

EGE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

(YÜKSEK LİSANS TEZİ)

**QCM (Quartz Crystal Microbalance) TEKNİĞİ İLE
FARKLI KALİKSAREN MOLEKÜLLERİ İLE
MODİFİYE OLMUŞ KARBON NANOTÜP (CNT)
YAPILARININ KARBON MONOKSİT (CO) GAZ
SENSÖRÜ OLARAK GELİŞTİRİLMESİ**

Fevzi SÜMER

Tez Danışmanı: Yard. Doç. Dr. Ömer MERMER

Elektrik-Elektronik Mühendisliği, Elektronik Anabilim Dalı

Bilim Dalı Kodu: 621.01.07

Sunuş Tarihi: 05.07.2011

Bornova-İZMİR

2011

Fevzi SÜMER tarafından Yüksek Lisans tezi olarak sunulan “QCM (Quartz Crytal Microbalance) Tekniği ile Farklı Kaliksaren Molekülleri ile Modifiye Olmuş Karbon Nanotüp (CNT) Yapılarının Karbon Monoksit (CO) Gaz Sensörü Olarak Geliştirilmesi.” başlıklı bu çalışma E.Ü. Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği ile E.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Eğitim ve Öğretim Yönergesi'nin ilgili hükümleri uyarınca tarafımızdan değerlendirilerek savunmaya değer bulunmuş ve 05.Temmuz.2011 tarihinde yapılan tez savunma sınavında aday oybirliği/oyçokluğu ile başarılı bulunmuştur.

Jüri Üyeleri:

İmza

Jüri Başkanı :

Raportör Üye :

Üye :

ÖZET**QCM (QUARTZ CRYTAL MICROBALANCE) TEKNIĞİ İLE
FARKLI KALİKSAREN MOLEKÜLLERİ İLE MODİFİYE OLMUŞ
KARBON NANOTÜP (CNT) YAPILARININ KARBON MONOKSİT
(CO) GAZ SENSÖRÜ OLARAK GELİŞTİRİLMESİ**

Yüksek Lisans Tezi, Elektrik-Elektronik Mühendisliği Bölümü

Tez Yöneticisi: Yard. Doç. Dr. Ömer MERMER

Temmuz 2011, 80 sayfa

Renksiz ve kokusuz özelliğe sahip karbon monoksit (CO) gazı bilindiği üzere canlılar için ölümcül gazlardan birisidir. Bu yüzden bir ortamdaki CO konsantrasyonunu ölçmek son derece hayati bir durumdur. Bu tez çalışmasında kaliksaren molekülleri ile modifiye edilmiş karbon nanotüp yapılarının karbon monoksit gazına olan hassasiyeti ve seçiciliği kuartz kristal mikrobalans tekniği ile incelenmiştir.

Kaliksaren yapıları kolay sentez süreçleri ve üst ve alt kenarlarından fonksiyonel hale getirilebilmeleri sayesinde sensör uygulamaları için yeni nesil algılama malzemeleridir. Kaliksaren molekülleri benzen halkalarından oluşan makrosiklik oligomer yapılarıdır. Kaliksaren malzemelerin boşluklu bir yapıda olmaları bunları özellikle gaz moleküllerini ve iyonları algılamak için çok elverişli bir hale getirmektedir.

Kuartz kristal mikrobalans, nanogram mertebesinde, malzemelerin gaz tutma özelliklerinin incelenebildiği bir tekniktir. Sauerbrey ilişkisine göre kristal elektrotundaki kütle değişimi, elektrodun titreşim frekansında bir kaymaya neden olur. Bu frekans farkı QCM metodu ile ölçülerek malzemenin gazla nasıl bir etkileşime girdiği ve dolayısıyla malzemenin bu gaza nasıl bir tepki verdiği belirlenir.

Kuartz kristal mikrobalans metodunun kullanıldığı bu tez çalışmasında bilgisayar kontrollü gaz akış ve gaz karışım sistemi ile nanogram mertebesinde kaliksarenlerin ve modifiye edilen karbon nanotüp yapılarının CO gazını tutma

özelliklerinin incelendiği bir deney sistemi tasarlanmıştır. AT-kesim QCM altın elektrotlar, kaliksarenler ile modifiye edilmiş karbon nanotüpler ile damlatma metodu kullanılarak kaplanmıştır. Hazırlanan kaliksaren-karbon nanotüp ince filmleri değişken CO konsantrasyon oranlarına maruz bırakılarak hassasiyetleri, tekrarlanabilirliği ve algılama performansları ölçölmüştür. Ayrıca yapılan sensörün seçicilik özellikleri hakkında bilgi sahibi olmak için, CO gazının yanında karbondioksit (CO₂), oksijen (O₂) ve kuru hava gibi diğer gazlara olan tepkileri de incelenmiştir. Oluşturulan ince filmlerin SEM görüntüleri alınarak yüzey morfolojileri belirlenmiştir. Bu sayede daha homojen ve uniform bir film elde etmek mümkün olmuştur.

Literatürde ilk olarak bu tez çalışmasında karbon nanotüplerin farklı fonksiyonel gruplara sahip kaliksaren molekülleri ile modifiye edilmesi ve CO gazına karşı hassasiyetlerinin QCM metodu kullanılarak belirlenmesi gerçekeştirilmiştir. Bu tez, bu anlamda ilerideki gaz sensörü çalışmalara temel teşkil etmesi bakımından çok önemlidir.

Anahtar sözcükler: Karbon monoksit, gaz sensörü, Karbonnanotüp, Kaliksaren, Kuartz Kristal Mikrobalans.

ABSTRACT**DEVELOPING CARBON MONOXIDE (CO) SENSORS BASED on
CARBON NANOTUBES MODIFIED with VARIOUS
CALIX[4]ARENE MOLECULES MEASURED BY QUARTZ
CRYSTAL MICROBALANCE**

SÜMER, Fevzi

MSc. in Electrical and Electronics Engineering

Supervisor: Assoc. Prof Ömer MERMER

July 2011, 80 pages

Measuring the concentration level of carbon monoxide in the environment is extremely vital, because invisible and odorless carbon monoxide (CO) is one of the most toxic gas for living organisms. In this thesis, the selectivity and sensitivity of calixarene modified carbon nanotubes to the CO gas were measured by quartz crystal microbalance system.

Calixarenes are promising materials for nanosensor applications because of the relatively easy synthesis process and the ability to functionalize from their upper and lower rims. Calixarenes which is formed by benzene rings are cyclic oligomers. Having cavity inside the calixarene molecules makes them a suitable candidates for detecting gas molecules and ions.

Quartz Crystal Microbalance is a powerful technique for determining the sorption properties of materials in nano scale. According to Sauerbrey relation, the mass change on quartz crystal electrode cause a certain shift in the resonant frequency of vibrating crystal oscillator. This frequency shift can be monitored by using QCM method to determine how the material would give a response to the specific gas.

In this study, a computer controlled QCM system was developed for CO gas detection. Calixarene modified carbon nanotube based sensors were fabricated using drop casting method on a AT-cut QCM gold electrode. The sensitivity,

reproducibility and detection performance of prepared calix mo-CNT thin films were measured under varying carbon monoxide concentrations. Addition, in order to determine the selectivity of the thin films, they were exposed to the dry air and frequency shifts were measured.. Surface morphology of these thin films were investigated by using SEM to determine the homogeneity and uniformity.

This is the first report in the literature to modify the CNTs with calixarene molecules having different functional groups and to determine the sensitivity of these materials to CO gas by using QCM method. The analyzing carbon monoxide sensitivity of calixarene modified carbon nanotubes is a new study for literature. This thesis will guide future studies on gas sensors.

Keywords: Carbon monoxide, gas sensor, carbon nanotubes, calixarenes, Quartz Crystal Microbalance.

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışması, “Farklı Kaliksaren Molekülleri ile Modifiye Olmuş Karbonnanotüp Bazlı Karbonmonoksit Sensörlerinin Geliştirilmesi” adlı 109T240 numaralı TÜBİTAK projesinin katkılarıyla gerçekleştirilmiştir.

Yüksek lisans eğitimim ve tez çalışmalarım süresince bana yol gösteren, benden değerli yorumlarını esirgemeyen tez danışmanım Sn. Yard.Doç.Dr. Ömer MERMER'e,

Tez çalışmam boyunca İYTE Nanoteknoloji Laboratuvarı'nın tüm olanaklarından yararlanmamı sağlayan, bana güvenen ve değerli yorumları ile tezime büyük katkı sağlayan Sn. Doç. Dr. Salih OKUR'a,

Kaliksaren moleküllerinin sentezi konusunda katkılarından dolayı Konya Selçuk Üniversitesi öğretim üyeleri Sn. Prof. Dr. Mustafa YILMAZ ve Sn. Doç. Dr. Mahmut KUŞ'a,

SEM görüntüleri için İYTE Malzeme Araştırma Merkezi çalışanlarına,

İyte Nanoteknoloji Laboratuvarı'ndaki çalışmalarımda bana destek olan başta Cebrail ÖZBEK, Evren ÇULCULAR, Hasan AYDIN, Nesli YAĞMURCUKARDEŞ ve Mavişe ŞEKER olmak üzere tüm İYTE yüksek lisans arkadaşlarıma,

Bana her zaman güvenen, çalışmalarım süresince benden manevi desteğini esirgemeyen Füsun KORKMAZ'a

Ve haklarını hiçbir şekilde ödeyemeyeceğim canım Annem, Babam ve Kardeşime,

Teşekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	V
ABSTRACT	VII
TEŞEKKÜR	IX
İÇİNDEKİLER	XI
ŞEKİLLER DİZİNİ	XIII
ÇİZELGELER DİZİNİ	XIX
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	XXI
1. GİRİŞ	1
2. GAZ SENSÖRLERİ	3
2.1. İdeal bir sensörün karakteristik özellikleri	6
2.2. Gaz Sensörü Çeşitleri	9
2.2.1. Yarı iletken gaz sensörleri	10
2.2.2. Alan Etki Transistör (FET) gaz sensörleri	11
2.2.3. Optik gaz sensörleri	12
2.2.4. Elektrokimyasal gaz sensörleri	12
2.2.5. Katalitik gaz sensörleri	14
2.2.6. Piezo elektrik gaz sensörleri	14
3. KURAMSAL TEMELLER	17
3.1. Piezoelektrik Etki ve Kuartz Kristal Mikrobals Teorisi	17
3.2. Karbon nanotüpler	24
3.3. Kaliksarenler	28
3.4. Gaz Tutma-Bırakma Mekanizmaları	31
3.5. Gaz Tutma-Bırakma Kinetikleri Literatür Özetleri	32
4. GEREÇLER VE YÖNTEMLER	42
4.1. Gaz akış, kontrol ve ölçüm sistemi	42
4.2. Karbon nanotüplerin kaliksaren molekülleri ile modifiye edilmesi	47

İÇİNDEKİLER (Devam)

	<u>Sayfa</u>
5. DENEYSEL SONUÇLAR	53
5.1. Kaliks[4]aren molekülleri ile modifiye olmuş ve olmamış KNTlerin yüzey analizleri	53
5.2. Malzemelerin karbon monoksit algılama kinetiklerinin araştırılması	55
5.2.1. Kaliks[4]aren malzemelerinin QCM yöntemiyle karbon monoksit gazı yakalama ve bırakma kinetiklerinin araştırılması	56
5.2.2. Kaliksaren molekülleri ile modifiye olmuş karbon nanotüplerin karbon monoksit gazına duyarlılık ve seçicilik özelliklerinin incelenmesi	63
6. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	69
KAYNAKLAR DİZİNİ.....	73
ÖZGEÇMİŞ	79

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1. Canlı organizma ve bir sensörün sinyal işleme sürecinin şematik olarak karşılaştırılması.....	4
Şekil 2.2 Tipik bir kimyasal sensörün temel bileşenleri.....	4
Şekil 2.3 Sensör doğruluk ve kesinlik karakteristik özellikleri şekilsel ifadesi	6
Şekil 2.4. Sensörün ürettiği sinyalin konsantrasyonuna bağlılığı.....	8
Şekil 2.5.Gaz sensörlerinde karışma oranı örneği	8
Şekil 2.6. Metal oksit tabanlı yarı iletken gaz sensörü temel bileşenleri.....	11
Şekil 2.7. Alan etki transistör (FET) cihazın temel yapısı.....	11
Şekil 2.8. NO ₂ gaz sensörü çalışması için kullanılan optik düzenek (Richardson et al., 2006)	12
Şekil 2.9. Basit bir elektrokimyasal gaz sensör hücresinin şematik gösterimi (a) iki, (b) üç elektrotlu tasarım (Ghenadii Korotcenkov, 2010)	13
Şekil 2.10. Bir SAW cihazın şematik gösterimi	15
Şekil 2.11. Akustik mod ile titreşim yapan cihazlarda dalga ilerleme biçimleri... ..	15
Şekil 3.1. Saf haldeki Kuartz Kristali ve farklı kristal kesimleri.....	18
Şekil 3.2. Kuartz kristalin (a) AT-kesim açısı ve (b) doğal titreşim frekansı, sıcaklık ve kesim açısı bağılılıkları (Janata, J., 2009)	19
Şekil 3.3. Kuartz Kristal Mikrobalans altın elektrot.....	20
Şekil 3.4. İnce film kaplanmış kuartz kristal elektrotta dalga ilerlemesi (Janata, J., 2009).....	21

ŞEKİLLER DİZİNİ (Devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 3.5. Karbon nanotüpler, düz grafit levhayı uzun kenarlarından rulo gibi sarılması ile oluşan yapılardır.	24
Şekil 3.6. Karbon nanotüp yapıları (A) Tek duvar(TD) ve (B) Çok duvar (ÇD) ..	25
Şekil 3.7. Balbeteği örgüsüne sahip grafit tabakası üzerinde örnek (4,2) indislerine sahip kiral vektörü gösterimi (Dresselhaus et al, 1995).....	25
Şekil 3.8. Kesim vektörüne bağlı olarak değişen tek duvar karbon nanotüp yapıları (a) Koltuk (armchair), (b) Zigzag ve (c) Kiral nanotüp	26
Şekil 3.9. Dört adet benzen halkasından oluşan Kaliks[4]aren molekülünün genel yapısı	28
Şekil 3.10. Farklı aromatik halka sayılarına sahip kaliksaren molekülleri	28
Şekil 3.11. p-tert-Butylcalix[4]arene sentez süreci	29
Şekil 3.12. Dört temel p-tert-Butylcalix[4]arene konformasyon yapıları ve üç boyutlu gösterimleri	29
Şekil 3.13. Kaliks[4]aren moleküllerinin alt ve üst kenarlarının gösterimi	30
Şekil 3.14. Hidroksil gruplar ile fonksiyonelleştirilmiş p-tert-butil kaliks[6]aren yapısı	30
Şekil 3.15. Adsorpsiyon ve desorpsiyon kinetiklerinin şematik gösterimi.....	32
Şekil 3.16. Aynı analitiğin nanoyapıdaki (solda) ve daha büyük yapıdaki (sağda) yüzeylere olan etkileri (Kalantar-zadeh, K., and Fry, B., 2008).....	33
Şekil 3.17. KNT tabanlı FET cihazın, değişen (a)NO ₂ (b)NH ₃ konsantrasyonlarına karşı gösterdiği iletkenlik değişimleri (Kong et al 2000)	34

ŞEKİLLER DİZİNİ (Devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 3.18. (solda) İki altın elektrot arasındaki karbon nanotüplerin SEM resimleri (sağda) İç-içe geçmiş taraklı yapıdaki altın elektrot (Li ve ark, 2003)....	34
Şekil 3.19. Polimer ile fonksiyonelleştirilmiş Polimer-KNT kompozit sistemi. ...	36
Şekil 3.20. Karboksilik asit grupları ile dış yan yüzeyden fonksiyonelleştirilmiş karbon nanotüp	37
Şekil 3.21. Supramoleküler sistemlerde Konuk-Konak ilişkisi.....	38
Şekil 3.22. NO ₂ sensörü olarak kullanılmak üzere çeşitli konformasyonlarda alkillenerek sentezlenen kaliksarenlerin kimyasalyapısı (Dasgupta et al, 2009) ..	39
Şekil 3.23. Akustik dalga sensörü olarak kullanılmak üzere sentezlenen dört farklı kaliksarenin kimyasal yapısı (Cao et al.,2001).....	39
Şekil 3.24. Butilamin uçucu gazlarını algılama amaçlı kullanılmış fonksiyonel kaliksaren molekülleri (Yuan-Yuan et al.,2005)	40
Şekil 3.25. Faklı konsantrasyonlardaki ortam nemlerine sodyum sülfid kaliksarensensörünün verdiği QCM cevabı (Okur ve ark., 2010).....	41
Şekil 4.1. Gaz akış sisteminin genel şematığı.	42
Şekil 4.2. QCM elektrokimyasal analizör	43
Şekil 4.3. İnce film kaplanmış ve kaplanmamış QCM elektrotları	43
Şekil 4.4. MKS 179A Mass-Flo® akış metreler ve Labjack EI1050 nem ve sıcaklık probu	44
Şekil 4.5. MKS 647C Kütle Akış ve Basınç Programlama/Gösterge Ünitesi(alтта), Keitley 2420 Sourcemeeter (üstte).	45

ŞEKİLLER DİZİNİ (Devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 4.6. Ölçüm kafesi ve test hücresi (üstte), Ölçüm sisteminin genel görünümü(alta).....	46
Şekil 4.7. QCM gaz ölçüm sistemi şematığı.....	47
Şekil 4.8. (a) 1 saat ultrasonik çözücüde çözüldükten sonra, (b) TDKNT-COOH eklendikten sonra, (c) 12 saat ultrasonik çözücüde çözüldükten sonra.	50
Şekil 4.9. Kaliksaren molekülleri ile modifiye olmuş KNT-COOH yapısı.	50
Şekil 4.10. QCM elektrotu temizleme süreci.....	51
Şekil 4.11. Kuartz sensör hazırlama işlemi süreci.	51
Şekil 5.1. Kaliksarene filmlerin SEM görüntüleri	53
Şekil 5.2. Kaliksaren molekülleri ile modifiye edilmiş karbon nanotüp yapılarının SEM görüntüleri.....	54
Şekil 5.3. n-Si altlık üzerinde oluşturulan KNT-Kaliksaren filmlerinin SEM görüntüleri.....	54
Şekil 5.4. n-Si altlık üzerinde oluşturulan KNT-Kaliksaren filmlerinin SEM görüntüleri.....	55
Şekil 5.5. Kaliksaren moleküllerinin fonksiyonel kenarlarının gelişimine göre gaz ölçümünde izlenen sıra.....	57
Şekil 5.6. p-tert-butil-kaliks[4]aren molekülünün karbon monoksit gazına periyodik cevabı.....	58
Şekil 5.7. DE-Kaliks kodlu kaliksarenin molekülünün karbon monoksit gazına periyodik cevabı.....	58

ŞEKİLLER DİZİNİ (Devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 5.8. A-107 kodlu kaliksarenin molekülünün karbon monoksit gazına periyodik cevabı.	59
Şekil 5.9. Fi-2 kodlu kaliksarenin molekülünün karbon monoksit gazına periyodik cevabı.....	59
Şekil 5.10 A-97 kodlu kaliksarenin molekülünün karbon monoksit gazına periyodik cevabı.	60
Şekil 5.11. Lineer ölçüm için konsantrasyon-zaman grafiği.....	61
Şekil 5.12. Değişen CO konsantrasyonlarında(a)K-cal (b)DE (c)A-107 (d)F-i2 (e)A-97 kodlu kaliksarenlerin QCM tepkisi.....	62
Şekil 5.13.Karboksil gruplarına sahip KNT yapısının karbon monoksit gazına periyodik cevabı.	63
Şekil 5.14. p-tert-butil kaliksaren ile modifiye edilmiş KNT-COOH ince filminin (a) Karbon monoksit gazına QCM tepkisi (b) kuru havaya göre seçiciliği.....	64
Şekil 15. DE-Kaliks ile modifiye edilmiş KNT-COOH ince filminin (a) Karbon monoksit gazına QCM tepkisi (b) kuru havaya göre seçiciliği	65
Şekil 5.16. A-107 kaliksaren ile modifiye edilmiş KNT-COOH ince filminin (a) Karbon monoksit gazına QCM tepkisi (b) kuru havaya göre seçiciliği	66
Şekil 5.17. F-i2 kaliksaren ile modifiye edilmiş KNT-COOH ince filminin (a) Karbon monoksit gazına QCM tepkisi (b) kuru havaya göre seçiciliği	67
Şekil 5.18. A-97 kaliksaren ile modifiye edilmiş KNT-COOH ince filminin (a) Karbon monoksit gazına QCM tepkisi (b) kuru havaya göre seçiciliği	68
Şekil 6.1. Farklı fonksiyonel kompleks gruplara sahip kaliksarenlerin karbon monoksit gazına olan duyarlılık kıyaslaması.....	70

ŞEKİLLER DİZİNİ (Devam)

Şekil

Sayfa

Şekil 6.2. Kaliksaren bileşiklerinin ile modifiye olmuş KNT-COOH yapılarının,
karbon monoksit gazına olan hassasiyet kıyaslaması70

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
Tablo 1.1. Sensör cihazların kullandıkları temel fiziksel ve kimyasal büyüklükler (Fraden, J.,2004).....	5
Tablo 2.2. Gaz algılamada kullanılan katı hal sensör tiplerinin dayandığı fiziksel büyüklükler (Capone, S., 2004).....	10
Tablo 3.1. Karbon nanotüplerin mekanik özelliklerinin diğer malzemeler ile karşılaştırılması.....	27
Tablo 3.2. Karbon izomerlerine ait temel fiziksel özellikler (Saito et al., 1995) ..	27
Tablo 4.1. Tezde kullanılan kaliks[4]aren moleküllerinin moleküler yapıları, isimleri ve kodları.....	48
Tablo 4.2. Kuartz elektrot üzerinde biriken malzeme kütleleri.....	52
Tablo 6.1. Ölçümler sonucu elde edilen sonuçları referans malzemeye göre karşılaştırılması.....	69
Tablo 6.2 Ölçümler sonucu elde edilen sonuçları referans malzemeye göre karşılaştırılması.....	71

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
f_0	QCM osilatörünün doğal titreşim frekansı
μ	Kuartzın makaslama gerilimi
ρ	Kuartz kristalin yoğunluğunu
C_h	Kiral Vektör
 <u>Kısaltmalar</u>	
QCM	Quartz Kristal Microbalance
KNT	Karbon Nanotüp
TDKNT	Tek Duvar Karbon Nanotüp
ÇDKNT	Çoklu Duvar Karbon Nanotüp
SAW	Surface Acoustic Wave
SCCM	Standard Cubic Centimeter Per Minute
FET	Field Effect Transistor
ISFET	Ion Selective Field Effect Transistor
ITE	İç içe geçmiş Taraklı Elektrot

1. GİRİŞ

Tam yanmamış organik moleküllerin ürünü olan karbon monoksit (carbon monoxide-CO) canlılar için bilinen en zararlı gazlardan birisidir. Öyle ki tek başına CO'nun dünyadaki tüm zehirlenme vakalarının yüzde ellisinden fazlasından sorumlu olduğu belirtilmektedir (Raub et al, 2000) . Karbon monoksitin oksijene göre kandaki hemoglobine bağlanma eğilimi 230 kat daha fazladır (Douglas et al., 1912; Townsend et al., 2002). Bu eğilim yeteneği, karbon monoksite maruz kalınan durumlarda kandaki hemoglobinlerin çok yüksek olasılıkla karboksi-hemoglobin (CoHb) oluşmasına sebebiyet vermekte, bu durum ise maruz kalınan süreye ve karbon monoksit konsantrasyonuna bağlı olarak kronik baş ağrısı ve mide bulantısından daha ağır vakalar olan kalıcı beyin hasarları ve sinir sistemi bozukluklarına ve hatta ölümlere yol açabilmektedir. Dolayısıyla ortamdaki karbon monoksit miktarını bilmek son derece hayati bir durumdur.

1959 yılında, fizikçi Richard Feynman, malzeme ve cihazların moleküler boyutlarda üretilmesi ile ilgili slogan haline gelmiş ünlü Nobel konuşmasında “There is Plenty of Room at the Bottom (aşağıda daha çok yer var)” konuşmasıyla atomik seviyedeki yeni kuvvetlerin, yeni imkanların ve yeni fiziğin önemine ve potansiyel uygulamalarına dikkat çekmiş ve atomaltı teknolojilerin geleceği noktaları yıllar öncesinden öngörmüştür (Feynman, 1960) Günümüzde ise nanoteknoloji dünyasındaki hızlı gelişmelere paralel olarak daha duyarlı, daha düşük maliyetli ve daha düşük güç tüketimli gaz sensörleri üretme çalışmaları da büyük gelişim göstermektedir. Çok yüksek yüzey-hacim oranına sahip, boşluklu yapıdaki nano malzemeler gaz moleküllerini tutma yetenekleri ile gaz algılama uygulamaları için ideal malzemelerdir. Bu yüzden karbon nanotüpler (carbon nanotube-KNT), nanoteller, nanofiberler ve nanoparçacıklar gibi nano malzeme tabanlı gaz sensörü uygulamaları üzerine yoğun çalışmalar devam etmektedir.

Projede kullanılan kaliksaren bileşikleri, mükemmel gaz tutma kabiliyetleri, uzun zaman kararlı yapıda olmaları ve teknolojik olarak uygulanabilir özellikleri sayesinde sensör uygulamaları için çok uygun malzemelerdir. Bir kaliksaren molekülü, art arda 4, 6 ya da 8 benzen halkaları ve

bu halkaların üst kenarlarına bağı kompleks gruplardan oluşur. Kaliksarenlerin kompleks yapıda olması gaz seçiciliğinde temel rol oynar. Tez çalışmasında kullanılan kaliksaren bileşikleri, karbon monoksit daha duyarlı olacak şekilde sentezlenmiştir. Bu kaliksaren molekülleri, KNTleri modifikasyon amaçlı kullanılmıştır. Oluşturulan kompozit malzemenin farklı konsantrasyon oranlarındaki karbon monoksit zehirli gazına karşı gaz tutma kinetikleri araştırılmıştır. Bu çalışmada yöntem olarak, piezoelektrik doğasına sahip silikon dioksit elektrot üzerine kaplanan kompozit ince film, gaz moleküllerini, moleküler seviyede tutarak ağırlığındaki değişimleri frekans kayması olarak ölçmeyi sağlayan yöntem olan Kuartz Kristal Mikrobalans (Quartz Crystal Microbalance-QCM) yöntemi kullanılmıştır. QCM yöntemi, nanogram mertebesindeki algılama hassasiyeti, kolay uygulanabilirliği ve oda şartlarında kararlı çalışabilmesi ile son yıllarda gaz algılama çalışmalarında sıklıkla kullanılmakta olan bir yöntemdir.

Bu çalışmada CO gazına karşı seçici özel kaliksaren moleküllerinin QCM bağlanma kinetikleri ilk defa araştırılmıştır. KNT lerin yüzeyleri bu moleküllerle modifiye edilerek, aktif algılama yüzeyleri artılacak ve gazlara karşı hassasiyeti artırılmıştır.

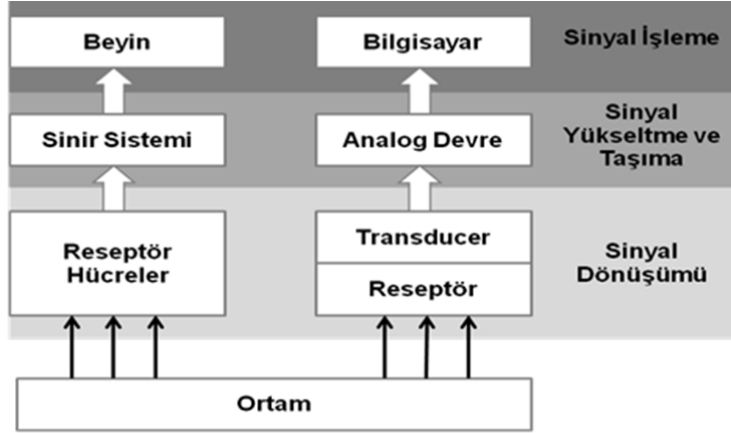
Tez çalışmasının ilk bölümünde temel olarak gaz sensörleri çeşitleri ve ideal gaz sensörlerinde aranan temel özelliklerinden bahsedilmektedir. İkinci kısımda ölçüm metodu olan kuartz kristal mikrobalans, algılayıcı malzemeler olan karbon nanotüp ve kaliksarenler hakkında bilgiler verilmekte ve bu malzemelerin gaz tutma kinetiklerinden bahsedilmektedir. Gereçler ve Yöntemler kısmında ise tez çalışmasının deneysel ekipmanlar tanıtılmakta ve karbon nanotüplerin kaliksaren molekülleri ile modifikasyon süreci ile QCM elektrotlarının hazırlanışı anlatılmaktadır. Son kısımda ise elde edilen veriler sunulmuş ve yorumlanmıştır. İleriki projeler için iyileştirme önerilerine yer verilmiştir.

2. GAZ SENSÖRLERİ

Sensörler fiziksel ya da kimyasal bir nicelikteki değişimleri algılayan ve bu değişimlere sinyal olarak cevap veren cihazlardır. 20. yüzyılın başından günümüze hızla gelişen teknoloji ve akabindeki mikroişlemci devriminin ürünlerinden biri olan ve günlük hayatımızda farkında ya da farkında olmadan birçok alanda kullandığımız sensörler sayesinde makineler, cihazlar ve diğer otomasyon sistemleri daha akıllı, daha verimli ve daha hızlı bir şekilde kontrol edilebilmekte, medikal tanımlama, çevresel görüntüleme, otomotiv ve endüstriyel üretim, savunma sanayi gibi bir çok alanda uygulamaları bulunmaktadır. İnsanın yapay duyu organları olarak tanımlayabileceğimiz sensörler temelinde yaşayan organizmaları taklit eder. Örnek olarak bir ortamda bulunan bir koku, burnumuzda mukoza yapısındaki koku reseptörleri ile hava ortamında teması geçtiğinde reseptör hücreler bu koku molekülleri algılar ve nöron hücrelerine elektrik sinyali olarak iletir. Nöronlar, koku bilgisi taşıyan bu sinyaller beyne taşır ve beyin bu sinyalleri değerlendirip cevap vererek algı mekanizması tamamlanır. Canlı burnu, her ne kadar seçicilik, algılama kapasitesi ve öğrenme yeteneği ile doğadaki bilinen tüm koku ve gaz sensörlerinden üstün olsa da çabuk yorulma, sadece suda veya yağda çözünebilir moleküllerin kokularını algılayabilme gibi zayıf noktaları vardır. Bu zayıf noktaların bulunduğu ortamlardaki kritik ölçümlerde gaz sensörlerinden yararlanılması gerekir.

Gaz sensörleri yine bir canlı duyu organı gibi ortamdaki algılanacak molekülleri bir algılama malzemesi ile algılayıp bir dönüştürücü ile sinyale çevrilir ve bu sinyal, sinyal yükseltici ve taşıyıcı devre (nöron) yardımı ile bir mikroişlemciye (beyin) ulaştırılır. Burada sinyal değerlendirilir ve kullanıcıya bilgi olarak sunulur(Şekil 2.1).

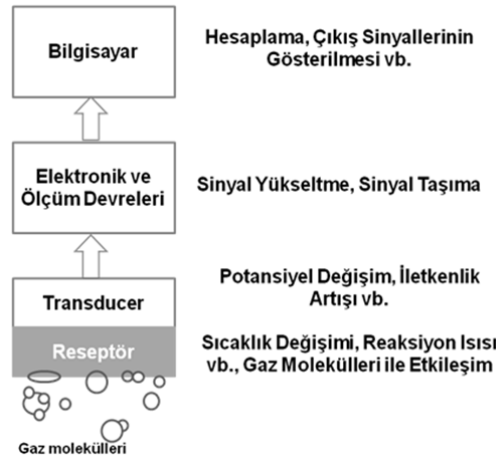
Son yıllarda sensörlerin geliştirilmesi, gelişen teknoloji ve fiziksel, kimyasal, biyolojik algılama ihtiyaçları nedeniyle daha da önem kazanmaktadır.



Şekil 2.1. Canlı organizma ve bir sensörün sinyal işleme sürecinin şematik olarak karşılaştırılması

Bir sensör;

- Ölçülecek madde ile direk kontak halinde olmalı,
- Elektriksel olmayan bilgiyi elektrik sinyaline dönüştürmeli
- Hızlı cevap verebilmeli,
- Kararlı ve sürekliliği olmalı,
- Küçük olmalı,
- Üretilabilir ve ucuz olmalıdır.



Şekil 2.2 Tipik bir kimyasal sensörün temel bileşenleri

Sensör sisteminde reseptör çeşitli kaplama yöntemleri ile organik ya da inorganik hassas malzemelerdir. Reseptör malzemeler dış ortamla temas halinde olan ve analit molekülleri ile etkileşime giren, algılama mekanizmasının başladığı

kısımdır. Reseptör malzeme ortamda bulunan hedef analit ile etkileşime girmesi sonucunda ortaya çıkan fiziksel ve kimyasal değişimler sensör sistemindeki dönüştürücüye (transducer) elektriksel sinyale dönüşmesi için iletilir.

Dönüştürücü, enerjiyi farklı bir formdaki enerji çeşidine dönüştüren cihazlardır. Mesela bir floresan lambada elektrik enerjisi, ışık ve ısı enerjisine dönüşür. Bu enerji tipleri kimyasal ve fiziksel temelli nicel büyüklüklere dayanır. Bu büyüklükler;

- Mekanik
- Termal
- Elektriksel
- Manyetik
- Optik
- Kimyasal

olarak sınıflandırılır. Bu her sınıfa ait büyüklükler Tablo 1.1’de verilmiştir.

Tablo 1.1. Sensör cihazların kullandıkları temel fiziksel ve kimyasal büyüklükler (Fraden, J.,2004).

	Büyüklik
Mekanik	Uzunluk, alan, hacim, hız, ivme, kuvvet, tork, basınç, ses dalga boyu, şiddet vs.
Termal	Sıcaklık, ısı, entropi, ısı akış vs.
Elektriksel	Voltaj, akım, direnç, yük, indüktans, kapasite, dielektrik sabiti, polarizasyon, elektrik alanı, frekans, dipol momentleri vs.
Manyetik	Alan şiddeti, akı yoğunluğu, manyetik moment, manyetik geçirgenlik vs.
Optik	Yoğunluk, faz farkı, dalgaboyu, polarizasyon, yansıtma indeksi vs.
Kimyasal	Konsantrasyon, reaksiyon hızı, pH, oksidasyon/indirgeme potansiyelleri vs.

Biyosensörler, tanımlama aracı olarak biyokimyasal mekanizmaları kullandıkları için genellikle kimyasal sensörlerin özel bir tipi olarak kabul edilir (Hulanicki et al., 1991).

2.1. İdeal bir sensörünün karakteristik özellikleri

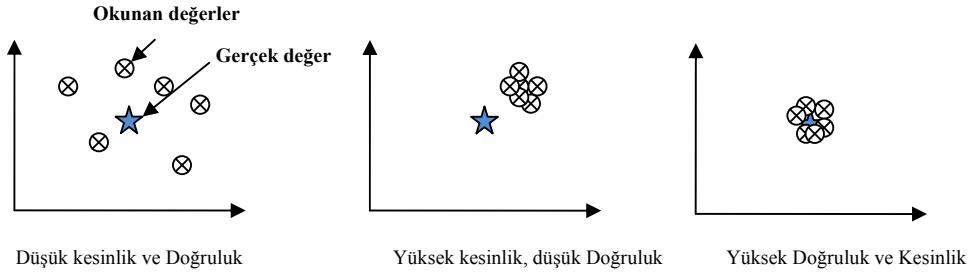
Sensörlerin performansları gerçek değerleri ne kadar doğru verebildikleri ile alakalıdır. Sensörün doğru değeri verebilmesi için aşağıdaki listelenen karakteristik özellikleri sağlaması gerekir:

► Doğruluk (Accuracy):

Ölçülen değer (sensörün okuduğu değer) gerçek değere ne kadar yakın olduğunu belirtir. Örnek olarak oda koşullarında bulunan bir oksijen sensörü gerçek değeri %21 olan odadaki oksijen konsantrasyonunu %21.01 gibi bir değer okuyorsa bu sensörün doğruluk payı oldukça yüksektir.

► Kesinlik (Precision):

Tekrar edilen ölçümler sonucunda sensörün ürettiği verilerin birbiri ile ne kadar örtüşüğünü belirtir.



Şekil 2.3 Sensör doğruluk ve kesinlik karakteristik özellikleri şekilsel ifadesi

► Çözünürlük (Resolution):

Sensörün algılayabileceği en küçük değişim miktarını belirtir. Yüzdeler olarak hesaplanır.

$$R_{max}(\%) = 100 \cdot \frac{\Delta T_{min}}{T_{max} - T_{min}}$$

► Duyarlılık (Sensitivity):

Sensörün ürettiği sinyalin, sensöre etki eden fiziksel ve ya kimyasal değişim miktarına oranı olarak tanımlanır. Örneğin bir oksijen sensörü, bulunduğu ortamdaki oksijen konsantrasyonu 1000 ppm arttığında sensörün çıkış voltajı 1 V artıyorsa, gaz sensörünün duyarlılığı 1mV/ppm'dır.

► Seçicilik(Selectivity):

Sensörün, etki eden farklı kimyasal ve ya fiziksel büyüklükleri ayırt edebilmek için sadece istenilen niceliğe tepki verebilmesi bu sensörün seçici davrandığı anlamına gelir. Örnek olarak bir oksijen sensörü ortamda bulunan diğer gazlara, (CO, CO₂, NO₂ vs) tepki vermeyerek sadece oksijen değişimlerini algılaması sensörün ne kadar seçici olduğunu gösterir.

► Gürültü(noise):

Sensöre etki eden nitelikler değişmediği halde sensör çıkışında okunan değerlerde rastgele değişimler gürültü olarak tanımlanır.

► Tekrarlanabilirlik(Reproducibility):

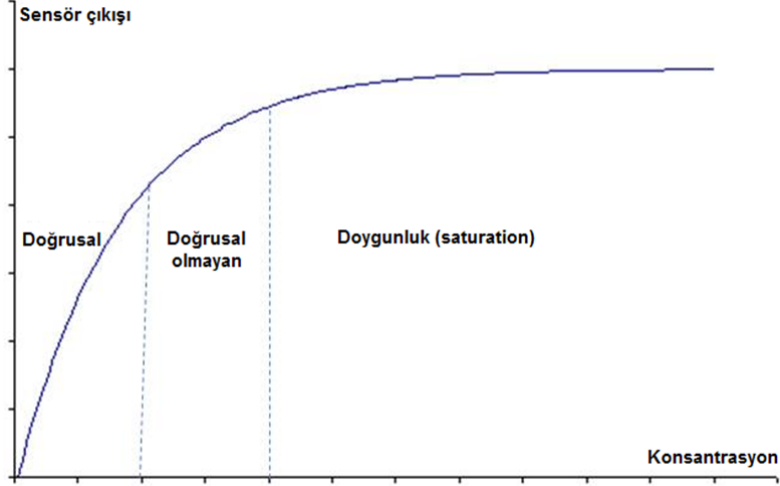
Sensörün aynı şartlarda gerçekleşen farklı zamanlardaki ölçümlerin, aynı çıkış sonuçlarını üretebilmesidir. İdeal durumda hata oranı sıfır olmalıdır.

► Doğrusallık(Linearity):

Nicel olarak, doğrusallık, çıkış sinyali ile gaz konsantrasyonunun ilişkisidir. Mesela 1 volt çıkış gücü 100 ppm ise 5 volt sinyalin 500ppm olması sensörün doğrusalkarakteristik gösterdiğini belirtir. İdeal sensörün çıkış karakteristiği doğrusal bir denklemle ifade edilir. Birçok gaz sensörü belli gaz konsantrasyonlarında doğrusallık gösterir, konsantrasyonve gaza maruz kalma süresi arttıkça çıkış sinyali azalma gösterebilir. Şekil 2.4tipik bir gaz sensörünün konsantrasyona bağlı çıkış sinyali grafiği göstermektedir.

► Doygunluk(Saturation):

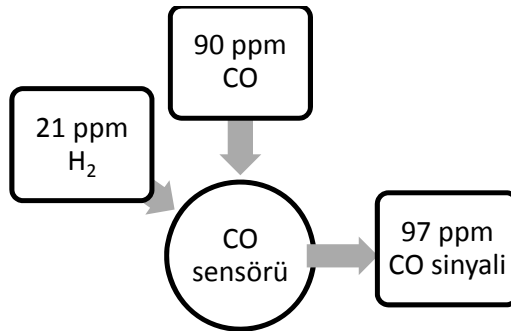
Her sensörün belli bir algılama sınırları vardır. İdeal olarak sensörün çıkışı doğrusal değerler üretmesi beklenirken, reseptör malzemenin doğası gereği bu değerler belli konsantrasyonlardan sonra doğrusal değerler üretemeyebilir. Özellikle yüksek konsantrasyonlara ulaşıldığında sensör doğrusallıktan uzak sabit bir değer vermesi, sensörün doygunluk değerine ulaştığı anlamına gelir (Şekil2.4).



Şekil 2.4. Sensörün ürettiği sinyalin konsantrasyonuna bağlılığı.

► Karışma Oranı(Interference):

Bir gaz sensörü daima hedeflenen gaz moleküllerini algılamaz, ortamdaki diğer gaz molekülleri de ölçüm sonuçlarını etkileyebilir. Bu duruma, karışma (interference) denir. Örneğin, bir CO gaz sensörü, hidrojen moleküllerini 3'e 1 oranda karbon monoksit olarak algılıyorsa, 90ppm CO ve 9 ppm hidrojen gazının bulunduğu bir ortamda, cihaz 21 ppm H₂ gazını 7 ppm CO olarak algılayıp toplamda sensör çıkışında 97 ppm CO gazı sinyalini yollar. Bu durum her sensör ve her gaz molekülü için geçerli olmayabilir. Fakat oran ne kadar büyükse sensörün hata oranı o kadar düşük olur.



Şekil 2.5. Gaz sensörlerinde karışma oranı örneği

► Tepki süresi (Reaction time):

Bu süreler genellikle, belli bir gaz konsantrasyonunu sensörün algılayıp okuması için geçen süre ve temiz bir ortamda sensörün çıkış sinyalinin ilk konumuna ne kadar sürede geri gelebildiğini belirten sürelerdir. Örneğin $T_{80} = 30$ saniye, tam konsantrasyondahedef gaz molekülü olan bir ortamda bulunan gaz sensörünün%80 konsantrasyonu okumak için geçen sürenin 30 saniye olduğunu belirtir.

► Sıfır ve SpanKayma (Zero and Span Shift):

Sıfır kalibrasyonu, sensörün algılayacağı örnekten ve sensörü etkileyebilecek diğer etken parametrelerden arındırılmış bir ortamda, sensör çıkışını sıfıra ayarlamaya denir. Span kalibrasyonla ise ortamda sadece hedef örneğin olduğu durumda sensörünün fazla ölçebileceği değer ayarlanır. Böylece alt ve üst limitler belirlenir, aradaki değerler sensörün karakteristiğine bağlı olarak doğrusal ya da matematiksel fonksiyon olarak ifade edilir. Bu iki kalibrasyon değerleri belli zaman sonra kaymaya başlar, dolayısıyla tekrar kalibre edilmesi gerekir. İyi bir sensör sisteminde bu süreler uzundur.

► Histerisis(Hysterisis):

Sensörün, sıfır seviyesinden, yarı konsantrasyon seviyesine kalibre edilmesine ile tam konsantrasyondan yarı konsantrasyon oranına kalibre edilmesi arasındaki farka histerisis denir. Bir örnek ile açıklanacak olursa; 0-100 ppm arası ölçüm yapabilen bir cihaz, 50 ppm gaza maruz kaldığında 0 dan 50 ppm'e kalibre edildiğinde, cihaz monitöründe 50 okunur. Fakat cihaz 50 ppm gaz ortamında 100 ppm'e kalibre edilirse sensör 55 ppm gibi bir değer gösterebilir ve arada oluşan bu farka histerisis denir. Kızılötesi sensörler histerisis eğilimi göstermezken elektrokimyasal ve katalitik gibi katı hal sensörlerinin çıkış değerleri histerisis gösterir. Sensörün sağlıklı değer verebilmesi konusunda, kalibrasyon aşamasında çok önemli bir parametredir.

2.2. Gaz Sensörü Çeşitleri

Katı hal gaz sensörleri, ortamdaki gazı, algılama malzemesi olarak organik ya da inorganik bileşikler kullanarak, iletkenlik, kapasitans, iş fonksiyonu, kütle,

optik karakteristik ve ya gaz/katı reaksiyon enerjisindeki değişimleri ile hedef gaz moleküllerinin konsantrasyonuna bağlı olarak sinyal üretir. Temel olarak, organik ve ya inorganik (yarı iletken metal oksit) malzemeler, cihazın algılama yüzeyi üzerinde kalın ve ya ince film oluşacak şekilde kaplanarak gaza duyarlı aktif bölge oluşturulur. Sinyal okuma işlemi cihaz üzerindeki elektrotlar, diyot, transistör, yüzey dalga elemanları, kalınlık modu dönüştürücüler ve ya optik düzenekler vasıtasıyla gerçekleşir. Temelinde benzer fiziksel parametreleri ölçmelerine rağmen farklı yapıdaki sensör biçimleri farklı teknolojileri beraberinde getirmiştir.

Katı hal gaz sensörleri, tasarım ve gaz algılamada kullandığı fiziksel değişimlere göre temel olarak aşağıda Tablo 2.2’de listelenen cihaz tiplerinde ticari ve araştırma amaçlı olarak kullanılmaktadır. Bu bölümde, Tablo 2.2’ de özet olarak listelenmiş katı hal gaz sensör tipleri hakkında genel bilgiler verilmiştir.

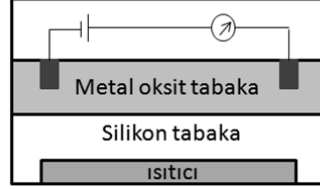
Tablo 2.2. Gaz algılamada kullanılan katı hal sensör tiplerinin dayandığı fiziksel büyüklükler (Capone, S., 2004).

Cihaz Tipi	Fiziksel Değişim
Yarı iletken gaz sensörü	Elektriksel iletkenlik
Alan etkili gaz sensörü: (Diyot, transistör, kapasitör)	İş fonksiyonu (elektriksel polarizasyon)
Piezoelektrik sensörler: (QCM, SAW, mikrokantilever)	Kütle
Optik gaz sensörleri	Optik parametreler: SPR, yansıma, interferometri, emilim, flüoresans, kırılma indeksi, optik yol uzunluğu
Katalitik gaz sensörleri	Isı, sıcaklık
Elektrokimyasal gaz sensörleri	Elektromotor kuvveti, elektrik akımı

2.2.1. Yarı iletken gaz sensörleri

Yarı iletken gaz sensörleri genellikle metal oksit (SnO_2 , TiO_2 , In_2O_3 , WO_3 , NiO vb.) malzeme tabanlı gaz sensörleridir. Isıtılmış oksit altlık yüzeyinde gaz moleküllerinin tutunması prensibine göre çalışır. Gaz moleküllerinin oksit tabaka üzerine tutunması, katalitik indirgenme tepkimesine neden olur ve bu tepkime

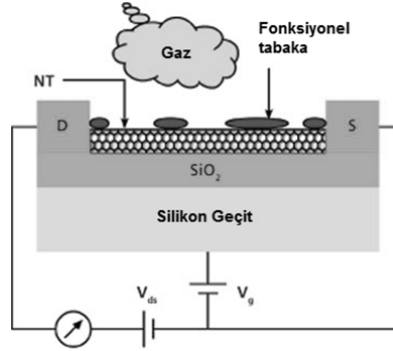
sonucunda oksit malzemenin elektriksel direnci değişir. Değişim miktarı, tepkime hızına dolayısıyla gaz molekülü konsantrasyonuna bağlıdır. Sensor yüzeyi, kullanılan metal oksit malzemeye bağlı olarak, kimyasal tepkimenin aktif olması için belli bir sıcaklığa erişmesi gerekir. Genellikle bu sıcaklık 200-250 °C'dir.



Şekil 2.6. Metal oksit tabanlı yarı iletken gaz sensörü temel bileşenleri.

2.2.2. Alan Etki Transistör (FET) gaz sensörleri

Alan etki transistör (FET) cihazlar, iki terminal arasında akan elektrik akımının üçüncü bir terminale uygulanan voltaj ile kontrol edilebildiği transistör yapısıdır. Dönüştürücü olarak FET cihazlar değişen fiziksel ve kimyasal sinyalleri ölçülebilir elektrik akımına çevirir. Farklı amaçlar için geliştirilmiş birçok farklı FET cihaz bulunmakla beraber gaz sensörü amaçlı kullanımı daha çok Metal Oksit yarıiletken FET (MOSFET) cihazların kullanımı yaygındır.

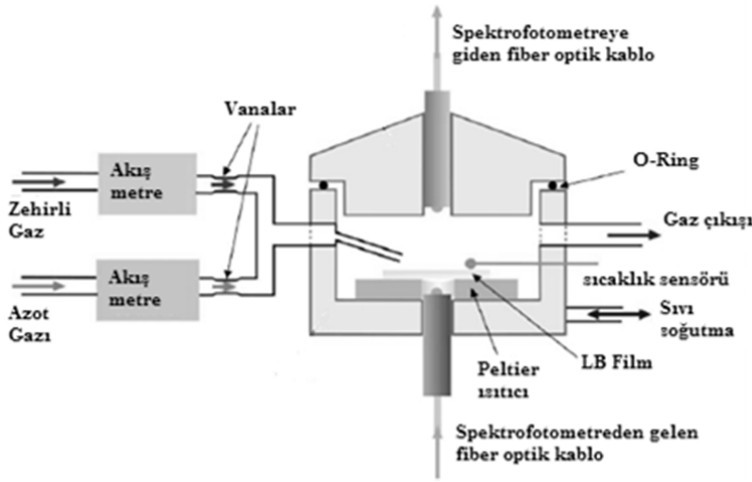


Şekil 2.7. Alan etki transistör (FET) cihazın temel yapısı

En basit yapı olarak MOSFET cihaz, yalıtkan silikon oksit üzerinde geliştirilmiş "drain" "source" ve "gate" ten oluşur. Drain ve Source arasına yerleştirilen algılayıcı malzemenin, gaz ortamın konsantrasyonuna bağlı olarak elektriksel iletkenlik özelliği değişerek ve transistörün I-V karakteristiğine etki eder.

2.2.3. Optik gaz sensörleri

Optik sensörler, kimyasal ve biyolojik niceliklerin hassas ölçümünde büyük rol oynamaktadır. İlk optik kimyasal sensör absorbans spektrumundaki değişimleri ölçme metodunu kullanmaktaydı. Şu an, elipsometri, spektroskopi, interferometri, yüzey plazmon cihazı (surface plasmon resonance, SPR) metodları başta olmak birçok optik metot kimyasal algılama ve biyosensör uygulamalarında kullanılmaktadır. Bu sensörlerde değerler, analit moleküllerin kırılma indeksi, absorbans ve flüoresans özellikleri ölçülerek belirlenir.



Şekil 2.8. NO₂ gaz sensörü çalışması için kullanılan optik düzenek (Richardson et al., 2006)

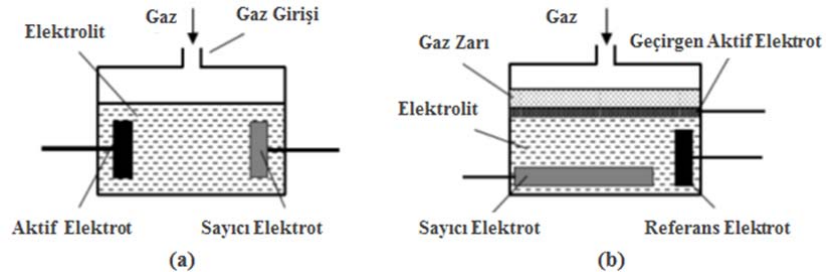
Literatürdeki bir çalışmada, izole edilmiş kapalı teflon içerisinde bulunan kaliksaren filmi üzerine fiber ile belli bir dalga boyunda ışık düşürülmüş ve değişen gaz ortamına bağlı olarak filmin absorbans ve transmittans gibi optik özelliklerinin değişimi gözlenmiştir (Richardson et al., 2006).

2.2.4. Elektrokimyasal gaz sensörleri

Elektrokimyasal gaz sensörleri, hedef gaz moleküllerinin elektrolit ile kimyasal tepkimeye girmesi sonucunda elektrotlar arasında gaz konsantrasyonuna bağlı olarak oluşan elektrik sinyalini ölçme mantığına dayanır. Hidrofobik zarı geçen gaz molekülleri aktif elektrot ile reaksiyona girerek yükseltgenme-

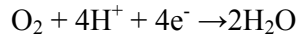
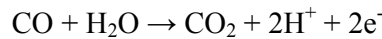
indirgenme mekanizmasını başlatır. Elektrotlara bağlı bir devre üzerinden konsantrasyona bağlı oluşan elektrik sinyalleri işlenir.

Genel bir elektrokimyasal sensör hücresinde iki elektrot bulunur, biri aktif elektrot olarak adlandırılır ve burada kimyasal reaksiyonlar gerçekleşir. Diğer elektrot ise yardımcı elektrot denir. Elektrolit ve elektrotta oluşan elektrokimyasal potansiyel enerjiyi ölçmek için referans elektrot olarak üçüncü bir elektrot bulunabilir. Bu referans elektrot aktif elektrottan kaynaklanan hataları düzeltmek için kullanılır. Aktif elektrot genellikle soy metal ya da platinyum, paladyum, karbon kaplanmış malzemelerden üretilir. Ölçülebilir bir sinyal elde etmek için elektrotlar analit ile daha çok temas halinde olacak yeterince büyük yüzey alanına sahip olmalıdır. Elektrolitik ortam iyonik yükleri taşıyabilmesi gerekir. Sensörün, doğru elektrolit seçimi ile gerçekleşen kimyasal reaksiyonlar sonucunda seçici olarak istenilen analitiğe hassasiyeti sağlanmalıdır. Elektrolit, elektrotlar ve sinyalleri işleyen mikroişlemcinin bulunduğu gaz sensörü sistemine elektrokimyasal hücre denir. Hücre elektrik sinyallerini akım, potansiyel, iletkenlik ve ya kapasitans olarak ölçebilir. Şekil2.8’de örnek bir çalışmaya ait temel bir kimyasal gaz sensörü şematığı verilmiştir.



Şekil 2.9. Basit bir elektrokimyasal gaz sensör hücresinin şematik gösterimi (a) iki, (b) üç elektrotlu tasarım (Ghenadii Korotcenkov, 2010)

Örnek olarak elektrokimyasal bir karbon monoksit gaz sensöründe gerçekleşen oksidasyon indirgeme reaksiyonları:



şeklinde dir.

Basit, seri ve düşük maliyetli üretim ve yüksek gaz seçicilik avantajlarına sahip elektrokimyasal gaz sensörleri günümüzde evde ve endüstride sıklıkla kullanılmaktadır. Bu özellikleri, optik ve kütle gaz sensörlere kıyasla avantajlı yanlarının olmasına rağmen ömürlerinin kısa olması maliyet olarak kullanıcıya bir dezavantaj oluşturmaktadır.

Çalışma biçimlerine göre elektrokimyasal gaz sensörleri potansiyometrik, ampermetrik, ilektenlik olarak sınıflara ayrılmaktadır (Madou and Morrison, 1989)

2.2.5. Katalitik gaz sensörleri

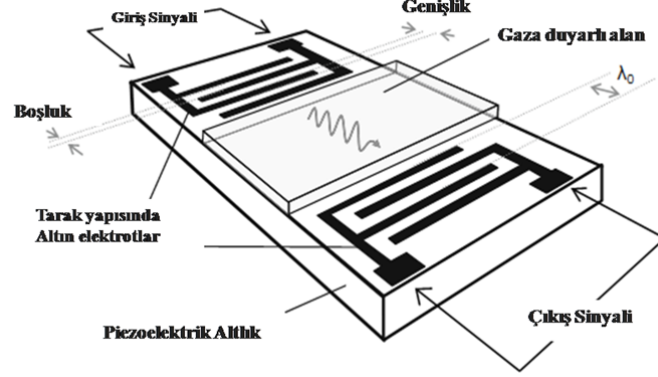
Pelistör olarak da adlandırılan katalitik gaz sensörleri ilk kimyasal gaz sensörü olarak bilinir. Birçok gaz sensörü uygulamalarında yarım asırı aşkındır kullanılmakta olan katalitik gaz sensörleri günümüzde hala aynı temel mantıkta çalışmaktadır. Modern katalitik gaz sensörleri, kullanılan platin tel sayesinde lineer sinyal çıkışı verir. Çalışır durumda pellet adı verilen topaç ve katalist tabaka, bobinden geçen akım ile ısınmaya başlar. Ortamda yanıcı gaz ve ya buhar varsa ısınmış katalist yanmaya benzer bir oksidasyon reaksiyonu başlatır. Aynen yanma reaksiyonu gibi, katalist reaksiyonu ısı yayar ve bu ısı pelet ve bobinin ısınmasına yol açar. Bobinde sıcaklık artışına bağlı olarak değişen direnç değerleri sinyal olarak Wheatstone köprüsü ile kurulmuş devre ile ölçülür. Bu tip gaz sensörleri hidrokarbon kökenli yanıcı gazlara karşı duyarlıdır.

2.2.6. Piezo elektrik gaz sensörleri

Piezoelektrik kristalleri, kuartz kristal mikrobals (QCM), Yüzey Akustik Dalga (SAW) metodu piezoelektrik doğasını kullanan gaz sensörü uygulamaları için kullanılmaktadır. SAW sensörleri CO_x , H_2 , H_2O , NO_x ve uçucu organik gazları algılama uygulamalarında kullanılmaktadır.

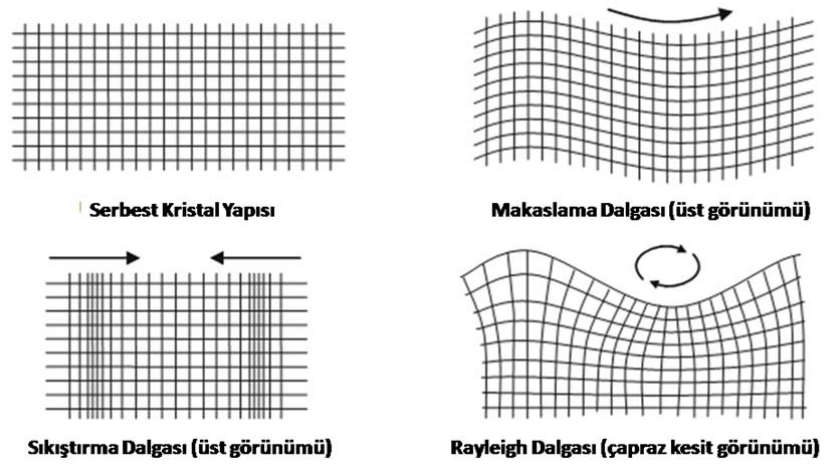
1885 yılında Rayleigh, yüzey akustik dalgaların, hava gibi düşük yoğunluğa sahip ortam ile temas halindeki katı bir yüzey üzerinde ilerleyebileceğini öngörmüştü. Bugün, Rayleigh dalgaları adı da verilen bu mekanik dalgalar, deprem biliminde, yapı statik analizlerinde, telekomünikasyon

ve sinyal işleme uygulamalarında büyük öneme sahiptir. Fakat yüzey akustik dalgaların kimyasal gaz ve biyosensör olarak kullanılması da son yıllarda revaçta olan bir araştırma konusudur.



Şekil 2.10. Bir SAW cihazın şematik gösterimi

En basit SAW sensörü, fotolitografik tekniklerle üretilmiş iki adet taraklı yapıdaki altın elektrot arasında akustik dalgaları iletecek aktarıcı (transmitter) piezoelektrik osilatör bulunur (Şekil 2.10). Akustik mekanik dalgalar malzeme yüzeyi boyunca ilerler ve sensörün analit gaza cevabı, ilerleyen akustik dalganın faz hızındaki kaymalar hesaplanarak belirlenir.



Şekil 2.11. Akustik mod ile titreşim yapan cihazlarda dalga ilerleme biçimleri.

Bu yapı, yüzey alanı üzerinde yüzeye dik eliptik ve yüzeye paralel bileşenlere sahip 2 boyutlu Rayleigh dalgaları üretir. Yüzey-paralel bileşen,

yayılan dalğanın yönüne diktir. Dalga hızı, altlık olarak kullanılan malzemeye ve kristalin kesim açısına bağlıdır. İççe geçmiş taraklı elektrotlara (ITE) ulaşan akustik dalgalar burada elektrik sinyallerine çevrilir.

Kimyasal algılama yönünden bakacak olursak analitik bilgi, ilerleyen dalğanın, aktif algılama alanı üzerinde örnek gaz molekülleri ile etkileşime girmesi ile elde edilir.

Diğer piezoelektrik tabanlı gaz sensörü metodu olan kuartz kristal mikrobals tekniği bölüm 3.1’de ayrıntılı biçimde anlatılmıştır.

3. KURAMSAL TEMELLER

3.1. Piezoelektrik Etki ve Kuartz Kristal Mikrobalans Teorisi

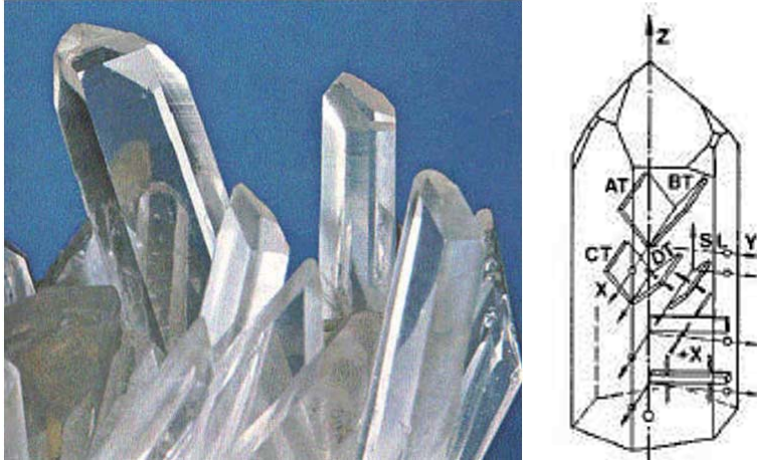
Piezoelektrik etki 18. yüzyıl ortalarından itibaren birçok bilim adamının dikkatini çekmiş olsada ilk kez 1880 yılında Pierre ve Jacques Curie tarafından tam olarak açıklanmıştır. Curie kardeşler, turmalin, kuartz ve Rochelle tuzu olarak da bilinen potasyum sodyum tartrad gibi bazı kristal yapıdaki malzemelerin belli bir yönde gerilme, basınç gibi mekanik etki ile fiziksel olarak bozulmaları sonucu elektrik sinyali ürettiklerini gözlemlemişlerdir. Bu etkiye zıt olarak, ters piezoelektrik etki adı verilen, yine kuartz gibi kristal malzemelere uygulanan elektrik sinyalinin malzemeyi mekanik olarak bozduğunu gösterilmiştir (Lippmann, 1881). Ortaya çıkan bu mekanik bozulma uygulanan elektrik alanının şiddeti ile doğru orantılıdır. Her ne kadar ortaya çıkan piezoelektrik voltajının ve kuvvetinin büyüklüğü çok küçük olsa da bu sinyallerin yükseltilmesi ile denizaltı sonar algılayıcı gibi askeri uygulamalardan günlük hayattaki uygulamalara, çok geniş bir alanda piezoelektrik malzemeleri görebiliriz.

Piezoelektrik malzemeler seramik ve kristal malzemeler olarak iki ana grupta sınıflandırılabilir. Kristal yapılar doğal piezo elektrik etki gösterirken piezoseramik de denilen seramik malzemeler çeşitli bileşiklerin belli süreçlerden geçirilmesi ile yapay piezoelektrik etki gösterirler. Belli başlı piezoseramikler Baryum titanat ($BaTiO_3$) ve kurşun zirkonat titanat (PZT) tir. Dielektrik doğaya sahip baryum titanatın Curie sıcaklığı $120^\circ C$ 'tir. PZT ($Pb[Zr_xTi_{1-x}]O_3$, $0 < x < 1$) ise x değerine bağlı olarak $150-200^\circ C$ arası Curie sıcaklığına sahiptir.

Günümüzde hala birçok sensör uygulamalarının temelini teşkil eden piezoelektrik etkinin bir kütle sensörü olarak kullanılabilme olasılığını ilk kez Sauerbrey ortaya atmıştır. Kristal yüzeye biriktirilen malzemenin kütlesindeki değişimler kristalin rezonans frekansında kaymalara neden olduğunu gösteren Sauerbrey bu frekans kaymasının yüzeye kaplanan malzemenin fiziksel özelliklerinden bağımsız olduğunu ifade etmiştir (Sauerbrey, 1959). Bu kristal üzerindeki kütle değişimi, malzemenin fiziksel özelliklerini bilmemize gerek kalmadan sadece basit bir frekans kayması ölçümü ile gözlenebileceği anlamına gelir. Bu kadar basit fizik temeline dayandığından ve kolay uygulanabilirliği

sayesinde kuartz kristal mikrobalsans yöntemi ince film kaplama, malzeme biriktirme ve kalınlık monitörlerinde ve birçok algıyalayıcı uygulamalarında sıkça kullanılmaktadır.

QCM yöntemi, altın elektrotlu kuartz kristali üzerine kaplanan malzeme tarafından adsorplanan ya da desorplanan moleküllerin kuartz kristalinin doğal titreşim frekansında yarattığı frekans değişiminin incelenmesi esasına dayanır. QCMler 1960'lar ve 70'lerde vakum kaplama sistemlerinde ince film kalınlık görüntüleme amaçlı kullanımı önem kazanmıştır. Çok benzer prensiple, elektrotlar üzerinde bulunan hassas reseptör malzeme ortamdaki gaz moleküllerini adsorplaması temeliyle gaz sensörü olarak da kullanılır (Buck, 2004; Janshoff et al., 2000). Yöntemde osilatör olarak kullanılan kuartz kristali doğada en çok bulunan minerallerden birisidir. Saf haldeki silisyum dioksit (SiO_2) kristallerine kuartz denir. Özgül ağırlığı 2.65 g/cm^3 , erime sıcaklığı $1650 \text{ }^\circ\text{C}$ dir. Silisyum dioksit $573 \text{ }^\circ\text{C}$ ye ısıtıldığında kristal yapısı değişir. Bu geçiş sıcaklığının üstündeki kuartz yapıları beta-kuartz, altındaki yapıları ise alfa-kuartz denir. Rezonatör uygulamaları için sadece alfa-kuartzlar tercih edilir çünkü alfa kuartzlar mekanik ve piezoelektrik özellikler bakımından üstündür.



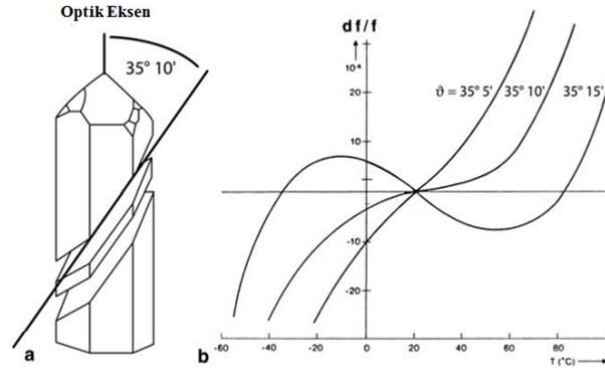
Şekil 3.1. Saf haldeki Kuartz Kristali ve farklı kristal kesimleri

Rezonatör olarak kullanılacak kuartz kristalinin titreşim frekansı üretim aşamasında safkristal yapının kristal kesim açısına bağlıdır. Uygulama ihtiyacına göre seçilen bu kesim açısı kuartzın hangi modda titreşim yaratacağını da belirler. Tipik olarak AT-kesim, BT-kesim, SC-kesim, IT-kesim, FC-kesim kristaller farklı

uygulama amaçları için kullanılmaktadır (Şekil 3.1). AT-kesim kristaller daha çok QCM elektrotlarında kullanılır ve kalınlık makaslama modunda titreşim yapar. AT-kesim kuartz kristali saf haldeki kuartz kristalinin z eksenine 35 derece 5 dakika, 35 derece 10 dakika yada 35 derece 15 dakikalık açı yapacak şekilde kesilir (Şekil 3.2).

Ticari olarak 100 Mhz'e kadar doğal titreşim frekanslarına sahip kristal osilatörler bulunabilir. Gaz sensörü uygulamalarında 5 – 30 MHz aralığında titreşim yapan kristaller tercih edilir. Çünkü yüksek frekanslar daha ince kristal gerektirmekte ve bu durumda da kristal yapı kırılğan olmaktadır.

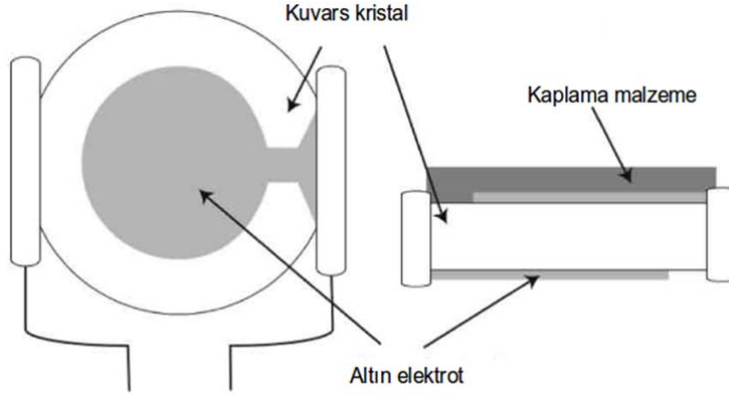
Şekil 3.2(b)'de saf kuartzın kesim açılarının sıcaklığa karşı rezonans frekansındaki değişim grafiği verilmiştir. Birçok uygulama AT-kesim y-z ekseninde $35^{\circ}15'$ açısını kullanır. Çünkü elektronik cihazların ürettikleri ısı ve sonucunda oluşan sıcaklık $50-70^{\circ}\text{C}$ arasındadır ve bu sıcaklık aralığında AT-kesim $35^{\circ}15'$ açılıya sahip kuartz kristali en düşük sıcaklık katsayısına sahiptir. AT-kesim $35^{\circ}10'$ açılıya sahip kuvars kristaller ise daha çok algılama amaçlı uygulamalar için tercih edilmektedir. Bu kesime sahip kuvars kristaller 0 ila 50°C arasında sıcaklık katsayısı sıfıra yakındır.



Şekil 3.2. Kuartz kristalin (a) AT-kesim açısı ve (b) doğal titreşim frekansı, sıcaklık ve kesim açısı bağılıkları (Janata, J., 2009)

Bu özelliklerinden dolayı AT-kesim kuartz kristaller QCM uygulamaları için en uygun seçimdir (Bottom, 1982; Jones et al., 1995). QCM tekniği çoğunlukla temel titreşim frekansı 5 ila 30 MHz arasında değişen disk şeklinde

osilatörler kullanılır. Bu titreşim frekansı f_R , kristalin kalınlığı ile de belirlenir. Şekil 3.3'te bir kuartz kristal elektrotun yüzey ve kesit gösterimi bulunmaktadır.



Şekil 3.3. Kuartz Kristal Mikrobaleans altın elektrot

Belirlenen açıda ve ebatta kesilmiş kuartz kristalin her iki yüzünde oksijen ve reseptör malzeme ile etkileşime girmeyen altın elektrotlar litografik ya da vakum biriktirme yöntemleri ile oluşturulur. Elektrotlar akustik dalgaları uyarma amacıyla kullanılır. Bu elektrotlar üzerine şekilde görüldüğü gibi gaz analit ile etkileşime girecek reseptör kimyasal malzeme, kaplama yöntemlerinden biri ile ince film oluşturacak şekilde kaplanır.

Şekil 3.4'te kuartz kristalinin kesit şematiği görülmektedir. Rezonans durumunda, dalga boyu:

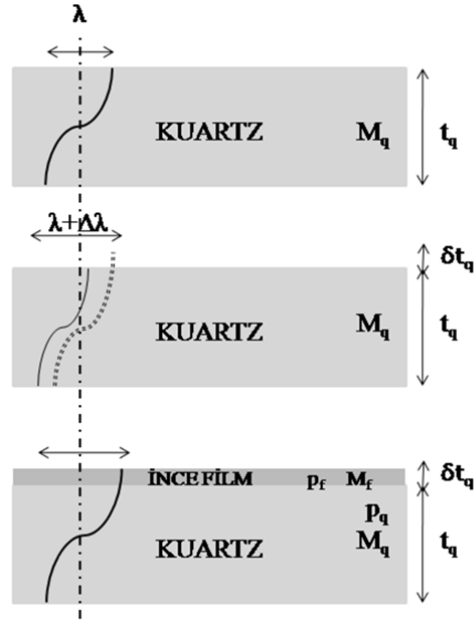
$$\lambda = 2t/n \quad (2.1)$$

ifadesi ile verilir. Burada λ dalgaboyunu, t kalınlığı, n ise titreşim modunu temsil etmektedir. $n=1$ için, frekans (F),

$$F = \frac{v}{\lambda} = \frac{v}{2t} \quad (2.2)$$

şeklinde hesaplanır. Burada v makaslama hızı, F temel rezonans frekansıdır.

Kalınlıktaki çok ufak değişme nedeniyle oluşan rezonans frekansındaki değişme, 2.2 nolu denklemin iki tarafının diferansiyelinin alınmasıyla bulunabilir.



Şekil 3.4. İnce film kaplanmış kuartz kristal elektrotta dalga ilerlemesi (Janata, J., 2009).

Böylece;

$$dF = \frac{-v}{2t^2} dt \quad (2.3)$$

Denklem 2.3'ü denklem 2.3 ile bölersek frekanstaki bağıl değişmeyi buluruz:

$$\frac{dF}{F} = \frac{-dt}{t} \quad (2.4)$$

Böylece Şekil 3.4'te gösterilen kristalin kalınlığındaki bağıl değişim rezonans frekansı düşürmüştür. Denklem 2.5, birim alana kaplanmış malzeme kütlesi M ve birim alandaki kütle değişim miktarı ΔM cinsinden de yazılabilir:

$$\frac{\Delta F}{F} = \frac{-\Delta M}{M} \quad (2.5)$$

Bu türetimde, kütledeki net değişim ΔM , kristal yüzey üzerinde eş olarak dağıldığı varsayılmıştır. Dolayısıyla birim alandaki kütle değişimi ΔM , kristalin yüzeyindeki toplam kütle değişimi $\Delta M_{\text{kristal}}$ ile doğru orantılıdır. Bu makaslama hızının tüm kristal yüzeyi üzerinde aynı davrandığı anlamına gelir. Denklem 2.5

daki M ve ΔM , ince filmin birim alanında biriken malzemenin yoğunluğu ρ_f ve kalınlığı t_f cinsinden yazılırsa rezonans frekansındaki bağıl değişim:

$$\frac{\Delta F}{F} = \frac{-\rho_f t_f}{\rho t} \quad (2.6)$$

olur.

Denklem 2.2 deki rezonans frekansı F , denklem 2.6'de yerine yazılırsa,

$$\frac{\Delta F}{F} = \frac{-\rho_f t_f 2F}{v\rho} \quad (2.7)$$

veya,

$$t_f = -\frac{\Delta F}{2F^2} \frac{v\rho}{\rho_f} \quad (2.8)$$

bulunur.

Buradaki F , ρ ve v değerleri kristalin elektrotun üretiminden kaynaklı sabitlerdir. Bu denklem, yüzeye kaplanan malzemenin yoğunluğu bilindiği takdirde QCM in bir kalınlık monitörü olacağını söylemektedir.

Denklem 2.7'yi kullanarak bir kristal sabiti belirlenebilir,

$$C_q = \frac{2}{v\rho} \quad (2.9)$$

olduğundan frekans kayması ve kütle artışı arasındaki ilişki,

$$\Delta F = -C_q F^2 \Delta M_f \quad (2.10)$$

biçimine yazılır.

Dolayısıyla rezonans frekansındaki değişim,

$$\frac{\Delta F_p}{F} = -C_q F \Delta M_f \quad (2.11)$$

şekline indirgenir.

Denklem 2.11 Sauerbrey denklemi olarak bilinir (Sauerbrey, 1959). Bu denklemin değişik türetimleri ve gösterimleri de mevcuttur fakat özünde kristal üzerinde depolanan malzemenin kütledeki değişim diğer hiçbir fiziksel özelliğine bağlı olmadan sadece ölçülen rezonans frekansı kayması ile saptanabilir. Yani frekanstaki değişim doğrudan kütledeki değişimle ilişkilidir.

$$\Delta f = \frac{-2f_0^2}{A\sqrt{\mu\rho}} \Delta m \quad (2.12)$$

Burada f_0 QCM kristalinin doğal titreşim frekansı, A kuartz kristali üzerindeki altın diskin alanı, μ kuartzın makaslama modülü, ρ ise kristalin yoğunluğunu ifade etmektedir. Tez kapsamında kullanılan QCM sisteminde, f_0 7.995 MHz – 7.950 MHz aralığında, kristal yoğunluğu 2.684 g/cm^3 , makaslama modülü $2.947 \times 10^{11} \text{ g/cm.s}^2$ ve altın elektrot alanı 0.196 cm^2 'dir. Bu veriler 2.12 nolu denklemde yerine yazılırsa, frekans ile kütle arasındaki ilişki

$$\Delta f = -1.15 \times 10^{-5} f_o^2 \Delta m \quad (2.13)$$

olarak hesaplanır. Titreşim frekansı 7.995 MHz olan bir kuartz kristalinin frekansında gözlenen -1 Hz'lik bir frekans değişimi, algılayıcı malzeme ile gaz molekülünün bağ yaptığı ve kristalin ağırlığının 1.34 ng arttığı anlamına gelmektedir. Bu verilere de dayanarak, nano mertebesinde hassasiyetini göz önüne aldığımızda QCM yöntemini mikrobalanstan öte nanobalans olarak adlandırmak çok yanlış bir ifade olmayacaktır.

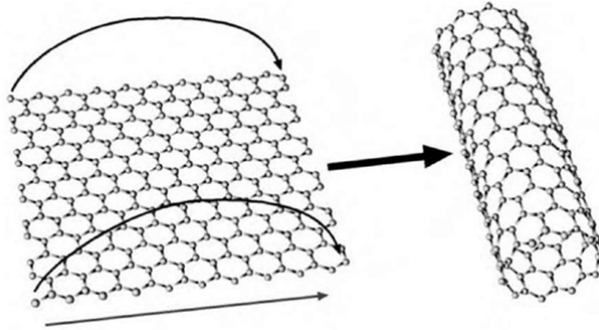
Sauerbrey denklemi sadece elektrot üzerine kaplanmış katı haldeki malzemelerin hava ortamında titreşim özelliklerini incelemek için geliştirilmiştir. 1980 yılına kadar QCM sadece gaz fazdaki uygulamalar için kullanılmaktaydı. 1985 yılında sıvı fazda QCM ölçümleri gerçekleştirilmiş ve QCM elektrotunun tamamen sıvı dolu bir ortamda da kararlı titreşimler yapabileceği gösterilmiştir (Kanazawa et al., 1985). Rezonans frekansındaki değişim sıvının yoğunluk ve viskozitesi ile çarpımıyla orantılı olduğunu belirtilmiştir.

3.2. Karbon nanotüpler

1991 yılında Iijima tarafından ark buharlaştırma tekniği ile keşfedilen karbon nanotüpler kendine has eşsiz özellikleri sayesinde birçok araştırma çalışmasına yön vermiştir (Lijima, 1991). KNTler, diğer grafit, elmas ve fuleren (C_{60}, C_{70}) gibi karbon malzemelerden farklı olarak silindirik tüp şeklinde, nano yapılarıdır.

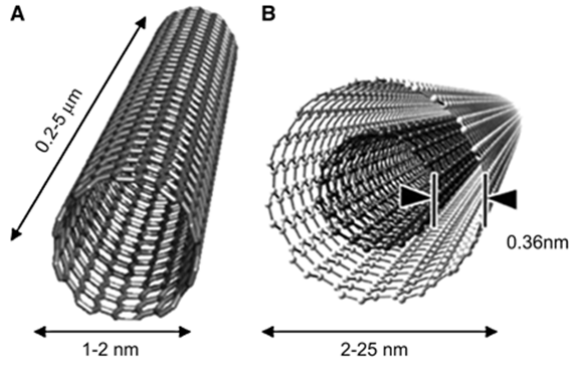
KNT yapılarını, karbon grafit tabakanın iki kenarından sarılarak rulo hale getirilip nano çapta silindirik şekline getirilmesi gibi düşünebiliriz (Şekil 3.5). 1 boyutlu olarak nitelendirebileceğimiz KNTlerin en boy oranı genelde 1000 civarındadır. Sahip olduğu üstün fiziksel ve kimyasal özellikleri ile karbon nanotüpler, nanoteknoloji, elektronik, optik ve daha birçok alanda sıklıkla kullanılmaktadır. Üretim sürecine bağlı olarak KNTler tek duvar (TDKNT) ve çok duvar (ÇDKNT) olmak üzere iki tür olabilmektedir (Bethune et al., 1993; Saito et al., 1995; Salvetat, 1999; Thostenson, 2001) (Şekil 3.6).

TDKNTler uzunluğu 1-100 mikron civarında değişen, tek grafen katmanına sahipken, ÇDKNTler bir birileri ile zayıf Van der Waals kuvvetleri ile bağlı, aynı merkez eksene sahip iki ve ya daha fazla iç içe silindirik grafit katmanlarından oluşur (Reich et al., 2004).



Şekil 3.5. Karbon nanotüpler, düz grafit levhayı uzun kenarlarından rulo gibi sarılması ile oluşan yapılarıdır.

Teorik olarak çapı ortalama 1-2 nanometre civarında olan TDKNTler çok duvarlı KNTlere kıyasla elastik katsayısı daha yüksek olması bu tip yapıdaki karbon nanotüplerin kırılmadan bükülebilir özellikte olmasını sağlamaktadır.

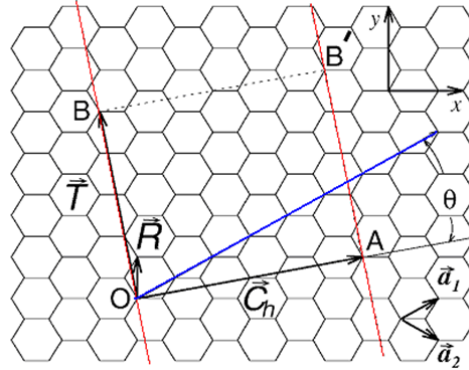


Şekil 3.6. Karbon nanotüp yapıları (A) Tek duvar(TD) ve (B) Çok duvar (ÇD)

Karbon grafit tabaka, karbon atomlarının dizilişlerine göre, karbon nanotüpler 3 farklı kiral yapıda olabilir. Bunlar; koltuk (armchair), zigzag ve kiral (chiral) olarak adlandırılır. Bu yapılar vektörel olarak şöyle ifade edilirler:

$$\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \equiv (n, m) \quad (3.15)$$

Burada \vec{C}_h vektörü kiral vektörü, \vec{a}_1 ve \vec{a}_2 vektörleri bal beteği örgüsüne sahip grafit tabaka üzerinde alınan referans noktasına göre tanımlanmış birim vektörleri ve (n,m) ise konum vektörlerine bağlı indis değerleridir.

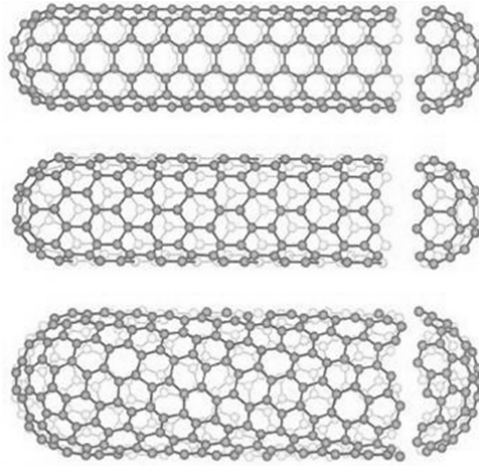


Şekil 3.7. Balbeteği örgüsüne sahip grafit tabakası üzerinde örnek (4,2) indislerine sahip kiral vektörü gösterimi (Dresselhaus et al, 1995)

$$\theta = \text{Sin}^{-1} \left[\frac{\sqrt{3}m}{2(n^2 + nm + m^2)} \right] \text{ ve } d = 0.078\sqrt{(n^2 + nm + m^2)} \quad (3.16)$$

Şekil 3.7’de balbeteği örgüsüne sahip grafit tabakası üzerinde kiral ve birim vektörler gösterilmiştir. Sarmal tüp yapısını oluşturmak için $|OB|$ ve $|OB'|$ eksenini üzerinden kesildiğini varsaydığımız grafit levhasının bir kesim eksenini üzerinde “O” referans noktası ve diğer kesim eksenini üzerinde bir A noktası belirlenir. $|OA|$ ifadesi karbon nanotüpün çevre uzunluğu olarak tanımlanır. \vec{C}_h vektörünün $|OA|$ doğrusu ile yaptığı kiral açısına (θ) bağlı olarak karbon nanotüpün kiral yapısı değişir. Bu kiral açısı $\theta = 0^\circ$ iken zigzag, $\theta = 30^\circ$ iken koltuk (armchair), $0^\circ \leq \theta \leq 30^\circ$ iken ise kiral nanotüp olarak adlandırılırlar (Saito et al., 1995).

KNTler 1991 yılında keşfedildiğinden beri fiziksel ve kimyasal özelliklerini ortaya çıkarmak için birçok araştırma yapılmaktadır. Farklı alanlar ve farklı amaçlar için yapılan her yeni araştırma KNTlerin bilinmeyen farklı özelliklerini ortaya çıkarmaktadır. Bu çalışmalar ile KNTlerin, bilinen tüm malzemelerden üstün ve eşsiz termal, elektriksel ve mekaniksel özelliklere sahip olduğu görülmüştür.



Şekil 3.8. Kesim vektörüne bağlı olarak değişen tek duvar karbon nanotüp yapıları (a) Koltuk (armchair), (b) Zigzag ve (c) Kiral nanotüp

Teorik olarak karbon nanotüplerinin elastik modülüsü ve sertliği, çelikten 10 ila 100 kat daha fazladır. Young modülünü 1.2TPa, sertliğini de 50-200 GPa olarak hesaplamıştır (Qian et al., 2002). KNTlerin kimyasal bağları karbon atomları arasında oluşan sp^2 bağlarıdır. Bu tip bağ yapısı elmasın sp^3 bağ yapısından daha da güçlüdür. Tek duvar karbon nanotüplerinin KNTler aynı

zamanda eşsiz elektriksel özelliklere sahip olmaları ile bilinirler ve KNTler ile ilgili birçok çalışmada elektriksel özelliklerinden faydalanılır. Teorik olarak elektrik akım yoğunluğu 4×10^9 A/cm²'dir ve bir bakır kablodan yaklaşık 1000 kat daha fazla elektrik akımı taşıma kapasitesine sahiptir(Hong and Myung, 2007).

Tablo 3.1. Karbon nanotüplerin mekanik özelliklerinin diğer malzemeler ile karşılaştırılması.

Malzeme	Young Modülü (GPa)	Gerilme Kuvveti(GPa)	Yoğunluk (g/cm ³)
Tek duvar nanotüp	1.054.000	150.000	
Çok duvar nanotüp	1.200.000	150.000	2600
Çelik	208.000	0,40	7.800
Epoksi	3.500	0,005	1.250
Odun	16.000	0.008	0,600

Karbon nanotüplerin iletkenlik özelliklerinin oluşmasında kiral vektörünün (n,m) indisleri belirleyici rol oynamaktadır. Birim vektörler ile iletkenlik özellikleri arasında şu ilişki vardır:

$$\frac{(n - m)}{3} = p \quad (3.16)$$

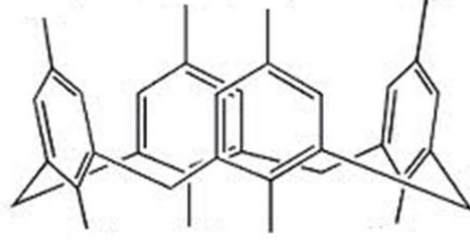
p=0 olduğu durumda karbon nanotüp metalik, p tam sayı olduğunda ise sözde (pseudo) metalik diğer durumlar için yarı iletkenidir. Bu durumda n=m için koltuk (armchair) nanotüp metalik, n≠m ve n-m tam sayı için kiral nanotüp yarımetal ve n≠m, n-m tam sayı olmadığı durumda zigzag nanotüp yarı iletken özellik göstermektedir.

Tablo 3.2. Karbon izomerlerine ait temel fiziksel özellikler (Saito et al., 1995)

	0 Boyut	1 Boyut	2 Boyut	3 Boyut
İzomer	Fulleren (C ₆₀)	Nanotüp	Grafit	Elmas
Yoğunluk (g/cm ³)	1.72	1.2-2.0	2.26	3.515
Elektronik özellik	Yarıiletken	Metal/Yarıiletken	Yarımetal	Yalıtkan
Bağ yapısı	sp ²	sp ² (sp ¹)	sp ²	sp ³
Bağ uzunluğu (Å)	C=C (1.4)	C=C (1.44)	C=C (1.42)	C-C (1.54)

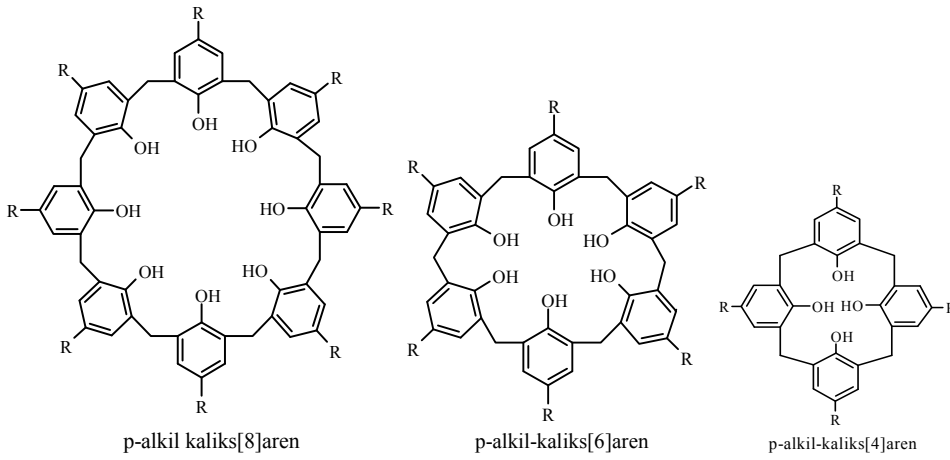
3.3. Kaliksarenler

Kaliks[n]arenler, makrosiklik molekül ailesine üye, benzen halkalarından oluşan oligomer bileşiklerdir. Formadehid ve fenol bileşiklerinin yoğunlaşma reaksiyonunun ürünü olan kaliksaren molekülüleri taç eter ve doğal siklodekstrin yapılarından sonra üçüncü nesil supramoleküler algılayıcılar olarak kabul edilmektedir. Kaliks[n]aren kelimesi yunanca kase anlamına gelen “calix” ve ya “chalice” kelimesi ile kimyada aromatik hidrokarbon yapılarına verilen ad olan “aren” kelimelerinin birleşiminden oluşur. Köşeli parantez içersindeki “n” sayısı kaliksaren molekülündeki benzen halkası sayısı belirtir. Şekil 3.9’da n=4 için kaliks[4]aren molekülünün 3 boyutlu kimyasal yapısı gösterilmiştir. Kaliks[4]arenler, kaliksaren ailesinin en küçük üyesi olarak bilinmektedir.



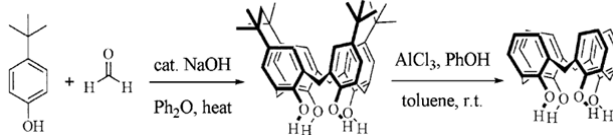
Şekil 3.9. Dört adet benzen halkasından oluşan Kaliks[4]aren molekülünün genel yapısı

Literatürde sıklıkla rastlanan 4, 6, 8 aromatik halkaya sahip kaliksarenlerin 2 boyutlu yapıları Şekil 3.10’da gösterilmiştir.



Şekil 3.10. Farklı aromatik halka sayılarına sahip kaliksaren molekülüleri

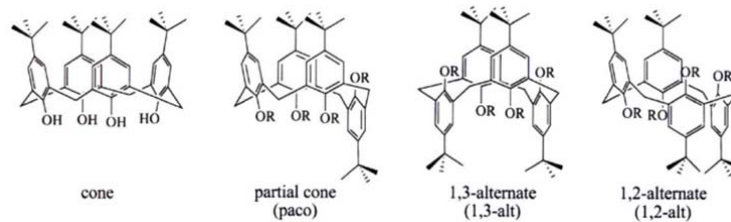
Kaliksaren kimyasının öncüsü olarak kabul edilen, 1905'te organik ve aromatik bileşikler ile ilgili çalışmaları ile Nobel ödülü alan Alman kimyacı Adolph von Baeyer sulu formaldehit ve fenol bileşiklerinin yoğunlaşma tepkimesi sonucunda ilk defa 1872 yılında sert reçinemsî yapılar sentezlemiş fakat dönemin teknik yetersizlikleri nedeniyle karakterizasyonu yapılamamıştır (D. Gutsche, 1983).



Şekil 3.11. p-tert-Butylcalix[4]arene sentez süreci

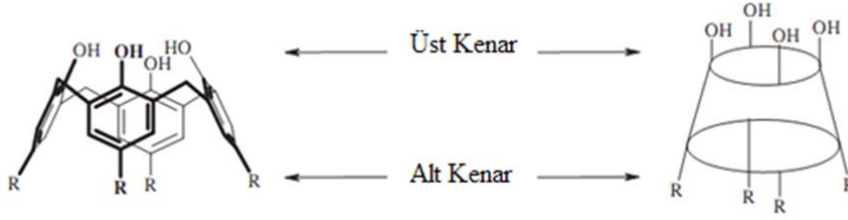
1908 yılında Leo H. Baekeland, bakalit ismini verdiği fenol formaldehit reçinenin sentezini gerçekleştirip ticari patentini almıştır (Gutsche, 1983). Baekeland bu çalışmasıyla birçok akademik çalışmaya da ilham kaynağı olmuştur. 1940lı yılların başında Avusturyalı bilim adamları Alois Zinke ve Erich Ziegler formaldehid ve p-alkil içeren fenol bileşiklerini yoğunlaştırma sürecini kontrollü olarak gerçekleştirerek, 340°C erime noktasına sahip, yüksek molekül ağırlıklı ve düşük çözünürlüğe sahip kristal p-tert-butil fenolü sentezlemiştir (Zinke and Ziegler, 1944). Kaliksaren kimyasında devrim sayılabilecek gelişmeler C. David Gutsche tarafından gerçekleştirilmiştir. Oligomerik bileşikler üzerine yoğunlaşarak, tekrar eden tetramer türevlerini, biyoorganik reaksiyonlar için sentetik enzim mimikler olarak kullanmayı amaçlamıştır (C. D. Gutsche et al., 1986). Halen daha birçok çalışma grubu, kolay üretim süreçleri ve fonksiyonel hale getirilebilme özelliklerinden dolayı kaliksaren sentezi üzerine çalışmaktadır.

Kaliksaren yapıları, fenol halkalar farklı yönlerde komşu fenollere bağlayarak birçok farklı konformasyonda olabilmektedir. (Şekil 3.12)



Şekil 3.12. Dört temel p-tert-Butylcalix[4]arene konformasyon yapıları ve üç boyutlu gösterimleri

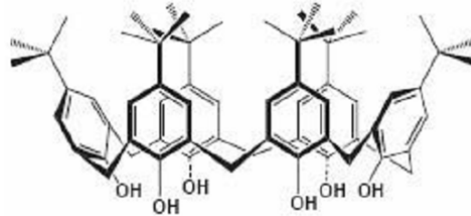
Kaliksarenler, nano boyuttaki organik yapılar, mükemmel sorpsiyon kabiliyetleri, kararlı yapıları sayesinde sensör uygulamaları için çok uygun malzemelerdir. Aromatik halkaların oluşturduğu, ortamdaki iyon ve ya molekülleri hapsedme yeteneğine sahip ortası boşluklu kase şeklindeki yapının alt ve üst kenarları (rim) değişik kompleks gruplar ile fonksiyonel hale getirilebilmektedir.



Şekil 3.13. Kaliks[4]aren moleküllerinin alt ve üst kenarlarının gösterimi

Geniş üst kenar ve dar alt kenara bağlanan değişik fonksiyonel kompleks yapılar kaliksarenin farklı özellikler kazanmasında etkin rol oynamaktadır. Üst kenara bağlanan kompleks yapılar kaliksarenin sensör uygulamalarında seçicilik özelliğinin belirlenmesinde görev alarak belli bir moleküle ya da iyonla etkileşime girmesi sağlanırken alt kenarlara bağlanan kompleks yapılar genellikle kaliksaren moleküllerinin fiziksel özelliklerinin belirlenmesinde görev almaktadır. Seçici ve duyarlılık özellikleriyle kaliksarenler zeolit benzeri davranışına sahip nanometre boyutlarında organik sensörler olarak nitelendirilmektedir.

Örneğin, p-tert-butil kaliksaren molekülünün alt kenarına polar hidroksil (-OH) grupları bağlyken üst kenarda polar olmayan hidrofobik gruplar bulunmaktadır. (Şekil 3.14)



Şekil 3.14. Hidroksil gruplar ile fonksiyonelleştirilmiş p-tert-butil kaliks[6]aren yapısı

p-tert butil kaliksaren molekülünün alt kenar hidroksil grupları uzaysal olarak boşluğa doğru eğilidir. Bu sayede ortamda bulunan iyonları ve gaz moleküllerini boşluk yapıda hapsedebilir. Bu yüzden p-tert butil kaliksarenin alt kenarı, sensör uygulamalarında büyük öneme sahiptir. Kaliksarenlerin belli bir moleküle ya da iyonla karşı seçicilik özelliği, alt kenar hidroksil gruplarını, amin (Ferguson et al., 1987), ester (Y.-S. Zheng et al., 2004), amid (Geraldine et al. 1992; A. Arduini et al., 1986; Arnaud-neu et al., 1989) , eter (Yan-Song Zheng and Chun Zhang, 2004; Quintard et al., 2007) , alkol (Chang et al., 1987; Arturo Arduini et al., 1988; Yilmaz et al., 2007)}, karboksilik asit (Bocchi et al., 1982), taç eter Arnaud-Neu et al. 2009) gibi çeşitli kompleks kimyasal gruplar ile fonksiyonelleştirilerek geliştirilebilmektedir.

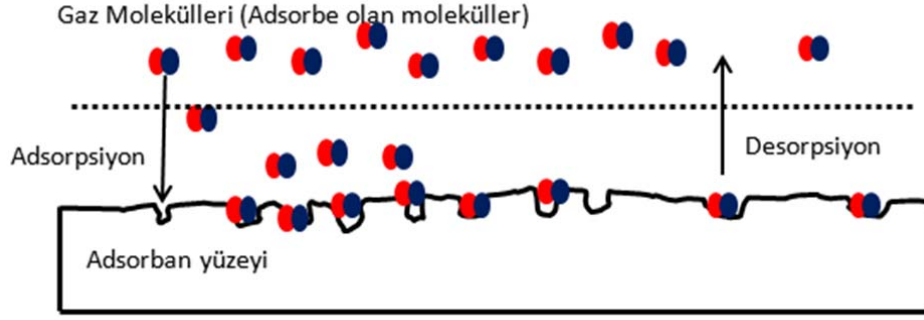
3.4. Gaz Tutma-Bırakma Mekanizmaları

Katı bir yüzey ile gaz veya sıvı molekülleri temas halinde iken bazı gaz/sıvı molekülleri katı yüzeyindeki moleküller tarafından emilir. Bu emilme olayına tutulma (adsorpsiyon) denir. Gaz/sıvı moleküllerinin adsorpsiyon olayı ile katı yüzeyde oluşturdukları yapıya tutulan (adsorbate), katı yüzeye ise tutucu (adsorbent) denir. Bu olayın tersi de mümkündür. Tersisi durumunda yani adsorplanmış gaz/sıvı moleküllerinin adsorbate yüzeyden bırakılmasına desorpsiyon denir. Adsorpsiyon ve desorpsiyon olaylarının tümüne ise sorpsiyon mekanizmaları adı verilir.

Adsorpsiyon, Van der Waals etkileşimi sonucunda fiziksel adsorpsiyon (fizisorpsiyon) olarak veya kimyasal süreç sonucunda kimyasal sorpsiyon (kemisorpsiyon) olarak gerçekleşebilir. Van der Waals etkileşimi zayıf etkileşimdir – 10 ila 100 meV - ve moleküller arasındaki çekici itici kuvvetleri açıklar. Van der Waals çekici kuvvet, iki etkileşim haldeki atomun yük dalgalanmalarından doğar. Doğadaki her atom ve moleküller hatta soygazlar bile van der Waals etkileşimleri sonucu zayıf kuvvet ve kısa menzil çekimi gösterir. Fiziksel adsorpsiyon süreci zayıf kuvvetlerden dolayı gerçekleştiğinden adsorbate malzeme üzerinde tutulmuş moleküller kolayca kopabilir.

Fiziksel adsorpsiyon, kimyasal adsorpsiyona göre çok daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşir. Fiziksel adsorpsiyonun bağlama enerjisi 10 – 100 meV

iken kimyasal adsorpsiyonun 1-10 eV civarındadır. Kimyasal sorpsiyon sadece belli koşullarda ve belli gaz-katı/sıvı etkileşimlerinde gerçekleşirken fiziksel adsorpsiyon ise her ortamda gerçekleşebilir, sürecin başlaması için belli bir aktivasyon enerjisine ihtiyaç yoktur. Kimyasal adsorpsiyon kuvvetli bağlar ile olduğundan tersinir değildir.



Şekil 3.15. Adsorpsiyon ve desorpsiyon kinetiklerinin şematik gösterimi.

3.5. Gaz Tutma-Bırakma Kinetikleri Literatür Özetleri

Gaz algılama sistemleri, günlük hayatta ortam gaz kontrolü, endüstride sağlık ve güvenlik önlemleri, çevresel görüntüleme ve üretim süreci kontrollerinde sıklıkla kullanılmaktadır. Metal oksit tabanlı gaz sensörleri (SnO_2 , WO_2 , TiO_2 vb.) düşük maliyetli yapılarının getirdiği avantaj ile yıllardır kullanılmaktadır. Fakat seçicilik, hassasiyet ve kararlılık özellikleri limitli oldukları için günümüz teknolojisinin getirdiği ihtiyaçlarını karşılayamayabilmektedir. Çok yüksek yüzey alanına sahip nanoteknoloji tabanlı gaz sensörleri, ortamda bulunan çok düşük konsantrasyonlardaki gaz moleküllerini algılayabilecek hassasiyete sahip olduklarından dolayı son yıllarda karbon nanotüp, çinko oksit, nanoçubuklar ve paladyum nanoparçacıkları gibi malzemeler ile gaz sensörü çalışmaları yapılmış ve yapılmaktadır. Ebatlar küçüldükçe, bildiğimiz klasik fizik kuralları geçerliliğini yitirmekte ve kuantum mekaniksel kurallar dahilinde malzemeler yeni elektriksel, mekanik, kimyasal ve optik özellikler kazanabilmektedir. Dolayısıyla nanoteknoloji bizlere fonksiyonel ve akıllı malzemeler, cihazlar ve sistemler üretme imkanı sağlamaktadır. Nano teknolojik sensörler, alışlagelmiş sensörlere kıyasla önemli avantajlar sağlamaktadır. Bir gaz sensörü tasarımında nanoteknolojinin bizlere sunduğu en

büyük avantaj daha fazla yüzey alanı sağlamasıdır. Söz gelimi 1 gram karbon nanotüp yaklaşık 3000 m² yüzey alanına sahiptir.

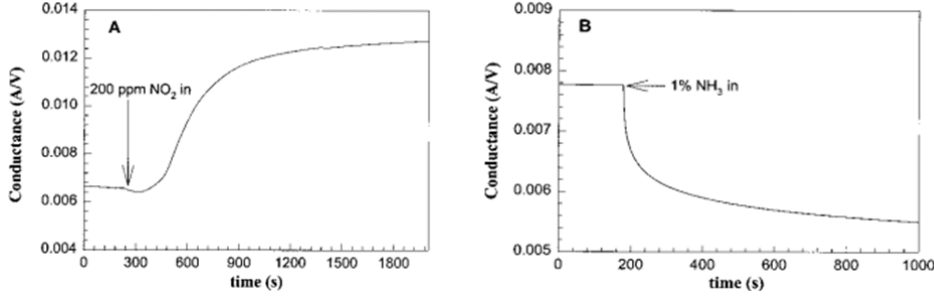


Şekil 3.16. Aynı analitiğin nanoyapıdaki (solda) ve daha büyük yapıdaki (sağda) yüzeylere olan etkileri (Kalantar-zadeh, K.,and Fry, B., 2008).

Karbon nanotüplerin, oda koşullarında gaz ve uçucu organik gaz moleküllerini yüksek algılama özelliği ve küçük boyutlarıyla son yıllarda nano boyutta kimyasal sensör olarak kullanımı oldukça ilgi çeken bir konudur. Yapılan KNT kimyasal sensör çalışmalarında alan etkili transistör tabanlı sensör cihazların kullanımı daha yaygın olmakla birlikte QCM uygulamaları da bulunmaktadır. FET cihazda silikon altlık üzerine bulunan silikon dioksit malzemesi, üzerindeki elektrotlar arasına tek ya da ağ yapısı olarak film kaplama metotları ile karbon nanotüp yerleştirilir. Elektrotlar arasında bulunan nanotüp, fiziksel ve kimyasal değişimleri algılama alanıdır. Ortamdaki değişen gaz konsantrasyonuna bağlı olarak aktif alanda bulunan nanotüpün iletkenlik özelliklerindeki değişiklikler izlenir.

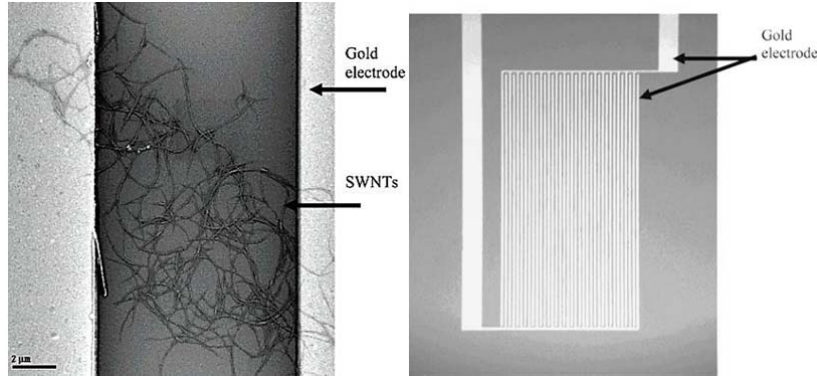
DeneySEL ve teorik çalışmalar KNTlerin gaz moleküllerini yüksek oranda tutma özellikleri sayesinde kimyasal sensör olarak kullanılabilceğini göstermiştir. Moleküler dinamik simülasyonları, KNT yapılarına bağlanan bazı polimer ve organik yapılar, gaz moleküllerini Van der Waals kuvvetleri ile adsorplayabildiğini görülmüştür.

2000 yılında NO₂ ve NH₃ gazına tepki veren karbon nanotüp tabanlı FET gaz sensörü geliştirilmiş, kullanılan tek adet yarı iletken TDKNT, FET yapıda geçit (*gate*) görevi görmüş ve değişen gaz ortamlarında elektriksel özellikleri değiştiği gözlemlenmiştir. (Şekil 3.17) (Kong et al. 2000)



Şekil 3.17. KNT tabanlı FET cihazın, değişen (a)NO₂ (b)NH₃ konsantrasyonlarına karşı gösterdiği iletkenlik değişimleri (Kong et al 2000)

Bir başka çalışmada, iç içe geçmiş taraklı yapıdaki altın elektrotlar üzerini TDKNT ile kaplayarak organik uçucu gazları ve NO₂ gazını oda koşullarında algılayabilecek bir gaz sensörü geliştirilmiştir (Li et al., 2003). Üretilen sensör 44ppb seviyesindeki NO₂ gazını algılayabilecek hassasiyette olmasına rağmen 10 saat civarındaki geri dönüş süreleri yine sensör için bir dezavantaj oluşturmuştur. NO₂ ile TDKNT lerin arasında oluşan yüksek bağ enerjisi ancak UV ışık altında kırılabilmiş ancak böylece 10 dakika gibi çok daha kısa geri dönüş sürelerine ulaşılabilmektedir. UV ışık uygulaması TDKNT ile NO₂ arasındaki desorpsiyon bariyer enerjisini düşürerek NO₂ geri bırakma sürecini kolaylaştırmıştır.



Şekil 3.18. (solda) İki altın elektrot arasındaki karbon nanotüplerin SEM resimleri (sağda) İç içe geçmiş taraklı yapıdaki altın elektrot (Li ve ark, 2003)

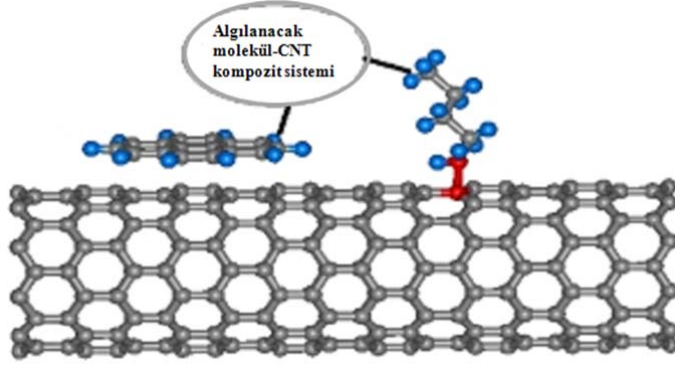
Bir diğer çalışmada, oda sıcaklığında TDKNTleri NH₃ gazına maruz bırakarak TDKNTlerin çok düşük konsantrasyondaki (5ppm) NH₃ gazına olan hassasiyetini incelenmiştir (Quang et al., 2006) . Nanotüplerin gaza olan tepki

sürelerini 10 dakika olarak ölçülmüştür. TDKNTler NH_3 gazına maruz bırakıldığında elektronlar NH_3 moleküllerinden nanotüp yapıya geçmekte, nanotübün değerlik bandında *hole* ler azalarak Fermi seviyesi ile valence seviyesi arasındaki enerji uzaklığı azalmaktadır. Bu durum TDKNTnin yüzeyinde yük uzayı bölgesi yaratarak elektriksel direnci düşürmektedir. 40 ppm seviyesinde doyumluğa ulaşan sensör, nanotüpler ve NH_3 arasında oluşan bağ enerjileri 80°C sıcaklık altında N_2 gazı ile koparılarak tamamen ilk durumuna getirilmiştir.

Çok duvarlı karbon nanotüp yapılarının, nem sensörü olarak kullanıldığı çalışmada nanotüpler, nitrik asit solüsyonu ile yıkadıktan sonra uzun yapıda olanları kırmak için öğütme ve hidrojen plazma yöntemleri uygulanmıştır. (Z Zhu et al., 2005). Uzun tüplerin kırılması ile daha çok açık uç dolayısı ile daha fazla gaz molekülü hapsetme ve sonucunda çok daha fazla algılama hassasiyeti elde etmek amaçlanmıştır. Döndürme ile kaplama tekniği ile 25 MHz kuartz kristaline kaplanan farklı süreçlere sahip nanotüplerin nem ortamındaki adsorpsiyon kinetikleri incelenmiş, hidrojen plazma ve öğütme yöntemleri ile kırılan daha fazla açık uca sahip nanotüplerin işlem görmemiş tüp yapılarına göre çok daha fazla nem molekülü tuttuğu görülmüştür.

Simülasyon çalışmaları karbon monoksit ile TDKNT sisteminin bağ yapmadığını göstermektedir (Kong et al, 2000).KNTlerin polimerler ile kompozit bileşikler yapabilme özelliği sayesinde bazı gazlara karşı seçici özellikler kazanabilmesi olasıdır. Şekil 3.19'da bu amaçla kimyasal sentez süreçleri sonucunda oluşturulabilecek molekül-KNT kompozit sisteminin temsili resmi gösterilmektedir.

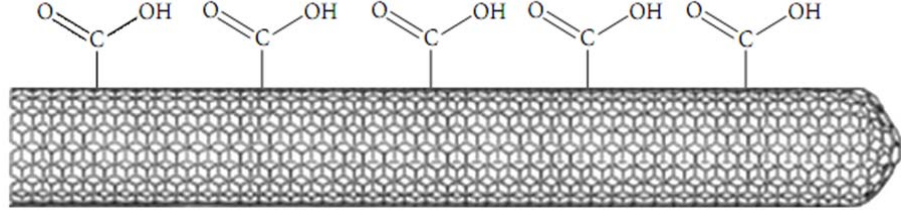
Teorik ve deneysel çalışmalar karbon monoksit moleküllerinin saf (bare) haldeki TDKNT yapıları ile herhangi bir bağ yapmadığını ortaya koymaktadır (B. Delley, 2003; Shu Peng and Kyeongjae Cho, 2000). Fakat, hidroksil grupları ile kimyasal süreçler sonucunda elde edilmiş fonksiyonel nanotüplerin, karbon monoksit moleküllerini tutabileceğini öngörmüştür.(Matranga and Bockrath, 2005)



Şekil 3.19. Polimer ile fonksiyonelleştirilmiş Polimer-KNT kompozit sistemi.

Karbon nanotüpler, gaz sensörü uygulamalarında hedef analit molekülleri algılamada hassasiyeti ve seçicilik özelliklerini arttırma amaçlı, belli organik yada inorganik gruplar ile fonksiyonelleştirme süreçlerine ihtiyaç duyabilir. Bu fonksiyonelleştirme süreçleri ile nanotüpler farklı kimyasal özellikler kazanabilmekte ve ayrıca sıvı içerisinde çözülme problemi aşılabilmektedir.

Örnek olarak hidrojen gazının saf haldeki karbon nanotüplere ilgisi neredeyse yok olduğu raporlanmış (Kong et al., 2001) fakat karbon nanotüpler, Pt ve Pd ile fonksiyonelleştirildiklerinde hidrojen gazına çok yüksek duyarlılık gösterdiği görülmüştür (Dag ve ark., 2005; Ramaprabhu and Kumar, 2006; Sippel-Oakley et al., 2005). Sin ve grubu kimyasal olarak fonksiyonelleştirilmiş ÇDKNT(f-KNTler)'in alkol türevi gazlara karşı elektriksel cevaplarını incelemiştir. KNTleri fonksiyonel hale getirmek için 3:1 oranında sülfirik asit ve nitrik asit karışımında farklı zaman aralıkları ile ultrasonik karıştırma metodu ile ÇDKNTlerin grafen duvarlarına Şekil 3.20' de olduğu gibi -COOH grubu kovalent bağ yapabilmektedir. Karbon nanotüpün dış duvarına bağlanan polar yapıdaki -COOH grupları sayesinde karbon nanotüpün gaz moleküllerine karşı adsorpsiyon yeteneğinin artacağına ve daha güçlü tepkiler vereceği öngörülmektedir. Bunun sebebi polar -COOH grupları ile gaz molekülleri arasında oluşabilecek dipol – dipol (hidrojen bağı) etkileşimleridir. Bu zayıf etkileşim sayesinde KNTlerin adsorpsiyon ve desorpsiyon yeteneklerinin artması beklenmektedir.



Şekil 3.20. Karboksilik asit grupları ile dış yan yüzeyden fonksiyonelleştirilmiş karbon nanotüp

NT tabanlı gaz sensörü çalışmalarının birçoğunda, karboksilik asit (-COOH) gruplarının KNT lerin açık uçlarına ya da grafit çeperlerine bağlanarak gaz moleküllerini algılama özellikleri araştırılmıştır. Literatürde, -COOH gruplarını grafit çeperlere bağlayarak SAW sensörü çalışması bulunmaktadır (Hsu et al. 2008). Bu çalışmada ÇDKNT-COOH/poly(n,n-dimetylaminopropylsisesquioxane) malzemesinin etanol buharına tepkisi gözlemlenmiştir. Bir diğer çalışmada ise -COOH yapıları ile yaptıkları çalışmada NO gazı moleküllerinin TDKNT ve ÇDKNT yapılarının iletkenliklerini sırasıyla %12 ve %40 oranlarında değiştirdiğini incelenmiştir (Mäklin et al. 2007). Fakat bu çalışmada değişen bu iletkenlik oranları NO konsantrasyonundan bağımsız olduğu gözlemlenmiştir.

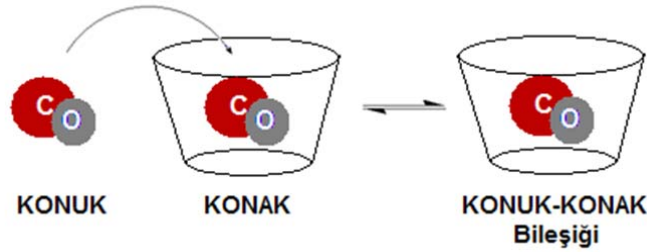
Projede kullanılan kaliksaren yapıları mükemmel sorpsiyon kabiliyetleri, uzun zaman kararlı yapıda olmaları ve teknolojik olarak uygulanabilir özellikleri sayesinde sensör uygulamaları için çok uygun malzemelerdir. Literatürde daha çok farklı fonksiyonel yapılarda kaliksarenlerin sentezi ile ilgili çalışmalar bulunsada son yıllarda kaliksarenlerin konuk-konak kimyasına dayanan gaz ve iyon sensörü olarak kullanıma ilginin artmasıyla uygulamaya yönelik çalışmaların sayısı da yükselme göstermektedir. Sensör uygulamalarında genellikle ISFET, ISE, Optik dönüştürücü (transducer) ve QCM yöntemleri kullanılmaktadır.

Kaliksarenler, taç eter ve siklodektrinler ile beraber supramoleküler konak (Host) grubuna dahildir. Supramoleküler kimya, moleküller arasında oluşan ve zayıf kuvvetler olarak bilinen hidrojen bağlarını, dipol - dipol, iyon - dipol etkileşimlerini ve Van der Waals kuvvetlerini inceler. Supramoleküler kimya etkileşime giren moleküllerin büyüklüğüne bağlı olarak Konuk-Konak (Host-Guest) kimyası, moleküler topoloji ve moleküler birleşme olarak sınıflandırılmaktadır.

Kimyasal sensör olarak kullanmak için kaliksarenlerin sadece belli bir cins moleküle karşı hassasiyeti ve seçiciliği olması gerekir. Bu özgünlük moleküler tanıma prensipleri ve konuk konak etkileşimleri ile gerçekleştirilebilmektedir. Bu amaçla dizayn edilen konak moleküller aşağıdaki özellikleri taşıması gerekir:

- Konak moleküller, elektrostatik zayıf kuvvetlerle algılanacak moleküllere bağlanacak kimyaya sahip kompleks yapılarla fonksiyonelleştirilmelidir.
- Konak molekül, algılanacak molekül ya da iyonun büyüklüğü ile uyumlu moleküler boşluğa sahip olmalıdır.
- Konuk ve konak moleküller bağ yaptıklarında ölçülebilecek fiziksel ve ya kimyasal büyüklükler üretmelidir.

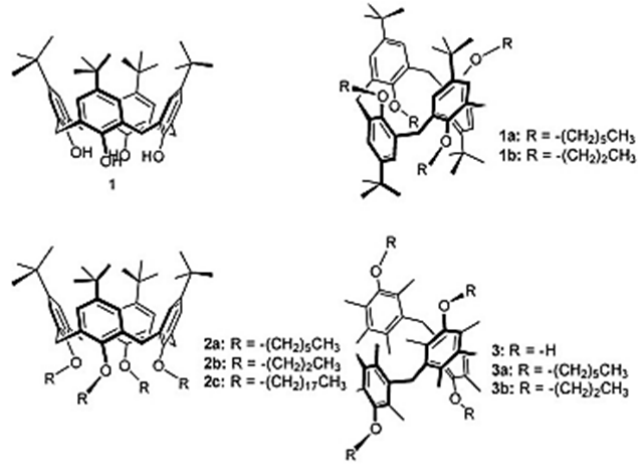
Konuk-Konak kimyası genellikle küçük supramoleküler ya da iyonlar için geçerlidir. Konuk-Konak kimyası, en basit olarak, organik konuk molekülün ya da iyonun, daha büyük yapıdaki makrosiklik konak molekülün orta boşluğuna kovalent olmayan zayıf bağlarla yerleşmesi olarak açıklanabilir. Bu basit açıklama Şekil 3.21 ile tasvir edilmiştir.



Şekil 3.21. Supramoleküler sistemlerde Konuk-Konak ilişkisi.

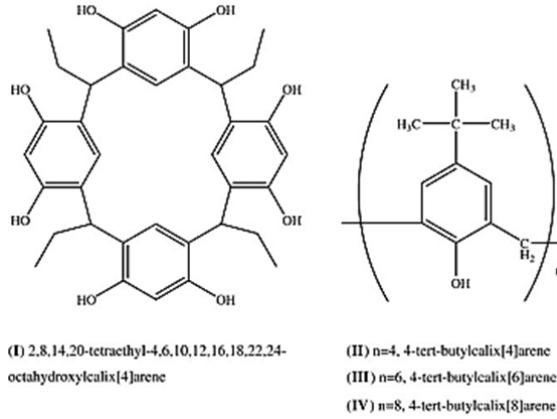
Kaliksarenler, konak molekülleri olarak uygulanabilirliği sayesinde sensör uygulamalarında sıklıkla kullanılmaktadır.

Kimyasal yapısı Şekil 3.22'de gösterilen kaliksarenlerin kullanıldığı çalışmada kaliksarenler çeşitli konformasyonlarda alkilenerek NO₂ sensörü olarak kullanılmıştır (Dasgupta et al., 2009).



Şekil 3.22. NO₂ sensörü olarak kullanılmak üzere çeşitli konformasyonlarda alkillenerek sentezlenen kaliksarenlerin kimyasal yapısı (Dasgupta et al, 2009)

Başka bir çalışmada ise piezoelektrik ile yirmi iki organik gaz için karakteristik frekans yanıtı veren ve kimyasal yapıları Şekil 3.23'te gösterilen dört kaliksaren bileşikleriyle kaplanmış akustik dalga sensörleri araştırılmıştır. Bu mekanizmanın organik gazların metil grupları ile kaliksaren bileşiğinin fenil halkası arasındaki etkileşimle C-H... π oluştuğunu belirtmiştir (Cao et al, 2001).



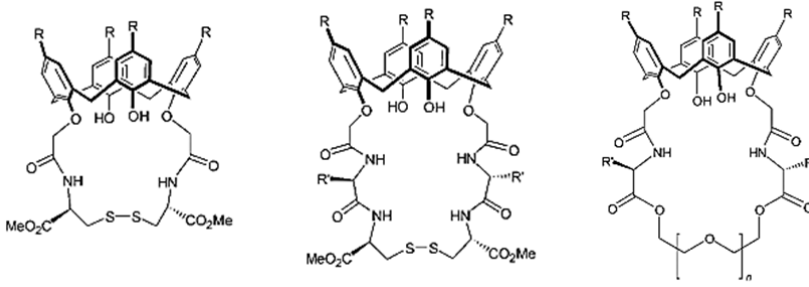
Şekil 3.23. Akustik dalga sensörü olarak kullanılmak üzere sentezlenen dört farklı kaliksarenin kimyasal yapısı (Cao et al.,2001)

Diğer bir çalışmada ise, sensör elementlerini tert-butil-kaliks[4]aren ve tert-butil-kaliks[6]aren molekülleri ile fonksiyonlandırdıktan sonra bir dielektrik altlık üstünde tekrarsız altın filmlerinin iletken modülasyonuna dayanan kimyasal gaz sensör serilerinin dizaynı ve üretimi gerçekleştirilerek ölçüm performansı incelenmiştir (Filenko et al., 2005; Vitaly I Kalchenko et al., 2002) Bu kaliksaren

yapılarının su ve metanol, etanol gibi alkol türevlerine olan tepkilerini elektriksel olarak ölçülmüştür.

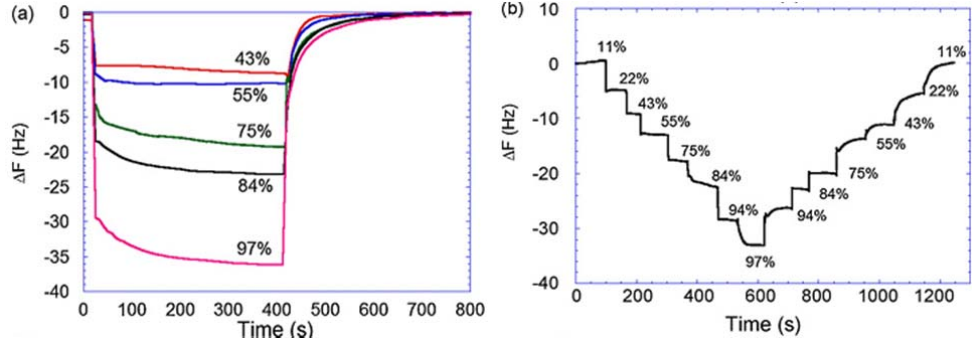
Literatürdeki bir diğer çalışmada ise $C(CH_3)_3$ ve CH_2CO_2 gruplarıyla fonksiyonelleştirilmiş kaliks[8]aren molekülleri ile Langmuir-Blodgett (LB) filmleri oluşturularak konsantrasyon oranı 0.13 ila 4.6 ppm arasında değişen NO_2 gazına karşı duyarlılık çalışması yapılmış ve sentezlenen kaliksarenlerin 1 ppm konsantrasyon oranı altında NO_2 gazı için duyarlı olduğunu gösterilmiştir (Richardson et al., 2006).

QCM metodunun kullanıldığı çalışmada ise Şekil 4.7’de yapıları verilen kaliksaren moleküllerinin QCM altın elektrotları üzerine SAM (Self assembled Monolayer, kendiliğinden oluşan tek tabaka) yöntemi ile kovalent bağlanarak çeşitli butilamin uçucu gazlarına karşı algılama yetenekleri incelenmiştir (Yuan-Yuan et al., 2005).



Şekil 3.24. Butilamin uçucu gazlarını algılama amaçlı kullanılmış fonksiyonel kaliksaren molekülleri (Yuan-Yuan et al.,2005)

Kaliksaren moleküllerinin sensör olarak kullanıldığı diğer çalışmalarda farklı fonksiyonel gruplara sahip 4, 6 ve 8 benzen halkasına sahip kaliksaren moleküllerini vakum ısıtma kaplama, kalın/ince damlatma, LB ve püskürtme ile kaplama yöntemleri kullanılarak kuartz kristal sensör dizileri oluşturulmuş ve bu dizilerin üç farklı gaz sisteminde benzen, toluen, kloroform, diklorometan, klorobenzen gibi uçucu organik bileşiklere olan algılama ve seçicilik özelliklerini QCM yöntemi ile incelenmiştir (Vitaly I Kalchenko et al., 2002; I. A. Koshets et al., 2005) Literatürde kaliksaren molekülleri ile yapılmış nem sensörü çalışmaları da bulunmaktadır. Okur ve ark. sodyum sülfid ($NaSO_3$) kaliksaren türevlerini sentezleyerek ortamın değişen nem koşullarına göre verdikleri cevapları QCM yöntemi ile incelemiştir(Okur ve ark., 2010).



Şekil 3.25. Farklı konsantrasyonlardaki ortam nemlerine sodyum sülfit kaliksarensensörünün verdiği QCM cevabı (Okur ve ark., 2010)

Literatürde son yıllarda kaliksarenler, ISFET ve ISE gibi dönüştürücüler kullanılarak bazı metal katyon ve anyonlarına karşı sensör çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalardan bazıları Ag^+ (He et al., 2000), Hg_2^+ (Bartsch et al., 1999), Ni_2^+ (H. Ma et al., 2001), Th_4^+ (Merdivan ve ark., 2003), Na^+ (Kimura et al., 1990), K^+ (Katsu et al., 2005), Cd_2^+ (S. Zhang and Huang, 2001), Pb_2^+ (Talanova et al., 2008), Mn_2^+ (Malkhede et al., 1991), Co_2^+ (Gupta and Khopkar, 1995) ve Tl^+ (Talanova et al., 2005) şeklinde sıralanabilir.

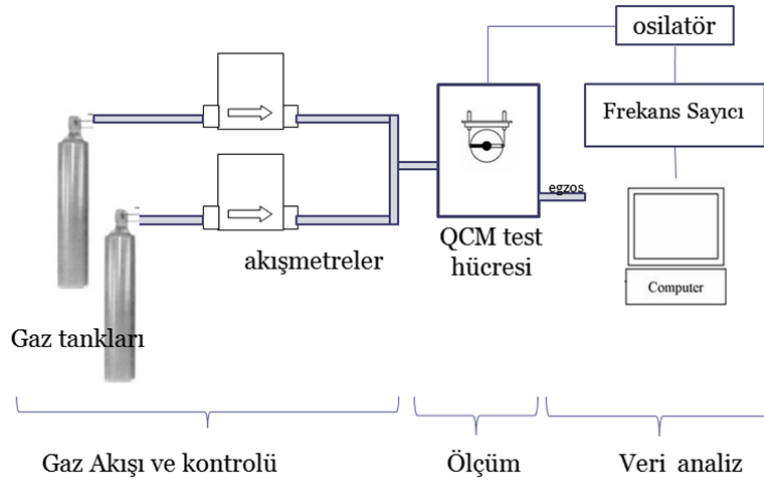
Literatürde SnO_2 , ZnO , $ZnO-CuO$, In_2O_3 , $WO_3-In_2O_3$ gibi birçok malzeme farklı yöntemlerle karbon monoksit algılama amaçlı olarak çalışılmıştır (J. D. Choi and G.M Choi, 2000; Khatko et al., 2005; G. Korotcenkov et al., 2004; Yoon and G.M. Choi, 1997). Fakat literatürde kaliksaren malzemesine ait herhangi bir karbon monoksit algılama çalışmasına rastlanılmamıştır.

4. GEREÇLER VE YÖNTEMLER

Bu çalışmada kaliksaren-KNT yapılarının QCM yöntemi ile karbonmonoksit olan duyarlılıklarını ölçmek amaçlanmıştır. Bu amaçla tasarlanan gaz akış ve ölçüm sistemi bölüm 4.1’de detaylı bir şekilde anlatılmıştır.

4.1. Gaz akış, kontrol ve ölçüm sistemi

Ölçümlerin yapıldığı sistem 3 temel kısımdan oluşmaktadır. Bunların ilki gaz tüplerinin ve bu gaz tüplerinden gazı sisteme akıtmakla görevli, kontrol ünitesine bağlı gaz akışmetrelerin bulunduğu gaz akışı ve kontrolü kısmıdır. İkinci kısımda gaz test hücresi bulunur. Sızdırmaz olan bu hücreye yerleştirilen kuartz kristali üzerindeki algılayıcı malzeme, akışmetrelerin pompaladığı gaza sinyal olarak tepki verir. Osilatör yardımı ile titreştirilen Kuartz kristalinin ürettiği sinyaller bilgisayara bağlı frekans sayıcı ile algılanarak işlenir. Tüm sistem bu bilgisayar tarafından kontrol edilir.



Şekil 4.1. Gaz akış sisteminin genel şematiği.

Kuartz kristal altın elektrotların sorpsiyon kinetiklerini ölçmede CHI serisi CHI400 Quartz Crystal Microbalance (Austin, ABD) kullanılmıştır. USB arabirimi ile bir bilgisayardan kontrolü ve ölçüm sonuçlarının sağlandığı QCM sisteminde altın elektrot 7.995 MHz ila 7.950 MHz frekans değerleri arasında titreşim yapabilmektedir. Cihazda elektrot olarak kullanılan kuvars kristalinin yoğunluğu

2.684 g/cm^3 , makaslama gerilim modülü $2.947 \times 10^{11} \text{ g/cm.s}^2$ ve altın elektrot alanı 0.196 cm^2 'dir. Bu veriler Sauerbrey denkleminde kullanılırsa okunan 1Hz'lik bir değişim ile QCM elektrotun altın yüzeyine kaplanmış malzemede 1.34 ng sorpsiyon gerçekleşmiş olur. Modele ait resim şekil 4.2'de gösterilmektedir.



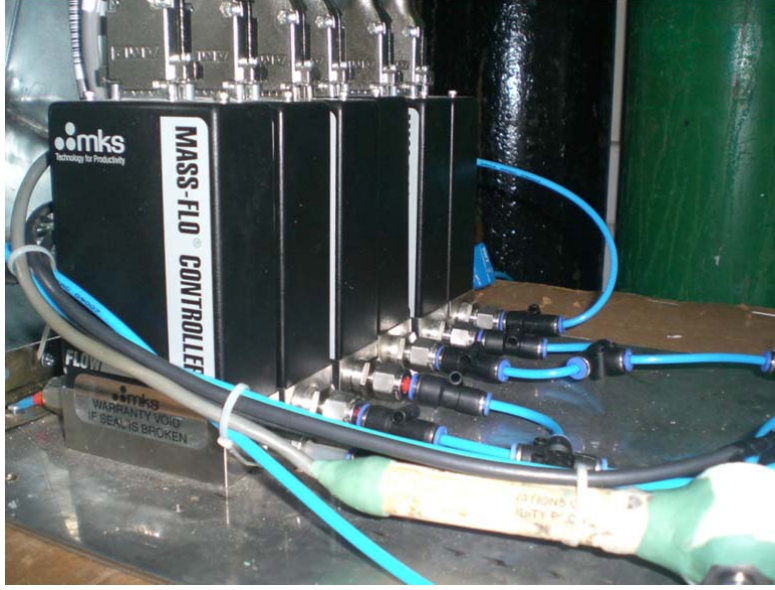
Şekil 4.2. QCM elektrokimyasal analizör

QCM kristalleri International Crystal Manufacturing Co. (ICM) firmasının 12mm yarıçapında 7.995 MHz temel titreşim frekansına sahip elektrotlar kullanıldı. Elektrotların her iki yüzünde de 6 mm çapında altın kontaklar bulunmaktadır.



Şekil 4.3. İnce film kaplanmış ve kaplanmamış QCM elektrotları

Kütle akış kontrol cihazı olarak MKS firmasının 179A Mass-Flo® akış metresi kullanılmıştır. 6 adet satın alınan bu cihazların üçü en fazla 20, 100,1000 sccm akış hızlarına izin verebilmekte ve karbonmonoksit gazına kalibre edilmiş durumdadır. Diğer üçü ise 100, 1000 ve 2000 sccm (standard cubic centimeter per minute) akış hızlarına sahip kuru hava gazına kalibre haldedir. Farklı akış hızlarına sahip kütle akış metrelerinin ile 1 sccm gaz akışı kolaylıkla sağlanabilmektedir.



Şekil 4.4. MKS 179A Mass-Flo® akış metreler ve Labjack EI1050 nem ve sıcaklık probu

Gaz tanklarından akışmetrelere ve akışmetrelerden testhücrelerine gaz taşımak için ¼ inçlik gaz boruları kullanılmıştır. Bu gaz borularının gaz iletim tasarımı şu şekilde yapılmıştır. Sistemdeki 6 adet akışmetre iki gruba ayrılmıştır, bunlardan ilki test hücrelerini temizleme amaçlı azot gazı için ayrılmış diğeri ise CO, kuru hava ve diğer gazları için kullanılmıştır. Bu iki grup akışmetrelerin gaz giriş ve çıkışları kendi içlerinde birleştirilmiştir.

6 adet 179A kütle akış metreyi kontrol etmek amaçlı MKS firmasının 647C model numaralı 8 Kanal Kütle Akış ve Basınç Programlama/Gösterge Ünitesi kullanılmıştır. Bu ünite ile hem akış metreler elektriksel olarak beslenmiş hem de anlık gaz akışları kontrol edilmiştir. Ünite RS232 arayüzü ile bilgisayara bağlanabilmektedir. Bu sayede gaz açma/kapama, belirli zaman aralıklarında istenilen kanaldaki akışmetrelerden istenilen gaz akış miktarı bilgisayar kontrollü

olarak yapılabilmektedir. Cihazın bu kontrollerini sağlamak amaçlı Object Bench ile makro programları yazılmıştır. MKS 647C, tasarımdaki 6 adet akışmetreyle aynı anda haberleşebilmektedir. Cihaz aynı zamanda gaz kalibrasyonu imkanı vermektedir. Kalibrasyonu gaz faktörü adı verilen bir çarpan ile sağlamaktadır.



Şekil 4.5. MKS 647C Kütle Akış ve Basınç Programlama/Gösterge Ünitesi(alta), Keithley 2420 Sourcemeter (üstte).

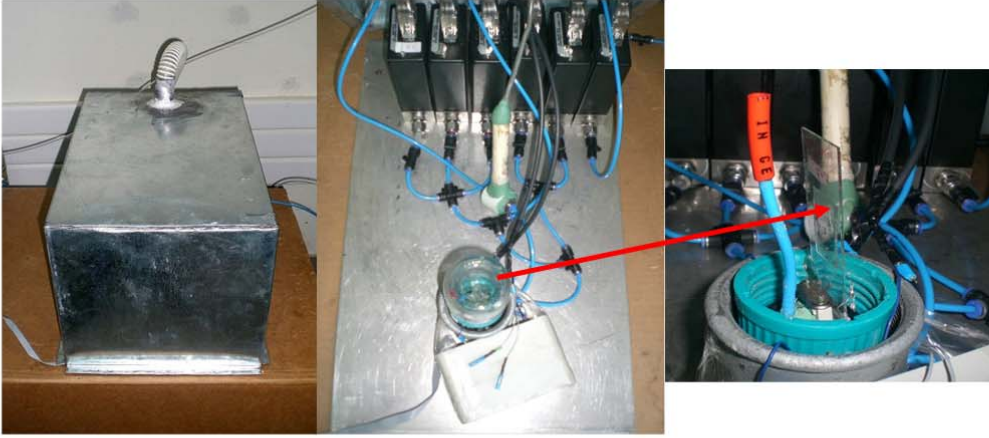
Sistemde kullanılan karbonmonoksit, Azot ve kuru hava gazları %99 saflığa sahiptir. Üç gaz tüpü için elektrovanalar satın alınıp paralel port ile bilgisayar kontrollü olarak açılıp kapanacak şekilde tasarlanmıştır.

Gaz kinetikleri, QCM metodunun yanı sıra, litografik teknikler ile oluşturulacak ITE elektrotları üzerine kaplanan malzemelerin elektriksel olarak da incelenebilmektedir. Tezin içeriğinde olmayan bu yöntem, ileriki çalışmalara yön vermesi amacıyla, elektriksel ölçümleri gerçekleştirmek için Keithley 2420 sourcemeter sisteme dahil edilmiştir.

Ölçümlerin yapılacağı ortam büyük bir pencere ile sürekli havalandırılıp, ölçüm alanı pvc kaplama ile diğer laboratuvar ortamından ayrı tutulmuş, olası karbonmonoksit kaçağı durumlarında laboratuvar çalışanlarının gazdan etkilenme riski ortadan kaldırılması amaçlanmıştır. QCM ölçümünün yapıldığı elektrot hücresi, 6 adet akışmetre ve hücre-akışmetreler arasındaki boru bağlantıları hem

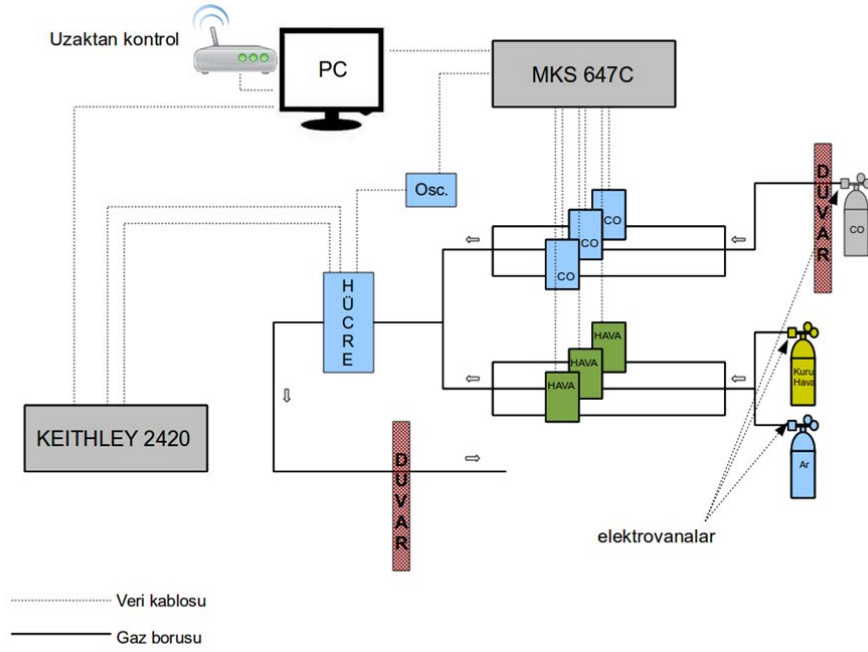
hassas QCM ölçümlerinin ortamdaki elektromanyetik etkilerden etkilenmemesi için bir nevi Faraday kafesi yaratılmış hem de kutu içerisinde hücreden veya bağlantı aparatlarından sızabilecek karbonmonoksit gazını bir mekanik pompa vasıtasıyla hava döngüsü oluşturulup hızlı bir şekilde dışarı atabilmek için metal bir kutu sisteme dahil edilmiştir. Ayrıca havadaki 1 ppm CO ölçebilecek hassasiyete sahip Industrial Scientific'in M40 gaz detektörü ölçüm ortamında sürekli açık tutulmuştur. Tüm ölçüm sistemi uzak masaüstü bilgisayar programları ile laboratuvar dışındanda kontrol edilebilmesi sağlanmıştır.

Şekil 4.6'da ölçüm sisteminin genel görünümünü, ölçüm kafesi ve test hücresi gösterilmektedir.



Şekil 4.6. Ölçüm kafesi ve test hücresi (üstte), Ölçüm sisteminin genel görünümü(alta).

Sistemin şematik olarak Şekil 4.32’de resmedilmiştir.



Şekil 4.7. QCM gaz ölçüm sistemi şematığı.

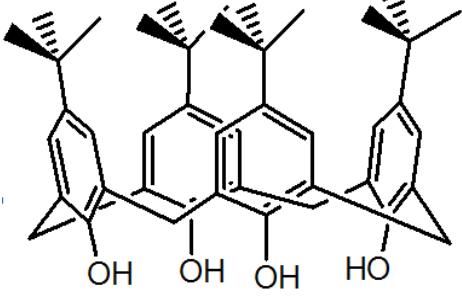
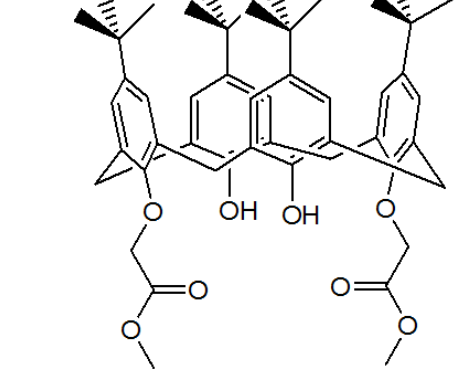
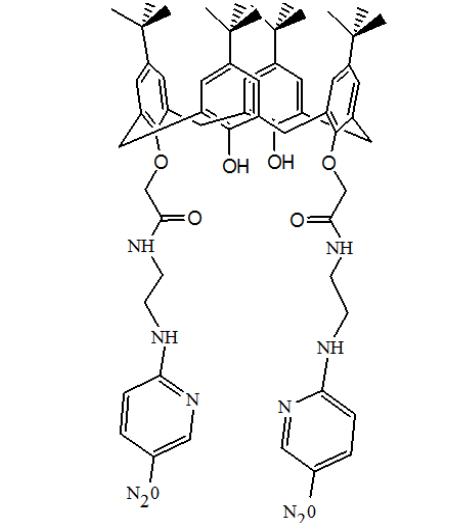
4.2. Karbon nanotüplerin kaliksaren molekülleri ile modifiye edilmesi

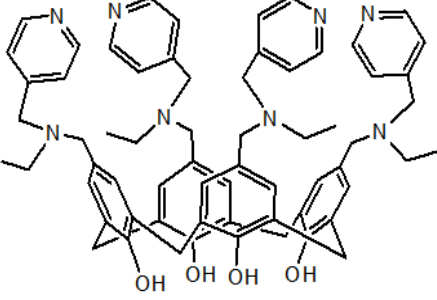
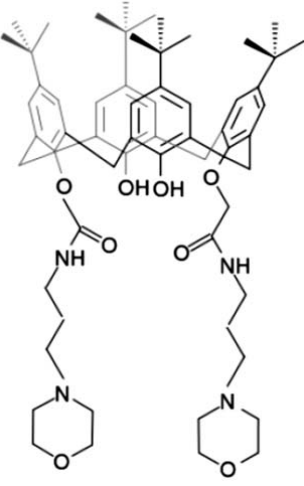
Tez dahilinde 4 adet aromatik halkaya sahip, yaklaşık 10\AA^3 hacimli, alt ve üst kenarları gaz moleküllerine karşı seçicilik ve duyarlılık özellikleri göz önüne alınarak farklı kompleks gruplar ile fonksiyonel hale getirilmiş kaliksarenler Konya Selçuk Üniversitesi öğretim üyeleri Prof.Dr. Mustafa Yılmaz, Doç.Dr. Mahmut Kuş ve grubu tarafından sentezlenmiştir. Sentezlenen bileşikler literatürdeki metotlara göre hazırlanmıştır (Casabo et al., 1991; Collins et al., 1991; C. D. Gutsche, Iqbal, & Stewart, 1986). İlgili grup tarafından sentezlenen kaliksaren moleküllerinin NMR, IR UV ölçümleri yapılmak suretiyle karakterizasyon işlemleri gerçekleştirilmiştir.

Karbon nanotüpler, Cheaptubes Inc. (ABD) firmasından %90 saflığa sahip 5-30 um arası uzunluğa, 1-2 nm dış yarıçapa sahip TDKNT-COOH satın alınmıştır.

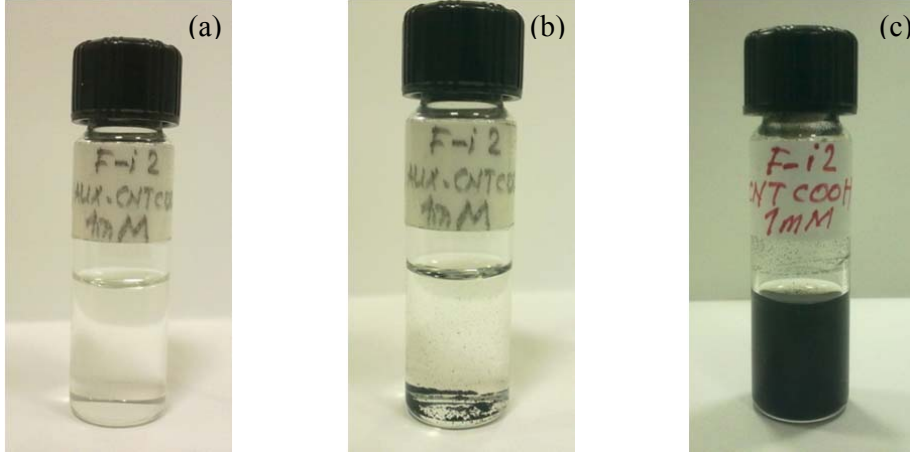
Tezde kullanılan kaliksaren molekülleri aşağıdaki tabloda şekilleri ve kodlamaları ile listelenmiştir.

Tablo 4.1. Tezde kullanılan kaliks[4]aren moleküllerinin moleküler yapıları, isimleri ve kodları.

Kaliks[4]aren molekül yapısı	Kaliks[4]aren ismi, Tezdeki isim Kodlaması ve moleküler ağırlığı
	<p><i>p-ter</i>-butilkaliks[4]aren</p> <p>K-Cal</p> <p>648.91 g/mol</p>
	<p><i>p-ter</i>-butilkaliks[4]aren diester türevi</p> <p>DE-Kaliks</p> <p>793.04 g/mol</p>
	<p>2-(2-Aminoetilamino)-5-nitropridil grubu içeren kaliks[4]aren diamit türevi</p> <p>A-107</p> <p>1093.31 g/mol</p>

Kaliks[4]aren molekül yapısı	Kaliks[4]aren ismi, Tezdeki isim Kodlaması ve moleküler ağırlığı
	<p>5,11,17,23tetra-4- etilaminometil)piridin-5,26,27,28- tetrahidroksikaliks[4]aren</p> <p>A-97</p> <p>1017.31 g/mol</p>
	<p>1-Aminopropil-3-morfolin grubu içeren kaliks[4]aren diamit türevi</p> <p>F-i2</p> <p>1017,38 g/mol</p>

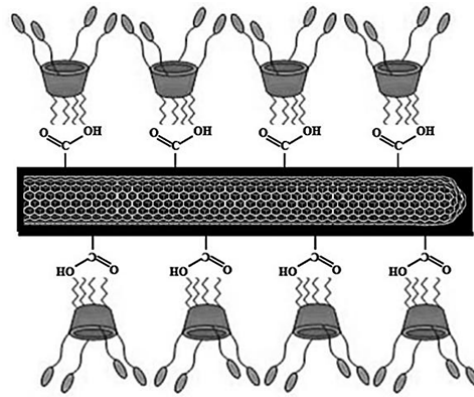
Tezde sunulan tüm kaliksaren malzemeleri ile solüsyon oluşturmak için kloroform çözücü kullanılmıştır. Her kaliksarenden 1mM solüsyonlar oluşturulup ultrasonik karıştırıcıda 1 saat çözüldü. Üretilen kaliksaren moleküller –COOH gruplarına kendiliğinden bağlanma (SAM) yöntemiyle bağlandığından standart olarak çok az miktarda (tartılamayacak kadar az miktar olduğundan) spatula ucu kadar TDKNT-COOH çözülen solüsyonlara eklendi. Elde edilen yeni çözelti 12 saat daha ultrasonikte karıştırılmaya devam edildi. Şekil4.8’de Fi-2 kodlu kaliksarenin karıştırma sürecine ilişkin resimler verilmiştir.



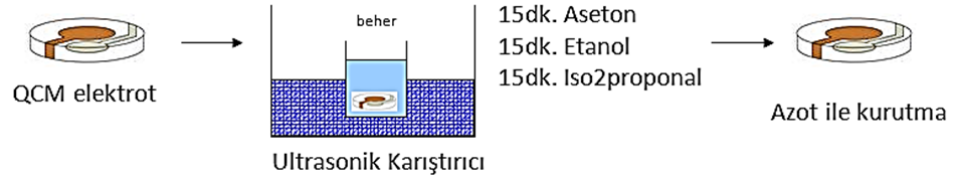
Şekil 4.8. (a) 1 saat ultrasonik çözücünde çözüldükten sonra, (b) TDKNT-COOH eklendikten sonra, (c) 12 saat ultrasonik çözücünde çözüldükten sonra.

Karbon nanotüplerin çok yüksek boy/en oranı, sıvı içerisinde çözülmelerine imkan vermemektedir. Çözelti içerisinde en iyi homojeniteyi sağlamak için KNT çözeltisini ultrasonik banyoda karıştırma tercihen en kolay yöntemdir. Bu sebeple ultrasonik banyoda solüsyonun 12 saat süre ile karıştırılarak homojene yakın bir solüsyon elde edilmiştir. Ayrıca ultrasonik işlem, uzun KNT kırılarak daha fazla açık uç elde edilmesini ve yapışık KNTleri ayırmayı sağladığı bilinmektedir (Zhu et al., 2005). Daha fazla açık uç, daha fazla gaz molekülleri ile etkileşimsağlayabilir.

Çözme süreci sonunda solüsyonlar oda sıcaklığında 2 gün dinlenmeye bırakılmıştır. Şekil 4.9'da Kaliksaren molekülleri ile modifiye olmuş KNT-COOH yapısı resmedilmiştir.

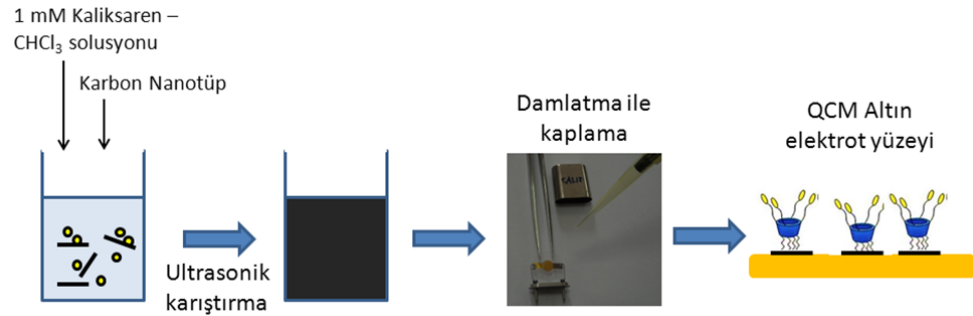


Şekil 4.9. Kaliksaren molekülleri ile modifiye olmuş KNT-COOH yapısı.



Şekil 4.10. QCM elektrotu temizleme süreci.

QCM elektrotlarını hazırlamak için elektrotlar 15'er dakikalık süreçlerde sırasıyla aseton, etanol ve 2-proponal'da ultrasonik olarak temizlenmiştir. Daha sonra yüksek saflıktaki azot gazı ile kurutulan elektrotların aktif alanı olan altın yüzeye, önceden hazırlanan ve modifiye olmuş kaliksaren solüsyonundan 5 μ l damlatılarak 60 °C'de 3dk kurutulmuştur.



Şekil 4.11. Kuartz sensör hazırlama işlemi süreci.

Karbon nanotüp ve kaliksaren molekülü boşluklar içerdiği için solüsyon hazırlamada kullanılan çözen molekülleri damlatma ile kaplama işleminden sonra her ne kadar oda şartlarında hızlı bir şekilde buharlaşsalar da, malzemelerin boşluklarında moleküler düzeyde hapsolabilmektedir. Bu durum da sensör performansını etkilediği görülmüştür. Yöntemde ısıtma işlemi bu sebepten dolayı kullanılmaktadır.

QCM elektrotların, kaplamadan önce (boş kuartz elektrot) ve modifiye edilmiş ve edilmemiş karbon nanotüpler ile kapladıktan sonra sistem boştaki rezonans frekansları not edildi. Frekans değişimi ile elektrot üzerindeki kütle değişimi arasındaki ilişki, sistem parametreleri göz önüne alınarak Sauerbrey denklemleri ile hesaplandığında 1 Hz= 1.39 ng olduğu bölüm 3.1'de belirtilmişti. Bu

bilgi dahilinde hesaplanan, elektrot üzerinde biriken malzeme kütleleri yaklaşık olarak aşağıdaki tabloda gösterilmektedir.

Tablo 4.2. Kuartz elektrot üzerinde biriken malzeme kütleleri

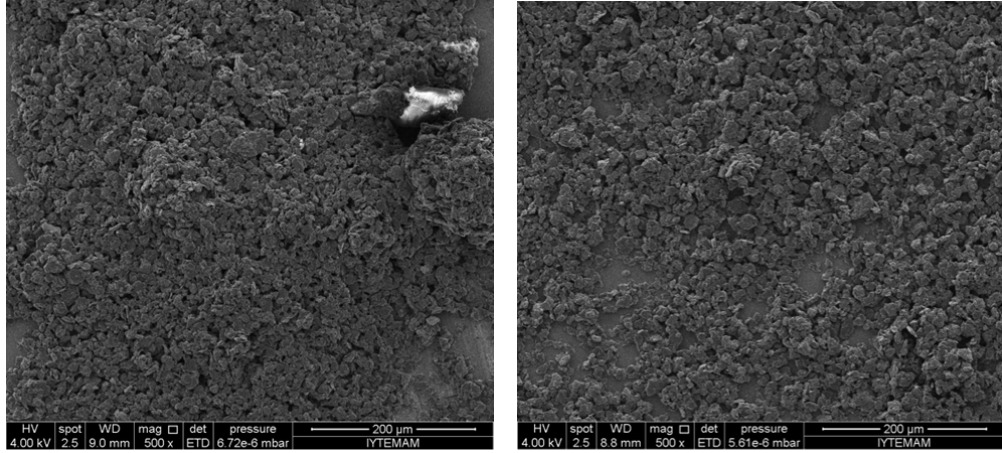
Malzemeler	f_0	f	Δf	Kütle (μg)
KNT-COOH	7984339	7978466	-5873	7.87
K-cal	7990834	7981749	-9085	12.174
K-cal_KNT-COOH	7979767	7973818	-5949	7.974
De-Kaliks	7985720	7979081	-6639	8.896
De-Kaliks_KNT-COOH	7990684	7981501	-9183	12.305
A-107	7981187	7975525	-5662	7.587
A107_KNT-COOH	7983962	7980011	-395	5.294
Fi-2	7978217	7974118	-4099	5.492
Fi-2_KNT-COOH	7979563	7974636	-4927	6.602
A-97	7979561	7972361	-7200	9.65
A-97_KNT-COOH	7994682	7986077	-8605	11.530

5. DENEYSEL SONUÇLAR

5.1. Kaliks[4]aren molekülleri ile modifiye olmuş ve olmamış KNTlerin yüzey analizleri

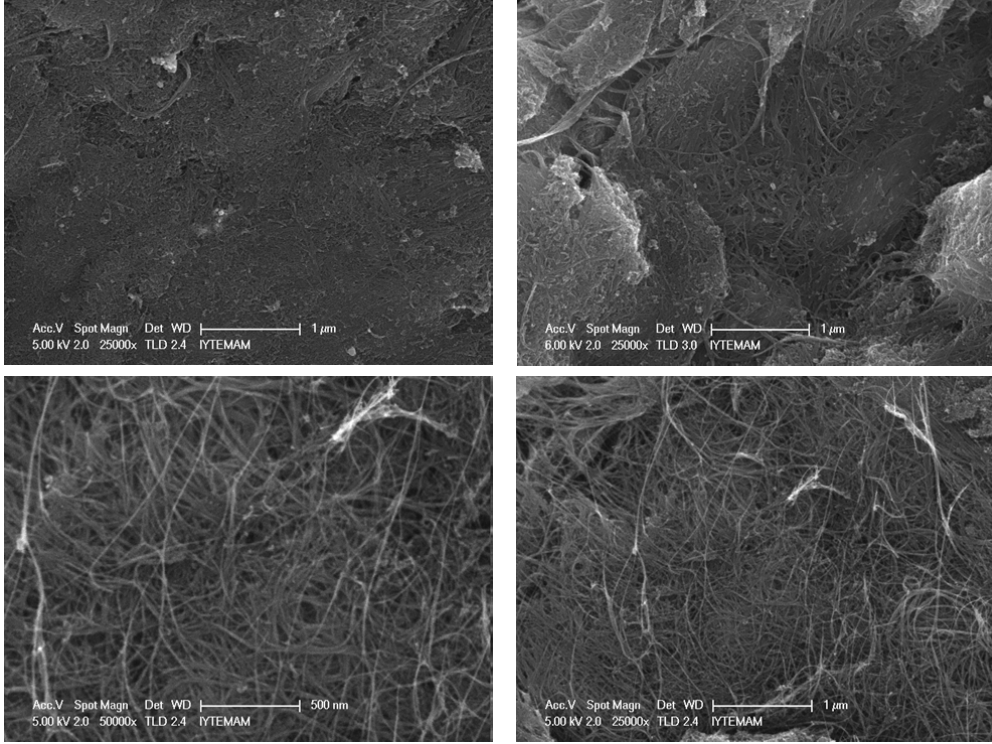
Taramalı elektron mikroskopu, yüksek vakum altında yüksek voltaj ile hızlandırılmış 20 keV enerjili elektron demetinin, malzeme üzerine odaklanması ve bu elektron demetinin katı yüzeyini tarayarak katı malzeme yüzeyi ile elektron demeti arasında oluşan fiziksel etkileşimlerin algılayıcılarda toplanması ve sinyal güçlendiricilerden geçirildikten sonra bir katot ışınları tüpünün ekranına aktarılmasıyla elde edilir.

Tez çalışmasında kaliks[4]arenler ile modifiye edilen KNTlerin yüzey topolojisi incelemek için farklı büyütme oranlarında SEM görüntüleri incelendi. Görüntüleri alabilmek için iletken ve pürüzsüz olduğu için n-Si altıklar kullanıldı. Filmler, damlatma ile kaplama tekniği ile oluşturulmuştur. Elde edilen görüntüler aşağıda verilmiştir.



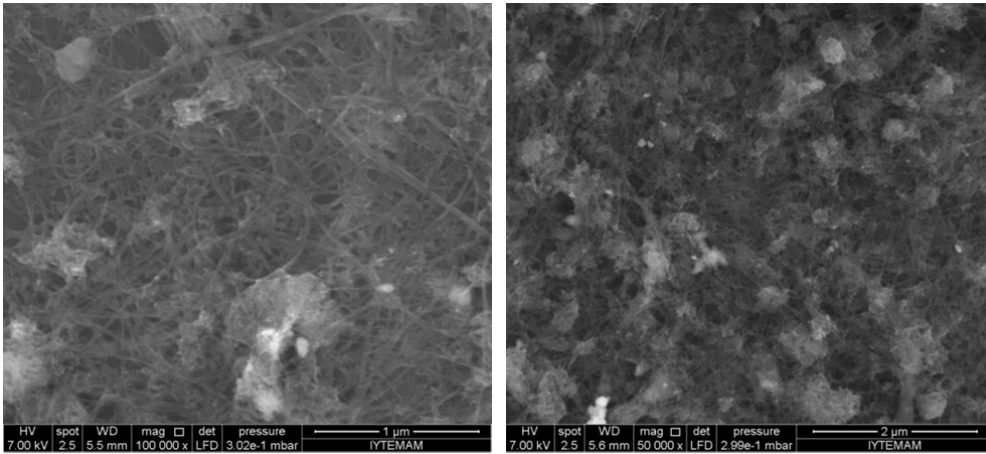
Şekil 5.1. Kaliksarene filmlerin SEM görüntüleri

Şekil 5.1’de, n tipi silikon altlık üzerine damlatma ile kaplanmış kaliksaren filminin SEM görüntüleri gösterilmektedir.



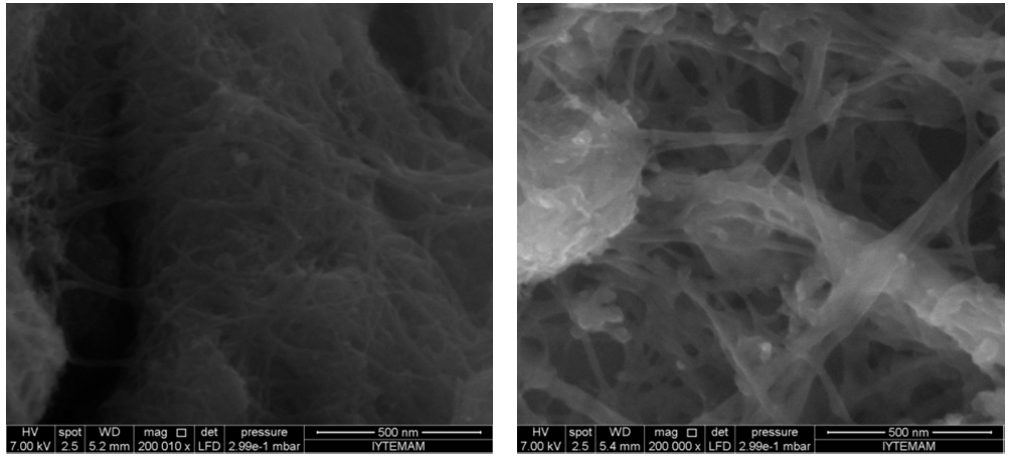
Şekil 5.2. Kaliksaren molekülleri ile modifiye edilmiş karbon nanotüp yapılarının SEM görüntüleri

Tezde karşılaşılan sorunların başında kaplanan bu malzemelerin yüzey üzerinde homojen dağılmaması gelmektedir. Homojenliğin sağlanamadığı durumlarda, aynı miktarda solüsyonlar ile kaplansada malzemenin çıkış sinyalinde farklılıklar doğabilmektedir. Homojenliği sağlamak ve malzemenin yüzeye tutunmasını hızlandırmak amaçlı solüsyon damlatılmasından sonra altlık ısıtma işlemine tabi tutulmuştur. Şekil5.3'te görüldüğü gibi yüksek oranda homojenlik sağlanmıştır.



Şekil 5.3. n-Si altlık üzerinde oluşturulan KNT-Kaliksaren filmlerinin SEM görüntüleri

Karşılaşılan bir diğer sorun ise karbon nanaotüplerin yüzey üzerinde tüp yapıların birbirlerine yapışık biçimde, topak halde kalmalarıydı. Bu sorun karbon naotüplerin doğasından kaynaklanmaktadır. Karbon nanotüpleri sıvı içerisinde çözmek ve birbirinden ayırmak oldukça zordur. Karbon nanotüplerin yüksek boy-en oranı dolayısıyla oldukça geniş yüzey alanı sıvı içerisinde çözilememesine neden olmaktadır. Bu durumu en aza indirmek amacıyla çok uzun süreli ultrasonik karıştırma ile KNTler sıvı içerisinde yayılması sağlandı. Bu uzun süreli karıştırma sonucunda damlatma yöntemiyle kaplanan Kaliks mo-KNT malzemelerinde topaklanma sorunu en aza indirilmeye çalışıldı.



Şekil 5.4. n-Si altlık üzerinde oluşturulan KNT-Kaliksaren filmlerinin SEM görüntüleri

Elde edilen SEM görüntüleri aşama aşama yorumlanarak yüzey üzerinde kaliksaren molekülleri ile modifiye olmuş karbon naotüplerin dağılımları incelendi ve damlatma yöntemi ile homojene yakın kaplamaların elde edildiği görüldü.

5.2. Malzemelerin karbon monoksit algılama kinetiklerinin araştırılması

5 adet kaliks[4]aren türevlerinin azota göre karbon monoksit ile birlikte kuru havanın kendisini yakalama (tutma) ve bırakma kinetikleri QCM tekniği kullanılarak araştırılmıştır. Burada yüksek saflıktaki azot gazı temizleme (desorption) amaçlı kullanılarak maksimum 500 sccm akış hızında test amaçlı atmosferde bulunan kuru havanın yanı sıra CO gazı kullanılmıştır. Bundaki amaç, üretilen KNT-Kaliks sensör filmlerin hava ortamında karbon monoksit gazını

seçiciliğinin tespit edilmesidir. 5 adet farklı fonksiyonel gruplara sahip kaliksaren moleküllerinin ve kalikslerle modifiye olmuş KNT yapıların QCM üzerinde azot temel alınarak yapılan karbon monoksit ve kuru hava testleri bu bölümde karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Öncelikle 2 periyodluk maksimum ve minimum etkin gaz gönderilmiştir. Başlangıçta film yüzeyini ve ortamı temizleme amaçlı 200 saniye azot gazı, 500 sscm akış hızında gönderilmiştir. Daha sonra 100 sn aktif gaz gönderilerek adsorption işlemi gerçekleştirilmiş ve arkasından 200 s azot tekrar gönderilerek ortam tekrar temizlenip desorption işlemine tabi tutulmuştur. Bu işlem iki defa yapılarak tekrarlanabilirliği gözlenmiştir. Bu ölçüme periyodik ölçüm adı verilmiştir. Bu periyodik test işlemi, kıyaslama yapmak için standart olarak tüm malzemelere uygulanmıştır.

Periodik Test işlemi:

0-200s: azot gazı (500 sccm)

200-300s: aktif gaz (CO, kuru hava) (500 sccm)

300-500s: azot gazı (500 sccm)

500-600s: aktif gaz (CO, kuru hava) (500 sccm)

600-800s: azot gazı (500 sccm)

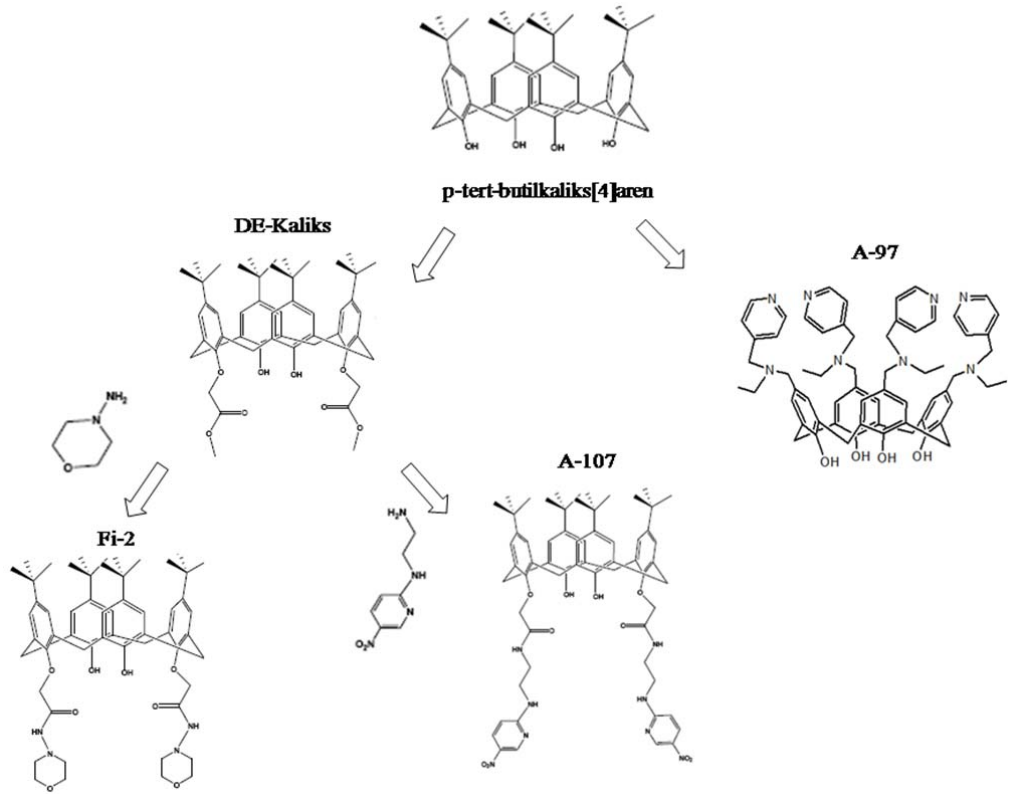
süreleri dahilinde ilgili gazların 500sccm (standart cubic centimeter per minute) gaz akışlarında test hücrelerine pompalanması şeklinde gerçekleştirilmiştir.

5.2.1. Kaliks[4]aren malzemelerinin QCM yöntemiyle karbon monoksit gazı yakalama ve bırakma kinetiklerinin araştırılması

Ölçümlerde ilk önce alt ve üst kenarları fonksiyonel olmayan en temel kaliks[4]aren molekülünün, *p-tert-butil-kaliks[4]aren*'in QCM cevabı incelenmiştir. Tez dahilinde kullanılan tüm kaliksaren yapıları, ileri sentez süreçleri ile *p-tert-butil kaliks[4]aren*'den üretildiği için, ana malzeme olarak tabir edilebilecek *p-tert-butil kaliks[4]aren* yapısının gazlara olan cevabı referans niteliğindedir. Sonraki süreçlerde alt ve üst kenarlarından fonksiyonelleştirilmiş

kaliks[4]arenlerin gazlara cevabı ana maddeye göre kıyaslanmış ve iyileşmeleri rapor edilmiştir.

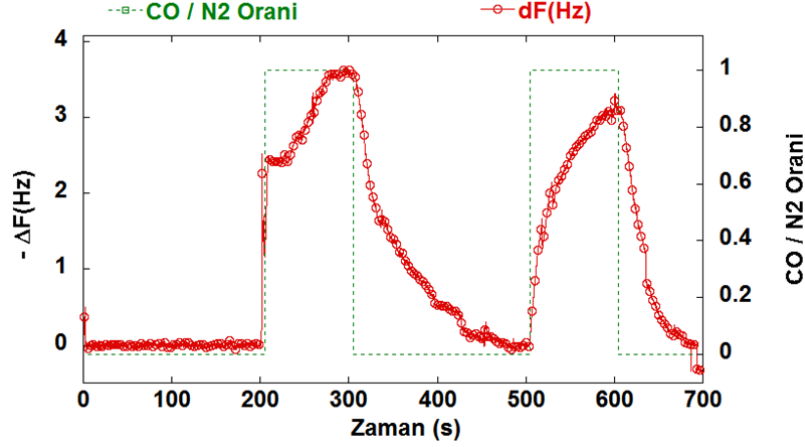
Tez çalışmasında karbon monoksit duyarlılıklarını ölçmek için referans p-tert-butil kaliksaren (K-Cal) bileşiği alt ve üst kenarlarına Şekil 5.5’de gösterilen sıralamada fonksiyonel gruplar eklenmiştir. Fonksiyonel grupların hepsinde benzer organik kompleksbulunmaktadır. Bu grupların polar olması nedeni ile gaz moleküllerinin yüklü kısımları ile etkiye girmeleri beklenmektedir. Karbonil grubundaki oksijen üzerindeki ortaklanmış elektronları ile gaz molekülünü tutabildiği gibi NH grubu gaz molekülü ile hem hidrojen bağı yapabileceği hem de oksijen gibi elektron sağlayarak gazı tutabilmesi beklenmektedir. Uç kısımlarda ise farklı gruplar vardır.



Şekil 5.5. Kaliksaren moleküllerinin fonksiyonel kenarlarının gelişimine göre gaz ölçümünde izlenen sıra.

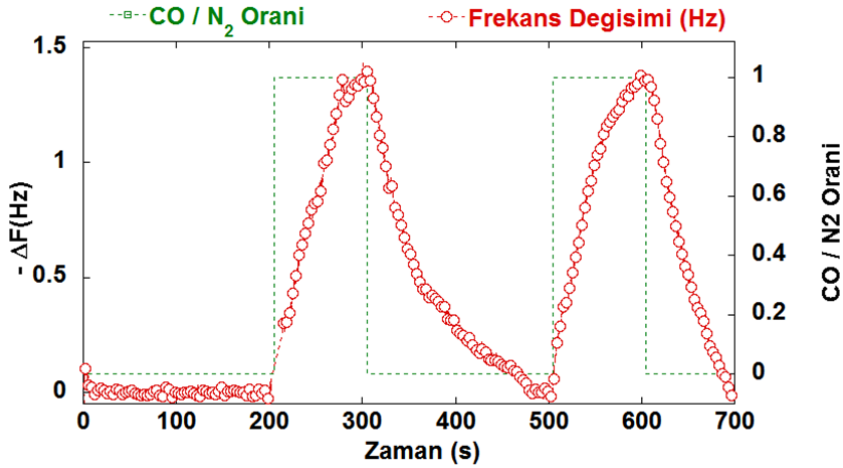
Öncelikle, p-tert-butil-kaliks[4]aren molekülü bölüm 4.2’de anlatılan kaplama yöntemi ile QCM elektrot üzerine damlatılarak CO gazına olan

duyarlılığı incelenmiştir. P-tert-butilkaliksaren bileşiği alt kenarlarında OH hidroksil grubu içermektedir. Hidroksil grupları eksi yüklüdür ve karbon monoksitin elektronegatifliği yüksek oksijen atomu ile zayıf etkileşim göstermesi beklenmektedir. Şekil 5.6'daki grafikte p-tert-butil-kaliks[4]aren'in periyodik cevabı görülmektedir.



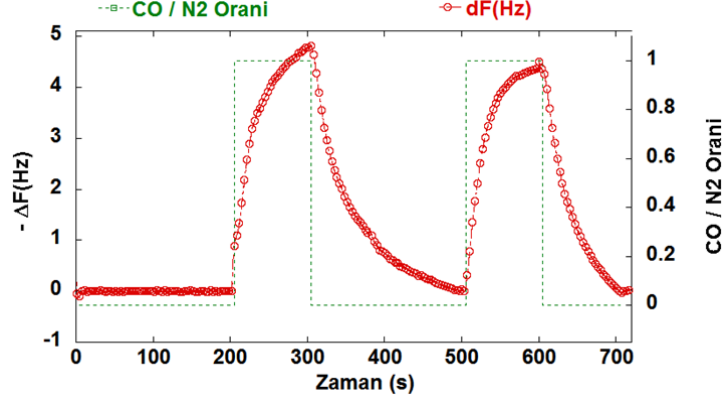
Şekil 5.6. p-tert-butil-kaliks[4]aren molekülünün karbon monoksit gazına periyodik cevabı.

Gaz duyarlılığı arttırmak amacıyla ilk önce alt kenarına karboksil grubu bağlanmış kaliksarenin (DE-Kaliks) QCM cevabı incelenmiştir. Karbonil grubu taşıyan kaliksaren bileşiği karbon monoksit ile daha az etkileşime girdiği gözlemlenmiştir (Şekil 5.7). Bunun sebebi ve elektronegatifliği çok yüksek karbon monoksit molekülleri ile zayıf etkileşime girmemesi gösterilebilir.



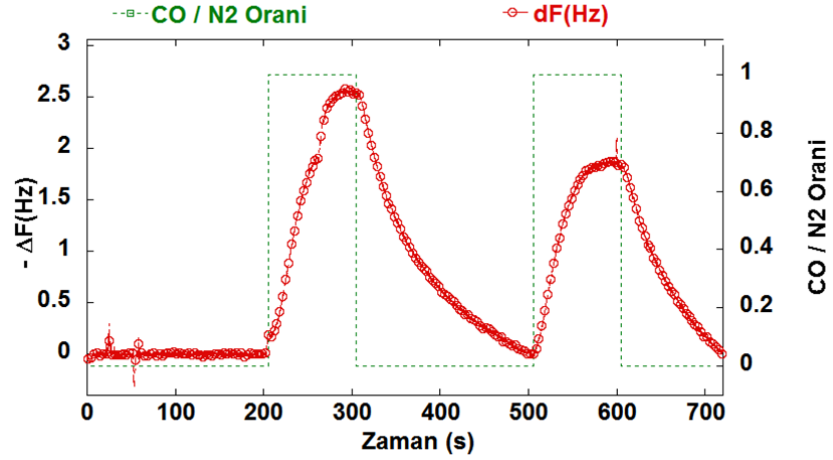
Şekil 5.7. DE-Kaliks kodlu kaliksarenin molekülünün karbon monoksit gazına periyodik cevabı.

Bir sonraki aşamada, alt kenarı nitropridil kompleksi ile fonksiyonelleştirilmiş A-107' nin periyodik cevabı incelenmiştir. Bileşiğin karbon monoksit'e olan duyarlılığı p-tert-butilkaliksaren ve DE kodlu kaliksaren bileşiklerine göre artmıştır (Şekil 5.8). Bu yapıya giren nitro grubunun etkinliğini göstermektedir. Nitro grubu elektron çekerken, amino grubu da elektron sağlamaktadır.



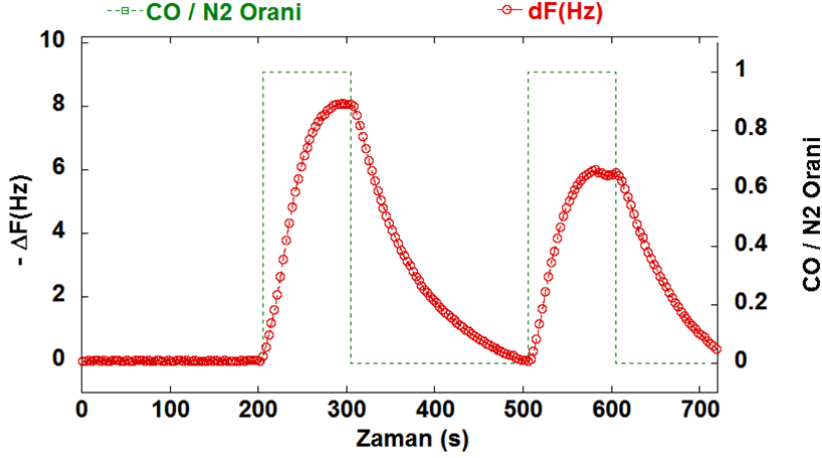
Şekil 5.8. A-107 kodlu kaliksarenin molekülünün karbon monoksit gazına periyodik cevabı.

DE-Kaliks kodlu kaliksaren bileşiği, amid karbonil gruplar ile alt kenardan fonksiyonelleştirilerek sentezlenen Fi-2 kodlu amid karbonil grubu içeren kaliks[4]aren diamit türevinin karbon monoksit'e olan QCM cevabı Şekil 5.9'da gösterilmektedir. Amid karbonil grubunun elektronegatifliğinin yüksek olması karbon monoksit ile daha az bağ yapmasına neden olmuştur.



Şekil 5.9. Fi-2 kodlu kaliksarenin molekülünün karbon monoksit gazına periyodik cevabı.

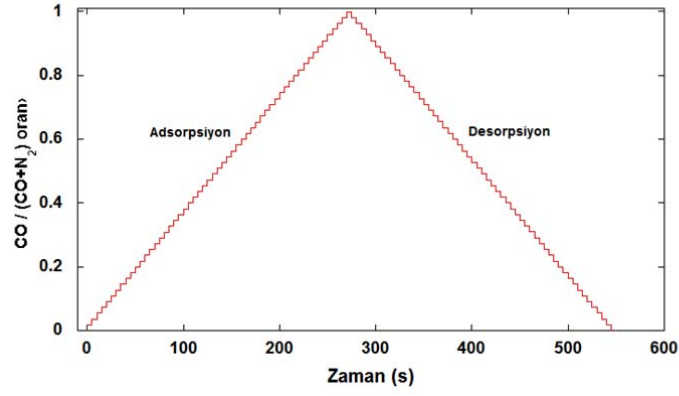
Karbon monoksit gazına hassasiyetini test etmek için üst kenarı fonksiyonel, tezde A-97 olarak kodlanmış 5,11,17,23tetra-4-(etilaminometil)piridin-25,26,27,28-tetrahidroksikaliks[4]aren molekülü ile kuartz elektrot üzerine ince film kaplanmış ve standart periyodik ölçümü alınmıştır.



Şekil 5.10 A-97 kodlu kaliksarenin molekülünün karbon monoksit gazına periyodik cevabı.

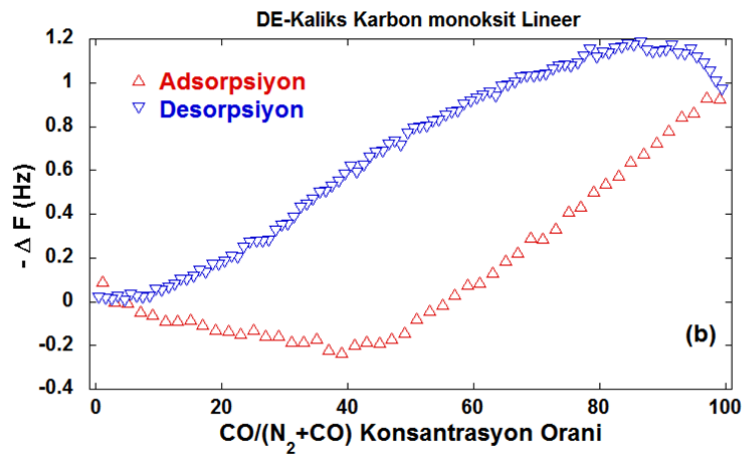
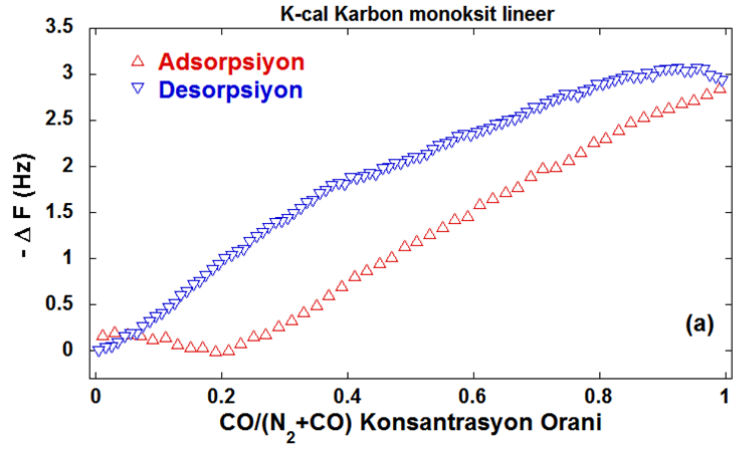
A-97 kodlu aminometil piridin grubu içeren kaliksaren bileşiği en yüksek hassasiyeti göstermiştir. Diğerlerine kıyasla daha yüksek hassasiyet gösteren A-97 bileşiğinin içerdiği amino ve piridil grupları, elektronegatifliği yani elektron alarak zayıf bağ yapma eğilimindeki karbon monoksit molekülündeki oksijen atomu ile zayıf Van der waals bağı oluşturularak kaliksaren tarafından adsorplanmıştır.

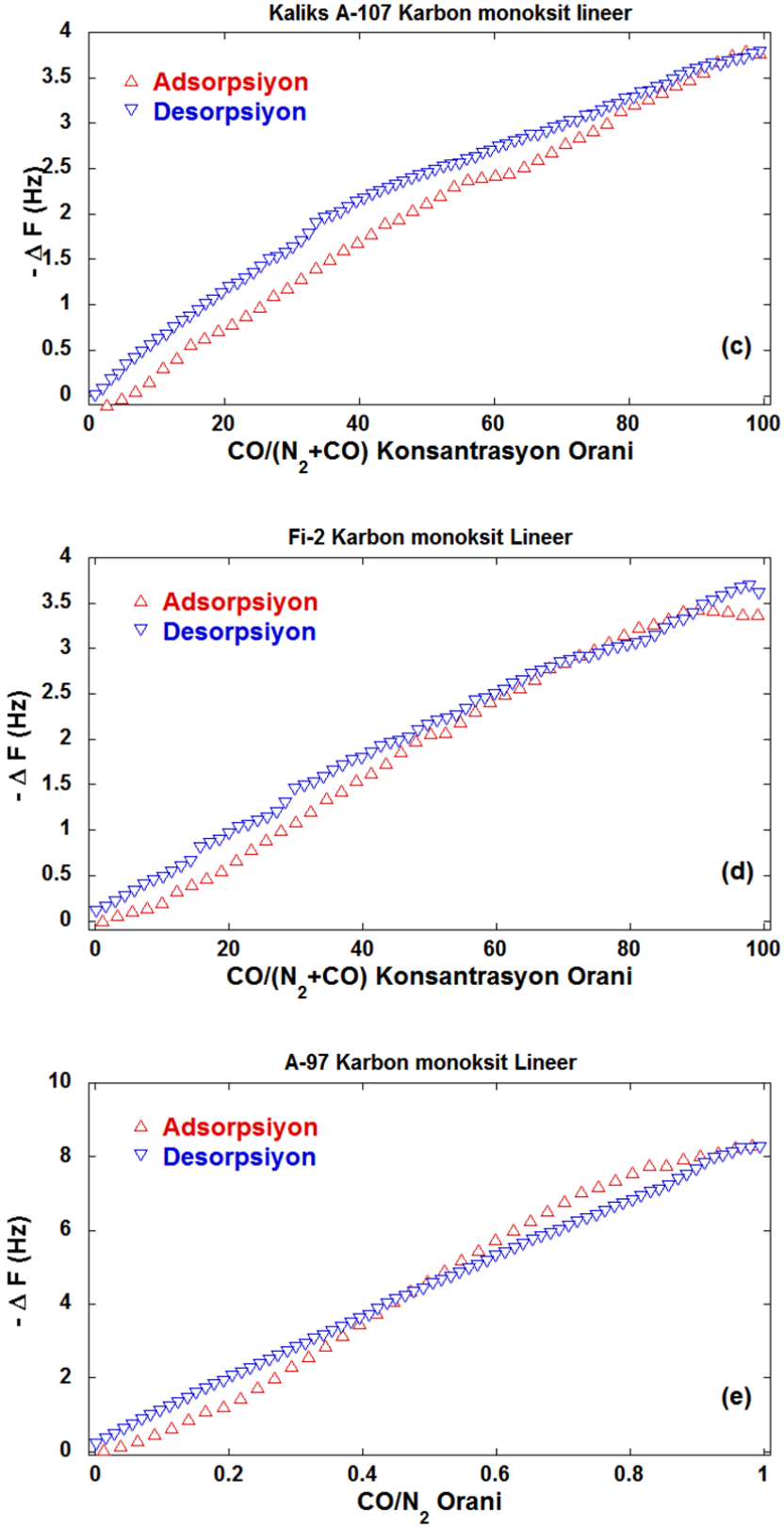
Periyodik ölçümleri alınan kaliksaren moleküllerinin, %0 ve %100 olarak değişen, hücreye gönderilen toplam gaz miktarı içerisindeki CO konsantrasyonuna karşı verdiği QCM cevabı incelenmiştir. Lineer ölçüm olarak adlandırılan bu ölçüm ile kaliksarenlerin adsorpsiyon ve desorpsiyon kinetikleri değişen CO konsantrasyonlarında tekrarlanabilir oldukları görülmüştür. Bu ölçümler şu şekilde yapılmıştır. Test hücresine toplam pompalanan gaz (CO+N₂) içerisindeki CO konsantrasyonu, yazılan bilgisayar programı yardımıyla, 5'er saniye aralıklarla, %0'dan %100'e kadar %1.8'er arttırılmış, %100 CO konsantrasyonuna ulaştıktan sonra yine 5'er saniye aralıklarda %0 CO konsantrasyonuna geri dönmüştür. Adsorpsiyon ve desorpsiyon mekanizmaları için örnek konsantrasyon – zaman grafiği Şekil 5.11'de verilmiştir.



Şekil 5.11. Lineer ölçüm için konsantrasyon-zaman grafiği

Tezdeki tüm kaliksaren moleküllerine ait lineer ölçüm grafikleri Şekil 5.12'de sunulmuştur. Grafiklerde x-ekseni lineer ölçümün zaman ve konsantrasyon parametreleri göz önüne alınarak CO oranı olarak tekrar düzenlenmiştir.

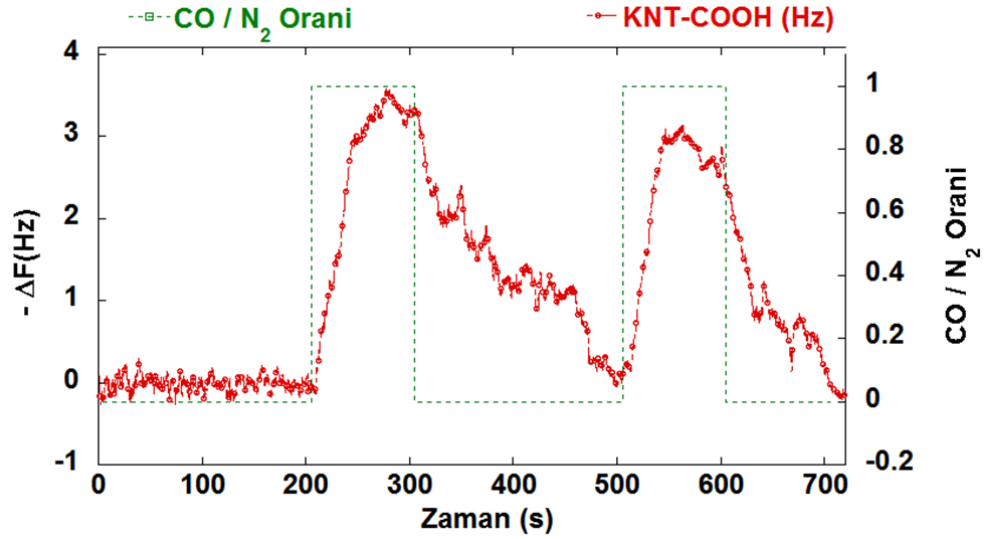




Şekil 5.12. Değişen CO konsantrasyonlarında (a) K-cal (b) DE (c) A-107 (d) F-i2 (e) A-97 kodlu kaliksarenlerin QCM tepkisi.

5.2.2. Kaliksaren molekülleri ile modifiye olmuş karbon nanotüplerin karbon monoksit gazına duyarlılık ve seçicilik özelliklerinin incelenmesi

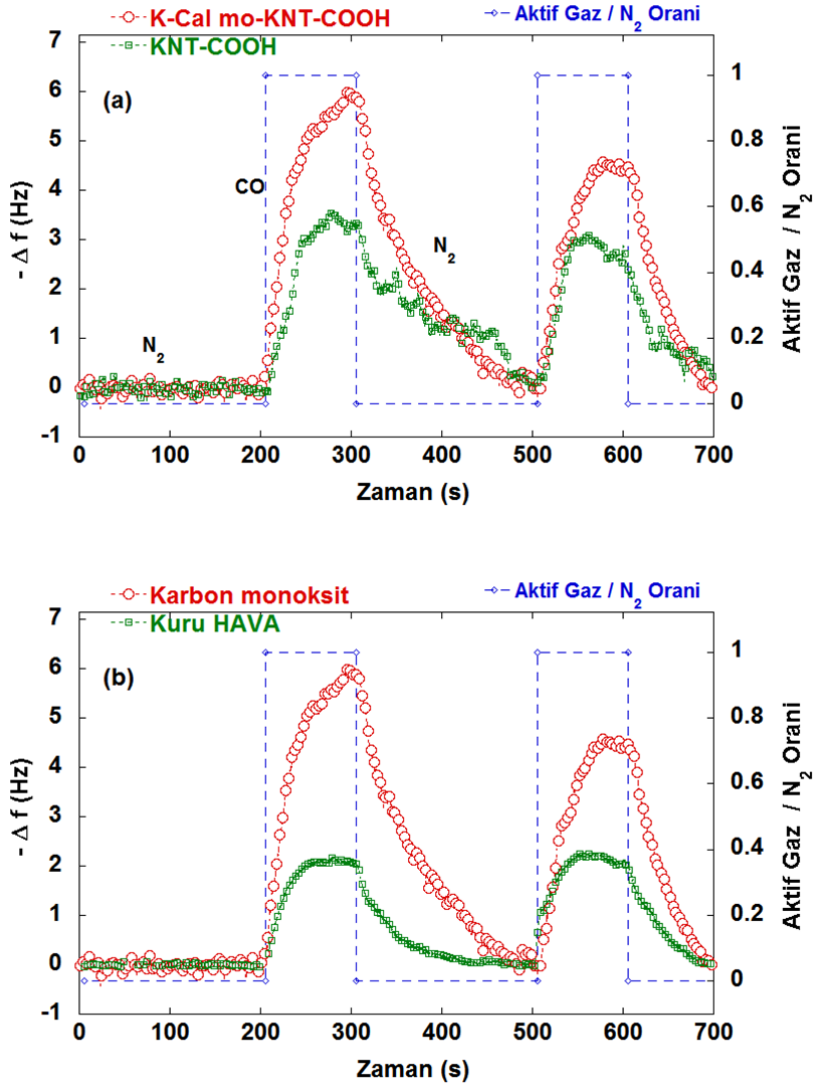
Karboksilik asit kompleks gruplarına sahip karbon nanotüpler, kaliksarenler ile modifiye edilmek için bölüm 4.2’de anlatılan süreçler izlenmiştir. Referans olması amacıyla karboksilik asit gruplarına sahip karbon nanotüp malzemesinin karbon monoksit gazına olan QCM cevabı incelenmiştir (Şekil 5.13).



Şekil 5.13. Karboksil gruplarına sahip KNT yapısının karbon monoksit gazına periyodik cevabı.

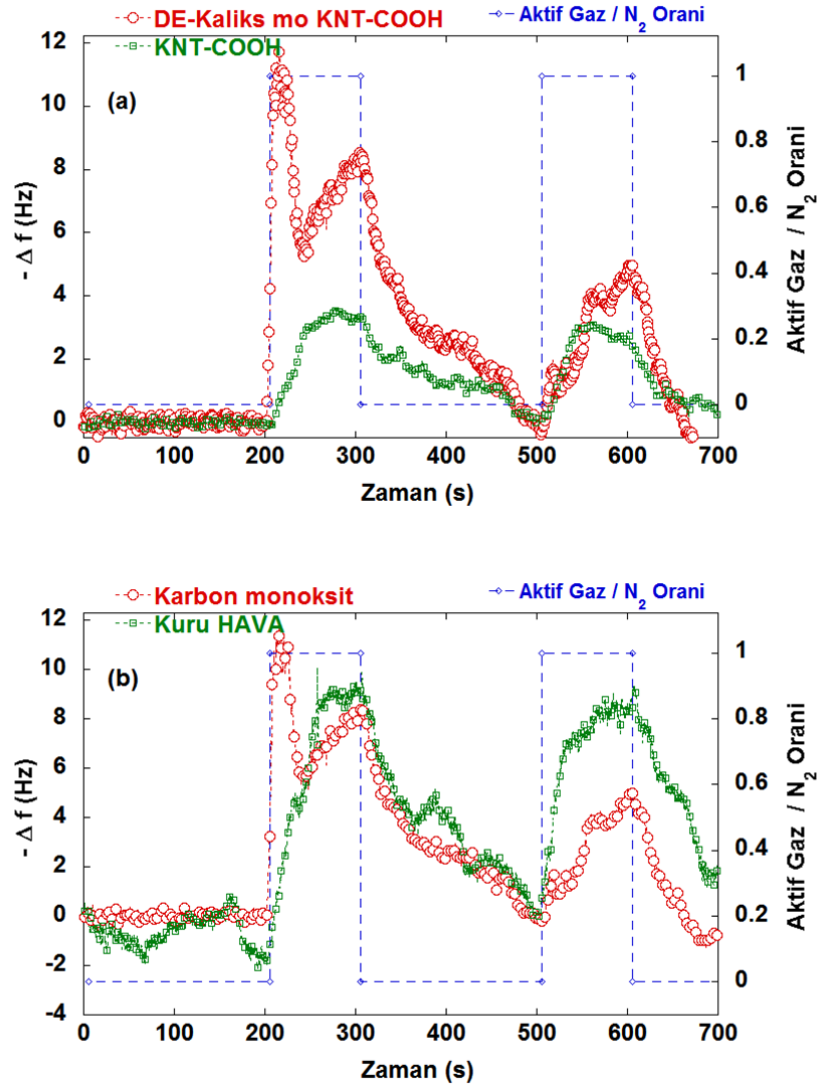
Sonraki aşamada, karbon nanotüpleri kaliksaren molekülleri ile modifiye etmek için bölüm 4.2’de anlatılan yöntemler ile kaliks mo-KNT-COOH filmleri kuartz elektrotlar üzerine kaplandı. Aynı standart periyodik ölçüm metodu ile QCM cevabı incelendi. Şekil 5.14’teki grafikte p-tert-butil kaliks[4]aren molekülü ile modifiye edilmiş KNT-COOH sensör filminin karbon monoksit gazına olan cevabı görülmektedir.

K-cal ile modifiye edilmiş karbon nanotüpün, karbon monoksit ile ilgili yaklaşık olarak yüzde 70 oranında arttığı gözlemlenmiştir. Şekil 5.14(a)'daki grafikte ise K-cal kaliksarenin hava ile yapılmış ölçümün karbon monoksit gazı ölçümü ile kıyası gösterilmektedir. KNT-COOH'un karbon monoksit ile ilgili cevabına göre K-cal ile modifiye edilmiş KNT-COOH malzemesinin karbon monoksit hassasiyeti yaklaşık 1.8 kat arttığı görülmektedir. Malzemenin CO seçicilik özelliğine ait grafik, kuru hava ile yapılan ölçüm sonrasında Şekil 5.14(b)'de verilmiştir.



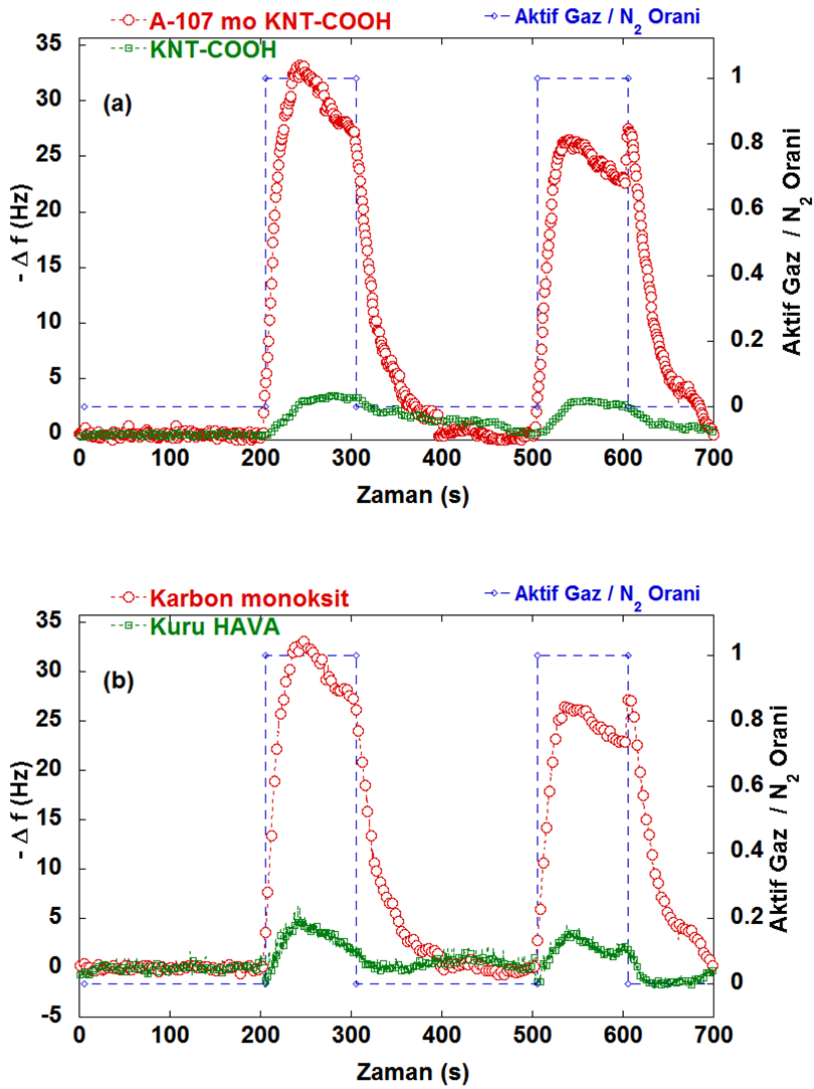
Şekil 5.14. p-tert-butil kaliksaren ile modifiye edilmiş KNT-COOH ince filminin (a) Karbon monoksit gazına QCM tepkisi (b) kuru havaya göre seçiciliği

Karboksil grubu ile fonksiyonel DE-Kaliks kodlu kaliksaren bileşiği ile modifiye edilmiş KNT-COOH yapısının karbon monoksit gazına QCM cevabı ve kuru havaya göre seçiciliği Şekil 5.15'te gösterilmektedir. Karbon monoksit seçiciliği iyi sonuçlar üretmesede, karbon monoksit gazına duyarlılıkta gelişme kaydedilmiştir.



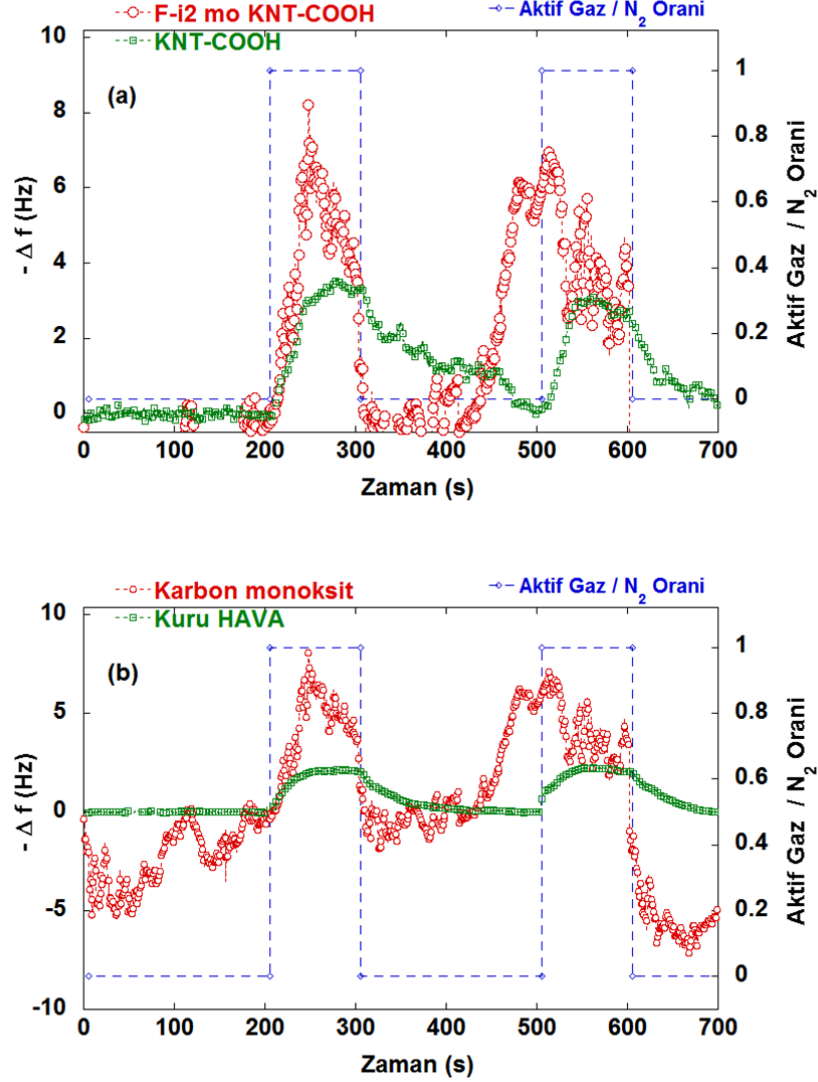
Şekil 15. DE-Kaliks ile modifiye edilmiş KNT-COOH ince filminin (a) Karbon monoksit gazına QCM tepkisi (b) kuru havaya göre seçiciliği

Nitropridil grubu içeren A-107 kodlu kaliksaren malzemesi ile fonksiyonelleştirilmiş KNT-COOH yapılarının standart periyodik test ile QCM cevabına bakılmıştır. Test sonuçlarına göre KNT-COOH tabanlı karbon monoksit algılama sisteminin, A-107 kaliksarenine göre karbon monoksit duyarlılığı yaklaşık 6 kat artmıştır. Şekil 5.16'da A-107 kaliks ile modifiye olmuş KNT-COOH malzemesinin hava ortamdaki CO seçiciliği gösterilmektedir. Malzeme kuru hava ortamda karbon monoksite oldukça seçici davranmaktadır.



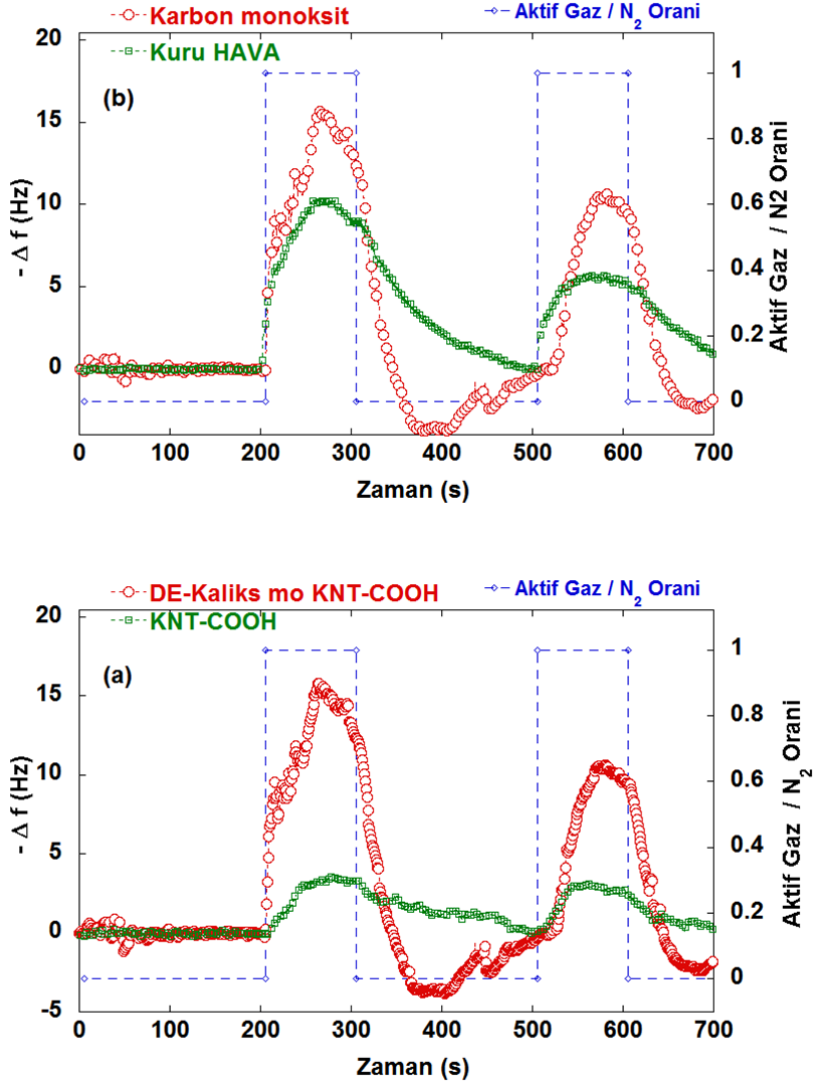
Şekil 5.16. A-107 kaliksaren ile modifiye edilmiş KNT-COOH ince filminin (a) Karbon monoksit gazına QCM tepkisi (b) kuru havaya göre seçiciliği

Fi-2 kodlu amid karbonil grubu içeren kaliks[4]aren ile modifiye edilmiş karbon nanotüp malzemesinin seçicilik ve periyodik ölçüm sonuçları Şekil 5.17'de gösterilmektedir.



Şekil 5.17. F-i2 kaliksaren ile modifiye edilmiş KNT-COOH ince filminin (a) Karbon monoksit gazına QCM tepkisi (b) kuru havaya göre seçiciliği

A-97 kodlu aminometil pridin grubu içeren kaliksaren ile modifiye KNT-COOH yapılarının QCM cevapları incelenmiştir. Şekil 5.18a 'da görüldüğü gibi karbon monoksit hassasiyetinde yaklaşık 4.5 kat bir artış gözlemlenmiştir. Fakat seçicilik konusunda yeterli performans A-97 mo-KNT-COOH malzemesinden elde edilememiştir.



Şekil 5.18. A-97 kaliksaren ile modifiye edilmiş KNT-COOH ince filminin (a) Karbon monoksit gazına QCM tepkisi (b) kuru havaya göre seçiciliği

6. SONUÇ ve ÖNERİLER

Bu çalışmada farklı kaliks[4]aren molekülleri ile modifiye edilmiş karbon nanotüplerin karbon monoksit gazına karşı duyarlılığı kuartz kristal mikrobalsan tekniği ile ölçülmüştür. Bu amaçla gaz akışını ve gaz karışımları oluşturmayı sağlayan bilgisayar kontrollü gaz ölçüm sistemi tasarlanmıştır.

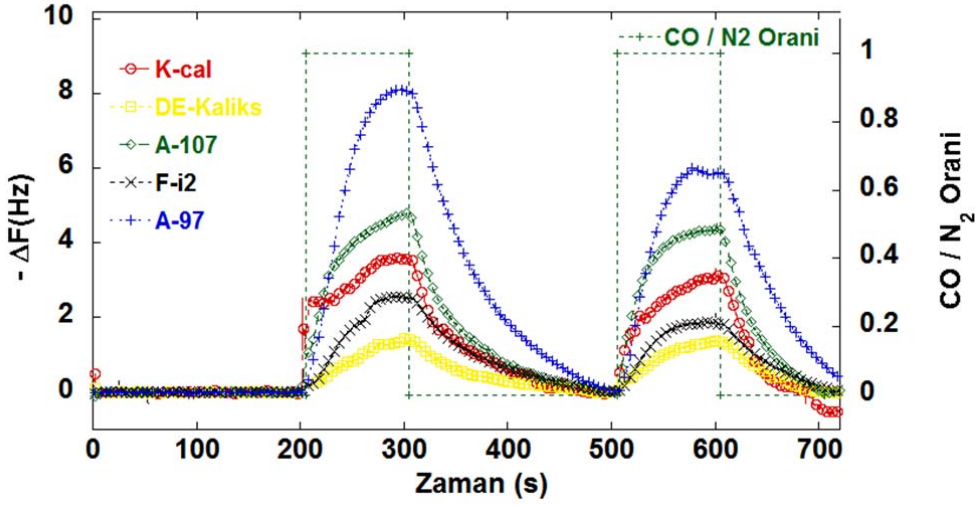
Farklı fonksiyonel kompleks gruplara sahip kaliksarenler uygun çözügen ile tek duvarlı karbon nanotüpleri modifiye edilerek, damlatma ile kaplama metoduyla altın elektrotlar üzerinde ince film oluşturulmuştur. Film kaplamaların SEM görüntüleri alınmıştır.

Bu filmlerin karbon monoksit gazı altındaki QCM gaz kinetikleri incelenmiştir. Karbon nanotüpleri modifiye etmek için 5 farklı kaliks[4]aren bileşiği kullanılmıştır. Kaliksaren bileşiklerinin her biri farklı fonksiyonel gruplara sahiptir. Şekil 6.1’de farklı fonksiyonel kompleks gruplara sahip kaliksaren bileşiklerinin karbon monoksit gazına olan hassasiyetleri aynı ölçüm şartlarında kıyaslanmıştır.

Tablo 6.1’de kaliksaren bileşiklerinin QCM cevapları ve hepsinde ortak bulunan hidroksil grubuna (-OH) sahip K-cal kodlu kaliksaren bileşiğinin karbon monoksite QCM cevabı referans alınarak, oransal olarak hassasiyet gelişimi listelenmiştir. Amino metil pridin gruplarına sahip A-97 kaliksaren en yüksek gelişmeyi gösterirken, proton verici gruba sahip DE-kaliks ve elektronegatif amid gruba sahip Fi-2 kodlu kaliksarenin hassasiyetinde düşüş görülmektedir.

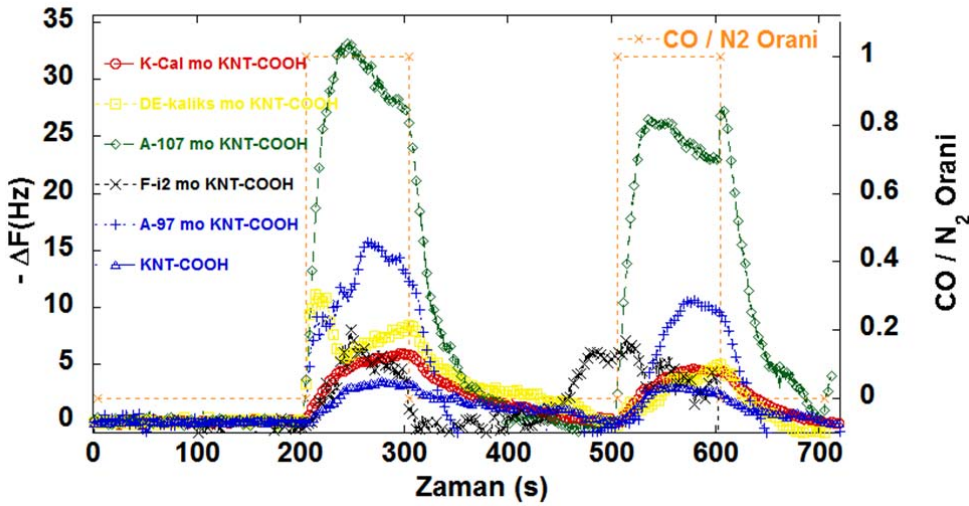
Tablo 6.1. Ölçümler sonucu elde edilen sonuçları referans malzemeye göre karşılaştırılması

Kalisaren	Fonksiyonel grup	QCM cevabı (Hz)	Gelişme (kat)
K-cal	Hidroksil	3.5	-
DE-Kaliks	Karboksil	1.3	0.37
A – 107	Nitro Pridil	4.9	1.4
Fi - 2	Amid Karbonil	2.4	0.68
A - 97	aminometil pridin	8	2.285



Şekil 6.1. Farklı fonksiyonel kompleks gruplara sahip kaliksarenlerin karbon monoksit gazına olan duyarlılık kıyaslaması.

QCM sonuçlarına göre molekülleri yapısal olarak değerlendirmek gerekirse, uzun kompleks organik fonksiyonel gruplara sahip kaliksarenlerin, gaz moleküllerini boşluklarında daha iyi adsorplayabildiği (yakalayabildiği) görülmektedir. Şekil 6.2'de farklı fonksiyonel kompleks gruplara sahip kaliksaren bileşiklerinin ile modifiye olmuş KNT-COOH yapılarının, karbon monoksit gazına olan hassasiyetleri aynı ölçüm şartlarında ölçülmüş ve karşılaştırılmıştır.



Şekil 6.2. Kaliksaren bileşiklerinin ile modifiye olmuş KNT-COOH yapılarının, karbon monoksit gazına olan hassasiyet kıyaslaması

Tablo 6.2’de modifiye KNT-COOH lerin referans KNT-COOH malzemesine göre karbon monoksit gazına olan hassasiyetleri karşılaştırılmış ve gelişim oranları listelenmiştir.

Tablo 6.2 Ölçümler sonucu elde edilen sonuçları referans malzemeye göre karşılaştırılması.

Malzeme	QCM cevabı (Hz)	CNT-COOH’a göre
CNT-COOH	3.5	-
K-cal modifiye	6	1.715
DE-Kaliks	8	2.28
A – 107	30	8.57
Fi – 2	4.9	1.4
A – 97	16	4.57

Kaliksarenlerin hepsi benzer organik gruplar içerdiğinden karbon monoksit olan duyarlılıkları benzerlik göstermektedir. Fonksiyonel grubun en çok geliştirme sağladığı kaliksaren bileşiği A-97 ve A-107’dir. Kaliksaren molekülleri ile modifiye edilmiş tüm KNT-COOH yapılarında karbon monoksit duyarlılıklarında gelişme olduğu görülmüştür. En yüksek gelişimi A-107 kodlu kaliksaren bileşiği ile modifiye olmuş karbon nanotüp yapısı göstermiştir.

Bu tez çalışması sonucunda elde edilen sonuçlar ve deneyimler göz önüne alındığında özellikle karşılaşılan sorunlar ile ilgili birkaç öneri ileriki çalışmalara yön verebilir:

✓ Yüzey kaplama teknikleri geliştirilerek organik moleküllerin kuartz kristalin altın yüzeyi üzerinde daha ince ve daha homojen dağılması sağlanabilir. Örneğin termal buharlaştırma yöntemi ile oluşturulacak homojen bir yüzey ve ya Langmuir Blodgett metoyla daha ince bir film, sensörün ürettiği sinyalleri güçlendirmesi kesindir.

✓ Karbon naotüplerin doğasından kaynaklanan sıvı içerisinde çözilememe sorunu, ince film kaplamada sorunlara neden olmaktadır. Farklı fonksiyonel gruplara sahip KNTler bu çözilememe sorununu en aza indirebilir.

✓ Kandaki hemoglobin yapılarından esinlenerek kaliksaren malzemeleri, karbon monoksit ile olan eğilimleri ve seçiciliğini arttırmak amaçlı demir atomları ile katkılandırılabilir. Fakat gaz sensörü olarak kullanılacağı için karbon monoksitin demir atomları ile zayıf bağ oluşturması gereği göz önünde bulundurulmalıdır.

✓ Kaliksarenler yalıtkan özellikli malzemelerdir. Dolayısıyla gazlara olan tepkisi elektriksel olarak ölçülebilmesi oldukça zordur. Karbon nanotüpler ise son derece iletkenlerdir. Karbon nanotüpler elektrotlar arasında iletken köprü vazifesi görürken kaliksarenler boşluklu yapıları ile gaz moleküllerini tutarlar. Litografik teknikler ile taraklı altın elektrotlar altılık üzerinde üretilerek kaplama teknikleri ile kaliksaren-karbon nanotüp yapılarının değişen gaz konsantrasyonlarına karşı verdiği elektriksel değişimler ölçülebilecektir.

✓ Değişen gaz konsantrasyonlarının QCM ve elektriksel verileri matematiksel olarak incelenerek elde edilen sensörün yapay sinir ağı kullanılarak modellenmesi ve eğitilmesi sağlanabilir.

✓ Farklı gruplara sahip kaliksarenlerin etanol, diklorometan, aseton, propanol, kloroform, benzen gibi uçucu organik bileşiklere karşı QCM cevapları incelenerek elektronik burun yapısı oluşturulabilir. Tez çalışmasında tasarlanan deneysel düzenek elektronik burun oluşturabilmek için yeterli altyapıya sahiptir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Arduini, A., Pochini, A., Reverberi, S., Ungaro, R., Anreetti, G. D., & Ugozzoli, F. (1986). The preparation and properties of a new lipophilic sodium selective ether ester ligand derived from p-t-butylcalix[4]arene. *Tetrahedron*, 42(7), 2089-2100.
- Arduini, Arturo, Ghidini, E., Pochini, Andrea, Ungaro, Rocco, Andreetti, G. D., Calestani, G., et al. (1988). Molecular inclusion in functionalized macrocycles Part 15. p-tert-Butylcalix[4]arene tetraacetamide: a new strong receptor for alkali cations. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 6(2), 119-34.
- Arnaud-Neu, F., Barrett, G., Harris, Steven J., Owens, M., McKervey, M. A., Schwing-Weill, M. J., et al. (2009). Cation-complexation behavior of template-assembled synthetic G-quartets. *The Journal of organic chemistry*, 74(15), 5211-8.
- Arnaud-neu, F., Collins, E. M., Deasy, I. M., Ferguson, G., Harris, Stephen J, Kaitner, I. B., et al. (1989). Synthesis, X-ray Crystal Structures, and Cation-Binding Properties of Alkyl Calixaryl Esters and Ketones , a New Family of Macrocyclic Molecular Receptors. *Journal American Chemical Society*, (9), 8681-8691.
- B. Delley. (2003). NO₂ and CO gas adsorption on carbon nanotubes: Experiment and theory. *Journal of Chemical Physics*, 119, 10904-10911.
- Bartsch, R. A., Talanova, G. G., Elkarim, N. S. A., & Talanov, V. S. (1999). A Calixarene-Based Fluorogenic Reagent for Selective Mercury(II) Recognition. *Analytical Chemistry*, 71(16), 3106–3109.
- Bethune, D. S., Klang, C. H., Vries, M. S. de, Gorman, G., Savoy, R., Vazquez, J., et al. (1993). Cobalt-catalyzed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls. *Nature*, 263, 605-607.
- Bocchi, V., Foina, D., & Pochini, A., with Ungaro R. (1982). Synthesis, ¹H NMR, ¹³C NMR spectra and conformational preference of open chain ligands on lipophilic macrocycles. *Tetrahedron* 373-378, 38(3), 373-378.
- Bottom, V. E. (1982). *Introduction to quartz crystal unit design* (p. 265). New York: Van Nostrand Reinhold.
- Buck, R. P. (2004). Piezoelectric chemical sensors. *Pure and Applied Chemistry*, 76(6), 1139-1160.
- Casabo, J., Escriche, L., Alegret, S., Jaime, C., Perez-Jimenez, C., Rius, J., et al. (1991). Pyridine-based macrocycles containing N, O, and S and their use as ion-selective electrodes. Crystal structures of 15-aza-6-oxa-3,9-dithiabicyclo[9.3.1]pentadeca-1(15),11,13-triene and (15-aza-6-oxa-3,9-

- dithiabicyclo[9.3.1]pentadeca-1(15),11,13-triene)dic. *inorganic chemistry*, 30(8), 1893-1898.
- Chang, S.-K., Kwon, S.-K., & Cho, I. (1987). Calixarene-based amide ionophores for group IIA metal cations. *Chem. Letters*, 947-948.
- Choi, J. D., & Choi, G.M. (2000). Electrical and CO gas sensing properties of layered ZnO-CuO sensor. *Sensors And Actuators B*, 69, 120-126.
- Collins, E. M., McKervey, M. A., Madigan, E., Moran, M. B., Owens, M., Ferguson, G., et al. (1991). Chemically modified calix[4]arenes. Regioselective synthesis of 1,3-(distal) derivatives and related compounds. X-Ray crystal structure of a diphenol-dinitrile. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1*, 3(12), 3137.
- Dag, S., Ozturk, Y., Ciraci, S., & Yildirim, T. (2005). Adsorption and dissociation of hydrogen molecules on bare and functionalized carbon nanotubes. *Physical Review B*, 72(15).
- Dasgupta, P. K., Ohira, S.-I., Wanigasekara, E., & Rudkevich, D. M. (2009). Sensing parts per million levels of gaseous NO₂ by a optical fiber transducer based on calix[4]arenes. *Talanta*, 77(5), 1814-20.
- Douglas, C., & Haldane, J. (1912). The causes of absorption of oxygen by the lungs. *J Physiol.*, 44(4), 305-354.
- Ferguson, G., Kaitner, B., McKervey, M. A., & Seward, E. M. (1987). Synthesis, X-ray crystal structure, and cation transfer properties of a calix[4]arene tetraketone, a new versatile molecular receptor. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, (8), 584.
- Feynman, R. P. (1960). There's Plenty of Room at the Bottom. *Caltech Engineering and Science*, 23(5), 22-36.
- Fileenko, D., Gotszalk, T., Kazantseva, Z., Rabinovych, O., Koshets, I., Shirshov, Y., et al. (2005). Chemical gas sensors based on calixarene-coated discontinuous gold films. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 111-112, 264-270.
- Geraldine, F. A.-neu, Suzanne, B., Mary, C., Ferguson, G., Alan, J. H., Guerra, C. L., et al. (1992). Selective Alkali-metal Cation Complexation by Chemically Modified Calixarenes. Part 4. Effect of Substituent Variation on the Na⁺/K⁺ Selectivity Calixarenes. Part 4. Effect of Substituent Variation on the Na⁺/K⁺ Selectivity. *Journal of Chemical Society Perkin Trans .*, 1119-1125.
- Gupta, A., & Khopkar, S. M. (1995). Solvent extraction separation of cobalt(II) with hexaacetatocalix(6)arene. *Talanta*, 42(10), 1493-1496.

- Gutsche, C. D., Iqbal, M., & Stewart, D. (1986). Calixarenes. 18. Synthesis Procedures for p-tert-Butylcalix[4]arene. *The Journal of Organic Chemistry*, 51(1), 742-745.
- Gutsche, D. (1983). Calixarenes. *American Chemical society*, 161-170.
- He, X., Chena, L., Zhaoa, B., & Liua, Y. (2000). Calixarene derivative as the neutral carrier in silver ion-selective electrode and liquid membrane transport. *Analytica Chimica Acta*, 417(1), 51-56.
- Hong, S., & Myung, S. (2007). Nanotube Electronics: A flexible approach to mobility. *Nature Nanotechnology*, 2(4), 207-208.
- Hsu, H., Jehng, J., Sung, Y., Wang, L., & Yang, S. (2008). The synthesis, characterization of oxidized multi-walled carbon nanotubes, and application to surface acoustic wave quartz crystal gas sensor. *Materials Chemistry and Physics*, 109, 148-155.
- Hulanicki, A., Glab, S., & Ingman, F. (1991). Chemical Sensors Definitions and Classification. *Pure and Applied Chemistry*, 63(9), 1247-1250.
- Janshoff, A., Galla, H.-joachim, & Steinem, C. (2000). Piezoelectric Mass-Sensing Devices as Biosensors-An Alternative to Optical Biosensors? *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, 34, 4004-4032.
- Jones, T. A., Kleitz, M., Lundström, I., & Göpel, W. (1995). 12. Trends in Sensor Technologies and Markets. *Sensors* (p. Volume 8).
- Kalchenko, Vitaly I, Koshets, I. A., Matsas, E. P., Kopylov, O. N., Solovyov, A., Kazantseva, Z. I., et al. (2002). Calixarene-based QCM sensors array and its response to volatile organic vapours. *Material Scienceterial Science*, 20(3), 73-88.
- Kanazawa, K. K., & II, J. G. G. (1985). Frequency of a quartz microbalance in contact with liquid. *Analytical Chemistry*, 57(8), 1770-1771.
- Katsu, T., Yokoyama, Y., Ueda, K., Kohno, K., & Yamato, T. (2005). Potassium-selective membrane electrodes based on macrocyclic metacyclophanes analogous to calixarenes. *Analytical Sciences*, 21(2), 175-178.
- Khatko, V., Llobet, E., Vilanova, X., Brezmes, J., Hubalek, J., K., M., et al. (2005). Gas sensing properties of nanoparticle indium-doped WO₃ thick films. *Sensors And Actuators B*, 111-112, 45-51.
- Kimura, K., Miura, T., Matsuo, M., & Shono, T. (1990). Polymeric membrane sodium-selective electrodes based on lipophilic calix[4]arene derivatives. *Analytical Chemistry*, 62(14), 1510-1513.

- Kong, J., Franklin, N., Zhou, C., Chapline, M., Peng, S, Cho, K, et al. (2000). Nanotube molecular wires as chemical sensors. *Science (New York, N.Y.)*, 287(5453), 622-5.
- Kong, J., Chapline, M. G., & Dai, H. (2001). Functionalized Carbon Nanotubes for Molecular Hydrogen Sensors. *Advanced Materials*, 13(18), 1384–1386.
- Korotcenkov, G., Brinzari, V., Gemeavschii, A., Ivanov, M., & Comet, A. (2004). In2O3 films deposited by spray pyrolysis: gas response to reducing (CO, H2) gases. *Sensors And Actuators B*, 98, 122-129.
- Korotcenkov, Ghenadii. (2010). *Fundamental of Sensing Materials. Chemical Sensors* (p. 380).
- Koshets, I. A., Kazantseva, Z. I., Shirshov, Y. M., Cherenok, S. A., & Kalchenko, V I. (2005). Calixarene films as sensitive coatings for QCM-based gas sensors. *Sensors And Actuators B*, 106, 177-181.
- Li, J., Lu, Y., Ye, Q., Cinke, M., Han, J., & Meyyappan, M. (2003). Carbon Nanotube Sensors for Gas and Organic Vapor Detection. *Nano letters*, 3(7), 929-933.
- Lijima, S. (1991). Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 354, 56-58.
- Lippmann, M. G. (1881). Principe de la Conservation de l'électricité. *Annales de chimie et de physique*, 24(145), 381-394.
- Ma, H., Ma, Q., Su, M., Wang, Z., Nie, L., & Liang, S. (2001). Determination of nickel by a new chromogenic azocalix[4]arene. *Analytica chimica acta*, 439(1), 73-79.
- Madou, M. J., & Morrison, S. R. (1989). *Chemical sensing with solid state devices*. Boston: Academic Press.
- Malkhede, D. D., Dhadke, P. M., & Khopkar, S. M. (1991). Solvent-Extraction Separation of Manganese(II) with Calixarene Substituted with an Acetyl Group at the Lower Rim. *Analytical Sciences*, 15(8), 781.
- Matranga, C., & Bockrath, B. (2005). Hydrogen-Bonded and Physisorbed CO in Single-Walled Carbon Nanotube Bundles. *Physical Chemistry B*, 109(11), 4853–4864.
- Merdivan, M., Demirel, N., Pirinccioglu, N., & Hamamci, C. (2003). Thorium(IV) and uranium(VI) sorption studies on octacarboxymethyl-C-methylcalix[4]resorcinarene impregnated on a polymeric support. *Analytica Chimica Acta*, 485(2), 213-219.
- Mäklin, J., Mustonen, T., Kordás, K., Saukko, S., Tóth, G., & Vähäkangas, J. (2007). Nitric oxide gas sensors with functionalized carbon nanotubes. *Physica Status Solidi (B)*, 244(11), 4298-4302.

- Okur, S., Kus, M., Özel, F., Aybek, V., & Yılmaz, M. (2010). Humidity adsorption kinetics of calix[4]arene derivatives measured using QCM technique. *Talanta*, *81*, 248-251.
- Peng, Shu, & Cho, Kyeongjae. (2000). Chemical control of nanotube electronics. *Nanotechnology*, *11*(2).
- Qian, D., Wagner, G. J., Liu, W. K., Yu, M.-F., & Ruoff, R. S. (2002). Mechanics of carbon nanotubes. *Applied Mechanics Reviews*, *55*(6), 495.
- Quang, N., Vantrinh, M., Lee, B., & Huh, J. (2006). Effect of NH₃ gas on the electrical properties of single-walled carbon nanotube bundles. *Sensors and Actuators B: Chemical*, *113*(1), 341-346.
- Quintard, A., Darbost, U., Vocanson, F., Pellet-Rostaing, S., & Lemaire, M. (2007). Calix[4]arene based chiral ligands bearing b-aminoalcohol grps and their application in asymm transfer hydrogenation. *Tetrahedron Asymmetry*, *18*(16), 1926-1933.
- Ramaprabhu, S., & Kumar, M. K. (2006). Nanostructured Pt Functionized Multiwalled Carbon Nanotube Based Hydrogen Sensor. *journal of Physical Chemistry B*, *110*(23), 11291 – 11298.
- Raub, J. a, Mathieu-Nolf, M., Hampson, N. B., & Thom, S. R. (2000). Carbon monoxide poisoning--a public health perspective. *Toxicology*, *145*(1), 1-14.
- Reich, S., Thomsen, C., & Maultzsch, J. (2004). *Carbon Nanotubes: Basic Concepts and Physical Properties* (pp. 31-40). Wiley.
- Richardson, T. H., Brook, R. a, Davis, F., & Hunter, C. a. (2006). The NO₂ gas sensing properties of calixarene/porphyrin mixed LB films. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, *284-285*(2), 320-325.
- Saito, R., Dresselhaus, M., & Dresselhaus, G. (1995). Physics of carbon nanotubes. *Physics of Carbon Nanotubes*, *33*(7), 883-891.
- Salvetat, J.-P. (1999). Mechanical properties of carbon nanotubes. *Applied Physics A: Materials Science*, *69*(3), 255-260.
- Sauerbrey, G. (1959). Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten und zur Mikrowägung. *Zeitschrift für Physik*, *155*, 206-222.
- Sippel-Oakley, J., Wang, H.-T., Kang, B. S., Wu, Z., Ren, F., Rinzler, A. G., et al. (2005). Carbon nanotube films for room temperature hydrogen sensing. *Nanotechnology*, *16*(10), 2218 – 2221.
- Talanova, G. G., Buie, N. M., Talanov, V. S., & Butcher, R. J. (2008). New Fluorogenic Dansyl-Containing Calix[4]arene in the Partial Cone Conformation for Highly Sensitive and Selective Recognition of Lead(II). *inorganic chemistry*, *47*(9), 3549–3558.

- Talanova, G. G., Roper, E. D., Buie, N. M., Gorbunova, M. G., Bartsch, R. A., & Talanov, V. S. (2005). Novel fluorogenic calix[4]arene-bis(crown-6-ether) for selective recognition of thallium(I). *Chemical Communications*, (45), 5673-5675.
- Thostenson, E. (2001). Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review. *Composites Science and Technology*, 61(13), 1899-1912.
- Townsend, A. R., Asner, G. P., White, J. W. C., & Tans, P. P. (2002). Land use effects on atmospheric sink in tropical latitudes C imply a sizable terrestrial CO₂. *Geophysical Research Letters*, 29(10), 13-16.
- Yilmaz, M., Durmaz, M., Bozkurt, S., & Sirit, A. (2007). Synthesis of 1,3-(distal) diamide substituted calix[4]arene based receptors for extraction of chromium (VI). *Supramolecular Chemistry*, 19(3), 159-165.
- Yoon, D. H., & Choi, G.M. (1997). Microstructure and Co gas sensing properties of porous ZnO produced by starch addition. *Sensors And Actuators B*, 45, 251-257.
- Yuan-Yuan, L., YIN, H.-Z., HE, X.-W., CHEN, L.-X., ZHANG, G.-Z., & Jia-Qi, H. (2005). QCM Coated with Self-assembled Cystine-bearing 1,3-Bridged Calix [4] arenes for Recognizing Gas-phase Butylamines. *Chinese Journal of Chemistry*, 23, 571-575.
- Zhang, S., & Huang, W. (2001). Simultaneous Determination of Cd²⁺ and Pb²⁺ Using a Chemically Modified Electrode. *Analytical Sciences*, 17(8), 983.
- Zheng, Y.-S., Zhang, C., Tian, Z.-F., & Jang, A. (2004). Synthesis of Nitrogen-Containing Chiral Calix[4]arene Crown and Semi-crown Ether. *Synthetic Communications*, 34(4), 679-688.
- Zheng, Yan-Song, & Zhang, Chun. (2004). Exceptional chiral recognition of racemic carboxylic acids by calix[4]arenes bearing optically pure alpha,beta-amino alcohol groups. *Organic letters*, 6(8), 1189-92.
- Zhu, Z., Zhang, Y., Yu, K., Xu, R., Jiang, D., & Luo, L. (2005). Quartz crystal microbalance coated with carbon nanotube films used as humidity sensor. *Sensors and Actuators A: Physical*, 120(1), 142-146.
- Zinke, A., & Ziegler, E. (1944). Zur Kenntnis des Härtungsprozesses von Phenol-Formaldehyd-Harzen, X. Mitteilung. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 77(3-4), 264-272.

ÖZGEÇMİŞ

1984 yılında İzmir’de doğdu. Ortaokul ve lise eğitimini 1995-2002 yılları arasında Buca Anadolu Lisesi’nde aldı. 2007 yılında İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü Fizik Bölümü’nden mezun oldu. 2008 yılında Ege Üniversitesi Elektrik Elektronik Mühendisliği Yüksek Lisans programına başlayan Fevzi SÜMER organik elektronik ve gaz sensörleri çalışmalarına devam etmektedir.

Yayın, bildiri ve konferanslar:

- Calix[4]arene molecules with various functional groups for dichloromethane sensing using Quartz Crystal Microbalance (QCM), İ. Dursun, C. Özbek, F. Sümer, Ö. Mermer, M. Yılmaz, S. Sayın, M. Kuş, S. Okur*, (2011) gönderildi.
- Gas sensing properties of Carbon Nanotubes (CNTs) modified Calixarene molecules measured by QCM Techniques, Salih Okur, Fevzi Sümer, Ömer Mermer*, Evren Culcular, Mustafa Yılmaz, Mahmut Kus., (2011) gönderildi.
- Direct measurement of humidity adsorption kinetics of Calix[4]arene derivative using QCM technique, Ömer Mermer, Salih Okur, Fevzi Sümer, Mahmut Kuş, Şeref Ertul, Mevlüt Bayrakçı, Mustafa Yılmaz. 6. *Nanobilim ve Nanoteknoloji Konferansı, 15-18 Haziran 2010.*
- Gas sensing properties of Carbon Nanotubes (CNTs) modified with various Calixarene molecules measured by a Quartz Crystal Microbalance (QCM) Salih Okur, Fevzi Sümer, Ömer Mermer, Evren Culcular, Mustafa Yılmaz, Mahmut Kus.7. *Nanobilim ve Nanoteknoloji Konferansı, 27 Haziran 2011 - 1 Temmuz 2011*
- CO₂ Gas Sensing properties of modified Carbon Nanotubes with Nitropyridine Functionlized p-tert-butylcalix[4]arene Molecule measured by Quartz Crystal Microbalance Technique. Fevzi Sümer¹, Cebrail Özbek², Ömer Mermer¹, Mustafa Yılmaz³, Serkan Sayın³, Mahmut Kuş⁴, Salih Okur^{2*},.7. *Nanobilim ve Nanoteknoloji Konferansı, 27 Haziran 2011 - 1 Temmuz 2011*