



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

**ÇOK TABAKALI KALAY OKSİDİN ( $\text{SnO}_2$ ) POLİMER KAYNAKLI  
SENTEZİ VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**İmren TAŞKIRAN**

**(2011FEY076)**

**Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı**

**Tez Danışmanı: Prof. Dr. Sevil ÇETİNKAYA**

**SİVAS**

**EKİM 2018**

**İMREN TAŞKIRAN**'ın hazırladığı ve “**Çok Tabakalı Kalay Oksidin (SnO<sub>2</sub>) Polimer Kaynaklı Sentezi ve Özelliklerinin İncelenmesi**” adlı bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından **KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI**'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

**Tez Danışmanı:**      **Prof. Dr. Sevil ÇETİNKAYA** .....  
Cumhuriyet Üniversitesi

**Jüri Üyeleri:**      **Prof. Dr. Hasan H. DURMAZUÇAR** .....  
Cumhuriyet Üniversitesi

**Prof. Dr. Meral KARAKIŞLA** .....  
Ankara Üniversitesi

Bu tez, Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak onaylanmıştır.

**Prof. Dr. İsmail ÇELİK**  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRÜ

Bu tez, Cumhuriyet Üniversitesi Senatosu'nun 20.08.2014 tarihli ve 7 sayılı kararı ile kabul edilen Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Tez Yazım Kılavuzu (Yönerge)'nda belirtilen kurallara uygun olarak hazırlanmıştır.



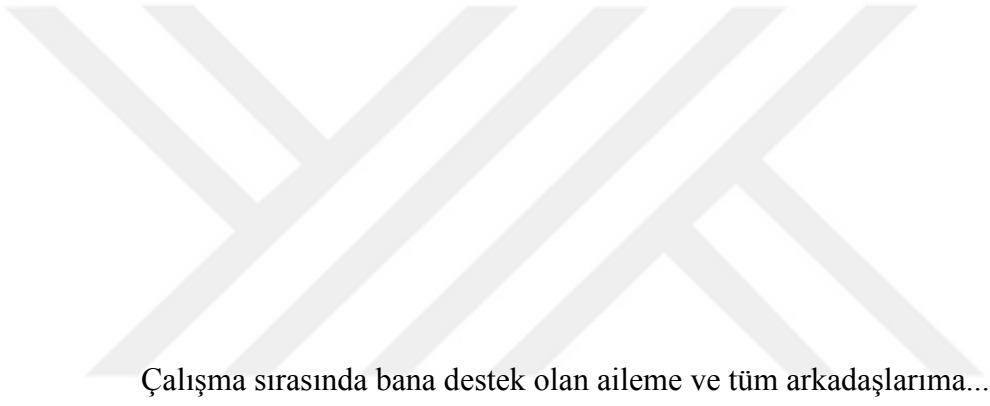
*Bu tez, Cumhuriyet Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (CÜBAP) Komisyonu tarafından M- 616 Nolu proje kapsamında desteklenmiştir.*



Bütün hakları saklıdır.

Kaynak göstermek koşuluyla alıntı ve gönderme yapılabilir.

©İmren TAŞKIRAN, 2018



Çalışma sırasında bana destek olan aileme ve tüm arkadaşlarıma...

## ETİK

Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Tez Yazım Kılavuzu (Yönerge)'nda belirtilen kurallara uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- ✓ Bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- ✓ Görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- ✓ Başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere, bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu ve atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- ✓ Bütün bilgilerin doğru ve tam olduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- ✓ Tezin herhangi bir bölümünü, Cumhuriyet Üniversitesi veya bir başka üniversitede, bir başka tez çalışması olarak sunmadığımı; beyan ederim.

8.10.2018

İmren TAŞKIRAN

## **KATKI BELİRTME VE TEŞEKKÜR**

Bilgi ve deneyimlerinden sürekli yararlandığım, tezin her aşamasında yardımlarını esirgemeyen danışman hocam Prof. Dr. Sevil ÇETİNKAYA'ya çok teşekkür ederim.

Bu tez çalışması süresince bilgi ve deneyimleri ile yol gösteren Hitit Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nden Araş. Gör. Dr. Filiz Boran'a teşekkür ederim.



## ÖZET

### ÇOK TABAKALI KALAY OKSİDİN (SnO<sub>2</sub>) POLİMER KAYNAKLI SENTEZİ VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

İmren TAŞKIRAN

Yüksek Lisans Tezi

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Sevil Çetinkaya

2018, 66+xvii sayfa

Son yıllarda, nano teller, nano çubuklar ve nano tüpler gibi tek boyutlu nano yapıları malzemelerin uygulamaları ve sentezi üzerine odaklanılmıştır. Onlar eşsiz yapıları ve fiziksel özelliklerinden dolayı çok geniş uygulama alanlarına sahiptirler. Metal oksitler önemli teknolojik uygulamalara ve ayarlanabilir özelliklere sahip fonksiyonel ve akıllı malzemelerdir. Bunlar arasında büyük bant boşluğuna sahip kalay Oksit (SnO<sub>2</sub>), gaz sensörü, solar hücreleri ve transistörler gibi çok geniş alanlarda uygulanabilen eşsiz özelliklere sahip, önemli bir n-tipi yarı iletkenidir. Onun özellikleri, sentez metoduna, büyüklüğüne, morfolojisine, kristal ve yüzey yapısına göre değişir.

Bu çalışmada, poli(etilen glikol)(PEG)-SnO<sub>2</sub>/poli(sodyum 4-stiren sülfonat) (PSS)-nanokompozitleri, 2 saat boyunca dimetil formamid (DMF) varlığında hidrotermal işlem yoluyla hazırlandı. Bunun için yüzey aktif madde PEG ile birlikte daha önceden sentezlenmiş olan 16.4 nm büyüklüğündeki SnO<sub>2</sub> nanoparçacıkları kullanıldı. PEG-SnO<sub>2</sub>/PSS nanokompoziti, PSS ve PEG-SnO<sub>2</sub> ile birlikte DMF varlığında 0°C reaksiyon sıcaklığında 2 saat sürede sentezlendi. Hazırlanan PEG-SnO<sub>2</sub>/PSS nanokompozitinin yapısal ve elementel analizi, taramalı elektron mikroskopisi (SEM), Enerji Dağılım X-Işınları Spektrometresi (EDXS veya EDS), X-ışını difraksiyonu (XRD) ve Fouriertransform infrared (FTIR) spektroskopisi teknikleri ile yapıldı. Sonuçlar, PEG-SnO<sub>2</sub> yüzeyinin, güçlü  $\pi$ - $\pi$  etkileşimleri altında PSS ile % 39.53'lük bir kapsülleme oranı ile kaplandığını gösterdi. Bu örneklerin amonyak, etanol, aseton, formaldehit ve kloroform gibi uçucu organik bileşen (VOC) buharlarına karşı gaz duyarlılıkları, oda



sıcaklığında, elektrometre kullanılarak iki probe tekniği ile incelendi. PEG-SnO<sub>2</sub> nanoparçacıklarının etanol gazı için yüksek algılama performansı sergilediği görüldü. Saf olarak kullanılan PSS, VOC gazlarının hepsine karşı yüksek oranda duyarlılık gösterdi. Deney sonuçlarına göre, PSS ile kapsüllenen PEG-SnO<sub>2</sub> nanokompozitinin gaz sensörü malzemesi olarak kullanım potansiyelinin artırılabilirliği söylenebilir.

**Anahtar kelimeler:** PSS, SnO<sub>2</sub>, Nanoparçacık, Nanokompozit, Hidrotermal yöntem, VOC.



## ABSTRACT

### PREPARATION OF TIN OXIDE (SnO<sub>2</sub>) WITH POLYMER AND INVESTIGATION OF ITS PROPERTIES

İmren TAŞKIRAN

Master of Science Thesis

Department of Chemical Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Sevil ÇETİNKAYA

2018, 66+xvii pages

For the past few years, the focus has been on the application and synthesis of one-dimensional nano-structured materials such as nano-wires, nano-rods and nano-tubes. They have a wide range of applications due to their unique properties and their physical properties. Metal oxides are functional and intelligent materials with important technological applications and adjustable properties. These are important n-type semiconductors with unique properties that can be applied in a wide range of applications such as SnO<sub>2</sub>, gas sensor, solar cells and transistors with large band gap. Its properties depend on the synthesis method, size, morphology, crystal structure and surface properties.

In this study, polyethylene glycol (PEG)-Tin Oxide-Poly(sodium 4-styrenesulfonate)(PEG-SnO<sub>2</sub>/PSS) nanocomposites were prepared by hydrothermal method in the presence of dimethyl formamide (DMF) for 2 hours. For this purpose, SnO<sub>2</sub> nanoparticles of 16.4 nm size previously synthesized using PEG as a surfactant were used. The PEG-SnO<sub>2</sub>/PSS nanocomposite was synthesized with PSS and PEG-SnO<sub>2</sub> in the presence of DMF at a reaction temperature of 0° C for 2 hours. The morphology and elemental analysis of PEG-SnO<sub>2</sub>/PSS nanocomposite were analyzed by scanning electron microscopy (SEM), Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDXS or EDS), X-ray diffraction (XRD) and Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy. The results showed that the PEG-SnO<sub>2</sub> surface was coated with PSS at an encapsulation rate of 39.53% under strong  $\pi$ - $\pi$  interactions. Gas sensitivities of these samples against volatile organic compound (VOC) vapors such as ammonia, ethanol, acetone,

formaldehyde and chloroform were investigated by two probe techniques using electrometer at room temperature. PEG-SnO<sub>2</sub> nanoparticles showed high detection performance for ethanol gas. The pure PSS illustrated a high level of sensitivity to all VOC gases. According to the experimental results, it can be said that the PEG-SnO<sub>2</sub> nanocomposite encapsulated by PSS can be used as a gas sensor material.

**Key Words:** PSS, SnO<sub>2</sub>, Nanoparticle, Nanocomposite, Hydrothermal method, VOC.



# İÇİNDEKİLER

ETİK.....	vi
KATKI BELİRTME VE TEŞEKKÜR.....	vii
ÖZET.....	viii
ABSTRACT.....	x
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xiv
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xv
SİMGELER DİZİNİ.....	xvi
KISALTMALAR DİZİNİ.....	xvii
<b>1. GİRİŞ.....</b>	<b>1</b>
1.1 Kaynak Özeti.....	4
1.1.1 SnO <sub>2</sub> film ve nanoparçacıklarının farklı yöntemler ile sentezi, gaz sensörü ve diğer özelliklerinin incelenmesi.....	4
1.1.2 Polimer kaynaklı metal oksit kompozitlerin sentezi ve özelliklerinin incelenmesi.....	10
<b>2. KURAMSAL TEMELLER.....</b>	<b>13</b>
2.1. Metal Oksitler.....	13
2.1.1 Kalay ve kalay oksit.....	15
2.2 Polimerler.....	26
2.2.1. İletken polimerler.....	28
2.2.2. PSS.....	29
2.3 Kompozit Malzemeler.....	31
2.3.1 Metal oksit polimer kompozitler.....	35
2.4. Gaz Sensörleri.....	37
2.4.1. Metal oksit gaz sensorlerinin adsorpsiyon mekanizması.....	41
<b>3. MATERYAL VE METOT.....</b>	<b>44</b>
3.1 Materyaller.....	44
3.2 Metot.....	44
3.2.1 Hidrotermel Yöntem ile Kalay Oksit (SnO <sub>2</sub> ) Nanoparçacıklarının Sentezi.....	44
3.2.2 SnO <sub>2</sub> /PSS nanokompozitlerinin hidrotermal yöntemle sentezi.....	44
3.3 Karakterizasyon.....	45
3.3.1 Fourier transform infrared spektrometre (FTIR).....	45
3.3.2 Taramalı ve geçirimli elektron mikroskopu (SEM).....	45
3.3.3 X-ışını kırınım difraksiyonu (XRD).....	46
3.3.4 Kapsülleme oranının hesaplanması.....	47
3.3.5 VOC gazlarına karşı gaz sensör özelliklerinin incelenmesi.....	47
<b>4. SONUÇ VE TARTIŞMA.....</b>	<b>49</b>
4.1 Hazırlanan SnO <sub>2</sub> /PSS Nanokompozitinin Karakterizasyonu.....	49

4.1.1 XRD .....	49
4.1.2 FTIR .....	50
4.1.3 SEM .....	51
4.2.1 PSS ve PEG-SnO <sub>2</sub> /PSS nanokompozitinin etanol buharına karşı gaz algılama özellikleri .....	55
<b>5. SONUÇLAR</b> .....	<b>57</b>
<b>KAYNAKLAR</b> .....	<b>58</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ</b> .....	<b>66</b>



## ŞEKİLLER DİZİNİ

### Sayfa

Şekil 1.1	Hidrotermal Prosesteki SnO <sub>2</sub> morfolojilerini kontrol eden yüzey .....	4
Şekil 1.2	Sensör imalatının şematığı .....	7
Şekil 2.1	Gaz sensörü için kullanılan en iyi metal oksitler [Tural E E, 2014] .....	14
Şekil 2.2	SnO <sub>2</sub> bileşiğinin tetragonal yapısı (Özkendir, 2006).....	17
Şekil 2.3	Atmosferik basınçta Sn-O faz diyagramını göstermektedir. ....	19
Şekil 2.4	SnO'nun a) kristal yapısı b) (100) düzlemi c) (101) düzlemi .....	19
Şekil 2.5	Araştırmalarda en çok kullanılan yarıiletkenlerin Bant Aralığı .....	20
Şekil 2.6	Li İyon Pilleri Enerji Yoğunluğu Aralığı .....	23
Şekil 2.7	Li İyon Pilleri Deşarj prosesi.....	24
Şekil 2.8	PSS formülü .....	30
Şekil 2.9	Matris malzeme cinsine göre sınıflandırma .....	32
Şekil 2.10	Takviye Elemanlarının Şekil ve Yerleştirilmesine Göre.....	34
Şekil 3.1	PEG-SnO <sub>2</sub> /PSS nanokompozitlerinin hidrotermal yöntemle .....	45
Şekil 3.2	SEM şeması.....	46
Şekil 3.3	VOC gaz algılama deney sistemi. ....	48
Şekil 4.1	PSS, PEG-SnO <sub>2</sub> ve PEG-SnO <sub>2</sub> / PSS'nin XRD difraktomları.....	50
Şekil 4.2	PSS, PEG-SnO <sub>2</sub> ve PEG-SnO <sub>2</sub> /PSS'nin FTIR spektrumları .....	51
Şekil 4.3	PSS, PEG-SnO <sub>2</sub> ve PEG-SnO <sub>2</sub> /PSS'nin SEM görüntüleri.....	52
Şekil 4.4	PSS, PEG-SnO <sub>2</sub> ve PEG-SnO <sub>2</sub> / PSS'nin EDS spektrumları. ....	53
Şekil 4.5	PEG-SnO <sub>2</sub> nanoparçacıkların, PSS ve PEG-SnO <sub>2</sub> /PSS .....	55
Şekil 4.6	Doygun etanol buharına karşı PSS'nin oda sıcaklığında gaz.....	56
Şekil 4.7	Doygun etanol buharına karşı PEG-SnO <sub>2</sub> -PSS nanokompozitinin .....	56

## ÇİZELGELER DİZİNİ

### Sayfa

<b>Çizelge 2.1</b>	Metal oksit yarı iletken gaz sensörü üzerine araştırmalar (Tural, 2014)...	15
<b>Çizelge 2.2</b>	Kalayın buhar basınçları (ASM Handbook, 1990).....	16
<b>Çizelge 2.3</b>	Gaz tiplerinde direnç değişimi (Fine, 2010).....	42
<b>Çizelge 4.1</b>	PEG-SnO <sub>2</sub> nanoparçacıklarının, PSS ve PEG-SnO <sub>2</sub> /PSS nanokompozitinin çeşitli doğun VOC buharlarına karşı oda sıcaklığındaki duyarlılıkları .....	54
<b>Çizelge 5.1</b>	Farklı örneklerin VOC gazlarına karşı gaz sensör özelliklerinin .....	65



## SİMGELER DİZİNİ

$^{\circ}\text{C}$	Santigrat
<b>M1</b>	Na metalinin nispi atom ağırlığı
<b>M3</b>	PSS monomerinin molekül ağırlığı
<b>R</b>	Tekrarlanabilirlik döngüsü kararlılığı
<b>S</b>	Sensör yüzde duyarlılığı
<b>V<sub>c</sub></b>	Voltaj
$\omega$	SnO <sub>2</sub> kapsüllenme oranı
$\omega_1$	Kompozitteki Na yüzdesi
$\Delta H$	Kalay oluşum ısısı
$\Delta R$	Direnç değişimi ( $\rho_0$ - $\rho_b$ )
$\rho_0$	Havadaki direnç ölçümü
$\rho_b$	Buhardaki direnç ölçümü
<b>2<math>\theta</math></b>	XRD Ölçüm aralığı
$\Omega$	ohm



## KISALTMALAR DİZİNİ

<b>AFM</b>	:	Atomik Kuvvet Mikroskobu
<b>AR</b>	:	Hidrotermal Yöntem
<b>BET</b>	:	Yüzey Alanı Ölçüm Cihazı
<b>SMK</b>	:	Seramik Matris Kompozit
<b>CNT</b>	:	Karbon Nano Tüp
<b>DMF</b>	:	Dimetil Formamid
<b>DB</b>	:	Doygun Buhar
<b>EDS</b>	:	Enerji Dispersit x-Işınları Spektrometresi
<b>eV</b>	:	Elektrovolt
<b>FESEM</b>	:	Taramalı Elektron Mikroskobu
<b>FTIR</b>	:	Fourier Dönüşümlü Infrared Spektrofotometre
<b>GO</b>	:	Grafen Oksit
<b>MWCNTs</b>	:	Çok Duvarlı Karbon Nanotüp
<b>MMK</b>	:	Metal Matris Kompozit
<b>MA</b>	:	Molekül Ağırlığı
<b>NW</b>	:	Nanotel
<b>OLED</b>	:	Serbest Organik Işın Yayan Cihaz
<b>PEG</b>	:	Polietilen glikol
<b>PSS</b>	:	Poli (sodyum 4-Stiren) Sülfonat
<b>PEDOT: PSS:</b>	:	Poli(3,4-etilendioksitopen) Polistiren Sülfonat
<b>PMK</b>	:	Polimer Matris Kompozit
<b>PAHs</b>	:	Poli Aromatik Bileşikler
<b>SnO<sub>2</sub></b>	:	Kalay Oksit
<b>SEM</b>	:	Taramalı Elektron Mikroskobu
<b>TCO</b>	:	Transparent Conducting Oxides
<b>TEM</b>	:	Geçirimli Elektron Mikroskobu
<b>UVA</b>	:	Ultraviyole A ışını
<b>UVB</b>	:	Ultraviyole B ışını
<b>UV</b>	:	Ultraviyole
<b>VOC</b>	:	Uçucu Organik Bileşenler
<b>XRD</b>	:	X-Işını Difraktometresi

## 1. GİRİŞ

Üç boyutlu düzgün karmaşık nano yapılar içerisinde nano parçacıklar, nano çubuklar ve nano tellerin düzenlenmesi için çok çaba harcanmıştır. Bu üç boyutlu yapılar malzemenin farklı özelliklerinin geliştirilmesinde en etkili yol olduğu düşünülmektedir (Zhou vd., 2012). Nano yapıları malzemeler, küçük boyutları, yüksek yüzey-hacim oranları ve boyut veya şekliyle ilgili özelliklerinden dolayı genellikle yeni özellikler sergilemektedirler (Wang vd., 2012). Kolay üretim yöntemleri, düşük fiyat, diğer parçalarla yüksek uyumlulukla birlikte çoğu hedef gazlara karşı yüksek duyarlılıklarından dolayı yarı iletken metal oksitler gaz algılama uygulamaları için gelecek vaat eden adaylardır. Hem yüzey durumu hem de metal oksitlerin morfolojisinin gaz algılama performansında önemli rol oynadığı bulunmuştur. Üretim yöntemlerinin uygulanabilirliğine bağlı olarak, metal oksitlerin farklı yüzey morfolojisi ve biçimleri tek kristal, ince film, kalın film ve tek boyutlu nano yapılar da elde edilmiştir (Arafat vd., 2012).

Metal oksit yarı iletkenler zehirli gaz ve yanıcı gaz algılamada endüstriyel ve evsel uygulamaları nedeniyle yoğun araştırma konusu olmuştur. Bugüne kadar ZnO, SnO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub>, TeO<sub>2</sub>, CuO<sub>2</sub>, CdO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve MoO<sub>3</sub> farklı boyutlarda sensör olarak geliştirilmişlerdir. Bu gibi metal oksitler yüzey özellikleri ve biçimlerinden dolayı gaz algılama performanslarında önemli rol oynamışlardır. Yük taşıyıcıya dayanarak yarı iletken malzemeler n-tipi (elektronlar asıl taşıyıcıdır) ve p- tipi (boşluklar asıl taşıyıcıdır) olmak üzere iki gruba bölünebilir. Hedef gaz türleri ayrıca 2 grupta sınıflandırılabilir; yükseltgen gaz veya elektron alıcılar O<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> gibi ve indirgen gaz ya da elektron verici H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, HCHO ve etanol gibi n-tipi malzeme yüzeyine kimyasal olarak soğurulduğunda ekstra elektronlar metal yüzeyinde kullanılmaktadır (Arafat , 2012; Xua, 2011).

Kalay oksit (SnO<sub>2</sub>) inorganik bileşiktir. Geniş bant boşluğuna sahip SnO<sub>2</sub> optik, elektriksel ve elektrokimyasal özelliklerinden dolayı baterilerde anot materyali ve gaz sensörü olarak kullanılmaktadır (Moreira, 2006; Patil, 2007). Son zamanlarda çalışmalar farklı morfolojideki SnO<sub>2</sub>'leri üretmeye yönelmiştir. Çünkü onların algılama

ve etkinliği direk olarak özellikle yüzey alanı ve morfolojisine bağlıdır (Kumar, 2009; Park ve Lee, 2009). Birçok grup farklı morfolojili SnO<sub>2</sub>'nin mikro ve nano yapılarını farklı yöntemler kullanarak sentezlemişlerdir. Bu yöntemler buhar fazı büyüme (Sun vd., 2007), hidrotermal reaksiyon (Lou, 2006; Ohgi, 2005) ve biotemplate-yönlendirilmiş sol jel metodudur (Dong vd., 2006).

SnO<sub>2</sub> ve bununla yapılan kompozitlerin saydam elektrotlar, katalizörler, gaz sensörleri gibi kapsamlı uygulama alanları bulunmaktadır. Hidrotermal metot süreci ekonomik, basit maliyetli ve çevre kirliliğine yol açmadığından dolayı tercih edilebilir. Hidrotermal metot ile sentezlenen ürünler yüksek saflıkta, dağılımı iyi ve kontrolü kolaydır. SnO<sub>2</sub> hidrotermal sentezi genellikle sulu işletilmektedir. Başlangıç maddeleri inorganik kalay tuzları veya organik kalay bileşenleri gibi çözümlenmiştir. Hidrotermal işlemden çözücü olarak su ve etanol kullanılır. Nano parçacıkların şekli ve boyutu üzerinde SnO<sub>2</sub>'nin Vander Waals kuvvetleri olmak üzere elektrostatik etkileşimleri de önemlidir (Wang vd., 2012). SnO<sub>2</sub>'nin sahip olduğu büyük bant aralığı(300K ve 3.6 ev) ve yüksek taşıyıcı konsantrasyonundan dolayı( $6 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ), lityum iyon pilleri, şeffaf iletken elektrotlar ve güneş hücreleri gibi geniş bir uygulama alanı için mükemmel bir aday haline gelmiştir. Son yıllarda küçük parçacık boyutlu olanları, kullanım alanına göre, geliştirilmektedir. SnO<sub>2</sub> özgül yüzey alanı ve yüksek performans için gerekli olan gaz sensörleri ve katalizörler gibi uygulamalarda kullanılmıştır. Bu nedenle birçok araştırmacı SnO<sub>2</sub> nano parçacıklarının sentezi ve özelliklerinin incelenmesi üzerine odaklanmıştır (Cao vd., 2013).

Yüksek hassasiyeti azaltmanın yanı sıra gazı okside etmek için de SnO<sub>2</sub> etkin bir şekilde kullanılır. SnO<sub>2</sub> yüzey alanı daha fazla CO adsorpsiyon-desorpsiyon sonrası kullanılabilir olmasına olanak sağlar. Nanometre boyutunda metal ve yarı iletken parçacıklar endüstriyel uygulamalar için büyük bir potansiyele sahiptir. Mezogözenekli malzemeler örneğin etiltrimetilamonyumbromür gibi katyonik yüzey aktif maddeler arasında çok moleküllü derlemeler kullanılarak elde edilebilir. Sentez sırasında inorganik bileşenlerin görevi onların yüzey alanları ve dar gözenek boyut dağılımı, moleküler elek ve elektrotlar için ideal bir aday yapmaktır. Bazı araştırmacılar nano boyutlu metal oksitlerin sentezinde yüzey aktif maddelerin kullanımını bildirmişlerdir. Bazı yüzey aktif maddeler saflıklarını azaltmışlardır. Etanol bu saflık derecesini artırmak için kullanılmıştır (Farrukh MA vd., 2010).

Son zamanlarda çok boyutlu yarı iletkenlerin kontrollü üretimi, onların katalizörler, solar seller ve sensörler gibi çok geniş uygulama alanı bulmalarından dolayı dikkat çekmektedir (Xu, 2009; Qian, 2009). Bu malzemelerin özellikleri onların büyüklüğü, şekli ve kristal yapılarına bağlı olduğu için kapiler etki, yüzey gerilimi, template (şablon) desteği gibi yöntemler, temel yapı bloklarından bir araya gelerek çok boyutlu yapıları üretmek için kullanılmışlardır (Zeng, 2002; Tanase, 2001). En umut verici yöntemlerden biri kristallerinin çekirdeklenme, büyüme ve hizalanmalarını kontrol etmek için ajan ya da şablon olarak polimerlerin kullanılmasıdır (Geng, 2006,2007). Özellikle hidrofilik polimerlerin bu yapılarda kullanımı dikkat çekmektedir. Mo ve arkadaşları belli bir miktarda PSS ile tek boyutlu nano çubuklar ve nano levhalar ile kendi kendine toplanan (self assembly) ZnO mikrokürelerini hazırladılar (Mo vd.,2005). Yu ve arkadaşları da hidrofilik polimerlerin çeşitleriyle özel mineral yapıları sentezlemişlerdir (Chen vd., 2010).

Polimer/metal oksit nanokompozitler geleneksel kompozitlere alternatif yeni bir malzemeyi temsil ederler. Bu malzemeler ile yapılan çalışmada, nano boyuttaki anorganik parçacıklar polimer matrislerinde dağıtılmasıyla yeni bir malzeme hazırlanmasının yanında polimer performansında önemli ölçüde artırılmıştır. Polimerlerin daha uygun işleme koşullarına sahip olması, darbeye karşı dayanımı, esneklik özelliklerinden dolayı polimerler metal oksitlerin özelliklerini iyileştirmek için bu kompozit malzemelerin hazırlanmasında tercih edilmektedirler (Liu Y-F vd., 2015).

Metaller, oksitler ve polimerler genellikle transistörler, ultraviyole fotodedektörler, gaz ve radyasyon sensorleri gibi alet performansını artırmak için kullanılırlar. Bu malzemelerin üretiminde kullanılan polimerler arasında poli(3,4-etilendioksitopen) polistiren sulfonate (PEDOT:PSS) gibi polimerler paltinyum, iridium ve paladyum gibi pahalı potansiyel enerji bariyerleri yerine bir alternatif olarak ortaya çıkmışlardır (Hernandez-Como N vd., 2015).

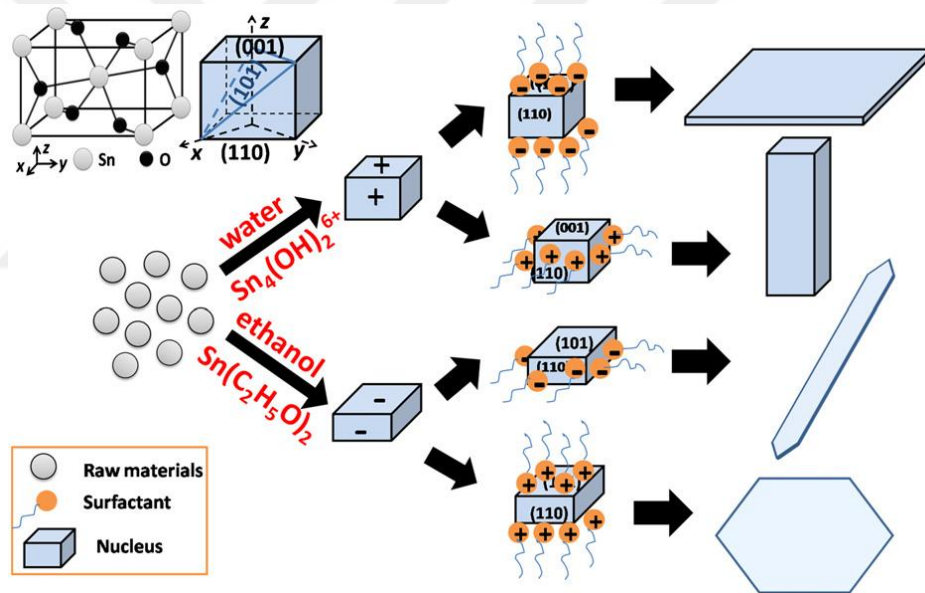
Bu çalışmada, farklı deney şartlarında, farklı boyutlarda PEG-SnO<sub>2</sub>/PSS nanokompozitleri hidrotermal yöntem ile hazırlandı. Bunun için, surfaktant olarak PEG kullanılarak daha önce hidrotermal yöntem ile sentezlenmiş olan SnO<sub>2</sub>, PSS ile birlikte hazırlandı. Elde edilen bu çok katmanlı PEG-SnO<sub>2</sub>/PSS

nanokompozitlerin karakterizasyonu XRD, SEM, FTIR cihazlarıyla yapılarak, amonyak, etanol, aseton, formaldehit ve kloroform gibi gazlara karşı duyarlılığı ölçüldü.

## 1.1 Kaynak Özeti

### 1.1.1 SnO<sub>2</sub> film ve nanoparçacıklarının farklı yöntemler ile sentezi, gaz sensörü ve diğer özelliklerinin incelenmesi

Zhou vd. (2012) farklı yapılaraya sahip olan nano boyutlu SnO<sub>2</sub> nanoparçacıklarını basit hidrotermal yöntemle sentezlemişlerdir. Bu çalışmada SnO<sub>2</sub> nanomalzemelerini sentezlemek için termal buharlaştırma, plazma muamelesi, hidrotermal, solvotermal, çökeltme, mikroemülsiyon, sol-jel metodugibi çeşitli yöntemleri uygulanmışlar ancak ekonomik ve kolay uygulanabilirlik bakımından uygun olan hidrotermal metot ile SnO<sub>2</sub> nanoparçacık üretmişlerdir. Üretim mekanizması Şekil 1 de gösterilmiştir.

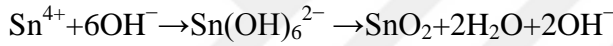


Şekil 1.1 Hidrotermal süreçteki SnO<sub>2</sub> morfolojilerini kontrol eden yüzey aktif madde şematik görünüşü

Ohgi vd. (2005) Hiyerarşik olarak yapılandırılmış gözenekli parçacıklar ve nanokristalin SnO<sub>2</sub> içeren filmleri, düşük sıcaklıkta, basit bir sulu sistemde kalay (II) 'nin kademeli oksidasyonu ile kendiliğinden geliştirmişlerdir. Kristal büyümesi için koşulları, küre şeklindeki ve dikenli parçacıkları, yüksek özellikli yüzey alanı aralığında sergilemektedir. Nano ölçekli SnO<sub>2</sub> taneciklerinin ve ince tabakalı parçalarının yüzey alanı sırasıyla 120-230 m<sup>2</sup> / g olarak elde edilmiştir. Gözenekli SnO<sub>2</sub> Nanotanecikleri ve

nano ince tabakalı parçacıklarından oluşan filmler doğrudan bir cam substrat üzerinde üre ilavesi ile kendiliğinden gelişen büyüme sağlanmıştır. Parçacıklar ve filmler, makroskopik mimarinin deformasyonu olmadan kolayca SnO<sub>2</sub> kristallerine dönüştürülmüştür. Sırasıyla 150 ° C suda ve 500 ° C havada kalsine edilerek hidrotermal işleme tabi tutulmuştur. Böylece kolay- Hiyerarşik ve gözenekli mimarilerle nanokristalin SnO<sub>2</sub> 'yi işlemek şeffaf ve yarı iletken kalaylı dioksit (SnO<sub>2</sub>) elektrotlar, gaz sensörleri, fotosensörler, fotokatalistler, antistatik kaplamalar ve boya duyarlı güneş pillerigibi çeşitli cihazlar için yaygın olarak kullanılır duruma getirilmektedirler. Bu cihazların performansı SnO<sub>2</sub> kristallerinin nano ölçekli özellikli yüzey alanı ve yüzey durum yapısından etkilendiği gözlenmiştir (Ohgi vd., 2005).

**Cao vd. (2013)** çalışmalarında ortalama parçacık boyutu 5-30 nm olan SnO<sub>2</sub> nanoparçacıklarını SnCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O başlangıç materyali ile klasik hidrotermal yöntem ile (AR) ve NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O (% 25, AR) mineralizasyon ajanı olarak aşağıdaki reaksiyonlara göre sentezlenmişlerdir.



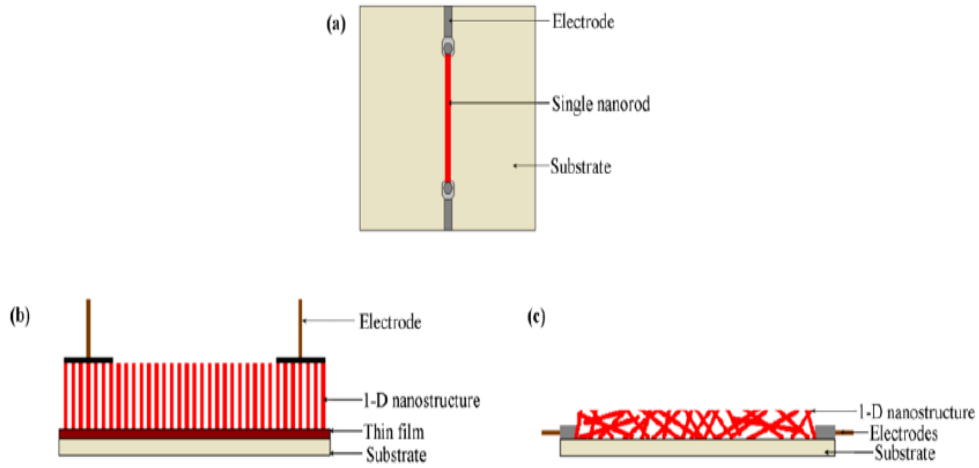
Karakterizasyon sonuçları, parçacık yapısı ve morfolojisi değişmezken parçacık boyutunun, reaksiyon sıcaklığı ve zaman gibi, işletim parametrelerini ayarlayarak 5-30 nm aralığında kontrol edilebileceğini göstermiştir. Önceki raporlarda, SnO<sub>2</sub>'nin tane büyüklüğünün reaksiyon sıcaklığına ve zamanına olan olağandışı bağımlılıkları bulunmuştur (Cao vd., 2013).

**Mehraj vd. (2015)** 150 nm kalınlığında SnO<sub>2</sub> ince filmlerini lazer biriktirme tekniği ile bir kuartz substrat üzerine 600-900 °C sıcaklıkta sentezlemişlerdir. XRD sonuçları filmlerin amorf olduğunu, FESEM görüntüleri filmlerin granüler bir yüzey ile hatasız ve muntazam bir mikroyapıda olduğunu göstermiştir. Özdirenç ölçümlerine göre filmler yarıiletken bir davranış sergilemişlerdir (Mehraj vd., 2015).

**Lingmin vd. (2011)** farklı morfolojilere sahip bir boyutlu SnO<sub>2</sub> nanoyapılarını, teknolojik parametreleri modifiye ederek termal buharlaşma yoluyla sentezlemişlerdir. 150 °C'den 350 °C'ye kadar çalışma sıcaklıklarında C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, CO, H<sub>2</sub> ve CH<sub>4</sub> gazlarına karşı duyarlılıkları dolayısıyla gaz sensör özelliklerini incelemişlerdir. SnO<sub>2</sub> nano kristal yapılarının gaz duyarlılığını etkilediğini, özellikle SnO<sub>2</sub> nanotellerinin etanol için duyarlılığının yüksek olduğunu gözlemlemişlerdir (Lingmin vd., 2011).

**Sun vd. (2011)** 10 nm kalınlığında SnO<sub>2</sub> nanolevhalarını 12 saat sürede 180 °C’de basit hidrotermal yöntemle sentezlemişlerdir. Hazırlanan SnO<sub>2</sub> nanolevhalarının etanol ve karbonmonoksit için sensör performansını inceleyerek tekrarlanabilirliğinin iyi olduğu, gazlara karşı duyarlılığının hızlı ve yüksek olduğunu gözleyerek, hazırladıkları bu malzemenin gaz sensörü olarak kullanılabilmesine karar vermişlerdir (Sun vd., 2011).

**Arafat vd. (2012)** bu çalışma ile araştırmacılar n-tipi metal oksitlerin sensör ve yapı özelliklerini incelemişlerdir. Yarıiletken metal oksitler, gaz algılama uygulamaları için umut vadeden adaylar olup, kolay imalat yöntemleri ile birlikte birçok hedef gaz karşı duyarlılığı yüksektir. Düşük maliyet ve diğer parçalar süreçlerle yüksek uyumluluk göstermişlerdir. Metal oksitlerin yüzey özellikleri ve morfolojisigaz algılama performansında önemli rol oynamaktadır. Genel olarak, yarı iletken metal oksit sensörleri gaz sayesinde çalışırlar. Yüzeydeki adsorpsiyon metal oksitin elektrik direncinde bir değişime neden olur. Yük taşıyıcı, yarı iletken malzemeler iki gruba ayrılabilir: n-tipi (ZnO, SnO, TiO, InO, WO, AgVO, CdO ve MoO gibi ana taşıyıcıdır) ve p-tipi (CuO, NiO ve TeO gibi ana taşıyıcı malzemelerdir). Aynı zamanda hedef gaz türleri de olabilir. Oksitleyici gaz veya O, NO gibi elektron alıcıları ve indirgeyici gaz veya H, HS, HCHO, CO ve etanol gibi elektron donörüdür. Bir indirgeyici gaz n-tipi bir malzemenin yüzeyinekimyasal olarak absorbe edildiğinde materyal yüzeyine ilave elektronlar verilir. Sonuçta n-tipi malzemenin direnci azalır. P-tipi için ise tersi gözlemlenir. Bu nanoyapılar, bir sensörün imalatı için farklı yollarla düzenlenebilir. Şekil 1.2 nanoyapı düzenlemelerininigöstermektedir (Arafat vd., 2012).Gruplar (a) tekli nanoyapı düzenlemesi, (b) hizalanmış düzenleme ve (c) rastgele yapıdır.



**Şekil 1.2** Sensör imalatının şematığı a) tekli nanoyapı düzenlenmesi b) Hizalı nanoyapılar c) Rasgele dağılan nanoyapılar

**Liu vd. (2010)** çalışmalarında saf ve kobalt ile doplanmış  $\text{SnO}_2$  nanofiberleri elektron döndürme metoduyla sentezlemişlerdir. Saf  $\text{SnO}_2$  nanofiber ile, kobalt ile doplanmış  $\text{SnO}_2$  nanofiberleri karşılaştırıldığında, doplanmış olan nanofiberin  $\text{H}_2$  gazına karşı duyarlılığının iyileştirildiği gözlenmiştir. Elde edilen nanofiberlerin karakterizasyonu XRD, SEM ve TEM teknikleri ile yapılmıştır. Elde edilen sonuçlardan kobalt ile doplanmış  $\text{SnO}_2$ 'nin,  $\text{H}_2$  sensör yapımında uygun bir aday olduğu rapor edilmiştir (Liu vd., 2010).

**Kumar vd. (2009)** Bu çalışmada saf ve bakır katkılı  $\text{SnO}_2$  nanotelleri termal buharlaştırma tekniği ile elde etmişlerdir. Sonuçları ince filmler ve polikristalin için bildirilen sonuçların aksine,  $\text{SnO}_2$  nanotellerinde Cu katkılı olması iyi özellik sağlamıştır. Bu çalışmada  $\text{H}_2\text{S}$  gaz sensörleri, tek tellerden ve damla damla hazırlanmış filmlerden imal edilmiştir. Saf  $\text{SnO}_2$  ile bakır katkılı  $\text{SnO}_2$  nanotelleri karşılaştırıldığında  $\text{H}_2\text{S}$  gazı için duyarlılığının daha yüksek olduğu görülmektedir (Kumar vd., 2009).

**Park vd. (2009)** yapılan bu çalışmada Sn öncü nanotelleri (NW'ler), kalay oksalat ( $\text{SnC}_2\text{O}_4$ ) ve etilen glikol içeren bir solüsyon içine geri akıtılarak hazırlandı. NW'ler,  $600^\circ\text{C}$ 'de ısıtılma tabii tutuldu ve bunlar başarıyla, herhangi bir morfolojik değişiklik yapılmaksızın,  $\text{SnO}_2$  NW'lere dönüştürüldü.  $\text{SnO}_2$  NW'lerin morfolojisinin,  $\text{SnC}_2\text{O}_4$  konsantrasyonunu kontrol ederek veya kolayca indirgenebilen asal metalin



eklenmesiyle değiştirilebilirolduğu gözlendi. PdCl<sub>3</sub>, AgNO<sub>3</sub> veya RuCl<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O gibi tuzlar ile daha kalın ve kısa SnO<sub>2</sub> NW'ler hazırlama sırasında yüksek bir SnC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> konsantrasyonunun kullanılması, onların gaz algılama yüzey alanının azalmasına neden olurken, katalitik olarak aktif Pd, Ag veya Ru'nun eklenmesi ile aynı zamanda gaz geri kazanım sürelerini önemli ölçüde kısalttığı görülmüştür (Park vd., 2009).

**Sun vd. (2007)** Çalışmalarında çok sayıda hizalanmış nanotelin büyüdüğu, dallanmış ve alt dallı SnO<sub>2</sub> hiyerarşik mimarileri, nanoşerit substratların yüzeyinde, çok basamaklı termal buhar biriktirme yolu ile elde etmişlerdir. Boyutları ve morfolojileri büyüme sıcaklığı ve süresine bağlı olarak değişmiştir. Aynı yaklaşım, dallı ZnO-SnO heterojinasyon nanoyapılarını büyötmek için kullanıldı. Ek olarak SnO nano-yapılarının üçüncü seviyesi, buhar çökeltme büyötmeye işleminin tekrarlanmasıyla elde edildi. Bu teknik, daha karmaşık yapıların hazırlığı için genel, kolay ve kullanışlı bir yaklaşım sağlar. Bu nanoyapıları keşfetmek, hem temel araştırmalar hem de nanoşerit tabanlı üç boyutlu nano cihazlarda uygulamalarda kullanılması için önemlidir (Sun vd., 2007).

**Asgari vd. (2017)** çalışmalarında SiO<sub>2</sub> ile bezenmiş SnO<sub>2</sub> farklı Sn/Si oranları kullanılarak mikro emülsiyon yöntemini takip eden ultrasonik çökeltme yöntemi ile etanol ve aseton tespiti için sentezlenmişlerdir. Karakterizasyon için XRD, EDS, SEM ve TEM teknikleri kullanılmıştır. Sonuçlar, silika parçacıklarının yüzeyinde küçük kristal SnO<sub>2</sub> parçacıklarının oluştuğunu kanıtlamıştır. Saf SnO<sub>2</sub> ile SiO<sub>2</sub> bezenmiş SnO<sub>2</sub> parçacıkları karşılaştırıldığında etanol ve asetona duyarlılığının SiO<sub>2</sub> bezenmiş SnO<sub>2</sub> parçacıklarında arttığı gözlenmiştir. Kütlece %80 olarak hazırlanan SnO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> örneğinin duyarlılığı karbon monoksit, metan, toluen, trikloroetilen ve propan içeren gaz karışımı üzerinde ölçüldüğünde özellikle düşük sıcaklıklarda etanol ve asetona karşı çok yüksek seçicilik gösterdiği gözlenmiştir. 0.5 ile 5 ppm derişimleri arasında asetona karşı duyarlılığı 70, 170, 270 ve 370 °C sıcaklıklarında, diyabeti teşhise yardım eden, insan nefesindeki asetonun tespiti için sensör kabiliyetini incelemek için ölçüldü. Sensörün çok düşük aseton derişimlerinde bile duyarlı olduğu ve asetona karşı duyarlı cihaz yapımında kullanılabileceği rapor edilmiştir (Asgari vd., 2017).

**Debataraja vd. (2017)** çalışmalarında CO gaz sensörü için sık sık kullanılan SnO<sub>2</sub>'i "poliol tekniği" ile sentezlemelerinin peşinden "doktor bıçağı kaplama tekniği" (doctor blade coating technique) ile alüminyum bir substrat üzerine kaplamışlardır. Sensör

performansını belirlemek için örnek XRD, SEM ve BET teknikleri ile incelenmiştir. XRD sonucuna göre SnO<sub>2</sub> dörtgen kristal faz göstermiştir. BET analizi sonucu 24.53 m<sup>2</sup>/g yüzey alanına, SEM analizi sonucu SnO<sub>2</sub>'nin 50 nm-2 µm çapında nanoçubuklar şeklinde olduğu gözlenmiştir. Gaz testi sonucu 150 °C'de 30 ppm CO'e %52.84 duyarlılık gösterdiği, cevap süresinin 8 dk ve yenilenme süresinin 7 dk olduğu rapor edilmiştir (Debatraja vd., 2017).

**Dromosh vd. (2018)** çalışmalarında tavlama ile SnO<sub>2</sub> filmi üzerine altın nanoparçacıklarını dağıtmışlardır. Bu parçacıkların SnO<sub>2</sub> yüzeyinde homojen olarak dağıldığı, filmin geçirgenlik ve kristalliğinin ısı işleminden sonra arttığı gözlenmiştir. Gaz sensör özellikleri incelendiğinde, oda sıcaklığında 50 ppm NO<sub>2</sub> gazına %90 cevap verdiği, SEM ve AFM sonuçlarına göre de altın nanoparçacıklarının ortalama 350 nm olarak dağıldığı rapor edilmiştir. Tavlanan SnO<sub>2</sub> ve altın nanoparçacıkları eklenen SnO<sub>2</sub>'nin duyarlılığının saf SnO<sub>2</sub>'den daha iyi olduğu sonucu da elde edilmiştir (Dromosh vd., 2018).

**Gerullis vd. (2018)** çalışmalarında 300 ile 500 °C arasında değişen sıcaklıklarda atmosfer ile plazma jeti kullanılarak silikon ve cam slaytlar üzerine doplanmış SnOx ince filmlerinin yapısal, elektriksel ve optik özelliklerini incelemişlerdir. Kullanılan plazmanın bir rolü, yüksek düzeyde reaktif oksijen içeren bir atmosfer sağlayarak, tetra-n-bütülin(IV) öncüsünden SnO<sub>2</sub> oluşumunu ve organik kalıntıların azaltılmasını teşvik etmektedir. Üstelik, film özellikleri bir vakumlu doğru akım püskürtme işlemi ile hazırlanan SnOx filmleri ile karşılaştırılmıştır. Taramalı elektron mikroskop incelemeleri, 300 °C substrat sıcaklığında yüksek spesifik yüzey alanlı ve gözenekli filmler göstermiştir. Bu sıcaklığın artması ile filmlerin pürüzlülüğünde ve film kalınlıklarında bir azalma gözlenebilir. Bu deneyler TEM ile desteklenmiş ve substrat üstünde yoğun bir tabaka ve bunun üzerinde de daha gözenekli bir tabaka oluştuğunu göstermiştir. Spektral elipsometri bu sonuçları destekleyerek poroz ve yoğun kısım ile filmlerin kalınlığının belirlenmesine izin vermiştir. XRD sonuçları 500 °C substrat sıcaklığında ortalama 4 nm boyutunda SnO<sub>2</sub>'nin kristal film yapısını gösterdi. Buna kıyasla vakum yöntemi ile oluşan film 12-14 nm ortalama tane büyüklükleri ile daha kristaldir. Bunlara ek olarak, yüzeyde SnO<sub>2</sub> varlığı X-ışını fotoelektron spektroskopisi ile gösterildi. Ortalama %85 geçirgenliğe ve 300 °C sıcaklığın altında 7.2x10<sup>-2</sup> Ωcm'lik düşük dirençlere sahip filmler elde edildi. Böylece filmlerin iletkenliği

püskürtmeli biriktirme yöntemi ile hazırlanan bu filmlerden daha üstündür. Gaz algılama özelliklerini göstermeye yönelik ilk girişimler yapıldı ve amonyak gazı atmosferine karşı bir tepki ortaya çıktı (Gerullis vd.,2018).

### **1.1.2 Polimerkaynaklı metal oksit kompozitlerin sentezi ve özelliklerinin incelenmesi**

**Du vd. (2016)** Çalışmalarında çok duvarlı karbon nanotüpleri (MWCNTs) kovalent olmayan bir fonksiyonelleştirme tekniği ile modifiye edici olarak poli(sodyum 4-stiren sülfonat) (PSS) kullanarak modifiye ettiler. Kararlı ve iyi dağılmış karbon nanotüpler PSS varlığında suluMWCNTs'nin sulu süspansiyonunun ultrasonikasyonu ile hazırlandı. MWCNT'lerin PSS ile başarılı bir şekilde sarılması HRTEM ile onaylandı. Dispersiyon, poli (p-kaprolakton) (PCL) ile çözelti pıhtılaşması yoluyla nanokompozitlerin imalatında kullanılmıştır. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve geçişli elektron mikroskobu (TEM) PCL'de homojen olarak dağılmış MWCNT'lerin PSS ile sarılmış olduğunu gösterdi. Reolojik araştırmasadece% 0.3 ağırlıkta bir kaplama eşiği ile reolojik ağırlık PCL / MWCNT nanokompozitlerinde olduğunu doğruladı. Kompozitlerin elektriksel iletkenliği araştırılmış ve sonuçlar, elektrik sızma eşiğinin de% 0,3 oranında olduğunu göstermiştir. PCL'nin mekanik özelliklerinin PSS ile sarılmış MWCNT'ler ile arttırıldığı görülmüştür (Du vd., 2006).

**Liu vd. (2015)** çalışmalarında bir kompozit anot olarak grafen oksit (GO) ile poli (3,4- etilen dioksitiofen): poli (stiren sülfonat) (PEDOT: PSS)'in dopingi ile etkinliği iyileştirilmiş bir indiyum-kalay-oksit serbest organik ışık yayan cihazı (OLED) göstermişlerdir. Saf bir PEDOT: PSS anodu ile karşılaştırıldığında, PEDOT: PSS / GO kompozitine dayalı anodun OLED için verimliliğinde % 55 iyileştirme olduğu gözlenmiştir. PEDOT: PSS / GO kompozit anot, geliştirilmiş cihaz verimliliğine katkıda bulunan bir alt delik enjeksiyon bariyeri gösterir. Üstelik, yüksek geçirgenlik, iyi PEDOT: PSS filmine benzer iyi yüzey morfolojisi ve aynı zamanda daha fazla verime katkıda bulunmuştur. Kompozit anodun genellikle pürüzsüz ve şeffaf anot gerektiren organik optoelektronik cihazlarda uygulanabileceğinin açık olduğu rapor edilmiştir (Liu vd., 2015).

**Geng vd. (2010)** Çalışmalarında yeni çok katmanlı ZnO malzemesi oluşturmak için poli (sodyum 4-Stiren-sülfonat) (PSS) 'yi, hidrotermal yoldan yapı yöneltici madde olarak

kullanmışlardır. Girdilerin kütle oranı ( $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$  ve PSS) ZnO sentezinde farklı yapılarla kritik bir rol oynadığını gözlemlemişlerdir. Hazırlanan çok tabakalı mimariler altıgen profillerdir ve 120 derecelik açıyla birçok nanosetten oluşurlar. Bu nanosetlerin kalınlığı girdilerin kütle oranı ile kontrol edilebilir. Sentezlenen ZnO çok katmanlı mimarilerin gaz algılama özellikleri ayrıntılı bir şekilde incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar, elde edilen ürünlerin aseton ve etanole üstün tepki verdiğini göstermektedir. Dahası, bu polimerin neden olduğu yaklaşım benzersiz morfoloji ile diğer yarı iletken malzemeleri imal etmek için genişletilebileceği rapor edilmiştir (Geng vd., 2010).

**Wang vd. (2007)** yaptıkları çalışmada moleküler elektronik, organik ışık yayan ve fotokatalitik cihazların uygulama alanları için uygun bir malzeme olan Poli (3,4-etilenedioksitiofen) ile oksitlenmiş poli (4-stirensülfonat) (PEDOT: PSS) filminin fiziksel, kimyasal, tabaka direnci, morfolojisi ve elektronik yapısı üzerine  $SnO_2$  nanoparçacıklarının etkisini incelemişlerdir. Özellikle 3.5-4 nm büyüklüğünde  $SnO_2$  nanoparçacıkları katkılı PEDOT: PSS filmleri anot uygulamasını incelenmişlerdir.  $SnO_2$  nanoparçacıklarının dahil edilmesi ile birlikte tabaka dirençlerinin arttığı gözlenmiştir. Bununla birlikte, iletken tanelerin bağlanması,  $SnO_2$  nanopartikülünün yüzey -OH gruplarının plastikleştirici etkisi ile geliştirilmiştir (Wang vd., 2007).

**Ko vd. (2016)** yaptıkları çalışmada  $\alpha-Mn_2O_3/PEDOT:PSS$  nanotelleri 550 °C sıcaklıktaki ısı ile sentezlenen  $\alpha-MnO_2$  nanotelinin PEDOT:PSS ile kaplanması ile hazırlamışlardır.  $\alpha-Mn_2O_3/PEDOT:PSS$  nanotelleri PEDOT:PSS ile kaplandıktan sonra önemli ölçüde gelişmiş elektrokimyasal özellik gösterdi. PEDOT: PSS kaplama sadece elektrik iletkenliğini arttırmakla kalmaz, aynı zamanda büyük hacim değişimi sırasında aktif maddelerin agregasyonunu da önler, bu da  $\alpha-MnO_2$  nanoteli ile kıyaslandığında  $\alpha-Mn_2O_3/PEDOT:PSS$  nanotellerinin elektrokimyasal özelliklerinde iyileşmelere neden olduğunu gösterir. Buna ek olarak,  $\alpha-Mn_2O_3/PEDOT:PSS$  nanotelleri saf  $\alpha-Mn_2O_3$  nanotellerinden çok daha yüksek spesifik kapasite göstermiştir (Ko vd., 2016).

**Hernandez-Como vd. (2015)** çalışmalarında PEDOT: PSS / ZnO heteroyapılarına dayanan Schottky bariyer diyotları, basit, düşük maliyetli ve düşük sıcaklık metodu ile üretilmiştir. Karanlık koşullarda cihaz performansı tek kristal ZnO ile karşılaştırılarak, ZnO / PEDOT: PSS'nin arayüz yoğunluğu sayısının belli bir

minimum düzeye indiği varsayılmıştır. Arayüz hatalarının azaltılması, seyreltilmiş ZnO / PEDOT: PSS aşınma hızındaki yavaşlamadan kaynaklandığı düşünölmektedir (Hernandez-Como vd., (2015)).



## 2. KURAMSAL TEMELLER

### 2.1. Metal Oksitler

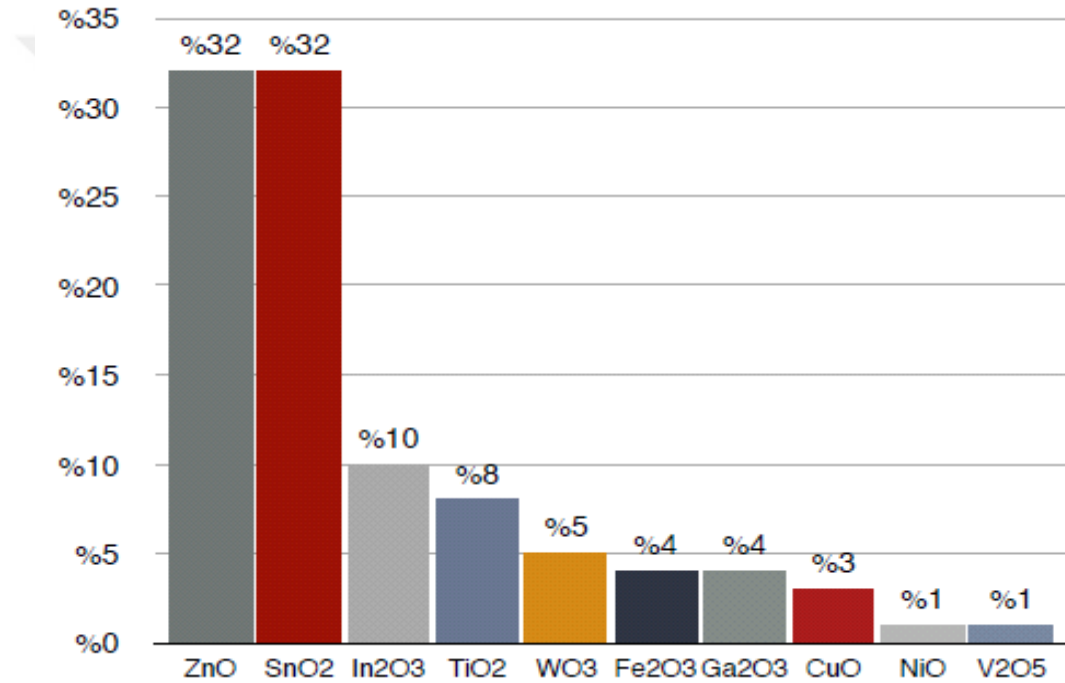
Metal oksit yarı iletkenleri algılama malzemeleri arasında en çok kullanılanlardır. Bu tip sensörler, kimyasal dirençli gaz sensörüdür. Yarı iletkenler gibi davranan metal oksitler yüksek bir bant aralığına sahiptirler ve bu stokiyo metrisinden kaynaklanır.

Metal oksit yarıiletkenlerine dayalı gaz sensörleri, düşük maliyetli, küçük boyutları, yüksek hassasiyeti toksin gazlar ve oksijen gibi yanıcı gazları kapsayan geniş bir gaz algılama yelpazesi ve özelliklerinden ötürü artan bir ilgi görmüştür. Metal oksit yarı iletkenlere dayalı cihazlar kolay kullanım, düşük maliyet, güvenilirlik, yüksek hassasiyet ve tekrarlanabilirlik özellikleri sunmaktadır. Metal oksit nano-partiküller kimya, fizik ve malzeme bilimi alanında çok önemli bir yere sahiptir. Metaller çok çeşitli oksit bileşikleri oluşturabildiklerinden dolayı farklı elektronik yapıya sahip metal oksit nano partiküller metalik, yarı iletken ve yalıtkan özellik gösterebilmektedirler. Sahip oldukları eşsiz kimyasal, fiziksel ve mekanik özelliklerinden dolayı çok geniş alanda kullanılan metal oksit nanopartiküllerin uygulama alanları aşağıdaki gibi özetlenebilir (Çorlu T, 2017).

- Sert, yüksek tokluğa sahip ve aynı zamanda işlenebilen metal oksitseramiklerin üretiminde,
- Gaz ve nano-partikül filtrasyonu için membranlarda,
- Yüksek performanslı elektronik malzemelerde,
- Yeni nesil bilgisayar çipleri üretiminde,
- Uzun ömürlü implant malzemelerde,
- Yüksek hassaslığa sahip sensörlerde,
- Kırılma tokluğu arttırılmış parçalar ve daha birçok uygulamada kullanılmaktadır.

Gaz algılama uygulamalarında en yaygın olan hassas metal oksit yarı iletkenler n-tipi ZnO, SnO<sub>2</sub> vb gibi metal oksitlerdir. Öte yandan, araştırmalar Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gibi p-tipi malzemeler üzerinde de yoğunlaşmaya başlamıştır. Araştırmaların sonucunda birçok metal oksit, gaz sensörü uygulamalarının bir parçası haline gelmiştir. ZnO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, NiO, CuO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, GeO<sub>2</sub> ve Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gaz

sensöründe en sık kullanılan metal oksitlerdir. Gaz sensörü olarak kullanılan metal oksitlerin uygulama yüzdeleri Şekil 2.1'de gösterilmektedir. Şekilde, hem ZnO hem de SnO<sub>2</sub>'nin % 32 oranında yaygın olarak kullanılan malzemeler olduğu görülmektedir. Bu iki materyalden sonra In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> % 10 ile üçüncü bir materyal, daha sonra % 8 ile TiO<sub>2</sub> ve WO<sub>3</sub> % 5 ile Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve % 4 ile Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, % 3 ile CuO ve nihayetinde NiO ve V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> % 1 ile sonunda kalır. Bu Metal oksit yarıiletkenlerin çevresel izleme, kimyasal süreç kontrolü, kişisel emniyet, endüstriyel proses kontrolü, toksik çevre tespiti, insan sağlığına zararlı kirleticilerin ve tehlikeli gaz kaçaklarının önlenmesi gibi çok önemli rolleri vardır (Çorlu, 2017; Tural, 2014).



Şekil 2.1 Gaz sensörü için kullanılan en iyi metal oksitler [Tural E E, 2014]

Genel olarak, metal oksitler elektronik yapılarına göre iki türe göre sınıflandırılabilir:

1. Geçişmetal oksitler (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, vb.)
2. Geçiş öncesi (1) ve geçiş sonrası (2) metal oksitler, (1) (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, vs.) (2) (ZnO, SnO<sub>2</sub>, vb.).

Gaz sensörlerinde kompozit malzemeler üzerine birçok çalışma da bulunmaktadır. Sensör uygulamaları için örneğin SnO<sub>2</sub>-ZnO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO, ZnO-CuO gibi kompozit malzemeleri kullanılır. Kompozit gaz sensörleri saf malzemedен elde edilen

sensörlerden daha yüksek hassasiyete sahiptir. Örneğin, SnO<sub>2</sub>-ZnO, Etanolün algılanmasında yüksek hassasiyete sahip bir özelliğindedir.

Çizelge 2.1'de birçok metal oksit gaz algılama listesinde yapısı, sentez yöntemi ve hedef gaza göre uygulamaları yer almaktadır. Gaz sensöründe SnO<sub>2</sub> ile birçok farklı hedef gaz için uygulamalarında birçok yolun bulunduğu görülebilir. Çizelge 2.1'de ayrıca Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> metal oksitleri ve SnO<sub>2</sub>-ZnO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- ZnO kompozitleri sentez yöntemlerine ve yapıları da gösterilmiştir.

**Çizelge 2.1** Metal oksit yarı iletken gaz sensörü üzerine araştırmalar (Tural, 2014)

Malzeme	Yapısı	Sentez	Metot
ZnO	Nanoçubuk	Hidrotermal	H <sub>2</sub> CO ve NH <sub>3</sub>
ZnO	Nanoçubuk	Sono Kimyasal	CO
ZnO	Nanoçubuk	Hidrotermal	Etanol
ZnO	İnce Film	Daldırma	H <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> ve H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
SnO <sub>2</sub>	Nanotel	Elektrodepozisyon	CO
SnO <sub>2</sub>	İnce Film	Püskürtme	NO <sub>2</sub>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	İnce Film	Elektrokimyasal	Nem, CH <sub>4</sub> ve NH <sub>3</sub>
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Nanoçubuk	Hidrotermal	Etanol
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Nano Tel	Lazer Ablasyon	NO <sub>2</sub>
TiO <sub>2</sub>	Nano Tüp	Elektrokimyasal Anodizasyon	Formaldehit, Etanol ve NH <sub>3</sub>
SnO <sub>2</sub> -ZnO	Mikro yapı	Sinterleme	CO
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZnO	NanoÇubuk-Core Shell	Üç Adımlı Süreç	Etanol

Wang vd.,(2018). kalay oksiti hidrotermal metot ile sentezledikten sonra altın ile modifiye etmişlerdir. Hem saf kalay oksitin hem de altın ile modifiye edilen kalay oksitin gaz sensörü özelliklerini incelediklerinde, özellikle bütan gazına karşı, altın ile modifiye edilen kalay oksitin performansının daha iyi olduğunu rapor etmişlerdir (Wang vd., 2018).

### 2.1.1 Kalay ve kalay oksit

Kalay insanoğlunun bildiği en eski yumuşak, tel ve levha hâline getirilebilen, gümüş beyazlığında metalik bir elementtir. Antik çağlardan günümüze kaplamalar, bileşikler,



alaşım lar gibi birçok alanda ve ileri teknoloji ile artarak kullanılır. Mısır'da ve Mezopotamya'da bronz alaşımında kalay kullanılmıştır. Milattan önce 2000 yıllarında, bakır, orta doğuda tam kullanıldığı hâlde kalayın kullanımı sınırlıydı. Bu tarihlerde kalay, İran ve Kafkasya'dan elde ediliyordu.

Bugün kalay, endüstride küçük tonajlarda kullanımına rağmen önemli bir metaldir. Bunun nedeni ise birçok alanda az miktarda kullanılmasıdır. Kalayın mineralden olmak üzere birincil ve hurdadan olmak üzere ikincil üretim mevcuttur. Kurşunlu kalay üretiminin %85'ten fazlası Brezilya, Endonezya, Malezya, Tayland, Bolivya ve Avustralya'da gerçekleştirilir. Kalayın ekonomikaçından en yaygın minerali kasiterittir. % 0.01 gibi düşük Sn içeren mineral diğer metallerle nazaran kimyasal ve mekanik işlemlere daha dirençlidir. Kalay metalinin bileşikleri ise şu şekildedir; stanos hidroksit ( $\text{Sn}(\text{OH})_2$ ), stanik hidroksit ( $\text{Sn}(\text{OH})_4$ ), kalay dioksit (stanik oksit,  $\text{SnO}_2$ ), kalay(II)oksit (stanos oksit,  $\text{SnO}$ ), kalay(II) klorür ( $\text{SnCl}_2$ ), kalay (IV) klorür ( $\text{SnCl}_4$ ) (ASM Handbook, 1990).

Atom numarası 50, molekül ağırlığı 118.710 g/mol olan kalay  $231.93^\circ\text{C}$ 'de ergirken  $2602^\circ\text{C}$ 'de buharlaşır. Kalayın iki allotropu-kristali vardır ve  $13.2^\circ\text{C}$ 'nin altında kübik yapıda;  $7,75\text{ g/cm}^3$  yoğunluklu  $\alpha$  fazında,  $13.2^\circ\text{C}$ 'nin üzerinde  $13,2^\circ\text{C}$  ile  $161^\circ\text{C}$  arasında  $7,3\text{ g/cm}^3$  yoğunluklu  $\beta$  fazında bulunur. Gri kalay şeklinde bilinen  $\alpha$  - kalay Si ve Ge'a benzer şekilde kübik yapıya sahiptir.  $\beta$ -kalay ise beyaz kalay diye bilinir ve tetragonal yapıdadır. Gri kalay çok az kullanıma sahiptir. Kalayın buharlaşma ısısı  $296.1\text{ KJ/mol}$ 'dür ve buhar basınçları Çizelge 2.2'de verilmiştir (ASM Handbook, 1990).

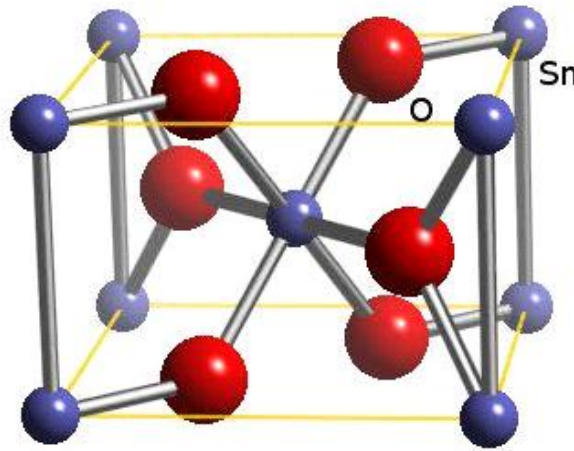
**Çizelge 2.2** Kalayın buhar basınçları (ASM Handbook, 1990)

Bacınç (Pa)	1	10	100	1k	10 k	100 k
Sıcaklık ( $^\circ\text{C}$ )	1224	1384	1582	1834	2165	2620

Kalayın 10 adet kararlı ve doğada bulunan, 21 adet yapay ve radyoaktif izotopu vardır. Metalik kalaya  $100^\circ\text{C}$ 'den yüksek sıcaklıklarda halojenler ve hidrojen sülfür etki eder. Kalay dioksit (kalay oksit) formülü  $\text{SnO}_2$  olan inorganik bileşiktir. Bu renksiz, diamanyetik katı amfoter özelliktedir. Kalay oksidin, oluştuğu yüzeylerde sertleştirici

bir etkisi vardır. Suda çözünmez. Spesifik ağırlığı 6,3 ve erime noktası 1.080°C (60 mm) dir.

Oksijen, kalayla SnO<sub>2</sub> oluşturarak, yüzeyde çok ince bir tabaka meydana getirir. SnO<sub>2</sub> filmleri genellikle gaz sensörleri olarak kullanılır. Bu bileşiğin yaşam çevresindeki önemli uygulamalarından biri düşük konsantrasyonlu toksin gazların belirlenmesidir. Geçirgen iletken oksit olarak (TCO; Transparent Conducting Oxides) SnO<sub>2</sub>, yüksek optik geçirgenliği ve elektrik iletkenliği bilim ve teknolojiye geniş bir uygulama alanı bulmuştur. SnO<sub>2</sub> bileşiğinin kristal yapısı şekil 2.2.'de verilmiştir. Tetragonal rutil yapıda olan kalay oksit kafes yapısı 2 adet kalay atomu 4 adet oksijen atomu içermektedir. Kalay atomu düzgün oktahedranların köşelerindeki 6 oksijen atomunun merkezindedir. Her oksijen atomu eşkenar üçgenin köşelerindeki 3 kalay atomu tarafından çevrelenmiştir. O-O mesafesi 4.6646 Å ve O-Sn mesafesi 3.7662 Å'dur. Kafes parametreleri a = b = 4.738 Å ve c = 3.187 Å'dur (Özkendir, 2006).



**Şekil 2.2** SnO<sub>2</sub> bileşiğinin tetragonal yapısı (Özkendir, 2006).

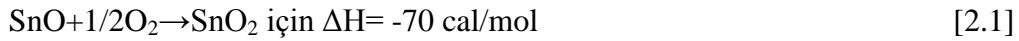
Kalay oksit ince filmler, elektriksel iletkenliklerinin büyük ve optiksel geçirgenliklerinin yüksek olmasından dolayı araştırmacıların dikkatini çekmiştir. Ayrıca SnO<sub>2</sub> ince filmler mekanik dayanıklılıkları ve çevresel açıdan zararsız oluşları sebebiyle de geniş bir araştırma alanına sahiptir (Terriervd., 1997).

Kalay oksit ince film 3.5–4.2 eV gibi geniş bir bant aralığına sahip olduğundan dolayı elektromanyetik spektrumun görülebilir bölgesinde büyük bir geçirgenliğe sahiptir. Genellikle kalay oksit filmler 400–2000 nm arasındaki dalga boylarında geçirgendir.

Kalayın iki ana oksiti vardır; stanik oksit ( $\text{SnO}_2$ ) ve stanos oksit ( $\text{SnO}$ ). Bu iki oksit kalayın +2 ve +4 olmak üzere iki değerliğinin olduğunu gösterir. Stanos oksitin elektronik bant aralığı tam olarak bilinmemekte fakat bazı yerlerde 2.5–3 eV olduğu söylenmektedir. Bu nedenle bant aralığı 3.6 eV olarak aktarılan  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{SnO}$ 'dan daha büyük bir bant aralığına sahiptir.

$\text{SnO}_2$  tetragonal rutil yapıda iken  $\text{SnO}$  daha yaygın kurşun oksit yapısındadır.  $\text{SnO}_2$  kalay oksitin en çok bulunan formlarındandır ve teknolojik önemi vardır. Ek olarak tetragonal yapıdaki  $\text{SnO}_2$  fazı daha yoğun ortorombik yüksek basınç fazı gösterir (Batzill ve Diebold, 2005). Şekil 2.3 atmosferik basınçta Sn-O faz diyagramını göstermektedir (ASM Handbook, 1992). Diyagrama göre yüksek sıcaklıklarda  $\text{SnO}$  ile  $\text{SnO}_2$  arasında kalay oksit orta fazı bulunur.

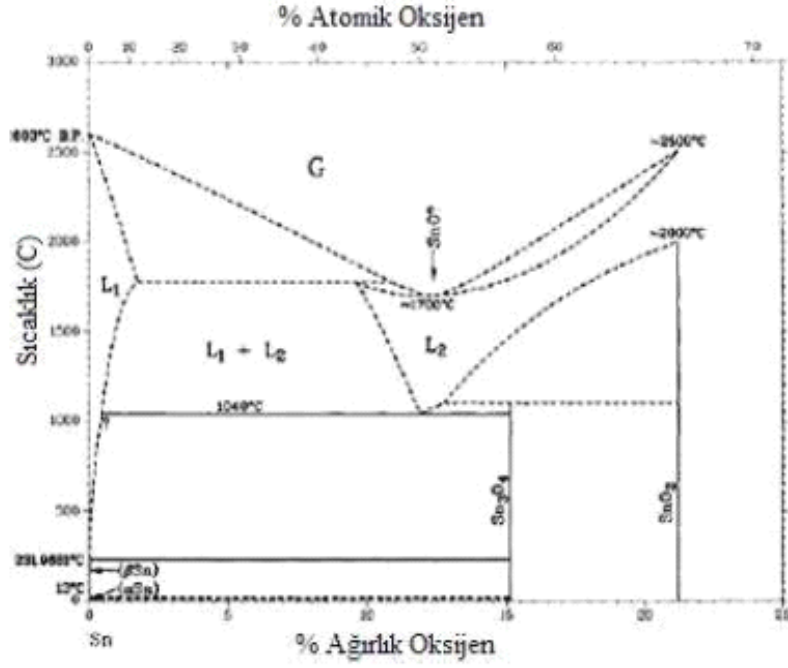
Stanos ve stanik oksitin 298 K'de oluşum ısıları sırasıyla  $\Delta H = -68$  cal/mol ve  $\Delta H = -138$  cal/mol'dür. Bu,



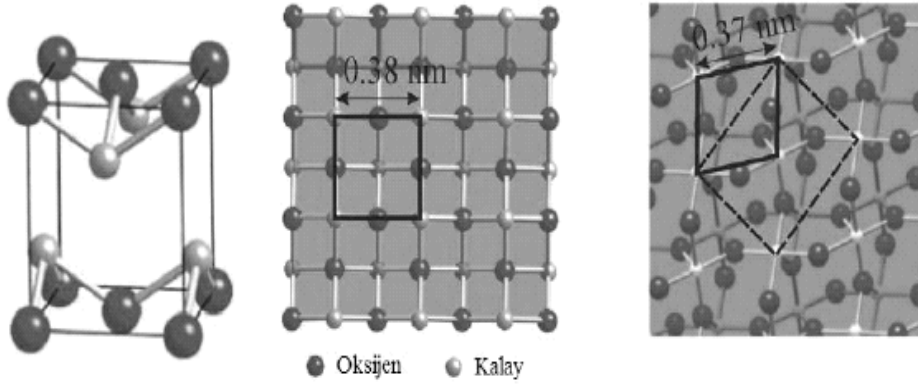
tepkimesi ile sonuçlanır. Yüksek sıcaklıklarda,



disproporsiyon reaksiyonu meydana gelir. Sn ve  $\text{SnO}_2$  içinde  $\text{SnO}$ 'nun disproporsiyonu daha önce bahsedilen ara oksitler yolu ile olur. Bu da  $\text{SnO}_2$ 'nin termodinamik açıdan  $\text{SnO}$ 'dan daha kararlı olduğunu gösterir.  $\text{SnO}$ 'nun  $\text{SnO}_2$ 'ye oksitlenmesi dışarıdan gelen oksijenle oksitlenme başlamadan önce bu disproporsiyon reaksiyonu ile başlar. (001) tekstürlü  $\text{SnO}$ , (101) tekstürlü  $\text{SnO}_2$ 'ye dönüşür.  $\text{SnO}_2$ 'nin (101) düzlemi ile  $\text{SnO}$ 'nun (001) düzlemi benzerlik gösterir. Bu yapısal benzerlikten dolayı ortama ilave edilen oksijen sadece  $\text{SnO}_2$ 'nin son yapısını elde etmek içindir. Şekil 2.4  $\text{SnO}$ 'nun kristal yapısını,  $\text{SnO}$  ve  $\text{SnO}_2$ 'nin sırasıyla (001) ve (101) düzlemlerini göstermektedir (Batzill vd., 2005).

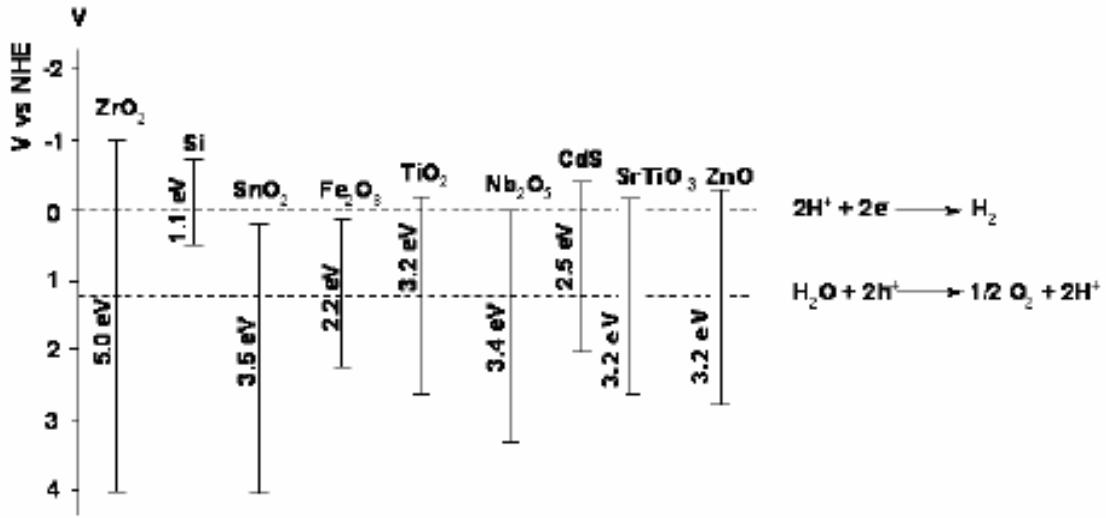


Şekil 2.3 Atmosferik basınçta Sn-O faz diyagramını göstermektedir.



Şekil 2.4 SnO'nun a) kristal yapısı b) (100) düzlemi c) (101) düzlemi

Son yörüngelerinde (valans bandı) 4 elektron bulunduran maddelere yarı iletken denir. Yarı iletkenlerin direnci iletkenlerin direncinden yüksek, yalıtkanların direncinden düşüktür. Yani iletkenlik bakımından iletken ve yalıtkanlar arasında yer alır. Yarı iletkenler kristal yapıdadır. Yani atomları belirli bir sistemle sıralanmıştır. Bu yapı tekli kristal (mono kristal) yada çoklu kristal (poli kristal) olabilmektedir (Gutsch A., 2002). Şekil 2.5' de bu yarı iletkenlerden bazılarının bant boşluğu enerjileri görülmektedir.



**Şekil 2.5** Araştırmalarda en çok kullanılan yarıiletkenlerin Bant Aralığı (Gutsch A., 2002)

SnO<sub>2</sub> geniş bant aralığına sahip n tipi bir yarı iletkenidir. SnO<sub>2</sub> 3.6 eV band aralığı ve büyük bağlanma enerjisi gibi özelliklerinden dolayı yarıiletkenler arasında en önemlilerden bir tanesidir. Bu özelliğinden dolayı birçok alanda kullanılabilir. Bazı çalışmalarda özellikle polimer ile birlikte kullanılan kalay oksit hidrotermal yöntemle sentezlenerek elektrokimyasal aletlerde kullanımı hedeflenmiştir (Chu vd., 2018).

Geniş bant aralığına sahip yarı iletkenliği, yüksek mekanik, termal ve kimyasal kararlılığı, yüksek bağlanma enerjisi, düşük fiyatı, elektriksel, optoelektronik ve piezoelektrik özellikleri, uygun elementlerle depolandığında gösterdiği yüksek iletkenlik özellikleri SnO<sub>2</sub> nano yapılarının çok geniş uygulama alanlarında kullanımını mümkün kılmaktadır (Zhou vd., 2018).

Nano boyutta SnO<sub>2</sub> optik, elektriksel, mekanik ve diğer birçok özelliğinden dolayı önemli bir mineraldir: yarı iletken, kimyasal kararlılığa sahiptir, herhangi bir kanserojen etkisi yoktur, zararlı UVA-UVB ışınlarını absorplamaz, tümünü yansıtır, antiseptik etkisi ile hücre yenilenmesine yardımcı olur, yaraları iyileştirici özelliği kanıtlanmıştır. Ayrıca, biyolojik olarak uyumlu ve güvenli olduğundan herhangi bir kaplamaya ihtiyaç duyulmadan biyomedikal uygulamalarda kullanılabilir ve birçok yüzey aktif madde ve polimerle uyumludur. Bu özellikleri sayesinde SnO<sub>2</sub> nano taneleri

katalizör ve gaz sensörü olarak, elektronik bileşenlerde, yarı iletken madde olarak elektrolitik ayırım işlemlerinin veriminin artmasında, foto katalizör olarak hava ve suların arıtılmasında ve özellikle boya, tekstil, seramik, cam, ilaç ve kozmetik sanayinde kullanılır. Bu geniş uygulama alanlarından dolayı SnO<sub>2</sub> nano yapıdaki materyal ailesinin hem yapı hem de özellik bakımından en zengin üyesidir (Zhang, 2003; Charpe, 2015).

Özellikle gaz sensörü alanında büyük bir öneme sahip kalay oksitler Pb ve Cu gibi çeşitli metallerle de etkileştirilerek algılama özellikleri artırılmıştır (Cavicchi ve Semancik, 1991).

Kalay oksit nano partiküllerinin üstün özellikleri ve geniş kullanım alanlarının var olmasından ötürü araştırmacılar tarafından birçok üretim yöntemi geliştirilmiştir. Bunlardan bazıları buharlaştırma, püskürtme, kimyasal buhar biriktirme, sol-jel (batırıp kaplama) ve hidrotermal gibi tekniklerdir. Kullanılacak metodun düşük maliyetli olması, sürekli bir işlem olması ve yüksek üretim oranına sahip olması üretim yönteminin seçiminde önemli olan etmenlerdir (Schierbaum vd., 1992).

Kalayoksitin (SnO<sub>2</sub>) genişbant aralığına sahip olan bir n-tipi bir yarı iletkenolmasının yanında birçok iyi özelliği bir arada bulundurur. Yüksek optik geçirgenlik, düşükelektriksel iletkenlik, kızılötesi ışınlar için yüksek yansıtıcılık, yüksek mekaniksertlik ve iyi çevresel kararlılık en belirgin özelliklerindendir (Hettenbach, 2000). SnO<sub>2</sub>'nin bu özelliklerinden dolayı genişkullanım alanı vardır. Bu kullanım alanları aşağıdaki gibi sıralanabilir;

- Li iyon piller
- Gaz sensörleri
- Güneşhücreleri
- Mimari camlarda (kızıl ötesi yansıtıcı olarak)
- Uçak camlarına (ısıtıcı elaman olarak)
- Elektriksel ışımaya (geçirgen elektrot olarak)
- Camdepolarda (koruyucu ve aşınma dirençli kaplama olarak)

## 2.1.1.2. Kalay oksitin kullanım alanları

### 2.1.1.2.1. Li iyon pilleri

Piller enerjiyi elektrokimyasal formda biriktiren hücreler olup kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştürerek enerji ihtiyacı olan birçok cihazda kullanılabilirler (Patel, 2006; Kiehne, 2003). İki temel tip pil vardır;

**Birincil piller:** Bu tür pillerde elektrokimyasal reaksiyon dönüşümlü değildir. Tamamen boşaldıktan sonra tekrar kullanılamaz. Bu nedenle tek kullanımda yüksek enerji yoğunluğu istenen uygulamalarda tercih edilirler.

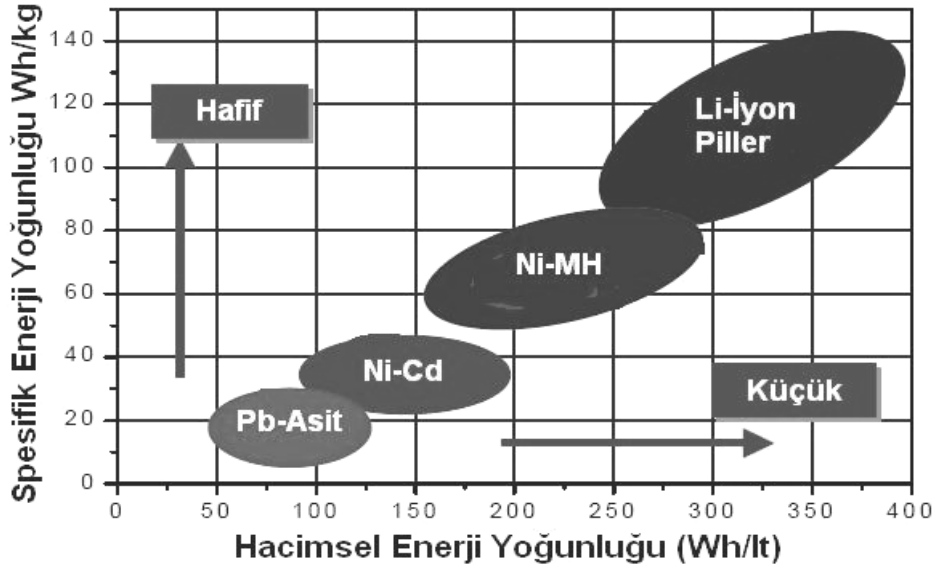
**İkincil piller:** Elektrokimyasal reaksiyonun dönüşümlü olduğu bu tip piller boşaldıktan sonra tekrar akım vermek suretiyle yeniden şarj edilebilirler. Şarj olabilen piller olarak da adlandırılırlar.

Tipik bir elektrokimyasal hücre birbirleriyle izole edilmiş bir pozitif ve bir negatif elektrottan ve bu elektrotlar arasına yerleştirilmiş iletkenlik sağlayan bir elektrolitten oluşmuştur. Günümüzde kullanılan 6 farklı şarj olabilen pil mevcuttur ve aşağıdaki gibi sıralanabilir [Patel MR, 2006];

- Kurşun-asit (Pb-asit)
- Nikel-Kadmiyum (NiCd)
- Nikel metal hibrit (NiMH)
- Li-polimer (Li-poli)
- Li-iyon (Li-iyon)
- Çinko-Hava (Zn-hava)

Lityum pil ailesi ismini metal anot olan lityumdan almıştır. Li en hafif metaldir ve periyodik tabloda H ve He'un hemen yanındaki üçüncü elementtir. Lityum pillerin hafifliği de yüksek enerji yoğunluklarının yanında enbüyük avantajlarından biridir. Şekil 2.6 Li iyon pillerin diğer piller ile karşılaştırıldığında hafif ve küçüklüğüne de bağlı olarak enerji yoğunluklarını göstermektedir. Temel bir lityum iyon pili pozitif bir elektrottan (katot), negatif bir elektrottan (anot), çözünmüş tuzlar içeren bir elektrolitten (çözelti ya da katı) ve iki elektrodubirbirinden ayıran bir ayırıcıdan meydana

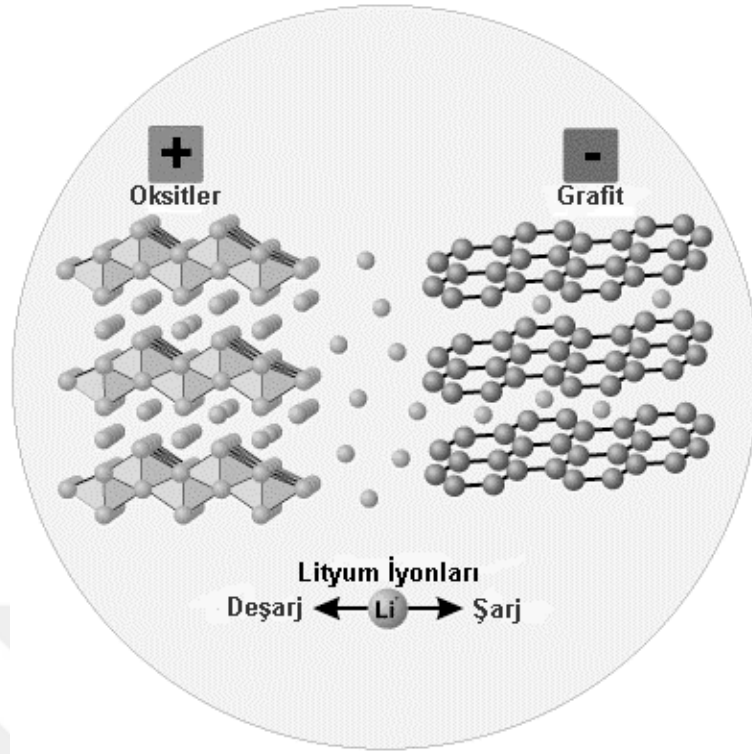
gelmektedir. Lityum iyonları elektrotlar arasında sürekli olarak bir gelişve gidişsağlar. Şekil 2.6 ve Şekil 2.7’de lityum iyon pillerinin temel çalışma prensibi görülebilir.



Şekil 2.6 Li İyon Pilleri Enerji Yoğunluğu Aralığı

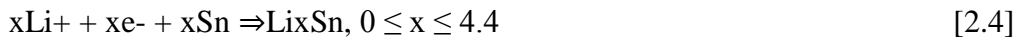
Deşarj prosesi boyunca lityum iyonları katottan ayrılarak elektrolit yoluyla anottan geçerek anot malzemesi ile bileşik oluştururlar. Benzer şekilde katottan serbest hale geçen elektronlar ise dış bir devreyoluyla anot malzemesi tarafından tutulurlar. Bunun tam tersi durumunda ise şarj prosesi meydana gelir. Döngüler esnasında yüksek etkinlik ve uzun çevrim ömrü elde edebilmek için anotta bulunan lityum iyonlarının katot malzemesine herhangi bir zarar vermeden yada kristal yapıda bir değişiklik gerçekleştirilmeden geçmesi oldukça önemli bir husustur. Bir lityum iyon pil sisteminin tasarımında çok yüksek bir çalışma voltajı (Vc) elde edebilmek için doğru elektrot çiftlerinin ve elektrolitin seçilmesi büyük önem taşır. Yüksek bir çalışma voltajı ise çok küçük olan anot ve katot elektrotlarının çok yüksek verime sahip olmalarından geçer (Barcellona ve Piegari, 2017).





Şekil 2.7 Li İyon Pilleri Deşarj prosesi

Kalay oksit Li-iyon pillerde anot malzemesi olarak kullanılır. Li-iyon pillerde  $\text{SnO}_2$ 'nin tercih edilmesinin sebebi geleneksel karbon anot malzemesinin aksine  $\text{SnO}_2$ 'nin iki kat daha fazla  $\text{Li}^+$  iyonu depo edebilmesidir.  $\text{SnO}_2$  esaslı anotmalzemesi ile  $\text{Li}^+$  iyonunun elektrokimyasal özelliği ilgi çekmektedir. Çünkü bu durum ilk olarak  $\text{SnO}_2$ 'nin metalik Sn'ye geri dönüşümsüz bir reaksiyonla dönüşmesi (3) ve ardından Li ile Sn arasında dönüşümlü bir reaksiyon olanalaşımının (4) var olmasıdır.



#### 2.1.1.2.2. Güneş hücreleri

Güneş enerjisini elektrik enerjisine çeviren güneş pilleri fotovoltaiik ilkeye dayalı olarak çalışan, üzerlerine ışık düştüğü zaman uçlarında elektrik gerilimi oluşturan aygıtlardır. Temel olarak, yarıiletken bir diyot gibi çalışan güneş pilleri ile enerji kazanımı için güneş pili alanı ve pilin kalitesi, ışığın pile geldiği açı, havanın nem oranı, güneş pilinin kurulduğu coğrafi konum oldukça önemli faktörlerdir.

Literatür çalışmaları göz önüne alındığında güneş pilleri; uygulama alanları, kullanılan malzemenin türü, optik karakteristikleri veya teknolojik gelişim aşamaları gibi bir çok başlık altında sınıflandırabiliriz. Güneş pillerinin günümüze kadar olan teknolojik gelişimi göz önüne alarak sınıflandıracak olursak,

- Birinci Nesil (kristal silisyum, galyum arsenik güneş pilleri)
- İkinci Nesil (ince filmler: CuInSe<sub>2</sub>, CdTe, a-Si güneş pilleri)
- Üçüncü Nesil (boya duyarlı güneş pilleri, organik güneş pilleri) olmak üzere üç başlık altında inceleyebiliriz.

Boya duyarlı güneş pillerinde kullanılan yarıiletken oksitler, iletken alt tabakaya elektron transfer aracı olarak yerleştirilirler. Geniş yüzey alanı, kullanılan duyarlılaştırıcının tek katmanı için taşıyıcı işlevini gören titanyum dioksit (TiO<sub>2</sub>), çinko oksit (ZnO), kalay dioksit (SnO<sub>2</sub>), niyobyum oksit (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) vb. malzemeleri kapsamaktadır (Aktaş, 2007).

Düşük maliyeti, piyasadaki bolluğu, toksin olmayan yapısı ve biyo uyumluluğundan ötürü ve ayrıca diğer yarıiletken oksitlerden daha yüksek performans sergilediği için, TiO<sub>2</sub> boya duyarlı güneş pilleri için şimdiye kadarki en iyi seçenek haline gelmiştir.

### **2.1.1.2.3. Gaz algılayıcılar**

Metal destekli oksitler endüstriyel olarak önemli kimyasal bileşenlerdir. Endüstride heterojen katalizörler ve gaz sensörleri başta olmak üzere birçok uygulamada kullanılırlar. Gaz sensörleri çevresel kirlilik kontrolünde, otomotiv sanayi, itfaiye, savunma sanayi, domestik ve endüstriyel gaz alarmlarında gazları algılamak ve izlemek için kullanılan aletlerdir. Yarı iletken metal oksitleri temel alan katı faz gaz sensörlerinin tercih edilmesindeki sebep küçük oranlardaki toksin ve alev alan gazları düşük sıcaklıklarda bile algılayabilmeleridir. Yarı iletken bir yapıya sahip olan kalay oksit, sensörlerde tercih edilen bir kimyasaldır. Gaz sensörlerinin büyük bir çoğunluğu katı fazda çalışırlar ve günümüzde kullanımda olan üç çeşit katı faz gaz sensörü vardır. Bunlar: katalitik sensörler, katı elektrolit sensörler ve yarı-iletken oksit gaz sensörleridir. Katı faz gaz sensörlerinin temel çalışma prensibi, değişen atmosferik koşullarla orantılı olarak yarı iletken metal oksidin elektriksel direncinin değişmesidir. Belirli sıcaklıklarda gazların tepkimesi kimyasal ve elektriksel etkileşime sebep olmakta, bunun sonucunda da katalizörün yükseltgenme halini değiştirmektedir.

Yarı iletken gaz sensörleri elektriği iletme biçimlerine göre n-tipi ve p-tipi şeklinde iki sınıfa ayrılmasından dolayı, metan gibi indirgeyici bir gazla etkileşim olduğunda n-tipi veya p-tipi olmasına bağlı olarak elektriksel direnç artma veya azalma gösterebilir. Sanayi alanındaki gelişmeler hızlandıkça çevre kirliliği kontrolü önem kazanmaktadır. Bu nedenle gaz algılayıcılar sabit ve hareketli kaynaklardan yayılan emisyonların denetlenmesi açısından önem taşımaktadır. Kalay oksit, indirgeyici ve yükseltgeyici ortamlarda değişen elektronik yapısı ile günümüzde ticari uygulanabilirliğe sahip çoğu gaz algılayıcısında kullanılan bir metal oksittir.

## **2.2 Polimerler**

Polimerler; hafif, ucuz, mekanik özellikleri çoğu kez yeterli, kolay şekillendirilebilen, farklı amaçlar için kullanıma uygun, kimyasal açıdan inert ve korozyona uğramayan maddelerdir. Bu özelliklerinden dolayı makina, kimya, tekstil, endüstri ve fizik alanında çalışan araştırmacıların dikkatini çekmiştir. Polimerler, kimyasal ve fiziksel özellikleri açısından çoğu küçük molekküllü maddelerden ayrı tutulurlar. Polimerler monomer olarak adlandırılan basit moleküllerin kimyasal bağlarla bağlanması sonucu oluşan yüksek molekül ağırlıklı maddeler olarak tanımlanırlar. Çok sayıda monomerin birleşmesiyle oluşan herhangi bir molekülü bir zincire, monomer molekülleri ise zinciri oluşturan halkalara benzitilir. Bu nedenle polimer molekülü yerine çoğu kez polimer zinciri kavramı kullanılır. Polimer molekülleri makromolekül olarak da adlandırılır (Saçak, 2004).

Polimerler basamaklı ve katılma polimerizasyonu gibi farklı tepkimelerle sentezlenebilirler. Polimerleşmeye yatkın kimyasal maddeler, bu iki tepkimeden birisini izleyerek polimer zincirlerine katılırlar. Polimerizasyon mekanizmasının, özellikle polimerizasyonun zamanla davranışının bilinmesi, aranan karakteristikleri taşıyan ve istenilen türde polimer üretimi açısından önemlidir. Basamaklı polimerizasyon üzerinden elde edilen polimerlere basamaklı polimer, katılma polimerizasyonu üzerinden elde edilenlere de katılma polimeri denir.

### **Basamaklı polimerizasyon**

Basamaklı polimerler; kondensasyon, Miceal katılması, Frieded-Crafts, Diels-Alder katılması, üretan oluşumu türü organik tepkimelerle hazırlanır. Bu tepkimeler

içerisinde en sık kullanılanı ve laboratuvar ya da endüstride basamaklı polimer üretimine en uygun kondensasyon tepkimesidir. Bu nedenle basamaklı polimerizasyon yerine çoğu kez kondensasyon polimerizasyon kavramı da kullanılır.

### **Katılma polimerizasyonu**

Katılma polimerizasyonunda monomer molekülleri, büyümekte olan polimer zincirlerine birer birer ve hızla katılırlar. Hızlı zincir büyümesinden dolayı polimerizasyonun her aşamasında, yalnız yüksek mol kütleli polimer ve tepkimeye girmemiş monomer bulunur.

Polimerlerin yaygın olarak kullanılmasını sağlayan özellikleri:

1. Hafif olmaları,
2. Kolay şekillendirilebilir ve kolay dizayn edilebilir olmaları,
3. Kimyasal etkilere karşı dayanıklı olmaları,
4. Atmosferik koşullara karşı dayanıklı olmaları,
5. Mekanik dayanımları yüksek olmaları,
6. Yalıtkanlık ve iletkenlik özellikleri,
7. Hijyenik olmaları,
8. Özellikleri İstekler Doğrultusunda Değiştirilebilir olmaları,
9. Optik Özellikler (Şeffaflık, Matlık),
10. Düşük Maliyetlidirler (Hammadde Ve İmalat) olmalarıdır.

Polimerler, ilk kullanımlarından bu yana elektriksel yalıtkanlığı iyi maddeler olarak bilinirler ve bu özelliklerinden dolayı elektriksel yalıtkanlığın arandığı kabloların kılıflanması gibi alanlarda önemli kullanım yerleri bulmuşlardır. Ayrıca, hafif, kolay imal edilebilirlik, olağanüstü işlenebilirlik, dayanıklılık ve nispeten düşük maliyetlerinden ötürü tekstilden elektrikli parçalara kadar geniş bir yelpazede çeşitli alanlarda kullanılmaktadırlar. Bununla birlikte, metallere kıyasla nispeten zayıf mekanik, termal ve elektriksel özelliklere sahiptirler. Bu nedenle, polimer-nanopartikül kompozit materyalleri, birkaç bileşenden türetilmiş sinerjik ve melez özelliklere sahip oldukları için çok fazla dikkat çekmiştir. Polimer matrislerde, bu komponentler benzersiz mekanik, elektriksel, optik ve termal özellikler sunabilirler (Hanemann ve Szabo, 2010).

Korozyon metaller için önemli bir başka sorundur. Metallerin elektriksel iletkenlik ve mekaniksel özelliklerini, polimerlerin özellikleriyle birleştirerek bir tek malzemede toplayabilmek her zaman ilgi çeken bir araştırma konusu olmuştur. Bu amaçla yapılan ilk yaklaşımlar polimerlerin uygun iletken maddelerle karışımlarının hazırlanmasına yöneliktir. Yapılan çalışmalardan birisi polimerlere metal tozları gibi parçacıkların katılması ve iletkenliğin polimer örgüsüne sokulan metal faz üzerinden sağlanması olmuştur. Polimer içerisinde uygun bir tuz çözünmüş iyonik iletkenlikten yararlanmak başka bir yaklaşımdır. Günümüzde iletken polimerler, polimer kimyasının önemli ve yeni bir araştırma konusudur. İletken polimer kavramı kendi örgüsü içerisindeki elektronlarla yeterli düzeyde elektriksel iletkenliği sağlayan polimerler için kullanılır. İletken polimerler, metallerin ya da yarı-iletkenlerin elektriksel ve optik özelliklerini gösteren ve polimerlerin bazı mekanik özelliklerini ve işlenebilirlik avantajlarını muhafaza eden malzemelerdir. Kimyasal ve elektrokimyasal yöntemlerle sentezlenebilirler. PSS Yüksek iletkenlik özelliği olan iletken polimerlerden birisidir. İletken Polimerler uygun maliyetli, hafif ağırlıklı ve esnek özellikleri ile tüm dünya tarafından dikkat çekmektedirler. İletken polimerlerin elektriği neredeyse metaller kadar iyi iletmeleri, korozyona karşı dayanıklı olmaları ve kolay yöntemler kullanılarak elde edilebilmeleri gibi başlıca avantajları iletken polimerlerin bilim ve teknoloji alanındaki gelişmelere bağlı olarak üzerlerine geçtikleri bu ilginin daha farklı alanlara kaymasına neden olmuştur.

### **2.2.1. İletken polimerler**

Polimerler kolay işlenebilmeleri, esneklikleri, estetik görüntüleri, hafiflikleri ve kimyasal açıdan inert olmaları diğer bazı üstün özellikleridir. Metaller ise; elektriksel iletkenliği yüksek, üstün mekaniksel özelliklere sahip bir başka madde grubunu oluşturur. Ancak, metaller polimerlerden ağır, pahalı ve polimerler gibi kolay işlenemezler. Özellikle korozyon metaller için önemli bir sorundur. Metallerin elektriksel iletkenlik ve mekaniksel özelliklerini, polimerlerin özellikleriyle birleştirerek bir tek malzemede toplayabilmek araştırmacılar için önemli olmuştur (Saçak, 2004).

Günümüzde polipirol, polianilin, politiyofen, polifuran, poli(N-vinil akrbazol) gibi çok sayıda polimerlerin iletken olduğu bilinmekte; bazılarının toz, süspansiyon, film veya levhalar halinde ticari üretimi yapılmaktadır. Ana bileşeni polipirol olan lifler, polipirol ve polianilin kaplı karbon tozları, polipirol kaplı lifler diğer ticari ürünlere örnektir.

İletken polimerlerin kullanılacakları diğer alanlar arasında yarı iletken çipler, entegre devreler, hafif pil bileşenleri, sensörler, kaplama ve paketleme malzemelerinin yapımı sayılabilir. Ayrıca, transistör, diod, düz televizyon ekranı ve güneş ışığı paneli türü malzemelerin yapımında da kullanılırlar.

### 2.2.2. PSS

Polistiren (PS) standart gruba ait termoplastiklerin, aynı zamanda polietilen, Polipropilen ve polivinil klorürün türevlerindedir. Özellikleri nedeniyle polistiren çok geniş bir uygulama yelpazesinde kullanılabilir. Polistiren kalıplama malzemeleri sert, yüksek parlaklıkta ve saydam malzemelerdir. Genel olarak polistiren, normal polistiren, şeffaf polistiren, kristal polistiren veya stiren homopolimer olarak da tanımlanır. PS 100 °C altında katılaştıran bir özelliğe sahiptir. Yeterli camsı materyal vermek mekanik mukavemet, iyi iletkenlik özellikleri ve çok sayıda kimyasala karşı direnç özellikleri ile birçok uygulama alanına geniş bir yelpaze açmıştır (Alayande vd., 2018; Wang, 2003).

Konjüge polimerler, esneklikte aktif madde olarak yaygın olarak iyi elektrik iletkenliği, yüksek şeffaflık, düşük redoks potansiyeli ve iyi işlenebilirlik özelliklerinden dolayı kullanılırlar. Nano elektronikler dahil pek çok uygulama için umut verici malzeme olmuşlardır. Benzersiz özelliğinden dolayı güneş pilleri, gaz ve kimyasal sensörler, esnek elektronikler, pillerin kullanımında yaygın olarak görülür ve çeşitli elektronik uygulamalar için karakterizedir (Shklovskyvd., 2018).

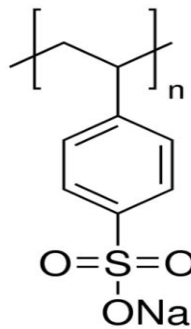
Son yıllarda polimerler katı faz desteği olarak yaygın kullanılmaktadır. Bu polimerler organik reaktiflerin taşıyıcıları, katalizör, enzim ve farmakolojik açıdan aktif bileşikler, iyon olarak klasik kullanımlarına ek olarak eşanjörler olmuştur. Bu uygulamalar için en gelişmiş polimerler bazı avantajlar göstermiştir. Seyreltme koşulları, konsantrasyon prensibi, seçici polimerik reaksiyonlar, stabilizasyon reaktif türler, uçucu maddelerin giderilmesi kötü kokulu reaktifler ve kolay ayırma reaksiyonun yan ürünlerinde kullanılmışlardır. Seyreltilmiş metallerin geri kazanılması uygulamasında hem analitik hem de teknik ölçekte çözümler rapor edilmiştir. Sülfonat işlevselliği ile birlikte çözünebilir polimerler uygulamalarda bir dizi ticari fayda olduğu gözlemlenmiştir (Rivas ve Moreno-Villoslada, 1998).

Polimer Sülfonat grupları yoğun bir şekilde iyon değişim reçinelerinde kullanılır, ancak suda çözünür polimerler içinde bağlama yeteneği olan metal iyonları daha az incelenmiştir. PSS bir anyonik polielektrolittir. Polielektrolit ciddi bir şekilde incelenen bir makromolekül sınıfıdır. Kutupsal olarak ayrışabilen yüklü bir polimerdir. Elde edilir bir anyonik sürfaktan, sodyum stiren polimerizasyonu ile sülfonattan oluşur. Bu polielektrolit su, metanol ve etilen glikol, veorganik tetrahidrofuran gibi polar çözücülerde çözülebilir (Rivas ve Moreno-Villoslada, 1998). Karışık çözücülerde PSS davranışı nötron saçılması, viskozite gibi çeşitli tekniklerle, iletkenlik refraktometri ve NMR spektrometrisi gibi tekniklerle yaygın olarak çalışılmıştır. (Zoghlami vd., 2017).

Polimer biliminde fonksiyonel polimerler üzerinde yapılan araştırmalar büyük ilgi görmektedir. PSS,  $\text{SO}_3^-$  ve  $\text{Na}^+$  içeren bir benzen halkalı polistiren iyonları içeren polimerdir. PSS kimyasal formülü  $\text{C}_8\text{H}_7\text{NaSO}_3$  ve PSS moleküler kütlesi 106'dır. PSS, suda çözünür çok biçimlendirilmiş benzen halkaları bol olan ve daha yüksek erime sıcaklığına sahip ( $460^\circ\text{C}$ ) güçlü bir polielektrolittir. Diğer bir avantajı ise PSS'nin zehirsiz olmasıdır (Jeong, 2009; Du, 2016).

### 2.2.2.1 PSS kullanım alanları

PSS, suda çözünür güçlü polielektrolit olduğundan dolayı çok bağlı benzen halkaları ile kaynaşabilir. Grafit yüzeyi ile güçlü p istifleme etkileşiminde bulunabilir. Bu nedenle, PSS, polimerik modifiye edici olarak kullanılmak üzere çok uygundur (Sonawane vd., 2014).



Şekil 2.8 PSS formülü

Sulu ortamda karbon nanomalzemeleri daha iyi dağıtılıp, kararlı duruma getirilerek çözünmesi sağlanabilir. PSS sarılı karbon nanotüpleri genellikle suda dağılabilir, ancak organik çözücüler içinde dağılmamasından dolayı, suda çözünür veya dağılabilir

şekildeki kompozit malzemeler polimerlere dahil edilir. Örneğin, PSS sarılmış karbon nanotüp (CNT) hidrofobik (suda çözünmeyen) polimerler ve nanotüplerin özelliklerine etkilerini değerlendirmek için kullanılır. Ayrıca, PSS, Metal oksit ve inorganikmalzemelerle kompoziti yapılarak sensör amaçlı kullanılmaktadır (Liu vd., 2015). Özellikle güneş enerji sistemlerinde elektrod amaçlı da kullanılmaktadır (Sonawane vd.,2014).

PSS kullanım alanları içerisinde karbon nanotüp (CNT) çalışmaları etkin olarak görülmektedir. Bugüne kadar, CNT'leri değiştirmek için en başarılı yaklaşımlardan biri CNT'ler etrafında PSS sarılmasını içerir (Chen vd., 2009).

PSS aynı zamanda nem sensörleri uygulamasında da kullanılmıştır. Yu vd.,(2014) çalışmalarında grafen oksit (GO) ve PSS bazlı GO (GO-PSS) kompozit filmleri sentezleyerek dielektrik sensörleri araştırmıştır. Hidrofilik ve elektriksel olan PSS yalıtım polimeri, aralarında bir interkalant olarak kullanılmıştır. Üretilen sensör daha sonra voltaj çıkışını üretebilen şarj pompa sistemi nem tespitine cevap vermiştir. Bu nedenle, mevcut cihaza kendinden beslemeli bir sensör denir. Yük pompalama sistemi referansa seri olarak bağlı sensörden oluşmuş olup sensörün nem tepkileri % 0–80 genişliğinde incelenmiştir. Araştırmacılar bu çalışma ile, ortam koşullarında nemdeki değişikliklerin elektriksel ölçümler için daha erişilebilir, elektrik enerjisini toplayan cihazlara uygulanabilir olduğunu gözlemlemişlerdir (Yu vd., 2014).

Nanoyapıda metal oksit yarı iletkenler düşük maliyetli algılama cihazları geliştirmek amacıyla resöptör fonksiyonu olarak yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Son zamanlardaki önemli araştırmalar metal oksit kompozitlerin yetenekleri, morfolojileri ve algıyı geliştirmeye odaklanmıştır. Ayrıca, nano yapıdaki metal oksit iletkenlerin hassas ölçümleri için üstün özellikler sağlaması amacıyla, polimer katkılı gaz sensörü uygulamasını geliştirmeyi de hedeflemişlerdir (Andre vd., 2018).

### **2.3 Kompozit Malzemeler**

Genel olarak kompozit malzeme fiziksel ve kimyasal özellikleri farklı iki veya daha fazla malzemenin bir araya gelerek oluşturduğu çok üstün özelliklere sahip olan malzemelerdir. Kompozit yapılar çatı ve matris diyebileceğimiz iki farklı oluşumun uygun usullerle bir araya getirilmesiyle teşkil edilirler. Adının da çağrıştırdığı gibi çatı



kompozit yapının mekanik mukavemetini sağlamakla yükümlüdür. Kompozitlerde çatıyı teşkil eden uygun malzemelerin iplikçik halindeki formlarıdır.

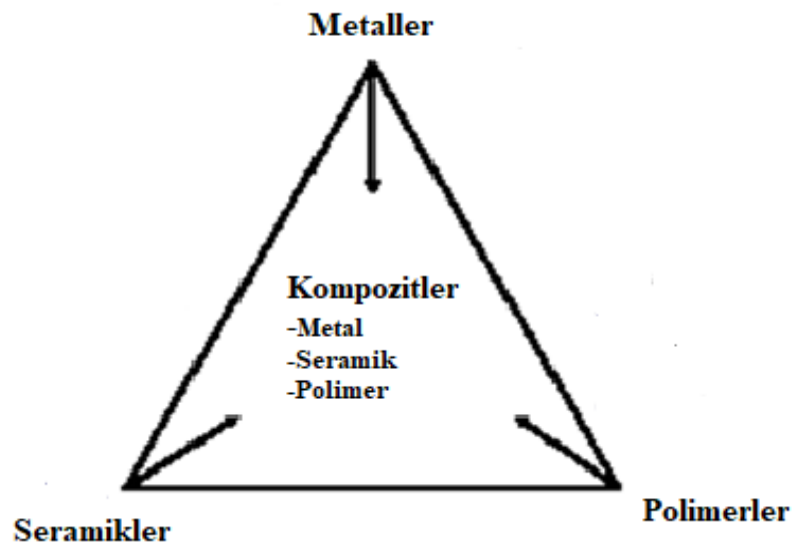
Teknolojik gelişmelerin temelinde malzeme alanındaki ilerlemeler ve yeni buluşları yatmaktadır. Amaç ise bileşenlerde tek başına iken mevcut olmayan bazı özelliklerin (hafiflik, dayanım, esneklik, vb.) geliştirilmesi ve biraraya getirilmesidir.

Kompozitlerin başlıca özellikleri aşağıdaki gibi sıralanabilir.

1. Kompozit aslında karışım anlamına gelmekle birlikte çözünen ve çözen bileşenlerden oluşmaz.
2. Bileşenler arasında atom alışverişi bulunmamaktadır.
3. Kompozit bileşenleri kimyasal olarak birbirlerini etkilemezler.
4. Malzemeler birbiri içerisinde çözünürse ve atom seviyesinde bir karışım söz konusu olursa, bu tür malzemeler kompozit değil alaşım olur.
5. Karışım nanometre seviyesindeki partiküller düzeyinde olursa bu tip kompozitlere nano kompozitler denir.

### **Matris Malzeme Cinsine Göre Sınıflandırma**

Kompozit malzeme matris adı verilen bir ana bileşenle, yüksek mukavemete ve yüksek elastik modülüne sahip olan takviye edici (fiber, tane, tanecik, dolgu) olarak adlandırılan yapısal bileşenlerden oluşurlar.



**Şekil 2.9** Matris malzeme cinsine göre sınıflandırma

### **a. Metal Matris Kompozitler (MMK)**

Bu malzemeler ana yapıyı matris metalin oluşturduğu ve takviye elemanı olarak da genellikle seramik bir takviye fazının kullanıldığı kompozitlerdir. Bu malzemelerin seçiminde hemen hemen hiçbir sınırlama yoktur. Deneysel çalışmalara bakıldığında çok farklı türlerin kullanıldığı göze çarpar. Son 45-50 yıldır MMK'ler ile ilgili pek çok araştırma yapılmış ve literatürde olumlu şekilde yer almıştır (Chen vd., 2010; Cao vd., 2017). Bu kompozitler gaz sensörü, yaygın olarak otomotiv, havacılık ve savunma sanayiinde kullanılmaktadır.

### **b. Seramik matris kompozitler (SMK)**

Seramik malzemeler çok sert ve kırılındırlar. Ayrıca yüksek sıcaklık dayanımlarına ve göreceli düşük yoğunluk özelliklere sahiptirler. Seramik malzemeler ısıl şok direnci ve tokluğu düşük malzemelerdir. Bunlar;  $Al_2O_3$ , SiC,  $Si_3N_4$ ,  $B_4C$ , TiC, TiB, TiN ve AlN'dir. Bu bileşikler değişik yapılarda olup amaca göre bir ya da bir kaçını beraber kullanılarak seramik matris kompozitler elde edilir. Sandviç zırhlar, çeşitli askeri amaçlı parçalar imali ile uzay araçları bu ürünlerin başlıca kullanım yerleridir. Seramik matris ilave edilen karbon, seramik ve cam fiberler özellikle yüksek sıcaklık uygulamaları gibi özel şartlar için geliştirilmektedir (Donald ve McMillan, 1976).

### **c. Polimer matris kompozitler (PMK)**

Polimer-metal, polimer-seramik türü çeşitli kompozit sistemleri yanında polimer-polimer kompozitleri de hazırlanmakta ve yaygın kullanılmaktadır. Günümüzde polimerik kompozitlerin hazırlanmasında yaygın olarak lifsel maddelerden yararlanılır (lif takviyeli veya katkı polimerler). Fiberglas olarak bilinen lif takviyeli kompozit, stiren ve doymamış polistiren uygun yöntemlerle cam lifler ya da dokumalar üzerinde polimerleştirilmesiyle hazırlanır. Polistirendeki doymamış bağlar üzerinden gerçekleşen çapraz bağlama sonucu içerisine cam lif ya da dokuma gömülmüş mekanik özellikleri daha iyi olan termoset ürünler elde edilir (Saçak, 2004).

Sürekli fiber takviyeli olup, yaygın olarak kullanılan polimer matrisler termoset ve termoplastikler olarak iki gruba ayrılır. Bu kompozitlerin sürekli fiberlerle takviye edilmiş polyester ve epoksi reçine matrisli olanları en önemlileridir. Kullanılan takviye malzemelerinin başlıcaları ise cam, bor ve karbon fiberlerdir. PMK'lerin üretiminde en çok kullanılan yöntemler, elle sıvama, tel sarma, kese kalıplama işlemi, pultrüzyon

metodu, sıvı akış tekniği, takviyeli reaksiyon, enjeksiyon kalıplama, ekstrüzyon ve termo oluşum yöntemleridir. PMK'lerin başlıca kullanım alanları ise, korozyon direnci sebebiyle denizcilik uygulamaları, hafifliği sebebiyle otomotiv ve diğer taşımacılık endüstrileri ile spor malzemeleri, yanmazlık özelliği istenen otomotiv iç dekorasyonu gibi alanlar olarak gösterilebilir.

## **Takviye Elemanlarının Şekil ve Yerleştirilmesine Göre Sınıflandırma**

### **a. Elyaflı kompozitler**

Bu kompozit tipi ince elyafların matris yapıda yer almasıyla meydana gelmiştir.

### **b. Parçacıklı kompozitler**

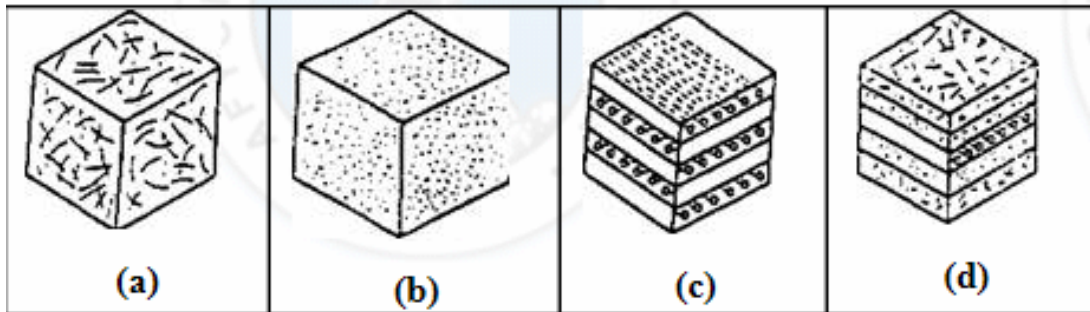
Bir matris malzeme içinde başka bir malzemenin parçacıklar halinde bulunması ile elde edilirler. İzotrop yapılarıdır. Yani tüm yönlerde aynı malzeme davranışı gösterirler.

### **c. Tabakalı kompozitler**

Tabakalı kompozit yapı, en eski ve en yaygın kullanım alanına sahip olan tiptir. Farklı elyaf yönlenmelerine sahip tabakaların bileşimi ile çok yüksek mukavemet değerleri elde edilir. Isıya ve neme dayanıklı yapılarıdır. Metallere göre hafif ve aynı zamanda mukavemetli olmaları nedeniyle tercih edilen malzemelerdir.

### **d. Karma kompozitler**

Aynı kompozit yapıda iki yada daha fazla elyaf çeşidinin bulunması olasıdır. Bu tip kompozitlere hibrid kompozitler denir. Bu alan yeni tip kompozitlerin geliştirilmesine uygun bir alandır.



**Şekil 2.10** Takviye Elemanlarının Şekil ve Yerleştirilmesine Göre Sınıflandırma görselleri

Genel olarak kompozit malzemelerin özellikleri ile beraber polimer nanokompozitler, nanoteknoloji ve yaygın şekilde kullanılan malzeme sistemlerinin birleşiminden oluşan yüksek performanslı yeni bir malzeme sınıfı olarak ortaya çıkmıştır. Nanoparçacıkların plastikler gibi geleneksel malzemeler ile harmanlanması (karıştırılması) ile malzemelerin özelliklerinde önemli değişiklikler ve gelişmeler olduğu görülebilir. Geleneksel olarak doldurulmuş polimerler ile karşılaştırıldığında, polimer nanokompozitlerin sağladığı önemli avantajlardan biri optiksel berraklık ve yüksek kırılma indisine sahip olmasıdır (Castro vd., 2011).

Aynı zamanda polimer nanokompozitler, optiksel uygulamaların geniş bir alanında kullanılabilen birçok özelliklere sahiptir. İlki, nanoparçacıkların polimer matrisine eklenmesi ile dayanıklılık ve darbeye karşı direnç geliştirilebilir. İkincisi, nanoparçacıkların yüzey/hacim oranı yüksek olduğundan, çok az miktarda nanoparçacık ile malzemenin özellikleri değiştirilebilir ve geliştirilebilir. Belli nanoparçacıklar yüksek UV- absorpsiyonuna sahip oldukları için, elde edilen nanokompozitlerin bozunmasını önler. Ayrıca hassas ve bio tıp uygulamalarda yeni aletlerin geliştirilmesi ihtiyacının yanısıra, yarıiletken endüstrisinde devam eden minyatürleşme eğiliminden dolayı da nanobilim ve nanoteknolojiye karşı büyük ilgi vardır (Li vd., 2010).

### **2.3.1 Metal oksit polimerkompozitler**

Metal oksit kompozitler ile ilgili araştırmalar 1990'lı yıllarda başlamıştır. Günümüze kadar, 1 boyutlu nano kristal yapıları çeşitli metal oksit nanotellerin sentezi ile ilgili CuO, MgO, ZnO, SnO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> gibi başarılı raporlar bulunmaktadır (Chandra vd., 2017).

Polimer/metal oksit nanokompozitler gaz ve nem sensörleri, boya duyarlı güneş pilleri fotovoltajik ve fotokataliz dahil olmak üzere teknolojik olarak bir çok uygulama alanı bulunmaktadır. İletken polimerler yüksek iş fonksiyonu, görünür bölgede geçirgen olması ve şeffaflık, yüksek iletkenlik, mekanik esneklik, kolay işlenebilme, düşük oksidasyon potansiyeli ve katkılı durumda iyi bir kararlılık ile orta bant aralığı gibi kendine özgü özellikleri nedeniyle elektronik, optik, elektrokimyasal ve biyomedikal uygulamalar için son derece büyük ilgi görmüştür (Hernandez-Como, 2015; Liu, 2015; Zhang, 2009; Maiaugree, 2017).

Genel olarak, metal oksit yarı iletkenlere dayanan sensörler, amonyak gibi inorganik gazlara ve alkol ( $C_2H_5OH$ ) and formaldehit gibi birkaç çeşit uçucu organik bileşiğe (VOC) çok daha fazla duyarlılık gösterirler. Ancak, olumsuz sağlık etkilerine neden olabilecek diğer bazı VOC'lar belirli bir düzeyin üzerindeki derişimleri metal oksit sensörler tarafından tespit edilemeyebilir.

Bu VOC'ler, insanlar tarafından yaygın olarak kullanıldığı için insanlar tarafından kolayca teneffüs edilebilirler. Bu gazlar oda sıcaklığında buharlaştıklarından dolayı ortamdaki yoğunluklarının ölçümü önemlidir. Bu nedenle, bu buharların yoğunluğunu korumak için konsantrasyonunu izlemek gerekir. Bu tür kesin gereksinimler, polimerler gibi algılama materyallerine ihtiyaç duyar. Birçok çalışmapolimer esaslı gaz sensörlerini  $CO_2$  ve  $H_2O$  gibi inorganik gazları ölçmek için uygulamasına rağmen çoğunlukla gaz fazdaki alkoller, aromatik ve halojenik bileşikler gibi VOC buharlarını belirlemek için kullanırlar. Metal oksit yarı iletkenler gibi, polimer tabakaları bir maddenin buharına maruz kaldığında, polimer tabakasının kütle ve dielektrik özellikleri gibi fiziksel özellikleri gaz emilimi ile değişecektir.Özellikle, VOC'lerin polimerlerle etkileştiği çeşitli fizisorpsiyon mekanizmaları, indüklenmiş dipol / indüklenmiş dipol etkileşimlerini (aynı zamanda Londra dağılımı olarak adlandırılır), dipol / indüklenmiş dipol etkileşimlerini, dipol / dipol etkileşimlerini ve hidrojen bağlarını (Lewis asitliği / bazlık kavramı) içerir.Bu özellikteki değişikliklerin metal oksit yarıiletkenlerden farklı olduğu gerçeğine ek olarak, algılama işleminin oda sıcaklığında gerçekleşmesi beklenebilir. Fiziksel özellikteki farklı değişikliklere göre, gaz algılama için kullanılan polimerler ayrıca iki gruba ayrılabilir: (1) iletken polimerler ve (2) iletken olmayan polimerler (Hagleitnervd., 2002).

İletken polimerlerin elektrik iletkenliğinin, çeşitli organik ve inorganik gazlara maruz kalmak suretiyle etkilendiği iyi bilinmektedir. Bu özellik, bu materyallerin gaz algılama tabakaları olarak birkaç grup tarafından araştırılmasına yol açmıştır (Shrivias, 2007; Hatfid, 1994). Gaz algılama materyalleri olarak kullanılabilen iletken polimerler arasında, polipirol (PPy), polianilin (PAni), politiyofen (PTh) ve bunların türevleri bulunmaktadır. Saf polimerlerin iletkenliğinin, gaz algılama materyalleri olarak işlev görmeleri için çok düşük olduğu vurgulanmalıdır. Bu nedenle, gazları algılama işlevini gerçekleştirmek için daha fazla çalışma yapılmalıdır. Önceki çalışmalar, polimerlerin iletkenliğinin, redoks reaksiyonları veya protonasyon ile farklı doping işlemleriyle

geliştirilebileceğini göstermiştir. Geri dönüşümlü olan doping işleminden sonra, polimerler iletkenler veya yarı iletkenler haline gelir. En önemli şey, doping seviyesinin, polimerler ve hedef gazlar arasındaki kimyasal reaksiyonlarla değiştirilebilmesi ve bu iletken polimerlere dayanan analitlerin tespitinin pratik hale gelmesidir. Pek çok polimer redoks reaksiyonları yoluyla katkılanır. Oda sıcaklığında redoks reaksiyonları için inaktif olan gazlar için, bazı spesifik polimerler kullanılabilir. Örneğin, CO'nun redoks reaksiyonları oda sıcaklığında gerçekleşemese de, PANi'nin CO'ya karşı cevabı gözlenebilmiştir. İletken polimerler, elektriksel özelliklerdeki değişiklikleri yansıtmak için doğrudan dönüştürücü olarak görülebilir (Bai ve Shi, 2007).

İletken olmayan polimerler, kaplama ve aygıtın bir bütün olarak ortak bir transdüser olarak kabul edilebildiği, farklı sensör cihazlarında emici kaplamalar olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır. Farklı özelliklere sahip polimerler, ilgili transdüserler üzerine kaplanabilir.

#### **2.4. Gaz Sensörleri**

Hava kirliliği insan sağlığını tehdit eden en önemli etkenlerden birisidir. Hava kirliliğine neden olan bir çok faktör bulunmaktadır. Bunlar fabrika bacaları, otomobiller, evlerde kullanılan ısıtma aygıtları gibi etkenler sayılabilir. Bir çok ülkede hava kirliliğinden kaynaklanan solunum ve kardiyovasküler hastalıklar, noropsikiyatrik komplikasyonlar, göz tahrişi, deri hastalıkları, kanser gibi uzun süreli kronik hastalıkların yanında astım, alzheimer, parkinson gibi hastalıkların da yaşandığı bilinmektedir (Azamvd., 2016). Dışarıda karbon monoksit (CO), karbon dioksit (CO<sub>2</sub>), Ozon (O<sub>3</sub>), yağ, kerozen, polisiklik aromatik bileşikler (PAHs), kömür, zemin tozları ve duman gibi birçok hava kirleticiler bulunmaktadır. Bu kirleticilerin sebebi, yukarıda belirtildiği gibi, çeşitli kaynaklardandır. İnsan sağlığı açısından bu gazların sürekli ölçümünün yapılması gerekmektedir.

CO ve CO<sub>2</sub> gazları dışında insan sağlığı için zararlı gazlardan bir diğeri de uçucu organik bileşiklerdir (Volatile organic compounds, VOCs). Bunlar bazı katı ve sıvılardan yayılırlar. Bu gazlar birçok kimyasalı içerir ve oldukça düşük basınçlarda buldukları için kolayca havada buharlaşırlar. Bunların bazıları insanlar üzerinde uzun ve kısa süreli sağlık sorunlarına neden olurlar. Bu gazların derişimleri evin içerisinde

dışarıdan on kat daha fazladır. Evin içinde bulunan boyalar, cilalar, temizlik malzemeleri, kozmetikler, böcek ilaçları, yapı ve mobilya malzemeleribu gazların oluşumuna neden olur. Ofisler de ise; yazıcılar, karbon kopya kağıtları, yapıştırıcılar, fotografik çözeltiler bu gazların oluşumuna neden olur (Tural, 2014).

İlk gaz dedektörü 1923 yılında piyasaya sürüldü. gazların tespiti için sıcak platin tel kullanıldı. İşlem platin telde sıcaklıkla oluşan direnç değişiminin ölçülmesine bağlıydı. 1960'larda daha iyi ölçüm yapan gaz sensörlerine ihtiyaç duyuldu. Böylece araştırmacılar düşük maliyetli ve daha hassas gaz sensörleri üzerine odaklandılar.

Dünyada ilk gaz sensörü Siyama ve arkadaşları tarafından rapor edilmiştir (Seiyama vd., 1962). Onlar yarı iletken metal oksiti (ZnO) kullanarak gaz adsorpsiyonu ile direnç değişimini ölçtüler. Bu sistem araştırmacılara metal oksit ile gaz sensörünü geliştirmelerini sağladı. Bundan sonraki çalışmalarda Taguchi bir kalay oksit gaz sensörü keşfederek patentini almıştır (Taguchi, 1972). Bu buluş, patlayıcı ve zehirli gazların azaltılması ile iş kazalarının azaltılmasını sağlamıştır. 1980 den sonra gaz algılama teknolojileri zehirli gazlar, yanan veya patlayıcı gazlar, oksijen ve rutubet için piyasada yerini almıştır (Park, 2010).

Sensörler reseptörün çalışma ilkesine göre farklı sınıflara ayrılırlar. Bunlar fiziksel, kimyasal ve biyokimyasal sensörler olmak üzere üçe ayrılır.

**Fiziksel sensörler:** Fiziksel sensörlerde reseptörde kimyasal bir tepkime meydana gelmediği için sinyal, kütle, absorbans, sıcaklık veya iletkenlik değişiminin bir sonucudur.

**Kimyasal sensörler:** Kimyasal sensörler ise, analit molekülleri ile reseptör arasında meydana gelen kimyasal reaksiyonlara dayanırlar.

**Biyokimyasal sensörler:** Biyokimyasal sensörler ise kimyasal sensörlerin bir alt sınıfıdır ve meydana gelen reaksiyonlar biyokimyasaldır.

Herzaman sensörleri bu şekilde ayırmak mümkün değildir. Örneğin gaz sensörlerinde oluşan sinyal kimyasal tutunmanın bir sonucudur. Kimyasal sensörler optik,

elektronikimyasal, kütle, manyetik ve kalorimetrik olarak sınıflandırılırlar. Malzeminin cinsine göre metal oksit, polimerik, inorganik ve uygulama alanına göre de otomotiv, sağlık, çevre gibi sınıflandırmaları yapılmaktadır (Bochenkov vd., 2010).

Sensör performansını karakterize etmek için duyarlılık, seçicilik, kararlılık, belirleme limiti, doğrusallık, çözünürlük, tepki süresi, çalışma sıcaklığı ve ömrü gibi parametreler belirlemek gerekir. Bütün bu parametreler sensörü karakterize etmek için kullanılırlar. Ancak bütün bu özelliklerin tek sensörde aynı anda olması pek mümkün değildir ve gerçekte uygulama alanında da bütün bu özelliklerin mükemmel olmasına ihtiyaç duyulmamaktadır. Genellikle uygulama alanına göre bu özelliklerden bir kısmı seçilir ve onların iyileştirilmesi üzerinde durulur. Örneğin endüstri alanında kullanılan bir gaz sensörünün milyarda bir (ppb) seviyesinde bir hassasiyete sahip olması gerekmezken, ondan beklenen asıl özellik tepki süresinin saniyeler mertebesinde kısa olmasıdır. Çevre uygulamalarında kullanılan gaz sensörleri, analit konsantrasyonlarının değişimine göre daha uzun sürdüğü için düşük tepki süresine sahip olmaları beklenmez ve dakikalarla ölçülebilecek bir tepki süresi makul görünürken, deteksiyon limitinin düşük olması istenecektir (Bochenkov vd., 2010).

İletkenlik ölçümüne dayalı yarıiletken metaloksit gaz sensörleri en çok araştırılan gaz sensörü gruplarından biridir. Üstelik çok geniş bir kullanım alanına sahiptir. Düşük üretim maliyeti, üretim kolaylığı, kullanım basitliği, geniş gaz algılama çeşitliliğine sahip olması ve buna bağlı olarak muhtemel uygulama alanı genişliği araştırmacıların bu alana yoğunlaşmasına neden olmuştur. Gaz algılama proseslerinin yüzey reaksiyonlarına bağlı olduğu dikkat çekmekle birlikte, duyarlılık ve seçicilik gibi gaz sensörleri için çok önemli olan parametreler; yüzey reaksiyonlarını etkileyecek olan, yüzeydeki mikro ve nano yapılar, kimyasal bileşenler, yüzey modifikasyonu, sıcaklık ve nem gibi faktörlere sıkıca bağlı olduğu da gözlenmiştir (Wang ve Yin, 2010).

Metal oksitlerin kimyasal duyarlılığından faydalanılarak yapılmış sensörler günümüzde ticari olarak kullanılmakta ve önemli ve bir pazarı bulunmaktadır. Uygun koşullarda birçok metal oksit gazlara karşı duyarlılık göstermesine karşın en yoğun biçimde kullanılan kalay oksittir ( $\text{SnO}_2$ ). Platin (Pt), paladyum (Pd) gibi metallerle çok küçük bir oranda katkılanmasıyla üretilen kalayoksit kompozit sensörler, çalışma koşullarının da değiştirilmesiyle çok çeşitli uygulama alanı bulmuştur. Çinko oksit ( $\text{ZnO}$ ), titanyum



dioksit ( $TiO_2$ ) ve tungsten oksit ( $WO_3$ ) gaz sensörü uygulamalarında yoğun kullanılan diğer malzemelerdir (Berna, 2010).

Metal oksit sensörlerin hazırlanmasında kullanılan malzemelerin önemli olması yanında hazırlama yöntemleri de, kullanım alanına göre, önem taşımaktadır. 6-1000nm arasında ince filmleri biriktirmek için kullanılan fiziksel buhar biriktirme (PVD) ve kimyasal buhar biriktirme (CVD), sıçratma (sputtering), buharlaştırma ve spreyleme gibi yöntemler; 10-300µm arasında kalın filmler için ise serigrafik baskı (screen printing) ve boyama (painting) yöntemleri kullanılmaktadır. İnce film aygıtlar daha yüksek duyarlılık ve daha hızlı bir tepkiselliğe sahip olmasına karşın, üretim yöntemi açısından ticari metal oksit sensörler için kalın filmler daha uygun olduğu için bu yöntem ile üretilmiş olanlara daha sık rastlanmaktadır. Dirence bağlı olarak çalışan bu tip sensörlerde gaz örnekleri, metal oksit yarıiletkenin direncindeki değişim olarak algılanırlar. Direçteki değişim, metal oksitin yüzeyindeki oksijen ile gaz örneği arasında meydana gelen yanma reaksiyonunun bir sonucudur. Dirençteki yükselme ya da azalma olarak algılanan tepki sinyali basitçe şöyle yorumlanabilir; metal oksitin p ya da n tipi bir yarı iletken olmasına bağlı olarak direncindeki değişimin karakteri (azalma ya da artma) aynı zamanda gazın da yükseltgen (oksitleyici) veya indirgeyici (oksijen alıcı) bir gaz olarak sınıflandırılmasını sağlamaktadır.

N-tipi yarı iletkenlerdemalzeme ortam yük taşıyıcı elektronları sağlayacak atomlar içermektedir. Bu durum ortamda fazlalık negatif (n-tipi) yük taşıyıcılarının (elektronların) bulunmasına neden olur. P-tipi yarı iletkenlerde ise malzeme, ortama fazladan pozitif (p-tipi) yük taşıyıcılar sağlayacak atomlarla katkılanmıştır. N-tipi metal oksitlerin direncindeki azalma ortamda indirgeyici gazların (oksijen alıcı) varlığını gösterirken, oksitleyici gazlar dirençte yükselmeye neden olacaktır. P-tipi metal oksitlerin davranışı ise bunun tam tersi olacaktır (Berna, 2010).

Metal oksit yarı iletkenlere dayanan sensörler esas olarak hedef gazlar ve oksit yüzeyi arasındaki redoks reaksiyonları yoluyla hedef gazları tespit etmek için uygulanır. Bu işlem iki aşamayı içerir: (1) materyallerin yüzeyinde dağılmış O-'nin hedef gazların molekülleri ile reaksiyona gireceği redoks reaksiyonları; ve sonra (2) bu varyasyon, sensörlerin bir elektrik direnci varyasyonuna dönüştürülür. Direnç değişimi kapasitesi, iş fonksiyonu, kütle, optik özellikler veya reaksiyon enerjisinin değişimi ölçülerek tespit

edilebilir.  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{WO}_3$  ve  $\text{TiO}_2$  gibi metal oksitler, esas olarak hedef gazlara karşı direnç değişimi tepkilerine dayanan sensörler ile yanıcı, indirgeyici veya oksitleyici gazları tespit etmek için kullanılabilir. Kalay dioksit ( $\text{SnO}_2$ ) yaygın olarak kullanılan gaz algılama malzemesidir. Elektrik iletkenliği, yüzeyindeki önceden emilmiş oksijen iyonlarının yoğunluğuna bağlı olan n tipi granüler bir malzemedir. Kalay dioksitin direnci, gaz konsantrasyonu (örneğin, sıvılaştırılmış petrol gazı (LPG), metan ( $\text{CH}_4$ ), karbon monoksit ( $\text{CO}$ ) ve diğer indirgeyici gazlara göre değişirken, direnç ve hedef gaz konsantrasyonu arasındaki ilişki değişir. Diğer metal oksit yarı iletkenler de (örn., Tungsten trioksit ( $\text{WO}_3$ ) gaz algılama için yaygın olarak kullanılmaktadır. Tungsten elektrokimyasal aşındırma uygulayan anodik tungsten oksit, hidrojen ( $\text{H}_2$ ) ve nitrojen okside ( $\text{NO}$ ) karşı mükemmel tepkiler gösterir. Bununla birlikte, saf  $\text{WO}_3$ 'ün  $\text{NH}_3$ 'e cevabı oldukça zayıftır ve  $\text{NO}_x$ 'den kaynaklanan engellenme nedeniyle,  $\text{NH}_3$ 'ün  $\text{NH}_3$  için seçiciliği düşüktür.  $\text{WO}_3$ 'ün gaz algılamada uygulanabilmesi için,  $\text{WO}_3$ , cevabı iyileştirmek için katalitik katkı maddeleri olarak bakır ve vanadyum ile dekore edilmeli ve sensörlerin anormal davranışları ortadan kaldırılmalıdır. Titanyum dioksit ( $\text{TiO}_2$ ) gibi diğerleri de, gaz adsorpsiyonuna olan dielektrik geçirgenlik yönünden duyarlılıkları için duyarlı katmanlar olarak kullanılırlar (Liu vd., 2012).

Polimer bazlı gaz sensörleri, yüksek hassasiyetler ve kısa tepki süreleri gibi avantajlara sahiptir. Ayrıca, metal oksit yarı iletken bazlı sensörler yüksek sıcaklıklarda çalışırken, polimer bazlı sensörler oda sıcaklığında çalışmaktadır. Bu nedenle, onların düşük enerji tüketimi pil tahrikli algılama ünitelerinde uygulamalarını mümkün kılar. Bunun yanında çalışma şartlarının kolaylığı da tercih sebebidir. Polimer bazlı gaz sensörleri ayrıca uzun süreli kararlılık, tersinmezlik ve zayıf seçicilik gibi bazı dezavantajlara sahiptir. Performans, çalışma ortamından da etkilenebilir. Yine de, daha düşük güç tüketimine sahip bir tür gaz sensörleri olarak, polimer bazlı sensörler gelecek vaat etmekte olup bunun üzerine çalışmalar artmaktadır (Liu vd., 2012).

#### **2.4.1. Metal oksit gaz sensörlerinin adsorpsiyon mekanizması**

Metal oksitler ve gaz molekülleri arasındaki ilk iletişim fiziksel adsorpsiyondur. Fiziksel adsorpsiyon Van der Waals kuralıyla ölçür. Elektron değişimi gaz molekülleri ve yarı iletken metal oksit yüzeyinde başlar. Adsorplanan gaz moleküllerindeki elektronlar yarı iletken metal oksitteki boşlukları doldurmaya başlar. Bu olaya

kemosorpsiyon ya da kimyasal tutunma denir. Bu tutunma kovalent bağı ile gerçekleşir ve genellikle ekzotermiktir.

Yarı iletken metal oksitlerin çeşitli gazlara duyarlı olduğu bilinmektedir. Bu durum 900°C gibi yüksek sıcaklıklarda atmosferik etki ile stokiyoimetrideki değişim sonucunda ortaya çıkar. Bu tip sensörler, yığın (bulk) oksit yapı içindeki nokta kusurları ile gaz fazındaki oksijenin reaksiyonu ile ilgilidirler ve atmosferdeki oksijenin kısmi basıncının değişimi bu etkiyi yaratır. Daha düşük sıcaklıklarda, SnO<sub>2</sub>, ZnO gibi yarıiletkenlerin iletkenliğindeki değişim, tutunum/salınım (adsorption/desorption) olaylarına dayanır ve yüzey ya da parçacık sınırı iletkenliğinden kaynaklanır. N-tipi yarıiletkenlerde, yüzey reaksiyonları negatif yüklenmiş O<sub>2</sub> - ile veya O ile ilgilidir. Son yıllarda bu tip gaz sensörlerinin birçok gaza olan duyarlılığının gösterilmesi ile birlikte, yığın seramik sensörlerden, bu tip ince film sensörlere araştırmaların kaydığı gözlenmiştir (Çakır, 2014).

Gaz algılama mekanizması (O<sup>-</sup>), (O<sup>-2</sup>), (H<sup>+</sup>), (OH) gibi birimler ile hedef gaz molekülleri arasında redoks yani indirgeme/yükseltgeme şeklinde meydana gelir. Hedef gazlar oksitleyici gaz veya elektron alıcılar olarak ikiye ayrılır. O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> gibi oksitleyici ya da electron alıcı gazlar, CO, CHCl<sub>3</sub> ve etanol gibi gazlar da indirgeyici ya da electron verici gazlar olarak adlandırılır.

Sensör direnci yarı iletken metal oksitin tipine bağlı olduğu kadar taşıyıcının derişimine de bağlıdır. N-tipi metal oksit bir indirgeyici gazı adsorpladığında malzemenin yüzeyi ekstra elektron sağlar. Sonuç olarak, n-tipi malzemenin direnci azalır. İndirgen ve yükseltgen gazların altındaki metal oksitin tepkisi Çizelge 2.3'de gösterilmiştir (Choopen vd., 2012).

**Çizelge 2.3** Gaz tiplerinde direnç değişimi (Fine, 2010)

Sınıflandırma	Oksitleyici gazlar	İndirgeyici gazlar
n-tipi	Direnç artar	Direnç azalır
p-tipi	Direnç azalır	Direnç artar

Adsorpsiyon işleminde gaz pompalandığında basınç oluşturur. Bu kısmi basınç gaz tipine göre değişir. Farklı her gaz farklı oksidasyon hızına sahiptir. Kısmi basınç

düştükce Hery Kanununa gore gazın çözünlüğü kısmi basıncı ile doğru orantılıdır. Buna göre fiziksel adsorpsiyon kısmi basınca bağılıdır. Ayrıca metal oksitler için çalışma sıcaklığı da önemlidir. İndirgen gaz ve oksijenli yuzey arasındaki etkileşim süresince, yüzeyde bir yük katmanı oluşur ve elektrik üretir. Daha sonra yüzey negative olduğunda enerji bandında bir bükülmeye neden olur. Bu işlem elektriksel direncin artışına neden olur (Park, 2010).



### **3. MATERYAL VE METOT**

#### **3.1 Materyaller**

Kullanılan DMF ve PSS (MA:70000) Merck firmasından temin edildiği gibi kullanıldı. Daha önceden yüzey aktifleştirici olarak kullanılan PEG (8000 g/mol) ile sentezlenmiş SnO<sub>2</sub> nanoparçacıkları daha sonra herhangi bir işlem uygulanmadan kullanılmıştır.

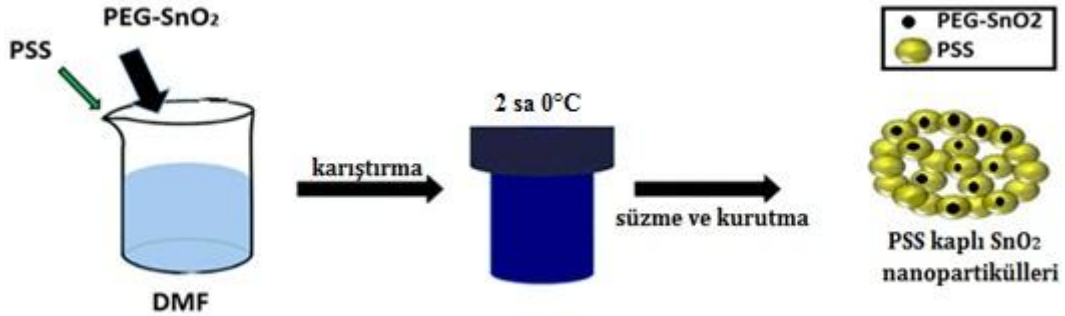
#### **3.2 Metot**

##### **3.2.1 Hidrotermel Yöntem ile SnO<sub>2</sub> Nanoparçacıklarının Sentezi**

10 mmol g SnCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O 'nun oda sıcaklığında, 100 ml deiyonize su ile çözeltisi hazırlandı. Daha sonra, çözeltiliye 4 ml amonyak çözeltisi (% 26) ve 2.5 mL hidrazin ilave edildi. Çözelti 20 dakika karıştırıldıktan sonra, 1 saat süreyle ultrasonik banyoda karıştırıldı ve çözeltiliye 0.5 mmol PEG eklendi. Çözeltinin 30 dakika boyunca ultrasonik banyoda dağıtılması sağlandıktan sonra 12 saat boyunca 100 ° C'de teflon otoklavda (120 mL) hidrotermal işlem gerçekleştirildi. Son olarak, otoklav doğal olarak oda sıcaklığına kadar soğutuldu, numune süzülde ve atık su pH'sı 7 olana kadar deiyonize su ve saf etanol ile yıkandı. Son ürün, 60 ° C'de 24 saat kurutuldu ve 2 saat boyunca 500 ° C'de kalsine edildi. Sonuç olarak 16.4 nm parçacık boyutunda SnO<sub>2</sub> nanoparçacıkları elde edildi ve daha önce yapıyı aydınlatılan SnO<sub>2</sub> nanoparçacıkları (Boran, 2016) PEG-PSS/SnO<sub>2</sub> nanokompozitlerinin hazırlanmasında kullanıldı.

##### **3.2.2 PEG-PSS/SnO<sub>2</sub> nanokompozitlerinin hidrotermal yöntemle sentezi**

Yüzey aktif madde olarak kullanılan PEG daha önce hazırlanan SnO<sub>2</sub> 30 ml DMF içerisinde dağıtıldı. Daha sonra kütlece% 21'lik PSS içeren 10 ml DMF çözeltisi karışıma eklendi (Şekil 3.1). Hazırlanan bu karışım 0 °C'de 2 saat karıştırıldıktan sonra süzülerek elde edilen ürün, DMF'yi uzaklaştırmak için, 12 saat boyunca 110 °C'de 5 kez kurutuldu. Elde edilen ürün PEG-SnO<sub>2</sub>/PSS nanokompoziti olarak adlandırıldı.



**Şekil 3.1** PEG-SnO<sub>2</sub>/PSS nanokompozitlerinin hidrotermal yöntemle sentezlenmesi.

### 3.3 Karakterizasyon

#### 3.3.1 Fourier transform infrared spektrometre (FTIR)

Sentezlenen örnekler KBr disk metodu ile hazırlanarak Mattson 1000 model FTIR spektrometresi kullanılarak FTIR spektrumları alınmıştır. KBr disk metodunda peletler, 100 mg KBr tuzu içerisine eklenen 2-3 mg örneğin belli bir süreyle öğütülmesinden sonra yaklaşık 7 tonluk yükleme altında hazırlanmıştır.

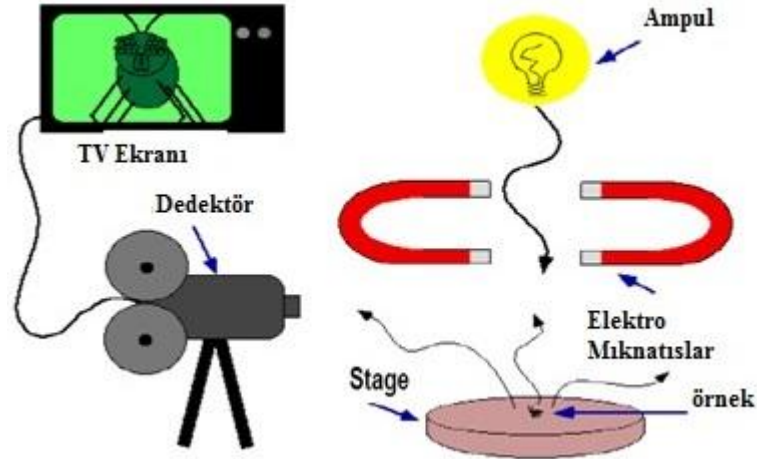
#### 3.3.2 Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

SEM, odaklanmış elektron demetinin ilgilenilen örneğe çarpması ile, bu örnekten saçılan ikincil elektronların algılanıp görüntü haline getirilmesi şeklinde uygulanan bir topografik inceleme yöntemidir. Yüksek enerjili elektron demetini nanometre mertebesinde odaklamak mümkün olduğundan, bu yöntemin sağladığı çözünürlük ve detay çok yüksektir.

Sentezlenen örneklerin yüzey morfolojileri ZEISS marka GeminiSEM 500-71-08 Model SEM kullanılarak incelenmiştir. Aynı cihaz kullanılarak numunelere Enerji Dağılım X-Işınları analizi (EDXS veya EDS) yapılmış ve bu analiz ile yapıdaki PSS ve SnO<sub>2</sub> miktarı yüzde cinsinden kalitatif olarak belirlenmiştir.

#### EDS(EDXS) Analizi

Herhangi bir numune üzerinde elementel bileşimi tanımlamak için, taramalı elektron mikroskobunda kullanılan bir tekniktir. Numune üzerine taramalı elektron demeti gönderilerek analiz işlemi gerçekleştirilir.



Şekil 3.2 SEM şeması

### 3.3.3 X-ışını kırınım difraksiyonu (XRD)

X-ışını Kırınımı (XRD) kristal yapıların incelenmesinde yaygın olarak kullanılan analitik bir yöntemdir. XRD'nin temel çalışma prensibi kristaldeki örgü parametreleri ile aynı mertebede dalgaboyuna sahip X-ışınlarının kristal ile etkileşerek kırınımına uğraması esasına dayanır. Bir kristal örgü üzerine gönderilen X-ışınları eşit aralıklarla sıralanmış bu örgü düzlemlerinden saçılmaya uğrayacaktır. Bu iki düzlem arasındaki mesafe  $d$  ve X-ışınının dalga boyu  $\lambda$  olmak üzere bu iki düzlemden yansıyan ışınlar arasındaki yol farkı  $2d\sin\theta$  olacaktır. Bu düzlemlerden yansıyan ışınların yapıcı girişim oluşturması için bu yol farklarının gönderilen ışının dalga boylarının tam katları olması gerekmektedir. Bragg yasası olarak bilinen bu yapıcı girişimin denklemi şu şekilde ifade edilir:

$$2d\sin\theta = n\lambda, n = 1,2,3 \dots \quad [3.1]$$

Her malzemenin kendine özgü bir XRD deseni olduğundan bu yöntem kullanılarak malzeme tayini yapılabilir. Metal oksitlerde parçacıklar kristalitlerden oluşmuştur. Çoğu zaman kristalit taneciklere denk gelir ancak, bu genellemeyi bozan durumlarla da karşılaşılabilir.

Sentezlenen örneklerin XRD analizleri Rigaku DMAX IIIC model X-ışınları difraktometresi (35 kW, 15 mA,  $\text{CuK}\alpha$ ,  $1.541871 \text{ \AA}$ ) kullanılarak  $2^\circ/\text{dk}$ . tarama hızında

gerçekleştirildi. Çalışmada XRD metaloksitlerin tayininde ve kristalit tane büyüklüğünün hesaplanmasında kullanılmıştır.

### **3.3.4 Kapsülleme oranının hesaplanması**

Kapsülleme oranı aşağıdaki denklemle hesaplanır:

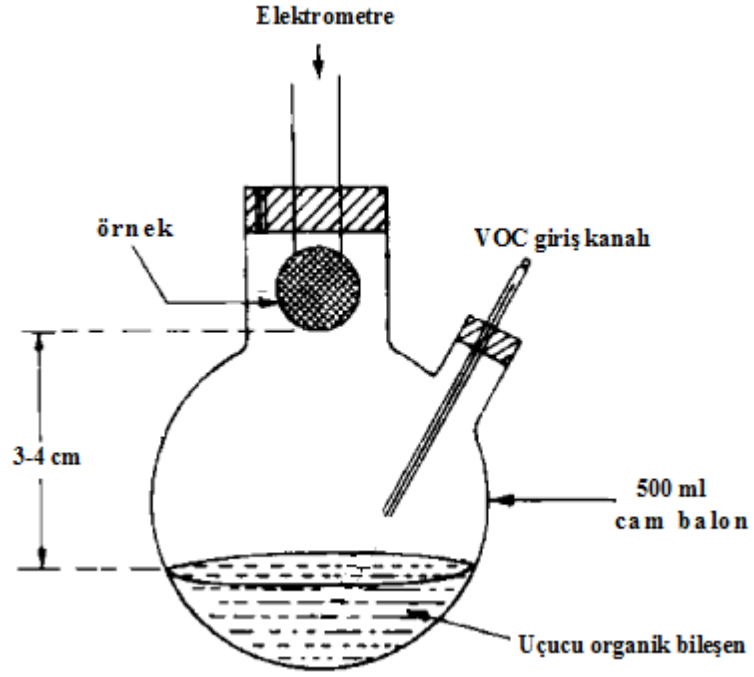
$$\omega = (\omega_1 \times M_3 / 3M_1) \times \% 100 \quad [3.2]$$

Burada  $\omega$ , SnO<sub>2</sub>'nin kapsülleme oranıdır,  $\omega_1$  kompozitteki Na'un kütle yüzdesidir. M<sub>1</sub>, Na'un nispi atom kütlesidir, ayrıca M<sub>3</sub>, PSS monomerinin molekül ağırlığıdır (Shi vd., 2014).

### **3.3.5 VOC gazlarına karşı gaz sensör özelliklerinin incelenmesi**

Doğun VOC buharlarına karşı örneklerin oda sıcaklığındaki duyarlılığı, örneklerin elektriksel dirençleri iki nokta (two probe) tekniği ile Thurlby elektrometre ile oda sıcaklığında kapalı kaptaki ölçülmesiyle incelendi. Örnekler havanda ezilerek 3 dakika boyunca 7 ton basınç altında pelet oluşturulacak şekilde hazırlanarak VOC yüzeyinden 3-4 cm yükseklikte cam balonun içerisine yerleştirildi ve sensör duyuna bağlandı (Şekil 3.3). Örnekler uygun zaman aralıklarında doğun VOC buharlarına maruz bırakılarak oda sıcaklığında dirençlerindeki değişimler incelenerek gaz duyarlılıkları belirlendi.





Şekil 3.3 VOC gaz algılama deney sistemi.

Sensör duyarlılıkları aşağıda verilen eşitlikler kullanılarak hesaplandı:

$$\%S = [(\Delta R) / \rho_0] \times 100 \quad [3.3]$$

$$\Delta R = \rho_0 - \rho_b \quad [3.4]$$

Örnek peletin havadaki ve VOC buharındaki dirençleri sırasıyla  $\rho_0$  ve  $\rho_b$  ile gösterilmektedir (Kondawar, 2012; Athawale ve Kulkarni, 2000).

## 4. SONUÇ VE TARTIŞMA

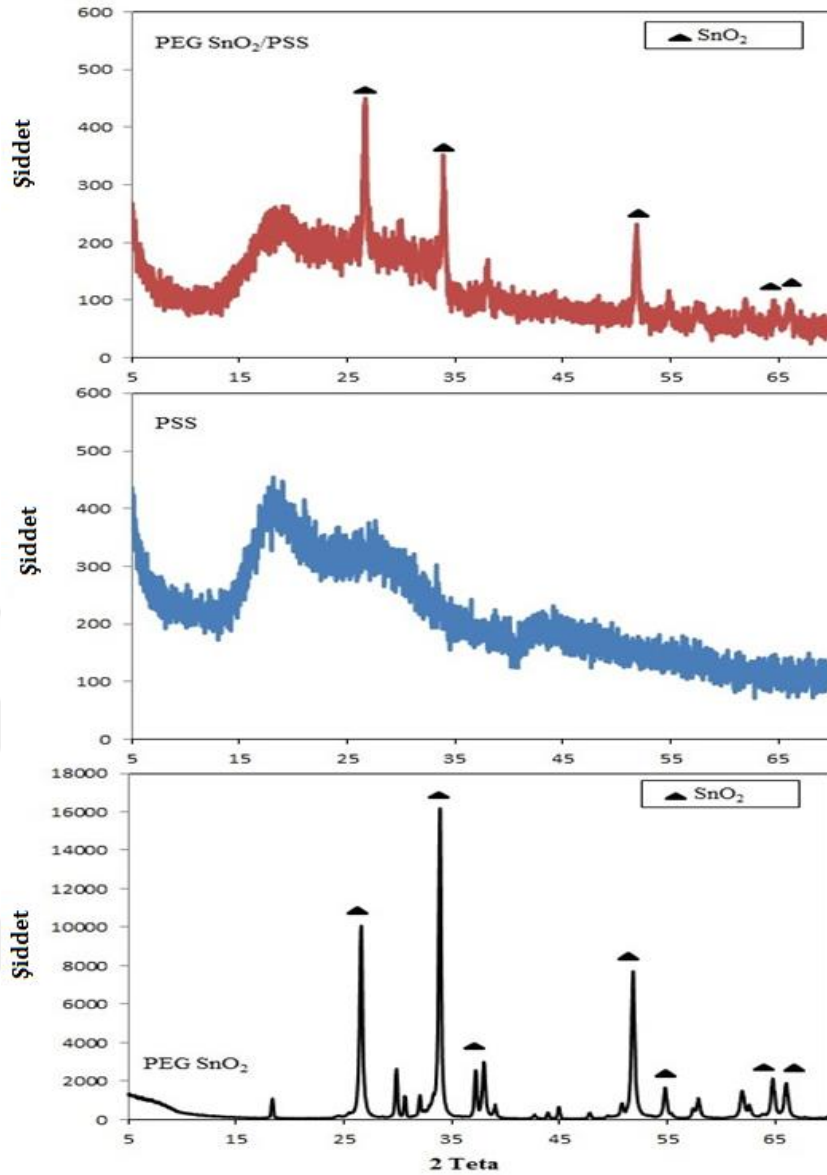
Hazırlanan PEG-SnO<sub>2</sub>/PSS nanokompozitlerinin yapısal ve morfolojik analizinde elementanalizi, SEM-EDS, XRD ve FTIR teknikleri kullanıldı.

### 4.1 Hazırlanan PEG-SnO<sub>2</sub>/PSS Nanokompozitinin Karakterizasyonu

#### 4.1.1 XRD

PEG kullanılarak sentezlenen SnO<sub>2</sub> örneğinin XRD difraktogramında bütün dağılım pikleri SnO<sub>2</sub>'e ait görünmektedir. Ayrıca tepkimeye girmemiş Sn veya SnO gibi safsızlıklardan oluşabilecek yansıma piklerinin görülmemesi örneğin yüksek saflıkta elde edildiğini göstermektedir. Bununla birlikte, örneklerin yüksek saflıkta olduğunu gösteren SnO<sub>2</sub>'in tetragonal kafesinin (110), (101), (211) yansıma düzlemlerine karşılık gelen  $2\theta=26,6^\circ$ ,  $33,9^\circ$  ve  $51,9^\circ$  deki 3 piki de görülmektedir (Şekil 4.1) (Farrukh vd., 2010). Kristal SnO<sub>2</sub> nanoparçacıklarının açıkça ayırt edilebilen diğer difraksiyon pikleri de sırasıyla (200), (220), (310) ve (301) yansıma düzlemleri ile ilişkilendirilen  $2\theta: 37,9^\circ, 54,7^\circ, 61,9^\circ$  ve  $65,9^\circ$  deki pikleri de örneğimizin XRD difraktogramında belirgin bir şekilde görülebilmektedir (Şekil 4.1) (Patil, 2012; Firooz, 2011; Zhao, 2011).

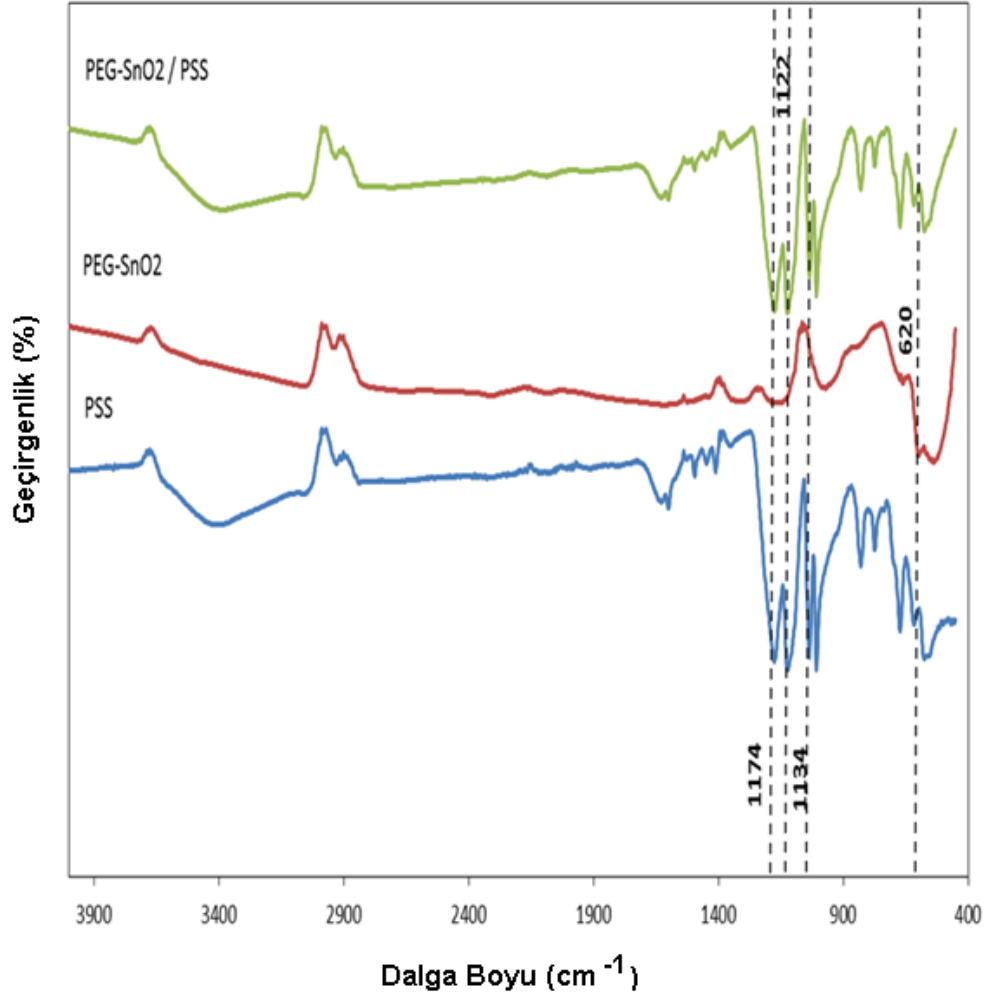
Kompozitin XRD difraktogramında, hem SnO<sub>2</sub>'nin pikleri hem de PSS'nin pikleri, Şekil 4.1'den açıkça görülebilir. Ayrıca, PEG-SnO<sub>2</sub>/PSS nanokompozitinin pik şiddeti, SnO<sub>2</sub> yüzeyi üzerine kaplanan PSS varlığı ile azalmıştır.



Şekil 4.1 PSS, PEG-SnO<sub>2</sub> ve PEG-SnO<sub>2</sub>/PSS'nin XRD difraktomları

#### 4.1.2 FTIR

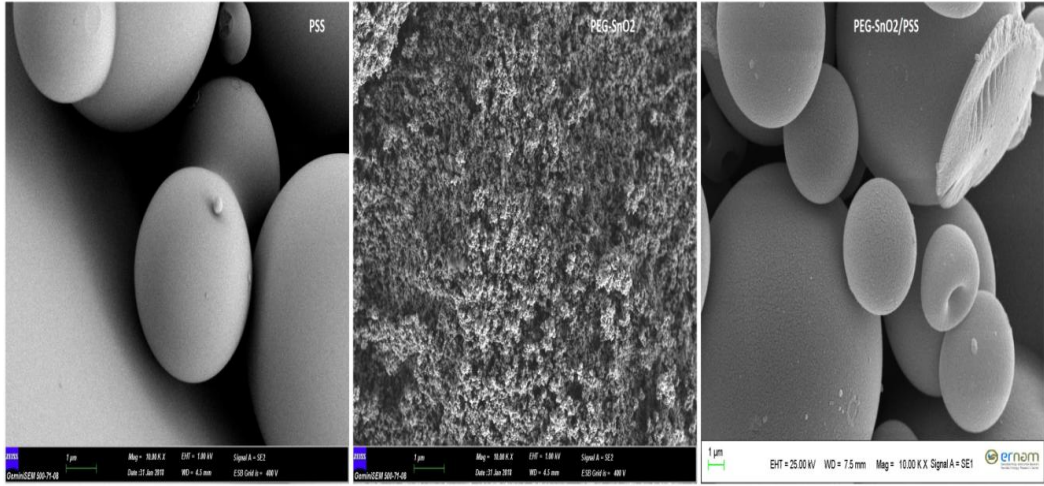
PSS, PEG-SnO<sub>2</sub> ve PEG-SnO<sub>2</sub>/PSS nanokompozitlerinin FTIR spektrumları şekil 4.2'de görülmektedir. 3430 cm<sup>-1</sup>'deki geniş pik örneklerin yüzeyine absorplanan su molekülleri veya hidroksil gruplarının gerilme titreşimlerinden dolayıdır (Adnan vd., 2010). PEG-SnO<sub>2</sub>/PSS spektrumunda kaydedilen 1174, 1122 ve 1134 cm<sup>-1</sup>'deki yeni absorpsiyon bantları, PSS'nin karakteristik absorpsiyon bantlarıdır. 620 cm<sup>-1</sup>'deki bant, O-Sn-Ofonksiyonel grubunun karakteristik bandına aittir (Farrukh vd., 2010).



Şekil 4.2 PSS, PEG-SnO<sub>2</sub> ve PEG-SnO<sub>2</sub>/PSS'nin FTIR spektrumları

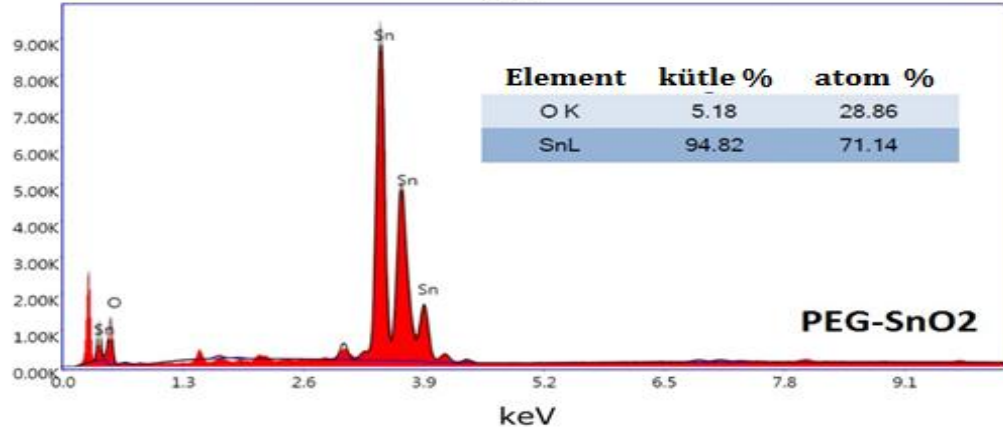
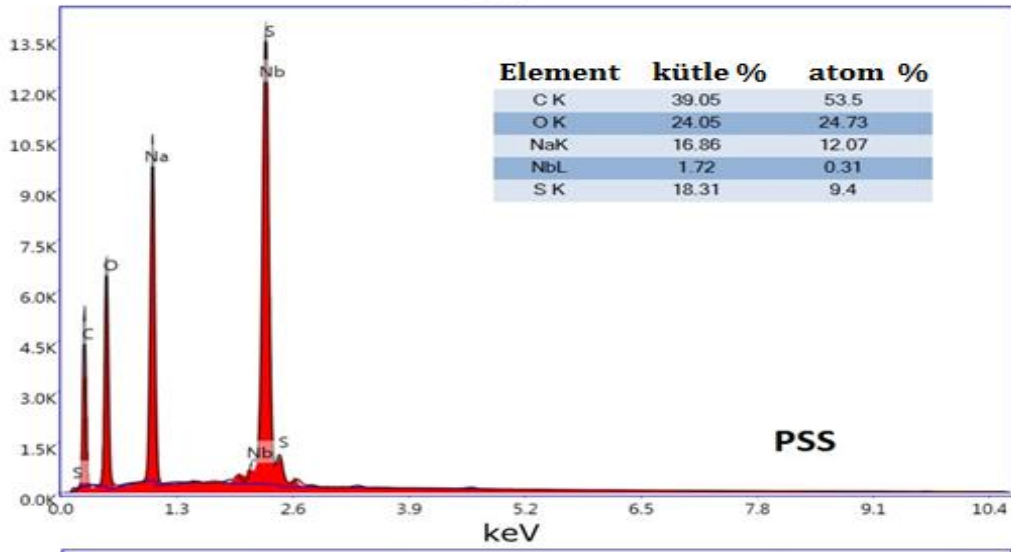
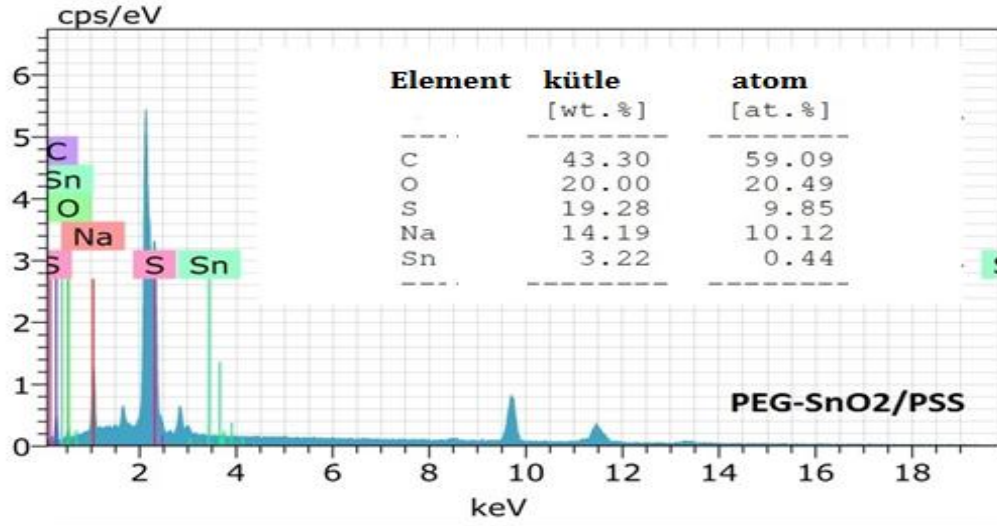
#### 4.1.3 SEM

Şekil 4.3'de görülen PSS, PEG-SnO<sub>2</sub> nanopartikülleri ve PEG-SnO<sub>2</sub>/PSS nanokompozitinin morfolojisi SEM tekniği ile incelendi. SEM görüntüleri PEG-SnO<sub>2</sub> nanopartiküllerinin küresel makro tanecikli yapı gösteren PSS partiküllerinin PEG-SnO<sub>2</sub> nanopartikülleri ile kaplandığı zaman PSS morfolojisinin hakim olduğu bir yapı sergilediği görülmektedir. SnO<sub>2</sub> nanopartiküllerinin morfolojik yapısının, PSS ile kompozitleri hazırlandığında PSS polimeri ile kaplanarak nanoyapıdan mikroküre yapıya dönüştüğü açıkça görülebilmektedir.



**Şekil 4.3** PSS, PEG-SnO<sub>2</sub> ve PEG-SnO<sub>2</sub>/PSS'nin SEM görüntüleri

Şekil 4.4'de görülen PEG-SnO/PSS nanokompozitinin kimyasal bileşimi SEM-EDS tekniği ile incelendi. SnO<sub>2</sub> nanopartiküllerinden Sn ve O piki ve PSS'den gelen C ve S pikleri şekil 4.4'de kompozitin yapısında açıkça görülmektedir (Guo ve Li, 2016). Bu sonuçlar, PEG-SnO<sub>2</sub>/PSS nanokompozitlerinin bileşiminin başarılı bir şekilde sentezlendiğini göstermektedir. Nanokompozitin EDS sonuçları SnO<sub>2</sub> yüzeyinin, % 39.53'lük bir kapsülleme oranı ile güçlü  $\pi$ - $\pi$  etkileşimleri altında PSS ile kaplandığını göstermektedir.



Şekil 4.4 PSS, PEG-SnO<sub>2</sub> ve PEG-SnO<sub>2</sub> / PSS'nin EDS spektrumları.

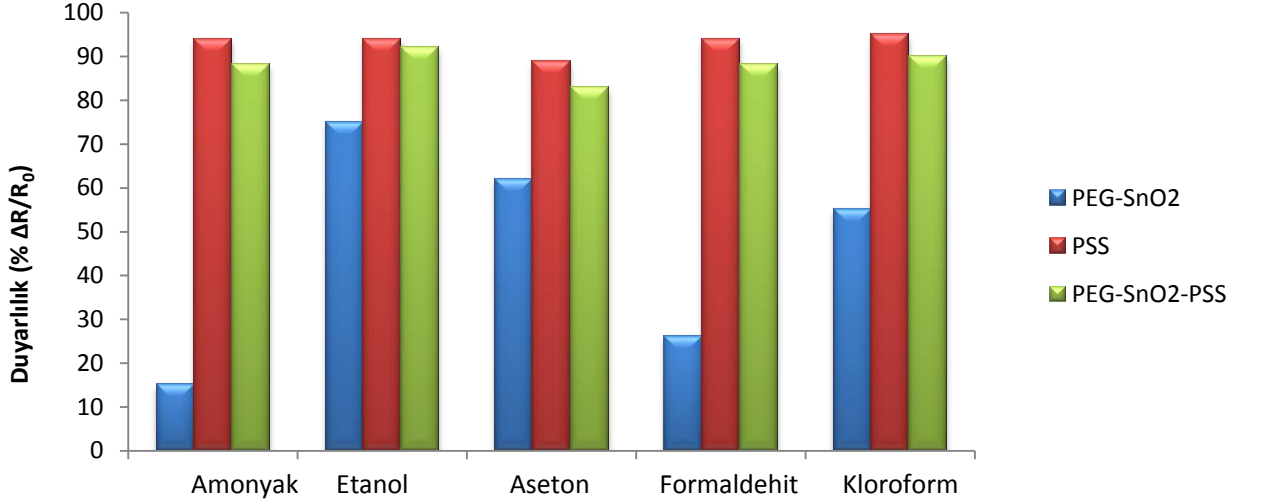
## 4.2 Hazırlanan PEG-SnO<sub>2</sub>/PSS Nanokompozitinin Gaz Sensör Özelliklerinin İncelenmesi

Farklı VOC gazlarına karşı, PEG kullanılarak sentezlenen SnO<sub>2</sub> nanopartiküllerinin, PSS ve PEG-SnO<sub>2</sub>/PSS nanokompozitinin gaz algılama özelliklerinin incelenmesi doygun VOC buharlarına maruz bırakıldıklarında gösterdikleri duyarlılıkları karşılaştırılarak yapıldı. Bu amaçla amonyak, etanol, aseton, formaldehit ve kloroform çözücüleri seçilmiştir. Çizelge 4.1'den de görüldüğü gibi en yüksek duyarlılığın etanol gazı varlığında olduğu gözlemlendi ve bu gaz seçilerek duyarlılığın tekrarlanabilirliği incelendi (Şekil 4.6-4.7).

**Çizelge 4.1** PEG-SnO<sub>2</sub> nanoparçacıklarının, PSS ve PEG-SnO<sub>2</sub>/PSS nanokompozitinin çeşitli doygun VOC buharlarına karşı oda sıcaklığındaki duyarlılıkları

Örnek	VOC buharları/ ( $\Delta R/R$ )*100				
	amonyak	Etanol	Aseton	formaldehit	kloroform
PEG-SnO <sub>2</sub>	15	75	62	26	55
PSS	94	94	89	94	95
PEG-SnO <sub>2</sub> /PSS	88	92	83	88	90

Diğer gazlarla karşılaştırıldığında etanol buharına karşı PEG-SnO<sub>2</sub> örneği 75 oranında en yüksek buhar algılamasına sahiptir (Şekil 4.5). PSS örneği ise bütün gazlara karşı yüksek gaz algılama özelliğine sahiptir (Şekil 4.5). PSS ile SnO<sub>2</sub> nanoparçacıkları kapsüllendiği zaman PSS'nin SnO<sub>2</sub> nanoparçacıklarının düşük olarak sergilediği gaz algılama özelliklerini iyileştirdiği Şekil 4.5'den açıkça görülebilmektedir. PEG-SnO<sub>2</sub>-PSS nanokompoziti ise en yüksek etanol buharına karşı % 92'lik duyarlılık göstermektedir (Şekil 4.5).

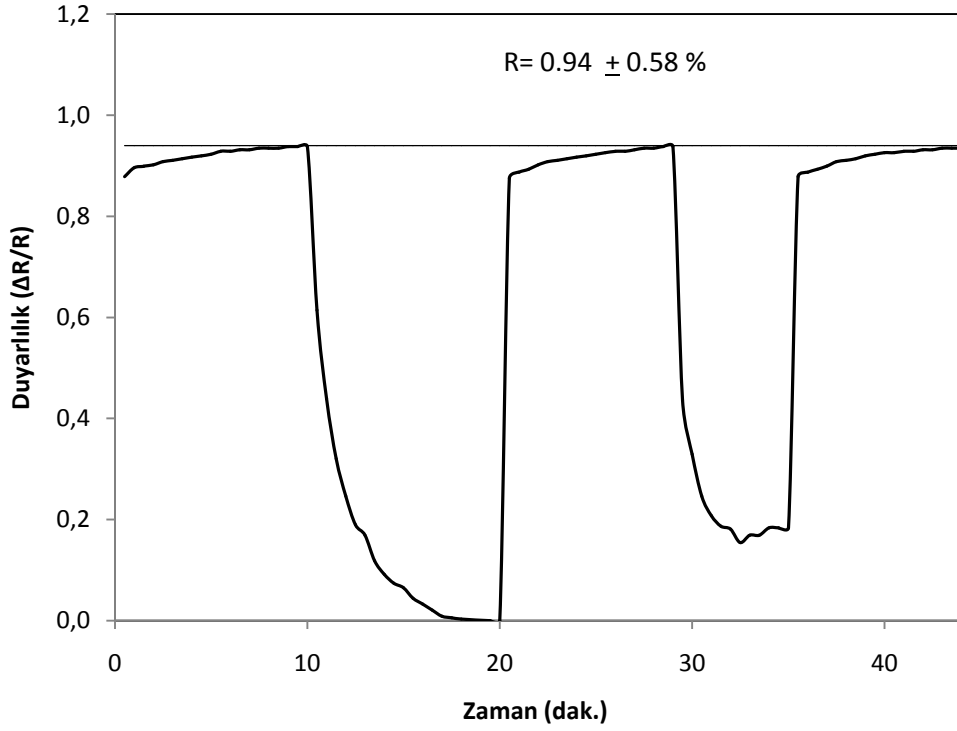


**Şekil 4.5** PEG-SnO<sub>2</sub> nanoparçacıkların, PSS ve PEG-SnO<sub>2</sub>/PSS Nanokompozitinin çeşitli doymun VOC buharlarına karşı oda sıcaklığındaki duyarlılıkları.

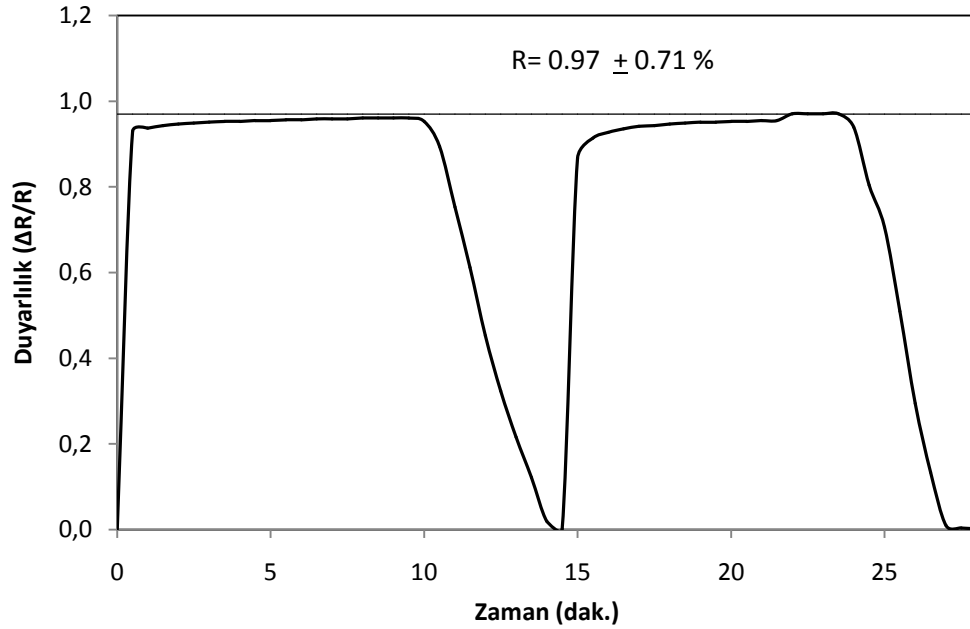
#### 4.2.1 PSS ve PEG-SnO<sub>2</sub>/PSS nanokompozitinin etanol buharına karşı gaz algılama özellikleri

Etanol buharına karşı PSS ve PEG-SnO<sub>2</sub>/PSS nanokompoziti en yüksek duyarlılığa sahip olduğu gözlemlendikten sonra, aynı örneğin doymun alkol buharı-hava döngüsünde duyarlılığının tekrarlanabilirliği incelendi. Bu amaçla etanol buharı ile doyumulan örnek havaya açıldıktan sonra dengeye gelinceye kadar beklendi ve tekrar etanol buharına maruz bırakıldı. Bu işlem ard arda tekrarlanarak kaç kez tepki verebildiği gözlemlendi. PSS ve PEG-SnO<sub>2</sub>/PSS nanokompozitinin sırasıyla üç ve iki döngü verdiği görüldü (şekil 4.6-4.7). PSS ve PEG-SnO<sub>2</sub>/PSS nanokompoziti etanol buharı için sırasıyla  $0,94 \pm 0,58\%$  ve  $0,97 \pm 0,71\%$  değerleriyle iyi derecede tepki kararlılığına (response stability) sahip olduğu söylenebilir.





**Şekil 4.6** Doygun etanol buharına karşı PSS'nin oda sıcaklığında gaz duyarlılığının tekrarlanabilirliği.



**Şekil 4.7** Doygun etanol buharına karşı PEG-SnO<sub>2</sub>/PSS nanokompozitinin oda sıcaklığında gaz duyarlılığının tekrarlanabilirliği.

## 5. SONUÇLAR

PEG-SnO<sub>2</sub>/PSS nanokompoziti daha önce sentezlenen, 16,4 nm boyutundaki SnO<sub>2</sub> nanopartikülleri kullanılarak başarılı bir şekilde hazırlandı.

FTIR ve XRD analizleri SnO<sub>2</sub> nanopartiküllerinin PSS polimer yapısına katıldığını göstermektedir.

Morfolojik analizler, SnO<sub>2</sub> nanopartiküllerinin morfolojik yapısının, PSS ile kompozitleri hazırlandığında PSS polimeri ile kaplanarak nanoyapıdan mikroküre yapıya dönüştüğünü göstermektedir.

EDS sonuçlarından hesaplanan değerler, SnO<sub>2</sub> yüzeyinin, güçlü  $\pi$ - $\pi$  etkileşimleri altında PSS ile % 39.53'lük bir kapsülleme oranı ile kaplandığını göstermiştir.

Bu örneklerin uçucu organik bileşen (VOC) buharlarına (amonyak, etanol, aseton, formaldehit ve kloroform) karşı oda sıcaklığındaki gaz duyarlılıklarının incelenmesi sonucu PEG-SnO<sub>2</sub> nanoparçacıklarının %75 oranında etanol gazı için yüksek algılama performansı sergilediği görüldü. Hazırlanan örnekler içerisinde PSS'nin amonyak, etanol, aseton, formaldehit ve kloroform gazlarının hepsine karşı sırasıyla % 94,94, 89, 94 ve 95 oranlarında yüksek duyarlılık gösterdiği ve bu oranlar sırasıyla SnO<sub>2</sub> nanoparçacıklarında 15, 75, 62, 26 ve 55 iken PSS ile kapsüllemesiyle kompozitte sırasıyla 88, 92, 83, 88 ve 90 oranlarına yükseltilmiştir. PSS ile SnO<sub>2</sub> nanoparçacıklarının kapsüllemesi, PSS'nin SnO<sub>2</sub> nanoparçacıklarının düşük olarak sergilediği gaz algılama özelliklerini iyileştirdiğini göstermiştir. Bu sonuçlara göre PSS kullanımı ile metal oksitlerin gaz sensörü malzemesi olarak kullanım potansiyelinin artırılabilirdiği söylenebilir.

## KAYNAKLAR

- Adnan, R., Razana N. A., Rahman, I. A. and Farrukh, M. A.** (2010). Synthesis and Characterization of High Surface Area Tin Oxide Nanoparticles via the Sol-Gel Method as a Catalyst for the Hydrogenation of Styrene, *Journal of the Chinese Chemical Society*, 57, 222-229.
- Alayande, SO., Darea EO., Msagati T.A.M., Akinlabi AK., Aiyedun PO.** (2018). Novel electrospun superhydrophobic sorbentfor petroleum fingerprinting analysis, *Polymer Bulletin*, Vol.75, No.1, 427-440.
- Aktaş, S.** (2007) Bitmiş lityum iyon ikincil pillerinden metalik değerlerin geri kazanımı ve Freay-Farthing-Chen (FFC) Cambridge Prosesi ile metalik kobalt üretimi. *İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri İleri Teknolojiler Bilim Dalı* (Doktora Tezi), 154s, İstanbul.
- Alig, A.R.G., Akbulu, M., Golan,Y.** (2006) Israelachvili J., Forces between surfactantcoated ZnS nanoparticles in dodecane: effect of water, *Adv. Funct. Mater.* 16, 2127–2134.
- Andre, R.S., Pereira, J.C., Mercante, L.A., Locilento, D., Mattoso, L.H.C., Correa, D.S.** (2018). ZnO-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> heterostructure electrospun nanofibers modified with poly(sodium 4-styrenesulfonate): Evaluation of humidity sensing properties, *Journal of Alloys and Compounds*, 767, 1022-1029.
- Arafat, M., Dinan B., Akbar, S-A., Haseeb, A. S. M. A.** (2012). Gas Sensors Based on One Dimensional Nanostructured Metal-Oxides: A Review, *Sensors*, 12, 7207-7258.
- Athawale, A. A. And Kulkarni, M. V.** (2000). Polyaniline and its substituted derivatives as sensor for aliphatic alcohols, *Sensors and Actuators B*, 67, 173–177.
- Asgari, M, Saboora, F-H, Mortazavi, Y, Khodadadi, A-A.**(2017) SnO<sub>2</sub> decorated SiO<sub>2</sub> chemical sensors: Enhanced sensing performance toward ethanol and acetone, *Materials Science in Semiconductor Processing* 68, 87–96.
- ASM HANDBOOK**(1990). Properties and selection: nonferrous alloys and specialpurpose materials, Cilt 2, ASM International.
- ASM HANDBOOK** (1992). Alloys phase diagrams. Cilt 3, ASM International.
- Azam, G-A.,Riahi-Zanjani, B., and Balali-Mood,M.,** (2016). Effects of air pollution on human health and practical measures for prevention in Iran, *Journal of Research in Medical Sciences* (J Res Med Sci), 21:65.
- Bai, H.; Shi, G.** (2007). Gas sensors based on conducting polymers. *Sensors*, 7, 267–307.
- Barcellona, S. and Piegari, L.** (2017) Lithium Ion Battery Models and Parameter Identification Techniques, *Energies*, 10(12), 2007.
- Batzill, M., Diebold, U.** (2005) The surface and materials science of tin oxide, *Progress in Surface Science*, Volume 79, Issues 2–4, 47-154.
- Berna, A.** (2010). Metal Oxide Sensors for Electronic Noses and Their Application to Food Analysis, *Sensors*, 10, 3882-3910.
- Bochenkov, V. E., Sergeev, G. B.** (2010). Sensitivity, Selectivity, and Stability of Gas-Sensitive Metal-Oxide Nanostructures, *American Scientific Publishers*, Chapter 2, 48ps.
- Boran, Filiz.** (2016). Grafen-inorganik nanokompozitlerin hazırlanması, karakterizasyonu ve gaz sensör özelliklerinin incelenmesi, *Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri*, 97s.

- Cao, X., Shu, Y-C., Hu, Y-n., Li, G-p., Liu, C.** (2013). Integrated process of large-scale and size-controlled SnO<sub>2</sub> nanoparticles by hydrothermal method, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 23,725–730.
- Cao, J., Qin, C., Wang, Y.** (2017). Synthesis of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanosheets decorated flower-like tin oxide composites and their improved ethanol gas sensing properties, *Journal of Alloys and Compounds*, 728, 1101-1109.
- Castro, C., Gargallo, L., Radic, D., Kortaberria, G., Mondragon, I.** (2011). Blends containing chitosan and poly(sodium-4-styrene sulphonate) Compatibility behavior, *Carbohydrate Polymers* 83 81–87
- Cavicchi, R. and Semancik, S.** (1991) Reactivity of Pd and Sn adsorbates on plasma and thermally oxidized SnO<sub>2</sub>(110). *Surface Science*, 257:70–78.
- Chandra, M. R., Reddy, P. S.P., Rao, T. S., Pammi, S.V.N., Kumar, K.S., Babu, K.V., Kumar, Ch.K., Hemalatha, K.P.J.** (2017). Enhanced visible-light photocatalysis and gas sensor properties of polythiophene supported tin doped titanium nanocomposite, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 105, 99–105.
- Charpe, S.D., Raghuwanshi, F.C., Lamdhade, G.T., Kalymwar, V.S.** (2015) Synthesis of Nano structure Zinc Oxide by Spray Pyrolysis and its Characterization for Gas Sensing Application, *IPASJ International Journal of Electrical Engineering*, Volume 3, Issue 2, 12-17.
- Chen, L., Yuan, C., Dou, H., Gao, B., Chen, S., Zhang, X.** (2009). Synthesis and electrochemical capacitance of core-shell poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(sodium 4-styrenesulfonate)-modified multiwalled carbon nanotube nanocomposites, *Electrochimica Acta* 54, 2335–2341.
- Chen, S.F., Zhu, J.H., Jiang, J., Cai G.B., Yu, S.H.** (2010) Polymer-controlled crystallization of unique mineral superstructures, *Adv. Mater.* 22, 540–545.
- Chu, J., Lu, D., Bohua, W., Wang, X., Gong, M., Zhang, R., Xiong, S.** (2018). Synthesis and electrochromic properties of conducting polymers: Polyaniline directly grown on fluorine-doped tin oxide substrate via hydrothermal techniques, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 177, 70–74.
- Çorlu, T.** (2017). Zn<sup>1+</sup>-XCuXO kompleks MOS sensörlerinde sıcaklığa bağlı gaz algılama özelliklerinin incelenmesi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Ana Bilim Dalı, (Yüksek Lisans Tezi)*. 79s, Ankara.
- Dan, Y., Cao Y., Mallouk, T. E., Evoy, S. and Johnson, A. T. C.** (2009) Gas sensing properties of single conducting polymer nanowires and the effect of temperature, *Nanotechnology*, 20, 434014 (4pp).
- Debataraja, A., Zuhendri, D-W., Yulianto, B., Nugraha., Hiskia., Sunendar, B.** (2017) Investigation of Nanostructured SnO<sub>2</sub> Synthesized with Polyol Technique for CO Gas Sensor Applications, *Procedia Engineering* 170, 60 – 64.
- Donald, I. W. And McMI LLAN, P. W.** (1976). Ceramic-matrix composites, *Journal of Materials Science*, 11, 949-972.
- Dong, Q., Su, H., Zhang D., Zhang, F.** (2006) Fabrication and gas sensitivity of SnO<sub>2</sub> hierarchical films with interwoven tubular conformation by a biotemplate-directed sol-gel technique, *Nanotechnology* 17, 3968–3972.
- Drmosh, Q.A., Yamani, Z.H., Mohamedkhair, .K., Hendi, A.H.Y., Hossain, M.K., Ibrahim A.** (2018) Gold nanoparticles incorporated SnO<sub>2</sub> thin film: highly responsive and selective detection of NO<sub>2</sub> at room temperature, *Materials Letters* 214, 283–286.

- Du, A-K., Yang, K-L., Zhao, T-H., Wang, M., Zeng, J-B.** (2016) Poly(sodium 4-styrenesulfonate) wrapped carbon nanotube with low percolation threshold in poly( $\epsilon$ -caprolactone) nanocomposites, *Polymer Testing*, 51, 40-48.
- Farrukh, M. A., Heng, B-T. and Adnan, R.** (2010). Surfactant-controlled aqueous synthesis of SnO<sub>2</sub> nanoparticles via the hydrothermal and conventional heating methods, *Turk J Chem*, 34, 537 – 550.
- Fine, G. F., Cavanagh, L.M., Afonja, A. and Binions R.** (2010). Metal oxide semiconductor gas sensors in environmental monitoring. *Sensors (Basel)*, 10(6): p. 5469-502.
- Firooz, A. A., Mahjoub, A. R. and Khodadadi, A. A.** (2011). Hydrothermal Synthesis of ZnO/SnO<sub>2</sub> Nanoparticles with High Photocatalytic Activity, *World Academy of Science, Engineering and Technology* 52, 138-140.
- Geng, B.Y., Liu, X.W., Wei, X.W., Wang, S.W.** (2006) Large-scale synthesis of single crystalline ZnO nanotubes based on polymer-inducement, *Mater. Res. Bull.* 41, 1979–1983.
- Geng, B.Y., Ma, J.Z., Liu, X.W., Du, Q.B.** (2007) Hydrophilic polymer assisted synthesis of room-temperature ferromagnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanochains, *Appl. Phys. Lett.* 90, 043120.
- Geng, B., Liu, J., Wang, C.** (2010) Multi-layer ZnO architectures: Polymer induced synthesis and their application as gas sensors, *Sensors and Actuators B* 150, 742-748.
- Gerullisa, S., Pohle, L., Pfuch, A., Beier, O., Kretzschmar, B.S.M., Raugust, M., Rädlein, E., Grünler, B., Schimanski, A.** (2018) Structural, electrical and optical properties of SnO<sub>x</sub> films deposited by use of atmospheric pressure plasma jet, *Thin Solid Films*, 649, 97-105.
- Guo, Q. and Li, M.** (2016). Electrodeposition of Poly(sodium 4-Styrenesulfonate)-Silver Nanocomposites for Electrochemical Detection of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 11 7705 – 7713, doi: 10.20964/2016.09.14.
- Gutsch, A., Krämer, M., Michael, G., Mühlenweg, H., Pridöhl, M., Zimmerman, G.** (2002). Gas-Phase Production of Nanoparticles, *Degussa AG Project House Nanomaterials*, KONA No:20, 24-37.
- Hagleitner, C.; Lange, D.; Hierlemann, A.; Brand, O.; Baltes, H.** (2002). CMOS single-chip gas detection system comprising capacitive, calorimetric and mass-sensitive microsensors. *IEEE J. Solid-St. Circ.*, 37, 1867–1878.
- Hanemann, T. and Szabó, D.V.** (2010). Polymer-Nanoparticle Composites: From Synthesis to Modern Applications, *Materials*, 3, 3468-3517.
- Hatfid, J.V, Neaves, P., Hicks, P.J., Persaud, K., Travers, P.** (1994). Towards an integrated electronic nose using conducting polymer. *Sens. Actuators B*, 18, 221–228.
- Hernandez-Como, N., Rivas-Montes, G., Hernandez-Cuevas, F.J., Mejia I., Molinar-Solis, J.E., Aleman, M.,** (2015). Ultraviolet photodetectors based on low temperature processed ZnO/PEDOT:PSS Schottky barrier diodes, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 37, 14–18.
- Hettenbach, MS.** (2000). SnO<sub>2</sub>(110) and Nano-SnO<sub>2</sub>: Characterization by Surface Analytical Techniques, *der Fakultät für Chemie und Pharmazie der Eberhard-Karls-Universität Tübingen*, (PhD Thesis), 167p, Tübingen, Germany.

- Jeong, H-K., Jin, M.H, An, K.H., Lee, Y.H.** (2009). Structural Stability and Variable Dielectric Constant in Poly Sodium 4-Styrenesulfonate Intercalated Graphite Oxide, *J. Phys. Chem. C.*, 113, 13060–13064.
- Jerickson, W., Fryberger, T. B. and Semancik, S.** (1988). Metal/semiconductor interfaces on SnO<sub>2</sub>(110). *Journal of Vacuum Science and Technology A*, 6(3):1593–1598.
- Kiehne, H. A., Spahbier, D., Sprengel, D., Raudzus, W.** (2003). Batteries, an overview and Outlook. Expert Verlag, second edition.
- Ko, I-H., Kim, S-J., Lim, J., Yu, S-H, Ahn, J., Lee, J-K., Sung, Y-E.,** (2016). Effect of PEDOT:PSS Coating on Manganese Oxide Nanowires for Lithium Ion Battery Anodes, *Electrochimica Acta* 187, 340–347.
- Kondawar, S. B., Agrawal, S. P., Nimkar, S. H., Sharma, H. J. and Patil, P. T.** (2012). Conductive polyaniline-tin oxide nanocomposites for ammonia sensor, *Adv. Mat. Lett.*, 3(5), 393-398.
- Kumar, V., Senb, S., Muthe, K.P., Gaur, N.K., Gupta, S.K., Yakhmi, J.V.** (2009) Copper doped SnO<sub>2</sub> nanowires as highly sensitive H<sub>2</sub>S gas sensor, *Sensors and Actuators B* 138, 587–590.
- Li, S., Lin, M.M., Toprak, M.S., Kim, D.K., Muhammed, Mamoun.** (2010). Nanocomposites of polymer and inorganic nanoparticles for optical and magnetic applications, *Nano Reviews*, 1-19.
- Li, Y., Chen, N., Denga, D., Xing, X, Xiao, X., Wang, Y.** (2017). Formaldehyde detection: SnO<sub>2</sub> microspheres for formaldehyde gassensor with high sensitivity, fast response/recovery and goodselectivity, *Sensors and Actuators B*, 238, 264–273.
- Liu, L., Guo C., Li, S., Wanga, L., Dong, W., Li, W.,** (2010) Improved H<sub>2</sub> sensing properties of Co-doped SnO<sub>2</sub> nanofibers, *Sensors and Actuators B* 150 (2010) 806–810.
- Liu, X., Cheng, S., Liu, H., Hu, S., Zhang, D., Ning, H.** (2012) A Survey on Gas Sensing Technology, *Sensors*, 12, 9635-9665.
- Liu, Y-F., Feng, J., Zhang, Y-F., Cui, H-F., Yin, D., Bi, Y-G, Song,, J-F, Chen, Q-D, Sun, H-B.** (2015). Improved efficiency of indium-tin-oxide-free organic light-emitting devices using PEDOT:PSS/graphene oxide composite anode, *Organic Electronics*, 26, 81–85.
- Lingmin, Y., Xinhui, F., Lijun, Q., Lihe, M., Wen, Y.** (2011). Dependence of morphologies for SnO<sub>2</sub> nanostructures on their sensing property, *Applied Surface Science* 257, 3140–3144.
- Lou, X.W., Wang, Y., Yuan, C.L., Yang, J., Archer, L.A.** (2006) Template-free synthesis of SnO<sub>2</sub> hollow nanostructures with high lithium storage capacity, *Advanced Materials* 18, 2325–2329.
- Maiaugree, W., Pimparue, P., Jarernboon, W., Pimanpang, S., Amornkitbamrung, V., Swatsitang, E.** (2017). NiS(NPs)-PEDOT-PSS composite counter electrode for a high efficiency dye sensitized solar cell, *Materials Science and Engineering B* 220, 66–72.
- Mehraj, S., Ansari, M.S., Alimuddin.** (2015). Annealed SnO<sub>2</sub> thin films: Structural, electrical and their magnetic properties, *Thin Solid Films* 589, 57–65.
- Mirzaei, A., Leonardi, S.G. and Neri, G.** (2016) Detection of hazardous volatile organic compounds (VOCs) by metal oxide nanostructures-based gas sensors: A review, *Ceramics International*, 42, 15119–15141.

- Mo, M.S., Yu, J.C., Zhang, L.Z., Li, S.K.** (2005) Self-assembly of ZnO nanorods and nanosheets into hollow microhemispheres and microspheres, *Adv. Mater.* 17, 756–760.
- Moreira, M.L., Pianaro, S.A., Andrade, A.V.C., Zara, A.J.** (2006) Crystal phase analysis of SnO<sub>2</sub>-based varistor ceramic using the Rietveld method, *Materials Characterization*, 57, 193-198.
- Ohgi, H., Maeda, T., Hosono, E., Fujihara, S., Imai, H.** (2005). Evolution of nanoscale SnO<sub>2</sub> grains, flakes, and plates into versatile particles and films through crystal growth in aqueous solutions, *Crystal Growth and Design* 5, 1079–1083.
- Ohgi, H., Maeda, T., Hosono, E., Fujihara, S., Imai, H.** (2005) Evolution of nanoscale SnO<sub>2</sub> grains, flakes, and plates into versatile particles and films through crystal growth in aqueous solutions, *Crystal Growth and Design* 5, 1079–1083.
- Özkendir, O.M.** (2006). MnS, ZnO VE SnO<sub>2</sub> ince film yapısının X-ışını soğurma spektroskopisi ile incelenmesi. *Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, (Doktora Tezi), 107s, Çukurova.
- Park, J.H., Lee, J.H.,** (2009) Gas sensing characteristics of polycrystalline SnO<sub>2</sub> nanowires prepared by polyol method, *Sensors and Actuators B: Chemical* 136, 151-157.
- Park, J.** (2010). Nanostructured semiconducting metal oxides for use in gas sensors, in *Institute for Superconducting and Electronic Materials. University of Wollongong.* (PhD Thesis), 230p, 2010.
- Patil, S.B., Patil, P.P., More, M.A.** (2007) Acetone vapour sensing characteristics of cobalt-doped SnO<sub>2</sub> thin films, *Sensors and Actuators B: Chemical* 125, 126-130.
- Patil, G.E., Kajale, D.D., Gaikwad, V.B. and Jain, G.H.** (2012). Preparation and characterization of SnO<sub>2</sub> nanoparticles by hydrothermal route, *International Nano Letters*, 2:17, 46-51.
- Patel, M.R.** (2006). *Wind and Solar Power Systems, Design, Analysis, and Operation*, Taylor&Francis Group, 433p, New York.
- Qian, J.F., Liu, P., Xiao, Y., Jiang, Y., Cao, Y.L., Ai, X.P., Yang, H.X.** (2009) TiO<sub>2</sub>-coated multilayered SnO<sub>2</sub> hollow microspheres for dye-sensitized solar cells, *Adv. Mater.* 21, 3663–3667.
- Rivas, B. L., Moreno-Villoslada, I.** (1998). Poly(sodium 4-styrenesulfonate)–Metal Ion Interactions, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 70, 219–225.
- Saçak, M.** (2004) *Polimer Kimyası*, 525s.
- Schierbaum, K. D., Weimar, U. and Göpel, W.** (1992). Comparison of ceramic, thick film and thin film chemical sensors based upon SnO<sub>2</sub>. *Sensors and Actuators B*, 7:709–716.
- Seiyama, T., Kato, A., Fujiishi, K., and Nagatani, M.** (1962) A New Detector for Gaseous Components Using Semiconductive Thin Films, *Anal. Chem.*, 34 (11), pp 1502–1503.
- Shrivastava, A.G.; Bavane, R.G.; Mahajan, A.M.** 2007. Electronic nose: A toxic gas sensor by polyaniline thin film conducting polymer. In *Proceedings of International Workshop on Physics of Semiconductor Devices 2007 (IWPSD 2007)*, Mumbai, India, 16–20 December; pp. 621–623.
- Shi, P.-W., Li, Q.-Y., Li, Y.-C. and Wu, C.-F.** (2014) Preparation and characterization of poly(sodium 4-styrenesulfonate)-decorated hydrophilic carbon black by one-step in situ ball milling, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 443, 135–140.

- Shklovsky, J., Reuveny, A., Sverdlov, Y., Krylov, S., Shacham-Diamand, Y.** (2018). Towards fully polymeric electroactive micro actuators with conductive polymer electrodes, *Microelectronic Engineering, Microelectronic Engineering*, 199, 58–62.
- Sonawane, N.B., Ahire, R.R., Gurav, K.V., Kim, J.H., Sankapal, B.R.** (2014). PEDOT:PSS shell on CdS nanowires: Room temperature LPG sensor, *Journal of Alloys and Compounds*, 592, 1–5.
- Sun, S., Meng, G., Zhang, G., Masse, J.P., Zhang, L.** (2007) Controlled growth of SnO<sub>2</sub> hierarchical nanostructures by a multistep thermal vapor deposition process, *Journal of European Chemistry* 13, 9087–9092.
- Sun, P., Cao, Y., Liu, J., Sun, Y., Ma, J., Lu, G.** (2011). Dispersive SnO<sub>2</sub> nanosheets: Hydrothermal synthesis and gas-sensing properties, *Sensors and Actuators B* 156, 779–783.
- Taguchi, N.** (1972). US patent 3,644,795
- Tanase, M., Bauer, L.A., Hultgren, A., Silevitch, D.M., Sun, L., Reich, D.H., Searson, P.C., Meyer, G.J.** (2001) Magnetic alignment of fluorescent nanowires, *Nano Lett.* 1, 155–158.
- Terrier, C., Chatelon, J.P., Roger, J.A.** (1997). Electrical and optical properties of Sb:SnO<sub>2</sub> thin films obtained by the sol-gel method, *Thin Solid Films*, Volume 295, Issues 1–2, 95-100.
- TURAL, E.** (2014) Gaz Algılama Uygulamaları İçin Metal-Oksit Nano Yapılar. *Gediz Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.* (Yüksek Lisans Tezi), 104s, İzmir.
- Van Mol, A.M.B.** (2003). Chemical vapour deposition of tin oxide thin film. *Technische Universiteit Eindhoven.* (PhD Thesis). 175p, Netherlands.
- Xu, L.P., Sithambaram, S., Zhang, Y.S., Chen, C.H., Jin, L., Joesten, R., Suib, S.** (2009) Novel urchin-like CuO synthesized by a facile reflux method with efficient olefin epoxidation catalytic performance, *Chem. Mater.* 21, 1253–1259.
- Xu, J., Zhang, W.X., Yang, Z.H., Ding, S.X., Zeng, C.Y., Chen, L.L., Wang, Q., Yang, S.H.** (2009) Large-scale synthesis of long crystalline Cu<sub>2-x</sub>Se nanowire bundles by aterevaporation-induced self-assembly and their application in gas sensing, *Adv. Funct. Mater.* 19, 1759–1766.
- Xua, X., Wanga, D., Wanga, W., Suna, P., Maa, J., Lianga, X., Suna, Y., Mab, Y., Lua, G.** (2011) Porous hierarchical In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanostructures: Hydrothermal preparation and gassensing properties, *Sensors and Actuators B: Chemical* 1066-1068.
- Wang, M., Gao, Y., Dai, L., Cao, C., Guo, X.** (2012). Influence of surfactant on the morphology of SnO<sub>2</sub> nanocrystals prepared via a hydrothermal method, *Journal of Solid State Chemistry*, 189, 49-56.
- Wang, J., Xu B.K., Ruan. S.P., Wang, S.P.** (2003). Preparation and electrical properties of humidity sensing films of BaTiO<sub>3</sub>/polystyrene sulfonic sodium, *Materials Chemistry and Physics*, Volume 78, Issue 3, Pages 746-750.
- Wang, C., Yin, L.** (2010). Metal Oxide Gas Sensors: Sensitivity and Influencing Factors, *Sensors*, 10, 2088-2106.
- Wang, S-J & Park, H-H.** (2007). Study of PEDOT:PSS-SnO<sub>2</sub> nanocomposite film as an anode for polymer electronics, *J Electroceram*, 18:161–165.
- Wang, X., Liu, F., Xie, X., Xu, G., Tian, J., Cui, H.** (2018) Au modified single crystalline and polycrystalline composite tin oxide for enhanced n-butanol sensing performance, *Powder Technology*, 331, 270–275.



- Yu, H-W., Kim, H.K., Kim, T., Bae, K.M., † Seo, S.M., Kim, J-M., Kang, T.J., Kim, Y.H.** (2014). Self-Powered Humidity Sensor Based on Graphene Oxide Composite Film Intercalated by Poly(Sodium 4- Styrenesulfonate), *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 6, 8320–8326.
- Zeng, H.B., Cai, W.P., Liu, P.S., Xu, X.X., Zhou, H.J., Klingshirn, C., Kalt, H.**(2008) ZnO-based hollow nanoparticles by selective etching: elimination and reconstruction of metal-semiconductor interface, improvement of blue emission and photocatalysis, *ACS Nano* 2, 1661–1670.
- Zeng, H., Li, J., Liu, J.P., Wang, Z.L., Sun, S.H.** (2002) Exchange-coupled nanocomposites magnets by nanoparticle self-assembly, *Nature* 420, 395–397.
- Zhang, S.C., Li, X.G.** (2003). Preparation of ZnO particles by precipitation transformation method and its inherent formation mechanisms, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 226, 35–44.
- Zhang, L. Li, J., Xu, Y., Zhai, Y., Li, Yunhui., Wang, E.** (2009). Solid-state electrochemiluminescence sensor based on the Nafion/poly(sodium4-styrene sulfonate) composite film, *Talanta*, 79, 454–459.
- Zhao, B., Zhang, G., Song, J., Jiang, Y., Zhuang, H., Liu, P. and Fang, T.** (2011). Bivalent tin ion assisted reduction for preparing graphene/SnO<sub>2</sub> composite with good cyclic performance and lithium storage capacity, *Electrochimica Acta* 56, 7340– 7346.
- Zhou, M., Yan, J., Cui, P.** (2012). Synthesis and enhanced photocatalytic performance of WO<sub>3</sub> nanorods@ graphene nanocomposites, *Materials Letters*, 89, 258-261.
- Zhou, J-Y., Bai, J-L., Zhao, H., Yang, Z-Y., Gu, X-Y., Huang, B-Y., Zhao, C-H., Cairang, L., Sun G-Z., Zhang, Z-X., Pan, X-J., Xie, E-Q.** (2018). Gas sensing enhancing mechanism via doping-induced oxygen vacancies for gas sensors based on indium tin oxide nanotubes, *Sensors and Actuators B* 265, 273–284.
- Zoghalmi, O., Guettari, M., Tajouri, T.** (2017). Study of poly (sodium-4-styrenesulfonate) behavior in water/non-solvent mixtures by conductivity and refractive index measurement, *Colloid Polym Sci.*, 295:1729–1739.

**EK-1****SONUÇLARIN LİTERATÜRLE KARŞILAŞTIRILMASI**

**Çizelge 5.1** Farklı örneklerin VOC gazlarına karşı gaz sensör özelliklerinin karşılaştırılması

Gaz algılama malzemesi	Yapı	Sıcaklık (°C)	Duyarlılık ( $\Delta R/\rho_0$ ) $\times 100$	Gaz derişimi	Gaz	Tekrarlanabilirlik (gaz giriş-çıkışlı döngü sayısı)	Kaynak
SnO <sub>2</sub>	NY	260	98	DB	etanol	-	Mirzaei vd., 2016
SnO <sub>2</sub>	NY	200	73.33	DB	aseton	-	Mirzaei vd., 2016
SnO <sub>2</sub>	NY	270	59.18	DB	formaldehit	-	Mirzaei vd., 2016
PSS	P	20	73	DB	etanol	8	Dan vd., 2009
PSS	P	40	80	DB	aseton	8	Dan vd., 2009
SnO <sub>2</sub>	NY	200	97.36	DB	Formaldehit	6	Li vd., 2017
PSS	P	Oda	88.12	DB	aseton	-	Bu çalışma
PSS	P	Oda	97.29	DB	etanol	4	Bu çalışma
PSS	P	Oda	95.43	DB	klorofrom	-	Bu çalışma
PSS	P	Oda	94	DB	amonyak	-	Bu çalışma
PSS	P	Oda	94	DB	formaldehit	-	Bu çalışma
PEG-SnO <sub>2</sub> -PSS	PN	Oda	83.14	DB	aseton	-	Bu çalışma
PEG-SnO <sub>2</sub> -PSS	PN	Oda	90.75	DB	etanol	3	Bu çalışma
PEG-SnO <sub>2</sub> -PSS	PN	Oda	90	DB	klorofrom	10	Bu çalışma
PEG-SnO <sub>2</sub> -PSS	PN	Oda	88.43	DB	amonyak	-	Bu çalışma
PEG-SnO <sub>2</sub> -PSS	PN	Oda	88	DB	formaldehit	-	Bu çalışma

NY: Nanoyapı P: Polimer, PN: Polimer nanokompozit, DB: Doymun buhar.



## **ÖZGEÇMİŞ**

### **Kişisel bilgiler**

Adı Soyadı İmren TAŞKIRAN  
Doğum Yeri ve Tarihi Ankara, 05.07.1989  
Medeni Hali Bekar  
Yabancı Dil İngilizce  
İletişim Adresi General Zeki Doğan Mah. 548. Sok. 4/4 Gül Apt.  
Mamak/ANKARA  
E-posta Adresi taskiran.imren@gmail.com

### **Eğitim ve Akademik Durumu**

Lise Çankaya 50. Yıl Lisesi, 2006/ANKARA  
Lisans Cumhuriyet Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü  
2011/SİVAS

### **İş Tecrübesi**

-

### **Yayımlar**

-

### **Kongreler ve Bildiriler**

-

### **Ödüller, Teşvikler ve Üyelikler**