1,3-benzotiyodiazol-4-il}-3-hekzil-2-tienil)fenil]-2-siyanoakrilik asit (MZ255) IR spektrumu.

Ek 13 (2Z)-3-(5'-(7-[5-(4-{bis[4-(hekziloksi)fenil]amino}fenil)-4-hekzil-2-tienil]-2,1,3-benzotiyodiazol-4-il)-3'-hekzil-2,2'-bitien-5-il)-2-izosiyanoakrilik asit (MZ-259) IR spektrumu.

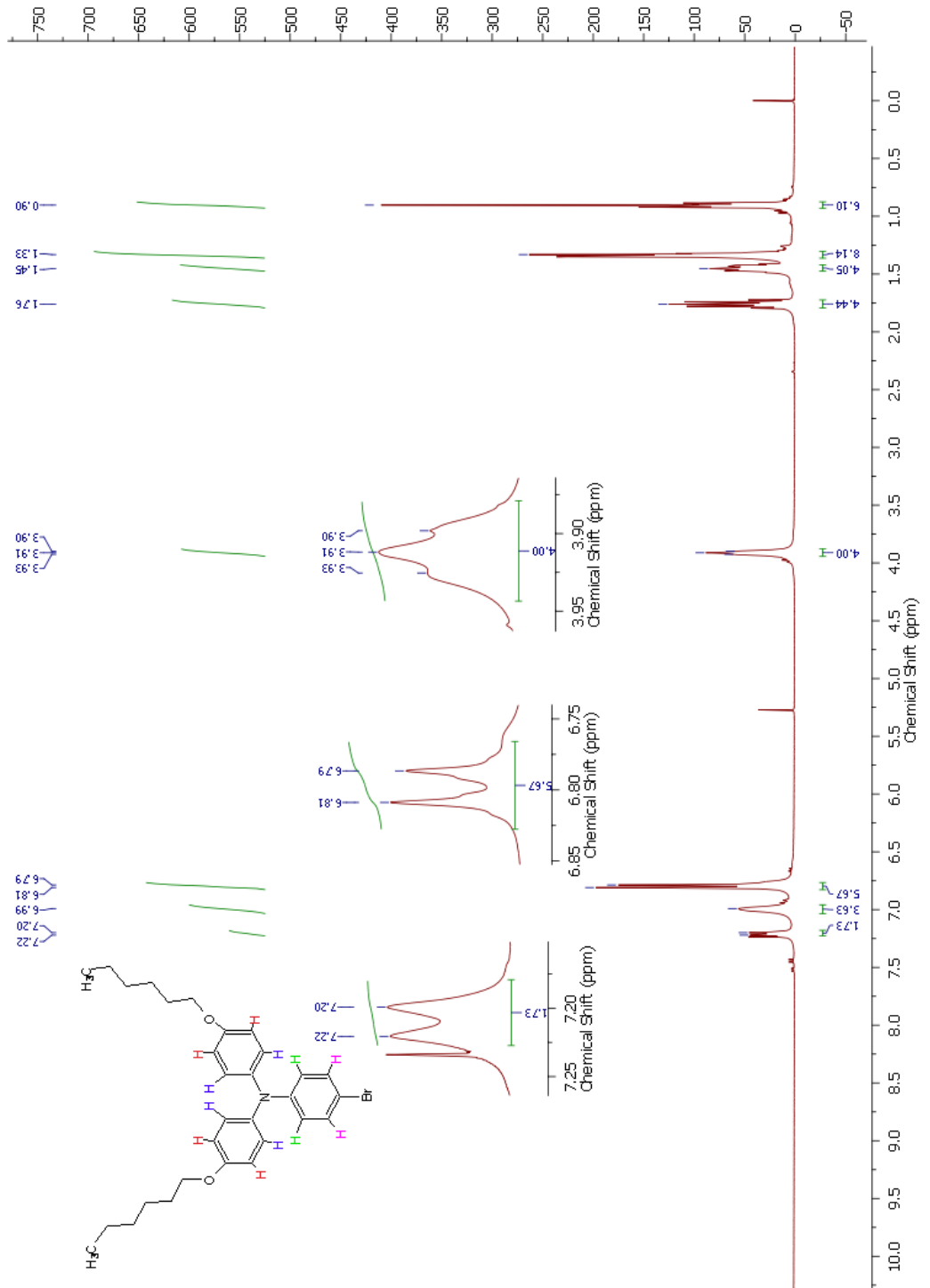
Ek 1. 1-(hekziloksi)- 4-iyodofenol ^1H NMR spektrumu.



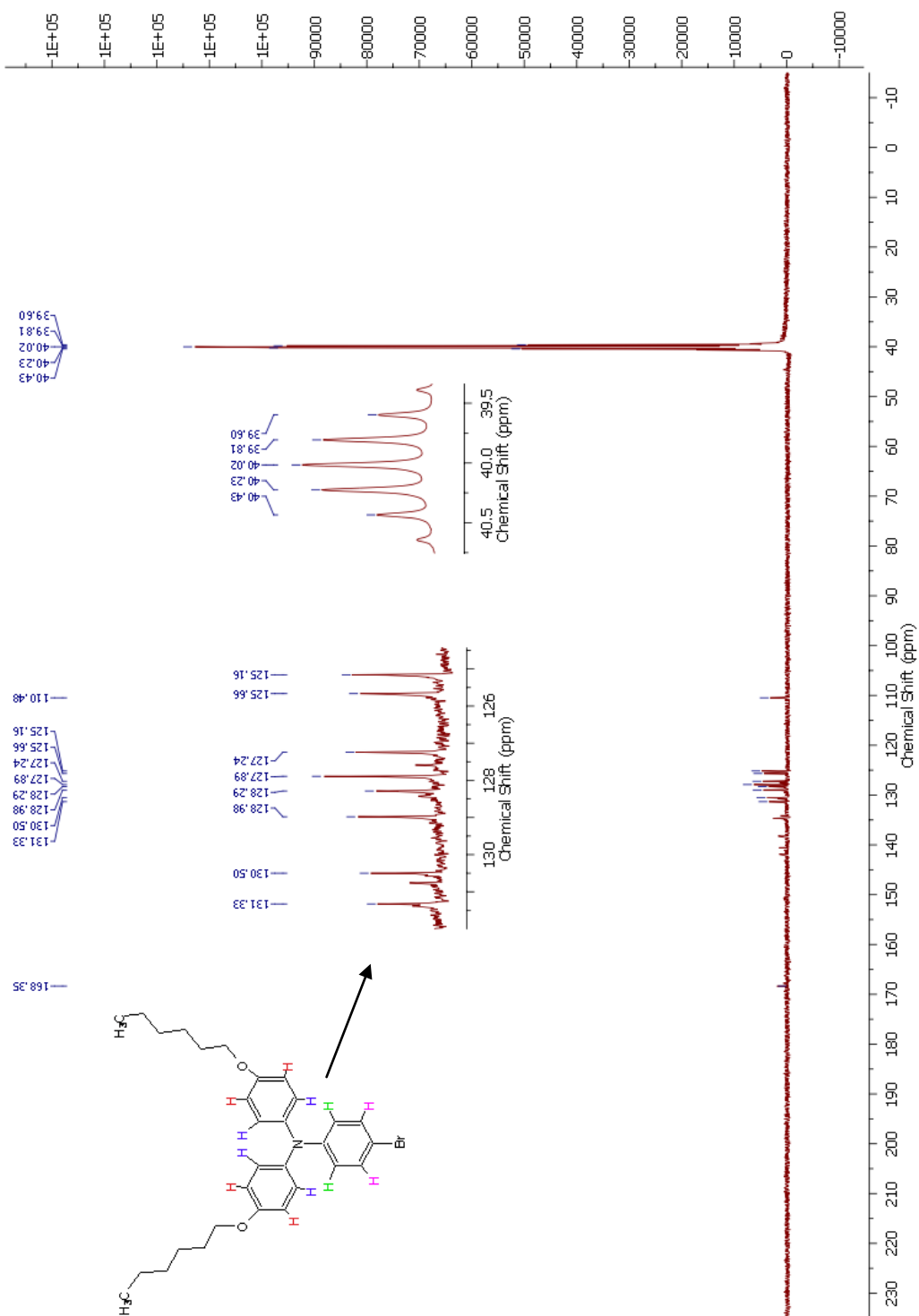
Ek 2. 1-(hekziloksi)- 4-iyodofenol ^{13}C NMR spektrumu.



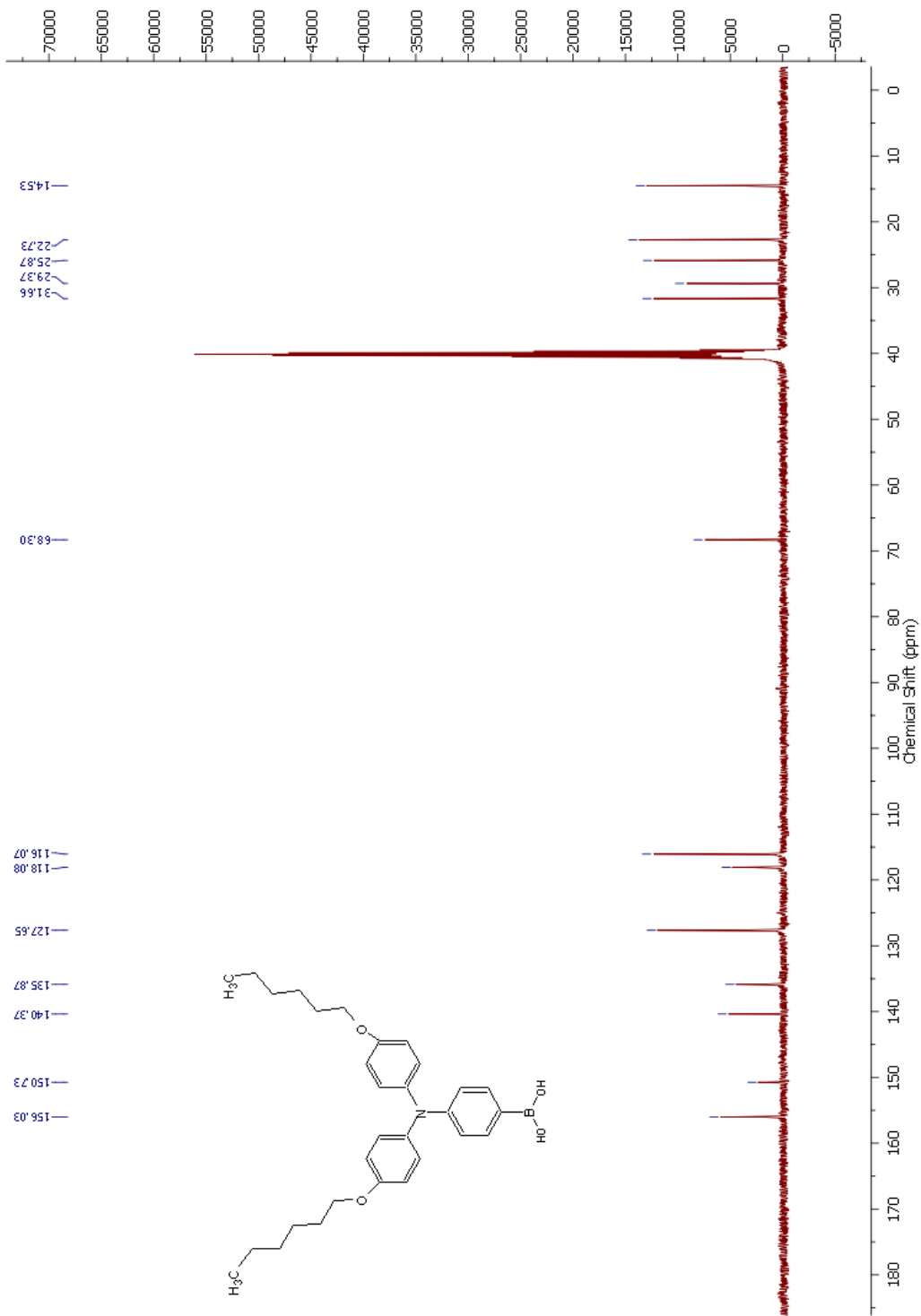
Ek 3. (4-bromofenil)bis[4-(heksiloksi)fenil]amin ^1H NMR spektrumu.



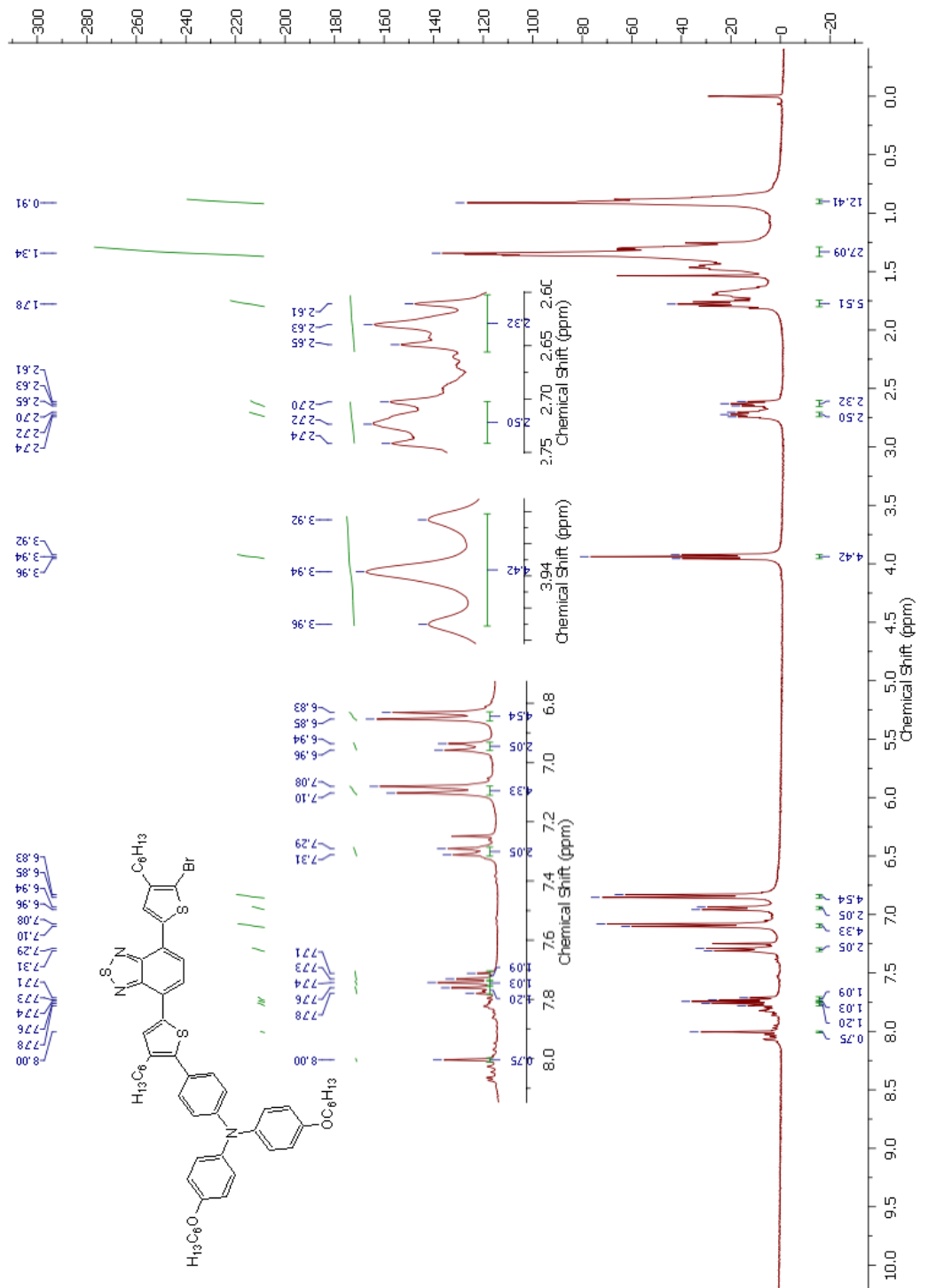
Ek 4. (4-bromofenil)bis[4-(heksiloksi)fenil]amin ^{13}C NMR spektrumu.



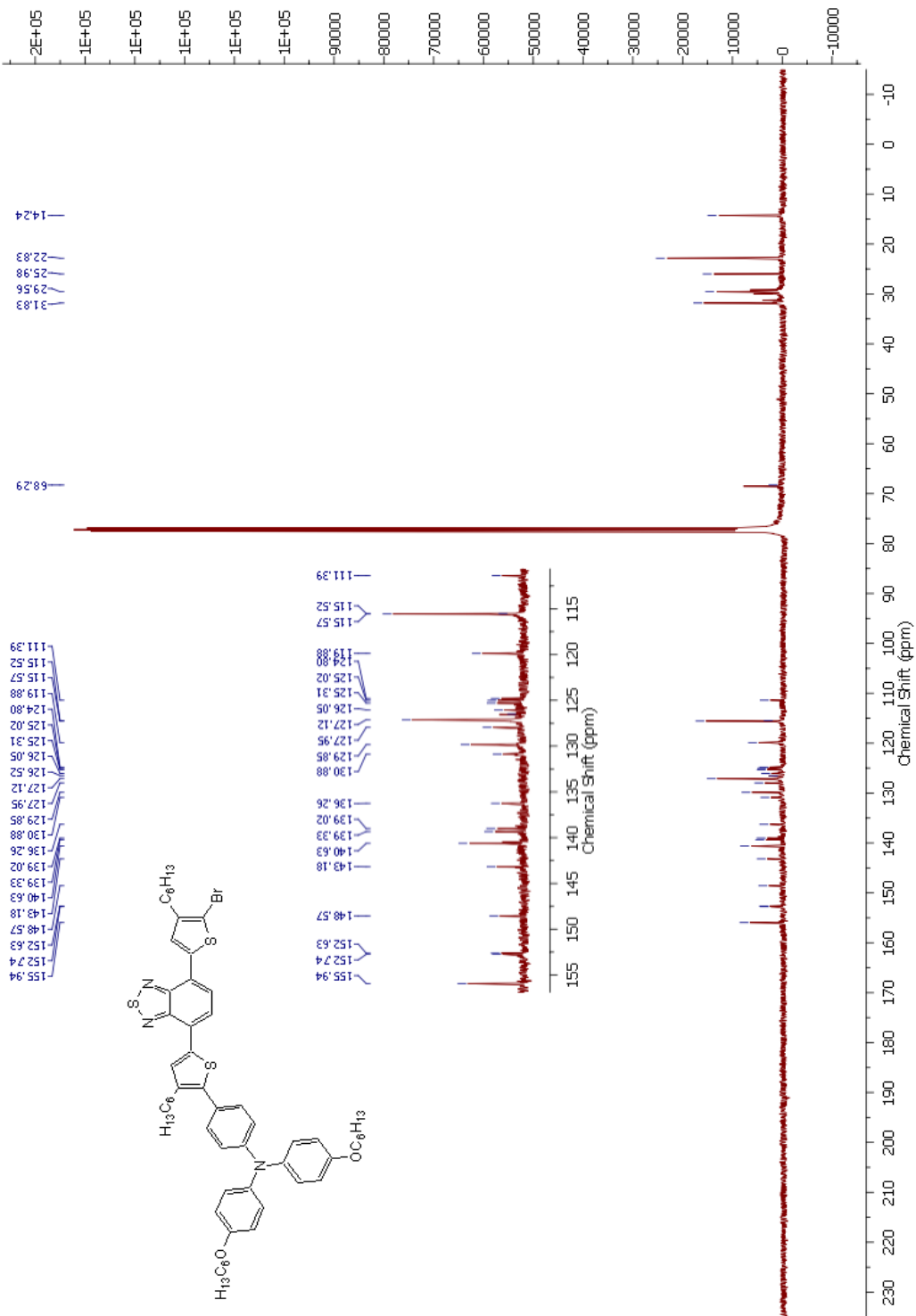
Ek 6. (4-{bis[4-(heksiloksi)fenil]amino}fenil)boronik asit ^{13}C NMR spektrumu.



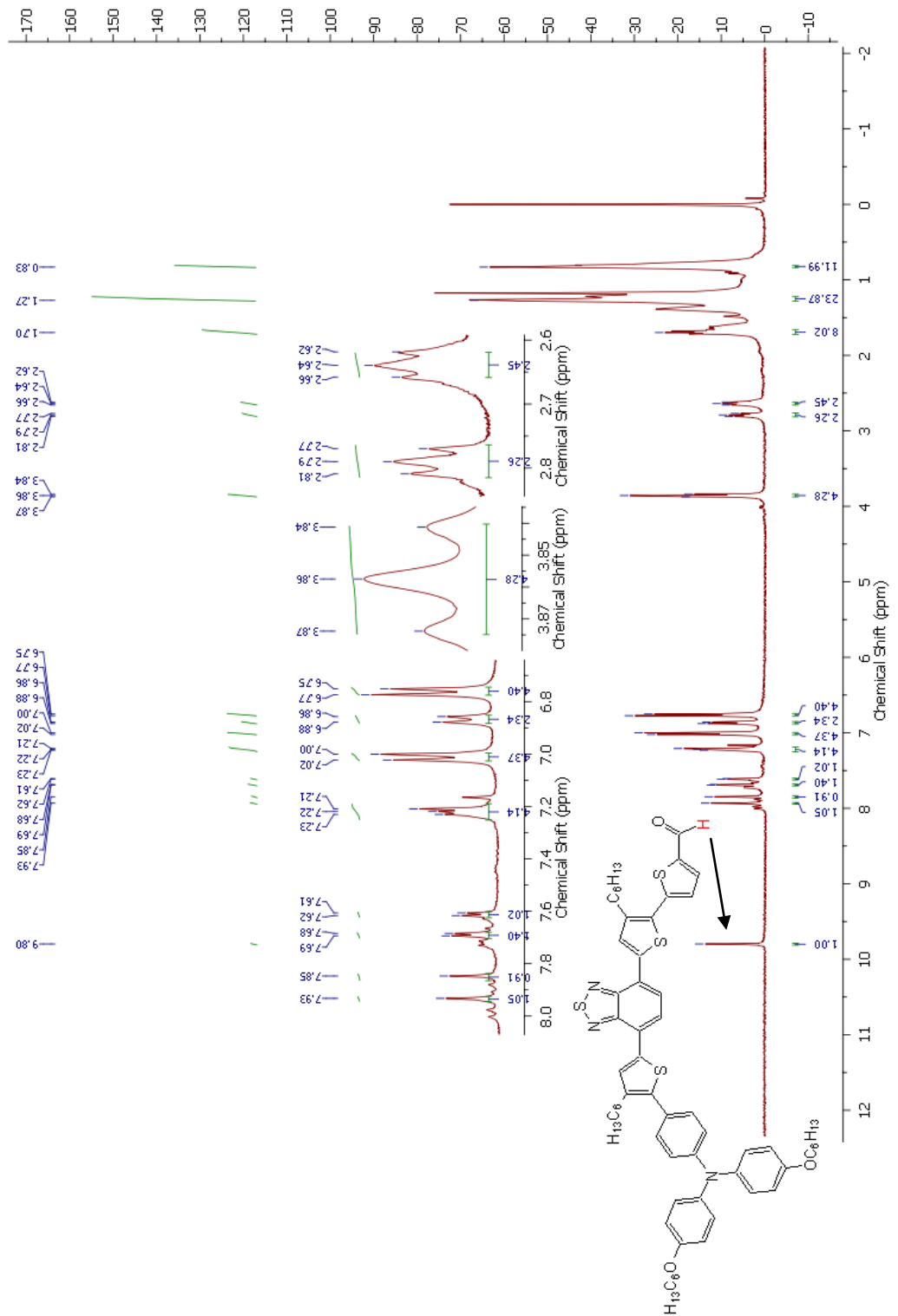
Ek 7. (4-{5-[7-(5-bromo-4-hekzil-2-tienil)-2,1,3-benzotiyodiazol-4-il]-3-hekzil-2-tienil}fenil)bis[4-(hekziloksi)fenil]amin ¹H NMR spektrumu.



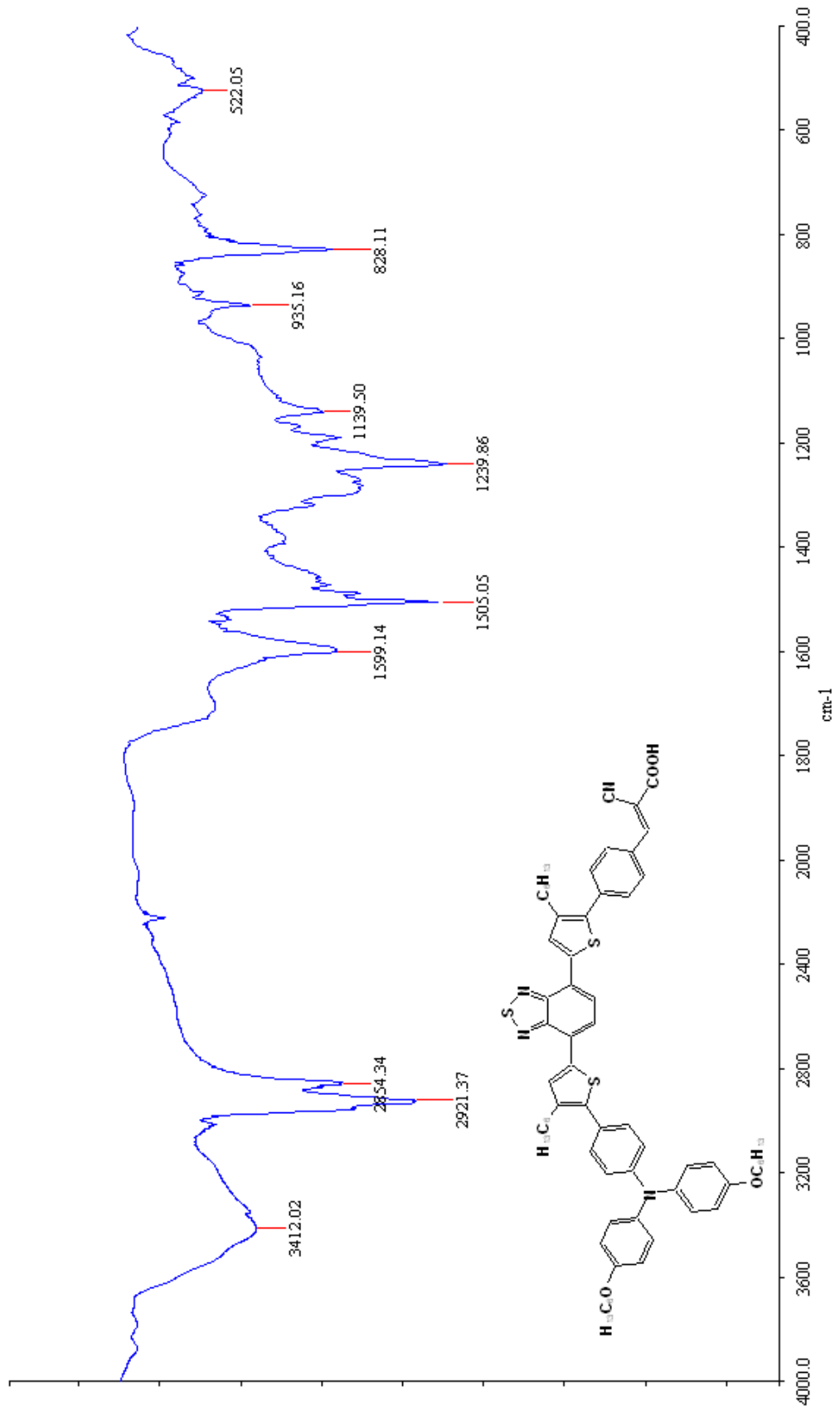
Ek 8. (4-{5-[7-(5-bromo-4-hekzil-2-tienil)-2,1,3-benzotiyodiazol-4-il]-3-hekzil-2-tienil}fenil)bis[4-(hekziloksi)fenil]amin ^{13}C NMR spektrumu.



Ek 11. 5'-{7-[5-(4-{bis[4-(heksiloksi)fenil]amino}fenil)-4-heksil-2-tienil]-2,1,3-benzotiyodiazol-4-il}-3'-heksil-2,2'-bitiyofen-5-karbaldehit ¹H NMR spektrumu.



Ek 13. (2E)-3-[4-(5-{7-[5-(4-{bis[4-(heksiloksi)fenil]amino}fenil)-4-heksil-2-tienil]-2,1,3-benzotiyodiazol-4-il}-3-heksil-2-tienil)fenil]-2-siyanoakrilik asit (MZ255) IR spektrumu.



Ek 14. (2Z)-3-(5'-{7-[5-(4-{bis[4-(heksiloksi)fenil]amino}fenil)-4-heksil-2-tienil]-2,1,3-benzotiyodiazol-4-il}-3'-heksil-2,2'-bitien-5-il)-2-izosiyanoakrilik asit (MZ-259) IR spektrumu.

