

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ORGANİK BİLEŞİKLERDE GAZ ADSORPSİYON
TERMODİNAMİĞİNİN İNCELENMESİ

Vildan YILMAZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Fizik Anabilim Dalı

Fizik Programı

Danışman

Prof. Dr. Ahmet ALTINDAL

Temmuz, 2022

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ORGANİK BİLEŞİKLERDE GAZ ADSORPSİYON
TERMODİNAMİĞİNİN İNCELENMESİ

Vildan YILMAZ tarafından hazırlanan tez çalışması 04.07.2022 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı, Fizik Programı **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Ahmet ALTINDAL
Yıldız Teknik Üniversitesi
Danışman

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Ahmet ALTINDAL, Danışman
Yıldız Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Nursel CAN, Üye
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Lütfi ARDA, Üye
Bahçeşehir Üniversitesi

Danışmanım Prof. Dr. Ahmet ALTINDAL sorumluluğunda tarafımca hazırlanan Organik Bileşiklerde Gaz Adsorpsiyon Termodinamiğinin İncelenmesi başlıklı çalışmada veri toplama ve veri kullanımında gerekli yasal izinleri aldığımı, diğer kaynaklardan aldığım bilgileri ana metin ve referanslarda eksiksiz gösterdiğimi, araştırma verilerine ve sonuçlarına ilişkin çarpıtma ve/veya sahtecilik yapmadığımı, çalışmam süresince bilimsel araştırma ve etik ilkelerine uygun davrandığımı beyan ederim. Beyanımın aksinin ispatı halinde her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Vildan YILMAZ

İmza

Canım anneciğime

ve

Canım babacığım

TEŞEKKÜR

Bilimsel olarak beni geliştiren ve destekleyen, kıymetli vaktini ayırarak bana her zaman yol gösteren, bilimsel katkısının yanında insani olarak da beni geliştiren, çalışkanlığıyla, azmiyle, karakteriyle kısacası kendisini her anlamda örnek aldığım, kıymetli tecrübelerinden yararlandığım çok değerli danışman hocam Prof. Dr. Ahmet ALTINDAL'a

Çalıştığım ofisi ve laboratuvarı paylaşmaktan onur duyduğum, bana her zaman destek olan çok kıymetli canım arkadaşım Arş. Gör. Ayşe Nur ŞAHİN'e

Yüksek lisans eğitimim boyunca üzerimde emekleri çok olan değerli hocalarım Doç. Dr. Mehmet KILIÇ'a, Dr. Öğr. Üyesi Yaşar KARABUL'a, Prof. Dr. Zeynel YALÇIN'a, Doç. Dr. Süreyya AYDIN YÜKSEL'e, Prof. Dr. Yusuf YERLİ'ye, Prof. Dr. Kemal ÖZDOĞAN'a

Laboratuvardaki çalışmalarımın başlangıcında bana yardımcı olan Öğr. Gör. Yalçın URFA'ya

Hayatım boyunca her zaman beni destekleyen, yetiştiren çok sevgili canım anneciğim Rukiye YILMAZ ve canım babacığım Vedat YILMAZ'a

Sevgi ve saygılarımı sunar,

Çok teşekkür ederim.

Vildan YILMAZ

İÇİNDEKİLER

SİMGE LİSTESİ	vii
KISALTMA LİSTESİ	viii
ŞEKİL LİSTESİ	ix
TABLO LİSTESİ	xii
ÖZET	xiii
ABSTRACT	xv
1 GİRİŞ	1
1.1 Literatür Özeti.....	1
1.2 Tezin Amacı	5
1.3 Hipotez	5
2 GENEL BİLGİLER	6
2.1 Hedef Moleküller	7
2.1.1 Metanol	8
2.1.2 Etanol.....	9
2.1.3 Propanol.....	10
2.1.4 Bütanol.....	11
2.2 Algılama Birimi	11
2.2.1 Fitalosiyanınlar.....	12
2.2.2 Karbon Nanotüp	13
2.3 Dönüştürücü	14
2.3.1 Kuvartz.....	15
2.3.2 Piezoelektrik Etki.....	17
2.4 Sensörlerin Karakteristik Özellikleri	21
2.4.1 Seçicilik	21
2.4.2 Doğru Ölçüm	22
2.4.3 Duyarlık.....	22
2.4.4 Kararlılık	22
2.4.5 Cevap Süresi ve Geri Dönüş Süresi	22
2.4.6 Ömür	23
2.5 Hedef Molekül-Algılama Birimi Etkileşimi: Adsorpsiyon	23
2.6 Adsorpsiyon Kinetiği ve Adsorpsiyon Termodinamiği.....	25

2.6.1	Adsorpsiyon Kinetiği.....	26
2.6.2	Adsorpsiyon Termodinamiği.....	28
3	DENEYSEL ÇALIŞMALAR	32
3.1	Dönüştürücülerin Hazırlanması.....	32
3.2	Algılayıcı Birimlerin Sentezi ve Filmlerinin Hazırlanması.....	33
3.3	Sensörlerin Performans Testlerinin Yapılması	35
3.3.1	Sensörlerin Hazır Hale Getirilmesi.....	35
3.3.2	Uçucu Organik Buharlarının Elde Edilmesi	36
3.3.3	Algılama Testlerinin Yapılması	37
4	BULGULAR	39
4.1	Morfolojik Analizler	39
4.2	Fitalosiyanın Filmlerin ve Karbon Nanotüpün Algılama Testlerinden Elde Edilen Bulgular	40
4.2.1	$C_{128}H_{112}CoN_8O_8$ Bileşiği Tabanlı Sensörlerden Elde Edilen Bulgular.....	40
4.2.2	Ferrosenli Fitalosiyanın Bileşiği Tabanlı Sensörlerden Elde Edilen Bulgular.....	45
4.2.3	Karbon Nanotüp Tabanlı Sensörlerden Elde Edilen Bulgular	51
4.3	Adsorpsiyon Kinetiği	56
4.3.1	$C_{128}H_{112}CoN_8O_8$ Fitalosiyanın Tabanlı Sensörlerde Adsorpsiyon Kinetiği İncelemeleri.....	56
4.3.2	Ferrosenli Fitalosiyanın Tabanlı Sensörlerde Adsorpsiyon Kinetiği İncelemeleri.....	59
4.3.3	Karbon Nanotüp Tabanlı Sensörlerde Adsorpsiyon Kinetiği İncelemeleri.....	63
4.4	Adsorpsiyon Termodinamiği	67
4.4.1	$C_{128}H_{112}CoN_8O_8$ Fitalosiyandeki Adsorpsiyona ait İzoterm Bulguları.....	67
4.4.2	Ferrosenli Fitalosiyandeki Adsorpsiyona ait İzoterm Bulguları..	70
4.4.3	Karbon Nanotüpteki Adsorpsiyona ait İzoterm Bulguları	73
5	SONUÇ VE ÖNERİLER	75
	KAYNAKÇA	78
	TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR	83

SİMGE LİSTESİ

C_e	Denge Konsantrasyonu
q_e	Dengede Sorbentin Birim Kütlesi Başına Adsorplanan Adsorbat Miktarı
S	Duyarlık
Δf	Frekanstaki Değişim
ΔC	Hedef Moleküllerin Konsantrasyonu
q_t	Herhangi Bir t Anındaki Adsorplanmış Madde Miktarı
R^2	Korelasyon Katsayısı
Δm	Kütledeki Değişim
T	Mutlak Sıcaklık
f_0	Rezonans Frekansı
q_{maks}	Sorbentin Birim Kütlesi Başına Adsorbe Edilen Maksimum Hedef Molekül Miktarı
N_2	Taşıyıcı Gaz Olarak Saf Azot

KISALTMA LİSTESİ

DI-su	De-iyonize Su
QCM	Kuvartz Kristal Mikrobalans
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
sccm	Dakika Başına Akan Standart Santimetreküp

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2. 1	Bir kimyasal sensörün şematik gösterimi	6
Şekil 2. 2	Kimyasal sensörlerin sınıflandırılması.....	7
Şekil 2. 3	Metanolün yapı formülü	8
Şekil 2. 4	Etanolün yapı formülü.....	9
Şekil 2. 5	2-propanolün yapı formülü.....	10
Şekil 2. 6	1-bütanolün yapı formülü.....	11
Şekil 2. 7	Fitalosiyanin molekül yapısı	12
Şekil 2. 8	(a) Tek bir grafen düzleminden oluşan tek duvarlı karbon nanotüp, (b) birçok farklı grafen düzleminin eş merkezli olarak iç içe geçmesiyle oluşan çok duvarlı karbon nanotüp.....	13
Şekil 2. 9	Kuvartzın atomik örgüsü	15
Şekil 2. 10	Bir kuvartz kristalinde eksenlerin yönelimi.....	15
Şekil 2. 11	(a) Sol elli kuvartz, (b) sağ elli kuvartz	16
Şekil 2. 12	Kristalin eksenleri üzerinde AT ve BT kesimlerinin gösterimi	17
Şekil 2. 13	Kristal üzerinde AT ve BT kesimlerinin gösterimi	17
Şekil 2. 14	Ters piezoelektrik etkide meydana gelen kayma hareketinin AT-kesim bir kuvartz kristalinde gösterimi.....	19
Şekil 2. 15	Bir X-kesimli kuvartz plakasında piezoelektrik etkinin şematik gösterimi (a) direkt piezoelektrik etki (b) ters piezoelektrik etki.....	19
Şekil 2. 16	Kuvartz kristal rezonatöründe meydana gelen enine titreşim. a elektrotlar, b osilasyon genliği, c dalga yayılım yönü, d osilasyon yönü	20
Şekil 2. 17	Adsorpsiyon, desorpsiyon, adsorbat ve adsorban kavramlarının görselleştirilmiş hali.....	23
Şekil 2. 18	Adsorpsiyon ve absorpsiyon olaylarının farkı.....	24
Şekil 2. 19	(a) Hidrojen molekülünün metal bir yüzeye fiziksel adsorpsiyonu (b) hidrojen molekülündeki atomların ayrışarak metal bir yüzeye kimyasal adsorpsiyonu.....	25
Şekil 3. 1	(a) Kullanılan QCM dönüştürücü (b) yüzeyi karbon nanotüple aktif hale getirilmiş QCM dönüştürücü	33
Şekil 3. 2	Algılayıcı birim olarak kullanılan fitalosiyanin bileşiklerinin moleküler yapıları: (a) $C_{128}H_{112}CoN_8O_8$ fitalosiyanini (b) ferrosenli fitalosiyanin.....	34
Şekil 3. 3	Algılama testlerinin gerçekleştirildiği test odası.....	36

Şekil 3. 4	Kütle akış ölçerler.....	37
Şekil 3. 5	Algılama testlerinin yapıldığı deneysel düzenek	38
Şekil 4. 1	(a) $C_{128}H_{112}CoN_8O_8$ (b) Ferrosenli fitalosiyanin filmlerin SEM görüntüleri	39
Şekil 4. 2	$C_{128}H_{112}CoN_8O_8$ fitalosiyanin bileşiğinin metanol, etanol, 2-propanol ve 1-bütanol'ün farklı konsantrasyonlarına cevap-geri dönüşüm karakteristikleri	41
Şekil 4. 3	$C_{128}H_{112}CoN_8O_8$ tabanlı sensörde frekans değişimlerinin metanol, etanol, 2-propanol ve 1-bütanol konsantrasyonlarına bağlılığı	42
Şekil 4. 4	$C_{128}H_{112}CoN_8O_8$ tabanlı sensörlerin uçucu organik buharlarına duyarlılıkları.....	43
Şekil 4. 5	Ferrosenli fitalosiyanin bileşiğinin metanol, etanol, 2-propanol ve 1-bütanol'ün farklı konsantrasyonlarına cevap-geri dönüşüm karakteristikleri	46
Şekil 4. 6	Ferrosenli fitalosiyanin tabanlı sensörde frekans değişimlerinin uçucu organik buharı konsantrasyonunu bağlılığı	48
Şekil 4. 7	Ferrosenli fitalosiyanin tabanlı sensörlerin uçucu organik buharlarına duyarlılıkları.....	49
Şekil 4. 8	Ferrosenli fitalosiyanin tabanlı sensörlerin geri dönüş sürelerinin hedef molekül konsantrasyonuna bağlılığı.....	51
Şekil 4. 9	Karbon nanotüp tabanlı sensörün metanol, etanol, 2-propanol ve 1-bütanol'ün farklı konsantrasyonlarına cevap-geri dönüşüm karakteristikleri	52
Şekil 4. 10	Karbon nanotüp tabanlı sensörde hedef molekül konsantrasyonuna bağlı frekans değişimleri.....	53
Şekil 4. 11	Karbon nanotüp tabanlı sensörlerin uçucu organik buharlarına duyarlılıkları.....	54
Şekil 4. 12	Metanol adsorpsiyon kinetiğinin (a) 1. derece pseudo (b) Ritchie ve (c) Elovich modeline göre analizleri	57
Şekil 4. 13	Ferrosenli fitalosiyanin yüzeyinde metanol adsorpsiyonunun 1. derece pseudo modeline göre incelenmesinden elde edilen sonuçlar.....	60
Şekil 4. 14	Ferrosenli fitalosiyanin yüzeyinde etanol adsorpsiyonunun 1. derece pseudo modeline göre incelenmesinden elde edilen sonuçlar	60
Şekil 4. 15	Ferrosenli fitalosiyanin yüzeyinde 2-propanol adsorpsiyonunun 1. derece pseudo modeline göre incelenmesinden elde edilen sonuçlar.....	61
Şekil 4. 16	Ferrosenli fitalosiyanin yüzeyinde 1-bütanol adsorpsiyonunun 1. derece pseudo modeline göre incelenmesinden elde edilen sonuçlar.....	61

Şekil 4. 17	Metanol buharının Karbon nanotüpler yüzeyindeki adsorpsiyonunun Elovich modeli ile temsili.....	64
Şekil 4. 18	Etanol buharının Karbon nanotüpler yüzeyindeki adsorpsiyonunun Elovich modeli ile temsili.....	64
Şekil 4. 19	2-propanol buharının Karbon nanotüpler yüzeyindeki adsorpsiyonunun Elovich modeli ile temsili.....	65
Şekil 4. 20	1-bütanol buharının Karbon nanotüpler yüzeyindeki adsorpsiyonunun Elovich modeli ile temsili.....	65
Şekil 4. 21	$C_{128}H_{112}CoN_8O_8$ fitalosiyanin yüzeyindeki etanol adsorpsiyon izotermi.....	68
Şekil 4. 22	$C_{128}H_{112}CoN_8O_8$ fitalosiyanin yüzeyindeki 1-bütanol adsorpsiyon izotermi.....	69
Şekil 4. 23	Ferrosenli fitalosiyanin yüzeyindeki metanol adsorpsiyon izotermi.....	71
Şekil 4. 24	Ferrosenli fitalosiyanin yüzeyindeki 2-propanol adsorpsiyon izotermi.....	72
Şekil 4. 25	Karbon nanotüp yüzeyindeki 2-propanol adsorpsiyon izotermi.....	73
Şekil 4. 26	Karbon nanotüp yüzeyindeki 1-bütanol adsorpsiyon izotermi ..	74

TABLO LİSTESİ

Tablo 4. 1	Algılayıcı olarak $C_{128}H_{112}CoN_8O_8$ bileşiğinin kullanıldığı sensörlerde hedef molekül konsantrasyonu ve adsorplanan miktarları.....44
Tablo 4. 2	$C_{128}H_{112}CoN_8O_8$ tabanlı sensörlerin cevap ve geri dönüş sürelerinin hedef molekül konsantrasyonuna bağlılığı.....45
Tablo 4. 3	Algılayıcı olarak ferrosenli fitalosiyanın bileşiğinin kullanıldığı sensörlerde hedef molekül konsantrasyonu ve adsorplanan miktarları49
Tablo 4. 4	Ferrosenli fitalosiyanın tabanlı sensörlerin cevap ve geri dönüş sürelerinin hedef molekül konsantrasyonuna bağlılığı.....50
Tablo 4. 5	Algılayıcı olarak karbon nanotüp'ün kullanıldığı sensörde hedef molekül konsantrasyonu ve adsorplanan miktarları.....55
Tablo 4. 6	Karbon nanotüp tabanlı sensörlerin cevap ve geri dönüş sürelerinin hedef molekül konsantrasyonuna bağlılığı.....55
Tablo 4. 7	$C_{128}H_{112}CoN_8O_8$ tabanlı sensörde tüm hedef moleküllerin %15 konsantrasyonu için korelasyon katsayılarının karşılaştırılması59
Tablo 4. 8	Ferrosenli fitalosiyanın yüzeyinde adsorpsiyon verilerinin 1. derece pseudo modeline göre analizinden elde edilen veriler62
Tablo 4. 9	Ferrosenli fitalosiyanın yüzeyinde adsorpsiyon verilerinin Ritchie modeline göre yapılan analizinden elde edilen veriler62
Tablo 4. 10	Ferrosenli fitalosiyanın yüzeyinde adsorpsiyon verilerinin Elovich modeline göre yapılan analizinden elde edilen veriler63
Tablo 4. 11	Karbon nanotüpler yüzeyinde adsorpsiyon verilerinin Ritchie modeline göre analizinden elde edilen veriler66
Tablo 4. 12	Karbon nanotüpler yüzeyinde adsorpsiyon verilerinin 1. derece pseudo modeline göre analizinden elde edilen veriler67
Tablo 4. 13	$C_{128}H_{112}CoN_8O_8$ fitalosiyasının yüzeyindeki adsorpsiyon izotermine ait bulgular70
Tablo 4. 14	Ferrosenli fitalosiyanın yüzeyindeki adsorpsiyon izotermine ait bulgular72
Tablo 4. 15	Karbon nanotüpler yüzeyindeki adsorpsiyon izotermine ait bulgular74

Organik Bileşiklerde Gaz Adsorpsiyon Termodinamiğinin İncelenmesi

Vildan YILMAZ

Fizik Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Prof. Dr. Ahmet ALTINDAL

Daha çok endüstriyel ve çevresel faaliyetler sonucunda ortaya çıkan uçucu organik bileşik buharlarının önemli bir kirletici grubunu oluşturdukları bilinmektedir. Uçucu organik bileşik buharlarının toksik ve kanserojen etkilerinden dolayı canlı ve cansız çevre üzerinde olumsuz etkileri bulunmaktadır. Oda sıcaklığında bile kolayca buharlaşabildikleri için canlılar tarafından kolayca solunabilmekte bu da başta solunum enfeksiyonlarına bağlı birtakım hastalıklara neden olmaktadır. Ayrıca, yaşam alanlarındaki hava kalitesinin söz konusu organik bileşik buharları tarafından kirletilmesi üretim kaybının yanı sıra, dikkat kaybına neden olmalarından dolayı iş kazalarının artmasına neden olmaktadır.

Bu sebeple, gerek canlı sağlığı ve gerekse çevre, iş ve enerji kayıplarının önlenmesi açısından söz konusu kirleticilerin algılanması ve sürekli olarak izlenmesi büyük önem arz etmektedir. Bu amaçla, farklı çalışma prensiplerine sahip endüstriyel cihazlar geliştirilmiş olmasına rağmen bu cihazların oldukça pahalı olmaları, kullanımlarının yetişmiş insan gücü gerektirmesi, yerinde algılama ve analiz için uygun olmamaları gibi dezavantajları bulunmaktadır. Bu nedenle, kullanımı

kolay, yerinde ve anında algılama ve analiz için uygun, ucuz sensörlerin geliştirilmesi büyük önem arz etmektedir. Değişik çalışma prensiplerine sahip sensörler arasında kütle duyarlı sensörler duyarlılıklarının yüksek olması, hızlı cevap vermeleri, çalışma aralıklarının geniş olması gibi nedenlerden dolayı en çok ilgi çeken sensör grubunu oluşturmaktadır. Kimyasal sensörlerde algılayıcı birim olarak kullanılacak olan malzemenin gerek tasarımında gerekse seçiminde en belirleyici faktörlerden birisi adsorpsiyon kinetiği ve termodinamiğinin anlaşılmasıdır.

Bu yüksek lisans tez çalışmasında hedef moleküldeki karbon atomlarının sayısının adsorpsiyon kinetiği ve termodinamiği üzerindeki etkisinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla, moleküler yapısında farklı sayıda karbon atomu bulunan metanol, etanol, 2-propanol ve 1-bütanol buharlarının farklı moleküler yapılara sahip fitalosiyanın bileşikleri ile karbon nanotüpler yüzeyindeki adsorpsiyon kinetiği ve termodinamiği incelenmiştir. Adsorpsiyon kinetiği birinci derece pseudo, Ritchie ve Elovich modelleri, adsorpsiyon termodinamiği ise Langmuir, Freundlich, Temkin ve Jovanovich modelleri kullanılarak analiz edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Gaz sensörü, hedef molekül, algılayıcı malzeme, adsorpsiyon kinetiği ve termodinamiği, sensörün karakteristik özellikleri.

Investigation of Gas Adsorption Thermodynamics in Organic Compounds

Vildan YILMAZ

Department of Physics

Master of Science Thesis

Supervisor: Prof. Dr. Ahmet ALTINDAL

It is known that volatile organic compound vapors, which are mostly produced as a result of industrial and environmental activities, constitute an important pollutant group. Volatile organic compound vapors have negative effects on the living and non-living environment because of their toxic and carcinogenic effects. Since they can evaporate easily even at room temperature, they can be easily inhaled by living creatures. This situation causes a number of diseases, primarily related to respiratory infections. Moreover, the pollution of the air quality in living spaces by the organic compound vapors that has been mentioned causes increase in occupational accidents due to the loss of attention, as well as the loss of production.

For this reason, it is very important to detect and continuously monitor these pollutants in terms of health, the environment, the prevention of work and energy losses. For this purpose, although industrial devices with different working principles have been developed, these devices have disadvantages such as being quite expensive, requiring trained workers to use, and not being suitable for on-site detection and analysis. Therefore, it is vital to develop inexpensive sensors

that are easy to use, suitable for on-site and immediate detection and analysis. Among the sensors with different operating principles, mass sensitive sensors constitute the most interesting sensor group thanks to the properties of their high sensitivity, fast response and broad operating range etc. Understanding the adsorption kinetics and thermodynamics is one of the most decisive factors in the design and selection of the material to be used as a sensing unit in chemical sensors.

In this master thesis, it is aimed to determine the effect of the number of carbon atoms in the target molecule on the adsorption kinetics and thermodynamics. For this purpose, the adsorption kinetics and thermodynamics of methanol, ethanol, 2-propanol and 1-butanol vapors, which have different numbers of carbon atoms in their molecular structure, on the surface of phthalocyanine compounds with different molecular structures and carbon nanotubes were investigated. Adsorption kinetics were researched by using pseudo first order, Ritchie and Elovich models, and adsorption thermodynamics were investigated by using Langmuir, Freundlich, Temkin and Jovanovich models.

Keywords: Gas sensor, target molecule, sensing material, adsorption kinetics and thermodynamics, characteristic features of the sensor.

1.1 Literatür Özeti

Personel yoğunluğunun çok fazla ve değişken olduğu yaşam alanlarındaki iç hava kalitesi sadece sağlık açısından değil aynı zamanda konfor, verimli çalışma ve enerji tasarrufu açısından da son derece önemlidir. Gerek iç gerekse dış ortam hava kalitesinin bozulmasında en önemli rolü uçucu organik bileşik buharları oynamaktadırlar. Uçucu organik buharları boyalar, çözücüler, petrol ürünleri, temizlik ürünleri gibi oldukça değişik kaynaklardan salınabilmektedir [1]. Ayrıca, uçucu organik bileşiklerde başta karaciğer ve böbrekler olmak üzere beyine ve sinir sistemine zarar veren birçok kanserojen'in bulunduğu bilinmektedir [2]. Belirli bir değerin üzerindeki konsantrasyonlarda uçucu organik buharına maruz kalan insanlarda baş ağrısı, mide bulantısı gibi rahatsızlıkların yanı sıra bazı kanser türleri ile solunan uçucu organik buharları arasında bir ilişki olduğu da bilinmektedir [3], [4]. Diğer yandan, son yıllarda yapılan çalışmalar insan nefesindeki uçucu organik buharlarının başta akciğer kanseri olmak üzere bazı hastalıkların belirtgeni olduğunu göstermektedir [5]. Örneğin, insan nefesindeki aseton buharı konsantrasyonunun belirli bir değerin üzerinde olması kişinin potansiyel diabet hastası olduğunun bir göstergesidir [6]. Dolayısıyla, uçucu organik buharlarının düşük konsantrasyonlarını seçici şekilde algılayacak aygıtların geliştirilmesi sadece iç ve dış ortam hava kalitesinin sürekli olarak izlenmesi açısından değil aynı zamanda, bazı hastalıkların erken evrede teşhisi açısından da büyük önem arz etmektedir.

Bu amaçla gaz kromatografisi ve kütle spektrometresi gibi yüksek hassasiyet ve duyarlılığa sahip analitik yöntemlerin geliştirilmiş olmasına rağmen bu tekniklerin oldukça pahalı cihazlar gerektirmesi, yerinde ve anında algılama ve analiz için uygun olmamaları, kullanımlarının yetişmiş insan gücü gerektirmesi gibi dezavantajları bulunmaktadır [2]. Bu nedenle, kullanımı kolay, yerinde ve anında algılama ve analiz için uygun ve maliyet etkin sensörlerin geliştirilmesi birçok

alan için büyük önem arz etmektedir. Analitik cihazların bu dezavantajlarının üstesinden gelmek amacıyla optik, elektriksel ve kütle değişimlerinin ölçülmesi gibi çok farklı çalışma prensiplerine sahip sensörler geliştirilmiştir. Bu kapsamda yapılan çalışmalar; a.) Algılayıcı birimin performansının artırılmasına yönelik çalışmalar b.) Farklı dönüştürücülerin (transduser) geliştirilmesi üzerinde yapılan çalışmalar olmak üzere iki ana başlıkta incelenebilir. Algılayıcı birimin performansının artırılmasına yönelik çalışmalar daha çok algılayıcı birimin farklı morfolojilerinin (nano parçacık, nano çubuk, nano küre, nano lif vb.) algılama performansı üzerine etkisi/etkilerinin incelenmesine yönelik çalışmalardır. Uçucu organik buharlarının algılanmasına yönelik geliştirilen sensörlerde algılayıcı birim olarak en yaygın kullanılan malzeme grubu metal-oksit (SnO_2 , ZnO , TiO_2 vb.) yarıiletkenlerdir. Ancak, bu malzeme grubunun kullanıldığı sensörlerin en önemli dezavantajı çalışma sıcaklıklarının yüksek olmasıdır [7]. Ayrıntılı bir literatür analizi, söz konusu bileşiklerin algılanmasına yönelik geliştirilen sensörlerin çalışma prensiplerinin daha ziyadesiyle elektriksel özelliklerdeki değişimlerin belirlenmesine dayalı olduğunu, kütle değişimlerinin ölçülmesine dayalı sensörlerin geliştirilmesine yönelik çalışmaların sayısının oldukça sınırlı olduğunu göstermektedir. Literatürde uçucu organik buharlarının hassas bir şekilde algılanmasına yönelik çok farklı algılayıcılar ve dönüştürücüler kullanılmaktadır.

Temel ve Tabakçı [8], algılayıcı birim olarak farklı fonksiyonel gruplara sahip kaliksaren türevlerinin metanol, etanol, kloroform, toluen, metilen klorür gibi uçucu organik bileşik buharlarını algılama performansını incelemişlerdir. Çalışmada transduser olarak kuvarz kristal mikrobals (QCM) kullanılmıştır. Araştırmacılar söz konusu algılayıcıların metilen klorür duyarlılığının daha yüksek olduğunu gözlemlemişlerdir. Fan ve Du [9] kopolimer P(HEMA-co-MA) kaplı QCM'in 1-bütanol buharını algılamada yüksek duyarlığa, kararlılığa ve seçiciliğe sahip olduğunu rapor etmişlerdir. Aynı çalışmada kopolimer P(HEMA-co-MA) kaplı QCM'in metanol, etanol, 1-propanol ve izopropanol'a duyarlılığının daha az olduğu belirtilmiştir.

Altındal ve diğerleri [10], algılayıcı birim olarak top-tipi fitalosiyanın bileşiklerinin kullanıldığı sensörlerde CO ve SO_2 gazlarına karşı herhangi bir cevap gözlemlemezken sensörün, CO_2 gazına karşı dikkate değer bir cevap

verdiğini rapor etmişlerdir. Nur'aini ve Oh [11] transduser olarak interdiijital elektrot yapısının algılayıcı olarak da 100 nm kalınlıktaki metilamonyum kurşun iodide (MAPbI_3) ince filmlerin kullanıldığı sensörlerin uçucu organik buharlarını algılama özelliklerini incelemişlerdir. Çalışmada metilamonyum kurşun iodide (MAPbI_3) ince filmlerin oda sıcaklığında uçucu organik bileşik buharlarını algılama mekanizmasının geleneksel olarak kullanılan metal-oksit tabanlı sensörlerden farklı olduğu sonucuna varılmıştır.

Zhai ve diğerleri [12], Pd-katkılı Fe_3O_4 nanoparçacıkların direnç değişimlerini ölçmek suretiyle uçucu organik bileşiklerinin algılama performansları üzerine çalışmışlardır. Yaptıkları çalışmada Pd-katkılı Fe_3O_4 nanoparçacıklarının metanol, etanol, propanol, aseton gibi uçucu organik bileşiklere karşı duyarlılığının daha yüksek olduğu sonucuna ulaşmışlardır. Araştırmacılar, 300 °C'de 40 ppm etanol konsantrasyonuna karşı sensörün cevap süresinin 18 saniye, geri dönüş süresinin ise 30 saniye olduğunu rapor etmişlerdir.

Subin David ve diğerleri [13], algılayıcı birim olarak $\text{Ag/Bi}_2\text{O}_3$ 'in direncindeki değişimleri ölçmek suretiyle metanol, etanol, formaldehit, aseton, benzen ve toluen buharlarını algılama özelliklerini incelemişlerdir. $\text{Ag/Bi}_2\text{O}_3$ tabanlı gaz sensörlerinin toluen için hızlı tepki verdiklerini, ölçümlerin tekrarlanabilir olduğunu ve sensörlerin çok iyi kararlılık gösterdiklerini belirtmişlerdir.

Wongwiriyan ve diğerleri [14], tek duvarlı karbon nanotüp ince filmi üzerinde NO_2 adsorpsiyon kinetiğini incelemişlerdir. Ortam koşullarının olası etkisini engellemek amacıyla çalışmayı yüksek vakum altında yapmışlardır. Yapılan analizler sonucunda NO_2 gazının tek duvarlı karbon nanotüplerdeki adsorpsiyonunun Langmuir izotermine uygun olarak gerçekleştiği sonucuna varmışlardır.

Kakı ve çalışma arkadaşları [15], farklı moleküler yapılara sahip fitalosiyanın bileşiklerinin uçucu organik bileşik buharlarının adsorpsiyon kinetiğinin belirlenmesine yönelik çalışmalarında alkollerin ve klorlu hidrokarbonların adsorpsiyon kinetiğinin ikinci derece pseudo denklemiyle alkanların ve aminlerin ise Elovich denklemiyle açıklanabildiği sonucuna varmışlardır. Çalışmada hedef molekül olarak, alkanlardan n-hekzan ve n-oktan, alkollerden metanol ve 2-

propanol, klorlu hidrokarbonlardan diklorometan ve triklorometan, aminlerden ise dietilamin ve trietilamin seçilmiştir.

Haidry ve diğerleri [16], Pt/Cr-TiO₂/Pt yapısındaki sensörler üzerine yaptıkları çalışmalarında sensörlerin NO₂ adsorpsiyon kinetiğini Elovich, birinci derece pseudo, ikinci derece pseudo modelleri ile incelemişler ve 7-170 ppm NO₂'nin 200 °C'deki adsorpsiyon kinetiğini en iyi açıklayan modelin birinci derece pseudo modeli olduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca NO₂'nin düşük konsantrasyonlarında sensörlerin cevap ve geri, dönüş sürelerinin oldukça kısa olduğunu rapor etmişlerdir.

Altın ve diğerleri [17], algılayıcı birim olarak top-tipi bir fitalosiyanınlerin kullanıldığı çalışmalarında ksilen buharının adsorpsiyon kinetiğini incelemişlerdir. İncelemelerinin sonucunda ksilen buharının adsorpsiyon kinetiğinin ortamdaki nem oranına bağlı olarak farklı modellere uygun olarak gerçekleştiğini gözlemlemişlerdir.

Tongpool ve Yoriya [18], 49 ppm NO₂ ile ağırlıkça % 93 kurşun fitalosiyanın içeren ince filmin 30, 100, 170 ve 240 °C'deki reaksiyon kinetiğinin birinci dereceden olduğunu bulmuşlardır. Daha yüksek sıcaklıklarda tepki daha hızlıdır. 2,5 dakika NO₂'ye maruz bırakılan filmlerde adsorpsiyon kinetiğinin Elovich denkleminde uyduğu sonucuna ulaşmışlardır.

Diltemiz ve Ecevit [19], CuO/ZnO kompozit nanofiberlerini kuvarz kristal mikrobals üzerine kaplayarak yaptıkları çalışmalarında formaldehit adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Adsorpsiyon verilerini Langmuir, Freundlich, Langmuir-Freundlich ve Scatchard adsorpsiyon izotermelerini kullanarak modellemişler ve CuO/ZnO kompozit nanofiber yüzeyindeki formaldehit adsorpsiyonunun Freundlich adsorpsiyon izotermine uygun olarak gerçekleştiği sonucuna varmışlardır.

Uçucu organik buharlarının ticari karbon yüzeyindeki adsorpsiyon kinetiği ve termodinamiğinin incelendiği çalışmada adsorpsiyon verileri farklı modellerle test edilmiştir [20]. Çalışmada, adsorpsiyon termodinamiğinin Langmuir modeline adsorpsiyon kinetiğinin ise birinci derece pseudo kinetik modeline uygun olarak gerçekleştiği sonucuna varılmıştır. Adsorpsiyon kinetiği ve termodinamiğinin

sırasıyla birinci derece pseudo kinetik denklemine ve Langmuir modeline uygun olarak gerçekleşmesi adsorpsiyonun fiziksel adsorpsiyon olduğuna yorumlanmıştır.

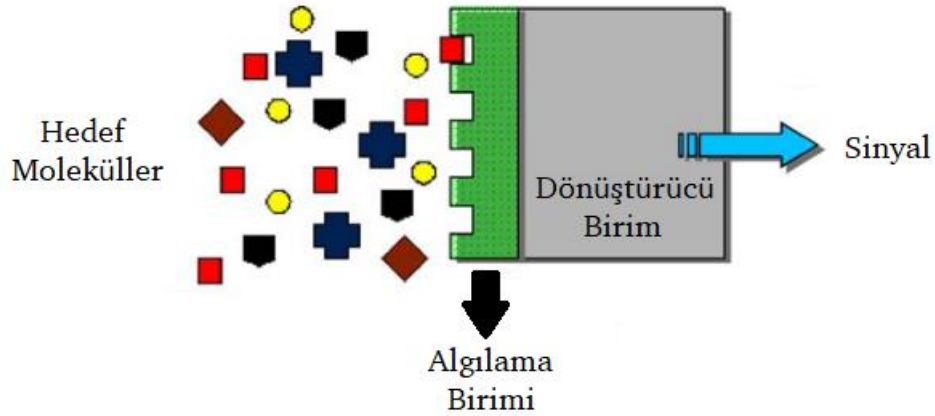
1.2 Tezin Amacı

Bu çalışmada, metanol, etanol, 2-propanol ve *n*-bütanol buharlarının düşük konsantrasyonlarını oda sıcaklığında algılayabilecek kütle duyarlı sensörlerin geliştirilmesi amaçlanmıştır. Çalışmanın bir diğer amacı da hedef moleküldeki karbon atomlarının sayısının farklı molekül yapılarına sahip fitalosiyanın bileşikleri ile karbon nanotüpler yüzeyindeki adsorpsiyon kinetiği ve termodinamiği üzerindeki etkisinin belirlenmesidir.

1.3 Hipotez

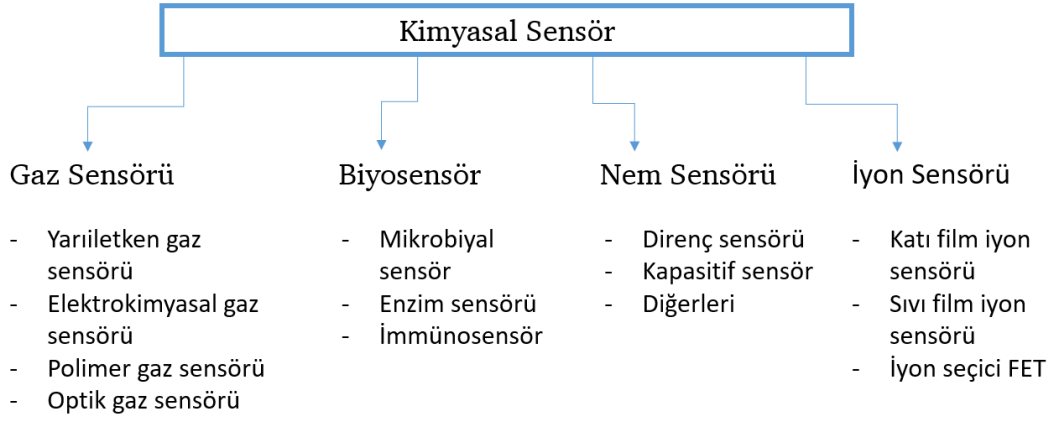
Piezoelektrik özellik gösteren malzemelerin titreşim frekanslarının kütle değişimlerine oldukça duyarlı olduğu bilinmektedir. Yüzeyi uygun bir algılayıcı ile aktif hale getirilmiş piezoelektrik özellik gösteren kristallerin uçucu organik bileşik buharlarının çok düşük konsantrasyonlarının algılanmasına yönelik sensörlerin geliştirilmesinde kullanılması beklenmektedir. Ayrıca, algılayıcı birim yüzeyindeki adsorpsiyon kinetiği ve termodinamiğinin anlaşılması seçici algılayıcı tasarımına ışık tutacaktır.

Kimyasal sensörler basınç, konsantrasyon, pH gibi kimyasal bir girişi elektrik veya optik bir sinyale dönüştüren aygıtlardır ve gıda sanayiinden otomobil sanayiine kadar oldukça geniş bir alanda uygulama bulmaktadırlar. Bir kimyasal sensör; uygun bir algılayıcı birim ve algılayıcı birim yüzeyinde gerçekleşen adsorpsiyon sonucu fiziksel özelliklerindeki değişimleri ölçülebilir bir sinyale dönüştüren “dönüştürücü” birimden oluşur. Sensör üretiminde en az dönüştürücü birim kadar algılama biriminin seçimi de önemlidir. Bu nedenle algılama görevi yapacak malzemelerin üretimi ve algılama özelliklerinin iyileştirilmesine yönelik çalışmalar yoğun şekilde devam etmektedir [21]. Şekil 2.1’de bir kimyasal sensörün şematik gösterimi verilmiştir [22].



Şekil 2. 1 Bir kimyasal sensörün şematik gösterimi

Kimyasal sensörler değişik şekillerde sınıflandırılmakla birlikte en yaygın kullanılan sınıflandırma algılanmak istenen hedef moleküllere göre yapılan sınıflandırmadır [23]. Kimyasal sensörlerin bu şekilde sınıflandırılması Şekil 2.2’de gösterilmiştir.



Şekil 2. 2 Kimyasal sensörlerin sınıflandırılması

Gaz sensörleri çalışma prensiplerine göre optik, elektrokimyasal, kütle, manyetik, ısı sensörler olarak sınıflandırılabilir. İsimlendirmelerden de anlaşılacağı gibi optik tabanlı kimyasal sensörlerin çalışma prensibi, hedef moleküller ile algılayıcı birim arasındaki etkileşme sonucu algılayıcı birimin optik özelliklerindeki değişimlerin ölçülmesi esasına dayanır. Elektrokimyasal sensörler, hedef moleküller ile elektrotlar arasındaki elektrokimyasal etkiyi kullanır. Kütle duyarlı sensörlerin çalışma prensibi sistemin kütleindeki değişimlerin ölçülmesi esasına dayalıdır. Manyetik tabanlı sensörler, etkileşim sonucunda algılayıcı birimin manyetik özelliklerindeki değişimlerin, ısı sensörler ise sıcaklık değişimlerinin ölçülmesi esasına dayanır.

2.1 Hedef Moleküller

Tez kapsamında yapılan çalışmalarda hedef molekül olarak yapısında farklı sayıda karbon atomu bulunan metanol, etanol, 2-propanol ve bütanol olmak üzere dört farklı uçucu organik buharı kullanılmıştır. Bu kısımda tez çalışmaları kapsamında kullanılan hedef moleküller tanıtılacaktır.

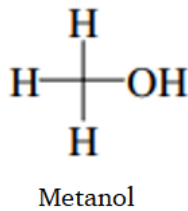
Uçucu organik bileşikler (volatile organic compounds), oda sıcaklığında kolaylıkla buharlaşabilen karbon-tabanlı kimyasalların oluşturduğu büyük bir gruptur. Uçucu organik bileşiklere; alkoller, alkanlar, aldehitler, ketonlar, esterler vb. örnek olarak gösterilebilir [24]. Toksik bileşikler sınıfında yer almaktadırlar. Uçucu organik bileşikler, oda sıcaklığında yüksek buhar basıncına sahip oldukları

için bu maddelerin bulunduğu ortamlar iyi bir şekilde havalandırılmazsa insan sağlığı için tehlikeli durumlar oluşabilir [25]. Söz konusu bileşikler, hava kirliliğine neden olan başlıca kaynaklardan birisidir. Artan şehirleşme ve endüstriyel faaliyetlerden dolayı, iç ve dış ortamlardaki bu bileşiklerin miktarı her geçen gün artmaktadır. Bu bileşikler hem dış hem de iç kaynaklı mekanlardan açığa çıkabilmektedir. Dış kaynaklı kirleticilere kimya endüstrileri, gıda prosesleri, petrol rafinerileri, elektronik bileşen fabrikaları, çözücüler, temizlik ürünleri vb. örnek olarak gösterilebilir. İç kaynaklı kirleticilere ise ev ürünleri, ofis malzemeleri, yazıcılar, yalıtım malzemeleri, ısıtma sistemleri vb. örnek verilebilir [24].

Alkoller, uçucu organik bileşiklere ait bir sınıfta yer almaktadırlar. En yaygın olan türleri; metanol, etanol, 1-propanol, izopropanol ve *n*-bütanoldür. Bu alkol türlerini solumak, temas etmek vb. birçok sağlık problemlerine neden olabilmektedir. Ayrıca bu kimyasallar çalışma ortamında yüksek yanıcılığa sahip oldukları için tehlike oluşturabilirler. Bu nedenle bu kimyasalların ortamdaki miktarlarının hassas bir şekilde belirlenmesi çok önemlidir [25]. Tez kapsamında hedef molekül olarak metanol, etanol, 2-propanol ve *n*-bütanol seçilmiştir.

2.1.1 Metanol

Metanol, mol kütlesi 32,042 g/mol olan CH₃OH molekül formülüne sahip alkol grubuna dahil kimyasal maddedir. Aynı zamanda metil alkol olarak da bilinmektedir. Metanol; su, alkoller, esterler ve diğer organik çözücülerin çoğuyla karışabilir. Renksiz, polar ve nötr bir sıvıdır. Yağda çok az çözünür. Polaritesi nedeniyle özellikle tuz gibi birçok inorganik maddeyi çözebilme özelliğine sahiptir [26]. Metanolün yapı formülü Şekil 2.3'te gösterilmiştir.



Şekil 2. 3 Metanolün yapı formülü [27]

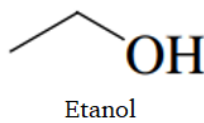
Metanolün erime noktası -97,5 °C, kaynama noktası ise 64,5 °C olup 20 °C’de 0,7914 g/cm³ yoğunluğa ve 1,3288 kırıcılık indisine sahiptir [27]. 10 °C’deki viskozitesi 0,676 mN s/m² ve 25 °C’deki vizkozitesi ise 0,544 mN s/m²’dir. -20 °C’deki dielektrik sabiti 41,8 ve 20 °C’deki dielektrik sabiti ise 33,62’dir. Metanolün gaz halindeki dipol momenti ise 1,69 D’dir [28].

Dünya genelinde üretilen metanolün yaklaşık %70’i formaldehit, metil tert-bütül eter, asetik asit, metil metakrilat ve dimetil tereftalat gibi kimyasalların sentez işlemlerinde kullanılmaktadır.

Metanolün düşük donma noktasına ve su ile karışabilme özelliğine sahip olması nedeniyle metanol saf halde veya su ve glikolle karıştırılarak soğutma sistemlerinde kullanılmaktadır. Etilen glikol, propilen glikol ve gliserol gibi yaygın olarak kullanılan antifrizlere kıyasla düşük sıcaklıkta daha düşük viskoziteye sahip olmaları nedeniyle soğutma sistemlerinde antifriz olarak kullanılabilirler. Ayrıca, doğal gaz boru hatlarını düşük sıcaklıkta gaz hidrat oluşumuna karşı korumak amacıyla çok miktarda metanol kullanılmaktadır. Ayrıca metanolden enerji sektöründe de yararlanılmaktadır. Metanol, gaz temizleme kulelerinde absorpsiyon maddesi olarak da kullanılmaktadır. Karbondioksit ve hidrojen sülfür metanol ile düşük sıcaklıkta uzaklaştırılır. Bu durum saflaştırılmış gazda yer alan eser miktardaki metanolün sonraki prosesleri etkilememesi nedeni ile avantajlıdır [26].

2.1.2 Etanol

Etanol (CH₃CH₂OH) (Şekil 2.4) mol kütlesi 46,7 g/mol olan aynı zamanda etil alkol olarak da bilinen yapısında iki karbon atomu bulunan bir diğer alkol türüdür. Saf haldeki etanol renksiz bir sıvıdır. Su, eter, aseton, benzen ve diğer bazı organik çözücülerle her oranda karışabilme özelliğine sahiptir [29].

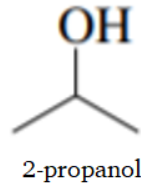


Şekil 2. 4 Etanolün yapı formülü [27]

Etanolün erime noktası -114,14 °C, kaynama noktası ise 78,24 °C olup 20 °C’de 0,7893 g/cm³ yoğunluğa ve 1,3611 kırıcılık indisine sahiptir [27]. 19 °C’deki viskozitesi 1,209 mN s/m², 30 °C’deki viskozitesi ise 0,991 mN s/m²’dir. Oda sıcaklığındaki dielektrik sabiti 25 iken 55 °C’deki dielektrik sabiti 20,21’dir. Etanolün gaz halindeki dipol momenti ise 1,69 D’dir [28]. Etanol sudan sonra gelen en önemli çözücüdür ve alkollü içecekler başta olmak üzere kozmetik ürünleri, deterjanlar ve dezenfektanlar, ilaç üretimi prosesleri gibi birçok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır. Asetaldehit, dietil eter, etilen, etil asetat vb. çeşitli kimyasalların üretiminde de etanol kullanılmaktadır [29].

2.1.3 Propanol

Propanol moleküler yapısında üç karbon atomu bulunan (C₃H₇OH) mol kütlesi 60,095 g/mol olan 1-propanol ve 2-propanol olmak üzere iki izomere sahip aynı zamanda izopropil alkol olarak da bilinen bir diğer alkol grubudur. Moleküler yapısı Şekil 2.5’te gösterilmiştir. Propanoller, suyla tamamen karışabilir ve eterler, esterler, ketonlar ve diğer alkoller gibi çeşitli yaygın organik çözücülerde kolaylıkla çözünürler [30].

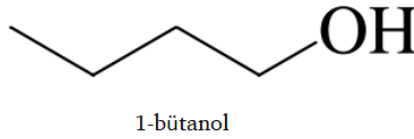


Şekil 2. 5 2-propanolün yapı formülü [27]

2-propanolün erime noktası -87,91 °C, kaynama noktası ise 82,21 °C’dir. 25 °C’de 0,7809 g/cm³ yoğunluğa 20 °C’de 1,3776 kırıcılık indisine sahiptir [27]. 2-propanol’ün 15 °C’deki viskozitesi 2,859 mN s/m² 30 °C’deki viskozitesi ise 1,765 mN s/m²’dir. Oda sıcaklığındaki dielektrik sabiti 18,3 ve 40 °C’deki dielektrik sabiti ise 16,24’tür. 2-propanol’ün gaz halindeki dipol momenti ise 1,69 D’dir [28]. Başlıca kullanım alanları mürekkepler, yüzey aktif maddelerde çözücü, pestisit taşıyıcı üretimi, selüloz karboksimetil eter reaksiyon çözücüsü örnek olarak verilebilir [30].

2.1.4 Bütanol

Bütanol (Şekil 2.6) mol kütlesi 74,121 g/mol olan, C_4H_9OH molekül formülüne ve 1-bütanol, 2-bütanol, 2-metil-1-propanol, 2-metil-2-propanol olmak üzere dört tane yapısal izomere sahip bir alkol grubudur. 2-metil-2-propanol dışındaki diğer bütün bütanol çeşitleri renksiz sıvılardır. Tüm bütanoller çoğu organik çözücüyle tamamen karışabilirken sadece 2-metil-2-propanol su ile tamamen karışabilme özelliğine sahiptir [27], [31].



Şekil 2. 6 1-bütanolün yapı formülü [27]

1-bütanolün erime noktası $-88,60\text{ }^{\circ}\text{C}$, kaynama noktası ise $117,6\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'dir. 1-bütanol, $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de $0,8095\text{ g/cm}^3$ yoğunluğa ve $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de 1,3988 kırıcılık indisine sahiptir [27]. 1-bütanolün $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'deki viskozitesi $2,948\text{ mN s/m}^2$ ve $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'deki viskozitesi ise $1,782\text{ mN s/m}^2$ 'dir. $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'deki dielektrik sabiti ise 17,8'dir. 1-bütanol'ün gaz halindeki dipol momentı ise 1,66 D'dir [28].

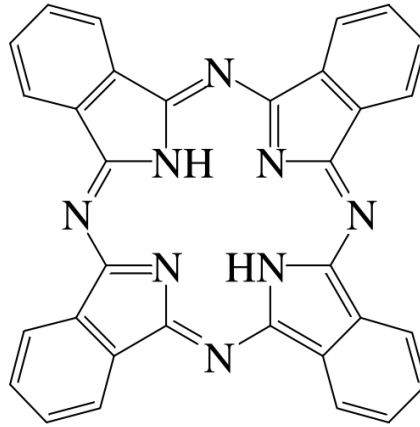
1-bütanolün tekstil ve plastik sektörlerinde çeşitli uygulama alanları bulunmaktadır [31].

2.2 Algılama Birimi

Bir gaz sensörünün çalışma prensibi sensörde algılayıcı birim olarak kullanılan birimin hedef molekülün türü, konsantrasyonu, pH'sı vb. bağlı olarak etkileşmesi sonucunda fiziksel özelliklerindeki değişimlerin ölçülmesi esasına dayanır [32]. Gaz sensörleri; yanıcı gazların tespiti, çevre koruma, tıbbi teşhis, güvenlik gibi çeşitli alanlarda kullanılmaktadır. Sensörlerin tüm bu uygulamalarında en kritik görev algılama birimine düşmektedir. Bu nedenle yeni algılama malzemelerinin üretimi ve algılama özelliklerinin iyileştirilmesine yönelik çalışmalar yoğun olarak devam etmektedir [21]. Bu tez kapsamında algılama malzemesi olarak fitalosiyanimler ve tek duvarlı karbon nanotüpler kullanılmıştır.

2.2.1 Fitalosiyeninler

Fitalosiyeninler, doğada bulunmayan sentezlenerek elde edilen 18 π elektronlu makro halkalı bileşiklerdir. Bu bileşikler; sıvı kristal, optik malzeme, yarıiletken, katalizör, pigment, elektrokromik gibi birçok uygulama için araştırılmaktadır [33]. Fitalosiyeninler, 20. yüzyılın başlarında keşfedilen organik moleküler malzemelerdir. Organik elektronığın çeşitli alanlarındaki araştırmalarda kullanılmaktadırlar. Metal içermeyen fitalosiyenin, düzlemsel bir moleküldür. Merkezi bir boşluk ve çevresinde kimyasal aktif bölgelerin olduğu bir yapıya sahiptirler. Bu aktif bölgeler kullanılarak istenilen çalışma alanlarına uygun olacak şekilde fitalosiyeninlerin moleküler yapıları değiştirilebilir. 70'den fazla metal atomu ile merkezdeki iki hidrojen atomunun yeri değiştirilebilir. Molekülün hem çevresine hem de eksenel konumlarına çeşitli atomlar eklenebilir. Bu nedenle, birçok farklı metalofitalosiyeninler sentezlenebilmektedir [34]. Fitalosiyenin molekülünün yapısı Şekil 2.7'de gösterilmiştir.



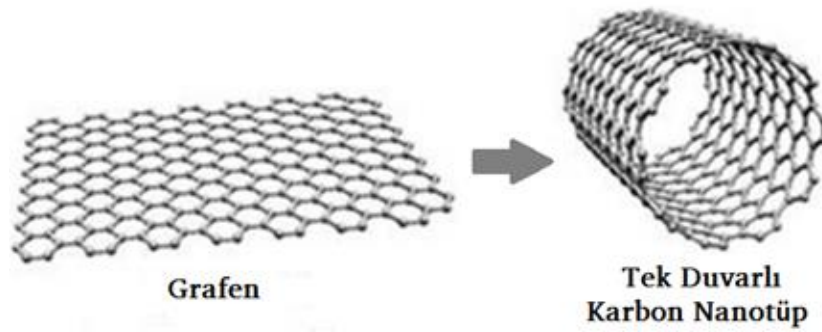
Şekil 2. 7 Fitalosiyenin molekül yapısı [27]

Fitalosiyeninlerin moleküler yapılarında yapılacak bir değişiklik farklı elektriksel ve optik özelliklere sahip malzemeler elde edilebilmektedir. Metalli fitalosiyeninlerin elektronik özellikleri çok tartışılan bir konudur. Bu malzemeler bir organik yarıiletken gibi davranırlar. Elektronik aygıtlarda, özellikle kimyasal sensörlerdeki davranışını anlamak amacıyla çalışmalar yapılmaktadır. Yarıiletken doğası, makro halkadaki delokalize π elektronlarının varlığı, aromatik karaktere sahip olmaları ve görünür bölgede optik absorpsiyon bandına sahip olmaları, fitalosiyeninleri uygun algılama malzemeleri haline getirmektedir [34]. Özellikle

uçucu organik bileşiklerin algılanması için uygun olan yapılardır [35]. Bu uçucu organik bileşiklere toluen, benzen, etanol, aseton gibi kimyasallar örnek olarak gösterilebilir [34]. Ayrıca klor gibi halojenleri vb. algılamak için de kullanılabilirler [22]. Fitalosiyaninler; direnç, optik ve akustik sensörlerde de kullanılmaktadır [34].

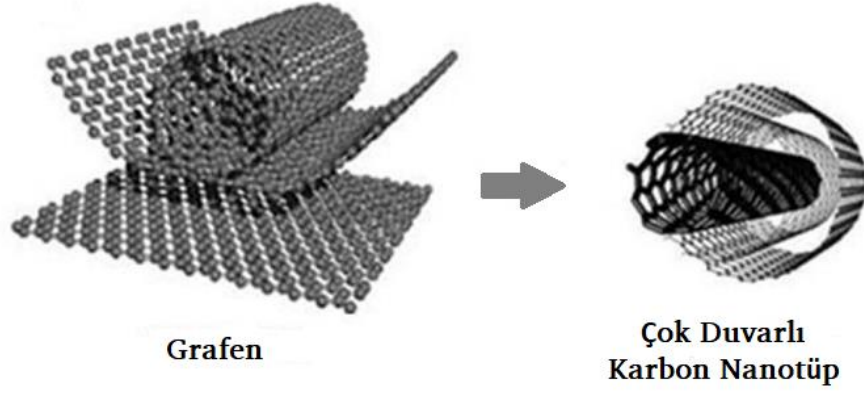
2.2.2 Karbon Nanotüp

Karbon nanotüpler yapısal, elektronik, optik, termal ve mekanik özellikler açısından önemli nano malzemelerdir. Gaz adsorpsiyonu, hidrojen depolama, mikroelektronik gibi çeşitli uygulamalarda büyük potansiyele sahip olan yapılardır. Karbon nanotüpler, karbon atomlarının tüp şeklinde bir araya gelmesiyle oluşan nano yapılardır. İki çeşit karbon nanotüp bulunmaktadır; tek duvarlı ve çok duvarlı. Tek duvarlı karbon nanotüpler (single-wall carbon nanotubes (SWCNs)), daha basit yapıya sahiptirler. Tek bir grafen düzleminin ince bir tüp şeklinde yapı oluşturması, tek duvarlı karbon nanotüpler olarak adlandırılır. Çok duvarlı karbon nanotüpler ise i içe geçmiş eř merkezli çeşitli tek duvarlı karbon nanotüplerin bir araya gelmesiyle oluşan yapılardır [36], [37]. şekil 2.8’de tek duvarlı ve çok duvarlı karbon nanotüplerin farkı görsel olarak gösterilmiştir.



(a)

şekil 2. 8 (a) Tek bir grafen düzleminin oluşan tek duvarlı karbon nanotüp, (b) birçok farklı grafen düzleminin eř merkezli olarak i içe geçmesiyle oluşan çok duvarlı karbon nanotüp [37]



(b)

Şekil 2. 8 (a) Tek bir grafen düzleminin oluştuğu tek duvarlı karbon nanotüp, (b) birçok farklı grafen düzleminin eş merkezli olarak iç içe geçmesiyle oluşan çok duvarlı karbon nanotüp [37] (devamı)

Atomik yapıları ve yüksek yüzey alanları nedeniyle karbon nanotüpler nano ölçekte algılama malzemeleri için uygun adaylardır. Özellikle yarıiletken karbon nanotüplerin elektronik yapısı, kimyasal ortamlarda oldukça hassastır. Elektron verici veya elektron alıcı gaz moleküllerinin ortamdaki varlığı karbon nanotüplerden elektronları uzaklaştırabilir veya karbon nanotüplere elektron transfer edebilir. Böylece elektriksel iletkenlik değişebilmektedir. Adsorplanmış moleküller ile karbon nanotüp arasındaki yük değişimi moleküler algılama amacıyla kullanılabilir. Penza vd. tek duvarlı karbon nanotüplerin çok duvarlı karbon nanotüplere kıyasla gaz duyarlılığı açısından daha iyi özellik gösterdiğini ifade etmişlerdir [36].

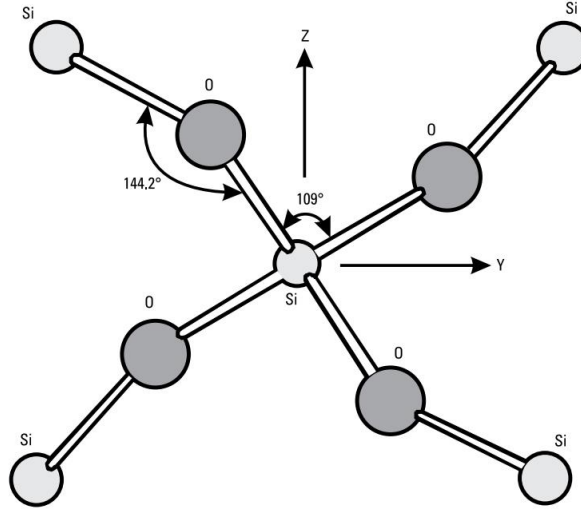
2.3 Dönüştürücü

Gaz sensörlerinde dönüştürücü, algılayıcı birimin fiziksel özelliklerindeki değişimlerin ölçülebilir bir sinyale dönüştürüldüğü birimdir [22].

Kuvartz Kristal Mikrobals (Quartz Crystal Microbalance-QCM), gaz sensörlerinde dönüştürücü olarak yaygın bir kullanıma sahiptir [34]. Bir QCM dönüştürücü, her iki yüzeyinde simetrik olarak oluşturulmuş elektrotlar bulunan bir kuvartz malzemedir [38].

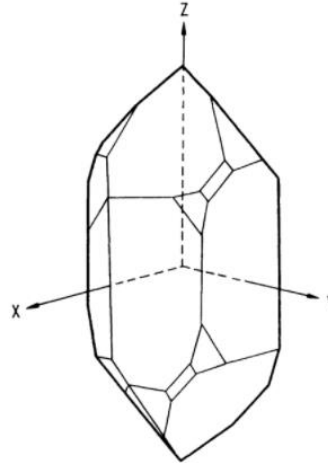
2.3.1 Kuvartz

Kuvartz, silisyum ve oksijen elementlerinden oluşan SiO_2 molekül formülüne sahip yapıdır. Kuvartzın atomik örgüsü Şekil 2.9’da gösterilmektedir. Kuvartzın atomik örgüsüne bir bütün olarak bakıldığında simetri merkezinin olmadığı görülür. Simetri merkezinin olmaması, QCM’lerde yararlanılan piezoelektrik etkiyi elde edebilmek için gerekli bir durumdur [39].



Şekil 2. 9 Kuvartzın atomik örgüsü [39]

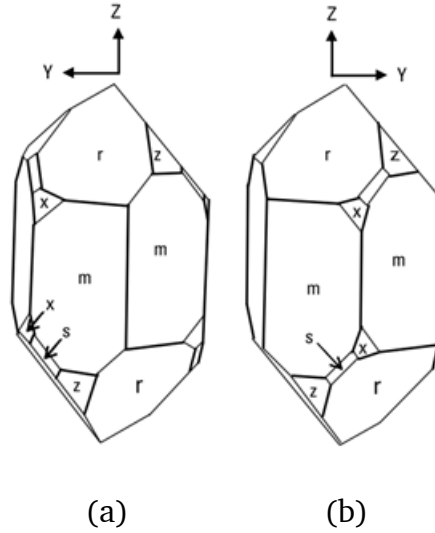
Bir kuvartz kristalinde eksenlerin yönelimleri Şekil 2.10’da verilmiştir [40].



Şekil 2. 10 Bir kuvartz kristalinde eksenlerin yönelimi [40]

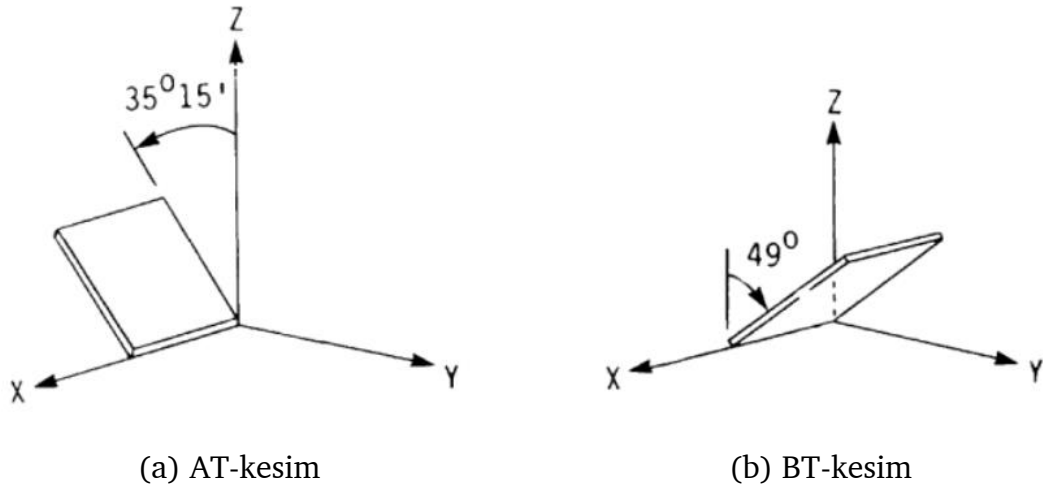
Kuvartzlar enantiyomorf özellik gösterirler. Yani hem sol elli kuvartz hem de sağ elli kuvartz bulunmaktadır. Optik dönmedeki farklılık (ayna görüntüsü), sol elli ve sağ elli kuvartz ayırımına neden olmaktadır. Fakat hem sol elli hem de sağ elli

kuvartzların fiziksel özellikleri aynıdır. Kuvartz kristal rezonatörler üretilirken genellikle sağ elli kuvartzlardan yararlanılır. Sol elli ve sağ elli kuvartzlar Şekil 2.11’de gösterilmektedir. Şekil 2.11’deki x- ve s- yüzleri, sol elli ve sağ elli kuvartzların ayna görüntüsüne göre birbirinden ayrılmasını sağlar.

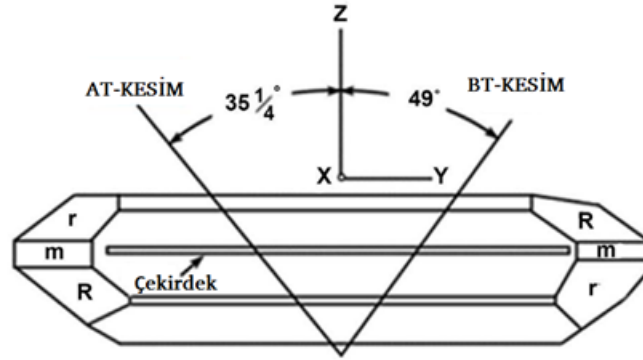


Şekil 2. 11 (a) Sol elli kuvartz, (b) sağ elli kuvartz [39]

Kuvartz kristallerin dielektrik sabiti, elektriksel iletkenliği, kırıcılık indisi, sertliği, termal genişleme katsayısı ve piezoelektrik sabiti özellikleri yöne bağlıdır. Bu nedenle kuvartzlar anizotropiktirler. Kristalin özelliklerinin yöne bağlı olması nedeniyle kristal kesimlerinin belirli açılarda yapılması gereklidir. Farklı açılarda kesim, farklı elektriksel özelliklere vb. neden olmaktadır [39]. Farklı açılarda kesimlere dönmüş Y-kesimli gruba ait olan AT-kesim ve BT-kesim kuvartzlar örnek olarak gösterilebilir [38]. AT-kesim ve BT-kesim biçimine ait dönme açıları, Şekil 2.12’de kristalin eksenleri üzerinde gösterilmektedir. Şekil 2.13’te ise AT-kesim ve BT-kesimleri kristal üzerinde belirtilmektedir.



Şekil 2. 12 Kristalin eksenleri üzerinde AT ve BT kesimlerinin gösterimi [40]



Şekil 2. 13 Kristal üzerinde AT ve BT kesimlerinin gösterimi [41]

Kristalde, AT ve BT kesimlerinden daha farklı kesimler de yapılabilir. Örneğin X-kesimli bir kristalde, kristalin ana yüzünün normali kristalin X eksenine paraleldir. Benzer şekilde Y-kesimli ve Z-kesimli kristallerin yüzleri de sırasıyla Y ve Z eksenlerine diktir. Bu kesim türlerinde kristal eksenine göre döndürme yapılmaz. Bu nedenle bu durumdaki kristaller, orijinal kristal ile aynı elastik, dielektrik ve piezoelektrik sabitlerine sahip olurlar [42].

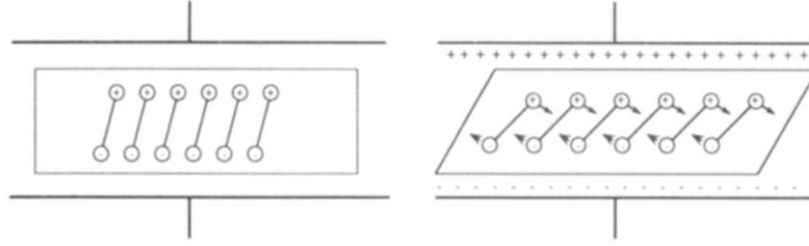
2.3.2 Piezoelektrik Etki

QCM'ler piezoelektrik özellik gösteren yapılardır [38]. Piezoelektrik kelimesindeki “piezo” ön eki, Yunanca “piezein” (İngilizcesi “to pressure”) kelimesinden gelmektedir. Yani “piezo” ön ekinin anlamı “sıkıştırmak” olarak ifade edilebilir [39]. Piezoelektriklik; simetri merkezi olmayan kristallerde, mekanik ve

elektiriksel durum arasındaki lineer elektromekanik etkileşim olarak ifade edilebilir [43].

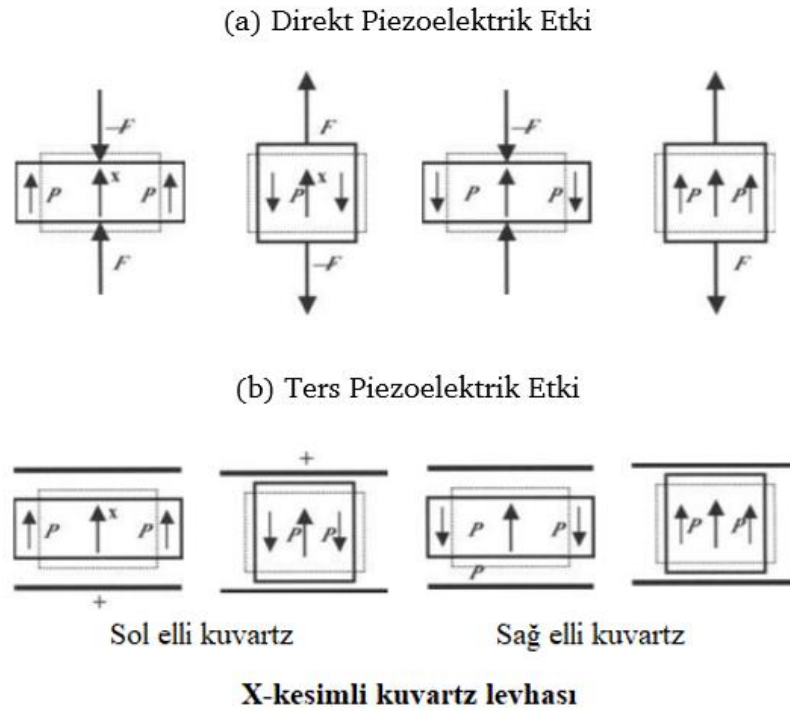
Piezoelektrik özellik sadece merkezi simetrik olmayan uzay gruplarında kristalleşen yani asentrik kristalleşen malzemelerde bulunur. Asentrik malzemenin tek bir kristali, kristal örgüsündeki atomların yönelimi ile bağlantılı dipoller nedeniyle bir kutup eksenine sahip olacaktır. Basınç altındaki kuvartz kristalinde üretilen yükler, asentrik kristal bir malzemedeki atomların yer değiştirmesinden kaynaklanan dipollerin kayması nedeniyle oluşur. Uygun bir yöne basınç uygulanırsa sonuçta oluşan atomik yer değiştirme net dipol momentine karşılık gelen bir değişiklik ile sonuçlanacaktır. Bu durum, dipollerin ve kristal yüzlerinin göreceli yönelimine bağlı olarak kristalin yüzlerindeki elektrik yükünde net bir değişiklik üretecektir [44]. Piezoelektrik malzemenin mekanik deformasyonu, malzemenin elektrik polarizasyonunda orantılı bir değişiklik meydana getirdiğindeki bu durum “direkt piezoelektrik etki” olarak adlandırılır. Yani piezoelektrik malzeme mekanik olarak yüklendiğinde, malzemenin belirli zıt yüzlerinde elektrik yükü açığa çıkar.

Piezoelektrik malzemeye dışarıdan bir elektrik alan uygulandığında malzemedeki “ters piezoelektrik etki” olarak adlandırılan mekanik gerilme gözlemlenir. Yani piezoelektrik malzemeye elektiriksel gerilim uygulandığı zaman malzeme deforme olur [43]. Şekil 2.14’te AT-kesim kuvartz kristaline uygulanan potansiyel fark ile doğru orantılı oluşan mekanik gerilim gösterilmektedir. Zıt yönde potansiyel fark uygulanmasıyla da zıt yönde fakat aynı büyüklükte mekanik gerilim elde edilir. Eğer kristale alternatif gerilim uygulanırsa bu durum kristalin yüzeyine paralel genlikli titreşim hareketine neden olur. Bu nedenle sonuçta ortaya çıkan mekanik gerilimler; kristale, uygulanan elektrik alanın yönüne ve kristalin kristal eksenlerine göre uygun açılarda kesilmesine bağlıdır [44].



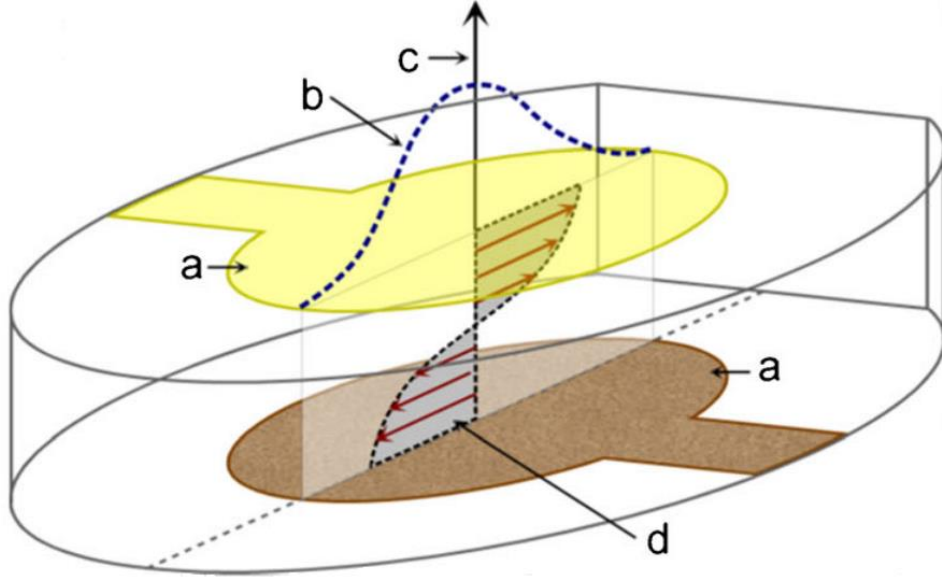
Şekil 2. 14 Ters piezoelektrik etkide meydana gelen kayma hareketinin AT-kesim bir kuvartz kristalinde gösterimi [44]

Direkt ve ters piezoelektrik etki kavramları, Şekil 2.15'teki gibi kristalografik x eksenine (X-kuvartz levhasına) dik olarak kesilmiş bir kuvartz levha ile gösterilebilir. Etki eden kuvvet F , kuvartz levhayı deforme eder ve piezoelektrik etki yoluyla P elektrik polarizasyonunu üretir. Ters piezoelektrik etkide ise elektrotlar arasındaki E dış elektrik alanı, kuvartz levhayı deforme eden mekanik strese neden olur [43].



Şekil 2. 15 Bir X-kesimli kuvartz plakasında piezoelektrik etkinin şematik gösterimi (a) direkt piezoelektrik etki (b) ters piezoelektrik etki [43]

Kristale kayma hareketi yaptırılıp bırakıldığında, kristalde enine titreşim meydana gelir. Şekil 2.16'da kuvartz kristal rezonatöründe meydana gelen enine titreşim gösterilmektedir [45].



Şekil 2. 16 Kuvartz kristal rezonatöründe meydana gelen enine titreşim. a elektrotlar, b osilasyon genliği, c dalga yayılım yönü, d osilasyon yönü [45]

Kuvartz titreşim hareketinin sonucu, kristalin kalınlığı boyunca yayılan yüzeylerde kristale geri yansıyan enine bir akustik dalga oluşturur. Akustik dalganın dalgaboyu, kristalin kalınlığının iki katı olduğunda duran dalga koşulu elde edilir [44]. Kristalde ortaya çıkan dalgaların ortasında bir düğüm, kristalin her iki yüzeyinde ise serbest hareket edebilen maksimum kayma gerilimleri vardır. Kristaldeki titreşim çift harmoniklerde meydana gelmez. Eğer çift harmonikler olmuş olsaydı kristalin her iki yüzünde de maksimum kayma gerilimleri değil de düğüm noktaları oluşurdu. Bu nedenle QCM’de çift harmonikler yasaktır ve tek harmonikler gözlemlenir.

QCM, akustik dalganın kristal yüzeyine dik olacak şekilde yayıldığı kayma modunda (shear mode) çalışan bir yapıdır. Bu durumun oluşabilmesi için kuvartz kristali, kristal eksenlerine göre belirli yönelimlerde kesilmelidir [38]. Kuvartz kristallerinde en çok kullanılan kesim türü AT kesimdir. Kristalin belirli yönelimlerde kesilmiş olmasının bir diğer nedeni de çalışılan sıcaklıkta rezonans frekansı üzerindeki sıcaklık etkisini minimum tutmaktır. AT kesim bir kuvartz kristali 25 °C’de termal kararlılığa sahiptir [45].

QCM’ler kütle değişimlerine oldukça duyarlı aygıtlardır. QCM’in algılama prensibi kütledeki değişimleri frekanstaki kaymaya dönüştürmesidir. QCM’in

kaplanmadan önceki rezonans frekansı ile kaplandıktan sonraki frekansı arasındaki fark kullanılarak QCM yüzeyine kaplanan maddenin kütlesi hesaplanabilir. Benzer mantıkla yüzeyi kaplanan QCM'in frekansı ile yüzeyi kaplı QCM'e analit gönderilmesinden sonraki frekans değerlerinin farkı kullanılarak Sauerbrey denklemi ile kaplı QCM yüzeyine adsorbe olan analitin kütlesi hesaplanabilir. Sauerbrey denklemi

$$\Delta f = -2,26 \times 10^{-6} \frac{f_0^2}{A} \Delta m \quad (2.1)$$

(2.1) denklemi ile ifade edilir. Bu denklemde Δf frekanstaki değişimi, Δm kütledeki değişimi, A elektrodun yüzey alanını ve f_0 ise rezonans frekansını göstermektedir [46].

2.4 Sensörlerin Karakteristik Özellikleri

Sensörlerin sahip olması gereken bazı özellikler vardır. Bunlar;

- Seçicilik
- Doğru ölçüm
- Duyarlık
- Kararlılık
- Cevap süresi
- Geri dönüş süresi
- Ömür

olarak ifade edilebilir [47].

2.4.1 Seçicilik

Seçicilik, sensörün gaz karışımındaki hedef gazı belirleme yeteneğidir. Yani sensör hedef gaza özgü cevap vermelidir. Yüksek seçicilik, sensörün hedef gazın varlığı ve konsantrasyonu hakkında doğru sonuç verdiği anlamına gelmektedir. Artan seçicilik hedef gazın daha güçlü bir şekilde sensör tarafından tanınması olarak ifade edilebilir [48].

2.4.2 Doğru Ölçüm

Doğruluk, incelenen örneğin gerçek içeriğiyle uyuşmasını ifade eder. Ölçüm sonucu yöntemden, zamandan, ölçümü alan kişilerden ve ölçümün alındığı laboratuvarlardan bağımsız olmalıdır [47].

2.4.3 Duyarlık

Bileşenlerin algılanma özellikleri sensörün duyarlık değerlerine bakılarak kıyaslanabilir. Duyarlık, S , sensör kalibrasyon eğrisinin eğimi olarak tanımlanır,

$$S = \frac{\Delta f}{\Delta C} \quad (2.2)$$

(2.2)'de Δf analit yüklenmesi nedeniyle sensörün frekansındaki kaymayı, ΔC ise analitlerin konsantrasyonunu göstermektedir [49].

Duyarlık sıcaklık, basınç, nem gibi faktörlerden etkilenebilmektedir. Bu nedenle ölçüm sırasında tüm bu parametrelerin sabit tutulduğuna emin olunması gereklidir [47].

2.4.4 Kararlılık

Kararlılık, bir sensörün uzun süre boyunca devamlı çalıştırıldığında özelliklerini koruma yeteneğidir [50].

2.4.5 Cevap Süresi ve Geri Dönüş Süresi

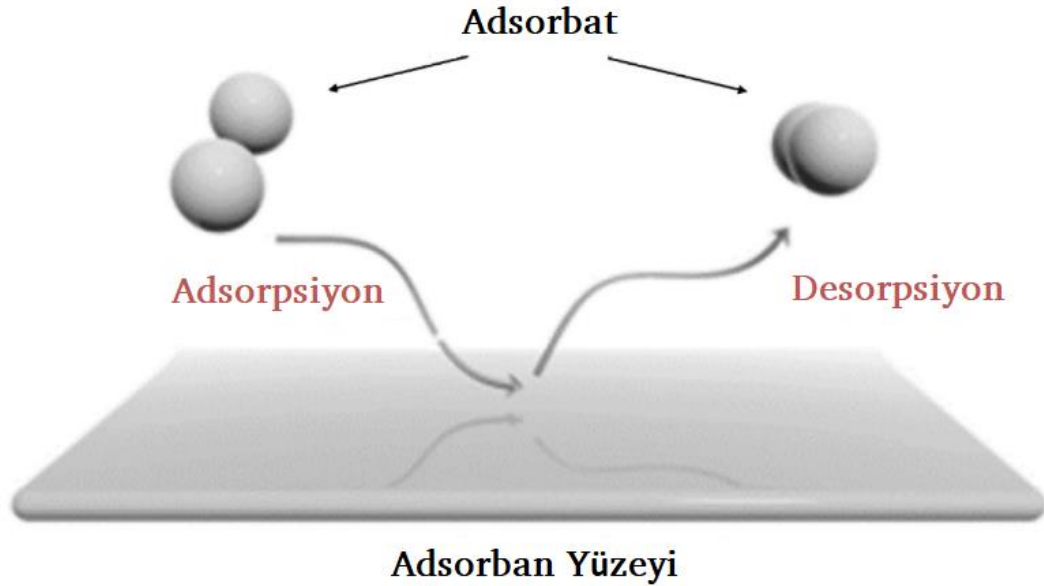
Bir sensörün hedef gaza maruz bırakıldığında toplam tepkisinin %90'ına ulaşması için geçen süreye “sensörün cevap süresi” denir. Hedef gazın sisteme gönderilmesi kesildikten sonra sensörün orijinal temel sinyalinin %90'ına ulaşması için geçen süreye “sensörün geri dönüş süresi” denir [51]. İyi bir sensörde cevap süresinin ve geri dönüş süresinin düşük olması hedeflenmektedir [52].

2.4.6 Ömür

Sensörün ömrü, sensörün doğru cevap verebildiği zaman aralığı olarak tanımlanır. Sensörün ömrü dolduğunda yani artık doğru cevap veremez hale geldiğinde sensör değiştirilmeli veya yenilenmelidir [53].

2.5 Hedef Molekül-Algılama Birimi Etkileşimi: Adsorpsiyon

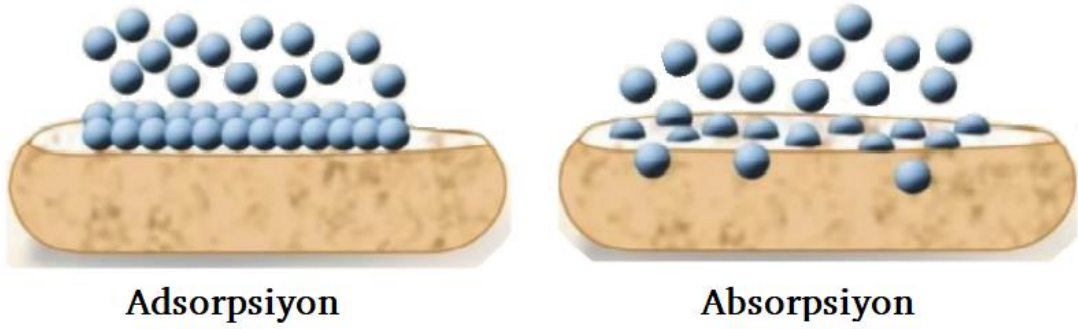
Katının yüzeyi üzerinde atom, iyon ya da moleküllerin tutunması olayı adsorpsiyon olarak adlandırılır. Katının yüzeyine tutunan atom, iyon ya da moleküllerin yüzeyden ayrılması olayı ise desorpsiyon olarak adlandırılır [54]. Gaz moleküllerinin katı yüzey üzerine adsorpsiyonu olayında adsorplanan gaz adsorbat olarak adlandırılır. Yüzeyinde adsorpsiyon olayının gerçekleştiği katı ise adsorban olarak adlandırılır [55]. Adsorpsiyon, desorpsiyon, adsorbat ve adsorban kavramlarının görselleştirilmiş hali Şekil 2.17’de gösterilmektedir.



Şekil 2. 17 Adsorpsiyon, desorpsiyon, adsorbat ve adsorban kavramlarının görselleştirilmiş hali [56]

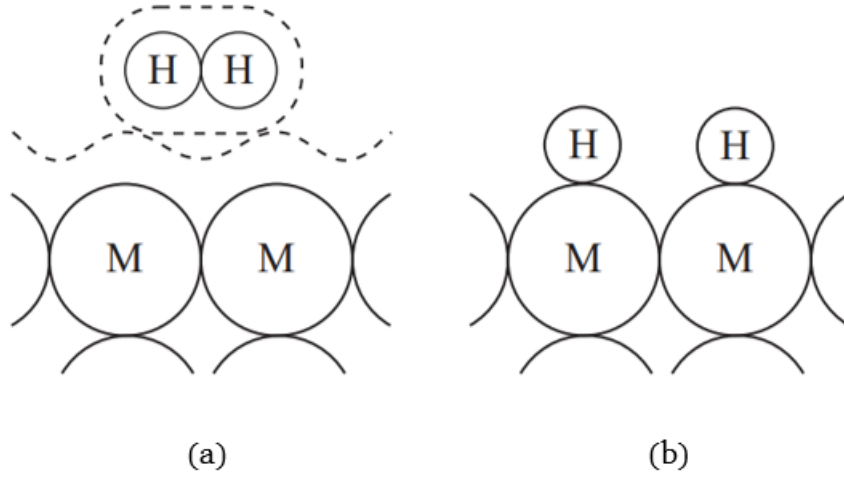
Sorpsiyon terimi genellikle adsorpsiyon veya absorpsiyon olaylarını ifade etmede kullanılır. Fakat adsorpsiyon ve absorpsiyon kavramları birbirlerinden oldukça

farklı anlamlara sahiptir. Adsorpsiyon sadece adsorban yüzeyi üzerinde gerçekleşen bir olaydır. Absorpsiyon ise maddenin başka bir maddenin içerisine girmesiyle gerçekleşen bir olaydır [56]. Şekil 2.18’de adsorpsiyon ve absorpsiyon olaylarının farkı ifade edilmiştir.



Şekil 2. 18 Adsorpsiyon ve absorpsiyon olaylarının farkı [56]

Katılar üzerine adsorpsiyon, fiziksel adsorpsiyon ve kimyasal adsorpsiyon olarak sınıflandırılır. Fiziksel adsorpsiyonda gaz molekülleri katının yüzeyine görece daha zayıf van der Waals kuvvetleriyle tutunur. Kimyasal adsorpsiyonda ise katının yüzeyinde kimyasal reaksiyon gerçekleşir ve gaz, katının yüzeyine görece daha kuvvetli olan kimyasal bağlarla tutunur. Örnek olarak hidrojen molekülünün metal bir yüzeye fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonu Şekil 2.19’da gösterilmiştir. Şekil 2.19 (a)’da hidrojen molekülünün metal bir yüzeye fiziksel adsorpsiyonu belirtilmektedir. Kesikli çizgiler atomların van der Waals yarıçaplarını göstermektedir. Şekil 2.19 (b)’de ise hidrojen molekülündeki atomların ayrışarak metal bir yüzeye kimyasal adsorpsiyonu gösterilmiştir [55]. Kimyasal adsorpsiyon tek tabakalı bir şekilde gerçekleşirken fiziksel adsorpsiyon ise tek tabakalı veya çok tabakalı bir şekilde gerçekleşebilir [54].



Şekil 2. 19 (a) Hidrojen molekülünün metal bir yüzeye fiziksel adsorpsiyonu (b) hidrojen molekülündeki atomların ayrışarak metal bir yüzeye kimyasal adsorpsiyonu [55]

2.6 Adsorpsiyon Kinetiği ve Adsorpsiyon Termodinamiği

Adsorpsiyon kinetiği, sabit bir basınç veya konsantrasyonda adsorpsiyon hızının incelenmesini sağlar. Gözeneklere gaz adsorpsiyonu ilk başta hızlıca artarken zamanla adsorpsiyon yavaşlar ve en sonunda sabit değere ulaşır [57]. Adsorpsiyon termodinamiğinin en önemli uygulaması, gaz halindeki bir karışım ile katı bir adsorban arasındaki faz dengesinin hesaplanmasıdır. Adsorpsiyon termodinamiğindeki hesaplamaların temeli ise nanogözeneklerde adsorbe edilen gaz miktarını veren adsorpsiyon izotermeleridir. Termodinamik sadece denge adsorpsiyon izotermeleri için geçerlidir [58]. Termodinamik, tepkimelerin yönünün ve denge konumunun belirlenmesini sağlar.

Adsorpsiyon kinetiği adsorpsiyon sürecinin hızı ile ilgili bilgi verirken, adsorpsiyon termodinamiği ise adsorpsiyon sürecinin nereye gittiğinin anlaşılmasını sağlar [59]. Bu tez kapsamında, adsorpsiyon kinetiği birinci derece pseudo denklemi, Ritchie ve Elovich denklemleri kullanılarak incelenmiştir. Adsorpsiyon termodinamiği ise Langmuir, Freundlich, Temkin ve Jovanovich izotermeleri kullanılarak incelenmiştir.

2.6.1 Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiği, adsorpsiyon hızının incelenmesidir. Böylece adsorpsiyon etkinliği değerlendirilebilmektedir. Gaz moleküllerinin katı bir yüzeye adsorbe olmasını inceleyen çeşitli kinetik modeller bulunmaktadır [10]. Bu çalışmada, bu modellerden birinci derece pseudo denklemi, Ritchie ve Elovich denklemleri kullanılarak adsorpsiyon kinetiği incelenmesi yapıldı.

2.6.1.1 Birinci Derece Pseudo Denklemi

Birinci derece pseudo denkleminde adsorpsiyon sitelerinin dolma hızı, işgal edilmemiş sitelerin sayısı ile direkt orantılıdır. Modelin kinetik hız denklemi,

$$\frac{dq_t}{dt} = k_{ads} (q_e - q_t) \quad (2.3)$$

ifadesi ile verilir [10]. Bu ifade yeniden düzenlenirse

$$\frac{dq_t}{q_e - q_t} = k_{ads} dt \quad (2.4)$$

ifadesi elde edilir. Denklem (2.4), $q_t = 0$ 'dan $q_t = q_t$ 'ye ve $t = 0$ 'dan $t = t$ 'ye integre edilip lineer hale getirildiğinde,

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_{ads}}{2,303} t \quad (2.5)$$

elde edilir. Burada q_e dengedeki adsorplanmış madde miktarını, q_t herhangi bir t anındaki adsorplanmış madde miktarını, k_{ads} ise birinci derece hız sabitini göstermektedir [10].

2.6.1.2 Ritchie denklemi

Ritchie denkleminde [60], adsorpsiyon hızının yalnızca t zamanında boş olan sitelerin kesrine bağlı olduğu varsayılmaktadır. θ adsorbe edilmiş gaz tarafından işgal edilen yüzey sitelerinin kesri, n adsorbe edilen gazın her molekülü tarafından işgal edilen yüzey sitelerinin sayısı, α hız sabiti olmak üzere Ritchie denklemi,

$$\frac{d\theta}{dt} = \alpha (1 - \theta)^n \quad (2.6)$$

(2.6) ile ifade edilir. Değişkenler bir tarafa ayrıldığında,

$$\frac{d\theta}{(1 - \theta)^n} = \alpha dt \quad (2.7)$$

(2.7) elde edilir. $t = 0$ anında hiçbir alanın dolmadığı varsayılarak $\theta = 0$ 'dan $\theta = \theta$ 'ya integral alındığında

$$(1 - \theta)^{-n+1} = 1 + (n - 1) \alpha t \quad (2.8)$$

(2.8) denklemi elde edilir. $\theta = \frac{q_t}{q_e}$ yazılarak,

$$\left(\frac{q_e}{q_e - q_t} \right)^{n-1} = 1 + (n - 1) \alpha t \quad (2.9)$$

(2.9) bulunur. İkinci mertebe varsayımı yapıldığında yani $n = 2$ alınırsa,

$$\frac{q_e}{q_e - q_t} = 1 + \alpha t \quad (2.10)$$

(2.10) elde edilir. Bu denklem düzenlendiğinde,

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{\alpha q_e t} + \frac{1}{q_e} \quad (2.11)$$

sonucuna ulaşılır.

2.6.1.3 Elovich modeli

Elovich modeli adsorpsiyon kinetiğinde kullanılan bir diğer önemli modeldir. Elovich denklemi, kimyasal adsorpsiyon mekanizmasını gösteren bir modeldir [61]. Gazların katı bir yüzeye adsorpsiyonunu içeren reaksiyonlarda zamanla yüzey kaplanması artar. Elovich denklemi,

$$\frac{d\theta}{dt} = \alpha e^{-\beta \theta} \quad (2.12)$$

(2.12) ile ifade edilir. Burada θ t anındaki adsorpsiyon kapasitesini, α başlangıç adsorpsiyon hızını ve β inceleme boyunca olan desorpsiyon sabitini göstermektedir [10]. Bu denklem, $\theta = 0$ 'dan $\theta = \theta'$ 'ya ve $t = 0$ 'dan $t = t'$ 'ye integre edildiğinde,

$$e^{\beta \theta} = 1 + \alpha \beta t \quad (2.13)$$

(2.13) bulunur. (2.13) denkleminde $\alpha \beta t \gg 1$ varsayımı yapıldığında,

$$e^{\beta \theta} \cong \alpha \beta t \quad (2.14)$$

elde edilir. (2.14) denkleminin her iki tarafının $\ln$ 'i alındığında,

$$\beta \theta = \ln (\alpha \beta t) \quad (2.15)$$

bulunur. Buradan θ terimi çekildiğinde ve denklem düzenlendiğinde,

$$\theta = \left(\frac{1}{\beta}\right) \ln (\alpha \beta) + \left(\frac{1}{\beta}\right) \ln (t) \quad (2.16)$$

(2.16) denkleminde ulaşılır.

2.6.2 Adsorpsiyon Termodinamiği

Adsorpsiyon izotermi ve adsorpsiyon izotermine karşılık gelen denklemler, adsorpsiyon süreçlerini karakterize edebilmeyi sağlar. Adsorpsiyon izotermi, sabit sıcaklıkta konsantrasyonun veya basıncın bir fonksiyonu olarak adsorbe olan malzemenin miktarını belirtir ve tahmin eder [62]. Adsorpsiyon izotermi, yüzeyde adsorplanmış adsorbat miktarı ile yığındaki adsorbat miktarı arasındaki denge yardımıyla adsorpsiyon süreçleri hakkında bilgi edinebilmek amacıyla kullanılır. Katı yüzeylerin yapılarındaki farklılıklardan dolayı izotermi analitik gösterimleri kompleks olabilmektedir [63]. Adsorpsiyon izotermi, deneysel ölçümler yapılarak veya moleküler simülasyonlar kullanılarak elde edilebilir [58].

Bu çalışmada Langmuir, Freundlich, Temkin ve Jovanovich izotermi kullanılarak inceleme yapıldı.

2.6.2.1 Langmuir Modeli

Langmuir, katı yüzey için basit bir model düşünerek izoterm denklemi elde etmiştir. Bu modelde; katının her yerinin aynı özellik gösterdiğini, adsorplanan moleküllerin birbirleriyle etkileşime girmediğini, adsorplanan moleküllerin belirli kısımlarda olduğunu ve sadece tek tabaka adsorpsiyonunun gerçekleştiğini varsaymıştır [55].

k_1 adsorpsiyon hız sabiti, k_2 desorpsiyon hız sabiti, q_0 yüzeydeki boş sitelerin toplam sayısı olmak üzere Langmuir izotermi üç parametre ile modellenenir. Herhangi bir zamanda film yüzeyinde sabitlenen konsantrasyon q olsun. q 'nın zamanla değişimi Langmuir modelinde (2.17) denklemiyle ifade edilir;

$$\frac{dq}{dt} = k_1 C (q_0 - q) - k_2 q \quad (2.17)$$

Sistem dengeye ulaştığında $dq/dt = 0$ olur. Böylece (2.17) denklemi,

$$0 = k_1 C_e (q_0 - q_e) - k_2 q_e \quad (2.18)$$

$$k_1 C_e (q_0 - q_e) = k_2 q_e \quad (2.19)$$

$$q_e = \frac{k_1 C_e q_0}{k_1 C_e + k_2} \quad (2.20)$$

(2.20) denkleminde indirgenir. Langmuir modeli, (2.20) denklemi kullanılarak

$$\frac{1}{q_e} = \frac{k_1 C_e + k_2}{k_1 C_e q_0} \quad (2.21)$$

$b = k_1/k_2$ olmak üzere (2.22) denkleminde ifade edildiği gibi lineer olarak yazılabilir;

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{b q_0 C_e} + \frac{1}{q_0} \quad (2.22)$$

(2.22) denkleminde q_0 maksimum tek tabaka adsorpsiyon kapasitesini, q_e dengede sorbentin birim kütlesi başına adsorplanan adsorbat miktarını ve C_e denge konsantrasyonu göstermektedir [63], [64].

2.6.2.2 Freundlich Modeli

Freundlich modelinde, adsorpsiyonun birden fazla tabakada gerçekleştiği ve adsorpsiyonun heterojen bir adsorban yüzeyinde gerçekleştiği varsayılmaktadır. Freundlich izotermi,

$$q_e = K_F + C_e^{1/n} \quad (2.23)$$

(2.23) denklemi ile ifade edilir [63], [64]. Denklem (2.23) lineer formda

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (2.24)$$

olarak ifade edilir. Burada, q_e dengede sorbentin birim kütlesi başına adsorplanan adsorbat miktarını, C_e denge konsantrasyonunu göstermektedir. K_F Freundlich sabitidir. n ise Freundlich üssü'dür [63], [64].

2.6.2.3 Temkin Modeli

Temkin izotermi, Langmuir ve Freundlich izotermilerinden farklı olarak adsorpsiyon süreçlerindeki direkt olmayan adsorbat/adsorbat etkileşimlerini dikkate almaktadır. Bu model adsorbat/adsorbat etkileşimlerinin adsorpsiyon ısısını lineer olarak düşürdüğünü varsayar. Temkin izotermi,

$$q_e = \frac{R T}{b} + \ln (A C_e) \quad (2.25)$$

ile verilir [63], [64]. Temkin izoterminin lineer olarak yazılımı

$$q_e = B \ln A + B \ln (C_e) \quad (2.26)$$

şeklindedir. Burada, q_e dengede sorbentin birim kütlesi başına adsorplanan adsorbat miktarını, C_e denge konsantrasyonunu göstermektedir. $B = (R T/b)$, b sorpsiyon ısıyla bağlantılı Temkin sabiti, A Temkin izoterm sabiti, R gaz sabiti, T mutlak sıcaklıktır [63], [64].

2.6.2.4 Jovanovich Modeli

Jovanovich izotermi, Langmuir modeli ile aynı varsayımlara sahiptir. Jovanovich modelinde ek olarak yüzey homojen olduğunda adsorbe olan moleküller ile desorbe olan moleküller arasındaki etkileşim olasılığı da dikkate alınmaktadır. Jovanovich izotermi,

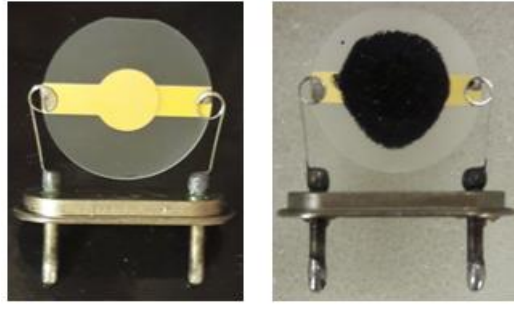
$$q_e = q_{maks} [1 - e^{(-K_J C_e)}] \quad (2.27)$$

olarak ifade edilir. Burada, q_e dengede sorbentin birim kütlesi başına adsorplanan adsorbat miktarını, C_e denge konsantrasyonunu göstermektedir. q_{maks} sorbentin birim kütlesi başına adsorbe edilen maksimum hedef molekül miktarı, K_J ise adsorpsiyon enerjisi ile ilgili Jovanovich sabitidir [63].

Bu bölümde, uçucu organik buharlarının (metanol, etanol, 2-propanol, 1-bütanol) değişik konsantrasyonlarının algılanmasına yönelik üretilen QCM tabanlı sensörlerin üretim ve karakterizasyonlarının yapılmasında kullanılan deneysel düzenekler tanıtılacaktır.

3.1 Dönüştürücülerin Hazırlanması

Tez kapsamında üretilen sensörlerde dönüştürücü birim olarak kuvartz kristaller kullanılmıştır. Kullanılan kuvartz kristaller her iki yüzeyinde simetrik olarak yerleştirilmiş Altın (Au) elektrotlar bulunan AT-kesim ve temel rezonans frekansı 10 MHz. olan kristallerdir. Söz konusu kuvartz kristaller ticari olarak temin edilmişlerdir. Kuvartz kristallerin yüzeyi algılayıcı filmler ile aktif hale getirilmeden önce olası kimyasal kirliliklerden arındırılmak amacıyla; önce kloroform ile sonra da de-iyonize (DI-su) ile temizlenmiştir. Temizleme işleminin arkasından kurutulan kristallerin, kaplanan film kalınlığının hesaplanması için gerekli olacağından, titreşim frekansları ölçülerek kaydedilmiştir. Kuvartz kristallerin titreşim frekanslarının ölçümünde bir frekans metre (Keithley 667 Model Frequency counter) kullanılmıştır. Kuvartz kristallerin yüzey temizleme işleminin ardından yüzeylerinin algılayıcı birim ile aktif hale getirilmesi işlemine geçilmiştir. Şekil 3.1 (a)'da kullanılan kuvartz kristalinin yüzeyi algılayıcı ile aktif hale getirilmeden önceki (b)'de ise yüzeyi karbon nanotüplerle kaplandıktan sonraki fotoğrafları gösterilmiştir.



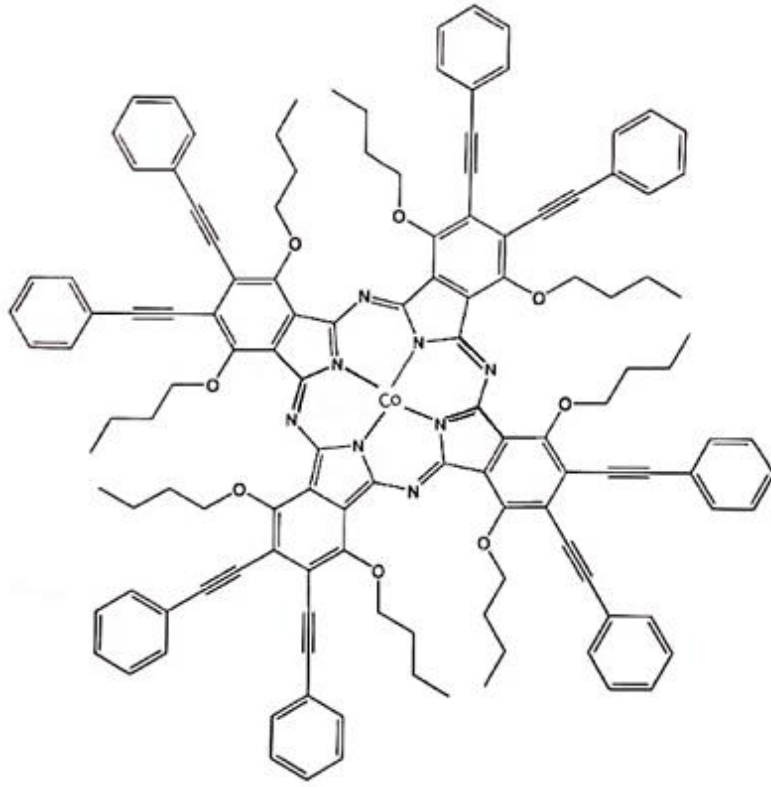
(a)

(b)

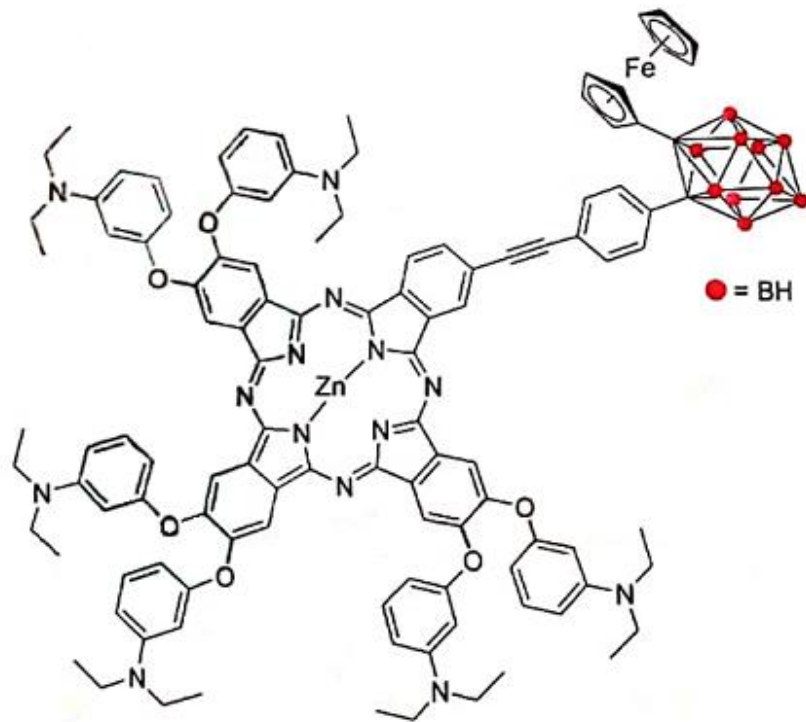
Şekil 3. 1 (a) Kullanılan QCM dönüştürücü (b) yüzeyi karbon nanotüple aktif hale getirilmiş QCM dönüştürücü

3.2 Algılayıcı Birimlerin Sentezi ve Filmlerinin Hazırlanması

Bu kapsamda algılayıcı birim olarak iki farklı moleküler yapıya sahip fitalosiyanin bileşiği ile ticari olarak temin edilen tek duvarlı karbon nanotüpler kullanılmıştır. Çalışmalar kapsamında kullanılan algılayıcı birimlerin seçiminde ısı ve kimyasal kararlık, organik çözücülerde kolayca çözünabilir olması, yüzey alanı/hacim oranları ve ince filmlerinin kolay hazırlanabilir olması gibi kriterler göz önünde bulundurulmuştur. Ayrıca, algılayıcı birimin organik ya da inorganik olmasının etkisinin belirlenmesi amacıyla birisi organik diğeri inorganik olmak üzere iki malzeme grubunun seçiminin uygun olacağına karar verilmiştir. Bu kapsamda, söz konusu uçucu organik buharlarının algılanmasında organik olarak iki farklı moleküler yapıya sahip fitalosiyanin bileşikleri ile inorganik olarak da karbon nanotüpler kullanılmıştır. Algılayıcı birim olarak kullanılan fitalosiyanin bileşikleri İstanbul Teknik Üniversitesi ve Gebze Teknik Üniversitesi Kimya Bölümünde sentezlenmiştir. Kullanılan fitalosiyanin bileşiklerinin moleküler yapıları Şekil 3.2’de gösterilmiştir. Bir diğer algılayıcı grubu olan karbon nanotüpler ise ticari olarak temin edilmiştir.



(a)



(b)

Şekil 3. 2 Algılayıcı birim olarak kullanılan fitalosiyanın bileşiklerinin moleküler yapıları: (a) $C_{128}H_{112}CoN_8O_8$ fitalosiyanini (b) ferrosenli fitalosiyanın

Algılayıcı birim olarak kullanılan fitalosiyanin bileşiklerinin dönüştürücüler yüzeyine ince filmlerinin hazırlanmasında spreyc yöntemi kullanılırken karbon nanotüplerin kaplanması damlatma yöntemi kullanılmıştır. Bu amaçla önce, fitalosiyanin bileşiklerinin uygun çözücülerde çözülmek suretiyle çözeltileri hazırlanmıştır. Daha sonra, bir eppendorf tüpüne bu çözeltilerden belirli bir miktar (~2,5 ml) alınarak tüp içerisindeki çözelti el yapımı bir püskürtme düzeneği ile QCM'lerin yüzeyine kaplanmıştır.

Algılayıcı birim olarak kullanılan karbon nanotüplerin dönüştürücüler yüzeyine ince filmlerinin hazırlanmasında damlatma yöntemi kullanılmıştır. Bu amaçla, belirli bir miktardaki karbon nanotüpler DI-su içerisinde 2 saat süreyle ultrasonik olarak disperse edilmiştir. Daha sonra bu dispersiyondan belirli bir miktar alınarak kuvarz kristallerin yüzeyine damlatılmış ve oda koşullarında kurumaya bırakılmıştır. Böylece, karbon nanotüplerin Au elektrotlar yüzeyinde bir tabaka halinde sabitlenmesi sağlanmıştır (Şekil 3.1 (b)). Kaplanan gerek organik gerekse inorganik filmlerin kalınlıkları kuvarz kristallerin kaplanmadan önceki ve sonraki titreşim frekansları arasındaki fark (Δf) belirlenerek Sauerbrey denklemi kullanılarak hesaplanmıştır.

3.3 Sensörlerin Performans Testlerinin Yapılması

Üretilen sensörlerin metanol, etanol, 2-propanol ve 1-bütanol buharlarının sekiz farklı konsantrasyonunu algılama performansları oda sıcaklığında test edilmiştir. Sensörlerin performans testleri adsorpsiyon sonucu dönüştürücü birimlerin rezonans frekanslarındaki değişimlerin ölçülmesi esasına dayanmaktadır. Bu kısımda uçucu organik buharlarının değişik konsantrasyonlarının elde edilmesi ve sensörlerin bu konsantrasyondaki organik buharlarını algılama özelliklerinin belirlenmesinde kullanılan yöntemler tanıtılacaktır.

3.3.1 Sensörlerin Hazır Hale Getirilmesi

Üretilen sensörler uçucu organik buharlarını algılama performanslarının belirlenmesi amacıyla el yapımı bir test odasına yerleştirilmiştir. Test odası,

üzerinde birisi gaz girişı diğeri de gaz çıkışı olmak üzere iki delik bulunan içi boş bir silindirden oluşmaktadır. Test odasına yerleştirilen sensörlere gerekli elektriksel bağlantılar yapıldıktan sonra algılama testleri için hazır hale geldiler. Şekil 3.3'te sensörlerin algılama testlerinin gerçekleştirildiği test odasının fotoğrafı gösterilmiştir.



Şekil 3. 3 Algılama testlerinin gerçekleştirildiği test odası

3.3.2 Uçucu Organik Buharlarının Elde Edilmesi

Farklı konsantrasyondaki uçucu organik buharlarının elde edilmesinde taşıyıcı gaz olarak saf azot (N_2) gazı kullanılmıştır. Bu amaçla, azot tüpünden alınan azot gazı kütle akış ölçerler yardımıyla (Alicat Scientific Inc.) iki kısma ayrılmıştır. Gerek uçucu organik buharlarının elde edilmesinde ve gerekse toplam gaz akışının ayarlanmasında kullanılan kütle akış ölçerler Şekil 3.4'te gösterilmiştir. Azot gazının bir kısmı içerisinde sıvı halde uçucu organik bulunan gaz yıkama şişelerinin içerisinden geçirilmek suretiyle ilgili bileşiklerin buharları elde edilmiştir.



Şekil 3. 4 Kütle akış ölçerler

3.3.3 Algılama Testlerinin Yapılması

Test odasına yerleştirilen sensörlerde gerekli elektriksel bağlantılar yapılması suretiyle dönüştürücü olarak kullanılan QCM'lerin temel rezonans frekansında (10 MHz.) titreşimleri sağlanmıştır. QCM'lerin titreşimlerinin sağlanmasında el yapımı bir osilatör devresinden faydalanılmıştır. Sensörlerin algılama testlerinin yapılmasında; belirli bir süre belirli bir konsantrasyondaki uçucu organik buharı + taşıyıcı gaz geçmesi sağlanmıştır. Tüm ölçümlerde buhar + taşıyıcı gaz akışı (toplam gaz akışı) 100 sccm olacak şekilde ayarlanmıştır. Sensörlerin geri dönüşebilirliklerinin belirlenmesi amacıyla, bu sürenin sonunda sensörlerin bulunduğu test odasından bu kez sadece taşıyıcı gaz geçişi sağlanmıştır. Bu işlemler hedef moleküller olan uçucu organik buharlarının 8 farklı konsantrasyonu için tekrarlanmıştır. Sensörlerin gerek uçucu organik buharlarına maruz bırakılmaları ve gerekse yıkama aşamalarında rezonans frekanslarındaki değişimler bilgisayar kontrollü bir frekans sayıcı yardımıyla ölçülerek kaydedilmiştir. Tüm ölçümler oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Sensörlerin algılama testlerinin yapılmasında kullanılan deneysel düzenek Şekil 3.5'te gösterilmiştir.

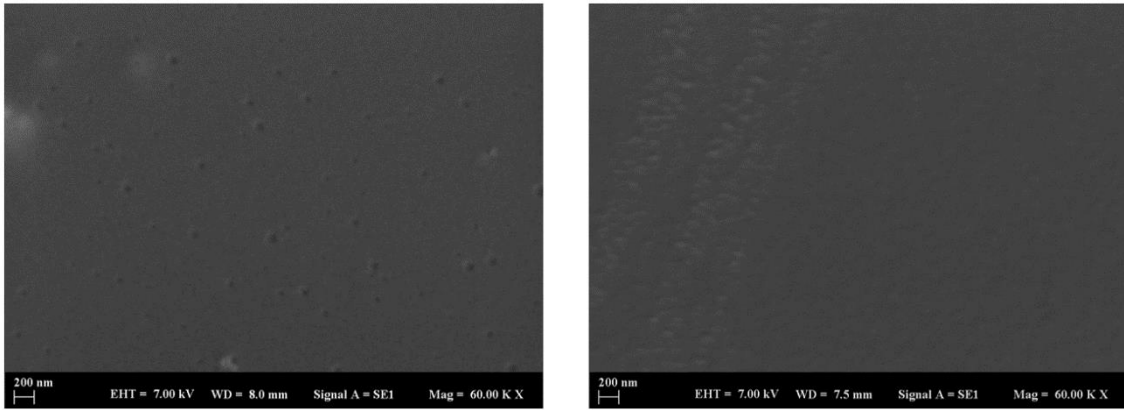


Şekil 3. 5 Algılama testlerinin yapıldığı deneysel düzenek

Bu bölümde, algılayıcı olarak iki farklı moleküler yapıya sahip fitalosiyaninler ve karbon nanotüplerin kullanıldığı sensörlerin yapısal ve algılama performans testlerinden elde edilen bulgular sunulmuştur.

4.1 Morfolojik Analizler

Fitalosiyanin ince filmlerin morfolojik analizleri taramalı elektron mikroskopu (SEM) yöntemiyle yapılmıştır. SEM analizleri, fitalosiyanin bileşiklerinin kloroform çözeltilerinin cam taşıyıcılar üzerine döndürerek kaplama yöntemiyle hazırlanan filmleri üzerinde yapılmıştır. Kaplama işlemi, söz konusu çözeltilerin 1000 rpm hızda 30 s süreyle döndürülmesiyle elde edilmiştir. Kaplama işleminin ardından elde edilen filmler atmosfer koşullarında 100 °C'de 30 dakika boyunca ısıtılma tutulmuşlardır. Bu koşullarda hazırlanan filmlerin 60 000 bin büyütme koşullarında elde edilen SEM görüntüleri $C_{128}H_{112}CoN_8O_8$ ve Ferrosenli fitalosiyanin filmler için sırasıyla Şekil 4.1 (a) ve (b)'de gösterilmiştir.



(a)

(b)

Şekil 4. 1 (a) $C_{128}H_{112}CoN_8O_8$ (b) Ferrosenli fitalosiyanin filmlerin SEM görüntüleri

Filmlerin SEM görüntülerinin analizinden oldukça homojen ve düzgün bir yapıda oldukları görülmektedir.

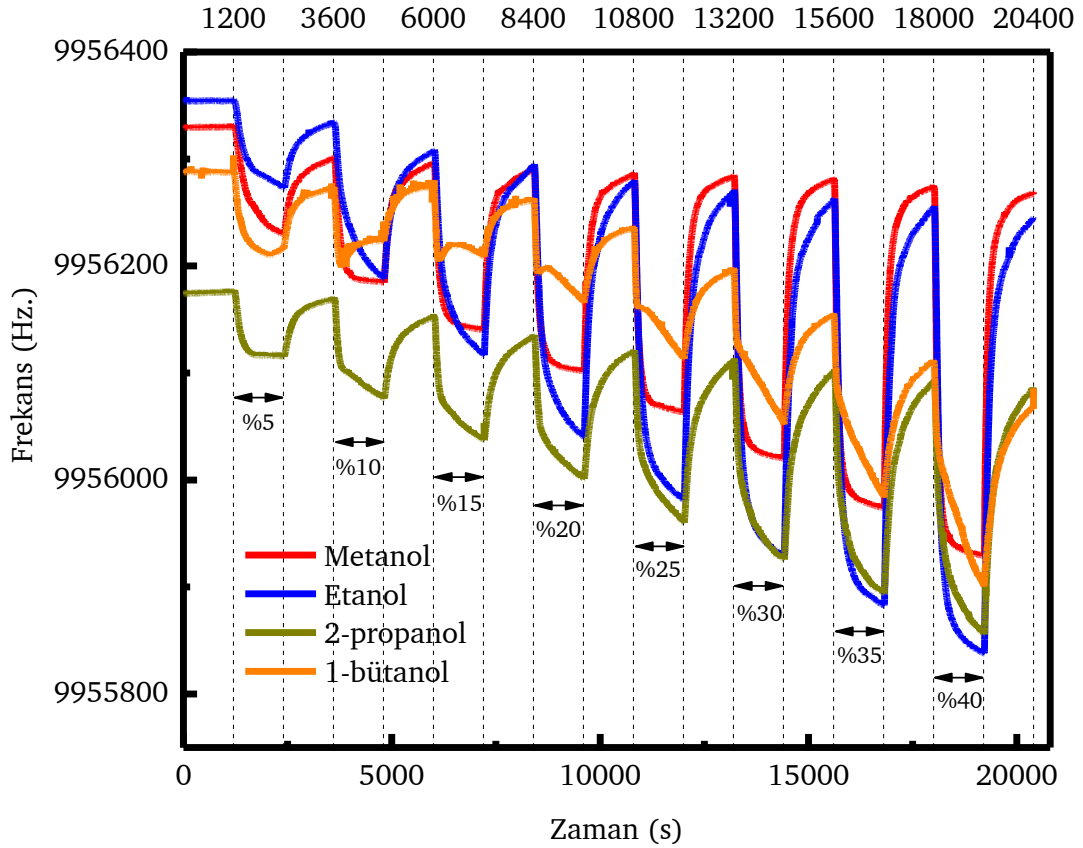
4.2 Fitalosiyanin Filmlerin ve Karbon Nanotüpün Algılama Testlerinden Elde Edilen Bulgular

Algılayıcı birim olarak kullanılan fitalosiyanin bileşiklerinin moleküler yapılarının uçucu organik buharı algılama performansı üzerindeki etkisinin belirlenmesi amacıyla algılama testleri, her iki fitalosiyanin bileşiği için aynı gazlara karşı ve aynı koşullarda gerçekleştirilmiştir. Bu bölümde söz konusu bileşikler ile karbon nanotüplerin algılama testlerinden elde edilen sonuçlar sunulmuştur.

4.2.1 $C_{128}H_{112}CoN_8O_8$ Bileşiği Tabanlı Sensörlerden Elde Edilen Bulgular

Daha önce de belirtildiği gibi bileşiklerin algılama performans testleri moleküler yapısında farklı sayıda karbon atomu bulunan dört farklı uçucu organik buharının sekiz farklı konsantrasyonuna karşı test edilmiştir. Şekil 4.2'de $C_{128}H_{112}CoN_8O_8$ moleküler formülüne sahip fitalosiyanin bileşiğinin metanol, etanol, 2-propanol ve 1-bütanol buharlarının %5 ile %40 arasında değişen sekiz farklı konsantrasyonuna karşı cevap karakteristikleri gösterilmiştir. Şekil 4.2'de gösterilen karakteristiklerin incelenmesinden sensörün taşıyıcı gaz ortamında bulunduğu ilk 20 dakika (1200 s) boyunca titreşim frekansının sabit ve oldukça kararlı olduğu görülmektedir. 1200 s sonunda sensörün bulunduğu test odasına %5 oranında uçucu organik buharı gönderilmeye başlandığında başlangıçta titreşim frekansının hızlı bir şekilde azaldığı ve ilerleyen zamanlarda titreşim frekansındaki azalma hızının yavaşlayarak, 1-bütanol buharının düşük konsantrasyonları dışında, bir doyum değerine ulaşma eğiliminde olduğu görülmektedir. Şekil 4.2'den açık bir şekilde görülebileceği gibi 1-bütanol buharına maruz bırakılan sensörde titreşim frekansı başlangıçta düşmekte sonra tekrar artmaya başlamaktadır. Sensörün 20 dakika boyunca ilgili uçucu organik buharına maruz bırakılmasının ardından yeniden taşıyıcı gaza maruz bırakılmasında (temizleme aşaması) titreşim frekansının neredeyse başlangıç

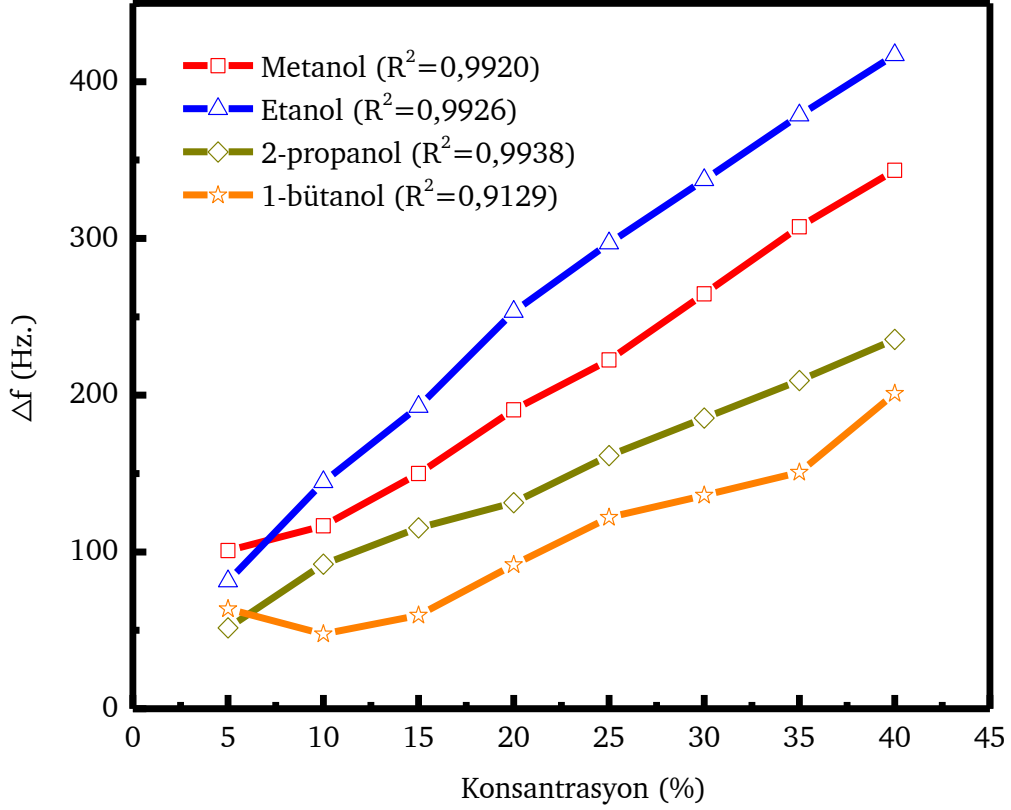
değerine tekrar döndüğü görülmektedir (1-bütanol testlerinden elde edilen sonuçlar dışında). $C_{128}H_{112}CoN_8O_8$ tabanlı sensörün hedef moleküllere maruz bırakılması durumunda titreşim frekansındaki azalma sensör yüzeyinde hedef moleküllerinin adsorpsiyonu sonucu toplam kütlede bir artış olduğunu göstermektedir. Bilindiği gibi, Sauerbrey denkleminde göre, QCM’lerde titreşim frekansı artan kütle ile azalır.



Şekil 4. 2 $C_{128}H_{112}CoN_8O_8$ fitalosiyanın bileşiğinin metanol, etanol, 2-propanol ve 1-bütanol’ün farklı konsantrasyonlarına cevap-geri dönüşüm karakteristikleri

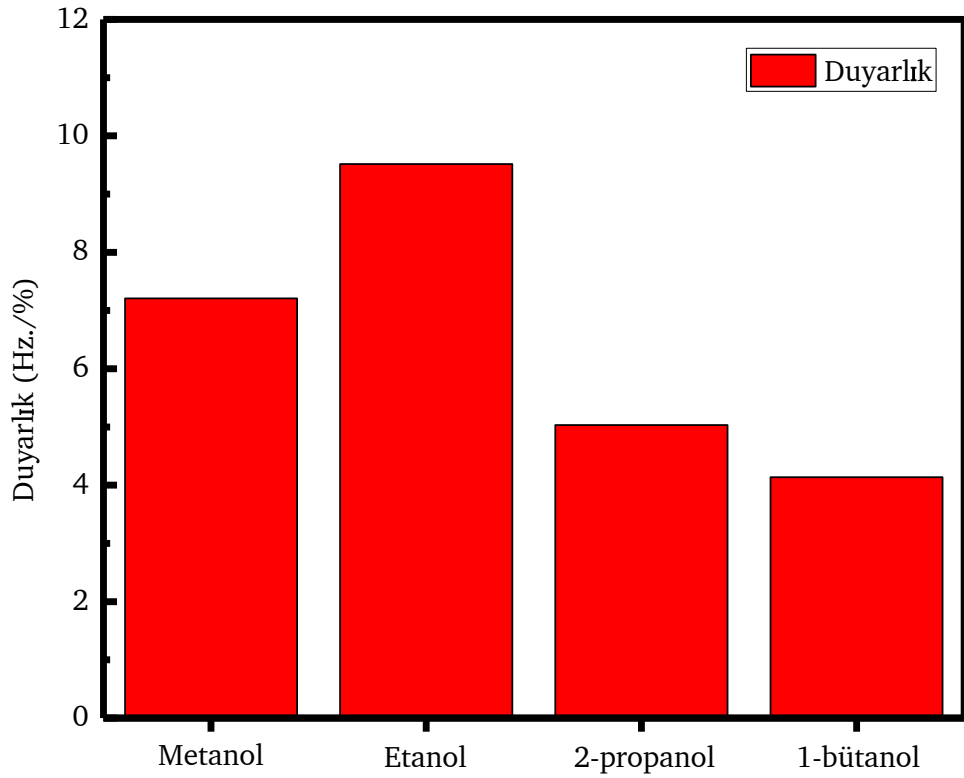
Sensör yüzeyinin taşıyıcı gaza maruz bırakılması durumunda titreşim frekansının tekrar artarak neredeyse başlangıçtaki değerine ulaşması söz konusu uçucu organik bileşiklerinin $C_{128}H_{112}CoN_8O_8$ yüzeyindeki adsorpsiyonunun geri dönüşebilir olduğunu göstermektedir. Şekil 4.3’te algılayıcı olarak $C_{128}H_{112}CoN_8O_8$ ’in kullanıldığı sensörlerde temel titreşim frekansındaki değişimlerin (Δf) hedef molekül konsantrasyonuna bağlılığı gösterilmiştir. Şekil 4.3’ün incelenmesinden söz konusu bileşiğin farklı konsantrasyonlardaki uçucu organik buharlarına maruz bırakılması durumunda titreşim frekansındaki

değişimlerin uçucu organik buharı konsantrasyonu ile doğrusal olarak değiştiği görülmektedir. Bu kapsamda yapılan çalışmalardan elde edilen verilerin topluca değerlendirilmesinde $C_{128}H_{112}CoN_8O_8$ 'in oldukça geniş bir konsantrasyon aralığında metanol, etanol, 2-propanol ve 1-bütanol buharlarını algılamada doğrusal olarak çalışan bir algılayıcı olarak kullanılabileceğini göstermektedir.



Şekil 4. 3 $C_{128}H_{112}CoN_8O_8$ tabanlı sensörde frekans değişimlerinin metanol, etanol, 2-propanol ve 1-bütanol konsantrasyonlarına bağlılığı

Üretilen sensörlerde algılayıcı birim olarak $C_{128}H_{112}CoN_8O_8$ bileşiğinin kullanıldığı sensörlerin değişik uçucu organik buharlarını algılama performansları, duyarlıkları hesaplanmak suretiyle karşılaştırılmıştır. Sensörlerin ilgili gaza duyarlıkları Denklem (2.2) kullanılarak hesaplanmış ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.4'te sunulmuştur. Şekil 4.4'te sunulan duyarlık sonuçlarından açık bir şekilde görüldüğü gibi en büyük duyarlık etanol buharı için elde edilirken en düşük duyarlık 1-bütanol buharı için elde edilmiştir.



Şekil 4. 4 $C_{128}H_{112}CoN_8O_8$ tabanlı sensörlerin uçucu organik buharlarına duyarlılıkları

Algılayıcı birim olarak $C_{128}H_{112}CoN_8O_8$ fitalosiyanin bileşiğinin kullanıldığı sensör karakteristikleri ayrıca, algılayıcı birimde adsorplanan hedef molekül miktarları hesaplanmak suretiyle analiz edilmiştir. Söz konusu film yüzeyinde adsorplanan hedef molekül miktarı hesaplamaları Sauerbrey denklemi kullanılarak yapılmıştır. Yapılan hesaplar sonucunda elde edilen sonuçlar Tablo 4.1’de verilmiştir. Tablo 4.1’de sunulan verilerin analizinden görüleceği gibi artan uçucu organik buharı konsantrasyonu ile adsorplanan uçucu organik buharı miktarı, deneysel hata sınırları içerisinde, artmaktadır. Algılayıcı olarak $C_{128}H_{112}CoN_8O_8$ fitalosiyanin bileşiğinin kullanıldığı sensörlerde adsorplanan madde miktarının uçucu organik buharı türüne bağlı olarak değiştiği görülmüştür. Örneğin, %15 uçucu organik buharı için adsorplanan metanol, etanol, 2-propanol ve 1-bütanol miktarları sırasıyla 0,1586 μg , 0,2038 μg , 0,1220 μg ve 0,0630 μg olarak belirlenmiştir. Çalışılan hemen tüm konsantrasyonlar için adsorplanan madde miktarının maksimum olduğu uçucu organik buharının etanol olduğu görülmüştür.

Tablo 4. 1 Algılayıcı olarak $C_{128}H_{112}CoN_8O_8$ bileşiğinin kullanıldığı sensörlerde hedef molekül konsantrasyonu ve adsorplanan miktarları

Uçucu Organik Buharı Konsantrasyonu	Adsorplanan Metanol Miktarı (μg)	Adsorplanan Etanol Miktarı (μg)	Adsorplanan 2-propanol Miktarı (μg)	Adsorplanan 1-bütanol Miktarı (μg)
%5	0,1067	0,0861	0,0545	0,0673
%10	0,1233	0,1529	0,0975	0,0504
%15	0,1586	0,2038	0,1220	0,0630
%20	0,2016	0,2678	0,1389	0,0971
%25	0,2352	0,3141	0,1707	0,1289
%30	0,2799	0,3567	0,1961	0,1440
%35	0,3251	0,4003	0,2214	0,1595
%40	0,3631	0,4411	0,2491	0,2126

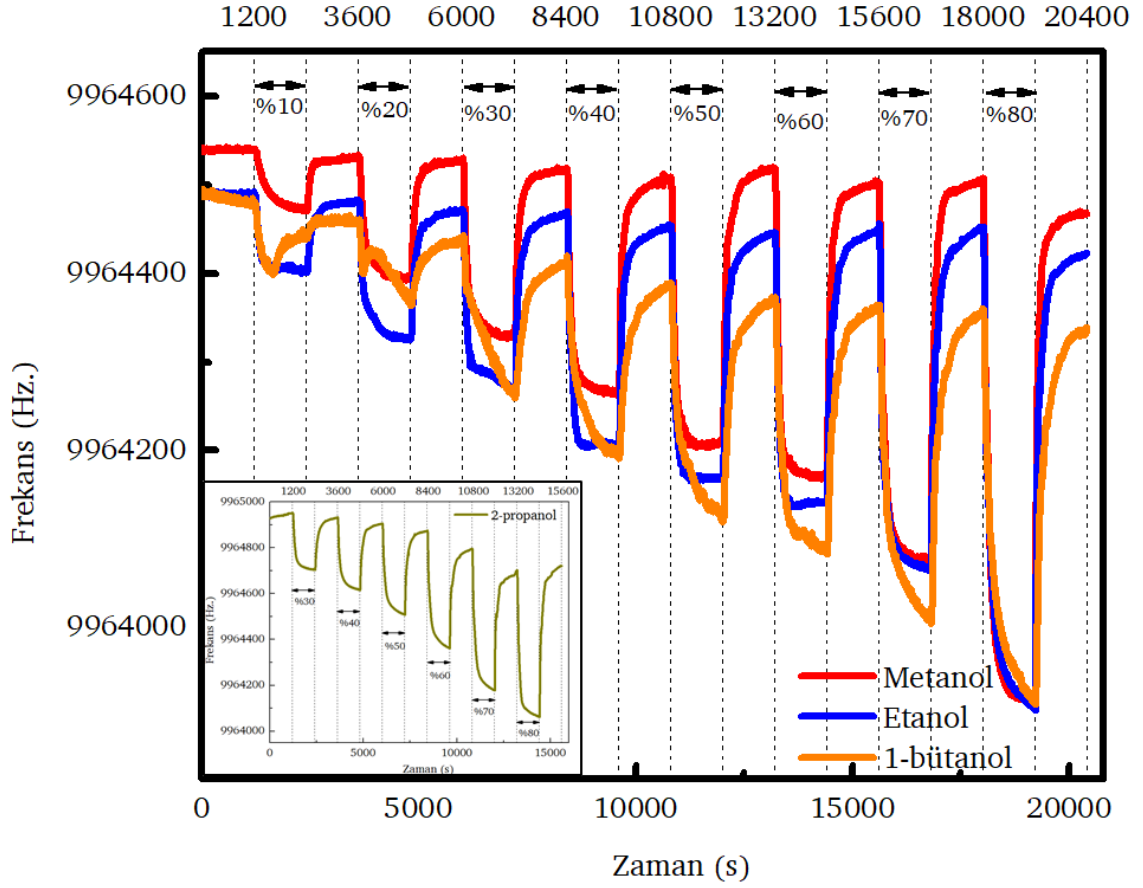
Bir sensörün performansını belirleyen diğer bir parametre de sensörün cevap ve geri dönüş süreleridir. $C_{128}H_{112}CoN_8O_8$ tabanlı sensörlerin test edilen uçucu organik buharlarının değişik konsantrasyonları için cevap ve geri dönüş sürelerinin değişimi Tablo 4.2’de verilmiştir. Tablo 4.2’de verilen deneysel sonuçların analizinden; genel olarak sensörün metanol ve etanol buharları için cevap süresi artan hedef molekül konsantrasyonu ile azalırken 2-propanol ve 1-bütanol buharları için artan konsantrasyon ile artmaktadır. Metanol buharı için maksimum cevap süresi metanol buharının %5 konsantrasyonunda gözlemlenirken (706 s) Etanol ve 2-propanol buharlarının %10 konsantrasyonunda (sırasıyla 804 s ve 786 s) 1-bütanol buharının ise %35 konsantrasyonunda (974 s) gözlemlenmiştir. Sensörün geri dönüş süresi içinde benzer bir durum gözlemlenmiştir (Metanol ve Etanol buharları için artan konsantrasyonla azalırken 2-propanol ve 1-bütanol için ise artan konsantrasyonla arttığı görülmüştür).

Tablo 4. 2 $C_{128}H_{112}CoN_8O_8$ tabanlı sensörlerin cevap ve geri dönüş sürelerinin hedef molekül konsantrasyonuna bağlılığı

Hedef Molekül Konsantrasyonları	Cevap ve Geri Dönüş Süreleri (s) (Metanol)	Cevap ve Geri Dönüş Süreleri (s) (Etanol)	Cevap ve Geri Dönüş Süreleri (s) (2-propanol)	Cevap ve Geri Dönüş Süreleri (s) (1-bütanol)
%5	706 ; 716	650 ; 728	204 ; 602	298 ; 506
%10	308 ; 574	804 ; 692	786 ; 784	60 ; 296
%15	232 ; 576	676 ; 636	740 ; 752	76 ; 476
%20	262 ; 408	592 ; 548	720 ; 774	888 ; 786
%25	176 ; 398	456 ; 594	756 ; 772	882 ; 566
%30	218 ; 370	348 ; 574	674 ; 798	940 ; 416
%35	234 ; 332	324 ; 528	640 ; 756	974 ; 620
%40	356 ; 328	312 ; 518	698 ; 744	912 ; 780

4.2.2 Ferrosenli Fitalosiyanin Bileşiği Tabanlı Sensörlerden Elde Edilen Bulgular

Ferrosenli fitalosiyanin tabanlı sensörlerin algılama performansları oda sıcaklığında test edilmiştir. Yapılan algılama testlerinde taşıyıcı gaz olarak saf azot kullanılmıştır. Şekil 4.5'te ferrosenli fitalosiyanin bileşiğinin metanol, etanol ve 1-bütanol buharlarının %10 ile %80 arasında değişen sekiz farklı konsantrasyonuna karşı cevap karakteristikleri gösterilmiştir. Sensörün 2-propanol algılama özellikleri 2-propanolün %30 ile %80 arasında değişen altı farklı konsantrasyonu için incelenmiştir. Sensörün 2-propanolün değişik konsantrasyonları için elde edilen sonuçları Şekil 4.5'in içerisinde gösterilmiştir.

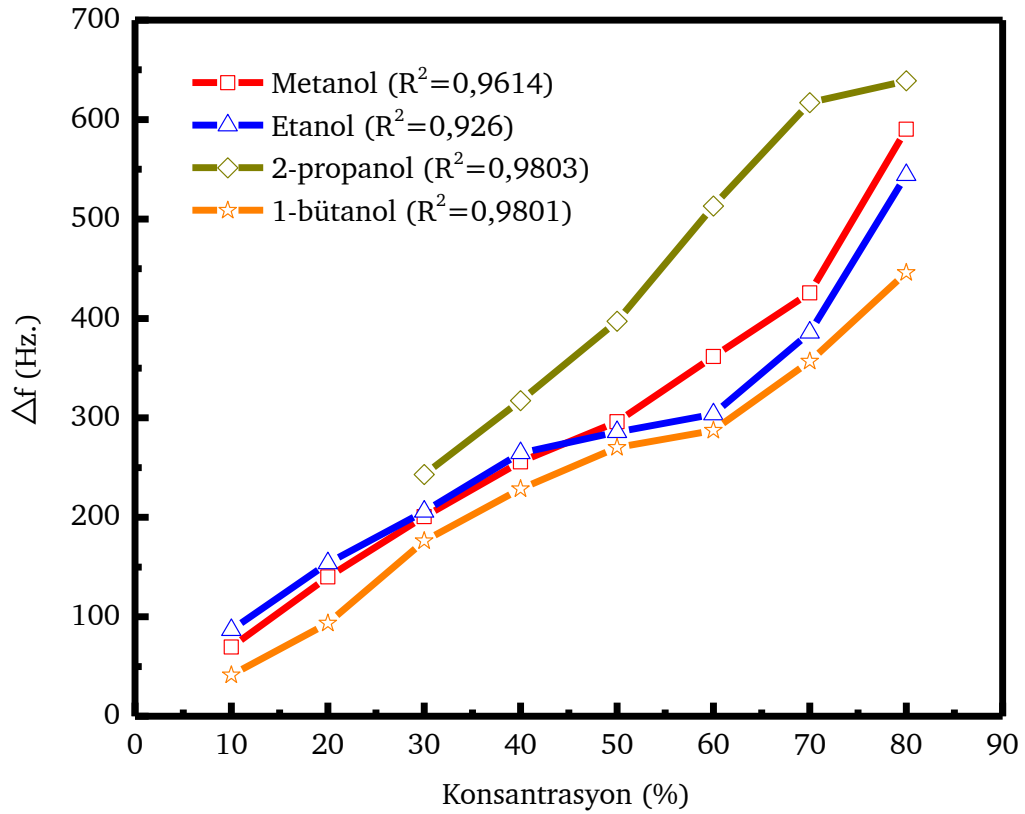


Şekil 4. 5 Ferrosenli fitalosiyanin bileşiğinin metanol, etanol, 2-propanol ve 1-bütanol'ün farklı konsantrasyonlarına cevap-geri dönüşüm karakteristikleri

$C_{128}H_{112}CoN_8O_8$ tabanlı sensörlerin davranışına benzer olarak taşıyıcı gaz ortamındaki titreşim frekansı oldukça kararlı iken sensör yüzeyinin hedef moleküllere maruz bırakılmaya başlandıktan sonra titreşim frekansının hızlı bir şekilde düştüğü gözlemlenmiştir. Şekil 4.5'te gösterilen karakteristiklerin incelenmesinden rezonans frekansındaki düşüşlerin her bir uçucu organik buharı için farklı olduğu görülmüştür. Örneğin, tüm uçucu organik bileşik buharlarının %80 konsantrasyonu için gözlemlenen frekans değişimi 2-propanol için 638,99 Hz. iken metanol, etanol ve 1-bütanol için bu değerlerin sırasıyla 590,25 Hz., 544,41 Hz. ve 446,15 Hz. olduğu görülmüştür. Sensörün 20 dakika boyunca ilgili uçucu organik buharına maruz bırakılmasının ardından yeniden taşıyıcı gaza maruz bırakılması durumunda titreşim frekansının özellikle metanol ve etanol buharları için neredeyse başlangıç değerine tekrar döndüğü görülmektedir. 2-propanol ve 1-bütanol buharları için ise, özellikle bu bileşik buharlarının yüksek konsantrasyonlarında sensör cevabının geri dönüşümünün tam olarak

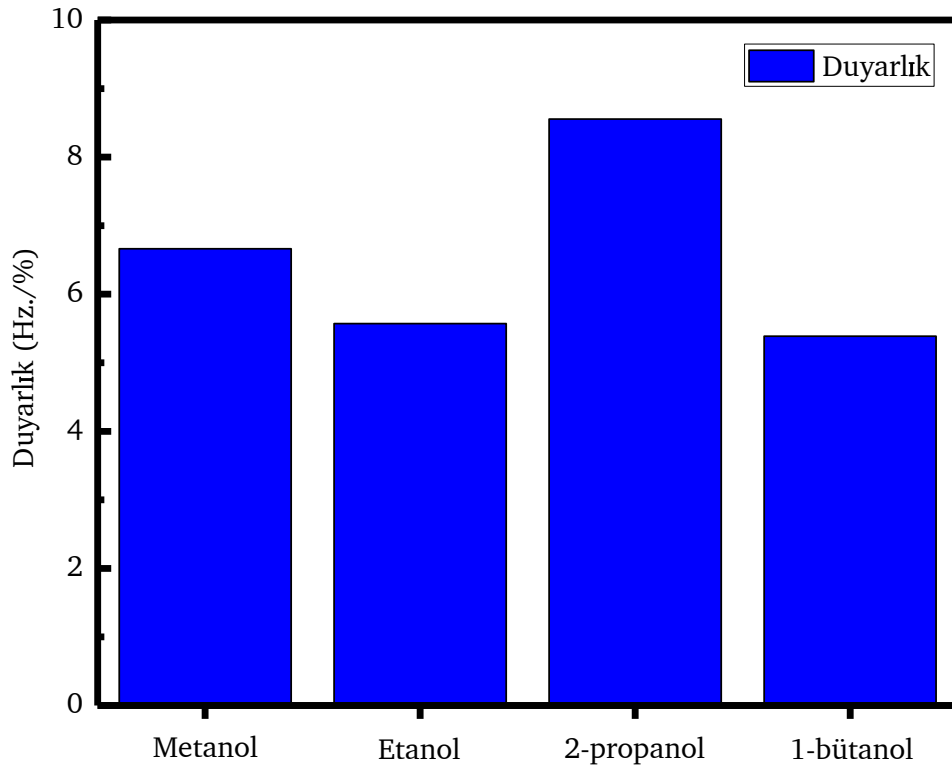
gerçekleşemediği görülmüştür. Sensör yüzeyinin hedef moleküllere maruz bırakılması durumunda titreşim frekansındaki azalma sensör yüzeyinde hedef moleküllerinin adsorpsiyonu sonucu toplam kütlede bir artış olduğunu, göstermektedir.

Şekil 4.6'da algılayıcı olarak ferrosenli fitalosiyaninin kullanıldığı QCM tabanlı sensörde temel rezonans frekansındaki değişimlerin (Δf) hedef molekül konsantrasyonuna bağlılığı gösterilmiştir. Şekil 4.6'dan görülebileceği gibi titreşim frekansındaki değişimlerin metanol, etanol ve 1-bütanol konsantrasyonunun %10 ile %40 arasındaki konsantrasyonları için doğrusal olarak artarken %40'dan daha büyük konsantrasyonlarda doğrusallıktan bir sapma olduğu görülmektedir. Titreşim frekansındaki değişimlerin konsantrasyona bağlılığında doğrusallıktan sapmalarının ayrıntılı analizi için frekans değişimi-konsantrasyon karakteristikleri doğrusal fit edilerek korelasyon katsayıları belirlenmiştir. Belirlenen korelasyon katsayılarının metanol için 0,9614; etanol için 0,9260; 2-propanol için 0,9803; 1-bütanol için ise 0,9801 olduğu görülmüştür. Elde edilen korelasyon katsayıları da dikkate alındığında, ferrosenli fitalosyaninin oldukça geniş bir konsantrasyon aralığında özellikle 2-propanol ve 1-bütanol buharlarını algılamada algılayıcı birim olarak oldukça büyük bir potansiyele sahip olduğu sonucuna varılmıştır.



Şekil 4. 6 Ferrosenli fitalosiyenin tabanlı sensörde frekans değişimlerinin uçucu organik buharı konsantrasyonunu bağıllığı

Ferrosenli fitalosiyenin tabanlı sensörün hedef molekülleri algılamadaki performansı duyarlıkları hesaplanmak suretiyle karşılaştırılmıştır. Sensörlerin ilgili gaza duyarlıklarının hesaplanmasında Denklem (2.2) kullanılmıştır. Hesaplamalar sonucu elde edilen veriler Şekil 4.7’de sunulmuştur. Yapılan analizlerde söz konusu sensörün ilgili gazlara duyarlıklarının 8,5556 Hz./% ile 5,3882 Hz./% arasında değiştiği gözlemlenmiştir. Şekil 4.7’de sunulan duyarlılık sonuçlarından açık bir şekilde görüldüğü gibi en büyük duyarlılık 2-propanol buharı için elde edilirken en düşük duyarlılık 1-bütanol buharı için elde edilmiştir. Ayrıca sensörün etanol ve 1-bütanol duyarlıklarının birbirine oldukça yakın oldukları gözlemlenmiştir.



Şekil 4. 7 Ferrosenli fitalosiyenin tabanlı sensörlerin uçucu organik buharlarına duyarlılıkları

Ferrosenli fitalosiyenin bileşiğinin kullanıldığı sensör karakteristikleri ayrıca, algılayıcı birimde adsorplanan hedef molekül miktarlarının hesaplanması ile analiz edilmiştir. Söz konusu film yüzeyinde adsorplanan hedef molekül miktarı hesaplamaları Sauerbrey denklemi kullanılarak yapılmıştır. Yapılan hesaplar sonucunda elde edilen sonuçlar Tablo 4.3'te verilmiştir.

Tablo 4. 3 Algılayıcı olarak ferrosenli fitalosiyenin bileşiğinin kullanıldığı sensörlerde hedef molekül konsantrasyonu ve adsorplanan miktarları

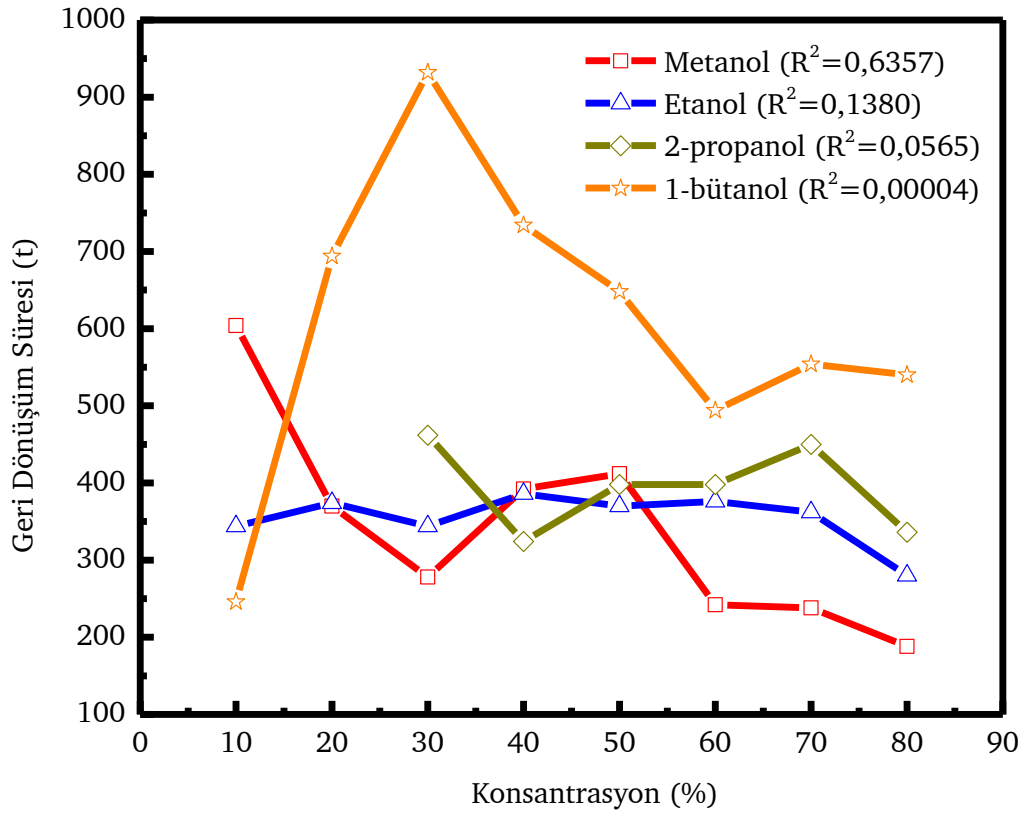
Uçucu Organik Buharı Konsantrasyonu	Adsorplanan Metanol Miktarı (µg)	Adsorplanan Etanol Miktarı (µg)	Adsorplanan 2-propanol Miktarı (µg)	Adsorplanan 1-bütanol Miktarı (µg)
%10	0,0735	0,0917		0,0437
%20	0,1482	0,1627		0,0989
%30	0,2122	0,2177	0,2570	0,1864
%40	0,2705	0,2798	0,3356	0,2418
%50	0,3132	0,3024	0,4200	0,2857
%60	0,3826	0,3211	0,5425	0,3039
%70	0,4501	0,4081	0,6525	0,3776
%80	0,6242	0,5757	0,6757	0,4718

Ferrosenli fitalosiyenin tabanlı sensörlerin hedef molekülleri algılama performanslarının değerlendirilmesinde bir diğer parametre olarak da sensörün cevap ve geri dönüş süresi seçilmiştir. Daha önce de belirtildiği gibi bir sensörün cevap süresi herhangi bir konsantrasyon için maksimum frekans değişiminin %90'ına ulaşması için geçen süre olarak tanımlanırken geri dönüş süresi ise taşıyıcı gaz ortamındaki tepkisinin %10'una ulaşması için gerekli olan süre olarak tanımlanmıştır. Bu kapsamda elde edilen cevap ve geri dönüş süreleri Tablo 4.4'te gösterilmiştir.

Tablo 4. 4 Ferrosenli fitalosiyenin tabanlı sensörlerin cevap ve geri dönüş sürelerinin hedef molekül konsantrasyonuna bağlılığı

Hedef Molekül Konsantrasyonları	Cevap ve Geri Dönüş Süreleri (s) (Metanol)	Cevap ve Geri Dönüş Süreleri (s) (Etanol)	Cevap ve Geri Dönüş Süreleri (s) (2-propanol)	Cevap ve Geri Dönüş Süreleri (s) (1-bütanol)
%10	800 ; 604	238 ; 344		92 ; 246
%20	440 ; 370	404 ; 374		1058 ; 694
%30	400 ; 278	432 ; 344	316 ; 462	922 ; 932
%40	302 ; 392	218 ; 386	406 ; 324	720 ; 734
%50	204 ; 412	192 ; 370	486 ; 398	766 ; 648
%60	178 ; 242	168 ; 376	438 ; 398	414 ; 494
%70	262 ; 238	250 ; 362	406 ; 450	754 ; 554
%80	300 ; 188	410 ; 280	266 ; 336	714 ; 540

Sensörün gerek cevap ve gerekse geri dönüş sürelerinin uçucu organik buharı konsantrasyonu ile değişiminde belirli bir düzen olmamakla beraber genel olarak; metanol buharı için bir azalma gözlemlenmiştir. Sensörün geri dönüş süresinin hedef molekül konsantrasyonu ile değişimi Şekil 4.8'de gösterilmiştir. Şekilden de görülebileceği gibi 1-bütanol buharı için geri dönüş süresi 246 s ile 932 s arasında oldukça geniş bir aralıkta değişirken metanol için geri dönüş süresinin 188 s ile 604 s arasında değiştiği görülmüştür. Etanol ve 2-propanol buharları için geri dönüş süresinin hedef molekül konsantrasyonu ile fazlaca değişmediği gözlemlenmiştir.

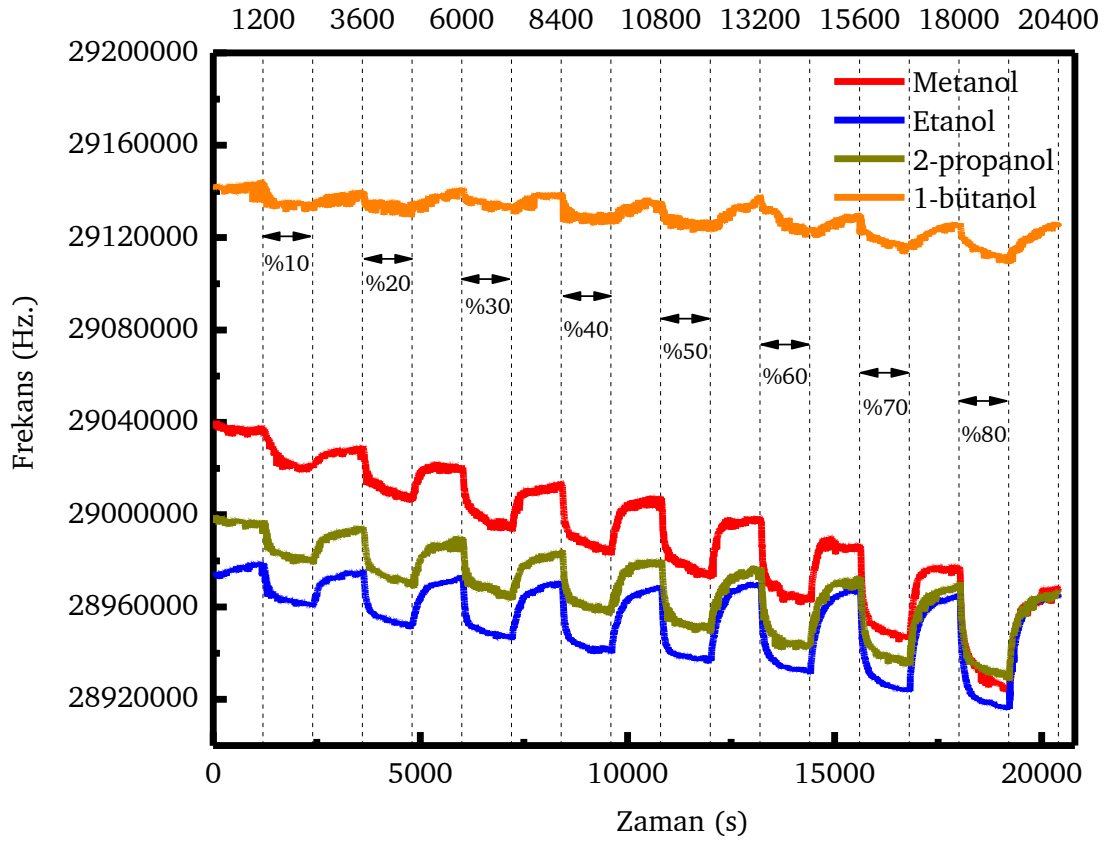


Şekil 4. 8 Ferrosenli fitalosiyanın tabanlı sensörlerin geri dönüş sürelerinin hedef molekül konsantrasyonuna bağlılığı

4.2.3 Karbon Nanotüp Tabanlı Sensörlerden Elde Edilen Bulgular

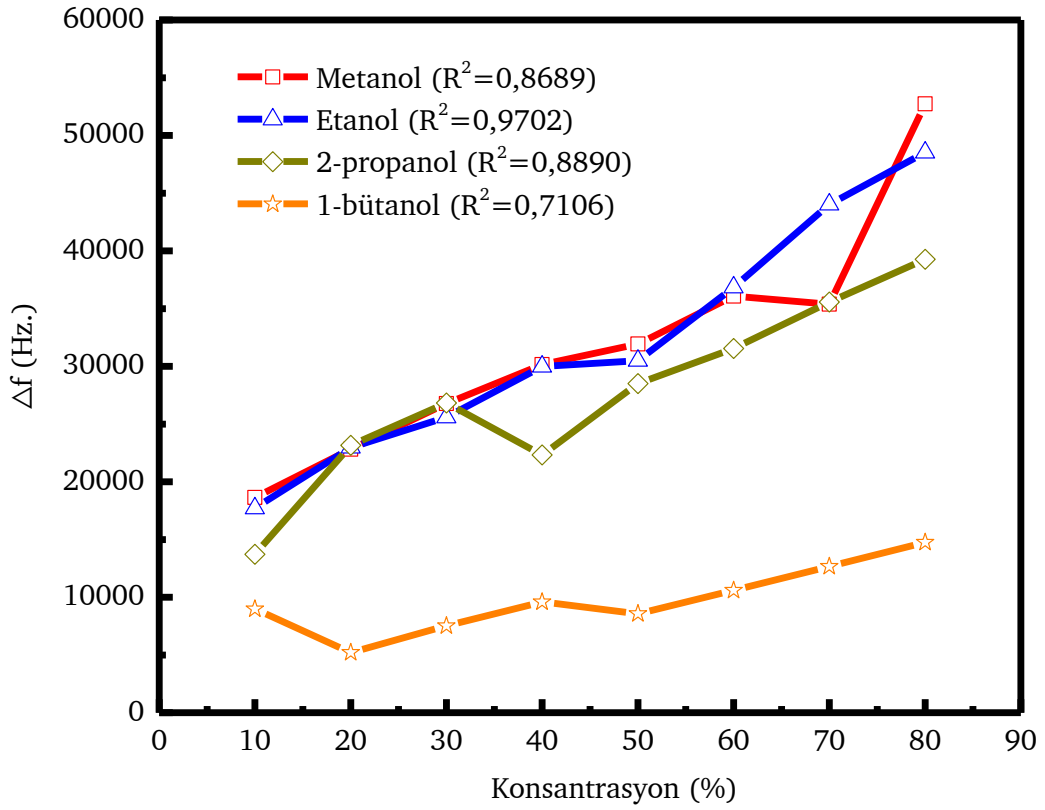
Algılayıcı birim olarak ticari tek duvarlı karbon nanotüplerin metanol, etanol, 2-propanol ve 1-bütanol buharlarının %10 ile %80 arasında değişen sekiz farklı konsantrasyonuna karşı duyarlılıkları incelenmiştir. İnceleme oda sıcaklığında 10 MHz. temel rezonans frekansına sahip kuvartz kristalin rezonans frekansındaki değişimlerinin ölçülmesiyle gerçekleştirilmiştir. Karbon nanotüplerin hedef molekülleri algılama performanslarının testlerinde kuvartz kristallerin 3. harmonikte titreşimleri sağlanmıştır. 20 dakika süreyle hedef moleküllere maruz bırakma ve 20 dakika taşıyıcı gaz ile yıkama şeklinde gerçekleştirilen testlerden elde edilen sonuçlar Şekil 4.9'da gösterilmiştir. Elde edilen cevap karakteristiklerinin analizinden karbon nanotüp tabanlı sensörün özellikle 1-bütanol buharına duyarlılığının, metanol, etanol ve 2-propanol buharlarına duyarlılıkları ile karşılaştırıldığında, çok düşük olduğu gözlemlenmiştir. Diğer

yandan, sensörün geri dönüşüm karakteristiğinin 1-bütanol buharı için daha iyi olduğu da açık bir şekilde görülmektedir.



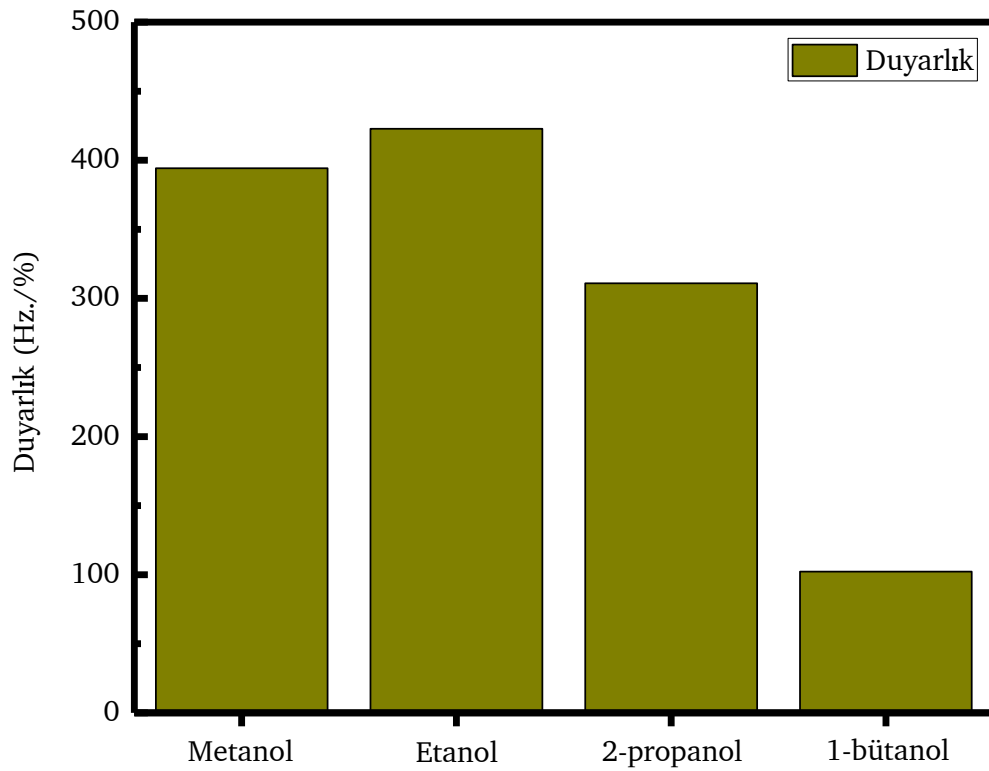
Şekil 4. 9 Karbon nanotüp tabanlı sensörün metanol, etanol, 2-propanol ve 1-bütanol'ün farklı konsantrasyonlarına cevap-geri dönüşüm karakteristikleri

Elde edilen cevap-geri dönüşüm karakteristiklerinden tüm uçucu organik buharının her bir konsantrasyonu için rezonans frekansındaki değişimler hesaplanmış ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.10'da sunulmuştur. Karbon nanotüp tabanlı sensörün ilgili hedef moleküllerin test edilen konsantrasyon aralığında cevap karakteristiklerinin doğrusal olup-olmadığını (cevap karakteristiğinin doğrusal olup-olmadığı önemli sensör parametrelerinden birisidir) test etmek için Şekil 4.10'da gösterilen grafikler doğrusal fit edilmiş ve korelasyon katsayılarının (grafik içerisinde gösterilen R^2 değerleri) 0,7106 (1-bütanol için) ile 0,9702 (etanol buharı için) arasında değiştiği görülmüştür.



Şekil 4. 10 Karbon nanotüp tabanlı sensörde hedef molekül konsantrasyonuna bağlı frekans değişimleri

Şekil 4.10’da verilen eğrilerin eğimlerinden ilgili sensörün her bir uçucu organik buharı için duyarlılığı hesaplanmıştır. Hesaplanan duyarlıklar Şekil 4.11’de verilmiştir. Şekil 4.11’in incelenmesinden açık bir şekilde görülebileceği gibi karbon nanotüp tabanlı sensör ile maksimum duyarlılık etanol buharı için gözlemlenirken minimum duyarlılık 1-bütanol buharı için gözlemlenmiştir. Şekil 4.11’de verilen duyarlılık değerlerinin incelenmesinde dikkat çeken bir diğer nokta da sensörün etanol ve metanol duyarlıklarının birbirine çok yakın olduğudur.



Şekil 4. 11 Karbon nanotüp tabanlı sensörlerin uçucu organik buharlarına duyarlılıkları

Fitalosiyanin tabanlı sensörlerle karbon nanotüp tabanlı sensörde adsorplanan hedef molekül miktarlarının karşılaştırılması amacıyla, karbon nanotüp tabanlı sensör yüzeyinde adsorplanan hedef molekül miktarları hesaplanmıştır. Bu hesaplamalardan elde edilen sonuçlar tablo halinde aşağıda verilmiştir. Tablo 4.5'in incelenmesinden görüleceği gibi 1-bütanol dışında diğer tüm uçucu organik buharları için adsorplanan miktarın artan hedef molekül konsantrasyonu ile arttığı gözlemlenmiştir.

Tablo 4. 5 Algılayıcı olarak karbon nanotüp'ün kullanıldığı sensörde hedef molekül konsantrasyonu ve adsorplanan miktarları

Uçucu Organik Buharı Konsantrasyonu	Adsorplanan Metanol Miktarı (µg)	Adsorplanan Etanol Miktarı (µg)	Adsorplanan 2-propanol Miktarı (µg)	Adsorplanan 1-bütanol Miktarı (µg)
%10	19,7122	18,7287	14,5092	9,4965
%20	24,1327	24,2913	24,4922	5,5203
%30	28,3204	27,0514	28,3733	7,9526
%40	31,8949	31,7151	23,6039	10,1416
%50	33,7773	32,2438	30,1500	9,0630
%60	38,1448	38,9591	33,3648	11,2097
%70	37,4151	46,5521	37,6161	13,3988
%80	55,7737	51,3110	41,5289	15,5985

Karbon nanotüp tabanlı sensörün performansı ayrıca cevap ve geri dönüş süreleri hesaplanmak suretiyle analiz edilmiştir. Elde edilen veriler Tablo 4.6'da sunulmuştur. Tablo 4.6'nın incelenmesinden görüleceği gibi gerek cevap süresi gerekse geri dönüş süresi hedef molekülün türü ve konsantrasyonuna bağlı olarak değişmektedir. En kısa cevap süresi 1-bütanolün %20 konsantrasyonu için gözlemlenirken en uzun cevap süresi etanol buharının %10 konsantrasyon değerinde gözlemlenmiştir. Diğer yandan en uzun geri dönüş süresi 1-bütanol'ün %20 konsantrasyonu için gözlemlenirken en kısa geri dönüş süresi 146 s olarak metanol'ün %60 konsantrasyonunda gözlemlenmiştir.

Tablo 4. 6 Karbon nanotüp tabanlı sensörlerin cevap ve geri dönüş sürelerinin hedef molekül konsantrasyonuna bağlılığı

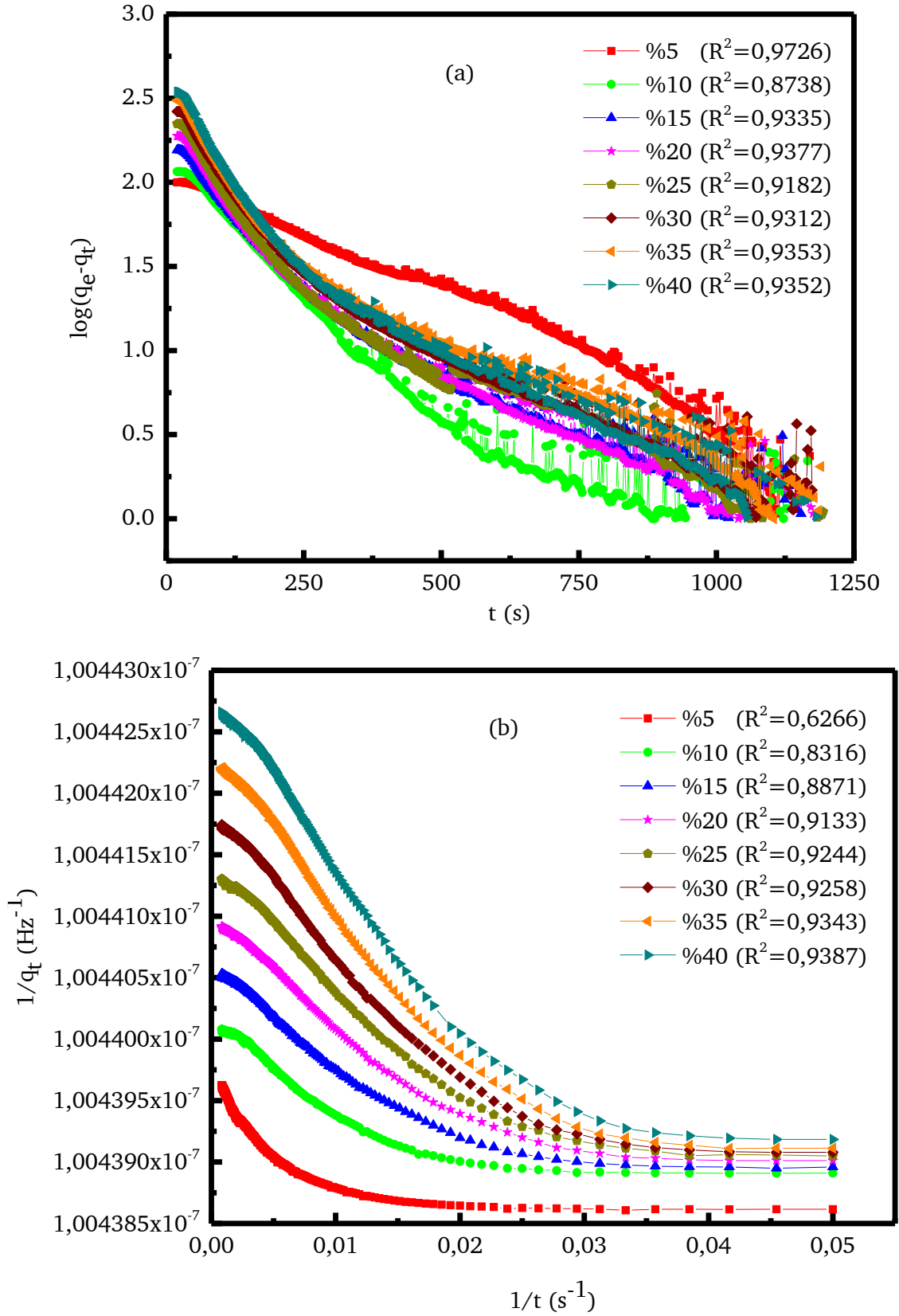
Hedef Molekül Konsantrasyonları	Cevap ve Geri Dönüş Süreleri (s) (Metanol)	Cevap ve Geri Dönüş Süreleri (s) (Etanol)	Cevap ve Geri Dönüş Süreleri (s) (2-propanol)	Cevap ve Geri Dönüş Süreleri (s) (1-bütanol)
%10	834 ; 708	1004 ; 710	368 ; 524	266 ; 760
%20	814 ; 226	826 ; 920	616 ; 894	44 ; 960
%30	730 ; 826	646 ; 608	886 ; 462	852 ; 754
%40	628 ; 412	580 ; 648	464 ; 590	324 ; 568
%50	538 ; 702	532 ; 560	484 ; 604	462 ; 624
%60	828 ; 146	454 ; 598	480 ; 536	642 ; 642
%70	578 ; 226	546 ; 578	600 ; 568	714 ; 894
%80	766 ; 614	388 ; 472	696 ; 798	884 ; 888

4.3 Adsorpsiyon Kinetiği

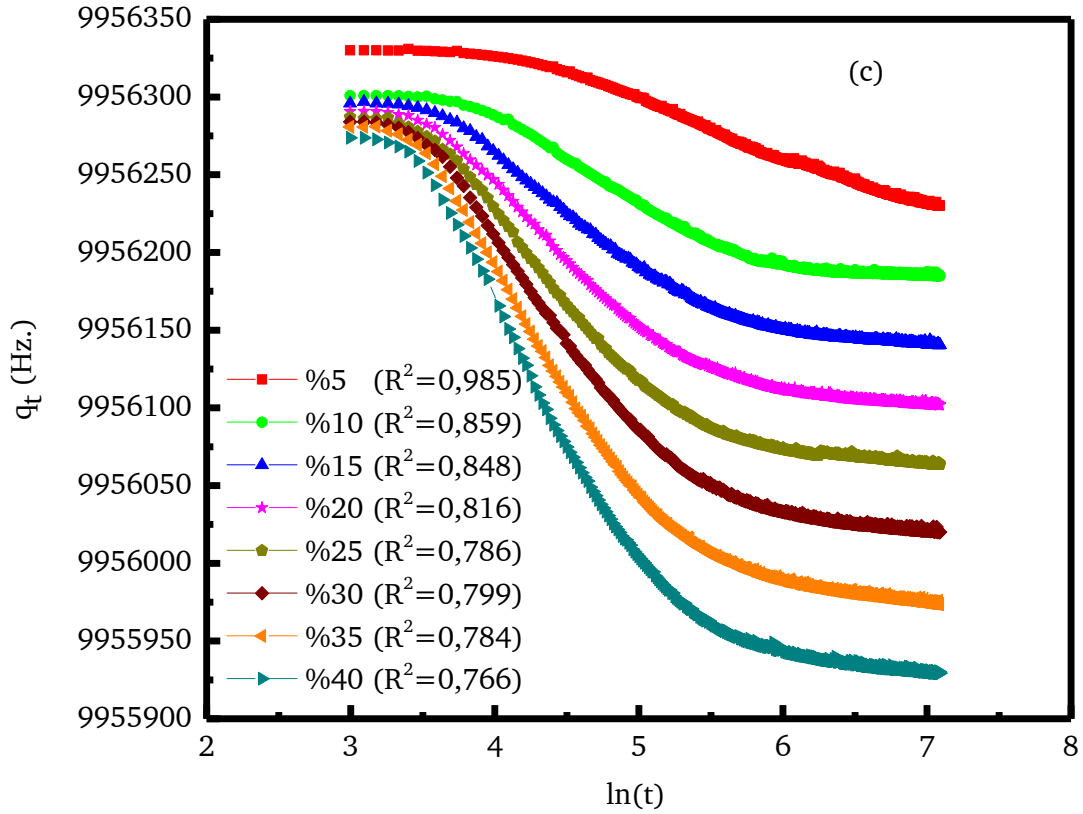
Tez kapsamında yapılan çalışmalarda algılayıcı birim olarak kullanılan gerek fitalosiyanin ve gerekse karbon nanotüp tabanlı sensörlerde adsorpsiyon kinetiği birinci derece pseudo, Ritchie ve Elovich modelleri kullanılarak analiz edilmiştir. Bu bölümde her bir algılayıcı birim için bu kapsamda yapılan çalışmalardan elde edilen sonuçlar paylaşılmıştır.

4.3.1 $C_{128}H_{112}CoN_8O_8$ Fitalosiyanini Tabanlı Sensörlerde Adsorpsiyon Kinetiği İncelemeleri

Algılayıcı birim olarak $C_{128}H_{112}CoN_8O_8$ fitalosiyanin'in kullanıldığı sensörlerde adsorpsiyon kinetiği her bir hedef molekül için yukarıda bahsedilen üç farklı model kullanılarak analiz edilmiştir. Şekil 4.12 (a-c)'de sırasıyla söz konusu algılayıcı yüzeyindeki metanol adsorpsiyonunun birinci derece pseudo, Ritchie ve Elovich modeline göre analizlerinden elde edilen sonuçlar sunulmuştur. Analizleri yapılan modellerin söz konusu bileşik yüzeyindeki adsorpsiyon kinetiğinin açıklanmasında kullanılabilirliği, elde edilen eğrilerin doğrusal fit edilmesinden elde edilen korelasyon katsayıları (R^2 değerleri) kullanılarak değerlendirilmiştir.



Şekil 4. 12 Metanol adsorpsiyon kinetiğinin (a) 1. derece pseudo (b) Ritchie ve (c) Elovich modeline göre analizleri



Şekil 4. 12 Metanol adsorpsiyon kinetiğinin (a) 1. derece pseudo (b) Ritchie ve (c) Elovich modeline göre analizleri (devamı)

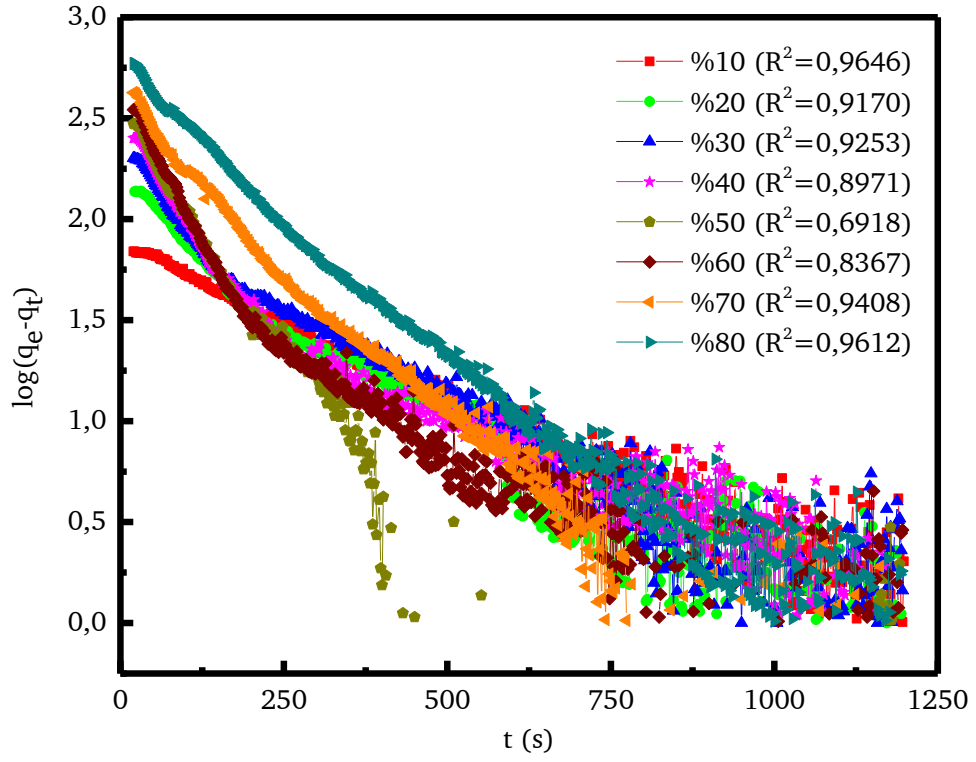
Bu nedenle, ilgili grafikler üzerinde bulunan korelasyon katsayıları gösterilmiştir. Şekil 4.12’de gösterilen grafiklerin analizinden görüleceği gibi; metanol adsorpsiyonu için elde edilen korelasyon katsayıları birinci derece pseudo modeli için 0,9726 ile 0,8738 arasında, Ritchie modeli için 0,9387 ile 0,6266 arasında ve Elovich modeli için 0,985 ile 0,766 arasında değişmektedir. Yine Şekil 4.12’nin incelenmesinden görüleceği gibi korelasyon katsayıları, test edilen her bir model için, hedef molekül konsantrasyonuna bağlı olarak değişiklikler göstermektedir. Yapılan değerlendirmeler sonucunda $C_{128}H_{112}CoN_8O_8$ fitalosiyanin yüzeyindeki metanol adsorpsiyon kinetiğinin, özellikle metanolün düşük konsantrasyonları için birinci derece pseudo modeline uygun olarak gerçekleştiği sonucuna varılmıştır. Bir karşılaştırma olması bakımından söz konusu bileşik yüzeyinde diğer uçucu organik buharlarının %15 konsantrasyonu için kinetik inceleme sonuçları Tablo 4.7’de sunulmuştur.

Tablo 4. 7 $C_{128}H_{112}CoN_8O_8$ tabanlı sensörde tüm hedef moleküllerin %15 konsantrasyonu için korelasyon katsayılarının karşılaştırılması

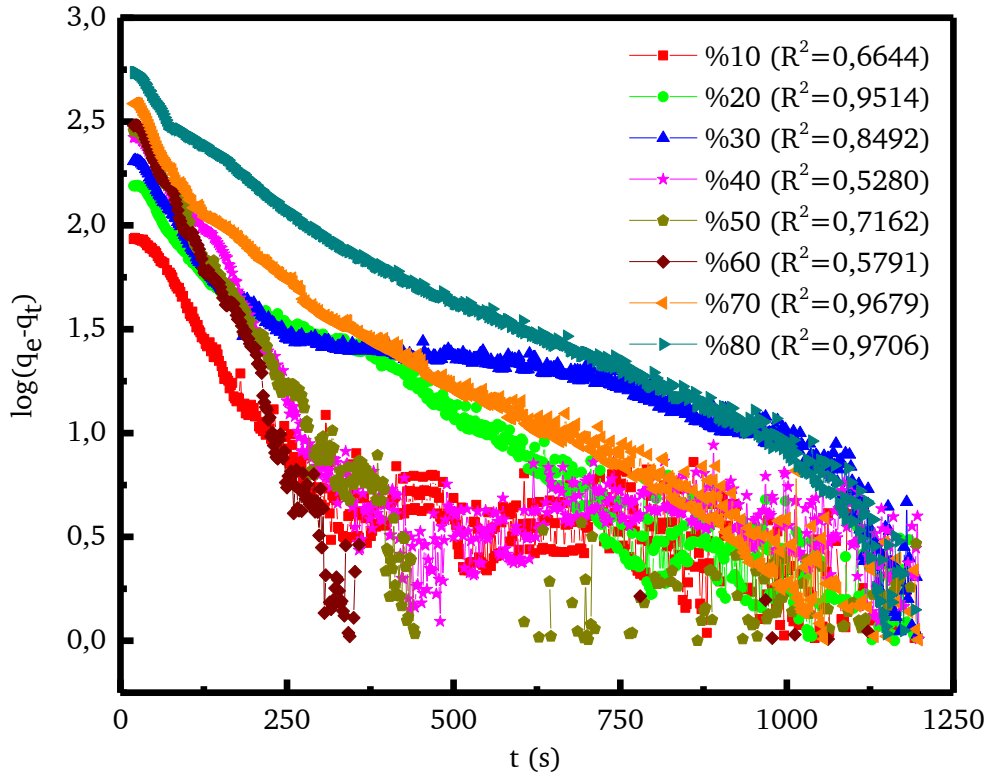
Hedef Molekül	R ² Değerleri		
	1. Derece pseudo	Ritchie Modeli	Elovich Modeli
Metanol	0,9335	0,8871	0,8480
Etanol	0,9618	0,7393	0,9810
2-propanol	0,9450	0,8144	0,9570
1-bütanol	0,2429	0,4900	0,1400

4.3.2 Ferrosenli Fitalosiyanın Tabanlı Sensörlerde Adsorpsiyon Kinetiği İncelemeleri

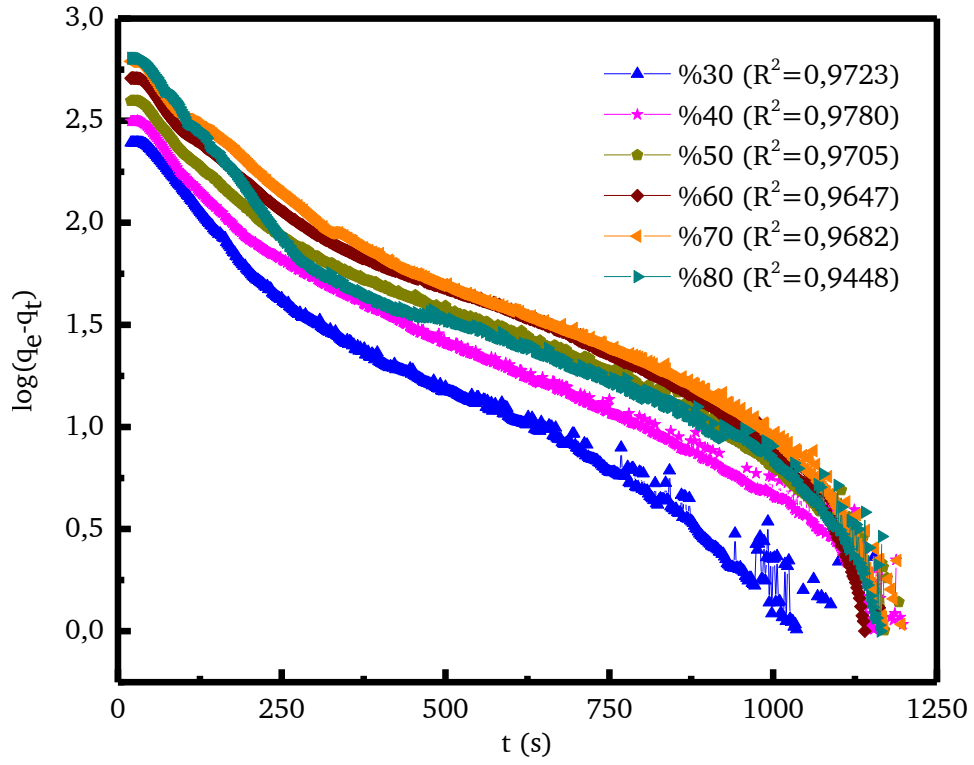
Algılayıcı birim olarak kullanılan bir diğer fitalosiyanın olan Ferrosenli fitalosiyanine ait adsorpsiyon verilerine ait kinetik incelemeler hedef molekülün türü ve konsantrasyonuna bağlı olarak gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.13-4.16'da algılayıcı birim olarak ferrosenli fitalosiyanın'ın kullanıldığı sensörlerde metanol, etanol, 2-propanol ve 1-bütanol buharının %10 ile %80 arasında değişen konsantrasyonları için adsorpsiyon kinetiğinin 1. derece pseudo modeline göre analizlerinden elde sonuçlar sunulmuştur. Söz konusu şekillerin ayrıntılı incelenmesinden görüleceği gibi adsorpsiyon kinetiğinin 1. derece pseudo modeline uygunluğu hedef moleküllerin türüne ve konsantrasyonuna bağlı olarak değişebilmektedir. Hesaplanan R² değerleri 1. derece pseudo modelinin, metanol ve 2-propanol buharlarının hemen tüm konsantrasyonları için uygun bir modelmiş gibi görünürken etanol ve 1-bütanol buharlarının özellikle düşük konsantrasyonları için uygun bir model olmadığını göstermiştir (Tablo 4.8).



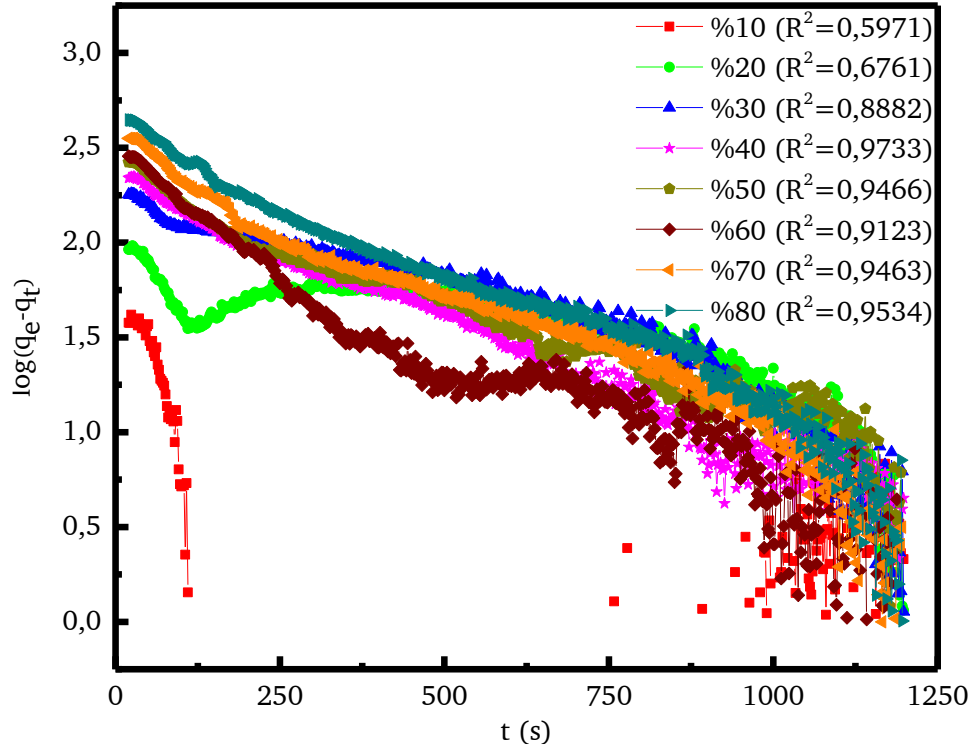
Şekil 4. 13 Ferrosenli fitalosiyaniin yüzeyinde metanol adsorpsiyonunun 1. derece pseudo modeline göre incelenmesinden elde edilen sonuçlar



Şekil 4. 14 Ferrosenli fitalosiyaniin yüzeyinde etanol adsorpsiyonunun 1. derece pseudo modeline göre incelenmesinden elde edilen sonuçlar



Şekil 4. 15 Ferrosenli fitalosiyanın yüzeyinde 2-propanol adsorpsiyonunun 1. derece pseudo modeline göre incelenmesinden elde edilen sonuçlar



Şekil 4. 16 Ferrosenli fitalosiyanın yüzeyinde 1-bütanol adsorpsiyonunun 1. derece pseudo modeline göre incelenmesinden elde edilen sonuçlar

Tablo 4. 8 Ferrosenli fitalosiyenin yüzeyinde adsorpsiyon verilerinin 1. derece pseudo modeline göre analizinden elde edilen veriler

1. Derece Pseudo Kinetik Modeli				
Hedef Molekül Konsantrasyonu	Metanol	Etanol	2-propanol	1-bütanol
	R ²	R ²	R ²	R ²
%10	0,9646	0,6644		0,5971
%20	0,9170	0,9514		0,6761
%30	0,9253	0,8492	0,9723	0,8882
%40	0,8971	0,5280	0,9780	0,9733
%50	0,6918	0,7162	0,9705	0,9466
%60	0,8367	0,5791	0,9647	0,9123
%70	0,9408	0,9679	0,9682	0,9463
%80	0,9612	0,9706	0,9448	0,9534

Hedef moleküllerin Ferrosenli fitalosiyenin yüzeyindeki adsorpsiyon kinetiğinin hedef molekül konsantrasyonuna bağlılığı ayrıca Ritchie ve Elovich modelleri ile de analiz edilmiştir. Yapılan analizlerden elde edilen bulgular sırasıyla Ritchie ve Elovich Modelleri için Tablo 4.9 ve Tablo 4.10'da verilmiştir.

Tablo 4. 9 Ferrosenli fitalosiyenin yüzeyinde adsorpsiyon verilerinin Ritchie modeline göre yapılan analizinden elde edilen veriler

Ritchie Kinetik Modeli				
Hedef Molekül Konsantrasyonu	Metanol	Etanol	2-propanol	1-bütanol
	R ²	R ²	R ²	R ²
%10	0,6743	0,8850		0,2076
%20	0,8738	0,8847		0,3272
%30	0,9087	0,9238	0,8457	0,5511
%40	0,9409	0,9002	0,8564	0,7354
%50	0,9372	0,9264	0,8464	0,7836
%60	0,9548	0,9367	0,8449	0,8291
%70	0,9200	0,9430	0,8422	0,8009
%80	0,8692	0,8622	0,8667	0,7744

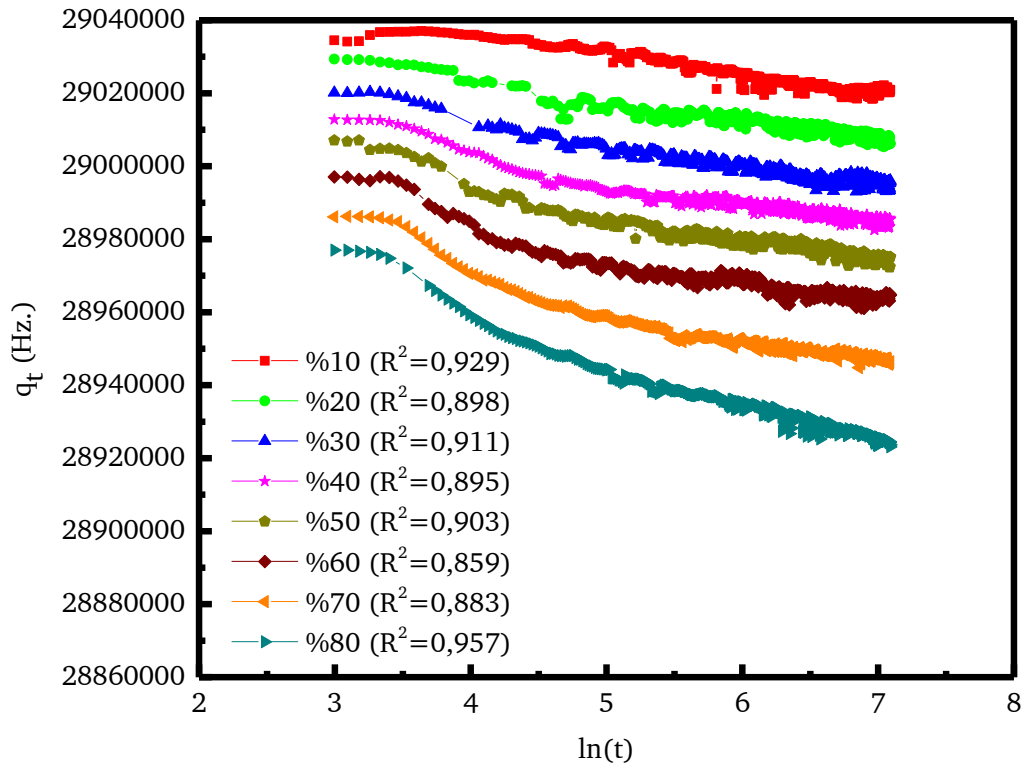
Tablo 4. 10 Ferrosenli fitalosiyanin yüzeyinde adsorpsiyon verilerinin Elovich modeline göre yapılan analizinden elde edilen veriler

Elovich Kinetik Modeli				
Hedef Molekül Konsantrasyonu	Metanol	Etanol	2-propanol	1-bütanol
	R ²	R ²	R ²	R ²
%10	0,977	0,756		0,007
%20	0,896	0,909		0,580
%30	0,875	0,815	0,868	0,950
%40	0,786	0,734	0,902	0,987
%50	0,755	0,721	0,917	0,975
%60	0,721	0,668	0,921	0,905
%70	0,840	0,836	0,917	0,963
%80	0,878	0,926	0,837	0,975

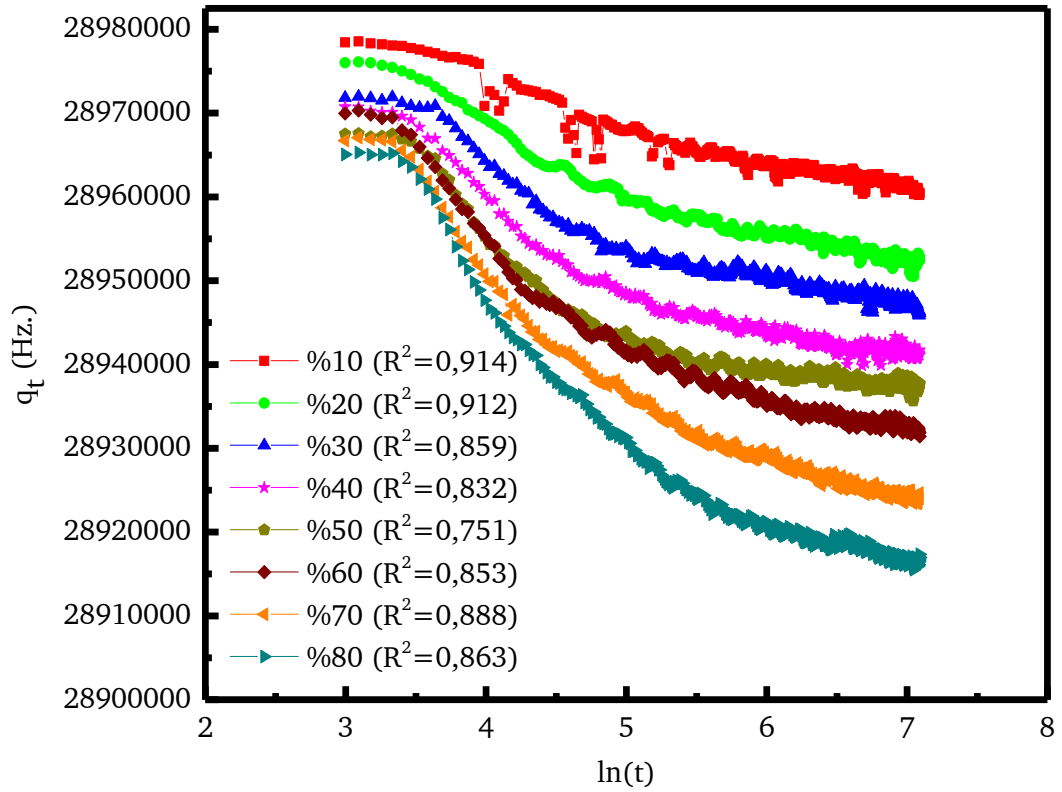
Yukarıda tablolar halinde verilen R² değerleri Ferrosenli fitalosiyanin yüzeyinde gerçekleşen adsorpsiyon kinetiğinin hedef molekülün türü yanında aynı zamanda konsantrasyonuna da oldukça bağlı olduğunu göstermektedir.

4.3.3 Karbon Nanotüp Tabanlı Sensörlerde Adsorpsiyon Kinetiği İncelemeleri

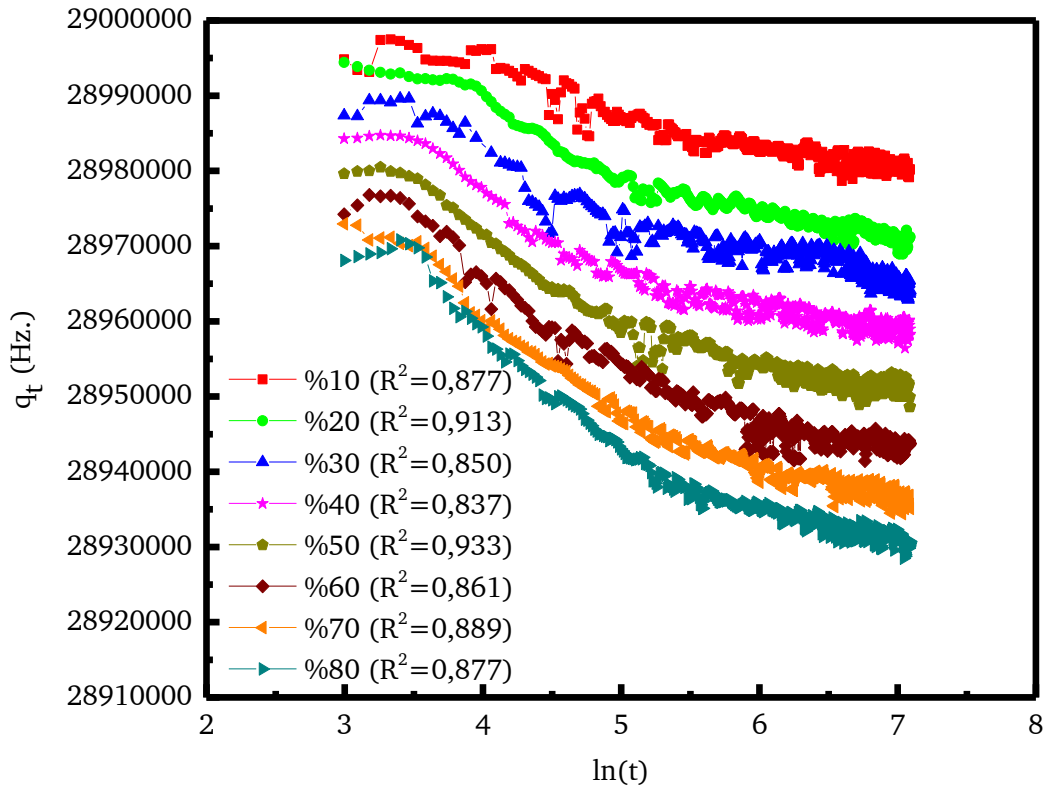
Algılayıcı birim olarak ticari karbon nanotüplerin kullanıldığı sensörler de adsorpsiyon kinetiği hedef moleküllerin %10 ile %80 arasında değişen konsantrasyonları için incelenmiştir. Bir örnek teşkil etmesi bakımından tez kapsamında hedef molekül olarak tanımlanan (metanol, etanol, 2-propanol ve 1-bütanol) uçucu organik buharlarının farklı konsantrasyonlarına ait adsorpsiyon verilerinin Elovich modeline göre çizimlerinden elde edilen sonuçlar Şekil 4.17 ile Şekil 4.20 arasındaki grafiklerde gösterilmiştir.



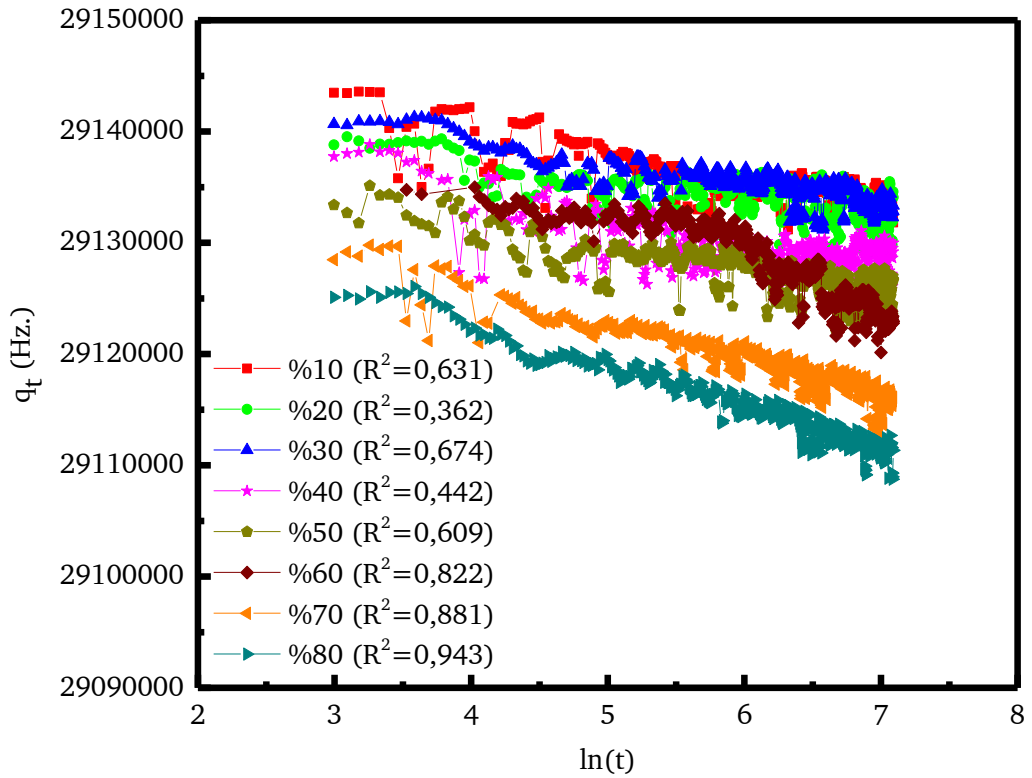
Şekil 4. 17 Metanol buharının Karbon nanotüpler yüzeyindeki adsorpsiyonunun Elovich modeli ile temsili



Şekil 4. 18 Etanol buharının Karbon nanotüpler yüzeyindeki adsorpsiyonunun Elovich modeli ile temsili



Şekil 4. 19 2-propanol buharının Karbon nanotüpler yüzeyindeki adsorpsiyonunun Elovich modeli ile temsili



Şekil 4. 20 1-bütanol buharının Karbon nanotüpler yüzeyindeki adsorpsiyonunun Elovich modeli ile temsili

Yukarıda verilen grafiklerin analizinden en büyük korelasyon katsayıları metanol buharının %80 konsantrasyonu için 0,957; etanol buharının %10 konsantrasyonu için 0,914; 2-propanol'ün %50 konsantrasyonu için 0,933 ve 1-bütanol'ün %80 konsantrasyonu için 0,943 olarak bulunmuştur. Diğer yandan en küçük korelasyon katsayısı metanol buharının %60 konsantrasyonunda 0,859; etanol buharının %50 konsantrasyonunda 0,751; 2-propanol'ün %40 konsantrasyonunda 0,837 ve 1-bütanol'ün %20 konsantrasyonunda 0,362 olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon verilerinin Elovich modeline göre analizlerinden elde edilen sonuçlarla bir karşılaştırma yapılabilmesi adına aynı hedef moleküllerin aynı konsantrasyonlarının Ritchie modeline göre analizinden elde edilen R^2 değerleri Tablo 4.11'de sunulmuştur. Hesaplanan R^2 değerleri metanol, etanol, 2-propanol ve 1-bütanol buharlarının karbon nanotüpler yüzeyindeki adsorpsiyon kinetiğini temsil etmek için uygun bir model olmadığını göstermektedir.

Tablo 4. 11 Karbon nanotüpler yüzeyinde adsorpsiyon verilerinin Ritchie modeline göre analizinden elde edilen veriler

Ritchie Kinetik Modeli				
Hedef Molekül Konsantrasyonu	Metanol	Etanol	2-propanol	1-bütanol
	R^2	R^2	R^2	R^2
%10	0,5908	0,8268	0,7508	0,5777
%20	0,7337	0,8845	0,8372	0,3168
%30	0,7835	0,9109	0,7904	0,5447
%40	0,8573	0,9387	0,8869	0,5214
%50	0,8480	0,9571	0,8857	0,4423
%60	0,8904	0,9439	0,8739	0,4748
%70	0,9209	0,9256	0,8916	0,6016
%80	0,8284	0,9276	0,8912	0,6532

Söz konusu uçucu organik buharlarının karbon nanotüpler yüzeyindeki adsorpsiyon kinetiği 1. derece pseudo kinetik modeli kullanılarak da analiz edilmiş, elde edilen R^2 değerlerinin 1. derece pseudo kinetik modelinin söz konusu uçucu organik buharlarının adsorpsiyonunu temsil etmek için uygun bir model olmadığını göstermiştir (Tablo 4.12).

Tablo 4. 12 Karbon nanotüpler yüzeyinde adsorpsiyon verilerinin 1. derece pseudo modeline göre analizinden elde edilen veriler

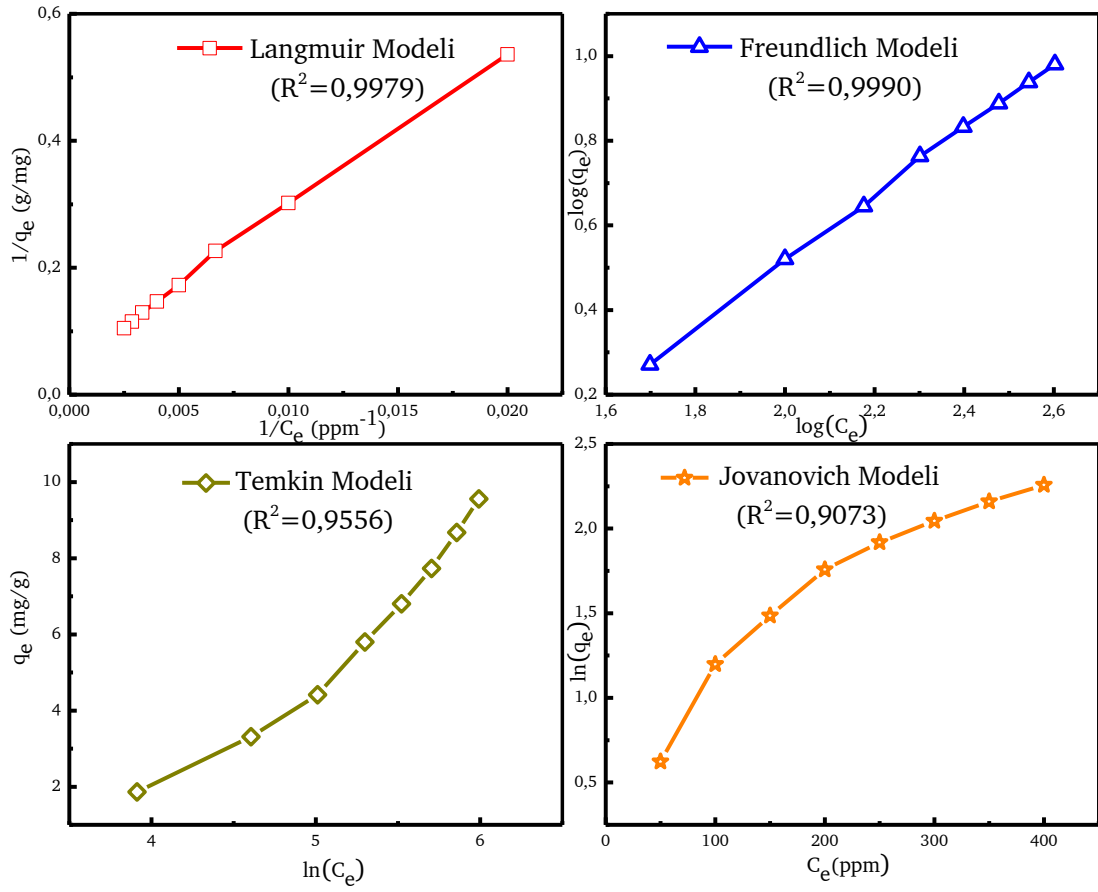
1. Derece Pseudo Kinetik Modeli				
Hedef Molekül Konsantrasyonu	Metanol R^2	Etanol R^2	2-propanol R^2	1-bütanol R^2
%10	0,7584	0,7982	0,6027	0,3177
%20	0,6944	0,8195	0,7862	0,1805
%30	0,7079	0,8199	0,6188	0,5443
%40	0,7378	0,7570	0,6151	0,5619
%50	0,8018	0,7196	0,6974	0,5361
%60	0,7897	0,8787	0,7374	0,7555
%70	0,8504	0,8884	0,7819	0,6812
%80	0,9211	0,9007	0,7262	0,7401

4.4 Adsorpsiyon Termodinamiği

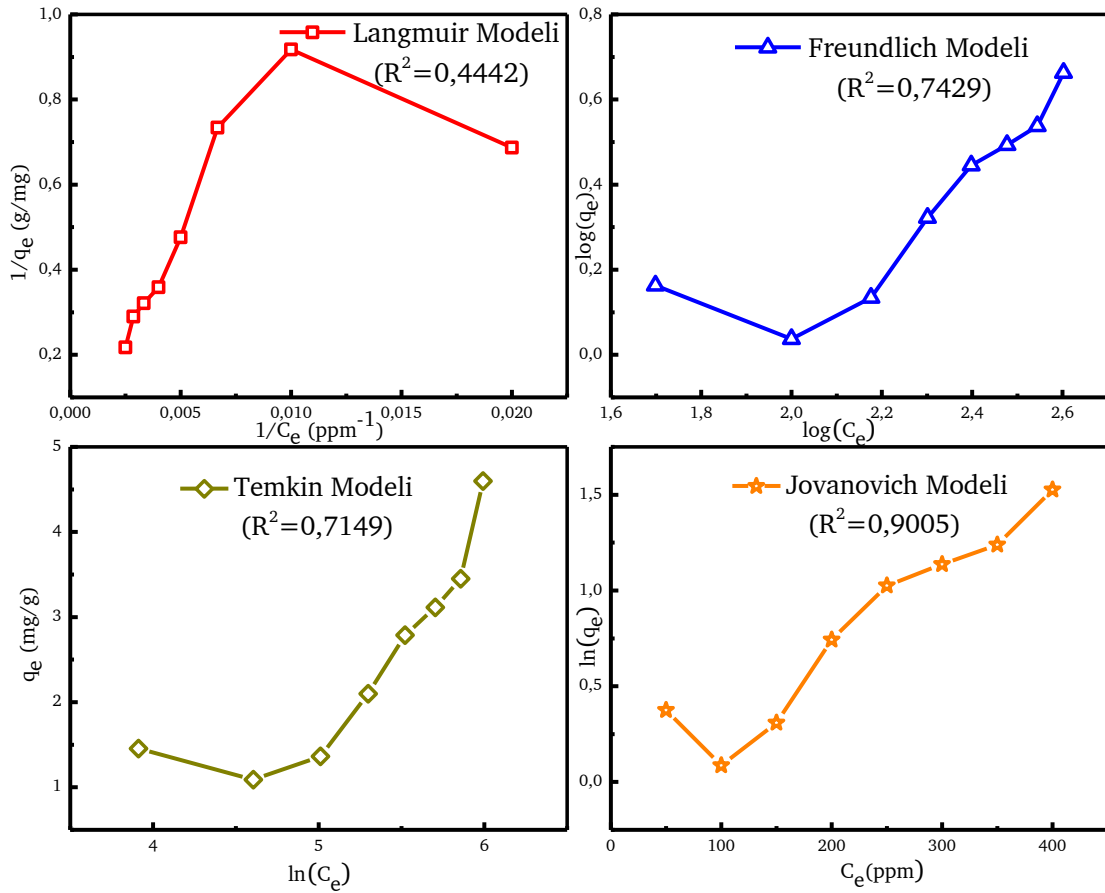
Tez kapsamında yapılan çalışmalarda elde edilen adsorpsiyon verilerinin termodinamiğinin aydınlatılmasına yönelik çalışmalar da yapılmıştır. Elde edilen adsorpsiyon verileri Langmuir, Freundlich, Temkin ve Jovanovich izotermi olmak üzere dört farklı model kullanılarak analiz edilmiştir. Bu kısımda, adsorpsiyon izotermelerinin belirlenmesine yönelik çalışmalardan elde edilen bulgular sunulmuştur.

4.4.1 $C_{128}H_{112}CoN_8O_8$ Fitalosiyanindeki Adsorpsiyona ait İzoterm Bulguları

Algılayıcı birim olarak $C_{128}H_{112}CoN_8O_8$ fitalosiyaninin kullanıldığı sensörlerde elde edilen adsorpsiyon verilerinin, bir karşılaştırma yapılabilmesi amacıyla, etanol ve 1-bütanol adsorpsiyon izotermeleri sırasıyla Şekil 4.21 ve Şekil 4.22’de gösterilmiştir.



Şekil 4. 21 $C_{128}H_{112}CoN_8O_8$ fitalosiyanin yüzeyindeki etanol adsorpsiyon izotermi



Şekil 4. 22 $C_{128}H_{112}CoN_8O_8$ fitalosiyani yüzeyindeki 1-bütanol adsorpsiyon izotermi

Şekil 4.21 ve Şekil 4.22’de gösterilen izotermi incelenmesinden görülebileceği gibi uçucu organik buharlarının $C_{128}H_{112}CoN_8O_8$ fitalosiyani yüzeyindeki adsorpsiyon izotermi uçucu organik buharının türüne oldukça bağlı olduğu görülmüştür. Elde edilen korelasyon katsayıları etanol buharının $C_{128}H_{112}CoN_8O_8$ fitalosiyani yüzeyindeki adsorpsiyon izotermi açıklamada Freundlich modelinin ($R^2 = 0,9990$) oldukça iyi sonuçlar verdiğini, 1-bütanol adsorpsiyonu için ise söz konusu modellerin hiçbirisinin uygun olmadığını göstermektedir. Tez kapsamında incelenen diğer uçucu organik buharları için elde edilen sonuçlar Tablo 4.13’te paylaşılmıştır. Görülebileceği gibi söz konusu bileşik yüzeyindeki adsorpsiyon izotermi uçucu organik buharı türüne göre değişiklik göstermektedir. $C_{128}H_{112}CoN_8O_8$ fitalosiyani yüzeyinde metanol ve 1-bütanol adsorpsiyon izotermi temsil etmek için Jovanovich modelinin, etanol ve 2-propanol

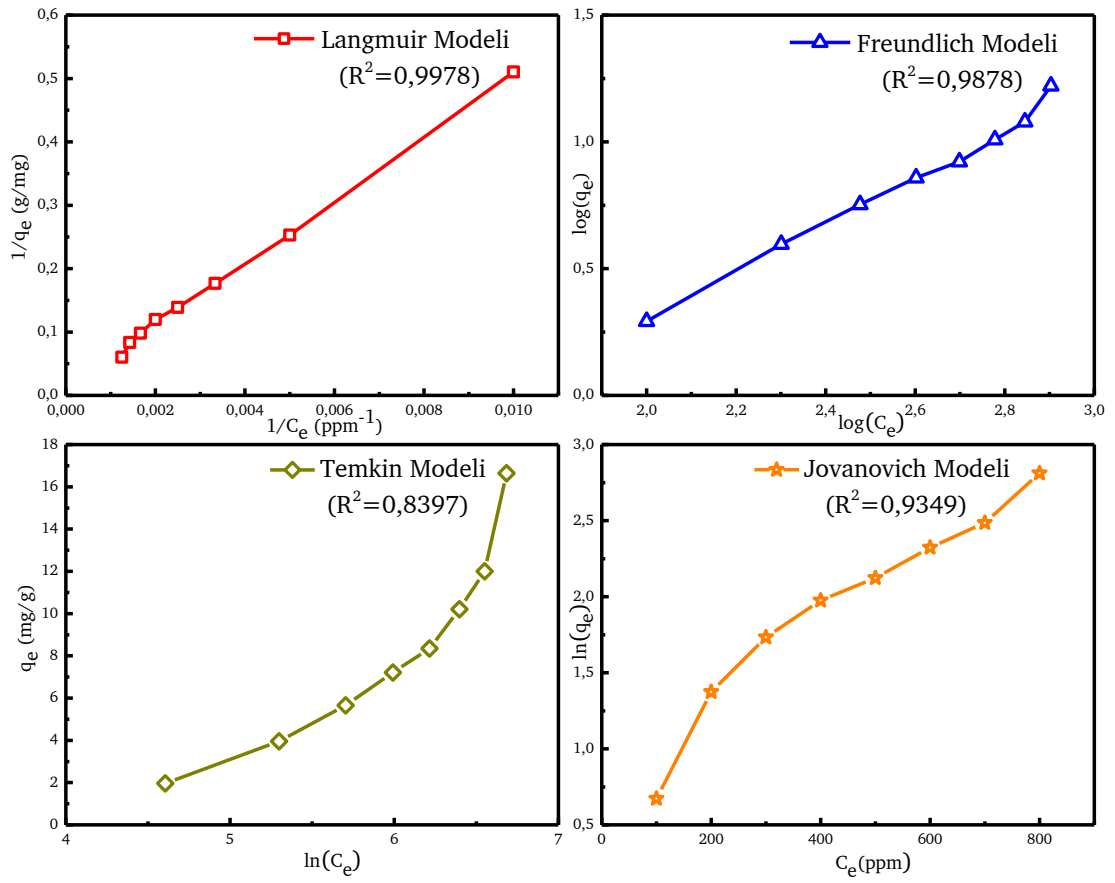
adsorpsiyon izotermelerini temsil etmek için ise Freundlich izoterminin en iyi sonuçları verdiği görülmüştür.

Tablo 4. 13 $C_{128}H_{112}CoN_8O_8$ fitalosiyaninin yüzeyindeki adsorpsiyon izoterminin en iyi sonuçları verdiği görülmüştür.

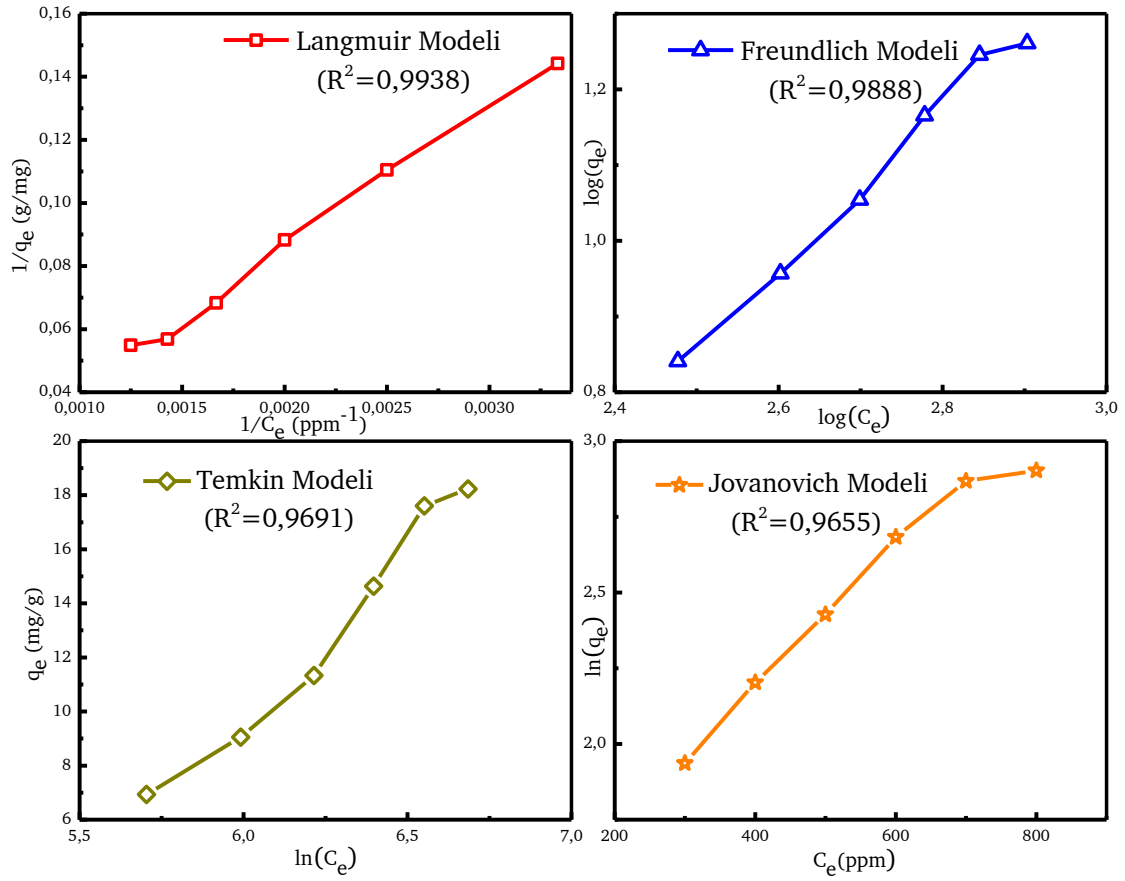
$C_{128}H_{112}CoN_8O_8$ Fitalosiyanini				
İzoterm Modelleri	Metanol R^2	Etanol R^2	2-propanol R^2	1-bütanol R^2
Langmuir	0,8494	0,9979	0,9933	0,4442
Freundlich	0,9453	0,9990	0,9937	0,7429
Temkin	0,8660	0,9556	0,9378	0,7149
Jovanovich	0,9882	0,9073	0,9201	0,9005

4.4.2 Ferrosenli Fitalosiyanindeki Adsorpsiyona ait İzoterm Bulguları

Ferrosenli fitalosiyaninin yüzeyindeki uçucu organik buharları adsorpsiyon izotermi de benzer şekilde Langmuir, Freundlich, Temkin ve Jovanovich izotermi ile analiz edilmiştir. Bir örnek teşkil etmesi bakımından metanol ve 2-propanol adsorpsiyon izotermine ait çalışmanın sonuçları sırasıyla Şekil 4.23 ve Şekil 4.24'te gösterilmiştir. Şekiller içerisinde gösterilen korelasyon katsayılarının incelenmesinden görülebileceği gibi ferrosenli fitalosiyanin yüzeyindeki metanol ve 2-propanol adsorpsiyon izotermini en iyi temsil eden izoterm Langmuir izotermi olduğu görülmüştür. Diğer uçucu organik buharlarının adsorpsiyonunu temsil etmekte kullanılabilecek modellere ait bulgular Tablo 4.14'te sunulmuştur.



Şekil 4. 23 Ferrosenli fitalosiyanin yüzeyindeki metanol adsorpsiyon izotermi



Şekil 4. 24 Ferrosenli fitalosiyani yüzeyindeki 2-propanol adsorpsiyon izotermi

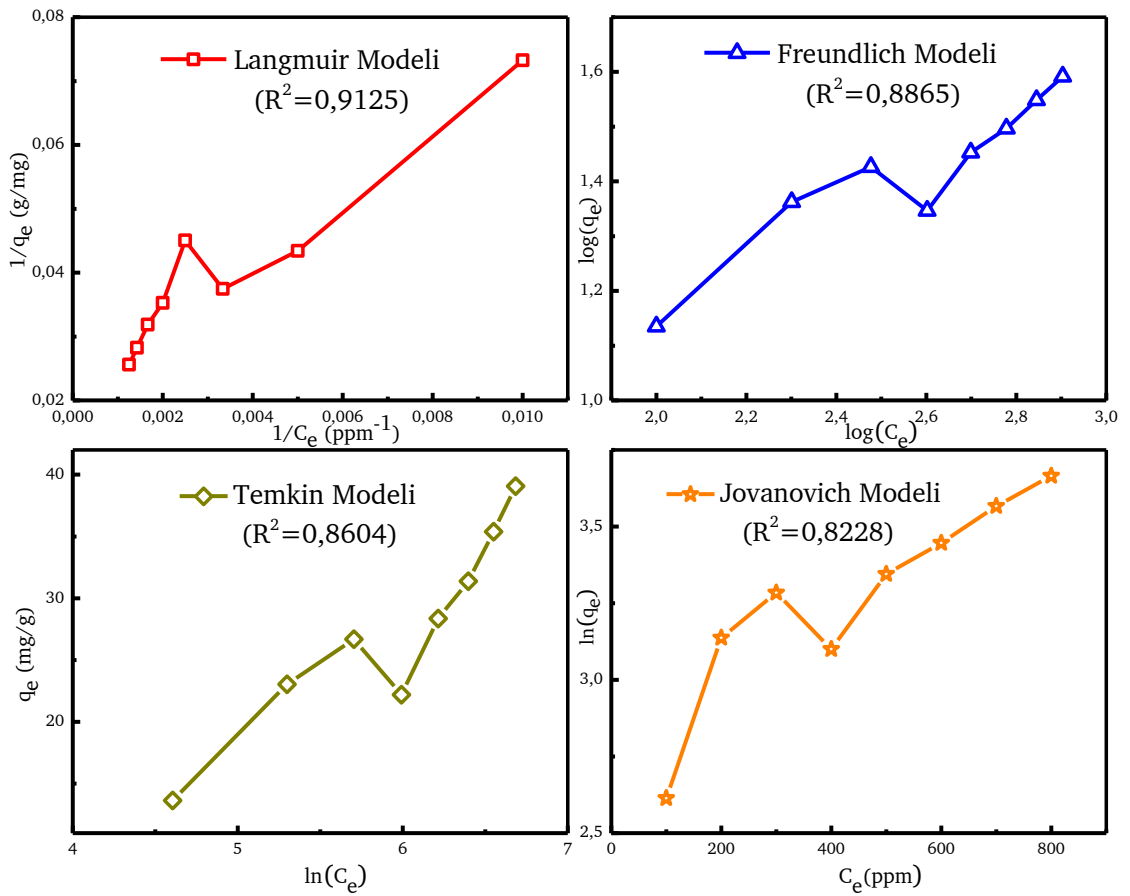
Tablo 4. 14 Ferrosenli fitalosiyani yüzeyindeki adsorpsiyon izotermine ait bulgular

Ferrosenli Fitalosiyani				
İzoterm Modelleri	Metanol	Etanol	2-propanol	1-bütanol
	R^2	R^2	R^2	R^2
Langmuir	0,9978	0,9899	0,9938	0,9908
Freundlich	0,9878	0,9675	0,9888	0,9856
Temkin	0,8397	0,8134	0,9691	0,9165
Jovanovich	0,9349	0,9272	0,9655	0,8663

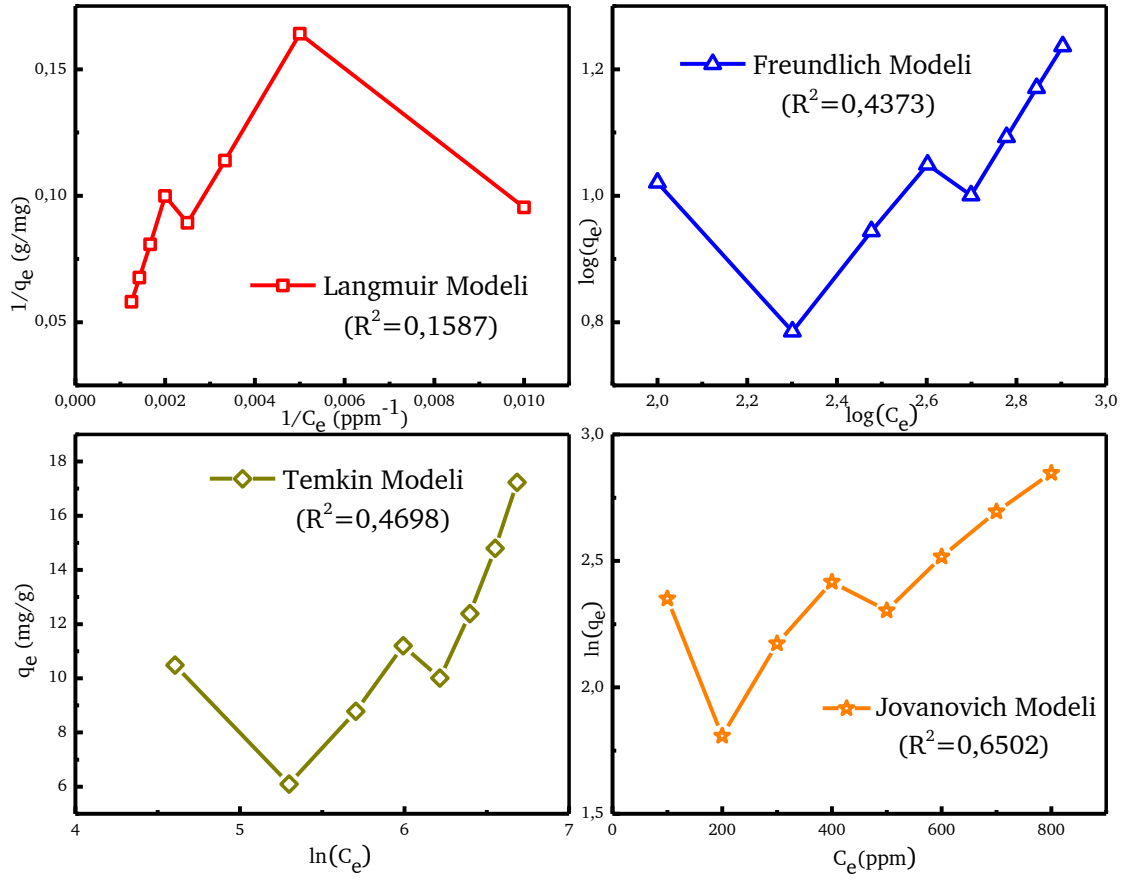
Yukarıdaki tabloda verilen R^2 değerlerinin incelenmesinden görülebileceği gibi etanol ve 1-bütanol adsorpsiyonunu temsil etmek için en iyi sonuçlar veren modelin Langmuir izoterm modeli olduğu görülmektedir.

4.4.3 Karbon Nanotüpteki Adsorpsiyona ait İzoterm Bulguları

Benzer olarak, algılayıcı birim olarak karbon nanotüplerin kullanıldığı sensörlerde adsorpsiyon verileri Langmuir, Freundlich, Temkin ve Jovanovich izotermi kullanılmak suretiyle analiz edilmiştir. Örnek olarak, aşağıdaki şekillerde (Şekil 4.25 ve Şekil 4.26'da) karbon nanotüpler yüzeyindeki 2-propanol ve 1-bütanol adsorpsiyonuna ait bulgular sunulmuştur. Söz konusu şekiller içerisinde gösterilen korelasyon katsayılarının incelenmesinde 2-propanol adsorpsiyonuna ait R^2 değerlerinin 0,8228 (Jovanovich izotermi) ile 0,9125 (Langmuir izotermi) arasında değiştiği; 1-bütanol adsorpsiyonuna ait R^2 değerlerinin ise 0,1587 (Langmuir izotermi) ile 0,6502 (Jovanovich izotermi) arasında değiştiği görülecektir. Korelasyon katsayılarının düşük olmasından dolayı analiz edilen izotermilerin ne 2-propanol ne de 1-bütanol adsorpsiyon izotermi temsil etmek üzere kullanılamayacağı sonucuna varılmıştır. Karbon nanotüpler yüzeyinde diğer uçucu organik buharlarının adsorpsiyon izotermine ait bulgular Tablo 4.15'te sunulmuştur.



Şekil 4. 25 Karbon nanotüp yüzeyindeki 2-propanol adsorpsiyon izotermi



Şekil 4. 26 Karbon nanotüp yüzeyindeki 1-bütanol adsorpsiyon izotermi

Tablo 4. 15 Karbon nanotüpler yüzeyindeki adsorpsiyon izotermine ait bulgular

Karbon Nanotüp				
İzoterm Modelleri	Metanol R^2	Etanol R^2	2-propanol R^2	1-bütanol R^2
Langmuir	0,8636	0,8853	0,9125	0,1587
Freundlich	0,8860	0,9372	0,8865	0,4373
Temkin	0,7509	0,8496	0,8604	0,4698
Jovanovich	0,9294	0,9787	0,8228	0,6502

Tez kapsamında algılayıcı birim olarak $C_{128}H_{112}CoN_8O_8$ fitalosiyanini, ferrosenli fitalosiyanin, tek duvarlı karbon nanotüp kullanılmış olup bu algılayıcı birimlerin metanol, etanol, 2-propanol ve 1-bütanol hedef moleküllerine karşı göstermiş olduğu cevap-geri dönüşüm karakteristikleri incelenmiştir. Bu amaçla 10 MHz. temel rezonans frekansına sahip QCM'ler üzerinde çalışılmıştır. QCM elektrodu algılayıcı birimler ile kaplanarak hedef moleküllerin farklı konsantrasyonlarına maruz bırakılmıştır. Hedef moleküllerin algılayıcı birimlere adsorplanması sırasındaki frekans değişimlerinden yararlanılarak Sauerbrey denklemi ile hedef moleküllerin adsorplandığı kütle miktarları hesaplanmıştır. Ayrıca gerçekleşen adsorpsiyon sürecine ait adsorpsiyon kinetiği birinci derece pseudo denklemi, Ritchie ve Elovich denklemleri kullanılarak araştırılmıştır. Adsorpsiyon termodinamiği ise Langmuir, Freundlich, Temkin ve Jovanovich izoterm modelleriyle incelenmiştir. Yapılan bütün ölçümlerden elde edilen sonuçlar ve öneriler aşağıda belirtilmiştir.

- $C_{128}H_{112}CoN_8O_8$ ve ferrosenli fitalosiyaninlerin ince filmlerine ait SEM analizinde ince filmlerin homojen ve düzgün bir yapıda olduğu anlaşılmıştır.
- Sauerbrey denklemi ile $C_{128}H_{112}CoN_8O_8$ fitalosiyaninin adsorpladığı kütleler değerlendirildiğinde %5 uçucu organik buharı konsantrasyonu hariç diğer bütün konsantrasyonlarda en çok etanol adsorplanırken en az 1-bütanol adsorplandığı sonucuna ulaşılmıştır. Ferrosenli fitalosiyaninin %30-%80 arası konsantrasyonlarda en fazla adsorpladığı uçucu organik buharı 2-propanol iken en az adsorpladığı uçucu organik buharı ise 1-bütanol'dür. Karbon nanotüp kullanıldığında ise metanol, etanol, 2-propanol adsorplanan kütleleri arasında artan uçucu konsantrasyonla artış olmasına rağmen 1-bütanol'ün bütün konsantrasyonlarda en az adsorplanan uçucu organik buharı olduğu anlaşılmıştır. Bütün bu incelemelerden uçucu organik bileşiklerden karbon sayısı en fazla olan 1-bütanolün diğer uçucu

bileşiklere kıyasla yüzeye tutunmasının zor olduğu anlaşılmaktadır. Bu nedenle 1-bütanol'ün daha hassas bir şekilde incelenmesi için farklı yöntemler denenebilir. Metanol, etanol ve 2-propanol'ün hem kendi yapıları hem de algılayıcı olarak kullanılan birimin yapısı nedeniyle yüzeye farklı oranlarda adsorbe olduğu düşünülmektedir.

- Frekans değişimi konsantrasyon grafiklerinin eğiminden sensörlerin duyarlılıkları belirlenmiştir. $C_{128}H_{112}CoN_8O_8$ fitalosiyaninin uçucu organik buharlara duyarlılıkları çoktan aza sırasıyla etanol, metanol, 2-propanol, 1-bütanol şeklindedir. Ferrosenli fitalosiyanin için sırasıyla 2-propanol, metanol, etanol, 1-bütanol'dür. Karbon nanotüp için ise sırasıyla etanol, metanol, 2-propanol, 1-bütanol'dür.
- Cevap süresi ve konsantrasyon grafiklerinde doğrusal bir bağlantı olmaması nedeniyle grafiklerin eğimlerinden yararlanılmıştır. $C_{128}H_{112}CoN_8O_8$ fitalosiyaninde yapılan analizlerde cevap süresi genel olarak metanol ve etanol için artan konsantrasyonla azalırken 2-propanol ve 1-bütanol için artmaktadır. Ferrosenli fitalosiyaninde yapılan analizlerde cevap süresi genel olarak metanol, etanol, 2-propanol için artan konsantrasyonla azalırken 1-bütanol için artmaktadır. Karbon nanotüp ile yapılan analizlerde ise genel olarak metanol ve etanol için artan konsantrasyonla azalırken 2-propanol ve 1-bütanol için artmaktadır.
- Geri dönüş süresi ve konsantrasyon grafiklerinde de doğrusal bir bağlantı olmaması nedeniyle grafiklerin eğimlerinden yararlanılmıştır. $C_{128}H_{112}CoN_8O_8$ fitalosiyaninde yapılan analizlerde geri dönüş süresi genel olarak metanol ve etanol için artan konsantrasyonla azalırken 2-propanol ve 1-bütanol için artmaktadır. Ferrosenli fitalosiyaninde yapılan analizlerde geri dönüş süresi genel olarak metanol, etanol, 2-propanol ve 1-bütanol için azalmaktadır. Karbon nanotüp ile yapılan analizlerde ise genel olarak metanol ve etanol için artan konsantrasyonla azalırken 2-propanol ve 1-bütanol için artmaktadır.
- Adsorpsiyon kinetiği incelemelerinde $C_{128}H_{112}CoN_8O_8$ fitalosiyanini için 1.derece pseudo kinetik modeli hesaplamalarına en uyan uçucu organik buharın etanol olduğu, Ritchie kinetik modeli hesaplamalarına en uyan

uçucu organik buharın yüksek konsantrasyonlarda metanol olduğu, Elovich kinetik modeli hesaplamalarına en uyan uçucu organik buharın ise yüksek konsantrasyonlarda 2-propanol olduğu belirlenmiştir. Ferrosenli fitalosiyanin için ise bütün uçucu organik buharların genel olarak artan konsantrasyonlarda 1.derece pseudo kinetik model için uygun olduğu, 1-bütanol'ün ise artan konsantrasyonlarda genel olarak Elovich kinetik modeline uygun olduğu düşünülmektedir. Karbon nanotüp için ise genel olarak Elovich kinetik modelinin uçucu organik buharlarının adsorpsiyonuna yönelik kinetiği açıklamada daha iyi olduğu belirtilebilir.

- Adsorpsiyon termodinamiği incelendiğinde ise $C_{128}H_{112}CoN_8O_8$ fitalosiyaninin metanol ve 1-bütanol ile incelenmesini en iyi ifade eden izotermin Jovanovich modeli olduğu, etanol ve 2-propanol ile incelenmesini en iyi ifade eden izotermin ise Freundlich modeli olduğu bulunmuştur. Ferrosenli fitalosiyaninin metanol, etanol, 2-propanol ve 1-bütanol ile incelenmesini en iyi ifade eden izotermin Langmuir modeli olduğu bulunmuştur. Bu durum ferrosenli fitalosiyanin yüzeyindeki uçucu organik buharı adsorpsiyonunun tek tabakalı adsorpsiyon şeklinde gerçekleştiğini göstermektedir. Karbon nanotüpün metanol, etanol ve 1-bütanol ile incelenmesini en iyi ifade eden izotermin Jovanovich modeli olduğu, 2-propanol ile incelenmesini en iyi ifade eden izotermin ise Langmuir modeli olduğu bulunmuştur.

Uçucu organik buharın ve kullanılan algılama biriminin yapısı bütün süreçlerde çok önemlidir. Karbon sayısı en yüksek olan 1-bütanol'ün yüzeye daha az adsorplandığı hesaplamalarla belirtilmiştir. Karbon sayısı daha az olan diğer uçucu organik bileşikler için ise hem birbirleriyle hem de algılama birimi ile gerçekleşebilen olası ek etkileşimler nedeniyle bütün algılama birimleri için genel ve kesin bir ifade olacak şekilde adsorpsiyon doğaları hakkında yorum yapılamaz. Bütün bu süreçlerde algılama birimi tasarımı da değer kazanacaktır.

-
- [1] United States Environmental Protection Agency, www.epa.gov
- [2] J. Wang, Q. Zhou, S. Peng, L. Xu ve W. Zeng, "Volatile Organic Compounds Gas Sensors based on Molybdenum Oxides: a Mini Review", *Frontiers in Chemistry*, cilt 8, sayfa 1-7, 2020.
- [3] T. Lin, X. Lv, Z. Hu, A. Xu ve C. Feng, "Semiconductor Metal Oxides as Chemoresistive Sensors for Detecting Volatile Organic Compounds", *Sensors*, cilt 19, sayfa 1-32, 2019.
- [4] H. Guo, S. C. Lee, L. Y. Chan ve W. M. Li, "Risk Assessment of Exposure to Volatile Organic Compounds in Different Indoor Environments", *Environmental Research*, cilt 94, sayfa 57-66, 2004.
- [5] Y. Chang, N. Tang, H. Qu, J. Liu, D. Zhang, H. Zhang, W. Pang ve X. Duan, "Detection of Volatile Organic Compounds by Self-assembled Monolayer Coated Sensor Array with Concentration-independent Fingerprints", *Scientific Reports*, cilt 6, sayfa 1-12, 2016.
- [6] V. Galstyan, A. D'Arco, M. D. Fabrizio, N. Poli, S. Lupi ve E. Comini, "Detection of Volatile Organic Compounds: from Chemical Gas Sensors to Terahertz Spectroscopy", *Reviews in Analytical Chemistry*, cilt 40, sayfa 33-57, 2021.
- [7] C. Wang, L. Yin, L. Zhang, D. Xiang ve R. Gao, "Metal Oxide Gas Sensors: Sensitivity and Influencing Factors", *Sensors*, cilt 10, sayfa 2088-2106, 2010.
- [8] F. Temel ve M. Tabakci, "Calix[4]arene Coated QCM Sensors for Detection of VOC Emissions: Methylene Chloride Sensing Studies", *Talanta*, cilt 153, sayfa 221-227, 2016.
- [9] X. Fan ve B. Du, "Selective Detection of Trace 1-butanol by QCM Sensor Coated with Copolymer P(HEMA-co-MA)", *Sensors and Actuators B: Chemical*, cilt 160, sayfa 724-729, 2011.
- [10] A. Altındal, Ö. Kurt, A. Şengül ve Ö. Bekaroğlu, "Kinetics of CO₂ Adsorption on Ball-Type Dicopper Phthalocyanine Thin Film", *Sensors and Actuators B: Chemical*, cilt 202, sayfa 373-381, 2014.
- [11] A. Nur'aini ve I. Oh, "Volatile Organic Compound Gas Sensors based on Methylammonium Lead Iodide Perovskite Operating at Room Temperature", *RSC Advances*, cilt 10, sayfa 12982-12987, 2020.
- [12] Q. Zhai, B. Du, R. Feng, W. Xu ve Q. Wei, "A Highly Sensitive Gas Sensor based on Pd-doped Fe₃O₄ Nanoparticles for Volatile Organic Compounds Detection", *Analytical Methods*, cilt 6, sayfa 886-892, 2014.
- [13] S. P. Subin David, S. Veeralakshmi, J. Sandhya, S. Nehru ve S. Kalaiselvam, "Room Temperature Operatable High Sensitive Toluene Gas Sensor using Chemiresistive Ag/Bi₂O₃ Nanocomposite", *Sensors and Actuators B: Chemical*, cilt 320, sayfa 1-9, 2020.

- [14] W. Wongwiriyan, S. Inoue, S. Honda ve M. Katayama, “Adsorption Kinetics of NO₂ on Single-Walled Carbon Nanotube Thin-Film Sensor”, *Japanese Journal of Applied Physics*, cilt 47, sayfa 8145-8147, 2008.
- [15] E. Kaki, N. Gögsu, A. Altındal, B. Salih ve Ö. Bekaroğlu, “Synthesis, Characterization and VOCs Adsorption Kinetics of Diethylstilbestrol-Substituted Metallophthalocyanines”, *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, cilt 23, sayfa 166-174, 2019.
- [16] A. A. Haidry, Q. Fatima, A. Mehmood, A. Shahzad, Y. Ji ve B. Saruhan, “Adsorption Kinetics of NO₂ Gas on Pt/Cr-TiO₂/Pt-Based Sensors”, *Chemosensors*, cilt 10, sayfa 1-15, 2022.
- [17] Ş. Altın, F. Dumludağ, Ç. Oruç ve A. Altındal, “Influence of Humidity on Kinetics of Xylene Adsorption onto Ball-Type Hexanuclear Metallophthalocyanine Thin Film”, *Microelectronic Engineering*, cilt 134, sayfa 7-13, 2015.
- [18] R. Tongpool ve S. Yoriya, “Kinetics of Nitrogen Dioxide Exposure in Lead Phthalocyanine Sensors”, *Thin Solid Films*, cilt 477, sayfa 148-152, 2005.
- [19] S. E. Diltemiz ve K. Ecevit, “High-Performance Formaldehyde Adsorption on CuO/ZnO Composite Nanofiber Coated QCM Sensors”, *Journal of Alloys and Compounds*, cilt 783, sayfa 608-616, 2019.
- [20] T. Hong, L. Wei, K. Cui, Y. Dong, R. Li, T. Zhang, Y. Zhao ve L. Luo, “Adsorption Performance of Volatile Organic Compounds on Activated Carbon Fibers in a Fixed Bed Column”, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, cilt 9, sayfa 1-8, 2021.
- [21] H. Aldahhak, P. Powroźnik, P. Pander, W. Jakubik, F. B. Dias, W. G. Schmidt, U. Gerstmann ve M. Krzywiecki, “Toward Efficient Toxic-Gas Detectors: Exploring Molecular Interactions of Sarin and Dimethyl Methylphosphonate with Metal-Centered Phthalocyanine Structures”, *The Journal of Physical Chemistry C*, cilt 124, sayfa 6090-6102, 2020.
- [22] Z. Z. Öztürk, N. Kılınç, D. Atilla, A. G. Gürek ve V. Ahsen, “Recent Studies Chemical Sensors based on Phthalocyanines”, *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, cilt 13, sayfa 1179-1187, 2009.
- [23] W. Wen, “What is Chemical Sensor?”, *Progresses in Chemical Sensor*, Editör W. Wang, InTechOpen, 2016, sayfa 3-8.
- [24] M. S. Kamal, S. A. Razzak ve M. M. Hossain, “Catalytic Oxidation of Volatile Organic Compounds (VOCs) - A Review”, *Atmospheric Environment*, cilt 140, sayfa 117-134, 2016.
- [25] L. Burratti, F. De Matteis, M. Casalboni, R. Francini, R. Pizzoferrato ve P. Proposito, “Polystyrene Photonic Crystals as Optical Sensors for Volatile Organic Compounds”, *Materials Chemistry and Physics*, cilt 212, sayfa 274-281, 2018.
- [26] E. Fiedler, G. Grossmann, D. B. Kersebohm, G. Weiss ve C. Witte, “Methanol”, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry Seventh Edition*, Editörler G. Bellussi, M. Bohnet, J. Bus, K. Drauz, H. Greim, K. P. Jackel, U. Karst, A.

- Kleemann, G. Kreysa, T. Laird, W. Meier, E. Ottow, M. Roper, J. Scholtz, K. Sundmacher, R. Ulber ve U. Wietelmann, Wiley-VCH, 2011, sayfa 1-25.
- [27] CRC Handbook of Chemistry and Physics, 97. baskı, CRC Press Taylor & Francis Group, Florida, ABD, 2017.
- [28] Dean's Handbook of Organic Chemistry, 2.baskı, Mc-Graw-Hill, ABD, 2004.
- [29] N. Kosaric, Z. Duvnjak, A. Farkas, H. Sahm, S. Bringer-Meyer, O. Goebel ve D. Mayer, "Ethanol", *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry Seventh Edition*, Editörler G. Bellussi, M. Bohnet, J. Bus, K. Drauz, H. Greim, K. P. Jackel, U. Karst, A. Kleemann, G. Kreysa, T. Laird, W. Meier, E. Ottow, M. Roper, J. Scholtz, K. Sundmacher, R. Ulber ve U. Wietelmann, Wiley-VCH, 2011, sayfa 1-57.
- [30] A. J. Papa, "Propanols", *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry Seventh Edition*, Editörler G. Bellussi, M. Bohnet, J. Bus, K. Drauz, H. Greim, K. P. Jackel, U. Karst, A. Kleemann, G. Kreysa, T. Laird, W. Meier, E. Ottow, M. Roper, J. Scholtz, K. Sundmacher, R. Ulber ve U. Wietelmann, Wiley-VCH, 2011, sayfa 1-12.
- [31] H. D. Hahn, G. Dämbkes ve N. Rupprich, "Butanols", *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry Seventh Edition*, Editörler G. Bellussi, M. Bohnet, J. Bus, K. Drauz, H. Greim, K. P. Jackel, U. Karst, A. Kleemann, G. Kreysa, T. Laird, W. Meier, E. Ottow, M. Roper, J. Scholtz, K. Sundmacher, R. Ulber ve U. Wietelmann, Wiley-VCH, 2011, sayfa 1-12.
- [32] F. G. Bănică, "What are Chemical Sensors?", *Chemical Sensors and Biosensors Fundamentals and Applications*, Wiley, 2012, sayfa 1-20.
- [33] M. S. Ağırtaş, D. G. Solğun ve U. Yıldık, "Synthesis, Theoretical DFT Analysis, Photophysical and Photochemical Properties of a New Zinc Phthalocyanine Compound", *Inorganic and Nano-Metal Chemistry*, 2022.
- [34] A. Kumar, J. Brunet, C. Varenne, A. Ndiaye ve A. Pauly, "Phthalocyanines based QCM Sensors for Aromatic Hydrocarbons Monitoring: Role of Metal Atoms and Substituents on Response to Toluene", *Sensors and Actuators B: Chemical*, cilt 230, sayfa 320-329, 2016.
- [35] T. V. Basova, C. Taşaltın, A. G. Gürek, M. A. Ebeoğlu, Z. Z. Öztürk ve V. Ahsen, "Mesomorphic Phthalocyanine as Chemically Sensitive Coatings for Chemical Sensors", *Sensors and Actuators B: Chemical*, cilt 96, sayfa 70-75, 2003.
- [36] M. Penza, F. Antolini ve M. V. Antisari, "Carbon Nanotubes as SAW Chemical Sensors Materials", *Sensors and Actuators B: Chemical*, cilt 100, sayfa 47-59, 2004.
- [37] R. Vidu, M. Rahman, M. Mahmoudi, M. Enachescu, T. D. Poteca ve I. Opris, "Nanostructures: a Platform for Brain Repair and Augmentation", *Frontiers in Systems Neuroscience*, cilt 8, sayfa 1-24, 2014.
- [38] C. K. O'Sullivan ve G. G. Guilbault, "Commercial Quartz Crystal Microbalances-Theory and Applications", *Biosensors & Bioelectronics*, cilt 14, sayfa 663-670, 1999.

- [39] R. M. Cerda, "Quartz Crystals", *Understanding Quartz Crystals and Oscillators*, Artech House, 2014, sayfa 1-40.
- [40] C. Lu, "Theory and Practice of the Quartz Crystal Microbalance", *Applications of Piezoelectric Quartz Crystal Microbalances*, Editörler C. Lu ve A. W. Czanderna, Elsevier, 1984, sayfa 19-61.
- [41] K. Elttaib ve A. Benhmid, "Gravimetric Studies of Ni Electrodeposition with Additives from Deep Eutectic Solvents Using Electrochemical Quartz Crystal Microbalance EQCM", *Open Journal of Physical Chemistry*, cilt 10, sayfa 87-98, 2020.
- [42] M. I. Rocha-Gaso, C. March-Iborra, Á. Montoya-Baides ve A. Arnau-Vives, "Surface Generated Acoustic Wave Biosensors for the Detection of Pathogens: a Review", *Sensors*, cilt 9, sayfa 5740-5769, 2009.
- [43] G. Gautschi, "Background of Piezoelectric Sensors", *Piezoelectric Sensorics: Force, Strain, Pressure, Acceleration and Acoustic Emission Sensors Materials and Amplifiers*, Springer, 2002, sayfa 5-11.
- [44] D. A. Buttry ve M. D. Ward, "Measurement of Interfacial Processes at Electrode Surfaces with the Electrochemical Quartz Crystal Microbalance", *Chemical Reviews*, cilt 92, sayfa 1355-1379, 1992.
- [45] A. Oprea ve U. Weimar, "Gas Sensors based on Mass-Sensitive Transducers Part 1: Transducers and Receptors–Basic Understanding", *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, cilt 411, sayfa 1761-1787, 2019.
- [46] X. Wang, M. Li ve S. Chen, "Long Memory from Sauerbrey Equation: A Case in Coated Quartz Crystal Microbalance in terms of Ammonia", *Mathematical Problems in Engineering*, cilt 2011, sayfa 1-9, 2010.
- [47] K. Cammann, B. Ross, A. Katerkamp, J. Reinbold, B. Gründig ve R. Renneberg, "Chemical and Biochemical Sensors", *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry Seventh Edition*, Editörler G. Bellussi, M. Bohnet, J. Bus, K. Drauz, H. Greim, K. P. Jackel, U. Karst, A. Kleemann, G. Kreysa, T. Laird, W. Meier, E. Ottow, M. Roper, J. Scholtz, K. Sundmacher, R. Ulber ve U. Wietelmann, Wiley-VCH, 2011, sayfa 1-116.
- [48] M. Wusiman ve F. Taghipour, "Methods and Mechanisms of Gas Sensor Selectivity", *Critical Reviews in Solid State and Material Sciences*, sayfa 1-20, 2021.
- [49] B. Keskin, O. Okuyucu, A. Altındal ve A. Erdoğan, "Novel Indium (III) Phthalocyanines; Synthesis, Photophysical and Humidity Sensing Properties", *New Journal of Chemistry*, cilt 40, sayfa 5537-5545, 2016.
- [50] S. Tyagi, M. Chaudhary, A. K. Ambedkar, K. Sharma, Y. K. Gautam ve B. P. Singh, "Metal Oxide Nanomaterial-based Sensors for Monitoring Environmental NO₂ and its Impact on the Plant Ecosystem: a Review", *Sensors & Diagnostics*, cilt 1, sayfa 106-129, 2022.
- [51] M. M. Arafat, B. Dinan, S. A. Akbar ve A. S. M. A. Haseeb, "Gas Sensors based on One Dimensional Nanostructured Metal-Oxides: a Review", *Sensors*, cilt 12, sayfa 7207-7258, 2012.

- [52] A. Tripathy, S. Pramanik, A. Manna, S. Bhuyan, N. F. A. Shah, Z. Radzi ve N. A. A. Osman, "Design and Development for Capacitive Humidity Sensor Applications of Lead-Free Ca, Mg, Fe, Ti-Oxides-based Electro-Ceramics with Improved Sensing Properties via Physisorption", *Sensors*, cilt 16, sayfa 1-18, 2016.
- [53] H. J. Bezerra de Oliveira, J. Ferreira Martins Filho ve J. F. do Nascimento, "Computational Modeling of H₂S Gas Sensor Using Surface Plasmon Resonance in a D-Shaped Optical Fiber", *2018 SBFoton International Optics and Photonics Conference (SBFoton IOPC)*, 2018, sayfa 1-5.
- [54] Y. Sarıkaya, "Yüzey Kimyası ve Kolloitler", *Genişletilmiş 12. Baskı Fizikokimya*, Gazi Kitabevi, 2017, sayfa 625-679.
- [55] I. N. Levine, "Reaction Kinetics", *Physical Chemistry*, McGraw-Hill Higher Education, 2009, sayfa 515-589.
- [56] P. Pourhakkak, A. Taghizadeh, M. Taghizadeh, M. Ghaedi ve S. Haghdoust, "Fundamentals of Adsorption Technology", *Adsorption: Fundamental Processes and Applications*, Editör M. Ghaedi, Academic Press Elsevier, 2021, sayfa 1-70.
- [57] D. Saha ve H. A. Grappe, "Adsorption Properties of Activated Carbon Fibers", *Activated Carbon Fiber and Textiles*, Editör J. Y. Chen, Woodhead Publishing Elsevier, 2017, sayfa 143-165.
- [58] A. L. Myers, "Thermodynamics of Adsorption", *Chemical Thermodynamics for Industry*, Editör T. Letcher, The Royal Society of Chemistry, 2004, sayfa 243-253.
- [59] Y. Sarıkaya, "Kimyasal Kinetik", *Genişletilmiş 12. Baskı Fizikokimya*, Gazi Kitabevi, 2017, sayfa 681-802.
- [60] A. G. Ritchie, "Alternative to the Elovich Equation for the Kinetics of Adsorption of Gases on Solids", *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, cilt 73, sayfa 1650-1653, 1977.
- [61] F. C. Wu, R. L. Tseng ve R. S. J, "Characteristics of Elovich Equation used for the Analysis of Adsorption Kinetics in Dye-Chitosan Systems", *Chemical Engineering Journal*, cilt 150, sayfa 366-373, 2009.
- [62] M. M. Majd, V. Kordzadeh-Kermani, V. Ghalandari, A. Askari ve M. Sillanpää, "Adsorption Isotherm Models: a Comprehensive and Systematic Review (2010-2020)", *Science of the Total Environment*, cilt 812, sayfa 1-28, 2022.
- [63] N. Can, B. C. Ömür ve A. Altındal, "Modeling of Heavy Metal Ion Adsorption Isotherms onto Metallophthalocyanine Film", *Sensors and Actuators B: Chemical*, cilt 237, sayfa 953-961, 2016.
- [64] K. Y. Foo ve B. H. Hameed, "Insights into the Modeling of Adsorption Isotherm Systems", *Chemical Engineering Journal*, cilt 156, sayfa 2-10, 2010.

Konferans Bildirileri

1. V. Yılmaz ve A. Altındal, “Etanol Buharını Algılamaya Yönelik Karbon Nanotüp Modifiye Edilmiş Kuvartz Kristal”, *International Marmara Sciences Congress (IMASCON Autumn 2021)*, 2021, sayfa 488-495.