

**T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**METAL İÇERMİYEN SENTETİK VE TİCARİ BOYALARIN  
GÜNEŞ HÜCRELERİNDE ORTAK DUYARLAŞTIRICI OLARAK  
KULLANIMININ ARASTIRILMASI**

**DOKTORA TEZİ**

**Merve GEZGİN**

**Kimya Anabilim Dalı**

**SUBAT 2024**



T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

METAL İÇERMİYEN SENTETİK VE TİCARİ BOYALARIN  
GÜNEŞ HÜCRELERİNDE ORTAK DUYARLAŞTIRICI OLARAK  
KULLANIMININ ARASTIRILMASI

DOKTORA TEZİ

Merve GEZGİN

Kimya Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Mehmet NEBİOĞLU

ŞUBAT 2024



Merve GEZGİN tarafından hazırlanan “Metal İçermeyen Sentetik ve Ticari Boyaların Güneş Hücrelerinde Ortak Duyarlaştırıcı Olarak Kullanımının Araştırılması” adlı tez çalışması 21.02.2024 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği/oy çokluğu ile Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim YÖK 100/2000 Öncelikli Alan Programı Akıllı ve Yenilikçi Malzemeler alanında Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

### **Tez Jürisi**

- Jüri Başkanı :** **Prof. Dr. Mehmet NEBİOĞLU (Danışman)**.....  
Sakarya Üniversitesi
- Jüri Üyesi :** **Prof. Dr. İlkay ŞİŞMAN** .....  
Sakarya Üniversitesi
- Jüri Üyesi :** **Prof. Dr. Davut AVCI** .....  
Sakarya Üniversitesi
- Jüri Üyesi :** **Prof. Dr. Mustafa CAN** .....  
Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi
- Jüri Üyesi :** **Doç. Dr. Hilal GÜNSEL** .....  
Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi



## **ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ**

Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Eğitim-Öğretim Yönetmeliğine ve Yükseköğretim Kurumları Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiği Yönergesine uygun olarak hazırlamış olduğum “METAL İÇERMEYEN SENTETİK VE TİCARİ BOYALARIN GÜNEŞ HÜCRELERİNDE ORTAK DUYARLAŞTIRICI OLARAK KULLANIMININ ARAŞTIRILMASI” başlıklı tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın tüm aşamalarında yukarıda belirtilen yönetmelik ve yönergeye uygun davrandığımı, tezin içerdiği yenilik ve sonuçları başka bir yerden almadığımı, tezde kullandığım eserleri usulüne göre kaynak olarak gösterdiğimi, bu tezi başka bir bilim kuruluna akademik amaç ve unvan almak amacıyla vermediğimi ve 20.04.2016 tarihli Resmi Gazete’de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince Sakarya Üniversitesi’nin aboneli olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Enstitü tarafından belirlenmiş ölçütlere uygun rapor alındığını, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun ortaya çıkması halinde doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi beyan ederim.

(21/02/2024).

(imza)

Merve GEZGİN





*Sevgili Eşim Umut ve Oğlum Ayaz Efe'ye...*



## TEŞEKKÜR

Doktora eğitimimi bitirmemin mutluluğu içerisindeyim. Bana desteği olan herkese buradan teşekkürlerimi sunmak istiyorum.

Eğitimim süresince gerek bilgilendirme noktalarında gerek araştırma alanlarında her türlü yardımda bulunan, yönlendiren ve öğreten, sabırla dinleyen sevgili danışmanım Sayın Prof. Dr. Mehmet NEBİOĞLU'na sonsuz teşekkür ve saygılarımı sunmak istiyorum. Sizden öğreneceğim daha çok şey vardı.

Doktora tez konum ile ilgili bir çok farklı çalışmalarını benimle paylaşan ve anlatan Sayın Prof. Dr. İlkey ŞİŞMAN'a teşekkür eder, saygılarımı sunarım.

Desteğini ve sevgisini her zaman gösteren durmak istediğimde devam etmemi sağlayan sevgili eşim Umur GezgİN'e teşekkürlerimi sunarım.

Doktora başlamanın konusunda teşvik eden ve okuma yaşının olmadığı düşüncesiyle yaşayan Sayın Ergün ÖZKAN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ve sevgili aileme bana kalben verdikleri destekten dolayı teşekkürlerimi sunarım.

Doktora çalışmalarımın bana yardımcı olan sevgili arkadaşım Saadet SEVİNDİK'e teşekkürlerimi sunarım.

Doktora sürecimde 4 yıl boyunca YÖK 100/2000 Öncelikli Alanlar-Akıllı ve Yenilikçi Alanlar Doktora Bursiyeri olarak destek aldığım Sayın YÖK'e teşekkür eder, saygılarımı sunarım.

Doktora sürecimde 4 yıl boyunca TÜBİTAK 2211/A Programı Genel Doktora Bursiyeri olarak destek aldığım Sayın TÜBİTAK'a teşekkür eder, saygılarımı sunarım.

Doktora sürecimde 4 ay boyunca bursiyer olarak destek aldığım (Proje No: 2023-19-44-94) Sakarya Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAPK) Komisyon Başkanlığı'na teşekkür eder, saygılarımı sunarım.

Merve GEZGİN



## İÇİNDEKİLER

### Sayfa

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ .....	v
TEŞEKKÜR .....	ix
İÇİNDEKİLER .....	xi
KISALTMALAR .....	xiii
SİMGELER .....	xv
TABLOLİSTESİ .....	xvii
ŞEKİL LİSTESİ .....	xix
ÖZET .....	xxi
SUMMARY .....	xxv
<b>1. GİRİŞ .....</b>	<b>1</b>
<b>2. GENEL BİLGİLER .....</b>	<b>9</b>
2.1. Güneş Enerjisi ve Önemi .....	9
2.2. Boya Duyarlı Güneş Hücreleri .....	13
2.3. Boya Duyarlı Güneş Hücreleri Temel İşleyiş Adımları ve Bileşenleri .....	14
2.3.1. Saydam iletken oksit (flor katkılı kalay oksit) ile kaplanmış mekanik yapı (Anot) .....	14
2.3.2. Karşıt elektrot (Katot) .....	16
2.3.3. Duyarlaştırıcı (Boya) .....	16
2.3.3.1. Metal kompleks boyalar .....	17
2.3.3.2. Metal içermeyen boyalar .....	19
2.3.3.3. Doğal boyalar .....	22
2.3.3.4. Mordant boyalar .....	25
2.3.3.5. Kuantum-noktalı boyalar .....	25
2.3.3.6. Perovskit bazlı boyalar .....	27
2.3.4. Elektrolitler .....	27
2.3.5. Ortak adsorban etkisi .....	28
2.3.6. Ortak duyarlaşma çalışması .....	31
2.4. Boya Duyarlı Güneş Hücreleri Çalışma Prensibi .....	35
2.5. Boya Duyarlı Güneş Hücrelerinin Karakterizasyon Parametreleri .....	36
2.5.1. Açık devre voltajı ( $V_{oc}$ ) .....	37
2.5.2. Kısa devre akım yoğunluğu ( $J_{sc}$ ) .....	38
2.5.3. Doluluk faktörü (FF) .....	38
2.5.4. Enerji dönüşümü verimi ( $\eta$ ) .....	39
<b>3. MATERYAL VE METOT .....</b>	<b>41</b>
3.1. Materyal .....	41
3.2. Kullanılan Cihazlar .....	41
3.3. Boya Duyarlı Güneş Hücreleri Hazırlanışı ve Karakterizasyonu .....	42
3.4. Boya Duyarlı Güneş Hücrelerinde Kullanılan Boya Bileşiklerinin Sentezi ...	43
3.4.1. Yöntem A: ((2-etilhekzil)oksi)-4-iyodobenzen bileşiğinin sentezi .....	43
3.4.2. Yöntem B: 4-bromo- <i>N,N</i> -bis(4-((2-etilhekzil)oksi)fenil)anilin bileşiğinin sentezi .....	44

3.4.3. Yöntem C: (4-(bis(4-((2-etilhekzil)oksi)fenil)amino)fenil)boronik asit bileşiğinin sentezi .....	45
3.4.4. Yöntem D: bis(4-bromofenil)amin bileşiğinin sentezi .....	45
3.4.5. Yöntem E: 7-dibromo-9-propilakridin bileşiğinin sentezi .....	46
3.4.6. Yöntem F: 4-(7-bromo-9-propilakridin-2-il)- <i>N,N</i> -bis(4-((2-etilhekzil)oksi)fenil)anilin bileşiğinin sentezi .....	46
3.4.7. Yöntem G: 4-(7-(4-(bis(4-((2-etilhekzil)oksi)fenil)amino)fenil)-9-propilakridin-2-il)benzaldehit bileşiğinin sentezi .....	47
3.4.8. Yöntem H: 3-(4-(7-(4-(bis(4-((2-etilhekzil)oksi)fenil)amino)fenil)-9-propilakridin-2-il)fenil)-2-siyanoakrilik asit (BIM33) bileşiğinin sentezi .....	48
<b>4. DENEYSEL BULGULAR.....</b>	<b>49</b>
4.1. Sentez .....	49
4.1.1. (2-etilhekzil)oksi-4-iyodobenzen (1) bileşiği .....	49
4.1.2. 4-bromo- <i>N,N</i> -bis(4-((2-etilhekzil)oksi)fenil)anilin (2) bileşiği .....	50
4.1.3. (4-(bis(4-((2-etilhekzil)oksi)fenil)amino)fenil)boronik asit (3) bileşiği ...	50
4.1.4. bis(4-bromofenil)amin (4) bileşiği .....	51
4.1.5. 2,7-dibromo-9-propilakridin (5) bileşiği .....	51
4.1.6. 4-(7-bromo-9-propilakridin-2-il)- <i>N,N</i> -bis(4-((2-etilhekzil)oksi)fenil)anilin (6) bileşiği .....	52
4.1.7. 4-(7-(4-(bis(4-((2-etilhekzil)oksi)fenil)amino)fenil)-9-propilakridin-2-il)benzaldehit (7) bileşiği .....	53
4.1.8. 3-(4-(7-(4-(bis(4-((2-etilhekzil)oksi)fenil)amino)fenil)-9-propilakridin-2-il)fenil)-2-siyanoakrilik asit (BIM33) bileşiği .....	54
4.2. Boya Duyarlı Güneş Hücrelerinde Ortak Duyarlaşma Çalışması Yöntemleri	55
4.2.1. Karışım (kokteyl) yöntemi ile uygulanan ortak duyarlaşma çalışması .....	55
4.2.2. Sıralı olarak uygulanan ortak duyarlaşma çalışması .....	55
<b>5. DENEYSEL SONUÇLAR.....</b>	<b>57</b>
5.1. BIM33 Boyası ile Boya Duyarlı Güneş Hücreleri Çalışması .....	57
5.1.1. BIM33 boyasına ait UV ölçümleri .....	58
5.1.2. BIM33 boyasına ait CV ölçümü .....	59
5.1.3. BIM33 boyasına ait <i>J-V</i> ölçümü .....	61
5.1.3.1. BIM33 boyası ile uygun çözücü belirleme çalışmaları .....	61
5.1.3.2. BIM33 boyası ile uygun süre belirleme çalışmaları .....	61
5.1.3.3. BIM33 boyası ile TiO <sub>2</sub> türü belirleme çalışmaları .....	62
5.1.4. BIM33 boyası ile co-adsorban çalışması .....	65
5.2. BIM33 ve D205 Boyaları ile Ortak Duyarlaşma Çalışması .....	66
5.3. BIM33 ve RK1 Boyaları ile Ortak Duyarlaşma Çalışması .....	71
5.4. BIM33 ve N719 Boyaları ile Ortak Duyarlaşma Çalışması .....	73
<b>6. SONUÇ ve ÖNERİLER.....</b>	<b>77</b>
<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>81</b>
<b>EKLER .....</b>	<b>95</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>109</b>

## KISALTMALAR

<b>A</b>	: Akseptör
<b>B</b>	: Boya
<b>BDGH</b>	: Boya Duyarlı Güneş Hücreleri
<b>CDCA</b>	: Kenodeoksikolik Asit
<b>CN<sup>-</sup></b>	: Siyanür
<b>COOH</b>	: Karboksilik asit
<b>CV</b>	: Dönüşümlü voltametri
<b>d</b>	: Dublet
<b>D</b>	: Donör
<b>DCM</b>	: Diklormetan
<b>DMSO</b>	: Dimetil sülfoksit
<b>EIS</b>	: Elektrokimyasal impedans spektroskopisi
<b>Ek</b>	: Eşdeğer
<b>E.N.</b>	: Erime noktası
<b>EtOH</b>	: Etilalkol
<b>F</b>	: Flor
<b>FTO</b>	: Flor katkılı kalay oksit
<b>HOMO</b>	: En yüksek enerjili dolu molekül orbitali
<b>HRMS</b>	: Yüksek Çözünürlüklü Kütle Spektrometresi
<b>IB</b>	: İletkenlik bandı
<b>ICT</b>	: Molekül içi yük transferi
<b>In<sub>2</sub>O</b>	: İndiyum oksit
<b>IPCE</b>	: Akım dönüşüm verimliliği
<b>IR</b>	: Kızılötesi
<b>ITO</b>	: İndiyum katkılı kalay oksit
<b>J-V</b>	: Akım yoğunluğu-voltaj
<b>K.N.</b>	: Kaynama noktası
<b>LUMO</b>	: En düşük enerjili boş molekül orbitali
<b>m</b>	: Multiplet
<b>NaOH</b>	: Sodyum hidroksit

<b>NHE</b>	: Normal hidrojen elektrodu
<b>NMR</b>	: Nükleer manyetik rezonans
<b>PCE</b>	: Güç dönüşüm verimliliği
<b>PV</b>	: Fotovoltaik
<b>Pt</b>	: Platin
<b>SnO<sub>2</sub></b>	: Kalay dioksit
<b>t</b>	: Triplet
<b>TBAPF<sub>6</sub></b>	: Tetrabütülamonyum heksafloro fosfat
<b>TCO</b>	: Geçirgen iletken oksit tabaka ile kaplı cam
<b>THF</b>	: Tetrahidrofur
<b>TiCl<sub>4</sub></b>	: Titanyum Tetraklorür
<b>TiO<sub>2</sub></b>	: Titanyum dioksit
<b>TOP</b>	: Trioksilfosfin
<b>TPA</b>	: Trifenilamin
<b>TW</b>	: Terawatt
<b>UV</b>	: Ultraviyole
<b>V</b>	: Volt



## SİMGELER

$\alpha$	: Emilim katsayısı
<b>cm</b>	: Santimetre
<b>dk</b>	: Dakika
<b>eV</b>	: Enerji bandı
<b>E<sub>DB</sub></b>	: Değerlik bandı
<b>E<sub>f</sub></b>	: Fermi seviye
<b>E<sub>iB</sub></b>	: İletkenlik bandı
<b>FF</b>	: Doluluk faktörü
<b>Hz</b>	: Hertz
$\eta$	: Enerji dönüşüm verimi
<b>°C</b>	: Santigrat derece
<b>J</b>	: Etkileşme sabiti
<b>J<sub>sc</sub></b>	: Kısa devre akımı
<b>J<sub>maks.</sub></b>	: Maksimum akım
<b>mg</b>	: Miligram
<b>MHz</b>	: Megahertz
<b>mL</b>	: Mililitre
<b>mmol</b>	: Milimol
<b>nm</b>	: Nanometre
<b>sa</b>	: Saat
<b>sn</b>	: Saniye
$\lambda$	: Işın dalga boyu
<b>P<sub>g</sub></b>	: Gelen ışın şiddeti
<b>P<sub>maks.</sub></b>	: Gelen maksimum güç
<b>P<sub>T</sub></b>	: Maksimum teorik güç
<b>R<sub>s</sub></b>	: Seri direnç
<b>R<sub>sd</sub></b>	: Şönt direnci
<b>V<sub>maks.</sub></b>	: Maksimum voltaj
<b>V<sub>oc</sub></b>	: Açık devre voltajı



## TABLOLİSTESİ

### Sayfa

<b>Tablo 5.1</b> BIM33 boyası için alınan optik ve elektrokimyasal ölçümleri .....	60
<b>Tablo 5.2</b> BIM33 boyası için çözücü belirleme ve optimum süre çalışmaları akım yoğunluğu-voltaj ölçümleri sonuçları. ....	62
<b>Tablo 5.3</b> BIM33 boyası için uygulanan üç farklı TiO <sub>2</sub> türü ile elde edilen akım yoğunluğu-voltaj eğrisi sonuç tablosu .....	64
<b>Tablo 5.4</b> BIM33 boyası için farklı oranlarda uygulanan CDCA çalışması akım yoğunluğu-voltaj eğrisi sonuçları.....	65
<b>Tablo 5.5</b> D205 ve BIM33 boya ile yapılan sıralı-ortak duyarlaşma çalışması akım yoğunluğu-voltaj eğrisi sonuçları.....	67
<b>Tablo 5.6</b> RK1 ve BIM33 boya ile yapılan sıralı ortak duyarlaşma çalışması akım yoğunluğu-voltaj eğrisi sonuçları.....	73
<b>Tablo 5.7</b> N719 ve BIM33 boya ile yapılan ortak duyarlaşma çalışması akım yoğunluğu-voltaj eğrisi sonuçları.....	74
<b>Tablo 5.8</b> BIM33 boyası için uygulanan üç farklı TiO <sub>2</sub> türü ile elde edilen akım yoğunluğu-voltaj eğrisi sonuç tablosu.....	75



## ŞEKİL LİSTESİ

### Sayfa

Şekil 1.1. Bir boya duyarlı güneş hücresinin başlıca bileşenleri .....	3
Şekil 1.2. D- $\pi$ -A yapısına sahip boyaların tasarım şeması .....	5
Şekil 1.3. BIM33 kodlu boyanın moleküler yapısı .....	6
Şekil 1.4. D205, RK1 ve N719 kodlu referans boyalarının moleküler yapıları.....	7
Şekil 2.1. Standart güneş ışığı spektrumu.....	10
Şekil 2.2. Hava kitlesi şematik gösterimi .....	11
Şekil 2.3. Boya duyarlı güneş hücreleri çeşitleri .....	13
Şekil 2.4. Boya duyarlı güneş hücrelerinin genel yapısı ve şematik gösterimi .....	15
Şekil 2.5. Boya duyarlı güneş hücrelerinde kullanılan boya türlerine ait sistematik diyagram.....	17
Şekil 2.6. N749 ve N3 kodlu boyaların molekül yapıları .....	19
Şekil 2.7. D- $\pi$ -A (donör-pi-akseptör) boyasına ait işleyiş şeması .....	20
Şekil 2.8. Y123 kodlu boyanın molekül yapısı.....	21
Şekil 2.9. Porfirin, indolin ve kumarin kodlu boyaların molekül yapısı .....	22
Şekil 2.10. Klorofil a ve b boyalarının molekül yapısı .....	23
Şekil 2.11. Flavonoid boyasının molekül yapısı.....	24
Şekil 2.12. Antosiyanin boyası molekül yapısı.....	25
Şekil 2.13. Karoten boyası molekül yapısı .....	25
Şekil 2.14. Mordant boyası molekül yapısı .....	26
Şekil 2.15. Kuantum noktalı boya duyarlı güneş hücreleri genel yapısı ve işleyişi ..	26
Şekil 2.16. DCA ve CDCA adsorbanları molekül yapıları.....	28
Şekil 2.17. Z-907, OPA ve DPA kodlu boyaların molekül yapıları .....	29
Şekil 2.18. Y1A1 kodlu boyanın molekül yapısı.....	30
Şekil 2.19. ICZ-Br, ICZ-TPA ve ICZ-TMOP kodlu boyaların molekül yapıları .....	30
Şekil 2.20. (a) çoklu ortak duyarlaşma çalışmasının UV grafiği; (b) A ve B boyları kullanılarak yapılan karışım (i) ve sıralı (ii) ortak duyarlaşma çalışmaları temsili gösterimi.....	31
Şekil 2.21. D131 ve C106 kodlu boyaların molekül yapıları .....	32
Şekil 2.22. JD1 ve SPS-01 kodlu boyaların molekül yapıları.....	33
Şekil 2.23. SPS-02 ve SPS-03 kodlu boyaların molekül yapıları .....	33
Şekil 2.24. DM, DE ve DP kodlu boyaların molekül yapıları .....	33
Şekil 2.25. LD03 ve LD04 kodlu boyaların molekül yapıları .....	34
Şekil 2.26. PTZ2 ve PTZ3 kodlu boyaların molekül yapıları.....	34
Şekil 2.27. DBA-1, DBA-2 ve HD-2 kodlu boyaların molekül yapıları .....	35
Şekil 2.28. Tipik bir boya duyarlı güneş hücresinin akım-voltaj ( $J$ - $V$ ) grafiği.....	37
Şekil 3.1. Boya duyarlı güneş hücrelerinde sandviç tipi hücre örneği.....	43
Şekil 3.2. ((2-etilhekzil)oksi)-4-iyodobenzen bileşiğinin moleküler yapısı .....	43
Şekil 3.3. 4-bromo- $N,N$ -bis(4-((2-etilhekzil)oksi)fenil) anilin bileşiğinin moleküler yapısı.....	44
Şekil 3.4. (4-(bis(4-((2-etilhekzil)oksi)fenil)amino)fenil) boronik asit bileşiğinin moleküler yapısı .....	45

Şekil 3.5.	bis(4-bromofenil)amin bileşiğinin moleküler yapısı .....	45
Şekil 3.6.	2,7-dibromo-9-propilakridin bileşiğinin moleküler yapısı .....	46
Şekil 3.7.	4-(7-bromo-9-propilakridin-2-il)- <i>N,N</i> -bis(4-((2-etilhekzil)oksi)fenil) anilin bileşiğinin moleküler yapısı.....	46
Şekil 3.8.	4-(7-(4-(bis(4-((2-etilhekzil)oksi)fenil) amino) fenil)-9-propilakridin-2-il) benzaldehit bileşiğinin moleküler yapısı .....	47
Şekil 3.9.	3-(4-(7-(4-(bis(4-((2-etilhekzil)oksi)fenil) amino)fenil)-9-propilakridin-2-il)fenil)-2-siyanoakrilik asit (BIM33) bileşiğinin moleküler yapısı .....	48
Şekil 4.1.	((2-etilhekzil)oksi)-4-iyodobenzen bileşiğinin moleküler yapısı .....	49
Şekil 4.2.	4-bromo- <i>N,N</i> -bis(4-((2-etilhekzil)oksi)fenil) anilin bileşiğinin moleküler yapısı.....	50
Şekil 4.3.	(4-(bis(4-((2-etilhekzil)oksi)fenil) amino)fenil)boronik asit bileşiğinin moleküler yapısı.....	50
Şekil 4.4.	bis(4-bromofenil)amin bileşiğinin moleküler yapısı .....	51
Şekil 4.5.	2,7-dibromo-9-propilakridin bileşiğinin moleküler yapısı .....	51
Şekil 4.6.	4-(7-bromo-9-propilakridin-2-il)- <i>N,N</i> -bis(4-((2-etilhekzil)oksi)fenil) anilin bileşiğinin moleküler yapısı.....	52
Şekil 4.7.	4-(7-(4-(bis(4-((2-etilhekzil)oksi)fenil) amino) fenil)-9-propilakridin-2-il) benzaldehit bileşiğinin moleküler yapısı .....	53
Şekil 4.8.	3-(4-(7-(4-(bis(4-((2-etilhekzil)oksi)fenil) amino)fenil)-9-propilakridin-2-il)fenil)-2-siyanoakrilik asit (BIM33) bileşiğinin moleküler yapısı .....	54
Şekil 5.1.	BIM33 boyasına ait TiO <sub>2</sub> -UV eğrisi (siyah çizgi) ve EtOH:THF (4:1) içerisinde 5,0.10 <sup>-6</sup> M konsantrasyonunda hazırlanmış olan Solüsyon-UV eğrisi (kırmızı çizgi) .....	58
Şekil 5.2.	BIM33 boyasına ait EtOH:THF solüsyonu içerisinde hazırlanan 5 farklı konsantrasyonda yapılan molar absorptivite çalışmaları UV grafiği. Şekil içindeki grafik Q absorpsiyon bandını göstermektedir. ....	59
Şekil 5.3.	0,1 M TBABF <sub>4</sub> içeren DMSO çözeltilisindeki BIM33 boyasının dönüşümlü voltamogramı. ....	60
Şekil 5.4.	BIM33vboyası için kullanılan farklı çözücülere ait <i>J-V</i> eğrileri.....	62
Şekil 5.5.	BIM33 için alınan farklı TiO <sub>2</sub> türlerine ait <i>J-V</i> eğrileri. ....	64
Şekil 5.6.	BIM33 boyasına uygulanan farklı oranlardaki CDCA miktarlarına ait <i>J-V</i> eğrileri. ....	65
Şekil 5.7.	BIM33 ve D205 boya sıralı ortak-duyarlaşma çalışması <i>J-V</i> eğrileri ..	67
Şekil 5.8.	BIM33, D205 ve BIM33 + D205 boya sıralı-ortak duyarlaşma çalışması TiO <sub>2</sub> -UV eğrileri. ....	68
Şekil 5.9.	BIM33, D205 ve BIM33 + D205 boya sıralı-ortak duyarlaşma çalışması Solüsyon-UV eğrileri.....	68
Şekil 5.10.	BIM33, D205 ve BIM33 + D205 ortak duyarlaşma çalışması IPCE grafiği. ....	69
Şekil 5.11.	BIM33, D205 ve BIM33 + D205 ile duyarlaştırılan BDGH'lerin Nyquist (a) ve Bode (b) grafikleri.....	70

## METAL İÇERMEYEN SENTETİK VE TİCARİ BOYALARIN GÜNEŞ HÜCRELERİNDE ORTAK DUYARLAŞTIRICI OLARAK KULLANIMININ ARAŞTIRILMASI

### ÖZET

Artan nüfus artışı, gereksinim duyulan enerji miktarının yükselmesine sebep olmuştur. Geleneksel enerji kaynakları olan doğal gaz, kömür ve fosil yakıtların çevre üzerindeki olumsuz etkileri nedeniyle, dünya genelinde alternatif enerji kaynaklarına yönelme eğiliminde bir artış yaşanmaktadır. Ayrıca, fosil yakıt rezervlerinin hızla tükenmesi, dünya genelinde bir çok araştırmacı çevre dostu veya düşük kirlilikle ilişkilendirilen alternatif ve yenilenebilir enerji kaynaklarını araştırmanın önemini vurgulamaktadır.

Yenilenebilir enerji kaynakları, sürdürülebilir ve sonsuz bir enerji kaynağı olarak kabul edilebilir. Son yıllarda, bir çok ülkede elektrik, hava-su ısıtma/soğutma sistemleri ve ulaşım gibi temel evsel ihtiyaçlar, giderek artan oranda yenilenebilir enerji kaynakları tarafından karşılanmaktadır. Yenilenebilir enerji kaynakları arasında en önemlileri; rüzgar enerjisi, hidro enerji, gelgit enerjisi, jeotermal enerji ve biyokütle enerjisi şeklinde sıralanabilir.

REN21 (21. Yüzyıl için Yenilenebilir Enerji Politika Ağı) raporuna göre, 2015-2016 yıllarında dünya nüfusu tarafından tüketilen toplam enerjinin %19,3'ü yenilenebilir enerji kaynaklarından elde edilmiştir. Bu genel katkı, %8,9'u geleneksel biyokütle kaynaklarından, %4,2'si jeotermal ve güneş enerjisi kaynaklarından, %3,9'u hidroelektrik enerjiden ve geriye kalan %2,2'si rüzgar, güneş ve jeotermal kaynaklardan gelmektedir. Yenilenebilir enerji ile ilişkilendirilen yatırımlar ve işler her yıl artmaya devam etmekte, enerji üretiminin verimliliği ise maliyetin azalmasıyla birlikte artmaktadır. Rapor, bu yenilenebilir enerji kaynakları arasında erişilebilir, bol ve maliyeti olmayan güneş enerjisinin önemli bir rol oynadığını vurgulamaktadır [1].

Bu nedenle, daha önce belirtildiği gibi, güneş enerjisi, küresel enerji tüketim taleplerini karşılamak için olağanüstü bir kapasiteye, bol ve çevre dostu bir kaynağa sahiptir. Günde bir saat Dünya'ya ulaşan güneş enerjisi miktarı, insanların ihtiyacı olan bir yıllık toplam enerji miktarından daha fazladır. Ancak, bu enerjinin tamamını kullanmak zordur ve enerjiyi daha verimli bir şekilde elde etmek için kapsamlı araştırma çabalarına ihtiyaç vardır. Bolluğu ve verimliliği nedeniyle önemli bir yenilenebilir enerji kaynağı olmasına rağmen, güneş enerjisi üretiminin başlıca zorluklarından biri dalgalanma gösteren doğasıdır. Bu alandaki araştırmalar uzun yıllardır devam etmekte olup, fotovoltaiik (PV) cihazların temel prensiplerinin daha iyi anlaşılmasına katkıda bulunmuştur.

Fotovoltaiik sistemlerin temel prensibi, bir cam levhayı elektron iletkenliği sağlayan bir metal oksit, örneğin  $TiO_2$  ile kaplamak ve ardından  $TiO_2$  tabakasına bir duyarlaştırıcı boya uygulamaktır. Bu duyarlaştırıcı kaplamalar, fotovoltaiik ölçümler için kullanılır. Fotovoltaiik çalışmalarda kullanılan duyarlaştırıcı boyalar, maliyeti en

yüksek olan bileşenler olduğundan, bu maliyeti azaltmak kritik bir öneme sahiptir. Duyarlaştırıcı boyaların temel görevi, güneşten gelen fotonları absorbe ederek elektron uyarımını sağlamak ve ardından uyarılmış elektronların yarı-iletkenin iletim bandına transferini kolaylaştırmaktır. Boya Duyarlı Güneş Hücreleri'nde kullanılan boyalar; organometalik boyalar, metal içeren boyalar, doğal boyalar, mordant boyalar, kuantum-noktalı boyalar ve perovskit tabanlı boyalar gibi temel başlıklar altında kategorize edilebilir.

Metal içermeyen organik boyalar genellikle bir elektron donörü (D), bir  $\pi$ -konjugasyon köprüsü ve bir elektron alıcısına (A) sahip olacak şekilde tasarlanmıştır. D- $\pi$ -A yapısı itme-çekme konfigürasyonuna sahiptir. Donör ve akseptör arasındaki fotoindüklenmiş molekül içi elektron transferi,  $\pi$ -elektron köprüsünün iletim hızı ile akseptöre iletilir, bu da önemli bir fotovoltaj verimliliği (PCE) üretebilir. HOMO seviyesi, donör ve  $\pi$ -konjuge bağı ile ilişkilendirilebilir; LUMO seviyesi ise elektron alıcısına bağlıdır ve bu nedenle yüksek hücre verimi elde edebilmek için hassas bir şekilde ayarlanabilir. Donör grupları olarak; fenilamin, aminokumarin, indolin, (difloronil) TPA ve karbazol gibi elektronca zengin gruplardan seçilir.  $\pi$ -konjugeli gruplar; tiyofenler, polienler ve benzotiyadiazol gibi elektron iletimi kuvvetli gruplardan seçilir. Elektron alıcı grup olarak siyanoakrilik asit, rodaminler ve piridinler tercih edilir.

Bu çalışmada, donör- $\pi$ -akseptör (D- $\pi$ -A) (BIM33) yapılı, metal içermeyen bir boya molekülünün sentezi gerçekleştirilmiş ve fotovoltaj incelemeler yapılmıştır. Molekül, donör olarak trifenilamin grubunu,  $\pi$ -köprüsü olarak akrinin grubunu ve akseptör olarak siyanoakrilik asit gruplarını içermektedir. Daha önce D- $\pi$ -A yapılı bir boyada akrinin grubu içeren boya sentezi gerçekleştirilmemiştir. Bu çalışma ile yeni bir boya sentezlenmiştir. Sentezlenen BIM33 kodlu boyayla yapılan ilk çalışmada, yapı karakterizasyonu için  $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$  NMR ve Yüksek Çözünürlüklü Kütle Spektrometresi (HRMS) yöntemleri kullanılarak karakterizasyon parametreleri gerçekleştirilmiştir. İkinci aşamada, UV-vis ve dönüşümlü voltajometri (CV) yöntemleri kullanılarak teorik ve elektrokimyasal özellikler karakterize edilmiştir. Daha sonra, bu duyarlaştırıcıyla üretilen boya duyarlı güneş hücrelerinin akım yoğunluğu-voltaj ( $J$ - $V$ ) ölçümleri ve güneş ışığı altında ( $100 \text{ mW cm}^{-2}$ ) elde edilen foton oranına göre akım dönüşüm verimliliği (IPCE) özellikleri incelenmiştir. Ara yüzey yük transfer süreçleri, elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) yöntemi kullanılarak belirlenmiştir.

Sentezlenen BIM33 boyası için uygun çözücü, optimum süre ve maksimum verim için optimizasyon çalışmaları yapılmıştır. EtOH ve THF çözücüleri kullanılarak, boya için uygun çözücü ve oranları belirlenmiştir. T/SP, R/SP ve D/SP kodlu üç farklı yarı iletken ile boyanın en iyi hücre verimliliği sağladığı  $\text{TiO}_2$  türü belirlenmiştir. Yapılan her çalışma için ayrı ayrı akım yoğunluğu-voltaj eğrileri alınıp, kaydedilmiştir. Bu çalışma sonununda akım yoğunluğu-voltaj eğrisi değerlerine göre;  $V_{oc}$  0,603 V,  $J_{sc}$  8,81  $\text{mA.cm}^{-2}$ , FF 0,60 ve PCE değeri %3,18 olarak elde edilmiştir. Daha sonra boya üzerinde ortak-adsorban (CDCA) çalışması yapılmıştır. Boya agregasyonunu önlemek için yapılan bu çalışma; düşük konsantrasyondan başlanarak maksimum hücre verimliliğinin elde edildiği değere kadar konsantrasyon artırılarak uygulanmıştır. 3 mM konsantrasyonda hazırlanan CDCA ile akım yoğunluğu-voltaj eğrisi değerlerine göre;  $V_{oc}$  0,622 V,  $J_{sc}$  9,74  $\text{mA.cm}^{-2}$ , FF 0,70 ve PCE % 4,22 şeklinde yükselme göstermiştir. BIM33 boyasının mevcut veriminin CDCA kullanımı ile hücre verimliliğinde artış gözlenmesi ile, boyanın yapı olarak agregasyona müsait olduğu ve  $\text{TiO}_2$  yüzeyine yığılma şeklinde



kaplandığı görülmüştür. CDCA kullanımını bu yığılmayı düzenli istiflenme şeklinde yenileyerek boya içerisindeki elektron akışının düzenli bir şekilde gerçekleşmesini sağlamıştır.

BIM33 boyası için katı-UV ( $\text{TiO}_2$ -UV) ve solüsyon-UV ölçümleri alınmıştır. Elde edilen absorptans-dalgaboyu grafiğine göre;  $\text{TiO}_2$ -UV için 409,5 nm ve 523 nm, solüsyon-UV için 371 nm ve 444 nm olan iki farklı dalgaboyunda maksimum absorptans piki vermiştir. Solüsyon-UV ile elde edilen dalgaboyları  $\text{TiO}_2$ -UV'ye göre sağa yani kırmızı alana kayma göstermiştir.

BIM33 boyası ile CV çalışması yapılmıştır. Referans olarak ferrosen kullanılmıştır. Çözücü olarak DMSO kullanılmıştır. Bu çalışma sonucunda boyanın HOMO'su -0,98 V ve LUMO'su 1,48 V olarak ölçülmüştür. CV analizinde boyanın  $\text{TiO}_2$ 'nin iletkenlik bandından daha düşük olması istenir. Bu da boyadan elektron akışının kolay bir şekilde gerçekleştirmesini sağlar. BIM33 boyasının HOMO değerinin, -0,5 V olan  $\text{TiO}_2$ 'nin HOMO değerinden daha düşük olması ile bu çalışmanın uygulanabilirliği görülmüştür.

BIM33 boyasının mevcut hücre verimliliğinin yükseltmek amacıyla ortak duyarlaşma çalışması yapılmıştır. D205, RK1 ve N719 gibi ticari amaçla üretilip satılan üç farklı referans boya kullanılarak sıralı ortak duyarlaşma ve karışım halinde uygulanan ortak duyarlaşma şeklinde gerçekleştirilebilen iki farklı ortak duyarlaşma çalışması gerçekleştirilmiştir. BIM33 ve RK1 boya ile sıralı ortak duyarlaşma çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Mevcut hücre verimliliği  $V_{oc}$  0,686 V,  $J_{sc}$  19,49  $\text{mA.cm}^{-2}$ , FF 0,62 ve PCE % 8,25 olan RK1 boyası ile yapılan çalışma sonucunda maksimum hücre verimliliği  $V_{oc}$  0,654 V,  $J_{sc}$  19,13  $\text{mA.cm}^{-2}$ , FF 0,65 ve PCE % 8,09 olarak elde edilmiştir. Daha sonra BIM33 ve N719 boya ile hem sıralı hem de karışım halinde uygulanan ortak duyarlaşma çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Mevcut hücre verimliliği  $V_{oc}$  0,708 V,  $J_{sc}$  15,23  $\text{mA.cm}^{-2}$ , FF 0,64 ve PCE % 6,90 olan N719 boyası ile yapılan karışım halinde uygulanan ortak duyarlaşma çalışması sonucunda maksimum hücre verimliliği  $V_{oc}$  0,645 V,  $J_{sc}$  14,68  $\text{mA.cm}^{-2}$ , FF 0,60 ve PCE % 5,68 olarak elde edilmiştir. Daha sonra uygulanan sıralı ortak duyarlaşma çalışması sonucunda elde edilen maksimum hücre verimliliği  $V_{oc}$  0,606 V,  $J_{sc}$  15,42  $\text{mA.cm}^{-2}$ , FF 0,58 ve PCE % 5,39 olarak ölçülmüştür. Son olarak BIM33 ve D205 boya ile sıralı ortak duyarlaşma çalışması gerçekleştirilmiştir. Mevcut hücre verimliliği  $V_{oc}$  0,665 V,  $J_{sc}$  11,65  $\text{mA.cm}^{-2}$ , FF 0,68 ve PCE % 5,29 olan D205 boyası ile yapılan sıralı ortak duyarlaşma çalışması sonucunda maksimum hücre verimliliği  $V_{oc}$  0,662 V,  $J_{sc}$  17,02  $\text{mA.cm}^{-2}$ , FF 0,61 ve PCE % 6,87 olarak elde edilmiştir.

Bu sonuçlar neticesinde BIM33 kodlu D- $\pi$ -A yapılı metal içermeyen yeni sentezlenmiş bir boya ile boya duyarlı güneş hücrelerinde elde edilen mevcut hücre verimliliğinden daha yüksek bir hücre verimliliği elde edilmiştir. Elde edilen değerlere bakıldığında hem BIM33 boyasının hem de D205 boyasının mevcut verimliliğinden daha yüksek olan % 6,87 değeri elde edilmiştir.



# **RESEARCH ON THE USE OF METAL-FREE SYNTHETIC AND COMMERCIAL DYES AS CO-SENSITIZERS IN SOLAR CELLS**

## **SUMMARY**

The increasing population growth has led to a rise in the demand for energy. Due to the adverse effects of traditional energy sources such as natural gas, coal, and fossil fuels on the environment, there has been an increasing shift towards alternative energy sources around the world. Furthermore, the rapid depletion of fossil fuel reserves has underscored the importance of researching alternative and renewable energy sources that are environmentally friendly or associated with low pollution levels for many researchers worldwide.

Renewable energy sources can be considered both as sustainable and as an infinite source of energy. In recent years, essential household demands in many countries, such as electricity, heating/cooling systems for air and water, and transportation, are increasingly being met by renewable energy sources. The most significant renewable energy sources include wind energy, hydro energy, tidal energy, geothermal energy, and biomass energy.

According to the REN21 (Renewable Energy Policy Network for the 21st Century) report, 19.3% of the total energy consumed by the global population in the years 2015-2016 was derived from renewable energy sources. This overall contribution was divided into 8.9% from traditional biomass sources, 4.2% from geothermal and solar energy sources, 3.9% from hydroelectric power, and the remaining 2.2% from wind, solar, and geothermal sources. Investments and jobs associated with renewable energy continue to increase each year, and the efficiency of energy production is also on the rise, accompanied by a decrease in costs. The report emphasizes that solar energy, which is accessible, abundant, and cost-effective, plays a significant role among these renewable energy sources [1].

Therefore, as previously mentioned, solar energy provides an extraordinary capacity, abundant, and environmentally friendly resource to meet global energy consumption demands. In fact, the amount of solar energy reaching the Earth in one hour exceeds humanity's total annual energy needs. However, harnessing all this energy is challenging, and comprehensive research efforts are needed to obtain energy more efficiently. Despite being a significant renewable energy source due to its abundance and efficiency, one of the primary challenges in solar energy production is its fluctuating nature. Research in this field has been ongoing for many years, contributing to a better understanding of the principles underlying photovoltaic devices.

The fundamental principle of photovoltaic systems involves coating a glass sheet with a metal oxide, such as  $\text{TiO}_2$ , which provides electron conductivity, and then applying a sensitizing dye onto the  $\text{TiO}_2$  layer. These sensitizing coatings are used for photovoltaic measurements. In photovoltaic studies, the sensitizing dyes used are the most costly components, making it crucial to reduce this cost. The primary

function of sensitizing dyes is to absorb photons from sunlight, inducing electron excitation, and subsequently facilitating the transfer of excited electrons to the semiconductor's conduction band. Types of dyes used in Dye-Sensitized Solar Cells (DSSCs) can be categorized under fundamental headings such as organometallic dyes, metal-containing dyes, natural dyes, mordant dyes, quantum-dot dyes, and perovskite-based dyes.

Metal-free organic dyes are typically designed with an electron donor (D), a  $\pi$ -conjugation bridge, and an electron acceptor (A). The D- $\pi$ -A structure has a push-pull configuration. Photo-induced intramolecular electron transfer between the donor and acceptor is transmitted to the acceptor through the  $\pi$ -electron bridge, thereby achieving significant photovoltaic efficiency (PCE). The HOMO level is associated with the donor and  $\pi$ -conjugate bond, while the LUMO level is connected to the electron acceptor, and can be finely tuned for high cell efficiency. Electron-rich groups such as phenylamine, aminocoumarin, indoline, (di-fluoronil) TPA, and carbazole are chosen as donor groups.  $\pi$ -conjugated groups such as thiophenes, polyenes, and benzothiadiazole are selected for strong electron transmission. Electron acceptor groups such as cyanoacrylic acid, rhodamines, and pyridines are preferred.

In this study, a metal-free dye molecule with a donor- $\pi$ -acceptor (D- $\pi$ -A) structure named BIM33 was synthesized, and photovoltaic examinations were conducted. The molecule contains tris(4-bromophenyl)amine as the donor, acridine as the  $\pi$ -bridge, and cyanoacrylic acid as the acceptor. The synthesis of a dye containing the acridine group in a D- $\pi$ -A structure has not been conducted before this study. Characterization parameters were achieved for BIM33 through  $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$  NMR, and High-Resolution Mass Spectrometry (HRMS) for structure characterization. The theoretical and electrochemical properties were characterized using UV-vis and cyclic voltammetry (CV) methods. Subsequently, the current density-voltage (J-V) measurements of the solar cells produced with this sensitizer and the efficiency characteristics based on the photon ratio obtained under sunlight ( $100 \text{ mW cm}^{-2}$ ) were examined. Surface charge transfer processes were determined using electrochemical impedance spectroscopy (EIS).

Optimization studies were conducted for the appropriate solvent, optimum duration, and maximum efficiency for the synthesized BIM33 dye. The best cell efficiency was determined for  $\text{TiO}_2$  types labeled T/SP, R/SP and D/SP. Current density-voltage curves were recorded for each study. The results indicated  $V_{oc}$  0.603 V,  $J_{sc}$   $8.81 \text{ mA.cm}^{-2}$ , FF 0.60, and PCE 3.18% for BIM33 dye. A co-adsorbent (CDCA) study was then conducted to prevent dye aggregation. The concentration of CDCA was increased from low to high to achieve the maximum cell efficiency. At a concentration of 3 mM, the current density-voltage curve values increased to  $V_{oc}$  0.622 V,  $J_{sc}$   $9.74 \text{ mA.cm}^{-2}$ , FF 0.70, and PCE 4.22%.

Solid-UV ( $\text{TiO}_2$ -UV) and solution-UV measurements were taken for the BIM33 dye. According to the obtained absorbance-wavelength graph,  $\text{TiO}_2$ -UV exhibited maximum absorbance peaks at two different wavelengths, 409.5 nm and 523 nm. Solution-UV displayed peaks at 371 nm and 444 nm, with a shift towards the red spectrum compared to  $\text{TiO}_2$ -UV.

A cyclic voltammetry (CV) study was conducted with the BIM33 dye using ferrocene as a reference and dimethyl sulfoxide (DMSO) as the solvent. The results revealed that the HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) of the dye was

measured at -0.98 V, and the LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) was measured at 1.48 V. In CV analysis, it is desirable for the dye to have a lower energy level than the conductivity band of TiO<sub>2</sub>. This ensures that the electron flow from the dye occurs easily. The applicability of this study was confirmed by observing that the HOMO value of the BIM33 dye is lower than the HOMO value of TiO<sub>2</sub>, which is -0.5 V.

In order to enhance the current cell efficiency of the BIM33 dye, a co-sensitization study was conducted using three different commercially produced and sold reference dyes: D205, RK1, and N719. Two different co-sensitization approaches were employed: sequential co-sensitization and mixed co-sensitization. The BIM33 and RK1 dyes were subjected to sequential co-sensitization studies. In the study conducted with the RK1 dye, which had a current cell efficiency of  $V_{oc}$  0.686 V,  $J_{sc}$  19.49 mA.cm<sup>-2</sup>, FF 0.62, and PCE 8.25%, the maximum cell efficiency was achieved with  $V_{oc}$  0.654 V,  $J_{sc}$  19.13 mA.cm<sup>-2</sup>, FF 0.65, and PCE 8.09%. Subsequently, co-sensitization studies were conducted with both BIM33 and N719 dyes, in both sequential and mixed modes. In the mixed co-sensitization study with the N719 dye, which had a current cell efficiency of  $V_{oc}$  0.708 V,  $J_{sc}$  15.23 mA.cm<sup>-2</sup>, FF 0.64, and PCE 6.90%, the maximum cell efficiency was obtained with  $V_{oc}$  0.645 V,  $J_{sc}$  14.68 mA.cm<sup>-2</sup>, FF 0.60, and PCE 5.68%. The sequential co-sensitization study resulted in a maximum cell efficiency of  $V_{oc}$  0.606 V,  $J_{sc}$  15.42 mA.cm<sup>-2</sup>, FF 0.58, and PCE 5.39%. Finally, sequential co-sensitization was conducted with BIM33 and D205 dyes. In the study conducted with the D205 dye, which had a current cell efficiency of  $V_{oc}$  0.665 V,  $J_{sc}$  11.65 mA.cm<sup>-2</sup>, FF 0.68, and PCE 5.29%, the maximum cell efficiency was achieved with  $V_{oc}$  0.662 V,  $J_{sc}$  17.02 mA.cm<sup>-2</sup>, FF 0.61, and PCE 6.87%.

These results indicate that a higher cell efficiency was achieved in dye-sensitized solar cells using the newly synthesized BIM33 dye, surpassing the current efficiency of both BIM33 and D205 dyes.



## 1. GİRİŞ

İleri teknolojide artan rekabet, sanayileşme, kentleşme, teknolojiye olan bağımlılıktaki artış ile enerji, insan hayatında hayati bir noktaya ulaşmıştır [2]. Sanayileşmenin artışı ile enerjinin büyük bir kısmını oluşturan yenilenemeyen enerji kaynakları olan petrol ve kömür kullanımında artış görülmüştür. Enerjiye olan talep artışı ile bu kaynakların tükenmeye devam etmektedir, bu sebeple bilim adamları gelecek için yenilenebilir enerji kaynakları potansiyellerini araştırmaktadırlar. Son zamanlarda yenilenemeyen enerji kaynaklarının kullanımı ile biriken fosil yakıtlarının miktarında beklenenden daha fazla artış olduğu görülmüştür. Bu artış ile insanlar, daha temiz ve sürdürülebilir enerji kaynaklarının arayışı içine girmişlerdir [3]. Bu noktada Güneş, oldukça fazla ve ulaşılabilir bir enerji kaynağı olarak oldukça ilgi çekici potansiyel bir enerji kaynağına dönüşmüştür [4].

Güneş enerjisi; temiz, güvenli, ucuz ve güvenilir bir enerji kaynağı olarak farklı formlara dönüşümü bilimsel araştırmaların merkezi haline gelmiştir. Eğer teknolojilerin geliştirilmesinde etkili bir şekilde kullanılırsa, şuan yaşanan enerji krizine oldukça önemli bir çözüm olabileceği düşünülmüştür.

Güneş hücreleri genelde performansa, ham maddenin miktarına ve maliyetine göre üç nesilde sınıflandırılmaktadır.

Birinci nesil güneş hücreleri, en eski ve ticari olarak yaygın olarak kullanılan fotovoltaiik teknolojidir. Genellikle monokristalin veya polikristalin silikon içerirler. Birinci nesil güneş hücrelerinin üretim maliyetinin yüksek olmasının yanında verimlilikleri oldukça düşüktür. Silikon güneş hücreleri ile yaklaşık %25 verime ulaşılmıştır. Bu da yüksek maliyet düşük verim elde edilmesinden dolayı tercih edilmeyen bir sistem olmuştur [5]. Bu maliyeti azaltmak amacıyla, daha az malzeme yoğunluğuna sahip ve maliyeti daha düşük olan ikinci nesil güneş hücreleri geliştirilmiştir [6].

Silikon güneş hücrelerine alternatif olarak, ikinci nesil güneş hücreleri geliştirilmiştir. İkinci nesil güneş hücreleri, bir veya daha fazla ince katmanlı yarı iletkenin cam, plastik veya metal gibi bir alt tabakaya yerleştirilmesiyle üretilmiştir.

Araştırmacılar tarafından oldukça ilgi çekici olmuştur. Ancak, birinci nesil güneş hücrelerinin verimi, ikinci nesil güneş hücrelerinden daha yüksek olarak belirlendiği için yeni arayışlar içerisine girilmiştir. (CIGS için %19,6, CdTe için %16,7) [7].

Üçüncü nesil güneş hücreleri, üretim maliyeti açısından önceki iki nesile göre önemli ölçüde daha verimlidir. Genellikle gelişmekte olan fotovoltaikler olarak adlandırılırlar. Bu teknolojiler arasında boya duyarlı güneş hücreleri (BDGH), organik güneş hücreleri (OGH), perovskit güneş hücreleri (PGH) ve kuantum-nokta güneş hücreleri (KNGH) bulunmaktadır. Bu teknolojiler ile düşük maliyetli üretim gereksinimleri karşılanmıştır.

1991 yılında O'Regan ve Gratzel tarafından üçüncü nesil güneş hücreleri ile yeni bir çalışma gerçekleştirilmiştir. Bu alışma ile nanokristalin kullanılarak %7,1 verimliliğe sahip boya duyarlı güneş hücreleri elde edilmiştir [8].

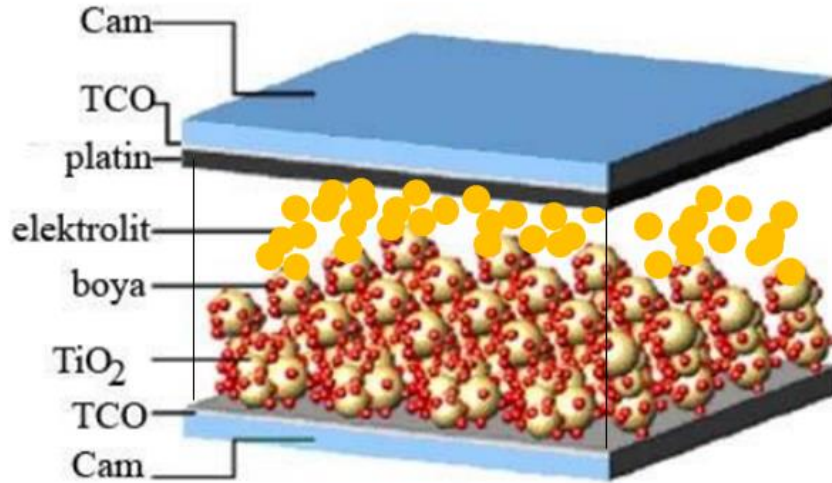
Boya duyarlı güneş hücreleri güneş ışığından bağımsız olarak aydınlatma ışığı altında ışığı elektrik enerjisine dönüştüren fotonik bir cihazdır ve geniş bant aralığına sahip yarı-iletken oksit ince film üzerine boya moleküllerinin kaplanması esasına dayanmaktadır. Boya duyarlı güneş hücreleri güneş ışığının açısal bağımlılığından etkilenmeyerek hem iç mekanda hem de dış mekanda diğer güneş hücrelerinden daha fazla enerji üretebilmektedir. Diğer Fotovoltaik (PV) hücreler gibi, binalara kolaylıkla entegre edilebilmektedir. Farklı boya seçimleri ile şeffaf hale getirilebilen tek güneş hücrelerinin BDGH olması onu bir ayrıcalık haline getirmektedir.

Boya duyarlı güneş hücreleri; herhangi bir boya ile modifiye edilmiş nanokristal yarı iletken bir film elektrotundan (anot), platin (Pt) kaplı karşıt elektrottan (katot) ve elektrotlar (anot ve katot) arasına konulan bir elektrolit çözeltisinden oluşmaktadır. Standart bir güneş hücrelerinin elektrotları, hücrenin birleştirildiği şeffaf iletken oksit (TCO) kaplı cam yüzeylerde hazırlanmaktadır. Kullanılan bu TCO akım toplayıcı olarak çalışmaktadır. İnce film fotovoltaik hücrelerde en sık kullanılan TCO'lar; Flor katkılı kalay oksit (FTO; SnO<sub>2</sub>: F) ve İndiyum kalay oksit (ITO; In<sub>2</sub>O: Sn) olanlardır. Nanoyapılı bir titanyum dioksit (TiO<sub>2</sub>) elektrodunun standart hazırlama prosedürüne göre; hazırlanan TiO<sub>2</sub> filminin 400–500°C'de kızdırma işleminin yapılmasını içermektedir. Bu sıcaklıklarda bozunmadan kalabilen tek TCO kaplaması FTO olduğu için, BDGH'larda tercih edilen bir malzeme olmuştur [9].



BDGH'lardaki boya duyarlılaştırıcılar, gelen ışık ile fotonların uyarılması ve ilk yük ayrılması noktasında öneme sahiptir. Duyarlılaştırıcı boya uyarılmasından sonra, elektronlarını  $TiO_2$ 'nin iletkenlik bandına kolaylıkla iletme özelliğine sahip olmalıdır. Elektronların iletimi konusunda boyanın önemli bir noktada olması üzerine yeni duyarlılaştırıcı boya çeşitleri araştırılmaya başlanmıştır. [10].

Silisyum esaslılarla karşılaştırıldığında boya duyarlı güneş hücreleri düşük üretim maliyetine ve makul enerji dönüşüm verimine ( $\eta$ ) sahip olmaları sebebiyle maliyet-etkin PV paneller olarak da bilinmektedirler [8, 11]. Günümüzde bilim adamları, rutenyum içeren boya malzemesinin maliyetinin yüksek olması ve ağır metal zehirlenmesine yol açmaları nedeniyle, metal içermeyen organik boyalara odaklanmışlardır [12]. Organik boya malzemesinin çevresel zararı olmaması, daha kolay elde edilebilmeleri ve molar absorpsiyon katsayılarının yüksek olması gibi öne çıkan özellikleri bulunmaktadır [13]. Şekil 1.1'de BDGH'nın bileşenleri gösterilmektedir.



**Şekil 1.1.** Bir boya duyarlı güneş hücresinin başlıca bileşenleri [14].

Tipik bir BDGH'da anot (FTO ( $F:SnO_2$ )/ $TiO_2$ /Boya), elektrolit ( $I^-/I_3^-$ ) ve katot (Pt/FTO) olmak üzere üç temel bileşen bulunmaktadır [15]. Işığa maruz bırakılan BDGH'da bulunan boya moleküllerine ait elektronlar uyarılarak  $TiO_2$ 'ye ve ardından FTO'ya aktarılmaktadır. Bir dış devre aracılığıyla katoda iletilen elektronlar elektrolitte bulunan  $I_3^-$ 'yi indirgerler. Boyadan eksilen elektron ise elektrolitteki  $I^-$ 'nin yükseltgenmesiyle tekrar kazanılmış olur [16].

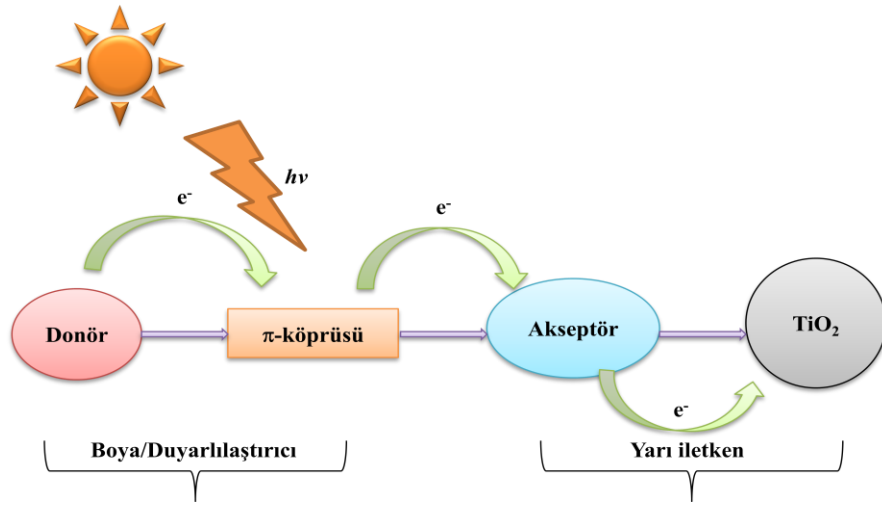
BDGH'larda duyarlılaştırıcı olarak genellikle metal kompleks boyalar ve metal içermeyen organik boyalar kullanılmaktadır. Metal içeren boya malzemesiyle

karşılaştırıldığında; yüksek molar absorpsiyon katsayılarına, moleküler düzenlemelerle ayarlanabilir fotofiziksel özelliklere ve düşük sentez maliyelerine sahip olmaları sebebiyle metal içermeyen boyaların BDGH'lar için daha uygun oldukları söylenebilir [17].

Metal içermeyen organik boyalar genel olarak, donör adı verilen elektron verici (D) bir grup, konjüge bir  $\pi$ -köprüsü ve akseptör olarak adlandırılan elektron alıcı (A) bir gruptan meydana gelen ve etkin molekül içi yük transferi özellikleri gösteren D- $\pi$ -A şeklinde bir yapıya sahiptirler [18]. İlgili literatürler incelendiğinde bu yapıdaki moleküllerde yoğun bir şekilde difenilamin ya da trifenilamin elektron donör gruplarının kullanıldığı görülmektedir. Bunun nedeni bu grupların, karbazol ve fenotiyazin gibi donör grupları içeren bileşiklere göre daha uzun dalga boyunda absorpsiyon yapmaları ve en yüksek molar absorpsiyon katsayısına sahip olmalarıdır [19]. Donör kısımları hacimli alkoksi grupları bulunduracak şekilde dizayn edilirse, molekülün  $\text{TiO}_2$  üzerinde daha az agrega olması ve BDGH'larda dönüşüm verimlerinin artması sağlanabilir [20].

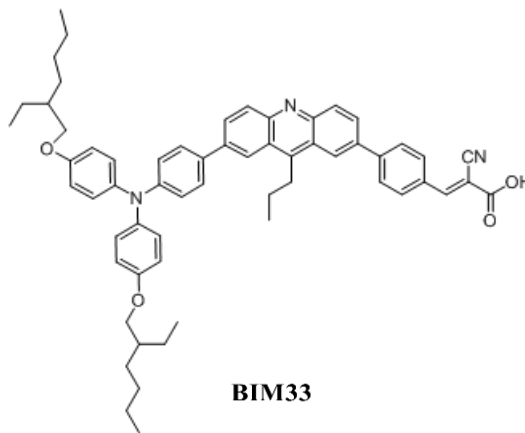
Metal içermeyen organik boyalarda başlıca kısım, molekülün absorpsiyon kapasitesini ve molekül içi yük transferini en fazla etkileyen aromatik  $\pi$ -köprüsüdür [21]. Kaynaşık aromatik sistemlerin görünür bölgede geniş ve şiddetli absorpsiyon gösterdikleri bilinmektedir [22]. Bunun yanı sıra kaynaşık köprülü moleküllerde, donörden akseptöre olan elektron transferi daha kolay olur [23]. Özellikle son zamanlarda kaynaşık ya da esnek olmayan planar aromatik  $\pi$ -köprüleriyle ilgili araştırmalara yoğun bir ilgi görülmektedir. Bunun sebebi, kaynaşık  $\pi$ -köprüsü içeren boyaların konjügasyonlarının artmasından dolayı hem absorpsiyon spektrumlarının genişlemesi hem de molar absorpsiyon katsayılarının artmasıdır [24]. Bu nedenlerden dolayı, bu şekilde  $\pi$ -köprüsü bulunduran boyalardan fotovoltaiik performansları yüksek BDGH'ların elde edilebileceği söylenebilir. Konu ile ilgili araştırmalar göz önüne alındığında  $\pi$ -köprüsü aracılığıyla donörün sağladığı elektronları çeken bir akseptör olarak ve  $\text{TiO}_2$  ile bağ yaparak elektronları  $\text{TiO}_2$ 'ye aktaran kısım olarak, karboksilik asit veya türevlerinin yoğun bir şekilde çalışıldıkları görülmektedir. Siyanoakrilik asit grubu D- $\pi$ -A tipi boyalarda çok sık olarak kullanılan akseptör olarak karşımıza çıkmaktadır [25]. Bununla birlikte, siyanoakrilik asit akseptöründeki -CN ve -COOH grupları arasına izole fenil konjüge

grubunun girmesiyle de fotovoltaik verimin bir hayli yükseldiği görülmüştür [26]. Şekil 1.2’de D- $\pi$ -A yapısına sahip boyaların tasarım şeması gösterilmiştir.



Şekil 1.2. D- $\pi$ -A yapısına sahip boyaların tasarım şeması [27].

Yapılan çalışmalar göz önüne alındığında BDGH’ların hem düşük maliyete sahip olması hem de güneş gibi doğal bir enerji kaynağının kullanılarak bir çok avantaj elde edilmesini sağladığı görülmektedir. Yeni sentezlenilmiş olan D- $\pi$ -A yapılı boyanın (3-(4-(7-(4-(bis(4-((2-etilhekzil)oksi)fenil)amino)fenil)-9-propilakridin-2-il)phenil)-2-siyanoakrilik asit) dönüşüm verimliliği, ticari amaçlı olarak üretilen silisyum esaslı boyalar kadar yüksek dönüşüm verimliliği göstermemiştir (Şekil 1.3.). Ancak bu boya ile yapılması planlanan ortak duyarlaşma çalışması sonucunda mevcut referans boyaların sahip olduğu dönüşüm verimliliği değerinden daha yüksek bir verim elde edilmiştir.



Şekil 1.3. BIM33 kodlu boyanın moleküler yapısı.

Sentezlenen BIM33 boyası yapısında donör grubunun alkoksi grupları içeren trifenilamin grubu,  $\pi$  -köprüsü olarak kaynaşık aromatik sistem içeren akridin grubu ve akseptör olarak siyanoakrilik asitin izole fenil grubu içerdiği görülmektedir.

BDGH'ların spektral tepki aralığını genişletmek amacıyla tamamlayıcı absorpsiyon spektrumlu iki ya da daha fazla boya kullanılarak ortak duyarlaşma ve/veya adsorplama çalışmaları yapılmaktadır [28]. Ortak duyarlaşma çalışması ile her boyanın sahip olduğu mevcut dönüşüm verimliliğinden daha yüksek bir değer elde edilmektedir.

Gratzel ve arkadaşları; bithiophene (JK2) yapılı bir boya ile squarilyumsiyenin (SQ1) yapılı birbirinden farklı iki boyanın uygun koşullarda ortak duyarlaşma çalışmasını yapmışlardır. JK2 (%7.0) ve SQ1'in (%4.23) boyalarının ortak duyarlaşma çalışması sonunda elde edilen son hücre verimliliğini en yüksek %7.43 olarak belirtmişlerdir [29].

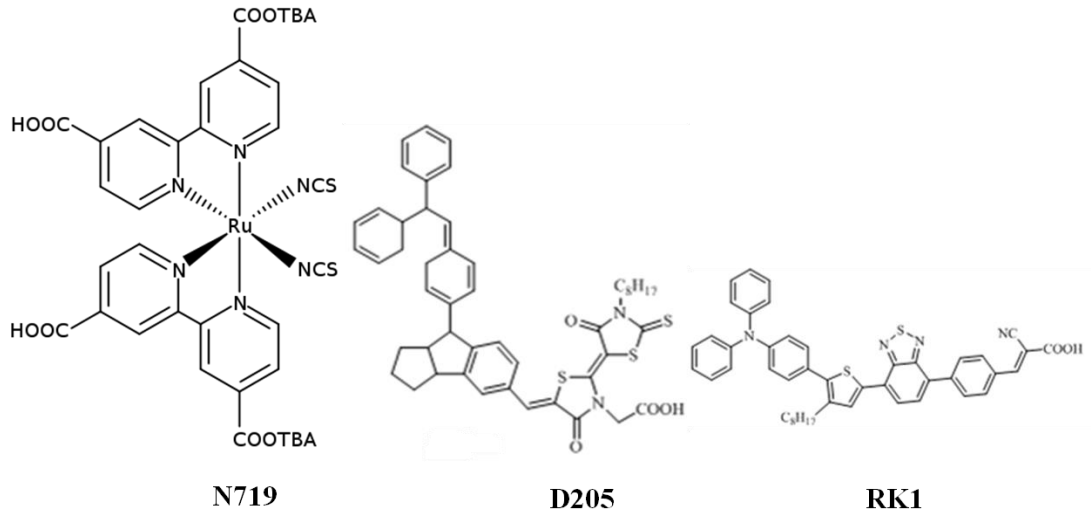
Jin ve arkadaşları D- $\pi$ -A- $\pi$ -A yapılı sentezledikleri CD1, CD2, CD3 ve CD4 kodlu dört farklı boya ile rutenyum içerikli N719 kodlu referans bir boya kullanarak uygun koşullarda ortak duyarlaşma çalışması yapmışlardır. CD2 (%3.54) ve N719'un (%6.75) ortak duyarlaşma çalışması sonunda elde edilen son hücre verimliliğini en yüksek %7.96 olarak belirtmişlerdir [30].

Younas ve arkadaşları rutenyum (II) içerikli N749 kodlu referans bir boya ile organik hassaslaştırıcı olan RK1 kodlu referans boyayı uygun koşullarda ortak duyarlaşma çalışması yapmışlardır. N749 (%4.94) ve RK1'in (%5.76) ortak duyarlaşma çalışması sonunda en yüksek hücre verimliliğini %8.15 olarak belirtmişlerdir [31].

Ortak adsorbans çalışmasında genellikle kenodeoksikolikasit (CDCA) kullanılmaktadır. Bu ortak adsorplayıcı; boya agregasyonunu önler, TiO<sub>2</sub>'nin iletkenlik bandını kaydırır ve redoks elektrolitinin elektron rekombinasyonunu önler [32]. Önceki çalışmalara göre, boyaya CDCA eklenmesi ile hem foton-akım yoğunluğu ( $J_{sc}$ ) hem de açık-voltaj ( $V_{oc}$ ) değerlerinde artış olduğu görülmüştür [33]. Bu da boyanın mevcut dönüşüm verimliliğini artırmada uygulanan yöntemlerden biridir.

Yeni sentezlenen BIM33 kodlu boya ile ortak adsorplama çalışması yapılması ve ticari amaçla üretilmiş olan rutenyum içermeyen D205 kodlu indolin yapılı bir boya, RK1 kodlu benzo-tiyadiyazol yapılı bir boya ve N719 kodlu rutenyum içerikli bir

boya kullanılarak ortak duyarlaşma çalışmaları yapılmıştır. Referans olarak kullanılan D205 kodlu mor renkli indolin boyası yapı itibariyle tiyazolidin grubuna bağlı uzun bir alkil zincirinden oluşur [34]. Referans olarak kullanılan bir diğer boya olan RK1 kodlu turuncu renkli boya; yapı itibariyle benzotiyadiyazol ve siyanoakrilik asit grupları arasında fenil halkasından oluşan bir yapıya sahiptir [35]. Son olarak kullanılan N719 kodlu kırmızı renkli boya; yapı itibariyle tetrabutylamonyum ve tiyosiyanat gruplarından oluşan bir yapıya sahiptir. Şekil 1.4'de D205, RK1 ve N719 kodlu boyaların moleküler yapıları verilmiştir.



**Şekil 1.4.** D205, RK1 ve N719 kodlu referans boyalarının moleküler yapıları.

BIM33 boyasının uygun çözücü, optimum süre ve maksimum hücre verimliliğinin elde edildiği TiO<sub>2</sub> türünün belirlenmesinden sonra bu referans boyalar kullanılarak uygun ortak duyarlaşma çalışmaları uygulanmıştır. Bu çalışmalar sonucunda D205 boyası ile yüksek hücre verimliliği elde edilmiştir. Böylece sentezlenen BIM33 boyasının fotovoltaik çalışmalarda verimli bir şekilde kullanılabileceği görülmüştür.

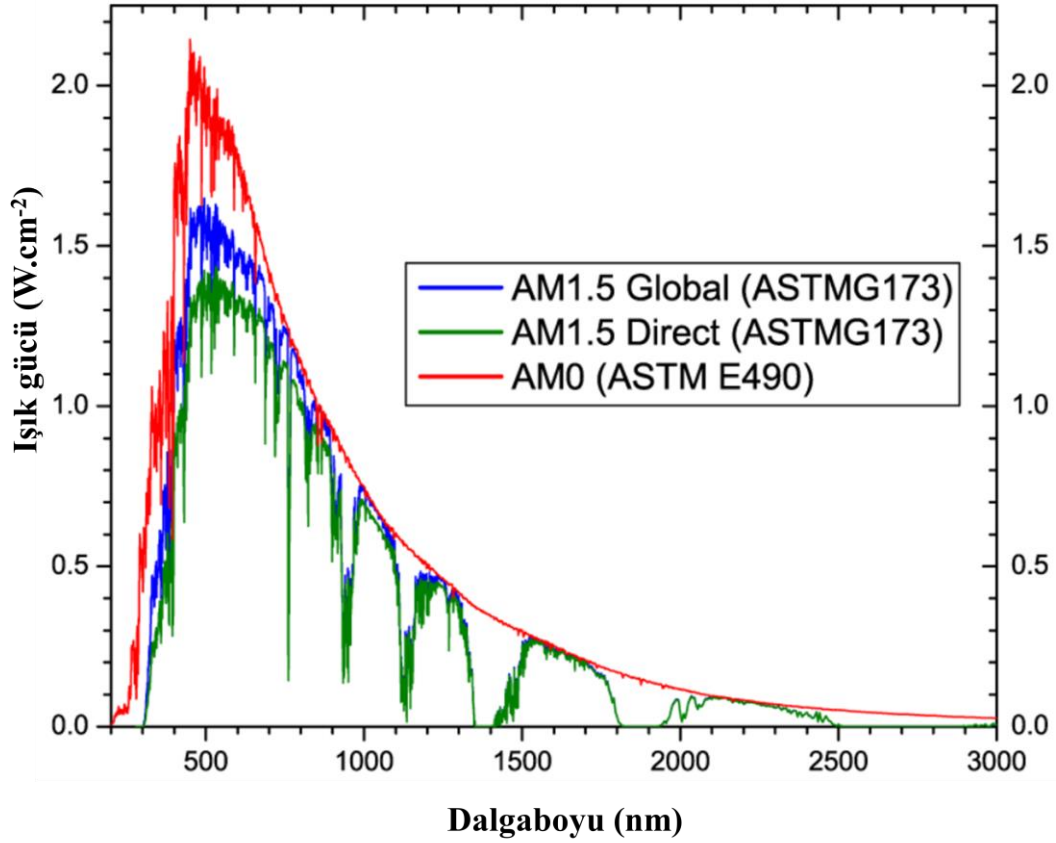


## 2. GENEL BİLGİLER

### 2.1. Güneş Enerjisi ve Önemi

Boya Duyarlı Güneş Hücreleri ile önemli çalışmaların geliştirilmesi ile uzay araştırmalarında da fotovoltaiik hücrelerin kullanımı söz konusu olmuştur. 1 Ocak 1958'de Explorer adlı ilk uzay aracında güneş panelleri kullanılmıştır. İlerleyen süreçlerde güneş hücrelerinin hücre verimliliği %15'i bulmuştur. 2000'li yıllara gelindiğinde %28'e ulaşan fotovoltaiik hücre verimi günümüz laboratuvar şartlarında %46'ya kadar ulaşmıştır [36]. Dünya atmosferine giren ışık ışınları, sağılmaya ve soğrulmaya uğramaktadır. Mesafe arttıkça bu soğurma ve sağılma da artar. Güneş ışınları atmosferden geğerken gelen ışık şiddetinin ne oranda azalacağı uzaklığa ve dünyanın yüzeyindeki konuma bağlı olarak değişmektedir. Atmosfer üzerinde dünya ve güneş arasındaki uzaklığa bağlı olarak ışınım yoğunluğu yaklaşık olarak 1353 W/m<sup>2</sup>dir [37]. Bu ışınımın spektral dağılımı sıfır hava kitlesi (A.M 0) olarak nitelendirilir. Güneş hücrelerinin uzay ortamındaki performanslarını ölçmede kullanılan bu spektrum, güneşten dünyamıza ulaşan ışığın belli bir kısmının atmosfer tarafından soğurulması ve belli bir kısmının ise uzaya yansıtılması sonucunda yeryüzüne ulaşan ışık yoğunluğunun değişmesine neden olmaktadır [38]. şekil 2.1'de A.M. 1,5 Direk spektrum; güneşten dünyamıza doğrudan gelen ışık ışınlarının değerini göstermektedir.

Dünyamıza ulaşan ışık ışınlarının %10'u uzaya yansıtılırken, %18'i ise atmosfer tarafından soğurulmaktadır. Bu yansıma ve soğurmalarından dolayı dünyamıza ulaşan güneş ışığı spektrumu değişime uğramaktadır. Öğle vakti, güneşli ve açık bir havada global olarak tanımlanan A.M. 1,5 değeri yaklaşık 1000 W/m<sup>2</sup> olarak kabul edilmektedir. Aynı zamanda bu değer, 1,5 atmosfer kalınlığı olarak standart bir şekilde de ifade edilmektedir.



Şekil 2.1. Standart güneş ışığı spektrumu [39].

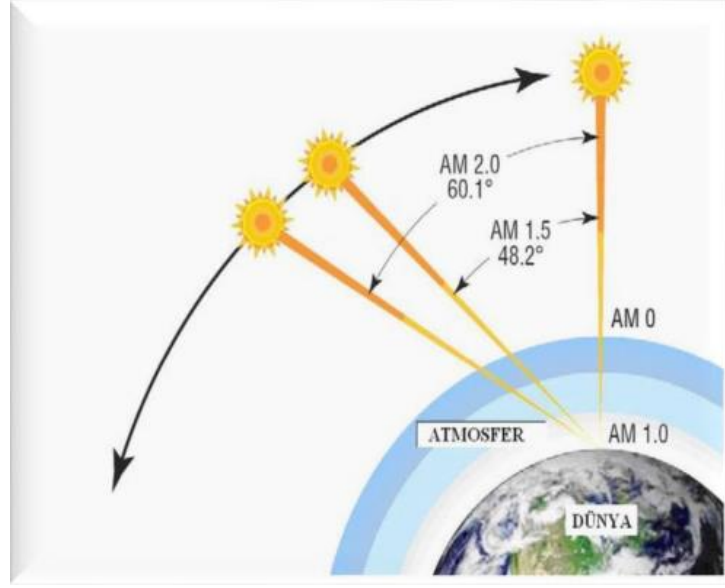
Işınımın spektral dağılım ifadesi denklem 2.1’de verilmiştir.

$$A.M. = 1 / \cos\theta \quad (2.1)$$

Burada  $\theta$  güneş ışığı ile ışığın düştüğü yüzeyin normali arasındaki açıdır.

Şekil 2.2’de gösterildiği gibi dünya üzerinde seçilen bir noktanın güneş ile yaptığı açı sürekli olarak değişmektedir. Bu değişimden dolayı, Avrupa ve ortalama yükseklikteki bölgeler için dünya ve güneş arasındaki  $\theta$  açısı yaklaşık  $48,2^\circ$  olarak kabul edilmektedir. Açı değeri  $48,2^\circ$  olduğunda; atmosfer kalınlığı yaklaşık olarak 1,5 atmosfer olarak alınmaktadır. Güneş hücreleri, üzerine düşen ışık yoğunluğu, hava koşulları ve mevsimin yanısıra, dünyadaki konumuna bağlı olarak değişim göstermektedir [40].





**Şekil 2.2.** Hava kitlesi şematik gösterimi [40].

Gelen fotonun enerjisini akıma çevirme etkinliği olarak adlandırılan IPCE güneş hücreleri için performansı belirlenmede önemli bir değişkendir. Bu ölçümdeki temel amaç, hücre üzerine düşen ışığın dalga boyu aralığı ile akım dönüşümü arasındaki verim ilişkisini belirlemektir. Ayrıca, IPCE denklem 2.2'deki formüle göre hesaplanmaktadır [41].

$$IPCE = (1240 \times J_{sc}) / (\lambda \times P_g) \quad (2.2)$$

Burada,  $\lambda$  dalgaboyu,  $P_g$  gelen ışığın gücü ve  $J_{sc}$  kısa devre akımı yoğunluğunu ifade etmektedir.

Güneş ve rüzgar gibi yenilenebilir enerji kaynakları arasında fotovoltaik teknoloji, gelişime en uygun teknoloji olarak görülmektedir [42-44]. Güneş'ten gelen enerji ile yenilenebilir ve yenilenemeyen enerji kaynaklarından daha yüksek bir enerji elde edilmektedir. Bu değer tahmini olarak bir yılda 174,000 TW'dır [45].

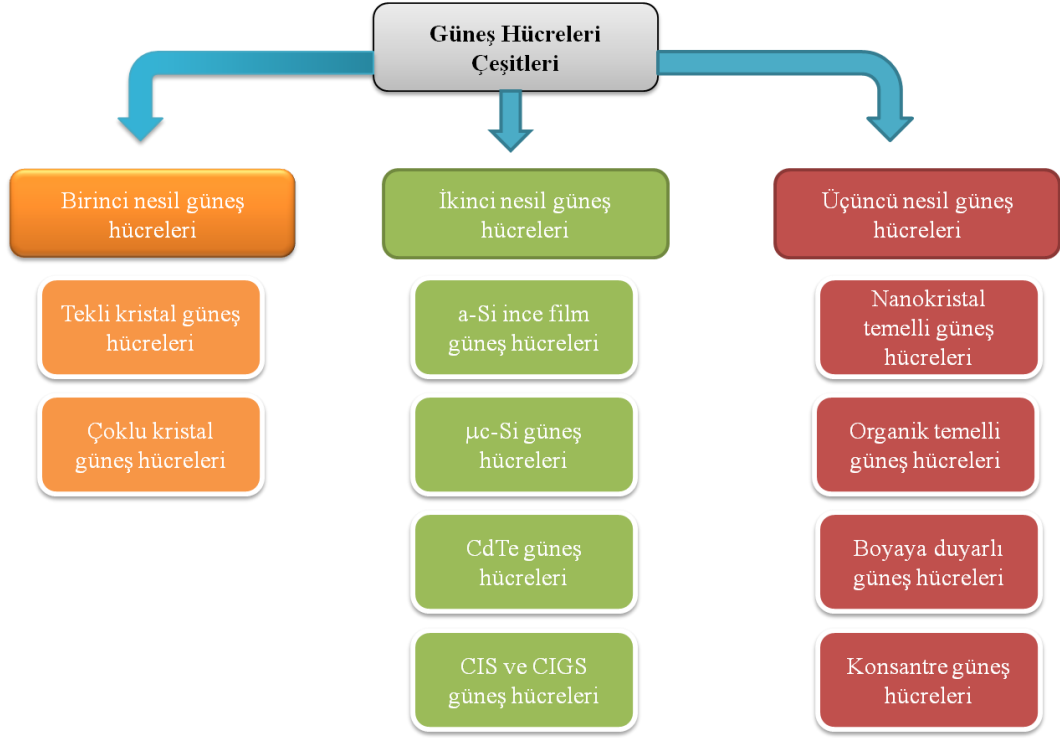
Güneş'ten elde edilen bir saatlik enerji ile bütün gezegenin bir yılda tükettiği enerji karşılanabilir. Fotovoltaik hücreler ile üretilen enerji miktarı, son yıllarda ortalama %20/yıl oranında bir büyümeyle yoluna devam etmektedir. Bu da onu dünyanın en hızlı büyüyen enerji teknolojisi haline getirmektedir [46,47]. Fotovoltaik hücreler, ışık enerjisini fotovoltaik etki ile doğrudan elektrik enerjisine dönüştürme özelliğine sahiptir. İlk kristalin silikon güneş pili, 1954 yılında Bell Lab.'da Chapin ve

arkadaşları tarafından %6 verim ile üretilmiştir. Monokristalin ve polikristalin silikon (mc-Si ve pc-Si) yapılarından meydana gelen bu birinci nesil güneş hücreleri (elementel silikon), güç dönüşüm verimliliği (PCE) %25'in üzerine çıkması ile fotovoltaik hücre pazarında önemli bir yer kazanmıştır [48]. Ancak, üretim maliyetlerinin yüksek olması sebebiyle, bu hücrelere olan istek azalmış ve çevre dostu, düşük maliyete sahip olabilecek güneş hücreleri araştırmalarına başlanmıştır.

İkinci nesil güneş hücreleri; Galyum arsenik (GaAs, PCE  $\approx$  %28), kadmiyum tellür (CdTe, PCE  $\approx$  %20), bakır indiyum galyum selenit (CIGS, PCE  $\approx$  %20) vb. bileşiklerden meydana gelen ince filmlerden oluşmaktadır. Üretilen bu ince film tabakaları ile ikinci nesil güneş pilleri teknoloji sistemlerini geliştirerek geleneksel Si tabanlı hücrelere bir alternatif olmuşlardır. Fakat, birinci nesil güneş hücreleri gibi ikinci nesil güneş hücrelerinin de en büyük dezavantajları yüksek üretim maliyetleri ve çevreci sistem olarak kabul edilmemeleri olmuştur.

Geleneksel güneş hücrelerine kıyasla üçüncü nesil güneş hücreleri daha düşük üretim maliyetine ve daha az çevresel etkilere neden olması ile dikkat çekmiştir. Düşük maliyete sahip olmaları sayesinde, ürettikleri elektrik enerjisi ile kendi maliyetlerini kısa sürede çıkarabilme potansiyelleri de yüksek olmuştur.

Üçüncü nesil güneş hücreleri diğer güneş hücreleri türlerinin hücre verimlilik değerlerine yaklaşımlarda ( $\sim$ %25) performans olarak onlardan geri kalmaktadırlar. Çevre dostu teknolojilere sahip olmaları ve daha az maliyetle kullanımı nedeniyle üçüncü nesil güneş hücreleri ile yapılan çalışmalar devam etmektedir. Bazı öncül keşiflerin ardından [49-51], 1991 yılında Gratzel ve O'Regan yeni bir güneş pili üretimi gerçekleştirmişlerdir [8]. Boya duyarlı güneş hücreleri olarak adlandırılan bu hücreler, bitkilerdeki fotosentez işlemine benzer şekilde, duyarlaştırıcıların üzerinden elektron taşıyıcı fotoreseptör mekanizması şeklinde ilerlemektedir. Bu çalışma prensibi ile, foton parçacıklarının yakalanması ve yük aktarım işleminin tamamlanması basamaklarını tek bir bileşene indirgeyen BDGH'ler, maliyeti de oldukça düşürerek ciddi bir alternatif oluşturmaktadır. Şekil 2.3'teki tabloda boya duyarlı güneş hücreleri çeşitleri gösterilmiştir.



**Şekil 2.3.** Boya duyarlı güneş hücreleri çeşitleri.

## 2.2. Boya Duyarlı Güneş Hücreleri

Boya duyarlı güneş hücrelerinin büyük ölçekli kullanımlarında güneş enerjisini elektrik enerjisine dönüştürmek için üç önemli fotovoltaiik parametrenin optimizasyonu gereklidir. Bunlar; verimlilik, maliyet ve kararlılıktır. Bugün, kristalin silikon bazlı güneş hücreleri piyasada geniş miktarda kullanılmaktadır. Fakat silikon ile ilgili sorunlar güneş enerjisini engellemektedir. Nanokristalin silikon bazlı güneş pilleri diğer güneş pillerinden daha yüksek verime sahip olmalarına rağmen, maliyet faktörü ve toksik kimyasal süreci bu verimliliği gölgede bırakmaktadır [52]. Bu yüzden araştırmacılar bu dezavantajları kaldırarak, güneş enerjisi dönüşüm verimliliği artırma ve daha fazla ışık enerjisi elde etmek için nanoteknolojiyi kullanmaya odaklanmışlardır [53].

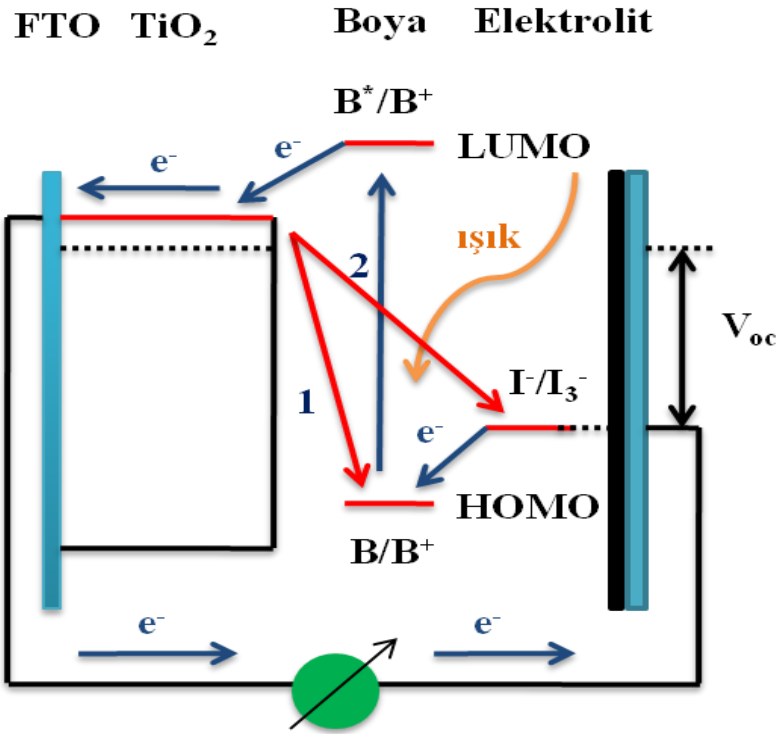
BDGH'ler düşük maliyet ve yüksek verimliliğe sahip olmaları ile silikon bazlı güneş pillerinden daha fazla tercih edilmektedir [54].

### **2.3. Boya Duyarlı Güneş Hücreleri Temel İşleyiş Adımları ve Bileşenleri**

BDGH'ler farklı fonksiyonel katmanlardan oluşan sandviç tipi bir yapıya sahiptirler. Genel yapıya bakıldığında; saydam iletken oksit (flor katkılı kalay oksit, FTO) ile kaplanmış aktif yapı, nano gözenekli metaloksit kullanılmış ( $\text{TiO}_2$ ) yarıiletken film, yarıiletkenin üzerine absorplanmış olarak çalışan duyarlaştırıcı boya, redoks elektroliti ( $\text{I}^-/\text{I}_3^-$ ) ve elektronların redoks elektrolitine doğru aktarımını sağlayan platin kaplı karşıt elektrot yapılarından oluşmaktadır [55].

#### **2.3.1. Saydam iletken oksit (flor katkılı kalay oksit) ile kaplanmış mekanik yapı (Anot)**

Boya duyarlı güneş hücrelerinin negatif ucunu oluşturan çalışma elektrodu, geçirgen iletken oksit tabaka ile kaplı (TCO) camdan oluşmakta ve bu cam üzerine uygulanan yarı iletken tabaka ( $\text{TiO}_2$ ) bulunmaktadır [56]. Çalışma elektrodunda geçirgen iletken oksit tabaka cama ya flor katkılı kalay oksit (FTO) ya da indiyum katkılanmış kalay oksit (ITO) kullanılmaktadır. Geçirgen iletken oksit tabaka ile kaplı (TCO) camların dirençlerinin düşük olması, kızılötesi ve görünür bölge için şeffaf olması gibi özellikleri nedeniyle opto-elektronik uygulamaların kullanımında önemli yer tutmaktadır. Yaygın kullanımlarının diğer bir nedeni ise yüksek sıcaklıklarda dirençli olmaları deney malzemesi olarak kullanım kolaylığı sağlamaktadır [57]. Şekil 2.4'te BDGH genel yapısı ve şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 2.4. Boya duyarlı güneş hücrelerinin genel yapısı ve şematik gösterimi.

Şekle bakıldığında gelen Güneş ışığının kullanılan boyanın HOMO enerji seviyesine geldiği ve elektronları uyararak LUMO seviyesine yükselttiği görülmektedir. LUMO seviyesindeki elektronların  $\text{TiO}_2$ 'nin iletkenlik bandından ( $E_{IB}$ ) değerlik bandına ( $E_{DB}$ ) ilerlediği görülmektedir. Değerlik bandındaki elektronlar tekrar katoda geçtiğinde sistem tamamlanmış olur. Kullanılan elektrolitler, hem eletron akışına hem de boyadan elektron kaçmasına engel olur.

Burada önemli olan iki nokta vardır: Birincisi;  $\text{TiO}_2$  üzerinde hareket eden elektronların boyaya geri dönmesi durumudur. Bu durumda elektron kaybı ve volt düşüklüğü gerçekleşir İkincisi önemli nokta ise;  $\text{TiO}_2$  üzerindeki elektronların elektrolite geri dönmesi durumudur. Bu durumda rekombinasyon olayı gerçekleşmiş olur. Rekombinasyon ile düşük voltaj elde edilmesi ile düşük hücre verimliliği ölçümü gerçekleşir.

BDGH yapılarında yarıiletken katman olarak  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  ve  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  kullanılabilir. Ancak doğada çokça bulunması, diğer yarıiletken metal oksitlere oranla daha ucuz olması, toksit olmaması ve kimyasal olarak kararlı yapıya sahip olması BDGH yapılarında  $\text{TiO}_2$ 'nin daha çok tercih edilmesine neden olmaktadır.

BDGH yapılarında  $TiO_2$ 'nin üç önemli görevi bulunmaktadır [58]. Bunlar;

- Duyarlaştırıcı boyanın yüzeye absorpsiyonunu sağlaması,
- Fotonlar tarafından uyarılıp boyadan gelen elektronu absorplaması,
- Absorpladığı elektronları iletken tabakaya iletmesi olarak sıralanabilir [59].

### 2.3.2. Karşıt elektrot (Katot)

Karşıt elektrotun en önemli görevi, dış devreden redoks elektrolitine olan elektron transferini geri döndürmektir [60]. Genellikle, yüksek verimli olan Platin (Pt) katalizörü kullanılmaktadır. Redoks çiftinin verimli bir şekilde devreyi tamamlayabilmesi için katot olarak kullanılacak olan substratın üzerine Pt kaplanır. Bu çalışmada karşıt elektrotun ana işlevi, hem FTO kaplı hem de elektrolit içeren yüzey üzerindeki triiyodürü iyodüre indirgeyerek devreyi tamamlayabilmektir [61].

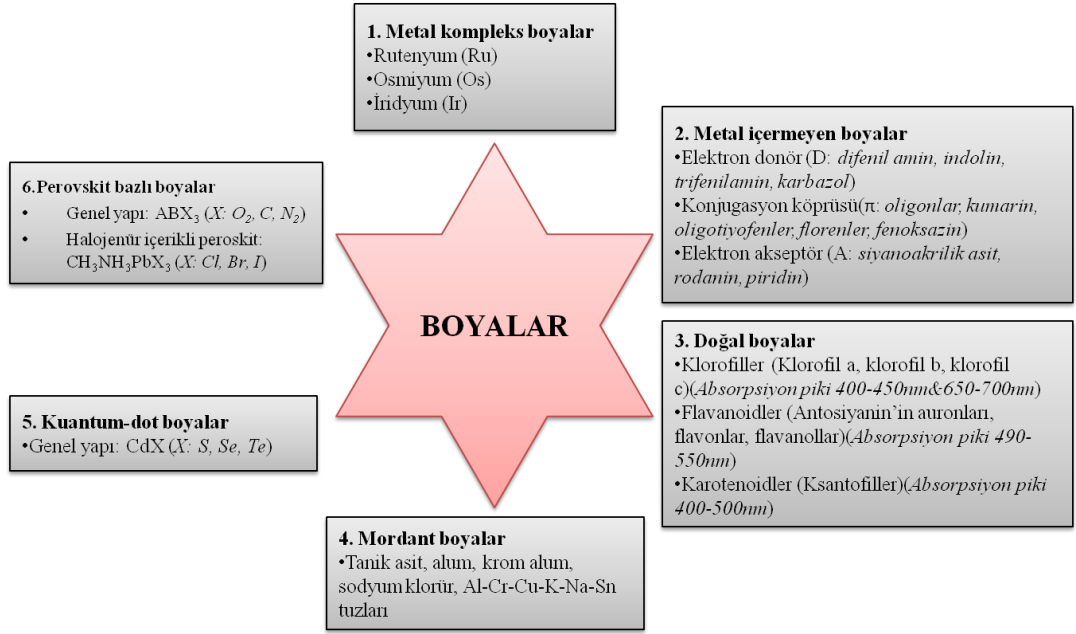
### 2.3.3. Duyarlaştırıcı (Boya)

Boya duyarlaştırıcılar BDGH'nin merkezidir ve sistemde en önemli rolü oynarlar. Kullanılacak olan boyanın etkinliğini arttırmak ve yeni boya duyarlaştırıcılar geliştirmek, bir çok yeni çalışmayı ortaya çıkarmaktadır [62-64].

BDGH'lerde kullanılacak olan duyarlaştırıcıların aşağıdaki özellikleri taşıması gerekmektedir [65-67].

- Görünür bölge ve yakın kızılötesi spektrumunda yüksek molar absorptivite katsayısına sahip derin bir soğurma pikine sahip olması,
- Elektronların boya moleküllerinden yarı iletkenin iletim bandına iletilmesini kolaylaştıracak karboksilik ya da hidroksil grupları içeren ankor gruplarını bulundurması,
- Elektron transferinin hızlı olması, böylece boya bozunmadan elektron aktarımlarının tamamlanabilmesi,
- En düşük boş molekül orbital (LUMO) enerjisinin  $TiO_2$ 'nin iletkenlik bandından (İB) daha yüksek olması gerekir, böylece yarı iletkene kolay bir şekilde elektron aktarımının gerçekleşmesini sağlar. En yüksek dolu molekül orbital (HUMO) enerjisinin redoks çiftine kıyasla daha düşük olması gereklidir. Böylece, boyanın rejenerasyonu sağlanabilir.

Şekil 2.5'te BDGH'de kullanılan boya türleri verilmiştir.



**Şekil 2.5.** Boya duyarlı güneş hücrelerinde kullanılan boya türlerine ait sistematik diyagram.

### 2.3.3.1. Metal kompleks boyalar

1991 yılında, Rutenyum bazlı boya ile BDGH'de %7,1 dönüşüm verimliliği ile oldukça yüksek verim elde edilmiştir. Ru (II) metali bir çok sebepten dolayı her zaman seçilen bir boyadır. Bunun sebebi;

- Oktohedral geometrik yapısının, bazı özel ligandların kontrollü bir şekilde dağılmasını sağlaması [68],
- Ru (II) kompleksinin fotofiziksel, fotokimyasal ve elektrokimyasal özelliklerinin ayarlanabilir olması,
- Kararlı ve erişilebilir oksidasyon basamağına sahip olması [69,70],
- Bir çok çözücü içerisinde çözünebiliyor olması [71]

şeklindedir.

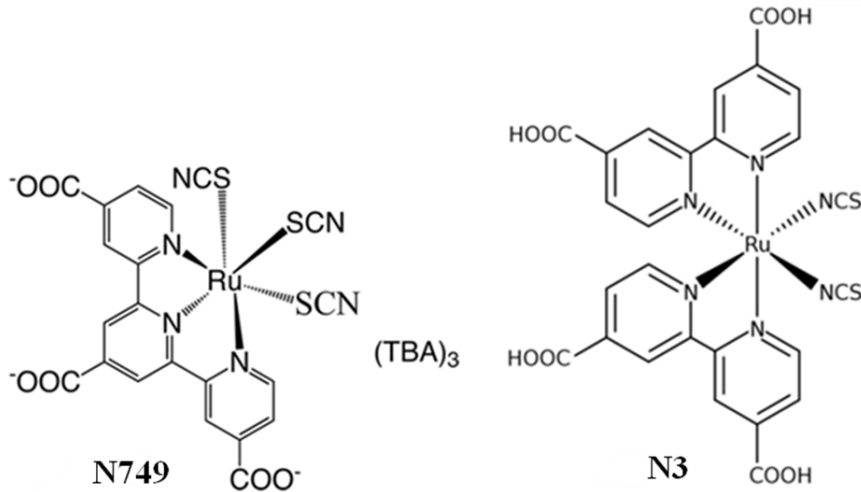
Genellikle Rutenyum içeren boyalar karboksilat polipiridil, fosfanat ve polinükleer bipiridil olarak sınıflandırılırlar. İlk ikisi için temel fark, buldukları adsorpsiyon gruplarıdır. Bu iki grubun üçüncüden farkı da yapılarında metal merkezlerinin bulunuyor olmasıdır [72].

1993 yılında Nazeeruddin ve arkadaşları Rutenyum boyası (N3-cis-di (tiyosiyanat) bis (2,2-bipiridin-4,4-dikarboksilat) rutenyum) kullanarak %10,3 dönüşüm

verimliliği elde edilmiştir [73]. 2005’de yine Nazeeruddin ve arkadaşları N719 (di-tetrabütil amonyum cis-bis (izotiyosiyanat) bis (2,2’-bipiridin-4,4’-dikarboksilat) rutheniyum (II)) isimli yeni bir boya ile % 11,2 dönüşüm verimliliği ölçmüşlerdir [74]. 2011 yılında Chou ve arkadaşları üç dişli siklometalat ligandını sentezlemişlerdir. Buradaki üç tiyosiyanat ( $\text{SCN}^-$ ) ligandını 2,6-bis (5-pirazolil) piridin ligandı ile birleştirerek N749 boyasını modifiye etmişlerdir [75]. Bu çalışmada en yüksek dönüşüm verimliliği %10,5-10,7 olarak ölçülmüştür [76-79]. N749 boyasının emilim katsayısı N3 ve N719 boyalarından daha düşüktür. Düşük emilim katsayısı genellikle daha ince metal yarı iletken oksitli elektrot kullanımı gerektirir [72, 80]. Metal yarıiletken oksit tabakasının kalınlığının artırılması ile elektron taşınmasında negatif etki gösterir; yani, kısa devre akım yoğunluğunda ve açık devre geriliminde azalmaya neden olabilir [79].

N3 kodlu boyanın yapısı iki piridin ve iki izotiyosiyanat ligandlarından oluşmaktadır. İzotiyosiyanat gruplarının kolay ayrılabilir şekilde bağlı olması sayesinde, bu boya 800 nm’e kadar olan radyasyonu absorplar [72]. Boya tarafından yapılan ışık emilimi, geçiş metalinden ligand şarj transferine ve moleküler orbital HOMO ve LUMO’ya iletilir. İzotiyosiyanat grupları, molekülün kromoforudur ve HOMO seviyesini kırmızıya doğru bir kayma ile negatif yönde değiştirir [81, 82].

Şekil 2.6’da N749 ve N3’ün boyalarının molekül yapıları gösterilmiştir.



Şekil 2.6. N749 ve N3 kodlu boyaların molekül yapıları.

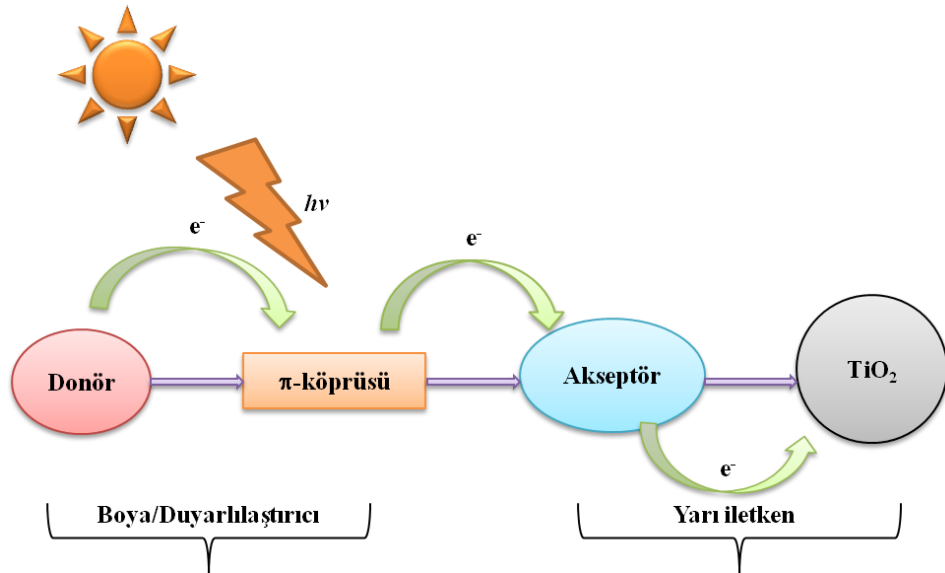


### 2.3.3.2. Metal içermeyen boyalar

Son yıllarda Ru-bazlı boyaların performans verimliliği ve artışı ile araştırmacılar BDGH'nin sadece Ru-bazlı boyalarla geliştirilebileceğini düşünmüşlerdir. Ancak 2011 yılında, Yella ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, metal içermeyen bir organik duyarlaştırıcı ve porfirin bazlı bir boya kullanarak %12,3 hücre verimliliği elde etmişlerdir [84].

Metal içermeyen organik boyalar, Ru-bazlı boyalarla karşılaştırıldığında kullanımları 2011 yılından sonra artmaya başlamıştır. Ru-bazlı komplekslere bir alternatif olarak metal içermeyen organik boyaların seçilmesinin avantajları yüksek emilim katsayısına sahip olması, toksik özellikli ve pahalı olan Ru metalinden bağımsız olması, kolay sentezlenebilir olması, kolay ayarlanabilir absorpsiyon enerjilerinin olmasına, düşük maliyet ve yüksek sıcaklıkta ve/veya uzun süreli ışık altında kalmaya karşı dayanıklılığa sahip olmasıdır [85].

Metal içermeyen organik boyalar genellikle üç ana kısımdan oluşur. Bunlar; donör grupları, bağlayıcı gruplar ve akseptör grupları şeklinde sıralanabilir. Bağlayıcılar genellikle elektron veren (D-donör) ve elektron alan (A-akseptör) gruplarını birbirine bağlayan  $\pi$ -konjuge sistemden oluşur, bu yüzden D- $\pi$ -A şeklinde adlandırılırlar [86, 87]. Şekil 2.7'de D- $\pi$ -A boya yapısı ve sistematik olarak işleyiş şekli gösterilmiştir.



Şekil 2.7. D- $\pi$ -A (donör-pi-akseptör) boyasına ait işleyiş şeması.

Metal içermeyen boyalarda ya da D- $\pi$ -A şeklinde adlandırılan duyarlaştırıcılarda, donör grupları fenilamin, aminokumarin, indolin, (diflorenil) trifenilamin, triarilamin ve karbazoller gibi elektronca zengin özellikli gruplardan seçilirler.  $\pi$ -konjuge gruplar tiyofen, polien ve benzotiadiazol gibi gruplardan seçilirler. En başarılı konjuge gruplar oligotiyofen, tiyenolenvinilen ya da ditiyotiyofen gibi tiyofen gruplarından içeren bileşiklerin tercih edilmesi ile elde edilmiştir. Akseptör gruplar için siyanoakrilik asit, rodaminler ve piridinler seçilebilmektedir [88, 89].

Şimdiye kadar BDGH'de D- $\pi$ -A tipi organik boya kullanılarak elde edilen en iyi dönüşüm verimliliği yaklaşık %10 olarak ölçülmüştür [90, 91]. Son zamanlarda, D-A- $\pi$ -A ve D-D- $\pi$ -A türü organik boyalar elektron iletimini kolaylaştırmak, boya agregasyonunu engellemek ve fotostabiliteyi artırmak için akseptör / donör olarak 2,3-difenilkinoksalin / 3,6-ditert-bütükarbazol gibi ikincil bileşenlerini ekleyerek geliştirilmiştir [89]. Dönüşüm verimliliğini yükseltmek için bu boyaların yapılarının değiştirilmesi gerekmektedir [92]. Bu durum, bağlayıcıların p-konjugasyonunu genişleterek ve donör - akseptör grupların elektron alma ve verme yeteneklerini arttırarak gerçekleştirilebilir. Ayrıca, TiO<sub>2</sub> yüzeyindeki boya moleküllerinin birikimi yani agregasyonu önlenmelidir. Bu problem uzun alkil zincirleri ve aromatik grupların boya yapısına dahil edilmesiyle önenebilir [93].

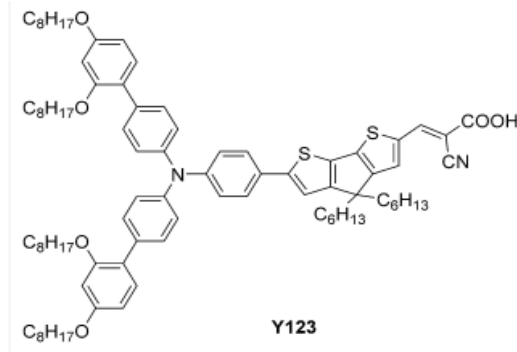
BDGH'nin uygulanmasında kullanılan bir çok metal içermeyen organik duyarlaştırıcılar vardır. Son yıllarda, kumarin, merosiyanin, siyanin, indolin, hemisiyanin, trifenilamin, dialkilanilin, fenotiyazin, tetrahidrokinolin ve karbazol bazlı yeni foto duyarlaştırıcılar geliştirilmiş ve %5-9 arasında dönüşüm verimliliği elde edilmiştir [94].

Kay ve Gratzel tarafından, ilk kumarin boyası C343 olarak adlandırılmıştır ve sunulmuştur [95]. C343 dar absorpsiyon spektrumuna sahip olduğu için dönüşüm verimliliği düşük olarak ölçülmüştür. Metan gruplarının boyanın yapısına dahil edilmesiyle,  $\pi$ -elektron dağılımı artırılabilir ve bu da ışık emilimi ve elektron transfer özelliklerinin iyileştirilmesine yol açabilir. Ayrıca, BDGH'lerde daha yüksek dönüşüm verimliliğine katkıda bulunabilir.

İndol bazlı boyalar da duyarlaştırıcılar olarak büyük potansiyele sahiptir. Bu boyanın yapısı, benzen halkasında elektron çeken bağlanma grubu ve azot atomundaki bir

elektron verici grubu içerir [96, 97]. Genellikle, indol grubu elektron verici olarak işlev görür ve elektron alıcı olarak görev yapan rodanin grubuna bağlanır. Ayrıca, indolin yapısının çekirdeğine aromatik grupların eklenmesiyle boyanın görünür spektrumdaki kıvıltötesi (UV) bölgede emilimi ve dalgaboyu büyük ölçüde arttırılabilir [91, 97].

Şu ana kadar yayımlanan en verimli metal içermeyen organik boyalar arasında Gratzel ve arkadaşları tarafından sentezlenen fenil diheksiloksi-substitüe trifenilamin (TPA) (DHO-TPA) yapılı Y123 kodlu boya bulunmaktadır [98]. Bu boyanın, bir kobalt metalinin redoks çifti kombinasyonu yapılması ile dönüşüm verimliliği %10,3 olarak ölçülmüştür. Şekil 2.8’de Y123 kodlu boyanın molekül yapısı gösterilmiştir.



**Şekil 2.8.** Y123 kodlu boyanın molekül yapısı.

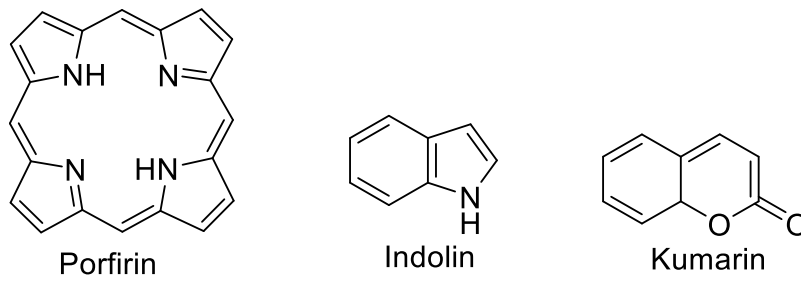
Donör gücünü arttırmak için Ko ve arkadaşları [99], duyarlaştırıcının spektral alanını genişletebilmek için başka bir donör grup eklemiştir. Bu etki ile triyazol yapılı JK91 kodlu boyanın dönüşüm verimliliği %8,71 olarak elde edilmiştir.

Tian ve arkadaşları tarafından donör grubun dışına ek olarak bir karbazol grup eklenmesi ile sentezlenen S4 kodlu boya ile BDGH’de dönüşüm verimliliği %6,02 olarak ölçülmüştür [100]. Karbazol grubunun eklenmesi elektron dağılımını kolaylaştırır ve iletkenlik bandındaki elektronlar ile oksitlenmiş duyarlaştırıcı arasındaki rekombinasyonu azaltmaya yardımcı olur.

Etkili enerji transferi ve doğal fotosentezden ilham alan bir çok porfirin, porfirin ile duyarlaştırılmış güneş hücreleri (PDGH) için ışık toplama merkezleri olarak sentezlenmiş ve test edilmiştir [101]. İlk PDGH, 1993 yılında başarılı bir şekilde test edilmiş ve %2,6 hücre verimi elde edilmiştir. Daha sonra, Campbell ve arkadaşları, çinko porfirin boyalarının %7,1 verim sağladığını rapor etmiştir [102]. Bir sonraki

adımında, 2009’da itme-çekme özelliğine sahip olarak sentezlenen porfirin boyasında değişiklikler yapılmış ve mezo bağlı çinko porfirin sentezi gerçekleştirilmiştir. 2010 yılında PDGH olarak test edilmiş ve %11 hücre verimi elde edilmiştir [102]. Yapısal şekildeki değişimlerden sonra porfirin çekirdeğini saran uzun alkoksi zincirler içeren yapılar eklenmiştir. PDGH’nin bu türü ile 2011 yılında organik bir boya ve kobalt bazlı bir elektrolit kullanılarak ortak duyarlaşma çalışması yapılmış ve %12,3 hücre verimi elde edilmiştir [103].

Şekil 2.9’da porfirin, indolin ve kumarin boyalarının molekül yapıları gösterilmiştir.



**Şekil 2.9.** Porfirin, indolin ve kumarin kodlu boyaların molekül yapısı.

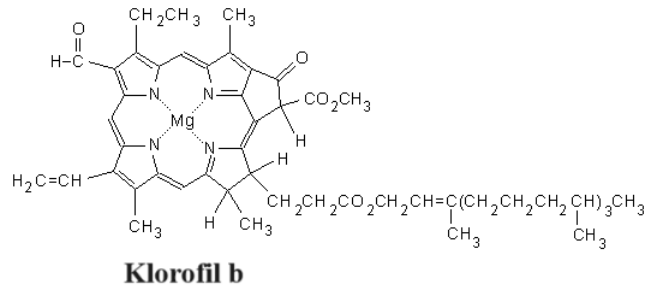
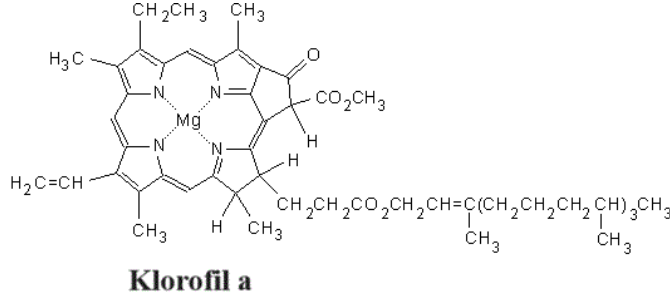
### 2.3.3.3. Doğal boyalar

Meyveler, çiçekler, yapraklar ve bakteriler gibi farklı renklere ve sayısız pigmente sahip olan doğal kaynaklar ekstrakte edilerek BDGH için kullanılabilir [104, 105]. Bu doğal boyaların tercih edilmesinin avantajı görünür bölgede geniş absorpsiyon pikine sahip olmaları, bol miktarda olmaları, uygun hazırlama prosedürlerinin mevcut olması ve çevre dostu olmalarıdır [106, 107]. Işık seçiciliklerinden dolayı Ru-bazlı boyalardan çok daha az verime sahip olmalarına rağmen, doğal boyaların bir karışımı potansiyellerinin olası bir gelişimi için araştırılmıştır [108]. Başlıca kullanılan doğal boyalar; klorofiller, flavonoidler, antosiyaninler, karotenoidler, taninler, betalainler şeklindedir.

#### 2.3.3.3.a. Klorofiller

Klorofiller bitkilere yeşil renk veren doğal fotosentetik pigmentlere sahiptirler [109,110]. Klorofiller iki ana türden oluşur. Bunlar; klorofil a ve klorofil b şeklindedir. Klorofiller ve onların türevleri, kırmızı ve mavi ışık absorblama eğilimlerinden dolayı BDGH’de duyarlaştırıcı olarak kullanılmaktadır. En verimli olan klorofil a’dır (metil trans-32-karboksi-pirofeoforbit) [111]. Klorofil a ile

kıyaslandığında klorofil b'nin absorbands spektrumu karakteristik bir mavi renk ve kırmızıya kayma durumu oluşmaktadır. Şekil 2.10'da klorofil a ve b boyalarının molekül yapıları gösterilmiştir.

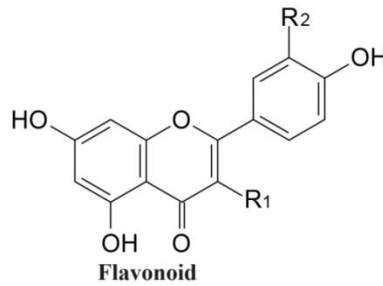


Şekil 2.10. Klorofil a ve b boyalarının molekül yapısı.

### 2.3.3.3.b. Flavonoidler

Flavonoidler, temel bir C<sub>6</sub>-C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> iskelet yapısına sahip olan en yaygın ve fizyolojik olarak aktif doğal bileşen grubudur. Flavonoidler iki benzen halkası ve buna gama karbonundan bağlanmış bir benzen grubundan oluşur.

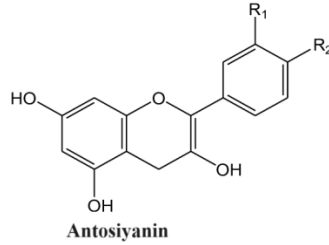
Flavonoidler, HOMO'dan LUMO'ya yük transfer geçişlerinde daha az enerji gerektirir, görünür ışıkla pigment moleküllerine ışık verir ve görünür bölgede geniş bir absorpsiyon bandı oluşturur. Bu flavonoidler, TiO<sub>2</sub> yüzeyine hızlı bir şekilde bağlanma özelliğine sahiptir [112, 113]. Şekil 2.11'de flavonoid boyasının molekül yapısı gösterilmiştir.



Şekil 2.11. Flavonoid boyasının molekül yapısı.

### 2.3.3.3.c. Antosiyaninler

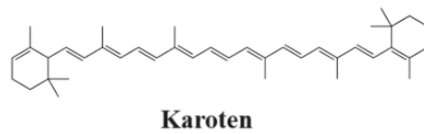
Antosiyaninler; C15 iskeletine dayanan fenil-2-benzopirilyum ile kromin halkası bağlı ikinci bir aromatik halkanın glikozit tuzlarıdır [114, 115]. Antosiyaninler; çiçeklerin, meyvelerin, yaprakların vb. cazip renklerinin varlığından sorumludur. Ayrıca yosunlarda ve eğrelti otlarında da bulunmaktadır. Bu renkler maviden mora geniş bir alanı kaplamaktadır [116]. Antosiyaninler kloroplastlarda oluşan ışığın kalitesini ve miktarını belirlemeden de sorumludur [117]. Antosiyanin molekülleri TiO<sub>2</sub> yarı iletkenin yüzeyine bağlanabilecek karbonil ve hidroksil gruplarına sahiptir. Böylece antosiyanin molekülündeki elektronların TiO<sub>2</sub> film yüzeyinde hareket edebilmesi sağlanmaktadır [112]. Şekil 2.12’de antosiyanin boyasına ait molekül yapısı gösterilmiştir.



Şekil 2.12. Antosiyanin boyası molekül yapısı.

### 2.3.3.3.d. Karotenler

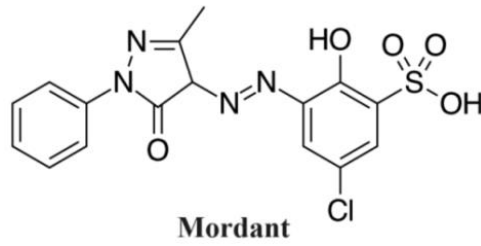
Karotenler; kırmızı, turuncu ve sarı renkli çoğu bitki ve meyvelerde bulunan 600 üyeli geniş bir aileye sahip izoprenoidlerdir. Karotenler yapısal ve oksijenik modifikasyon içeren C40 hidrokarbonun varlığında belirlenmiştir [111]. Işığın emilimi, karoten moleküllerinin ‘p’ delokalize elektronlarının foto-indükleme dönüşümü ile gerçekleştirilir. Bu enerji daha sonra emilen enerjiyi klorofil molekülüne aktararak biraz daha yüksek enerjili bir tekli klorofil durumu oluşturur. Karotenlerden klorofil moleküllerine olan bu enerji transferi, klorofilin fiziksel yapısı tarafından kolaylaştırılır [118]. Şekil 2.13’te karoten boyası molekül yapısı gösterilmiştir.



Şekil 2.13. Karoten boyası molekül yapısı.

#### 2.3.3.4. Mordant boyalar

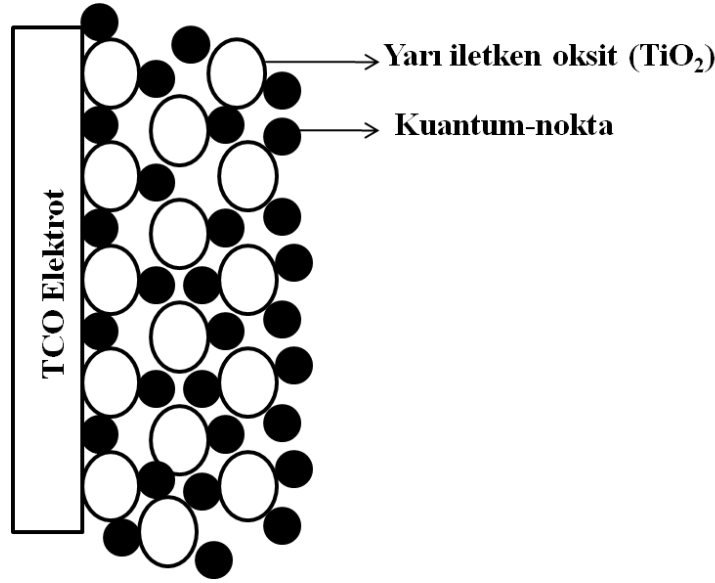
Liflere karşı hiçbir ilgisi olmayan doğal boyaların ilgisini arttırabilmek için sabitleyicilere ihtiyaç duyulmaktadır. Bu tür boyalara mordant yani boya sabitleyici adı verilmektedir. Yaygın mordant boyalar; tanik asit, şap, krom şap, sodyum klorit ve alüminyum, krom, bakır, demir, iyodür, potasyum ve sodyum tuzlarını içerir. En çok inorganik krom kullanılmaktadır ve bu boya krom şap olarak adlandırılmaktadır. Mordant boyaların hem life hem de boyaya ilgileri vardır. Böylece life herhangi bir ilgisi olmayan boyalar uygun mordant boyalar uygulanarak kullanılabilir [119]. Şekil 2.14’de mordant boyası molekül yapısı gösterilmiştir.



Şekil 2.14. Mordant boyası molekül yapısı.

#### 2.3.3.5. Kuantum-noktalı boyalar

Organik boya moleküllerine benzer şekilde, duyarlaştırıcı ve inorganik yarıiletken kuantum noktaları (KN), TiO<sub>2</sub>'nin görünür bölgedeki alanını genişletmek için BDGH’de duyarlaştırıcı olarak kullanılabilen yeni bir gelişmedir. BDGH ve kuantum-noktalı duyarlaştırıcıya sahip güneş hücreleri arasındaki tek fark, kullanılan duyarlaştırıcı malzemedir. Kuantum noktalı boyalar yerine inorganik nanopartiküller olan kuantum noktalı boyalar kullanılır [120]. Kuantum noktalı boya duyarlı güneş hücreleri için kuantum noktalı boyalar ya bir koloidal çözeltisinden adsorbe edilir ya da üretilebilir. Şekil 2.15’te Kuantum noktalı boya duyarlı güneş hücreleri genel yapısı ve işleyişi gösterilmiştir.



**Şekil 2.15.** Kuantum noktalı boya duyarlı güneş hücreleri genel yapısı ve işleyişi.

Son yıllarda, duyarlaştırıcı olarak kullanılan kuantum-nokta güneş hücreleri ilgi çekici olmuştur, çünkü daha yüksek enerjiye doğru olan eksitonik zirvenin kayması, absorpsiyon bandında maviye kayma olması ve optik geçişlerin pikosaniyenin altındaki radyatif hıza sahip olması gibi ilginç özelliklere sahiptir [121]. Ayrıca, boyut / şekle bağlı enerji band boşlukları, yüksek optik emilim katsayıları ( $\alpha \sim 100,000 \text{ cm}^{-1}$ ), büyük dipol momentleri ve çoklu eksiton oluşturma özellikleri gibi mükemmel özelliklere sahiptirler [122]. Son birkaç yılda, kadmiyum kalkojenit ( $\text{CdX}$ ,  $X = \text{S}, \text{Se}$  ya da  $\text{Te}$ ) kuantum noktaları, kuantum-nokta boya duyarlı güneş hücreleri çalışmalarında daha fazla ilgi çekmektedir. Bunun sebebinin,  $\text{CdX}$ 'in 1,3 eV'den daha yüksek band boşluğuna sahip olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.  $\text{CdS}$ ,  $\text{CdSe}$  ve  $\text{CdTe}$ 'nin enerji band boşlukları sırasıyla 2,25, 1,73 ve 1,49 eV'dir [123].

$\text{CdX}$  KN<sup>-</sup> bazlı güneş hücrelerinin performansı, ortak duyarlaşma çalışması ile yük rekombinasyonu azaltılarak iyileştirilebilir.  $\text{CdS} / \text{CdSe}$ 'nin ortak duyarlaşma çalışması ile dönüşüm verimliliği %4,22 olarak ölçülmüştür [124, 125].

$\text{CdTe} / \text{CdSe}$  [126] ve  $\text{CdSe} / \text{CdTe}$  [127] şeklinde yapılan ortak duyarlaştırıcı uygulamasıyla sırasıyla %6,76 ve %6,36 verimlilik elde edilmiştir.  $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$  alaşımli kuantum noktalı hücreler, Se ve Te öncül çözeltileri kullanılarak sentezlenmiştir. Bu çözeltiler, trioksilfosfin (TOP) ve parafin içinde çözülen Se veya



Te'nin Cd stok çözeltisiyle karıştırılmış, CdO'nun oleik asit ve parafinde çözülmesiyle elde edilmiştir. Elde edilen reaksiyon karışımı nem ve oksijeni uzaklaştırmak için gazdan arındırılmıştır. Hazırlanan CdSe çözeltisi, santrifüjleme ve dekantasyon yoluyla arıtılmış ve duyarlaştırıcı olarak kullanılmıştır.

### 2.3.3.6. Perovskit bazlı boyalar

Perovskit,  $ABX_3$  formülüne sahip (X = oksijen, karbon, azot veya halojen) özel bir kristal yapıya sahiptir [128]. Günümüzde,  $CH_3NH_3PbX_3$  (X = Cl, Br veya I) genel yapısıyla saf perovskit molekülü, mükemmel ışık toplama özelliği ( $E_g = \sim 1,5$  eV) nedeniyle büyük ilgi çekmektedir [129, 130]. Bu perovskitler, ilk kez 2009 yılında BDGH'lerde inorganik duyarlaştırıcılar olarak kullanılmıştır ve X = Br ile %3,1, X = I ile %3,8 dönüşüm verimliliği elde edilmiştir [131]. Daha sonra, 2012 yılında  $CH_3NH_3PbX_3$  genel yapılı güneş hücrelerinde maksimum %9,7 dönüşüm verimliliğine ulaşılmıştır. Bu oran 2013 yılında %12,3'e ve sonrasında %15'e yükselmiştir.

Halojen içeren bir perovskit kullanılarak %15'in üzerinde verimlilik elde edilen perovskit tabanlı güneş hücreleri, yüksek verimlilik, düşük maliyet ve kolay üretilebilir olması gibi bir çok ilginç özelliğiyle yeni bir fotovoltaik cihaz olarak yaygın olarak araştırılmaktadır ve verimliliği %23,7'ye kadar çıkarılmıştır [132].

### 2.3.4. Elektrolitler

Elektrolitler, oksitlenen duyarlaştırıcıların yenilenmesinden ve sonuç olarak anot ile katot arasındaki elektron aktarımını kolaylaştırarak elektrik devresinin tamamlanmasından sorumlu olan BDGH'nin önemli bir parçasıdır.

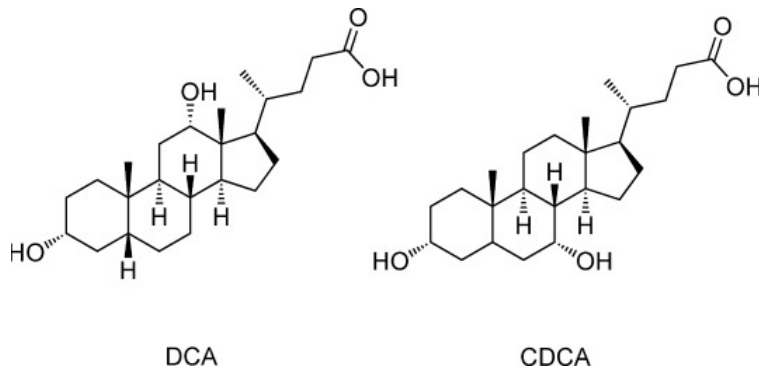
BDGH'de kullanılan her elektrolitin aşağıdaki durumları karşılayabilmesi gerekir [133]:

- Boyanın bozunmasını önlemek için elektrolit; termal, kimyasal ve elektrokimyasal olarak kararlı olmalı, ayrıca boyaya karşı reaktif olmamalı,
- Oksitlenmiş boya moleküllerinin yenilenmesi sağlanarak içerdiği boşluklara elektrolit girebilmeli,
- Boya ve elektrolitin absorpsiyon spektrumları görünür bölgede olmalı ve örtüşmemelidir.

Bileşenlerin içeriğine ve yoğunluğuna bağlı olarak, BDGH'deki elektrolitler katı hal, yarı katı hal veya sıvı olarak sınıflandırılırlar. İyodür / triiyodür ( $I^- / I_3^-$ ) redoks elektron çifti içeren elektrolit, düşük rekombinasyon oranına sahip olduğu için daha çok tercih edilmektedir [134]. Triiyodür iyonları görünür ışığını absorplar ve elektron iletiminde rol alır. Fakat,  $I^- / I_3^-$  elektroliti, yeni geliştirilen  $SCN^- / (SCN)_3^-$ ,  $SeCN^- / (SeCN)_3^-$  ve  $Br^- / Br_3^-$  redoks elektrolitlerine göre daha aşındırıcıdır [135-136]. Bu elektrolitler ile başarılı sonuçlar alınmıştır, ancak düşük kimyasal stabiliteleri bunu dezavantaja çevirmiştir. Bakır (Cu) ve kobalt (Co) içeren kompleksler de redoks elektroliti olarak kullanılabilir [127, 137]. Cu ve Co bazlı kompleksler oldukça yüksek fotoakım performansı göstermişlerdir. Y123 boyası ve Co bazlı redoks elektroliti kullanılarak alınan foton-dönüşüm verim %10,3 olarak belirlenmiştir [138]. Co bazlı redoks çiftleri şeffaf, aşındırıcı olmayan ve uçucu olmayan özelliktedirler.

### 2.3.5. Ortak adsorban etkisi

$TiO_2$  / boya / elektrolit ara yüzeyindeki uyarılmış elektronların rekombinasyonu, BDGH'lerin verimini sınırlayan önemli bir etmendir. Bu elektron rekombinasyon olayı bazen  $TiO_2$  yüzeyine ortak adsorban eklenmesi ile azaltılabilmektedir. Elektron iletimi ve  $V_{oc}$  değerindeki artış ile  $J_{sc}$  değerinde artış olur [139], böylece  $TiO_2$  yüzeyinde oluşabilecek yığılma etkisi dağıtılarak boya moleküllerinin düzenli bir şekilde istiflenmesi sağlanır [140]. Genellikle kolikasit türevleri olan DCA ve CDCA adsorbanları kullanılmaktadır. Şekil 2.16'da DCA ve CDCA adsorbanları molekül yapıları gösterilmiştir.



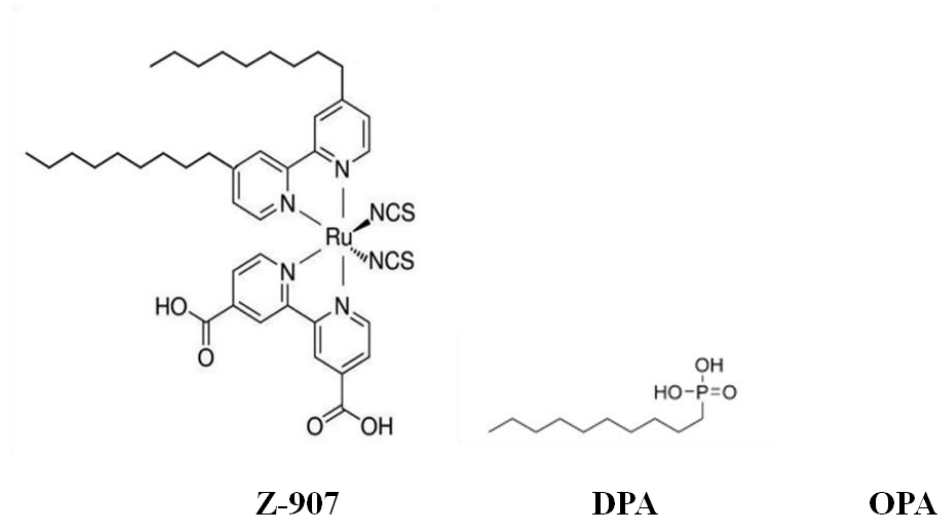
Şekil 2.16. DCA ve CDCA adsorbanları molekül yapıları.

Kumarin bazlı bir çalışmada [141, 142] hem DCA hem de CDCA adsorbatlarının  $J_{sc}$  ve  $V_{oc}$  değerlerini yükselttiği görülmüştür. Bu adsorbantlar pi - pi yığılmasını ve elektron rekombinasyonunu azaltarak boya agregasyonu arasında bir ayırıcı görevi görür, sonuç olarak da foton - akım artışı devam eder. Bu başarılı aşama ile  $V_{oc}$  yükselmesini etkileyen içsel faktörler belirlenmiş olur. Bu tip çalışmalarda, boyut ve asidik karakterin katyonu  $V_{oc}$ 'yi etkiler.  $E_{IB}$  hareketi için CDCA oldukça kullanışlıyken, DCA elektron rekombinasyonunu azaltmak için daha etkilidir. Böylece, rekombinasyonun engellenmesi ile  $V_{oc}$  artışı oluşur [143]. Ortak adsorban konsantrasyonu ile ilgili olarak, miktarın fazla olması, adsorbe edilen boyanın miktarının azalmasına, IPCE'nin (gelen fotondan akıma dönüşüm verimliliği) normal etkisini dengeleyerek  $J_{sc}$  değerinin azalmasına sebep olur [144].

Gratzel ve arkadaşları; Rutenyum içerikli Z - 907 kodlu bir boya ile desilfosfonik asit (DPA) kullanarak hücre verimini %6,8'den %7,3'e yükseltmişlerdir [145].

Wang ve arkadaşları,oktadesilfosfonik asit (OPA) ve DPA ortak adsorbantları ve  $[Co(bpy)_3]^{3+/2+}$  elektrolitini kullanarak Z - 907 kodlu hücre verimini %8,5 olarak ölçmüşlerdir [146].

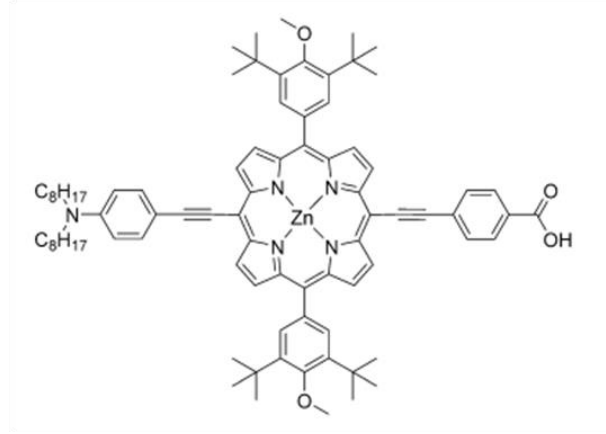
Şekil 2.17'de Z - 907, OPA ve DPA kodlu boyaların molekül yapıları gösterilmiştir.



**Şekil 2.17.** Z - 907, OPA ve DPA kodlu boyaların molekül yapıları.

Hua ve arkadaşları, fenotiyazin yapılı bir boya ve CDCA kullanımı hücrenin mevcut verimini %4,42'den %5,31'e yükseltmişlerdir [147].

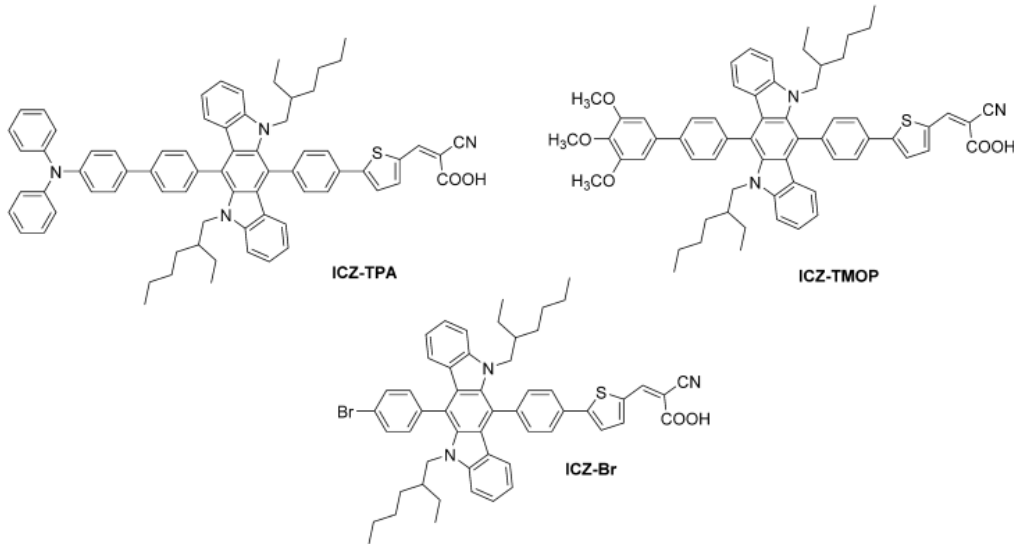
Yeh ve arkadaşları, Y1A1 kodlu porfirin içerikli boyaya,  $\text{Li}^+$  ve  $\text{GuSCN}$  eklenmiş CDCA kullanarak hücre verimini %9,3 olarak ölçmüşlerdir [148]. Şekil 2.18’de Y1A1 kodlu boyanın molekül yapısı gösterilmiştir.



**Y1A1**

**Şekil 2.18.** Y1A1 kodlu boyanın molekül yapısı.

Feng ve arkadaşları, ICZ - Br, ICZ - TPA ve ICZ - TMOP kodlu indol[3,2-*b*] karbazol içerikli üç farklı boya sentezi gerçekleştirmiş ve CDCA ortak-adsorbandı ile fotovoltaik performans ölçümü yapmışlardır [149]. Hücre verimini ortalama %3,11 olarak ölçmüşlerdir. Şekil 2.19’da ICZ - Br, ICZ - TPA ve ICZ - TMOP kodlu boyaların molekül yapıları gösterilmiştir.

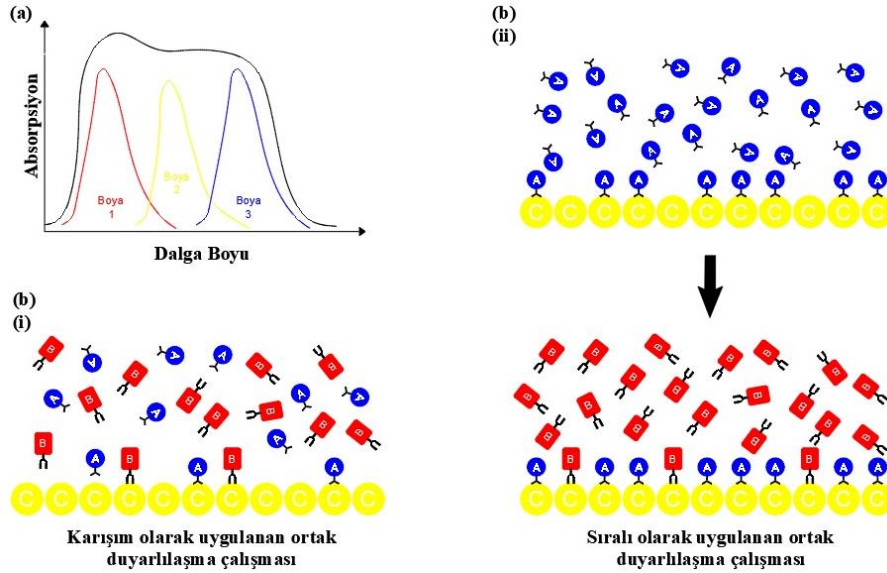


**Şekil 2.19.** ICZ - Br, ICZ - TPA ve ICZ - TMOP kodlu boyaların molekül yapıları.

Genel olarak bir çok çalışmada ortak-adsorban kullanımı BDGH üzerinde yüksek verim elde edilmesini sağlamıştır. Ancak, bazı boyaaların sterik yapılarından dolayı ortak-adsorban,  $TiO_2$  yüzeyinde sınırlı miktarda kaplanma yapılmasına sebep olarak, daha düşük verim elde edilmesine sebep olabilmektedir [150].

### 2.3.6. Ortak duyarlaşma çalışması

Ortak duyarlaşma çalışmasının amacı; yarı iletken film üzerine iki ya da daha fazla birbirinden farklı boyaaların uygulanması ile mevcut fotovoltaik hücre verimini arttırmaya çalışmaktır. Şekil 2.20’de iki farklı yöntem ile uygulanan ortak duyarlaşma çalışması ana prensibi temsili olarak gösterilmiştir [151].



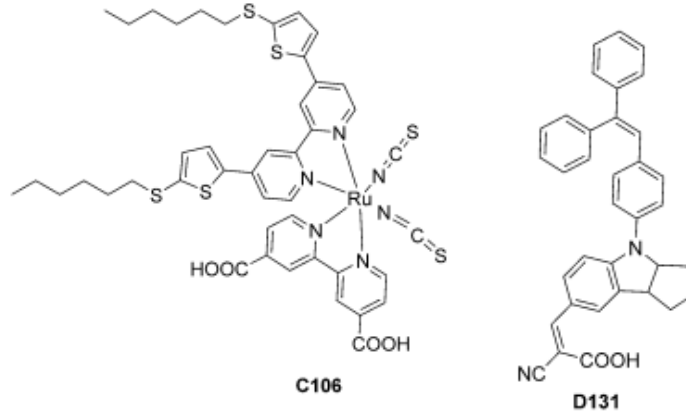
**Şekil 2.20.** (a) çoklu ortak duyarlaşma çalışmasının UV grafiği; (b) A ve B boyaaları kullanılarak yapılan karışım (i) ve sıralı (ii) ortak duyarlaşma çalışmaları temsili gösterimi.

BDGH çalışması için boya hazırlama işlemi iki farklı yolla gerçekleştirilebilir. Bunlar; karışım hali ve sıralı ortak duyarlaşma çalışmaları şeklinde hazırlanabilir. Karışım hali yönteminde; kullanılacak olan boyaaların molar konsantrasyonları belirlenerek tek bir kap içerisinde karıştırılır ve hazırlanan  $TiO_2$  film bu karışım içerisine daldırılır. Oysa sıralı duyarlaşma yönteminde; ayrı kaplarda hazırlanan boyaaların içerisine tek bir  $TiO_2$  kaplı film sırayla belli sürelerde bekletilecek şekilde daldırılır. Ortak duyarlaşma çalışmasında kullanılacak boyaaların; güçlü ışık absorplama özelliği olması, agregasyona müsait bir yapısının olmaması,  $TiO_2$  ile  $I_3^-$  arasında elektron rekombinasyonu olmasını engelleyebilmesi ve boyanın LUMO

enerji seviyesi ile TiO<sub>2</sub>'nin E<sub>İB</sub> bandı arasındaki elektron iletiminin güçlü olması gerekmektedir.

Noda ve arkadaşları, N749 boyası ile D131 kodlu boyayı kullanarak ortak duyarlaşma çalışmasını gerçekleştirmişlerdir. Bu çalışma sonucunda fotovoltaiik verimi %11 olarak ölçmüşlerdir [152].

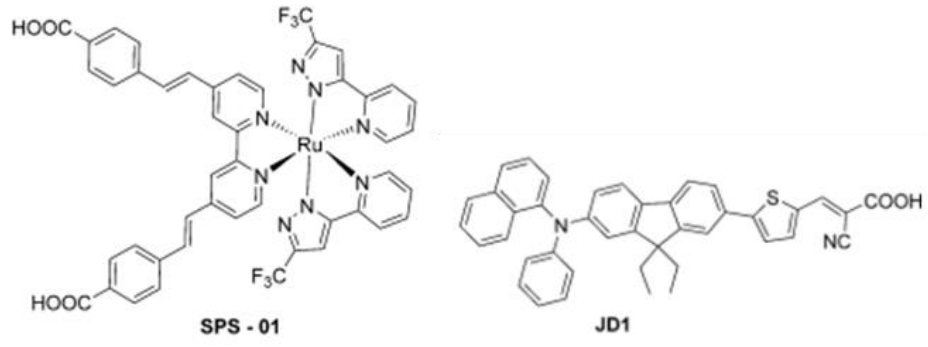
Nguyen ve arkadaşları, Ru - bazlı C106 ve D131 kodlu boyalar ile ortak duyarlaşma çalışması yapmışlardır [153]. D131 ve C106 boyaalarının mevcut verimleri sırasıyla %5,6 ve %9,5 şeklindeyken, bu çalışma sonucunda D131 + C106 verimi %11,1 olarak ölçülmüştür. Şekil 2.21'de D131 ve C106 kodlu boyaaların molekül yapıları gösterilmiştir.



Şekil 2.21. D131 ve C106 kodlu boyaaların molekül yapıları.

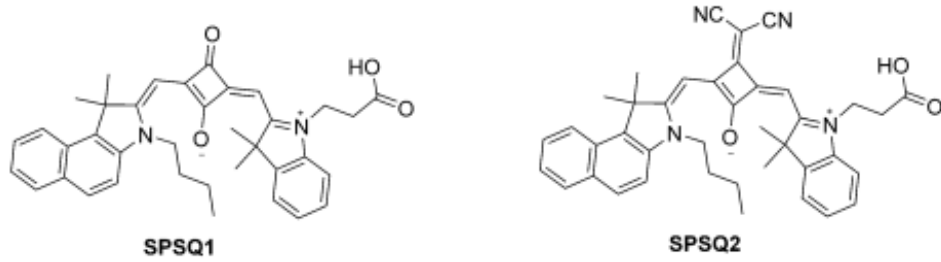
Arakawa ve arkadaşları, D131 ve N749 boyaaları ile ortak duyarlaşma çalışmaları yapmışlardır. N749 boyasının mevcut verimi %10 olarak ölçülmüşken %11,08'e yükselmiştir [154].

Sharma ve arkadaşları, yeni bir organik boya olan JD1 kodlu bir boya ile Ru - bazlı SPS - 01 kodlu boyaaları kullanarak ortak duyarlaşma çalışması gerçekleştirmişlerdir [155]. JD1 ve SPS - 01 boyaalarının mevcut verimleri sırasıyla %4,76 ve %5,98 olarak ölçülmüşken, bu çalışma sonucunda JD1 + SPS - 01 verimi %8,30 olarak ölçülmüştür. Şekil 2.22'de JD1 ve SPS - 01 kodlu boyaaların molekül yapıları gösterilmiştir.



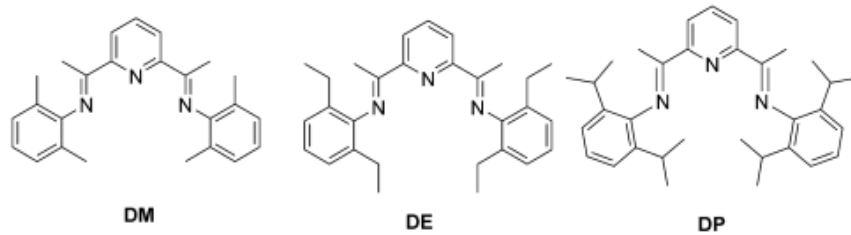
**Şekil 2.22.** JD1 ve SPS - 01 kodlu boyaların molekül yapıları.

Singh ve arkadaşları, SPSQ1 ve SPSQ2 kodlu iki squarin bazlı boya ile N3 boyasını kullanarak ortak duyarlaşma çalışmasını gerçekleştirmişlerdir [156]. SPSQ1, SPSQ2 ve N3 boyalarının mevcut verimleri sırasıyla %2,98, %3,95 ve %7,13 şeklindeyken ortak duyarlaşma çalışması sonucunda SPSQ1 + N3 ve SPSQ2 + N3 verimi %8,2 olarak ölçülmüştür. Şekil 2.23’de SPSQ1 ve SPQ2 kodlu boyaların molekül yapıları gösterilmiştir.



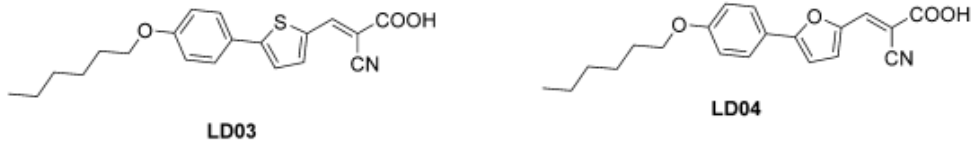
**Şekil 2.23.** SPSQ1 ve SPQ2 kodlu boyaların molekül yapıları.

Wei ve arkadaşları, N719 ile piridin bazlı DM, DE ve DP kodlu üç farklı boya kullanarak ortak duyarlaşma çalışması gerçekleştirmişlerdir [157]. N719 boyasının tek başına verimi %5,43 olarak ölçülmüşken, ortak duyarlaşma çalışması sonucu N719 + DM %7, N719 + DE %6,99 ve N719 + DP %6,91 olarak ölçülmüştür. Şekil 2.24’de DM, DE ve DP kodlu boyaların molekül yapıları gösterilmiştir.



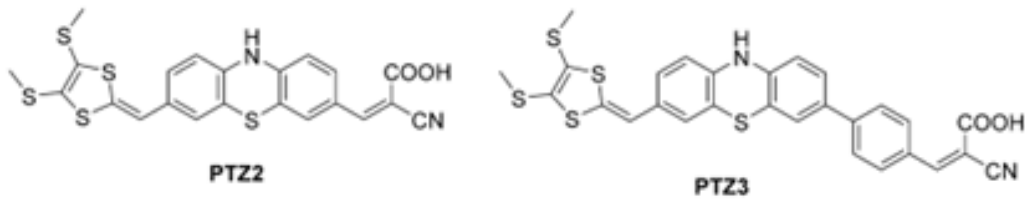
**Şekil 2.24.** DM, DE ve DP kodlu boyaların molekül yapıları

Luo ve arkadaşları, LD03 ve LD04 kodlu siyanokarboksilik asit ankor grup bazlı iki boya ve N719 boyasını kullanarak ortak duyarlaşma çalışması gerçekleştirmişlerdir [158]. N719 boyasının mevcut verimi %7,90 ölçülürken, ortak duyarlaşma çalışması sonucunda LD03 + N719 %8,60 ve LD04 + N719 %8,95 olarak ölçülmüştür. Şekil 2.25'te LD03 ve LD04 kodlu boyaların molekül yapıları gösterilmiştir.



**Şekil 2.25.** LD03 ve LD04 kodlu boyaların molekül yapıları

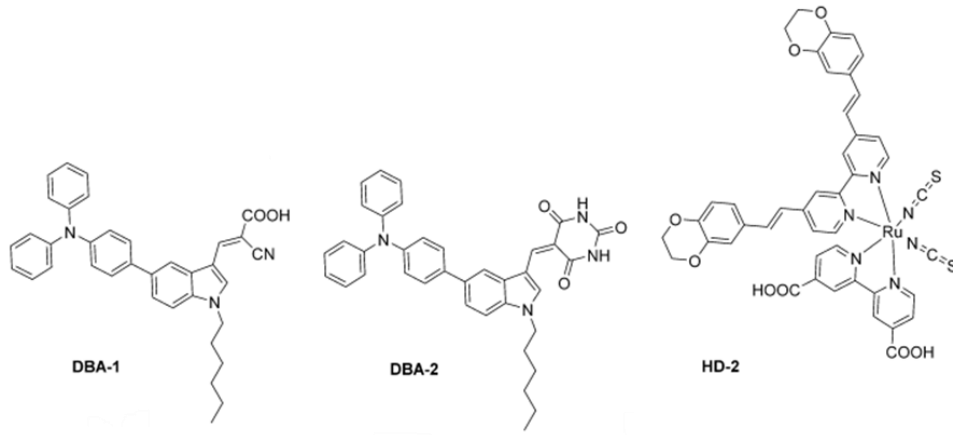
Daha sonra aynı ekibin sentezledikleri PTZ2 ve PTZ3 kodlu iki yeni süstitüe ditiyafulvenil fenotiyazin bazlı boya ile N719 boyasını kullanarak ortak duyarlaşma çalışması yapılmıştır [159]. PTZ2, PTZ3 ve N719 boyalarının mevcut verimleri sırasıyla %5,81, %5,22 ve %6,97 şeklindeyken, ortak duyarlaşma çalışması sonucunda PTZ2 + N719 %8,12 ve PTZ3 + N719 %8,01 olarak ölçülmüştür. Şekil 2.26'da PTZ2 ve PTZ3 kodlu boyaların molekül yapıları gösterilmiştir.



**Şekil 2.26.** PTZ2 ve PTZ3 kodlu boyaların molekül yapıları.

Adhikari ve arkadaşları, donör – donör - akseptör (D – D - A) yapılı DBA1 ve DBA2 kodlu indolin bazlı boyalar ile HD - 2 kodlu Ru-bazlı boyayı kullanarak ortak duyarlaşma çalışması gerçekleştirmişlerdir [160]. HD - 2 kodlu boyanın mevcut verimi %7,6 olarak ölçülürken, ortak duyarlaşma çalışması sonucunda HD – 2 + DBA2 %8,06 olarak ölçülmüştür. Şekil 2.27'de DBA - 1, DBA - 2 ve HD - 2 kodlu boyaların molekül yapıları gösterilmiştir.





**Şekil 2.27.** DBA-1, DBA-2 ve HD-2 kodlu boyaların molekül yapıları

2010 yılında Gratzel ve arkadaşları YD2 kodlu porfirin yapılı boya ile D205 kodlu organik boya kullanarak ortak duyarlaşma çalışması gerçekleştirmişlerdir [161]. Sıralı ortak duyarlaşma çalışması sonucunda verim %6,9 olarak ölçülmüştür.

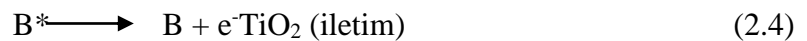
#### 2.4. Boya Duyarlı Güneş Hücreleri Çalışma Prensibi

Boya duyarlı güneş hücreleri yarı iletken yapısının çalışabilmesi için ışık absorpsiyonu, elektron dağılımı ve ışığın toplanması adımlarının gerçekleşmesi gerekir. Çalışma prensibi denklem 2.3 ve 2.4'te gösterilmiştir [162]. Şekil 2.5'te işleyiş şeması gösterilmiştir.

Önce boya duyarlaştırıcı ışığa maruz kalarak uyarılır ( $B^*$ ), uyarılan elektronlar  $TiO_2$ 'nin İB bandına aktarılır [163, 164].

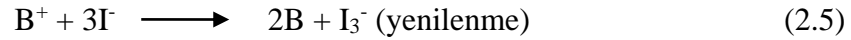


HOMO'daki uyarılmış elektronlar ( $B^*$ ) LUMO'ya aktarılır, elektron hızlı bir şekilde enerji kaybederek LUMO'nun en üst enerji seviyesine geçer. HOMO ve LUMO seviyeleri arasındaki enerji değişimi boya moleküllerinin BDGH tarafından oluşturulan foto-akım miktarını belirlemektedir [165].

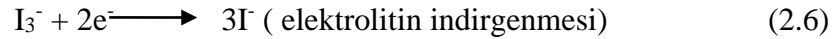


LUMO'dan  $TiO_2$ 'nin İB bandına elektron iletimi gerçekleştiikten sonra LUMO enerji seviyesinin, İB bandının düşük seviyesinden daha yüksek enerjiye sahip olması gerekir. Elektron  $TiO_2$ 'nin İB bandından kinetik olarak iletildiği için, boyanın LUMO enerji seviyesi  $TiO_2$ 'nin İB bandıyla kıyaslandığında daha negatif olması

beklenir. Elektronun etkili aktarımı TiO<sub>2</sub>'nin İB bandı ve LUMO seviyesi arasında elektronik bir bağ oluşumundan kaynaklanmaktadır, bu da karboksilat, hidroksimat ya da fosfonat gibi ankor grupları kullanılarak yükseltilebilir [166, 167]. Boyadan TiO<sub>2</sub>'nin İB bandına elektron iletimi uyarılmış halden temel duruma geçiş bozunmasından daha hızlı olmalıdır [168]. Boyanın temel duruma indirgenmesi sürekli bir akım üretimi sağlar. Elektrolitteki iyodür molekülleri boyaya bir elektron vererek boyanın orijinal haline geri dönmesini sağlar [169]. Böylece oksitlenmiş boyanın İB bandındaki elektronu yakalaması engellenmiş olur [170-171]. I<sup>-</sup>/I<sub>3</sub><sup>-</sup>, fotoanot ve karşıt elektrot arasında bağlayıcı görev görmektedir. Bu nedenle, I<sup>-</sup> redoks iyonları oksitlenmiş boyaya eksik elektronlarını tamamlamak için elektron verir [172]. Denklem 2.5'te gösterilmiştir.



İletilen elektron gözenekli TiO<sub>2</sub> aracılığıyla TCO (FTO) tabakasına doğru hareket eder. TiO<sub>2</sub> iç yüke bağlıdır. İç yük boyunca, elektronlar karşıt elektrota doğru hareket ederler. I<sub>3</sub><sup>-</sup> katota ulaşır ve karşıt elektrotta eksilen elektronun yerini doldurur, ardından I<sub>3</sub><sup>-</sup> I<sup>-</sup>'ye indirgenir. Katotta I<sub>3</sub><sup>-</sup>'nin azalması ve I<sup>-</sup>'nin yenilenmesi bu devrenin sonlandığını gösterir. Denklem 2.6'da gösterilmiştir.

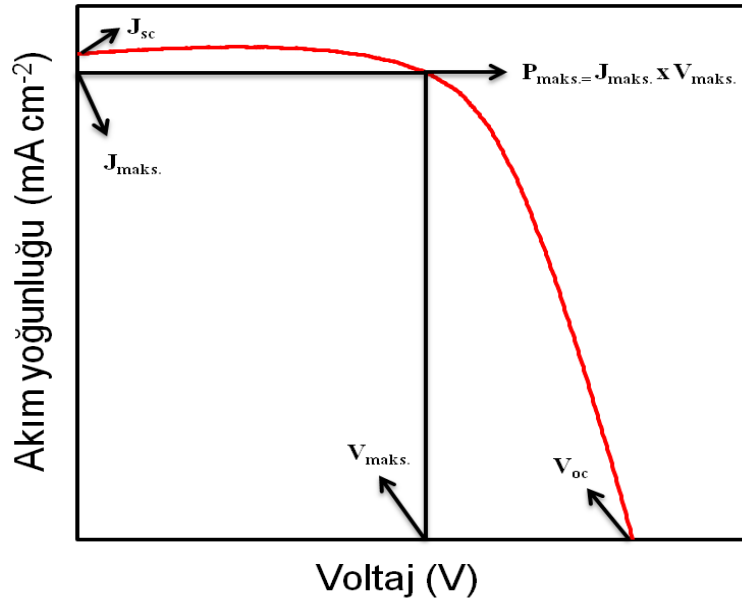


HOMO ve LUMO enerji seviyeleri arasındaki enerji mesafesi üretilen akımın miktarını belirler. Ayrıca, elektrolit redoks potansiyeli seviyesi ve TiO<sub>2</sub> elektronu Fermi seviyesi arasındaki uzaklık, aydınlatma ile üretilebilecek voltaj miktarını belirler. Genellikle, BDGH'nin çalışma prensibi, kalıcı bir kimyasal değişiklik olmadan ışıktan elektrik enerjisi sağlayan, yükseltgenme-indirgenme döngüsü içerisinde çalışması şeklindedir [173, 174].

## 2.5. Boya Duyarlı Güneş Hücrelerinin Karakterizasyon Parametreleri

Boya duyarlı güneş hücrelerinin performansı; güç dönüştürme verimliliği, maliyet, ve kararlılığı ile açıklanır. BDGH'nin çalışma fonksiyonunu açıklamak için bir çok yöntem kullanılmaktadır. Bunlar; açık devre voltajı (V<sub>oc</sub>), kısa devre akım yoğunluğu (J<sub>sc</sub>), maksimum elektrik gücünün üretildiği maksimum güç noktası (P<sub>maks.</sub>), maksimum güçteki akım (I<sub>MP</sub> ya da I<sub>maks.</sub>), maksimum güçteki volt (V<sub>MP</sub> ya da

$V_{maks.}$ ), doluluk faktörü (FF) ve enerji dönüşüm verimi ( $\eta$ ) şeklinde sıralanabilir. Bunlar, BDGH'nin araştırılmasında kullanılan elektriksel karakterizasyon parametreleridir. Bu parametreler standart A.M. 1,5 güneş ışığı ( $100 \text{ mW cm}^{-2}$ ) altında belirlenen akım yoğunluğu-voltaj ( $J$ - $V$ ) eğrileri tarafından belirlenir [175].  $J$ - $V$  eğrisinden;  $J_{sc}$ ,  $V_{oc}$ , maksimum akım yoğunluğu ( $J_{maks.}$ ), maksimum güç noktasındaki voltaj ( $V_{maks.}$ ) ve maksimum güç noktası ( $P_{maks.}$ ) belirlenir. Daha sonra bu parametrelerden  $\eta$  ve FF değerleri hesaplanır. Bahsedilen eğrilerin belirlenmesinde kullanılan değerler Şekil 2.28'de verilmiştir.



Şekil 2.28. Tipik bir boya duyarlı güneş hücresinin akım-voltaj ( $J$ - $V$ ) grafiği.

### 2.5.1. Açık devre voltajı ( $V_{oc}$ )

Açık devre voltajı ( $V_{oc}$ ), bir güneş hücresinin ulaşabileceği maksimum voltaj değeridir. Devre açıkken ( $J = 0$ ) ve ışık altındayken, bir hücrenin iki ucu arasındaki elektriksel değişim açık devre voltajı olarak tanımlanır. Fotoanotun iletkenlik bandı (Fermi seviye ( $E_f$ )) ile elektrolitin redoks potansiyeli arasındaki enerji seviyesi  $V_{oc}$  olarak tanımlanır [176]. Elektrolitteki rekombinasyondan dolayı  $V_{oc}$  değeri teorik olarak hesaplanan değerden daha düşük olarak ölçülmektedir [177]. Aynı aydınlatma ve sıcaklık altında,  $V_{oc}$  her zaman herhangi bir güneş hücresi alanı için sabittir, yani hücre alanına göre değişmez. Aydınlatma altında bir hücre kısa devre edilirse maksimum bir akım yoğunluğu (kısa devre akımı) üretilir fakat devre açıksa bu üretilen akım yoğunluğu sistem içerisinde dağılamaz. Voltaj en yüksek seviyede olmuş olur ve bu koşullarda açık devre voltajı olarak tanımlanır [178-179].

Bir güneş hücresindeki akım ve voltaj birikimi ile güç üretilir. Güç; kısa devre noktasında gerilim sıfır olduğu için sıfır olur. Ve açık devre noktasında akım sıfır olduğu için güç de sıfır olur. Güneş hücresi bu iki nokta arasında güç üretir.  $V = V_{maks.}$  ve  $J = J_{maks.}$  noktaları bir güneş hücresini üreten maksimum gücü temsil ederler. Standart bir  $J-V$  eğrisinin bükülme noktası, maksimum elektrik gücünün üretildiği maksimum güç noktası ( $P_{maks.}$ ) karşılık gelir.

### 2.5.2. Kısa devre akım yoğunluğu ( $J_{sc}$ )

BDGH için  $J_{sc}$ ; birim alan başı ( $mA\ cm^{-2}$ ) akıma karşılık gelen kısa devre aydınlatması olarak belirlenir. Kısa devre yoğunluğu; elektron akışını engelleyen bir karşıt voltaj olmadığında üretilen maksimum akım yoğunluğudur. Fotoanot ve boya duyarlaştırıcı ile boya duyarlaştırıcının absorpsiyon katsayısı arasındaki etkileşim  $J_{sc}$ 'yi etkiler. Bu yüzden, yüksek  $J_{sc}$  aşağıdaki özelliklerle ilişkilidir:

- Boyalar, güneş ışığının geniş bir aralığında güçlü ışık absorplama yeteneğine sahiptir.
- Uyarılmış haldeki boyalar, fotoanotun ( $TiO_2$ ) İB'sine yüksek elektron iletimi yapar.
- Oksitlenmiş boyanın I<sup>-</sup> tarafından etkili bir şekilde indirgenmesi gerekir [180].

Boya duyarlaştırıcının fotofiziksel, elektrokimyasal özellikleri ve moleküler yapısı  $J_{sc}$  üzerine büyük etki gösterir.  $J_{sc}$ 'nin yükselmesi, boya duyarlaştırıcı tarafından ışığın toplanması ve fotoanot yüzeyi ile boya duyarlaştırıcı arasındaki güçlü etkileşimin geliştirilmesine ve ayrıca boya bileşimi ve moleküler konumunun düzenlenmesine bağlıdır.

### 2.5.3. Doluluk faktörü (FF)

Doluluk faktörü (FF); bir güneş hücresinden maksimum ulaşılabilen gücün ( $P_{maks.}$ ) teorik güce oranı olarak tanımlanır. Cihazda ölçülebilecek olan maksimum teorik güç ( $P_T$ ) ile kısa devre akım yoğunluğunun ve açık devre voltajının çarpımı ile hesaplanır [176]. FF, güneş hücresinin güvenilirliğinin ölçümüdür. Yüksek FF daha iyidir ve  $J-V$  eğrisinin şeklinin daha kare olmasını sağlar. Ayrıca yüksek FF yüksek verim elde edilmesini sağlar. Denklem 2.7'ye göre hesaplanmaktadır.

$$FF = P_{maks.}/P_T = (J_{maks.} \times V_{maks.}) / (J_{sc} \times V_{oc}) \quad (2.7)$$

BDGH'de FF genellikle yük rekombinasyonu ve kayıplarından dolayı 0.6 ve 0.8 değerleri arasında olur [181]. Güneş hücrelerinde, hücreyle ilgili dirençler, duyarlaştırıcının ve karşıt elektrotun dirençlerinin toplamı, TiO<sub>2</sub> matrisi yoluyla elektron iletim direnci, iyon iletim direnci, FF'yi azaltan yük taşıma direnci elektrotuyla ilgilidir [182].

#### 2.5.4. Enerji dönüşümü verimi ( $\eta$ )

Enerji dönüşümü verimliliği (EDV), üretilen maksimum güç ( $P_{maks.}$ ) ile gelen güç ( $P_g$ ) arasındaki oran olarak tanımlanır. Başka bir deyişle Enerji dönüşüm verimi; güneş pilinin belirlenmiş bir bölümüne gelen maksimum gücün, gelen güç tarafından bölünmesi ile üretilen güçtür [183, 184]. Denklem 2.8'e göre hesaplanmaktadır.

$$\% \eta = P_{maks.} / P_g = (J_{maks.} \times V_{maks.}) / P_g = ((J_{sc} \times V_{oc} \times FF) / P_g) \times 100 \quad (2.8)$$

Gelen güç ( $P_{maks.}$ ) AM 1,5 spektrumüne eşdeğerdir. EDV, BDGH'nin ürettiği güç ve fotovoltaik parametreler ve ışığın elektrığe dönüşümü ile ilgili bilgi oluşturur. Bir güneş pilinin EDV'sini; ışık yoğunluğu, bu yoğunluğun spektral dağılımı ve güneş hücresinin sıcaklığı etkilemektedir. Son yirmi yılda EDV değerinde önemli bir değişim olmamıştır. Yenilenebilir Enerji Laboratuvarı'na (NREL) göre, en son belirlenen EDV değeri  $\eta=11,9\%$  olarak belirtilmiştir [185].

BDGH'de enerji dönüşüm verimliliği ideal güç yoğunluğu ( $J_{sc}$  ve  $V_{maks.}$ 'ın sonucuna göre) ve maksimum güç yoğunluğu ( $J_{maks.}$  ve  $V_{maks.}$  ya da  $J_{mg}$  ve  $V_{mg}$  sonucuna göre) ile ilgilidir. Hücre, elektrolit, elektrot ve diğer bileşenlerin direnci ideal ve maksimum güç yoğunluğu arasında farklılık oluşmasına sebep olur. Seri direncin ( $R_s$ ) temel etkisi, FF değerini azaltmasıdır. Yüksek seri direnç değeri önce voltajı düşürür. Azalan şönt direnci ( $R_{sd}$ ) üretilen akım için alternatif bir yol sağlayarak hücrelerde kayıplara sebep olur ve FF değerini düşürür [186].



### 3. MATERYAL VE METOT

#### 3.1. Materyal

Bu çalışmada; Flor katkılı SnO<sub>2</sub> iletken cam (FTO, tabaka direnci 15 Ω/sq), şeffaf titanya macunu (15-20 nm partiküller içeren şeffaf tabaka, T/SP), yansıtıcı titanya macunu (> 100 nm partiküller içeren yansıtıcı tabaka, R/SP ), hem şeffaf hem de yansıtıcı özelliği olan tabaka (Anataz titanyum parçacık aralığı 15-20 nm, difüzyon titanyum parçacık aralığı 100 nm ve üstü olan tabaka, D/SP) Sigma Aldrich'ten satın alınmıştır. Titanyum tetraklorür, iyodür/triyodür elektroliti, kenodeoksikolik asit (CDCA), ince film (Surlyn, Meltonix 1170-60) Solaronix'den temin edilmiştir. Boya olarak kullanılan 2-siyano-3-(4-(7-(5-(4- (difenilamino)fenil)-4-oktiltiyofen-2-il)benzo[c][1, 2,5] tiyadiazol-4-il)fenil) akrilik asit (RK1), cis-diizotiyosiyonat-bis(2,2-bipiridil-4,4-dikarboksilat) ruthenyum (II) bis(tetrabütilamonyum) (N719) ve [5-({4-[4-(2,2-Difenilvinil)fenil]-1,2,3,3a,4,8b-hekzahidrosiklopenta[b]indol-7-yl)metilen)-2-(3-oktil-4-okso-2-tiyokso-1,3-tiyazolidin-5-iliden)-4-okso-1,3-tiyazolidin-3-il] asetik asit (D205) ticari boyları Solaronix'den temin edilmiştir. 2-etilhekzilbromür, 4-iyodofenol, potasyum karbonat, mutlak etil alkol, sodyum sülfat, 4-bromoanilin, bakır (I) iyodür, fenantrolin, potasyum hidroksit, diklormetan, n-bütillityum, trimetilborat, n-bromosüksünimid (NBS), çinko klorür (ZnCl<sub>2</sub>), bütirik asit, amonyum hidroksit, toluen, siyanoasetik asit, piperidin kimyasalları Sigma Aldrich ve Merck markaları kullanılmıştır.

#### 3.2. Kullanılan Cihazlar

NMR ve HRMS ölçümleri, sırasıyla bir Varian 300 MHz, Agilent 600 MHz ve Waters SYNAPT MS ile gerçekleştirilmiştir. Boyaların ve hassaslaştırılmış filmlerin absorpsiyon spektrumları, Shimadzu UV2600 spektrofotometre kullanılarak ölçüldü. Boya yükleme miktarları, Beer-Lambert yasası kullanılarak tahmin edildi. TiO<sub>2</sub> elektrodundaki boya miktarını ölçmek için, boya THF/H<sub>2</sub>O (1/1, v/v) içinde 0,1 M NaOH solüsyonuna desorpsiyona tabi tutuldu ve desorbe edilen boya solüsyonunun

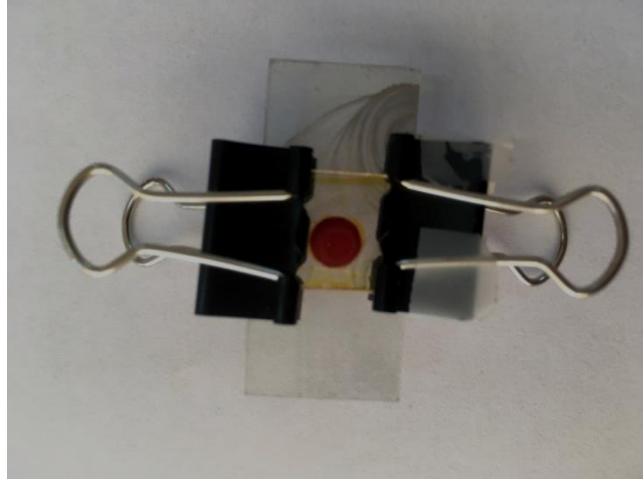
absorpsiyon spektrumları aynı spektrofotometre kullanılarak ölçüldü. Boyalar için döngüsel voltametri deneyleri, bir potansiyostat / galvanostat (PARSTAT 2273, Princeton Applied Research) kullanılarak, çalışma elektrotu camsı karbon, referans elektrotu Gümüş / Gümüş klorür ( $\text{Ag} / \text{AgCl}_2$ ), karşıt elektrotu Platin (Pt) teli olan üç elektrotlu bir hücre kullanılarak  $0,100 \text{ V s}^{-1}$  tarama hızında yapıldı. Elektrolit solüsyonu DMSO içinde  $2 \text{ mM}$  boya ve  $0,1 \text{ M}$  Tetrabütülamonyum hekzaflor fosfat ( $\text{TBAPF}_6$ ) içerir ve  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$  redoks çifti harici standart olarak kullanılmıştır.  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ 'nin yarım dalga potansiyelinin ( $E_{1/2}$ ) referans elektroda göre  $0,39 \text{ V}$  olduğu bulunmuştur. Normal hidrojen elektrotuna (NHE) karşı potansiyeller,  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ 'ya karşı potansiyellere  $0,63 \text{ V}$  eklenerek kalibre edilmiştir.

### **3.3. Boya Duyarlı Güneş Hücreleri Hazırlanışı ve Karakterizasyonu**

$\text{TiO}_2$  fotoanotlarını hazırlamak için, T / SP ( $15\text{--}20 \text{ nm}$   $\text{TiO}_2$  parçacıkları içeren şeffaf katman), R / SP ( $> 100 \text{ nm}$   $\text{TiO}_2$  parçacıkları içeren yansıtıcı katman) ve D / SP (parçacık aralığı  $15 - 20 \text{ nm}$ , difüzyon titanyum parçacık aralığı  $> 100 \text{ nm}$ ) dahil olmak üzere piyasada bulunan üç farklı  $\text{TiO}_2$  türü kullanılmıştır. Doctor Blade yöntemiyle üç farklı şekilde  $\text{TiO}_2$  fotoanot hazırlandı. İlk olarak, FTO substratı ultrasonik bir banyo kullanılarak sırayla  $0,1 \text{ M}$  hidroklorik asit, aseton ve izopropanol ile temizlenip, ardından su ve etanol ile durulanmıştır. Kurutulduktan sonra FTO substratı,  $30$  dakika süreyle  $70^\circ\text{C}$ 'de  $0,04 \text{ M}$  sulu titanyum tetraklorür ( $\text{TiCl}_4$ ) solüsyonuna daldırıldı, daha sonra solüsyondan çıkartılıp saf su ile yıkayıp kurutulmuştur. İlk olarak, FTO substratı üzerine şeffaf bir tabaka (T / SP) kaplandı ve  $130, 230, 330, 390, 440^\circ\text{C}$ 'lerde  $10'$ ar dakika,  $500^\circ\text{C}$ 'de  $30$  dakika kızdırma işlemi yapılmıştır. Soğutma işlemi sonrasında FTO üzerine tekrar T / SP kaplaması yapılmıştır. Aynı ısıtma işlemleri tekrar uygulanmıştır. Soğutma işlemi sonrasında FTO'lar tekrar  $70^\circ\text{C}$ 'de  $30$  dakika süreyle tekrar  $\text{TiCl}_4$  çözeltisine daldırılmıştır.  $\text{TiCl}_4$  içerisinden çıkarılan FTO'lar  $100, 200, 300^\circ\text{C}$ 'lerde  $5'$ er dakika,  $350, 400, 450^\circ\text{C}$ 'lerde  $10'$ ar dakika,  $500^\circ\text{C}$ 'de  $30$  dakika tutularak ısıtma işlemleri gerçekleştirilmiştir [187]. Bu işlem sonrası FTO'lar kullanıma hazır hale getirilmiş olmaktadır.



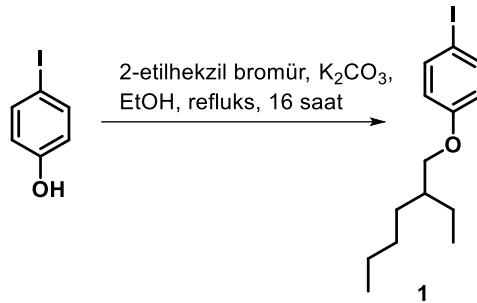
Aynı işlemler ikinci basamaktan itibaren R / SP [188] ve D / SP [189] TiO<sub>2</sub>'leri kullanılarak hazırlanmıştır. Fotoanotların aktif alanı 0,280 cm<sup>2</sup> ve kalınlığı sırasıyla 10 – 12 µm olacak şekilde hazırlanmıştır. Şekil 3.1'de boya duyarlı güneş hücrelerinde kullanılan sandviç tipi hücre örneği gösterilmiştir.



Şekil 3.1. Boya duyarlı güneş hücrelerinde sandviç tipi hücre örneği.

### 3.4. Boya Duyarlı Güneş Hücrelerinde Kullanılan Boya Bileşiklerinin Sentezi

#### 3.4.1. Yöntem A: ((2-etilhekzil)oksi)-4-iyodobenzen bileşiğinin sentezi

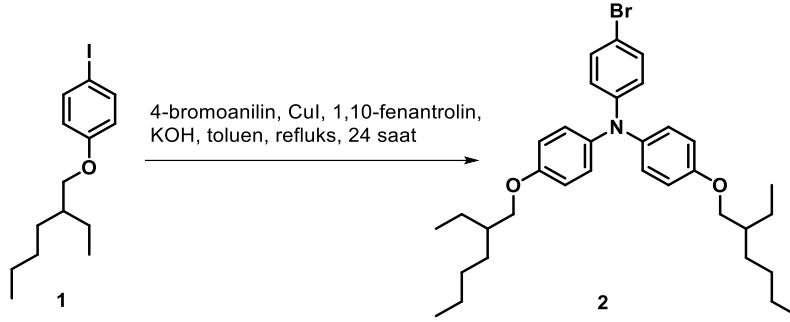


Şekil 3.2. ((2-etilhekzil)oksi)-4-iyodobenzen bileşiğinin moleküler yapısı.

100 mL'lik reaksiyon balonuna 2-etilhekzilbromür (2,03 g, 10 mmol), 4-iyodofenol (2,31 g, 10,5 mmol), potasyum karbonat (2,07 g, 15 mmol) ve 20 mL mutlak etil alkol konuldu, 16 saat yağ banyosunda ısıtılarak reflüks edildi. Reaksiyon tamamlandıktan sonra ortamdaki etil alkol evaporatör ile uzaklaştırıldı. Balonda kalan yoğun kısım, etil asetat-su karışımı ile ekstrakte edildi. Organik kısım üzerine susuz sodyum sülfat eklenerek kurutuldu ve daha sonra süzüldü. Çözücü evaporatör ile uzaklaştırıldı. Ham ürünü saflaştırmak için kolon kromatografisi (SiO<sub>2</sub>; hekzan)

kullanıldı. Sonuç olarak 1 no'lu bileşik olan ((2-etilhekzil)oksi)-4-iyodobenzen bileşiğinin sentezi (Şekil 3.2) gerçekleştirildi.

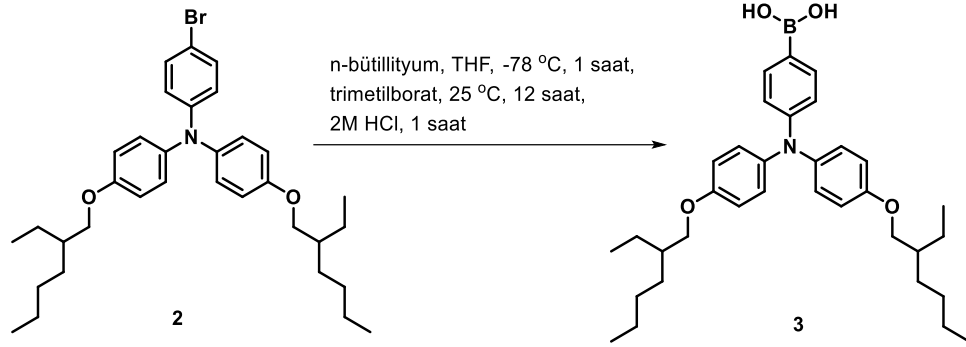
### 3.4.2. Yöntem B: 4-bromo-*N,N*-bis(4-((2-etilhekzil)oksi)fenil) anilin bileşiğinin sentezi



**Şekil 3.3.** 4-bromo-*N,N*-bis(4-((2-etilhekzil)oksi)fenil) anilin bileşiğinin moleküler yapısı.

100 mL'lik iki boyunlu reaksiyon balonuna 1-((2-etilhekzil)oksi)-4-iyodobenzen (1) (2,07 g, 6,75 mmol), 4-bromoanilin (0,43 g, 2,5 mmol), bakır(I) iyodür (0,095 g, 0,5 mmol), 1,10-fenantrolin (0,45 g, 0,25 mmol), potasyum hidroksit (2,245 g, 40,0 mmol) ve 25 mL toluen konuldu. Hazırlanan karışım düzeneğine Dean-Stark aparatı eklenerek 24 saat yağ banyosunda reflüks edildi. Reaksiyon sonlandırıldıktan sonra ortamdaki toluen evaporatörde uzaklaştırıldı. Kalan yoğun kısmın üzerine 1N hidroklorik asit çözeltisi ilave edilip diklormetan ile ekstrakte edildi. Su ile yıkanan organik kısım ayrıldı. Ayrılan kısım üzerine sodyum sülfat ilave edilerek kurutulup süzüldü, ardından kalan çözücü uzaklaştırıldı. Ham ürünü saflaştırmak için kolon kromatografisi (SiO<sub>2</sub>; hekzan:etil asetat (100:1)) kullanıldı. Sonuç olarak 2 no'lu bileşik olan 4-bromo-*N,N*-bis(4-((2-etilhekzil)oksi)fenil)anilin bileşiğinin sentezi (Şekil 3.3) gerçekleştirildi.

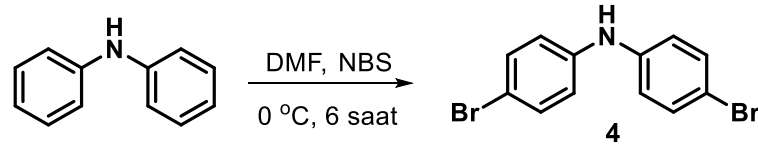
### 3.4.3. Yöntem C: (4-(bis(4-((2-etilhekzil)oksi)fenil)amino)fenil)boronik asit bileşiğinin sentezi



Şekil 3.4. (4-(bis(4-((2-etilhekzil)oksi)fenil)amino)fenil)boronik asit bileşiğinin moleküler yapısı.

100 mL'lik iki boyunlu reaksiyon balonuna 4-bromo-*N,N*-bis(4-((2-etilhekzil)oksi)fenil)anilin (2) (3,48 g, 6,0 mmol) bileşiği konularak 25 mL kuru tetrahidrofuran içerisinde çözündürüldü, içerisindeki gazlar vakumla uzaklaştırıldı. Elde edilen karışım -78 °C'de azot atmosferinde 15 dakika karıştırıldı. Üzerine 2,5 M n-bütillityum (3,0 mL, 7,5 mmol) damla damla ilave edilerek aynı sıcaklıkta 1 saat daha karıştırıldı. Karışım üzerine yavaş yavaş trimetilborat (1,36 mL, 12,0 mmol) eklenerek oda sıcaklığında 12 saat karıştırılmaya devam edildi. Daha sonra karışıma 25 mL 1 M HCl çözeltisi eklendi ve 1 saat daha oda sıcaklığında karıştırıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra, etil asetatla ekstraksiyon işlemi yapıldı ve saf su ile yıkandı. Organik kısım ayrılarak sodyum sülfat (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) ile kurutuldu. Eklenen çözücü evaporatörde uzaklaştırıldı. Sonuç olarak 3 no'lu bileşik olan (4-(bis(4-((2-etilhekzil)oksi)fenil)amino)fenil)boronik asit bileşiğinin sentezi (Şekil 3.4) gerçekleştirildi.

### 3.4.4. Yöntem D: bis(4-bromofenil)amin bileşiğinin sentezi

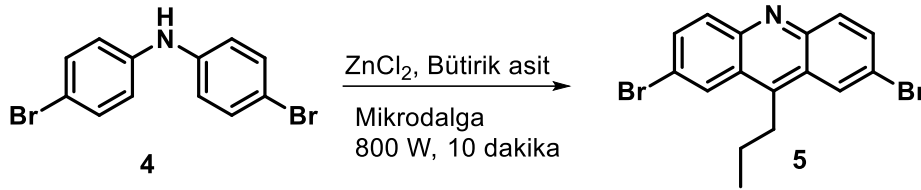


Şekil 3.5. bis(4-bromofenil)amin bileşiğinin moleküler yapısı.

100 mL'lik bir balon içerisine difenilamin (1,19 g, 10,0 mmol), 10 mL dimetilformamid (DMF) eklenerek buz banyosu içerisine alındı. Ayrı bir kap içerisinde 10 mL DMF içerisinde çözündürülen N-bromosüksinimid (NBS) (3,56 g,

20,0 mmol), damlatma hunisine yerleştirilerek ortalama yarım saat süresince karışım üzerine damla damla ilave edildi. Ekleme işlemi tamamlandıktan sonra, reaksiyon buz banyosu içerisinde 6 saat karıştırıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra karışım 150 mL su içerisine döküldü. Bir süre şiddetli şekilde karıştırıldıktan sonra çöken katı kısım krozeden süzüldü ve bol su ile yıkandı. Etüvde kurutma işlemi sonrası bis(4-bromofenil)amin (4) bileşiğinin sentezi (Şekil 3.5) gerçekleştirildi.

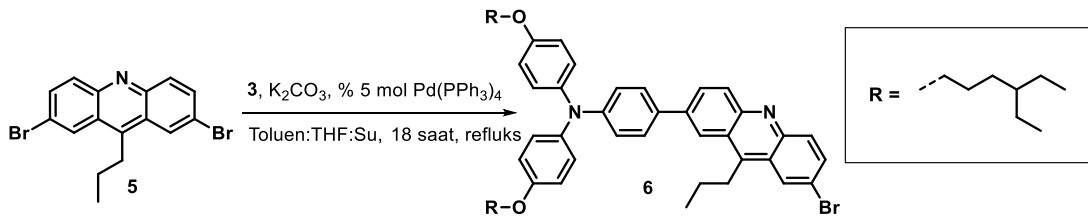
### 3.4.5. Yöntem E: 2,7-dibromo-9-propilakridin bileşiğinin sentezi



Şekil 3.6. 2,7-dibromo-9-propilakridin bileşiğinin moleküler yapısı.

25 mL'lik dibi düz uzun boyunlu bir balon içerisine bis(4-bromofenil)amin (4) (0,82 g, 2,5 mmol), çinko klorür (0,68 g, 5,0 mmol) ve bütirik asit (1,15 mL, 12,5 mmol) çözeltileri konularak mikrodalga ile 800 W 10 dakika reaksiyona sokuldu. Reaksiyon tamamlandıktan sonra oda sıcaklığına getirilen karışım üzerine % 26'lık amonyum hidroksit çözeltisi eklenerek karıştırıldı. Etil asetat-su karışımı ile ekstraksiyon işlemi yapıldı. Organik kısım ayrılarak susuz Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile kurutuldu ve çözücü uzaklaştırıldı. Ham ürün kolon kromatografisi (SiO<sub>2</sub>; hekzan:etil asetat (100:3)) ile saflaştırıldı. Sonuç olarak 5 no'lu ürün olan 2,7-dibromo-9-propilakridin bileşiğinin sentezi (Şekil 3.6) gerçekleştirildi.

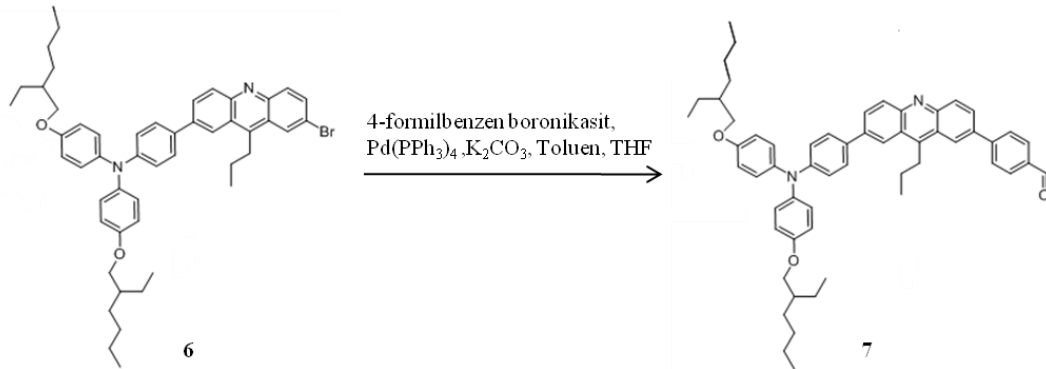
### 3.4.6. Yöntem F: 4-(7-bromo-9-propilakridin-2-il)-N,N-bis(4-((2-etilhekzil)oksi)fenil) anilin bileşiğinin sentezi



Şekil 3.7. 4-(7-bromo-9-propilakridin-2-il)-N,N-bis(4-((2-etilhekzil)oksi)fenil) anilin bileşiğinin moleküler yapısı.

100 mL'lik bir balon içerisine, 2,7-dibromo-9-propilakridin (5) (0,379 g, 1,0 mmol), (4-(bis(4-((2-etilhekzil)oksi)fenil)amino)fenil)boronik asit (3) (0,573 g, 1,05 mmol), potasyum karbonat ( $K_2CO_3$ ) (1,38 g, 10,0 mmol), % 5 mol  $Pd(PPh_3)_4$  (0,116 g, 0,1 mmol), 10 mL toluen, 10 mL THF ve 10 mL su konularak bir karışım oluşturuldu. Bu karışım içerisindeki çözülmüş gazlar vakum ile uzaklaştırıldı. Reaksiyon karışımı 18 saat azot gazı ( $N_2$ ) geçirilerek refluks edildi. Reaksiyon tamamlandıktan sonra kullanılan çözücü evaporatörde uzaklaştırıldı. Kalan kısım üzerine etil asetat-su karışımı kullanılarak ekstraksiyon işlemi yapıldı. Elde edilen karışım, birkaç kez su ile yıkandıktan sonra organik kısım ayrıldı. Susuz  $Na_2SO_4$  ile kurutularak, çözücü uzaklaştırıldı. Ham ürün kolon kromatografisi ( $SiO_2$ ; heksan:etil asetat (20:1)) ile saflaştırıldı. Sonuç olarak 6 no'lu ürün olan 4-(7-bromo-9-propilakridin-2-il)-*N,N*-bis(4-((2-etilhekzil)oksi)fenil) anilin bileşiğinin sentezi (Şekil 3.7) gerçekleştirildi.

### 3.4.7. Yöntem G: 4-(7-(4-(bis(4-((2-etilhekzil)oksi)fenil) amino) fenil)-9-propilakridin-2-il) benzaldehit bileşiğinin sentezi

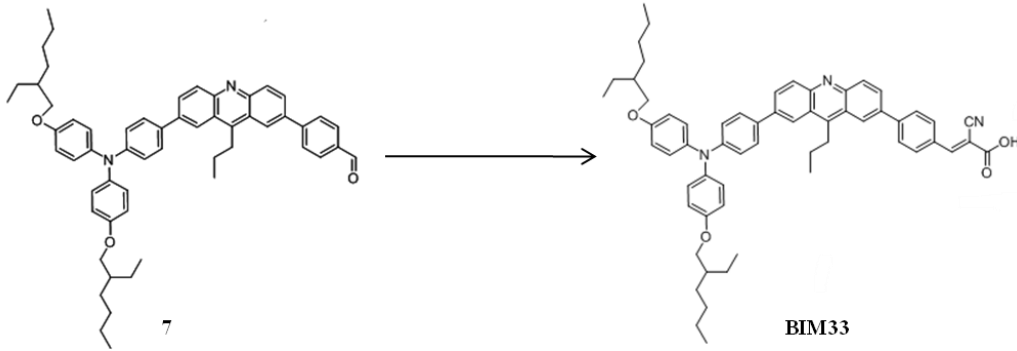


**Şekil 3.8.** 4-(7-(4-(bis(4-((2-etilhekzil)oksi)fenil) amino) fenil)-9-propilakridin-2-il) benzaldehit bileşiğinin moleküler yapısı.

50 mL'lik dibi yuvarlak bir balona, 4-(7-bromo-9-propilakridin-2-il)-*N,N*-bis(4-((2-etilhekzil)oksi)fenil)anilin (6) bileşiği (0,800 g, 1,0 mmol), (4-formilfenil)boronik asit (0,165 g, 1,1 mmol),  $K_2CO_3$  (1,38 g, 10,0 mmol), % 5 mol  $Pd(PPh_3)_4$  (0,58 mg, 0,05 mmol), 10 mL toluen, 10 mL THF ve 5 mL sudan ibaret karışım konuldu. Karışım içerisindeki çözülmüş gazlar, vakum yardımıyla uzaklaştırıldı. Karışım azot atmosferi altında 18 saat refluks edildi. Reaksiyonun tamamlanmasının ardından çözücü karışımı evaporatör ile uzaklaştırıldı. Etil asetat-su karışımı ile ekstraksiyon işlemi yapıldı ve birkaç kez su ile yıkandı. Organik faz ayrılarak, susuz sodyum sülfat ile kurutuldu. Kurutulan kısım süzüldü ve ardından çözücü uzaklaştırıldı. Ham

ürün kolon kromatografisi (SiO<sub>2</sub>; hekzan:etil asetat (5:1)) ile saflaştırıldı. Sonuç olarak 7 no'lu ürün olan 4-(7-(4-(bis(4-((2-etilhekzil)oksi)fenil)amino)fenil)-9-propilakridin-2-il)benzaldehit bileşiğinin sentezi (Şekil 3.8) gerçekleştirildi.

#### 3.4.8. Yöntem H: 3-(4-(7-(4-(bis(4-((2-etilhekzil)oksi)fenil)amino)fenil)-9-propilakridin-2-il)fenil)-2-siyanoakrilik asit (BIM33) bileşiğinin sentezi



**Şekil 3.9.** 3-(4-(7-(4-(bis(4-((2-etilhekzil)oksi)fenil)amino)fenil)-9-propilakridin-2-il)fenil)-2-siyanoakrilik asit (BIM33) bileşiğinin moleküler yapısı.

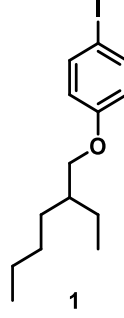
4-(7-(4-(bis(4-((2-etilhekzil)oksi)fenil)amino)fenil)-9-propilakridin-2-il)benzaldehit (7) (0,825 g, 1,0 mmol), siyanoasetik asit (0,255 g, 3,0 mmol), piperidin (2-3 damla) ve THF-asetonitril (CH<sub>3</sub>CN) (5:10 mL) karışımı azot atmosferinde 12 saat reflüks edildi. Reaksiyon tamamlandıktan sonra, karışım 50 mL 1 N HCl çözeltisi içerisine dökülerek ve 30 dakika oda sıcaklığında karıştırıldı. Elde edilen karışım üzerine etil asetat-su karışımı ile ekstraksiyon işlemi yapıldı. Bol su ile yıkandıktan sonra organik kısım ayrıldı. Ayrılan kısım susuz sodyum sülfat ile kurutuldu ve son olarak çözücü uzaklaştırıldı. Ham ürün kolon kromatografisi (SiO<sub>2</sub>; DCM:metanol (MeOH) (10:1)) ile saflaştırıldı. Sonuç olarak BIM33 kodlu 3-(4-(7-(4-(bis(4-((2-etilhekzil)oksi)fenil)amino)fenil)-9-propilakridin-2-il)fenil)-2-siyanoakrilik asit bileşiğinin sentezi (Şekil 3.9) gerçekleştirildi.

## 4. DENEYSEL BULGULAR

### 4.1. Sentez

Sentezi hedeflenen bileşiklerin elde edebilmek için detaylı bir şekilde literatür araştırması yapılmıştır. Yüksek verimli olan metotlar tercih edilerek, reaksiyonda kullanılacak bileşiklerin yapısına ve çözünürlüğüne bağlı olarak birtakım değişiklikler yapılmıştır. Sentezlenen bileşiklere  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR, HRMS-ESI (+) ve LC-MS tekniklerinden uygun olanları kullanılarak yapıları aydınlatılmıştır.

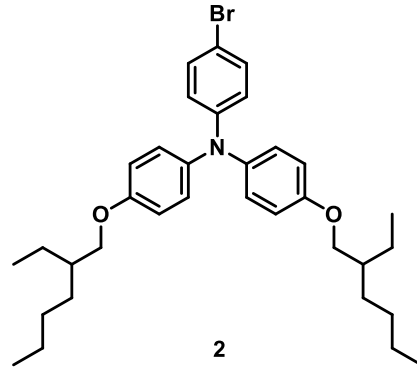
#### 4.1.1. (2-etilhekzil)oksi-4-iyodobenzen (1) bileşiği



Şekil 4.1. ((2-etilhekzil)oksi)-4-iyodobenzen bileşiğinin moleküler yapısı.

Yöntem A'ya göre; 1-((2-etilhekzil)oksi)-4-iyodobenzen (1) bileşiği sentezlendi. %85 verimle renksiz sıvı madde elde edildi (2,99 g) (Şekil 4.1).  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7,54(d,  $J = 9,0$  Hz, 2H), 6,68 (d,  $J = 9,0$  Hz, 2H), 3,80 (d,  $J = 5,7$  Hz, 2H), 1,79–1,64 (m, 1H), 1,55–1,25 (m, 8H), 0,98–0,82 (m, 6H).  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  159,46, 138,32, 117,16, 82,54, 70,76, 39,49, 30,69, 29,29, 24,03, 23,30, 14,38, 11,35. Sentezlenen bileşiğin yapısı;  $^1\text{H}$  NMR ve  $^{13}\text{C}$  NMR teknikleriyle aydınlatılarak ilgili spektrumlar sırası ile; EK A.1 ve EK A.2'de verilmiştir.

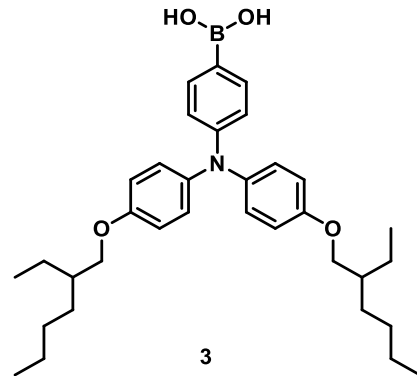
#### 4.1.2. 4-bromo-*N,N*-bis(4-((2-etilhekzil)oksi)fenil)anilin (2) bileşiği



**Şekil 4.2.** 4-bromo-*N,N*-bis(4-((2-etilhekzil)oksi)fenil) anilin bileşiğinin moleküler yapısı.

Yöntem B'ye göre; 4-bromo-*N,N*-bis(4-((2-etilhekzil)oksi)fenil)anilin (2) bileşiği sentezlendi. %60 verimle açık sarı-yağımsı madde elde edildi (6,50 g) (Şekil 4.2). <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7,22 (d, *J* = 8,5 Hz, 2H), 7,01 (d, *J* = 8,6 Hz, 4H), 6,86–6,73 (m, 6H), 3,80 (d, *J* = 5,7 Hz, 4H), 1,82–1,60 (m, 2H), 1,54–1,21 (m, 16H), 1,00–0,80 (m, 12H). <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 156,11, 148,25, 140,48, 131,91, 126,80, 121,98, 115,53, 112,29, 70,89, 39,68, 30,77, 29,34, 24,09, 23,31, 14,36, 11,39. Sentezlenen bileşiğin yapısal karakterizasyonu; <sup>1</sup>H NMR ve <sup>13</sup>C NMR teknikleriyle yapılarak ilgili spektrumlar sırası ile; EK A.3 ve EK A.4'te verilmiştir.

#### 4.1.3. (4-(bis(4-((2-etilhekzil)oksi)fenil)amino)fenil)boronik asit (3) bileşiği



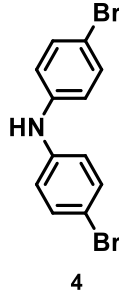
**Şekil 4.3.** (4-(bis(4-((2-etilhekzil)oksi)fenil)amino)fenil)boronik asit bileşiğinin moleküler yapısı.

Yöntem C'ye göre; (4-(bis(4-((2-etilhekzil)oksi)fenil)amino)fenil)boronik asit (3) bileşiği sentezlendi. %58 verimle renksiz-yağımsı madde elde edildi (1,89 g) (Şekil 4.3). <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7,94 (d, *J* = 8,6 Hz, 2H), 7,11 (d, *J* = 8,9 Hz,



4H), 6,94 (d,  $J = 8,6$  Hz, 2H), 6,86 (d,  $J = 8,9$  Hz, 4H), 3,84 (d,  $J = 5,7$  Hz, 2H), 1,81–1,64 (m, 2H), 1,57–1,22 (m, 16H), 0,99–0,84 (m, 12H). Sentezlenen bileşiğin yapısal karakterizasyonu;  $^1\text{H}$  NMR tekniğiyle yapılarak ilgili spektrum EK A.5'te verilmiştir.

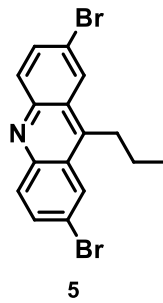
#### 4.1.4. bis(4-bromofenil)amin (4) bileşiği



Şekil 4.4. bis(4-bromofenil)amin bileşiğinin moleküler yapısı.

Yöntem D'ye göre; bis(4-bromofenil)amin (4) bileşiği elde edildi. %95 verimle renksiz-yağimsı kirli beyaz katı madde elde edildi (6,20 g) (Şekil 4.4).  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7,36 (d,  $J = 8,7$  Hz, 4H), 6,92 (d,  $J = 8,7$  Hz, 4H), 5,66 (s, 1H).  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  141,92, 132,54, 119,72, 113,60. Sentezlenen bileşiğin yapısal karakterizasyonu;  $^1\text{H}$  NMR ve  $^{13}\text{C}$  NMR teknikleriyle yapılarak ilgili spektrumlar sırası ile; EK A.6 ve EK A.7'de verilmiştir.

#### 4.1.5. 2,7-dibromo-9-propilakridin (5) bileşiği

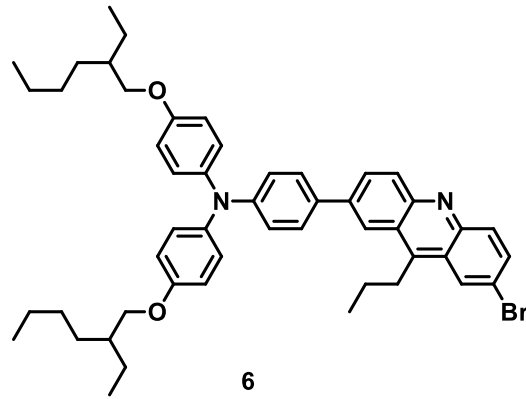


Şekil 4.5. 2,7-dibromo-9-propilakridin bileşiğinin moleküler yapısı.

Yöntem E'ye göre; 2,7-dibromo-9-propilakridin (5) bileşiği elde edildi. % 40 verim ile açık sarı katı ürün elde edildi (0,76 g) (Şekil 4.5).  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8,30 (d,  $J = 2,0$  Hz, 2H), 8,01 (d,  $J = 9,2$  Hz, 2H), 7,78 (dd,  $J = 8,8, 2,0$  Hz, 2H), 3,39 (t,  $J = 7,2$  Hz, 2H), 2,02–1,59 (m, 2H), 1,13 (t,  $J = 7,3$  Hz, 3H).  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,

CDCl<sub>3</sub>) δ 147,16, 145,39, 133,83, 132,29, 126,50, 126,17, 120,84, 29,83, 24,82, 14,88. HRMS-ESI (+) m / z: [M+H]<sup>+</sup> C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>Br<sub>2</sub>N<sup>+</sup> kapalı formülüne sahip bileşik için; hesaplanan değer 379,9473'iken; bulunan değer 379,9464 şeklindedir. Sentezlenen bileşiğin yapısal karakterizasyonu; <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR ve HRMS teknikleriyle yapılarak ilgili spektrumlar sırası ile; EK A.8, EK A.9 ve EK B.1'de verilmiştir.

#### 4.1.6. 4-(7-bromo-9-propilakridin-2-il)- *N,N*-bis(4-((2-etilhekzil)oksi)fenil) anilin (6) bileşiği

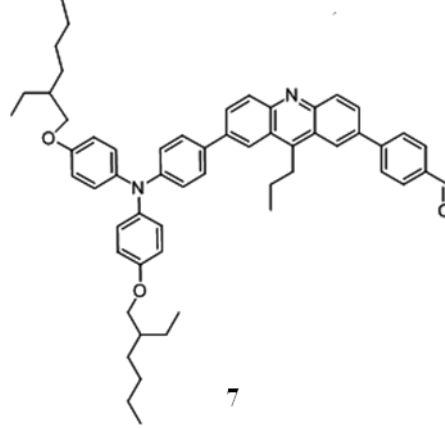


**Şekil 4.6.** 4-(7-bromo-9-propilakridin-2-il)-*N,N*-bis(4-((2-etilhekzil)oksi)fenil) anilin bileşiğinin moleküler yapısı.

Yöntem F'ye göre; 4-(7-bromo-9-propilakridin-2-il)-*N,N*-bis(4-((2-etilhekzil)oksi)fenil) anilin bileşiği elde edildi. %60 verim ile yağimsı koyu turuncu ürün elde edildi (0,96 g) (Şekil 4.6). <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 8,37 (s, 1H), 8,28 (s, 1H), 8,21 (d, J = 9,0 Hz, 1H), 8,11–8,00 (m, 2H), 7,77 (dd, J = 9,2, 1,2 Hz, 1H), 7,57 (d, J = 8,3 Hz, 2H), 7,12 (d, J = 8,4 Hz, 4H), 7,06 (d, J = 8,3 Hz, 2H), 6,87 (d, J = 8,5 Hz, 4H), 3,83 (d, J = 5,7 Hz, 4H), 3,61–3,48 (m, 2H), 1,97–1,80 (m, 2H), 1,79–1,66 (m, 2H), 1,57–1,26 (m, 16H), 1,15 (t, J = 7,3 Hz, 3H), 1,04–0,86 (m, 12H). <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 156,23, 149,12, 148,17, 146,87, 145,68, 140,45, 138,55, 133,07, 132,35, 131,83, 130,86, 130,48, 128,11, 127,16, 126,63, 126,40, 125,65, 120,39, 120,36, 120,04, 115,55, 70,86, 39,67, 30,76, 29,81, 29,35, 24,80, 24,08, 23,33, 14,99, 14,40, 11,41. HRMS-ESI (+) m/z: [M+H]<sup>+</sup> C<sub>50</sub>H<sub>60</sub>BrN<sub>2</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup> kapalı formülüne sahip bileşik için; hesaplanan değer 801,3818'ken; bulunan değer 801,3837 şeklindedir. Sentezlenen bileşiğin yapısal karakterizasyonu; <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR ve HRMS

teknikleriyle yapılarak ilgili spektrumlar sırası ile; EK A.10, EK A.11 ve EK B.2’de verilmiştir.

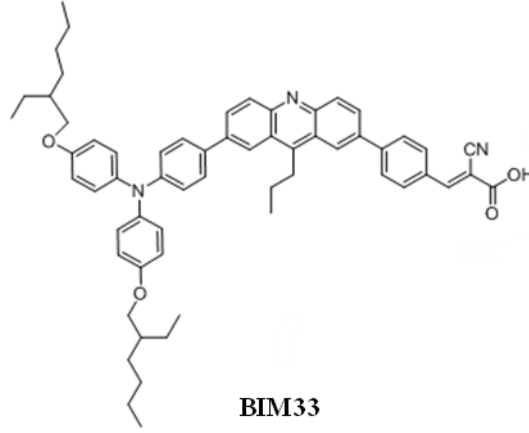
#### 4.1.7. 4-(7-(4-(bis(4-((2-etilhekzil)oksi)fenil) amino) fenil)-9-propilakridin-2-il)benzaldehit (7) bileşiği



**Şekil 4.7.** 4-(7-(4-(bis(4-((2-etilhekzil)oksi)fenil) amino) fenil)-9-propilakridin-2-il)benzaldehit bileşiğinin moleküler yapısı.

Yöntem G’ye göre; 4-(7-(4-(bis(4-((2-etilhekzil)oksi)fenil)amino)fenil)-9-propilakridin-2-il)benzaldehit (7) bileşiği elde edildi. %60 verimle yağimsı koyu turuncu ürün elde edildi (0,49 g) (Şekil 4.7).  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  10,11 (s, 1H), 8,44 (s, 1H), 8,35–8,30 (m, 2H), 8,26 (d,  $J = 9,1$  Hz, 1H), 8,09–7,99 (m, 4H), 7,94 (d,  $J = 8,2$  Hz, 2H), 7,59 (d,  $J = 8,6$  Hz, 2H), 7,13 (d,  $J = 8,8$  Hz, 4H), 7,07 (d,  $J = 8,6$  Hz, 2H), 6,87 (d,  $J = 8,8$  Hz, 4H), 3,83 (d,  $J = 5,7$  Hz, 4H), 3,72–3,65 (m, 2H), 1,94 (dd,  $J = 15,2, 7,3$  Hz, 2H), 1,72 (dd,  $J = 11,9, 5,9$  Hz, 2H), 1,59–1,38 (m, 8H), 1,39–1,28 (m, 8H), 1,17 (t,  $J = 7,3$  Hz, 3H), 0,99–0,87 (m, 12H).  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  192,17, 156,20, 149,07, 148,04, 147,30, 147,12, 140,46, 138,31, 136,76, 135,58, 133,18, 131,91, 131,41, 130,81, 130,72, 130,57, 129,24, 128,30, 128,10, 127,14, 125,84, 125,39, 123,23, 120,53, 120,38, 115,53, 70,84, 39,66, 30,76, 29,78, 29,35, 24,97, 24,07, 23,34, 15,07, 14,41, 11,41. LC-MS; m/z:  $\text{C}_{57}\text{H}_{65}\text{N}_2\text{O}_3^+$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  için hesaplanan değer 825,49952’ken; bulunan değer 825,49254 şeklindedir. Sentezlenen bileşiğin yapısal karakterizasyonu;  $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$  NMR ve LC-MS teknikleriyle yapılarak ilgili spektrumlar sırası ile; EK A.12, EK A.13 ve EK C.1’de verilmiştir.

#### 4.1.8. 3-(4-(7-(4-(bis(4-((2-etilhekzil)oksi)fenil)amino)fenil)-9-propilakridin-2-il)fenil)-2-siyanoakrilik asit (BIM33) bileşiği



**Şekil 4.8.** 3-(4-(7-(4-(bis(4-((2-etilhekzil)oksi)fenil)amino)fenil)-9-propilakridin-2-il)fenil)-2-siyanoakrilik asit (BIM33) bileşiğinin moleküler yapısı.

Yöntem H'ye göre; 3-(4-(7-(4-(bis(4-((2-etilhekzil)oksi)fenil)amino)fenil)-9-propilakridin-2-il)fenil)-2-siyanoakrilik asit (BIM33) bileşiği elde edildi. %85 verimle turuncu-kırmızı renki ürün elde edildi (0,714 g) (Şekil 4.8).<sup>1</sup>H NMR (600 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ 8,60 (s, 1H), 8,39 (s, 1H), 8,17 (s, 2H), 8,13 (d, *J* = 9,0 Hz, 1H), 8,09 (d, *J* = 9,2 Hz, 1H), 8,05 (s, 4H), 8,03 (s, 1H), 7,72 (d, *J* = 8,5 Hz, 2H), 7,05 (d, *J* = 8,7 Hz, 4H), 6,92 (d, *J* = 8,7 Hz, 4H), 6,88 (d, *J* = 8,4 Hz, 2H), 3,82 (d, *J* = 5,5 Hz, 4H), 3,75 (s, 2H), 1,79 (dt, *J* = 31,7, 15,9 Hz, 2H), 1,64 (dt, *J* = 24,1, 12,0 Hz, 2H), 1,49–1,33 (m, 8H), 1,28 (s, 8H), 1,06 (t, *J* = 7,2 Hz, 3H), 0,94–0,83 (m, 12H).<sup>13</sup>C NMR (151 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ 163,35, 156,07, 148,83, 147,97, 147,82, 147,45, 147,28, 142,09, 140,14, 137,38, 136,38, 133,11, 131,17, 131,15, 130,90, 130,56, 130,03, 129,35, 128,35, 128,30, 128,11, 127,38, 125,53, 125,29, 122,74, 120,41, 119,76, 119,66, 116,00, 70,60, 39,19, 30,40, 28,91, 28,68, 24,95, 23,79, 22,96, 14,75, 14,39, 11,39. LC-MS; *m/z*: C<sub>60</sub>H<sub>66</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub><sup>+</sup> [M+H]<sup>+</sup> için hesaplanan değer 892,50533'iken; bulunan değer 892,49952 şeklindedir. Sentezlenen bileşiğin yapısal karakterizasyonu; <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR, LC-MS ve FT-IR teknikleriyle yapılarak ilgili spektrumlar sırası ile;EK A.14, EK A.15, EK C.2 ve EK D.1'de verilmiştir.

## **4.2. Boya Duyarlı Güneş Hücrelerinde Ortak Duyarlaşma Çalışması Yöntemleri**

### **4.2.1. Karışım (kokteyl) yöntemi ile uygulanan ortak duyarlaşma çalışması**

Karışım (kokteyl) yöntemi ile ortak duyarlaşma çalışması; sentezlenen veya birincil boya ile ona uyum sağlayabilecek ikincil boyanın mekanik olarak karıştırılması şeklinde gerçekleştirilir. Bu yüzden,  $TiO_2$  yüzeyine adsorbe olma sırasında boyalar arası bir rekabet oluşabilir. Bu yöntemde karışımda kullanılacak olan boyaların miktarları ve konsantrasyonları önemlidir.

### **4.2.2. Sıralı olarak uygulanan ortak duyarlaşma çalışması**

Sıralı uygulama ile ortak duyarlaşma çalışması; hazırlanan  $TiO_2$  elektrodunun kullanılacak olan boyaların bulunduğu solüsyonlar içerisine sırayla daldırılması şeklinde gerçekleşir. Bu çalışmada süre ve konsantrasyon belirleme çalışmasının yapılması önem arz etmektedir. Birincil olarak daldırılan boya  $TiO_2$  yüzeyine adsorbe olur. Daha sonra, ikincil olarak daldırılan boya  $TiO_2$  yüzeyinde boş kalan yerlere adsorbe olur. Bu yöntemde,  $TiO_2$  yüzeyine kaplanacak boyalar arası rekabetçi bir sistem oluşmadığı için kokteyl yöntemine göre daha avantajlıdır.



## 5. DENEYSEL SONUÇLAR

### 5.1. BIM33 Boyası ile Boya Duyarlı Güneş Hücreleri Çalışması

BIM33 boyası yapı itibariyle D- $\pi$ -A konjuge sisteminden oluşmaktadır. Donör grubu olarak TPA (trifenilamin),  $\pi$ -köprüsü grubu olarak akridin ve akseptör grubu olarak fenilsiyanoakrilikasit gruplarından oluşmaktadır.

İlk olarak boyaya ait solüsyon-UV, TiO<sub>2</sub>-UV ölçümleri alınıp, molar absorbtivite çalışmaları yapılmıştır. Molar absorptivite çalışması ile boyanın  $\epsilon$  değeri belirlenmiştir. Boya sıyırma işlemi yapılarak TiO<sub>2</sub> kaplı FTO üzerine kaplanan boya miktarı hesaplanmıştır.

İkinci adım olarak BIM33 boyası ile uygun çözücü belirleme çalışması yapılmıştır. Sırasıyla; Etilalkol (EtOH), Tetrahidrofuran (THF) ve EtOH:THF(4:1) çözücüleri ile hazırlanan 3 ayrı vezin kabı içerisine belli konsantrasyonda boya konularak, en yüksek hücre verimin elde edildiği çözücü tespiti yapılmıştır.

Üçüncü olarak uygun çözücüsü belirlenen boya üzerinde maksimum süre çalışması yapılmıştır. Farklı türdeki TiO<sub>2</sub> kaplı pasta türlerinden bir tanesi seçilerek farklı sürelerde ölçüm alınmıştır. Maksimum hücre veriminin elde edildiği noktadan sonra görülen ilk düşüş süresine kadar devam edilmiştir.

Dördüncü adım olarak maksimum hücre veriminin ölçüldüğü süre ve çözücü kullanılarak farklı türlerdeki TiO<sub>2</sub> elektrotları hazırlanmıştır. Bu FTO'lar içerisinde hücre verimliliğinin en yüksek olduğu tür belirlenmiş, çalışmalara bu tür üzerinden devam edilmiştir.

Beşinci adım olarak BIM33 boyasına ait CV ölçümleri alınmıştır.

Altıncı adım olarak BIM33 boyası ile CDCA çalışması yapılmıştır. Farklı miktarlarda CDCA kullanılarak boyanın hücre verimliliğinin maksimum olduğu süre ve CDCA miktarı belirlenmiştir.

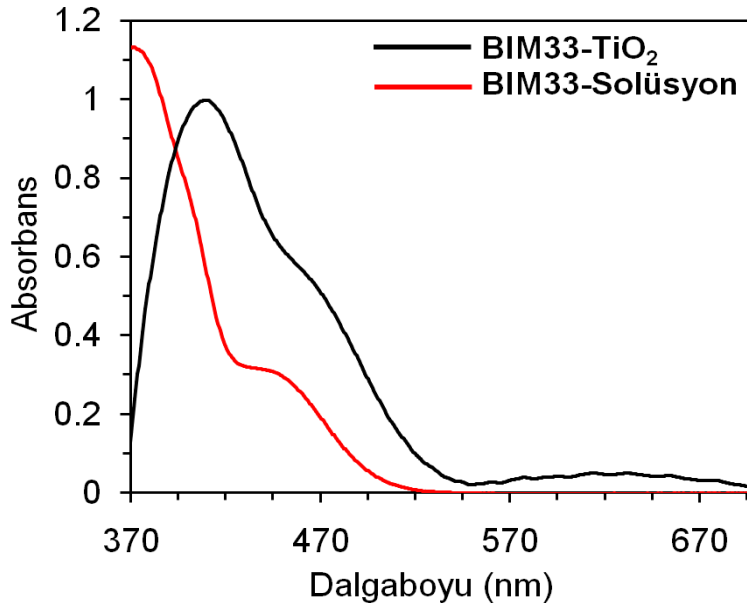
Son olarak BIM33 boyası ile ticari amaçla üretilen RK1, D205 ve N719 kodlu 3 farklı referans boya kullanılarak ortak duyarlaşma çalışmaları yapılmıştır.

### 5.1.1. BIM33 boyasına ait UV ölçümleri

TiO<sub>2</sub>-UV ölçümleri için T / SP – T / SP türü hazırlanan FTO hazırlanmıştır. 0,3 mM konsantrasyonda hazırlanan FTO, boyanın içerisinde kısa süreli bekletilmiştir. Kaplanma işlemi sonrası UV ölçümü alınmıştır. Maksimum dalga boyu 409,5 nm ve 523 nm olarak ölçülmüştür.

Solüsyon-UV ölçümleri için çözücü olarak EtOH:THF (4:1) solüsyonu kullanılmıştır. Boya konsantrasyonu  $5,10^{-6}$  M olarak hazırlanmıştır. Maksimum dalga boyları 371 nm ve 444 nm olarak ölçülmüştür.

Şekil 5.1’de BIM33 boyasına ait TiO<sub>2</sub>-UV ve solüsyon-UV eğrileri gösterilmiştir.

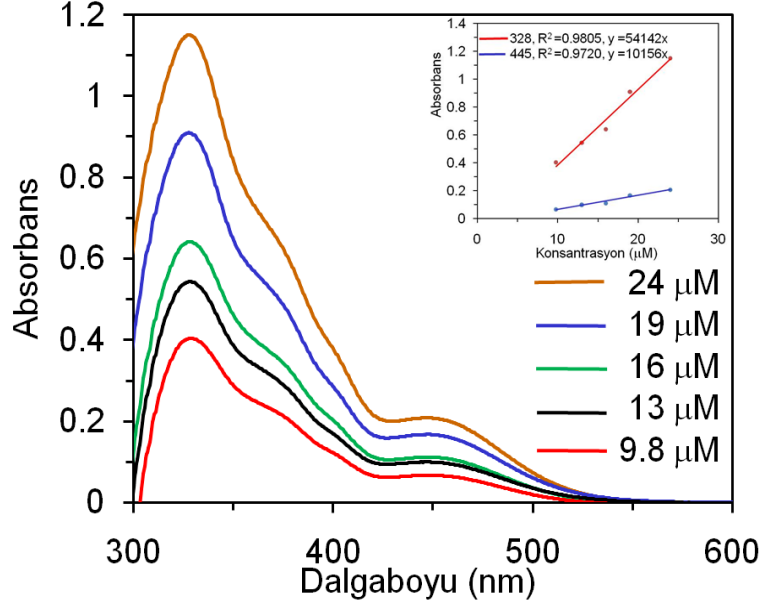


**Şekil 5.1.** BIM33 boyasına ait TiO<sub>2</sub>-UV eğrisi (siyah çizgi) ve EtOH:THF (4:1) içerisinde  $5,10^{-6}$  M konsantrasyonunda hazırlanmış olan solüsyon-UV eğrisi (kırmızı çizgi).

Boyaya ait molar absorbtivite çalışması yapılmıştır. 5 farklı konsantrasyonda hazırlanan BIM33 boyası, EtOH:THF (4:1) çözücüsü kullanılarak UV ölçümleri alınmıştır. Molar absorpsiyon katsayısı ( $\epsilon$ )  $1,02 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  şeklinde hesaplanmıştır. 328 nm ve 445 nm’lerdeki maksimum absorbans değerlerine göre  $R^2$  değerleri hesaplanmıştır. Şekil 5.2’de çalışmaya ait grafikler gösterilmiştir.



Formüle göre; A; boyanın maksimum absorbans değerini,  $\epsilon$ ; molar absorpsiyon katsayısını, b; boyanın TiO<sub>2</sub> üzerinde kapladığı alanı, c; boya konsantrasyonunu gösterir.



**Şekil 5.2.** BIM33 boyasına ait EtOH:THF solüsyonu içerisinde hazırlanan 5 farklı konsantrasyonda yapılan molar absorptivite çalışmaları UV grafiği. Şekil içindeki grafik Q absorpsiyon bandını göstermektedir.

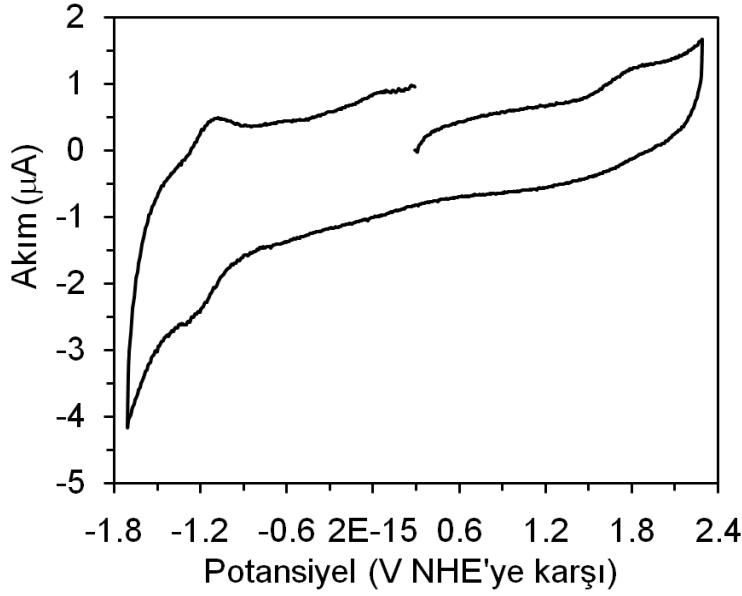
TiO<sub>2</sub> yüzeyinde kaplanan madde miktarını belirlemek için 0,1 M NaOH tartılarak THF:Su (1:1) karışımı içerisinde çözülmüştür. Hazırlanan çözeltiye boya kaplı anot konularak, TiO<sub>2</sub> yüzeyindeki renk tamamen ayrılana kadar bekletilmiştir. Solüsyon içerisine geçen boyanın UV ölçümü alınmıştır. 445 nm’de hesaplanan R<sup>2</sup> formülü ile elde edilen denkleme göre hesaplama yapılmıştır. Lambert-Beer formülü kullanılarak boya sıyırma miktarı hesaplanmıştır. Denklem 5.1’de gösterilmiştir.

$$A = \epsilon bc \quad (5.1)$$

Bu çalışma sonucunda BIM33 boyasına ait boya sıyırma miktarı  $1,66 \cdot 10^{-7} \text{ mol.cm}^{-2}$  olarak hesaplanmıştır.

### 5.1.2. BIM33 boyasına ait CV ölçümü

BIM33 boyasının redoks potansiyeli DMSO çözücüsü ve 0,1 mol.L<sup>-1</sup> TBABF<sub>4</sub> (tetrabütülamonyumtetraflorborat) varlığında, tarama hızı 100 mV.s<sup>-1</sup> olacak şekilde ayarlanarak uygulanmıştır. Şekil 5.3’te BIM33 boyasına ait CV eğrisi gösterilmiştir.



**Şekil 5.3.** 0,1 M TBABF<sub>4</sub> içeren DMSO çözeltisindeki BIM33 boyasının dönüşümlü voltamogramı.

BIM33 boyasına ait oksidasyon potansiyeli ( $E_{\text{oks}}$ ) normal hidrojen elektrot (NHE)'de 1,48 V olarak ölçülmüştür.  $E_{\text{oks}}$  değerine karşılık gelen uyarılmış durumdaki oksidasyon potansiyeli ( $E^*_{\text{oks}}$ ) NHE'de -0,98 V olarak hesaplanmıştır.  $E^*_{\text{oks}}$  değeri bant aralığı değeri ( $E_{0-0}$ ) ile  $E_{\text{oks}}$  değeri arasındaki farka eşittir. Bu redoks potansiyelleri, iyodür/triiodür elektrolitinin redoks potansiyel değerleri ve TiO<sub>2</sub>'nin iletkenlik bandı ile eşleştirilmiştir [191]. Tablo 5.1'de UV ve CV analizi sonuçları verilmiştir.

**Tablo 5.1.** BIM33 boyası için alınan optik ve elektrokimyasal ölçümler.

Boya	$\lambda_{\text{abs}}$	$\epsilon^f$	$\lambda_{\text{abs}}(\text{TiO}_2)$	$\lambda_{\text{başlama}}$	$E_{0-0}$	$E_{\text{HOMO}}$	$E_{\text{LUMO}}$	Boya yükleme miktarı
	(nm) <sup>a</sup>	(M <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )x10 <sup>4</sup>	(nm) <sup>b</sup>	(nm) <sup>a</sup>	(eV) <sup>c</sup>	(V) <sup>d</sup>	(V) <sup>e</sup>	mol.cm <sup>-2</sup>
BIM33	371/444	1.02	409.5/523	504	2.46	1.48	-0.98	1.66.10 <sup>-7</sup>

<sup>a</sup> $\lambda_{\text{abs}}$ : BIM33; EtOH:THF (4:1) içerisinde alınan absorpsiyonun maksimum dalgaboyu.

<sup>a</sup> $\lambda_{\text{başlama}}$ : Absorpsiyon başlangıç dalgaboyu.

<sup>b</sup> $\lambda_{\text{abs}}(\text{TiO}_2)$ : TiO<sub>2</sub> film kaplı anot ile alınan maksimum dalgaboyu.

<sup>c</sup> $E_{0-0}$ : Bant aralığı enerjisi (absorpsiyon başlangıç dalga boyu ile hesaplandı)

$$E_{0-0} = 1240/\lambda_{\text{başlama}}$$

<sup>d</sup> $E_{\text{HOMO}}$  (vs. NHE)  $E_{\text{oks}}$  değerine 0,63 V eklenerek hesaplanmıştır.

<sup>e</sup> $E_{\text{LUMO}}$  (vs. NHE) =  $E_{\text{HOMO}} - E_{0-0}$  yapılarak hesaplanmıştır.

<sup>f</sup> $\epsilon$ : EtOH:THF (4:1) çözeltisindeki molar absorpsiyon katsayısı

### 5.1.3. BIM33 boyasına ait *J-V* ölçümü

BIM33 boyasına ait akım yoğunluğu - voltaj ölçümleri için öncelikle boyaya uygun çözücü seçimi çalışması gerçekleştirilmiştir. Boyanın hangi çözücü ile daha iyi birleşme sağlayacağı bu çalışmanın önemli bir noktasını oluşturmaktadır. Uygun çözücü belirlenmesi sonrasında optimum süre, uygun  $\text{TiO}_2$  kullanımı ve agregasyonu önleme amaçlı kullanılan CDCA kullanımı ile boyadan maksimum hücre verimliliğinin elde edileceği parametreler belirlenmiş olur.

#### 5.1.3.1. BIM33 boyası ile uygun çözücü belirleme çalışmaları

Bu çalışmada boyayı kolay çözebilecek olan ve yapısını bozmayacak olan çözücü seçimi yapılması önemlidir. Belirli bir konsantrasyonda (0,3 mM) BIM33 boyası EtOH, THF ve EtOH:THF (4:1) şeklinde olan üç farklı çözücü kullanılarak üç ayrı kap içerisine hazırlanmıştır. Bu çalışma için T / SP – T / SP yöntemi ile kaplama yapılmış anotlar seçilmiştir.

#### 5.1.3.2. BIM33 boyası ile uygun süre belirleme çalışmaları

Çözücüsü belirlenen BIM33 boyasının belirlenen çözücü içerisinde farklı sürelerde tutulup *J-V* ölçümleri alınmıştır. Buradaki önemli nokta boyanın maksimum verim elde edildiği değerden sonra düşmeye başladığı değer belirlenebilmesidir. Düşme noktasının görülmesinin ardından boya için optimum süre çalışması tamamlanmış olur.

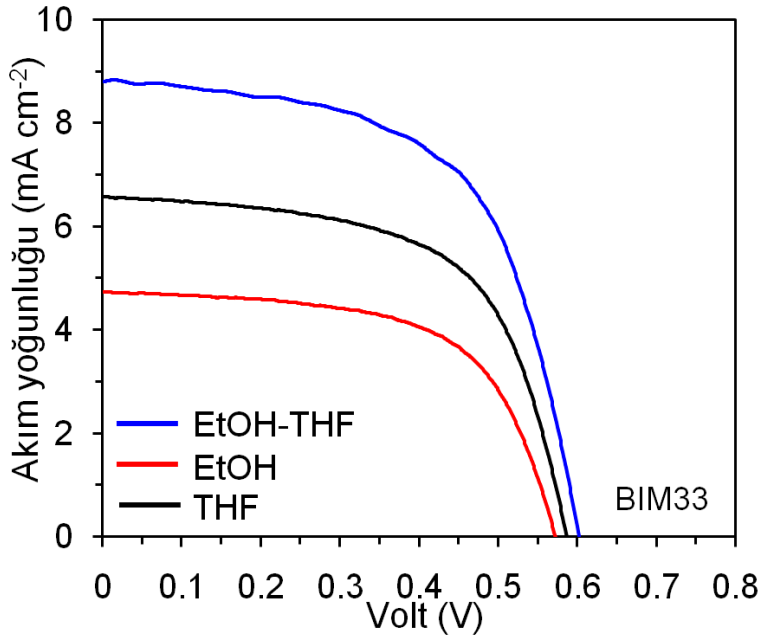
Tablo 5.2’de BIM33 boyası için yapılan çözücü belirleme ve optimum süre çalışmaları akım yoğunluğu-voltaj ölçümleri sonuçları gösterilmiştir.

**Tablo 5.2.** BIM33 boyası için çözücü belirleme ve optimum süre çalışmaları akım yoğunluğu - voltaj ölçümleri sonuçları.

Boya	Konsantrasyon (mM)	Çözücü	TiO <sub>2</sub>	Süre (dakika)	J <sub>sc</sub> (mA cm <sup>-2</sup> )	V <sub>oc</sub> (V)	FF	PCE (%)
BIM33	0.3	EtOH:THF(4:1 )	T/SP-T/SP	15	3.88	0.572	0.62	1.37
				30	3.94	0.556	0.62	1.36
				60	7.04	0.570	0.60	2.40
		120		8.81	0.603	0.60	3.18	
		130		7.54	0.616	0.59	2.74	
		EtOH		120	4.73	0.572	0.6	1.67
		THF		120	6.57	0.586	0.61	2.35

Yapılan bu çalışmalar ile BIM33 boyası için maksimum değer olan %3,18'in elde edildiği çözücü EtOH:THF (4:1) çözücü karışımı ve sürenin de 120 dakika olduğu görülmüştür.

Şekil 5.4'te kullanılan çözücülere ait 120 dakikada alınan *J-V* eğrileri gösterilmiştir.



**Şekil 5.4.** BIM33 boyası için kullanılan farklı çözücülere ait *J-V* eğrileri.

### 5.1.3.3. BIM33 boyası ile TiO<sub>2</sub> türü belirleme çalışmaları

BIM33 boyası için yapılan çözücü ve süre çalışmaları sonrası yapılacak olan çalışma TiO<sub>2</sub> türünün belirlenmesidir. Farklı türde yapı ve özelliklere sahip olan TiO<sub>2</sub> türleri, boyanın yüzeyine tutunmasına ve ışığı absorplayarak geri yansıtmasına, bu arada da elektron alış-verişin yapılmasına yardımcı olur. Boyaya uygun bir TiO<sub>2</sub> belirleyebilmek güneş hücreleri çalışmasının temel noktasını oluşturmaktadır. Bir

çok farklı TiO<sub>2</sub> türü olmasına rağmen bu çalışmada üç farklı TiO<sub>2</sub> türü ile çalışmalar yapılmıştır. Bunlar; T / SP, R / SP ve D / SP şeklinde sıralanabilir.

İlk aşama T / SP TiO<sub>2</sub> türü kullanılarak anot hazırlama aşamasıdır. Önce 0,2 M titanyum tetraklorür (TiCl<sub>4</sub>) çözeltisi hazırlanır. Bu karışım içerisinde fotoanotlar konular, 100 °C’de 20 dakika bekletilir ve EtOH ile yıkanır, kurutulur. Kuruduktan sonra bir tabaka TiO<sub>2</sub> (T / SP) anot üzerine sürülür. 120 °C’de 5 dakika ısıtılır. Daha sonra ikinci tabakaya geçilir. İkinci tabaka TiO<sub>2</sub> sürüldükten sonra 120 °C’de 10 dakika ve 475 °C’de 30 dakika kızdırma işlemi yapılır [6]. Anot oda sıcaklığına geldikten sonra 0,3 mM EtOH:THF (4:1) solüsyonu ile hazırlanan BIM33 boyası içerisinde 2 saat bekletilir. Boyaya ait akım yoğunluğu - voltaj ölçümü alınmıştır.

İkinci tür olarak R / SP TiO<sub>2</sub> türü kullanılarak anot hazırlanmıştır. Önce 0,2 M TiCl<sub>4</sub> çözeltisi hazırlanır. Bu çözelti içerisinde fotoanotlar konular, 70°C’de 30 dakika bekletilir, EtOH ve saf su ile yıkanır, kurutulur. Kuruduktan sonra bir tabaka TiO<sub>2</sub> (T / SP) anot üzerine sürülür. 125°C’de 6 dakika ısıtılır. Daha sonra ikinci tabakaya geçilir. İkinci tabaka olarak R / SP TiO<sub>2</sub> sürülür, sürüldükten sonra 350 °C’de 10 dakika ve 500°C’de 30 dakika kızdırılır. Anot oda sıcaklığına geldikten sonra tekrar 0,2 M TiCl<sub>4</sub> içerisinde 70°C’de 30 dakika bekletilir, EtOH ve saf su ile yıkanır, kurutulur. 500°C’de 30 dakika kızdırılır [8]. Anot oda sıcaklığına geldikten sonra 0,3 mM EtOH:THF (4:1) solüsyonu ile hazırlanan BIM33 boyası içerisinde 2 saat bekletilir. Boyaya ait akım yoğunluğu - voltaj ölçümü alınmıştır.

Son olarak D / SP TiO<sub>2</sub> türü anot hazırlanmıştır. Kullanılacak anotlar ultrasonik banyo içerisinde 15 dakika temizleme solüsyonu ile yıkanır, sonra EtOH ve saf su ile yıkanır, kurutulur. İlk tabaka TiO<sub>2</sub> olarak T / SP sürülür. 170°C’de 40 dakika, 350°C’de 15 dakika ve 430°C’de 30 dakika kızdırma işlemi uygulanır. İkinci tabaka olarak D / SP TiO<sub>2</sub> sürülür. 450°C’de 30 dakika kızdırılır [9]. Anot oda sıcaklığına geldikten sonra 0,3 mM EtOH:THF (4:1) solüsyonu ile hazırlanan BIM33 boyası içerisinde 2 saat bekletilir. Boyaya ait akım yoğunluğu-voltaj ölçümü alınmıştır.

Kullanılacak olan katot için, bir FTO (Flor katkılı kalay oksit) üzerine Platisol T ile platin kaplama yapılmıştır. Önce 50°C’de 30 dakika ısıtılmış, sonra 500°C’de 30 dakika kızdırılmıştır. Katotun üzeri Solaroniks marka bir ayırıcı (Meltoniks) (25µm) ile kaplanmıştır. Anot ve katot sandaviç şeklinde kapatılarak içerisinde I<sup>-</sup>/I<sub>3</sub><sup>-</sup>

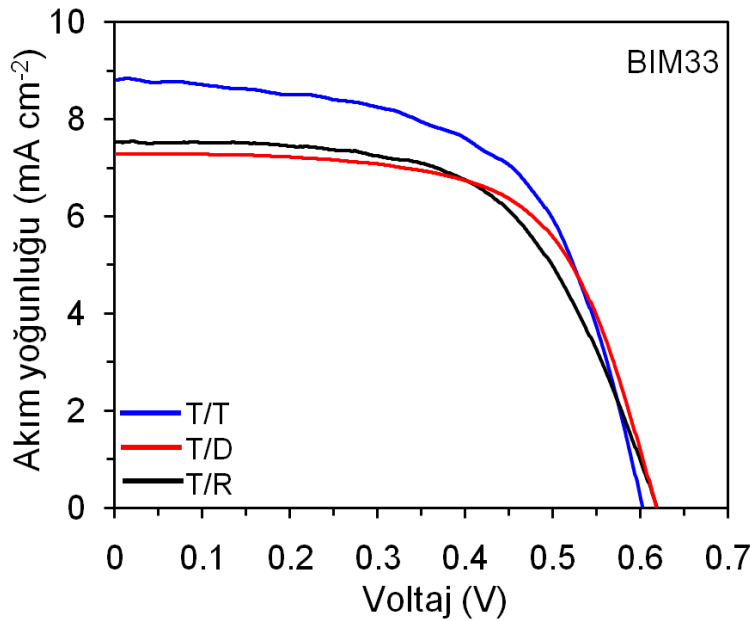
elektrolitinden enjekte edilmiştir. Elektrolit olarak; Solaroniks marka HI-30 kodlu elektrolit kullanılmıştır. Elektrolit içerisinde lityum tuzu, piridin türevi ve tiyosiyanat bulunmaktadır.

Tablo 5.3’de üç farklı TiO<sub>2</sub> türü kullanılarak hazırlanan BIM33 boyası ile kaplı anotlara ait *J-V* çalışması sonuçları verilmiştir.

**Tablo 5.3.** BIM33 boyası için uygulanan üç farklı TiO<sub>2</sub> türü ile elde edilen akım yoğunluğu-voltaj eğrisi sonuç tablosu.

Boya	Konsantrasyon (mM)	Çözücü	TiO <sub>2</sub>	Süre (dakika)	J <sub>sc</sub> (mA cm <sup>-2</sup> )	V <sub>oc</sub> (V)	FF	PCE (%)
BIM33	0.3	EtOH:THF(4:1)	T/SP-T/SP	120	8.81	0.603	0.60	3.18
			T/SP-R/SP		7.54	0.618	0.59	2.77
			T/SP-D/SP		7.29	0.616	0.64	2.88

Şekil 5.5’te farklı TiO<sub>2</sub> türleri ile yapılan akım yoğunluğu-voltaj eğrileri gösterilmiştir.



**Şekil 5.5.** BIM33 için alınan farklı TiO<sub>2</sub> türlerine ait *J-V* eğrileri.

Yapılan bu *J-V* belirleme çalışmaları ile BIM33 boyasına ait maksimum boya verimi %3,18 olarak bulunmuştur. TiO<sub>2</sub> türü olarak T/ SP – T / SP kaplı anot, çözücü olarak EtOH:THF (4:1) ve süre olarak iki saat olarak optimum hücre verimliliği çalışması yapılmıştır.

#### 5.1.4. BIM33 boyası ile co-adsorban çalışması

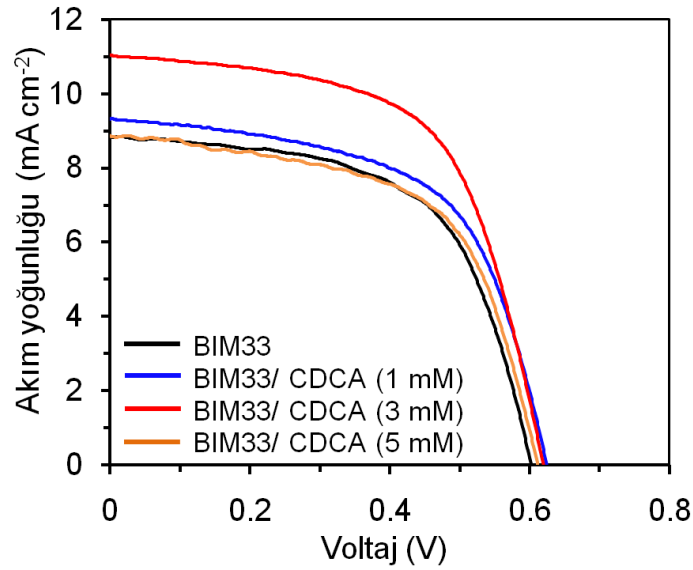
BIM33 boyası için belirlenen boya verimliliğinin ortak-adsorban (CDCA) kullanılarak artırılması üzerine bir çalışma yapılmıştır. CDCA miktarı 1, 3 ve 5 mM olacak şekilde üç farklı miktarda tartılarak BIM33 boyasının olduğu üç ayrı vezin kabı içerisine konulmuştur. Anot olarak T / SP – T / SP türü TiO<sub>2</sub> kaplı FTO'lar kullanılmıştır. Çalışma sonucunda elde edilen akım yoğunluğu-voltaj ölçüm değerleri tablo 5.4'te gösterilmiştir.

**Tablo 5.4.** BIM33 boyası için farklı oranlarda uygulanan CDCA çalışması akım yoğunluğu-voltaj eğrisi sonuçları.

Boya	Konsantrasyon (mM)	CDCA (mM)	Çözücü (mL)	TiO <sub>2</sub>	Süre (dakika)	J <sub>sc</sub> (mA cm <sup>-2</sup> )	V <sub>oc</sub> (V)	FF	PCE (%)
BIM33	0.3	-	EtOH:THF(4:1)	T/SP-T/SP	120	8.81	0.603	0.60	3.18
		1				9.31	0.625	0.59	3.44
		3				9.74	0.622	0.70	4.22
		5				10.45	0.609	0.64	4.10

Yapılan bu CDCA ile hücre verimliliği belirleme çalışması ile 3 mM CDCA kullanılarak maksimum PCE değerinin elde edildiği görülmüştür. Bu sonuçlar ile boyanın agregasyona uğradığı, CDCA kullanımı ile boyanın düzenli olarak TiO<sub>2</sub> üzerine yerleştiği ve sonuç olarak da PCE değerinin yükselmiş olduğu söylenebilir.

Şekil 5.6'da BIM33 boyası ile yapılan CDCA çalışmasına ait akım yoğunluğu-voltaj eğrisi eğrileri verilmiştir.



**Şekil 5.6.** BIM33 boyasına uygulanan farklı oranlardaki CDCA miktarlarına ait J-V eğrileri.

## 5.2. BIM33 ve D205 Boyaları ile Ortak Duyarlaşma Çalışması

Bu çalışmada yeni sentezlenen BIM33 boyası ve D205 kodlu referans boyası kullanılarak sıralı - ortak duyarlaşma çalışması yapılmıştır. Sıralı – ortak duyarlaşma çalışmasının temel prensibi kullanılacak olan boyaların tek bir anot ile farklı sıra ve sürelerde boyalar içerisinde bekletilmesine dayanmaktadır.

Kullanılacak olan D205 kodlu boya için uygun  $TiO_2$ , maksimum süre ve uygun çözücü verileri referans makaleye göre uygulanmıştır [193]. D205 boyasına ait maksimum hücre verimi %5,29 olarak ölçülmüştür.

İlk olarak akım yoğunluğu-voltaj çalışmaları yapılmıştır. Yapı itibari ile D205 daha geniş ve hacimli bir yapıya sahip olduğu için  $TiO_2$  üzerine kaplama sırasında ilk olarak kullanılmıştır. Eşit konsantrasyonlarda BIM33 ve D205 boyaları ayrı vezin kapları içerisinde hazırlanmıştır. BIM33 boyası için çözücü olarak EtOH:THF (4:1), D205 için çözücü olarak THF kullanılmıştır. D205 boyası maksimum hücre verimini D / SP türü  $TiO_2$  ile verdiği için bu pasta türü seçilerek çalışmaya başlanmıştır. Anot, D205 içerisinde 30 dakika tutulduktan sonra çıkartılmış ve fotovoltaiik ölçüm alınmıştır. Ölçümü alınan anot bu sefer BIM33 boyası içerisine atılarak her 30 dakikada bir fotovoltaiik ölçümü alınmıştır.

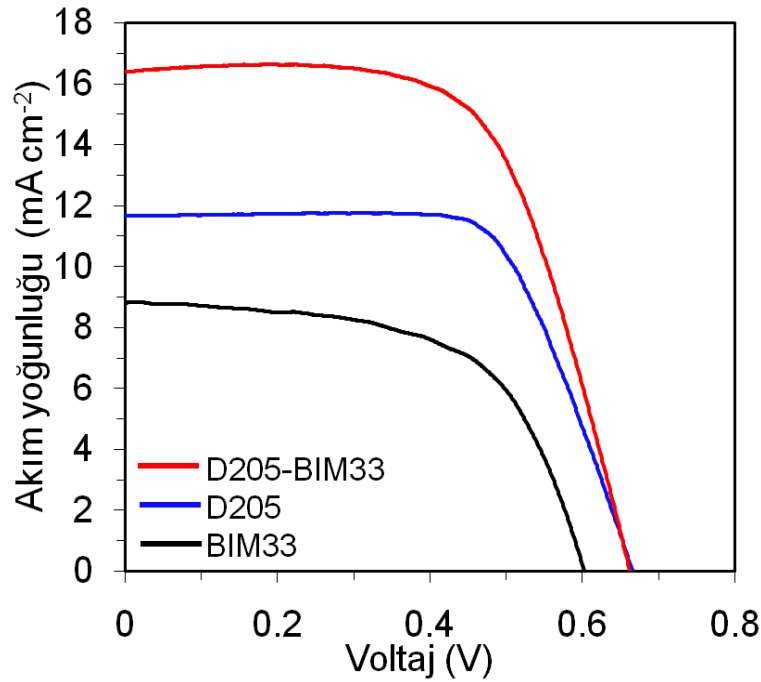
Daha sonra boya sıralaması değiştirilmiş, ilk olarak BIM33 boyası ile kaplama işlemi yapılmıştır. Konsantrasyonda değişiklikler yapılarak boyalar yeniden çalışmaya hazırlanmıştır. Bu sefer  $TiO_2$  türü BIM33 boyasına göre seçilmiştir [199]. BIM33 boyasından 0,075 mM hazırlanmış ve T / SP – D / SP türü hazırlanmış olan anot solüsyon içerisine atılmıştır. 1 saat bekletildikten sonra fotovoltaiik ölçümü alınmıştır. Daha sonra anot, 0,5 mM hazırlanmış olan D205 boyası içerisine atılarak saat başı fotovoltaiik ölçümü alınmıştır. BIM33 (1 sa)+D205 (2 sa) şeklinde yapılan sıralı ortak duyarlaşma çalışması neticesinde PCE değeri %6,87 olarak ölçülmüştür. Bu sonuç ile kullanılan her iki boyanın da maksimum hücre verimliliğinden daha yüksek bir değer elde edilmiştir. Tablo 5.5’de çalışmaya ait sonuçlar gösterilmiştir.



**Tablo 5.5.** D205 ve BIM33 boya ile yapılan sıralı - ortak duyarlaşma çalışması akım yoğunluğu - voltaj eğrisi sonuçları.

1. Boya	2. Boya	Konsantrasyon (mM)	Çözücü (mL)	TiO <sub>2</sub>	Süre (dakika)	J <sub>sc</sub> (mA cm <sup>-2</sup> )	V <sub>oc</sub> (V)	FF	PCE (%)
BIM33	-	0.3	EtOH:THF(4:1)	T/SP-T/SP	120	8.81	0.603	0.60	3.18
D205	-	0.5	THF	T/SP-D/SP	120	11.65	0.665	0.68	5.29
D205	-	0.5	THF	T/SP-D/SP	30	10.38	0.665	0.57	3.90
D205	BIM33	0.5	EtOH:THF(4:1)	T/SP-D/SP	30+30	9.78	0.636	0.56	3.48
D205	BIM33	0.5	EtOH:THF(4:1)	T/SP-D/SP	30+60	9.79	0.637	0.59	3.69
D205	BIM33	0.5	EtOH:THF(4:1)	T/SP-D/SP	30+120	9.71	0.630	0.57	3.48
BIM33	-	0.075	EtOH:THF(4:1)	T/SP-D/SP	60	1.17	0.448	0.60	0.31
BIM33	D205	0.5	THF	T/SP-D/SP	60+60	18.05	0.631	0.53	6.09
BIM33	D205	0.5	THF	T/SP-D/SP	60+120	17.02	0.662	0.61	6.87
BIM33	D205	0.5	THF	T/SP-D/SP	60+180	17.18	0.647	0.61	6.73

Sıralı - ortak duyarlaşma çalışmasında kullanılan BIM33 ve D205 boya ile yapılan maksimum değer elde edildiği *J-V* değerlerine ait grafikler Şekil 5.7’de gösterilmiştir.

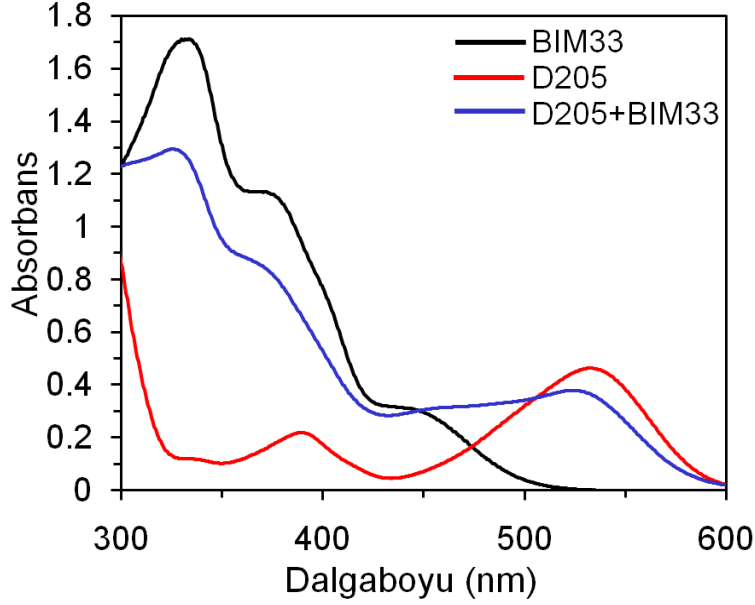


**Şekil 5.7.** BIM33 ve D205 boya ile yapılan sıralı – ortak duyarlaşma çalışması *J-V* eğrileri.

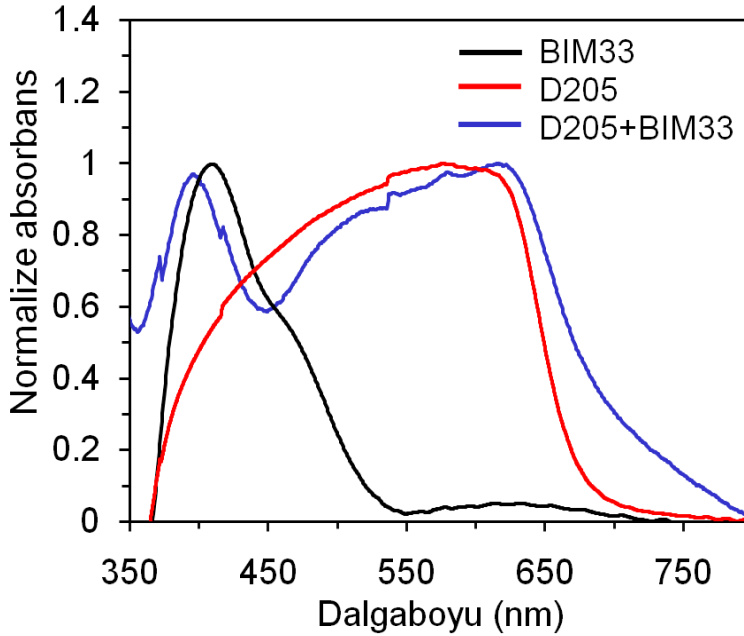
Sıralı - ortak duyarlaşma çalışması neticesine göre; BIM33, D205 ve BIM33 + D205 boya için Solüsyon ve TiO<sub>2</sub> - UV eğrileri alınmıştır. Alınan her iki UV grafiğine bakıldığında BIM33 + D205 sıralı-ortak duyarlaşma çalışmasının her iki boyanın maksimum dalga boyunu kapsadığı görülmüştür. Böylece sıralı – ortak duyarlaşma

çalışması için hazırlanan anot üzerine her iki boyanın da kaplandığı ve maksimum absorbands piklerini verdikleri görülmüştür.

Şekil 5.8 ve 5.9’da BIM33, D205 ve BIM33 + D205 sıralı - ortak duyarlaşma çalışması  $TiO_2$  - UV ve solüsyon - UV eğrileri gösterilmiştir.



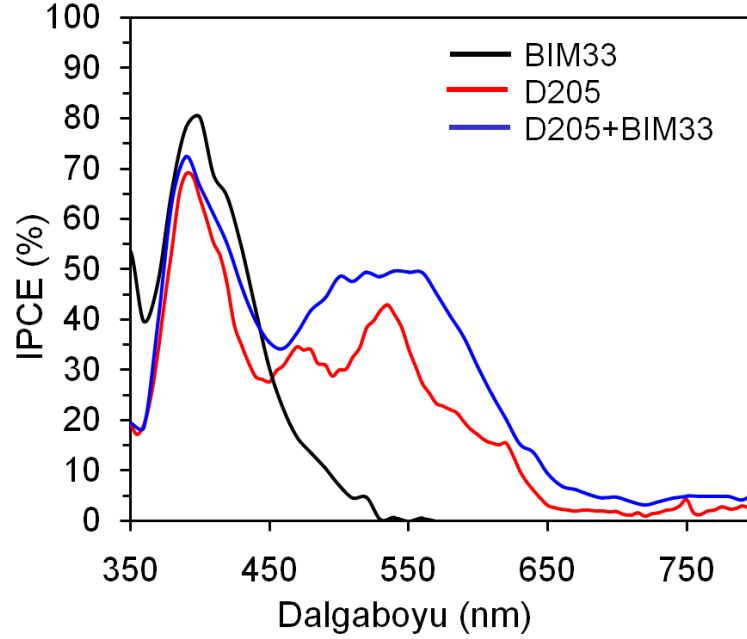
Şekil 5.8. BIM33, D205 ve BIM33 + D205 boyları sıralı-ortak duyarlaşma çalışması  $TiO_2$  - UV eğrileri.



Şekil 5.9. BIM33, D205 ve BIM33 + D205 boyları sıralı - ortak duyarlaşma çalışması solüsyon - UV eğrileri.

Daha sonra bu boyalar için ayrı ayrı IPCE çalışması yapılmıştır. IPCE çalışması ile boyaların güneş ışığını ne kadar etkili olarak absorplayip enerjiye dönüştürdüğü bulunmuştur. Kullanılan BIM33, D205 ve BIM33 + D205 için IPCE ölçümü olarak *J-V* ölçüm sonucu doğruluğu test edilmiş olmaktadır.

Şekil 5.10'da BIM33, D205 ve BIM33 + D205 için sıralı – ortak duyarlaşma çalışma IPCE grafikleri gösterilmiştir.

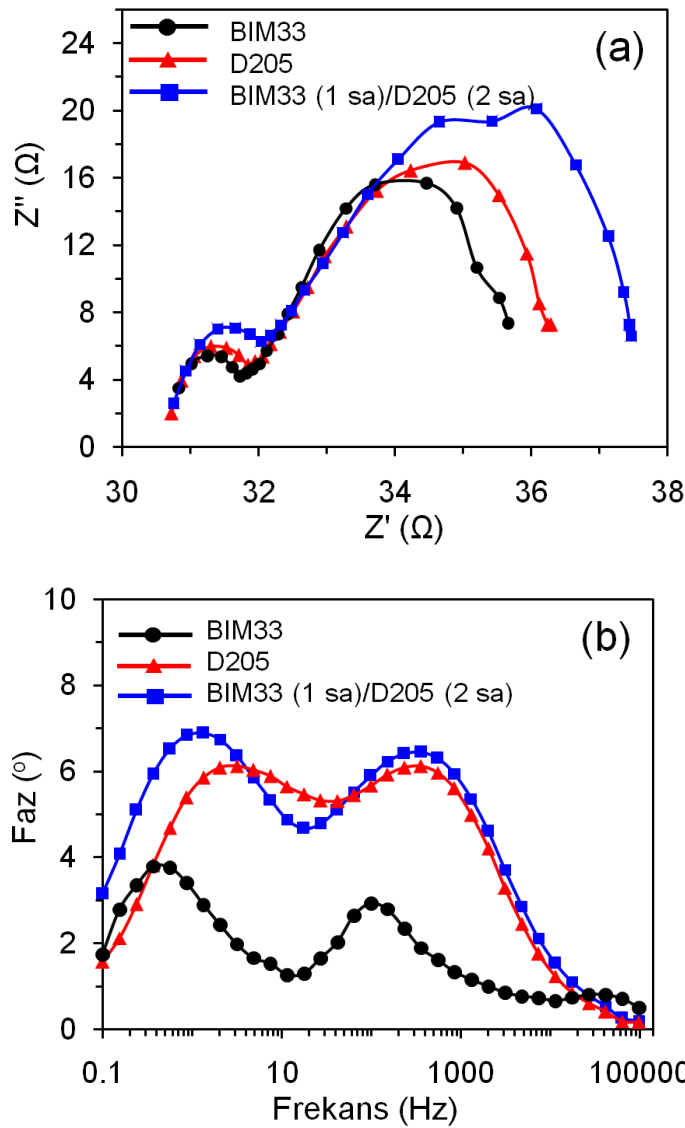


**Şekil 5.10.** BIM33, D205 ve BIM33 + D205 sıralı - ortak duyarlaşma çalışması IPCE grafiği.

Ortak duyarlaşma çalışmasının yapıldığı Boya duyarlı güneş hücrelerindeki  $V_{oc}$  değerinin artışını anlamak ve rekombinasyon kinetiğini araştırmak amacıyla elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) çalışması yapılmıştır. Her fotoelektroda karanlıkta farklı değerlerde gerilim uygulanmıştır [194, 195]. Karanlıkta BDGH'ler sızan bir kondansatör gibi davranırlar. İleri yönlü bir gerilim uygulandığında, elektronlar FTO'dan  $TiO_2$  içine enjekte edilir ve film, elektronların  $TiO_2$  üzerine hareketi ile şarj edilir. Aynı zamanda, elektrolit içinde bulunan  $I_3^-$  iyonlarının indirgenmesi nedeniyle enjekte edilen iletkenlik bandındaki elektronların bir kısmı kaybolur. Sonuç olarak, elektrolit içine enjekte edilen elektronların  $TiO_2$ 'nin iletkenlik bandından  $I_3^-$  iyonlarına rekombinasyonunu incelemek için karanlık koşullarda BDGH'lerin impedans spektrumları ölçülmüştür. (Şekil 5.11'de gösterildiği gibi) Nyquist grafiğinde yüksek ve düşük frekans bölgelerinde bulunan

iki yarıçember vardır. Bu,  $\text{TiO}_2$  / boya / elektrolit arayüzündeki elektron transferini ve elektrolitteki şarj transferini (Nernst difüzyon) temsil eder [196-200].

Yüksek frekansta görülen büyük çember,  $\text{TiO}_2$ 'den elektrolite şarj transferinin direncini temsil eder ve geri rekombinasyon ( $R_{\text{rek.}}$ ) olarak adlandırılır. Hazırlanan fotoanotlarla birlikte ortak duyarlaşma çalışmasından sonra bu çemberin yarıçapındaki artış,  $R_{\text{rek.}}$ 'deki artışı gösterir. Büyük bir  $R_{\text{rek.}}$ , düşük şarj rekombinasyon hızını gösterir ve bu da  $V_{\text{oc}}$  değerinin artmasına neden olur. Buna göre BIM33, D205 ve BIM33 + D205 anotlarının  $R_{\text{rek.}}$  sırası; BIM33 + D205 ( $36,6 \Omega$ ) > D205 ( $35,5 \Omega$ ) > BIM33 ( $34,5 \Omega$ ) şeklinde sıralanır.



**Şekil 5.11.** BIM33, D205 ve BIM33 + D205 ile duyarlaştırılan BDGH'lerin Nyquist (a) ve Bode (b) grafikleri.

Kullanılan boya ların elektron ömürleri ( $\tau_e$ ) denklem 5.2'ye göre Bode faz grafiğinden hesaplanmıştır.

$$\tau_e = 1/2\pi f_{maks.} \quad (5.2)$$

$f_{maks.}$ ; Bode faz grafiğindeki ara frekans bölgesindeki eğrinin tepe noktasındaki frekanstır. Hazırlanan fotoanotlar ile yapılan ortak duyarlaşma çalışması sonucunda; BIM33 + D205, D205 ve BIM33 fotoanotları elektron ömürleri sırasıyla; 4,10 ms, 2,60 ms ve 2,31 ms şeklinde bulunmuştur. Şekil 5.11'de BIM33, D205 ve BIM33 + D205 ile duyarlaştırılan BDGH'lerin Nyquist (a) ve Bode (b) grafikleri gösterilmiştir.

### 5.3. BIM33 ve RK1 Boyaları ile Ortak Duyarlaşma Çalışması

Bu çalışmada BIM33 boyası ve RK1 kodlu boya kullanılarak sıralı - ortak duyarlaşma çalışması yapılmıştır. RK1 kodlu ticari olarak satılan referans boya için uygun  $TiO_2$ , maksimum süre ve uygun çözücü verileri referans makaleye göre uygulanmıştır [192]. RK1 boyasına ait maksimum hücre verimi %8,25 olarak ölçülmüştür.

Yapı itibari ile RK1 ve BIM33 boya ları uzun ve ince yapılı oldukları için dalga boya larına bakılarak anot üzerine ilk olarak hangi boyanın kaplanacağı belirlenmeye çalışılmıştır. BIM33 boyası için Solüsyon - UV dalgaboyu 444 nm ve RK1 boyası için Solüsyon - UV dalgaboyu 478,5 nm olarak ölçüldüğü için dalgaboyu daha yüksek olan RK1 boyası anot üzerine ilk olarak kaplanmıştır. BIM33 boyası için çözücü EtOH:THF (4:1), RK1 boyası için çözücü olarak MeOH kullanılmıştır. Eşit konsantrasyonlarda BIM33 ve RK1 boya ları ayrı ve zin kapları içerisinde hazırlanmıştır. RK1 boyası maksimum hücre verimini T / SP – R / SP türü  $TiO_2$  ile verdiği için bu  $TiO_2$  türü seçilerek çalışmaya başlanmıştır. Anot, RK1 boyası solüsyonu içerisinde 6 saat tutulduktan sonra çıkarılarak *J-V* ölçümü alınmıştır. PCE değeri %8,25 olarak ölçülmüştür. Ölçümü alınan anot bu sefer BIM33 boyası solüsyonu içerisine atılarak her 30 dakikada bir *J-V* ölçümü alınmıştır. Bu çalışma sonucunda maksimum PCE değeri %7,81 olarak ölçülmüştür. Ölçülen maksimum değerin RK1'in mevcut PCE değerinden daha düşük olması üzerine çalışma sonlandırılmıştır.

Daha sonra boyaların kaplama sırası değiştirilerek aynı çalışma tekrar edilmiştir. Aynı ve eşit konsantrasyonlarda fakat T / SP – T / SP türü TiO<sub>2</sub> türü kullanılmıştır. Önce BIM33 boyasının çözünmüş olduğu vezin kabı içerisine anot atılmıştır. 30 dakika bekletildikten sonra *J-V* ölçümü alınmıştır. PCE değeri %1,52 olarak ölçülmüştür. Daha sonra anot, RK1 boyası solüsyonu içerisine atılarak önce yarım saat, daha sonra her saat başı *J-V* ölçümü alınmıştır. Bu çalışma sonucunda maksimum PCE değeri %8,09 olarak ölçülmüştür. Ölçülen bu değer; BIM33 boyasının mevcut değerinden daha yüksek olmasına rağmen RK1 boyasının mevcut değerinden daha düşük olduğu için çalışma sonlandırılmıştır.

Kullanılan konsantrasyon miktarlarının aynı olması sebebi ile BIM33 boyasının TiO<sub>2</sub> üzerine daha çok kaplanmış olabileceği ve bu sebeple PCE değerinin yükselmesini engellemiş olabileceği düşünülmüştür. Bu sebeple BIM33 boyasının konsantrasyonu düşürülerek son yapılan ortak duyarlaşma çalışması tekrar edilmiştir. 0,075 mM hazırlanan BIM33 boyası içerisine T / SP – R / SP kaplı bir anot atılmış ve 1 saat bekletilmiştir. Süre sonunda çıkarılan anotun PCE değeri %1,47 olarak ölçülmüştür. Daha sonra bu anot, 0,5 mM konsantrasyondan hazırlanan RK1 içerisine atılmıştır. Birer saat bekletilerek fotovoltaj ölçümü alınmıştır. Bu çalışma sonucunda maksimum PCE değeri %6,91 olarak ölçülmüştür. Alınan bu PCE değeri BIM33 boyasının mevcut hücre verimliliğinden daha yüksek bir değere sahip olmasına rağmen, RK1 boyasının mevcut hücre verimliliğinden daha düşüktür. Bu sebeple, yapılan ortak duyarlaşma çalışması sonlandırılmıştır. Tablo 5.6'da RK1 ve BIM33 boyaları ile yapılan sıralı-ortak duyarlaşma çalışması akım yoğunluğu-voltaj eğrisi sonuçları gösterilmiştir.

**Tablo 5.6.** RK1 ve BIM33 boya ile yapılan sıralı – ortak duyarlaşma çalışması akım - yoğunluğu-voltaj eğrisi sonuçları.

1. Boya	2. Boya	Konsantrasyon (mM)	Çözücü (mL)	TiO <sub>2</sub>	Süre (dakika)	J <sub>sc</sub> (mA cm <sup>-2</sup> )	V <sub>oc</sub> (V)	FF	PCE (%)
BIM33	-	0.3	EtOH:THF (4:1)	T/SP-T/SP	180	8.81	0.603	0.60	3.18
RK1	-	0.5	MeOH	T/SP-R/SP	360	19.49	0.686	0.62	8.25
RK1	BIM33	0.5	EtOH:THF (4:1)	T/SP-R/SP	360+30	19.46	0.670	0.60	7.81
BIM33	-	0.5	EtOH:THF(4:1)	T/SP-T/SP	30	4.68	0.574	0.57	1.52
BIM33	RK1	0.5	MeOH	T/SP-T/SP	30+30	9.22	0.607	0.56	3.15
BIM33	RK1	0.5	MeOH	T/SP-T/SP	30+60	9.97	0.624	0.59	3.68
BIM33	RK1	0.5	MeOH	T/SP-T/SP	30+120	9.32	0.639	0.60	3.57
BIM33	RK1	0.5	MeOH	T/SP-T/SP	30+180	9.09	0.654	0.62	3.70
BIM33	RK1	0.5	MeOH	T/SP-T/SP	30+240	19.13	0.654	0.65	8.09
BIM33	RK1	0.5	MeOH	T/SP-T/SP	30+300	16.36	0.654	0.65	6.94
BIM33	-	0.075	EtOH:THF(4:1)	T/SP-R/SP	60	5.03	0.535	0.55	1.47
BIM33	RK1	0.5	MeOH	T/SP-R/SP	60+60	18.06	0.631	0.60	6.85
BIM33	RK1	0.5	MeOH	T/SP-R/SP	60+120	16.51	0.646	0.61	6.50
BIM33	RK1	0.5	MeOH	T/SP-R/SP	60+180	16.8	0.662	0.62	6.91
BIM33	RK1	0.5	MeOH	T/SP-R/SP	60+240	16.43	0.661	0.62	6.78

#### 5.4. BIM33 ve N719 Boyaları ile Ortak Duyarlaşma Çalışması

N719 boyası gibi Rutenyum içeren kompleks boyalar, geniş absorpsiyon spektrumlarına sahip olmalarından kaynaklanan etkileyici fotovoltaiik performansları nedeniyle BDGH’lerde en yaygın kullanılan duyarlaştırıcılardan biridir [201, 202]. BIM33 boyası ile yapılması planlanan ortak duyarlaşma çalışmalarında N719 boyası ile yüksek hücre verimliliğinin elde edilmesi hedeflenmiştir. Bu iki boya ile sıralı ve karışım olarak uygulanan ortak duyarlaşma çalışmaları yapılmıştır.

İlk olarak karışım halinde uygulanan ortak duyarlaşma çalışması yapılmıştır. Bu çalışmanın temel prensibi; kullanılacak olan boyaların uygun konsantrasyon belirlenerek aynı vezin kabı içerisinde tek bir solüsyon hazırlanarak uygulanmasıdır [198]. Kullanılacak olan anot ile bu vezin kabı içerisine atılarak farklı sürelerde *J-V* ölçümleri alınmıştır.

Öncelikle her iki boyadan ayrı vezin kapları içerisinde 0,3 mM konsantrasyonlu birer solüsyon hazırlanmıştır. Çözücü olarak EtOH:AcN (1:1) kullanılmıştır. Her iki boyada da aynı çözücünün kullanılmasının sebebi; tek bir vezin kabında hazırlanacak olan solüsyonun çözücüsünün tek bir formda olması gerekmesindedir. N719’un referans çözücüsünü değiştirmeden, BIM33 boyasının çözücüsü değiştirilmiştir.

TiO<sub>2</sub> türü olarak T / SP – T / SP kaplı anotlar hazırlanmıştır. Bunun sebebi N719'un maksimum verimini T / SP – T / SP şeklinde hazırlanan hücre ile vermesidir. N719'un kullanılması zor bir boya olmasından dolayı mevcut ortamını çok değiştirmeden çalışma yapılmıştır. Aynı vezin kapları içerisine hazırlanan solüsyonlar içerisine birer adet anot atılmıştır. BIM33 boyasında üç saat, N719 boyasında altı saat bekletildikten sonra *J-V* ölçümleri alınmıştır. Daha sonra tek bir vezin kabı içerisine farklı konsantrasyonlarda her iki boyadan karıştırılarak *J-V* ölçümleri alınmıştır. Hazırlanan boya konsantrasyonları; 0,3 mM BIM33, 0,24 mM N719 + 0,06 mM BIM33, 0,18 mM N719 + 0,12 mM BIM33, 0,15 mM N719 + 0,15 mM BIM33, 0,12 mM N719 + 0,18 mM BIM33, 0,06 mM N719 + 0,24 mM BIM33 ve 0,3 mM N719 şeklinde hazırlanarak içlerine atılan anotların *J-V* ölçümleri alınmıştır. Daha sonra aynı çalışma N719'un yapı itibariyle agregasyona olan yatkın olmasından dolayı CDCA ilavesi yapılarak tekrar edilmiştir.

Tablo 5.7'de BIM33 ve N719 boylarına ait CDCA'lı ve CDCA'sız olarak hazırlanıp karışım olarak uygulanan ortak duyarlaşma çalışması ve *J-V* sonuçları gösterilmiştir.

**Tablo 5.7.** N719 ve BIM33 boylarına ait CDCA'lı ve CDCA'sız olarak hazırlanıp karışım olarak uygulanan ortak duyarlaşma çalışması akım yoğunluğu - voltaj eğrisi sonuçları.

Hücre Yapısı	Çözücü (mL)	CDCA (mM)	TiO <sub>2</sub>	Süre (saat)	J <sub>sc</sub> (mA cm <sup>-2</sup> )	V <sub>oc</sub> (V)	FF	PCE (%)
0.3 mM BIM33	EtOH:THF(4:1)	-	T/SP-T/SP	2	8.81	0.603	0.60	3.18
0.3 mM BIM33	EtOH:AcN (1:1)	-	T/SP-T/SP	2	4.64	0.565	0.61	1.60
0.24 mM N719 + 0.06 mM BIM33	EtOH:AcN (1:1)	-	T/SP-T/SP	6	14.05	0.643	0.58	5.24
0.18 mM N719 + 0.12 mM BIM33	EtOH:AcN (1:1)	-	T/SP-T/SP	6	14.68	0.645	0.60	5.68
0.15 mM N719 + 0.15 mM BIM33	EtOH:AcN (1:1)	-	T/SP-T/SP	6	3.42	0.59	0.61	1.23
0.12 mM N719 + 0.18 mM BIM33	EtOH:AcN (1:1)	-	T/SP-T/SP	6	8.25	0.588	0.61	2.96
0.06 mM N719 + 0.24 mM BIM33	EtOH:AcN (1:1)	-	T/SP-T/SP	6	9.62	0.627	0.60	3.62
0.3 mM N719	EtOH:AcN (1:1)	-	T/SP-T/SP	6	15.23	0.708	0.64	6.90
0.3 mM BIM33	EtOH:AcN (1:1)	5	T/SP-T/SP	2	2.86	0.665	0.64	1.83
0.24 mM N719 + 0.06 mM BIM33	EtOH:AcN (1:1)	5	T/SP-T/SP	6	10.69	0.700	0.58	6.20
0.18 mM N719 + 0.12 mM BIM33	EtOH:AcN (1:1)	5	T/SP-T/SP	6	10.72	0.670	0.50	5.36
0.15 mM N719 + 0.15 mM BIM33	EtOH:AcN (1:1)	5	T/SP-T/SP	6	14.15	0.670	0.58	5.50
0.12 mM N719 + 0.18 mM BIM33	EtOH:AcN (1:1)	5	T/SP-T/SP	6	9.02	0.660	0.55	4.96
0.06 mM N719 + 0.24 mM BIM33	EtOH:AcN (1:1)	5	T/SP-T/SP	6	6.00	0.653	0.65	3.90
0.3 mM N719	EtOH:AcN (1:1)	5	T/SP-T/SP	6	12.73	0.710	0.60	7.64

Tabloya bakıldığında CDCA eklemesinden sonra alınan *J-V* sonuçlarında da N719 boyasının mevcut veriminde daha yüksek bir değer ölçülemediği görülmüştür. Bunun sebebi; N719 ve BIM33 boylarının absorpsiyon değerlerinin birbirine çok yakın olması, BIM33'in N719 üzerinde CDCA görevi göstermesi veya anot üzerine N719 boyasının daha hızlı kaplanması gibi sebepler olabilir.



Karışım - ortak duyarlaşma çalışmasından sonra, BIM33 ve N719 boya ları ile sıralı ortak duyarlaşma çalışması yapılmıştır [203]. İki boya ayrı vezin kapları içerisinde farklı konsantrasyonlarda hazırlanmıştır. BIM33 boyası, 0,075 mM hazırlanmış ve EtOH:THF (4:1) içerisinde çözülmüştür. N719 boyası, 0,3 mM hazırlanmış EtOH:AcN (1:1) içerisinde çözülmüştür. Pasta türü olan T / SP – T / SP TiO<sub>2</sub> türü kullanılmıştır. Hazırlanan anot, önce BIM33 boyası solüsyonu içerisine atılıp bir saat bekletilmiştir. *J-V* ölçümü alınan anot daha sonra N719 boyası solüsyonu içerisine atılarak her saatte bir *J-V* ölçümleri alınmıştır. Tablo 5.8’de BIM33 ve N719 boya larına ait sıralı - ortak duyarlaşma çalışması *J-V* sonuçları gösterilmiştir.

**Tablo 5.8.** N719 veBIM33 boya larına ait sıralı - ortak duyarlaşma çalışması akım yoğunluğu - voltaj eğrisi sonuçları.

1.Boya	2.Boya	Konsantrasyon (mM)	Çözücü (mL)	TiO <sub>2</sub>	Süre (saat)	J <sub>sc</sub> (mA cm <sup>-2</sup> )	V <sub>oc</sub> (V)	FF	PCE (%)
BIM33	-	0.3	EtOH:THF(4:1)	T/SP-T/SP	2	8.81	0.603	0.60	3.18
N719	-	0.3	EtOH:AcN(1:1)	T/SP-T/SP	6	15.23	0.708	0.64	6.90
BIM33	-	0.075	EtOH:THF(4:1)	T/SP-T/SP	1	1.24	0.453	0.58	0.32
BIM33	N719	0.3	EtOH:AcN(1:1)	T/SP-T/SP	1+1	8.06	0.585	0.63	2.95
BIM33	N719	0.3	EtOH:AcN(1:1)	T/SP-T/SP	1+2	10.53	0.596	0.55	3.43
BIM33	N719	0.3	EtOH:AcN(1:1)	T/SP-T/SP	1+3	15.42	0.606	0.58	5.39
BIM33	N719	0.3	EtOH:AcN(1:1)	T/SP-T/SP	1+4	11.05	0.617	0.56	3.79

Tabloya bakıldığında N719 boyasının mevcut hücre verimliliğinden daha düşük değerler elde edildiği görülmektedir. Bunun sebebi; BIM33 ve N719 boya larının çözücülerinin farklı olması, uygun konsantrasyonun ayarlanamamış olması ya da pasta kaplama sırası şeklinde olabilir.



## 6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada D- $\pi$ -A yapısına sahip BIM33 kodlu yeni bir boya sentezi gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen bu boya; donör grubu olarak trifenilamin,  $\pi$ -köprüsü grubu olarak akridin ve akseptör grubu olarak fenilsiyanoakrilik asit grupların oluşan bir yapıya sahiptir. BIM33 boyasının çözünür haldeki özellikleri ve boya duyarlı güneş hücreleri alanı için elektrokimyasal özellikleri araştırılmıştır. Çözücü belirleme çalışmalarında BIM33 boyasının THF ile çok iyi çözündüğü, EtOH ile hem tamamen çözünemediği hem de sürenin uzun sürdüğü görülmüştür. Buradaki önemli parametre çözücü polaritesidir. BIM33 boyasındaki karboksilik asit grubunun çözünüp TiO<sub>2</sub> üzerine bağlanması çözücü polaritesine bağlıdır [204]. THF'nin yüksek polariteye sahip olması boyanın daha fazla çözünmesini sağlamıştır. Ancak, solüsyon içerisindeki miktarının fazla olması boyanın TiO<sub>2</sub>'ye bağlanıp tekrar ayrılmasına sebep olmuş olabilir. Bu sebeple THF:EtOH (1:4) şeklinde hazırlanan karışımda daha yüksek fotovoltaj performans elde edilmesine sebep olduğu düşünülmektedir.

Yapılan fotovoltaj performans artırma çalışmalarında anot üzerine kaplanacak TiO<sub>2</sub> türü belirleme çalışmasında BIM33 boyasının en iyi hücre potansiyelini, iki kat T / SP türü TiO<sub>2</sub> kaplandığında verdiği görülmüştür. Bunun sebebi; küçük yapılı boyaların ışık absorpsiyonunu ve ışığı geri yansıtma özelliklerinin daha kolay olabileceği ve geçirgen bir TiO<sub>2</sub> ile bunu kolay bir şekilde yapabilecekleri düşünülmüştür [205].

BIM33 boyası ile CDCA kullanılmadan yapılan fotovoltaj çalışmalar neticesinde J<sub>sc</sub> değeri 8,81 mA cm<sup>-2</sup>, V<sub>oc</sub> değeri 0,603 V, FF değeri 0,60 ve PCE değeri %3,18 şeklinde bulunmuştur. Daha sonra boya bulunan solüsyon içerisine farklı konsantrasyonlarda CDCA eklemesi yapılarak fotovoltaj ölçümleri alınmıştır. 3 mM CDCA kullanılarak alınan fotovoltaj ölçüm sonuçlarına göre; J<sub>sc</sub> değeri 9,74 mA cm<sup>-2</sup>, V<sub>oc</sub> değeri 0,622 V, FF değeri 0,70 ve PCE değeri %4,22 olarak ölçülmüştür. BIM33 boyasının CDCA kullanımı ile PCE değerinde artış olduğu

görülmüştür. Bu sonuç bize boya yapısının agregasyona müsait olduğunu ve TiO<sub>2</sub> üzerinde rastgele birikme yapıyor olduğunu, CDCA kullanımı ile bu agregasyonun önlenerek elektron hareketinin düzenli bir şekilde gerçekleştirilebildiğini göstermektedir.

CDCA kullanımı ile PCE değerinde artış görülmesi üzerine BIM33 boyası kullanılarak ortak duyarlaşma çalışması yapılmıştır. Ticari olarak satılan N719, RK1 ve D205 kodlu üç farklı boya kullanılmıştır.

N719 boyasının mevcut PCE değeri %6,90 olarak ölçülmüştür. BIM33 boyası ile yapılan CDCA 'lı ve CDCA'sız ortamda karışım - ortak duyarlaşma çalışma ve sıralı - ortak duyarlaşma çalışmaları sonucunda BIM33 boyasının PCE değerinin yükseldiği ancak N719 boyasının PCE değerinin düştüğü gözlenmiştir. Bunun sebebi; N719'un BIM33'e bir adsorban olarak davranması ve verimini yükseltmesi, kullanılan çözücülerin her iki boya için de farklı olması, kullanılan TiO<sub>2</sub> türlerinin farklı olması gibi sebepler sıralanabilir.

RK1 boyasının mevcut hücre verimliliği %8,25 olarak ölçülmüştür. BIM33 boyası ile yapılan sıralı – ortak duyarlaşma çalışması sonucunda BIM33 boyasının PCE değerinin yükseldiği ancak RK1 boyasının PCE değerinin düştüğü gözlenmiştir. Bunun sebebi; her iki boyanın da yapısal olarak ince uzun olması ve TiO<sub>2</sub> üzerine kaplanırken BIM33'ün daha çok yer kaplaması şeklinde yorumlanabilir. Bunun üzerine eşit konsantrasyonla yapılan çalışma yeniden düzenlenerek, BIM33 boyasının konsantrasyonunda azaltma yapılmıştır. Ancak çalışma sonunda elde edilen sonuçlara bakıldığında bir önceki çalışmadan daha da düşük sonuçlar elde edildiği görülmüştür.

D205 boyasının mevcut PCE değeri %5,29 olarak ölçülmüştür. BIM33 boyası ile yapılan sıralı – ortak duyarlaşma çalışması ile yeni bir değere ulaşılmıştır. Ölçümü alınan anot üzerine hem D205 hem de BIM33 kaplanmış ve fotovoltaiik ölçüm sonrası son değerler; J<sub>sc</sub> değeri 17,02 mA cm<sup>-2</sup>, V<sub>oc</sub> değeri 0,662 V, FF değeri 0,61 ve PCE değeri %6,87 olarak bulunmuştur. Bu sonuçlar ile her iki boyanın mevcut ölçümlerinden daha yüksek sonuçlar elde edilmiştir. Her iki boyadaki iyileşmenin sebebi; elektron rekombinasyon süresinin kısılması, foto - akım kaybının azalması

ve  $J_{sc}$  değerinde artış olması, ortak duyarlaşma çalışması ile elektron ömrünün uzatılması ve böylece  $V_{oc}$  değerinde artış olması şeklinde yorumlanabilir. Genel olarak bu çalışmada, ortak duyarlaşma ile elektron donör çiftlerinin BDGH'de yüksek hücre verimliliğini sağlayabileceği gösterilmiştir.

Basit yapılı, sentezlenmesi kolay ve düşük maliyetli sentetik yapılı bir boyanın ortak duyarlaşma çalışmaları ile yüksek hücre verimliliğinin elde edilmesini sağlayabileceği bulunmuştur. Aynı zamanda bu boya ile farklı ticari boyalar kullanılarak yeni ortak-duyarlaşma çalışmaları uygulanabilir. BIM33 boyasının yapısındaki bağlı gruplar değiştirilip farklı D- $\pi$ -A sistemi oluşturularak aynı çalışmalar tekrar edilebilir.



## KAYNAKLAR

- [1] Sen, A., Putra, M. H., Biswas, A. K., Behera, A. J., Grob, A., Insight on the choice of sensitizers/dyes for dye sensitized solar cells. *Dyes and Pigments*, 213, 111087, 2023.
- [2] Lewis, N. S., Toward cost-effective solar energy use. *Science*, 315-798, 2007.
- [3] Gratzel, M., Solar energy conversion by Dye-Sensitized Photovoltaic Cells. *Inorg.Chem.*, 44 (20), 6841–6851, 2005.
- [4] Shah, A., Torres, P., Tscharnner, R., et. al., Photovoltaic technology: The case for thin-film solar cells. *Science*, 285: 692–698, 1999.
- [5] Choubey, P. C., Oudhia, A. and Dewangan, R., A review: Solar cell current scenario and future trends. *Recent Research in Science and Technology*, 4(8): 99-101, 2012.
- [6] Pekkola, R., Electronic structure of solid-state Dye-Sensitized Solar Cells: Synchrotron induced photoelectron spectroscopy on nanocrystalline TiO<sub>2</sub>, newly developed dyes and spiro-MeOTAD. Doctor Thesis, Technische Universität Darmstadt, 2014.
- [7] Green, M. A., Emery, K., Hishikawa, Y., Warta, W., and Dunlop, E. D., *Progress in Photovoltaics*. 20, 12, 2012.
- [8] O'Regan, B., Gratzel, M., A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films. *Nature*, 353, 737-740, 1991.
- [9] Sönmezoğlu, S., Koç, M., Akın, S., İnce film üretim teknikleri. *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fen Bilimleri Dergisi*, 28, 5, 389-404, 2012.
- [10] Manfredi, N., Cecconi, B., Abbotto, A., Multi-branched multi-anchoring metal-free dyes for Dye-Sensitized Solar Cells. *European Journal of Organic Chemistry*, 32, 7069–7086, 2014.
- [11] Gong, J. W., Sumathy, K., Qiao, Q. Q., Zhou, Z. P., Review on dye-sensitized solar cells (DSSCs): Advanced techniques and research trends. *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 68, 234-246, 2017.
- [12] Yao, Z. Y., Zhang, M., Wu, H., Yang, L., Li, R. Z., Wang, P., Donor/Acceptor indenoperylene dye for highly efficient organic dye-sensitized solar cells. *J. Am. Chem. Soc.*, 137, 3799-3802, 2015.

- [13] Liyanage, D. N., Kumarasinghe, K. D. M. S. P. K., Kumara, G. R. A., Jayasundera, A. C. A., Tennakone, K., Onwona-Agyeman, B., Donor- $\pi$ -conjugated spacer-acceptor dye-sensitized solid-state solar cell using CuI as the hole collector. *Int. J. Photoenergy*, 1653027, 2019.
- [14] Sastrawan, R., *Photovoltaic Modules of Dye Solar Cells*, 2006.
- [15] Karaca, H., Şişman, İ., Güzel, E., Sezer, S., Selimoğlu, F., Ergezen, B., Karaca, M., Eyüpoğlu, V., Thiochalcone substituted phthalocyanines for dye-sensitized solar cells: Relation of optical and electrochemical properties for cell performance. *J. Coord. Chem.* 71, 1606–1622, 2018.
- [16] Wu, J., Lan, Z., Fan, L., Lin, J., Electrolytes in dye-sensitized solar cells. *Chem. Rev.*, 115, 2136–2173, 2015.
- [17] Zhang, W., Dai, X., Liao, X., Zang, X., Zhang, H., Yin, X., Yu, C., Ke, C., Hong, Y., Phenothiazine (or phenoxazine) based (D- $\pi$ -A)-L<sub>2</sub>-(A- $\pi$ - $\pi$ -D- $\pi$ - $\pi$ -A)<sub>2</sub>-type organic dyes with five anchors for efficient dye-sensitized solar cells. *Solar Energy*, 212, 220-230, 2020.
- [18] Yang, J. B., Ganesan, P., Teuscher, J., Moehl, T., Kim, Y. J., Yi, C. Y., Comte, P., Pei, K., Holcombe, T. W., Nazeeruddin, M. K., Hua, J. L., Zakeeruddin, S. M., Tian, H., Gratzel, M., Influence of the donor size in D- $\pi$ -A organic dyes for dye-sensitized solar cells. *J. Am. Chem. Soc.*, 136, 5722-5730, 2014.
- [19] Wan, Z. Q., Jia, C. Y., Zhou, L. L., Huo, W. R., Yao, X. J., Shi, Y., Influence of different arylamine electron donors in organic sensitizers for dye-sensitized solar cells. *Dye. Pigment.*, 95, 41-46, 2012.
- [20] Lee, D. H., Lee, M. J., Song, H. M., Song, B. J., Seo, K. D., Pastore, M., Anselmi, C., Fantacci, S., De Angelis, F., Nazeeruddin, M. K., Graetzel, M., Kim, H. K., Organic dyes incorporating low-band-gap chromophores based on  $\pi$ -extended benzothiadiazole for dye-sensitized solar cells. *Dye. Pigment*, 91, 192–198, 2011.
- [21] Zhou, N., Prabakaran, K., Lee, B., Chang, S. H., Harutyunyan, B., Guo, P., Butler, M. R., Timalina, A., Bedzyk, M. J., Ratner, M. A., Vegiraju, S., Yau, S., Wu, C. G., Chang, R. P. H., Chen, M. C., Facchetti, A., Marks, T. J., Metal-free tetrathienoacene sensitizers for high-performance dye-sensitized solar cells. *J. Am. Chem. Soc.* 137, 4414–4423, 2015.
- [22] Chaurasia, S., Liang, C. J., Yen, Y. S., Lin, J. T., Sensitizers with rigidified-aromatics as the conjugated spacers for dye-sensitized solar cells. *J. Mater. Chem. C*, 3, 9765–9780, 2015.
- [23] Eom Y. K., Choi, I. T., Kang, S. H., Lee, J., Kim, J., Ju, M. J., Kim, H. K., Thieno[3,2-b][1]benzothiophene derivative as a new  $\pi$ -bridge unit in D- $\pi$ -A structural organic sensitizers with over 10.47% efficiency for dye-sensitized solar cells. *Adv. Energy Mater.*, 5, 1500300, 2015.



- [24] Ni, J. S., Yen, Y. C., Lin, J. T., Organic dyes with a fused segment comprising benzotriazole and thieno[3,2-b]pyrrole entities as the conjugated spacer for high performance dye-sensitized solar cells. *Chem. Commun.*, 51, 17080–17083, 2015.
- [25] Arslan, B. S., Güzel, E., Kaya, T., Durmaz, V., Keskin, M., Avcı, D., Nebioğlu, M., Şişman, İ., Novel D- $\pi$ -A organic dyes for DSSCs based on dibenzo[b,h][1,6] naphthyridine as a  $\pi$ -bridge. *Dye. Pigment.*, 164, 188–197, 2019.
- [26] Li, H., Fang, M., Tang, R., Hou, Y., Liao, Q., Mei, A., Han, H., Li, Q., Li, Z., The introduction of conjugated isolation groups into the common acceptor cyanoacrylic acid: an efficient strategy to suppress the charge recombination in dye sensitized solar cells and the dramatically improved efficiency from 5.89% to 9.44%. *J. Mater. Chem. A*, 4, 16403–16409, 2016.
- [27] Bose, S., Soni, V., Genwa, K. R., Recent advances and future prospects for dye sensitized solar cells. *International Journal of Scientific and Research Publications*, 5, 4, 2015.
- [28] Fritts, C. E., On a new form of selenium cell and some electrical discoveries made by its use. *American Journal of Science.*, 26, 465-472, 1883.
- [29] Yum, J. H., Jang, S. R., Walter, P., Geiger, T., Nüesch, F., Kim, S., Ko, J., Gratzel, M., Nazeeruddin, M. K., Efficient co-sensitization of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> films by organic sensitizer. *Chemical Communications.*, 4680-4682, 2007.
- [30] Jin, L., Shi, S., Zhao, C., Yu, X., Lu, J., Wang, Q., Wei, Y., Y-shaped organic dyes with D<sub>2</sub>- $\pi$ -A configuration as efficient co-sensitizers for ruthenium-based dye sensitized solar cells. *Journal of Power Sources.*, 481, 228952, 2021.
- [31] Younas, M., Harrabi, K., Performance enhancement of dye-sensitized solar cells via co-sensitization of ruthenium (II) based N749 dye and organic sensitizer RK1. *Solar Energy.*, 203, 260-266, 2020.
- [32] Wang, Z. S., Cui, Y., Dan, O. Y., Kasada, C., Shinpo, A., Hara, K. J., Thiophene-functionalized coumarin dye for efficient dye-sensitized solar cells: electron lifetime improved by coadsorption of deoxycholic acid. *Phys. Chem. C.*, 111, 7224, 2007.
- [33] Hara, K., Dan, O. Y., Kasada, C., Ohga, Y., Shinpo, A., Suga, S., Sayama, K., Arakawa, H., Effect of additives on the photovoltaic performance of coumarin-dye-sensitized nanocrystalline TiO<sub>2</sub> solar cells. *ACS. Langmuir.*, 20, 4205-4210, 2004.
- [34] Cheng, H. S., Hsieh, W. F., High-efficiency metal-free organic-dye-sensitized solar cells with hierarchical ZnO photoelectrode. *Energy&Environmental Science*, 4, 2010.

- [35] Harmandar, K., Tavera, K. G., Gezgin, M., Nebioğlu, M., Şişman, İ., Jiro, G. C., Atilla, D., Gürek, A. G., A new sterically hindered asymmetric zinc phthalocyanine as an efficient sensitizer for dye-sensitized solar cells. *New J. Chem.*, 46, 714, 2022.
- [36] Kudret, A., ZnO Tabanlı doğal boyar maddeli güneş pili yapımı. Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü (Yüksek Lisans Tezi), 68s, Kahramanmaraş, 2011.
- [37] Würfel, P., From principle to new concepts, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, *Physics of Solar Cells*, 2005.
- [38] AES Products and Services, Solar Power, Background – Solar Radiation. <http://appliedenergy.co.za/AESB/?p=142>. Erişim tarihi:28.05.2014.
- [39] <http://www.pveducation.org/pvcdrom/appendices/standard-solar-spectra> (Haziran, 2014).
- [40] <http://www.theenergylibrary.com/node/413> (Haziran, 2014).
- [41] Ocağ, Y. S., Organik-inorganik hibrit yapıların elektriksel ve fotoelektriksel karakterizasyonu. D. Ü. Fen Bil. Enst. Diyarbakır, 2010.
- [42] Hagfeldt, A., Graetzel, M., Light-induced redox reactions in nanocrystalline systems. *Chemical Reviews*, 95: 49-68, 1995.
- [43] Schiermeier, Q., Tollefson, J., Scully, T., Witze, A., Morton, O., Electricity without carbon. *Nature*, 454 (7206): 816-823, 2008.
- [44] Hammond, A. L., Solar energy: The largest resource. *Science*, 177 (4054):1088-1090, 1972.
- [45] Lewis, N. S., Toward cost-effective solar energy use. *Science*, 315 (5813): 798-801, 2007.
- [46] Wu, J. H., Lan, Z., Lin, J. M., Huang, M. L., Huang, Y. F., Fan, L. Q., et al., Electrolytes in dye-sensitized solar cells. *Chemical Reviews*, 115 (5): 2136-2173, 2015.
- [47] Hoffmann, W. P. V., Solar electricity industry: Market growth and perspective. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 90 (18-19): 3285-3311, 2006.
- [48] Wang, M. K., Gratzel, C., Zakeeruddin, S. M., Gratzel, M., Recent developments in redox electrolytes for dye-sensitized solar cells. *Energy & Environmental Science*, 5 (11): 9394-9405, 2012.
- [49] Green, M. A., Emery, K., Hishikawa, Y., Warta, W., Dunlop, E. D., Solar cell efficiency tables (version 43). *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 22 (1): 1-9, 2014.
- [50] Desilvestro, J., Gratzel, M., Kavan, L., Moser, J., Augustynski, J., Highly efficient sensitization of titanium-dioxide. *Journal of the American Chemical Society*, 107 (10): 2988-2990, 1985.

- [51] Liska, P., Vlachopoulos, N., Nazeeruddin, M. K., Comte, P., Gratzel, M., Cisdiaquabis(2,2'-Bipyridyl-4,4'-Dicarboxylate)-ruthenium(II) sensitizes wide band-gap oxide semiconductors very efficiently over a broad spectral range in the visible. *Journal of the American Chemical Society*, 110 (11): 3686- 3687, 1988.
- [52] Vlachopoulos, N., Liska, P., Augustynski, J., Gratzel, M., Very efficient visible-light energy harvesting and conversion by spectral sensitization of high surface-area polycrystalline titanium-dioxide films. *Journal of the American Chemical Society*, 110 (4):1216-1220, 1988.
- [53] Tuller, H. L., Solar to fuels conversion technologies: a perspective. *Mater Renew. Sustain Energy*; 6 (1): 3, 2017.
- [54] Maçaira, B. J., Mesquita, I., Andrade, L., Mendes, A., Role of temperature in the recombination reaction on dye-sensitized solar cells. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 17, 22699-22710, 2015.
- [55] Stathatos, E., Dye sensitized solar cells as an alternative approach to the conventional photovoltaic technology based on silicon-recent developments in the field and large scale applications. *Solar Cells - DyeSensitized Devices*, Chapter 21, 2011.
- [56] Afzaal, M., Yates, H. M., Hodgkinson, J. L., Translation effects in fluorine doped tin oxide thin film properties by atmospheric pressure chemical vapour deposition. *Materials and Physics Research Centre*, 6 (4), 43, 2015.
- [57] Pugliese, D., New insights in dye-sensitized solar cells: novel nanostructured photoanodes, metal-free dye, quasi-solid electrolytes and physics-based modeling. PhD thesis, 2014.
- [58] Gong, J., Liang, J., Sumathy, K. Review on dye-sensitized solar cells (DSSCs): fundamental concepts and novel materials. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16 (8): 5848-5860, 2012.
- [59] Kinhal, K., Effects of sputtered platinum counter electrode and integrated TiO<sub>2</sub> electrode with SWCNT on DSSC performance. Masters Thesis, 2011.
- [60] Lin, H., A new sight towards dye-sensitized solar cells: material and theoretical (1). Switzerland: Trans Tech Publications, 60: 100, 2010.
- [61] Arteaga, D., Cotta, R., Ortiz, A., Insuasty, B., Martin, N., Echegoyen, L., Zn(II)-porphyrin dyes with several electron acceptor groups linked by vinyl-fluorene or vinyl-thiophene spacers for dye-sensitized solar cells. *Dye Pigment*,;112: 127–37, 2015.
- [62] Cui, J., Lu, J., Xu, X., Cao, K., Wang, Z., Alemu, G., Organic sensitizers with pyridine ring anchoring group for p-type dye-sensitized solar cells. *J. Phys. Chem. C.*, 118: 16433–40, 2014.
- [63] Manfredi, N., Cecconi, B., Abbotto, A., Multi-branched multi-anchoring metal-free dyes for dye-sensitized solar cells. *European J. Org. Chem.*, 2014: 7069–86, 2014.

- [64] Hagfeldt, A., Boschloo, G., Sun, L., Kloo, L., Pettersson, H., Dye-sensitized solar cells. *Chem. Rev.*, 110: 6595–6663, 2010.
- [65] Calogero, G., Sinopoli, A., Citro, I., Di Marco, G., Petrov, V., Diniz, A. M., Synthetic analogues of anthocyanins as sensitizers for dye-sensitized solar cells. *Photochem Photobiol*, 12: 883–94, 2013.
- [66] Mikroyannidis, J. A., Tsagkournos, D. V., Balraju, P., Sharma, G. D., Low band gap dyes based on 2-styryl-5-phenylazo-pyrrole: Synthesis and application for efficient dyesensitized solar cells. *J. Power Sources*, 196: 4152–61, 2011.
- [67] Sá, J., Friedli, P., Geiger, R., Transient mid-IR study of electron dynamics in TiO<sub>2</sub> conduction band. *Analyst.*, 138: 1966–1970, 2013.
- [68] Lin, H., Bai, F., *Organic Optoelectronics (1st)*. Wiley, 2012.
- [69] Kuciauskas, D., Monat, J. E., Villahermosa, R., Transient absorption spectroscopy of ruthenium and osmium polypyridyl complexes adsorbed onto nanocrystalline TiO<sub>2</sub> photoelectrodes. *Journal of Physical Chemistry B*. 106: 9347–9358, 2002.
- [70] Zhang, S., Yang, X., Numata, Y., Highly efficient dye-sensitized solar cells: progress and future challenges. *Energy & Environmental Science*, 6: 1443–1464, 2013.
- [71] Sekar, N., Gehlot, V. Y., Metal complex dyes for dye sensitized solar cells: recent developments. *Resonance*, 819–831, 2010.
- [72] Nazeruddin, M. K., Kay, A., Podicio, I., Conversion of light to electricity by cis-X<sub>2</sub>bis(2,2'-bipyridyl)4,4'-dicarboxylate ruthenium(II) charge-transfer sensitizers (X = Cl, Br, I, CN, and SCN) on nanocrystalline titanium dioxide electrodes. *Journal of the American Chemical Society*, 115: 6382–6390, 1993.
- [73] Nazeeruddin, M. K., Angelis, F. D., Fantacci, S., Combined experimental and DFT-TDDFT computational study of photo electrochemical cell ruthenium sensitizers. *Journal of the American Chemical Society*, 127: 16835–16847, 2005.
- [74] Chou, C. C., Wu, K. L., Chi, Y., Hu, W. P., Yu, S. J., Lee, G. H., Lin, C. L., Chou, P. T., Ruthenium(II) sensitizers with heteroleptic tridentate chelates for dye-sensitized solar cells. *Angewandte Chemie Int. Ed.*, 50: 2054–8, 2011.
- [75] Nazeeruddin, M. K., Liska, P., Moser, J., Vlachopoulos, N., Gratzel, M., Conversion of light into electricity with trinuclear ruthenium complexes adsorbed on textured TiO<sub>2</sub> films. *Helv Chim. Acta.*, 73: 1788–803, 1990.
- [76] Nazeeruddin, M. K., P'echy, P., Gratzel, M., Efficient panchromatic sensitization of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> films by a black dye based on a trithiocyanato-ruthenium complex. *Chem. Commun.*, 1705–6, 1997.

- [77] Nazeeruddin, M. K., Kay, A., Rodicio, I., Humphry-Baker, R., Müller, E., Liska, P., Vlachopoulos, N., Gratzel, M., Conversion of light to electricity by cis-X<sub>2</sub>bis (2,2-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate) ruthenium (II) charge-transfer sensitizers (X = Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, CN<sup>-</sup>, and SCN<sup>-</sup>) on nanocrystalline titanium dioxide electrodes. *J. Am. Chem. Soc.*, 115:6382–90, 2002.
- [78] Nazeeruddin, M. K., P'echy, P., Renouard, T., Zakeeruddin, S. M., Humphry-Baker, R., Cointe, P., Liska, P., Cevey, L., Costa, E., Shklover, V., Spiccia, L., Deacon, G. B., Bignozzi, C. A., Gratzel, M., Engineering of efficient panchromatic sensitizers for nanocrystalline TiO<sub>2</sub>-based solar cells. *J. Am. Chem. Soc.*, 123: 1613–24, 2001.
- [79] Fattori A., Electrochemical and spectroelectrochemical studies of dyes used in dye-sensitized solar cells. PhD Dissertation, University of Bath, 2010.
- [80] Lattante, S., Electron and hole transport layers: their use in inverted bulk heterojunction polymer solar cells. *Electronics*, 3 (1), 132-164, 2014.
- [81] Rack, J. J., Gray, H. B., Spectroscopy and electrochemistry of mer-RuCl<sub>3</sub> (DMSO) (tmen)]dimethylsulfoxide is sulfur-bonded to Ru(II), Ru(III), and Ru (IV). *Inorganic Chemistry*, 38: 2–3, 1999.
- [82] Gratzel, M., Solar energy conversion by dye-sensitized photovoltaic cells. *Inorganic Chemistry*, 44: 6841–6851, 2005.
- [83] Yella, A, Lee, H. W., Tsao, H. N., Porphyrin-sensitized solar cells with cobalt (II/III)-based redox electrolyte exceed 12 percent efficiency. *Science*, 334, 629–634, 2011.
- [84] Shelke, R. S., Thombre, S. B., Patrikar, S. R., Status and perspectives of dyes used in dye sensitized solar cells. *International Journal of Renewable Energy Research*, 3, 12–19, 2013.
- [85] Park, S. S., Won, Y. S., Choi, Y. C., Molecular design of organic dyes with double electron acceptor for dye-sensitized solar cell. *Energy & Fuels*, 23 (7), 3732–3736, 2009.
- [86] Oyama, Y., Harima, Y., Molecular designs and syntheses of organic dyes for dye-sensitized solar cells. *European Journal of Organic Chemistry*, 18, 2903–2934, 2009.
- [87] Mehmood, U., Rahman, S., Harrabi, K., Recent advances in dye sensitized solar cells. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2014.
- [88] Ye, M., Wen, X., Wang, M., Recent advances in dye-sensitized solar cells: from photoanodes, sensitizers and electrolytes to counter electrodes. *Materials Today*, 18 (3), 155–162, 2015.
- [89] Zeng, W., Cao, Y., Bai, Y., Efficient dye-sensitized solar cells with an organic photosensitizer featuring orderly conjugated ethylenedioxythiophene and dithienosilole blocks. *Chemistry of Materials*, 22, 1915–1925, 2010.

- [90] Yella, A., Baker, R. H., Curchod, B. F. E., Molecular engineering of a fluorene donor for dye-sensitized solar cells. *Chemistry of Materials*, 25, 2733–2739, 2013.
- [91] Ito, S., Investigation of dyes for dye-sensitized solar cells: ruthenium-complex dyes, metal-free dyes, metal-complex porphyrin dyes and natural dyes. Intech, 20-48, 2011.
- [92] Pastore, M., Angelis, F. D., Aggregation of organic dyes on TiO<sub>2</sub> in dye-sensitized solar cells models: an abinitio investigation. *ACS Nano.*, 4, 556–562, 2010.
- [93] Shelke, R. S., Thombre, S. B., Patrikar, S. R., Status and perspectives of dyes used in dye sensitized solar cells. *International Journal of Renewable Energy Research*, 3, 12–19, 2013.
- [94] Kay, M., Gratzel, M., Low cost photovoltaic modules based on dye sensitized nanocrystalline titanium dioxide and carbon powder. *Journal Solar Energy Materials and Solar Cells*, 44 (1), 99–117, 1996.
- [95] Kim, J. Y., Kim, Y. S., Indoline-based dyes with antenna groups for dye-sensitized solar cells. *Journal of the Korean Physical Society*, 61, 1592–1595, 2012.
- [96] Horiuchi, T., Miura, H., Uchida, S., Highly-efficient metal-free organic dyes for dye-sensitized solar cells. *Chemistry Communications*, 24, 3036–3037, 2003.
- [97] Do, K., Kim, D., Cho, N., New type of organic sensitizers with a planar amine unit for efficient dyesensitized solar cells. *Organic Letters*, 14, 222–225, 2011.
- [98] Ning, Z., Zhang, Q., Wu, W., Pei, H., Liu, B., Tian, H., Starbust triarylamine based dyes for efficient dye-sensitized solar cells. *J. Org. Chem.*, 73, 10, 3791-3797, 2008.
- [99] Lia, L. L., Diau, E. W. G., Porphyrin-sensitized solar cells. *Chemical Society Reviews*, 42, 291–304, 2013.
- [100] Giribabu, L., Kanaparthi, R. K., Are porphyrins an alternative to ruthenium (II) sensitizers for dye-sensitized solar cells? *Current Science*, 104 (7), 847–855, 2013.
- [101] Lin, H., Bai, F., *Organic Optoelectronics (1st)*. Wiley VCH Verlag GmbH & Co: KGaA, 2013.
- [102] Richhariya, G., Kumar, A., Tekasakul, P., Gupta, B., Natural dyes for dye sensitized solar cell, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 69, 705–18, 2017.
- [103] Joy, C., A review the potential of natural dyes for dye sensitized solar cells. *Int. J. Innov. Res. Sci. Eng. Technol.*, 2, 579–84, 2017.
- [104] Chawla, P., Tripathi, M., Novel improvements in the sensitizers of dye-sensitized solar cells for enhancement in efficiency. *Int. J. Energy Res.*, 39, 1579–96, 2015.

- [105] Semalti, P., Sharma, S. N., Dye sensitized solar cells (DSSCs) electrolytes and natural photo-sensitizers. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 20, 3647–58, 2020.
- [106] Pandey, A. K., Ahmad, M. S., Rahim, N. A., Tyagi, V. V., Saidur, R., Natural sensitizers and their applications in dye-sensitized solar cell. *Environmental Biotechnology: For Sustainable Future* (Berlin: Springer), 375–401, 2018.
- [107] Wang, X. F., Xiang, J., Wang, P., Koyama, Y., Dye-sensitized solar cells using chlorophyll a derivate as the sensitizer and carotenoids having different conjugation lengths as redox spacers. *Chemical Physics Letters*, 408, 409–414, 2005.
- [108] Scheer, H. I., The pigments. in light-harvesting antennas in photosynthesis, Green, B. R, Parson W. (eds). Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, 513–530, 2003.
- [109] Davies, K. M., *Plant Pigments and Their Manipulation* (14th). Blackwell publishing Ltd. USA, 2004.
- [110] Maldonado-Valdivia, A. I., Galindo, E. G., Ariza, M. J., Surfactant influence in the performance of titanium dioxide photoelectrodes for dye-sensitized solar cells. *Solar Energy*, 91, 263–272, 2013.
- [111] Narayan, M., Raturi, A., Investigation of some common Fijian flower dyes as photosensitizers for dye sensitized solar cells. *Applied Solar Energy*, 47, 112–117, 2011.
- [112] Vargas, F. D., Jiménez, A. R., López, O. P., Natural pigments: carotenoids, anthocyanins, and betalains characteristics, biosynthesis, processing, and stability. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 40, 173–289, 2000.
- [113] Brouillard, R., Dangles, O., Jay, M., Polyphenols and pigmentation in plants. INRA: Polyphenolic Phenomena Paris, 41–47, 1993.
- [114] Swain, T., Bate-Smith, E. C., Flavonoid compounds. In *Comparative Biochemistry Vol. III: Constituents of Life, Part A*, Academic Press, 755–809, 1962.
- [115] Steyn, W. J., Wand, S. J. E., Holcroft, D. M., Anthocyanins in vegetative tissues: a proposed unified function in photoprotection. *New Phytologist*, 155, 349–361, 2002.
- [116] Goodwin, T. W., Britton, G., Distribution and analysis of carotenoids. In *Plant Pigments*, Goodwin TW (ed.) (eds). Academic Press: London, 62–132, 1988.
- [117] Vankar, P. S., Chemistry of natural dyes. *Resonance*, 73–80, 2000.
- [118] Gratzel, M., Dye-sensitized solar cells. *Journal of Photochemistry and Photobiology C.*, 4, 145–153, 2003.
- [119] Jun, H. K., Careem, M. A., Arof, A. K., Quantum-dot sensitized solar cells-perspective and recent developments: a review of Cd chalcogenide quantum dots as sensitizers. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 22, 148–167, 2013.

- [120] Arjunan, T. V., Senthil, T. S., Review: dye sensitised solar cells. *Materials Technology*, 28 (1-2), 9–14, 2013.
- [121] Peter, L. M., The Gratzel cell: where next? *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2, 1861–1867, 2011.
- [122] Lee, Y. L., Lo, Y. S., Highly efficient quantum-dot sensitized solar cell based on co-sensitization of CdS/CdSe. *Advanced Functional Materials*, 19, 604–609, 2009.
- [123] Santra, P. K., Kamat, P. V., Mn-doped quantum-dot sensitized solar cells: a strategy to boost efficiency over 5%. *Journal of the American Chemical Society*, 134 (5), 2508–2511, 2012.
- [124] Wang, J., Sero, I. M., Pan, Z., Core/shell colloidal quantum dot exciplex states for the development of highly efficient quantum-dot-sensitized solar cells. *Journal of the American Chemical Society*, 135 (42): 15913–15922, 2013.
- [125] Pan, Z., Zhao, K., Wang, J., Near infrared absorption of CdSe<sub>x</sub>Te<sub>1-x</sub> alloyed quantum dot sensitized solar cells with more than 6% efficiency and high stability. *ACS Nano*, 7 (6), 5215–5222, 2013.
- [126] Horiuchi, T., Miura, H., Uchida, S., Highly-efficient metal-free organic dyes for dye-sensitized solar cells. *Chemistry Communications*, 24: 3036–3037, 2003.
- [127] Park, N. G., Perovskite solar cells: an emerging photovoltaic technology. *Materials Today*, 18 (2), 65–72, 2015.
- [128] Peng, G., Xu, X., Xu, G., Hybrid organic-inorganic perovskites open a new era for low-cost, high efficiency solar cells. *Journal of Nanomaterials*, 53, 1–10, 2015.
- [129] Kojima, A., Teshima, K., Shirai, Y., Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells. *Journal of the American Chemical Society*, 131 (17): 6050–6051, 2009.
- [130] Bose, S., Soni, V., Genwa, K. R., Recent advances and future prospects for dye sensitized solar cells: a review. *International Journal of Scientific Research Public*, 5 (4), 1–9, 2015.
- [131] Jiang, C., Zhou, J., Li, H., Tan, L., Li, M., Tress, W., Ding, L., Gratzel, M., Yi, C., Double layer composite electrode strategy for efficient perovskite solar cells with excellent reverse-bias stability. *Nano-Micro Letters*, 15, 12, 2022.
- [132] Jei, S., Zhaofei, C., Cheng, Z., New efficient dyes containing tert-butyl in donor for dye-sensitized solar cells. *Dyes and Pigments*, 95 (2), 244–251, 2012.
- [133] Zhou, N., Prabakaran, K., Lee, B., Metal-free tetrathienoacene sensitizers for high-performance dye-sensitized solar cells. *Journal of the American Chemical Society*, 137 (13), 4414–4423, 2015.



- [134] Tsao, H. N., Burschka, J., Yi, C., Kessler, F., Nazeeruddin, M. K., Gratzel, M., Influence of the interfacial charge-transfer resistance at the counter electrode in dye-sensitized solar cells employing cobalt redox shuttles. *Energy & Environmental Science*, 4, 4921–4924, 2011.
- [135] Giribabu, L., Kanaparthi, R. K., Are porphyrins an alternative to ruthenium (II) sensitizers for dye-sensitized solar cells? *Current Science*, 104 (7), 847–855, 2013.
- [136] Lee, Y. L., Lo, Y. S., Highly efficient quantum-dot sensitized solar cell based on co-sensitization of CdS/CdSe. *Advanced Functional Materials*, 19, 604–609, 2009.
- [137] Schmidt-Mende, L., Bach, U., Humphry-Baker, R., Horiuchi, T., Miura, H., Ito, S., Uchida, S., Gratzel, M., Organic dye for highly efficient solid-state dye-sensitized solar cells. *Adv. Mater.*, 17, 813-815, 2005.
- [138] Hara, K., Dan-oh, Y., Kasada, C., Ohga, Y., Shinpo, A., Suga, S., Sayama, K., Arakawa, H., Effect of additives on the photovoltaic performance of coumarin-dye-sensitized nanocrystalline TiO<sub>2</sub> solar cells. *ACS Publications*, 20, 10, 4205-4210, 2004.
- [139] Mishra, A., Markus, K. R., Bauerle, P., Metal-free organic dyes for dye-sensitized solar cells: From structure: Property relationships to design rules. *Angewandte*, 48, 14, 2474-2499, 2009.
- [140] Wang, Z. S., Zhou, G., Effect of surface protonation of TiO<sub>2</sub> on charge recombination and conduction band edge movement in dye-sensitized solar cells. *J. Phys. Chem. C.*, 113, 34, 15417-15421, 2009.
- [141] Ren, X., Feng, Q., Zhou, G., Huang, C. H., Wang, Z. S., Effect of cations in coadsorbate on charge recombination and conduction band edge movement in dye-sensitized solar cells. *J. Phys. Chem. C.*, 114, 15, 7190-7195, 2010.
- [142] Neale, N. R., Kopidakis, N., Lagemaat, J., Gratzel, M., Frank, A. J., Effect of coadsorbent on the performance of dye-sensitized TiO<sub>2</sub> solar cells: Shielding versus band-edge movement. *J. Phys. Chem. C.*, 109, 49, 23183-23189, 2005.
- [143] Campbell, W. M., Jolley, K. W., Wagner, P., Wagner, K., Walsh, P. J., Gordon, K. C., Mende-Schmidt, L., Nazeeruddin, M. K., Wang, Q., Gratzel, M., Officer, D. L., Highly efficient porphyrin sensitizers for dye-sensitized solar cells. *J. Phys. Chem. C.*, 111, 32, 11760-11762, 2007.
- [144] Wang, P., Zakeeruddin, S. M., Humphry-Baker, R., Moser, J. E., Gratzel, M., Molecular-scale interface engineering of TiO<sub>2</sub> nanocrystals: Improve the efficiency and stability of dye-sensitized solar cells. *Advanced Materials*, 15, 24, 2101-2104, 2003.
- [145] Liu, Y., Jennings, J. R., Wang, X., Wang, Q., Significant performance improvement in dye-sensitized solar cells employing cobalt (III/II) tris-bipyridyl redox mediators by co-grafting alkyl phosphonic acids with ruthenium sensitizer. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 15, 6170-6174, 2013.

- [146] Li, J., Wu, W., Yang, J. B., Tang, J., Long, Y. T., Hua, J. L., Effect of chenodeoxycholic acid (CDCA) additive on phenothiazine dyes sensitized photovoltaic performance. *Science China Chemistry*, 54, 669-706, 2011.
- [147] Liu, Y. C., Chou, H. H., Ho, F. Y., Wei, H. J., Wei, T. C., Yeh, C. Y., A feasible scalable dye for dye-sensitized solar cells under one sun and dim light environments. *J. Mater. Chem. A.*, 4, 11878-11887, 2016.
- [148] Xiao, Z., Di, Y., Tan, Z., Cheng, X., Chen, B., Feng, J., Efficient organic dyes based on perpendicular 6,12-diphenyl substituted indolo[3,2-*b*]carbazole donor. *Photochemical & Photobiological Sciences*, 15, 1514-1523, 2016.
- [149] Basu, K., Benetti, D., Zhao, H., Jin, L., Vetrone, F., Vomiero, A., Rosei, F., Enhanced photovoltaic properties in dye sensitized solar cells by surface treatment of SnO<sub>2</sub> photoanodes. *Scientific Reports*, 6, 23312, 2016.
- [150] Pepe, G., Cole, J. M., Waddell, P. G., Perry, J. I., Rationalizing the suitability of rhodamines as chromophores in dye-sensitized solar cells: a systematic molecular design study. *Mo. Syst. Des. Eng.*, 1, 416-435, 2016.
- [151] Ogura, R. Y., Nakane, S., Morooka, M., Orihashi, M., Suzuki, Y., Noda, K., High-performance dye-sensitized solar cell with a multiple dye system. *Appl. Phys. Lett.* 94, 073308, 2009.
- [152] Nguyen, L. H., Mulmudi, H. K., Sabba, D., Kulkarni, S. A., Batabyal, S. K., Nonomura, K., Gratzel, M., Mhaisalkar, S. G., A selective co-sensitization approach to increase photon conversion efficiency and electron lifetime in dye-sensitized solar cells. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 14, 16182-16186, 2012.
- [153] Ozawa, H., Shimizu, R., Arakawa, H., Significant improvement in the conversion efficiency of black-dye-based dye-sensitized solar cells by cosensitization with organic dye. *RSC Adv.*, 2, 3198-3200, 2012.
- [154] Sharma, G. D., Singh, S. P., Kurchania, R., Ball, R. J., Co-sensitization of dye sensitized solar cells with a thiocyanate free Ru dye and a metal free dye containing thienylfluorene conjugation. *RSC Adv.*, 3, 6036-6043, 2013.
- [155] Rao, G. H., Venkateswararao, A., Giribabu, L., Han, L., Bedja, I., Gupta, R. K., Islam, A., Singh, S. P., Near-infrared squaraine co-sensitizer for high-efficiency dye-sensitized solar cells. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 18, 14279-14285, 2016.
- [156] Shibayama, N., Ozawa, H., Abe, M., Ooyama, Y., Arakawa, H., A new co-sensitization method using the Lewis acid sites of a TiO<sub>2</sub> photoelectrode for dye-sensitized solar cells. *Chem. Commun.*, 50, 6398-6401, 2014.
- [157] Luo, J., Wan, Z., Jia, C., Wang, Y., Wu, Yao, X., A co-sensitized approach to efficiently fill the absorption valley, avoid dye aggregation and reduce the charge recombination. *Electrochimica Acta*, 215, 506-514, 2016.

- [158] Luo, J., Wan, Z., Jia, C., Wang, Y., Wu, X., Yao, X., Co-sensitization of dithiafulvenyl-phenothiazine based organic dyes with N719 for efficient dye-sensitized solar cells. *Electrochimica Acta*, 211, 364-374, 2016.
- [159] Babu, D. D., Su, R., Shafei, A. E., Adhikari, A. V., From molecular design to co-sensitization; high performance indole based photosensitizers for dye-sensitized solar cells. *Electrochimica Acta*, 198, 10-21, 2016.
- [160] Eom, Y. K., Choi, I. T., Kang, S. H., Lee, J., Kim, J., Ju, M. J., Kim, H. K., Thieno[3,2-*b*][1]benzothiophene derivative as a new  $\pi$ -bridge unit in D- $\pi$ -A structural organic sensitizers with over 10.47% efficiency for dye-sensitized solar cells. *Advanced Energy Materials*, 5, 15, 2015.
- [161] Roy, A., Devi, P. S., Karazhanov, S., Mamedov, D., Mallick, T. K., Sundaram, S., A review on applications of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> as alternative counter electrodes in dye-sensitized solar cells. *AIP Advances*, 8, 070701, 2018.
- [162] Parida, B., Iniyar, S., Goic, R., A review of solar photovoltaic technologies. *Renew. Sustain Energy Rev.*, 15, 1625–36, 2011.
- [163] Shanmugam, V., Manoharan, S., Anandan, S., Murugan, R., Performance of dye-sensitized solar cells fabricated with extracts from fruits of ivy gourd and flowers of red frangipani as sensitizers. *Spectrochim Acta - Part A Mol Biomol Spectrosc.*, 104, 35–40, 2013.
- [164] Cahen, D., Hodes, G., Grätzel, M., Guillemoles, J. F., Riess, I., Nature of photovoltaic action in dye-sensitized solar cells. *J. Phys. Chem. B.*, 104, 2053–9, 2000.
- [165] Hara, K., Arakawa, H., Dye-sensitized solar cells. *Handb. Photovolt. Sci. Eng.*, 663–700, 2005.
- [166] Qin, C., Clark, A. E., DFT characterization of the optical and redox properties of natural pigments relevant to dye-sensitized solar cells. *Chem. Phys. Lett.*, 438, 26–30, 2007.
- [167] Anderson, N. A., Lian, T., Ultrafast electron injection from metal polypyridyl complexes to metal-oxide nanocrystalline thin films. *Coord. Chem. Rev.*, 248, 1231–46, 2004.
- [168] Shi, D., Pootrakulchote, N., Li, R., Guo, J., Wang, Y., Zakeeruddin, S. M., Gratzel, M., Wang, P., New efficiency records for stable dye-sensitized solar cells with low-volatility and ionic liquid electrolytes. *J. Phys. Chem. C.*, 112, 44, 17046-17050, 2008.
- [169] Omar, A., Abdullah, H., Electron transport analysis in zinc oxide-based dye-sensitized solar cells. A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 31, 149–57, 2014.
- [170] Mahalingam, S., Abdullah, H., Electron transport study of indium oxide as photoanode in DSSCs. *Renew. Sustain Energy Rev.*, 63, 245–55, 2016.
- [171] Gratzel, M., Solar energy conversion by dye-sensitized photovoltaic cells. *Inorg. Chem.*, 44, 6841–51, 2005.

- [172] Ananth, S., Vivek, P., Arumanayagam, T., Murugakoothan, P., Natural dye extract of lawsonia inermis seed as photo sensitizer for titanium dioxide based dye sensitized solar cells. *Spectrochim Acta - Part A Mol Biomol Spectrosc.*, 128, 420–6, 2014.
- [173] Lee, W. J., Ramasamy, E., Lee, D. Y., Song, J. S., Performance variation of carbon counter electrode based dye-sensitized solar cell. *Sol. Energy Mater Sol. Cells*, 92, 814–8, 2008.
- [174] Gratzel, M., Dye-sensitized solar cells. *J. Photochem. Photobiol C Photochem. Rev.*, 4, 145–53, 2003.
- [175] Nazeeruddin, M. K., Baranoff, E., Gratzel, M., Dye-sensitized solar cells: A brief overview. *Solar Energy*, 85, 6, 1172-1178, 2011.
- [176] Maçaira, J., Andrade, L., Mendes, A., Modeling, simulation and design of dye sensitized solar cells. *RSC Adv.*, 4, 2830–44, 2014.
- [177] Preat, J., Jacquemin, D., Perpète, E. A., Towards new efficient dye-sensitised solar cells. *Energy Environ. Sci.*, 3, 891–904, 2010.
- [178] Qi, B., Wang, J., Open-circuit voltage in organic solar cells. *J. Mater. Chem.*, 22, 24315–25, 2012.
- [179] He, Z., Zhong, C., Huang, X., Wong, W. Y., Wu, H., Chen, L., Simultaneous enhancement of open-circuit voltage, short-circuit current density, and fill factor in polymer solar cells. *Adv. Mater.* 23, 4636–43, 2011.
- [180] Tayagaki, T., Hoshi, Y., Usami, N., Investigation of the open-circuit voltage in solar cells doped with quantum dots. *Sci. Rep.*, 3, 1–5, 2013.
- [181] Ooyama, Y., Harima, Y., Photophysical and electrochemical properties and molecular structures of organic dyes for dye-sensitized solar cells. *Chem. Phys. Chem.*, 13, 4032–80, 2012.
- [182] Sharifi, N., Tajabadi, F., Taghavinia, N., Recent developments in dye-sensitized solar cells. *Chem. Phys. Chem.*, 15, 3902–27, 2014.
- [183] Onno, A., Chen, C., Koswatta, P., Boccard, M., Holman, Z. C., Passivation, conductivity and selectivity in solar cell contacts: Concepts and simulations based on a unified partialresistances framework. *J. Appl. Phys.*, 126, 183103, 2019.
- [184] Shi, J., Wang, L., Liang, Y., Peng, S., Cheng, F., Chen, J., All-solid-state dye-sensitized solar cells with alkyloxy-imidazolium iodide ionic polymer/SiO<sub>2</sub> nanocomposite electrolyte and triphenylamine-based organic dyes. *J. Phys. Chem. C.*, 114, 6814–21, 2010.
- [185] Kang, M. S., Kim, J. H., Won, J., Kang, Y. S., Oligomer approaches for solid-state dyesensitized solar cells employing polymer electrolytes. *J. Phys. Chem. C.*, 111, 5222–8, 2007.
- [186] Best Research-Cell Efficiency Chart Photovoltaic Research NREL n.d. <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html> (accessed April 29) 2020.

- [187] Rho, W. Y., Jeon, H., Kim, H. S., Chung, W. J., Suh, J. S., Jun, B. H., Recent progress in dye sensitized solar cells for improving efficiency: TiO<sub>2</sub> nanotube arrays in active layer. *J. Nanomater.*, 2015, 2015.
- [188] Martins, S., Avo, J., Lima, J., Nogueira, J., Andrade, L., Mendes, A., Pereira, A., Branco, P. S., Styryl and phenylethynyl based coumarin chromophores for dye sensitized solar cells. *Journal of Photochemistry and Photobiology A. Chemistry*, 353, 564-569, 2018.
- [189] Colombo, A., Dragonetti, C., Fagnani, F., Roberto, D., Melchiorre, F., Biagini, P., Improving the efficiency of copper-dye-sensitized solar cells by manipulating the electrolyte solution. *Dalton Transactions*, 48, 9818, 2019.
- [190] Capodilupo, A. L., Marco, L. D., Fabiano, E., Giannuzzi, R., Scrascia, A., Clarlucci, C., Corrente, G. A., Cipolla, M. P., Gigli, G., Ciccarella, G., New organic dyes based on a dibenzofulvene bridge for highly efficient dye-sensitized solar cells. *J. Mater. Chem. A*, 2, 14181, 2014.
- [191] Li, H., Fang, M., Tang, R., Hou, Y., Liao, Q., Mei, A., Han, H., Li, Q., Li, Z., The introduction of conjugated isolation groups into the common acceptor cyanoacrylic acid: an efficient strategy to suppress the charge recombination in dye sensitized solar cells and the dramatically improved efficiency from 5.89% to 9.44%. *J. Mater. Chem. A* 4, 16403–16409, 2016.
- [192] Elsherbiny, D., Yildirim, E., Essawy, F. E., Megied, A. A., El, A., Structure-property relationships: Influence of number of anchoring groups in triphenylamine-carbazole motifs on light harvesting and photovoltaic performance for dye-sensitized solar cells. *Dyes and Pigments*, 147, 491-504, 2017.
- [193] Arslan, B. S., Öztürk, N., Gezgin, M., Sevindik, S., Yılan, D., Kumbasar, R. A., Nebioğlu, M., Şişman, İ., Optimization of fabrication parameters for efficient dye-sensitized solar cells based on dyes containing benzothiadiazole, indoline and their co-sensitization. *Electrochimica Acta*, 458, 142523, 2023.
- [194] Jin, L., Shi, S., Zhao, C., Yu, X., Lu, J., Wang, Q., Wei, Y., Y-shaped organic dyes with D<sub>2</sub>- $\pi$ -A configuration as efficient co-sensitizers for ruthenium-based dye sensitized solar cells. *Journal of Power Sources*, 481, 228952, 2021.
- [195] Fabregat-Santiago, F., Garcia-Belmonte, G., Bisquert, J., Zaban, A., Salvador, P., Decoupling of transport, charge storage and interfacial charge transfer in the nanocrystalline TiO<sub>2</sub>/electrolyte system by impedance methods. *J. Phys. Chem. B*, 106, 2, 334-339, 2002.
- [196] Bisquert, J., Zaban, A., Greenshtein, M., Mora-Sero, I., Determination of rate constants for charge transfer and the distribution of semiconductor and electrolyte electronic energy levels in dye-sensitized solar cells by open-circuit photovoltage decay method. *J. Am. Chem. Soc.*, 126, 41, 13550-13559, 2004.

- [197] Bisquert, J., Chemical capacitance of nanostructured semiconductors: its origin and significance for nanocomposite solar cells. *Physical Chemistry Chem. Phys.*, 5, 5360-5364, 2003.
- [198] Kuang, D., Brillet, J., Chen, P., Takata, M., Uchida, S., Miura, H., Sumioka, K., Zakeeruddin, S. M., Gratzel, M., Application of highly ordered TiO<sub>2</sub> nanotube arrays in flexible dye-sensitized solar cells. *ACS. Nano.*, 2, 6, 1113-1116, 2008.
- [199] Katoh, R., Kasuya, M., Kodate, S., Furube, A., Fuke, N., Koide, N., Effects of 4-tert-butylpyridine and Li ions on photoinduced electron injection efficiency in black-dye-sensitized nanocrystalline TiO<sub>2</sub> films. *J. Phys. Chem. C.*, 113, 48, 20738-20744, 2009.
- [200] Nazeeruddin, M. K., Zakeeruddin, S. M., Humphry-Baker, R., Jirousek, M., Liska, P., Vlachopoulos, N., Shklover, V., Fischer, C. H., Gratzel, M., Acid-base equilibria of (2,2'-Bipyridyl-4,4'-dicarboxylic acid) ruthenium (II) complexes and the effect of protonation on charge-transfer sensitization of nanocrystalline titania. *Inorg. Chem.*, 38, 26, 6298-6305, 1999.
- [201] Nazeeruddin, M. K., Angelis, F., Fantacci, S., Selloni, A., Viscardi, G., Liska, P., Ito, S., Takeru, B., Gratzel, M., Combined experimental and DFT-TDDFT computational study of photoelectrochemical cell ruthenium sensitizers. *J. Am. Chem. Soc.*, 127, 48, 16835-16847, 2005.
- [202] Younas, M., Harrabi, K., Performance enhancement of dye-sensitized solar cells via co-sensitization of ruthenium (II) based N749 dye and organic sensitizer RK1. *Solar Energy*, 203, 260-266, 2020.
- [203] Wu, Z. S., Song, X. C., Liu, Y. D., Zhang, J., Wang, H. S., Chen, Z. J., Liu, S., Weng, Q., An, Z. W., Guo, W. J., New organic dyes with varied arylamine donors as effective co-sensitizers for ruthenium complex N719 in dye sensitized solar cells. *Journal of Power Sources*, 451, 227776, 2020.
- [204] Fang, H., Ma, J., Wilhelm, M. J., Delacy, B. G., Dai, H. L., Influence of solvent on Dye-Sensitized Solar Cells efficiency: What is so special about acetonitrile? *Particle & Particle Systems Characterization*, 38, 5, 2021.
- [205] Zhang, Q., Myers, D., Lan, J., Jenekhe, S. A., Cao, G., Applications of light scattering in dye-sensitized solar cells. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 43, 2012.

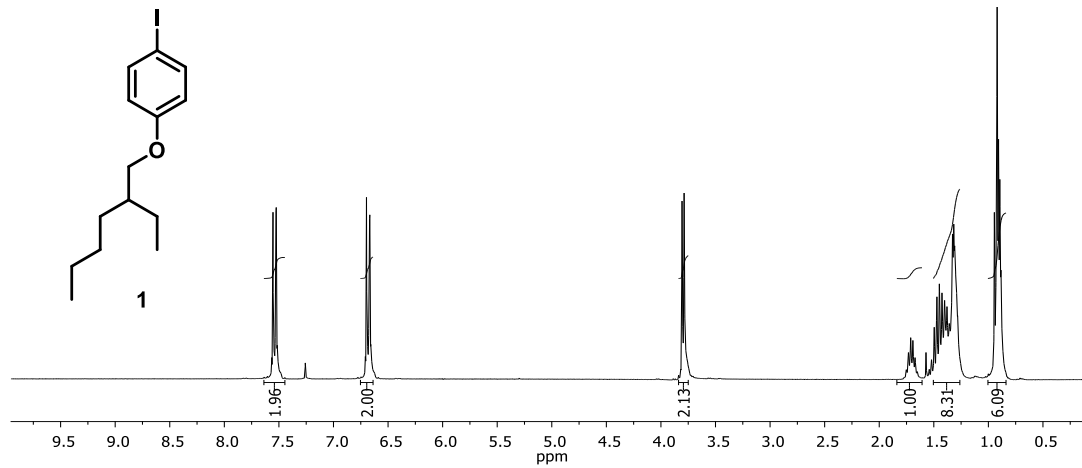
## **EKLER**

**EK A.** NMR Spektrumları

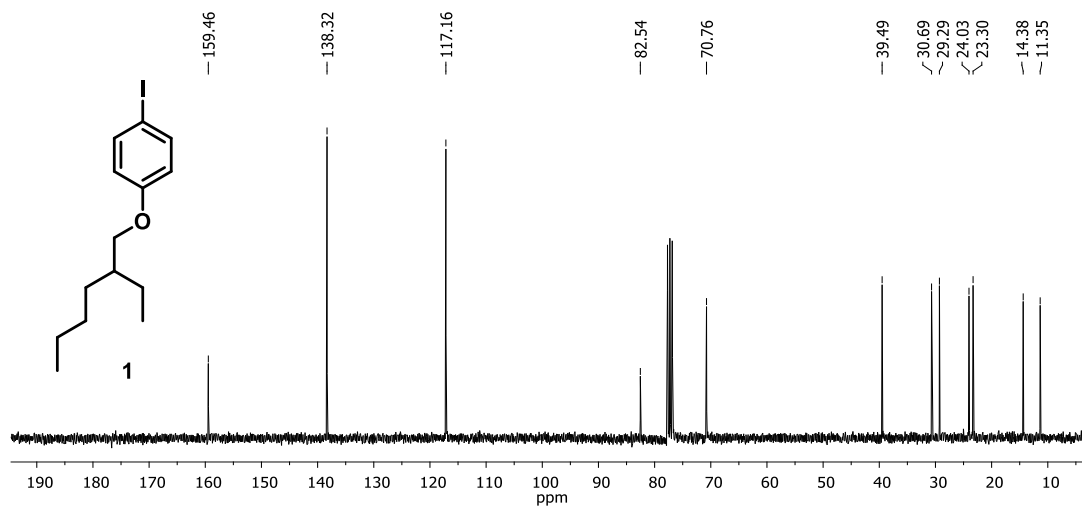
**EK B.** HRMS-ESI (+) Spektrumları

**EK C.** LC-MS Spektrumları

## Ek A.

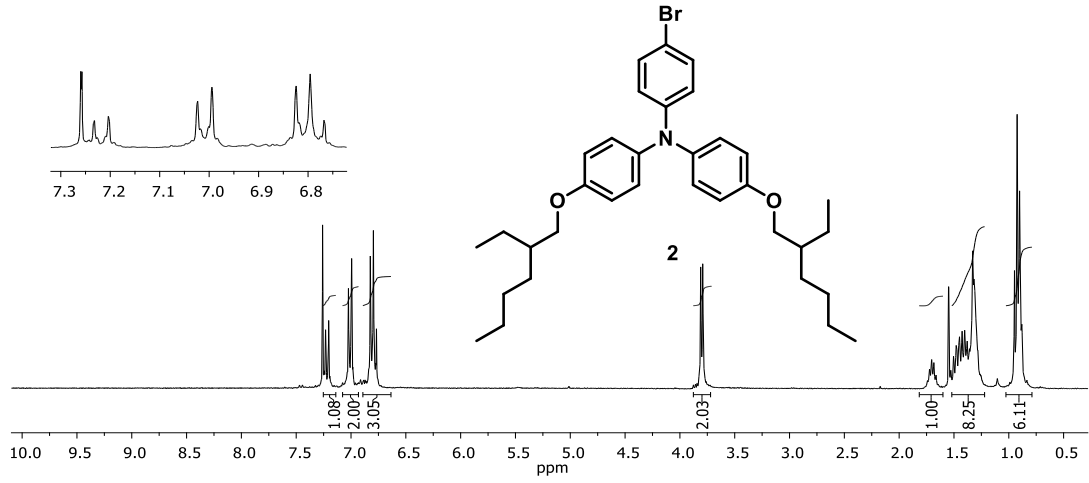


**EK A.1:** 1 bileşiminin <sup>1</sup>H NMR spektrumu (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

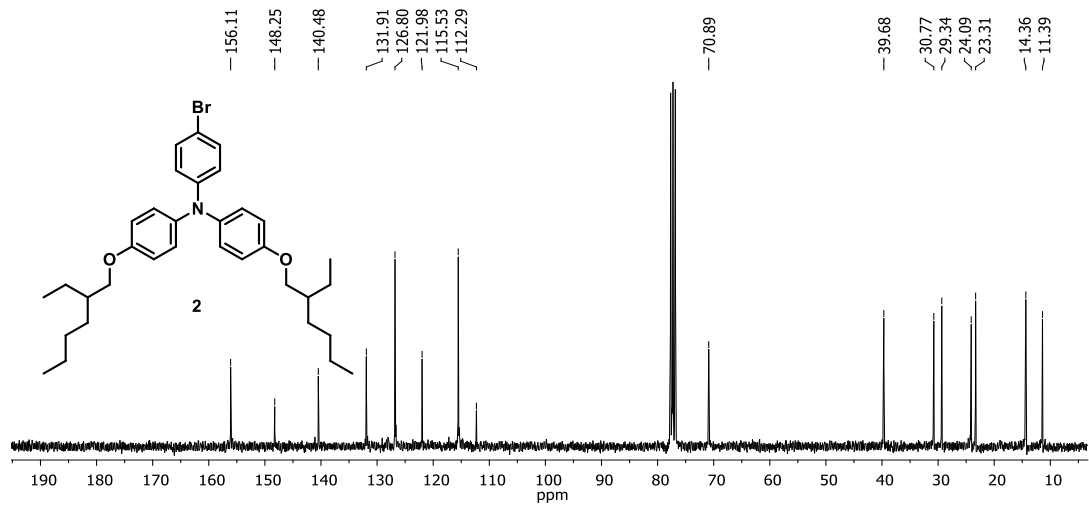


**Ek A.2:** 1 bileşiminin <sup>13</sup>C NMR spektrumu (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>)



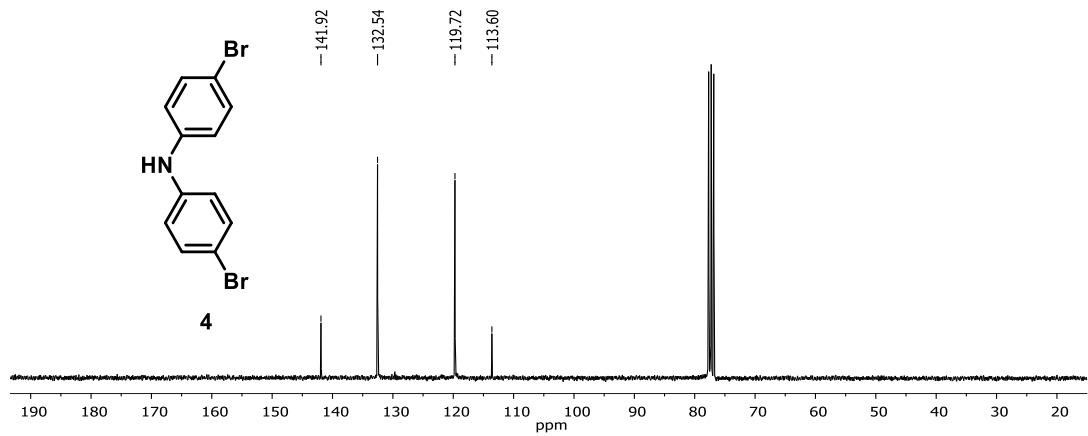


**Ek A.3:** 2 bileşğinin <sup>1</sup>H NMR spektrumu (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

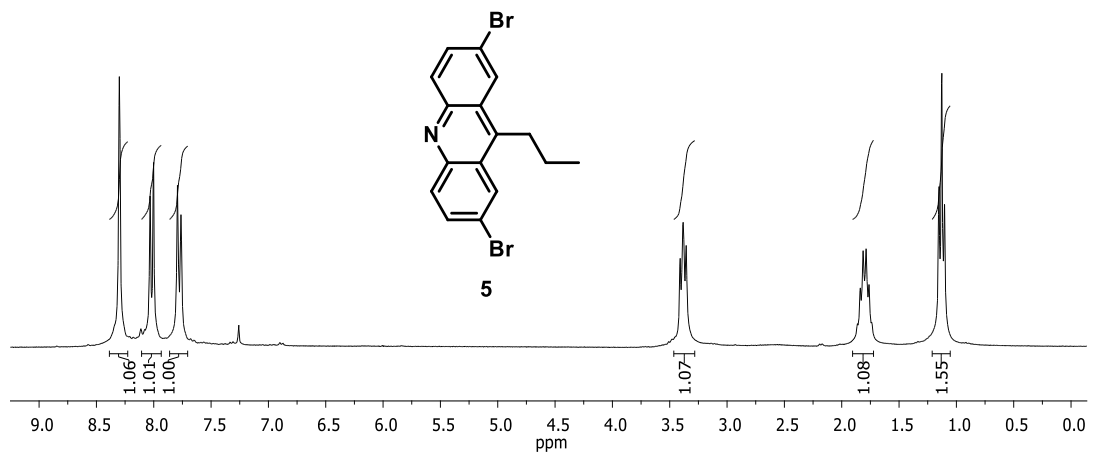


**EK A.4:** 2 bileşğinin <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) spektrumu

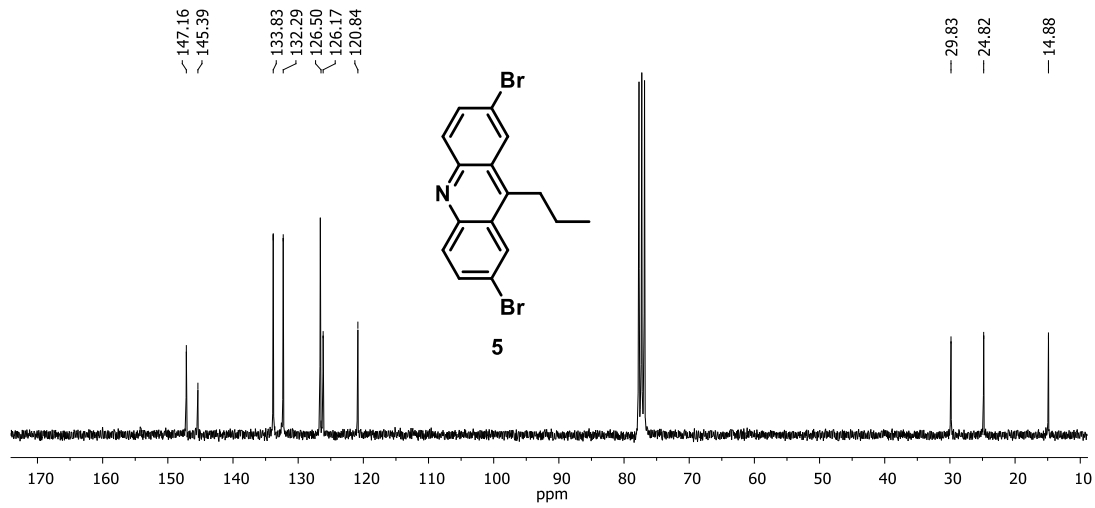




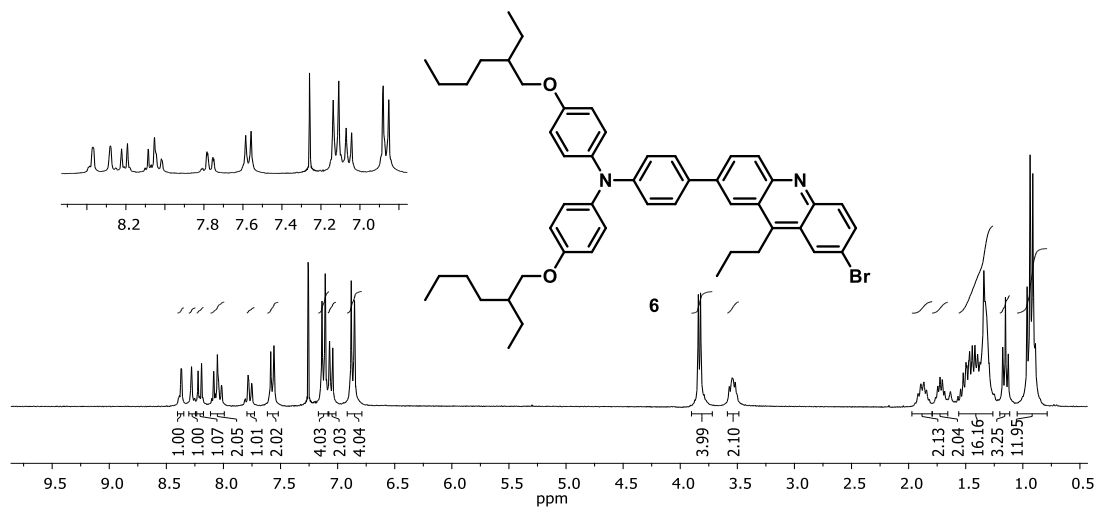
Ek A.7:4 bileşğinin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )



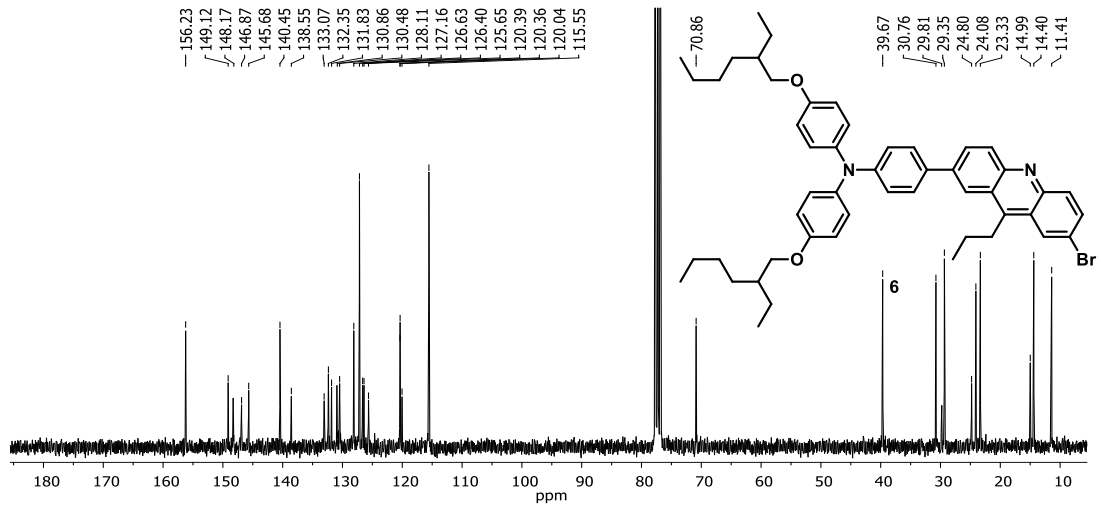
Ek A.8: 5 bileşğinin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )



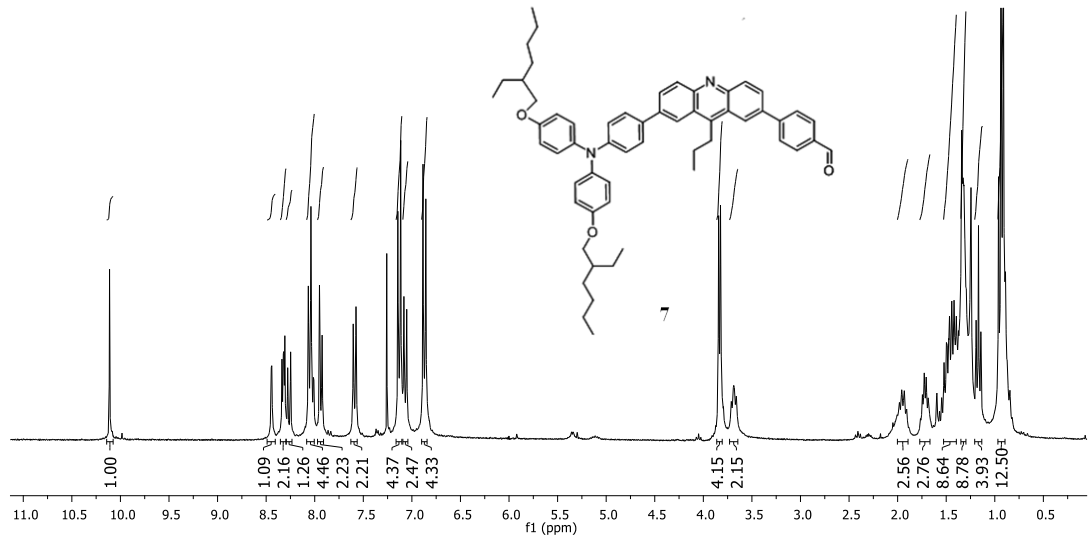
**Ek A.9:** 5 bileşiminin  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) spektrumu



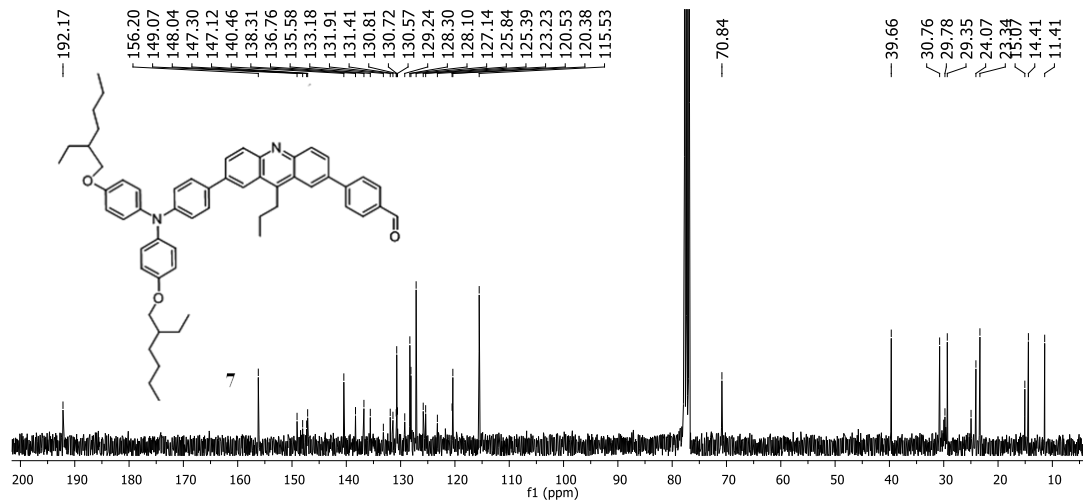
**Ek A.10:** 6 bileşiminin  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) spektrumu



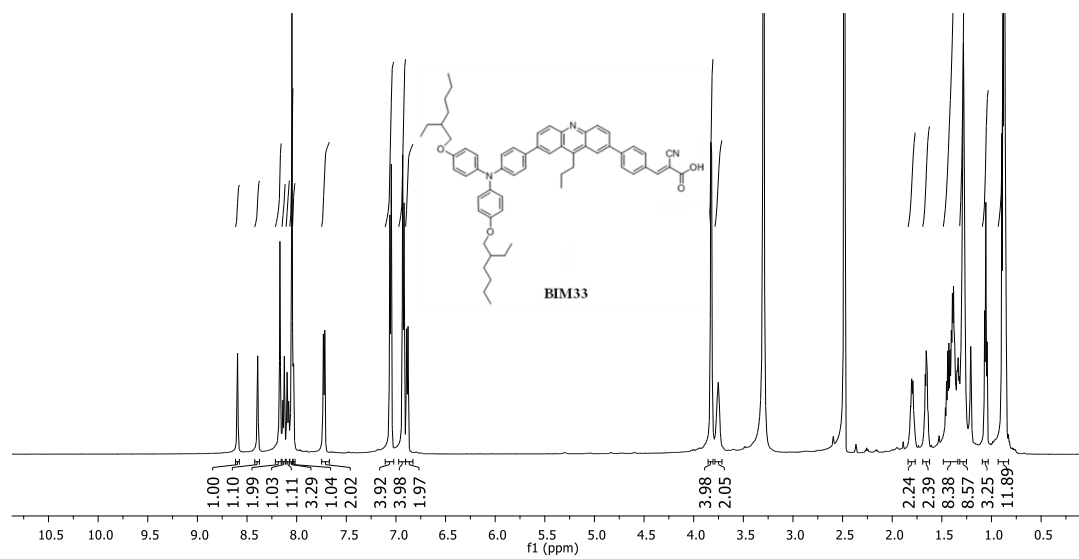
Ek A.11: 6 bileşğinin  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) spektrumu



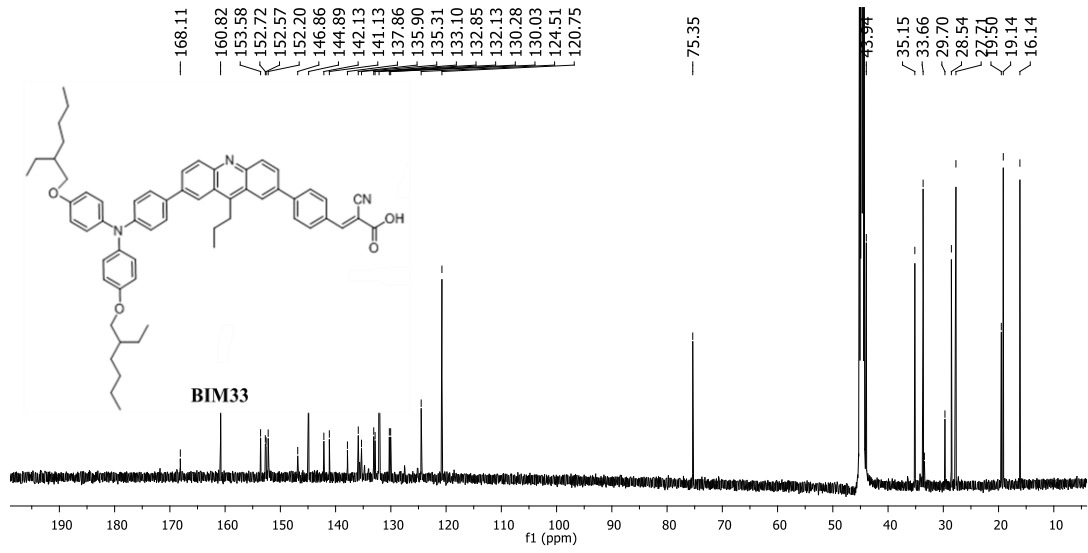
Ek A.12: 7 bileşğinin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )



**Ek A.13:** 7 bileşğinin  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) spektrumu

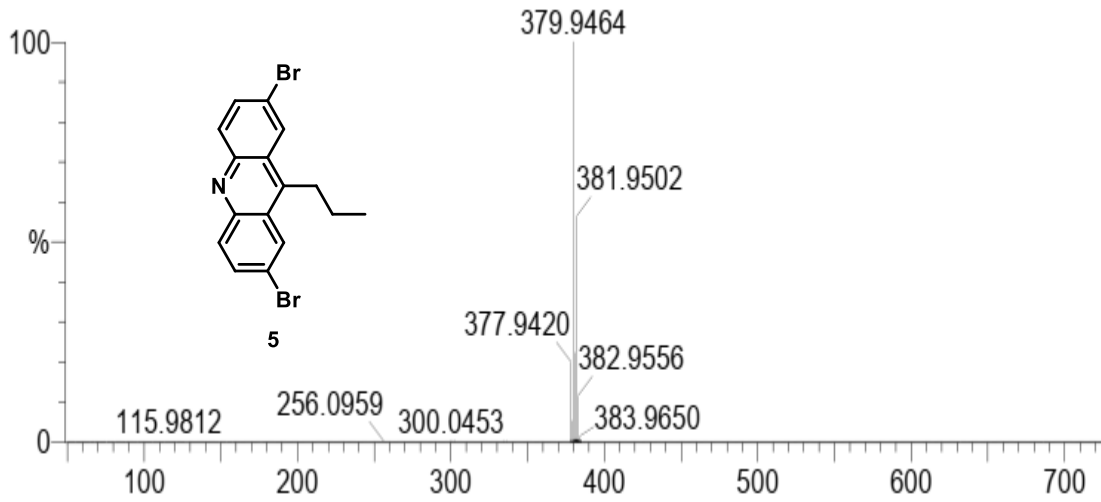


**Ek A.14:** BIM33 bileşğinin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu (300 MHz, DMSO)

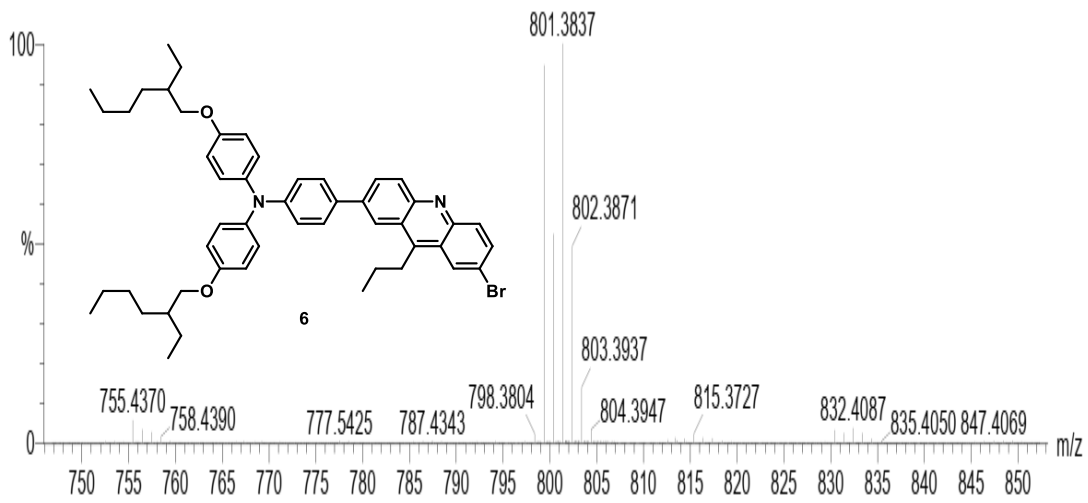


Ek A.15: BIM33 bileşğinin  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz, DMSO) spektrumu

**EK B.**



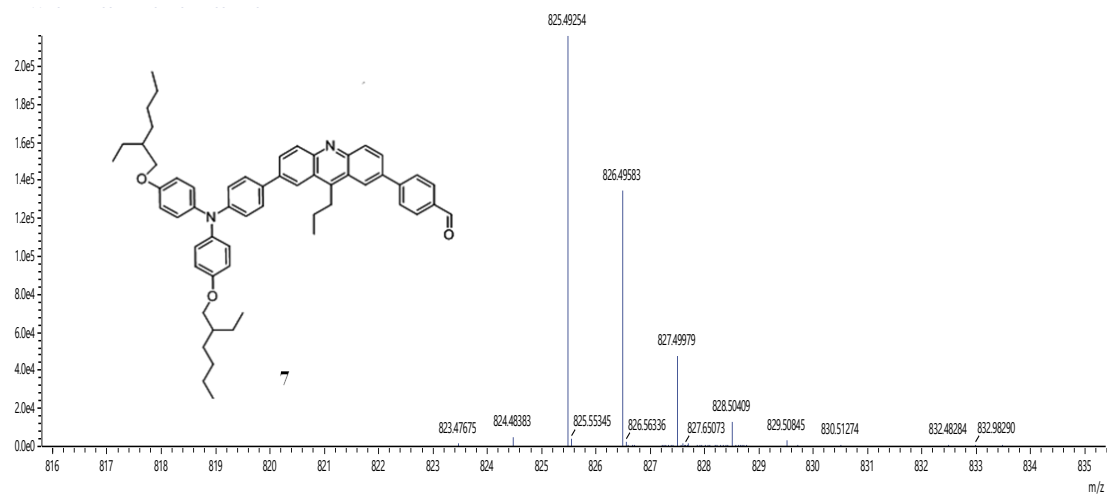
**Ek B.1:** 5 bileşğinin HRMS-ESI(+) spektrumu



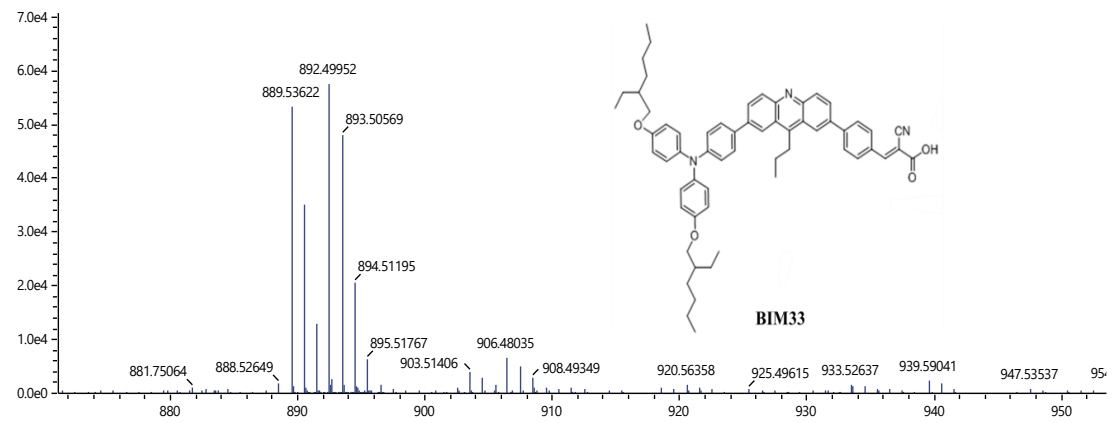
**Ek B.2:** 6 bileşğinin HRMS-ESI(+) spektrumu



## EK C.



Ek C.1: 7 bileşinin bileşinin LC-MSspektrumu



Ek C.2: BIM33 bileşinin bileşinin LC-MS spektrumu



## ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Merve GEZGİN

### ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** :2012, Sakarya Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü
- **Yüksek Lisans** :2018, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü
- **Doktora** :2019-2024, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü, YÖK 100/2000 Akıllı ve Yenilikçi Malzemeler Alanı

### MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

- 2014-2019 yılları arasında özel sektörde Kimyager olarak çalışıldı.

### ESERLER:

- Nebioğlu, M., Arslan, B. S., Keskin, M.(Temmuz 2013). Synthesis of 5-Aminopyrazole and 4-Quinolone Compounds Containing Hydroxy Phosphonic Acid Group. *44th IUPAC Word Chemistry Congress-CS-P-01*, İstanbul, Türkiye.
- B. S. Arslan, E. Güzel, T. Kaya, V. Durmaz, M. Keskin, D. Avcı, M.Nebioğlu, İ.Şişman, Novel D- $\pi$ -A organic dyes for DSSCs based on dibenzo[*b,h*][1,6]naphthyridine as a  $\pi$ -bridge, *Dyes and Pigments* 2019;164;188-197.
- Arslan, B. S., Ülüş, S. N., Gezgin, M., Arkan, B., Güzel, E., Avcı, D., Nebioğlu, M., Şişman, İ. 2020. Insight Into The Effects Of The Donors And Pi-Spacers On The Photovoltaic Performance Of Quinoline And Pyridocarbazole Based DSSCs, *Optical Materials*, 106; 109974.
- Arslan, B. S., Arkan, B., Gezgin, M., Derin, Y., Avcı, D., Tutar, A., Nebioğlu, M., Şişman, İ. 2021.The Improvement Of Photovoltaic Performance Of Quinoline-Based Dye-Sensitized Solar Cells By Modification Of The Auxiliary Acceptors, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 404;112936.

- Harmandar, K., Tavera, K. G., Gezgin, M., Nebioğlu, M., Şişman, İ., Jir3n, G. C., Atilla, D., G3rek, A. G. 2022. A New Sterically Hindered Asymmetric Zinc Phthalocyanine As An Efficient Sensitizer For Dye-Sensitized Solar Cells, *New Journal of Chemistry*, 46; 714-725.
- Sevindik, S., Gezgin, M., 3zt3rk, N., Arslan, B. S., Avcı, D., Nebioğlu, M., Şişman İ. 2023. Novel Quinoline-Based Sensitizers Coupled With Diethylenetriamine As A New Co-Adsorbent To Improve Photovoltaic Performance Of Dye-Sensitized Solar Cells, *Dyes and Pigments*, 218, 0143-7208.
- Arslan, B. S., 3zt3rk, N., Gezgin, M., Sevindik, S., Yılan, D., Kumbasar, R. A., Nebioğlu, M., Şişman, İ. 2023. Optimization Of Fabrication Parameters For Efficient Dye-Sensitized Solar Cells Based On Dyes Containing Benzothiadiazole, Indoline And Their Co-Sensitization, *Electrochimica Acta*, 458, 142523.