

GÜNEŞ IŞINIMLI FOTOKİMYASAL REAKSİYON TEKNOLOJİLERİNDEN ORGANİK GÜNEŞ PİLİ ÜRETİMİNE

Prof. Dr. Sýddýk ÝÇLÝ

Ege Üniversitesi, Güneş Enerjisi Enstitüsü
Bornova, 35100 İzmir-TURKEY

I. GİRİŞ

Türkiye, özellikle güney kesimleri olmak üzere yođun güneş ýbýnýmý almaktadır. Biz çalıbmalarýmızý, son 10 yıl içinde güneş ýbýnýmly fotosentez, organik bileşiklerin çözelti ve immobilize katý fazda, direk ve yođunlaştýrılmýb güneş ýbýđý altýnda parçalanma çalıbmaları üzerine yönlendirdik. Bu çalıbmalar, ýbýk altýnda ve termal olarak parçalanmayan, kararlı organik fotosensör pigmentlerin sentezi, fotofiziksel özelliklerinin belirlenmesi, sentezlenen fotosensörler ve inorganik yarıiletkenler ile homojen ve heterojen fazda foto-oksidasyon ve foto-dehidrojenasyon reaksiyonlarını içermiştir. Son yıllarda sentezlenen organik fotosensörler ile polimer ve sol-jel ince filmlerde immobilize faz solar fotokimyasal çalıbmaları, bize fotovoltaik teknolojilerine geçiş þansı vermiştir. Ýsviçreli araştırmacı Graetzel'in ürettiđi organik boyalı katý faz güneş pilleri, kendimizin ürettiđi organik boyar maddeler (perilen diimidler) ile oluşturulmuş ve Dünya'da henüz ticari ortama girmemiş olan yeni bir teknoloji Ülkemizde geliştirilmiştir. Sol-jel matrisi içerisinde dađıtılan perilen diimid türevi organik pigment, termal olarak 300 °C ye kadar kararlı ve güneş ýbýđý altýnda parçalanmadýđý tespit edilmiştir. Katý elektrolit sistemi uygulanmıştır. Pigment, kristal tane boyutu 20-30 nm aralıđında olan nanokristal yapıly sol-jel filmi içerisine homojen bir þekilde yayılmıştır. TiO₂ filminin nanokristal yapıly olması elde edilen akımy yükselmesini sađlamaktadır. Oda sıcaklıđındaki perilen diimid güneş pillerinden, Au veya Pt kaplı elektrotlar kullanarak 250 W gücündeki halojen lamba ýbýnda $I_{sc} = 10 \text{ mA/cm}^2$ kısa devre akımy ve $V_{oc} = 0.4 \text{ V}$ açık devre gerilimi elde edilmiştir.

II. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

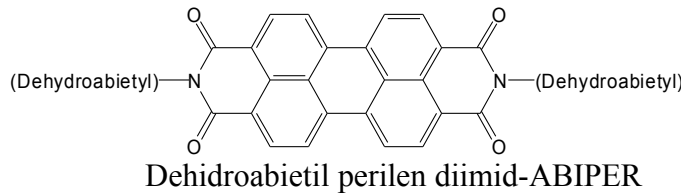
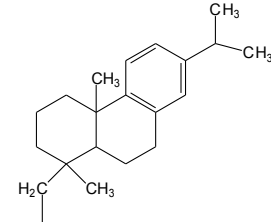
Direkt ve Yođunlaştýrılmýb Güneş İbýnımları Altýnda Fotosentezler ve Fotodegradasyon Çalıbmaları

Direkt ve yođunlaştýrılmýb güneş ýbýnımları altýnda fotosentezler ve fotodegradasyon çalıbmaları çözelti içinde ve immobilize fazlar içinde gerçekleştirilmiştir. Bu çalıbmalarda laboratuvarlarımızda sentezlenmiş olan ýsýya ve ýbýđa dayanıklı organik pigmentlerin ve inorganik yarı-iletkenlerin fotofiziksel parametreleri tayin edilmiş, fotooksidasyon reaksiyonları homojen ve heterojen fazlar içinde incelenmiştir^{1,2}. Deđerli kimyasalların yođunlaştýrılmýb güneş ýbýnımları

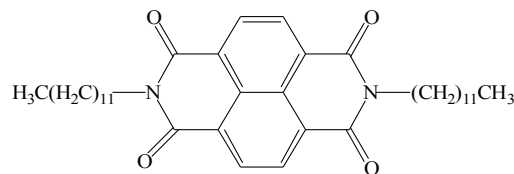
altýnda fotooksidasyon reaksiýonlarý ile ýetimi güneþ enerjisinin etkin olduđu Akdeniz bölgesi Ülkeleri için gelecekte ekonomik deđer yaratabilecektir.

Yine ayný bölge Ülkeleri için kimyasallarýn yođunlaþtýrýlmýþ güneþ ýþýnýmlarý altýnda fotodegradasyon reaksiýonlarý ile kirli sularýn arýtýlmasý da temiz enerji kaynaklý bir su tasarrufu teknolojisi olabilecektir. Bu amaçla laboratuvarlarýmýzda fotodegradasyon çalyþmalarý suda çözünebilen perilen diimidler; perilene 4-karboksilfenil-bis-diimid(PECA) ve N,N`-bis(12-sulfoaminododesil)-3,4,9,10-perilentetrakarboksidiimid (SULFAPER) ile yürütülmüþtür^{1,3}. Her iki katalizör yođunlaþtýrýlmýþ güneþ ýþýnýmlarý altýnda (100-300 sun-kat arttýrýlmýþ) olađanüstü oranda kararlýdýrlar. Su içindeki pestisit kirliliklerinin güneþ radyasyonu altýnda PECA ve SULFAPER-sensitize fotooksidasyon reaksiýonlarýnda paraçalandýđý ve organik kimyasallarýnda daha küçük moleküler yapılara dönüþtüđu izlenmiþtir.

Rose oksit deđerli parfüm katký maddesi ilk kez Schenk⁴ tarafýndan lamba ýþýnýmlarý altýnda fotosentez ile elde edilmiþtir. Ancak güneþ ýþýnýmlarý altýnda ticari üretim çabalarý kullanýlan pigmentin kararsýz olmasý nedeni ile baþarýlý olamamýþtır. Ürettiđimiz kararlý aromatik diimid fotosensör pigmentleri ile (dehidroabietil perilen diimid ve n-butil naftalen diimid) yođunlaþtýrýlmýþ güneþ ýþýnýmlarý altýnda (90-100 sun), sitronellol'den rose oksit yüksek verimde (~80 %) elde edilebilmiþtir⁵ (Figür 1). Bu sonuç güneþ ýþýnýmlarý altýnda deđerli kimyasallarýn ticari ýetimi için yeni bir yol göstermektedir.



Dehidroabietil grubu



N-Dodesilnaftalen diimid naftalen diimid-BUNAP)

Fotooksidasyon çalybmalarýmýz diđer organik kimyasallar ile devam etmektedir; benzokumarinler, diketopirrolopiroller^{6,7}.

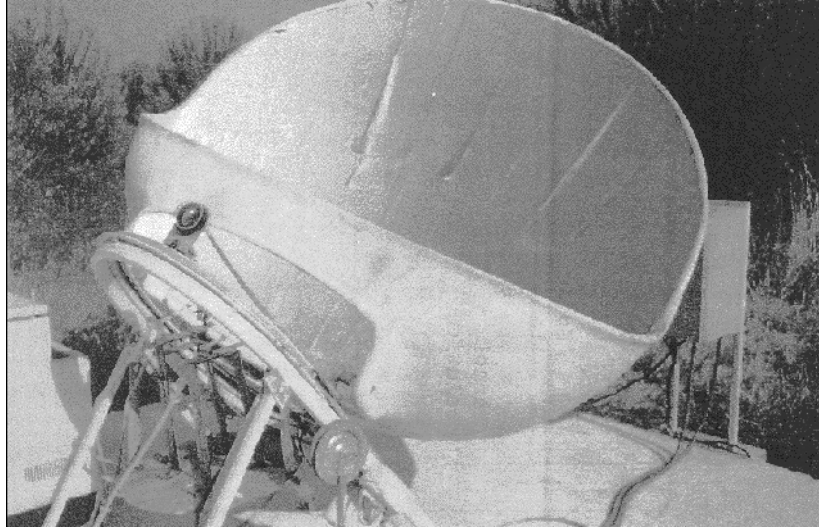


Fig. 1. Ege Üniversitesi Güneş Enerjisi Enstitüsünde ki Yođunlađtırılmýş Güneş Işýnımları cihazý, Fix Focus FF 3.5 – HTC GmbH, Almanya yapýmý.

Su içindeki fenol zehirli maddesi kirliliđinin fotodegradasyon ise trated yođunlađtırılmýş güneş ýşýnımları altýnda fotoaktif oksitler; TiO_2 , ZnO ve Fe_2O_3 ile gerçekteirilmiptir.⁸ Direkt güneş ýşýnımları altýnda TiO_2 'in ZnO ve Fe_2O_3 'e kýyasla çok daha güçlü fotodegradasyon yapabildiđi izlenmiptir. Ancak yođunlađtırılmýş güneş ýşýnımları altýnda, 40-50 sun, ZnO 'in TiO_2 kadar reaktif olduđu ve fenol'ü sulu çözeltilde kýsa sürede tamamaen parçaladıđý görülmüptür. (Figür 2). Bu sonuç aktif TiO_2 'e kýyasla çok daha ucuz ve ekonomik olan ZnO 'in kirli sularýn yođunlađtırılmýş güneş ýşýnımları de-kontamine edilebilmesi için uygun bir fotosensör olduđunu göstermektedir.

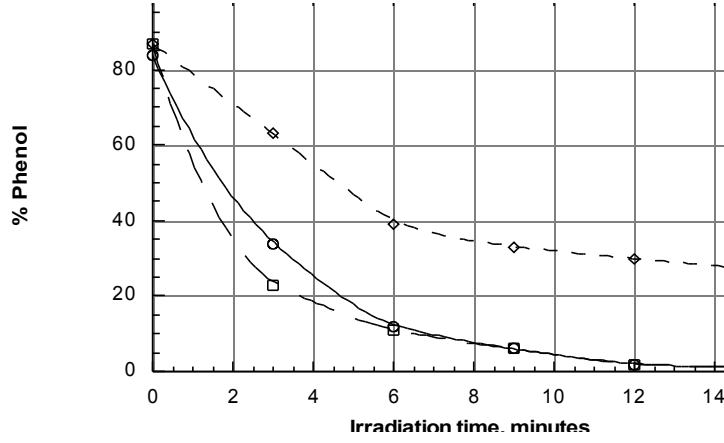


Fig. 2 . Fenol'ün ilk 1×10^{-4} M konsantrasyonundan TiO₂(o), ZnO (□) and Fe₂O₃ (◇) ile yoğunlağtırılmış güneş ıbnınymları altýnda fotodegradasyonu (40-50 sun).

Ýmmobilize faz içinde fotokimyasal çalıřmalardan Organik Güneř Pili Üretimine

Sentezlediđimiz fotosensörlerin immobilize katý fazlar: ince polimer filmler ve sol-gel filmleri içinde fotofiziksel ve fotokimyasal özellikleri incelenerek, foto-elektron tansferinin mekanizması ve etkinliđi aydýnlatýldý. Fotosentez metodu geliřtirme amaçlı yapılan bu alıřmalarýn gerçekte organik pigmentli güneř pillerinin esasý olduđu daha sonra anlađýldý. Ýlk uygulamamız 4-(p-N,N'-dimetilamino fenil metilen)-2- fenil-5-oksazolone (DPO), bir azlakton türevi ile gerçekleřtirildi. Bir tersinir pH optik sensörü plastikleřtirilmiř PVC filmlerde ve sol-gel ince filmlerde oluřturuldu^{9,10}. Sensör membran was tamamen transparent olarak pH 1-7 arasında renk deđiřimi ile hassas pH ölçümünü sađladı. α -Terpinen fotooksidasyonu ise N,N'-di-dodesilperilen-3,4,9,10-bis(dikarboksimid), N-DODEPER, ve N,N'-di-(1-dehidroabietil)perilen-3,4,9,10-bis(dikarboksimid), ABIPER, fotosensörleri ile gerek homojen asetonitril çözeltisinde ve gerekse heterojen faz PVC and sol-gel ince filmler yüzeylerinde gerekleřtirildi¹¹.

Bu alıřmalarýn sonucunda Graetzel türü yeni bir organik pigmentli güneř pili laboratuvarlarımızda hazýrlandı^{12,13}. Organik pigment, perilen diimid türevi, sol-gel matriks içinde çözülerek homojen nanoristalin (tane büyüklüđü 20-30 nm) TiO₂ sol-gel fazý hazýrlandı. Elektrolit ve yarı iletken katmanlarý tamamlanan pilde kısa devre fotoakým $I_{sc} = 10$ mA, ve açık devre fotovoltaj $V_{oc} = 0.4$ V deđerlerine 1 cm^2 yüzeyde ulađýldý. Au or Pt electrotluların 250 W halogen lamba radyasyonu altýnda oda sıcaklıđýnda ölçümler gerçekleřtirilerek kıyaslandı.

Referanslar

- (1) S. Ýçli, P. Demiç B. Dindar, A.O. Doroshenko and C. Timur, "Photophysical and photochemical properties of a water soluble perylene diimide derivative ", J. Photochem. Photobiol: A Chem., 136(1-2), 15 (2000).
- (2) S. Alp, P. Erten, C. Karapire, B. Kz, A. O. Doroshenko and S. Ýçli, "Photoinduced energy-electron transfer studies with naphthalene diimides" J. Photochem. Photobiol: A Chem., 135(2-3), 103 (2000).
- (3)H. Dincalp and S. Icli, Photoinduced electron transfer-catalyzed oxidations of some olefins with a new perylenediimide derivative in the acidic and basic media", submitted to Dyes & Pigments.
- (4) G. Ohloff, E. Klein and G. O. Schenk, Angew. Chem., 73, 78 (1961).
- (5) Haluk Dincalp and Sddk Içli, "Photosynthesis of rose oxide under concentrated sunlight in the absence of singlet oxygen", J. Photochem. Photobiol: A Chem., 141,147 (2001).
- (6)Hakan Kolancılar, Canan Karapire, lk Oyman and Sddk Içli, "Fluorescence emission studies with 6- and 6,7-benzocoumarins and a 5,6-benzochromone", J. Photochem. Photobiol: A Chem., 153, 173 (2002).
- (7) S. Alp, K. Ertekin, M. Horn, S. Ýçli, "Photostability studies of synthesised fluorophore pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-diones", to be published.
- (8) B. Dindar and S. Ýçli, "Unusual photoreactivity of ZnO under concentrated sun light", J. Photochem. Photobiol: A Chem., 140, 263 (2001).
- (9) K. Ertekin, S. Alp, C. Karapire, B. Yenigl, E. Henden and S. Ýçli, "Fluorescence emission studies of an azlactone derivative embedded in polymer films: an optical sensor for pH measurements", Photochem. Photobiol: A Chem., 137, 155 (2000).
- (10) K. Ertekin, C. Karapire, S. Alp, B. Yenigl and S. Ýçli, "Azlactone dye molecule as an optical pH sensor in sol-gel matrix", Dyes & Pigments, 56, 125 (2003).
- (11) C. Karapire, C. Timur, S. Ýçli, "A comparative study on photophysical and photochemical properties of perylenediimides in liquid phase, PVC and Sol-Gel host matrices", Dyes & Pigments, 56, 135 (2003).
- (12) A. Hagfeldt and M. Graetzel, Acc. Chem. Res., 33, 269 (2000).
- (13) S. Icli, C. Zafer, B. Kuban and Y. Teoman, Patent: Organic Dye Solar Cells, T. Sise Cam Fabrikalari A.S., Applied, Austrian patent office, 2002.