T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOYMAMIŞ NİTRİL BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU ve POTANSİYEL UYGULAMALARI

ABDULLAH TORAMAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
ORGANİK KİMYA PROGRAMI

DANIŞMAN
PROF. DR. FERAY AYDOĞAN

İSTANBUL, 2017

T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOYMAMIŞ NİTRİL BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU ve POTANSİYEL UYGULAMALARI

ABDULLAH TORAMAN tarafından hazırlanan tez çalışması …….. tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Prof. Dr. Feray AYDOĞAN

Yıldız Teknik Üniversitesi

Eş Danışman

Araş. Gör. Dr. Çiğdem YÖRÜR GÖRECİ

Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Feray AYDOĞAN

Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. Zuhal TURGUT

Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. Çiğdem SAYIL

İstanbul Üniversitesi _____

Bu çalışma, Yıldız Teknik Üniversitesi BAPK Birimi tarafından desteklenmiştir. Proje Numarası: FYL-2017-3114

ÖNSÖZ

Bu çalışmanın araştırılması, planlanması ve yürütülmesinde, çalışmalarım süresince benden bilgi, öneri ve yardımlarını esirgemeyerek engin fikirleriyle yetişme ve gelişmeme katkı sağlayan aynı zamanda bana karşı her zaman anlayışlı davranan ve manevi olarak bana güç veren değerli hocam Dr. Çiğdem YÖRÜR GÖRECİ'ye, çalışmanın tamamlanabilmesi için bana yol gösteren ve her konuda yardımcı olan danışman hocam Prof. Dr. Feray AYDOĞAN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca tez çalışmamın önemli bir adımı olan güneş pili çalışmalarında laboratuvarını bize açan, bilgi ve tecrübeleriyle katkıda bulunan Prof. Dr. Serap GÜNEŞ'e ve bu çalışmaların laboratuvar ayağındaki çalışmaları itina ile yapan Arş. Gör. Mehmet KAZİCİ'ye teşekkür ederim.

Aynı zamanda beraber çalışma fırsatı bulduğum laboratuvar arkadaşım Yüksek Kimyager Zülal DEMİR'e teşekkürü bir borç bilirim. Lisans eğitimim boyunca herzaman yanımda olan dostlarım Volkan UĞRAŞKAN ve Mesut BİLGİ'ye de ayrıca teşekkür ederim.

Son olarak desteğini hiçbir zaman benden esirgemeyen, maddi ve manevi her zaman yanımda olan sevgili aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Kasım, 2017

Abdullah TORAMAN

İÇİNDEKİLER

Sayfa

SİMGE LİSTESİ....viii

KISALTMA LİSTESİ....ix

ŞEKİL LİSTESİ....xi

ÇİZELGE LİSTESİ....xiv

ÖZET....xv

ABSTRACT....xvii

BÖLÜM 1

GİRİŞ…….... 1

1.1 Literatür Özeti 1
1.2 Tezin Amacı 3
1.3 Hipotez 4

BÖLÜM 2

α,β-DOYMAMIŞ SİSTEMLER 5

2.1 Genel Yapıları 5
2.2 α,β-Doymamış Sistemlerin Sentezi 6
2.3 α,β-doymamış Bileşiklerin Reaksiyonları 7
2.4 α,β-Doymamış Sistemlerin Elektronik Özellikleri 8

BÖLÜM 3

GÜNEŞ PİLLERİ 11

3.1 Güneş Pillerinin Sınıflandırılması 11
3.1.1 1.Nesil Güneş Pilleri 12
3.1.2 2. Nesil Güneş Pilleri 13
3.1.3 3. Nesil Güneş Pilleri 14
3.2 Organik Güneş Pilleri 17

3.2.1 Genel Yapıları ve Oluşturulması 18
3.2.2 HOMO-LUMO Etkileşimi 21
3.3 Doymamış Sistemlerin Güneş Pili Uygulamaları 22
3.4 Organik Güneş Pillerinin Karakterizasyonu 24

BÖLÜM 4

DENEYSEL ÇALIŞMA 30

4.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler 30
4.2 Kullanılan Cihaz ve Gereçler 31
4.3 Fotovoltaik Aktivitelerin Ölçülmesi 32
4.4 Sentez ve Karakterizasyon 32
4.4.1 Knoevenagel Kondenzasyonu: Genel Yöntem 33
4.4.2 Seri 1'in Sentezi ve Karakterizasyonu 33
4.4.2.1 3,3^{I}-Benzen-1,4-diilbis(2-fenilakrilonitril) Sentezi (Bileşik 1, $C_{24}H_{16}N_2$) [81] 33
4.4.2.1.1 Bileşik 1'in Spektroskopik Analiz Verileri 34
4.4.2.2 3,3^{I}-Benzen-1,4-diilbis[2-(4-klorofenil)akrilonitril] Sentezi (Bileşik 2, $C_{24}H_{14}Cl_2N_2$) 38
4.4.2.2.1 Bileşik 2'nin Spektroskopik Analiz Verileri 38
4.4.2.3 3,3^{I}-Benzen-1,4-diilbis[2-(bromofenil)akrilonitril] Sentezi (Bileşik 3, $C_{24}H_{14}Br_2N_2$) [82] 42
4.4.2.3.1 Bileşik 3'ün Spektroskopik Analiz Verileri 42
4.4.3 Seri 2'nin Sentezi Ve Karakterizasyonu 46
4.4.3.1 2-(6-Kloropiridin-3-il)-3-fenilakrilonitril Sentezi (Bileşik 4, $C_{14}H_9ClN_2$) 46
4.4.3.1.1 Bileşik 4'ün Spektroskopik Analiz Verileri 46
4.4.3.2 2-(6-Kloropiridin-3-il)-3-(piridin-3-il)akrilonitril Sentezi (Bileşik 5, $C_{13}H_8ClN_3$) 51
4.4.3.2.1 Bileşik 5'in Spektroskopik Analiz Verileri 51
4.4.3.3 2-(6-Kloropiridin-3-il)-3-(furan-2-il)akrilonitril Sentezi (Bileşik 6, $C_{12}H_7ClN_2O$) 55
4.4.3.3.1 Bileşik 6'nın Spektroskopik Analiz Verileri 55
4.4.3.4 2-(6-Kloropiridin-3-il)-3-(tiyofen-2-il)akrilonitril Sentezi (Bileşik 7, $C_{12}H_7ClN_2S$) 59
5.1.4.4.1 Bileşik 7'nin Spektroskopik Analiz Verileri 59
4.4.3.5 3-(4-Klorofenil)-2-(6-kloropiridin-3-il)akrilonitril Sentezi (Bileşik 8, $C_{14}H_8Cl_2N_2$) 63
5.1.3.5.1 Bileşik 8'in Spektroskopik Analiz Verileri 63
4.4.4 2-(4-Bromofenil)-3-(5-metiltiyofen-2-il)akrilonitril Sentezi (Bileşik 9, $C_{14}H_{10}BrNS$) 67
4.4.4.1.1 Bileşik 9'un Spektroskopik Analiz Verileri 67
4.4.5 İleri Konjugasyon Ürünleri 71
4.4.5.1 2-(6-Kloropiridin-3-il)-3-(5-formilfuran-2-il)akrilonitril Sentezi (Bileşik 10, $C_{13}H_7ClN_2O_2$) 71
4.4.5.1.1 Bileşik 10'un Spektroskopik Analiz Verileri 71

4.4.5.2 2-(4-Klorofenil)-3-{5-[2-(6-kloropiridin-3-il)-2-siyanoetenil]furan-2-il} akrilonitril Sentezi (Bileşik 11, $C_{21}H_{11}Cl_2N_3O$) 76
4.4.5.2.1 Bileşik 11'in Spektroskopik Analiz Verileri 76
4.4.5.3 2-(6-Kloropiridin-3-il)-3-{5-[3-(3-nitrofenil)-3-oksooprop-1-en-1-il]furan-2-il}akrilonitril Sentezi (Bileşik 12, $C_{21}H_{12}ClN_3O_4$) 80
4.4.5.3.1 Bileşik 12'nin Spektroskopik Analiz Verileri 80
4.5 Fotovoltaik Aktivitelerin Belirlenmesi ve Pil Hücrelerinin Oluşturulması 84
4.5.1 Teorik Çalışmalar 84
4.5.1.1 Optimize Molekül Yapıları 84
4.5.1.2 HOMO-LUMO Enerji Düzeyleri 86
4.5.2 Deneysel Çalışmalar 90
4.5.2.1 Pil Hücrelerinin Oluşturulması 90
4.5.2.2 J-V Eğrilerinin Elde Edilmesi ve Yorumlanması 92

BÖLÜM 5

TARTIŞMA VE SONUÇLAR 95

KAYNAKLAR 105

ÖZGEÇMİŞ 111

SİMGE LİSTESİ

I_{MP}	Maksimum güç noktasındaki akım
I_{SC}	Kısa devre akımı
J_{SC}	Kısa devre akım yoğunluğu
V_{MP}	Maksimum güç noktasındaki gerilim
V_{OC}	Açık devre gerilimi
η	Pil verimi
R_S	Seri direnç
R_{SH}	Paralel direnç
P_{max}	Maksimum güç
I	Akım
V	Voltaj

KISALTMA LİSTESİ

AM	Hava kütlesi
a-Si	Amorf silisyum
CB	Klorobenzen
CdTe	Kadmiyum tellür
CIGS	Bakır, indiyum, galyum ve selenyum
CNT	Karbon nanotüp
CPV	Konsantre güneş pili
CV	Döngüsel voltametri
d	Dublet
dd	Dubletin dubleti
DCM	Diklorometan
DMF	Dimetilformamid
DSSC	Boya duyarlı güneş pili
eV	Elektron volt
FF	Dolum faktörü
FTIR	Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
HOMO	En yüksek enerjili dolu orbital
HTL	Hol taşıma katmanı
LUMO	En düşük enerjili boş orbital
m	Multiplet
M	Molarite
MW	Megawatt
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
OSC	Organik Güneş Pilleri
PCBM	[6,6]-Fenil-C61 bütirik asit metil ester
PCE	Güç dönüştürme etkinliği
P3HT	Poli (3-hekziltiyofen)
PEDOT	Poli(3,4-etilendioksitiyofen)
PET	Polietilenteraftalat
PSS	Poli(stirensülfonat)
s	Singlet
t	Triplet
THF	Tetrahidrofuran
TLC	İnce tabaka kromatografisi

UV	Ultraviyole
QD	Quantum dots
µW	Mikrowatt

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1 Organik boya temelli güneş hücreleri (DSSC) genel şeması 2
Şekil 1.2 Güneş pillerinde kullanılabilecek bazı organik küçük moleküller ve verimleri .. 3
Şekil 2.1 Konjuge doymamış sistemler 5
Şekil 2.2 Aldol kondenzasyonu 6
Şekil 2.3 Perkin reaksiyonu 6
Şekil 2.4 Knoevenagel kondenzasyonu 7
Şekil 2.5 Elektrofilik katılma genel gösterimi 7
Şekil 2.6 Michael reaksiyonu 8
Şekil 2.7 Diels-Alder reaksiyonu 8
Şekil 2.8 Grafen (a) ve karbon nanotüpün (b) genel yapısı 9
Şekil 2.9 Band enerjileri a) iletken, b) yarı iletken, c) yalıtkan 10
Şekil 3.1 Güneş pillerinin sınıflandırması 12
Şekil 3.2 QD güneş pilinin yapısı 14
Şekil 3.3 Konsantre güneş pili 16
Şekil 3.4 Organik güneş pilinin temel yapısı 18
Şekil 3.5 Organik güneş pilindeki yük transferi 20
Şekil 3.6 Yığın heteroeklemli organik güneş pili 21
Şekil 3.7 HOMO-LUMO'daki yük dağılımı 22
Şekil 3.8 Organik güneş pili 23
Şekil 3.9 p-Tipi duyarlı donör-akseptör organik boyar madde 23
Şekil 3.10 You ve arkadaşları tarafından sentezlenen yüksek verimli polimerler 24
Şekil 3.11 Bir güneş piline ait akım-voltaj grafiği 25
Şekil 3.12 Maksimum güç ve dolum faktörünün bir gösterimi 25
Şekil 3.13 Güneş pili devre modeli 26
Şekil 3.14 R_S ve R_{SH}'ın gösterimi 26
Şekil 3.15 Siklik voltagram 28
Şekil 4.1 Bileşik 1'e ait FTIR (ATR) spektrumu 35
Şekil 4.2 Bileşik 1'e ait ^{1}H NMR spektrumu 36
Şekil 4.3 Bileşik 1'e ait LC-MS spektrumu 37
Şekil 4.4 Bileşik 2'ye ait FTIR (ATR) spektrumu 39
Şekil 4.5 Bileşik 2'ye ait ^{1}H NMR spektrumu 40
Şekil 4.6 Bileşik 2'ye ait LC-MS (QTOF) spektrumu 41
Şekil 4.7 Bileşik 3'e ait FTIR (ATR) spektrumu 43

Şekil 4.8 Bileşik 3'e ait ^{1}H NMR spektrumu 44
Şekil 4.9 Bileşik 3'e ait LC-MS spektrumu 45
Şekil 4.10 Bileşik 4'e ait FTIR (ATR) spektrumu 48
Şekil 4.11 Bileşik 4'e ait ^{1}H NMR spektrumu 49
Şekil 4.12 Bileşik 4'e ait LC-MS spektrumu 50
Şekil 4.13 Bileşik 5'e ait FTIR (ATR) spektrumu 52
Şekil 4.14 Bileşik 5'e ait ^{1}H NMR spektrumu 53
Şekil 4.15 Bileşik 5'e ait LC-MS spektrumu 54
Şekil 4.16 Bileşik 6'ya ait FTIR (ATR) spektrumu 56
Şekil 4.17 Bileşik 6'ya ait ^{1}H NMR spektrumu 57
Şekil 4.18 Bileşik 6'ya ait LC-MS spektrumu 58
Şekil 4.19 Bileşik 7'ye ait FTIR (ATR) spektrumu 60
Şekil 4.20 Bileşik 7'ye ait ^{1}H NMR spektrumu 61
Şekil 4.21 Bileşik 7'ye ait LC-MS spektrumu 62
Şekil 4.22 Bileşik 8'e ait FTIR (ATR) spektrumu 64
Şekil 4.23 Bileşik 8'e ait ^{1}H NMR spektrumu 65
Şekil 4.24 Bileşik 8'e ait LC-MS spektrumu 66
Şekil 4.25 Bileşik 9'a ait FTIR (ATR) spektrumu 68
Şekil 4.26 Bileşik 9'a ait ^{1}H NMR spektrumu 69
Şekil 4.27 Bileşik 9'a ait LC-MS spektrumu 70
Şekil 4.28 Bileşik 10'a ait FTIR (ATR) spektrumu 73
Şekil 4.29 Bileşik 10'a ait ^{1}H NMR spektrumu 74
Şekil 4.30 Bileşik 10'a ait LC-MS spektrumu 75
Şekil 4.31 Bileşik 11'e ait FTIR (ATR) spektrumu 77
Şekil 4.32 Bileşik 11'e ait ^{1}H NMR spektrumu 78
Şekil 4.33 Bileşik 11'e ait LC-MS (QTOF) spektrumu 79
Şekil 4.34 Bileşik 12'ye ait FTIR (ATR) spektrumu 81
Şekil 4.35 Bileşik 12'ye ait ^{1}H NMR spektrumu 82
Şekil 4.36 Bileşik 12'ye ait LC-MS (QTOF) spektrumu 83
Şekil 4.37 Hedef bileşiklere ait optimize molekül yapıları 85
Şekil 4.38 İleri konjugasyon ürünleri optimize molekül yapıları 86
Şekil 4.39 Bileşik 1'e ait HOMO-LUMO enerji diyagramı ve sınır orbitalleri 87
Şekil 4.40 Bileşik 6'ya ait HOMO-LUMO enerji diyagramı ve sınır orabitalleri 87
Şekil 4.41 Bileşik 7'ye ait HOMO-LUMO enerji diyagramı ve sınır orbitalleri 88
Şekil 4.42 Bileşik 9'a ait HOMO-LUMO enerji diyagramı ve sınır orbitalleri 88
Şekil 4.43 Bileşik 11'e ait HOMO-LUMO enerji diyagramı ve sınır orbitalleri 89
Şekil 4.44 Bileşik 12'ye ait HOMO-LUMO enerji diyagramı ve sınır orbitalleri 89
Şekil 4.45 Oluşturulan güneş pilinin şematik gösterimi 90
Şekil 4.46 Termal buharlaştırma cihazı 91
Şekil 4.47 Oluşturulan organik güneş pili 92
Şekil 4.48 Akım-voltaj grafiği genel gösterimi 92
Şekil 4.49 Aktif Tabaka P3HT (10 mg / 1 mL CB) referans pilinin J–V eğrileri 93
Şekil 4.50 Aktif Tabaka P3HT:Bileşik 11 (10 mg: 10mg / 1 mL CB) pilinin J–V eğrileri 94
Şekil 4.51 Aktif Tabaka P3HT:Bileşik 12 (10 mg: 10mg / 1 mL CB) pilinin J–V eğrileri 94
Şekil 5.1 Seri 1'de sentezlenen bileşikler 95
Şekil 5.2 Seri 2'de sentezlenen bileşikler 96

Şekil 5.3 İleri konjugasyon ürünleri 98
Şekil 5.4 Knoevenagel reaksiyon mekanizması 98
Şekil 5.5 Asidik ve bazik katalizli Aldol kondenzasyonu 99
Şekil 5.6 Vilsmeier-Haack reaksiyon mekanizması 99
Şekil 5.7 Bileşik 1, Bileşik 6 ve Bileşik 11'in karşılaştırmalı UV-Vis spektrumları 101
Şekil 5.8 Bileşik 12'ye ait FTIR spektrumu 102

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 4.1 Kullanılan kimyasal maddeler 30
Çizelge 5.1 Seri 1'de sentezlenen tüm bileşikler 96
Çizelge 5.2 Seri 2'de sentezlenen tüm bileşikler 97
Çizelge 5.3 Sentezlenen bileşiklerin spektral verileri 100
Çizelge 5.4 HOMO-LUMO enerji seviyeleri ve bant genişlikleri 103
Çizelge 5.5 Fotovoltaik hücrelerin verileri 104

ÖZET

DOYMAMIŞ NİTRİL BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU ve POTANSİYEL UYGULAMALARI

Abdullah TORAMAN

Kimya Bölümü Organik Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Feray AYDOĞAN

Eş Danışman: Dr. Çiğdem YÖRÜR GÖRECİ

Günümüzde alternatif enerjiye yönelik çalışmalar giderek hız kazanmış ve bu alternatif enerji kaynakları arasında güneş enerjisi, mevcut potansiyeli yönünden diğerlerine göre ön plana çıkmıştır. Bu enerjiyi verimli kullanabilmek için organik ve anorganik güneş pilleri oluşturulmuştur. Günümüzde anorganik güneş pilleri verimlerinin yüksek olması nedeniyle daha çok kullanılmaktadır. Fakat anorganik güneş pillerinin yüksek maliyet ve işlenebilirliğinin zorluğu sebebiyle organik güneş pillerine olan ilgi günden güne artmaktadır. Organik güneş hücrelerinin, anorganik güneş hücrelerine nazaran kolay üretilebilir ve düşük maliyetli olması en önemli avantajları arasındadır. Bunun dışında organik güneş pillerinin geniş alanlara kolayca kaplanabilmesi ve esnek özellikte olması birçok uygulamada kullanılmasına olanak sağlamaktadır. Ayrıca Organik kimyanın gelişmesi ve buna parallel olarak organik bileşiklerin özelliklerinin arttırılması güneş pili teknolojisinin hızlı gelişmesine neden olmaktadır.

Günümüzde sıklıkla çalışılan organik güneş pilleri yapısal olarak, iki elektrot arasına yerleştirilmiş donör ve akseptör çift tabakalı yapılardır. Nitril grubu içeren organik moleküller güçlü akseptör özelliklerinden dolayı bu tür organik güneş pillerinde sıklıkla

kullanılmaktadır.

Bu bilgiler doğrultusunda, hedeflenen çalışmada, α,β-doymamış nitril bileşiklerinin sentezi gerçekleştirilmiştir. Tüm sentezlenen bileşikler farklı spektroskopik yöntemler (UV-Vis, FTIR, ^{1}H NMR, ^{13}C NMR, LC-MS) kullanılarak karakterize edilmiştir. Elde edilen bileşikler güneş pili alanında kullanılmak üzere dizayn edilmiştir. Bu amaçla güneş pili uygulamaları için fotovoltaik çalışmalar hem teorik ve hem de deneysel olmak üzere iki kısımda gerçekleştirilmiştir. Teorik çalışmada optimize molekül yapıları belirlenerek, HOMO-LUMO enerji düzeyleri ve enerjileri teorik olarak Gaussian 09 W programı ve DFT/B3LYP metodu kullanılarak incelenmiştir. Deneysel çalışmada ise basit güneş pilleri oluşturulup, tüm bileşikler için akım-voltaj grafikleri çizilerek teorik ve deneysel veriler karşılaştırılıp moleküllerin fotovoltaik potansiyelleri belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Nitril bileşikleri, fotovoltaikler, güneş pilleri

ABSTRACT

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION OF UNSATURATED NITRILE COMPOUNDS and THEIR POTENTIAL APPLICATIONS

Abdullah TORAMAN

Department of CHEMISTRY

MSc. Thesis

Adviser: Prof. Dr. Feray AYDOĞAN

Co-Adviser: Dr. Çiğdem YÖRÜR GÖRECİ

Nowadays, studies has been directed towards alternative energy, among all other alternative energy sources, solar energy has became much interested because of it's existent potential. In order to use this energy effectively, organic and inorganic solar cells have been designed. Inorganic cells are used more than organic cells because of their high efficency. However, due to the high cost and difficulyt in working with inorganic solar cells interest to the organic solar cells has been increased. The easy production and low cost are important advantages of organic solar cells compared to inorganic ones.

Besides, easily coating on wide surfaces and increasing in flexibility depending on the used material increases their application field. Also by the developments in organic chemistry, giving superior features to the synthesized organic compounds with various starting materials leads to the rapid development of this technology.

Nowadays frequently studied organic solar cells are the donor and acceptor bilayer structures disposed between two electrodes. Organic molecules containing nitrile group used in organic solar cells because of their strong acceptor characteristics.

In this study, synthesis of α,β-unsaturated nitrile compounds was performed. All synthesized compounds were characterized using different spectroscopic methods (UV-Vis, FTIR, 1H NMR, 13C NMR, LC-MS). These compounds were designed to use in solar cells. By this aim, fotovoltaic investigations for solar cell applications were done in two part as theoretical and experimental. In theoretical study, optimized molecular structures were determined and HOMO-LUMO energy levels were calculated using DFT/B3LYP method with Gaussian 09 W, theoretically. In experimental part, simple solar cells were made, current-voltage graphics of all compounds were drawn and theoretical and experimental data were compared to determine photovoltaic potential of all compounds.

Keywords: Nitrile compounds, photovoltaics, solar cells

BÖLÜM 1

GİRİŞ

1.1 Literatür Özeti

Fosil yakıtlarının giderek tükenmesi, çevre kirliliği ve küresel ısınmaya sağladığı olumsuz katkılar yenilenebilir enerji kaynaklarının araştırılmasını ve üretilmesini zorunlu hale getirmiştir. Bu yüzden bilim adamları rüzgar enerjisi, nükleer enerji ve güneş enerjisi gibi alternatif enerji kaynakları üzerinde araştırmalar yapmaya yönelmişlerdir. Bu kaynaklar arasında en yüksek potansiyele sahip olan kaynak ise güneş enerjisidir. Güneş ışınlarının yeryüzüne bir yılda yaydığı enerji, dünyanın yıllık enerji tüketiminin 1000 katı olarak hesaplanmıştır. Enerji kaynağı olarak güneş, mevcut olan enerji kaynaklarından daha büyük ve devamlı olduğundan dolayı alternatif enerji üretiminde en fazla kullanılan enerji kaynağıdır [1], [2], [3], [4].

1839 yılında Henri Becquerel, aynı elektrolitik çözelti içerisine daldırılmış olan iki elektrottan birinin üzerine foton düşürüldüğünde bu iki elektrot arasında bir potansiyel fark meydana geldiğini gözlemlemiştir. Bu fotovoltaik olay güneş pilleri ile ilgili çalışmaların temelini oluşturmuştur [5], [6], [7].

Bu çalışmadan sonra, 1873'te Willoughby Smith ilk basit güneş pilini üretmeyi başarmıştır [8], [9], [10].

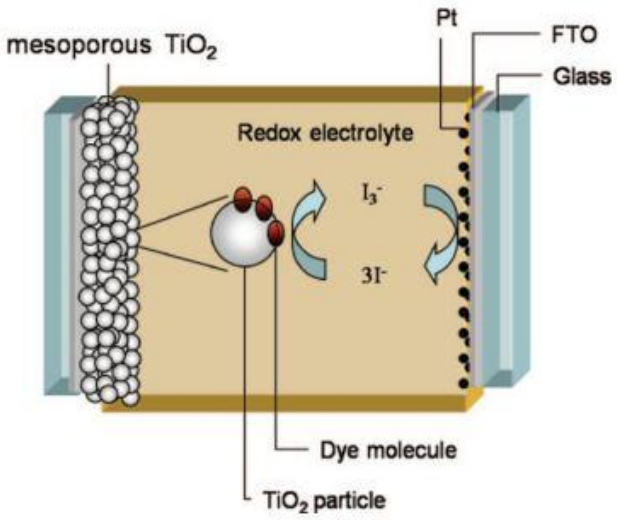
1877 Yılında W.G Adams ve R.E Day katı maddelerin de fotovoltaik etki oluşturabildiğini kanıtlamıştır [11]. 1883'de Charles Fritts Selenyum kullanarak ilk orjinal güneş pilini yapmıştır [12].

1904 yılında Albert Einstein güneş enerjisiyle elektrik akımı oluşumuna yönelik bir makale yayınlanmıştır [13]. Ayrıca 1932 yılında Audobert ve Stora Kadmiyum-Selenyum(Cd-S) kullanarak uzun bir süre kullanılacak olan fotovoltaik bir yöntem keşfetmişlerdir. 1991 yılında ise Gratzel ve O'Regan tarafından son teknoloji olarak görülen boya duyarlı güneş pilleri (DSSC) bulunmuştur [14], [15].

Bu çalışmalardan sonra 1993 yılında Amerika Birleşik Devletleri, uzay araçlarında ASEC'in (Apollo Solar Energy Corporation) ürettiği çift eklemli, verimi %20 olan güneş pili hücrelerini kullanmıştır [16], [17].

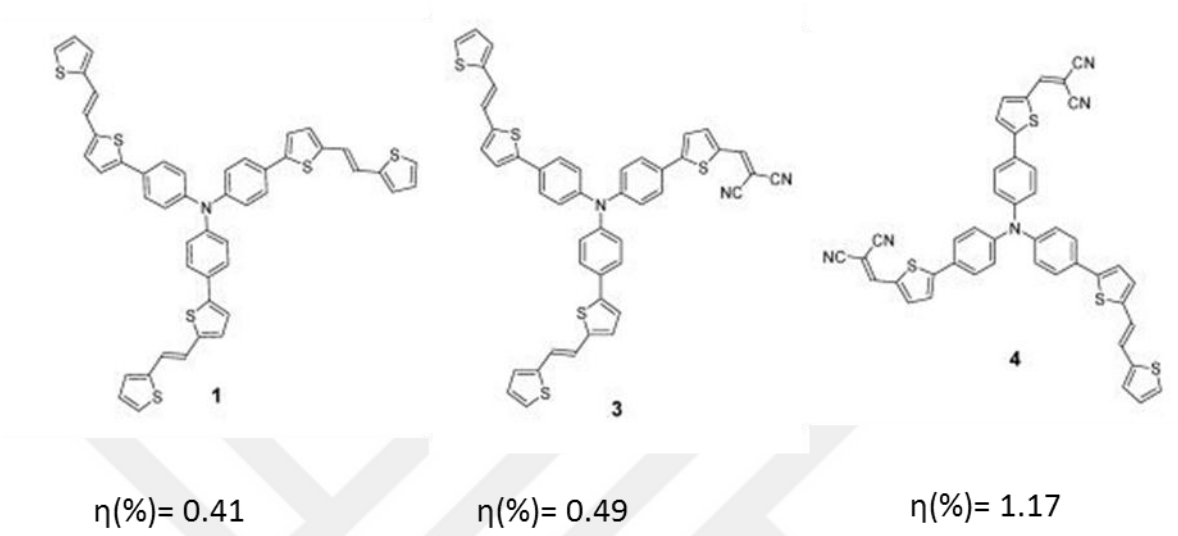
Anorganik güneş pillerine olan ilgi günümüzde yerini organik güneş pillerine bırakmıştır. Organik günel pilleri, anorganiklerle kıyaslandığında kolay üretilebiliyor, maliyetinin düşük ve geniş yüzeylere kaplanabiliyor olması büyük avantaj olmaktadır [18]. Ayrıca kullanılan organik materyalin esnek özellikte olması uygulama alanını da arttırmaktadır [19], [20], [21].

Günümüzde organik güneş pillerinde, boya sensitizasyonuna dayalı güneş pilleri kullanılmaktadır. Boya senaitizasyonlu güneş pillerinin yapısı, cam yüzeyine kaplanmış titanyum dioksit ve organik boyadan oluşmaktadır (Şekil 1.1) [16]. Bunun yanısıra polimer/fulleren karışımlarına dayalı organik güneş pilleri, küçük organik moleküllerle ince film güneş pilleri ve hibrid/nanokristal güneş pilleri gibi farklı teknolojilere dayalı piller de üretilmektedir [22], [23], [24], [25].



Şekil 1.1 Organik boya temelli güneş hücreleri (DSSC) genel şeması [26]

Bunların içerisinde organik küçük moleküller, güneş pillerinde son zamanlarda başlıca çalışma konusu haline gelmiştir [27], [28], [29]. 2005 yılında küçük organik moleküller kullanılarak güneş pilleriyle ilgili yapılan çalışmada önemli sonuçlar elde edilmiştir (Şekil 1.2) [30].



Şekil 1.2 Güneş pillerinde kullanılabilecek bazı organik küçük moleküller ve verimleri [30]

Organik fotovoltaikler, enerji devamlılığında bu gereksinime cevap verebilecek önemli bir potansiyele sahiptir. Ancak yine de birçok zorluk bulunmaktadır. Anorganik güneş pillerine göre daha ucuz bir alternatif olma potansiyeline sahiptirler, ancak yaygın olarak kullanılmadan önce verimlerinin ve çalışma stabilitelerinin arttırılması gerekmektedir. Bu alandaki gelecek iyileştirmelerin anahtarı, ilgili malzemeleri ve yapılarını daha iyi anlamaktan ve uygulamaktan geçmektedir.

1.2 Tezin Amacı

Organik güneş pillerinin kullanımı özellikle son zamanlarda oldukça ilgi duyulan çalışma alanlarından biri haline gelmiştir. Bu uygulamalarda kullanılacak organik bileşiklerde çeşitli konjuge yapılar kullanılmaktadır. Bu konjuge yapılar, polimerlerden, oligomerlerden, dimerlerden veya yeterli konjugasyona sahip küçük bileşiklerden oluşmaktadırlar. Ayrıca nitril içeren yapılar güçlü donör-akseptör özellikler gösterdikleri için bu tez çalışmasında organik güneş pillerinde kullanılabilecek yeni α,β-doymamış nitril bileşiklerin sentezlenmesi amaçlanmıştır.

Hedeflenen küçük molekülleri oluşturmak için belirlenmiş nitril bileşikleri ile uygun aromatik aldehitler seçilerek Knoevenagel kondenzasyon reaksiyonu sonucunda yeni bileşik serilerinin sentezlenmesi amaçlanmıştır. Sentezlenecek bileşiklerin yapı karakterizasyonunun ardından organik güneş pili uygulamalarındaki kullanılabilirliği teorik ve deneysel olarak araştırılacaktır. Bu amaçla sentezlenen yapıların teorik olarak HOMO–LUMO enerji düzeyleri ve optimize molekül yapıları belirlenip, deneysel olarak da basit güneş pili sistemleri oluşturularak akım-voltaj eğrileri çizilip fotovoltaik potansiyelleri ortaya konulacaktır. Bu şekilde teorik ve deneysel veriler karşılaştırmalı olarak değerlendirilip sentezi gerçekleştirilen bileşiklerin uygulama alanları net olarak ortaya konulacaktır.

1.3 Hipotez

π-Konjuge organik yarı iletken malzemeler olarak hem küçük moleküllerin hem de polimerlerin kullanılması ticari ve bilimel olarak büyük ilgi uyandırmaktadır. Bu ilginin nedeni π-konjuge sistemlerin elektrolüminesans özelliklerinin bulunması ve aynı zamanda elektron taşıma özelliklerinden dolayı güneş pillerinde sıkça kullanılabilmesidir [31].

π-Konjuge yapılar içeren küçük organik bileşikler boşluk (hole) taşıma malzemeleri olarak kullanılmaktadır. Bu küçük moleküller, polimerlere kıyasla yapısal olarak modifiye edilebilir olması ve saflaştırmadaki kolaylıkları nedeniyle daha avantajlıdırlar.

Wang ve arkadaşları tarafından 2014 yılında yapılan bir çalışmada lineer organik küçük molekül sentezi gerçekleştirilmiş ve elde ettikleri küçük molekülün verimini %9.1 olarak kaydetmişlerdir. Organik moleküllerle bu derece yüksek verimlere ulaşılabilmesi konjuge sistemlere olan ilginin daha da artmasına neden olmuştur [32].

Tüm bu gelişmelere dayalı olarak planlanan bu tez çalışmasında yeni α,β-doymamış organik küçük moleküllerin sentezlenmesi ve organik güneş pili uygulamalarının (fotovoltaik özellik) yapılması amaçlanmıştır. Sentezlenen moleküllerin konjuge yapıları homoaromatik ve/veya heteroaromatik halka ve atomlarla sağlanmıştır.

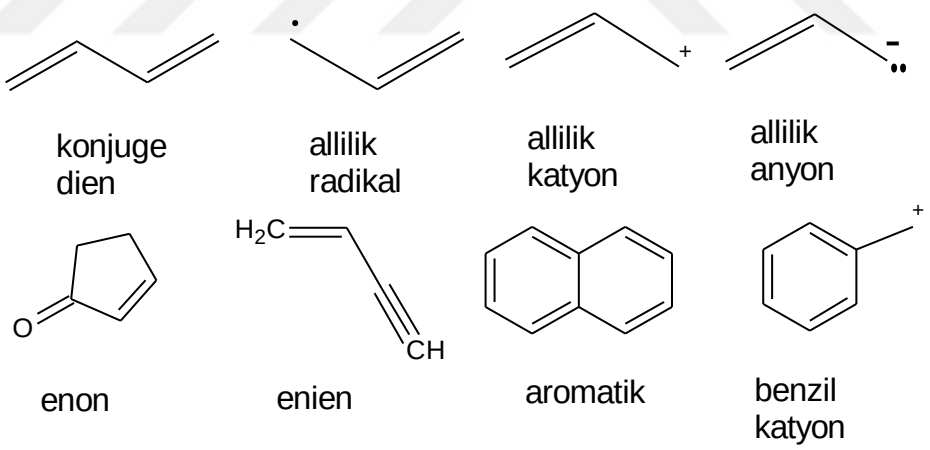
Elde edilen verilerle geniş bir yelpazede konjuge yapı ve fotovoltaik özellikler arasında bir korelasyon sunulacaktır.

BÖLÜM 2

α,β-DOYMAMIŞ SİSTEMLER

2.1 Genel Yapıları

Doymamış sistemlerin kimyasının anlaşılmasında π bağları oldukça önem taşımaktadır. İkili bağa komşu bir atomda bir p orbitaline sahip sistemler (delokalize π bağlı) doymamış sistemler olarak adlandırılır ve bu olay da konjugasyon olarak tanımlanır.



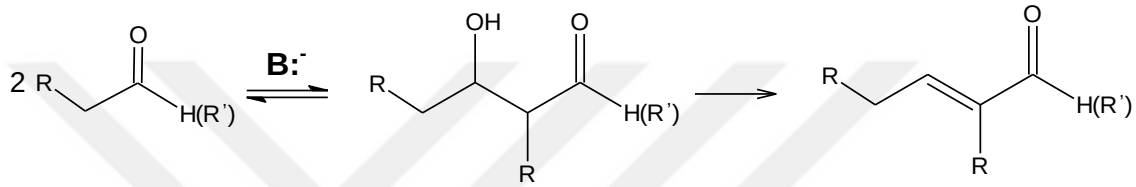
Şekil 2.1 Konjuge doymamış sistemler

Konjugasyon, molekül sistemlerinin kararlılıklarını etkileyen bir faktördür. Örneğin konjuge radikal, iyon veya moleküller, konjuge olmayanlara göre daha kararlı bir yapı oluşturmaktadırlar (Şekil 2.1) [33].

Konjuge moleküller elektromanyetik spektrumun ultraviyole ve görünür bölgesinde enerji soğurduklarından UV-Vis spektroskopisi kullanarak kolaylıkla tespit edilebilmektedirler.

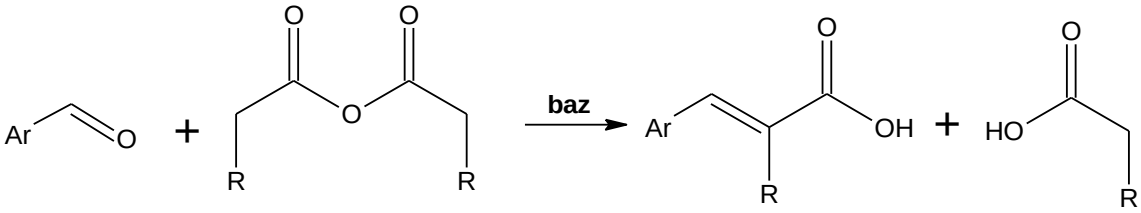
2.2 α,β-Doymamış Sistemlerin Sentezi

α,β-doymamış sistemlerin sentezi için birçok sentez yöntemi kullanılmaktadır. Aldol kondenzasyonu, organik kimyada son derece yararlı bir karbon karbon bağ oluşum reaksiyonudur [34]. Aldol kondenzasyonu ile bazlar kullanılarak α,β-doymamış aldehit ve keton bileşiklerin sentezi gerçekleştirilmektedir (Şekil 2.2) [35].



Şekil 2.2 Aldol kondenzasyonu

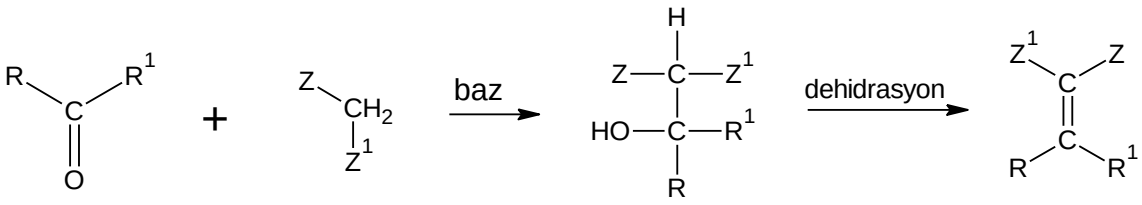
Perkin reaksiyonu, aromatik aldehit ve anhidridin bir α,β-doymamış karboksilik asite dönüştürülmesi için kullanılan organik bir reaksiyonudur. Perkin kondenzasyon reaksiyonu sonucunda α,β-doymamış asitler sentezlenmektedir (Şekil 2.3) [36].



Şekil 2.3 Perkin reaksiyonu

α,β-doymamış karbonil bileşiklerin eldesi için kullanılan bir diğer sentez yöntemi de Knoevenagel kondenzasyon reaksiyonudur. Knoevenagel kondenzasyon reaksiyonu, Emil Knoevenagel tarafından 1890'larda yapılan organik sentezdir. Nüklefilik katılma reaksiyonlarının bir türüdür. Knoevenagel kondenzasyonu, bir aldehit veya keton ile aktif metilen grubu içeren bileşikler arasında baz varlığında gerçekleştirilmektedir. Reaksiyon, baz tarafından aktif metilenin protonunun koparılmasıyla başlar. Oluşan son üründe olefinik yapı olmaktadır [37], [38]. Şekil 2.4'de Knoevenagel kondenzasyonunun

genel gösterimi yer almaktadır. Burda Z ve Z' elektron çekici gruplardır (CO_2R, COR, CHO, CN, NO_2).

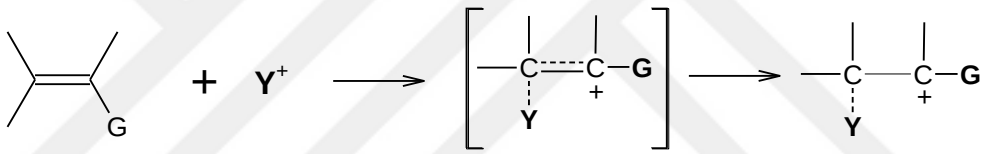


Şekil 2.4 Knoevenagel kondenzasyonu

2.3 α,β-doymamış Bileşiklerin Reaksiyonları

α,β-Doymamış karbonil bileşikleri genel olarak elektrofilik ve nükleofilik katılma reaksiyonları vermektedir.

Elektrofilik katılma reaksiyonları:

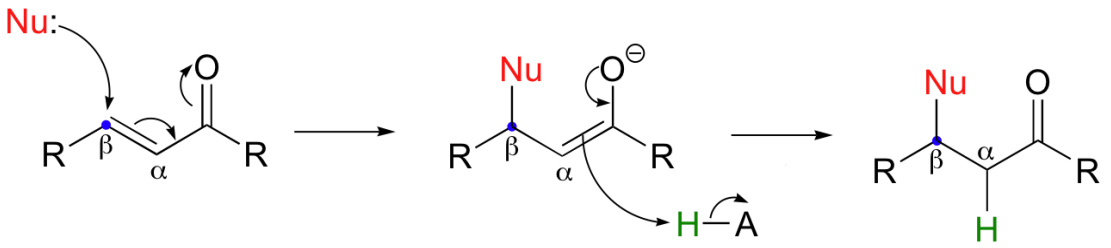


Şekil 2.5 Elektrofilik katılma genel gösterimi

Şekil 2.5'te genel bir elektrofilik katılma reaksiyonu gösterilmektedir. G elektron çekici grupsa molekül deaktive, G elektron verici grupsa molekülü aktive etmektedir. C=O, -COOH, -COOR ve -CN grupları güçlü elektron çeken gruplardır ve bu nedenle elektrofilik katılmaya doğru bir karbon-karbon çift bağını deaktive etmeleri beklenir. α,β-doymamış ketonlar, asitler, esterler ve nitriller genel olarak basit alkenlere göre brom ve hidrojen halojenürler gibi reaktiflere karşı daha az reaktiftirler. Ancak karbon-karbon çift bağını elektrofilik katılmaya doğru deaktive eden bu güçlü elektron geri çekilmesi, aynı zamanda nükleofilik katılmayı aktive eder. Sonuç olarak, α,β-doymamış, asit, ester veya nitrilin karbon-karbon çift bağları, nükleofilik saldırıya duyarlıdır.

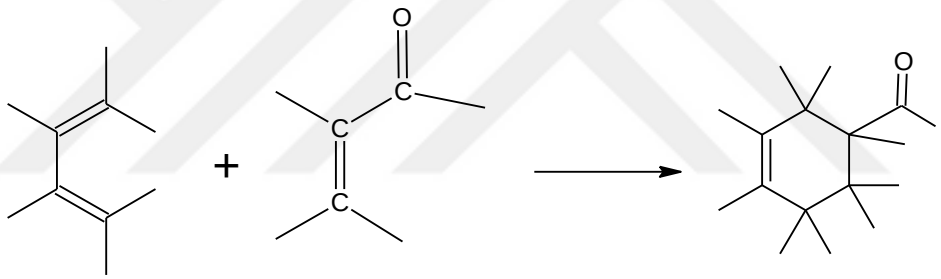
Nükleofilik katılma reaksiyonları:

Michael katılması, nükleofilik katılma tepkimesidir. α,β-Doymamış karbonil bileşiklerine karbanyonların nükleofilik katılması olarak da söylenebilmektedir (Şekil 2.6). Michael reaksiyonları sonucunda C-C bağı oluşmaktadır [39].



Şekil 2.6 Michael reaksiyonu

α,β-Doymamış karbonil bileşikleri, Diels-Alder reaksiyonu (Şekil 2.7) olarak bilinen, konjuge dienlerle reaksiyona girmektedirler. Bu, konjüge dien sisteminin C-1 ve C-4'ünün altı üyeli bir halka oluşturmak üzere doymamış karbonil bileşiğinin çift bağlanmış karbonlarına bağlandığı bir katılma reaksiyonudur [40].

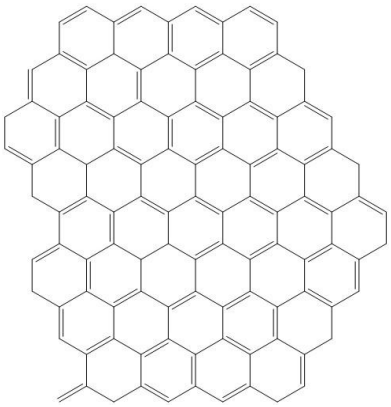


Şekil 2.7 Diels-Alder reaksiyonu

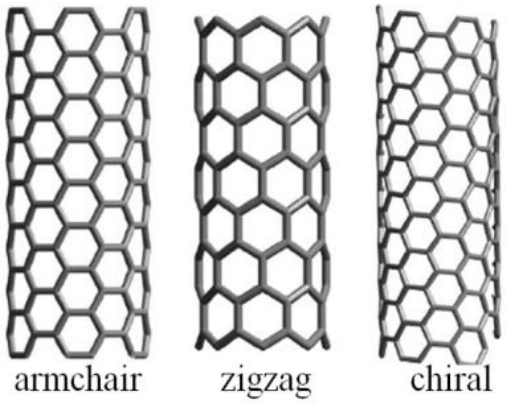
2.4 α,β-Doymamış Sistemlerin Elektronik Özellikleri

Bir konjuge sistem, genel olarak molekülün toplam enerjisini düşürebilen ve kararlılığı arttıran, değişen tek ve çoklu bağlara sahip bileşiklerdeki delokalize edilmiş elektronlara sahip bağlı p-orbitallerinin bir sistemidir. Elektron çiftleri, radikaller veya karbenyum iyonları doymamış sistemin bir parçası olabilir. Moleküller, siklik, asiklik, doğrusal veya bu yapıların birkaçını içeriyor olabilir. Konjuge sistem, birbirine bitişik tekli bağları köprüleyen, p-orbitallerinin örtüştüğü bir bölgeye sahiptir. π-Elektronları tek bir bağa veya atoma değil, daha çok bir atom grubuna aittir. En büyük konjuge

sistemler grafen, grafit, iletken polimerler ve karbon nanotüplerinde bulunur (Şekil 2.8).



(a)



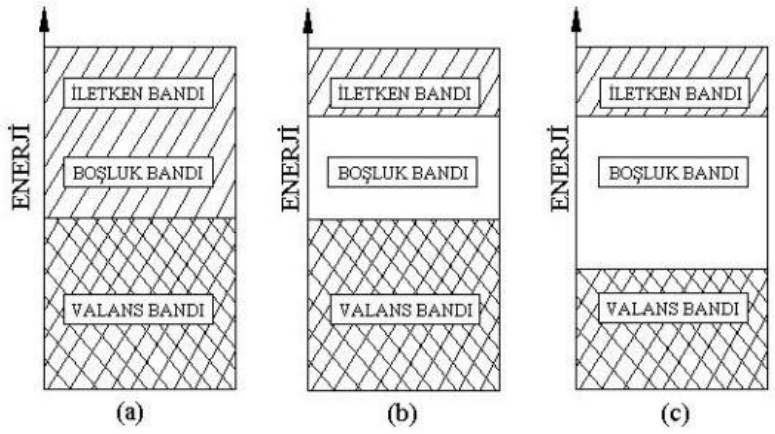
(b)

Şekil 2.8 Grafen (a) ve karbon nanotüpün (b) genel yapısı

Son yıllarda elektronik cihazlarda π-konjuge sistemlerin (Şekil 2.8) ve bu sistemlere dayalı molekülerin kullanılması, en popüler bilimsel araştırma alanlarından biri haline gelmiştir [41]. Organik moleküllere dayalı elektronik alanındaki en büyük zorluklardan biri, geniş alanda, işlevsel, çok bileşenli sistemlerin tasarımıdır. Kromofor gruplarda elektron alıcı grupların yanında elektron verici grupların da bulunması, organik fotovoltaiklerin elde edilmesi için bir ön şart durumundadır [42]. Ayrıca, π-konjuge polimer iskeletine elektron kabul eden kromoforların dahil edilmesinin oluşan kopolimerlerin elektro-optik özelliklerini değiştirebileceği gösterilmiştir.

π-Konjuge sistemlerde delokalizasyon ile elektronların elektriksel iletkenliği band teorisi ile açıklanmaktadır. Band teorisine göre, organik maddelerde iletkenlik bandı ile

valens bandı arasında geniş enerji aralığına sahip boşluk bandı bulunduğundan yalıtkandırlar. Elektriksel iletkenliğin sağlanabilmesi için elektronların serbestçe hareket edebilmesi gerekmektedir. Bir maddede enerji bantlarından biri tamamen elektronlarla dolu ve kendisinden sonra gelen ve boş olan enerji bandı arasındaki enerji farkı büyük ise yalıtkandır. Enerji farkı olmadığı durumlarda ise iletkendir, bu her iki durum arasında kalan maddeler ise yarı iletkenler olarak adlandırılmaktadır (Şekil 2.9).



Şekil 2.9 Band enerjileri a) iletken, b) yarı iletken, c) yalıtkan

Elektriksel iletkenlik, bileşiğin yapısında bulunan eşleşmemiş (serbest) elektronlarla sağlanmaktadır. Bu elektronlar belli bir tarafa doğru yönlenmektedirler. Valans bandı enerji düzeyleri tamamen elektronlarla dolu olduğundan elektronların bir yöne akması zor olmaktadır. Bu tür sistemde ısı veya ışık ile uyarılarak serbest elektronlar oluşturulmaktadır. Elektronlar yeterli enerjiye ulaştıktan sonra valans band eşiğini geçerek iletkenlik bandının en alt seviyesine geçerler. Bu durum, yarı iletkenlerde yeterli elektrik akımı sağlayacak büyüklüktedir. Ana zincir üzerinde konjuge yapılarla bu iletkenlik sağlanabilmektedir. Buradan da anlaşıldığı üzere, güneş pillerinde yarı iletken maddelerin kullanılması bu nedenle daha uygun olmaktadır.

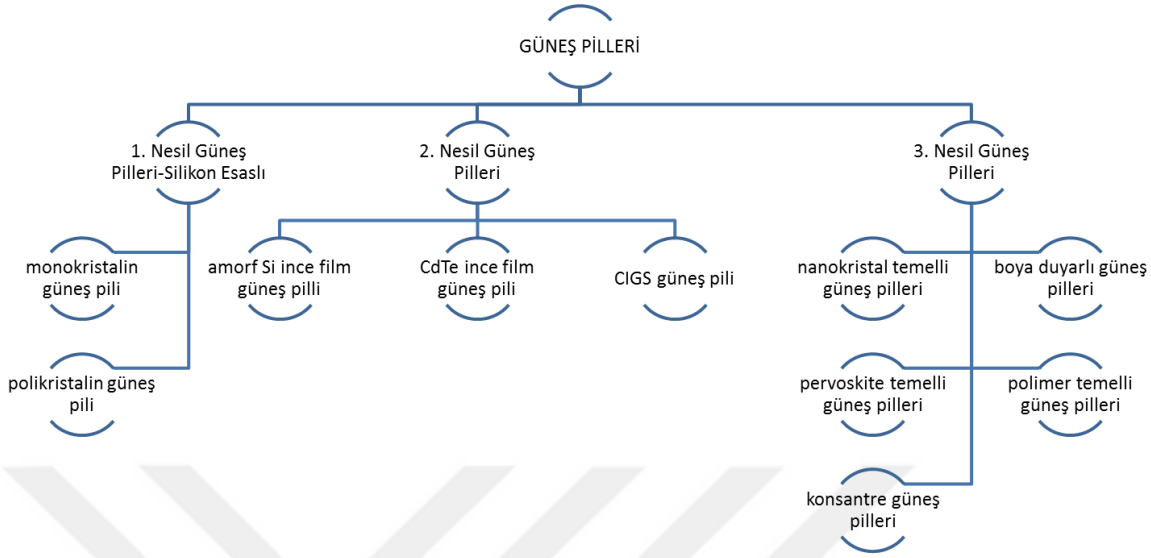
BÖLÜM 3

GÜNEŞ PİLLERİ

3.1 Güneş Pillerinin Sınıflandırılması

Güneş çevre kirliliği ve gürültüsünden arındırılmış, devamlılığı olan yenilenebilir bir enerji kaynağıdır. Dünyadaki fosil yakıtlar ve petrol gibi yenilenemeyen enerji kaynaklarının tükenmesine karşı alternatif bir kaynak durumundadır. Güneş pillerinin üretimi bir nesilden diğerine birçok aşamadan geçmiştir. Silikon (Si) tabanlı güneş pilleri, esasen tek kristaller olmak üzere Si levhalar üzerinde yetiştirilen ilk nesil güneş pilleri olarak bilinmektedir. İnce film, boya duyarlı güneş pilleri ve organik güneş pilleri için yapılan araştırmalar bu alanın daha da gelişmesini sağlamıştır.

Güneş pilleri için uygulamada ağırlıklı olarak silikon (tek kristal, çok kristal, amorf silikon), kadmiyum-tellür, bakır-indiyum-galyum-selenit ve bakır-indiyum-galyum-sülfid gibi çeşitli materyaller kullanılmıştır [43], [44], [45]. Güneş pilleri için yapılan genel sınıflandırma şematize olarak Şekil 3.1'de verilmiştir.



Şekil 3.1 Güneş pillerinin sınıflandırması

3.1.1 1.Nesil Güneş Pilleri

1. Nesil güneş pilleri silikon esaslı olarak üretilmiştir. Yüksek güç verimliliği nedeniyle en eski ve en popüler tekniktir. Silikon üzerinde üretilen üretilen güneş pilleri temelde iki şekilde gruplandırılır [46].

- Monokristalin silikon güneş pilleri
- Polikristalin silikon güneş pilleri

Adından da anlaşılacağı üzere, mono kristalin güneş pili, silisyumun tek kristallerinden üretilmiştir. Üretim sürecinde Si kristalleri büyük boyutlu yapılardan düzgünce küçültülerek elde edilir [47]. Bu büyük tek kristal üretimleri, hücrenin "yeniden kristalleştirilmesi" işlemi daha pahalı ve çoklu işlem olduğundan hassas işlem gerektirir. Mono-kristal (tek kristal) silikon güneş pillerinin verimliliği %17-18 arasında bulunmaktadır [45].

Polikristalin güneş pilleri modülleri genel olarak tek bir hücrede birbirine bağlanmış çok sayıda farklı kristalden oluşmaktadır. Polikristalin Si güneş pillerinin işlenmesi, erimiş silisyum içeren grafit kalıbın soğutulmasıyla üretilmektedir ve tek kristal güneş pillerine

göre daha ekonomiktir. Polikristalin Si güneş pilleri şu anda en popüler güneş pilleridir. 2008'de dünya çapındaki güneş pili üretiminin % 48'ini oluşturduğu düşünülmektedir [48]. Monokristalin silikon güneş panellerine kıyasla biraz daha ucuza imal edilmiş olmalarına rağmen, verimleri daha düşüktür (~% 12-14).

3.1.2 2. Nesil Güneş Pilleri

İnce film güneş pilleri ve amorf silisyumun (a-Si) çoğu ikinci nesil güneş pilleridir ve birinci nesil silikon güneş pillerine kıyasla daha ekonomiktir. Birinci nesil silikon pil hücreleri 350 µm kalınlığa kadar ışık emici tabakalara sahipken, ince film güneş pilleri, genellikle 1 µm kalınlıktaki çok ince ışık emici tabakalara sahiptir [49]. İnce film güneş pilleri aşağıdaki gibi sınıflandırılmaktadır;

- a-Si
- CdTe
- CIGS (bakır indiyum galyum di-selenit)

a-Si fotovoltaik modüller, aslında endüstriyel olarak imal edilen ilkel solar hücrelerdir ve düşük bir işlem sıcaklığında bile üretilebilirler [50]. a-Si güneş pili zayıf ve stabil olmayan bir verimlilik göstermektedir. Günümüzde, ticari a-Si güneş pili modüllerinin verimliliği % 4-8 arasında değişmektedir [51].

İnce film güneş pilleri arasında, kadmiyum tellür (CdTe), daha ucuz ve ekonomik olduğundan uygulanabilir fotovoltaik (PV) cihazların geliştirilmesinde tercih edilmektedir. CdTe, yaklaşık 1.5 eV'lik bir bant aralığının yanı sıra yüksek optik absorpsiyon katsayısı ve kimyasal kararlılığa sahip bir yapıdır. Bu özellikler, CdTe'yi ince film güneş pillerinin tasarımı için çok cazip hale getirmiştir. CdTe, ışığın emilimini kolaylaştıran ve verimliliği arttıran mükemmel bant aralığına sahip yarı iletken bir malzemedir. Genellikle kadmiyum sülfür tabakaları arasında sandviç metoduyla bir p-n bağlantılı diyot oluşturulmasıyla bu fotovoltaikler gerçekleştirilir. Verimleri ise genellikle %9-11 arasında bulunmaktadır [45], [52]. Bununla birlikte, güneş pilinin kadmiyum bileşeni ile ilgili çeşitli çevre sorunları bulunmaktadır. Kadmiyum insan vücudunda, hayvanlarda ve bitkilerde birikebilen ağır metal ve potansiyel toksik madde olarak kabul edilmektedir. Bu nedenle kullanımı genel olarak tercih edilmemektedir.

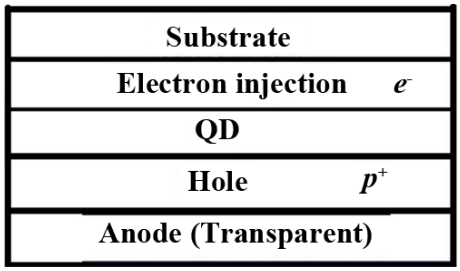
Bir diğer ince film pili CIGS, dört elementten oluşan kuaterner yarı iletken bir bileşiktir (bakır, indiyum, galyum ve selenyum). CdTe ince filmli güneş piliyle karşılaştırıldığında, CIGS yaklaşık % 10-12 daha yüksek bir verimliliktedir. CIGS tabanlı güneş pili teknolojisi, önemli derecede yüksek verimlilik ve ekonomik olması nedeniyle, en ideal ince film teknolojilerinden birini oluşturmaktadır. CIGS'in işlenme prosedürü sırasıyla püskürtme, buharlaştırma, elektrokimyasal kaplama tekniği, baskı ve elektron demeti birikimi teknikleriyle yapılmaktadır [53].

3.1.3 3. Nesil Güneş Pilleri

Üçüncü nesil hücreler daha yeni teknolojilerdir ancak ticari olarak ayrıntılı bir şekilde araştırılmamıştır. En çok geliştirilen üçüncü nesil güneş pilleri;

- Nanokristal temelli güneş pilleri
- Boya duyarlı güneş pilleri
- Konsantre güneş pilleri
- Polimer temelli güneş pilleri
- Perovskite temelli güneş pilleri

Nanokristal bazlı güneş pilleri genellikle Quantum dots (QD) güneş pilleri olarak da bilinmektedir. Bu güneş pilleri yarı iletken malzemelerden oluşmaktadır. Yani yarı iletken malzemelerden yapılmış nanokristal bant aralığındaki geçiş metali gruplarından meydana gelmektedir. QD, sadece birkaç nanometrelik kristal boyutunun adıdır. QD güneş pilinin yapısı Şekil 3.2'de gösterilmiştir.



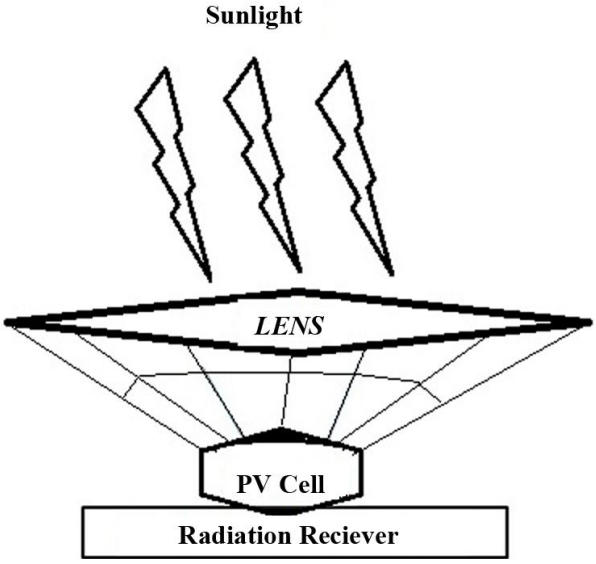
Şekil 3.2 QD güneş pilinin yapısı

Nanoteknolojinin gelişmesi ile yarı iletken malzemeden oluşan bu nanokristaller Si, CdTe veya CIGS gibi yarı iletken malzemelerin yerine aday durumdadırlar [46]. Teorik

formülasyona sahip QD tabanlı güneş piliyle ilgili bu yaklaşım, As/GaAs sistemi içinde kendi kendine organize olabilen bir p-i-n güneş pilinin tasarımı için kullanılmıştır [54]. Genellikle, nanokristaller bir banyo içerisinde karıştırılır ve Si tabakası üzerine kaplanır. Geleneksel yarı iletken güneş pillerinde, genellikle bir foton bir elektron-boşluk çifti oluşturarak bir elektronu uyarır. Bununla birlikte, bir foton benzer yarı iletken malzemeden yapılmış bir QD'ye vurduğunda, çok sayıda elektron-boşluk çiftleri oluşturulabilir [55].

Son zamanlarda yapılan araştırmalar, güneş enerjisi verimliliğini moleküler düzeyde artırmaya, nanoteknolojinin ışık enerjisi için kullanılmasına odaklanmıştır. İlk boya duyarlı güneş pilleri (DSSC) Michel Gratzel tarafından İsviçre Federal Teknoloji Enstitüsü tarafından tanıtılmıştır [56]. DSSC tabanlı güneş pillerinde genellikle farklı elektrotlar arasında boya molekülleri kullanılmaktadır. DSSC cihazı dört bileşenden oluşmaktadır; yarı iletken elektrot (n-tipi TiO_2 ve p-tipi NiO), bir boya duyarlı eleman, redoks aracı ve bir karşı elektrot [57]. Baskı teknikleri gibi basit geleneksel işleme yöntemlerinin kullanılması nedeniyle DSSC'ler oldukça ilgi çekicidir, aynı zamanda son derece esnek, şeffaf ve düşük maliyetlidirler. DSSC güneş pillerinde farklılık, gözle görülebilen, optik olarak aktif boyalarla birleştirilmiş nano taneli TiO_2 kaplamaların ışığa duyarlılaşması ve dolayısıyla verimliliklerin %10'dan fazla olması nedeniyle ortaya çıkmaktadır [58]. Bununla birlikte, boya moleküllerinin bozunması ve dolayısıyla kararlılık sorunları gibi bazı olumsuzluklar da bulunmaktadır [46]. Bu, boya duyarlılaştırıcıların zayıf optik absorpsiyonundan kaynaklanmaktadır. Boya molekülleri genellikle mor ötesi ve kızılötesi radyasyona maruz bırakıldıktan sonra bozunurlar, ömürleri ve hücrelerin stabilitesi de azalır. Bunun dışında, bir bariyer katmanı ile kaplanması, imalatını daha pahalı hale getirip verimliliği de düşürmektedir.

1970'lerden itibaren fotovoltaik (CPV) güneş pilleri kullanılmaya başlanmıştır [59]. Bu kullanım güneş pili araştırma ve geliştirme alanındaki en yeni teknolojiyi oluşturmaktadır. Konsantre hücrelerin ana ilkesi, fotovoltaik güneş pilinin üzerindeki küçük bir bölgeye büyük miktarda güneş enerjisini toplamaktır (Şekil 3.3).



Şekil 3.3 Konsantre güneş pili [60]

Bu teknolojinin prensibi, büyük aynalar ile güneş ışınlarını güneş hücresindeki küçük bir bölgeye odaklamak için lens düzeneği kullanılmasıdır. Güneş ışınlarının birbirine yaklaşması büyük miktarda ısı enerjisi üretmektedir. Bu ısı enerjisi, entegre edilmiş bir güç jeneratörü tarafından kontrol edilen bir ısı motoruyla daha da arttırılmaktadır. CPV'ler, güneş pillerinde umut vaad eden özellikler göstermektedir. Mercek sistemlerinin gücüne bağlı olarak düşük, orta ve yüksek yoğunluklu güneş pilleri olarak sınıflandırılabilirler. Konsantre fotovoltaik teknoloji, güneş pillerindeki verimliliklerinin yaklaşık % 40 olması, hareketli parça olmaması ve hızlı tepki süresine sahip olmaları nedeniyle önemli avantaja sahiptirler [61].

Bir diğer teknoloji olan Perovskit malzemeler ise, ABX formülü ile tanımlanan bileşikler ile oluşturulmuştur. Burada X (I^-, Br^-, Cl^-) bir halojeni, A ve B ise farklı ebattaki katyonları temsil etmektedir. Perovskite güneş pilleri, güneş pili araştırmalarında yeni keşfedilen, geleneksel silikon ve ince film tabanlı güneş pillerine göre birçok avantaja sahip olan bir sınıftır. Konvansiyonel Si tabanlı güneş pilleri, pahalı ve çoklu işlem adımlarına ihtiyaç duymaktadır, ayrıca yüksek sıcaklık (> 1000˚C) ve vakum sistemleri gerektirmektedir. Perovskite tabanlı güneş pilleri %31'e kadar verimlilik gösterebilmektedir. Yakın zamanda Volkswagen tarafından yapılan bir araştırmaya göre, bu perovskitlerin yeni nesil elektrikli otomobil pillerinde de önemli bir rol oynayabileceği tahmin edilmektedir [62]. Ancak, perovskite güneş pilleri ile ilgili güncel sorunlar, kararlılık ve dayanıklılık üzerine oluşmaktadır. Bu malzemeler zamanla

bozunmaktadır ve dolayısıyla genel verimlilikte düşüşe sebep olmaktadır. Bu nedenle bu hücrelerin pazar haline getirilmesi için daha fazla araştırma gerekmektedir.

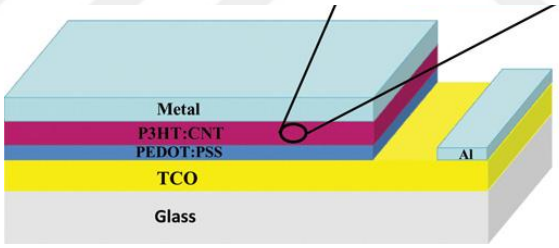
Polimer güneş pilleri (PSC) ise genellikle polimer substrat kullanılması nedeniyle esnek güneş pilleridir. İlk PSC, Tang ve arkadaşlarının, Kodak araştırma grubu ile ortak çalışması sonucu keşfedilmiştir [63]. Bir PSC, bir polimer folyo veya şerit üzerine kaplanmış, seri bağlı ince fonksiyonel tabakalardan oluşmaktadır. Genellikle bir donör (polimer) ve bir akseptörün (fulleren) kombinasyonu ile çalışmaktadır. Bir konjuge iletken polimer gibi organik materyaller de dahil olmak üzere, güneş ışığının emilebilmesi için çeşitli malzeme türleri bulunmaktadır. 2000 yılında Heeger, MacDiarmid ve Shirakawa, iletken polimerler olarak bilinen yeni bir polimer materyal kategorisi keşfederek Nobel Kimya Ödülü'nü almıştır. Yu ve arkadaşları, ilk polimer güneş pilini geliştirmek için poli[2-metoksi-5-(2-etilheksiloksi)-p-fenilenvinilen] (PPV), C60 ve diğer türevlerini karıştırarak yüksek verim elde etmişlerdir [64]. Bu süreç, güneş enerjisinden yararlanmak için polimer malzemelerin kullanımında yeni bir gelişmenin önünü açmıştır. Araştırmacılar, PPV tipi PSC'ler için % 3.0'dan fazla verim elde etmişlerdir. PSC'lerin bu benzersiz özellikleri, tekstil ürünleri ve kumaşlar dahil esnetilebilir güneş enerji cihazlarının oluşumunda yeni uygulamalar için ışık tutmuştur [65], [66].

3.2 Organik Güneş Pilleri

Organik malzemelerdeki güçlü elektron-foton etkileşimine rağmen, fotofizik sınıfındaki bu malzemeler, anorganik yarıiletkenlerle karşılaştırıldığında oldukça farklıdırlar ve tam olarak işleyişleri açıklanamamıştır. Ana farklılıklardan biri, bu malzemelerin foto-uyarımının otomatik olarak serbest yük taşıyıcılarının oluşumuna değil, yaklaşık 0.4 eV'luk bir bağlama enerjisine sahip olan elektron-boşluk çiftlerine (eksitonlar) bağlanmasına yol açmasıdır [67]. Eksitonlar filme taşınmadan ve elektrotlardan toplanmadan önce bu uyarımların ayrışması gerekmektedir. Örneğin, eksiton ayrışması, tek tabakalı cihazlarda bir arayüzde (Schottky teması) veya bir elektron vericisi ile bir elektron alıcı yarı iletken malzeme arasındaki arayüzde meydana gelebilmektedir. Bu arayüz alanı ne kadar büyük olursa, eksitonlar buraya daha kolay erişip ayrışabilmektedir.

3.2.1 Genel Yapıları ve Oluşturulması

Organik bir fotovoltaik cihaz Şekil 3.4'te gösterildiği gibi şeffaf alt tabakaya ek olarak esas itibarıyla en az dört tabakadan oluşmaktadır. Cihazın içindeki alt katman (substrat), cam, polyester veya diğer şeffaf malzemelerden meydana gelmektedir. Bazı durumlarda paslanmaz çelik bir tabaka da kullanılabilmektedir, ancak bu durumda tabaka hücrenin arka yüzü olarak tasarlanmaktadır [68]. Substrat malzemesi şeffaf bir iletken oksit ile kaplanabilir. Bu iletken oksit tabakaya indiyum kalay oksit (ITO) örnek verilebilir. Piyasada ITO ile kaplanmış cam ve polietilenteraftalat (PET) hazır halde bulunmaktadır. Son yıllardaki yapılan çalışmalar karbon nanotüplerinin (CNT) saydam iletken oksitler yerine şeffaf iletken kat olarak kullanılabileceğini göstermiştir [69]. Şeffaf tabakanın temelde iki amacı vardır; şeffaf bir pencere katmanı olması ve uyarılmış (photojenerated) holleri toplamak için bir anot görevi görmesidir. Anot elemanlarının aktif katmana yayılması ve yük merkezlerinin oluşması nedeniyle cihaz bozulmasına neden olabileceği belirlenmiştir. Bu sorunu önlemek için, aktif katman ve anot arasına bir koruyucu tabaka yerleştirilmektedir. Poli(3,4-etilendioxitiyofen) poli(stirensülfonat) bu sorunu gidermek amacıyla kullanılan bir materyaldir.

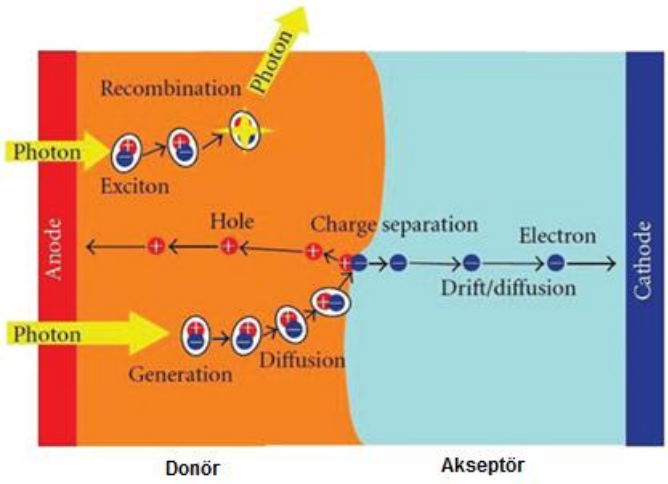


Şekil 3.4 Organik güneş pilinin temel yapısı

PEDOT:PSS, elektron engelleyici bir katman görevi görürken, uyarılmış (photojenerated) hollerin anoda verimli bir şekilde taşınmasına da yardımcı olmaktadır. Ayrıca, PEDOT:PSS, ITO'nun yüzey pürüzünü düzeltmek için de kullanılmaktadır. Elektron engelleyici hol taşıma katmanı (HTL), iki katmanlı cihazlardan daha çok yığın heteroeklemli cihazlarda gerekli olmaktadır. Bunun nedeni, bir HTL içermeyen yığın heteroeklemli cihazda hem donörün hem de akseptörün anotla ve katotla temas etmesidir. Böylece elektronların ve hollerin aynı elektroda akışı olurken cihazın performansı da düşüşe geçer. Kamforsülfonik asit takviyeli polianilin de bir hol taşıma

katmanı olarak kullanılmıştır. HTL'nin performansı üzerinde polianilinin protonlanma seviyesinin önemli rol oynadığı bulunmuştur [70]. Aktif tabaka donör ve akseptör organik maddelerden oluşur, bunlar ya tabaka tabaka (düzlemsel veya çift katmanlı heteroeklem) uygulanır veya bir harman oluşturmak üzere birlikte karıştırılır (yığın heteroeklem). Son zamanlarda, CNT'ler, nanokompozit aktif katman oluşturmak üzere kullanılmıştır. Işık şeffaf elektrottan sonra HTL yoluyla geçer ve aktif katmanda emilir. Son katman, genellikle alüminyum, bakır veya daha iyi elektron taşıma kapasitesine sahip olan başka bir metal katoddur. Bazı araştırmacılar, katot elemanlarının aktif tabakaya difüzyonunu önlemek ve aynı zamanda bir elektron taşıma, boşluk tıkama tabakası gibi davranması için koruyucu bir tampon katot olarak katot ve aktif kat arasında LiF önermişlerdir. Bu tampon tabakalardan bazıları kullanıldığında oluşan ana problem ise aktif tabakaya zarar verebilecek yüksek birikim sıcaklığının oluşmasıdır [71].

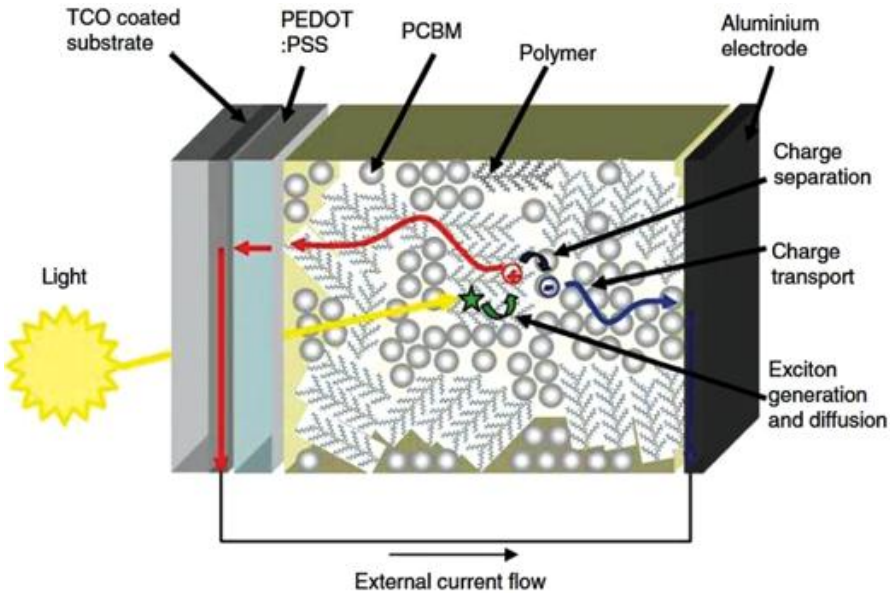
İlkel bir organik güneş pili genellikle birbirine temas eden iki donör ve akseptör katmandan oluşmaktadır. Tabakalar sırasıyla akseptör ve donöre omik bir temas sağlamak için iki elektrot arasına sıkıştırılır. Donör tarafında bulunan ve katot olarak adlandırılan elektrodun şeffaf olması gerekmektedir (ITO) [72]. Diğer elektrot (anot) alıcı tarafa yerleştirilir ve ışık, şeffaf katot yoluyla pil hücresine nüfuz eder. Bu dizayn, yüksek verim (PCE: Power conversion efficiency) elde etmek için yeterli olmamıştır. Çünkü üretilen birçok eksiton arayüze ulaşamaz, sadece bağlantı noktasında yakınında üretilen eksitonlar (~20 nm) ayrışma şansına sahip olur. Bağlantı noktasından (~20 nm) daha uzak mesafelerde üretilen eksitonlar, kısa difüzyon uzunluğu ve düşük hareket kabiliyeti nedeniyle donör-akseptör arayüze ulaşamadan önce birleşmektedirler. Şekil 3.5, iki tabakalı organik heteroekleminde, eksiton ayrışması ve/veya eksiton rekombinasyonunu şematik olarak göstermektedir.



Şekil 3.5 Organik güneş pilindeki yük transferi

Çift tabakalı organik heteroeklemlerin fotovoltaik performansındaki gelişme, iki katmanlı birleşme yerinin boyutlarıyla ortaya çıkmaktadır. Burada bir difüzyon yoğunluğu gerekmektedir. Ancak organik yarıiletkenlerin difüzyon uzunluğu, yüksek iletkenlik gösterenler için bile oldukça düşüktür. Bu organik malzemelerde elektron taşıma işlemi ile gerçekleşirken inorganik yarı iletkenlerde bant taşınması olarak tanımlanmaktadır. Böylece, önemli ölçüde artan difüzyon uzunluğu için çözümler aranmaktadır [73]. Organik yarıiletkenlerin difüzyon uzunluğunun nasıl arttırılacağı belli olmadığından, aktif tabakanın kalınlığı, eksitonların difüzyon uzunluğu ile kıyaslanacak şekilde azaltılabilir. Bununla birlikte, ultra ince katmanlar da, düşük optik absorpsiyon, eksitonların sayısını önemli ölçüde azaltmaktadır. Bunun yanısıra hacimli çift tabakalı ve heteroeklemli cihazlar da azaltmaktadır.

Yığın heteroeklemlileri üretmek için donör ve akseptör organik yarıiletkenler bir çözeltide karıştırılır. Solüsyon ince bir film formunda biriktirilir ve donör akseptör arasında faz ayrımı oluşur, bu da yığın içinde nano bağlantı noktalarını (nanojunctions) başlatır. Uyarılmış eksiton yakındaki bir ara yüzeye difüzyon olasılığını arttırır, bir elektron ve boşluğa ayrılır. Şekil 3.6'da yığın heteroeklemli güneş pilinin genel yapısı görülmektedir.



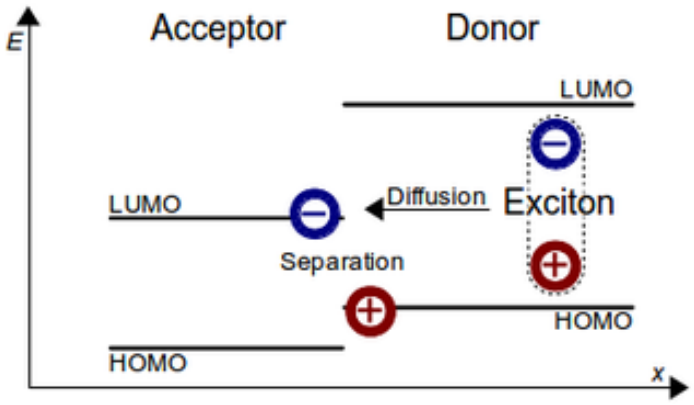
Şekil 3.6 Yığın heteroeklemli organik güneş pili

Genellikle, hem küçük molekül hem de polimer güneş pilleri, yığın heteroeklemlilerin oluşturulmasında en yüksek PCE'yi (verimi) oluşturmaktadırlar.

3.2.2 HOMO-LUMO Etkileşimi

Bir yarı iletkende HOMO (highest occupied state) enerji aralığının doğrudan altında kalan durumdur. Diğeri LUMO (lowest unoccupied state) ise enerji aralığının üstündedir. HOMO'nun enerjisi daima LUMO'nun enerjisinden daha düşüktür. Enerji boşluğu tam olarak LUMO ve HOMO arasındaki enerji farkı kadardır. Her fiziksel cisimde olduğu gibi, elektronlar enerjilerini düşürme eğilimindedir. Enerji aralığının üzerinde bir elektron daima boşluğun üzerindeki en düşük hali, yani 'sınır orbitali' veya LUMO'yu işgal edecektir. Boşluklar ise tersine davranarak, daha yüksek enerjilere ulaşma eğilimindedirler. Bu nedenle, boşluklar her zaman ulaşabileceği en yüksek enerjiyle HOMO'yu işgal ederler.

Bir yarı iletkende, enerji aralığı elektronları ve boşlukları birbirinden ayırmaktadır. Ancak, belli bir (kısa olsa da) zaman periyodundan sonra yük taşıyıcıları enerji aralığını geçerler ve yeniden birleşirler (Şekil 3.7).



Şekil 3.7 HOMO-LUMO'daki yük dağılımı

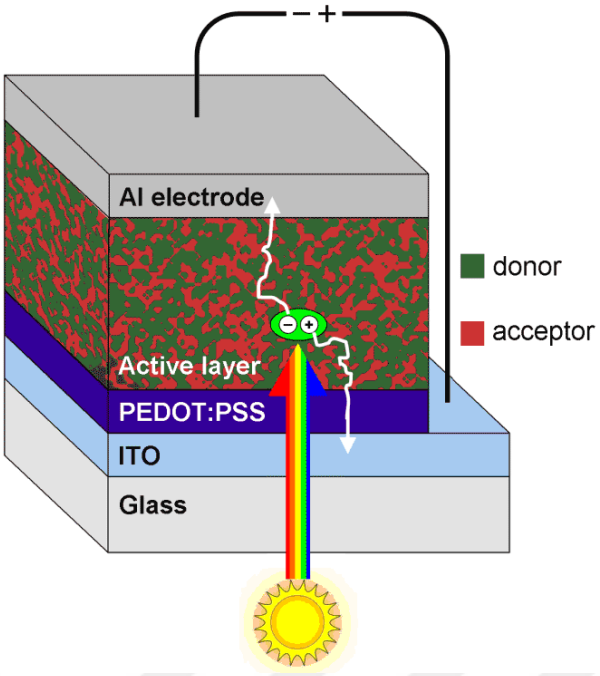
Hem donör hem de akseptör organik yarı iletken malzemeler olabilmektedir, bu yüzden her ikisinde de bir HOMO ve bir LUMO bulunmaktadır. HOMO'lar ve LUMO'lar enerji konumlarına göre farklılık göstermektedirler. Bu, bir LUMO-LUMO adımı ve bir HOMO-HOMO adımına yol açmaktadır. Enerji boşluğu, malzemeden malzemeye değiştiği için mutlaka aynı boyutta olması gerekmez.

Bu akım üretme işlemi sırasında herhangi bir malzeme tüketilmemektedir. Yük transfer işlemine katılan moleküller sonunda eski nötr durumlarına geri dönerler. Yalnızca elektronlar enerjili bir şekilde uyarılır(lifted) ve boşluklar geride kalır. Elektronlar negatif terminale akarken, yeni elektronlar pozitif terminalden gelir ve boşlukları doldururlar.

3.3 Doymamış Sistemlerin Güneş Pili Uygulamaları

Organik yarıiletkenler, π-konjuge doymamış sistemler üzerine kurulu olup, organik alan etkili transistörlerde (OFET'ler) ve ışık yayan diyotlarda aktif maddeler olarak araştırılmaktadırlar. Polimer filmlerle bir araya getirilen bu tabakalar esnek cihazların geliştirilmesinde kullanılmaktadır. Düşük maliyetli enerji kaynaklarının geliştirilmesi için uzun vadeli bir amaçla araştırılan organik güneş pilleri, gelişmekte olan optoelektronik uygulama alanlarında güç kaynakları olarak kullanılabilirler.

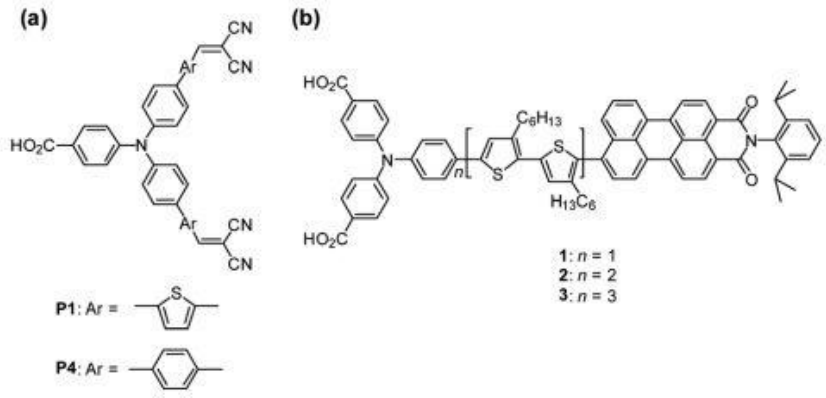
Bununla birlikte, çeşitli optelektronik cihazlardaki uygulamalar için p-konjuge organik küçük moleküller ve konjuge polimerlerle yapılan çalışma alanı oldukça geliştirilmiştir. Bu konjuge doymamış sistemler farklı türdeki organik güneş pilllerinde donör ve akseptör materyali olarak kullanılmaktadır (Şekil 3.8).



Şekil 3.8 Organik güneş pili

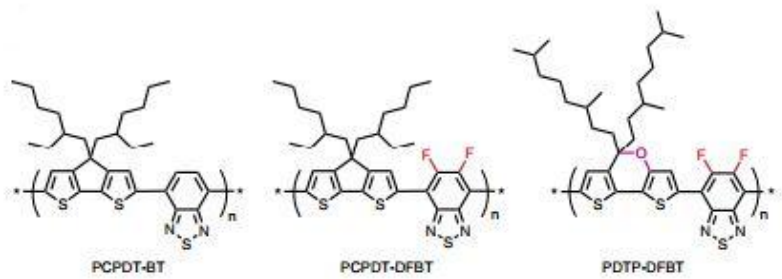
Organik güneş pilleri, absorbladıkları ışını dıoğrudan elektrik enerjisine dönüştüren malzemelerdir. Organik güneş pillerinde boyalar, polimerler, küçük moleküller uygulama olarak örnek verilebilir. Boyaların bozunmalarından dolayı ömürlerinin kısa olması ve kaplanmalarından dolayı maliyetlerinin artması dezavantajları olarak gösterilmektedir (Şekil 3.8).

Örnek olarak boya duyarlı güneş pillerinde n ve p tipi boyalar sentezlenmektedir. Sun ve arkadaşları p-tipi duyarlı P1 ve P4 boyalarını donör olarak trifenil amin ve akseptör olarak disiyanovinilen kullanarak sentezlemişlerdir (Şekil 3.9) [74].



Şekil 3.9 p-Tipi duyarlı donör-akseptör organik boyar madde

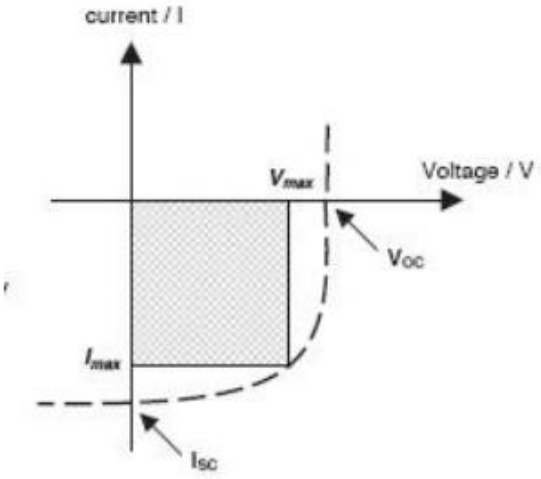
İdeal p-tipi materyallerin geliştirilmesindeki en kritik zorluklar, iyi film oluşturucu özelliklere, güçlü absorbsiyon yeteneğine, yüksek boşluk hareketliliğine ve uygun HOMO-LUMO enerji seviyelerine eşzamanlı olarak sahip olan birleşik tasarlamak ve sentezlemektir. You ve arkadaşları, tarafından Şekil 3.10'da görüldüğü gibi polimer yapılar sentezlenmiş ve %10.6 güneş pili verimi elde edilmiştir [75].



Şekil 3.10 You ve arkadaşları tarafından sentezlenen yüksek verimli polimerler

3.4 Organik Güneş Pillerinin Karakterizasyonu

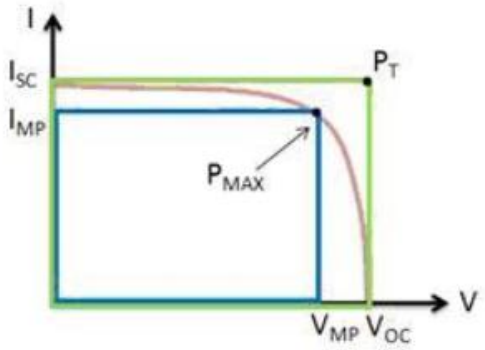
Güneş pilleri, voltajın bir fonksiyonu olan akım yoğunluğu grafikleriyle karakterize edilmektedirler (I-V eğrisi). Bu grafiğe dair bir örnek Şekil 3.11'da gösterilmiştir. Bu grafikten; açık devre voltajı, kısa devre akımı, dolgu faktörü ve maksimum güç gibi bir takım önemli performans parametreleri gözlemlenmektedir. Açık devre voltajı, hücrenin akım üretmediğinde ürettiği voltajı gösterir ve hücrenin maksimum voltajını temsil eder. Kısa devre akımı ise V = 0 iken üretilen akımdır (Şekil 3.11).



Şekil 3.11 Bir güneş piline ait akım-voltaj grafiği [76]

Güç, voltaj ve akımın ürünüdür. Grafikte iki eksen ile arada en büyük dörtgeni oluşturan nokta, maksimum güç çıkışını temsil eder (Şekil 3.12). Dolum faktörü ise gerçek maksimum gücün, ideal maksimum güce oranıyla elde edilmektedir (Eşitlik 3.1).

$$\frac{P_{max}}{P_T} = \frac{V_{MP}\ I_{MP}}{V_{OC}\ I_{SC}} \quad (3.1)$$

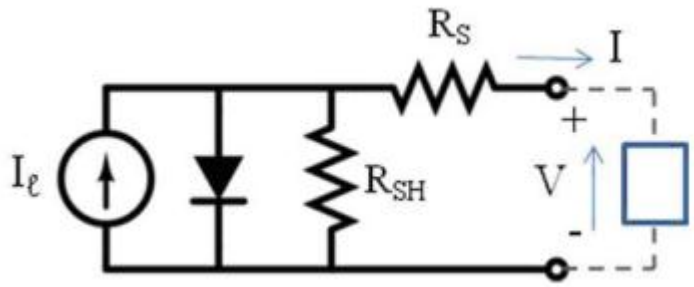


Şekil 3.12 Maksimum güç ve dolum faktörünün bir gösterimi

Maksimum güç Şekil 3.12'te gösterilmektedir. Bu noktadan direkt olarak güç dönüşüm verimi, basitçe, maksimum güç çıkışının ışığının gücüne bölünmesiyle elde edilebilmektedir (Eşitlik 3.2).

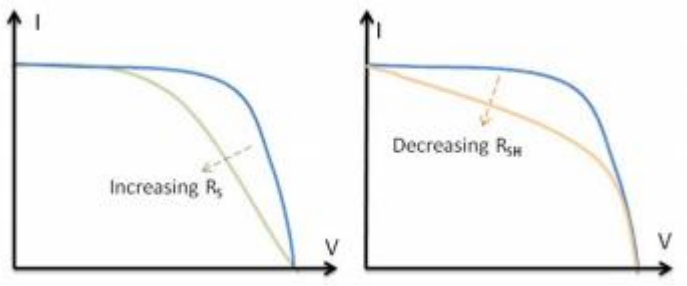
$$e = \frac{P_{max}}{P_{IN}} \qquad (3.2)$$

Bazı diğer karakterizasyon parametreleri ise, güneş pilinin 2 adet dirençli elemana sahip bir diyot ile paralel akım kaynağı olarak modellenmesiyle bulunabilir (Şekil 3.13).



Şekil 3.13 Güneş pili devre modeli

R_S seri direnç, R_{SH} paralel direnç olmak üzere bu iki durum Şekil 3.14'da gösterilmiştir. Böylece yüke iletilen akım; akım kaynağından (fotovoltaik etki) diyot ve dirençlerdeki kaybın çıkarılmasıyla bulunabilir [77].



Şekil 3.14 R_S ve R_{SH}'ın gösterimi

$$I = I_l - I_0\left(e^{\frac{q(V+I\,R_s)}{nkT}} - 1\right) - \frac{V+IR_S}{R_{SH}} \qquad (3.3)$$

Karakterizasyonda kullanılan temel parametreler ve hesaplamalar şu şekilde verilebilir;

V_{oc}:

Açık devre voltajı V_{oc}, bir fotovoltaik hücre boyunca mümkün olan maksimum voltaj olarak, temelde akım olmadığında hücrenin voltaj değeri olarak tanımlanmaktadır. Ayrıca, donör maddenin HOMO'su ile akseptör malzemenin LUMO'su arasındaki fark şeklinde de tanımlanmaktadır (Eşitlik 3.4).

$$V_{OC} = \frac{1}{e}\left(\left|E_{HOMO}^{Donör}\right| - \left|E_{LUMO}^{Akseptör}\right| \right) - 0.3 \qquad (3.4)$$

I_{sc}:

I_{SC}, kısa devre akımı olarak tanımlanmaktadır. Kısa devre akımı, cihaz tarafından üretilen maksimum akımdır. Grafikte V=0 olduğu zamanki oluşan değerdir. Bu değerin alana bölünmesiyle de J_{SC} (akım yoğunluğu) elde edilir.

ff:

Dolum Faktörü, hem akım hem de voltaj maksimum değerindeyse, fotovoltaik hücrelerin gerçek maksimum gücünün teorik gücüne oranı olarak kabul edilir. Başka bir deyişle, bir güneş pili tarafından sağlanabilen maksimum gücün Voc ve Isc'nin çarpımına oranıdır (Eşitlik 3.5).

$$P_m = V_{MP}\, I_{MP} \qquad (3.5)$$

$$ff = \frac{V_{MP}\, I_{MP}}{V_{OC}\, I_{SC}} \qquad (3.6)$$

Dolum faktörü Eşitlik 3.6'ya göre hesaplanabilmektedir.

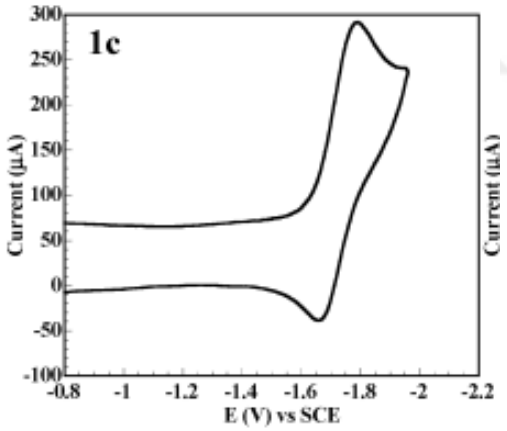
PCE (verimlilik):

Güneş pilinin verimliliği, bir fotovoltaik hücredeki en önemli parametreyi temsil etmektedir. Dış devreden sağlanan elektrik gücünün, cihazın aktif alanındaki ışıma değerine oranı olarak tanımlanır. Güneş pilinin verimi eşitlik 3.7'ye göre hesaplanabilmektedir.

$$\eta_e = \frac{V_{MP}\, I_{MP}}{P_{IN}} = \frac{V_{OC}\, I_{SC}\, ff}{P_{IN}} \qquad (3.7)$$

Bunların dışında HOMO ve LUMO seviyeleri, genellikle, yarı iletken içerisindeki akımın, oksidasyon ve indirgeme meydana geldiğinde voltajda zirveye ulaştığı çevrimsel voltametri (CV) ölçümlerinden belirlenmektedir (Şekil 3.15). Oksidasyon veya indirgeme potansiyeli HOMO ve LUMO seviyeleri olarak kabul edilmektedir [78].

Şekil 3.15'te bir CV örneği verilmiştir.



Şekil 3.15 Siklik voltagram

Siklik voltametride ölçümler, indikatör elektrot, referans elektrot ve karşıt elektrot olmak üzere üçlü elektrot sisteminde gerçekleştirilmektedir. Civa, platin, altın, paladyum indikatör elektrot, doymuş kalomel elektrot referans, platin ise karşıt elektrot olarak kullanılmaktadır. Bu sistemde akım, yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonları sonucu oluşmaktadır [79].

Siklik voltametride voltajdan sıfırdan başlayarak arttırıldığında akımda paralel olarak artmaktadır. Akımın artması molekülün yükseltgenmesine neden olmaktadır. Şekil 3.15'te tepe noktaları oksidasyonu göstermektedir. Donör bir maddenin okside olma kolaylığı onun iletkenliğinin iyi olduğunu göstermektedir [74].

BÖLÜM 4

DENEYSEL ÇALIŞMA

4.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Deneylerde kullanılan kimyasallar Çizelge 4.1' de verilmiştir.

Çizelge 4.1 Kullanılan kimyasal maddeler

Kullanılan Madde	Firma Adı	Katalog Numarası
2-Amino-4-nitrofenol	Sigma Aldrich	A70402
Benzaldehit	Merck	801756
4-Bromofenilasetonitril	Sigma Aldrich	124664
4-Klorofenilasetonitril	Sigma Aldrich	C28006
DMF	Merck	106050
Etil asetat	Merck	109623
EtOH	Merck	100983
Fenilasetonitril	Sigma Aldrich	13300
Floren-2-karbaldehit	Merck	841426
Furan-2-karbaldehit	Merck	804012
4-Klorobenzaldehit	Sigma Aldrich	112216

Çizelge 4.1 Kullanılan kimyasal maddeler (devamı)

4-Klorofenilasetonitril	Sigma Aldrich	C28006
2-Kloropiridin-5-asetonitril	Sigma Aldrich	734810
NaOH	Teknik	-
3-Nitroasetofenon	Merck	806207
Piridin-2-karbaldehit	Sigma Aldrich	P62003
Teraftalaldehit	Sigma Aldrich	T2207
THF	Merck	108114
Tiyofen-2-karbaldehit	Merck	808161

4.2 Kullanılan Cihaz ve Gereçler

Sentezlenen ürünler ve başlangıç maddelerinin UV-Vis, FTIR (Fourier Transform Infrared), ^{1}H NMR (Nükleer Manyetik Rezonans), spektrumları Yıldız Teknik Üniversitesi'nde, LC-MS ve LC-MS (QTOF) spektrumları JASEM Lab. Sistem ve çözümleri San. Ve Tic. A.Ş. ve Yıldız Teknik Merkez laboratuvarlarında alınmıştır.

Elde edilen bileşiklerin absorpsiyon spektrumları Perkin Elmer Lambda 25 UV-Vis spektrometre kullanılarak ölçülmüş ve kaydedilmiştir.

Ürünlerin ve başlangıç maddelerin FTIR spektrumları, ATR başlığı kullanılarak NICOLET iS10 ve Bruker Tenson 27 spektrometrelerinde alınmıştır.

^{1}H NMR spektrumları kloroform-D'da ($CDCl_3$) veya piridin-D'de, tetrametilsilan (TMS) standardı ile, Bruker Avance III 500 spektrometresi kullanılarak ölçülmüştür.

LC-MS spektrumları, Agilent 1200 Infinity HPLC ve Agilent 6460 Jet-Stream TripleQuad spektrometresinde ölçümü alınmıştır. Burada iyonlaştırma kaynağı ESI (electrospray ionization), gaz sıcaklığı 350 °C, gaz akış hızı 11 L/min şartları sağlanarak ölçümler

gerçekleştirilmiştir. LC-MS (QTOF) analizleri ise Agilent G6530 model TOF/Q-TOF kütle spektrofotometresi ile alınmıştır.

4.3 Fotovoltaik Aktivitelerin Ölçülmesi

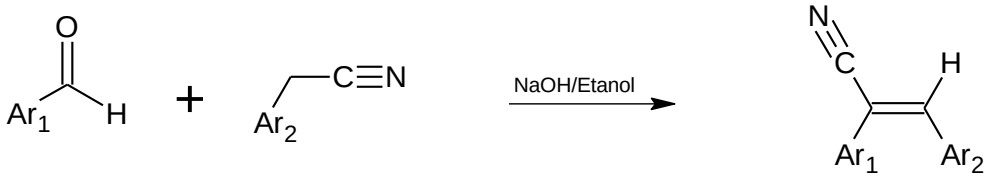
Fotovoltaik özelliklerin belirlenebilmesi için gerekli deneysel ölçümler ve teorik hesaplamalar, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fizik Bölümü, Organik-Elektronik Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. Deneysel ölçümler ITO cam (1,5 cm x 1,5 cm) tabaka üzerinde azot altında, kuru ortamda, Keithley 2400 kullanılarak ve Abet güneş simülatörü olarak 100 mW/cm^2 bir giriş gücü ile beyaz ışık aydınlatma-uyarma kaynağı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Burada sentezlenen ürünler için uygulamada kullanılacak konfigürasyon "ITO/PEDOT:PSS/P3HT:Bileşik/Al" olarak belirlenmiştir. Bu konfigürasyonlara göre oluşturulan filmlerin morfolojileri Xe-70 atomik kuvvet mikroskobu kullanılarak belirlenmiştir. Fotovoltaik cihazların akım verimleri ise (IPCE), Xenon lamba ile monokromatik ışık aydınlatması altında “New Port Kuantum Verimlilik Sistemleri” ile belirlenmiştir. J_{sc}, V_{oc} ve FF parametreleri ise oluşturulan akım-voltaj (J-V) eğrilerinden elde edilmiştir.

Teorik çalışmalar ise Gaussian 09 W programında DFT/B3LYP/6-31G(d) metodu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu hesaplamalarla optimize molekül yapıları, HOMO-LUMO enerji seviyeleri ve bant genişlikleri belirlenmiştir.

4.4 Sentez ve Karakterizasyon

İlk olarak iki seri α,β-doymamış küçük molekül sentezini gerçekleştirmek için Knoevenagel kondenzasyon reaksiyonu kullanıldı [11], [37]. Heteroaromatik yapılarda daha ileri bir konjugasyon elde etmek amacıyla da Willsmeier Hack reaksiyonuyla gerçekleştirilen formil ürünü üzerinden yine Knoevenagel veya Aldol Kondenzasyon reaksiyonlarıyla yeni hedef bileşiklerin sentezi gerçekleştirildi [80].

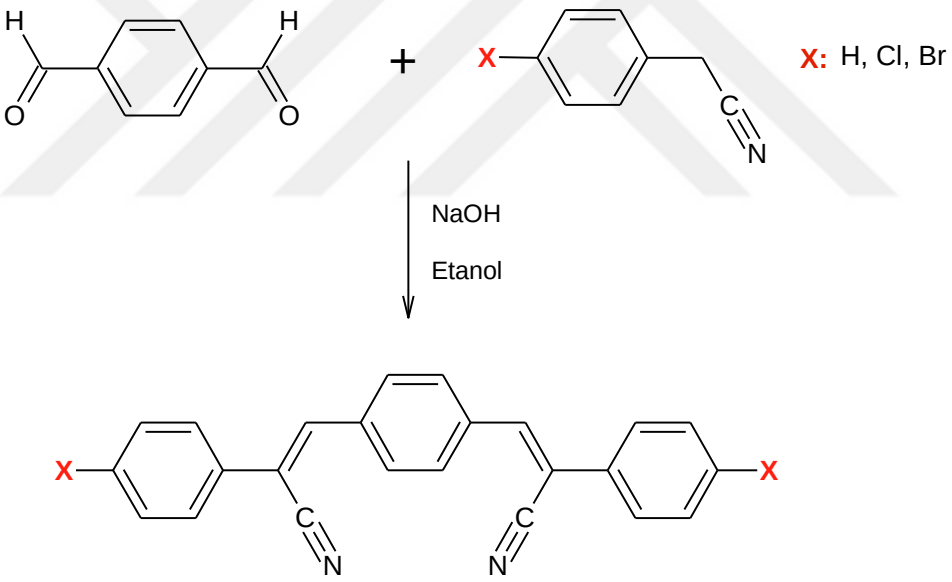
4.4.1 Knoevenagel Kondenzasyonu: Genel Yöntem



Bileşik 1-10

NaOH (0.25g) etanol içerisinde çözüldü. Uygun aromatik nitril bileşiği (2.5 mmol) üzerine eklenerek azot atmosferinde ve oda sıcaklığında 5-10 dakika karışması sağlandı. Daha sonra uygun aromatik aldehit bileşiği (2.5 mmol) ortama eklenerek oda sıcaklığında reaksiyona 1-3 saat devam edildi. Reaksiyon süresi TLC ile kontrol edilerek belirlendi. Oluşan çökelti süzülerek ortamdan ayrıldı.

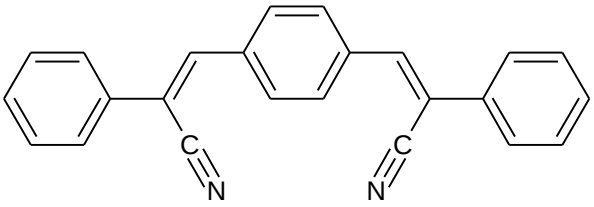
4.4.2 Seri 1'in Sentezi ve Karakterizasyonu



Bileşik (1-3)

SERİ-1

4.4.2.1 3,3'-Benzen-1,4-diilbis(2-fenilakrilonitril) Sentezi (Bileşik 1, $C_{24}H_{16}N_2$) [81]



Bileşik 1, Tereftalaldehit ve fenilasetonitril başlangıç maddeleri kullanılarak Knoevenagel Kondenzasyonu yapıldı. İnce tabaka kromatografisi çalışmalarıyla 2 saatte sonuçlandığı belirlenen reaksiyon ürünü saf sarı renkli olarak elde edildi. Sentezlenen **Bileşik 1**'in yapısı UV-Vis, FTIR, ^{1}H NMR ve LC-MS gibi spektroskopik yöntemler ile aydınlatıldı (Şekil 4.1-4.3).

Verim: % 98, e.n: 242-245 °C, Renk: sarı katı, M_A= 332.40 g/mol.

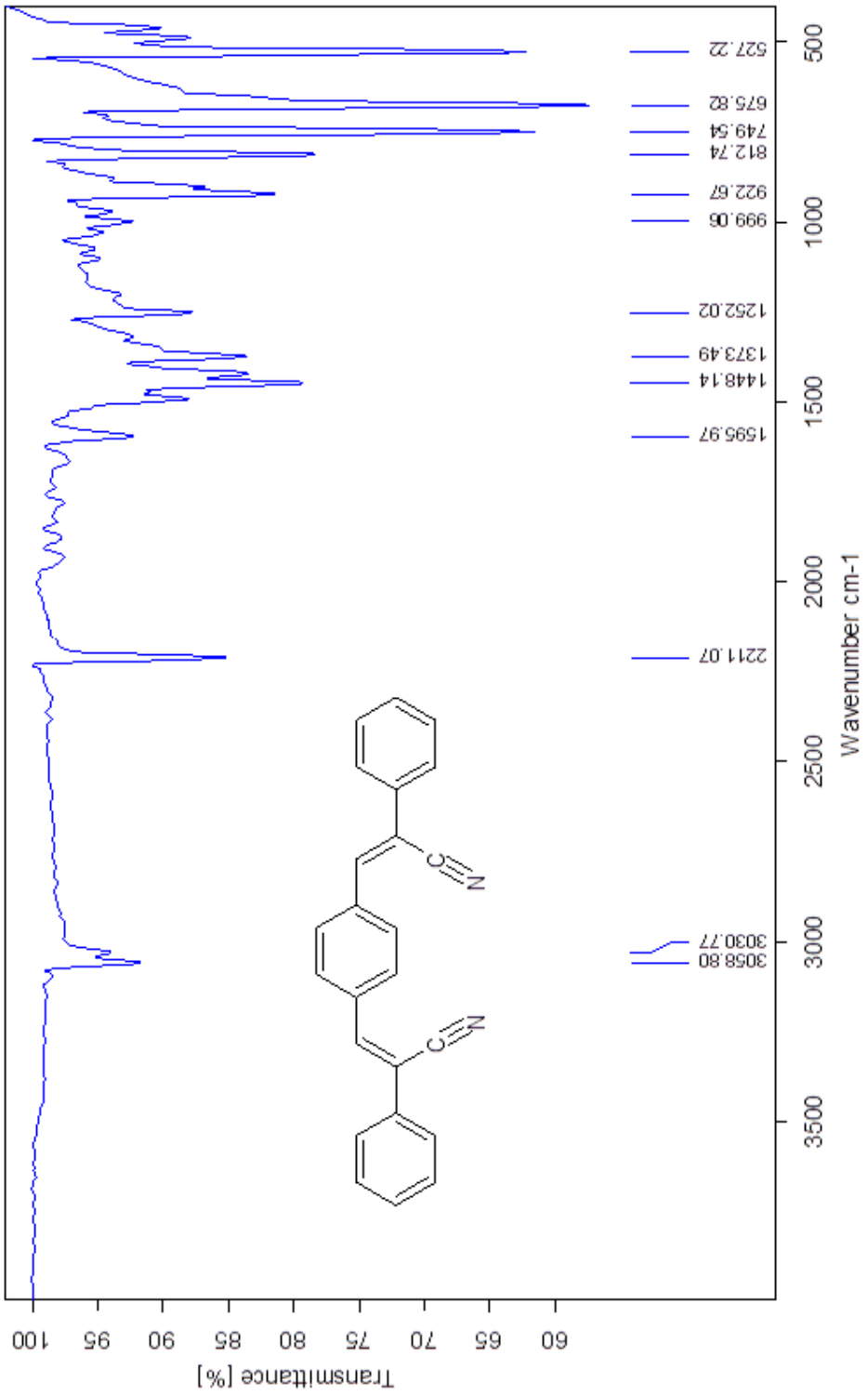
4.4.2.1.1Bileşik 1'in Spektroskopik Analiz Verileri

UV-Vis (λ_{max}): 370 nm

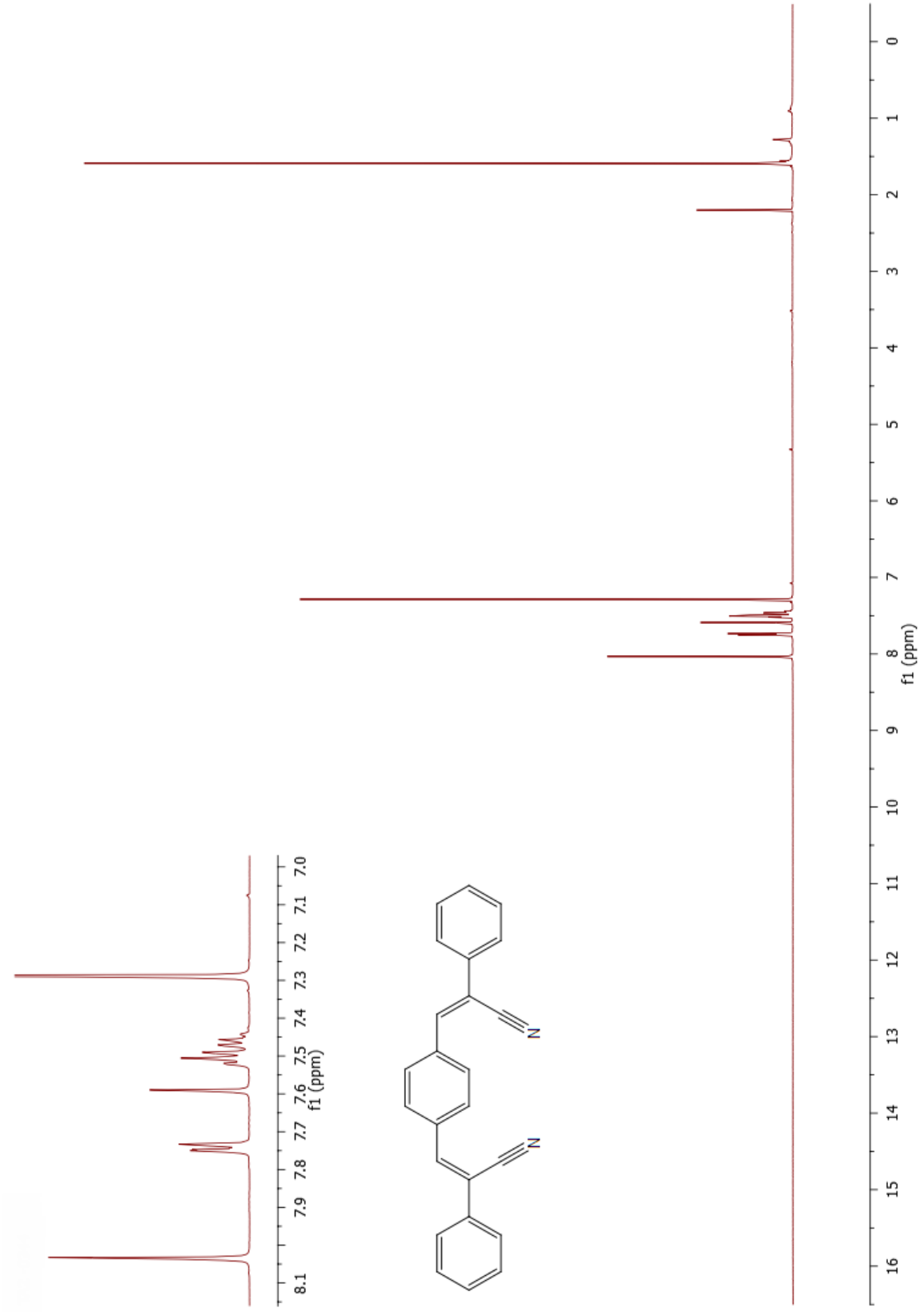
FTIR (ATR) ν: 3058, 3030 (aromatik CH gerilimi), 2211 (CN gerilimi), 1596 (C=C gerilimi) cm^{-1}.

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ 7.45-7.55 (m, 8H, ArH), 7.59 (s, 2H, =CH) , 7.74 (dd, *J*=7.00, 1.50 Hz, 2H, ArH), 8.03 (s, 4H, ArH) ppm.

LC-MS (m/z): 333.00 $[M+1]^+$ **(**$C_{24}H_{16}N_2$ hesaplanan, 332.40).



Şekil 4.1 Bileşik 1'e ait FTIR (ATR) spektrumu

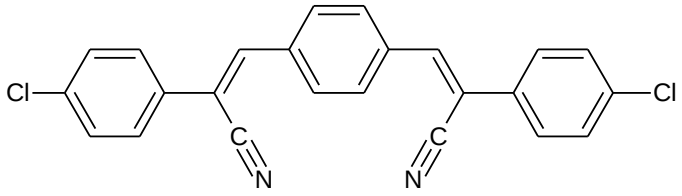


Şekil 4.2 Bileşik 1'e ait ^{1}H NMR spektrumu



Şekil 4.3 Bileşik 1'e ait LC-MS spektrumu

4.4.2.2 3,3'-Benzen-1,4-diilbis[2-(4-klorofenil)akrilonitril] Sentezi (Bileşik 2, $C_{24}H_{14}Cl_2N_2$)



Bileşik 2,Tereftalaldehit ve 4-klorofenilasetonitril başlangıç maddeleri kullanılarak Knoevenagel Kondenzasyonu yapıldı. İnce tabaka kromatografisi çalışmalarıyla 1 saatte sonuçlandığı belirlenen reaksiyon ürünü saf sarı renkli olarak elde edildi. Sentezlenen **Bileşik 2**'in yapısı UV-Vis, FTIR, ^{1}H NMR ve LC-MS (QTOF) gibi spektroskopik yöntemler ile aydınlatıldı (Şekil 4.4-4.6).

Verim: % 86, e.n: 281-282°C, Renk: sarı katı, M_A= 401.29 g/mol.

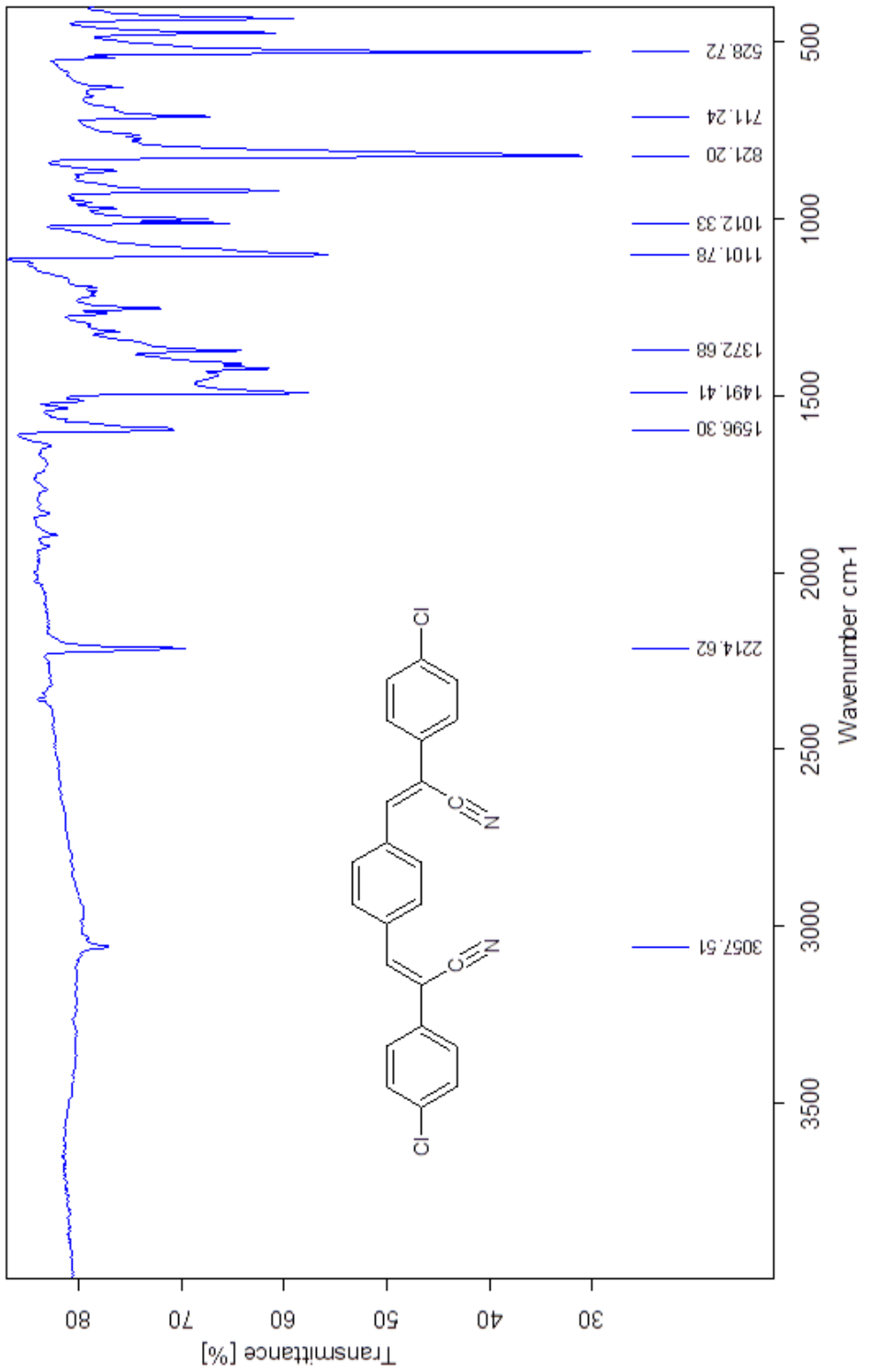
4.4.2.2.1Bileşik 2'nin Spektroskopik Analiz Verileri

UV-Vis (λ_{max}): 367 nm

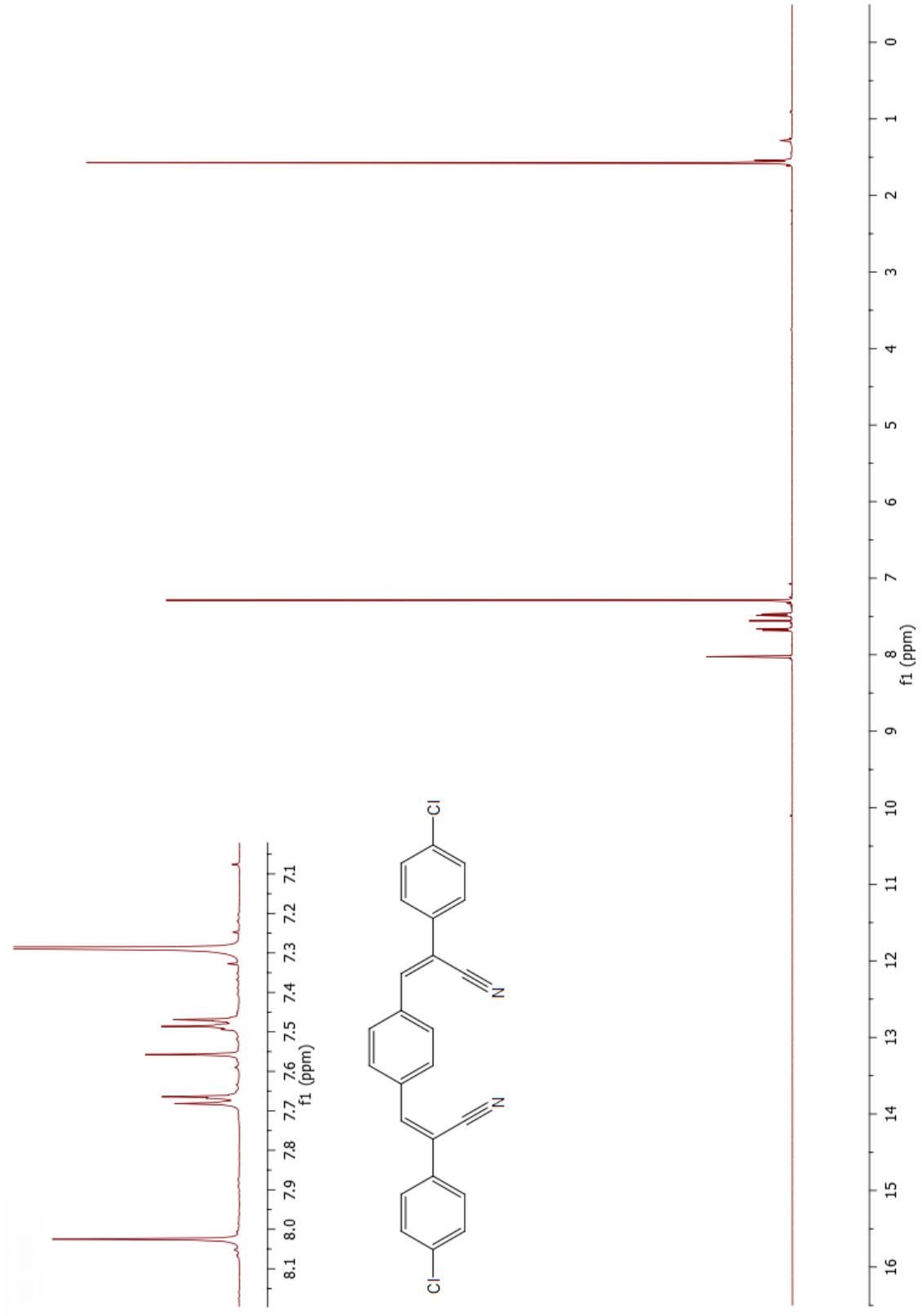
FTIR (ATR) ν: 3057 (aromatik CH gerilimi), 2214 (CN gerilimi), 1596 (C=C gerilimi) cm^{-1} .

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ 7.47 (dd, *J*= 8.50, 5.00 Hz, 4H, ArH), 7,55 (s, 2H, =CH), 7.67 (dd, *J*=8.50, 5.00 Hz, 4H, ArH), 8.02 (s, 4H, ArH) ppm.

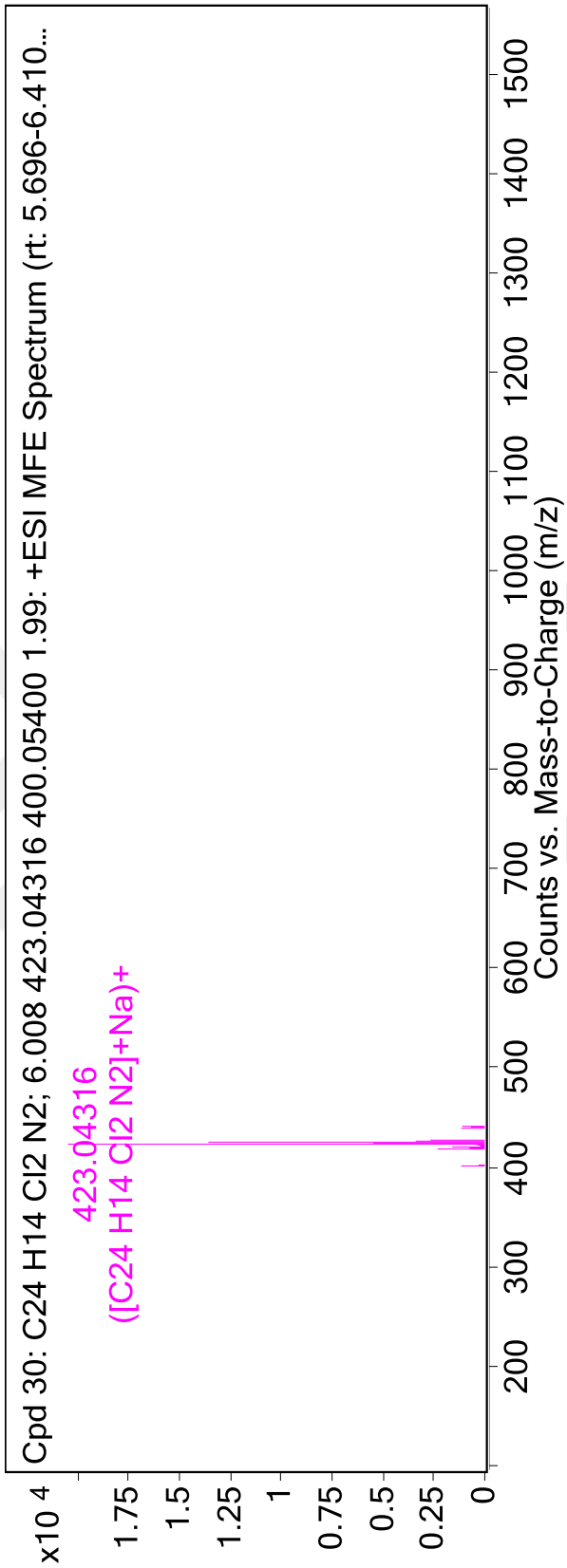
LC-MS (m/z): 423.04 $[M+Na]^+$ **(**$C_{24}H_{14}Cl_2N_2$+Na hesaplanan, 423.04).



Şekil 4.4 Bileşik 2'ye ait FTIR (ATR) spektrumu

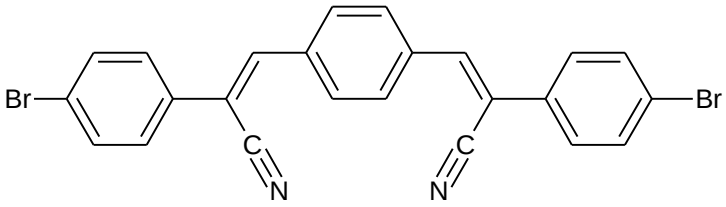


Şekil 4.5 Bileşik 2'ye ait ^{1}H NMR spektrumu



Şekil 4.6 Bileşik 2'ye ait LC-MS (QTOF) spektrumu

4.4.2.3 3,3'-Benzen-1,4-diilbis[2-(bromofenil)akrilonitril] Sentezi (Bileşik 3, $C_{24}H_{14}Br_2N_2$) [82]



Bileşik 3,Tereftalaldehit ve 4-Bromofenilasetonitril başlangıç maddeleri kullanılarak Knoevenagel Kondenzasyonu yapıldı. İnce tabaka kromatografisi çalışmalarıyla 1 saatte sonuçlandığı belirlenen reaksiyon ürünü saf sarı renkli olarak elde edildi. Sentezlenen **Bileşik 3**'in yapısı UV-Vis, FTIR, ^{1}H NMR ve LC-MS gibi spektroskopik yöntemler ile aydınlatıldı (Şekil 4.7-4.9).

Verim: % 84, e.n: 281-282°C, Renk: sarı katı, M_A= 490.19 g/mol.

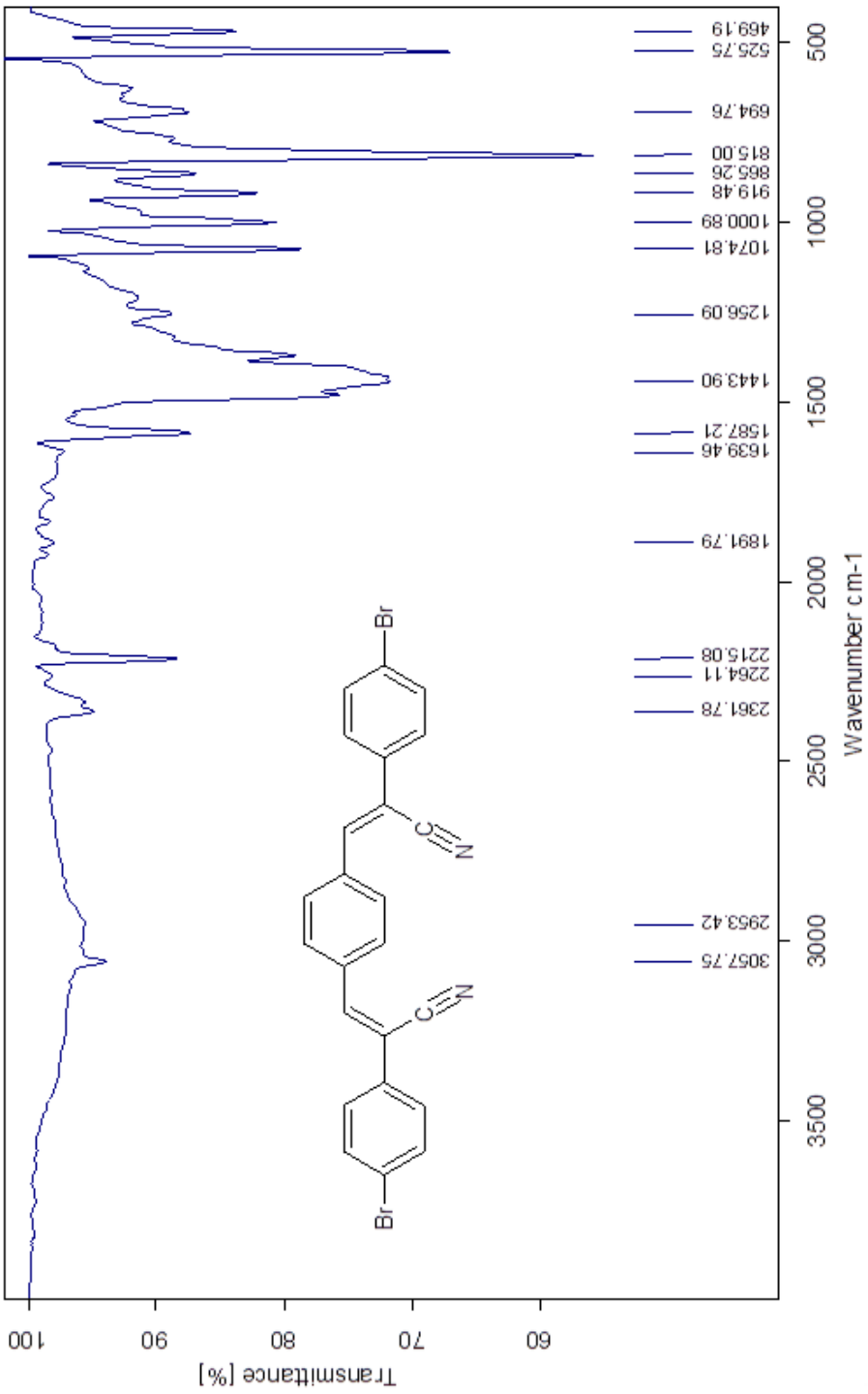
4.4.2.3.1 Bileşik 3'ün Spektroskopik Analiz Verileri

UV-Vis (λ_{max}): 380 nm

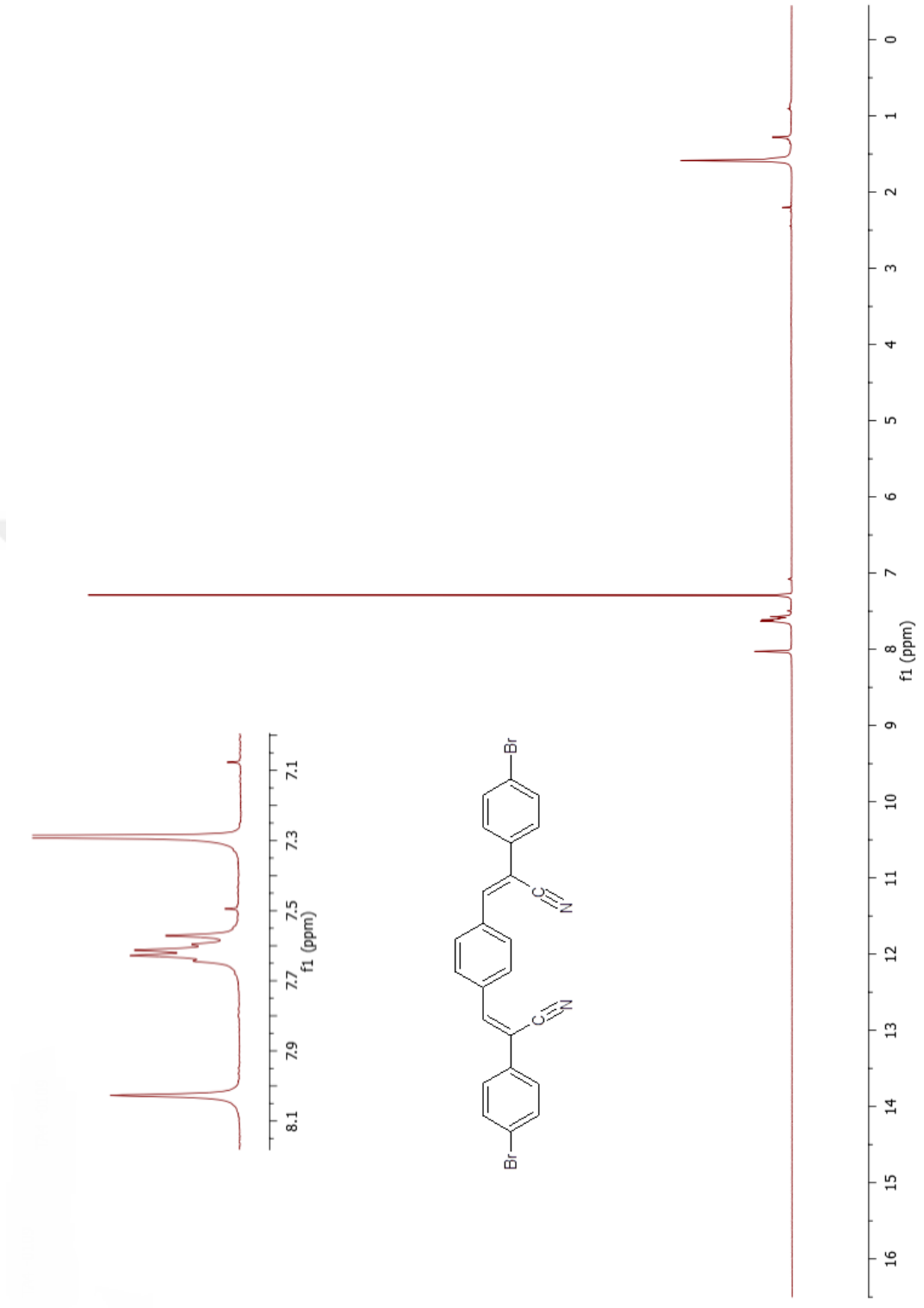
FTIR (ATR) ν: 3057 (aromatik CH gerilimi), 2215 (CN gerilimi), 1587 (C=C gerilimi) cm^{-1} .

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ 7.57 (s, 2H, =CH), 7.62 (m, 8H, ArH), 8.03 (s, 4H, ArH) ppm.

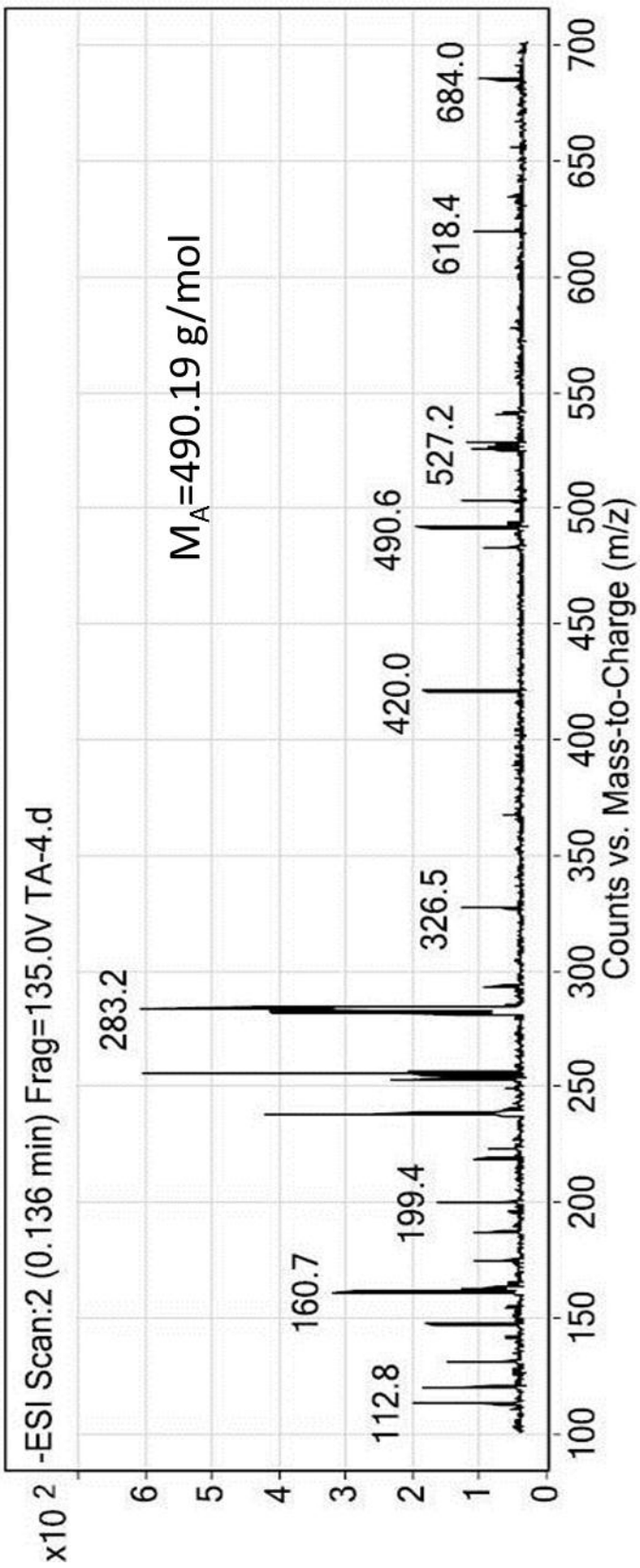
LC-MS (m/z): 490.60 $[M]^+$ **(**$C_{24}H_{14}Br_2N_2$ hesaplanan, 490.19).



Şekil 4.7 Bileşik 3'e ait FTIR (ATR) spektrumu

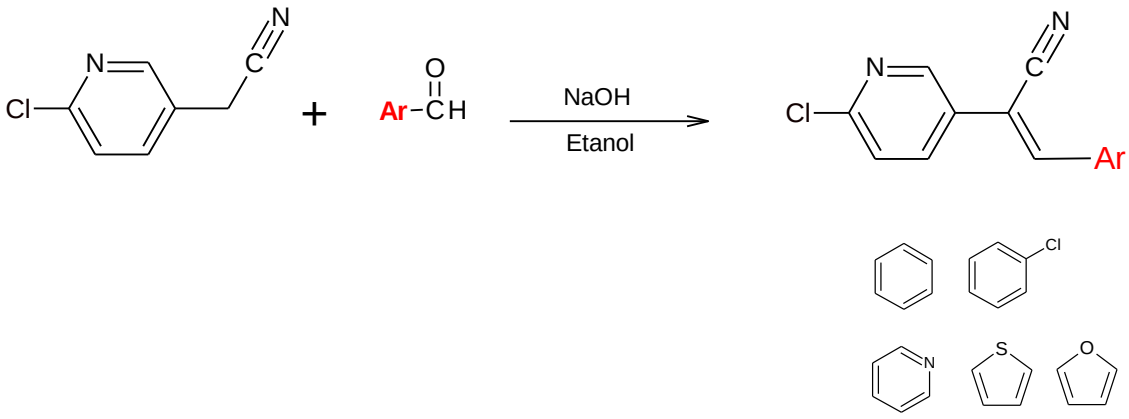


Şekil 4.8 Bileşik 3'e ait ^{1}H NMR spektrumu



Şekil 4.9 Bileşik 3'e ait LC-MS spektrumu

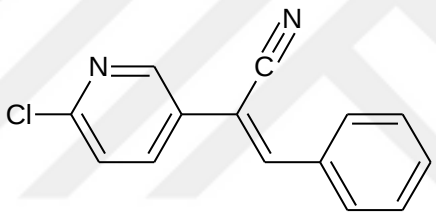
4.4.3 Seri 2'nin Sentezi Ve Karakterizasyonu



Bileşik (4-9)

SERİ-II

4.4.3.1 2-(6-Kloropiridin-3-il)-3-fenilakrilonitril Sentezi (Bileşik 4, $C_{14}H_9ClN_2$)



Bileşik 4, 2-Kloropiridin-5-asetonitril ve benzaldehit başlangıç maddeleri kullanılarak Knoevenagel Kondenzasyonu yapıldı. İnce tabaka kromatografisi çalışmalarıyla 1 saatte sonuçlandığı belirlenen reaksiyon ürünü saf açık kahverengi olarak elde edildi. Sentezlenen **Bileşik 4**'in yapısı UV-Vis, FTIR, ^{1}H NMR ve LC-MS gibi spektroskopik yöntemler ile aydınlatıldı (Şekil 4.10-4.12).

Verim: % 45, e.n: 118-120°C, Renk: Açık kahverengi katı, M_A= 240.69 g/mol.

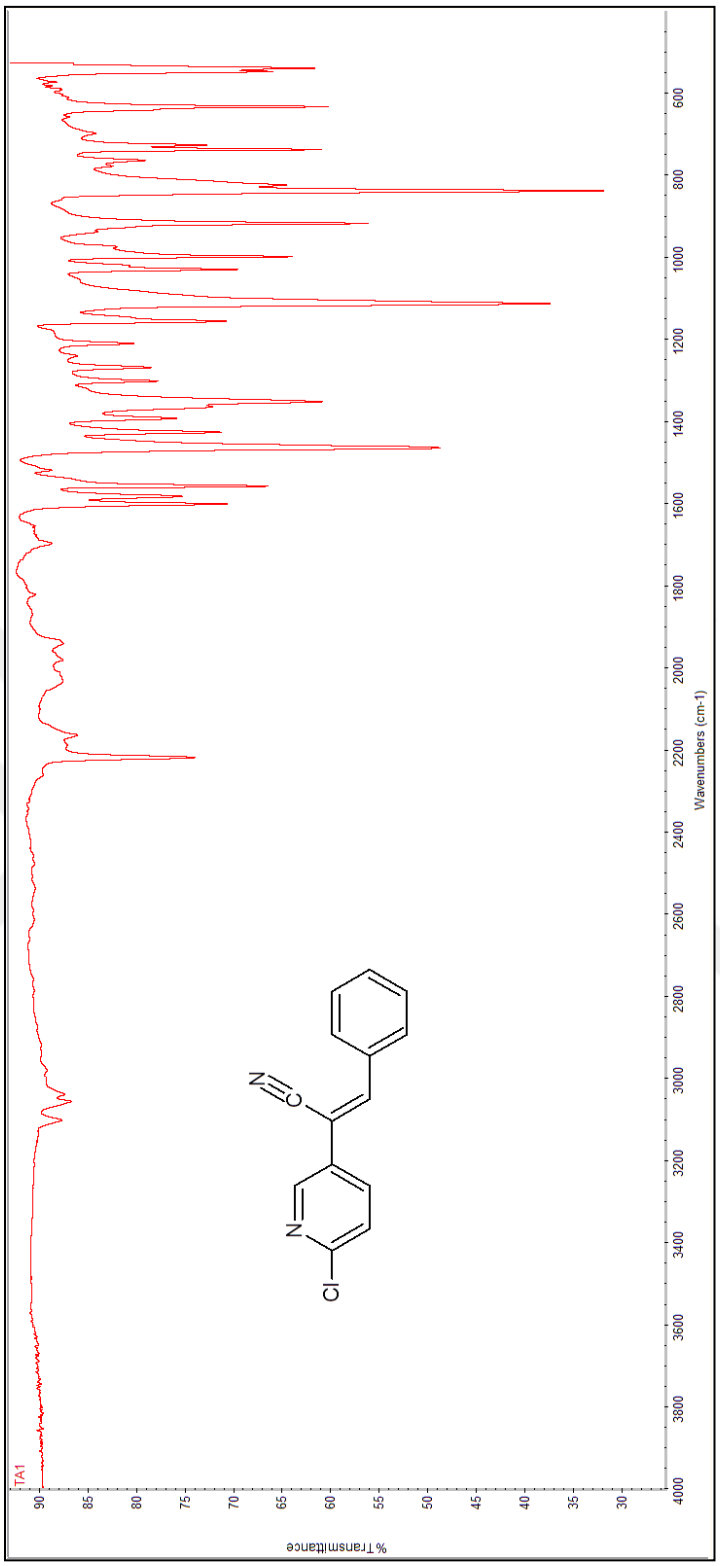
4.4.3.1.1 Bileşik 4'ün Spektroskopik Analiz Verileri

UV-Vis (λ_{max}): 312 nm

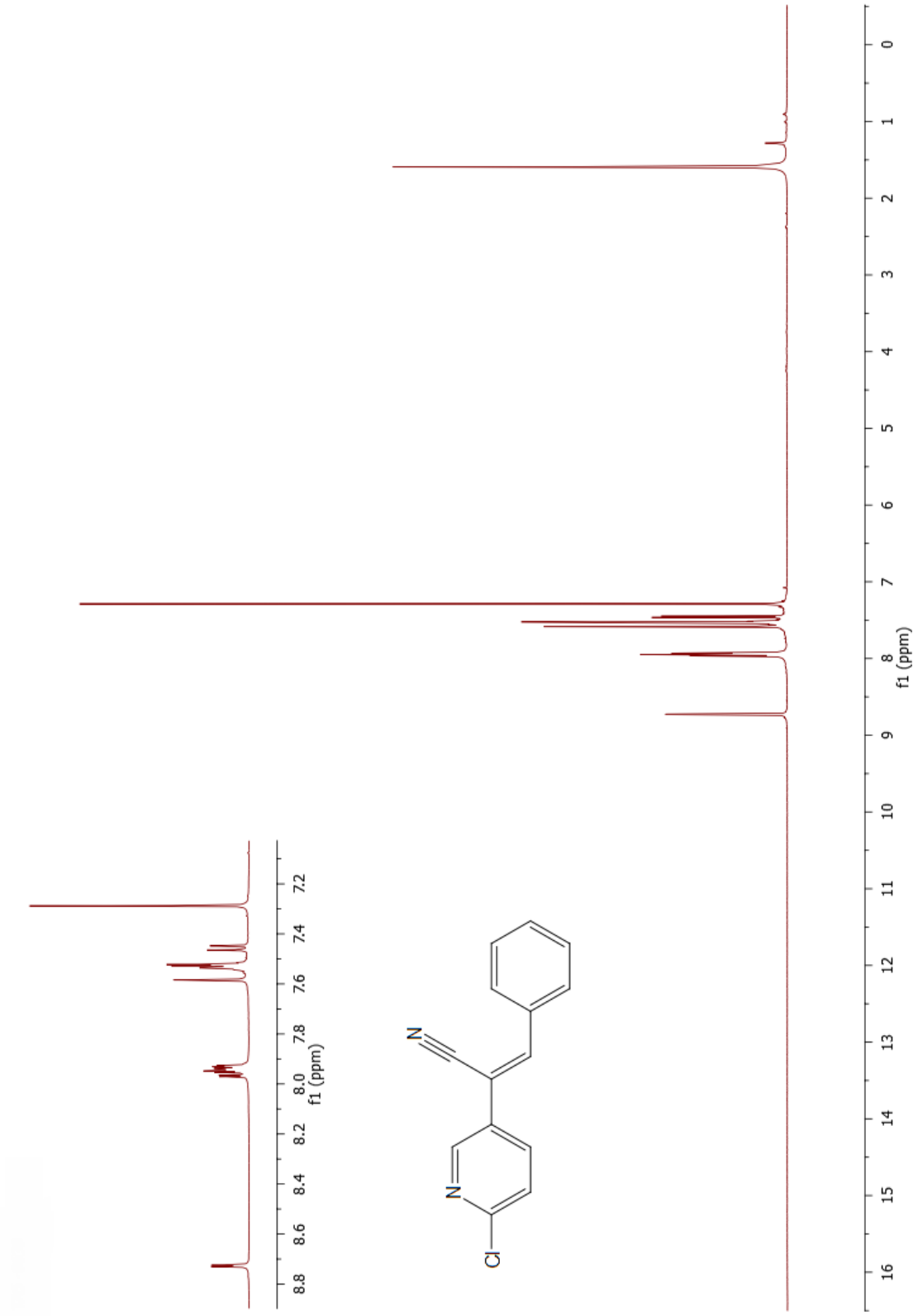
FTIR (ATR) ν: 3117 (aromatik CH gerilimi), 2215 (CN gerilimi), 1552 (C=C gerilimi) cm^{-1} .

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ 7.46 (d, *J*= 8.5 Hz, 1H, piridin), 7.50-7.55 (m, 3H, ArH), 7.58 (s, 1H, =CH), 7.94 (m, 2H, ArH), 7.92-7.98 (m, 1H, piridin) 8.72 (d, *J*= 2.5Hz, 1H, piridin) ppm.

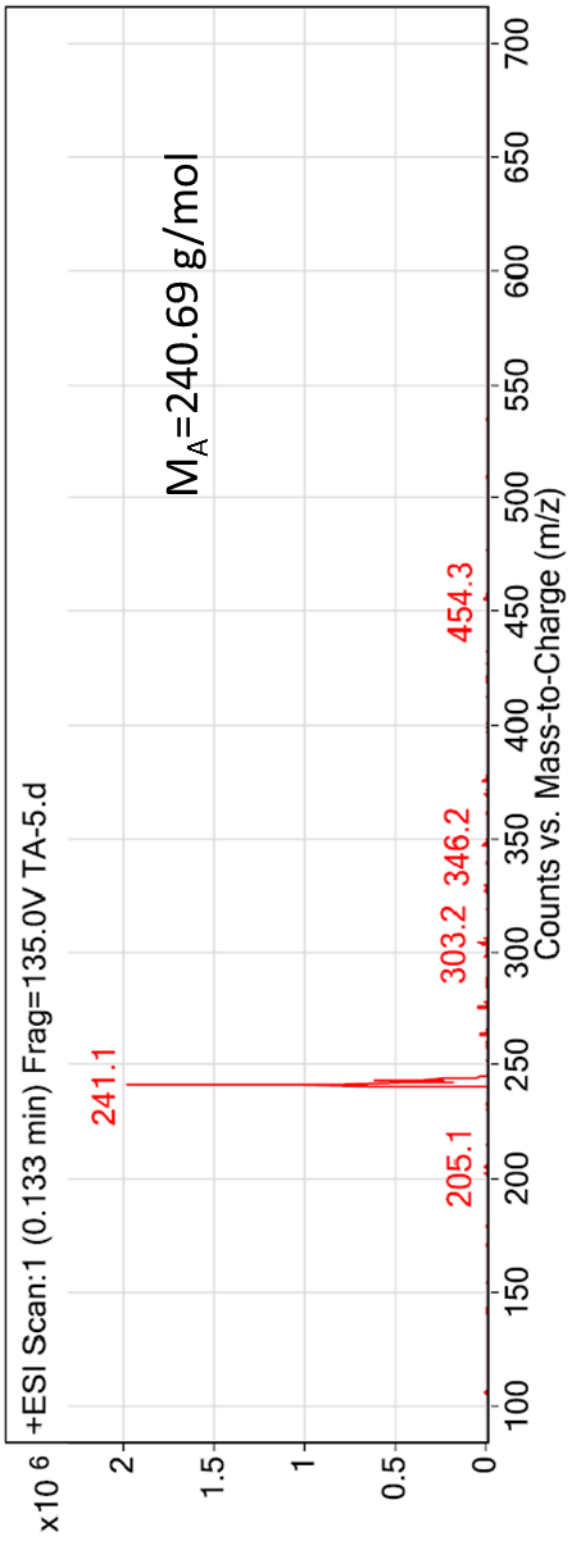
LC-MS (m/z): 241.10 $[M]^+$ **(**$C_{14}H_9ClN_2$ hesaplanan, 240.69).



Şekil 4.10 Bileşik 4'e ait FTIR (ATR) spektrumu

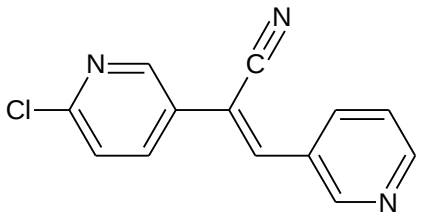


Şekil 4.11 Bileşik 4'e ait ^{1}H NMR spektrumu



Şekil 4.12 Bileşik 4'e ait LC-MS spektrumu

4.4.3.2 2-(6-Kloropiridin-3-il)-3-(piridin-3-il)akrilonitril Sentezi (Bileşik 5, $C_{13}H_8ClN_3$)



Bileşik 5, 2-Kloropiridin-5-asetonitril ve piridin-2-karbaldehit başlangıç maddeleri kullanılarak Knoevenagel Kondenzasyonu yapıldı. İnce tabaka kromatografisi çalışmalarıyla 1 saatte sonuçlandığı belirlenen reaksiyon ürünü saf açık kahverengi olarak elde edildi. Sentezlenen **Bileşik 5**'in yapısı UV-Vis, FTIR, ^{1}HNMR ve LC-MS gibi spektroskopik yöntemler ile aydınlatıldı (Şekil 4.13-4.15).

Verim: % 37, e.n: 138-139°C, Renk: Açık kahverengi katı, M_A= 241.67 g/mol

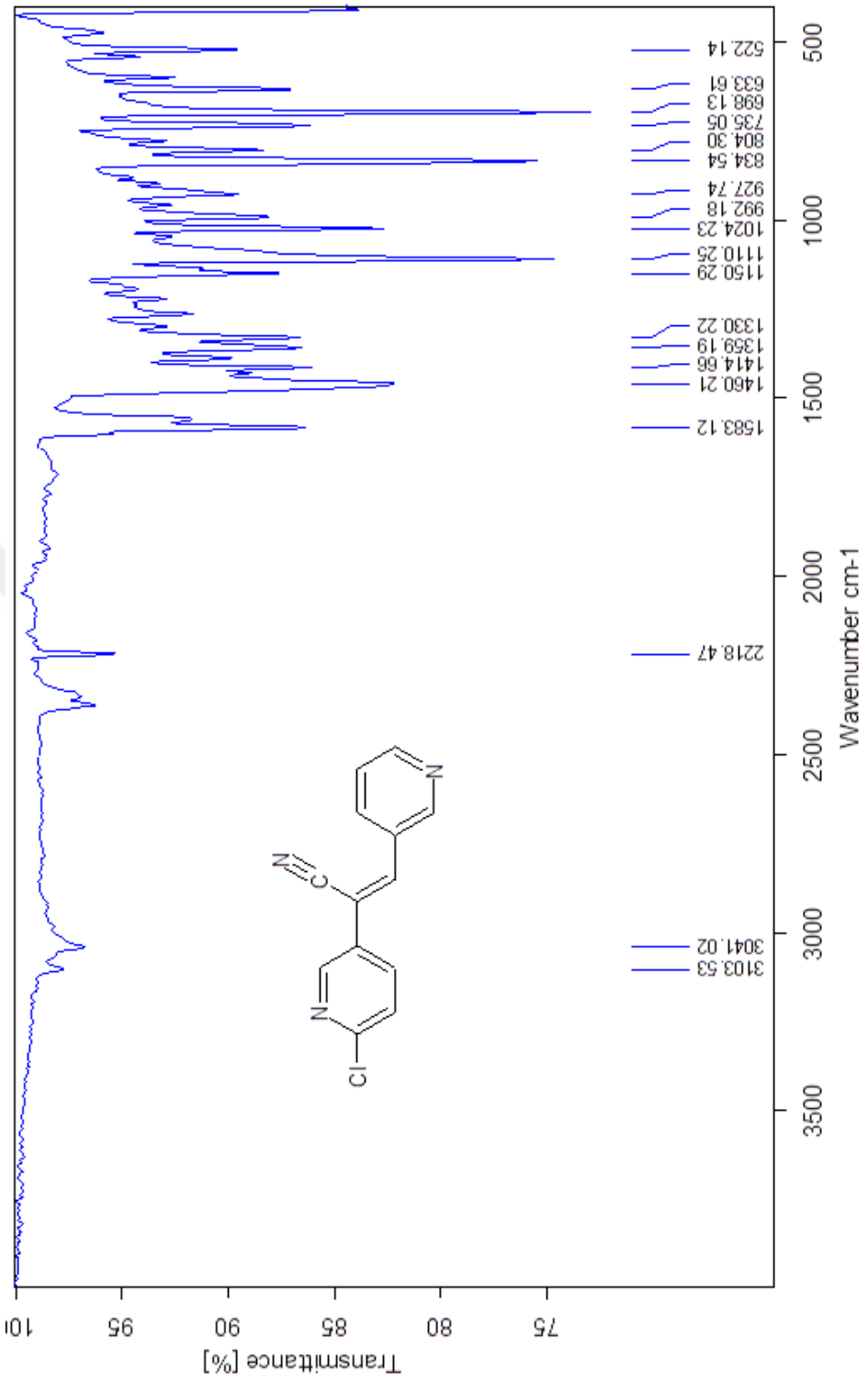
4.4.3.2.1 Bileşik 5'in Spektroskopik Analiz Verileri

UV-Vis (λ_{max}): 223 nm

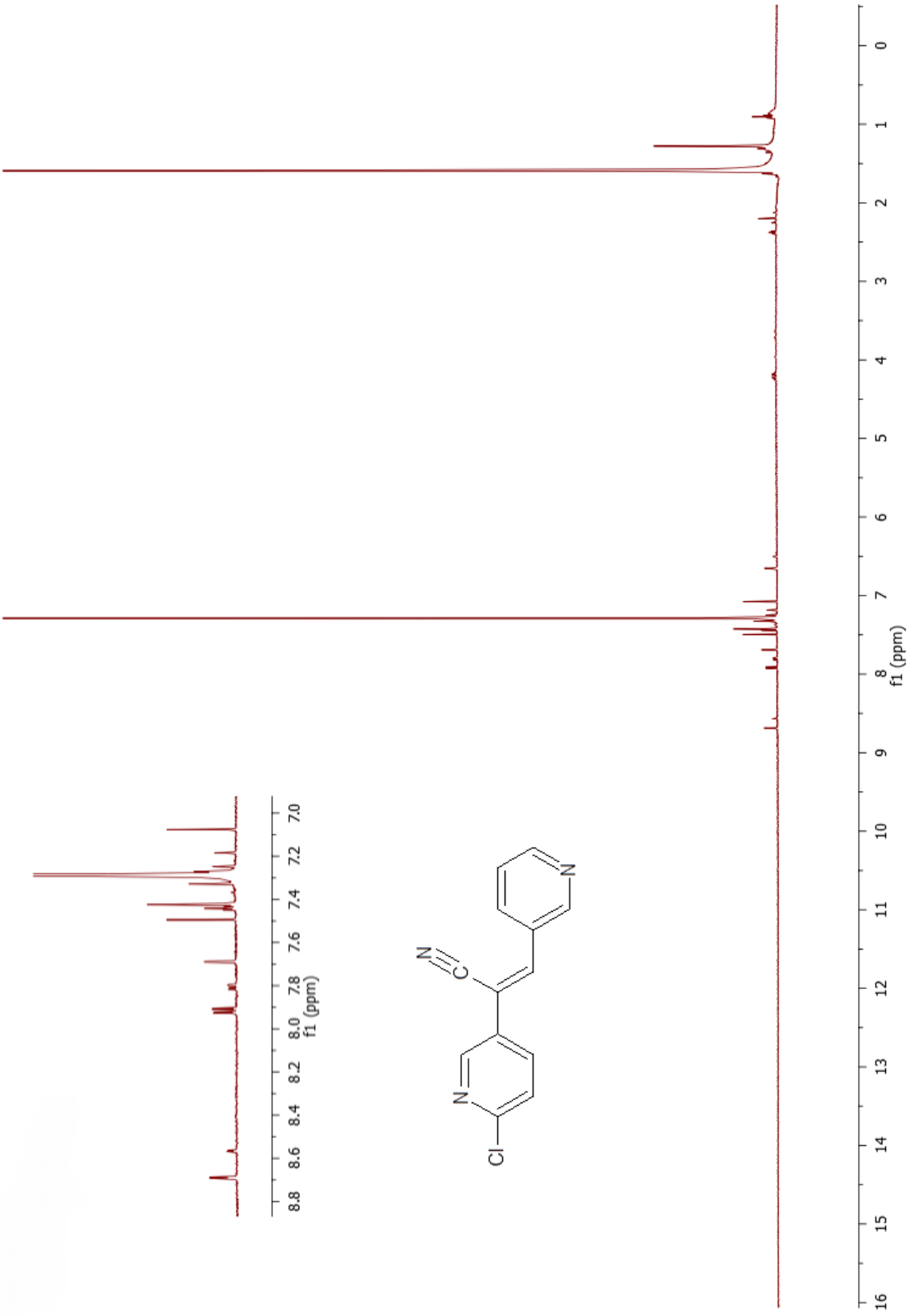
FTIR (ATR) ν: 3041 (aromatik CH gerilimi), 2218 (CN gerilimi), 1583 (C=C gerilimi) cm^{-1}.

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ 7.42 (m, 2H, piridin), 7.49 (s, 1H, =CH), 7.69 (d, J= 1.50 Hz, 1H, piridin), 7.81 (dd, J= 10.50, 5.50 Hz, 1H, piridin), 7.92 (dd, J= 8.00, 6.0 Hz, 1H, piridin), 8.50 (d, J= 2.50 Hz, 1H, piridin), 8.7 (d, J= 2.00 Hz, 1H, piridin) ppm.

LC-MS (m/z): 241.90 $[M]^+$ **(**$C_{13}H_8ClN_2$ hesaplanan, 241.67).



Şekil 4.13 Bileşik 5'e ait FTIR (ATR) spektrumu

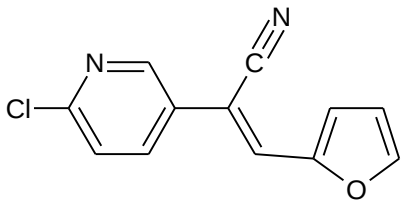


Şekil 4.14 Bileşik 5'e ait ^{1}H NMR spektrumu



Şekil 4.15 Bileşik 5'e ait LC-MS spektrumu

4.4.3.3 2-(6-Kloropiridin-3-il)-3-(furan-2-il)akrilonitril Sentezi (Bileşik 6, $C_{12}H_7ClN_2O$)



Bileşik 6, 2-Kloropiridin-5-asetonitril ve furan-2-karbaldehit başlangıç maddeleri kullanılarak Knoevenagel Kondenzasyonu yapıldı. İnce tabaka kromatografisi çalışmalarıyla 1 saatte sonuçlandığı belirlenen reaksiyon ürünü saf sarı renkli olarak elde edildi. Sentezlenen **Bileşik 6**'in yapısı UV-Vis, FTIR, ^{1}H NMR ve LC-MS gibi spektroskopik yöntemler ile aydınlatıldı (Şekil 4.16-4.18).

Verim: % 85, e.n: 158-159°C, Renk: Sarı katı, M_A= 230.64 g/mol

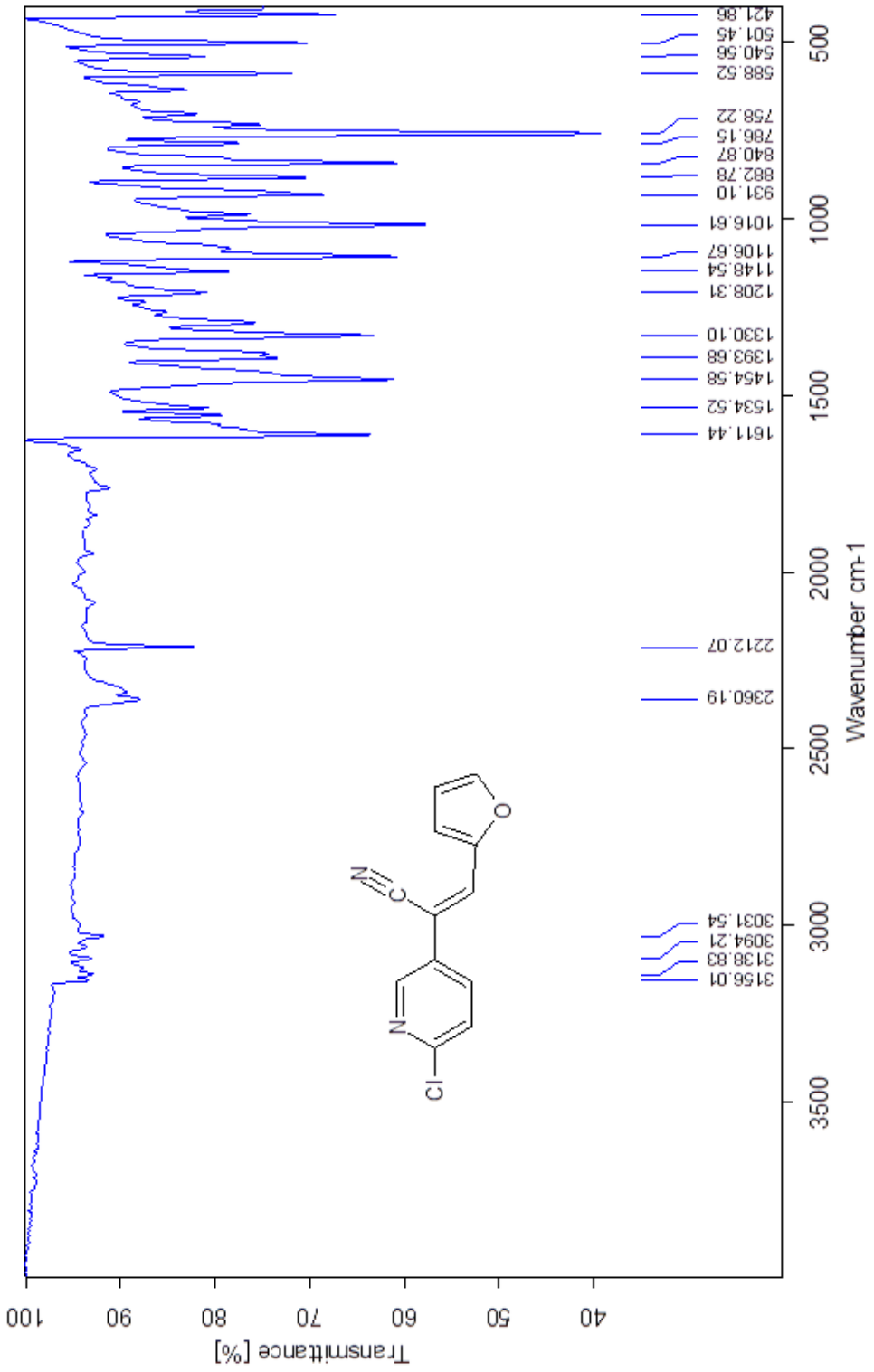
4.4.3.3.1 Bileşik 6'nın Spektroskopik Analiz Verileri

UV-Vis (λ_{max}): 350 nm

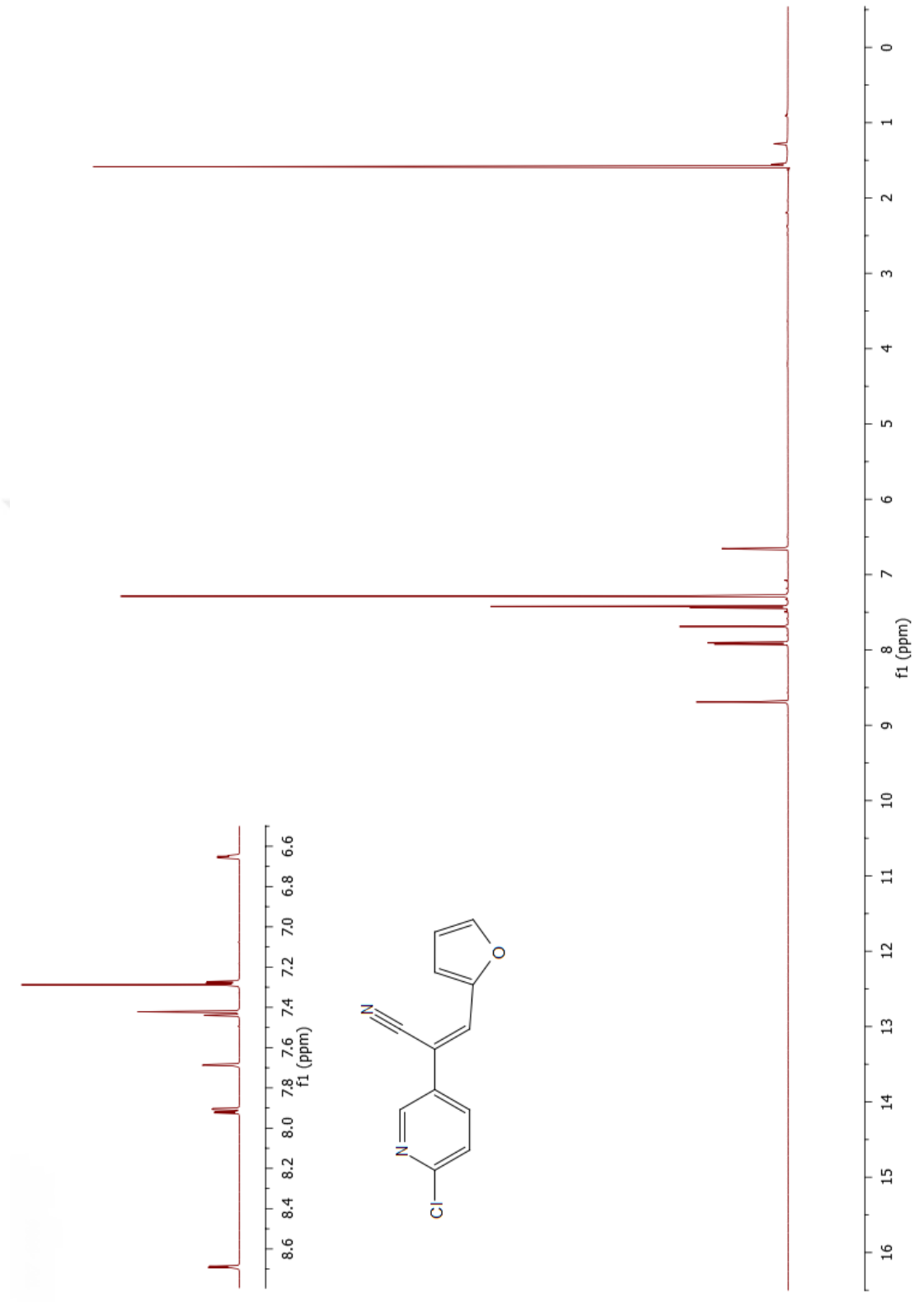
FTIR (ATR) ν: 3094, 3031 (aromatik CH gerilimi), 2212 (CN gerilimi), 1534 (C=C gerilimi) cm^{-1}.

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ 6.65 (dd, *J*= 3.70, 1.70 Hz, 1H, furan), 7.27 (d, *J*= 3.58 Hz, 1H, furan), 7.42 (s, 1H, =CH), 7.44 (s, 1H, piridin), 7.69 (d, *J*= 1.65 Hz, 1H, furan), 7.91 (dd, *J*= 8.45, 2.64 Hz, 1H, piridin), 8.69 (d, *J*= 2.30 Hz, 1H, piridin) ppm.

LC-MS (m/z): 230.90 $[M]^+$ **(**$C_{12}H_7ClN_2O$ hesaplanan, 230.64).



Şekil 4.16 Bileşik 6'ya ait FTIR (ATR) spektrumu

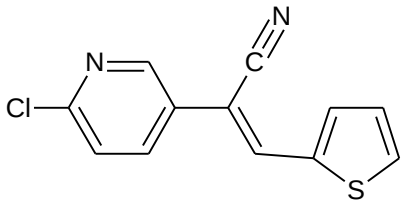


Şekil 4.17 Bileşik 6'ya ait ^{1}H NMR spektrumu



Şekil 4.18 Bileşik 6'ya ait LC-MS spektrumu

4.4.3.4 2-(6-Kloropiridin-3-il)-3-(tiyofen-2-il)akrilonitril Sentezi (Bileşik 7, $C_{12}H_7ClN_2S$)



Bileşil 7, 2-Kloropiridin-5-asetonitril ve tiyofen-2-karbaldehit başlangıç maddeleri kullanılarak Knoevenagel Kondenzasyonu yapıldı. İnce tabaka kromatografisi çalışmalarıyla 1 saatte sonuçlandığı belirlenen reaksiyon ürünü saf kahverengi olarak elde edildi. Sentezlenen **Bileşik 7**'in yapısı UV-Vis, FTIR, ^{1}HNMR ve LC-MS gibi spektroskopik yöntemler ile aydınlatıldı (Şekil 4.19-4.21).

Verim: % 85, e.n: 158-160°C, Renk: Kahverengi katı, M_A= 246.71 g/mol.

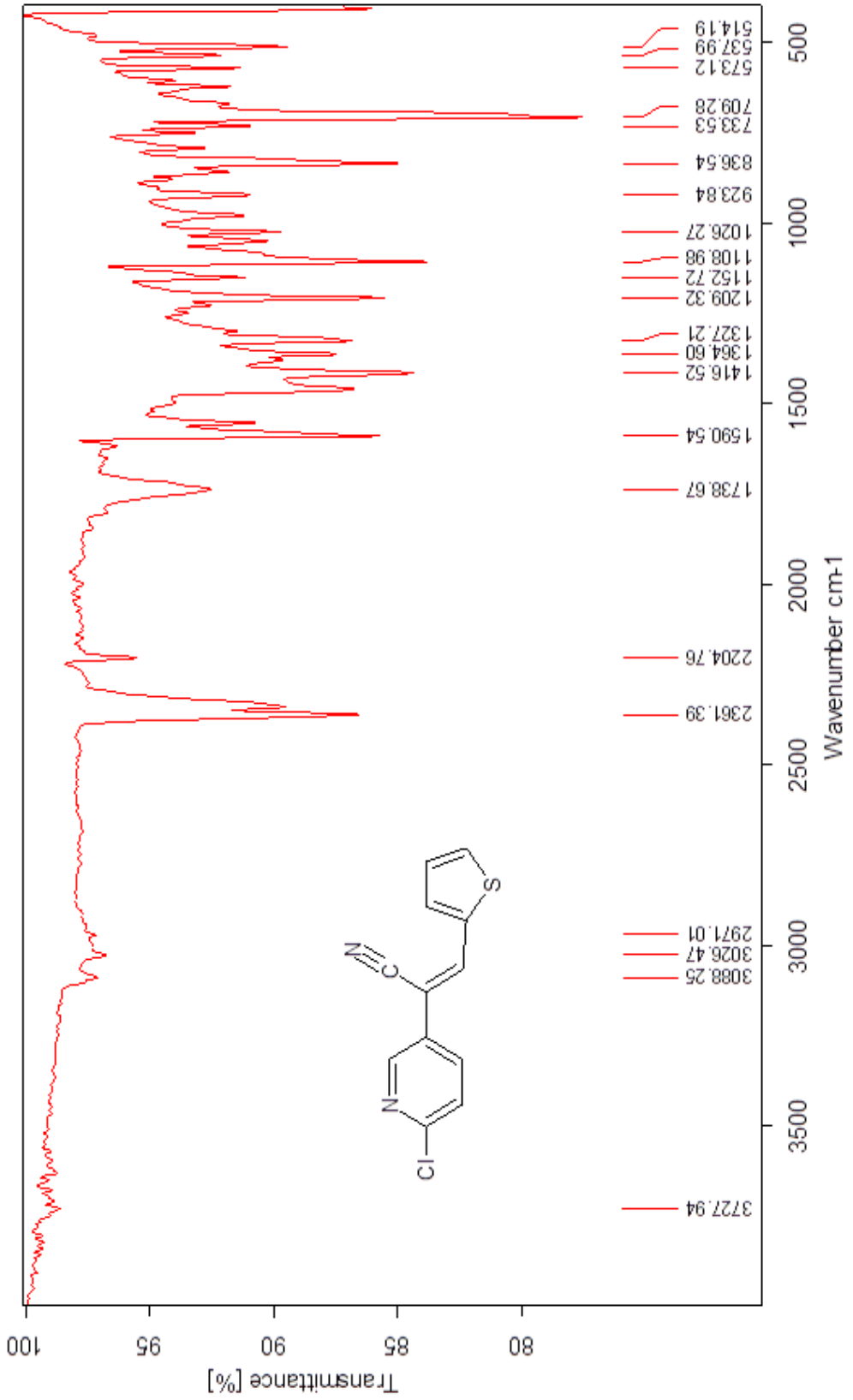
5.1.4.4.1 Bileşik 7'nin Spektroskopik Analiz Verileri

UV-Vis (λ_{max}): 348 nm

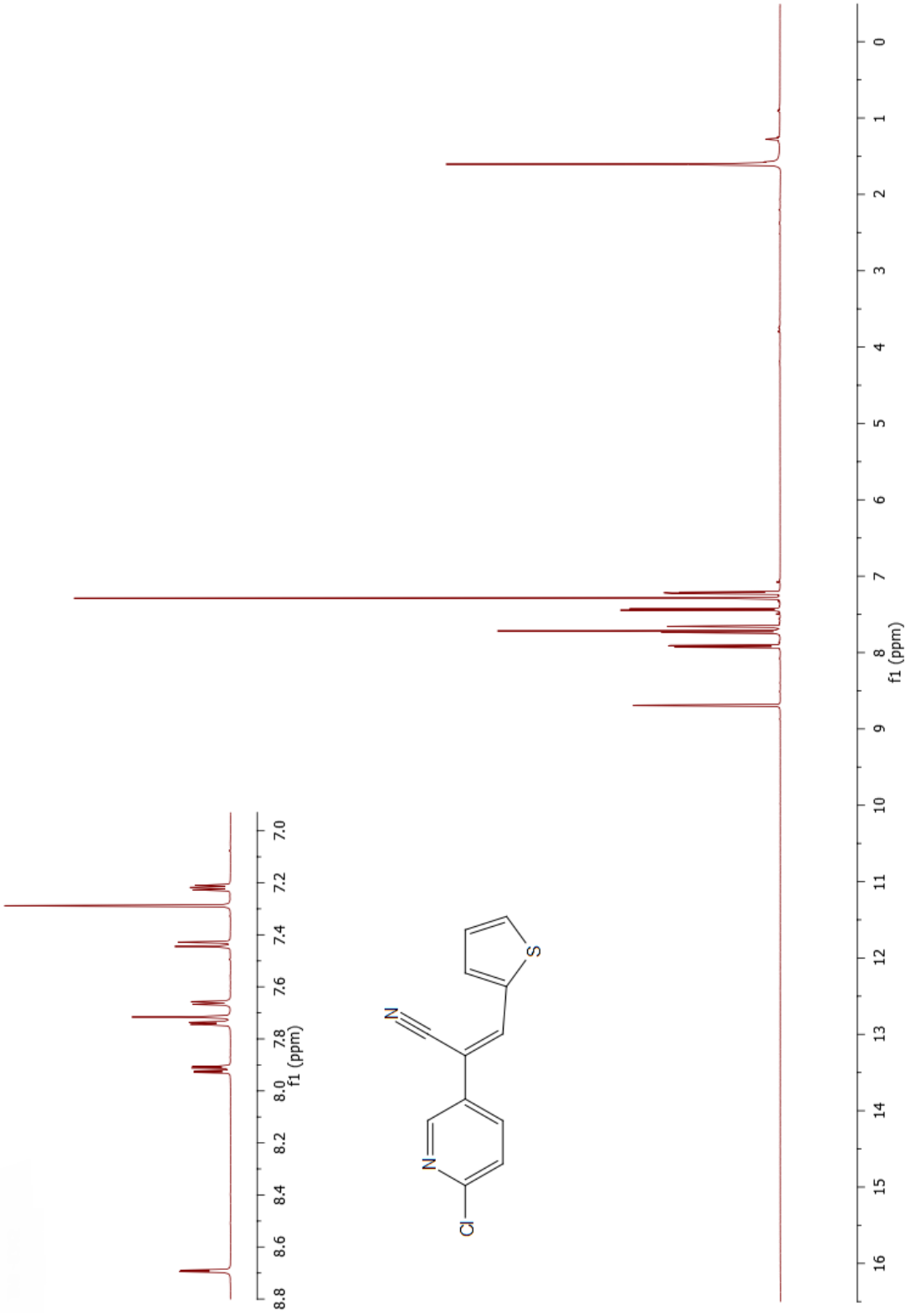
FTIR (ATR) ν: 3026 (aromatik CH gerilimi), 2204 (CN gerilimi), 1590 (C=C gerilimi) cm^{-1}.

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ 7.22 (dd, *J*= 5.00, 3.50 Hz, 1H, tiyofen), 7.44 (d, *J*= 6.50 Hz, 1H, tiyofen), 7.67 (d, *J*= 5.00 Hz, 1H, piridin), 7.72 (s, 1H, =CH), 7,74 (d, *J*= 4.00 Hz, 1H, tiyofen), 7.91 (dd, *J*= 7.00, 3.00 Hz, 1H, piridin), 8.69 (d, *J*= 2.50 Hz, 1H, piridin) ppm.

LC-MS (m/z): 246.80 $[M]^+$ **(**$C_{12}H_7ClN_2S$ hesaplanan, 246.71).



Şekil 4.19 Bileşik 7'ye ait FTIR (ATR) spektrumu

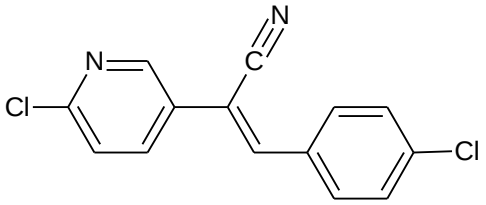


Şekil 4.20 Bileşik 7'ye ait ^{1}H NMR spektrumu



Şekil 4.21 Bileşik 7'ye ait LC-MS spektrumu

4.4.3.5 3-(4-Klorofenil)-2-(6-kloropiridin-3-il)akrilonitril Sentezi (Bileşik 8, $C_{14}H_8Cl_2N_2$)



Bileşik 8, 2-Kloropiridin-5-asetonitril ve 4-klorobenzaldehit başlangıç maddeleri kullanılarak Knoevenagel Kondenzasyonu yapıldı. İnce tabaka kromatografisi çalışmalarıyla 1 saatte sonuçlandığı belirlenen reaksiyon ürünü saf beyaz renkli olarak elde edildi. Sentezlenen **Bileşik 8**'un yapısı UV-Vis, FTIR, ^{1}H NMR ve LC-MS gibi spektroskopik yöntemler ile aydınlatıldı (Şekil 4.22-4.24).

Verim: % 92, e.n: 144-145°C, Renk: Beyaz katı, M_A= 275.13 g/mol.

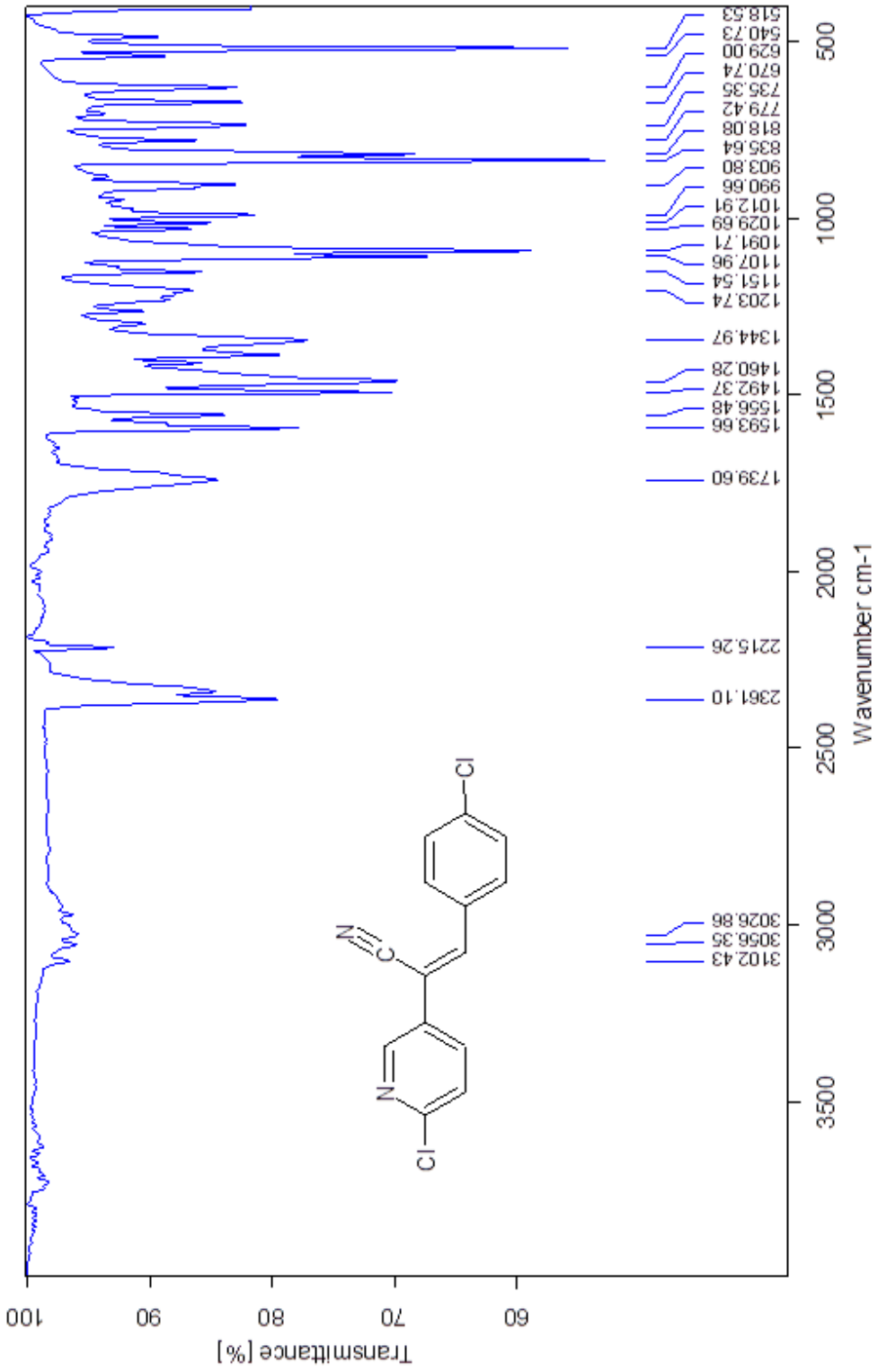
5.1.3.5.1 Bileşik 8'in Spektroskopik Analiz Verileri

UV-Vis (λ_{max}): 225 nm

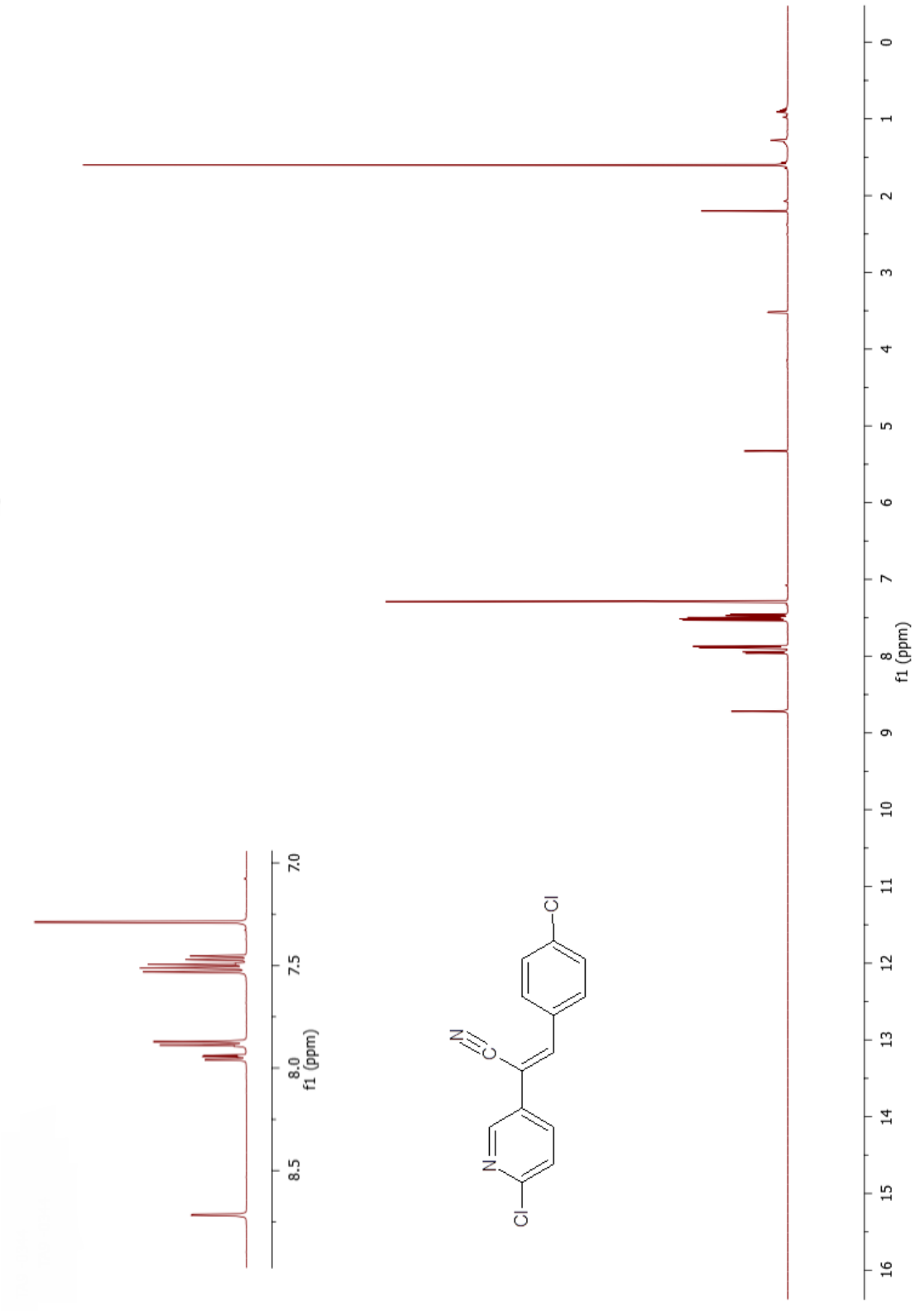
FTIR (ATR) ν: 3026, 3056 (aromatik CH gerilimi), 2215 (CN gerilimi), 1556 (C=C gerilimi) cm^{-1}.

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ 7.47 (d, *J*= 8.5 Hz, 1H, piridin), 7.50 (d, *J*= 7.00 Hz, 2H, ArH), 7.53 (s, 1H, =CH), 7,88 (d, *J*= 8.5 Hz, 2H, ArH), 7.95 (dd, *J*= 8.5, 2.50 Hz, 1H, piridin), 8.70 (d, *J*= 2.5 Hz, 1H, piridin) ppm.

LC-MS (m/z): 274.80 $[M]^+$ **(**$C_{14}H_8Cl_2N_2$ hesaplanan, 275.13).



Şekil 4.22 Bileşik 8'e ait FTIR (ATR) spektrumu

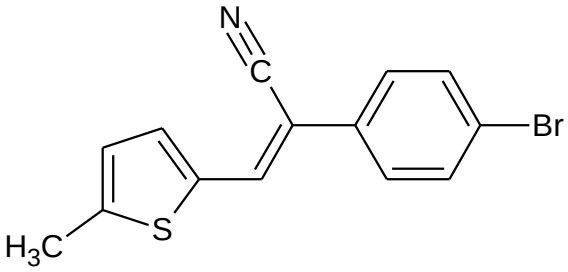


Şekil 4.23 Bileşik 8'e ait ^{1}H NMR spektrumu



Şekil 4.24 Bileşik 8'e ait LC-MS spektrumu

4.4.4 2-(4-Bromofenil)-3-(5-metiltiyofen-2-il)akrilonitril Sentezi (Bileşik 9, $C_{14}H_{10}BrNS$)



Bileşik 9, 4-Bromofenilasetonitril ve 5-metil-2-tiyofenkarbaldehit başlangıç maddeleri kullanılarak Knoevenagel Kondenzasyonu yapıldı. İnce tabaka kromatografisi çalışmalarıyla 1 saatte sonuçlandığı belirlenen reaksiyon ürünü saf sarı renkli olarak elde edildi. Sentezlenen **Bileşik 9**'un yapısı UV-Vis, FTIR, ^{1}H NMR ve LC-MS gibi spektroskopik yöntemler ile aydınlatıldı (Şekil 4.25-4.27).

Verim: % 88, e.n: 154-157 °C, Renk: Sarı katı, M_A= 304.20 g/mol.

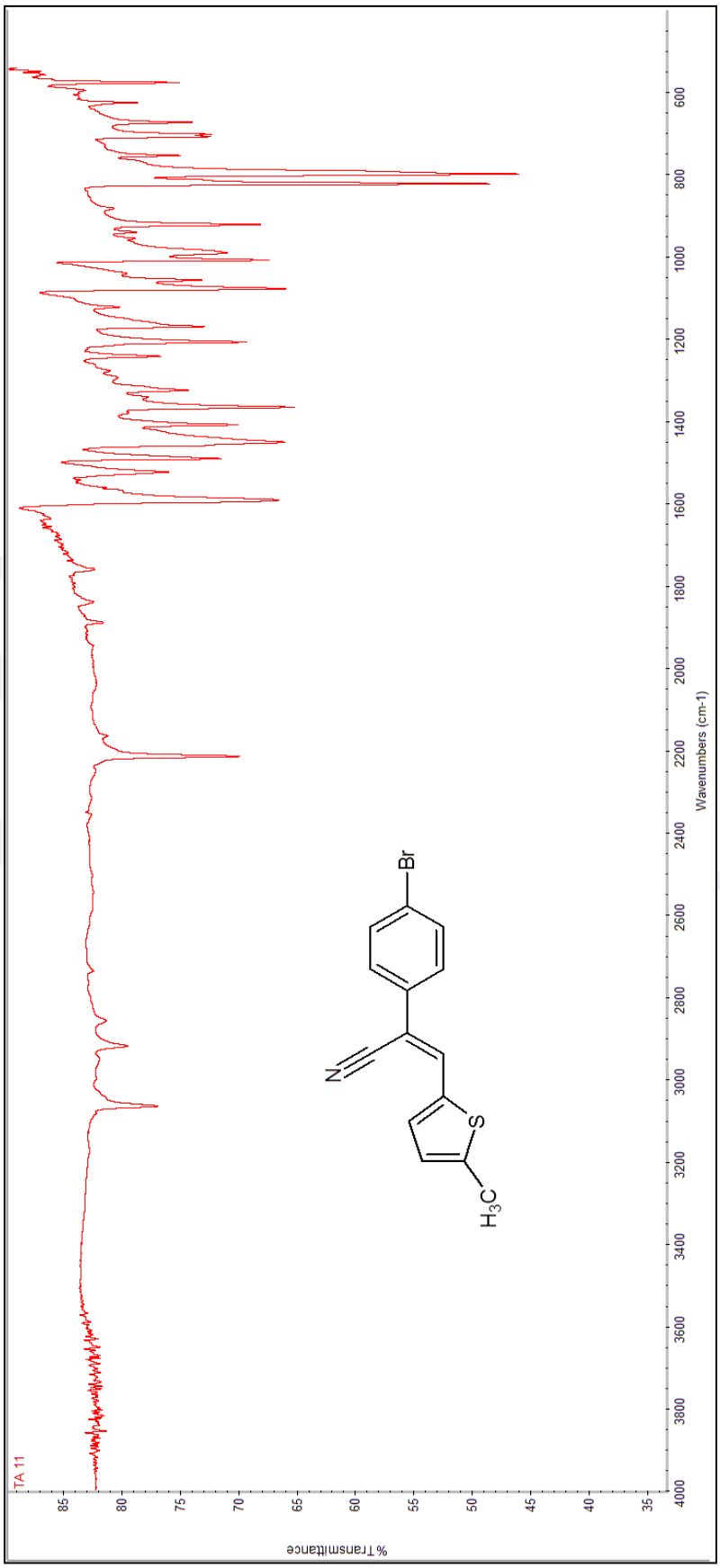
4.4.4.1.1 Bileşik 9'un Spektroskopik Analiz Verileri

UV-Vis (λ_{max}): 355 nm

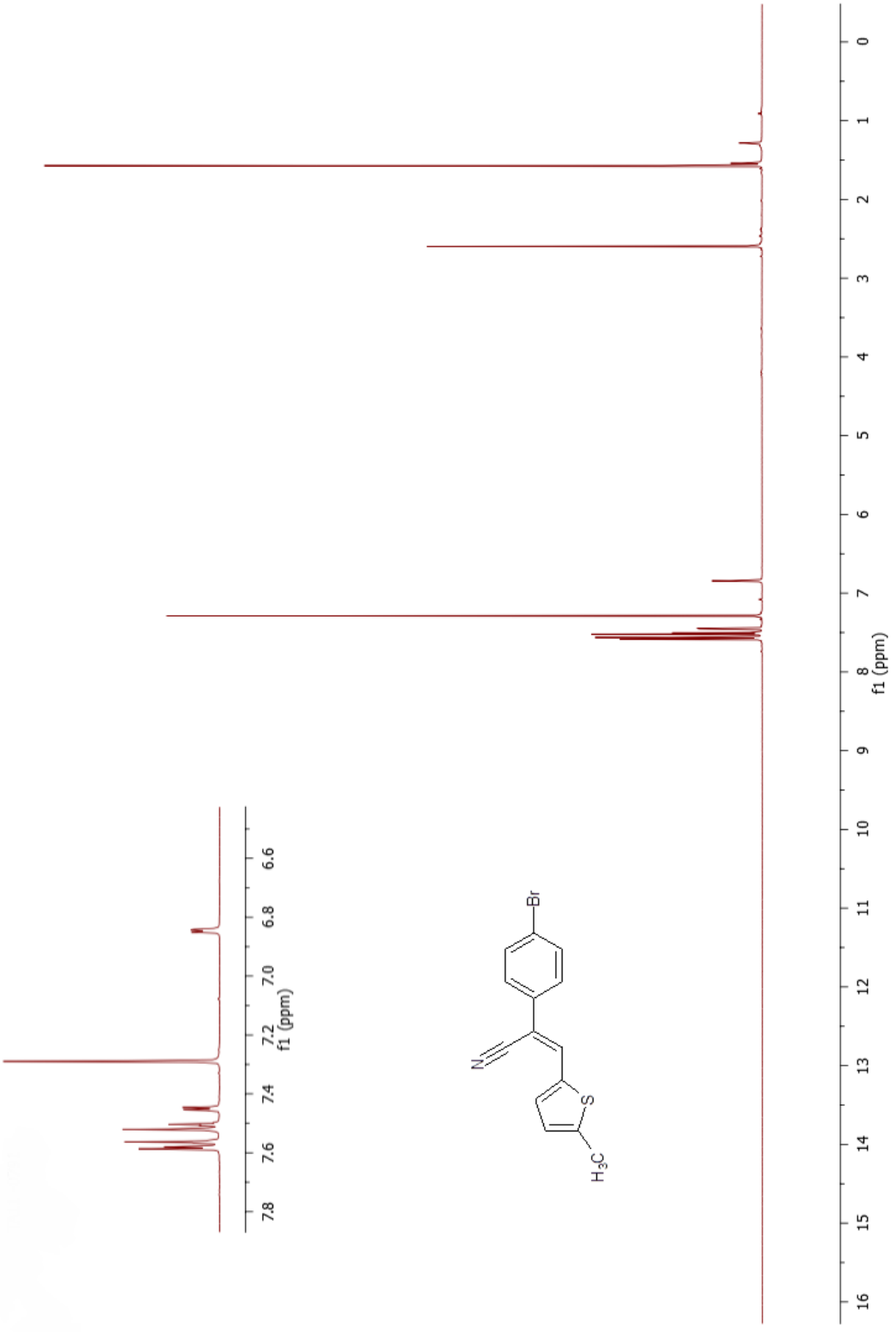
FTIR (ATR) ν: 3061 (aromatik CH gerilimi), 2210 (CN gerilimi), 1587 (C=C gerilimi) cm^{-1}.

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ 2.60 (s, 3H, -CH_3), 6.84 (brd, 1H, tiyofen), 7,45 (d, *J*= 4.00 Hz, 1H, tiyofen), 7.51 (dd, J= 9.00, 5.00 Hz, 2H, ArH), 7.57 (dd, *J*= 8.50, 4.50 Hz, 2H, ArH), 7.58 (s, 1H, =CH) ppm.

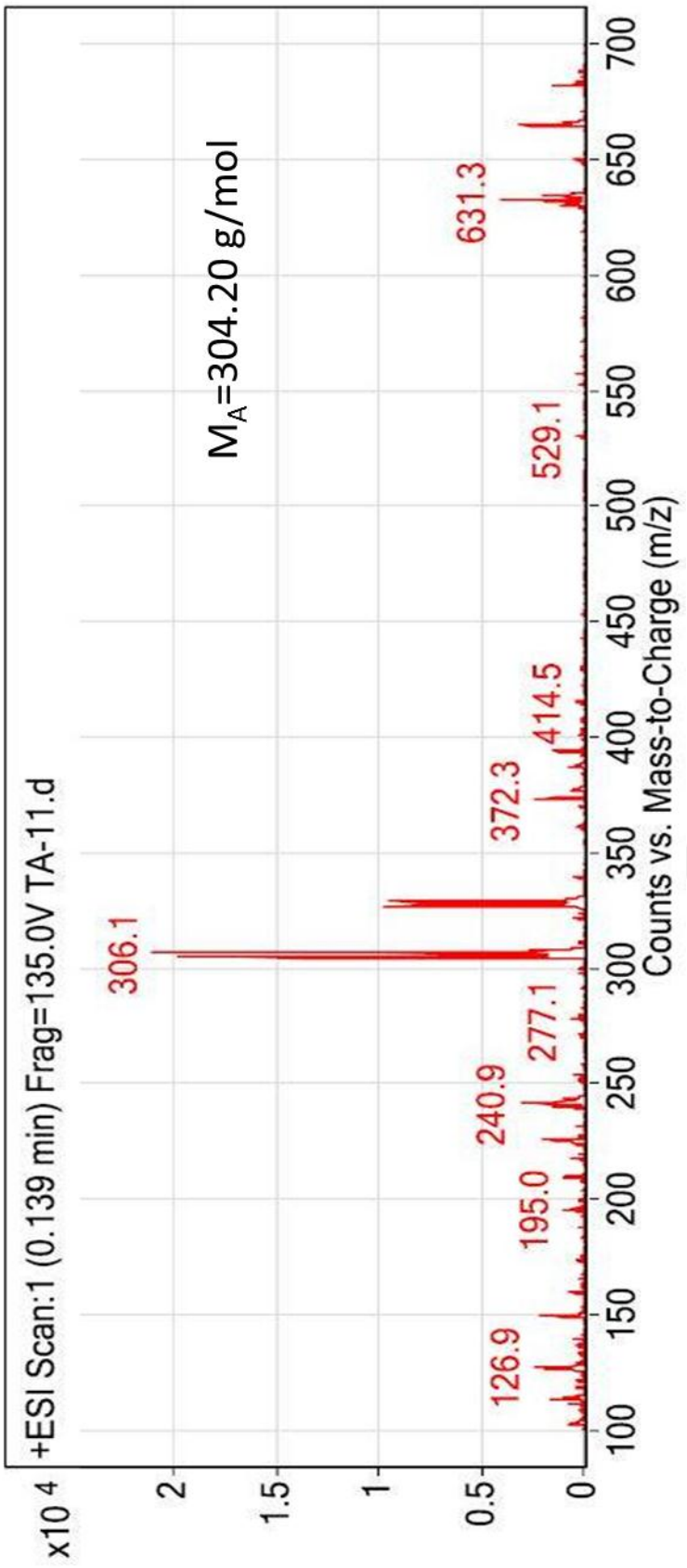
LC-MS (m/z): 306.10 $[M+2]^+$ **(**$C_{14}H_{10}BrNS$ hesaplanan, 304.20)



Şekil 4.25 Bileşik 9'a ait FTIR (ATR) spektrumu

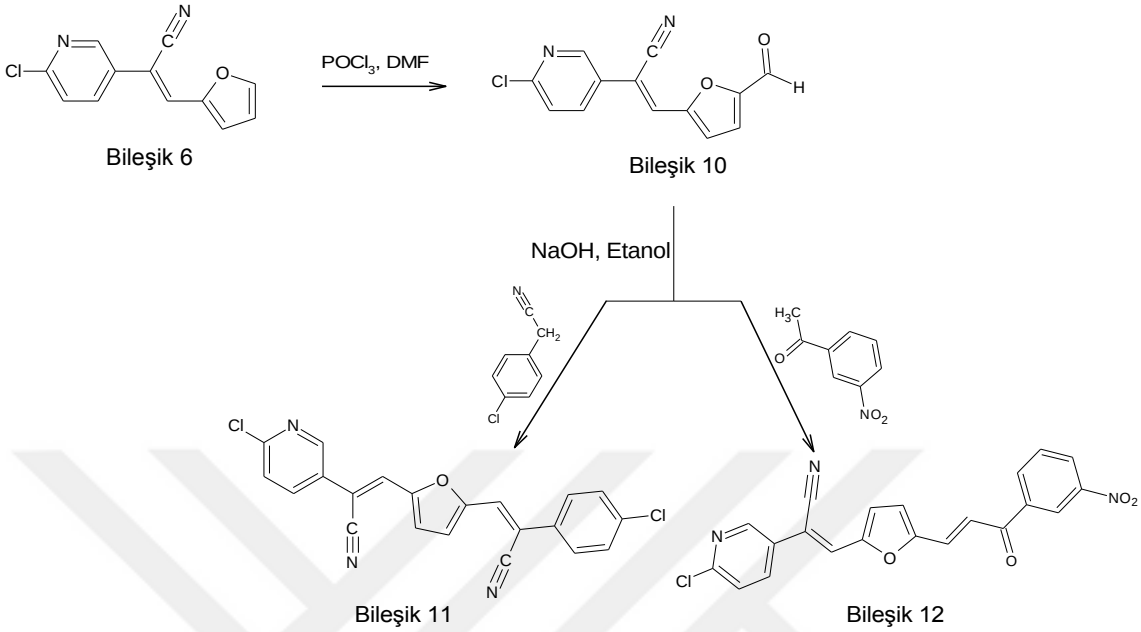


Şekil 4.26 Bileşik 9'a ait ^{1}H NMR spektrumu

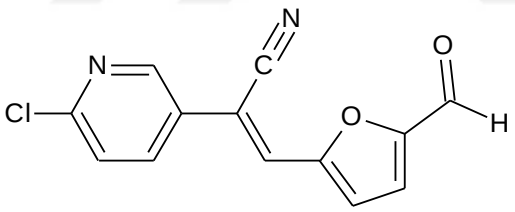


Şekil 4.27 Bileşik 9'a ait LC-MS spektrumu

4.4.5 İleri Konjugasyon Ürünleri



4.4.5.1 2-(6-Kloropiridin-3-il)-3-(5-formilfuran-2-il)akrilonitril Sentezi (Bileşik 10, $C_{13}H_7ClN_2O_2$)



Bileşik 10, Vilsmeier Haack Reaksiyonu ile sentezlendi. İlk olarak reaksiyon ortamının hazırlanması için susuz DMF ve $POCl_3$ balona alınarak 0°C'de inert atmosferde 1 saat karıştırıldı. Bu işlem sonrasında formillenecek bileşik diklorometan içerisinde çözülerek reaksiyon ortamına katıldı. TLC kontrolüyle reaksiyon sonlandırıldı. Çözücü uçurulup etil asetat ile kristallendirilerek saflaştırıldı. Sentezlenen **Bileşik 10**'nin yapısı UV-Vis, FTIR, ^{1}H NMR ve LC-MS gibi spektroskopik yöntemler ile aydınlatıldı (Şekil 4.28-4.30).

Verim: % 72, e.n: 198°C, Renk: Kahverengi katı, M_A= 258.66 g/mol.

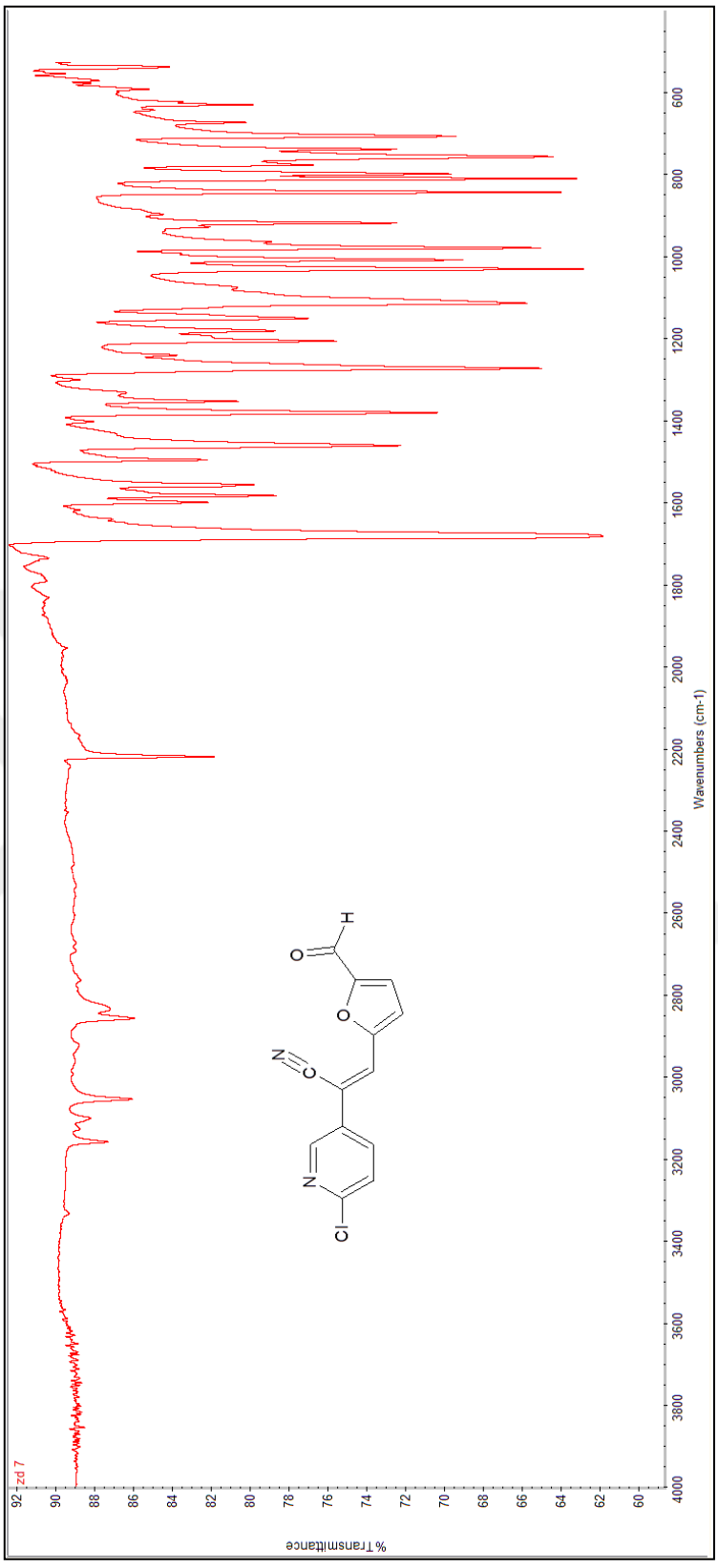
4.4.5.1.1 Bileşik 10'un Spektroskopik Analiz Verileri

UV-Vis (λ_{max}): 350 nm

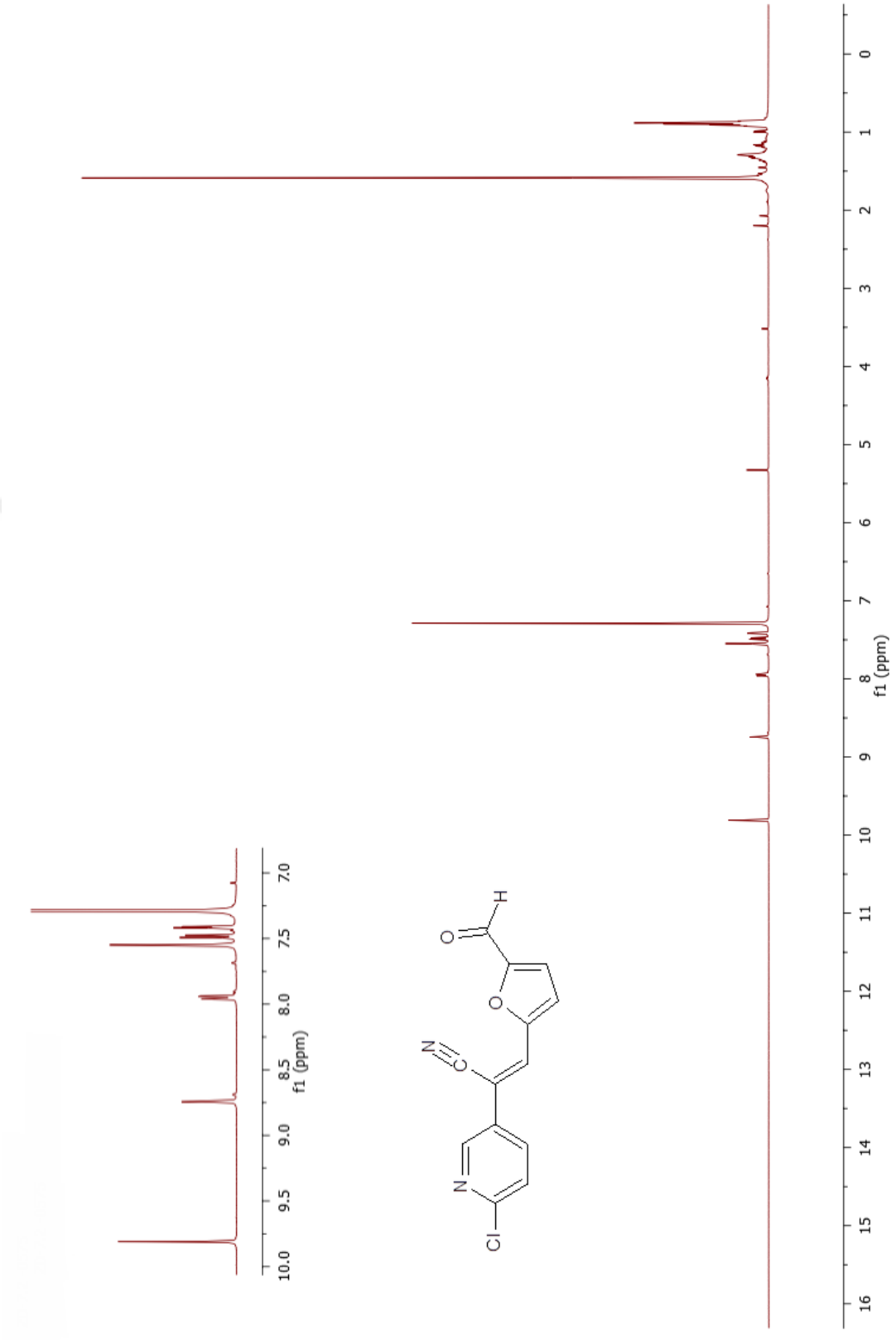
FTIR (ATR) ν: 3050 (aromatik CH gerilimi), 2216 (CN gerilimi), 1678 (C=O gerilimi), 1595 (C=C gerilimi) cm^{-1}.

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ 7.41 (d, *J*= 4.00 Hz, 1H, furan), 7.48 (d, *J*= 8.50 Hz, 1H, furan), 7.54 (s, 1H, =CH) , 7.55 (d, *J*= 3.00 Hz, 1H, piridin), 7.92 (dd, *J*= 8.00, 5.50 Hz, 1H, piridin), 8.71 (d, *J*= 2.50 Hz, 1H, piridin), 9.81 (s, 1H, -CHO) ppm.

LC-MS (m/z): 259.00 $[M]^+$ **(**$C_{13}H_7ClN_2O_2$ hesaplanan, 258.66).



Şekil 4.28 Bileşik 10’a ait FTIR (ATR) spektrumu

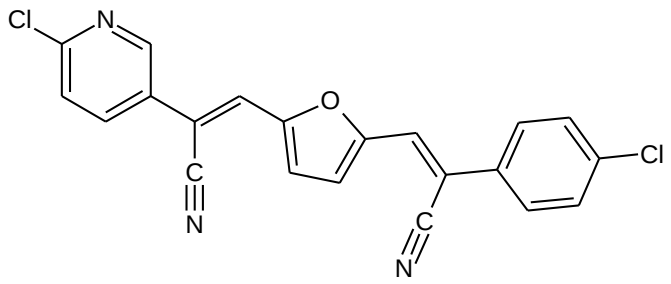


Şekil 4.29 Bileşik 10'a ait ^{1}H NMR spektrumu



Şekil 4.30 Bileşik 10'a ait LC-MS spektrumu

4.4.5.2 2-(4-Klorofenil)-3-{5-[2-(6-kloropiridin-3-il)-2-siyanoetenil]furan-2-il} akrilonitril Sentezi (Bileşik 11, $C_{21}H_{11}Cl_2N_3O$)



Bileşik 11, 4-Klorofenilasetonitril ve **Bileşik 10** başlangıç maddeleri kullanılarak Knoevenagel Kondenzasyonu yapıldı. İnce tabaka kromatografisi çalışmalarıyla 24 saatte sonuçlandığı belirlenen reaksiyon ürünü saf turuncu renkli olarak elde edildi. Sentezlenen **Bileşik 11**'nin yapısı UV-Vis, FTIR, ^{1}H NMR ve LC-MS (QTOF) gibi spektroskopik yöntemler ile aydınlatıldı (Şekil 4.31-4.33).

Verim: %58, e.n: 294-295 °C, Renk: Turuncu katı, M_A= 392.24 g/mol.

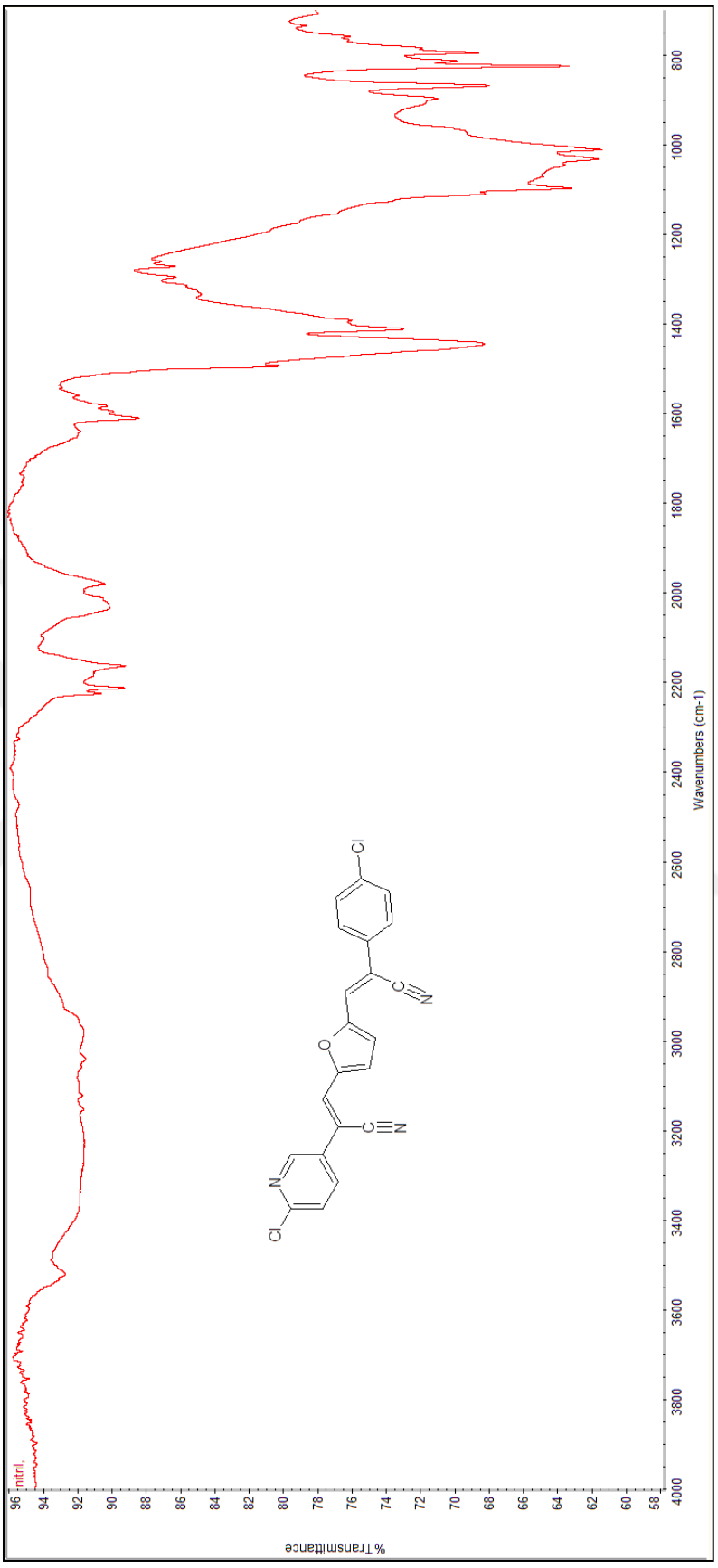
4.4.5.2.1 Bileşik 11'in Spektroskopik Analiz Verileri

UV-Vis (λ_{max}): 410 nm

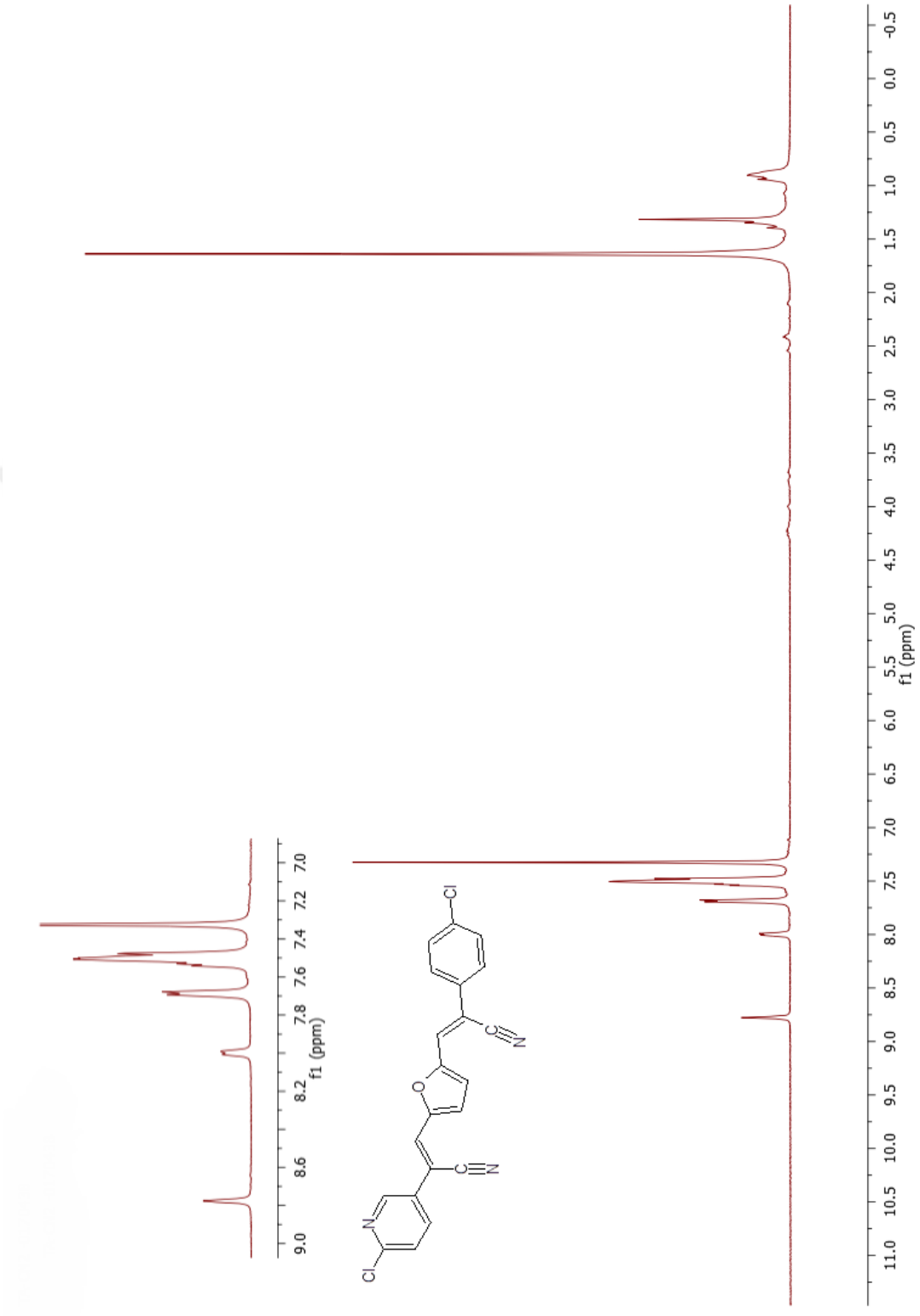
FTIR (ATR) ν: 3037 (aromatik CH gerilimi), 2209 (CN gerilimi), 1608 (C=C gerilimi) cm^{-1}.

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ 7.50 (m, 6H, ArH, =CH), 7.70 (d, *J*= 8.0 Hz, 2H, furan), 7.98 (dd, *J*= 5.50, 1 Hz, 2H, piridin), 8.77 (s, 1H, piridin) ppm.

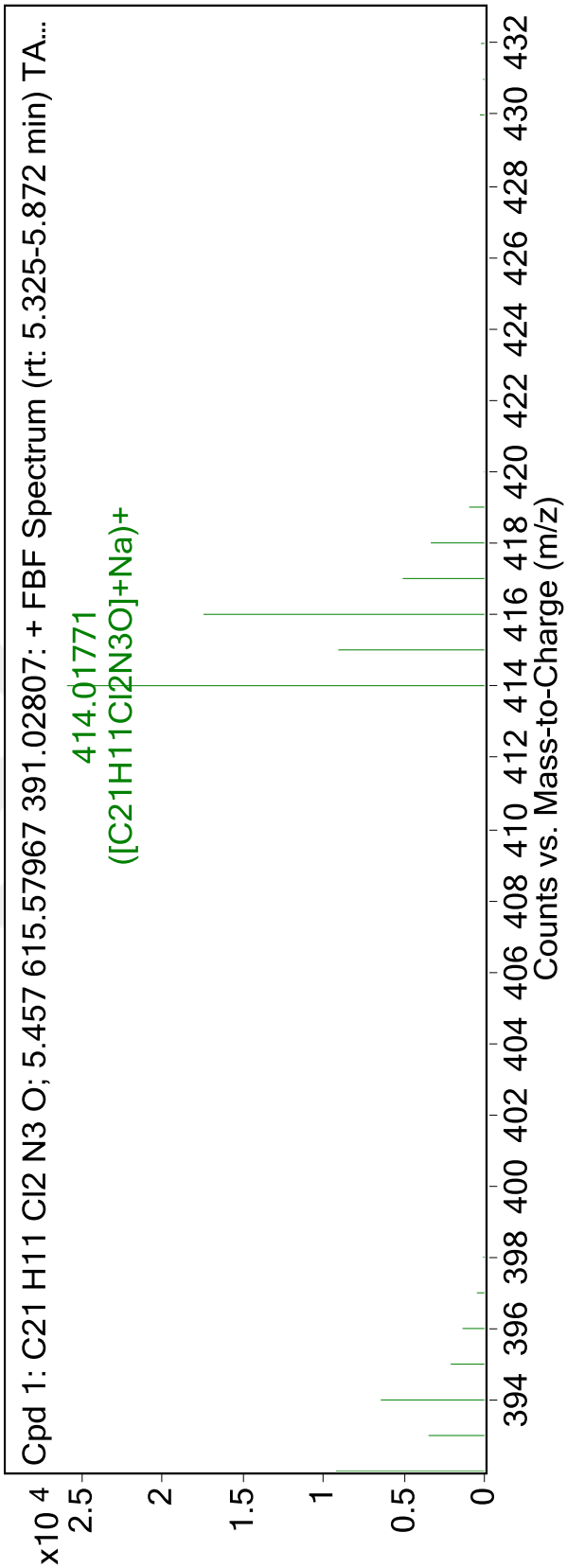
LC-MS (m/z): 414.01 $[M+Na]^+$ **(**$C_{21}H_{11}Cl_2N_3O$+Na hesaplanan,414.01).



Şekil 4.31 Bileşik 11'e ait FTIR (ATR) spektrumu

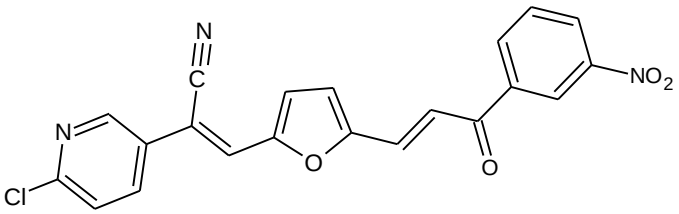


Şekil 4.32 Bileşik 11'e ait ^{1}H NMR spektrumu



Şekil 4.33 Bileşik 11'e ait LC-MS (QTOF) spektrumu

4.4.5.3 2-(6-Kloropiridin-3-il)-3-{5-[3-(3-nitrofenil)-3-oksooprop-1-en-1-il]furan-2-il}akrilonitril Sentezi (Bileşik 12, $C_{21}H_{12}ClN_3O_4$)



Bileşik 12, Knoevenagel reaksiyonunda kullanılan genel yönteme benzer şekilde gerçekleştirilen aldol kondenzasyonu, 3-Nitroasetofenon ve **Bileşik 10** başlangıç maddeleri kullanılarak yapıldı. İnce tabaka kromatografisi çalışmalarıyla 72 saatte sonuçlandığı belirlenen reaksiyon ürünü saf kahverengi olarak elde edildi. Sentezlenen **Bileşik 12**'un yapısı UV-Vis, FTIR, ^{1}H NMR ve LC-MS (QTOF) gibi spektroskopik yöntemler ile aydınlatıldı (Şekil 4.34-4.36).

Verim: %70, e.n: 282-283 °C, Renk: Kahverengi katı, M_A= 405.80 g/mol.

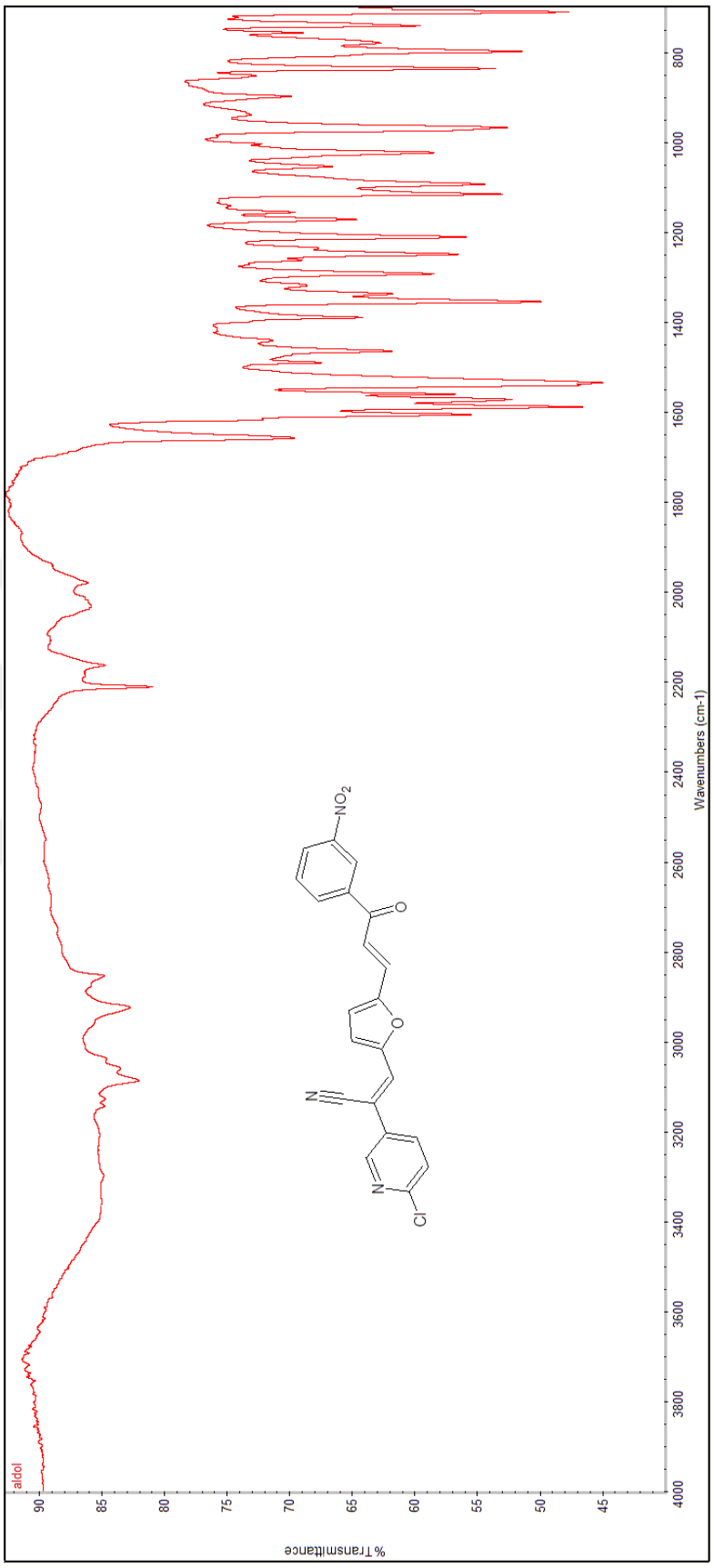
4.4.5.3.1 Bileşik 12'nin Spektroskopik Analiz Verileri

UV-Vis (λ_{max}): 426 nm

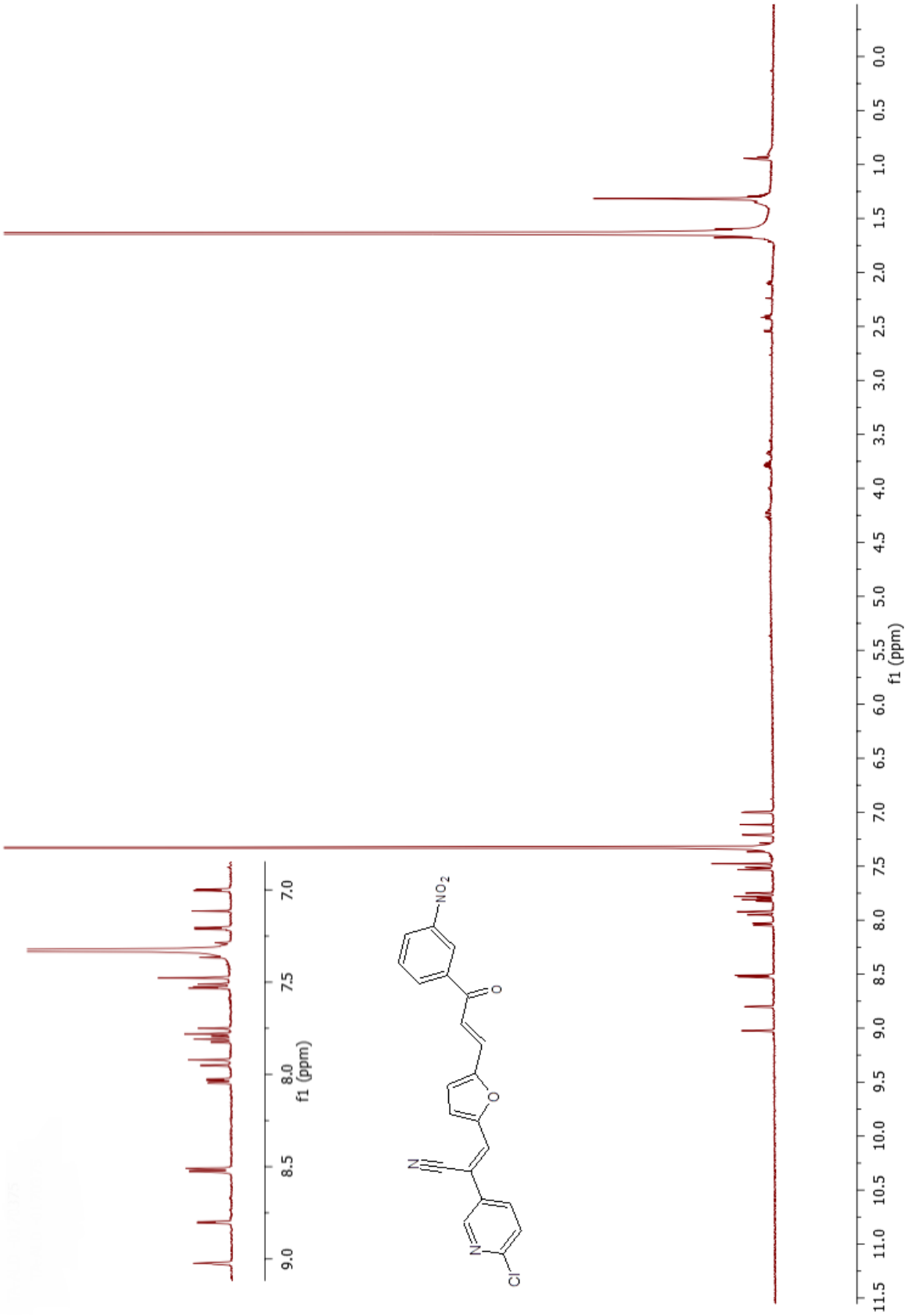
FTIR (ATR) ν: 3083 (aromatik CH gerilimi), 2208 (CN gerilimi), 1655 (C=O gerilimi) 1603 (C=C gerilimi) cm^{-1}.

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ 6.95 (d, *J*= 3.50 Hz, 1H, furan), 7.15 (d, *J*= 3.50 Hz, 1H, furan), 7.41 (s, 1H, =CH), 7.49 (d, *J*= 3.00 Hz, 1H, ArH), 7.70 (d, *J*= 15.00 Hz, 1H, -C=CH), 7.78 (d, *J*= 7.50 Hz, 1H, piridin), 7.90 (d, *J*= 15.00 Hz, 1H, -C=CH), 8.00 (dd, *J*= 8.50, 3.00 Hz, 1H, piridin), 8.47 (dd, *J*= 9.50, 6.00 Hz, 2H, ArH), 8.76 (d, *J*= 3.00 Hz, 1H, piridin), 8.99 (t, *J*= 3.50 Hz, 1H, ArH) ppm.

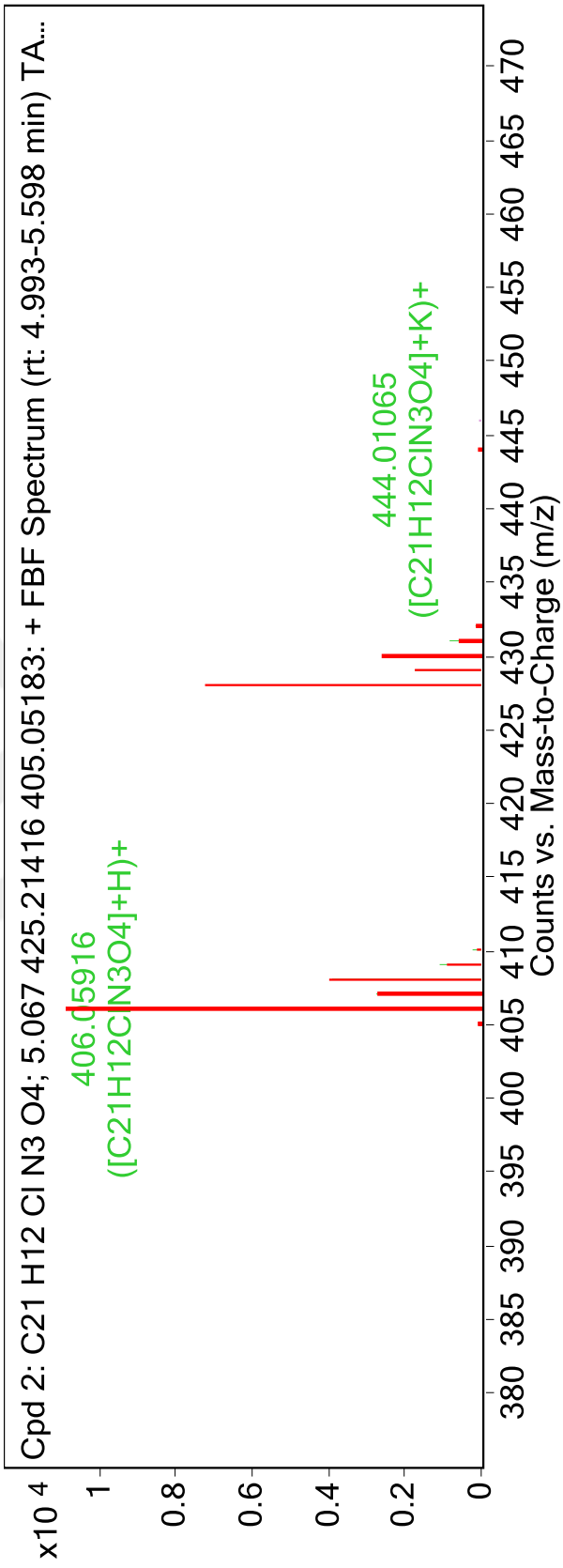
LC-MS (m/z): 406.06 $[M+H]^+$ **(**$C_{21}H_{12}ClN_3O_4$+H hesaplanan, 406.06).



Şekil 4.34 Bileşik 12'ye ait FTIR (ATR) spektrumu



Şekil 4.35 Bileşik 12'ye ait ^{1}H NMR spektrumu



Şekil 4.36 Bileşik 12'ye ait LC-MS (QTOF) spektrumu

4.5 Fotovoltaik Aktivitelerin Belirlenmesi ve Pil Hücrelerinin Oluşturulması

Fotovoltaik özellikler, iki kısımda incelenmiş olup, ilk aşamada teorik çalışmaları yapılan moleküllerin sonraki aşamada deneysel olarak değerlerinin ölçülmesi gerçekleştirilmiştir.

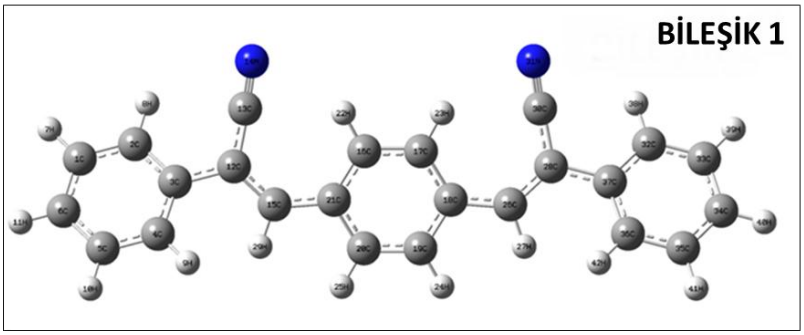
4.5.1 Teorik Çalışmalar

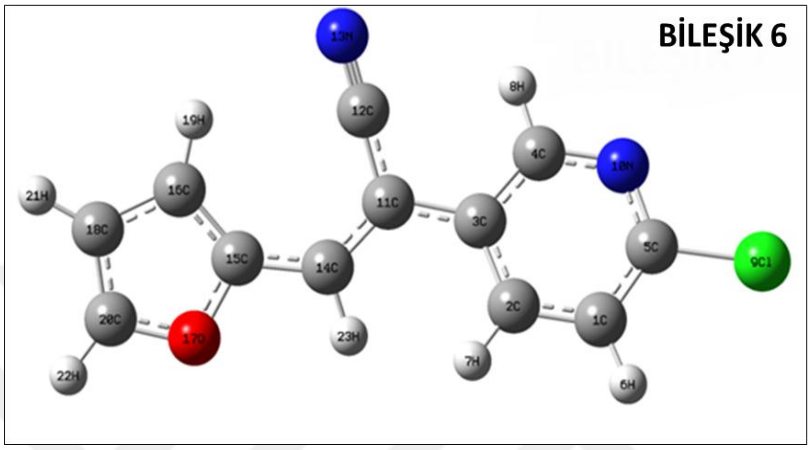
Sentezlenen bileşiklerin (**Bileşik 1, 6, 7, 9, 11, 12**), mümkün konformerlerinin optimize molekül yapıları ve HOMO-LUMO enerji seviyeleri Gaussian 09 W programı ve Yoğunluk Fonksiyonel Teori (DFT) metodu ile B3LYP/6-31G(d) seti kullanılarak hesaplanmış ve belirlenmiştir.

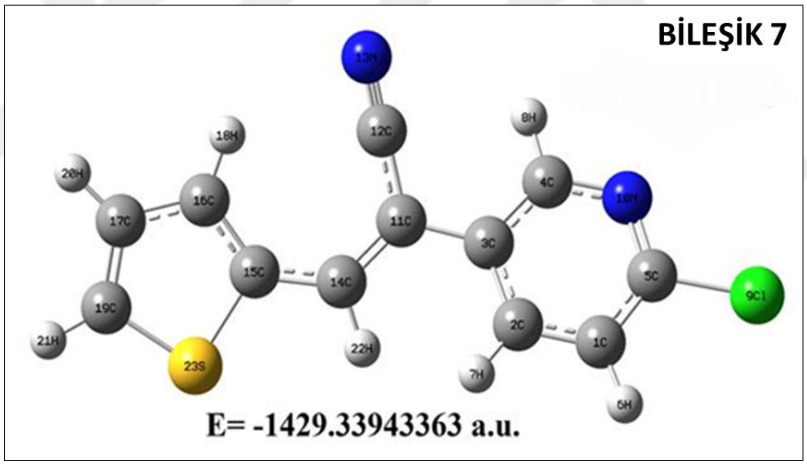
4.5.1.1 Optimize Molekül Yapıları

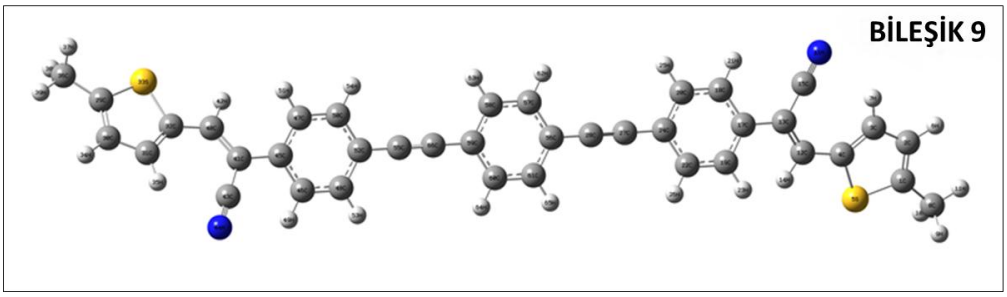
Moleküler konfigürasyon ve konformasyon fotovoltaik moleküllerin tasarımında önemli parametrelerdir [83]. Konfigürasyona ek olarak, fotovoltaik cihazların morfolojisi, konjuge moleküllerin konformasyonundan da etkilenebilir. Bu nedenle optimize molekül yapılarının belirlenmesi oldukça önem taşır.

Seçilmiş hedef moleküllere ait optimize molekül yapıları Şekil 4.37, Şekil 4.38'de verilmiştir.

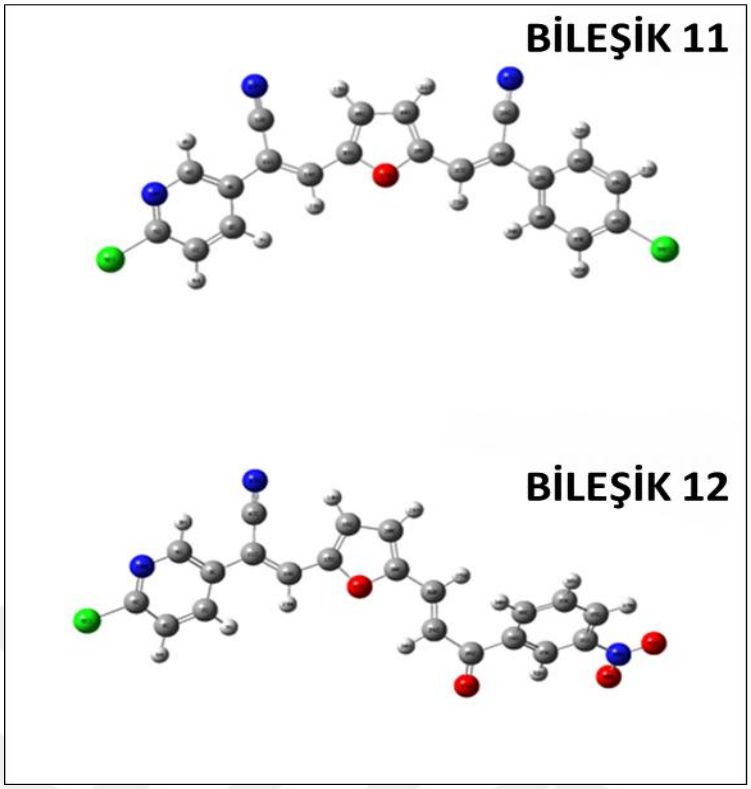








Şekil 4.37 Hedef bileşiklere ait optimize molekül yapıları



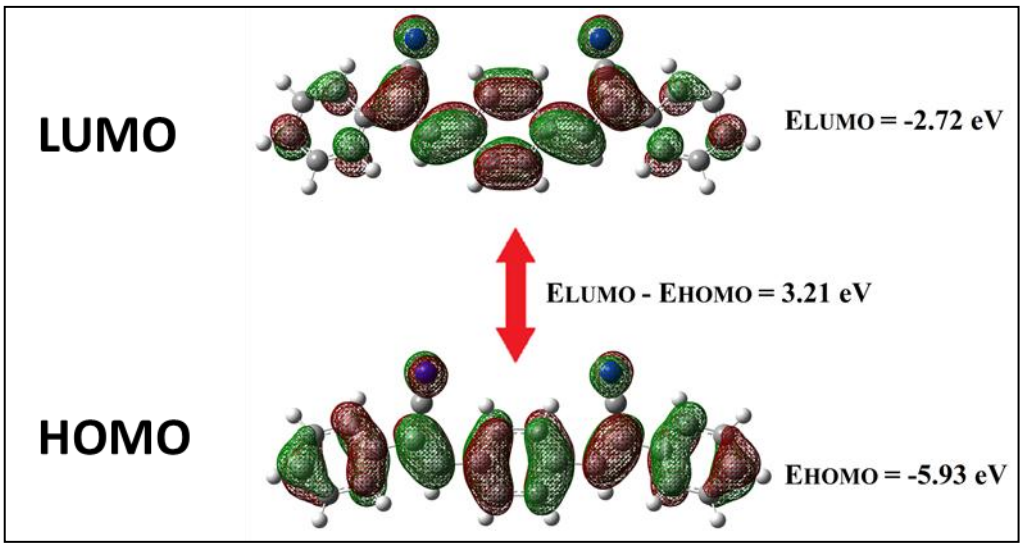
Şekil 4.38 İleri konjugasyon ürünleri optimize molekül yapıları

4.5.1.2 HOMO-LUMO Enerji Düzeyleri

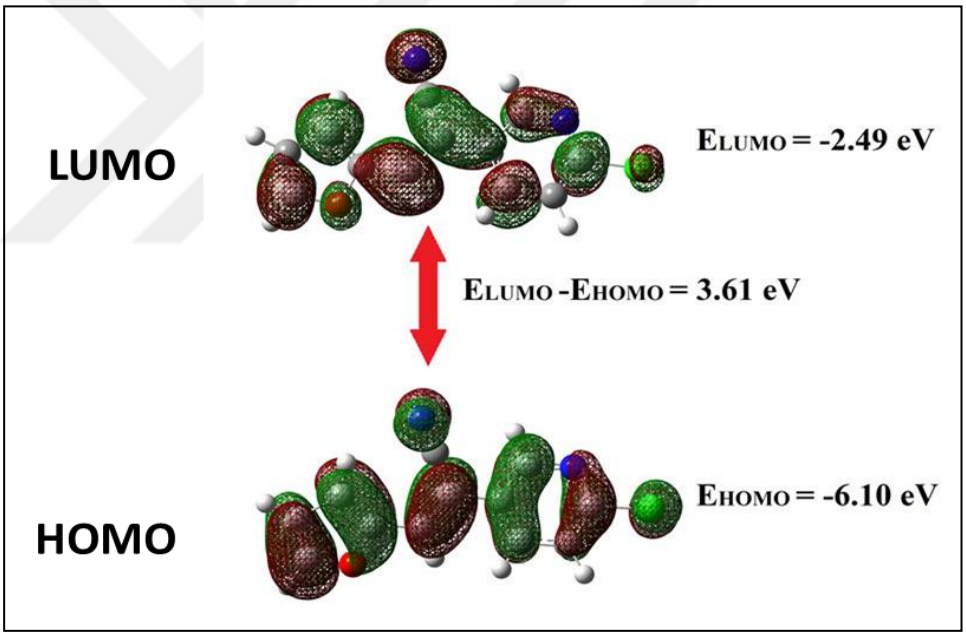
Bir bileşiğin sınır moleküler orbitalleri, en yüksek enerjiyle dolu HOMO ve en düşük enerjili boş orbitali olan LUMO orbitalleridir. LUMO elektron kabul ederken, HOMO elektron verici olarak görülür. Ayrıca, hem kimyasal reaksiyonlar hem de rezonans, bir veya daha fazla molekül üzerinde doldurulmuş bir HOMO ve boş bir LUMO arasındaki etkileşimler (örtüşme) ile açıklanabilir.

HOMO-LUMO aralığının enerjisi, bize molekülün hangi dalga boylarını absorbe edebileceği bilgisini sunar [84]. Organik cihazlarda, elektronların çalışma fonksiyonu HOMO-LUMO enerjisiyle birlikte belirlendiği için oldukça önemli bir kavramdır [85].

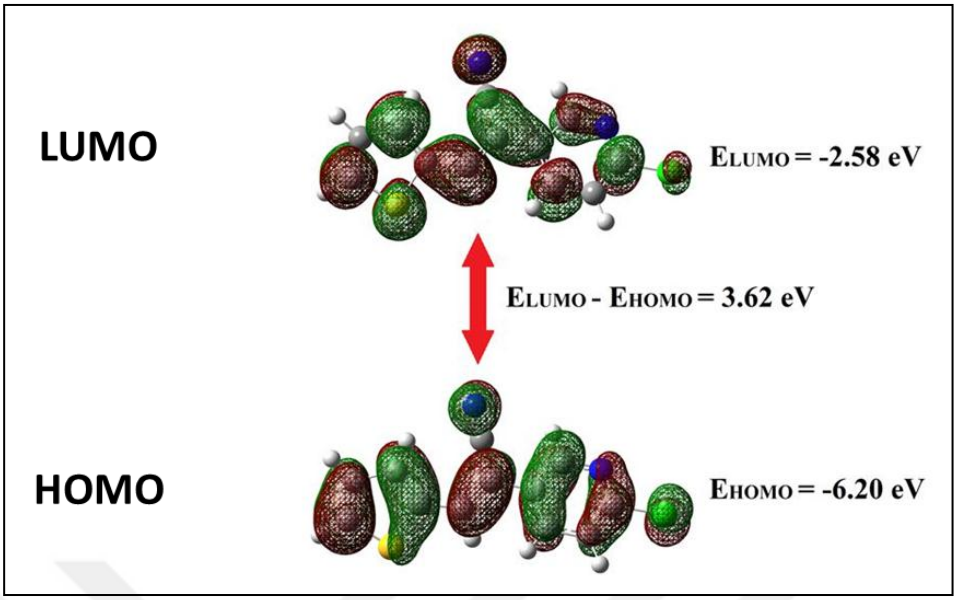
Bileşik 1,6,7,9,11, ve 12'e ait HOMO-LUMO enerji diyagramları Şekil 4.39-4.44'de verilmiştir.



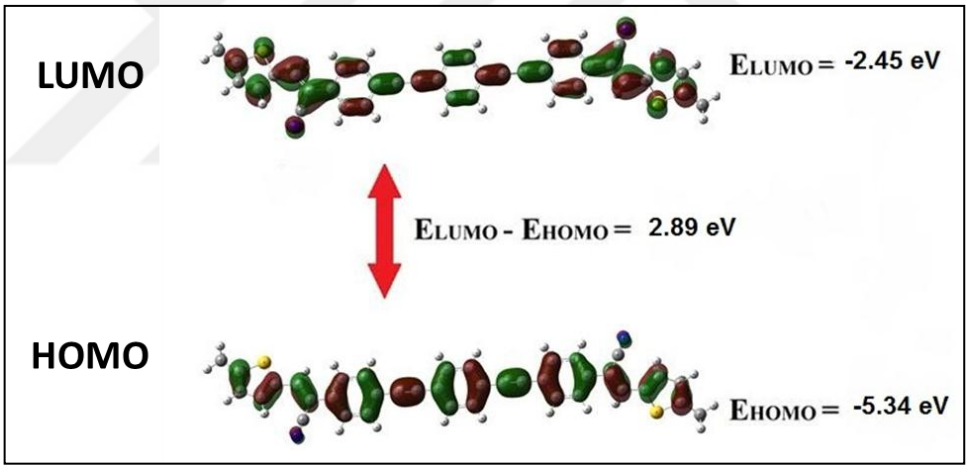
Şekil 4.39 Bileşik 1'e ait HOMO-LUMO enerji diyagramı ve sınır orbitalleri



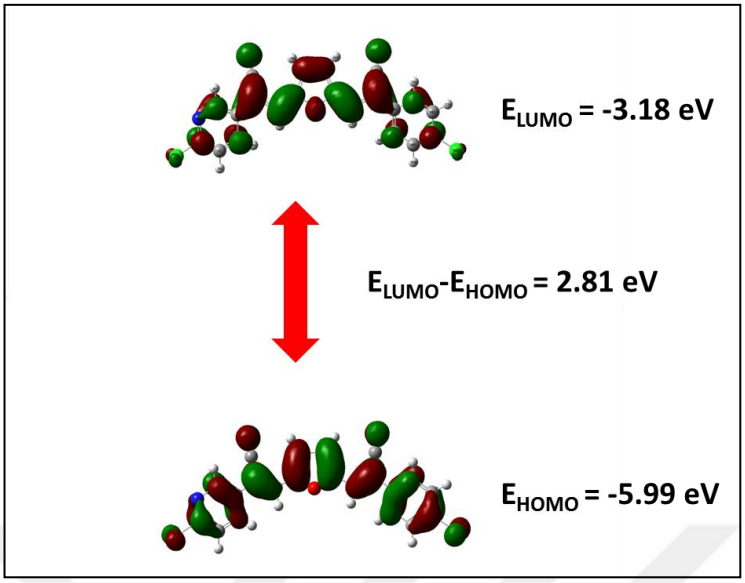
Şekil 4.40 Bileşik 6'ya ait HOMO-LUMO enerji diyagramı ve sınır orabitalleri



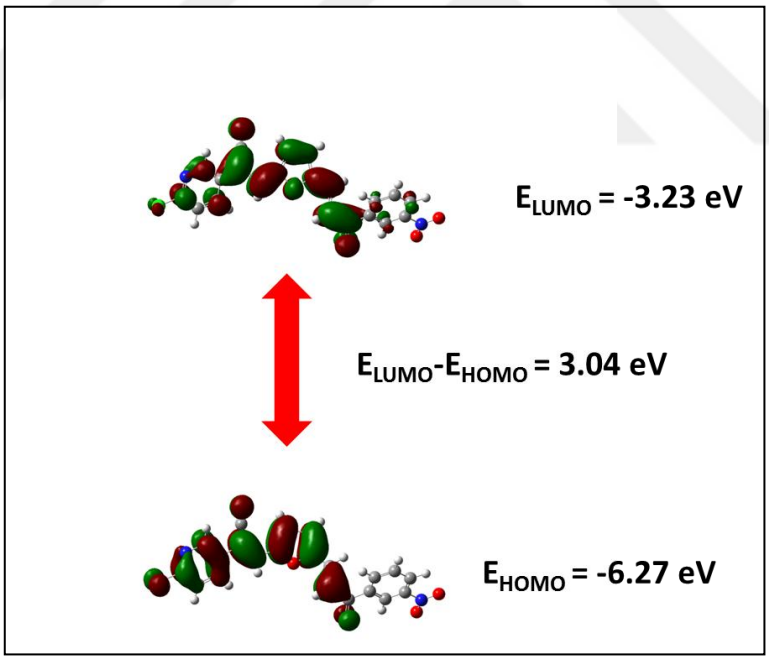
Şekil 4.41 Bileşik 7'ye ait HOMO-LUMO enerji diyagramı ve sınır orbitalleri



Şekil 4.42 Bileşik 9'a ait HOMO-LUMO enerji diyagramı ve sınır orbitalleri



Şekil 4.43 Bileşik 11'e ait HOMO-LUMO enerji diyagramı ve sınır orbitalleri

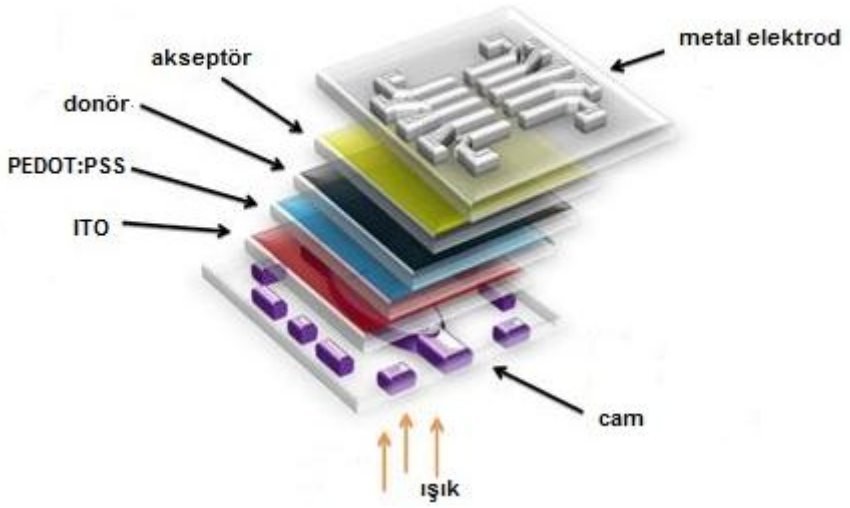


Şekil 4.44 Bileşik 12'ye ait HOMO-LUMO enerji diyagramı ve sınır orbitalleri

En yüksek HOMO-LUMO bant aralığının **Bileşik 6** ve **Bileşik 7**'de olduğu görülmüştür. **Bileşik 1** ve **Bileşik 9**'da ise band aralığı daha düşük olarak hesaplanmıştır. **Bileşik 6** ve **7**'deki heteroatomların farklılığı bant aralığını değiştirmiştir fakat ciddi bir değişime neden olmamıştır.

4.5.2 Deneysel Çalışmalar

Bir organik güneş pili (Şekil 4.45) oluşturulurken temel zorluklardan birisi, çoğu hücre maddesinin ortam koşullarında kararsız olmasıdır. Literatürde bulunan hücrelerin çoğu, havaya hiç maruz bırakılmadan üretilmekte ve karakterize edilmektedir [86]. Bu nedenle deneysel çalışmalarda pil hücreleri oluşturulurken inert atmosferde glove box içerisinde çalışmalar yapılmıştır. Şeffaf ön elektrot için bir cam yüzey üzerinde kaplanmış İndiyum Kalay Oksit (ITO) kullanılmıştır. ITO tabakasının üstüne yük çekme (charge extraction) özelliklerinden dolayı PEDOT:PSS kullanılmıştır. Kaplama işlemleri için dönel kaplama (sping coating) ve termal buharlaştırma yöntemlerinden yararlanılmıştır.

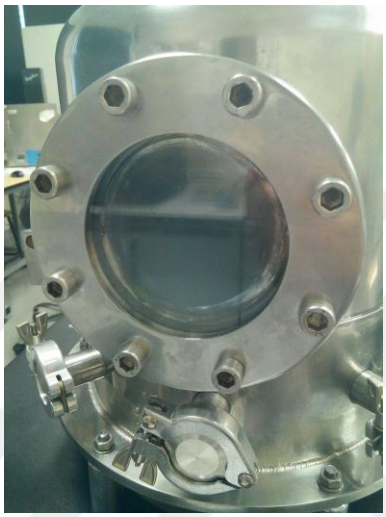


Şekil 4.45 Oluşturulan güneş pilinin şematik gösterimi

4.5.2.1 Pil Hücrelerinin Oluşturulması

ITO kaplı camlar iletkenliklerinden dolayı tercih edilmiştir. Daha sonra 1.5x1.5 cm ebatlarında kesilen ITO camların 5 mm'lik kısımları asit çözeltisi karışımıyla ($HCl:HNO_3:H_2O$, 4.6:0.4:5) muamele edilerek (30 dk) ITO kaplaması giderilmiştir.

Hazırlanan camların temizliği için yıkama işlemi aseton ve izopropanolle yapılmıştır. Temizliği yapılan camların ITO içeren kısmına dönel kaplama (spin coating) yöntemiyle 2000 rpm'de PEDOT:PSS kaplanmıştır. Daha sonra güneş pilleri için bu çalışmada sentezlenen **Bileşik 1, 6, 7, 9, 11, 12** ve P3HT 1:1 oranında 1 mL klorobenzende çözülmüştür. Hazırlanan çözelti PEDOT:PSS kaplı ITO camlara dönel kaplama yöntemi ile 800 rpm'de kaplanmıştır. Son işlem basamağında Şekil 4.49 termal buharlaştırma cihazı ile hazırlanan hücrenin üzerine Al tabaka kaplanmıştır (100 nm) (Şekil 4.46).



Şekil 4.46 Termal buharlaştırma cihazı

Güneş hücreleri (Şekil 4.47) oluşturulduktan sonra fotovoltaik cihazların akım-voltaj karakteristikleri (I – V), AM 1.5 koşullarında 100 mW / cm^2 bir ışıklandırma giriş gücüne sahip uyarma kaynağı olan Abet güneş simülatörü kullanılarak inert atmosferde gerçekleştirilmiştir. Alınan veriler bilgisayara iletilerek Keithley 2400 ile hesaplamaları yapılmıştır.



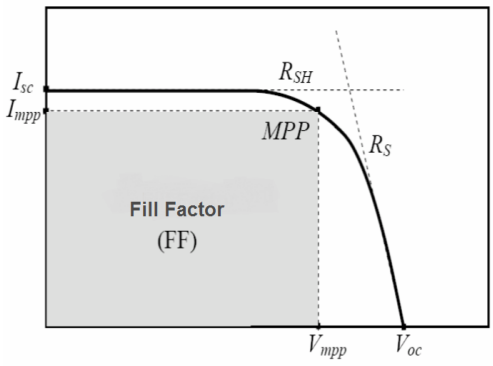
Şekil 4.47 Oluşturulan organik güneş pili

4.5.2.2 J-V Eğrilerinin Elde Edilmesi ve Yorumlanması

Güneş pili hücreleri "ITO/PEDOT:PSS/P3HT:**Bileşik (1,6,7,9,11,12)**/Al" konfigürasyonlarında oluşturulduktan sonra fotovoltaik karakterizasyonları yapılmıştır. Oluşturulan güneş pillleri bir diyot veya pil olarak düşünülmektedir.

Güneş pillerinin performansını belirlemek için yaygın olarak kullanılan en önemli parametreler açık devre voltajı (V_{OC}), kısa devre akımı (I_{SC}), dolum faktörü (FF) ve güç dönüştürme verimliliği (PCE) 'dir [87]. Şekil 4.48'de tipik bir güneş pilinin akım-voltaj grafiği görülmektedir. Gerilim ekseni (I = 0) ile kesişen nokta açık devre voltajı iken akım ekseni (V = 0) ile kesişen nokta kısa devre akımıdır.

Oluşturulan güneş pillerinin fotovoltaik karakteristikleri karanlıktan farklı ışın şiddetlerinde uygulanan gerilime göre değişen akım yoğunluklarının ölçülmesiyle ve bu verilerden akım-voltaj grafiklerinin oluşturulmasıyla belirlenmiştir (Şekil 4.50-4.51).



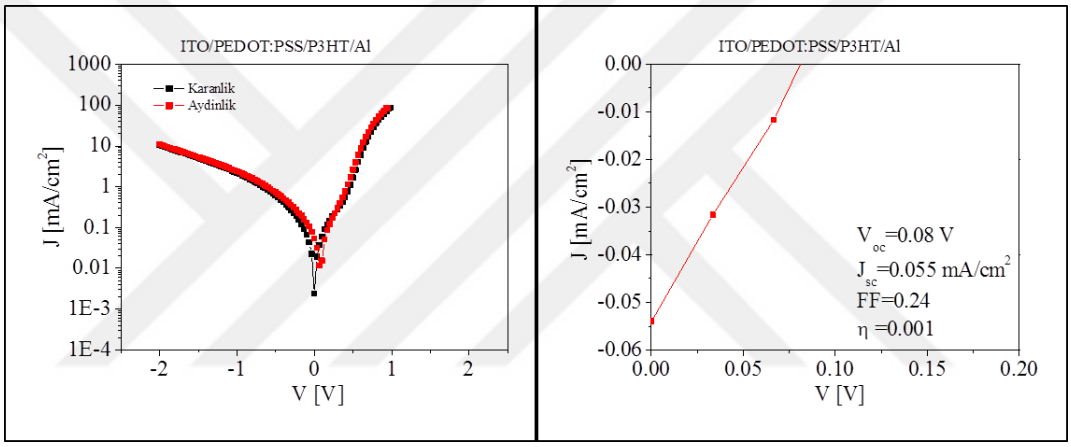
Şekil 4.48 Akım-voltaj grafiği genel gösterimi

Oluşturulan akım-voltaj grafikleri kullanılarak Eşiltlik 4.1'e ve Eşitlik 4.2'ye göre FF (dolum faktörü) ve verimleri (η) hesaplanmıştır.

$$FF = \frac{I_{mpp} \times V_{mpp}}{I_{sc} \times V_{oc}} \qquad (4.1)$$

$$\eta = \frac{MPP}{P_{ışık}} = \frac{I_{sc} \times V_{oc} \times FF}{P_{ışık}} \qquad (4.2)$$

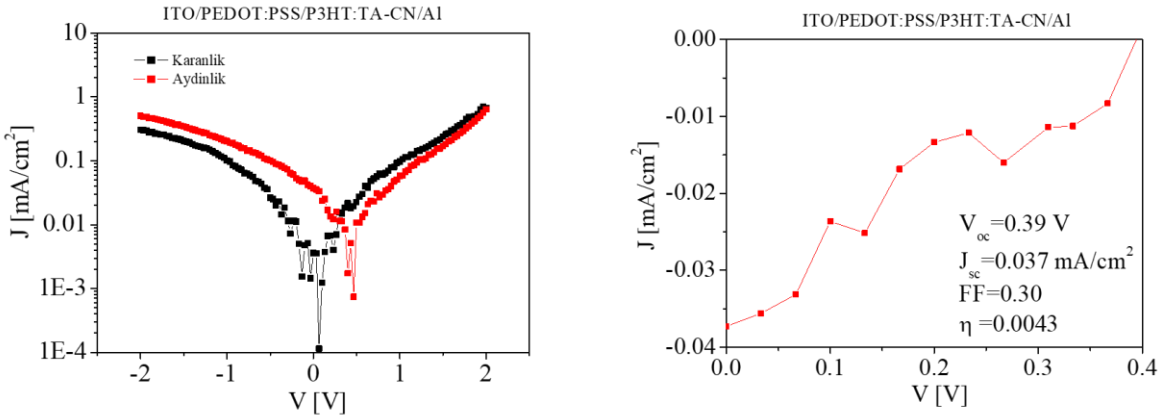
Belirlenen konfigürasyonda **Bileşik (1,6,7,9,11,12)** için güneş pilleri üretilmiştir. Üretilen hücreler için referans pilin J-V eğrisi Şekil 4.49'de verilmiştir.



Şekil 4.49 Aktif Tabaka P3HT (10 mg / 1 mL CB) referans pilinin J–V eğrileri

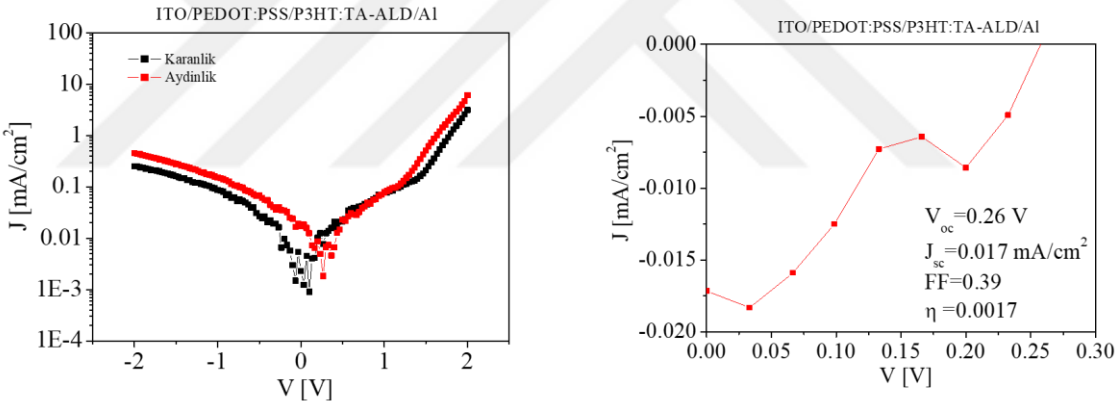
Ancak **Bileşik 1,6,7,9**'dan oluşturulan pil sistemleri için akımın oluşmadığı gözlemlenmiştir. Elde edilen V_{oc} ve J_{sc} değerlerinin referans pilden (Şekil 4.49) daha düşük sonuçlar vermesinden dolayı bu yapıların organik güneş pillerinde kullanılmasının mümkün olmayacağı anlaşılmıştır. Elde edilen bu sonuçlara göre yapılardaki konjugasyonun, dolayısıyla elektron iletiminin ve pillerde donör-akseptör dengesinin kurulamamasından dolayı bu verilerin elde edildiği sonucuna varılmıştır. Bu nedenle daha konjuge yapılar elde edebilmek amacıyla yeni molekül dizaynları yapılmış ve aynı konfigürasyonda güneş pilleri oluşturulmuştur (**Bileşik 11, 12**).

Konjugasyonu arttırılmış yeni ürünlerden **Bileşik 11**'nin açık devre gerilimi 390 mV, kısa devre akımı 0.037 mA/cm^2 ve verimi % 0.0043 olarak elde edilmiştir (Şekil 4.50).



Şekil 4.50 Aktif Tabaka P3HT:Bileşik 11 (10 mg: 10mg / 1 mL CB) pilinin J–V eğrileri

Bileşik 12'e ait akım voltaj eğrileri Şekil 4.51'de verilmiştir. Bu eğrilere bakıldığında açık devre geriliminin 260 mV, kısa devre akımının ise 0.017 mA/cm^2 ve veriminin 0.0017 olduğu görülmüştür.



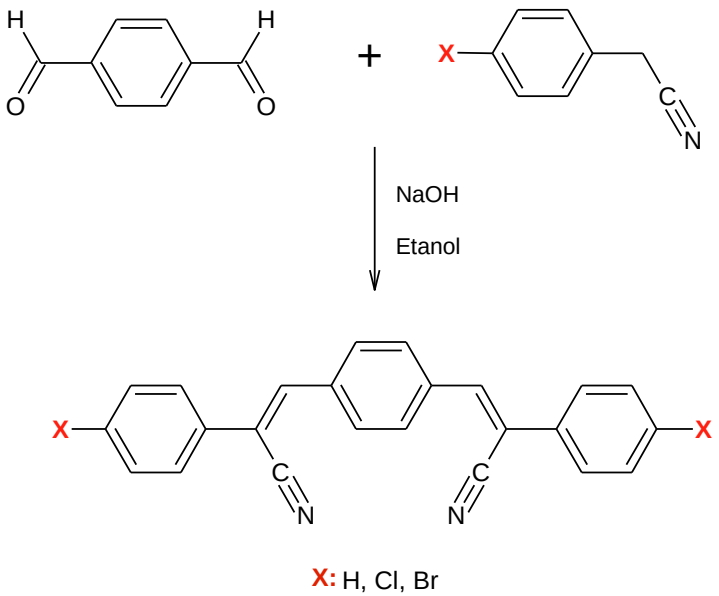
Şekil 4.51 Aktif Tabaka P3HT:Bileşik 12 (10 mg: 10mg / 1 mL CB) pilinin J–V eğrileri

Sentezlenen tüm bileşiklerle ilgili yapılan deneysel fotovoltaik ölçümler değerlendirildiğinde konjugasyonu arttırılmış **Bileşik 11** ve **Bileşik 12**'e ait anlamlı akım voltaj grafiklerinin oluştuğu gözlenmiştir.

BÖLÜM 5

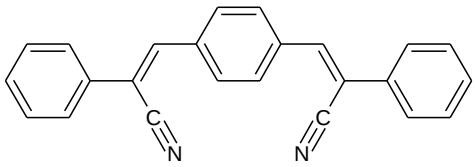
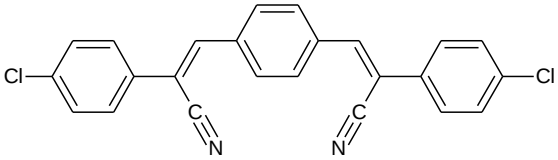
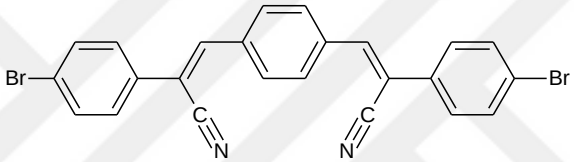
TARTIŞMA VE SONUÇLAR

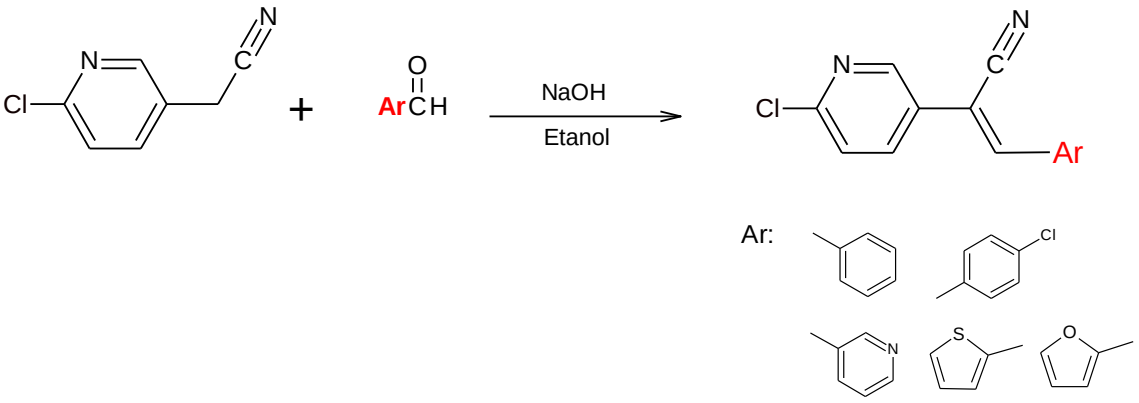
Organik güneş pillerinin kullanımı özellikle son zamanlarda oldukça ilgi duyulan çalışma alanlarından biri haline gelmiştir. Bu uygulamalarda kullanılacak organik bileşiklerde çeşitli konjuge yapılar kullanılmaktadır. Ayrıca nitril içeren yapılar, güçlü donör-akseptör özellikler gösterdikleri için bu tez kapsamında organik güneş pillerinde kullanılabilecek yeni α,β-doymamış nitril bileşiklerin sentezlenmiştir. Bileşiklerin sentezi iki seri olarak sentezi gerçekleşmiştir (Şekil 5.1-5.2 ve Çizelge 5.1-5.2). Elde edilen verilere göre de iki farklı ileri konjugasyon ürünü eklenmiştir.



Şekil 5.1 Seri 1'de sentezlenen bileşikler

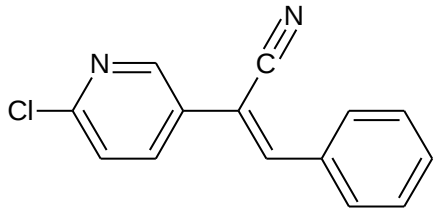
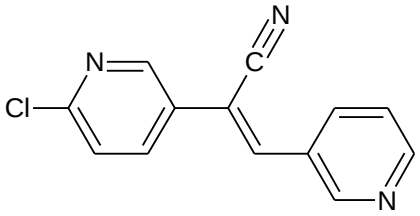
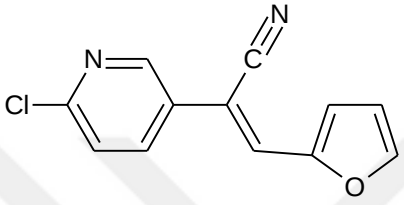
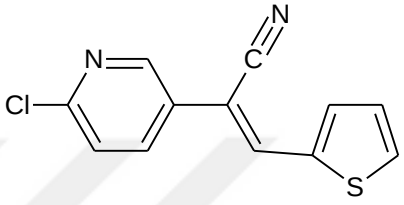
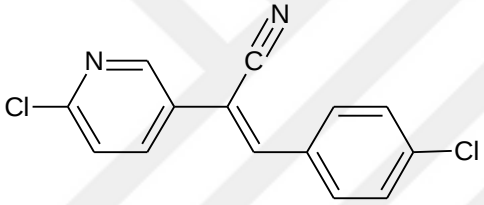
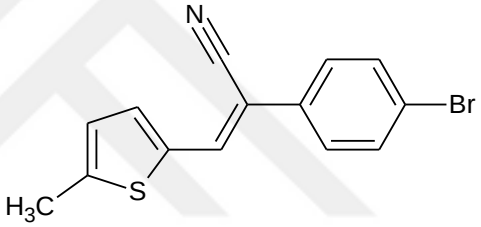
Çizelge 5.1 Seri 1'de sentezlenen tüm bileşikler

Seri 1
 Bileşik 1
 Bileşik 2
 Bileşik 3



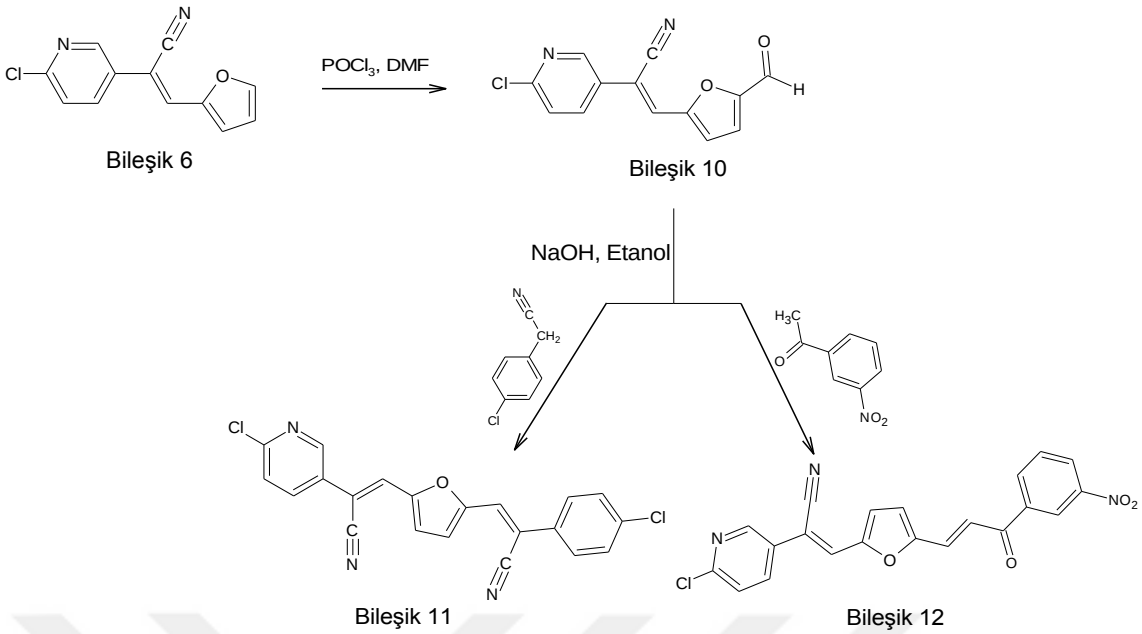
Şekil 5.2 Seri 2'de sentezlenen bileşikler

Çizelge 5.2 Seri 2'de sentezlenen tüm bileşikler

Seri 2	
 Bileşik 4	 Bileşik 5
 Bileşik 6	 Bileşik 7
 Bileşik 8	 Bileşik 9

Seri 1 ve **Seri 2**'deki bileşikler Knoevenagel kondenzasyon reaksiyonuyla sentezlenmiştir.

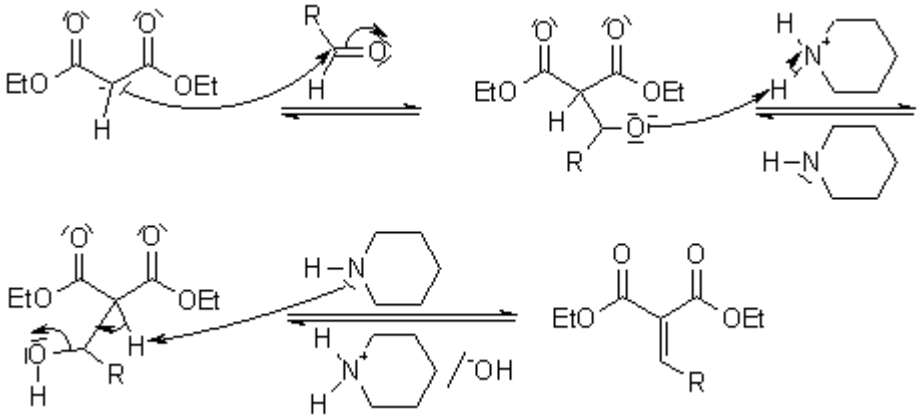
Sentezlenen her iki gruptaki bileşiklerin (**Seri 1-2**) dışında, konjugasyon artışı esas alınarak iki farklı konjuge bileşik dizayn edilerek sentezi gerçekleştirilmiştir. İleri konjugasyon ürünlerine (**Bileşik 11 ve Bileşik 12**) ait sentez şeması ise Şekil 5.3'de sunulmuştur.



Şekil 5.3 İleri konjugasyon ürünleri

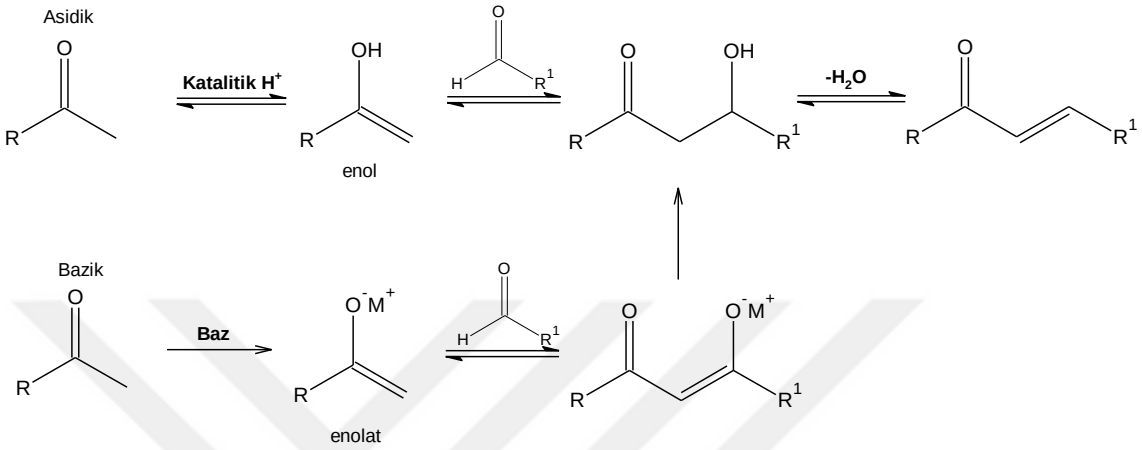
Daha önce Knoevenagel kondenzasyonuyla sentezlenmiş hedef ürün olan **Bileşik 6**'ye Vilsmeier-Haack reaksiyonu ile formillendirme yapılarak **Bileşik 10** sentezlenmiştir. Daha sonra bu bileşikten, **Bileşik 11** Knoevenagel kondenzasyonu, **Bileşik 12** ise Aldol kondenzasyonu ile sentezlenmiştir.

Bu tez kapsamındaki sentezlerde kullanılan Knoevenagel reaksiyonu, bir aldehit veya keton ile aktif metilen bileşiğinin, katalizör olarak bir baz kullanılarak olefinik ürünler verdiği organik bir reaksiyondur (Şekil 5.4). Knoevenagel reaksiyonu karbon-karbon bağını oluşturan en yaygın yöntemlerden biridir. Reaksiyon, çeşitli aminler ile bunlara denk gelen amonyum tuzları veya Lewis asitleri tarafından da katalizlenebilmektedirler.



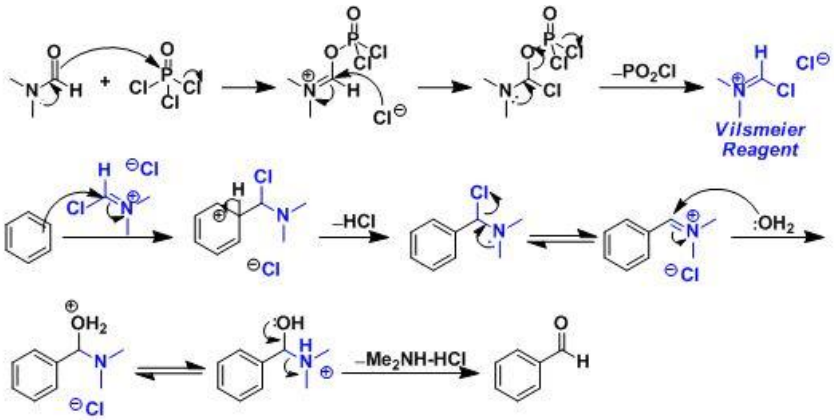
Şekil 5.4 Knoevenagel reaksiyon mekanizması

Aldol kondenzasyonu, α-hidrojeni içeren bir karbonil bileşiğinin, asidik veya bazik ortamda α-hidrojeni içeren veya içermeyen başka bir karbonil bileşiği ile verdiği bir reaksiyondur. Aldol kondenzasyon mekanizması, karbonil karbonunun α-hidrojeninin asitliği ve nükleofilik katılmaya eğilimi üzerinden açıklanmaktadır. Reaksiyonun mekanizması bazik veya asidik katalizörlere göre değişmektedir (Şekil 5.5).



Şekil 5.5 Asidik ve bazik katalizli Aldol kondenzasyonu

Vilsmeier-Haack reaksiyonu, bir elektronca zengin aromatik halkayı, DMF ve bir asit klorür kullanarak bir aril aldehite dönüştürmek için kullanılan organik bir reaksiyondur. Mekanizma, "Vilsmeier reaktifi" olarak bilinen bir iminyum tuzu oluşturmak üzere DMF'nin asit klorür ile reaksiyonuyla başlar. Elektronca zengin aromatik halka daha sonra iminyum iyonuna saldırır. Bunu daha sonra deprotonasyon adımı izlemekte ve ardından aril aldehit ürünü oluşmaktadır. Reaksiyon mekanizması Şekil 5.6'da gösterilmiştir.



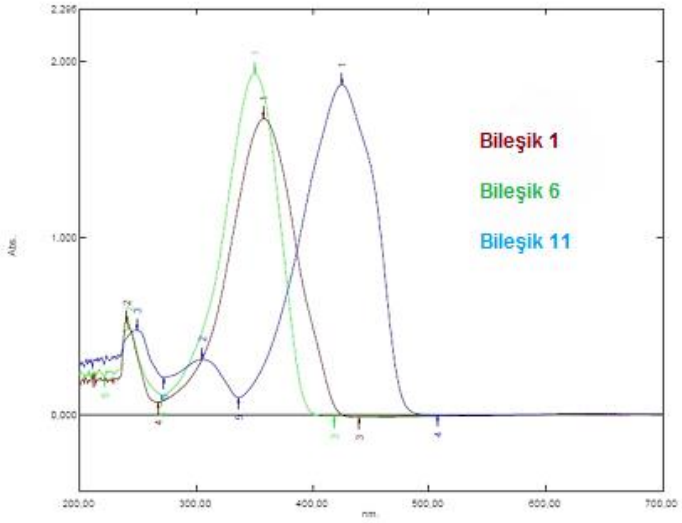
Şekil 5.6 Vilsmeier-Haack reaksiyon mekanizması

Bu çalışmada toplamda 12 farklı α,β-doymamış bileşik sentezi gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen tüm bileşiklerin yapı karakterizasyonları UV-Vis, FTIR, ^{1}H NMR ve LC-MS gibi spektral yöntemlerle aydınlatılmıştır (Çizelge 5.3). Elde edilen verilerin, moleküllerin yapılarıyla uyum içinde olduğu görülmüştür. Bu verilerle ilgili spektrumlar ve sayısal değerler deneysel kısımda ayrıntılı olarak sunulmuştur.

Çizelge 5.3 Sentezlenen bileşiklerin spektral verileri

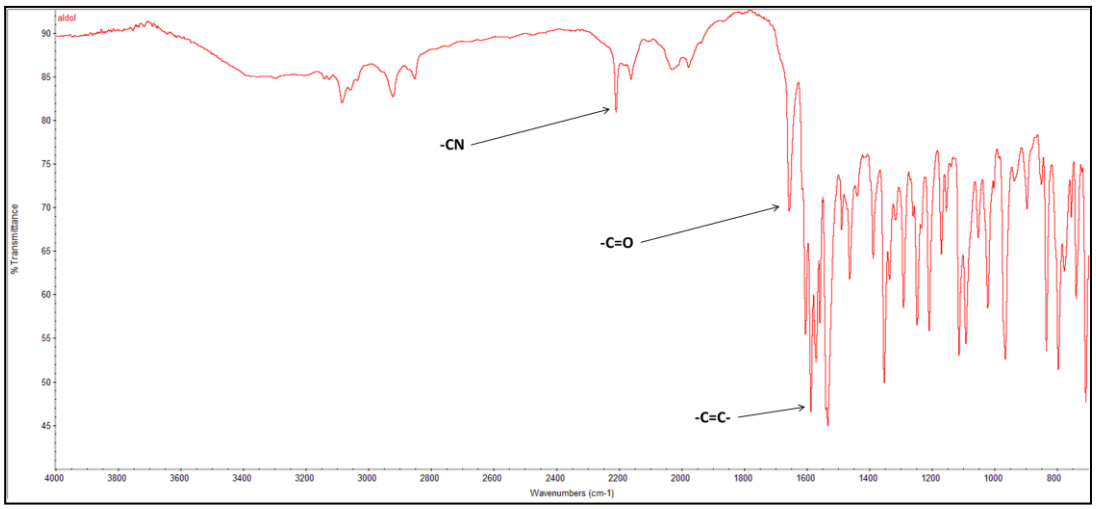
Bileşik		**UV-Vis (nm)**	**FTIR(cm^{-1})**	**^{1}H NMR(δ,ppm)**	**LC-MS (m/z) (hesaplanan)**
SERİ 1	**1**	370	2211 (CN gerilimi)	7.59 (=CH)	333.00 **(**332.40)
	2	385	2214 (CN gerilimi)	7.55 (=CH)	400.90 **(**401.29)
	3	380	2215 (CN gerilimi)	7.57 (=CH)	490.60 **(**490.19)
SERİ 2	**4**	312	2215 (CN gerilimi)	7.58 (=CH)	241.10 **(**240.69)
	5	223	2218 (CN gerilimi)	7.49 (=CH)	241.90 **(**241.67)
	6	350	2211 (CN gerilimi)	7.42 (=CH)	230.90 (230.64).
	7	348	2204 (CN gerilimi)	7.72 (=CH)	246.80 (246.71)
	8	225	2215 (CN gerilimi)	7.53 (=CH)	274.80 (275.13)
	9	355	2210 (CN gerilimi)	7.58 (=CH)	306.10 (304.20)
İleri Konjugasyon Ürünleri	**10**	350	2216 (CN gerilimi)	7.54 (=CH)	259.00 (258.66)
	11	410	2209 (CN gerilimi)	7.50 (=CH)	392.24 (392.80)
	12	426	2208 (CN gerilimi)	7.41 (=CH) 7.90 (-C=CH)	405.90 (405.20)

Çizelge 5.3'de bileşiklerin UV-Vis spektrumlarının maksimum dalga boylarına bakıldığında **Seri 2**'deki bileşiklerin daha düşük dalga boyuna sahip olduğu görülmektedir. Konjugasyonun artmasıyla bileşiklerin dalga boylarının da arttığı görülmüştür. **Bileşik 11** ve **Bileşik 12**'te maksimum dalga boylarının en yüksek değerde olduğu ve diğer bileşiklere göre daha görünür bölgeye kaydığı görülmüştür. Bileşiklerin görünür bölgede absorbsiyon yapması güneş pillerinde kullanım açısından oldukça önem taşımaktadır.



Şekil 5.7 Bileşik 1, Bileşik 6 ve Bileşik 11'in karşılaştırmalı UV-Vis spektrumları

Hedef bileşiklerin FTIR spektrumlarından elde edilen verilerle, moleküllerde yeni oluşan alkenik gruba ve CN grubuna ait gerilim pikleri gözlenmiştir. CN gruplarına ait gerilim pikleri 2208-2218 cm^{-1}'de gözlenmiştir. -C=C- gruplarına ait pikler ise 1556-1608 cm^{-1}'de gerilim pikleri olarak gözlenmiştir. Ayrıca **Bileşik 10** için yeni oluşan karbonil grubuna ait gerilim bandı 1680 cm^{-1}'de gözlenmiştir. **Bileşik 12**'de ise diğer hedef moleküllerle karşılaştırıldığında doymamış karbonil grubu gibi bir grup içerdiğinden bu bileşik için -C=C- gerilim piki 1603 cm^{-1}'de, -C=O grubuna ait pik ise 1655 cm^{-1}'de gözlenmiştir (Şekil 6.4). Hedef bileşiklerin spesifik verileri Çizelge 5.3'de gösterilmiştir.



Şekil 5.8 Bileşik 12'ye ait FTIR spektrumu

^{1}H NMR spektrumları incelendiğinde vinilik protonların tek olduğu **Seri 2** ve **Bileşik 10**'de 7.42-7.72 ppm aralığında alkenik protonlar görülmüştür. **Seri 1** ve **Bileşik 11,12**'te ise vinilik gruba ait iki proton bulunmaktadır. Bu protonlar 7.41-7.57 ppm değerleri arasında görülmüştür. Tüm vinilik protonlar çevresinde etkilenebileceği başka proton olmamasından dolayı singlet olarak tespit edilmiştir. Ayrıca **Bileşik 10** formil ürününde -CHO aldehit protonuna ait proton piki değeri de daha aşağı olan 9.81 ppm'de görülmüştür. Tüm bu veriler yapıların spektroskopik verilerle uyum içinde olduğunu göstermiştir.

Maddelerin LC-MS spektrumları alınarak molekül ağırlıklarının tayini yapılmıştır. Molekül ağırlıklarının hesaplanan değerlerle uyum içinde olduğu görülmüştür.

Tüm bileşiklerin yapı karakterizasyonunun ardından fotovoltaik özelliklerinin belirlenmesi için, serilerden seçilmiş moleküllerin teorik ve deneysel fotovoltaik çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Teorik çalışmalar Gaussian 09 W programı ile gerçekleştirilmiştir. Burada moleküllerin optimize molekül yapıları, HOMO-LUMO enerjileri ve bant genişlikleri teorik olarak belirlenmiştir.

Çizelge 5.4 HOMO-LUMO enerji seviyeleri ve bant genişlikleri

BİLEŞİK	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	$E_{HOMO-LUMO}$ (eV)
1	-5.93	-2.72	3.21
6	-6.10	-2.49	3.61
7	-6.20	-2.58	3.62
9	-5.34	-2.45	2.89
11	-5.99	-3.18	2.81
12	-6.27	-3.23	3.04

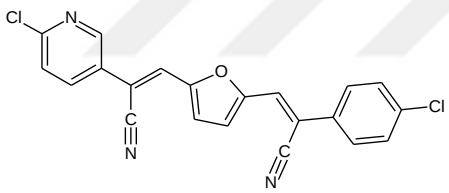
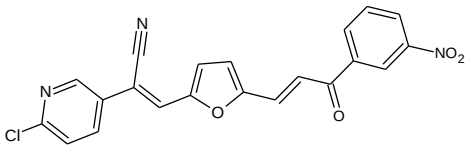
Elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde, **Bileşik 6** ve **Bileşik 7** karşılaştırıldığında furan yerine tiyofenin olması enerji seviyeleri açısından önemli bir farklılık oluşturmamıştır. Bu iki bileşikte halkada oksijen yerine kükürt olması band genişliğini 0.01 arttırırken, HOMO enejisinde 0.10 LUMO'da ise 0.09'luk düşüşe sebep olmuştur. **Bileşik 9**'a bakıldığında halkaya sübstitüent katılması ile bant genişliğinde önemli bir düşüşün olduğu gözlenmiştir.

Teorik çalışmaların ardından deneysel çalışmalar için seçilen bileşiklerin **(Bileşik 1, 6, 7, 9, 11 ve 12)** "ITO/PEDOT:PSS/P3HT:**Bileşik (1,6,7,9,11,12)**/Al" ITO camlar üzerinde güneş hücreleri hazırlanmıştır. Güneş hücreleri oluşturulduktan sonra fotovoltaik cihazların akım-voltaj karakteristikleri Abet güneş simülatörü kullanılarak inert atmosferde gerçekleştirilmiştir. Alınan veriler bilgisayara iletilerek Keithley 2400 ile hesaplamaları yapılmıştır. Akım voltaj eğrilerinden güneş pillerinin V_{oc}, J_{sc}, FF ve verimleri hesaplanmıştır.

Güneş hücresi oluşturulan **Bileşik (1, 6, 7, 9)**'un pil sistemleri için devreden herhangi bir akımın oluşmadığı gözlenmiştir. Bu nedenle akım-voltaj eğrileri oluşturulamamıştır. Buradan **Seri 1** ve **Seri 2**'deki molekül yapılarının güneş pillerinde kullanımlarının mümkün olmadığı anlaşılmıştır. Buradaki olumsuz sonucun moleküldeki konjugasyonun ve elektron iletiminin yetersiz kalmasından olduğu anlaşılmıştır.

Seri 1 ve **Seri 2**'nin bu fotovoltaik çalışma verilerinden yola çıkarak bu yapılara göre daha ileri konjugasyon ürünleri dizayn edilmiştir. Burada teorik verilerden de yararlanalarak aromatik halkanın substitüsyonu, akseptör substient varlığı (-NO_2) gibi olumlu katkı sağlayacağı düşünülen grupların bağlanmasıyla yeni molekül yapıların (**Bileşik 11 ve Bileşik 12**) sentezi gerçekleştirilmiş ve aynı konfigürasyonda güneş pilleri oluşturulmuştur. Bu yeni moleküllerle oluşturulan güneş pilleri çalıştırıldığında referans pillere göre daha yüksek V_{oc}, J_{sc}, FF ve η verim değerlerinin olduğu görülmüştür (Çizelge 5.5). Sonuç olarak **Bileşik 11** ve **12** yapılarında yapılacak modifikasyonlarla değerlerin daha da iyileştirilebileceği düşünülmektedir.

Çizelge 5.5 Fotovoltaik hücrelerin verileri

BİLEŞİK	**J_{sc} (mA/cm^2)**	**V_{oc} (V)**	**FF**	**η**
Bileşik 11 	0.037	0.39	0.30	0.0043
Bileşik 12 	0.017	0.26	0.39	0.0017
Referans pil	0.055	0.08	0.24	0.001

KAYNAKLAR

[1] Şen, Z., (2002). Temiz enerji ve kaynakları, Su Vakfı Yayınları.

[2] Ültanır, M.Ö., (1996). "21. Yüzyılın Eşiğinde Güneş Enerjisi", Bilim ve Teknik, 340: 50-55.

[3] Varınca, K.B. ve Gönüllü, M.T., (2006). "Türkiye'de Güneş Enerjisi Potansiyeli ve Bu Potansiyelin Kullanım Derecesi, Yöntemi ve Yaygınlığı Üzerine Bir Araştırma", I. Ulusal Güneş ve Hidrojen Enerjisi Kongresi: 270-275.

[4] Varınca, K.B. ve Varank, G., "Güneş Kaynaklı Farklı Enerji Üretim Sistemlerinde Çevresel Etkilerin Kıyaslanması Ve Çözüm Önerileri", Güneş Enerjisi Sistemleri Sempozyumu ve Sergisi, 148-160.

[5] Tanabe, K., (2009). "A Review Of Ultrahigh Efficiency III-V Semiconductor Compound Solar Cells: Multijunction Tandem, Lower Dimensional, Photonic Up/Down Conversion And Plasmonic Nanometallic Structures", Energies, 2: 504-530.

[6] Dharmadasa, I., (2012). Advances in Thin-Film Solar Cells: Pan Stanford Publishing.

[7] Łukasiak, L. ve Jakubowski, A., (2010). "History of Semiconductors", Journal of Telecommunications and information technology: 3-9.

[8] Bube, R.H., (1992). Photoelectronic Properties of Semiconductors: Cambridge University Press, Cambridge.

[9] Komp, R.J., (1995). "Practical Photovoltaics", Ann Arbor, aatec publications.

[10] Dong, H. Zhu, H. Meng, Q. Gong, X. ve Hu, W., (2012). "Organic Photoresponse Materials and Devices", Chemical Society Reviews, 41: 1754-1808.

[11] Adams, W.G. ve Day, R., (1877). "The Action of Light on Selenium", Philosophical Transactions of the Royal Society of London, 167: 313-349.

[12] Koughia, K. Shakoor, Z. Kasap, S. O. ve Marshall, J., (2005). "Density of Localized Electronic States in a-Se from Electron Time-of-flight Photocurrent Measurements", Journal of Applied Physics, 97: 033706.

[13] Goetzberger, A. Knobloch, J. ve Voss, B., (1998). "Crystalline silicon solar cells", editorial John Wiley & Sons Ltd, Swadlincote.

[14] O'regan, B. ve Grfitzeli, M., (1991). "A Low-Cost, High-Efficiency Solar Cell Based on Dye-Sensitized Colloidal TiO_2 Films", Nature, 353: 737-740.

[15] Grätzel, M., (2003). "Dye-Sensitized Solar Cells", Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 4: 145-153.

[16] Green, M.A., (2009). "The Path to 25% Silicon Solar Cell Efficiency: History of Silicon Cell Evolution", Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 17: 183-189.

[17] Anspaugh, B., (1996). "GaAs Solar Cell Radiation Handbook" Caltech, Pasadena.

[18] Gazi Üniversitesi, http://w3.gazi.edu.tr/~znseferoglu/research/dssc-tr.pdf, 10 Kasım 2017.

[19] Wöhrle, D. ve Meissner, D., (1991). "Organic Solar Cells", Advanced Materials, 3: 129-138.

[20] Günes, S. Neugebauer, H. ve Sariciftci, N.S., (2007). "Conjugated Polymer-Based Organic Solar Cells", Chemical Reviews, 107: 1324-1338.

[21] Akman, E. Akın, S. Karanfil, G. ve Sönmezoğlu, S., (2013). "Organik Güneş Pilleri", Trakya University Journal of Engineering Sciences, 14: 1-30.

[22] Güneş, S. ve Sariciftci, N.S., (2007). "An Overview of Organic Solar Cells", Journal of Engineering and Natural Sciences Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi, 25: 1-15.

[23] Anthony, J.E., (2010). "Small-molecule, Nonfullerene Acceptors for Polymer Bulk Heterojunction Organic Photovoltaics", Chemistry of Materials, 23: 583-590.

[24] Walker, B. Tamayo, A.B. Dang, X.D. Zalar, P. Seo, J.H. Garcia, A. Tantiwiwat, M. ve Nguyen, T.Q., (2009). "Nanoscale Phase Separation and High Photovoltaic Efficiency in Solution-Processed, Small-Molecule Bulk Heterojunction Solar Cells", Advanced Functional Materials, 19: 3063-3069.

[25] Kyaw, A.K.K. Wang, D.H. Gupta, V. Zhang, J. Chand, S. Bazan, G.C. ve Heeger, A.J., (2013). "Efficient Solution-Processed Small-Molecule Solar Cells with Inverted Structure", Advanced Materials, 25: 2397-2402.

[26] Hagfeldt, A. Boschloo, G. Sun, L. Kloo, L. ve Pettersson, H., (2010). "Dye-Sensitized Solar Cells", Chemical Reviews, 110: 6595-6663.

[27] Peumans, P. Yakimov, A. ve Forrest, S.R., (2003). "Small Molecular Weight Organic Thin-Film Photodetectors and Solar Cells", Journal of Applied Physics, 93: 3693-3723.

[28] Zhou, J. Zuo, Y. Wan, X. Long, G. Zhang, Q. Ni, W. Liu, Y. Li, Z. He, G. ve Li, C., (2013). "Solution-processed and High-Performance Organic Solar Cells Using Small Molecules With a Benzodithiophene Unit", Journal of the American Chemical Society, 135: 8484-8487.

[29] Zhou, T. Jia, T. Kang, B. Li, F. Fahlman, M. ve Wang, Y., (2011). "Nitrile-Substituted QA Derivatives: New Acceptor Materials for Solution-Processable Organic Bulk Heterojunction Solar Cells", Advanced Energy Materials, 1: 431-439.

[30] Roquet, S. Cravino, A. Leriche, P. Alévêque, O. Frere, P. ve Roncali, J., (2006). "Triphenylamine−Thienylenevinylene Hybrid Systems with İnternal Charge Transfer as Donor Materials for Heterojunction Solar Cells", Journal of the American Chemical Society, 128: 3459-3466.

[31] Wohlgenannt, M. ve Vardeny, Z.V., (2003). "Spin-dependent Exciton Formation Rates in π-conjugated Materials", Journal of Physics: Condensed Matter, 15: 83.

[32] Wang, J. Wang, S. Li, X. Zhu, L. Meng, Q. Xiao, Y. ve Li, D., (2014). "Novel Hole Transporting Materials with a Linear π-conjugated Structure for Highly Efficient Perovskite Solar Cells", Chemical Communications, 50: 5829-5832.

[33] Solomons, T.G. ve Fryhle, C.B., (2000). "Organic Chemistry, John Wiley&Sons", Inc.: 1125.

[34] Hathaway, B.A., (1987). "An Aldol Condensation Experiment Using a Number of Aldehydes and Ketones", Journal of Chemical Education, 64: 367.

[35] Rao, K.K. Gravelle, M. Valente, J.S. ve Figueras, F., (1998). "Activation of Mg–Al Hydrotalcite Catalysts for Aldol Condensation Reactions", Journal of Catalysis, 173: 115-121.

[36] Rosen, T., (1992). "The Perkin Reaction", Comprehensive Organic Synthesis, 2: 395-408.

[37] Deb, M.L. ve Bhuyan, P.J., (2005). "Uncatalysed Knoevenagel Condensation in Aqueous Medium at Room Temperature", Tetrahedron Letters, 46: 6453-6456.

[38] Harjani, J.R. Nara, S.J. ve Salunkhe, M.M., (2002). "Lewis Acidic İonic Liquids for the Synthesis of Electrophilic Alkenes via the Knoevenagel Condensation", Tetrahedron Letters, 43: 1127-1130.

[39] Oare, D.A. ve Heathcock, C.H., (1989). Stereochemistry of the Base-promoted Michael Addition Reaction: John Wiley and Sons: New York.

[40] Evans, D.A. ve Johnson, J.S., (1999). Diels-Alder Reactions, Springer: Berlin, 1177.

[41] Hoeben, F.J. Jonkheijm, P. Meijer, E. ve Schenning, A.P., (2005). "About Supramolecular Assemblies of π-conjugated Systems", Chemical Reviews, 105: 1491-1546.

[42] Jiang, B. Yang, S.-W. ve Jones, W.E., (1997). "Conjugated Porphyrin Polymers: Control of Chromophore Separation by Oligophenylenevinylene Bridges", Chemistry of Materials, 9: 2031-2034.

[43] McEvoy, A.J. Castaner, L. ve Markvart, T., (2012). Solar Cells: Materials, Manufacture and Operation: Academic Press, Oxford.

[44] Fahrenbruch, A. ve Bube, R., (2012). Fundamentals of Solar Cells: Photovoltaic Solar Energy Conversion: Elsevier, Oxford.

[45] Bertolli, M., (2008). "Solar Cell Materials", Course: Solid State II. Department of Physics, University of Tennessee, Knoxville.

[46] Bagher, A.M. Vahid, M.M.A. ve Mohsen, M., (2015). "Types of Solar Cells and Application", American Journal of Optics and Photonics, 3: 94-113.

[47] Dimitrijev, S., (2012). Principles of Semiconductor Devices: Oxford University Press, Oxford.

[48] Saga, T., (2010). "Advances in Crystalline Silicon Solar Cell Technology for Industrial Mass Production", NPG Asia Materials, 2: 96-102.

[49] Chopra, K. Paulson, P. ve Dutta, V., (2004). "Thin-film Solar Cells: an Overview", Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 12: 69-92.

[50] Imamzai, M. Aghaei, M. Hanum Md Thayoob, Y. ve Forouzanfar, M., (2012). "A Review on Comparison between Traditional Silicon Solar Cells and Thin-Film CdTe Solar Cells", In Proceedings of National Graduate Conference, 8-11 November 2012, Kajang.

[51] Informative, E., (2015). "The Homeowner's Guide to Solar Panels", Scientific Research Publishing, Massachusetts.

[52] Badawy, W.A., (2015). "A Review on Solar Cells from Si-single Crystals to Porous Materials and Quantum Dots", Journal of Advanced Research, 6: 123-132.

[53] Razykov, T.M. Ferekides, C.S. Morel, D. Stefanakos, E. Ullal, H.S. ve Upadhyaya, H.M., (2011). "Solar Photovoltaic Electricity: Current Status and Future Prospects", Solar Energy, 85: 1580-1608.

[54] Fritz, K.P. Guenes, S. Luther, J. Kumar, S. Sariciftci, N.S. ve Scholes, G.D., (2008). "IV–VI Nanocrystal–Polymer Solar Cells", Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 195: 39-46.

[55] Sethi, V. Pandey, M. ve Shukla, M.P., (2011). "Use of Nanotechnology in Solar PV Cell", International Journal of Chemical Engineering and Applications, 2: 77.

[56] Srinivas, B. Balaji, S. Nagendra Babu, M. ve Reddy, Y., (2015). "Review on Present and Advance Materials for Solar Cells", International Journal of Engineering Research-Online, 3: 178-182.

[57] Suhaimi, S. Shahimin, M.M. Alahmed, Z. Chyský, J. ve Reshak, A., (2015). "Materials for enhanced dye-sensitized solar cell performance: Electrochemical application", International Journal of Electrochemical Science, 10: 2859-2871.

[58] Liang, M. Xu, W. Cai, F. Chen, P. Peng, B. Chen, J. ve Li, Z., (2007). "New Triphenylamine-Based Organic Dyes for Efficient Dye-Sensitized Solar Cells", The Journal of Physical Chemistry C, 111: 4465-4472.

[59] Nozik, A.J., (2010). "Nanoscience and Nanostructures for Photovoltaics and Solar Fuels", Nano Letters, 10: 2735-2741.

[60] Barnes, P.R. Anderson, A.Y. Koops, S.E. Durrant, J.R. ve O'Regan, B.C., (2009). "Electron Injection Efficiency and Diffusion Length in Dye-Sensitised Solar Cells Derived from Incident Photon Conversion Efficiency Measurements", The Journal of Physical Chemistry C, 113: 12615-12615.

[61] Philipps, S.P. Bett, A.W. Horowitz, K. ve Kurtz, S., (2015). Current Status of Concentrator Photovoltaic (CPV) Technology, National Renewable Energy Laboratory (NREL), Golden, CO United States.

[62] Dai Shi, Y.Z. ve Shen, W., (2015). "Perovskite/c-Si Tandem Solar Cell with Inverted Nanopyramids: Realizing High Efficiency by Controllable Light Trapping", Scientific Reports, 5.

[63] Choubey, P. Oudhia, A. ve Dewangan, R., (2012). "A Review: Solar Cell Current Scenario and Future Trends", Recent Research in Science and Technology, 4.

[64] Wudl, F. ve Srdanov, G., (1993). "Conducting polymer formed of poly (2-methoxy, 5-(2'-ethyl-hexyloxy)-p-phenylenevinylene)", Google Patents.

[65] Oliveira, E.F. ve Lavarda, F.C., (2014). "Effect of the Length of Alkyl Side Chains in the Electronic Structure of Conjugated Polymers", Materials Research, 17: 1369-1374.

[66] Zhu, R. Kumar, A. ve Yang, Y., (2011). "Polarizing Organic Photovoltaics", Advanced Materials, 23: 4193-4198.

[67] Barth, S. ve Bässler, H., (1997). "Intrinsic Photoconduction in PPV-Type Conjugated Polymers", Physical Review Letters, 79: 4445.

[68] Galagan, Y. Hermes, D.C. Blom, P.W. ve Andriessen, R., (2012). "Large Area ITO-Free Organic Solar Cells on Steel Substrate", Organic Electronics, 13: 3310-3314.

[69] Rowell, M.W. Topinka, M.A. McGehee, M.D. Prall, H.-J. Dennler, G. Sariciftci, N.S. Hu, L. ve Gruner, G., (2006). "Organic Solar Cells with Carbon Nanotube Network Electrodes", Applied Physics Letters, 88: 233506.

[70] Abdulrazzaq, O. Bourdo, S.E. Saini, V. Bairi, V.G. Dervishi, E. Viswanathan, T. Nima, Z.A. ve Biris, A.S., (2013). "Optimization of the Protonation Level of Polyaniline-Based Hole-Transport Layers in Bulk-Heterojunction Organic Solar Cells", Energy Technology, 1: 463-470.

[71] Zhao, Y. Liu, S. ve Hou, J., (2001). "Effect of LiF Buffer Layer on the Performance of Organic Electroluminescent Devices", Thin Solid Films, 397: 208-210.

[72] Hashimoto, Y. ve Hamagaki, M., (2006). "Effect of Oxygen Plasma Treatment of Indium Tin Oxide for Organic Solar Cell", Electrical Engineering in Japan, 154: 1-7.

[73] Scharber, M.C. Mühlbacher, D. Koppe, M. Denk, P. Waldauf, C. Heeger, A.J. ve Brabec, C.J., (2006). "Design Rules for Donors in Bulk-Heterojunction Solar Cells—Towards 10% Energy-Conversion Efficiency", Advanced Materials, 18: 789-794.

[74] Turan, O., (2015). "Nitrophenyl-Bedt-ttf Temelli Yeni Organik Süperiletkenlerin Sentezleri ve Özelliklerinin İncelenmesi", Fen Bilimleri Enstitüsü.

[75] You, J. Dou, L. Yoshimura, K. Kato, T. Ohya, K. Moriarty, T. Emery, K. Chen, C.-C. Gao, J. ve Li, G., (2013). "A Polymer Tandem Solar Cell with 10.6% Power Conversion Efficiency", Nature Communications, 4: 1446.

[76] Spanggaard, H. ve Krebs, F.C., (2004). "A Brief History of the Development of Organic and Polymeric Photovoltaics", Solar Energy Materials and Solar Cells, 83: 125-146.

[77] Shaheen, S.E. Ginley, D.S. ve Jabbour, G.E., (2005). "Organic-Based Photovoltaics: Toward Low-Cost Power Generation", MRS Bulletin, 30: 10-19.

[78] Chamberlain, G., (1983). "Organic Solar Cells: A Review", Solar Cells, 8: 47-83.

[79] Çekirdek, P., (2005). "Voltametrik Metotlarla Ditiyofosfonat Anyonlarının Elektrokimyasal Davranışlarının İncelenmesi", Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara: 15-20.

[80] Demeter, D. Rousseau, T. Leriche, P. Cauchy, T. Po, R. ve Roncali, J., (2011). "Manipulation of the Open-Circuit Voltage of Organic Solar Cells by Desymmetrization of the Structure of Acceptor–Donor–Acceptor Molecules", Advanced Functional Materials, 21: 4379-4387.

[81] Deng, J. Xu, Y. Liu, L. Feng, C. Tang, J. Gao, Y. Wang, Y. Yang, B. Lu, P. ve Yang, W., (2016). "An Ambipolar Organic Field-Effect Transistor Based on an AIE-Active Single Crystal with a High Mobility Level of 2.0 cm2 V− 1 s− 1", Chemical Communications, 52: 2370-2373.

[82] Crenshaw, B.R. Burnworth, M. Kunzelman, J. Mendez, J. Smith, K. ve Weder, C., (2005). "Creating Polymer Chameleons–Smart Blends With Self-Assessing Capabilities": American Chemical Society, Washington, USA.

[83] Wu, Y. Li, Z. Ma, W. Huang, Y. Huo, L. Guo, X. Zhang, M. Ade, H. ve Hou, J., (2013). "PDT-S-T: A New Polymer with Optimized Molecular Conformation for Controlled Aggregation and π–π Stacking and Its Application in Efficient Photovoltaic Devices", Advanced Materials, 25: 3449-3455.

[84] Roncali, J., (2009). "Molecular Bulk Heterojunctions: an Emerging Approach to Organic Solar Cells", Accounts of Chemical Research, 42: 1719-1730.

[85] Petritsch, K., (2000). "Organic solar cell architectures", PhD Thesis, Cambridge: 18-23.

[86] Berkley, S., (2009). "The Fabrication and Characterization of Organic Solar Cells", PhD Thesis-Pomona College Senior.

[87] Abdulrazzaq, O.A. Saini, V. Bourdo, S. Dervishi, E. ve Biris, A.S., (2013). "Organic Solar Cells: A Review of Materials, Limitations, and Possibilities for Improvement", Particulate Science and Technology, 31: 427-442.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Abdullah TORAMAN

Doğum Tarihi ve Yeri : 03.09.1990 / Diyarbakır

Yabancı Dili : İngilizce

E-posta : toramanabdullah@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Y. Lisans	Organik kimya	Yıldız Teknik Üni.	-
Lisans	Kimya	Yıldız Teknik Üni.	2014
Lise	Sayısal	Ekrem Cevahir Ç.P.L	2009

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2016	Betatech Medikal	AR-GE Uzmanı
2014	Şişli İlçe Milli Eğitim	Öğretmen

YAYINLARI

Makale

1. Yörür-Göreci Ç., Kazici M., Bozar S., Demir Z., Toraman A., Ongul F., Ali A., Güneş S. "A Novel Acrylonitrile Derivative Having Photovoltaic Performance", Journal of the Turkish Chemical Society, Section A: Chemistry 2016; 3(3): 439-452.

Bildiri

1. Toraman A., Aydogan F., Yörür-Göreci Ç., Kazici M., "Synthesis, Characterization and Potantial Applications of alpha,beta-Unsaturated Nitriles", 28. Ulusal Kimya Kongresi Mersin Üniversitesi, 15-21 Ağustos 2016.