

İLETKEN POLİMERLER

Serkan YILDIZ

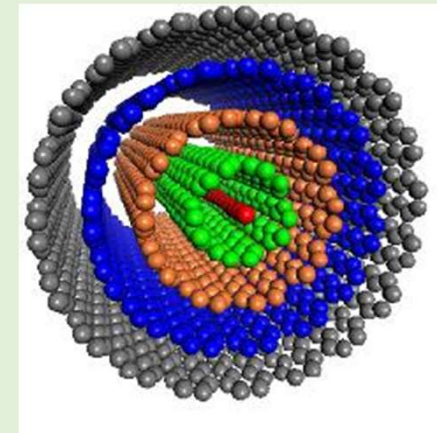
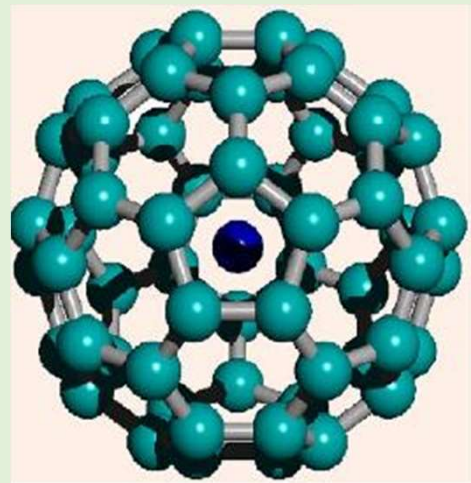
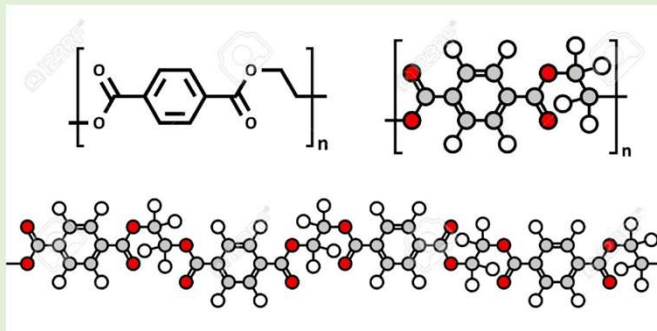
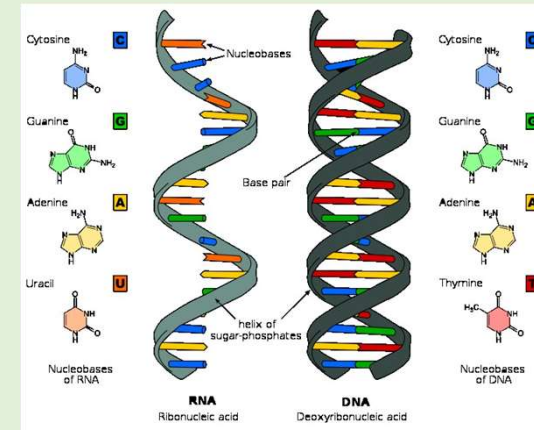
Uludağ ÜNİVERSİTESİ

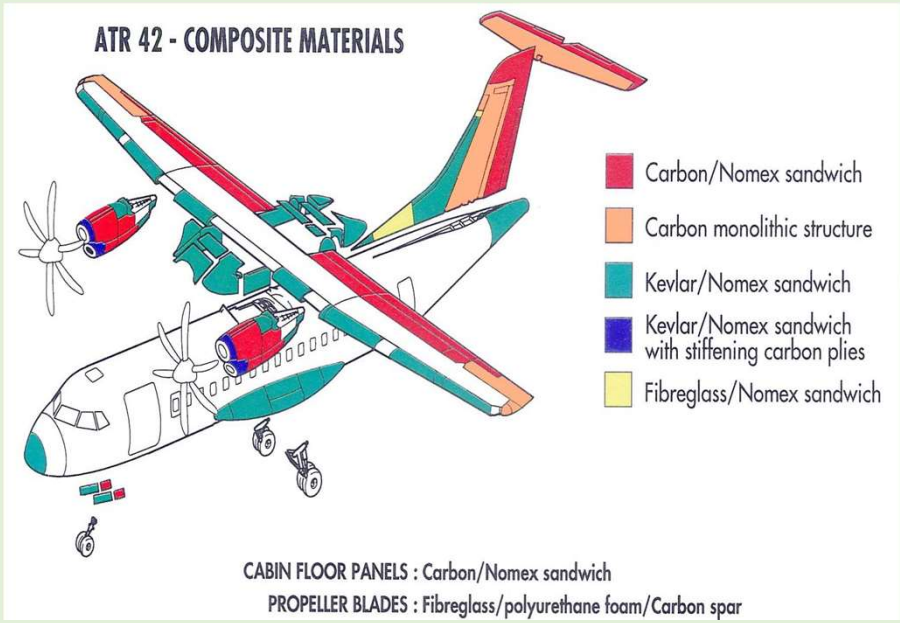
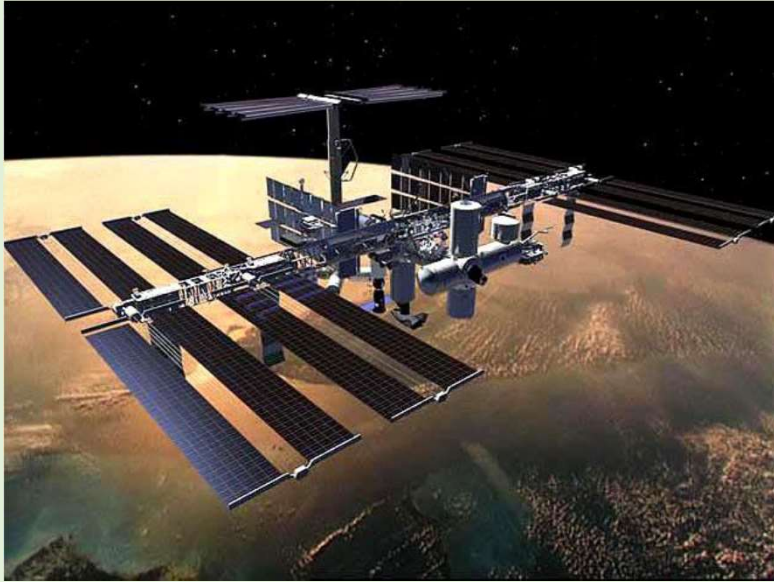
- Polimer nedir?
- Polimerlerin Kullanım Alanları
- İletken Polimerlerin Keşfi
- Polimerlerde İletkenlik – Konjugasyon – Doping
- İletken Polimerlerin Kullanım Alanları



Polimer: Poli (çok)---Mer (parça)

Polimer: Monomerlerin bir araya gelerek oluşturduğu uzun zincirli yapılardır.



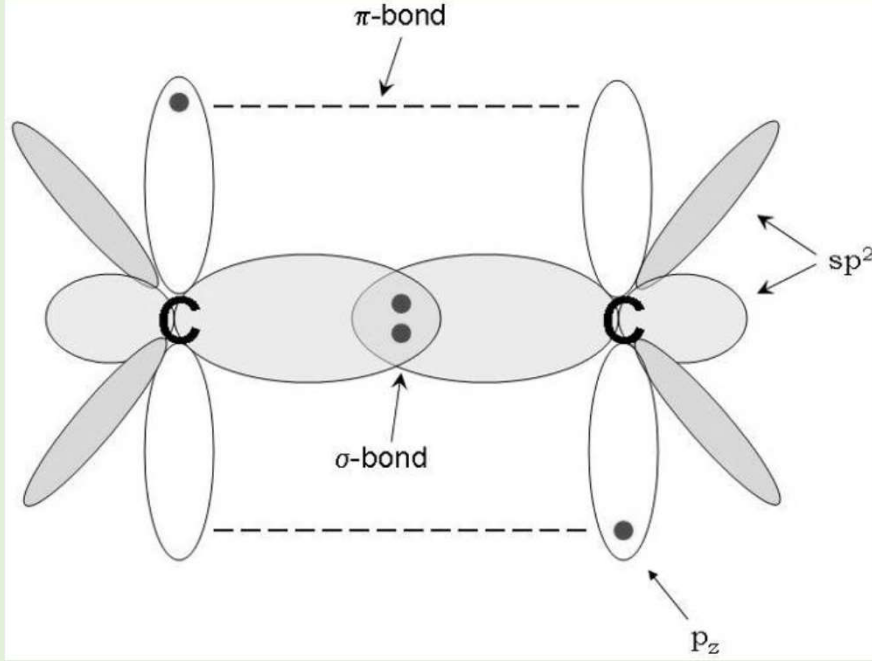


İletken Polimerler

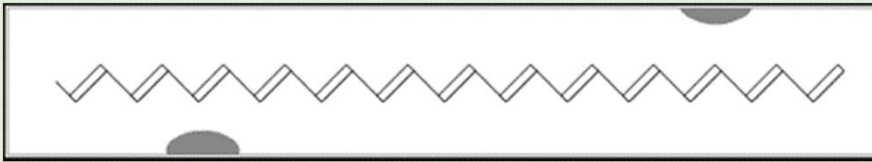
- İletken polimer terimini ilk kez Mac Diarmid kullanmıştır. Polimer içindeki elektronların iletkenliğe katkıda bulunması “**sentetik metaller**” adı altında yeni bir bilim dalının ortaya çıkmasına yol açmıştır (MAC DIARMID, 1987).
- 2000 yılında Alan MacDiarmid , Shirakawa and Alan Heeger iletken polimerlerde yaptıkları buluştan sonra Nobel Ödülü ile ödüllendirildiler.



İletken Polimerler



İletken polimerlerde karbon atomlarının bağ yapısı

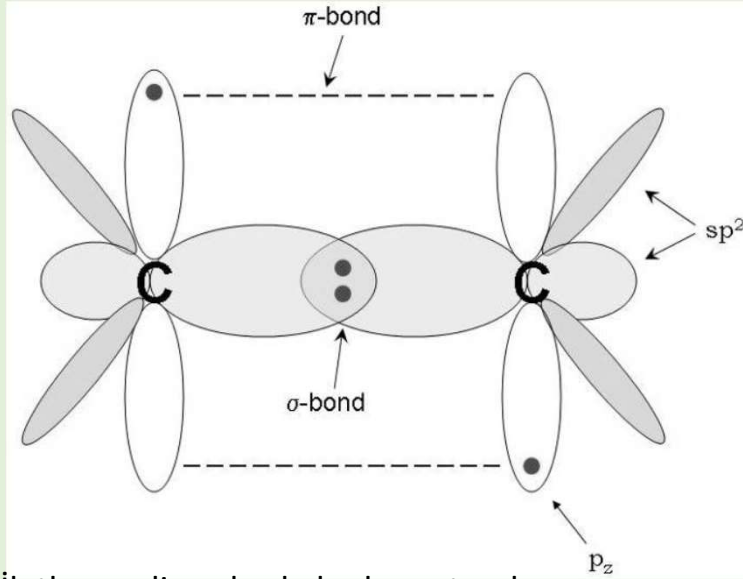


- İletken polimerlerde carbon sp^2 hybridizasyonu yapar.
- İletken polimerlerde önemli bir özellik, polimer yapısında konjuge çift bağların bulunmasıdır.
- Konjugasyonda, karbon arasındaki bağlar tek ve çift bağ olarak sıralanır.
- Bunlar lokalize olmuş "sigma" (σ) ve az lokalize olmuş "pi" (π) bağlarıdır.
- π bağlarındaki e^- kuvvetli bir bağ oluşturmaz ve kolayca yerlerinden ayrılarak polimerde elektrik iletkenliğini sağlarlar.
- Bir polimerin iletken olması için konjugasyon tek başına yeterli değildir.

*A.M. Nardes, On the conductivity of PEDOT: PSS thin films. Eindhoven: Technische Universiteit Eindhoven, 2007

** <http://electrons.wikidot.com/create-new-page>

İletken Polimerler



İletken polimerlerde karbon atomlarının bağ yapısı

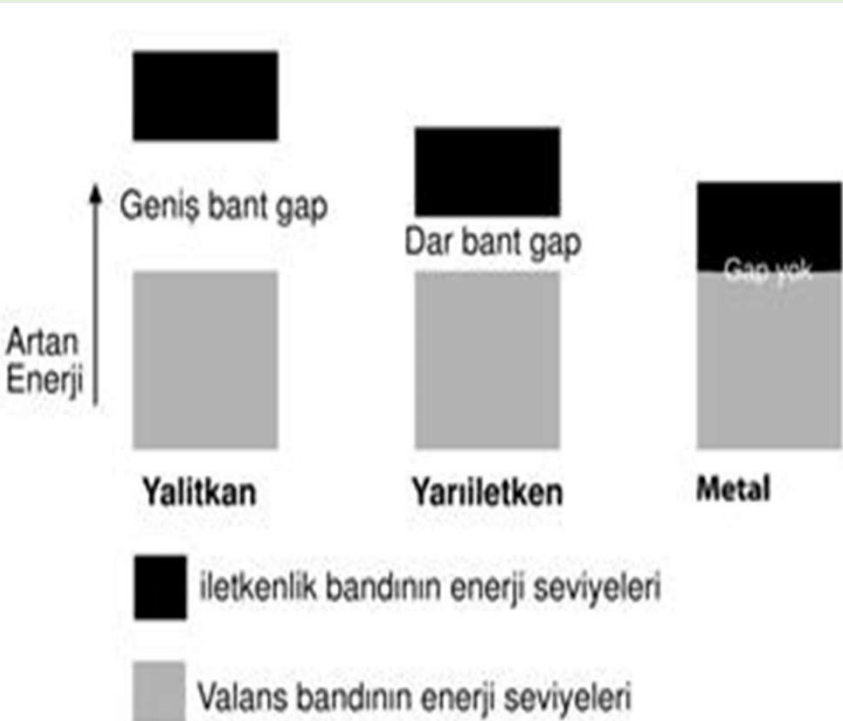


İletken Polimerlerde e⁻ hareketi

- İletken polimerlerde carbon sp^2 hybridizasyonu yapar.
- İletken polimerlerde önemli bir özellik, polimer yapısında konjuge çift bağların bulunmasıdır.
- Konjugasyonda, karbon arasındaki bağlar tek ve çift bağ olarak sıralanır.
- Bunlar lokalize olmuş "sigma" (σ) ve az lokalize olmuş "pi" (π) bağlarıdır.
- π bağlarındaki e⁻ kuvvetli bir bağ oluşturmaz ve kolayca yerlerinden ayrılarak polimerde elektrik iletkenliğini sağlarlar.
- Bir polimerin iletken olması için konjugasyon tek başına yeterli değildir.

*A.M. Nardes, On the conductivity of PEDOT: PSS thin films. Eindhoven: Technische Universiteit Eindhoven, 2007

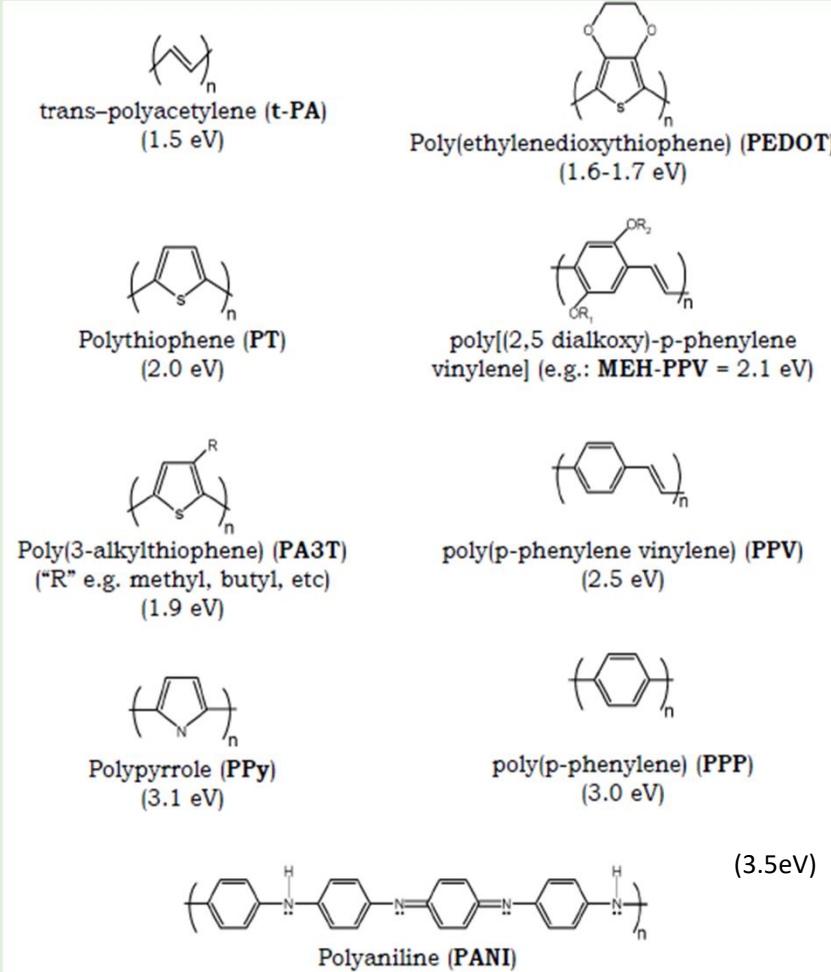
** <http://electrons.wikidot.com/create-new-page>



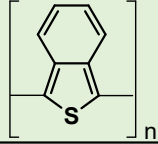
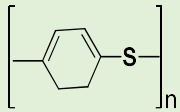
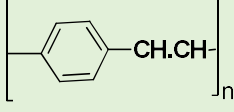
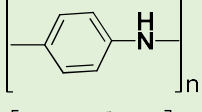
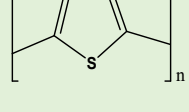
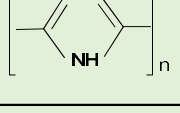
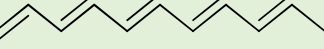
	Conductivity (S/cm)	Materials
Metallic conductors	10^6	Copper
	10^4	Iron
	10^2	Graphite
		Bismuth
Semi-conductors	10^0	Indium/Antimony
	10^{-2}	Gallium/Arsenic
	10^{-4}	Germanium
		Silicon
	10^{-6}	
	10^{-8}	
Insulators	10^{-10}	Glass
	10^{-12}	
	10^{-14}	Diamond
	10^{-16}	Sulfur
	10^{-18}	Polyethylene
		Polystyrene
		Teflon®
	10^{-20}	Quartz

Conjugated polymers

- Metaller, yapıları içinde serbest hareket eden elektronları nedeniyle, yüksek iletkenliğe sahiptirler.
- Polimerlerin elektronik olarak iletken olmalarını sağlamak amacıyla, polimerler sadece yük taşıyıcılara değil yük taşıyıcıların hareket etmelerine izin verecek bir orbital sisteme de sahip olmalıdırlar.
- Konjüge yapı, ikinci ihtiyacı, polimer zinciri boyunca sürekli π orbitallerin üstüste örtüşmesi ile karşılar.



- En yüksek dolu bant, «valans (değerlik) bandı», en düşük dolu olmayan bant, «iletken/iletim (conduction) bandı» adını alır. Bunların arasındaki enerji farklılığına band açıklığı (band gap) denilir.
- Elektronlar, verilen bir bandı doldurmak için belirli bir enerjiye sahip olmalıdır ve valans bandından iletim bandına hareket etmesi için ekstra enerji gerekmektedir.
- Konjüge polimerler daha dar band aralığına sahiptir ve doplama onların band yapılarını değiştirir. Bu işlem, ya valans bandından elektronları alarak (p-doping) ya da iletim bandına elektron ekleyerek (n-doping) yapılır.

İletken Polimer	Kimyasal Formülü	İletkenlik Değeri (S/cm)	Kullanılan Dopant	İletkenlik Değeri (S/cm)
Poly isothi-anaphtene		50	BF_4^- , ClO_4^-	5×10^3
Poly -p- phenelyne sulfide		20	AsF_5	5×10^2
Poly phenylene vinylene		1	AsF_5	10^4
Polyaniline		10	HCL	2×10^2
Polythiophene		200	BF_4^- , ClO_4^- , Tosylate	10^3
Polypyrrole		600	BF_4^- , ClO_4^-	$5 \times 10^2 - 75 \times 10^2$
Poly-acethylene		10^5	I_2 , Br_2 , AsF_5 , Na, Li	10^4

- Doping yapma işlemi, iletken polimerler hazırlamak için konjuge π bağlarına sahip olan bir polimeri uygun bir reaktif ile indirgemek veya yükseltgemek ile gerçekleştirilir.
- Dopantlar malzeme içerisinde, elektron ve boşlukların (hole: elektron eksikliği) sayısının arttırılmasını sağlar.
- Hole, komşu bir konumdan atlayan bir elektronla doldurulduğunda, yeni bir hole oluşturulur ve bu durumun böyle devam etmesiyle yükün uzun mesafeye göç etmesi sağlanır.
- Doping molekülleri yalnızca elektronların enerji kabuklarından geçişlerine yardımcı olurlar.
- Dopantların yapısı iletken polimerlerin kararlılığında önemli rol oynar.

Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene) or PEDOT

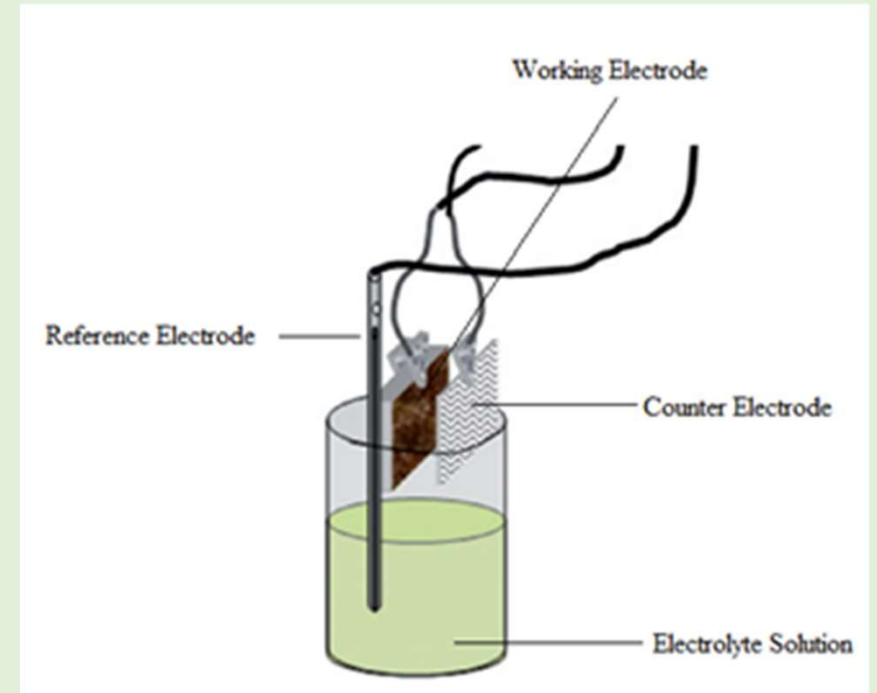
- PEDOT's long-term environmental stability, narrow band gap, and high electrical conductivity afford an ideal prototypical organic material for electrochromic devices, solar cell, and fuel cell applications as well as supercapacitors.
- Electrochemical charge storage in PEDOT is a surface phenomenon that strongly depends on the electrical conductivity and surface area of the polymer electrode.
- High specific surface area benefits the ion diffusion without sacrificing conductivity.

Synthesis of PEDOT

- The synthesis of poly (3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) can be divided into 3 types of polymerization:

1-Elektrokimyasal Polimerizasyon

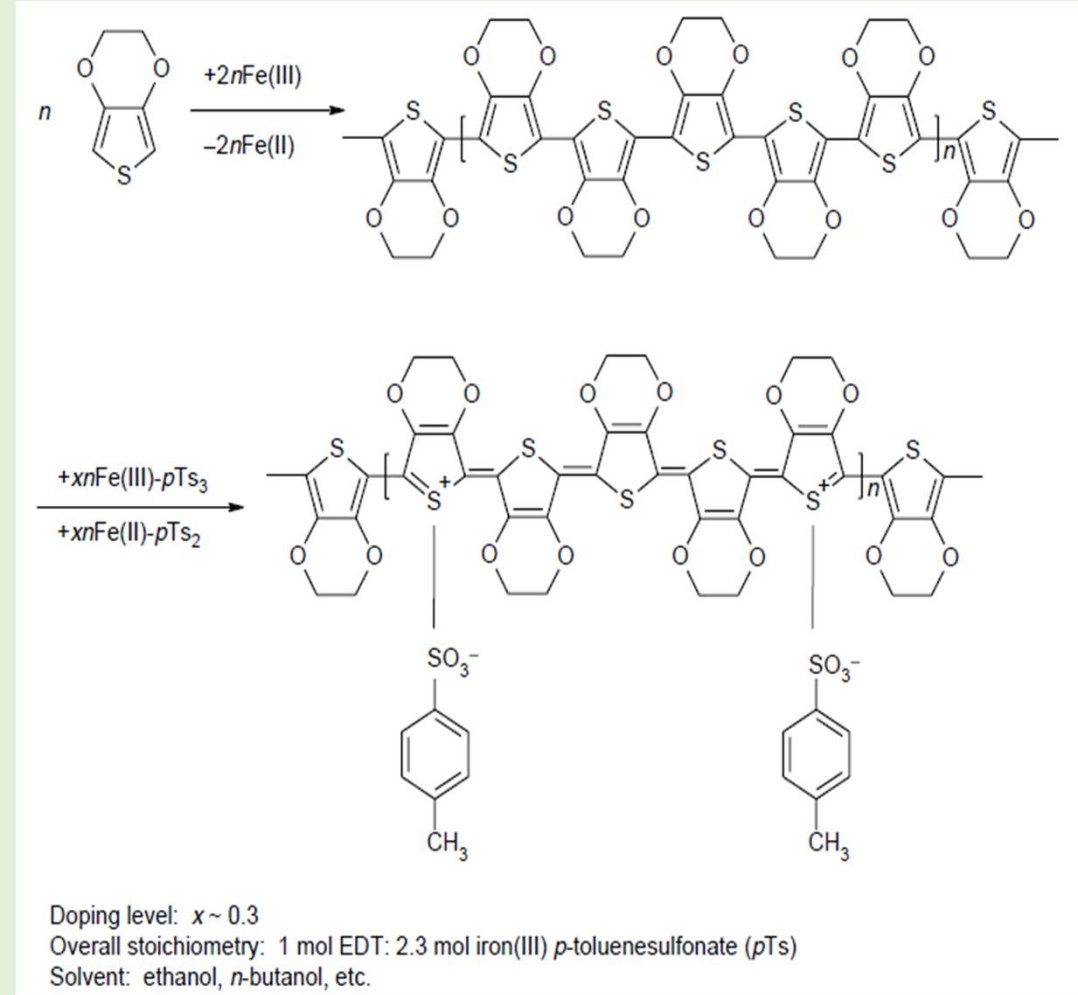
- Elektrokimyasal polimerizasyon, destek elektrolit çözetisindeki monomerin yükseltgenmesiyle meydana gelir.
- Dış potansiyel uygulanmasıyla, reaktif radikal katyon üretilir. İlk yükseltgenme basamağından sonra, polimerin oluşması için iki yöntem mümkündür.
- İlkinde, monomerin radikal katyonu, nötral monomerle dimer oluşturmak için birleşebilir.
- İkinci yöntemde ise, iki radikal katyonu birleşerek dimer oluşturabilir. Sonra, dimer tekrar yükseltgenir ve elektroaktif polimer oluşmasını başlatır.
- Elektrokimyasal polimerizasyonun başlıca avantajları basit, seçici, tekrarlanabilir bir metottur ve film kalınlığının kontrolü kolaydır



Cont'd

2-Kimyasal Polimerizasyon

- İletken polimer sentezinde, monomer uygun çözücünde çözülerek, katalizör eşliğinde, bir yükseltgeme veya indirgeme aracı kullanılarak polimerleştirilir.
- Kimyasal polimerizasyonda, kullanılacak olan doping maddesi ve katalizörün elde edilecek iletken polimerin elektriksel iletkenliği üzerinde önemli etkisi bulunmaktadır.
- Avantajları : Çok miktarda ve düşük maliyetle ürün elde etmek gibi avantajları vardır.
- Dezavantajları: Yükseltgenme basamağının kontrol edilememesi.
- Elde edilen ürünün safsızlıklar içermesi.



*Oxidation Polymerization of EDOT with FeIII(OTs)3

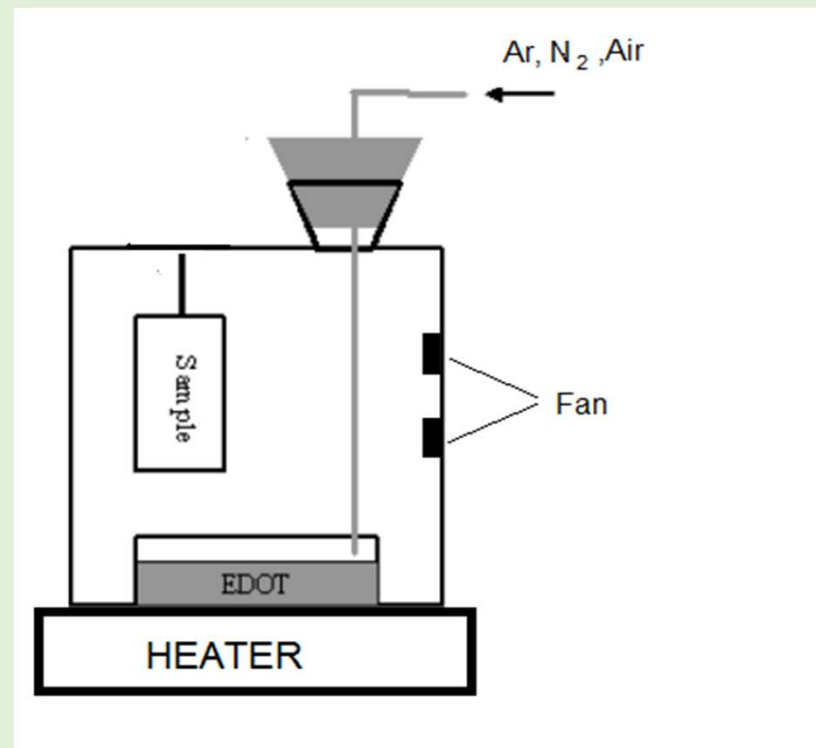
*T.A. Skotheim, J.R. Reynolds, Handbook of Conducting Polymers: Theory, Synthesis, Properties and Characterization, CRC, s: 1420043587, pg:10-1, 2006

3. Vapor Phase Polymerization(VPP)

- In this case, the polymerization reaction is carried out in the gas phase and it is based on direct oxidation by a catalyst solution.
- PEDOT can be produced by direct chemical oxidation of the monomer which is suitable for bulk polymer production.
- High conductivities up to 1000 S/cm have been reported for PEDOT films(*).
- To obtain very thin coatings (<100nm).
- Polymerization reaction is fast.
- Method is simple.

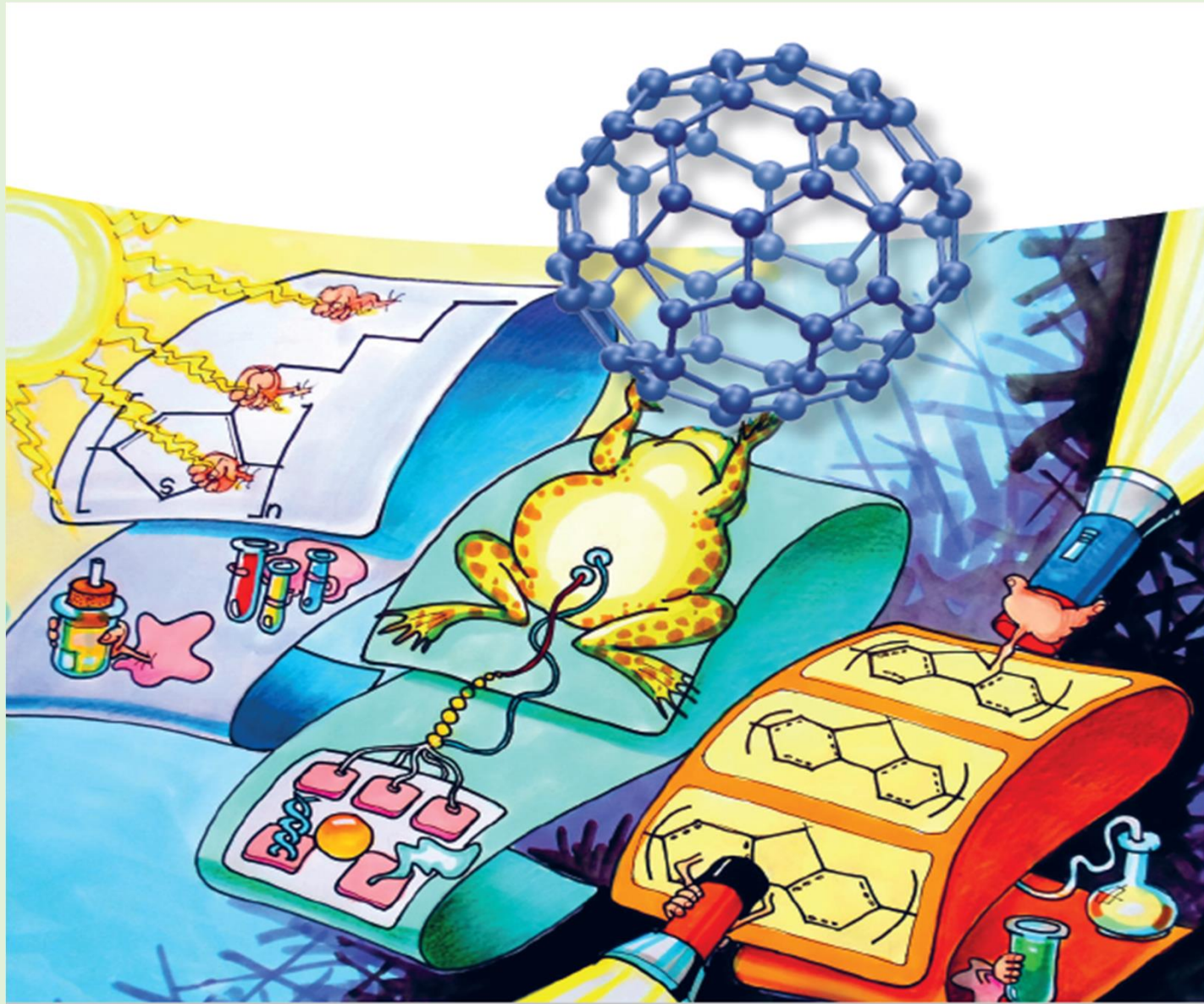
Cont'd

- The chamber can be flushed with air, nitrogen, or argon during the polymerization.
- Heater provides the possibility to raise the temperature of the monomer reservoir. (55 °C).
- Samples to be covered with iron tosylate solution are transferred to the chamber.
- Exposed to EDOT vapor for an hour.
- Fans help to provide the equal amount the EDOT monomer inside the chamber



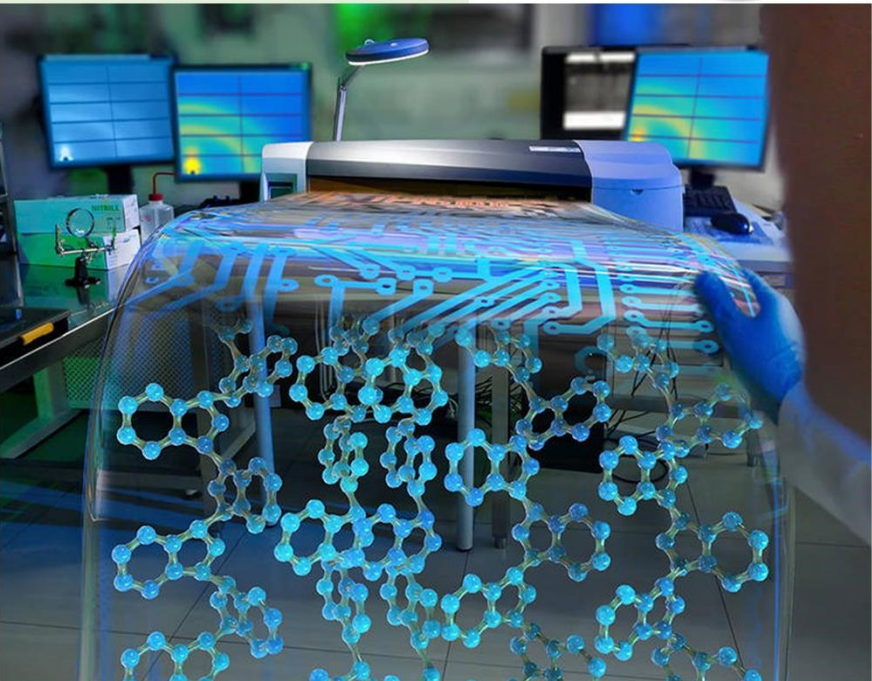
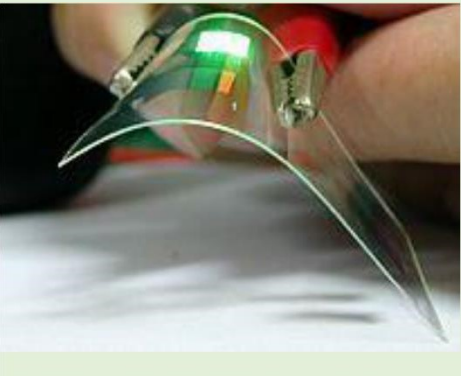
Schematic drawing of polymerization chamber*

* T.T. Le, D.W. Kim, Y. Lee, J.D. Nam, Vapor-Phase Thin Film Coating of PEDOT on Polymeric Substrate for Electroluminescence Device, Sungkyunkwan University,

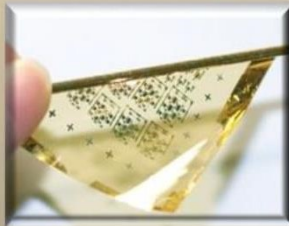


İletken Polimerlerin Kullanım Alanları

- Süperkapasitörler
- Organik solar paneller
- Printed Electronics
- Transistör ve sensörler
- Antistatik kaplama ve ambalaj malzemeleri
- Işık saçan diyotlar (LED, OLED)
- Radar algılama sistemleri
- Bilgisayar vb için elektromanyetik koruyucular
- Düşük akımlı olabilmeleri ve uzun ömürleri nedeniyle kalp pillerinde elektrot olarak.
- Yarı iletken çipler
- İlaç taşıma sistemleri



Flexible display

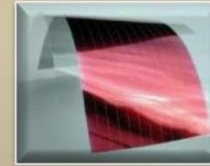


Flexible TFT

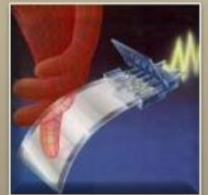
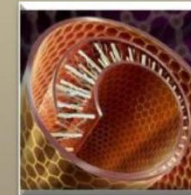


Flexible energy systems

Flexible solar cells



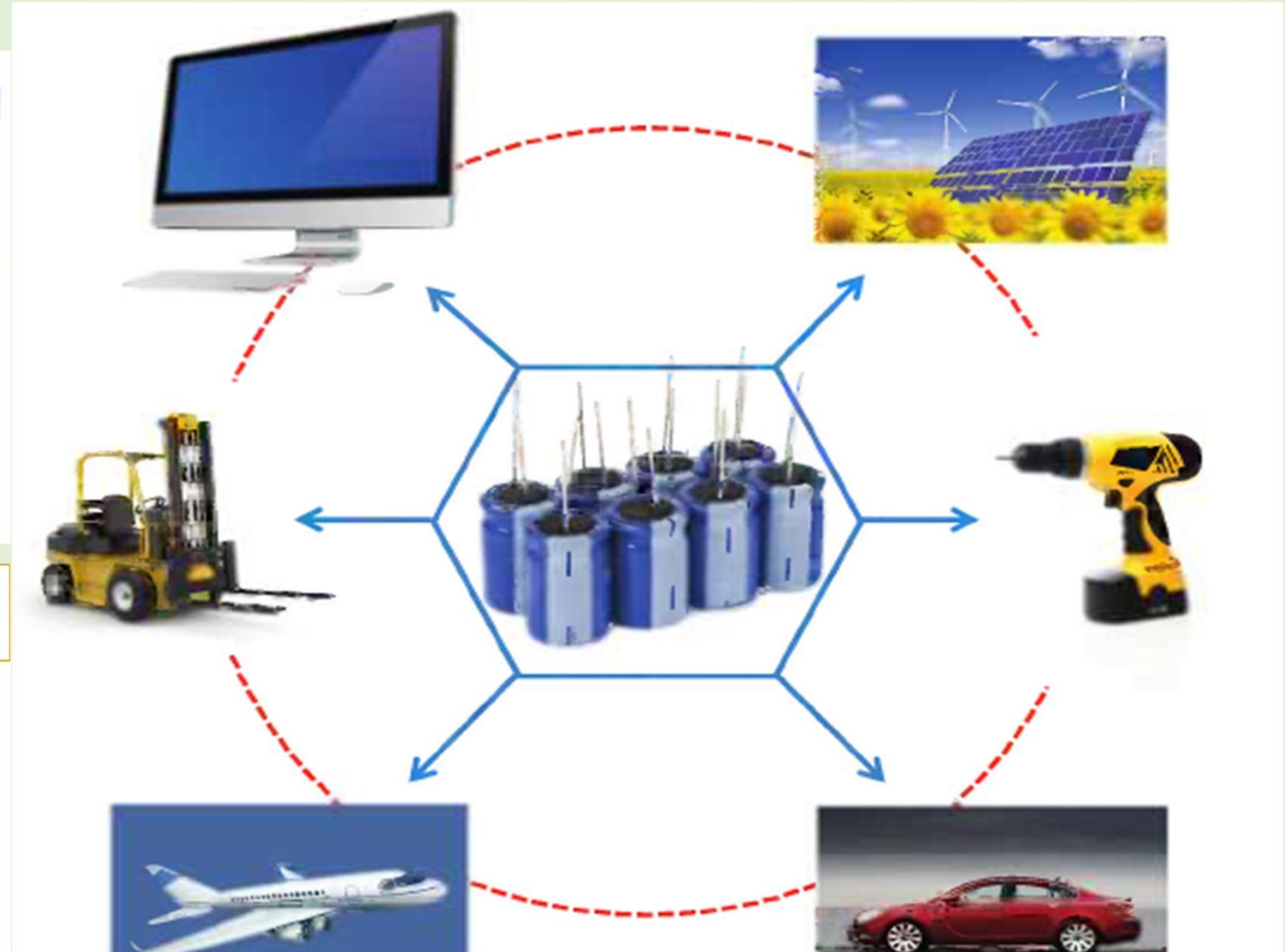
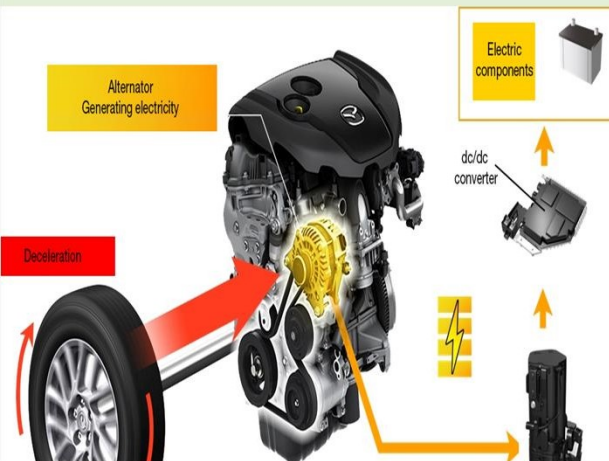
Piezoelectricity



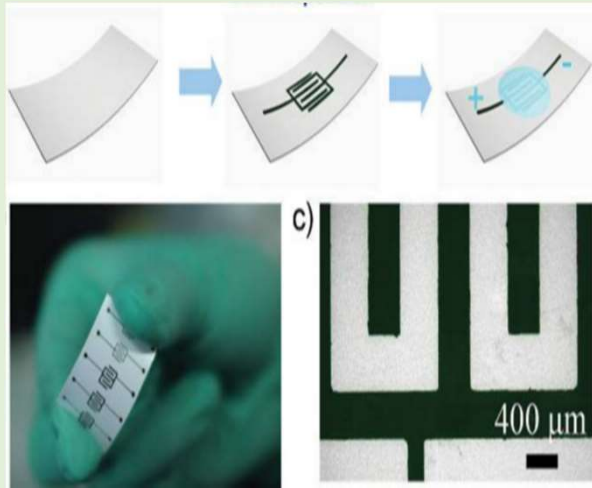
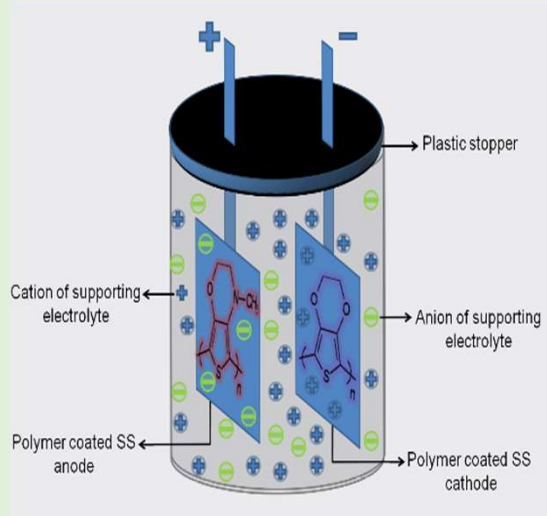
Integrated flexible electronics



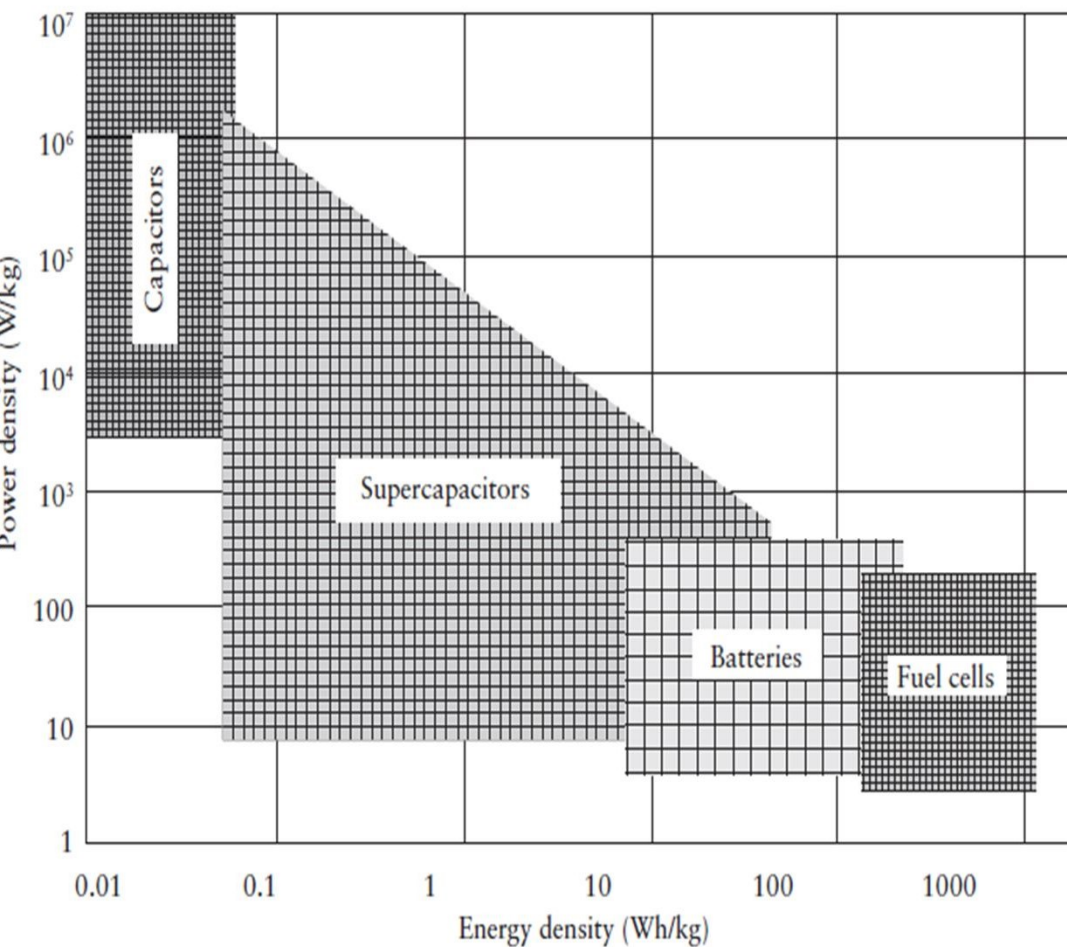
SUPERCAPACITORS



SÜPER KAPASİTÖRLER



- Süper kapasitörler yeniden şarj edilebilir pillere benzer şekilde enerji depolayabilen düzeneklerdir.
- Enerji depolamak için kimyasal reaksiyonları kullanan pillerin aksine , süper kapasitörler elektrik yüklerini genellikle fiziksel ayırım yoluyla depolamaktadır.
- Avantajları
 - Yüksek şarj ve deşarj hızı (yüksek güç yoğunluğu)
 - Çok uzun çevrim ömrü (>100,000 çevrim)
 - Geniş bir sıcaklık aralığında işletim
- Hibrit elektrikli araçlar (HEVs), dizel motor marş sistemleri, kablosuz güç cihazları, acil durum ve emniyet sistemleri kullanım alanlarıdır.



Comparison table among selected electrochemical energy storage technologies.

Characteristics	Capacitor	Supercapacitor	Battery
Specific energy (W h kg ⁻¹)	< 0.1	1–10	10–100
Specific power (W kg ⁻¹)	≳ 10,000	500–10,000	< 1000
Discharge time	10 ⁻⁶ to 10 ⁻³	s to min	0.3–3 h
Charge time	10 ⁻⁶ to 10 ⁻³	s to min	1–5 h
Coulombic efficiency (%)	About 100	85–98	70–85
Cycle-life	Almost infinite	> 500,000	about 1000

* Data taken from [2].

Table 2

Comparison between batteries and supercapacitors [1].

Comparison parameter	Battery	Supercapacitor
Storage mechanism	Chemical	Physical
Power limitation	Reaction kinetics, mass transport	Electrolyte conductivity
Energy storage	High (bulk)	Limited (surface area)
Charge rate	Kinetically limited	High, same as discharge
Cycle life limitations	Mechanical stability, chemical reversibility	Side reactions

Definition of Energy Density and Power Density

- Energy Density (Wh/kg) is a measure of how much energy a device can hold. The higher the energy density, the longer the runtime will be.
- Power Density (W/kg) indicates how much power a device can deliver on demand. Devices with high power density are used for power tools, medical devices and transportation systems.

The difference between supercapacitors and the battery



More power required for small time interval in 200 m race

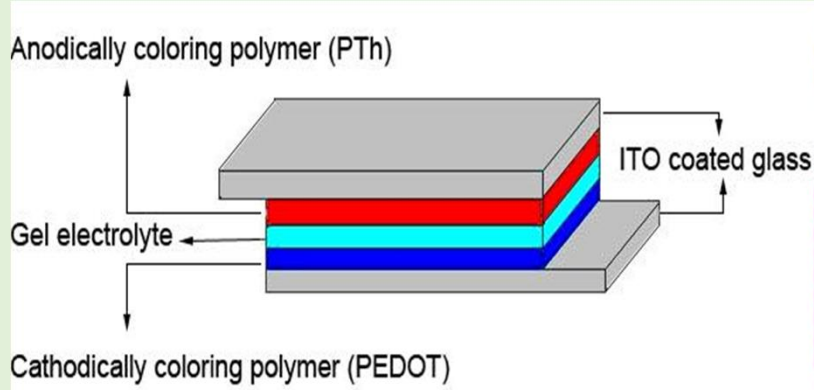


Constant but less power required for large time in 20 km race

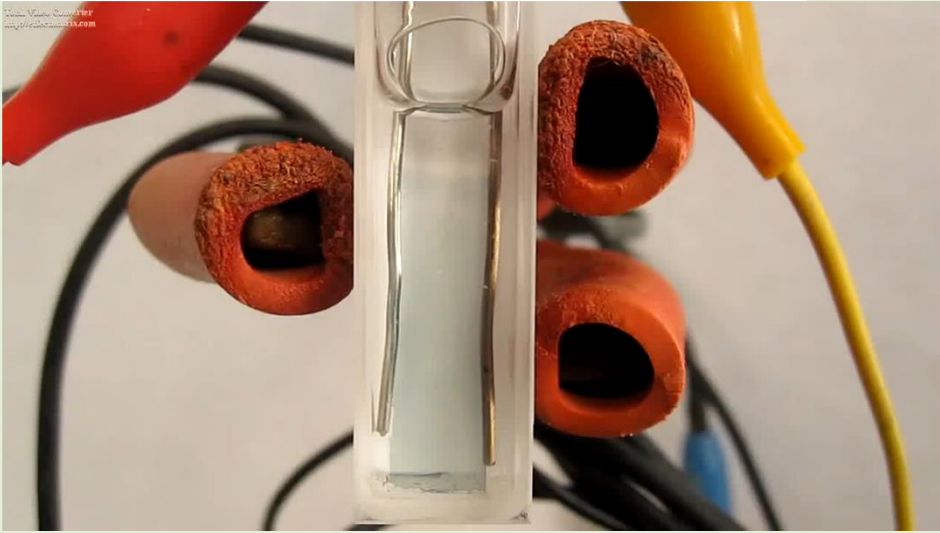
• Advantages relative to Batteries:

- Very high rates of charge and discharge.
- Little degradation over hundreds of thousands of cycles.
- Good reversibility.
- Low toxicity of materials used.
- High cycle efficiency (95% or more).

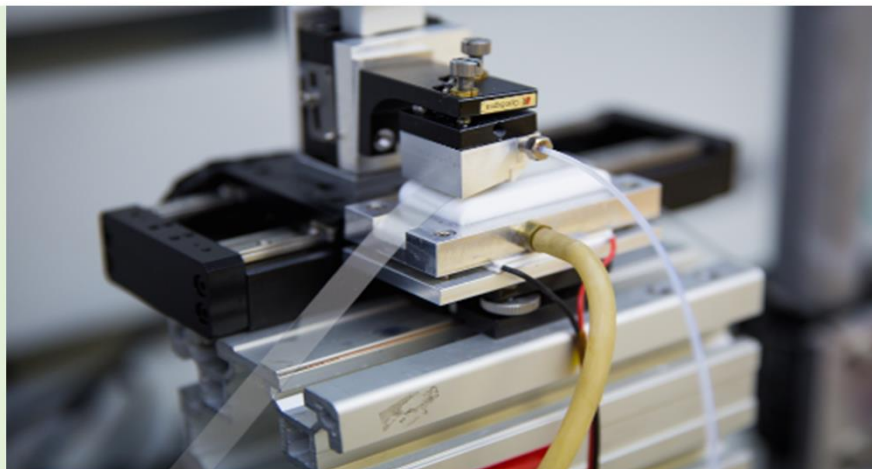
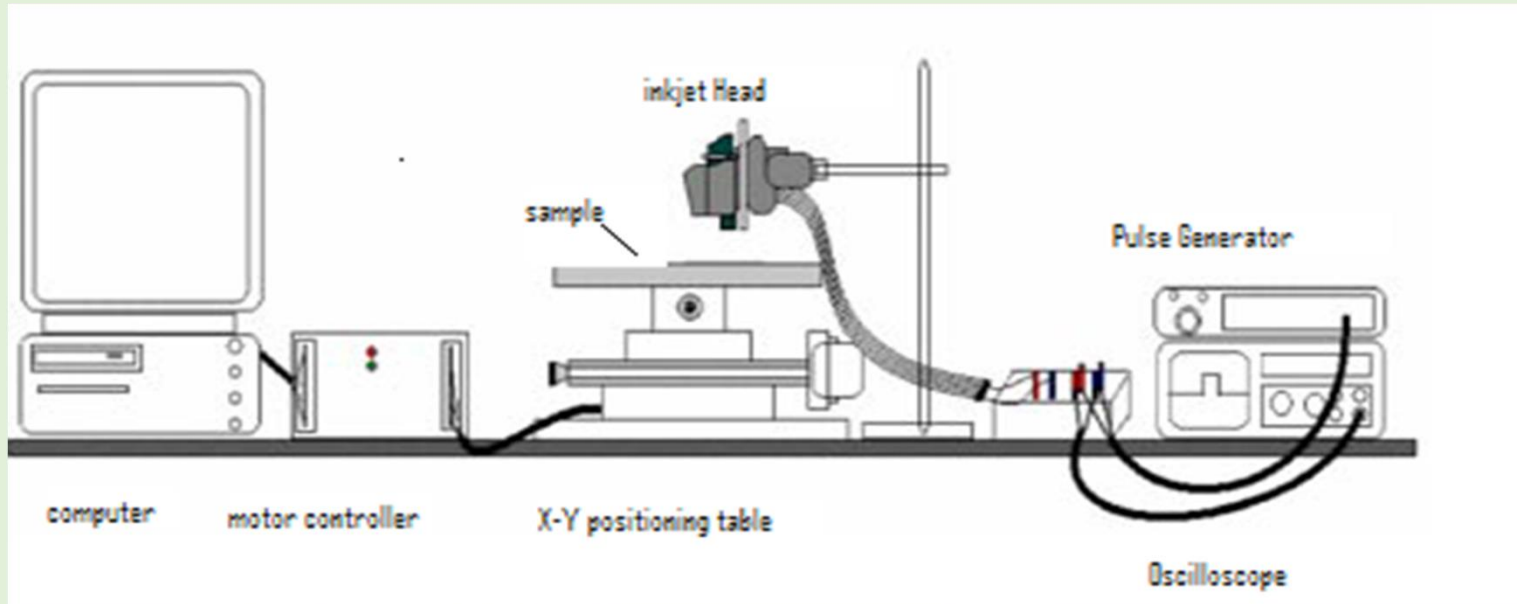
Elektrokromik Cihazlar



- Elektrokromizm; optiksel özelliklerdeki tersinebilir değişikliklere denir.
- Elektrik akımı ile renk değiştirme
- Kullanım alanları
 - ✓ Akıllı pencere camlarında
 - ✓ İleri teknoloji gözlüklerde
 - ✓ Araba camlarında
 - ✓ Aynalarda
 - ✓ Askeri kamufilaj giysilerde
 - ✓ Reklam panoları



CONDUCTIVE POLYMER FOR PRINTING ELECTRONICS



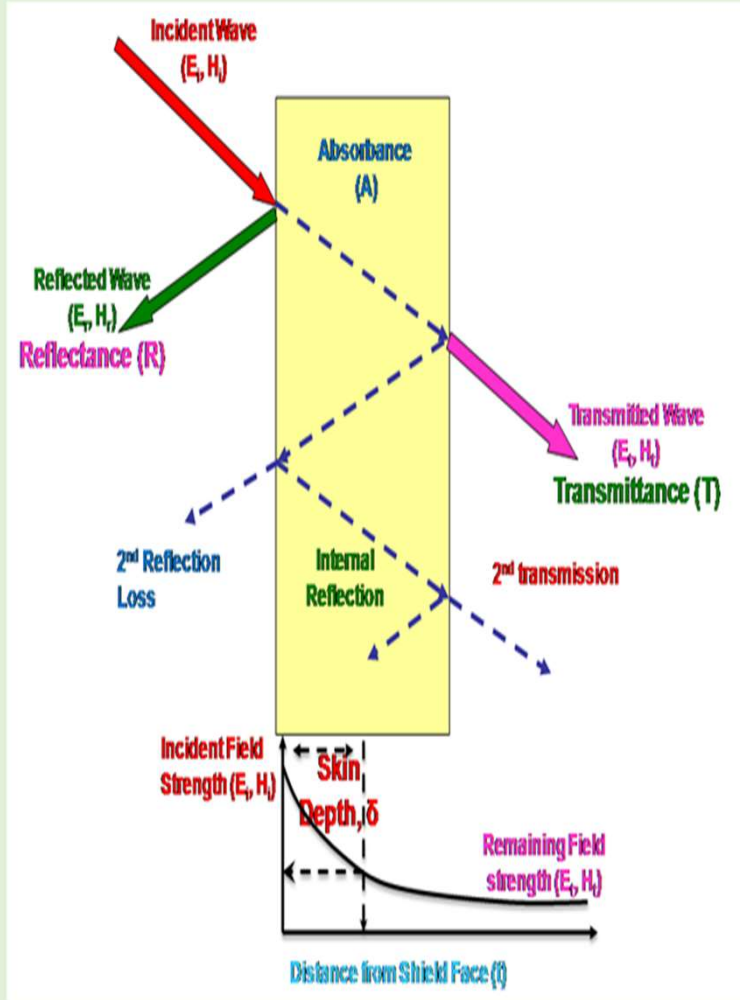


Organic
promisi

İletken Polimerlerin Elektromanyetik Alanlardan Korunma Amacı ile Kullanımı

- Elektromanyetik Girişim (Electromagnetic Interference); elektrik devrelerinin çalıştığı sırada yaydığı iletilen veya saçılan elektromanyetik sinyallere denir.
- Elektromanyetik kalkanlama iki ortamı elektromanyetik olarak birbirinden izole etmek olarak tanımlanabilir.
- Bu amaçla metalik malzemeler uzun zamandır kullanılmaktadır.
 - Dezavantajlar
 - Zayıf Mekanik Esneklik
 - Yüksek Sertlik
 - Yüksek yoğunluk
 - Korozyona Eğilimli olmaları





- Metalik malzemeler EMI yansıtma prensibine dayanırken, polimerik malzemeler sinyalleri soğurarak koruma sağlar
- Avantajları
 - ✓ Hafif
 - ✓ Ucuz
 - ✓ Kolay Şekil Verilebilirlik
- EMI Kalkanlama etkinliği X-band bölgesinde (8–12 GHz) 30 dB ve Geniş band (1–8 GHz) bölgesinde de 24 dB olarak ölçülmüştür.

Antistatik Paketleme- Kaplama



- Elektronik malzemelerin paketlenmesi
- Ev ve camlardaki elektronik malzemelerin kaplanması
- Temiz-oda uygulamaları
- Antistatik paketleme elektrostatik deşarjın (ESD) malzemelerin yapısını bozacağı bir çok elektronik malzeme için gereklidir..
- Oluşan hasarların elektronik malzemelerde %25, çalışan cihazlarda %50 oranında ESD kaynaklı olduğu tespit edilmiştir.
- Bu tarz uygulamarda istenen özellik yüksek iletkenlik ve ışık geçirgenlik özelliğidir.

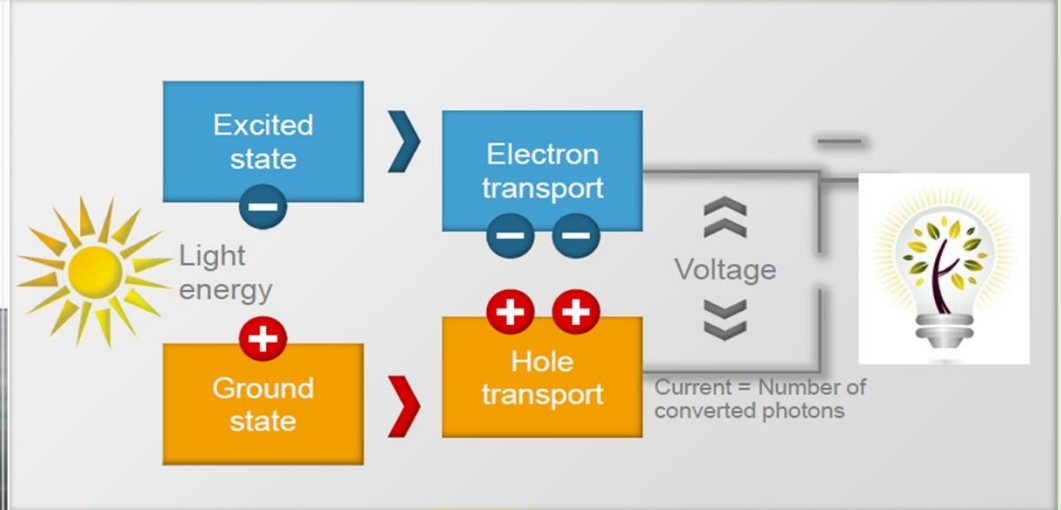
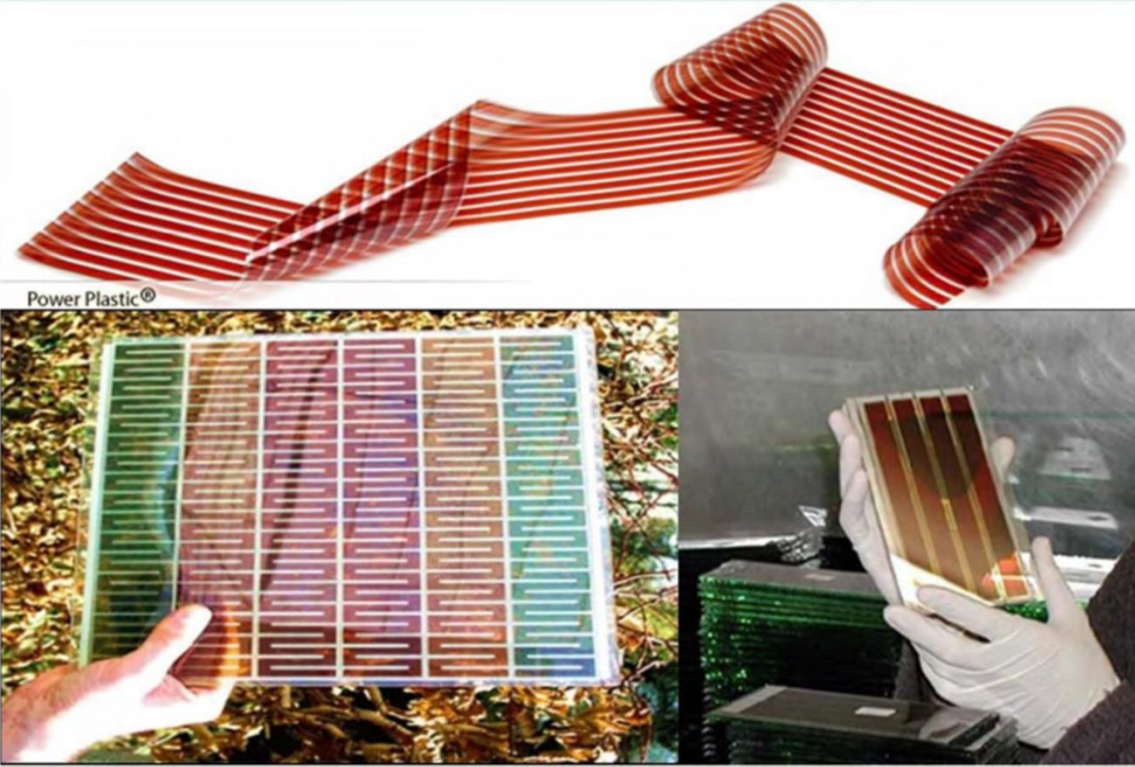
OLED

Organic Light Emitting Diode



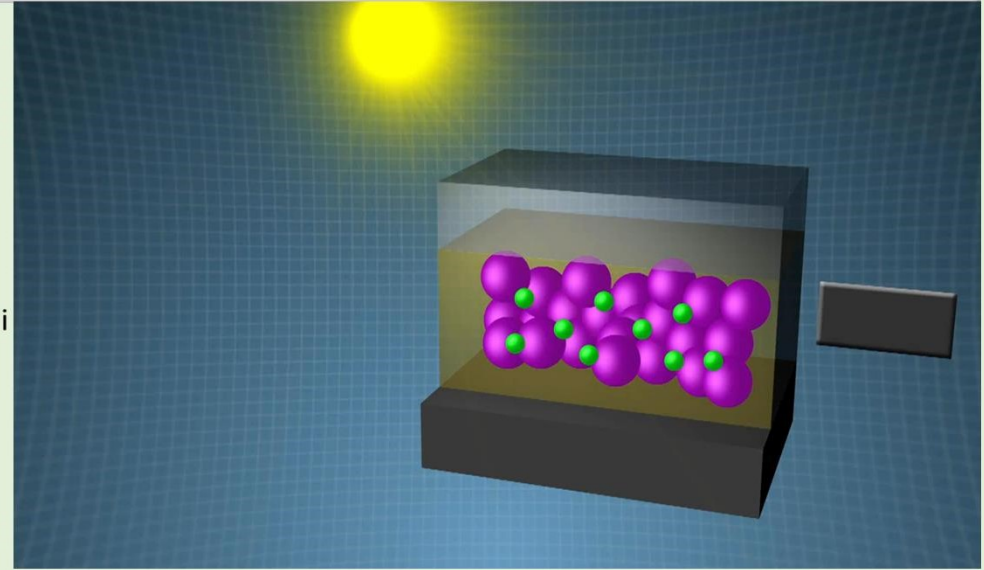
- OLED (Organic light emitting diode) aynı zamanda LEP (light emitting polymer) ve OEL (organic electrolüminescence) organik ince film tabakalı LED lerdir.
- OLED elektrik uygulandığı zaman ışık üreten, organik moleküllerin ince filmlerinden oluşmuş, katı yapılı cihazdır.
- Avantajları
 - ✓ Hafif malzeme
 - ✓ Geniş renk aralığı
 - ✓ Düşük enerji ile çalışabilme
 - ✓ Kolay üretim
 - ✓ Dayanıklılık

Organik Güneş Pilleri



Yapılan çalışmalar, ideal bir güneş pili malzemesinin şu özellikleri taşıması gerektiğini göstermiştir:

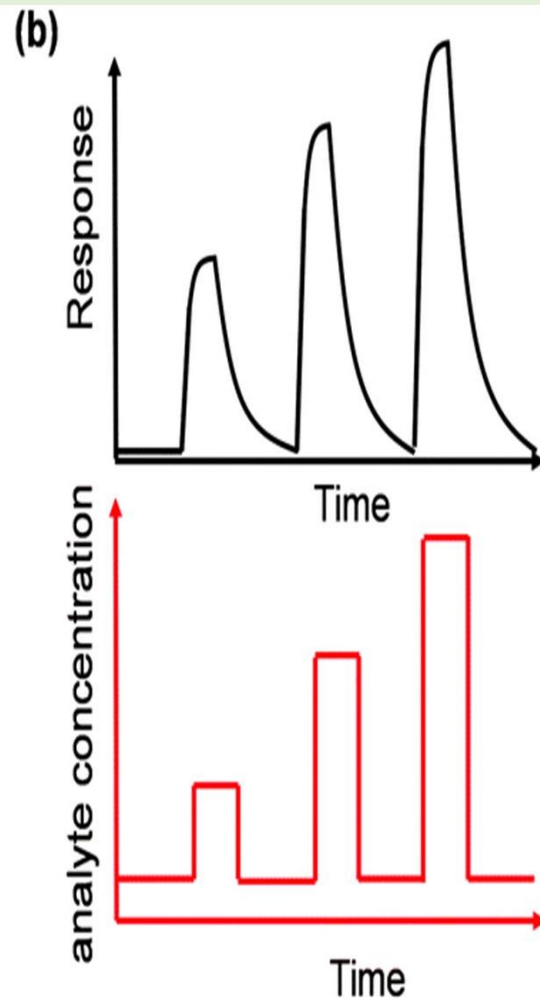
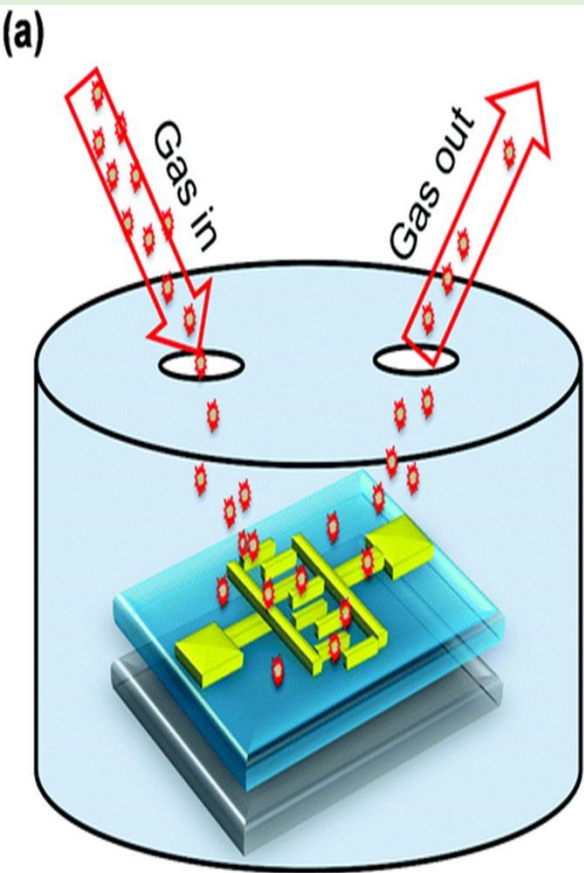
- 1-1,7 eV arasında band aralığına sahip olması,
- Direkt band aralıklı olması,
- Kolaylıkla elde edilebilir olması,
- Zehirsiz maddeler içeriyor olması,
- İyi bir fotovoltaj dönüşüm verimine sahip olması,
- Yüksek soğurma katsayısına sahip olması,
- Uzun süre dayanıklılık gösteriyor olması.



- Organik polimer tabaka, güneşten gelen ışığı absorbe edip elektron ve hol(boşluk) çiftleri oluşturur. Yükler ayrıştıktan sonra elektronlar katoda, holler ise anota doğru yol alırlar. Bu şekilde akım ve voltaj üretilir. Aktif tabaka genellikle, farklı elektron ilgileri olan iki maddeden meydana gelir.
- Aktif tabaka bileşimi polimer/polimer veya polimer/ kompozit olabilir.
- Burada bir madde daha düşük elektron ilgisi ile elektron vericisi gibi ve diğer madde, yüksek elektron ilgileri ile elektron alıcısı gibi davranır.
- Güneş enerjisi, güneş pilinin yapısına bağlı olarak % 5 ile % 20 arasında bir verimle elektrik enerjisine çevrilebilir.

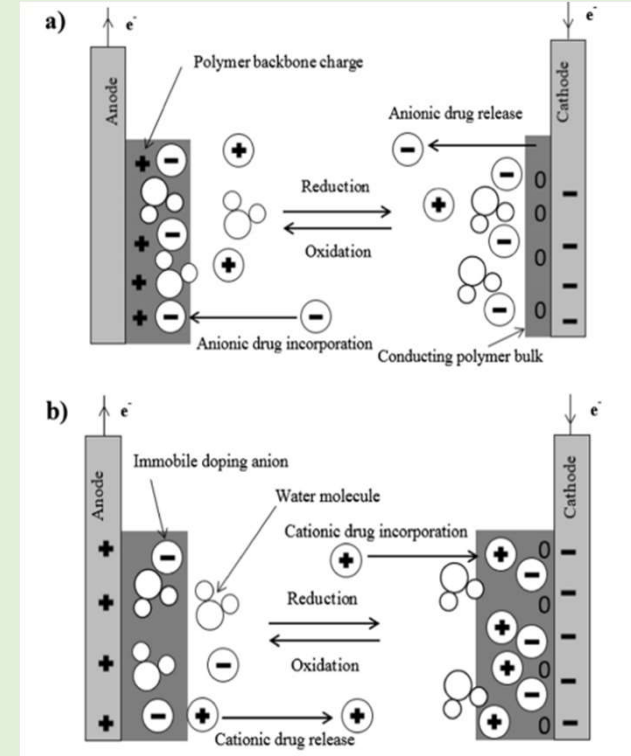
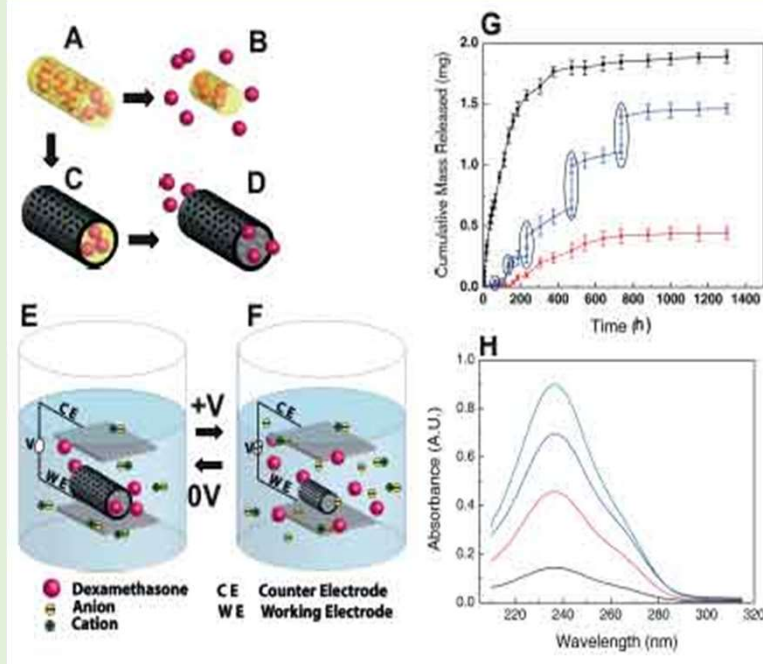


Chemical Gas Sensors



- ✓ Chemical sensing is based on the principle of converting analytes to other detectable signals.
- ✓ Conducting polymers' doping level can be changed by transferring electrons from or to the analytes.
 - Oxidize or reduce the polymer, changing the number of charge carriers on the polymer chains.
 - Interact with the mobile charge carriers on the polymer chain and affect their mobility.
 - Modify the potential barrier for the hopping process of charge carriers between polymer chains.
 - Interact with the dopant molecules.

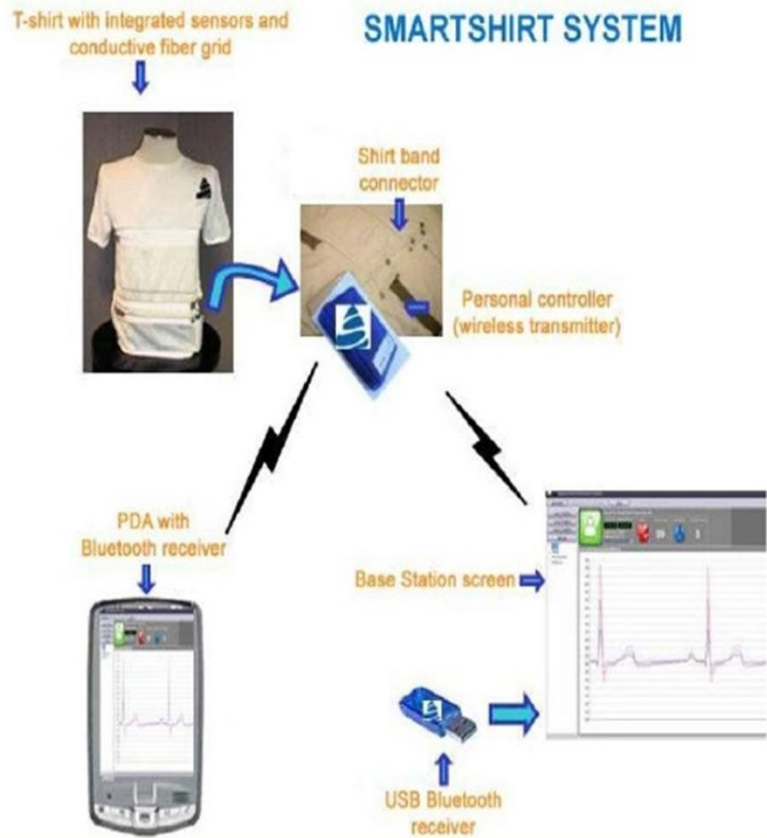
İLAÇ TAŞIYICI SİSTEMLERİ

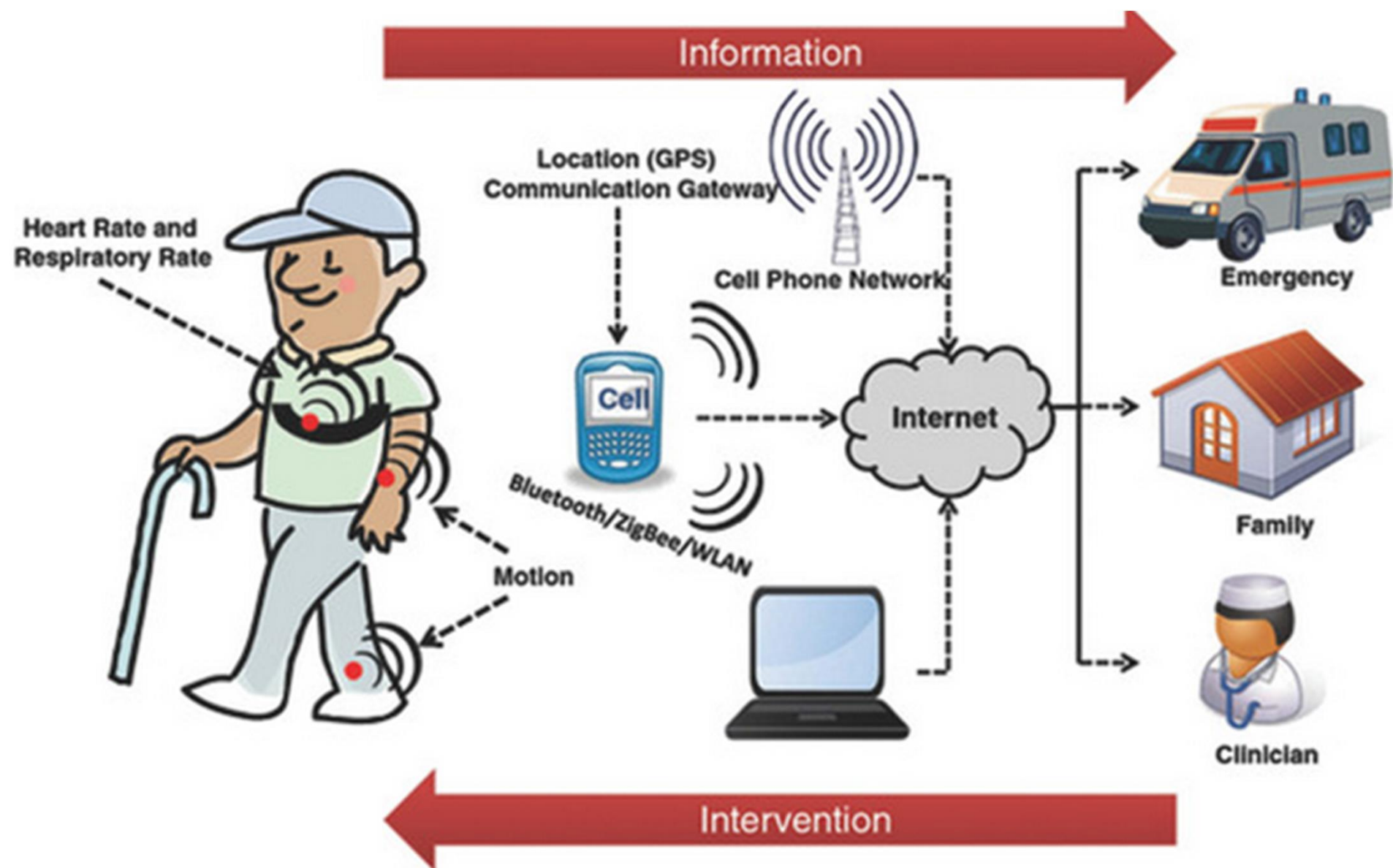


- Kemoterapi uygulaması sırasında hastalıklı hücrenin yanında sağlıklı hücrelerin de yok edilmesi, kemoterapinin en büyük dezavantajıdır.
- İlaç taşıyıcı sistemleri, ilacın tümörlü bölgeye nüfuzunu artırmıştır.
- Hücre membranlarından kolayca geçerek ilacın hedeflenen bölgeye bırakılmasını sağlar.
- İlacın kanda kalma süresini artırır.

Sağlık Alanındaki Uygulamaları

SMART SHIRT (GTWM)





Global Conductive Polymers Market, 2014 – 2020 (Kilo Tons) (USD Billion)



Source: Zion Research Analysis 2016

<http://www.marketresearchstore.com/news/global-conductive-polymers-market-214>

TEŞEKKÜRLER