

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

**AKRIDİN ESASLI BOYALARIN ORTAK DUYARLAŞTIRILDIĞI
GÜNEŞ HÜCRELERİNİN FOTOVOLTAİK ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Meliha Gizem BEKMEZ

Kimya Anabilim Dalı

Analitik Bilim Dalı

HAZİRAN 2024

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

AKRIDİN ESASLI BOYALARIN ORTAK DUYARLAŞTIRILDIĞI
GÜNEŞ HÜCRELERİNİN FOTOVOLTAİK ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Meliha Gizem BEKMEZ

Kimya Anabilim Dalı

Analitik Bilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. İlkay ŞİŞMAN

HAZİRAN 2024

Meliha Gizem BEKMEZ tarafından hazırlanan “Akridin Esaslı Boyaların Ortak Duyarlaştırıldığı Güneş Hücrelerinin Fotovoltaik Özelliklerinin İncelenmesi” adlı tez çalışması 11.06.2024 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği/oy çokluğu ile Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı **Analitik** Bilim Dalı’nda Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

Jüri Başkanı : **Prof. Dr. İlkay ŞİŞMAN**

Sakarya Üniversitesi

Jüri Üyesi : **Prof. Dr. Mustafa CAN**

Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi

Jüri Üyesi : **Prof. Dr. Mehmet NEBİOĞLU**

Sakarya 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 “Akridin Esaslı Boyaların Ortak Duyarlaştırıldığı Güneş Hücrelerinin Fotovoltaik Özelliklerinin İncelenmesi” 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 abonesi 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.

(11/06/2024).

(imza)

Meliha Gizem BEKMEZ

TEŞEKKÜR

Eğitim hayatım boyunca beni maddi ve manevi olarak destekleyen anneme ve babama çok teşekkür ederim.

Bana bildiğim her Őeyi öğreten, hiçbir zaman yardımını esirgemeyen ve her zaman çalışmalarım ile ilgilenip beni destekleyen danışman hocam Prof. Dr. İlkey ŞİŞMAN hocama sonsuz teŐekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Prof. Dr. Mehmet NEBİOğLU ve Dr. Öğr. Üyesi BarıŐ Seçkin ARSLAN hocalarıma hiçbir zaman yardımlarını esirgemedikleri ve çalışmalarım buldukları katkılardan dolayı çok teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmalarımda bana bulunduğu katkılardan dolayı Nagihan ÖZTÜRK'e çok teşekkür ederim.

Bu çalışma, Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) (Proje No: 120Z664) tarafından desteklenmiŐtir.

Meliha Gizem BEKMEZ

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ	v
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
SİMGELER	xiii
TABLolar LİSTESİ.....	xv
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	xvii
ÖZET.....	xix
SUMMARY	xxiii
1. GİRİŞ	1
1.1. Güneş Enerjisi	2
1.1.1. Fotovoltaik Cihaz Türleri.....	3
2. BOYA DUYARLI GÜNEŞ HÜCRELERİ.....	7
2.1. Boya Duyarlı Güneş Hücrelerinin Bileşenleri.....	7
2.2. Boya Duyarlı Güneş Hücrelerinin Çalışma Mekanizması	8
2.3. Boya Duyarlı Güneş Hücrelerinde Kullanılan Boyalar.....	9
2.3.1. Akridin	11
2.4. Yardımcı Adsorbanlar	14
2.5. Ortak-Duyarlaştırma.....	15
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	17
3.1. Materyal.....	17
3.2. Kullanılan Cihazlar ve Kimyasallar	17
3.3. Boya duyarlı güneş hücrelerinin verimliliğini etkileyen deneysel parametreler	18
3.3.1. Boya Duyarlı Güneş Hücrelerinin Optik ve Elektrokimyasal Özellikleri	18
3.3.2. Kısa devre akım yoğunluğu (J_{sc}).....	19
3.3.3. Açık devre foto-gerilimi (V_{oc}).	19
3.3.4. Dolum Faktörü (FF).....	20
3.3.5. Enerji Dönüşüm Verimliliği (η veya EDV).....	21
3.3.6. Yük foton-akım dönüşüm verimliliği (IPCE).....	21
3.3.7. Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (EIS)	22
3.4. Boya Duyarlı Güneş Hücrelerinin Üretimi.....	22
3.5. Sentez	23
3.5.1. bis(4-bromofenil)amin (1) bileşiğinin sentezi	24
3.5.2. 2,7-dibromo-9-propilakridin (2) bileşiğinin sentezi	25
3.5.3. benzo[c][1,2,5]tiyadiazol (3) bileşiğinin sentezi	26
3.5.4. 4,7-dibromobenzo[c][1,2,5]tiyadiazol (4) bileşiğinin sentezi	26
3.5.5. 7-bromo-N,N-difenilbenzo[c][1,2,5]tiyadiazol-4-amin (5) bileşiğinin sentezi	27
3.5.6. N,N-difenil-7-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-diyoksaborolan-2-il)benzo[c][1,2,5]tiyadiazol-4-amin (6) bileşiğinin sentezi	28

3.5.7. 7-(7-bromo-9-propilakridin-2-il)-N,N-difenilbenzo[c][1,2,5]tiyadiazol-4-amin (7) bileşğinin sentezi	28
3.5.8. 4-(7-(7-(difenilamino)benzo[c][1,2,5]tiyadiazol-4-il)-9-propilakridin-2-il)benzaldehit (8) bileşğinin sentezi	29
3.5.9. 2-siyano-3-(4-(7-(7-(difenilamino)benzo[c][1,2,5]tiyadiazol-4-il)-9-propilakridin -2-il)fenil)akrilik asit, BIM37 bileşğinin sentezi	30
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE SONUÇLAR.....	31
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	45
KAYNAKLAR.....	47
EKLER.....	53
ÖZGEÇMİŞ.....	65

KISALTMALAR

A	: Akseptör
B	: Boya
BDGH	: Boya duyarlı güneş hücreleri
CA	: Safra asidi
CDCA	: Kenodeoksikolik asit
CO₂	: karbondioksit
CV	: Dönüşümlü voltmetri
D	: Donör
DCA	: Deoksikolik asit
E_{CB}	: İletim bandı potansiyeli
EDV	: Enerji dönüşüm verimliliği
EIS	: Elektrokimyasal empedans spektroskopisi
E_{redoks}	: Redoks potansiyeli
eV	: Elektronvolt
FF	: Dolum faktörü
FTO	: Flor kaplanmış kalay oksit
FV	: Fotovoltaik
H₂PtCl₆	: Kloroplatinik asit
HOMO	: En yüksek enerjili dolu molekül orbitali
ICT	: Moleküller arası yük transferi
IPCE	: Foton – akım verim oranı
ITO	: İndiyum kalay oksit
J_{sc}	: Kısa devre yoğunluğu
J-V	: Fotoakım – voltaj
LUMO	: En düşük enerjili boş molekül orbitali
MeOH	: Metanol
Na₂SO₄	: Sodyum Sülfat
NHE	: Normal hidrojen elektronu
NIR	: Yakın infrared
OCVD	: Açık devre voltaj düşüşü

OFV	: Organik fotovoltaik hücreler
OGH	: Organik güneş hücreleri
PGH	: Perovskit güneş hücreleri
R_{rec}	: Yük rekombinasyon direnci
RSP	: Reflective screen printing
SnO₂	: Kalay oksit
T/R	: Transparan / Reflektif
T/T	: Transparan / Transparan
TBAPF₆	: Tetrabütülamonyum Hegzaflorofosfat
TCO	: Şeffaf iletken oksitler
THF	: Tetrahidrofuran
TiO₂	: Titanyum dioksit
TSP	: Transparan screen printing
UV	: Ultraviyole
ZnO	: Çinko oksit

SİMGELER

A	: Amper
c	: Işık hızı
cm	: Santimetre
ϵ	: Molar absorpsiyon katsayısı
E_f	: Fermi potansiyeli
E_r	: Rekombinasyon potansiyeli
eV	: Elektronvolt
FF	: Doluluk faktörü
h	: Planck sabiti
Hz	: Hertz
J	: Etkileşme sabiti
J_{max}	: Maksimum akım
J_{sc}	: Kısa devre akımı
m	: Metre
mg	: Miligram
MHz	: Megahertz
mL	: Mililitre
mmol	: Milimol
η	: Güç dönüşüm verimi
nm	: Nanometre
°C	: Santigrat derece
P_{in}	: Gelen ışın şiddeti
P_{max}	: Maksimum güç çıkışı
ppm	: Milyonda kısım
$q\Phi$: Yük verimi
sa	: Saat
v	: Frekans
V_{max}	: Maksimum voltaj
V_{oc}	: Açık devre voltajı
W	: Watt

ΔE	: Potansiyel farkı
ΔE_{opt}	: Optik bant aralığı enerjisi
λ	: Işın dalga boyu
μM	: Mikromolar
Ω	: Ohm

TABLULAR LİSTESİ

Sayfa

Tablo 4.1. BIM37 boyasının fotofiziksel ve elektrokimyasal özellikleri.	32
Tablo 4.2. BDGH'lerin farklı çözücüler içerisindeki fotovoltajik parametreleri.	35
Tablo 4.3. Boyanın farklı adsorpsiyon süreleri için gerçekleştirilen fotovoltajik ölçümleri.....	36
Tablo 4.4. BIM37 boyasının farklı TiO ₂ anot türlerindeki fotovoltajik parametreleri.	37
Tablo 4.5. Hücrelerin fotovoltajik özellikleri.	38
Tablo 4.6. BIM37 ve BIM26 boyalarının kokteyl çözeltisindeki molar oranlarının BDGH'lerde verimleri.....	39

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1. Yenilenebilir enerjinin türleri (Sen ve ark, 2023).	1
Şekil 1.2. Güneş hücrelerinin nesilleri.	4
Şekil 1.3. Güneş hücrelerinin nesilleri.	5
Şekil 2.1. TiO_2 yarı iletken ve I^-/I_3^- elektroliti içeren bir BDGH'nin temel işleyişini gösteren diyagram.	9
Şekil 2.2. Akridinin kimyasal yapısı.	11
Şekil 2.3. Akridin ve türevlerinin sentez yöntemleri. (a) Ullman, (b) Bernthsen, (c) Friedlander sentezi ve (d) C-asetil difenilaminden yapılan reaksiyon mekanizmaları.	13
Şekil 2.4. Yardımcı adsorban olarak kullanılan DCA ve CDCA'nın molekül yapıları.	15
Şekil 3.1. Bir BDGH'nin açık devre foto-gerilimini (V_{oc}) yarı iletkenin iletim bandı enerjisi ve bir redoks sisteminin enerjisiyle ilişkilendiren diyagram.	20
Şekil 3.2. Hücre performansını değerlendirmek için deneysel J-V eğrisi.	21
Şekil 3.3. BIM37 boyası için sentez şeması.	24
Şekil 3.4. bis(4-bromofenil)amin (1) bileşiği.	24
Şekil 3.5. 2,7-dibromo-9-propilakridin (2) bileşiği.	25
Şekil 3.6. benzo[c][1,2,5]tiyadiazol (3) bileşiği.	26
Şekil 3.7. 4,7-dibromobenzo[c][1,2,5]tiyadiazol (4) bileşiği.	26
Şekil 3.8. 7-bromo-N,N-difenilbenzo[c][1,2,5]tiyadiazol-4-amin (5) bileşiği.	27
Şekil 3.9. N,N-difenil-7-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-diyoksaborolan-2 il)benzo[c][1,2,5]tiyadiazol-4-amin (6) bileşiği.	28
Şekil 3.10. 7-(7-bromo-9-propilakridin-2-il)-N,N-difenilbenzo[c][1,2,5]tiyadiazol-4-amin (7) bileşiği.	28
Şekil 3.11. 4-(7-(7-(difenilamino)benzo[c][1,2,5]tiyadiazol-4-il)-9-propilakridin-2-il)benzaldehit (8) bileşiği.	29
Şekil 4.1. BIM26 BIM37 ve bu iki bileşiğin ortak-duyarlaştırılmalarının (a) THF (b) TiO_2 üzerindeki, UV-vis absorpsiyon spektrumları.	31
Şekil 4.2. Çeşitli konsantrasyonlarda THF içinde BIM37 boyasının absorpsiyon spektrumları. Grafik içerisindeki görsel konsantrasyona karşı absorpsiyon değerlerinin grafiklerini gösterir.	32
Şekil 4.3. BIM26 ve BIM37 boyalarının 10^{-5} M THF çözücüsü içerisinde normalize edilmiş emisyon spektrumları.	33
Şekil 4.4. 100 mV s^{-1} tarama hızında $0,1 \text{ M TBABF}_4$ içeren DMSO içerisindeki BIM37 boyasının dönüşümlü voltamogramı.	34
Şekil 4.5. Farklı çözücülerde 10 saat süreyle BIM37 boyasının akım-voltaj grafikleri.	35
Şekil 4.6. Farklı daldırma süreleri için TSP/TSP titanya pastalı fotoanotlardan elde edilen BIM37 boyalarının akım-voltaj grafikleri.	36
Şekil 4.7. TSP/TSP ve TSP/RSP TiO_2 fotoanotlarında duyarlaştırılmış BIM37 boyasının akım-voltaj grafikleri.	37

Şekil 4.8. BIM37 ve BIM37+BIM26 hücrelerinin 0,1 mM CDCA'lı ve CDCA'sız J-V eğrileri.	38
Şekil 4.9. BIM37 ve BIM36'nın ortak-duyarlaştırılma için oran optimizasyonunun J-V ölçümleri.....	39
Şekil 4.10. BIM37, CDCA ve BIM26 moleküllerinin yapıları.....	40
Şekil 4.11. BIM37 ve BIM37+BIM26 (1:3)+CDCA hücrelerinin IPCE grafikleri. ..	41
Şekil 4.12. BIM37 ve BIM37+BIM26(1:3)+CDCA için Nyquist (a) ve Bode (b) grafikleri.	42
Şekil 4.13. BIM37 ve BIM37+BIM26(1:3)+CDCA için OCVD eğrileri.....	43
Şekil 5.1. BIM37 ve BIM26 boyalarının CDCA ile birlikte TiO ₂ üzerinde ortak-duyarlaştırılmış dizilimi.	45

AKRİDİN ESASLI BOYALARIN ORTAK DUYARLAŞTIRILDIĞI GÜNEŞ HÜCRELERİNİN FOTOVOLTAİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

ÖZET

Enerji; ekonomik kalkınma, ilerleme ve modernleşme için itici güçtür. Enerji talebi ve kullanımı küresel olarak artmakta olup, araştırmacılar gelecekteki enerji ihtiyacını karşılama konusunda son derece büyük bir çaba sarfetmektedir. Dünyadaki enerji tüketiminin %80'i doğal gaz, fosil yakıtlar ve kömürden elde edilmektedir. Ancak doğal kaynakların tükenmesine yol açmanın yanı sıra aynı zamanda CO₂ emisyonunun ve küresel ısınmanın başlıca nedeni olması, yenilenebilir olmama, ekolojik kirlilik gibi önemli sınırlamalar sebebiyle fosil yakıttan doğrudan enerji elde etmek en uygun ve sürdürülebilir yol değildir ve bu sebeple fosil yakıtların yenilenebilir enerji kaynaklarıyla değiştirilmesi gerekmektedir.

Yenilenebilir enerji teknolojileri, bu kaynakları kullanarak ve dönüştürerek güç, mekanik enerji veya ısı enerjisi üretir ve bunları elektromotor kuvvetine veya elektriğe dönüştürür. Yenilenebilir enerjinin kullanımı, zararlı hava kirleticilerinin salınımının azaltılması ve sera gazlarının emisyonunun azaltılması gibi çevreye sürdürülebilirlik sağlayan çeşitli avantajlar sunar.

Çevre dostu olması, kolay kullanılabilirliği, tükenmemesi, yenilenebilir olması, CO₂ emisyonu üretmemesi, doğal bir kaynak olması, çeşitli uygulamalara uygunluğu ve atık ürünler oluşturmaması gibi avantajlarından dolayı güneş enerjisi diğer yenilenebilir enerjilerden üstündür. Bu nedenle, fotovoltaik (FV) hücreler doğrudan güneş ışığını elektriğe dönüştürmek üzere tasarlanmıştır. Güneşten dünyaya enerji akışı yılda 3×10^{24} joule, yani şu anda insanlığın tükettiğinden yaklaşık on bin kat daha fazladır. Bu, dünya yüzeyinin sadece %0,1'inin bile %10 verimliliğe sahip fotovoltaik hücrelerle kaplanmış güneş pilleriyle donatılmasının mevcut ihtiyaçlarımızı karşılamak için yeterli olacağı anlamına gelir.

Üçüncü nesil güneş hücreleri; organik güneş hücreleri (OGH'ler), boya duyarlı güneş hücreleri (BDGH'ler) ve perovskit güneş hücreleri (PGH'ler), diğer nesil güneş hücrelerinden daha iyi stabiliteye sahiptir ve %20'nin üzerinde verimlilik sağladıkları bildirilmiştir. Üçüncü nesil FV teknolojileri arasında, 1991'de Grätzel ve O'Regan tarafından bildirildikleri günden bu yana Boya Duyarlı Güneş Hücreleri (BDGH'ler), çevre dostu olmaları, iyi stabiliteleri, basit üretimleri, düşük maliyete sahip olmaları ve hem açık havada hem de kapalı mekân aydınlatma koşullarında nispeten yüksek verimlilikleri sebebiyle büyük dikkat çekmiştir. BDGH'lerin diğer fotovoltaik teknolojilere kıyasla kapalı mekân aydınlatma koşullarında %28,9 gibi çok yüksek bir verim sağlaması, küçük elektronik cihazların otonom çalışmasına izin verecek yeterli gücü sağlayabilir. BDGH'ler, özellikle kablosuz sensör ağları, spor ve tıbbi cihazlar, kameralar, güvenlik sensörleri ve giyilebilir elektronikler gibi uygulamalarda çok faydalı olmuştur.

Boya Duyarlı Güneş Hücreleri (BDGH'ler), çevre dostu olmaları, iyi stabiliteleri, basit üretimleri, düşük maliyete sahip olmaları hem açık hava hem de kapalı mekân

aydınlatma koşullarında nispeten yüksek verimlilikleri gibi avantajlarından dolayı araştırmacıların dikkatini çekmiştir.

BDGH'lerde kullanılan boyalar metal kompleks, doğal ve organik boyalar olarak üçe ayrılır. Tüm bu boya türlerinden metal içermeyen organik boyalar, yüksek molar absorpsiyon katsayısı, düşük toksisite ve nispeten basit sentezleri nedeniyle diğerlerine göre daha avantajlıdır. Metal içermeyen bu boyalar donör(D)- π -akseptör(A) yapısına sahiptir ve π -köprüsü, elektron donörünü (D) elektron akseptörüne (A) bağladığı için moleküller arası yük transferini (ICT) kolaylaştırır. Alternatif olarak, π ve D bölgeleri arasında elektron çeken gruplar, yani yardımcı akseptörler eklenerek verimli ve stabil bir organik duyarlaştırıcı geliştirilmiştir. Yardımcı akseptörün absorpsiyon dalga boyunu uzattığı ve böylece hücre verimliliğini yüksek oranda artırdığı bildirilmiştir. Dahası, D-A- π -A yapısındaki boyalar, agregasyonu ve elektron rekombinasyonunu önleyerek fotostabiliteyi ve fotovoltajik performansı iyileştirir.

Polisiklik akrinin türevleri, konjuge düzlemlili yapısı olan ve birçok uygulamada kullanışlı olan bileşiklerdir. Pigment ve boyar maddeler olarak kullanılmalarına ek olarak yoğun floresansları, üstün elektron transfer özellikleri, güçlü absorptivite ve yüksek foto, termal ve elektrokimyasal stabilite özellikleri nedeniyle birçok uygulamada kullanılmaktadırlar.

Tez çalışması kapsamında akrinin π -köprüsü bazlı olarak tasarlanmış ve sentezlenmiş olan donör-yardımcı akseptör- π -akseptör (D-A- π -A) yapısına sahip yeni bir organik boya (BIM37), boya duyarlı güneş hücrelerinde (BDGH) uygulanmıştır. Literatürde daha önce sentezlenen akrinin bazlı D- π -A- π -A boyalarının (BIM25 ve BIM26) aksine, BIM37 boyasının donör ve π -köprüsü arasında bir yardımcı akseptör yerleştirilmiştir ve bu değişiklik diğerler boyalara göre absorpsiyon spektrumunda önemli bir kırmızıya kayma sağlamıştır. Bu nedenle, BIM37 bazlı BDGH, literatürdeki akrinin bazlı diğer BIM25 (%3,76) veya BIM26 (%4,56) boyalarının verimlerinden daha yüksek olan %5,03'lük bir güç dönüşüm verimliliği (EDV) elde etmiştir.

BDGH'lerde yardımcı adsorbanlar, boya agregasyonunu önleyerek elektron enjeksiyonunu artırır ve yük rekombinasyonunu azaltarak hücre verimini artırır. Ayrıca, boyalarla birlikte kullanıldıklarında daha yoğun bir yarı iletken yüzey tabakası oluştururlar. Bunların arasında, özellikle kenodeoksikolik asit (CDCA) yaygın olarak kullanılmaktadır.

Ortak-duyarlaştırma yönteminin temel prensibi, pankromatik ışık hasadı ile daha geniş bir absorpsiyon spektrumu elde ederek hücre verimini arttırmaktır. Bu yöntemde, birbirini spektral olarak tamamlayan iki veya daha fazla boyayı yarı iletken yüzeyine adsorbe ederek, BDGH'lerin ışık hasadı yetenekleri artırılır. Duyarlaştırma için kokteyl yöntemi ve sıralı yöntem olarak iki yaklaşım bulunmaktadır. Kokteyl yöntemi, metal oksit yarı iletken içeren çalışma elektrotlarının boyaları içeren karışım çözeltisine bir defada daldırılmasıyla daha basit bir üretim sürecine sahiptir ve bundan dolayı sıralı yöntemden daha avantajlıdır. Ayrıca, bu yöntem, boya moleküllerinin metal oksit yarı iletken olan TiO₂ yüzeyine doğal bir şekilde en uygun adsorpsiyon diziliminde yerleşmesini sağlayarak daha yoğun bir moleküler tabaka oluşturulmasına yardımcı olur. Fotovoltajik performansı daha da iyileştirmek için ortak-duyarlaştırma yöntemlerinden biri olan kokteyl stratejisi uygulanmıştır. Ortak-adsorban olarak kenodeoksikolik asit (CDCA) kullanıldığında, BIM37+BIM26 bazlı ortak-duyarlaştırılmış BDGH %6,30'lük yüksek bir verim göstermiştir. Bu verim, CDCA içeren ve içermeyen tek başına duyarlaştırılmış BDGH'lerden daha yüksektir.

Çalışmada sentezlenen BIM37 boyası optik olarak karakterize edilmiş ve 485 nm'de absorpsiyon piki gözlenmiştir. Elektrokimyasal karakterizasyonu gerçekleştirilerek dönüşümlü voltametri (CV) ölçümleri sonucu HOMO enerji seviyesi için değer 0,91 eV ve LUMO enerji seviyesi için değer -1,32 eV olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlar doğrultusunda BIM37 boyasının absorpladığı bölgeden dolayı ışık hasadı için çok uygun olduğu ve hücre içerisinde elektron enjeksiyonu ve boya rejenerasyonu gerçekleştirebileceği gözlenmiştir.

TiO₂ yani metal oksit yüzeyine adsorbe olan boya miktarı da hücrenin verimini etkiler. Bu sebepten dolayı BIM37 boyası için metanol, asetonitril:tert-bütanol ve tetrahidrofuran (THF) içerisinde çözücü denemesi gerçekleştirilmiştir. Daha sonra uygun çözücü seçilerek boya çözeltilerinde süre denemesi yapılmış ve maksimum verimin elde edilebildiği süre % güç dönüşüm verimliliği (η) bulunarak tespit edilmiştir. Tüm optimizasyon basamakları boyunca verimler güç dönüşüm verimliliği (EDV) ile hesaplanmıştır. Uygun süre belirlendikten sonra anot seçimi için farklı parçacık boyutlarına sahip TiO₂ anotları hazırlanmıştır. Bu anot türlerinden biri iki katmanı da 18-20 nm parçacık boyutuna sahip transparan TiO₂ (TSP/TSP) pastası ile hazırlanmıştır. Diğer anot türü ise ilk katmanı TSP pastası ile, ikinci katmanı 100 nm'den büyük parçacıklı ve reflektif özellikli TiO₂ pastası ile (TSP/RSP) elde edilmiştir. Daha sonra çözücüsü THF olarak belirlenen BIM37 boyasında her iki anot türü de maksimum süresince bekletilmiştir. Sonuçlar doğrultusunda en iyi anot türü TSP/TSP olarak gözlenmiştir.

EDV, BIM37 için 10 saat adsorpsiyon süresi ile %5,03 olarak bulunmuştur. Bu verimi arttırmak için daha önceden sentezlenmiş olan BIM26 boyası ile ortak-duyarlaştırma stratejilerinden biri olan kokteyl metodu uygulanmıştır. Bunun için farklı molar oranlarda boya karışımları hazırlanmış ve BIM37+BIM26 (1:3) yani hacimli molekül olan BIM37'nin daha az miktarda kullanıldığı oranda en yüksek verim (%5,41) elde edilmiştir. Ortak-duyarlaştırma sonucu elde edilen verimi daha da arttırmak için moleküllerin π istiflenmesi olmadan daha düzgün dizilebilmesi amacıyla bir ortak-adsorban olan CDCA kokteyl karışımına eklenerek yine maksimum süre %6,30 verimi elde edilmiştir. Son olarak BIM37 boyasına dayanan hücre ve tüm ortak-duyarlaştırılmış hücrelerin fotovoltik performansları elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS), % foton akım dönüşüm verimliliği (IPCE) teknikleri kullanılarak ölçülmüştür. Elde edilen sonuçlara göre BDGH'lerin performansını artırmak için moleküler mühendislik, ortak-duyarlaştırma için etkili bir yöntemdir.

AN INVESTIGATION OF THE PHOTOVOLTAIC PROPERTIES OF CO-SENSITIZED SOLAR CELLS BY ACRIDINE BASED DYES

SUMMARY

Energy is the driving force for economic development, progress, and modernization. Energy demand and usage are increasing globally, and researchers are making significant efforts to meet future energy needs. Currently, 80% of the world's energy consumption comes from natural gas, fossil fuels, and coal. However, directly obtaining energy from fossil fuels is not the most viable and sustainable approach due to significant limitations such as the depletion of natural resources, being a major cause of CO₂ emissions and global warming, non-renewability, and ecological pollution. Therefore, fossil fuels need to be replaced with renewable energy sources.

Renewable energy technologies generate power, mechanical energy, or thermal energy by utilizing and converting these resources, and transform them into electromotive force or electricity. The use of renewable energy offers various advantages that contribute to environmental sustainability, such as reducing the release of harmful air pollutants and reducing greenhouse gas emissions.

Due to its advantages such as being environmentally friendly, easy to use, inexhaustible, renewable, producing no CO₂ emissions, being a natural resource, suitability for various applications, and not generating waste products, solar energy is superior to other renewable energies. Therefore, photovoltaic (PV) cells are designed to convert sunlight directly into electricity. The energy flow from the sun to the Earth is 3×10^{24} joules per year, which is about ten thousand times more than what humanity currently consumes. This means that even if only 0.1% of the Earth's surface were covered with photovoltaic cells with an efficiency of 10%, it would be sufficient to meet our current needs.

Third-generation solar cells—organic solar cells (OSCs), dye-sensitized solar cells (DSSCs), and perovskite solar cells (PSCs)—exhibit better stability than earlier generations and have reported efficiencies above 20%. Among the third-generation PV technologies, dye-sensitized solar cells (DSSCs) have garnered significant attention since their introduction by Grätzel and O'Regan in 1991. This is due to their environmental friendliness, good stability, simple production, low cost, and relatively high efficiency under both outdoor and indoor lighting conditions. DSSCs provide very high efficiency of up to 28.9% under indoor lighting conditions compared to other photovoltaic technologies, which can deliver sufficient power for the autonomous operation of small electronic devices. DSSCs have proven particularly beneficial for applications such as wireless sensor networks, sports and medical devices, cameras, security sensors, and wearable electronics.

Researchers have been drawn to Dye Sensitized Solar Cells (DSSCs) due to their eco-friendliness, good stabilities, simple production processes, low cost, and relatively high efficiencies under both outdoor and indoor lighting conditions.

The dyes used in DSSCs are categorized into three types: metal complexes, natural, and organic dyes. Among all these types, metal-free organic dyes are more advantageous due to their versatility, low toxicity, and relatively simple syntheses compared to others. These metal-free dyes possess a donor (D)- π -acceptor (A) skeleton, and the π -bridge facilitates intermolecular charge transfer (ICT) by connecting the electron donor (D) to the electron acceptor (A). Alternatively, efficient and stable organic sensitizers have been developed by adding electron-withdrawing groups, namely auxiliary acceptors, between the π and D regions. The auxiliary acceptor extends the absorption wavelength, thereby significantly increasing cell efficiency. Furthermore, dyes with D-A- π -A skeletons improve photostability and photovoltaic performance by preventing aggregation and electron recombination.

Polycyclic acridine derivatives are compounds with a conjugated planar structure that are useful in many applications. Apart from their utilization as pigments and dyes, they are utilized in various applications due to their intense fluorescence, superior electron transfer properties, strong absorptivity, and high photo, thermal, and electrochemical stability.

In the scope of thesis study, a new organic dye (BIM37) with a donor-acceptor- π -acceptor (D-A- π -A) structure based on acridine π -bridge has been synthesized and used in DSSCs. Unlike the previously synthesized acridine-based D- π -A- π -A dyes (BIM25 and BIM26) in the literature, an additional acceptor has been inserted between the donor and the π -bridge in BIM37 dye, and this modification has led to a significant redshift in the absorption spectrum compared to other dyes. Therefore, BIM37-based DSSCs achieved a power conversion efficiency (PCE) of 5.03%, which is higher than the efficiencies of other acridine-based BIM25 (3.76%) or BIM26 (4.56%) dyes reported in the literature.

In DSSCs, co-adsorbents enhance electron injection by preventing aggregation of the dye and decrease charge recombination, thus improving cell efficiency. Additionally, when used with dyes, they form a denser semiconductor surface layer. Among these, chenodeoxycholic acid (CDCA) is commonly used.

The fundamental principle of co-sensitization method is to enhance cell efficiency by achieving a broader absorption spectrum through panchromatic light harvesting. In this method, the light harvesting capabilities of DSSCs are increased by adsorbing two or more dyes on the semiconductor surface that complement each other spectrally. There are two approaches for sensitization: cocktail method and sequential method. The cocktail method, which involves immersing working electrodes containing metal oxide semiconductors into a mixture solution containing dyes, has a simpler production process than the sequential method and is therefore more advantageous. Additionally, this method helps create a denser molecular layer by enabling the dye molecules to naturally settle on the TiO₂ surface, which is a metal oxide semiconductor, in the most suitable adsorption arrangement. To further enhance photovoltaic performance, one of the co-sensitization methods, the cocktail strategy, has been implemented. When chenodeoxycholic acid (CDCA) is used as a co-adsorbent, the BIM37+BIM26-based co-sensitized DSSCs exhibited a high efficiency of 6.30%. This efficiency is higher than that of both CDCA-containing and non-CDCA-containing solely sensitized DSSCs.

The synthesized BIM37 dye was optically characterized in the study, revealing an absorption peak at 485 nm. Electrochemical characterization, including cyclic voltammetry (CV) measurements, resulted in a HOMO energy level of 0.91 eV and a

LUMO energy level of -1.32 eV. These findings indicate that BIM37 dye is well-suited for light harvesting due to the absorbed region and capable of electron injection and dye regeneration within the cell.

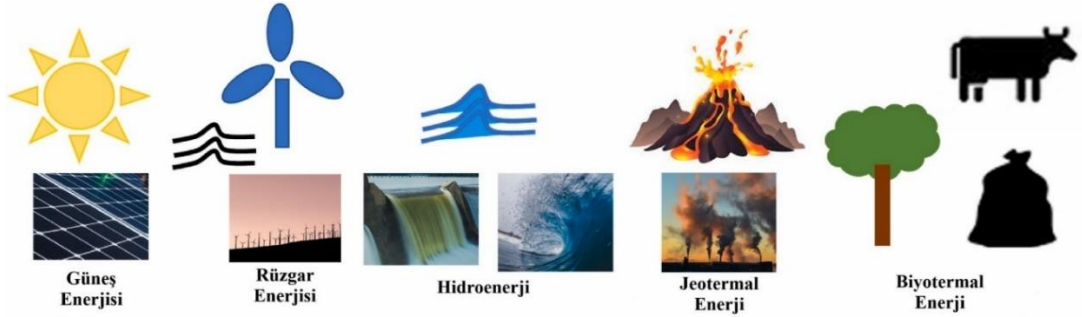
The quantity of dye adsorbed onto the TiO₂ surface, which is the metal oxide, also impacts the cell's efficiency. Therefore solvent optimizations were conducted for the BIM37 dye using methanol, acetonitrile:tert-butanol, and tetrahydrofuran (THF). Subsequently, a duration test was performed in the appropriate solvent selected, and the maximum efficiency was determined by finding the duration yielding the highest power conversion efficiency (% η). Throughout all optimization steps, efficiencies were calculated based on the power conversion efficiency (PCE). After determining the appropriate duration, TiO₂ anodes with different particle sizes were prepared for anode selection. One type of anode consisted of transparent TiO₂ (TSP/TSP) paste having particle sizes ranging from 18-20 nm for both layers. The other type of anode was prepared with the first layer using TSP paste and the second layer using TiO₂ paste with particle sizes exceeding 100 nm and reflective properties (TSP/RSP). Subsequently, both types of anodes were immersed in BIM37 dye with THF as the solvent for their maximum durations. According to the results, the best type of anode observed was TSP/TSP.

The PCE for BIM37 was found to be 5.03% with a 10-hour adsorption time. To enhance this efficiency, the cocktail method, one of the co-sensitization strategies with previously synthesized BIM26 dye, was employed. For this purpose, dye mixtures were prepared at different molar ratios, and the highest efficiency (5.41%) was achieved when BIM37+BIM26 (1:3), where the voluminous molecule BIM37 was used in a lesser amount. To further increase the efficiency obtained through co-sensitization, chenodeoxycholic acid (CDCA), acting as a co-adsorbent, was introduced into the cocktail mixture to facilitate a more uniform arrangement of molecules without π stacking. This resulted in an efficiency of 6.30% at the maximum duration again. Finally, the photovoltaic performance of the cells based on BIM37 dye and all co-sensitized cells was measured using electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and incident photon-to-current efficiency (IPCE) techniques. According to the results obtained, molecular engineering is an effective approach for enhancing the performance of DSSCs, particularly through co-sensitization.

1. GİRİŞ

Enerji; ilerleme, modernleşme ve ekonomik kalkınma için itici bir faktördür. Enerji talebi ve kullanımı küresel olarak artmakta olup, araştırmacılar gelecekteki enerji ihtiyacını karşılama konusunda ciddi çabalar sarfetmektedirler (Aslam ve ark, 2020). Dünyadaki enerji tüketiminin %80'i doğal gaz, fosil yakıtlar ve kömürden elde edilmektedir (Yahya ve ark, 2021).

Fosil yakıtlar, uzun bir süredir dünya nüfusuna sağladıkları temel enerji sebebiyle önemli bir görevi vardır. Ancak doğal kaynakların tükenmesine yol açmanın yanı sıra CO₂ emisyonunun ve küresel ısınmanın başlıca nedeni olması, yenilenebilir olmama, ekolojik kirlilik gibi önemli sınırlamalar sebebiyle fosil yakıttan doğrudan enerji eldesi en uygun ve sürdürülebilir yol değildir ve bu sebeple fosil yakıtların yenilenebilir enerji kaynaklarıyla değiştirilmesi ve gelecek nesillere bu kaynakların önemi aşılmalıdır. (Salerno ve ark, 2023), (Aslam ve ark, 2020).



Şekil 1.1. Yenilenebilir enerjinin türleri (Sen ve ark, 2023).

Yenilenebilir enerji, dünyadaki enerji talebini sağlamanın en sürdürülebilir ve uygun yoludur. Yenilenebilir enerji türleri şu şekilde sınıflandırılabilir: (i) güneş, (ii) rüzgâr, (iii) hidrolik, (iv) jeotermal, (v) biyotermal ve (vi) gel-git enerjileri (Sen ve ark, 2023). Yenilenebilir enerji teknolojileri, bahsedilen bu kaynakları kullanarak ve dönüştürerek güç, mekanik enerji veya ısı enerjisi üretir ve bunları elektromotor kuvvetine veya elektrığe dönüştürür. Yenilenebilir enerjinin kullanımı, zararlı hava kirleticilerinin salınımının azaltılması ve sera gazlarının emisyonunun azaltılması gibi çevreye

sürdürülebilirlik sağlayan çeşitli avantajlar sunar. Bu nedenle, sadece fosil yakıtlara bağlı kalmadan enerji ihtiyacının karşılanmasını sağlayacak alternatif enerji kaynaklarına ihtiyaç vardır (Aslam ve ark, 2020).

1.1. Güneş Enerjisi

Çevre dostu olması, tükenmemesi, kolay kullanılabilirliği, yenilenebilir olması, CO₂ emisyonu üretmemesi, doğal bir kaynak olması, çeşitli uygulamalara uygunluğu ve atık ürünler oluşturmaması gibi avantajlarından dolayı güneş enerjisi diğer yenilenebilir enerjilerden üstündür. Bu nedenle, fotovoltaik (FV) hücreler doğrudan güneş ışığını elektriğe dönüştürmek üzere tasarlanmıştır (Alim ve ark, 2022), (Aslam ve ark, 2020). Güneşten dünyaya enerji akışı yılda 3×10^{24} joule, yani şu anda insanlığın tükettiğinden yaklaşık olarak on bin kat fazladır. Bu, dünya yüzeyinin %0,1'inin bile %10 verimliliğe sahip fotovoltaik hücrelerle kaplanmış güneş pilleriyle donatılmasının mevcut ihtiyaçlarımızı karşılamak için yeterli olacağı anlamına gelir (Lee ve ark, 2015).

1839 yılında, Becquerel, iki platin elektrodunun metal halojen tuzu içeren bir elektrolit içine batırıldığında ve ışıkla aydınlatıldığında gerilim üretildiğini keşfetmiştir. Bu olaydan sonra organik boyanın aydınlatılması, 1960'larda elektrokimyasal hücrede yarı iletken elektrotlarda elektrik üretme yeteneğinin keşfedilmesine yol açmıştır. Edmond Becquerel tarafından keşfedilen bu fotovoltaik etki, güneş ışığına tepki olarak elektrik üreten bir süreçtir ve güneş hücreleri bu fotovoltaik etkilere dayanır. Güneş hücreleri genellikle iki farklı tür yarı iletken malzemeden (n-tipi ve p-tipi) oluşur ve bunlarla bir p-n birleşimi oluşturulur. Foton parçacıklarından oluşan güneş ışığı, fotovoltaik hücre tarafından absorplanır. Eğer doğru dalga boyuna sahip güneş ışığı bu hücrelere çarparsa, fotonun enerjisi yarı iletken malzemede elektronların daha yüksek bir enerji durumuna, yani değerlik bandından iletken banda transferi için kullanılabilir ve bu transfer bir p-n birleşiminde gerçekleşirse uyarılmış elektron ve oluşturulan boşluk farklı yönlere hareket ederek doğrudan bir elektron-boşluk rekombinasyonunu önler. Böylece elektronların akışı oluşturulur ve elektrik üretilir. İyi bir fotovoltaik hücre üç temel özelliğe sahiptir:

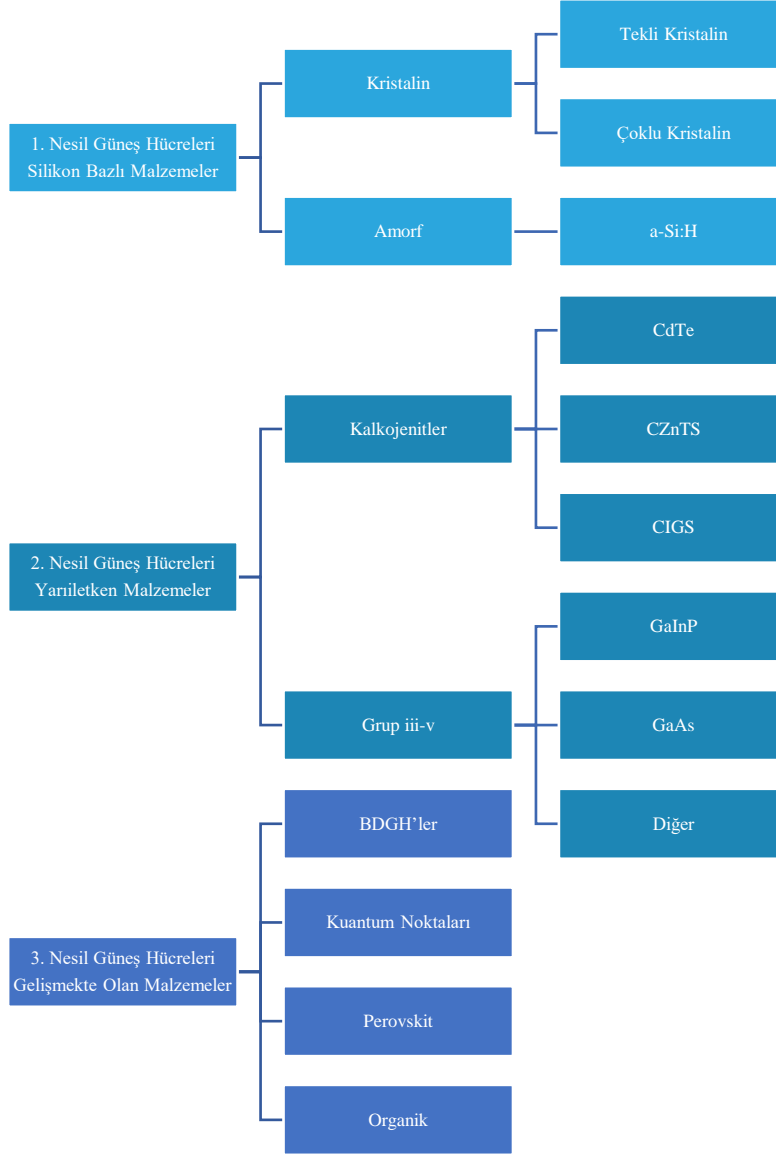
- Işık absorpsiyon yeteneği, böylece elektron-boşluk çiftleri veya uyarılmış elektronlar oluşturulur.
- Zıt yük taşıyıcıları arasında yük ayrımı.

- Yük taşıyıcılarının enerji dönüşümünün tamamlanması ve elektrik üretimi için harici devreye ulaşması gerekmektedir (Sen ve ark, 2023).

Daha sonra, 1970'lerde, fotosentez mekanizmasını ıspanak yapraklarından klorofil pigmentini çıkartarak ve elektrokimyasal hücrelerde yarı iletken elektrot malzemesi olarak ZnO kullanarak taklit etmek için California Üniversitesi'nde fotouyarılma olayı incelenmiştir. Mekanizma, boya moleküllerinin fotouyarılması sırasında elektronların n-tipi yarı iletken malzemenin iletim bandına enjekte edildiği ve yarı iletken monokatman malzemesine adsorbe olan boya moleküllerinin maksimum verimden sorumlu olduğu bulunmuştur. Yine, 1972'de, boya duyarlaştırma yoluyla elektrik üretimi Tributsch tarafından bildirilmiştir. Başka bir örnek olarak Michio Matsumura ve diğerlerinin 1980 yılında yaptığı çalışmada, yarı iletken oksit malzemesinin gözenekliliğinin ayarlanmasıyla boya moleküllerinin verimliliğinin artırılacağı sonucuna varılmıştır, ancak boyanın kararlılığı boya duyarlı fotovoltajik hücrede yalnızca bir zorluk olarak kalmıştır (Karthick ve ark, 2019). Sonra, bu alandaki ilerleme 1991 yılında Prof. Michael Grätzel tarafından başlatılmış ve boya duyarlaştırılmasının yarı iletken TiO₂ malzemesi üzerinde gerçekleştirilen hassas bir elektrokimyasal PV cihazını oluşturarak bu hücreye "boya duyarlı güneş hücresi" adını vermiştir (Grätzel ve ark, 1991).

1.1.1. Fotovoltajik cihaz türleri

Güneş pilleri, gelişim süreçlerine ve içerdikleri malzemelere göre şu şekilde sınıflandırılabilirler: 1) Birinci nesil güneş hücreleri, kristal silikondan oluşur. 2) İkinci nesil güneş hücreleri, kadmiyum indiyum galyum diselenid (CIGS) veya kadmiyum tellür (CdTe) gibi diğer inorganik malzemelerin kullanıldığı ince filmlerdir. Bu hücreler, silikon güneş pillerine göre nispeten yakın bir (%14-22) verim aralığı elde etmiştir, ancak malzemenin az bulunurluğu, toksisitesi ve üretim maliyeti pratik uygulamalarını sınırlamıştır. 3) Üçüncü nesil güneş hücreleri; perovskit güneş hücreleri (PGH'ler), organik güneş hücreleri (OGH'ler) ve boya duyarlı güneş hücreleri (BDGH'ler) diğer nesil güneş hücrelerinden daha iyi stabiliteye sahiptir ve %20'nin üzerinde verimlilik sağladıkları bildirilmiştir (Mrinalini ve ark, 2019).

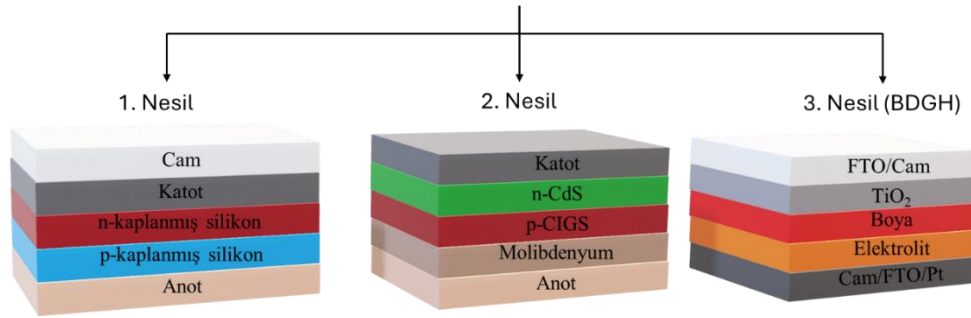


Şekil 1.2. Güneş hücrelerinin nesilleri.

Şu an, silikon bazlı hücreler 2017'de bildirilen %26'dan fazla bir EDV elde ederek gelişmiş teknolojileri nedeniyle FV pazarında en çok bulunan hücre türüdür. Bununla birlikte silikon tabanlı güneş hücrelerinin eldesi, son derece saf ve yüksek kaliteli silikondan yüksek sıcaklık ve yüksek vakumlu zor işlemlerle gerçekleşir, bu da yüksek oranda enerji harcanmasına ve önemli çevresel kirliliğe yol açmaktadır. Bu zorluklar araştırmacıları üçüncü nesil fotovoltaik teknolojileri geliştirmeye yöneltmiştir (Zeng ve ark, 2020). Güneş hücreleri konusundaki en son gelişmelerden biri, 2009 yılında perovskit güneş hücrelerinin (PGH) geliştirilmesidir. PGH'ler, yüksek güç verimliliği nedeniyle fotoliz, fotodetektörler, güç kaynağı, karbon elektrot tabanlı hücreler, tandem hücreler, tek kristal hücreler vb. gibi farklı uygulamalarda kullanılmıştır. Ancak, PGH'lerin işleyişinde uzun sürede kararsızlık, nem, UV ışığı, termal etkiler vb.

gibi sınırlamalar bulunmaktadır. Organik fotovoltaik hücreler (OFV), plastik fotovoltaik hücreler olarak da bilinir ve ucuz ve esnek malzemelerden yapılmış yenilenebilir, kirletici olmayan bir hücre türüdür (Sen ve ark, 2023). Konjuge organik polimerler oksijen veya nemin varlığında havayla bozulmaya açıktır, bu stabilite problemi su ile çözünebilir polimerlerin üretilmesiyle artırılabilir ancak su ile çözünebilir polimerlerin elde edilmesi son derece zordur. OFV'lerin bir diğer büyük zorluğu da ışığı absorplayan organik yarı iletkenlerin genellikle ince filmler (tipik olarak ~ 100 nm) olması ve bant aralığının $\sim 1.5\text{--}3.0$ eV olmasıdır. Bu, güneş spektrumunun (1.4 eV) hafifçe üstündedir, bu tür konjuge yarı iletken organik polimerlerin de absorpsiyon katsayısının $\sim 10^5$ cm^{-1} olduğu, silikonun $\sim 10^3$ cm^{-1} 'ine kıyasla büyük ancak organik boyaaların $\sim 10^6$ cm^{-1} 'ine oranla küçük olduğunu gösterir. Buna göre, daha ince boyutta boyar maddenin boya duyarlı güneş hücrelerinde fotoduyarlaştırıcı olarak kullanılabileceği anlamına gelir (Joseph ve ark, 2020).

Güneş Hücreleri Nesilleri



Şekil 1.3. Güneş hücrelerinin nesilleri.

2. BOYA DUYARLI GÜNEŞ HÜCRELERİ

Üçüncü nesil FV teknolojileri arasında, 1991'de Grätzel ve O'Regan tarafından bildirildikleri günden bu yana Boya Duyarlı Güneş Hücreleri (BDGH'ler), çevre dostu olmaları, iyi stabiliteleri, basit üretimleri, düşük maliyete sahip olmaları ve hem açık hava hem de kapalı mekân aydınlatma koşullarında nispeten yüksek verimlilikleri sebebiyle büyük dikkat çekmiştir (Grätzel ve ark, 1991). BDGH'lerin diğer fotovoltaik teknolojilere kıyasla kapalı mekân aydınlatma koşullarında %32 gibi çok yüksek bir verim sağlaması, küçük elektronik cihazların otonom çalışmasına izin verecek yeterli gücü sağlayabilir (Cao ve ark, 2018). BDGH'ler, özellikle kablosuz sensör ağları (akıllı şehirler, akıllı evler, akıllı binalar), spor ve tıbbi cihazlar, kameralar, güvenlik sensörleri ve giyilebilir elektronikler (bilezikler, kolluklar, saatler vb.) gibi uygulamalarda çok faydalı olmuştur (Aslam ve ark, 2020).

2.1. Boya Duyarlı Güneş Hücrelerinin Bileşenleri

BDGH'lerin bileşenleri beşe ayrılır: (i) iletken cam substrat, (ii) metal-oksit yarı iletken, (iii) redoks çifti içeren bir elektrolit, (iv) genellikle platinle kaplanmış bir karşıt elektrot ve (v) duyarlaştırıcı boya (Arslan ve ark, 2023).

İndiyum kalay oksit (ITO) veya flor ile kaplanmış kalay oksit (FTO) kaplanmış iletken cam substratlar, düşük dirence sahip ve görünür bölge ışık iletimi (400-700 nm) %80'in üzerinde olan, elektron enjeksiyonu ve iletimine izin veren şeffaf iletken oksitler (TCO) olarak kullanılmaktadır. Bu TCO'lar anot olarak işlev görmektedir (Devadiga ve ark, 2021).

BDGH'lerde kullanılan yarıiletken metal oksitler genellikle titanyum dioksit (TiO_2), çinko oksit (ZnO) ve kalay oksit (SnO_2)'dir. Bu malzemelerden en çok kullanılan TiO_2 'dir (Castillo-Robles ve ark, 2021).

Kullanılan elektrolitler ise genellikle sıvıdır, redoks çifti, çözücü ve katkı maddeleri içerir. Redoks çiftleri olarak I^-/I_3^- , SCN^-/SCN_2 , $SeCN^-/SeCN_2$ veya bipiridin kobalt (III/II) kullanılır. Karşıt elektrot (katot), dış devreden elektron alır ve elektron transferi

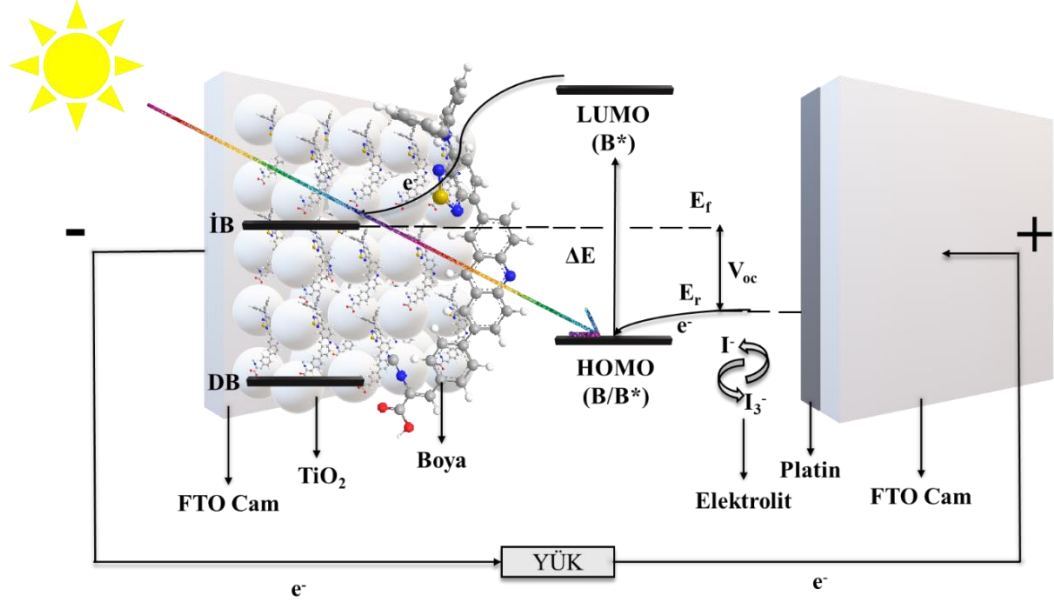
yoluyla I_3^- iyonunu I^- iyonuna indirgeyen Pt veya karbon gibi katalizör katmanına sahip şeffaf iletken camdan oluşur (Pramananda ve ark, 2021).

2.2. Boya Duyarlı Güneş Hücrelerinin Çalışma Mekanizması

Bir BDGH, yani bir Grätzel hücresinde boya, gelen ışığın fotonlarını absorplar ve bu enerjiyi elektronları uyararak kullanır. BDGH'lerdeki fotoaktif boyaların işlevi, bitkilerdeki klorofilinkiyile karşılaştırılabilir. Bitkilerdeki klorofil gibi, fotoaktif boyalar da ışık enerjisini absorplar ve depolar. Depolanan bu enerji sonrasında fotosentez sırasında atmosferden alınan karbondioksiti ve suyu glukozla dönüştürmek için kullanılır.

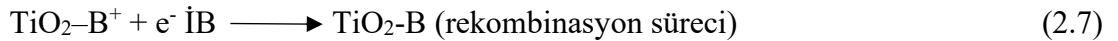
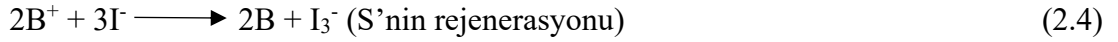
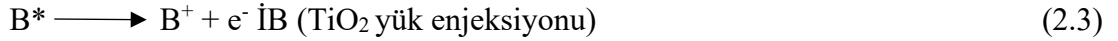
Yarı iletken malzeme elektron iletkeni olarak işlev görür ve genellikle nanoporöz olup büyük bir yüzey alanı sağlar. Fotoduyarlaştırılmış boya genellikle bir metal kompleksi veya organik molekül olup ışığı absorplamaktan sorumludur. Boya molekülleri, gelen ışıktan fotonları absorbe ettiğinde, elektron kazanarak daha yüksek enerji seviyelerine uyarılır. Bu süreç, boyada elektron-boşluk çiftleri oluşturur. Uyarılma sonrasında, boya molekülleri üretilen elektronları yarı iletkenin iletim bandına enjekte eder. Enjekte edilen bu elektronlar daha sonra yarı iletken malzeme içinde hareket ederek elektrik akımı oluşturur. Bahsedilen bu elektron akışı, yarı iletken ve elektrolit arasındaki elektron potansiyel değişimi tarafından hareket ettirilir. Elektrolitteki I^-/I_3^- redoks çifti elektronları fotoelektrot ile karşı elektrot arasında taşır. Redoks çifti, yarı iletken malzemeden elektrolite elektron transferini gerçekleştirir ve boya moleküllerinin yeniden oluşmasını sağlar, böylece bir sonraki ışık absorpsiyon döngüsüne katılmalarına izin verir.

BDGH'de önceden belirtilen elektron akışı sürecine ek olarak, güneş hücresinin performansını engelleyen çeşitli istenmeyen yük rekombinasyon süreçleri bulunmaktadır. Bu süreçler hem fotoakım hem de fotovoltajın azalmasına neden olarak nihayetinde güç dönüşüm verimliliğinin düşmesine yol açar. Yük rekombinasyon işleyişi şekil 2.1.'te gösterildiği gibi, boyanın uyarılmış halinin temel hale (emisyon) dönmesi ve enjekte edilmiş elektronların boya katyonları ve redoks elektroliti ile yeniden kombinasyonunu içerir.



Şekil 2.1. TiO₂ yarı iletken ve I⁻/I₃⁻ elektroliti içeren bir BDGH'nin temel işleyişini gösteren diyagram.

Boya duyarlı güneş hücrelerinde gerçekleşen reaksiyonlar;



olarak sıralandırılabilir. (Thomas ve ark., 2014)

2.3. Boya Duyarlı Güneş Hücrelerinde Kullanılan Boyalar

Boyar maddeler, BDGH'lerin en önemli bileşeni olarak kabul edilir, çünkü ışığa maruz kaldıklarında fotouyarılmış elektronlar üretirler (Bera ve ark, 2021), (Omar ve ark, 2020). BDGH'lerde güneş ışığı, fotoduyarlastırıcı boya tarafından elektrik yüklerine dönüştürülerek, spektral yanıt, akım yoğunluğu, uzun vadeli kararlılık ve yarıiletken tabaka kalınlığı gibi parametreleri etkiler. Yüklerin boya ve yarıiletken ara fazındaki dağılımı, absorblanan fotonların fotoakıma dönüştüğü aşamadır. Bu nedenle, kullanılan boyaların elektrokimyasal ve fotofiziksel özellikleri, yük transferi sürecinde

önemli bir rol oynar. Etkili yük transferi, fotoduyarlaştırıcı boyanın uyarılmış durum enerjisinin TiO_2 'in iletim bandından biraz daha yüksek olmasını (elektron transferini mümkün kılarak) ve temel durum enerjisinin elektrolit oksidasyon-indirgeme potansiyelinin biraz daha düşük olmasını (enerji kaybını minimuma indirerek ve boya yenilenmesini kolaylaştırarak) gerektirir (Bera ve ark, 2021), (Tercan ve Dayan, 2020).

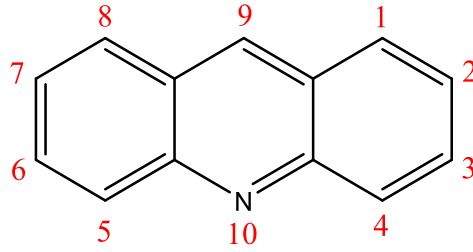
BDGH'lerde kullanılan duyarlaştırıcı boyalar şu şekilde sınıflandırılabilir: (i) Metal kompleks boyalar (Rutenyum, Porfirin ve Ftalosiyanın boyları) (ii) Doğal boyalar ve (iii) Metal içermeyen organik boyalar. Rutenyum boyları, sınırlı bulunabilirlikleri, yüksek toksisiteleri ve yüksek maliyetleri sebebiyle başarısız olmuştur (Nalzala ve ark., 2021). Porfirin boyları, yakın kızılötesi (NIR) dalga boyu spektrumunda sınırlı absorpsiyonları ve Q bandı ile Soret bandı arasındaki zayıf ışık hasadı nedeniyle zorluklarla karşılaşmaktadır. Ayrıca, porfirin moleküllerindeki genişletilmiş π -konjugasyonunun agregasyona sebep olma olasılığı vardır, BDGH cihazlarında beklenmeyen agregasyon ise boyanın uyarılmış durumunu baskılamaya ve dolayısıyla zayıf elektron enjeksiyon verimliliğine yol açmaktadır (Zhou ve ark., 2021). Ftalosiyanın boyları, porfirin analoglarına kıyasla daha büyük bir kararlılık sergilemelerine rağmen, BDGH'lerde daha düşük verimlilik göstermektedir (Çelik ve ark., 2023). Doğal boylarla yapılan BDGH'ler ise genellikle azalan foto kararlılık ve düşük verimlilik sergiler (Öztürk ve ark., 2024).

Tüm bahsedilen boylardan metal içermeyen organik boylar, yüksek molar absorpsiyon katsayısı, düşük toksisiteleri ve nispeten basit sentezleri gibi avantajları nedeniyle ön plana çıkar. Son çalışmalardan biri, metal içermeyen organik boylar kullanan BDGH'lerde dikkate değer ilerleme kaydederek %15,2'lik bir EDV elde ettiğini bildirmiştir. Tipik olarak, bu metal içermeyen boylar, bir donör- π -akseptör (D- π -A) yapısı sergilerler ve π köprüsü elektron donörünü (D) elektron akseptörüne (A) bağladığından, moleküller arası yük transferini (ICT) kolaylaştırır. Boyar maddelerin D- π -A yapısında, karbazol, difenilamin, trifenilamin ve fenotiyazin gibi bileşikler, sistem için elektron desteği sağlayan donörler olarak kullanılırken, yarıiletken malzemelerle güçlü etkileşim sağlayabilen siyanoakrilik asit veya karboksilik asit gibi elektron alıcı gruplar, bağlayıcı olarak kullanılır (Ren ve ark., 2023), (Sevindik ve ark., 2023), (Bouzineb ve ark., 2020).

Literatürde farklı konjuge π sistemleri kullanılmış veya donörden akseptöre elektron transferini kolaylaştırmak için yeni bileşikler sentezlenmiştir. Öte yandan, Zhu ve

ekibi, D-A- π -A yapısında, verimli ve stabil yeni bir organik duyarlaştırıcı türü geliştirmiştir. Son zamanlarda, düşük bant aralıklarına sahip, yardımcı akseptörler olarak bilinen elektron çekici gruplar- benzotiyadiazol, benzotriazol ve diketopirrolpirrol gibi π köprüsü ile elektron donörü arasına dahil edilmiştir. Yardımcı akseptörün, enerji seviyelerini düzenlediği, absorpsiyon dalga boyunu genişlettiği ve böylece fotovoltaj performansı önemli ölçüde artırdığı bildirilmektedir. Çalışmalar, D-A- π -A yapısındaki boyaların BDGH'lerin EDV'sini ve fotokararlılığını artırdığını, ayrıca agregasyonu engellediği ve elektron rekombinasyonunu da önlediğini göstermektedir (Arslan, 2024).

2.3.1. Akridin



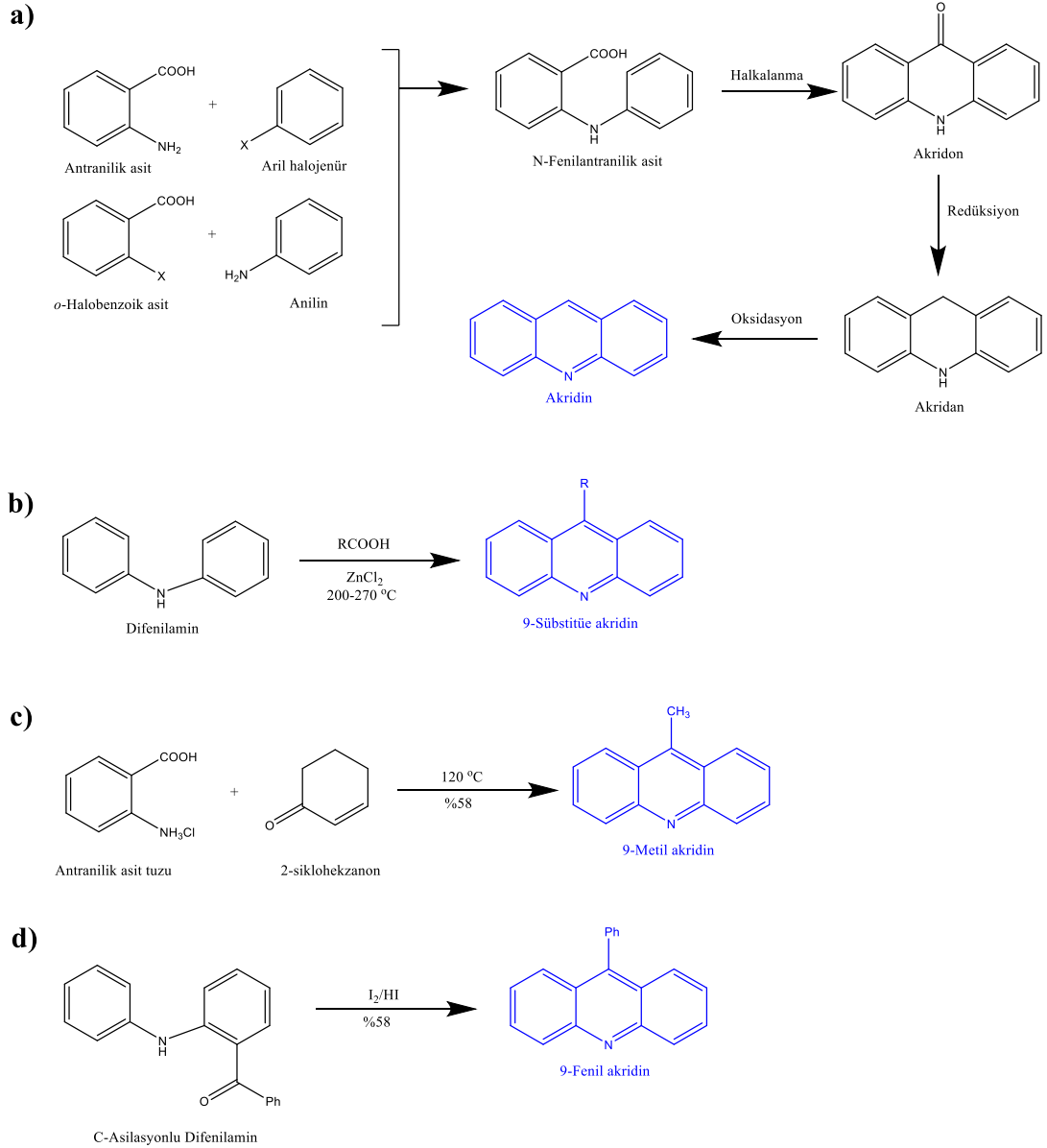
Şekil 2.2. Akridinin kimyasal yapısı

Akridin, antrasenin bir alkaloidi olarak da bilinir ve 10-azaantrasen, dibenzopiridin, 2,3,5,6-dibenzopiridin gibi adlarla da anılır. Akridinin yapısı Şekil 2.2.'de gösterilmiştir. Aromatik halkalar, π -sistemleri ve akridinin kimyasal yapısında zaten mevcut olan tek bir elektron çiftine sahip azot atomu sayesinde türevleri ile birlikte çok iyi bir inhibitör sınıfıdır. Bununla birlikte, akridinin çevre dostu olduğu bilinmektedir. Akridin ve türevleri, doğal bitkilerde ve deniz organizmalarında bulunur ve N içeren heterosiklik bileşiklerin bir sınıfıdır. Benzersiz biyolojik aktiviteleri, fiziksel ve kimyasal özellikleri sebebiyle akridin türevleri farklı endüstrilerde kullanılmaktadır. Farmasötik açıdan akridin türevlerinin, antikanser, antitüberküler, antiviral, antimalaryal, antimikrobiyal, antiinflamatuvar, antiparaziter ve fungisidal aktiviteler gibi biyo-aktiviteler sergilediği bulunmuştur (Goni ve ark., 2022). Ayrıca, akridin türevleri, yoğun floresans, güçlü absorpsiyon, iyi yük transfer özellikleri ve yüksek foto, termal ve elektrokimyasal kararlılık nedeniyle organik ışık yayan diyotlarda, organik katı faz güneş hücrelerinde ve organik alan etkisi transistörlerinde kullanılabilirler (Öztürk ve ark., 2024).

Bir çalışmada, π -köprüsü olarak akridin içeren ve yardımcı akseptör olarak benzotiyadiazol veya N-propilbenzotriazol içeren iki duyarlaştırıcı sentezlenmiş ve sırasıyla %3,75 ve %4,56 oranlarında EDV rapor edilmiştir (Öztürk ve ark., 2024).

2.3.1.1. Akridin türevlerinin sentez yolları

Akridin, ilk kez 1870 yılında Almanya'da Heinrich ve Grabe tarafından kömür katranının yüksek kaynama noktalı bir fraksiyonundan elde edilmiştir. İkinci Dünya Savaşı sırasında kinin kıtlığı nedeniyle, akridin bazlı antimalaryal bir ilaç olan mepakrin geniş çapta popülerlik kazanmıştır. Ancak, günümüzde penisilin ve sülfonamid gibi mevcut antibakteriyel alternatiflerin tercih edilmesinden dolayı mepakrin çokça kullanılmamaktadır. Akridinlerin sentezi için birçok yöntem bulunur ancak akridinlerin bazı önemli sentez prosesleri aşağıda özetlenmiştir.



Şekil 2.3. Akridin ve türevlerinin sentez yöntemleri. (a) Ullman, (b) Bernthsen, (c) Friedlander sentezi ve (d) C-asetil difenilamininden yapılan reaksiyon mekanizmaları.

Şekil 2.3.a'da bulunan Ullman tepkimesinde akridinler, aril halojenürler arasında olabildiği gibi, bakır tarafından aromatik karboksilik asitler veya aromatik aldehit ile H₂SO₄/HCl varlığında yoğunlaştırılır, ardından dehidrojenasyon ile oluşur.

Şekil 2.3.b'de bulunan Bernthsen tepkimesinde akridin, çinko klorür varlığında difenilaminin karboksilik asit ile tepkimesiyle oluşur.

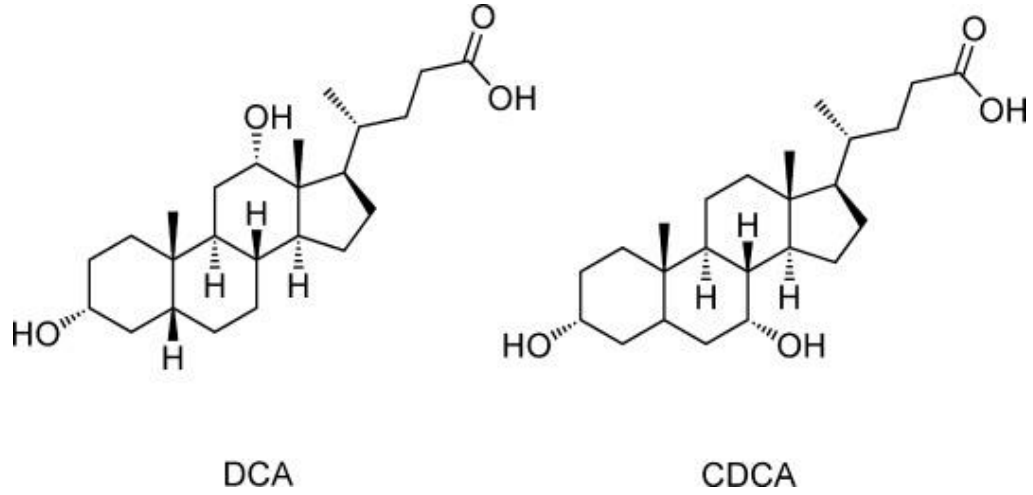
Şekil 2.3.c'de bulunan Friedlander alan reaksiyonunda 9-metilakridin; antranilik asidin tuzu ile 2-sikloheksanonun 120° C' de reaksiyona girmesiyle elde edilir.

Şekil 2.3.d'de bulunan C-asetil difenilaminden yapılan reaksiyonda 9-fenilakridin, I₂/HI varlığında asetil sübstituenti içeren difenilamin bileşiği ısıtılarak elde edilir (Goni ve ark., 2022).

2.4. Yardımcı Adsorbanlar

BDGH'lerde yardımcı adsorbanlar, boya agregasyonunu önleyerek elektron enjeksiyonunu artırır ve yük rekombinasyonunu azaltarak hücre verimini artırır. Ayrıca, boyalarla birlikte kullanıldıklarında daha yoğun bir yarıiletken yüzey tabakası oluştururlar. Sıklıkla kullanılan yardımcı adsorbanlar arasında organik bazlar, fosfonik asitler, asetilaseton ve karboksilik asitler gibi bileşikler vardır. En yaygın kullanılan kenodeoksikolik asit (CDCA) bileşiğidir (Sevindik ve ark., 2023).

1993 yılında, Kay ve Grätzel, klorofil ve ilgili doğal porfirinden türetilen fotoduyarlaştırıcıların kullanıldığı BDGH'lerde safra asidi (CA) türevlerinin yardımcı adsorban olarak kullanılması durumunda, güneş hücrelerinin hem fotoakımı hem de fotovoltajının iyileştiğini fark ettiler. En iyi sonuçlar, deoksikolik asit (DCA) veya kenodeoksikolik asit (CDCA) (Şekil 2.4.) bir etanolik boyama çözeltisine ilave edildiğinde elde edildi ve bu çözeltiler ile ilgili fotoelektrotlar boyandı. Bu fenomenin, yardımcı adsorbanların karboksilik bileşenlerinden kaynaklanan yüzeyin protonasyonu ile TiO₂ CB kenarının pozitif kaymasına bağlandığı gözlemlendi. Ayrıca, DCA veya CDCA'nın boyaya önce adsorbe edildiğinde hem fotoakım hem de fotovoltaj değerlerinin önemli ölçüde iyileştirildiği gözlemlendi, ancak zaten duyarlılaştırılmış bir elektrot üzerine sonradan adsorpsiyonun daha az etkili olduğu bulundu. Son olarak, klorofil boyasının uyarılmış durum potansiyelinin, hidrofobik tetrapirrol makrosiklinin ilgili apolar arka yüzeyi ile etkileşiminin, adsorbe edilmiş DCA veya CDCA moleküllerinin etkileşimi tarafından etkilendiği öne sürüldü (Manthou ve ark., 2015).



Şekil 2.4. Yardımcı adsorban olarak kullanılan DCA ve CDCA'nın molekül yapıları. (Manthou ve ark., 2015)

2.5. Ortak-Duyarlaştırma

Son yıllarda, BDGH'ler için verimli duyarlaştırıcılar geliştirme konusunda çabalar önemli derecede artmıştır. Ortak-duyarlaştırma yaklaşımı, pankromatik ışık hasadı ile BDGH' verimini artırmayı hedefleyen bir metottur. Ortak-duyarlaştırmada, yarıiletken yüzeyine spektral olarak tamamlayıcı yanıt veren birden fazla boyar maddeyi bir araya getirerek, BDGH'lerin ışık hasadı yeteneklerini artırır (Golshan ve ark., 2021).

Duyarlaştırma için iki geleneksel yaklaşım bulunmaktadır: kokteyl yöntemi ve sıralı yöntem. Kokteyl yöntemi, TiO_2 çalışma elektrotlarının boyar madde karışım çözeltisine bir defada daldırılmasıyla daha basit bir üretime sahip olduğundan sıralı yöntemden daha avantajlıdır. Ayrıca, bu yöntem, duyarlaştırıcı moleküllerinin TiO_2 yüzeyinde en uygun adsorpsiyon modunda doğal olarak dizilmesine izin vererek daha yoğun bir moleküler tabaka oluşturulmasına yardımcı olur (Jin ve ark., 2021).

3.MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

Flor kaplı SnO₂ iletken cam (FTO, tabaka direnci 15 Ω/sq), transparan titanya pastası (15-20 nm boyuta sahip parçacıklar içeren şeffaf kat, T/SP), reflektif titanya pastası (> 100 nm boyuta sahip parçacıklar içeren reflektif tabaka, R/SP), platin pastası (Platisol T/SP), ayırıcı polimer (Surlyn, Meltonix 1170–25) ve asetonitril içerisinde 30 mM I⁻/I₃⁻ çifti içeren elektrolit (Iodolyte HI-30) ve aşağıdaki diğer katkı maddeleri Solaronix'ten satın alınmıştır. Diphenylamine, N-bromosüksinimid (NBS), N,N-dimetilformamid (DMF), bütirik asit, çinko klorür (ZnCl₂), o-fenilendiamin, trietilamin (TEA), tionil klorür (SOCl₂), sülfürik asit (H₂SO₄), Palladyum(II) asetat (Pd(OAc)₂), trifenilfosfin (PPh₃), Sodyum tert-bütüloksit (NaOt-Bu), toluen, diklorometan (DCM), bis(pinakolato)diboron (B₂pin₂), [1,1'-bis(difenilfosfino)ferrosen]dikloropalladyum(II) (Pd(dppf)Cl₂), potasyum asetat (KOAc), 1,4-dioksan, tetrakis(trifenilfosfin)palladyum(0) (Pd(PPh₃)₄), 4-formilbenzen boronik asit, potasyum karbonat (K₂CO₃), siyanoasetik asit, asetonitril (CH₃CN), piperdin, keno-deoksi-kolik asit (CDCA), tetra-butilamoniyum hekzafluorofosfat (TBAPF₆), etanol (EtOH), dimetil sülfoksit (DMSO), ferrosen/ferrosenyum (Fc/Fc⁺), tetrahidrofuran (THF) ayrıca Sigma-Aldrich'ten satın alınmıştır. Çözücüler belirli prosedürler ile saflaştırılmıştır.

3.2. Kullanılan Cihazlar ve Kimyasallar

NMR, HRMS ve LCMS ölçümleri sırasıyla Varian 300 MHz, Waters SYNAPT MS sistemi ve Shimadzu LCMS 9030 üzerinde gerçekleştirilmiştir. Bileşiklerin FT-IR spektrumu, Perkin-Elmer FT-IR spektrofotometresi kullanılarak 4000-600 cm⁻¹ bölgesinde kaydedilmiştir. Boyaların ve duyarlaştırılmış filmlerin absorpsiyon spektrumu, Shimadzu UV 2600 spektrofotometresi kullanılarak ölçülmüştür. Boyalar için dönüşümlü voltametri ölçümleri PARSTAT 2273, Princeton Applied Research potansiyostat/galvanostat kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Cam karbon çalışma elektrodu olarak, Ag/AgCl referans elektrot olarak, Pt tel karşıt elektrot olarak kullanılmıştır ve tarama hızı 0.100 V s⁻¹ olarak belirlenmiştir. Elektrolit çözeltisi

olarak, 2 mM boya ve 0.1 M TBAPF₆ içeren DMSO kullanılmış ve Fc/Fc⁺ redoks çifti harici bir standart olarak kullanılmıştır. Fc/Fc⁺ yarı dalga potansiyeli (E_{1/2}) referans elektrot karşısında 0.39 V olarak bulunmuştur. Potansiyeller normal hidrojen elektrotuna (NHE) karşı kalibre edilmiştir ve Fc/Fc⁺ karşısında potansiyellere 0.63 V eklenerek gerçekleştirilmiştir.

3.3. Boya duyarlı güneş hücrelerinin verimliliğini etkileyen deneysel parametreler

3.3.1. Boya duyarlı güneş hücrelerinin optik ve elektrokimyasal özellikleri

UV-vis spektrumlarından elde edilen bant aralığı, boya seçiminde kritik bir parametredir. Bant aralığı, bir boya molekülünün absorplayabileceği maksimum ışık dalga boyunu belirler. BDGH'ler öncelikle görünür aralıkta ışığı kullanır ve genellikle yakın-UV bölgesine kadar uzanır. Güneş spektrumuna (görünür ve yakın-UV bölgeler) karşılık gelen bant aralıklarına sahip boyalar, etkili bir şekilde fotonları absorplayabilip elektronları üretebildikleri ve elektrik üretim sürecini başlatabildiklerinden daha çok kullanılır. Daha küçük bir bant aralığı, daha yüksek bir dalga boyuna sahip UV-vis pikine karşılık gelir. Güneş spektrumunun belirli bölgeleriyle eşleşen bant aralıklarına sahip boyalar daha fazla ışık absorplar ve BDGH'nin verimliliğini artırır. Boyanın, dar bir aralık yerine geniş bir güneş dalga boyu aralığını absorplayabilme yeteneği, enerji dönüşümünü maksimize etmek için gereklidir. Deneysel UV-vis verilerine dayanarak, bir UV-vis piki ile ilişkilendirilen deneysel optik bant aralığı enerjisi;

$$\Delta E_{\text{opt}} = hc/\lambda = 1240/\lambda \quad (3.1)$$

formülüyle belirlenir. (Conradie, 2024)

Boyaların BDGH'lerde çalışabilmesi için boyaya ait en yüksek enerjili dolu orbital (HOMO) enerji seviyesinin elektrolitin Nernst potansiyelinden (0,4 eV) daha pozitif ve en düşük enerjili boş orbital (LUMO) enerji seviyesinin TiO₂'nin iletim bandından (-0,5 eV) daha negatif olması gerekmektedir. HOMO, boyanın çözücüsü içerisindeki oksidasyon potansiyelinden bulunur. LUMO ise, HOMO değerinden bant aralığı çıkarılarak hesaplanır.

$$\text{LUMO} = \text{HOMO} - E_{0-0} \quad (3.2)$$

(Öztürk ve ark., 2024).

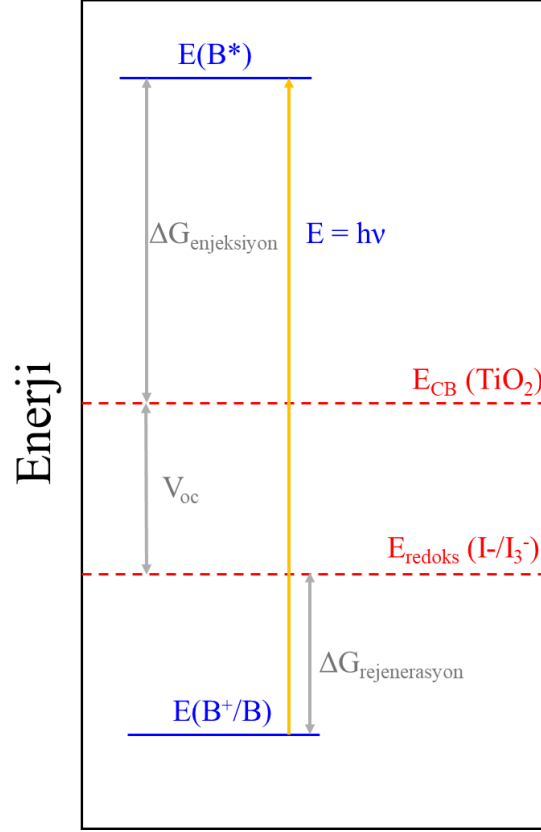
3.3.2. Kısa devre akım yoğunluğu (J_{sc})

BDGH'lerde, J_{sc} , güneş hücresinin performansını karakterize eden önemli bir parametredir. Hücreye harici bir yük bağlı olmadığında ve güneş ışığı altında maksimum aydınlatma olduğunda, hücrenin üretebileceği maksimum akımı temsil eder. J_{sc} , öncelikle BDGH'deki boya moleküllerinin veya diğer duyarlaştırıcı malzemelerin absorpladığı ışık miktarı tarafından belirlenir. Duyarlaştırıcı malzeme, gelen ışıktan fotonlar absorpladığında, fotoakıma katkıda bulunacak elektron-boşluk çiftleri oluşturur. Absorplanan fotonların miktarı ve absorplanan fotonların elektron-boşluk çiftlerine daha verimli bir şekilde dönüştürülmesi ne kadar yüksek olursa, J_{sc} de o kadar yüksek olur. J_{sc} , ışık yoğunluğu arttıkça artar ve genellikle santimetre kare başına amper cinsinden ölçülür (A/cm^2). (Conradie, 2024)

3.3.3. Açık devre foto-gerilimi (V_{oc}).

Bir BDGH'nin V_{oc} 'si, hücrenin elektriksel davranışını karakterize eden önemli bir parametredir. Tipik olarak güneş ışığı altındayken ve üzerine harici bir yük bağlanmadığında, hücrenin terminalleri arasındaki gerilimi temsil eder. Diğer bir deyişle V_{oc} , BDGH'nin açık devre koşullarında üretebileceği maksimum gerilimi temsil eder. V_{oc} , duyarlaştırıcı boya moleküllerinin veya diğer ışık absorplayıcı malzemelerin absorbe ettiği fotonlar tarafından oluşturulan hücre içindeki elektron donörü ve akseptörü arasındaki potansiyel farkının bir ölçüsüdür. Bu potansiyel farkı veya gerilimi, ışığın absorplanması nedeniyle hücre içindeki yüklerin (elektronlar ve boşluklar) ayrılması oluşturur. Şekil 2.5.'te gösterildiği üzere, V_{oc} , yarı iletkenin iletken bandının (E_{IB}) ve bir redoks sisteminin redoks potansiyelinin (E_{redoks}) eV cinsinden enerji farkıdır. Daha yüksek bir V_{oc} , BDGH'nin daha yüksek bir gerilim ve dolayısıyla daha fazla elektriksel güç üretme potansiyeline sahip olduğunu gösterir.

$$V_{oc} = E_{IB} - E_{redoks} \quad (3.3)$$



Şekil 3.1. Bir BDGH'nin açık devre foto-gerilimini (V_{oc}) yarı iletkenin iletim bandı enerjisi ve bir redoks sisteminin enerjisiyle ilişkilendiren diyagram. B = Boya. (Conradie, 2024)

3.3.4. Dolum Faktörü (FF)

BDGH'lerde dolum faktörü, hücrenin elektriksel çıkışının kalitesini ve verimliliğini karakterize eden bir parametredir. Boyutsuz bir miktar olup genellikle ondalık veya yüzde olarak temsil edilir. Dolgu faktörü, hücrenin ne kadar etkili bir şekilde ışığı elektrik enerjisine dönüştürdüğüünün bir ölçüsüdür ve hücrenin veriminin hesabı için önemli parametrelerden biridir. Formülü şu şekildedir:

$$FF = \frac{V_{max} \cdot J_{max}}{V_{oc} \cdot J_{sc}} \quad (3.4)$$

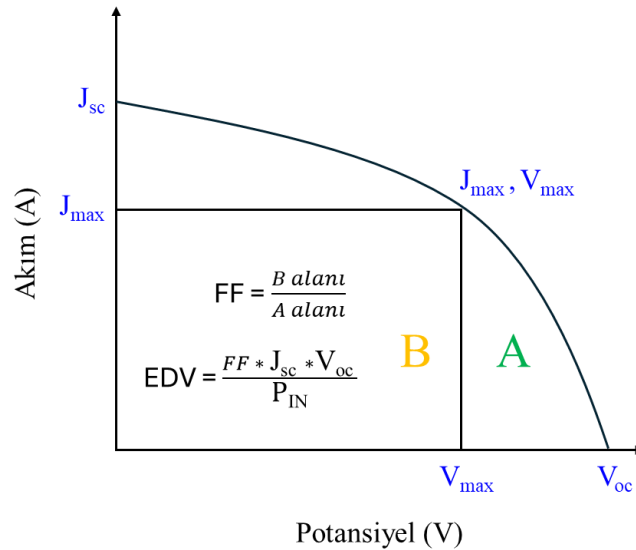
J_{max} ve V_{max} 'ın çarpımı, belirli çalışma koşulları altında BDGH'nin maksimum güç çıkışını (P_{max}) temsil eder. Daha yüksek bir dolgu faktörü, hücrenin teorik maksimum güç çıkışının daha büyük bir bölümünü sağlayabileceği anlamına gelir, yani daha yüksek bir dolgu faktörü ile daha verimli bir BDGH elde edilir. Yüksek kaliteli BDGH'ler için dolgu faktörleri genellikle 0,6 ila 0,75 veya daha yüksek aralıkta olup, değerlerin 1'e daha yakın olması üstün performansı gösterir. (Conradie, 2024)

3.3.5. Enerji Dönüşüm Verimliliği (η veya EDV)

BDGH'nin EDV'si veya η 'si, güneş enerjisini elektriğe dönüştürmedeki etkinliğini nicelendiren kritik bir parametredir. Bu verimlilik aynı zamanda güneş enerjisinden elektriğe dönüşüm verimliliği olarak da adlandırılır. η , genellikle yüzde olarak ifade edilen birimsiz bir miktar olup, BDGH'nin gelen güneş ışığının enerjisini ne kadar iyi kullanıp elektrik enerjisine dönüştürebileceğini belirtir. J_{sc} , V_{oc} ve FF gibi çeşitli faktörlerin yanı sıra, BDGH'de kullanılan malzemelerin ve gelen ışığın karakteristikleri de dikkate alınarak belirlenir. Bir BDGH'nin η 'sını hesaplamının formülü şöyledir:

$$EDV = \eta = \frac{V_{oc} \cdot J_{sc} \cdot FF}{P_{in}} \times 100 \quad (3.5)$$

Burada P_{in} , BDGH'ye düşen toplam güneş enerjisini temsil eden gelen güneş ışığından kaynaklanan güçtür ve genellikle metrekare başına watt cinsinden ölçülür (W/m^2). Enerji dönüşüm verimliliği (η), bir BDGH'nin güneş ışığını elektriğe ne kadar etkili bir şekilde dönüştürebileceğini kapsamlı bir şekilde ölçer. Bu nedenle araştırmacılar yenilenebilir enerji uygulamalarında BDGH'lerin genel performansını artırmak için hücre bileşenlerini, tasarımını ve çalışma koşullarını optimize ederek η 'yi yükseltmeye çalışırlar. (Conradie, 2024)



Şekil 3.2. Hücre performansını değerlendirmek için deneysel J–V eğrisi.

3.3.6. Yük foton-akım dönüşüm verimliliği (IPCE)

Yük foton-akım dönüşüm verimliliği (IPCE), güneş hücresi performansı için başka bir temel parametredir. Yük foton-akım dönüşüm verimliliği (IPCE), hücrenin

monokromatik aydınlatması altında dış devrede üretilen fotoakım yoğunluğu ile foton akışı arasındaki oran olarak tanımlanır.

$$IPCE = N_{\text{elektron}}(\lambda) / N_{\text{foton}}(\lambda) \quad (3.6)$$

Formül açık bir şekilde yazılırsa;

$$IPCE(\lambda) = J_{sc}(\lambda) / q\Phi(\lambda) = 1240 \times (J_{sc}(\lambda) [A \text{ cm}^{-2}]) / (\lambda [\text{nm}] P_{in}(\lambda) [W \text{ cm}^{-2}]) \quad (3.7)$$

IPCE spektrumu ile J-V grafiğindeki J_{sc} elde edilir;

$$J_{sc} = \int q \times F(\lambda) \times IPCE(\lambda) \times d\lambda \quad (3.8)$$

(Conradie, 2024)

3.3.7. Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (EIS)

EIS tekniğiyle güneş hücresindeki fotoanot/elektrolit ya da katot/elektrolit arayüzlerindeki yük transferleri incelenebilmektedir. EIS tekniğinde hücreye uygulanan 10 mV gibi küçük bir potansiyel (V) ve bunun karşılığında oluşan akımdan (i) impedans (z) elde edilir.

$$z = dV/di = z' + z'' \quad (3.9)$$

Gerçek impedans (z') dirençten (R) ve hayali (z'') ise kapasitans (negatif z'') ve indüktanstan (pozitif z'') kaynaklanır. EIS tekniklerinden ilki olan Nyquist eğrisinde Z' nin Z'' ye karşı grafiği alınır. Bode eğrisinde ise frekansa karşı fazın grafiği alınır. (Pazoki ve ark., 2017) Ayrıca, elektron ömrü $1/2\pi f$ eşitliği kullanılarak hesaplanabilir. (Bhatt ve ark., 2016)

3.4. Boya Duyarlı Güneş Hücrelerinin Üretimi

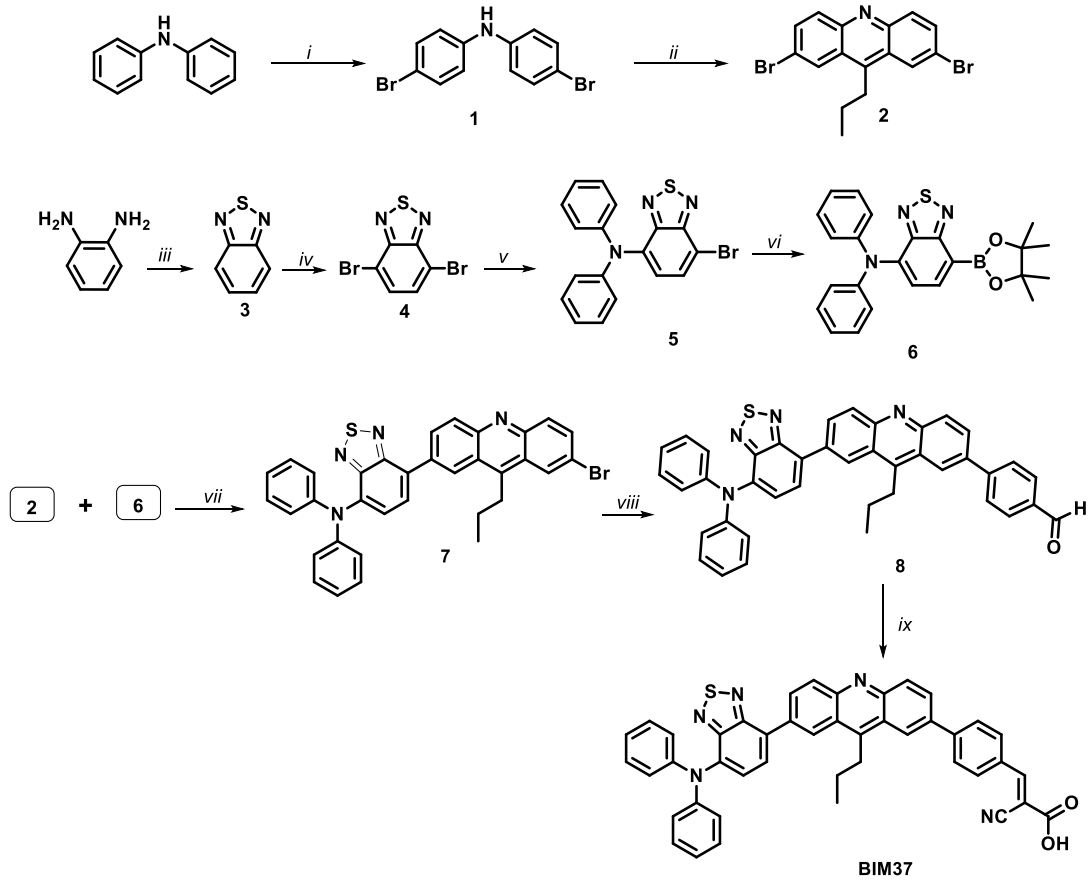
İlk olarak FTO iletken cam belirlenen boyutlara sahip küçük parçalara kesilmiştir. Bu parçalar başlangıçta 0,1 M HCl, aseton ve 2-propanol ile sırasıyla ultrasonik banyoda yıkanmıştır. Temizlenmiş ve kesilmiş FTO cam parçaları; yaklaşık olarak 50 μm kalınlığında ve orta kısımda yüzey alanı 0,280 cm^2 olan bir daire oluşturacak şekilde bantlanarak hazırlanmıştır. Bantlanan FTO parçaları, 40 mM konsantrasyonda hazırlanan TiCl_4 çözeltisinde 70 °C'de 30 dakika bekletilerek deiyonize suyla temizlenip oda sıcaklığında kurutulmuştur. Kuruyan parçaların yüzeyine "doctor blade" yöntemi kullanılarak cam bir çubukla TiO_2 pastası sürülmüştür. Daha sonra bantlar çıkarılarak TiO_2 kaplı cam parçaları 130 °C'den 500 °C'ye kademeli olarak

ısıtılmış ve 500 °C'de 30 dakika bekletilmiştir. Oda sıcaklığına soğutulan FTO parçalarına aynı işlemler tekrar uygulanarak ikinci bir TiO₂ kaplı kat elde edilmiştir. Soğuyan cam parçaları tekrar bantlanarak ve TiCl₄ çözeltisine daldırılmış ve işlem tekrar aynı şekilde uygulanmıştır. Bantlar çıkarılarak temizlenen FTO parçaları 100 °C'den 500 °C'ye kademeli olarak ısıtılmış ve 30 dakika 500 °C'de tekrar ısıtım işlemi yaparak kullanıma hazır hale getirilmiştir.

FTO iletken cam üzerine H₂PtCl₆ çözeltisi damlatılarak 500 °C'ye kadar ısıtılmıştır. Soğuduktan sonra ayırıcı olarak kullanılmak üzere 0,280 cm² çapında daire boşluğu olacak şekilde kesilen polimer malzeme ile kaplanmıştır. BDGH'lerde kullanılacak boyalar için uygun çözücüler seçilerek 0,3 mM'lik çözelti hazırlanmıştır. Daha önceden hazırlanan anotlar 130 °C'de ısıtılarak hazırlanan boya çözeltisinin içine bırakılarak belirli bir süre bekletilmiştir. Adsorpsiyon işlemi tamamlandıktan sonra elde edilen fotoanot çözücü ile yıkanmıştır. Fotoanot ve katot bir araya getirilerek ve polimer malzemenin oluşturduğu boşluğa belirli miktarda elektrolit ilave edilerek BDGH'lerin fotovoltaj performansları ölçülmüştür.

3.5. Sentez

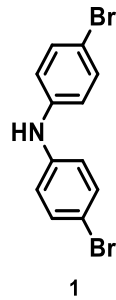
BIM37 boyası için kullanılan sentez yöntemi Şekil 3.1.'de verilmiştir. Bileşikler ilgili literatüre göre sentezlenerek karakterize edilmiştir ve sonuçlar daha önce bildirilen çalışmalarla uyumludur (Öztürk ve ark., 2024), (Arslan, 2024), (Arslan ve ark., 2021). D-A yapısına sahip bileşik 5, bileşik 4 ve difenilamin arasındaki Buchwald-Hartwig tipi çapraz bağlanma reaksiyonuyla sentezlendi (Arslan ve ark., 2021). Bileşik 5, bir paladyum-katalizli borilasyon işlemiyle boronik ester (6) haline dönüştürüldü (Katono ve ark., 2014). Bileşik 7, bileşikler 6 ve 2 arasındaki Suzuki-Miyaura çapraz bağlanma reaksiyonuyla sentezlendi (Tsai ve ark., 2018). D-A- π yapısındaki bileşik 8, 7 ve 4-formilbenzenboronik asit arasındaki Suzuki-Miyaura çapraz bağlanma reaksiyonuyla sentezlendi (Seo ve ark., 2015). Son olarak, BIM37, 8 ve siyanoasetik asit arasındaki Knoevenagel tepkimesiyle elde edildi.



(i): NBS, DMF, 0 °C, 6 h; (ii): Butyric acid, ZnCl₂, MW (800 W), 10 min; (iii): DCM, TEA, 0 °C, SOCl₂, reflux, 5 h; (iv): NBS, H₂SO₄, 60 °C, 3 h; (v): Diphenylamine, Pd(OAc)₂, PPh₃, NaOt-Bu, toluene, reflux, 18 h; (vi): bis(pinacolato)diboron, Pd(dppf)Cl₂, KOAc, 1,4-dioxane, reflux, 18 h; (vii): Pd(PPh₃)₄, K₂CO₃, toluene:THF:water (2:1:1), reflux, 18 h; (viii): 4-formylbenzene boronic acid, Pd(PPh₃)₄, K₂CO₃, toluene:THF:water (2:1:1), reflux, 18 h; (ix): cyanoacetic acid, acetonitrile:THF (2:1), piperidine, reflux, 12 h.

Şekil 3.3. BIM37 boyası için sentez şeması.

3.5.1. bis(4-bromofenil)amin (1) bileşiğinin sentezi

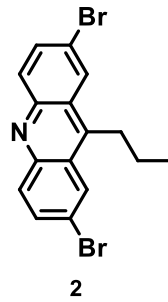


Şekil 3.4. bis(4-bromofenil)amin (1) bileşiği.

100 mL'lik bir balon içerisinde 20 mL DMF ile difenilamin (3,38 g, 20,0 mmol) çözülüp buz banyosuna yerleştirilmiştir. Ayrı bir kaptaki 20 mL DMF içerisinde çözülmüş NBS (7,2 g, 40,0 mmol), damla damla bir huni yardımıyla yaklaşık yarım saat süresince karışıma eklenmiştir. İşlemin tamamlanmasının ardından reaksiyon, buz

banyosunda 6 saat boyunca karıştırılmıştır. Reaksiyon sonrası karışım 300 mL suya ilave edilerek kuvvetli bir şekilde karıştırılmıştır. Daha sonra çözünmeyen katı madde süzülerek bol miktarda su ile iyice yıkanmıştır. İstenen ürün (1), fırında kurutulduktan sonra elde edilmiştir. Bis(4-bromofenil)amin (1) bileşiği hafifçe kırık beyaz bir katı halinde (6,40 g, %98 verimlilik ile) elde edilmiştir. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7,36 (d, J = 8,7 Hz, 4H), 6,92 (d, J = 8,7 Hz, 4H), 5,66 (s, 1H). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 141,92, 132,54, 119,72, 113,60. Sentezlenen bileşiğin yapısı; ¹H NMR ve ¹³C NMR teknikleriyle aydınlatılarak ilgili spektrumlar sırası ile; EK 1 ve EK 2’de verilmiştir.

3.5.2. 2,7-dibromo-9-propilakridin (2) bileşiğinin sentezi



Şekil 3.5. 2,7-dibromo-9-propilakridin (2) bileşiği.

25 mL'lik uzun boyunlu dibi düz bir balona, bis(4-bromofenil)amin (1) (1,64 g, 5,0 mmol), ZnCl₂ (1,36 g, 10,0 mmol) ve bütirik asit (2,30 mL, 25,0 mmol) yerleştirilmiştir ve reaksiyon mikrodalga fırında 800 W güçte 10 dakika boyunca gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon bittikten sonra karışım oda sıcaklığına getirilmiş ve karışıma %26'lık amonyum hidroksit çözeltisi ilave edilerek karıştırılmaya devam edilmiştir. Ekstraksiyon işlemi etil asetat-su kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Organik faz ayrılarak, susuz Na₂SO₄ ile kurutulmuş ve çözücü uzaklaştırılmıştır. İstenen ürünü (2) elde etmek için ham ürün kolon kromatografisi (SiO₂; hekzan:etil asetat (100:3)) ile saflaştırılmıştır. 2,7-dibromo-9-propilakridin (2) bileşiği, hafif sarı renkli bir katı halinde (0,78 g, %41 verim) elde edilmiştir. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 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). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) 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: C₁₆H₁₄Br₂N⁺ [M+H]⁺ için hesaplanan 379,9473; bulunan 379,9464. Sentezlenen bileşiğin yapısı; ¹H NMR, ¹³C NMR, HRMS teknikleriyle aydınlatılarak ilgili spektrumlar sırası ile; EK 3, EK 4 ve EK 5’te verilmiştir.

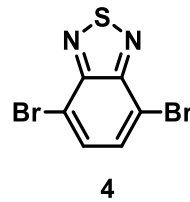
3.5.3. benzo[c][1,2,5]tiyadiazol (3) bileşğinin sentezi



Şekil 3.6. benzo[c][1,2,5]tiyadiazol (3) bileşğii.

500 mL'lik iki boyunlu balon içerisinde o-fenilendiamin (7,0 g, 64,75 mmol), trietilamin (36,1 mL, 259 mmol) ve 200 mL diklorometan tamamen çözünene kadar karıştırılmıştır. Daha sonra, tepkime balonu bir buz banyosuna yerleştirilerek tiyonil klorür (9,4 mL, 129,5 mmol) karışıma damla damla eklenmiştir. 5 saat boyunca bu karışım refluks edilmiştir. Tepkime bittikten sonra çözücü bir evaporatör kullanılarak uzaklaştırılmıştır. Kalan kısım 500 mL suya aktararak hidroklorik asit ile pH=1'e ayarlanmıştır. Ekstraksiyon işlemi diklorometan kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Birkaç kere su ile yıkandıktan sonra organik faz, anhidrit Na₂SO₄ ile kurutulmuş ve çözücü uzaklaştırılmıştır. Elde edilen madde sublimasyon yoluyla saflaştırılmıştır. Bileşik benzo[c][1,2,5]tiyadiazol (3), beyaz kristaller halinde (7,49 g, %85 verim) elde edilmiştir. M.P.: 43-44 °C ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7,79 (dd, J = 6,8, 3,2 Hz, 2H), 7,35 (dd, J = 6,7, 3,3 Hz, 2H) ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 154,59, 129,29, 121,59. Sentezlenen bileşğinin yapısı; ¹H NMR ve ¹³C NMR teknikleriyle aydınlatılarak ilgili spektrumlar sırası ile; EK 6 ve EK 7'de verilmiştir.

3.5.4. 4,7-dibromobenzo[c][1,2,5]tiyadiazol (4) bileşğinin sentezi

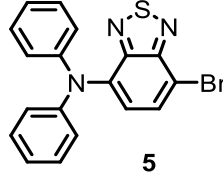


Şekil 3.7. 4,7-dibromobenzo[c][1,2,5]tiyadiazol (4) bileşğii.

Benzo[c][1,2,5]tiyadiazol (3) (1,02 g, 7,36 mmol), %98 H₂SO₄ (10 mL) ve NBS (2,71 g, 15,2 mmol) 50 mL'lik bir balona konularak 60 °C'de 3 saat boyunca bir yağ banyosunda ısıtılmıştır. Tepkime bittiğinde, karışım 100 mL buzlu suya dökülmüş ve 30 dakika boyunca kuvvetlice karıştırılmıştır. Çöken katı süzülerek bol miktarda su ile yıkanarak kurutulmuştur. Elde edilen ürün etanol ile kristalleştirilerek beyaz kristaller

halinde (4) numaralı bileşiği (2,06 g, %95 verim) vermiştir. Mp: 177-178 °C. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7,70 (s, 2H). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 153,14, 132,55, 114,11. Sentezlenen bileşiğin yapısı; ¹H NMR ve ¹³C NMR teknikleriyle aydınlatılarak ilgili spektrumlar sırası ile; EK 8 ve EK 9’da verilmiştir.

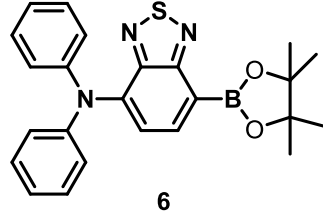
3.5.5. 7-bromo-N,N-difenilbenzo[c][1,2,5]tiyadiazol-4-amin (5) bileşiğinin sentezi



Şekil 3.8. 7-bromo-N,N-difenilbenzo[c][1,2,5]tiyadiazol-4-amin (5) bileşiği.

4,7-dibromobenzo[c][1,2,5]tiyadiazol (4) (0,882 g, 3 mmol), difenilamin (0,508 g, 3 mmol), palladyum asetat (67 mg, 10 mol%), trifenilfosfin (0,315 g, 40 mol%), sodyum-t-bütoksit (0,360 g, 3,75 mmol) 50 mL'lik yuvarlak tabanlı bir balona yerleştirilmiştir. Karışıma anhidrit toluen (10 mL) eklenerek ve reaksiyon karışımı azot atmosferinde 18 saat reflux edilmiştir. Tepkime bittiğinde çözücü evaporatör yardımı ile uzaklaştırılmıştır. Ekstraksiyon etil asetat ve su ile gerçekleştirilmiştir. Organik kısım anhidrit sodyum sülfat üzerinde kurutulmuştur. Elde edilen ürün kolon kromatografisi (SiO₂; diklorometan: hekzan (1:6)) ile saflaştırılmıştır. (5) numaralı bileşik (0,745 g, %65 verim) turuncu katı olarak elde edilmiştir. Mp; 117-118 °C. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7.68 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H), 7.30–7.24 (m, 4H), 7.12–7.01 (m, 7H). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 154.81, 150.73, 147.63, 140.10, 132.77, 129.57, 124.56, 124.05, 123.40, 107.56. IR (cm⁻¹): 3029 (ArC-H), 1583 (C=N), 1517 (C=C), 1324 (C-N). HRMS-ESI(+) *m/z*: C₁₈H₁₂BrN₃S⁺ [M]⁺ için hesaplanan 380.9935; bulunan 380.9957. Sentezlenen bileşiğin yapısı; ¹H NMR, ¹³C NMR ve HRMS teknikleriyle aydınlatılarak ilgili spektrumlar sırası ile; EK 10, EK 11 ve EK 12’de verilmiştir.

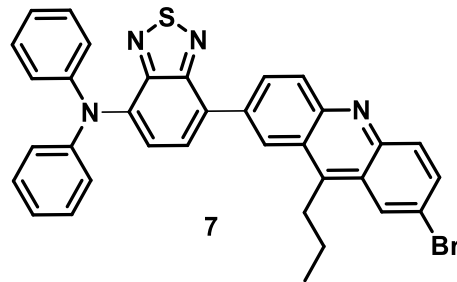
3.5.6. N,N-difenil-7-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-diyoksaborolan-2-il)benzo[c][1,2,5]tiyadiazol-4-amin (6) bileşiğinin sentezi



Şekil 3.9. N,N-difenil-7-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-diyoksaborolan-2 il)benzo[c][1,2,5]tiyadiazol-4-amin (6) bileşiği.

50 mL'lik bir balon içerisindeki 7-bromo-N,N-difenilbenzo[c][1,2,5]tiyadiazol-4-amin (5) (0,32 g, 1,0 mmol), KOAc (0,295 g, 3,0 mmol), % 5 mol Pd(dppf)Cl₂ (0,037 g, 0,05 mmol), bis(pinacolato)diboron (0,305 g, 1,2 mmol) ve 20 mL kuru dioksan karışımı çözülmüş gazlar vakumla uzaklaştırılmıştır. Karışım azot atmosferinde 18 saat süreyle refluks edilmiştir. Reaksiyon bittiğinde etil asetat-su yardımı ile ekstraksiyon işlemi yapılmıştır. Su ile birkaç kez yıkandıktan sonra organik kısım ayrılarak susuz Na₂SO₄ ile kurutulmuş ve çözücü uzaklaştırılmıştır. Ham ürün kolon kromatografisi (SiO₂; hekzan:etil asetat (1:1)) ile saflaştırılarak istenen ürün (6) (0,365 g, % 85) turuncu -kahverengi katı olarak elde edilmiştir. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 8,04 (d, *J* = 7,4 Hz, 1H), 7,73 (d, *J* = 8,7 Hz, 1H), 7,26 (t, *J* = 7,6 Hz, 4H), 7,18 – 6,94 (m, 6H), 1,42 (s, 12H). Sentezlenen bileşiğin yapısı; ¹H NMR tekniğiyle aydınlatılarak ilgili spektrum EK 13'te verilmiştir.

3.5.7. 7-(7-bromo-9-propilakridin-2-il)-N,N-difenilbenzo[c][1,2,5]tiyadiazol-4-amin (7) bileşiğinin sentezi

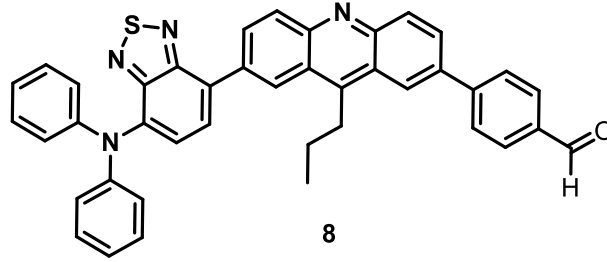


Şekil 3.10. 7-(7-bromo-9-propilakridin-2-il)-N,N-difenilbenzo[c][1,2,5]tiyadiazol-4-amin (7) bileşiği.

100 mL'lik bir balon içerisindeki, 2,7-dibromo-9-propilakridin (2) (0,758 g, 2,0 mmol), N,N-difenil-7-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioksoborolan-2-il)benzo[c][1,2,5]tiyadiazol-4-amin (6) (0,902 g, 2,10 mmol), % 5 mol Pd(PPh₃)₄ (0,116 g, 0,1 mmol),

K₂CO₃ (2,76 g, 20,0 mmol), 20 mL toluen, 10 mL THF ve 10 mL sudan oluşan karışımdaki çözülmüş gazlar vakumla uzaklaştırılmıştır. Tepkime karışımı 18 saat azot gazı atmosferi altında refluks edilmiştir. Reaksiyon tamamlanınca çözücü evaporatörde uzaklaştırılmıştır. Kalan kısım üzerine etil asetat-su ile ekstraksiyon işlemi yapılmıştır. Su ile birkaç kez yıkandıktan sonra organik kısım ayrılarak susuz Na₂SO₄ ile kurutulmuş ve çözücü uzaklaştırılmıştır. Ham ürün kolon kromatografisi (SiO₂; hekzan:etil asetat (5:1)) ile saflaştırılarak istenen ürün (7) (0,734 g, % 61) koyu turuncu-kırmızı katı olarak elde edilmiştir. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 9,00 (s, 1H), 8,41 (d, *J* = 2,0 Hz, 1H), 8,31 (s, 2H), 8,11 (d, *J* = 9,2 Hz, 1H), 7,80 (dd, *J* = 9,4, 1,8 Hz, 2H), 7,36 – 7,28 (m, 5H), 7,19 – 7,08 (m, 6H), 3,71 – 3,50 (m, 2H), 2,09 – 1,84 (m, 2H), 1,17 (t, *J* = 7,3 Hz, 3H). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 155,17, 151,69, 148,57, 147,84, 147,36, 146,70, 140,06, 134,93, 133,47, 132,40, 131,32, 130,75, 129,54, 129,32, 128,26, 126,75, 126,46, 125,48, 124,99, 124,64, 123,94, 123,27, 120,17, 29,99, 24,94, 14,96. LC-MS; m/z: C₃₄H₂₆BrN₄S⁺ [M+H]⁺ için hesaplanan 601,10616; bulunan: 601,10911. Sentezlenen bileşiğin yapısı; ¹H NMR, ¹³C NMR ve LC-MS teknikleriyle aydınlatılarak ilgili spektrumlar sırası ile; EK 14, EK 15 ve EK 16'da verilmiştir.

3.5.8. 4-(7-(7-(difenilamino)benzo[c][1,2,5]tiyadiazol-4-il)-9-propilakridin-2-il)benzaldehit (8) bileşiğinin sentezi



Şekil 3.11. 4-(7-(7-(difenilamino)benzo[c][1,2,5]tiyadiazol-4-il)-9-propilakridin-2-il)benzaldehit (8) bileşiği.

100 mL'lik bir balon içerisinde, 7-(7-bromo-9-propilakridin-2-il)-N,N-difenilbenzo[c][1,2,5]tiyadiazol-4-amin (7) (2,406 g, 4,0 mmol), K₂CO₃ (2,76 g, 20,0 mmol), (4-formilfenil)boronik asit (0,600 g, 4,0 mmol), % 5 mol Pd(PPh₃)₄ (0,232 g, 0,2 mmol), 25 mL toluen, 25 mL THF ve 10 mL sudan oluşan karışımdaki çözülmüş gazlar vakumla uzaklaştırılmıştır. Bu karışım 18 saat azot gazı atmosferi altında refluks edilmiştir. Reaksiyon bittiğinde çözücü evaporatörde uzaklaştırılmış ve kalan kısma etil asetat-su ile ekstraksiyon işlemi yapılmıştır. Su ile birkaç kez yıkandıktan

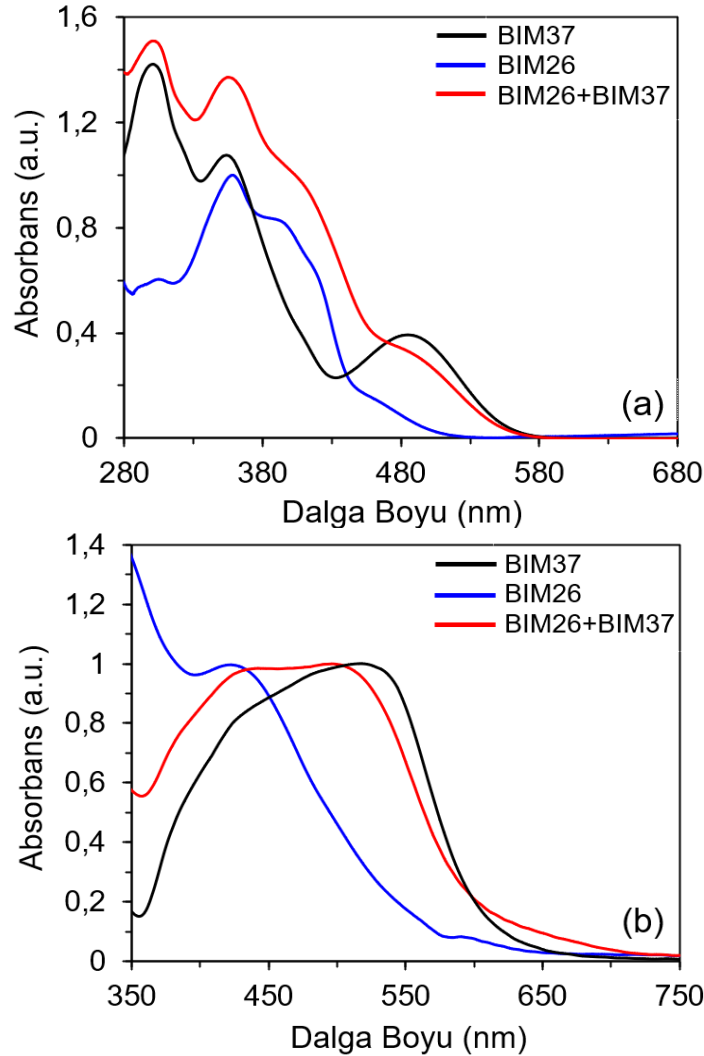
sonra organik kısım ayrılarak susuz Na₂SO₄ ile kurutulmuş ve çözücü uzaklaştırılmıştır. Ham ürün kolon kromatografisi (SiO₂; hekzan:DCM (3:1)) ile saflaştırılarak istenen ürün (**8**) (1,479 g, % 59) turuncu-kırmızı katı olarak elde edilmiştir. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 10,12 (s, 1H), 9,03 (s, 1H), 8,50 (s, 1H), 8,34 (d, *J* = 1,7 Hz, 2H), 8,06 (d, *J* = 8,3 Hz, 2H), 7,95 (d, *J* = 8,2 Hz, 1H), 7,82 (d, *J* = 7,8 Hz, 1H), 7,71 – 7,62 (m, 2H), 7,56 – 7,44 (m, 2H), 7,36 – 7,27 (m, 4H), 7,21 – 7,03 (m, 6H), 3,82 – 3,67 (m, 2H), 2,09 – 1,93 (m, 2H), 1,19 (t, *J* = 7,4 Hz, 3H). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 192,05, 155,21, 151,73, 148,79, 148,18, 147,85, 147,03, 140,01, 136,88, 135,68, 134,67, 132,49, 132,38, 132,25, 132,19, 132,16, 130,73, 130,69, 129,54, 129,28, 128,81, 128,65, 128,37, 128,29, 125,12, 124,63, 123,93, 123,35, 29,90, 25,09, 15,03. LC-MS; m/z: C₄₁H₃₁N₄O⁺ [M+H]⁺ için hesaplanan 627,22186; bulunan: 627,22397. Sentezlenen bileşiğin yapısı; ¹H NMR, ¹³C NMR ve LC-MS teknikleriyle aydınlatılarak ilgili spektrumlar sırası ile; EK 17, EK 18 ve EK 19’da verilmiştir.

3.5.9. 2-siyano-3-(4-(7-(7-(difenilamino)benzo[c][1,2,5]tiyadiazol-4-il)-9-propilakridin -2-il)fenil)akrilik asit, BIM37 bileşiğinin sentezi

4-(7-(7-(difenilamino)benzo[c][1,2,5]tiyadiazol-4-il)-9-propilakridin-2-il)benzaldehit (**8**) (0,627 g, 1,0 mmol), piperidinin (2-3 damla) ve siyanoasetik asit (0,255 g, 3,0 mmol) THF (5 mL)-asetonitril (10 mL) içerisindeki çözeltisi azot atmosferinde 12 saat reflux edilmiştir. Reaksiyon bittiğinde, karışım 20 mL 1,0 M HCl çözeltisi içerisine ilave edilerek 30 dakika karıştırılmıştır. Sonra etil asetat-su ile ekstraksiyon işlemi yapılarak su ile birkaç kez yıkanmış ve organik kısım ayrılıp susuz Na₂SO₄ ile kurutulup çözücü uzaklaştırılmıştır. Ham ürün kolon kromatografisi (SiO₂; DCM:metanol (10:1)) ile saflaştırılarak istenen ürün (**BIM37**) (0,62 g, % 89) kırmızı katı olarak elde edilmiştir. ¹H NMR (300 MHz, DMSO) δ 9,13 (s, 1H), 8,73 (s, 1H), 8,53 – 8,39 (m, 2H), 8,38 – 8,19 (m, 4H), 8,17 – 8,05 (m, 1H), 7,74 – 7,49 (m, 4H), 7,44 – 7,23 (m, 5H), 7,22 – 6,99 (m, 5H), 3,09 – 2,91 (m, 2H), 2,10 – 1,82 (m, 2H), 1,31 – 1,14 (m, 3H). FT-IR (cm⁻¹): 3500-2800 (Karboksilli asit O-H), 2954 (Aromatik C-H), 2926-2854 (Alifatik C-H), 2214 (C≡N), 1708 (C=O), 1589 (C=N), 151486 (C=C). LC-MS; m/z: C₄₄H₃₂N₅O₂S⁺ [M+H]⁺ için hesaplanan 694,22767; bulunan: 694,22999. Sentezlenen bileşiğin yapısı; FT-IR, ¹H NMR, ¹³C NMR ve LC-MS teknikleriyle aydınlatılarak ilgili spektrumlar sırası ile; EK 20, EK 21, EK 22 ve EK 23’te verilmiştir

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE SONUÇLAR

Şekil 4.1., akridin tabanlı D–A– π –A yapılu BIM37, daha önce rapor edilen akridin tabanlı D– π –A– π –A boyar madde olan BIM26 (Öztürk ve ark., 2024) ve bunların karışımının THF çözeltisi (hacimce 1:1) ile TiO₂ film üzerinde UV–Vis absorpsiyon spektrumlarını göstermektedir. Karşılık gelen fotofiziksel veriler Tablo 1'de listelenmiştir. Şekil 4.1'da gösterildiği gibi BIM37, moleküller arası yük transferi (ICT) bandı ve şekil 4.2'de gösterildiği üzere 485 nm'de $1,85 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ molar absorpsiyon katsayısı gösterir.



Şekil 4.1. BIM26 BIM37 ve bu iki bileşiğin ortak-duyarlaştırılmalarının (a) THF (b) TiO₂ üzerindeki, UV-vis absorpsiyon spektrumları.

Tablo 4.1. BIM37 boyasının fotofiziksel ve elektrokimyasal özellikleri.

Boya	λ_{\max} [nm] ^a (ϵ [$\times 10^4$ M ⁻¹ cm ⁻¹] ^a)	$\lambda_{\text{baş}}$ [nm] ^a	$\lambda_{\max}(\text{TiO}_2)$ [nm] ^b	E_{0-0} [eV] ^c	HOMO O [V] ^d	LUMO [V] ^e
BIM37	301 (4,11), 354 (3,10), 485 (1,15)	557	517	2,23	0,91	-1,32

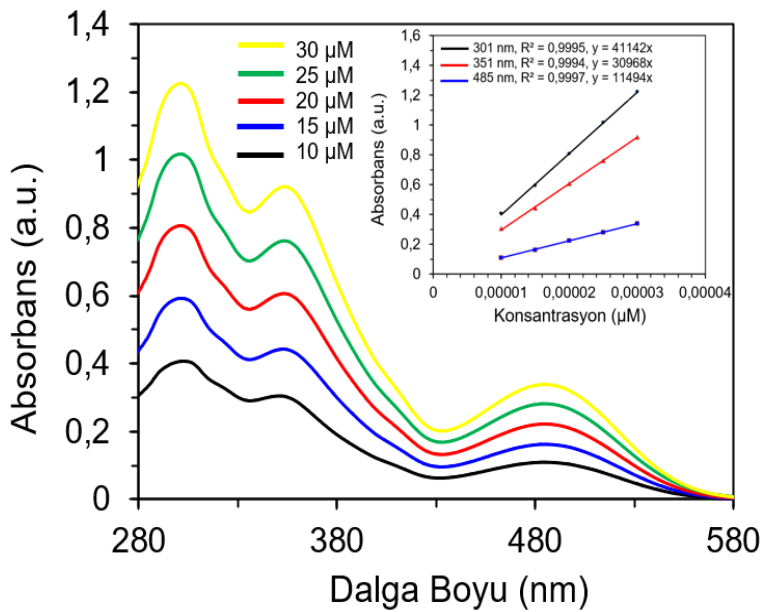
^a λ_{\max} : absorpsiyon dalga boyu maksimumu; ϵ : molar absorpsiyon katsayısı; $\lambda_{\text{baş}}$: absorpsiyon başlangıcı dalga boyu.

^b $\lambda_{\max}(\text{TiO}_2)$: TiO₂ filmi yüzeyindeki absorpsiyon maksimumunun dalga boyu.

^c E_{0-0} : $E_{0-0} = 1240/\lambda_{\text{baş}}$ denklemiyle hesaplanan bant aralığı.

^d HOMO (vs. NHE), boyanın DMSO çözücüsü içerisindeki oksidasyon potansiyelinden hesaplanmıştır.

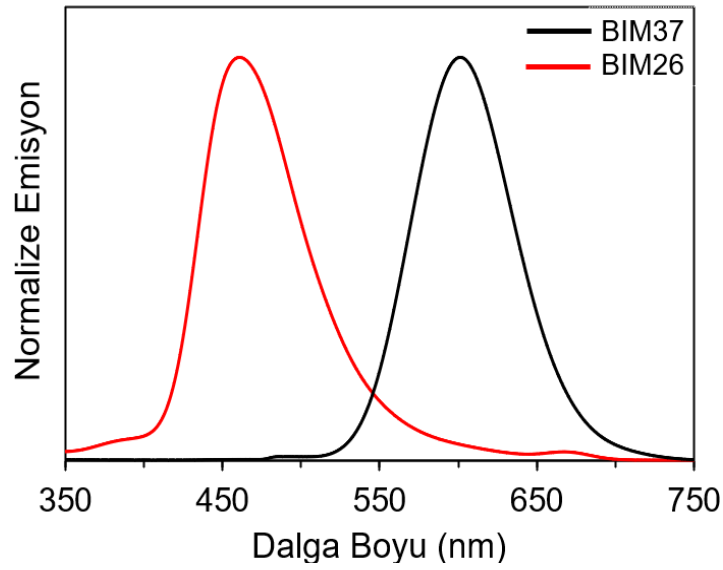
^e LUMO (vs. NHE), HOMO – E_{0-0} eşitliğinden hesaplanmıştır.



Şekil 4.2. Çeşitli konsantrasyonlarda THF içinde BIM37 boyasının absorpsiyon spektrumları. Grafik içerisindeki görsel konsantrasyona karşı absorpsiyon değerlerinin grafiklerini gösterir.

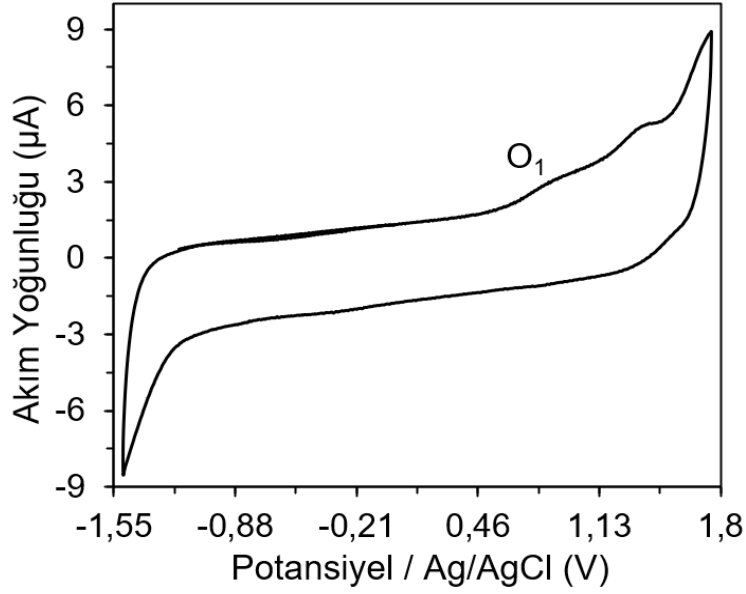
Buna ek olarak, BIM26 boyar maddesi öncelikle 320–450 nm aralığındaki ışığı absorplar. Bu boyaların emisyon spektrumları Şekil 4.3.'de gösterildiği gibi absorpsiyon özelliklerine benzer bir eğilim göstermektedir. Karşılaştırıldığında, benzotriazol içeren BIM26 ve benzotiyadiazol içeren BIM25 benzer absorpsiyon özelliklerine sahiptir (Öztürk ve ark., 2024). D– π –A– π –A boyalarının aksine, BIM37, donör ve akseptör grupları arasına benzotiyadiazol eklenerek oluşur ve belirgin bir şekilde kırmızıya kaymış absorpsiyon gösterir. Bu, boyar maddelerin fotofiziksel özelliklerinin moleküler mühendislikle kontrol edilebileceğini gösterir. Farklı absorpsiyon özelliklerini dikkate alarak, BIM37 ve BIM26'nın ortak duyarlaştırılması tamamlayıcı spektral özellik gösterir. Şekil 4.1.a'da gösterildiği gibi, BIM37+BIM26

karışımı, BIM26'ya göre daha geniş ve yoğun bantlar gösterir. BIM37, TiO₂ yüzeyine adsorbe olduğunda (Şekil 4.1.b), absorpsiyon spektrumu, THF çözeltilisine göre kırmızıya kayar ve genişler. Bu, TiO₂ yüzeyindeki boyanın J-tipi agregasyonu veya elektronik etkileşimleri ile ilişkilendirilebilir (Singh ve ark., 2012). BIM37+BIM26 boya birliktedir TiO₂ filmine adsorbe olduğunda, tek başına duyarlaştırılan boyalara göre çok daha geniş absorpsiyon spektrumu gözlemlenmiştir. Sonuçlar açık bir şekilde BIM37 ve BIM26'nın birlikte duyarlaştırılması ile pankromatik ışık hasadının başarılabilirliğini göstermektedir.



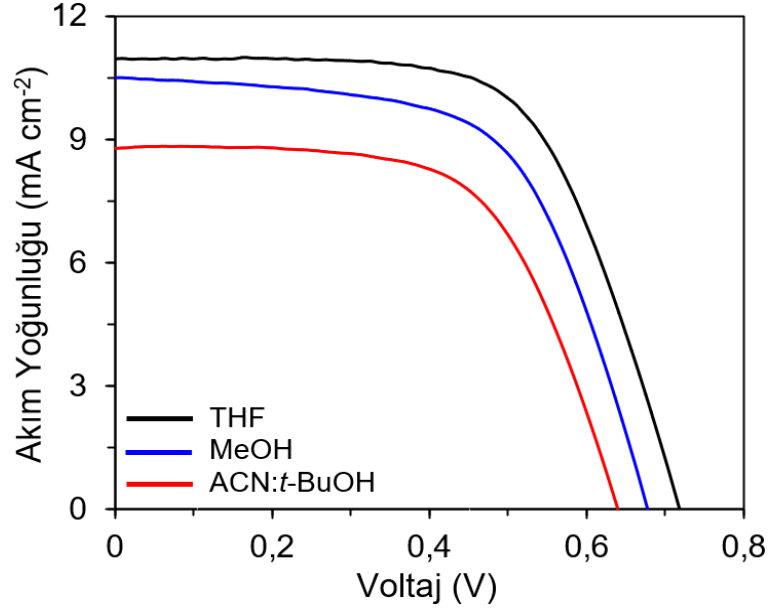
Şekil 4.3. BIM26 ve BIM37 boya birliktedir 10⁻⁵ M THF çözücüsünde normalize edilmiş emisyon spektrumları.

BIM37'nin redoks davranışı, elektron enjeksiyonu ve boya yenilenme süreçlerinin yeteneğini değerlendirmek için dönüşümlü voltametri kullanılarak ölçüldü. Tablo 1 ve şekil 4.4.'te gösterildiği üzere, boyanın ilk oksidasyon potansiyeli (0,91 V'ye karşı NHE), HOMO enerji seviyesine karşılık gelir ve Γ/I_3^- elektrolitin redoks potansiyelinden (0,4 V'ye karşı NHE) daha pozitifdir. LUMO enerji seviyesi (-1,32 V'ye karşı NHE), TiO₂'nin iletim bandından (-0,5 V'ye karşı NHE) daha negatiftir. Dolayısıyla, boyanın itici kuvvetleri, TiO₂'ye elektron enjeksiyonu ve elektrolit tarafından boya yenilenmesi için yeterlidir (Jin ve ark., 2012).



Şekil 4.4. 100 mV s^{-1} tarama hızında $0,1 \text{ M TBABF}_4$ içeren DMSO içerisindeki BIM37 boyasının dönüşümlü voltamogramı.

BDGH üretim koşullarında; çözücü denemesi, daldırma süresi ve TiO_2 pastası türleri, fotovoltaiik performansı iyileştirmek için optimize edildi. BIM37'nin fotovoltaiik performansı üzerinde çözücü tipinin etkisini anlamak için tetrahidrofuran (THF), metanol (MeOH) ve asetonitril: tert-butenol (hacimce 1:1) (ACN: t-BuOH) içeren BDGH'lerin fotoakım–voltaj (J–V) özellikleri ölçüldü (Şekil 4.5 ve Tablo 2). Ölçümlerin sonucunda THF bazlı BDGH en yüksek EDV'yi gösterdi, bu da THF'nin TiO_2 filmine boya adsorpsiyonu için uygun bir çözücü olduğunu gösterir. Bu, diğer çözücü sistemlerinde boya adsorpsiyonunun THF'den daha iyi olmaması ile açıklanabilir. Bildiğimiz gibi, MeOH ve t-BuOH gibi protik çözücülerdeki oksijen atomları arasındaki hidrojen bağları, boya adsorpsiyonunu TiO_2 üzerinde azaltır (Fang ve ark., 2021).



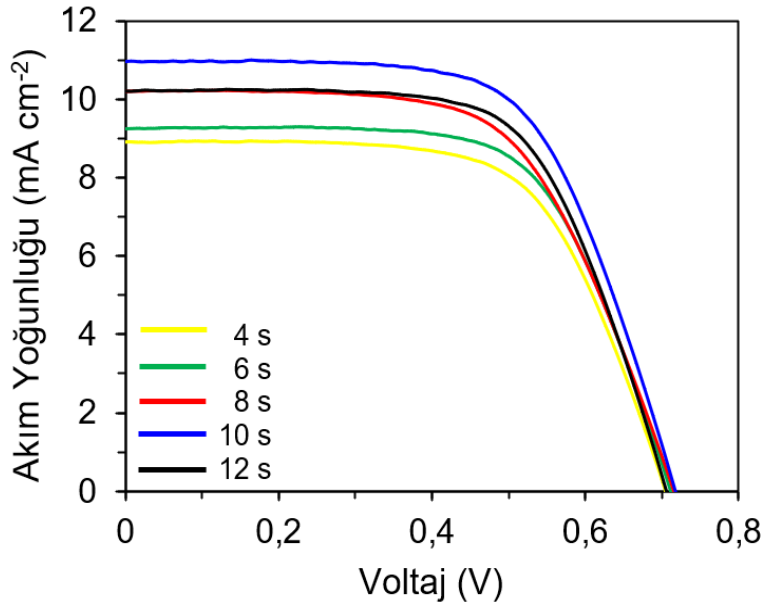
Şekil 4.5. Farklı çözücülerde 10 saat süreyle BIM37 boyasının akım-voltaj grafikleri.

Tablo 4.2. BDGH'lerin farklı çözücüler içerisindeki fotovoltaj parametreleri.

Boya	TiO ₂ türü	Çözücü	Adsorpsiyon süresi (saat)	J_{sc} (mA cm ⁻²)	V_{oc} (V)	FF	EDV (%)
BIM37	T/T ^a	THF	10	10,95	0,718	0,64	5,03
		MeOH		10,49	0,677	0,61	4,33
		ACN: <i>t</i> -BuOH		8,77	0,639	0,62	3,47

^a T/T: İki katı da transparan TiO₂ parçacıklı anot.

Daldırma süresinin etkisini incelemek için, TiO₂ fotoanotları THF'ye 4, 6, 8, 10 ve 12 saat daldırıldı. Şekil 4.6. ve Tablo 3'te gösterildiği gibi, en iyi verimlilik 10 saatlik daldırma süresi için elde edildi. 10 saatten sonra boya moleküllerinin agregasyona uğradığı söylenebilir.

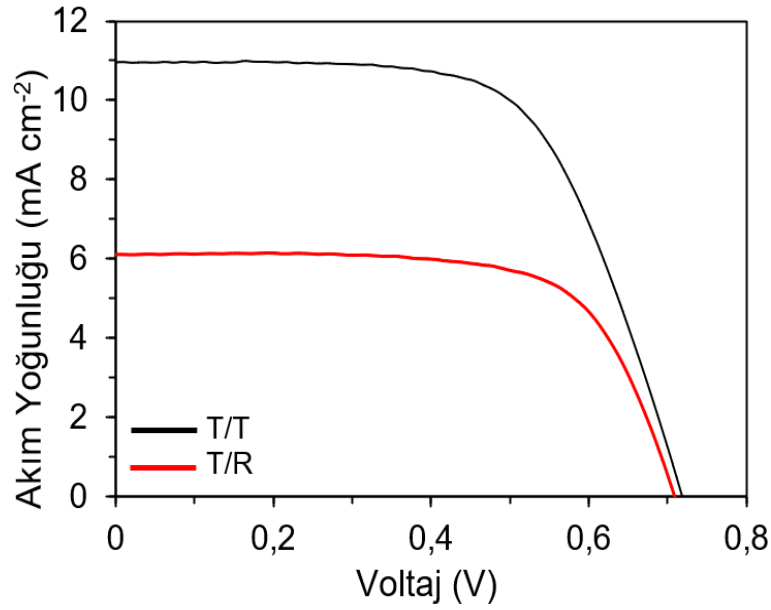


Şekil 4.6. Farklı daldırma süreleri için TSP/TSP titanya pastalı fotoanotlardan elde edilen BIM37 boyaalarının akım-voltaj grafikleri.

Tablo 4.3. Boyanın farklı adsorpsiyon süreleri için gerçekleştirilen fotovoltaiik ölçümleri.

Boya	TiO ₂ türü	Çözücü	Adsorpsiyon süresi (saat)	J_{sc} (mA cm ⁻²)	V_{oc} (V)	FF	EDV (%)
BIM37	T/T	THF	4	8,91	0,705	0,64	4,02
			6	9,24	0,711	0,65	4,27
			8	10,19	0,716	0,62	4,52
			10	10,95	0,718	0,64	5,03
			12	10,19	0,706	0,65	4,68

Şekil 4.7. ve Tablo 4.3., iki farklı TiO₂ pastası türü ile BDGH'lerin J–V eğrilerini gösterir. Nanopartikülleri içeren çift şeffaf katmanlı (T/T pasta) olan BDGH, en yüksek verimliliği (%5,03) göstermiştir ve büyük partikülleri içeren yansıtıcı katmanlı (T/R pasta) olan BDGH'yi %65 civarında geride bırakmıştır. Bu, T/T pastanın küçük parçacık boyutunun, T/R pastaya göre daha fazla boya molekülü absorbe etmesinden kaynaklanabilir (Arslan ve ark., 2023).



Şekil 4.7. TSP/TSP ve TSP/RSP TiO₂ fotoanotlarında duyarlaştırılmış BIM37 boyasının akım-voltaj grafikleri.

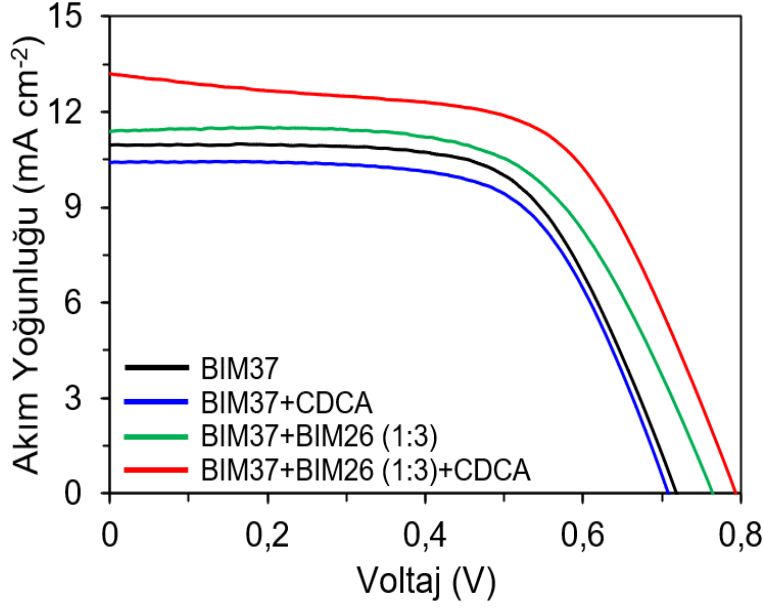
Tablo 4.4. BIM37 boyasının farklı TiO₂ anot türlerindeki fotovoltajik parametreleri.

Boya	TiO ₂ türü	Çözücü	Adsorpsiyon süresi (saat)	J_{sc} (mA cm ⁻²)	V_{oc} (V)	FF	EDV (%)
BIM37	T/T ^a	THF	10	10,95	0,718	0,64	5,03
	T/R ^b			6,10	0,708	0,69	2,98

^a T/T: İki katı da transparan TiO₂ parçacıklı anot.

^b T/R: Transparan kat/reflektif kat TiO₂ parçacıklı anot..

TiO₂ yüzeyindeki boya agregasyonunu değerlendirmek için, duyarlaştırmada kenodeoksikolik asit (CDCA) ortak-adsorban olarak kullanılmıştır. Şekil 4.8. ve Tablo 5'te gösterildiği gibi, 0,1 mM CDCA eklenerek EDV %5,03'ten %4,70'e hafifçe azalmıştır. Bu, TiO₂ yüzeyinde daha az agregasyon ve CDCA ile boya arasındaki yarışmalı adsorpsiyonu gösterebilir (Tejerina ve ark., 2016). Özellikle, BIM37'nin verimi (%5,03), önceki rapor edilen BIM25 (%3,76) ve BIM26 (%4,56) boyalarından (Öztürk ve ark., 2024) fazladır, bu da kırmızıya kaymış absorpsiyondan kaynaklanabilir (Duvva ve ark., 2019).



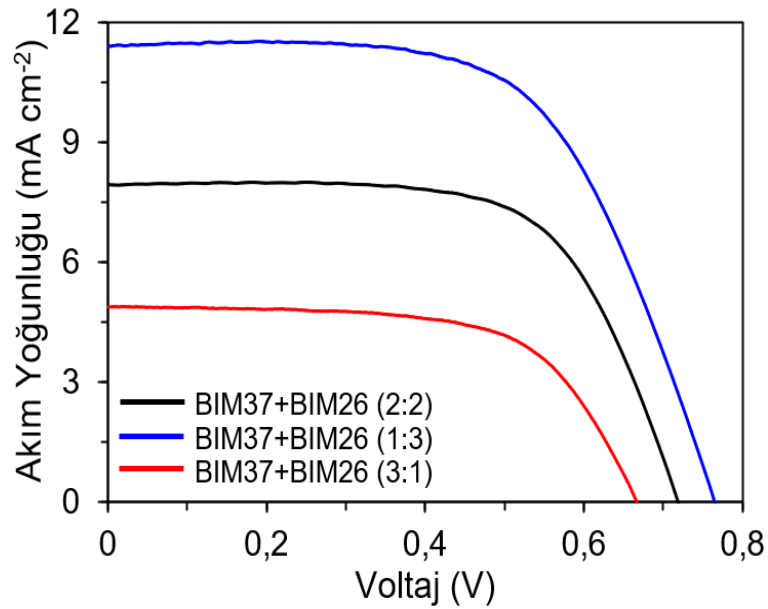
Şekil 4.8. BIM37 ve BIM37+BIM26 hücrelerinin 0,1 mM CDCA'lı ve CDCA'sız J-V eğrileri.

Tablo 4.5. Hücrelerin fotovoltaiik özellikleri.

Boya	J_{sc} (mA cm ⁻²)	V_{oc} (V)	FF	EDV (%)
BIM26 (Öztürk ve ark., 2024)	9,72	0,733	0,64	4,56
BIM26+CDCA (Öztürk ve ark., 2024)	11,24	0,781	0,63	5,53
BIM37	10,95	0,718	0,64	5,03
BIM37+CDCA	10,39	0,707	0,64	4,70
BIM37+BIM26 (1:3)	11,43	0,764	0,62	5,41
BIM37+BIM26 (1:3)+CDCA	13,22	0,794	0,60	6,30

Optimize edilmiş üretim koşulları altında, BDGH'lerin birlikte duyarlaştırılması için toplam 0,4 mM konsantrasyonda BIM37 ve BIM26'nın molar oranları 2:2, 1:3 ve 3:1 olan kokteyl çözeltileri kullanılmıştır (Pan ve ark., 2017). 1:3'lük orandaki sistem, BIM37+BIM26 (1:3) olarak etiketlenmiştir ve en iyi fotovoltaiik performansı sergilemiştir (Şekil 4.9 ve Tablo 6), bu da boyaların adsorpsiyon kinetiğindeki farklılıktan kaynaklanabilir (Kim ve ark., 2014). Sonuç olarak, BIM37+BIM26 (1:3) bazlı BDGH, hem J_{sc} hem de V_{oc} 'da iyileştirmeler göstererek artırılmış bir verim olan %5,41'i elde etti (Şekil 4.8. ve Tablo 5). Bu fotovoltaiik performans, tek başına duyarlaştırılan BDGH'lerden elde edilen performanslardan daha yüksektir. J_{sc} değerindeki iyileşme, TiO₂ yüzeyinde birlikte duyarlaştırılmış boyalar için en geniş ışık absorpsiyonunun olmasından kaynaklanmaktadır (Arslan, 2024). Geliştirilmiş V_{oc} , TiO₂ yüzeyinde istenmeyen elektron rekombinasyonunu bastırmak için birlikte

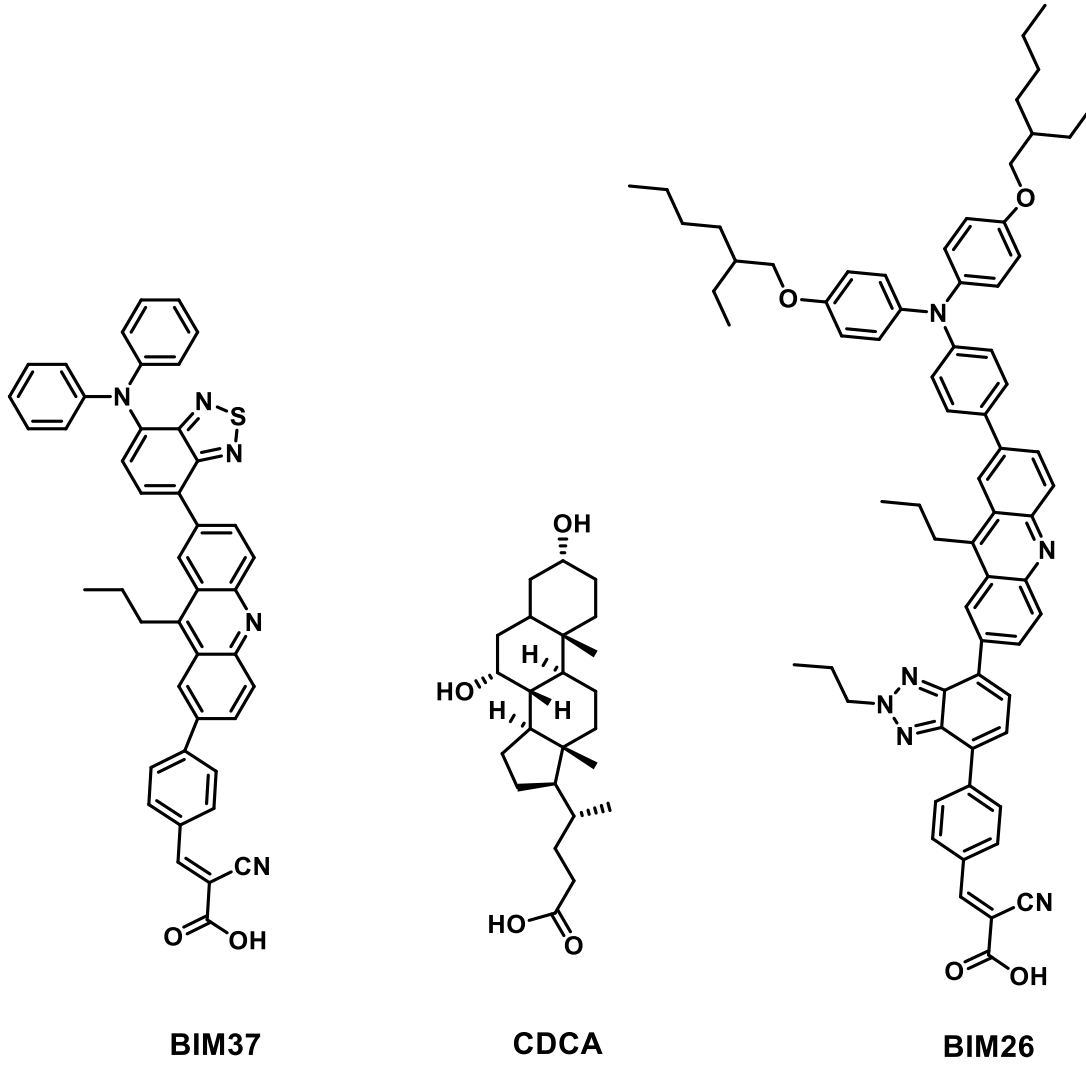
duyarlaştırılmış boyaların sıkı bir tabaka oluşturabileceği ortak duyarlaştırılmış boyalara atfedilebilir (Lan ve ark., 2012). Fotovoltaik performansı daha da iyileştirmek için, 1:3 sistemine yardımcı-adsorban olarak 0,1 mM CDCA eklenerek ortak duyarlaştırılmış BDGH’de üretildi. Bu yaklaşımla, BIM37+BIM26 (1:3)+CDCA bazlı BDGH, $13,22 \text{ mA cm}^{-2}$ J_{sc} ve $0,794 \text{ V}$ V_{oc} ile en yüksek EDV olan %6,30'a ulaştı (Şekil 4.8. ve Tablo 5). Bu sonuç, CDCA eklenerek boya agregasyonunun ve elektron rekombinasyonunun önlendiğini göstermektedir (Wei ve ark., 2014). BIM26+CDCA'ya (Öztürk ve ark., 2024) dayalı BDGH'ye göre EDV %14 arttı, bu da BIM37'nin BIM26 ile birlikte ortak-duyarlaştırıcı olarak kullanımının verimi arttırmak için etkili olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.9. BIM37 ve BIM36'nin ortak-duyarlaştırılma için oran optimizasyonunun J-V ölçümleri.

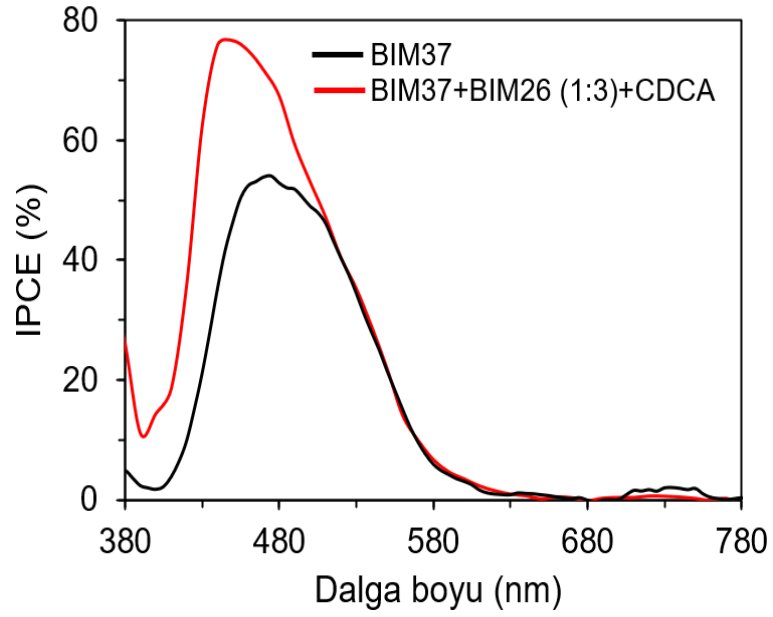
Tablo 4.6. BIM37 ve BIM26 boyalarının kokteyl çözeltisindeki molar oranlarının BDGH'lerde verimleri.

Boya	TiO ₂ türü	Çözücü	Daldırma süresi (s)	J_{sc} (mA cm ⁻²)	V_{oc} (V)	FF	EDV (%)
BIM37+BIM26 (2:2)				7,95	0,719	0,66	3,77
BIM37+BIM26 (1:3)	T/T	THF	10	11,43	0,764	0,62	5,41
BIM37+BIM26 (3:1)				4,90	0,667	0,64	2,09



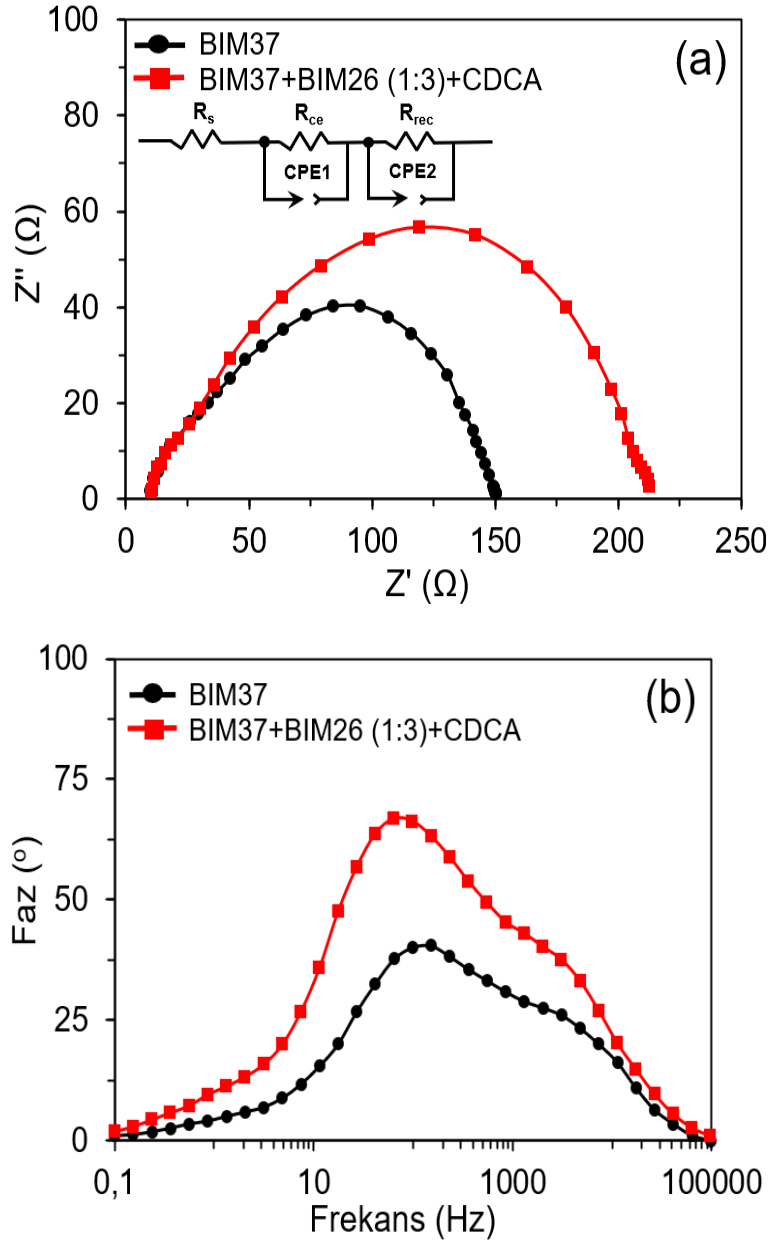
Şekil 4.10. BIM37, CDCA ve BIM26 moleküllerinin yapıları.

BDGH'lerin BIM37 ve BIM37+BIM26 (1:3)+CDCA'ya dayalı yük foton-akım dönüşüm verimliliği (IPCE) spektrumları Şekil 4.10'da verilmiştir. BIM37'nin maksimum IPCE yanıtı, 410 ila 580 nm aralığında %54'e ulaşırken, ortak-duyarlaştırılmış sistem, 390 ila 580 nm aralığında maksimum %76'lık bir IPCE değeri göstermiştir. Ortak duyarlaştırılmış sistemin geliştirilmiş ve daha geniş IPCE spektrumu, daha yüksek bir fotoakıma yol açar. Sonuçlar, tamamlayıcı absorpsiyon özelliklerine sahip boyaların ortak duyarlaştırılmasının BDGH'lerin ışık hasadı yeteneğini etkili bir şekilde artırabileceğini göstermektedir (Nyugen ve ark., 2012).

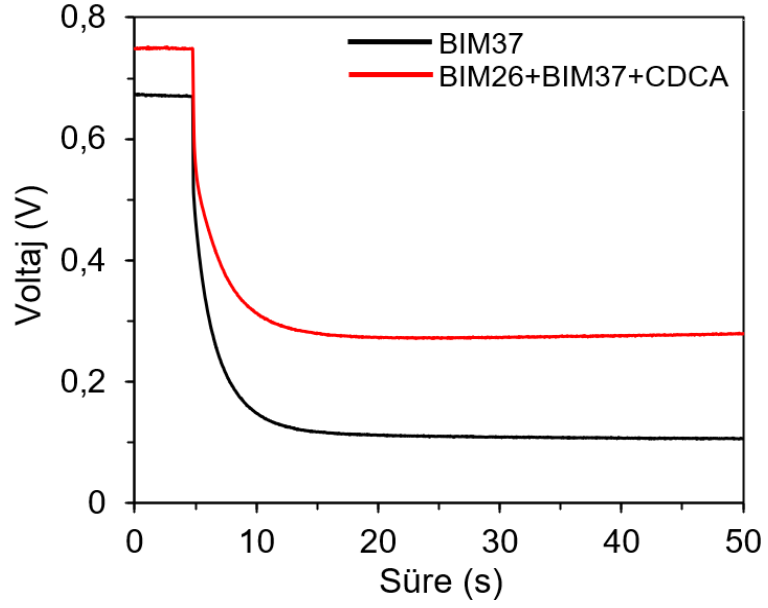


Şekil 4.11. BIM37 ve BIM37+BIM26 (1:3)+CDCA hücrelerinin IPCE grafikleri.

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS), BIM37 ve BIM37+BIM26 (1:3)+CDCA'ya dayalı BDGH'lerde karanlıkta elektron rekombinasyonunu analiz etmek için uygulandı. Nyquist grafiklerinde, daha büyük bir yarı çemberin yarıçapı, TiO_2 /boya/elektrolit arayüzündeki yük rekombinasyon direncine (R_{rec}) karşılık gelir (Şekil 4.11a). Görüldüğü gibi, R_{rec} , BIM37'ye kıyasla ortak-duyarlaştırılmış sistem için daha yüksektir (91Ω 'e karşı 59Ω). Bu değerler, V_{oc} değerlerinin eğilimi ile uyumludur. Elektron ömürleri, $1/2\pi f$ (f , Bode grafiklerindeki pik frekansdır) denklemi kullanılarak belirlenmiş, tek başına duyarlaştırılan ve ortak-duyarlaştırılmış BDGH'ler için sırasıyla 1,05 ve 2,48 ms olarak bulunmuştur (Şekil 4.11b). Buna ek olarak, elektron ömürleri V_{oc} eğilimi ile uyumludur. Sonuç olarak, enjekte edilen elektronlar ile elektrolit arasındaki elektron rekombinasyonu ortak-duyarlaştırma ile önlenerek BDGH'lerin fotogerilimini artırılabilir. (Luo ve ark., 2016).



Şekil 4.12. BIM37 ve BIM37+BIM26(1:3)+CDCA için Nyquist (a) ve Bode (b) grafikleri.

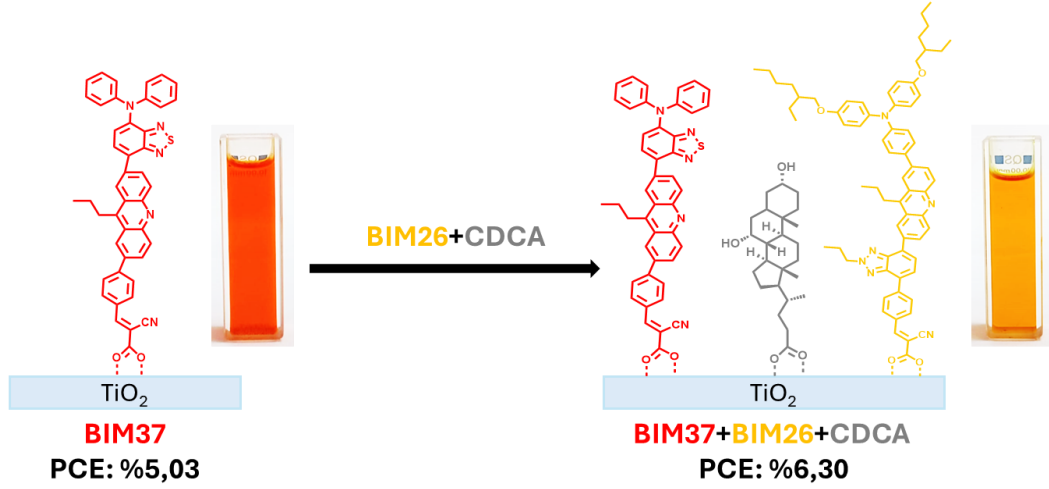


Şekil 4.13. BIM37 ve BIM37+BIM26(1:3)+CDCA için OCVD eğrileri.

Açık devre voltaj düşüşü (OCVD) ölçümleri, BDGH'lerin elektron rekombinasyon kinetiğini daha ayrıntılı incelemek amacıyla gerçekleştirildi. Şekil 4.13'de gösterildiği üzere, BIM37+BIM26 (1:3)+CDCA'nın düşüş hızı, BIM37'ye göre daha yavaş bulundu. Sonuçlar, ortak duyarlaştırılmış BDGH'nin elektron rekombinasyonunu baskılamadaki güçlü yeteneğini doğrulamaktadır.

5.TARTIŞMA VE SONUÇ

Özetle, akrinin π -köprüsü ve bir benzotiyadiazol yardımcı akseptör içeren bir D–A– π –A boyası olan BIM37 sentezlendi ve BDGH'lerde duyarlaştırıcı ve ortak-duyarlaştırıcı olarak uygulandı. BIM37, başka bir akrinin bazlı boya olan BIM26'dan daha geniş bir absorpsiyon spektrumu göstermektedir. BIM37, BIM26 ve CDCA ile bir kokteyl çözeltisi olarak ortak-duyarlaştırıldığında elde edilen BDGH, tek başına duyarlaştırılanlara kıyasla önemli ölçüde geliştirilmiş bir verimlilik sergiledi (BIM37 boyasının BIM26 boyası ile ortak duyarlaştırılması için %6,30, BIM37 boyasının tek başına duyarlaştırılması için %5,03). Ortak duyarlaştırılmış BDGH'nin geliştirilmiş performansı, boyaların spektral tamamlayıcılığı ve kompakt absorpsiyonu ile ilişkilidir. Bu çalışma, verimli ortak duyarlaştırılmış BDGH'lerin geliştirilmesi için organik boyaların moleküler tasarımına değerli bir içgörü sağlamaktadır.



Şekil 5.1. BIM37 ve BIM26 boyalarının CDCA ile birlikte TiO₂ üzerinde ortak-duyarlaştırılmış dizilimi.

KAYNAKLAR

- Alim, M. A., Repon, M. R., Islam, T., Mishfa, K. F., Jalil, M. A., Aljabri, M. D., & Rahman, M. M. (2022). Mapping the Progress in Natural Dye-Sensitized Solar Cells: Materials, Parameters and Durability. *ChemistrySelect*, 7(23), e202201557. <https://doi.org/10.1002/slct.202201557>
- Arslan, B. S., Arkan, B., Gezgin, M., Derin, Y., Avcı, D., Tutar, A., ... & 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. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2020.112936>
- Arslan, B. S., Öztürk, N., Gezgin, M., Sevindik, S., Yılan, D., Kumbasar, R. A., ... & 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. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2023.142523>
- Arslan, B. S. (2024). Effect of electron donor groups on the performance of benzothiadiazole dyes with simple structures for dye-sensitized solar cells. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 449, 115392. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2023.115392>
- Aslam, A., Mehmood, U., Arshad, M. H., Ishfaq, A., Zaheer, J., Khan, A. U. H., & Sufyan, M. (2020). Dye-sensitized solar cells (DSSCs) as a potential photovoltaic technology for the self-powered internet of things (IoTs) applications. *Solar Energy*, 207, 874-892. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2020.07.029>
- Bera, S., Sengupta, D., Roy, S., & Mukherjee, K. (2021). Research into dye-sensitized solar cells: a review highlighting progress in India. *Journal of Physics: Energy*, 3(3), 032013. <https://doi.org/10.1088/2515-7655/abff6c>
- Bhatt, P., Pandey, K., Yadav, P., Tripathi, B., & Kumar, M. (2016). Impedance spectroscopic investigation of the degraded dye-sensitized solar cell due to ageing. *International Journal of Photoenergy*, 2016(1), 8523150. <https://doi.org/10.1155/2016/8523150>
- Bouzineb, Y., Slimi, A., Raftani, M., Fitri, A., Benjelloun, A. T., Benzakour, M., ... & Bouachrine, M. (2020). Theoretical study of organic sensitizers based on 2, 6-diphenyl-4H-pyranylidene/1, 3, 4-oxadiazole for dye-sensitized solar cells. *Journal of Molecular Modeling*, 26, 1-12. <https://doi.org/10.1007/s00894-020-04611-1>
- Cao, Y., Liu, Y., Zakeeruddin, S. M., Hagfeldt, A., & Grätzel, M. Direct Contact of Selective Charge Extraction Layers Enables High-Efficiency Molecular Photovoltaics, *Joule*. 2 (2018) 1108–1117. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2018.03.017>

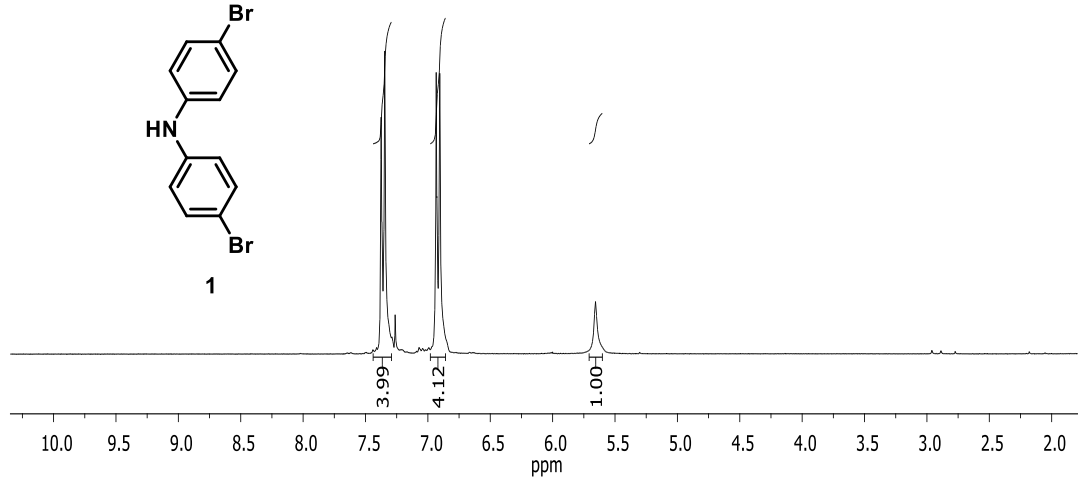
- Castillo-Robles, J. A., Rocha-Rangel, E., Ramírez-de-León, J. A., Caballero-Rico, F. C., & Armendáriz-Mireles, E. N. (2021). Advances on dye-sensitized solar cells (DSSCs) nanostructures and natural colorants: A review. *Journal of Composites Science*, 5(11), 288. <https://doi.org/10.3390/jcs5110288>
- Conradie, J. (2024). Effective dyes for DSSCs—important experimental and calculated parameters. *Energy Nexus*, 100282. <https://doi.org/10.1016/j.nexus.2024.100282>
- Çelik, G. G., Tunç, G., Lafzi, F., Saracoglu, N., Arslan, B. S., Nebioğlu, M., ... & Gürek, A. G. (2023). Influence of spacer and donor groups as tetraphenylethylene or triphenylamine in asymmetric zinc phthalocyanine dyes for dye-sensitized solar cells. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 444, 114962. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2023.114962>
- Devadiga, D., Selvakumar, M., Shetty, P., & Santosh, M. S. (2021). Recent progress in dye sensitized solar cell materials and photo-supercapacitors: A review. *Journal of Power Sources*, 493, 229698. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2021.229698>
- Fang, H., Ma, J., Wilhelm, M. J., DeLacy, B. G., & Dai, H. L. (2021). Influence of Solvent on Dye-Sensitized Solar Cell Efficiency: What is so Special About Acetonitrile?. *Particle & Particle Systems Characterization*, 38(5), 2000220. <https://doi.org/10.1002/ppsc.202000220>
- Gratzel, M., & O'Regan, B. (1991). A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. *Nature*, 353(6346), 737-740. <https://doi.org/10.1038/353737a0>
- Golshan, M., Osfouri, S., Azin, R., Jalali, T., & Moheimani, N. R. (2021). Co-sensitization of natural and low-cost dyes for efficient panchromatic light-harvesting using dye-sensitized solar cells. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 417, 113345. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2021.113345>
- Goni, L. K., Jafar Mazumder, M. A., Tripathy, D. B., & Quraishi, M. A. (2022). Acridine and its derivatives: synthesis, biological, and anticorrosion properties. *Materials*, 15(21), 7560. <https://doi.org/10.3390/ma15217560>
- Jin, L., Shi, S., Zhao, C., Yu, X., Lu, J., Wang, Q., & Wei, Y. (2021). Y-shaped organic dyes with D₂- π -A configuration as efficient co-sensitizers for ruthenium-based dye sensitized solar cells. *Journal of Power Sources*, 481, 228952. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228952>
- Joseph, I., Louis, H., Unimuke, T. O., Etim, I. S., Orosun, M. M., & Odey, J. (2020). An overview of the operational principles, light harvesting and trapping technologies, and recent advances of the dye sensitized solar cells. *Applied Solar Energy*, 56, 334-363. <https://doi.org/10.3103/S0003701X20050072>
- Katono, M., Wielopolski, M., Marszalek, M., Bessho, T., Moser, J. E., Humphry-Baker, R., ... & Grätzel, M. (2014). Effect of extended π -conjugation of the donor structure of organic D-A- π -A dyes on the photovoltaic performance of dye-Sensitized solar cells. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(30), 16486-16493. <https://doi.org/10.1021/jp411504p>

- Karthick, S. N., Hemalatha, K. V., Balasingam, S. K., Manik Clinton, F., Akshaya, S., & Kim, H. J. (2019). Dye-sensitized solar cells: history, components, configuration, and working principle. *Interfacial Engineering in Functional Materials for Dye-Sensitized Solar Cells*, 1-16. <https://doi.org/10.1002/9781119557401.ch1>
- Kim, Y. R., Yang, H. S., Ahn, K. S., Kim, J. H., & Han, Y. S. (2014). Enhanced performance of dye co-sensitized solar cells by panchromatic light harvesting. *Journal of the Korean Physical Society*, 64, 904-909. <https://doi.org/10.3938/jkps.64.904>
- Lan, C. M., Wu, H. P., Pan, T. Y., Chang, C. W., Chao, W. S., Chen, C. T., ... & Diao, E. W. G. (2012). Enhanced photovoltaic performance with co-sensitization of porphyrin and an organic dye in dye-sensitized solar cells. *Energy & Environmental Science*, 5(4), 6460-6464. <https://doi.org/10.1039/C2EE21104A>
- Lee, C. P., Lin, R. Y. Y., Lin, L. Y., Li, C. T., Chu, T. C., Sun, S. S., ... & Ho, K. C. (2015). Recent progress in organic sensitizers for dye-sensitized solar cells. *RSC Advances*, 5(30), 23810-23825. <https://doi.org/10.1039/C4RA16493H>
- Luo, J., Wan, Z., Jia, C., Wang, Y., & Wu, X. (2016). A co-sensitized approach to efficiently fill the absorption valley, avoid dye aggregation and reduce the charge recombination. *Electrochimica Acta*, 215, 506-514. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.08.072>
- Manthou, V. S., Pefkianakis, E. K., Falaras, P., & Vougioukalakis, G. C. (2015). Co-Adsorbents: A Key Component in Efficient and Robust Dye-Sensitized Solar Cells. *ChemSusChem*, 8(4), 588-599. <https://doi.org/10.1002/cssc.201403211>
- Mrinalini, M., Islavath, N., Prasanthkumar, S., & Giribabu, L. (2019). Stipulating low production cost solar cells all set to retail...!. *The Chemical Record*, 19(2-3), 661-674. <https://doi.org/10.1002/tcr.201800106>
- Nalzala Thomas, M. R., Kanniyambatti Lourdusamy, V. J., Dhandayuthapani, A. A., & Jayakumar, V. (2021). Non-metallic organic dyes as photosensitizers for dye-sensitized solar cells: a review. *Environmental Science and Pollution Research*, 28(23), 28911-28925. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-13751-7>
- Nguyen, L. H., Mulmudi, H. K., Sabba, D., Kulkarni, S. A., Batabyal, S. K., Nonomura, K., ... & Mhaisalkar, S. G. (2012). A selective co-sensitization approach to increase photon conversion efficiency and electron lifetime in dye-sensitized solar cells. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14(47), 16182-16186. <https://doi.org/10.1039/C2CP42959D>
- Omar, A., Ali, M. S., & Abd Rahim, N. (2020). Electron transport properties analysis of titanium dioxide dye-sensitized solar cells (TiO₂-DSSCs) based natural dyes using electrochemical impedance spectroscopy concept: A review. *Solar Energy*, 207, 1088-1121. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2020.07.028>
- Öztürk, N., Bekmez, M. G., Arslan, B. S., Bulut, E., Avcı, D., Şişman, İ., & Nebioğlu, M. (2024). Acridine-based metal-free organic dyes with various auxiliary acceptors for dye-sensitized solar cells. *Dyes and Pigments*, 112061. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2024.112061>

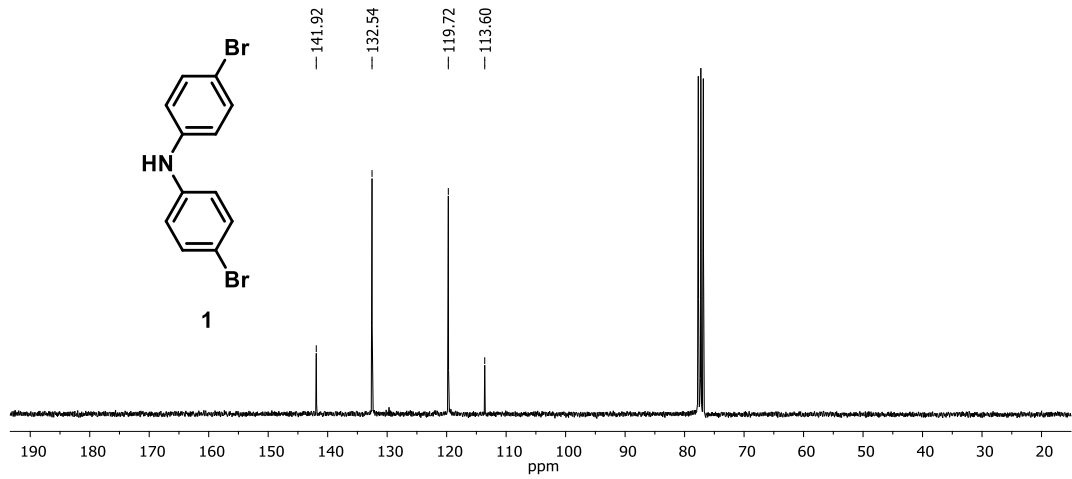
- Pan, J., Song, H., Lian, C., Liu, H., & Xie, Y. (2017). Cocktail co-sensitization of porphyrin dyes with additional donors and acceptors for developing efficient dye-sensitized solar cells. *Dyes and Pigments*, 140, 36-46. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2017.01.027>
- Pazoki, M., Cappel, U. B., Johansson, E. M., Hagfeldt, A., & Boschloo, G. (2017). Characterization techniques for dye-sensitized solar cells. *Energy & Environmental Science*, 10(3), 672-709. <https://doi.org/10.1039/C6EE02732F>
- Pramananda, V., Fityay, T. A. H., & Misran, E. (2021, March). Anthocyanin as natural dye in DSSC fabrication: A review. In *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* (Vol. 1122, No. 1, p. 012104). IOP Publishing. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/1122/1/012104>
- Ren, Y., Zhang, D., Suo, J., Cao, Y., Eickemeyer, F. T., Vlachopoulos, N., ... & Grätzel, M. (2023). Hydroxamic acid pre-adsorption raises the efficiency of cosensitized solar cells. *Nature*, 613(7942), 60-65. <https://doi.org/10.1038/s41586-022-05460-z>
- Salerno, G., Cecconi, B., Bettucci, O., Monai, M., Zani, L., Franchi, D., ... & Abbotto, A. (2023). Enhanced Long-Term Stability of a Photosensitizer with a Hydroxamic Acid Anchor in Dye-Sensitized Photocatalytic Hydrogen Generation. *European Journal of Organic Chemistry*, 26(45), e202300924. <https://doi.org/10.1002/ejoc.202300924>
- Sen, A., Putra, M. H., Biswas, A. K., Behera, A. K., & Groß, A. (2023). Insight on the choice of sensitizers/dyes for dye sensitized solar cells: A review. *Dyes and Pigments*, 213, 111087. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2023.111087>
- Seo, K. D., Choi, I. T., & Kim, H. K. (2015). Organic dyes with well-defined structures for highly efficient dye-sensitized solar cells based on a cobalt electrolyte. *Chemistry—A European Journal*, 21(42), 14804-14811. <https://doi.org/10.1002/chem.201502289>
- Sevindik, S., Gezgin, M., Öztürk, 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, 111476. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2023.111476>
- Singh, S. P., Roy, M. S., Thomas, A., Bhanuprakash, K., & Sharma, G. D. (2012). Effect of linker used in D–A– π –A metal free dyes with different π -spacers for dye sensitized solar cells. *Organic Electronics*, 13(12), 3108-3117. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2012.05.013>
- Tejerina, L., Martínez-Díaz, M. V., Nazeeruddin, M. K., & Torres, T. (2016). The Influence of Substituent Orientation on the Photovoltaic Performance of Phthalocyanine-Sensitized Solar Cells. *Chemistry—A European Journal*, 22(13), 4369-4373. <https://doi.org/10.1002/chem.201600166>
- Tercan, M., & Dayan, O. (2020). Investigation of the effect of alkyl substitution on DSSC efficiency of Ru (II) complexes bearing tridentate benzimidazole ligands. *Inorganic and Nano-Metal Chemistry*, 50(7), 545-554. <https://doi.org/10.1080/24701556.2020.1720732>

- Thomas, S., Deepak, T. G., Anjusree, G. S., Arun, T. A., Nair, S. V., & Nair, A. S. (2014). A review on counter electrode materials in dye-sensitized solar cells. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(13), 4474-4490. <https://doi.org/10.1039/C3TA13374E>
- Tsai, M. C., Wang, C. L., Chang, C. W., Hsu, C. W., Hsiao, Y. H., Liu, C. L., ... & Lin, C. Y. (2018). A large, ultra-black, efficient and cost-effective dye-sensitized solar module approaching 12% overall efficiency under 1000 lux indoor light. *Journal of Materials Chemistry A*, 6(5), 1995-2003. <https://doi.org/10.1039/C7TA09322E>
- Wei, Y., Wu, Z., An, Z., Chen, X., Chen, P., & Liu, Q. (2014). Highly Efficient Dye-sensitized Solar Cells by Co-sensitization of Organic Dyes and Co-adsorbent Chenodeoxycholic Acid. *Chinese Journal of Chemistry*, 32(6), 474-478. <https://doi.org/10.1002/cjoc.201400190>
- Yahya, M., Bouziani, A., Ocak, C., Seferoğlu, Z., & Sillanpää, M. (2021). Organic/metal-organic photosensitizers for dye-sensitized solar cells (DSSC): Recent developments, new trends, and future perceptions. *Dyes and Pigments*, 192, 109227. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2021.109227>
- Zeng, K., Tong, Z., Ma, L., Zhu, W. H., Wu, W., & Xie, Y. (2020). Molecular engineering strategies for fabricating efficient porphyrin-based dye-sensitized solar cells. *Energy & Environmental Science*, 13(6), 1617-1657. <https://doi.org/10.1039/C9EE04200H>
- Zhou, H., Ji, J. M., & Kim, H. K. (2021). Porphyrin sensitizers with acceptor structural engineering for dye-sensitized solar cells. *Dyes and Pigments*, 187, 109082. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2020.109082>

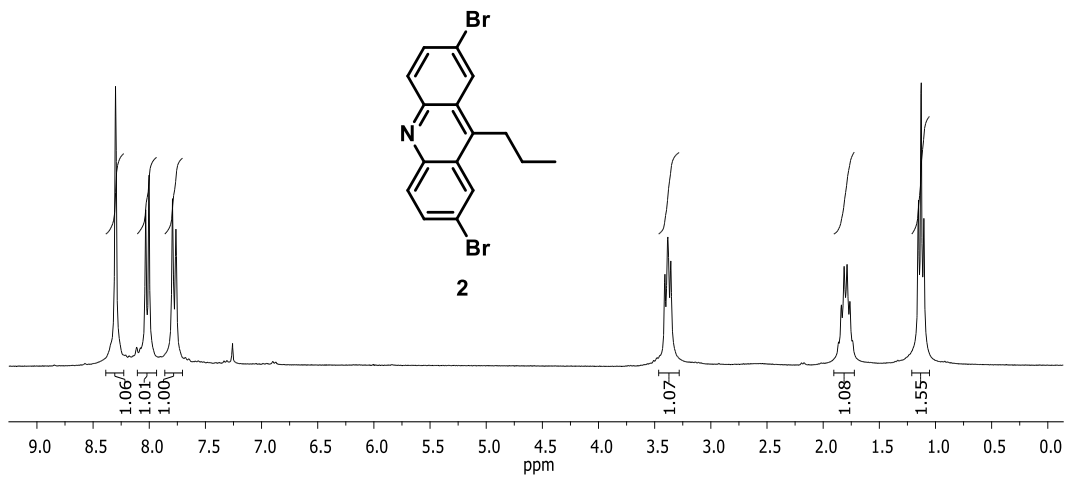
EKLER



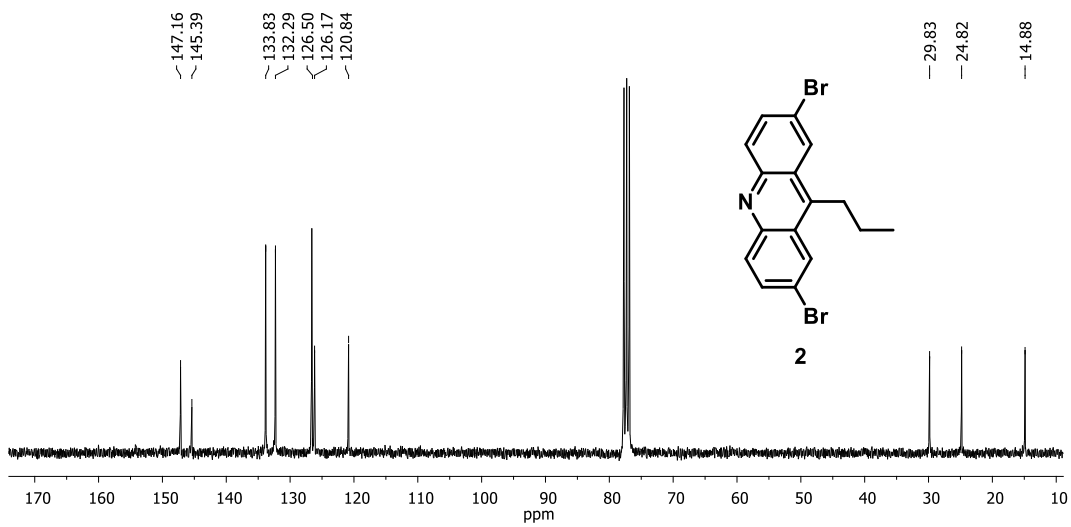
EK 1: 1 numaralı bileşiğin ¹H NMR spektrumu (300 MHz, CDCl₃).



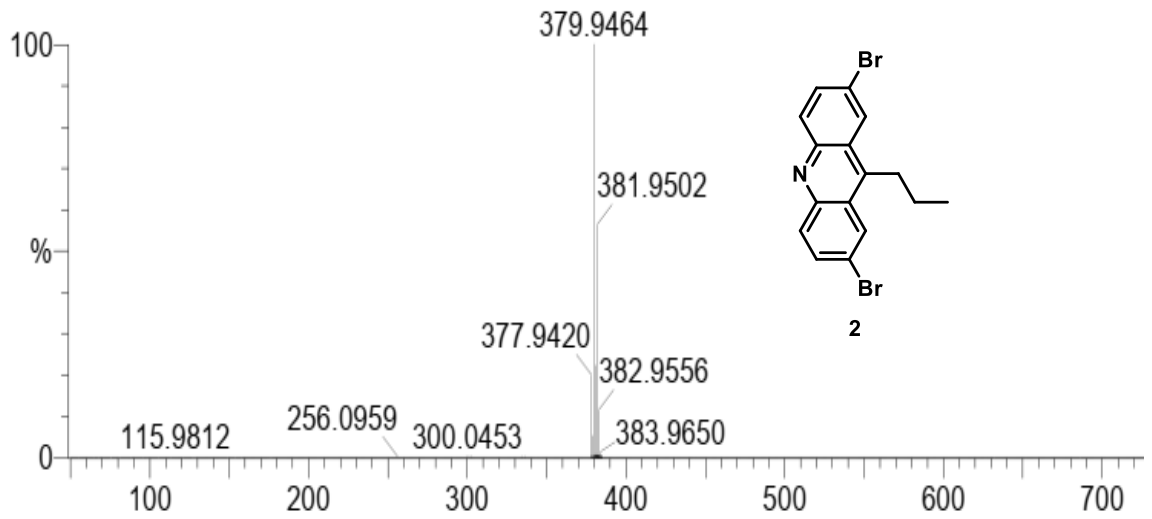
EK 2: 1 numaralı bileşiğin ¹³C NMR spektrumu (75 MHz, CDCl₃).



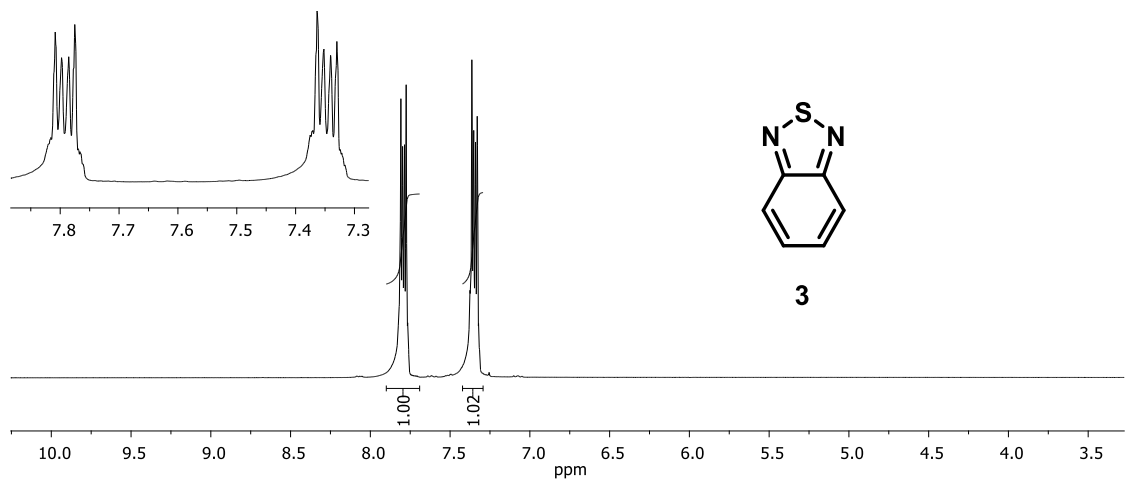
EK 3: 2 numaralı bileşiğin $^1\text{H NMR}$ spektrumu (300 MHz, CDCl_3).



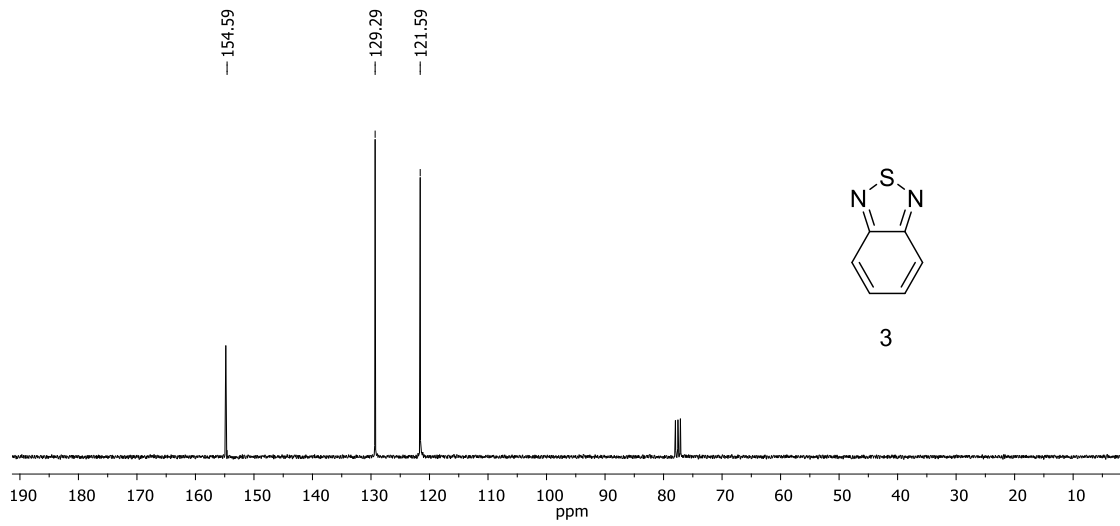
EK 4: 2 numaralı bileşiğin $^{13}\text{C NMR}$ spektrumu (75 MHz, CDCl_3).



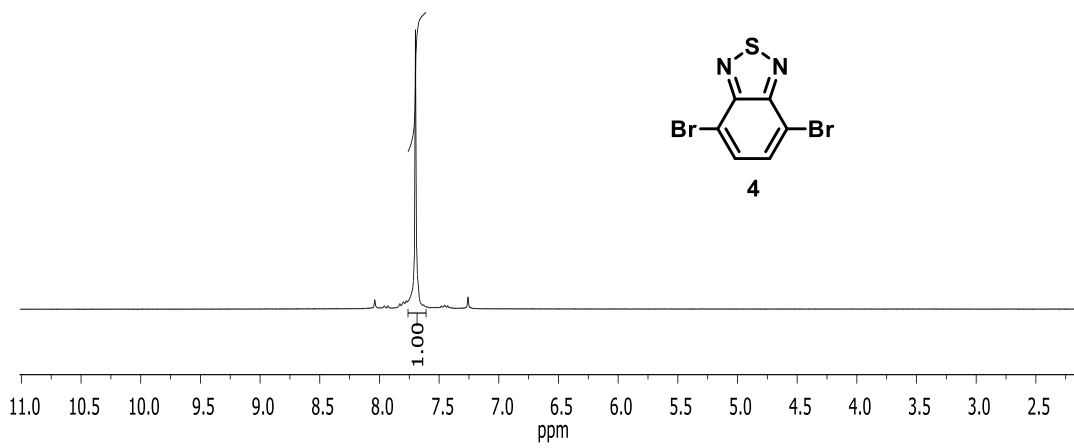
EK 5: 2 numaralı bileşiğin HRMS spektrumu.



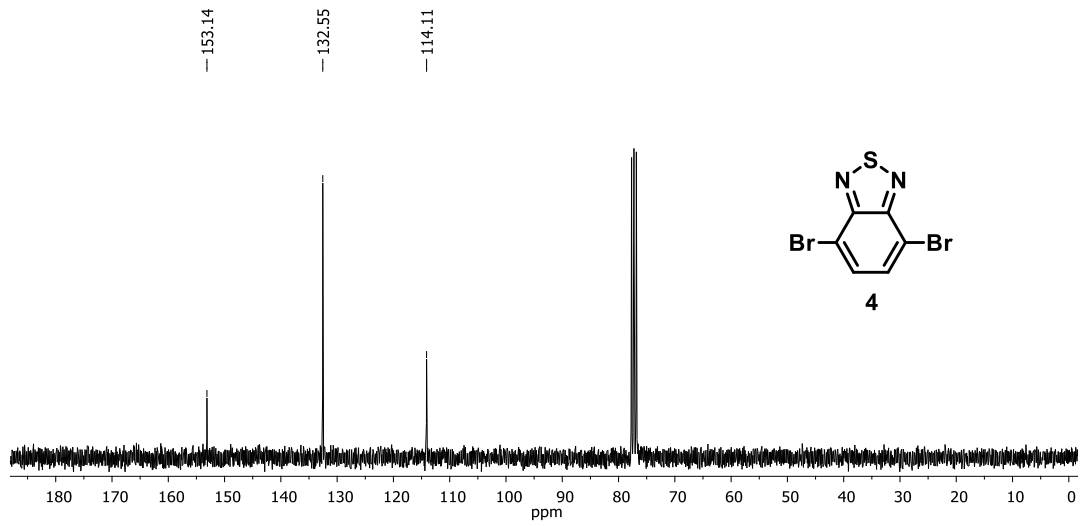
EK 6: 3 numaralı bileşiğin ¹H NMR spektrumu (300 MHz, CDCl₃).



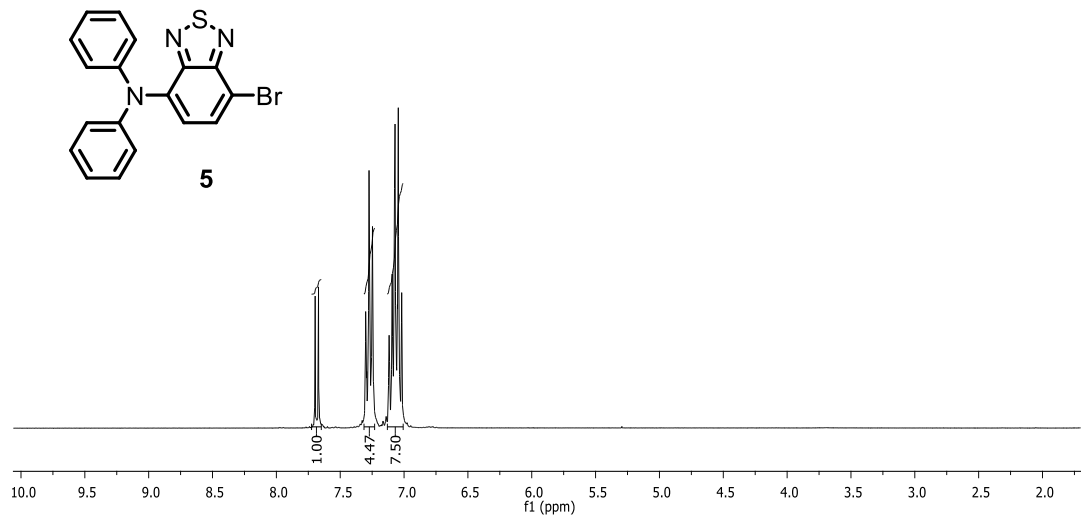
EK 7: 3 numaralı bileşiğin ^{13}C NMR spektrumu (75 MHz, CDCl_3).



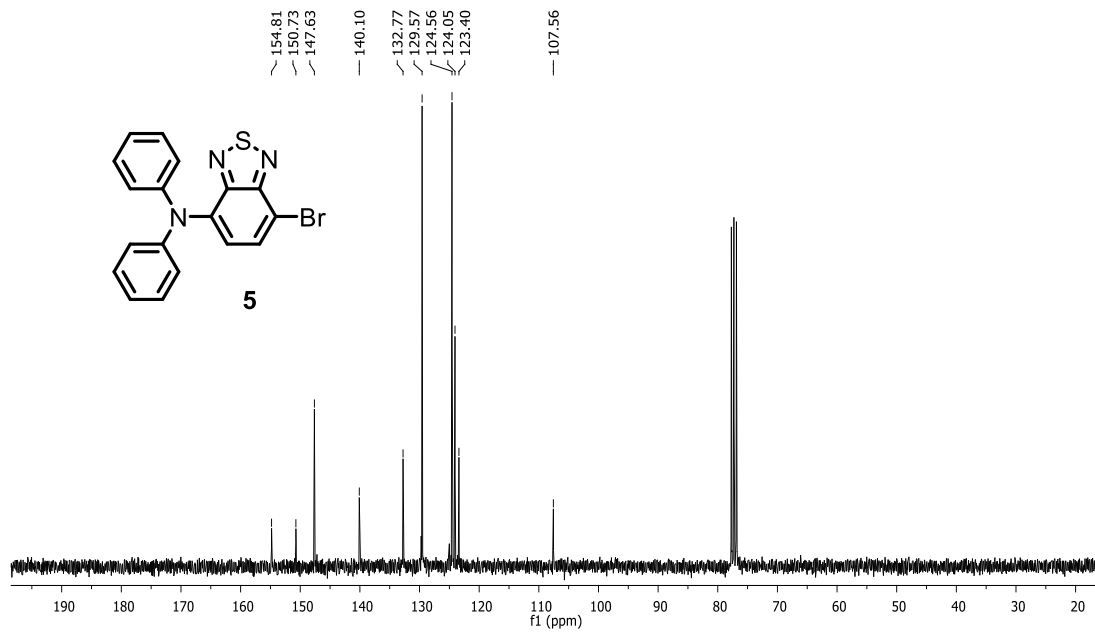
EK 8: 4 numaralı bileşiğin ^1H NMR spektrumu (300 MHz, CDCl_3).



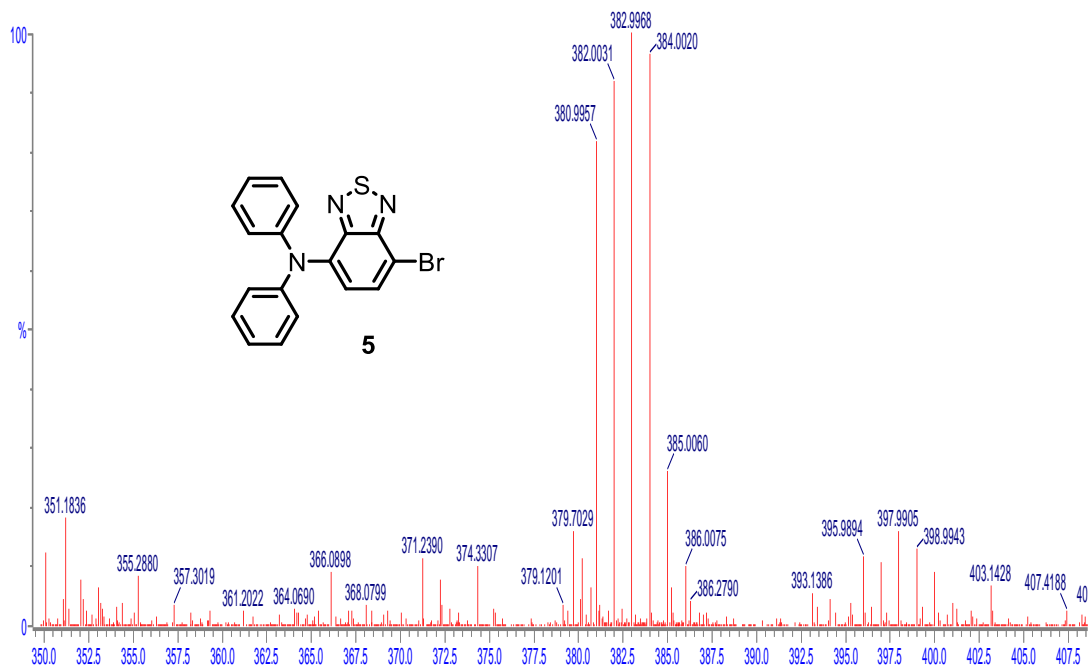
EK 9: 4 numaralı bileşiğin ^{13}C NMR spektrumu (75 MHz, CDCl_3).



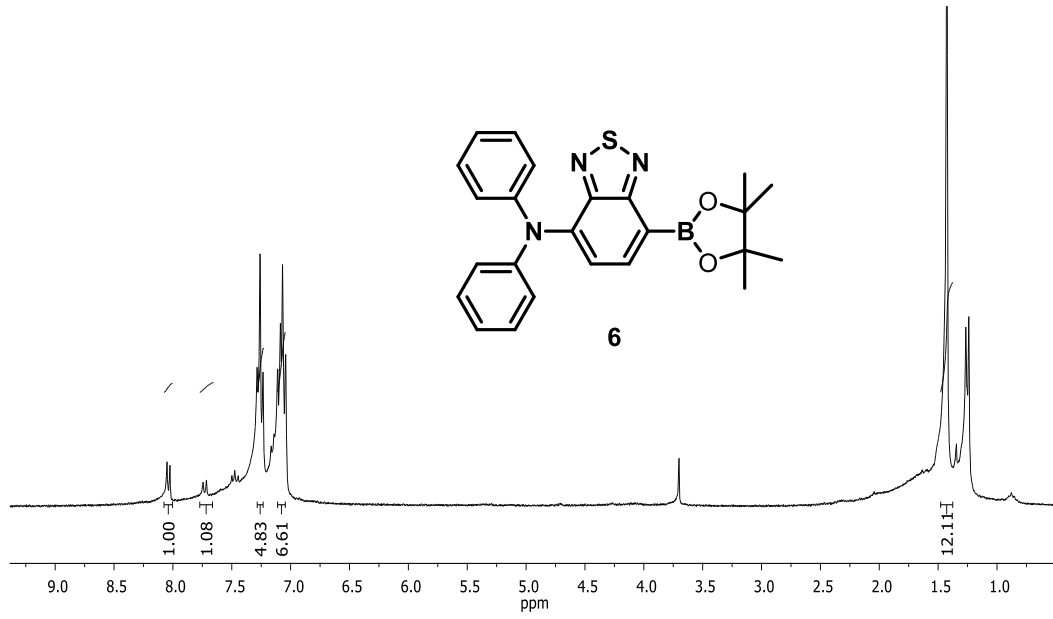
EK 10: 5 numaralı bileşiğin ^1H NMR spektrumu (300 MHz, CDCl_3).



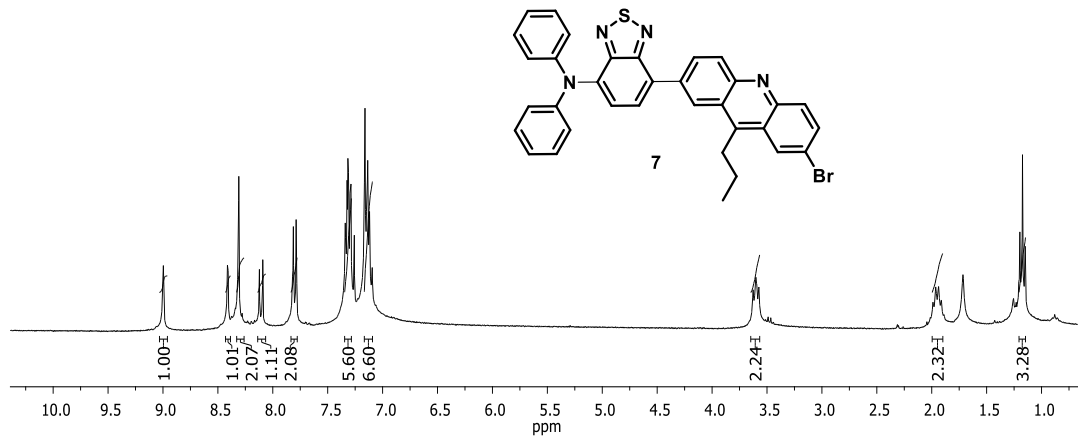
EK 11: 5 numaralı bileşğin ^{13}C NMR spektrumu (75 MHz, CDCl_3).



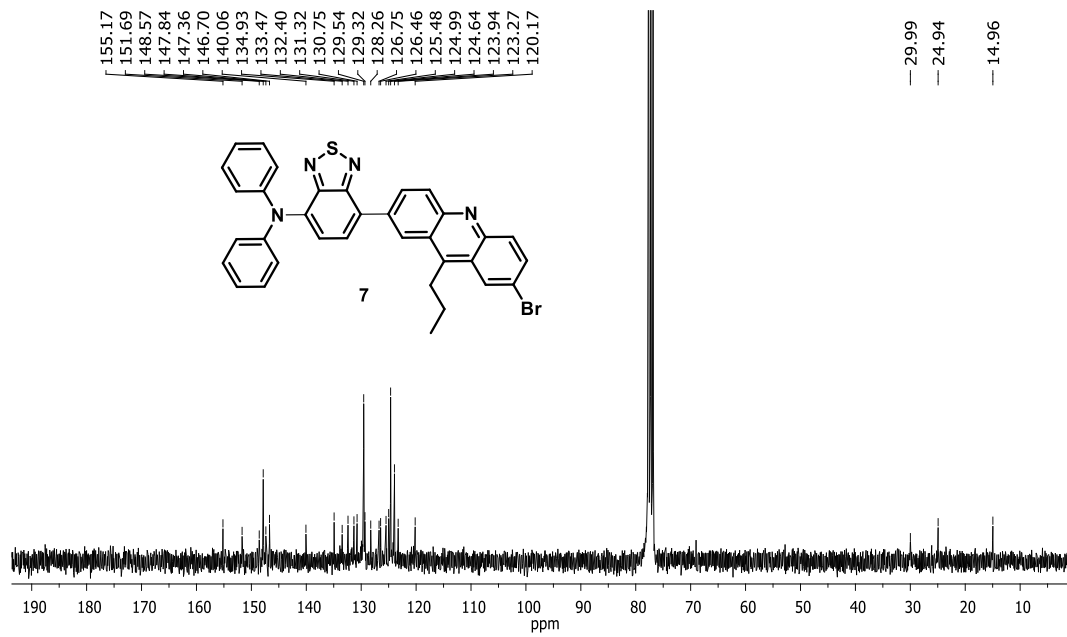
EK 12: 5 numaralı bileşğin HRMS spektrumu.



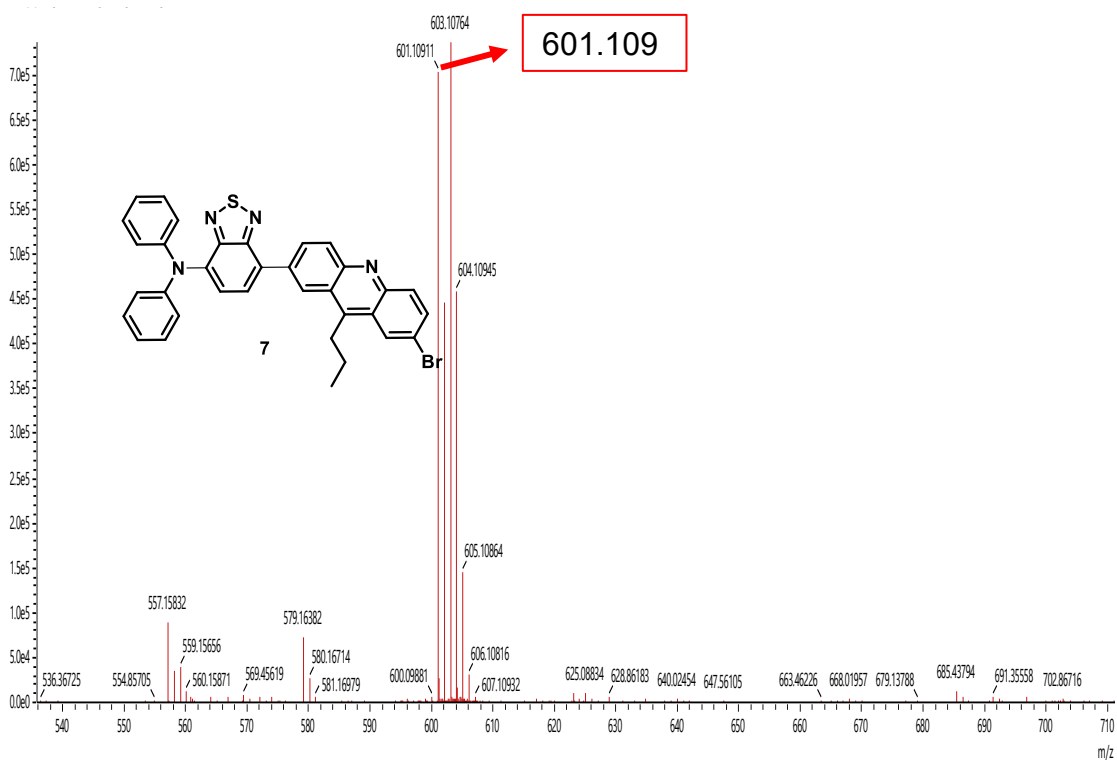
EK 13: 6 numaralı bileşiğin ¹H NMR spektrumu (300 MHz, CDCl₃).



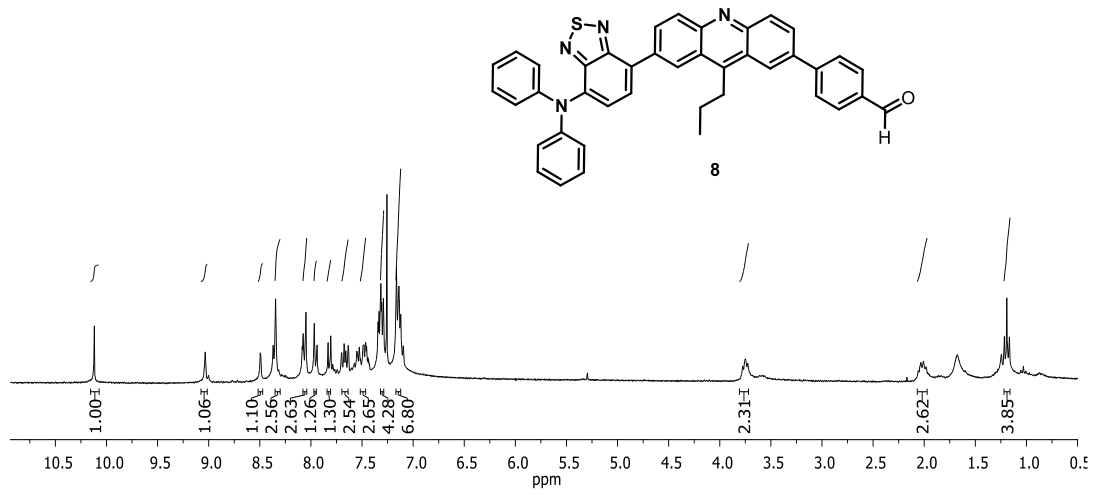
EK 14: 7 numaralı bileşiğin ¹H NMR spektrumu (300 MHz, CDCl₃).



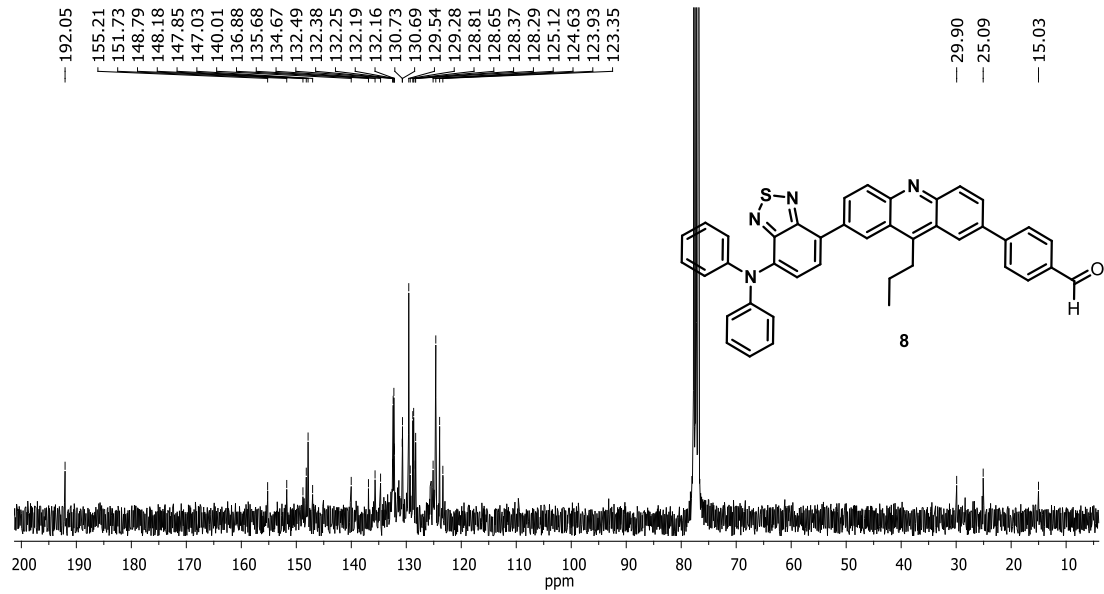
EK 15: 7 numaralı bileşiğin ^{13}C NMR spektrumu (75 MHz, CDCl_3).



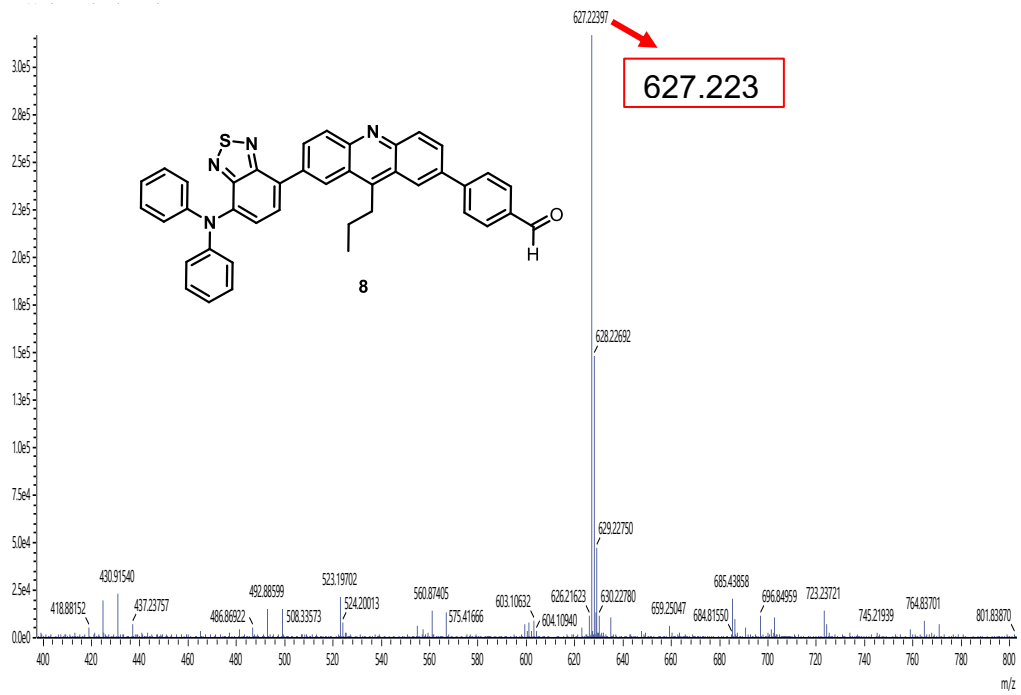
EK 16: 7 numaralı bileşiğin LC-MS spektrumu.



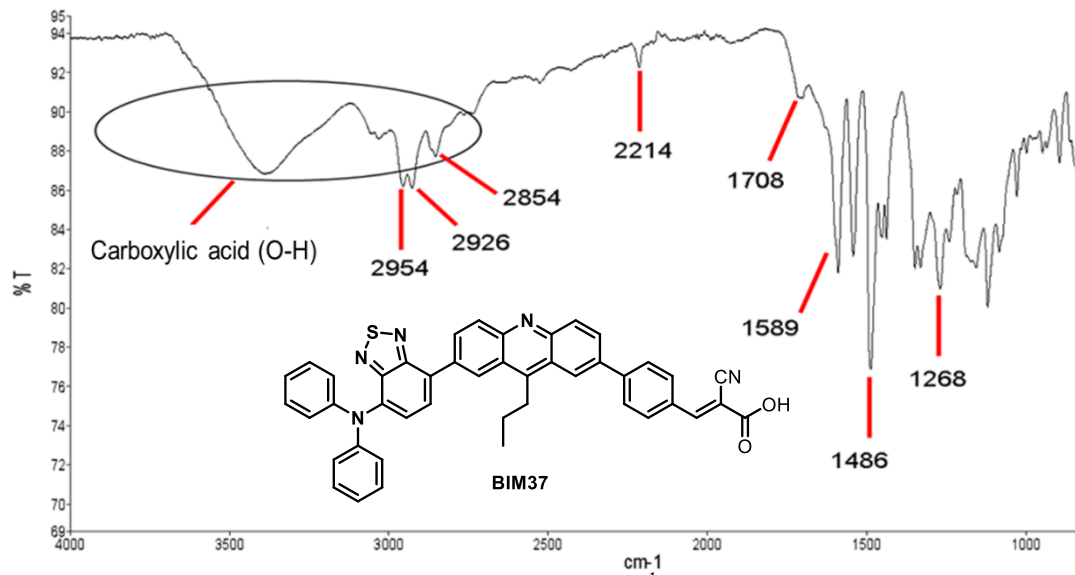
EK 17: 8 numaralı bileşiğin ¹H NMR spektrumu (300 MHz, CDCl₃).



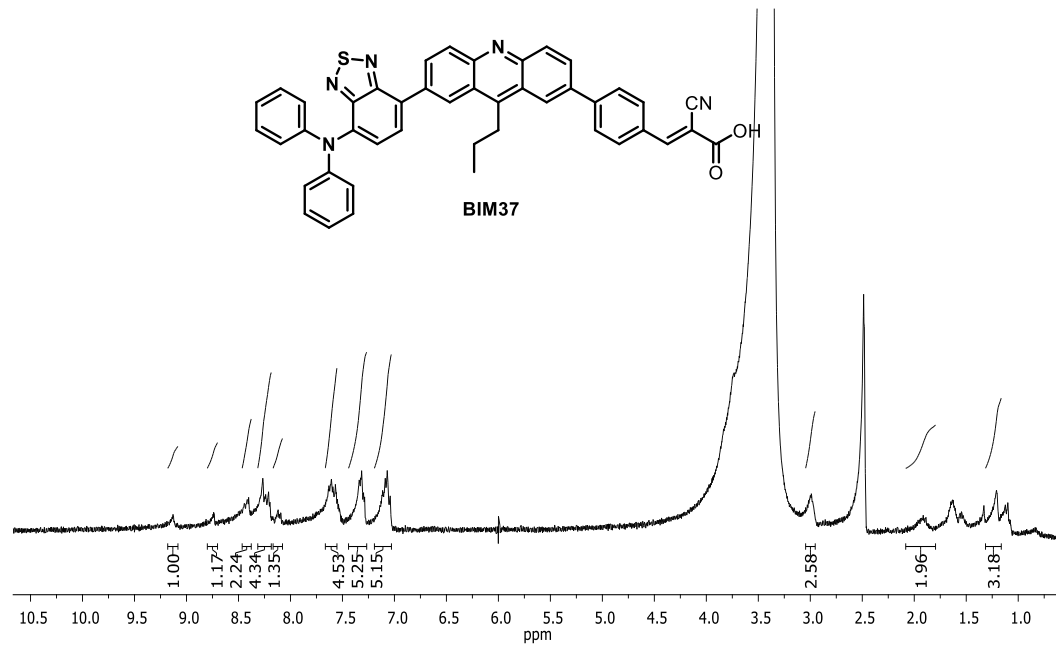
EK 18: 8 numaralı bileşiğin ¹³C NMR spektrumu (75 MHz, CDCl₃).



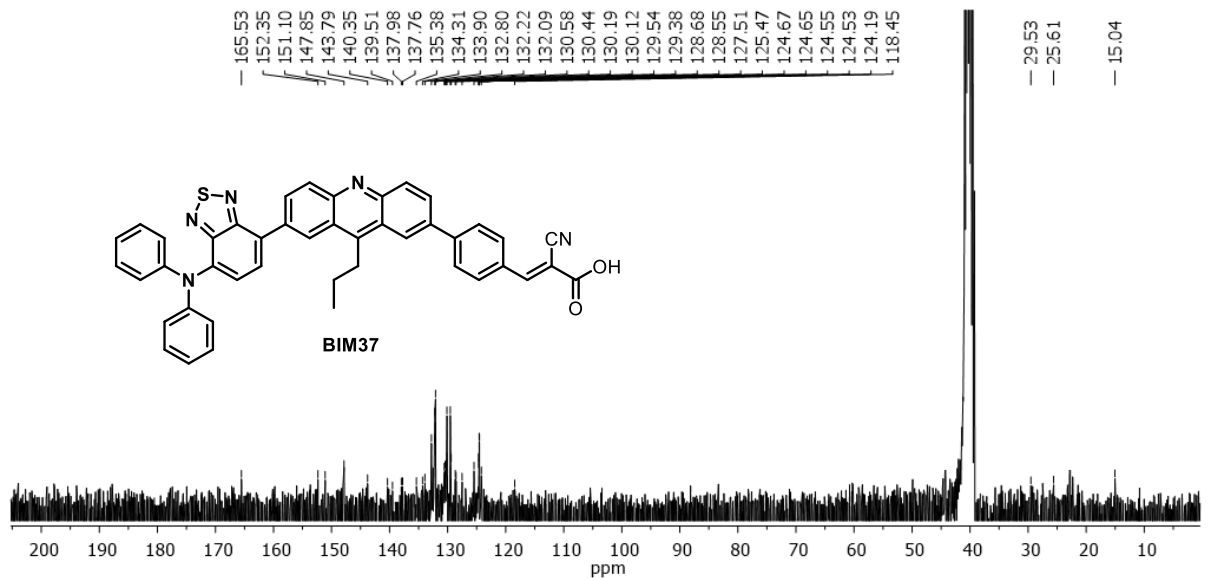
EK 19: 8 numaralı bileşğin LC-MS spektrumu.



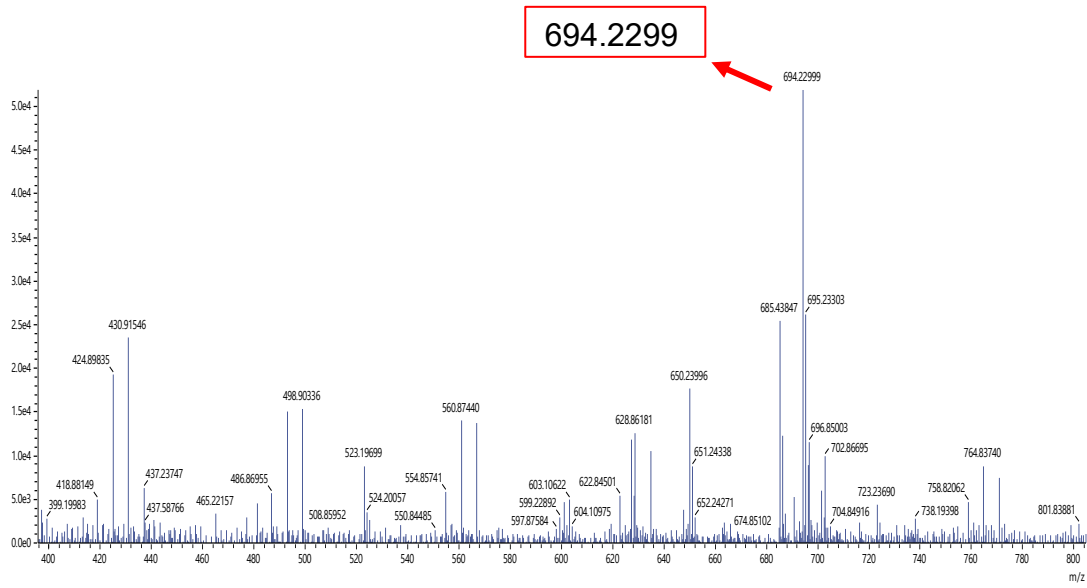
EK 20: BIM37 bileşğinin FT-IR spektrumu (cm^{-1}).



EK 21: BIM37 bileşığının ¹H NMR spektrumu. (300 MHz, DMSO-d₆)



EK 22: BIM37 bileşığının ¹³C NMR spektrumu (75 MHz, DMSO-d₆).



EK 23: BIM37 bileşğinin LC-MS spektrumu.

ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Meliha Gizem BEKMEZ

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2021, Sakarya Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü
- **Yükseklisans** : 2024, Sakarya Üniversitesi, Kimya Anabilim Dalı, Analitik Kimya Dalı

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

- 2023 yılından beri Sakarya Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü'nde araştırma görevlisi olarak çalışmaktadır.

TEZDEN TÜRETİLEN ESERLER:

- Şişman, İ., Bekmez, M. G., Öztürk, N., Arslan, B. S., Avcı, D., & Nebioğlu, M. Photovoltaic Performance Enhancement Via Cocktail Co-Sensitization of D–A–Π–A and D–Π–A–Π–A Dyes in Dye-Sensitized Solar Cells. Available at SSRN 4791694.

DİĞER ESERLER:

- Öztürk, N., Bekmez, M. G., Arslan, B. S., Bulut, E., Avcı, D., Şişman, İ., & Nebioğlu, M. (2024). Acridine-based metal-free organic dyes with various auxiliary acceptors for dye-sensitized solar cells. Dyes and Pigments, 112061.