

**T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BAZI POLİMERLERİN VE ORGANİK/İNORGANİK HİBRİT FİLMLERİNİN
SENSÖR ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

ŞULE DİNÇ

**DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
ANALİTİK KİMYA PROGRAMI**

**DANIŞMAN
DOÇ. DR. HÜSNÜ CANKURTARAN**

İSTANBUL, 2013

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BAZI POLİMERLERİN VE ORGANİK/İNORGANİK HİBRİT FİLMLERİNİN
SENSÖR ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Şule DİNÇ tarafından hazırlanan tez çalışması 12.07.2013 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Doç. Dr. Hüsnü CANKURTARAN
Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Doç. Dr. Hüsnü CANKURTARAN
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Ferdane KARAMAN
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Hayati FİLİK
İstanbul Üniversitesi

Prof. Dr. Sıdika SUNGUR
Yeni Yüzyıl Üniversitesi

Prof. Dr. Abdürrezzak E. BOZDOĞAN
Yıldız Teknik Üniversitesi

Bu alışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'nün 2011-01-02-DOP05 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Doktora eğitimim boyunca bana ilgi ve desteğini eksik etmeyen, her zaman anlayışlı ve yol gösterici tavrıyla yanımda olan, bu tezin planlanması ve gerçekleştirilmesinde bilgi ve deneyimleri ile bana yol gösteren, gerek teorik bilgi edinme aşamasında gerekse deneysel çalışmalarında beni yalnız bırakmayan, örnek aldığım çok değerli Danışman Hocam Sayın Doç. Dr. Hüsnü CANKURTARAN'a

Tez çalışmam süresince değerli görüş ve önerileri ile beni aydınlatan ve bana destek olan Tez İzleme Komitesi üyeleri Hocalarım Sayın Prof. Dr. Ferdane KARAMAN'a ve Sayın Prof. Dr. Hayati Filik'e,

Her zaman bana moral veren ve destek olan Doç. Dr. Bürge AŞÇI, Doç. Dr. Özlem AKSU DÖNMEZ ve Doç. Dr. Güzin ALPDOĞAN ile birlikte Kimya Bölümündeki diğer Hocalarıma,

Başta Araş. Gör. Dr. Özlem YAZICI olmak üzere Analitik Kimya Anabilim Dalındaki Araştırma Görevlisi arkadaşlarıma,

Akademik hayatım boyunca bendeki emek ve katkılarını hep hatırlayacağım sevgili Hocalarım Sayın Prof. Dr. Sıdika SUNGUR'a ve Sayın Prof. Dr. Abdürrezzak BOZDOĞAN'a,

Ve manevi desteklerini hiçbir zaman eksik etmeyip her zaman yanımda olan sevgili Aileme ve Nişanlım Medet ZOR'a

Sonsuz teşekkürlerimi sunarım...

Temmuz, 2013

Şule DİNÇ

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ.....	viii
KISALTMA LİSTESİ.....	x
ŞEKİL LİSTESİ.....	xii
ÇİZELGE LİSTESİ	xvi
ÖZET	xvii
ABSTRACT	xix
BÖLÜM 1.....	1
GİRİŞ	1
1.1 Literatür Özeti.....	1
1.2 Amaç	11
1.3 Hipotez	12
BÖLÜM 2.....	13
GENEL BİLGİ	13
2.1 Nem Nedir?	13
2.1.1 Nem Ölçüm Yöntemleri	14
2.1.1.1 Kapasitif Nem Sensörleri.....	15
2.1.1.2 Rezistif Nem Sensörleri.....	16
2.1.1.3 Higrometreler	17
2.1.1.4 Optik Nem Sensörleri.....	18
2.1.1.5 Mekanik Nem Sensörleri.....	18
2.1.1.6 Isısal İletkenlik Nem Sensörleri.....	19
2.1.1.7 Kütle Duyarlı Nem Sensörleri	19
2.2 Kimyasal Sensörler	19
2.2.1 Kimyasal Sensör Sınıflandırmaları	21
2.2.1.1 Elektrokimyasal Sensörler	22
2.2.1.1.1 İletkenlik Sensörleri.....	22

2.2.1.2.1.1 İmpedans Spektroskopisi.....	27
2.2.1.2 Kütle Duyarlı Sensörler	32
2.2.1.2.1 Kuvars Kristal Mikroterazi	33
2.2.1.2.1.1 Kuvars Kristal Mikroterazi Sensör Uygulamaları.....	36
2.2.1.2.2 Yüzey Akustik Dalga Sensörleri	40
2.2.1.2.2.1 Yüzey Akustik Dalga Sensörü Uygulamaları.....	41
2.3 Nem Sensörlerinde Kullanılan Algılayıcı Moleküller	41
2.3.1 Seramik Malzemeler ve Metal Oksitler	42
2.3.2 Polimerler.....	43
2.3.3 İletken Polimerler	44
2.3.3.1 Polimerlerde İletkenlik Mekanizması	45
2.3.3.2 İletken Polimerlerin Sentezi	48
2.3.3.2.1 İletken Polimerlerin Kimyasal Sentezi.....	48
2.3.3.2.2 İletken Polimerlerin Elektrokimyasal Sentezi	50
2.3.3.3 İletken Polimer Filmlerinin Hazırlanma Yöntemleri	50
2.3.3.4 İletken Polimerlerin Sensör Uygulamaları	52
2.3.4 Kompozit Nem Algılama Malzemeleri	54
BÖLÜM 3.....	56
DENEYSEL ÇALIŞMALAR	56
3.1 Kullanılan Kimyasallar ve Cihazlar	56
3.1.1 Kullanılan Kimyasallar.....	56
3.1.2 Kullanılan Cihazlar	57
3.1.2.1 Potansiyograf.....	57
3.1.2.2 Azaltılmış Toplam Yansıma-Fourier Transform Infrared Spektrometresi	57
3.1.2.3 Ultraviyole -Görünür Bölge Spektrometresi	57
3.1.2.4 Taramalı Elektron Mikroskopu (Scanning Electron Microscope (SEM)).....	57
3.1.2.5 LCR Metre (İndüktans, Kapasitans, Direnç Ölçer)	57
3.1.2.6 Kuvars Kristal Mikroterazi (QCM)	58
3.1.2.7 Ticari Nem Sensörü	59
3.1.2.8 Kütle Akış Kontrol ve Ölçüm Sistemi.....	59
3.2 Deneysel Yöntemler	60
3.2.1 İletken Polimerin Sentezi	60
3.2.2 İnterdigited (İDT) Elektrotların Hazırlanması	60
3.2.3 Organik/İnorganik Hibrit İnce Filmlerinin Hazırlanması ve Nem Algılama Özelliklerinin İncelenmesi	61
3.2.3.1 LCR Metre ile Ölçümlerde İnce Filmlerin Hazırlanması	61
3.2.3.2 QCM ile Ölçümlerde İnce Filmlerin Hazırlanması.....	63
3.2.4 Çözücü Buharlarının Sensör Cevaplarına Etkilerinin İncelenmesi.....	65
3.2.5 Sensörlerin Kullanım Ömürlerinin İncelenmesi	66
BÖLÜM 4.....	67
SONUÇ VE ÖNERİLER	67

4.1	Sentezlenen EPSDA'nın Karakterizasyonu	67
4.2	Hibrit Kompozit Filmlerin Karakterizasyonu	71
4.2.1	FTIR-ATR Spektrumları.....	71
4.2.2	İnce Filmlere Ait SEM Görüntüleri.....	72
4.3	Sensörlerin LCR Metrede Ölçülen Nem Algılama Özellikleri.....	75
4.3.1	EPSDA-MPTMS İçeriğine Sahip İnce Filmlerin Nem Algılama Özellikleri	76
4.3.2	S4 Sensörüne Ait Kompleks İmpedans Spektrumları	82
4.3.3	EPSDA-MPTMS-Nano Kompozit Esaslı İnce Filmlerin Nem Algılama Özellikleri	86
4.3.3.1	EPSDA-MPTMS-nanoZnO Esaslı İnce Filmlerin Nem Algılama Özellikleri.....	86
4.3.3.1.1	S7 Sensörüne Ait Kompleks İmpedans Grafikleri	89
4.3.3.2	EPSDA-MPTMS-nanoAl ₂ O ₃ Esaslı İnce Filmlerin Nem Algılama Özellikleri.....	92
4.3.3.2.1	S10 Sensörüne Ait Kompleks İmpedans Grafikleri	95
4.4	Sensörlerin QCM'de Ölçülen Nem Algılama Özellikleri	97
4.4.1	EPSDA-MPTMS İçeriğine Sahip İnce Filmlerin Nem Algılama Özellikleri	97
4.4.2	EPSDA-MPTMS-nanoAl ₂ O ₃ Esaslı İnce Filmlerin Nem Algılama Özellikleri	101
4.5	Çözücü Buharlarının Sensör Cevaplarına Etkisi	106
4.5.1	İletkenlik Sensörlerinin Çözücü Buharlarına Karşı Cevapları	106
4.5.2	Kütle Duyarlı Sensörün Çözücü Buharlarına Karşı Cevapları	109
4.6	Sensörlerin Stabilitesi ve Kullanım Ömürleri.....	111
4.7	Genel Değerlendirme ve Öneriler.....	116
KAYNAKLAR.....		118
ÖZGEÇMİŞ.....		131

SİMGE LİSTESİ

Δf	Frekans değişimi
Δm	Birim alandaki kütle değişim
$\Delta \rho$	Yüklenen kütle
μ_q	Kuarsın kesme modülü
A	Alan
A_i	SAW'ın normalleştirilmiş yerdeğiştirme genliği (i:x, y, ya da z)
A_p	Piezoelektrikçe aktif alan
c	Difüzlenn maddenin konsantrasyonu
C	Kapasitans
C_f	Kristal duyarlılık katsayısı
D	Difüzyon sabiti
d	plakalar arası uzaklık
E	Potansiyel farkı-Gerilim
f	Frekans
f_o	Kristalin başlangıçtaki frekans değeri
h	Filmin kalınlığı
I	Akım
k_c	Çözeltinin iletkenlik sabiti
k	Öz iletkenlik
L	İletkenlik
l	Uzunluk
n	Transfer edilen elektron sayısı
R	Ohmik direnç
R_C	Kapasitif direnç
R_L	İndüktif direnci
R_s	Reaktans
t	Zaman
v_o	Anlık hız
W	Warburg impedansı
Z	İmpedans
δ	Nernst difüzyon tabakası kalınlığı
ϵ_o	Boşluğun dielektrik katsayısı
ϵ_r	Plakanın dielektrik katsayısı
λ	Akustik dalga boyu
ρ	Çözeltinin direnç sabiti

ρ_q	Kuvarsın yoğunluğu
ϕ	Potansiyel-Zaman veya Akım-Zaman arasındaki faz kayması
Ω	Açısal Hız

KISALTMA LİSTESİ

AC	Alternatif akım
Ace	Aseton
AMPS	2-akrilamid-2-metilpropan sülfonik asit
BA	n-butil akrilat
Cdl	Çift tabaka kapasitansı
Chl	Kloroform
DAEMA	2-(N,N'-dimetilaminoetil)metakrilat
DC	Doğru akım
DpiC	Poli(N, N-dimetil-3 ,5-dimetilen piperidinyum klorür)
EİS	Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi
EPSDA	Elektropolimer Poli(sülfonik difenil anilin)
EtOH	Etanol
FTIR-ATR	Fourier transform infrared -azaltılmış toplam yansıma spektroskopisi
Hkz	n-hekzan
HMPTAC	2-hidroksi-3-metakriloksipropil trimetilamonyum klorür
İDT	İnterdigited
İSE	İyon seçici elektrotlar
İSFET	İyon seçici alan etkili transistorler
LCR Metre	İndüktans, Kapasitans, Direnç Ölçer
MDAPBT	1-[3-(2-Metakriloksietil dimetil amino)propil] 1'-propil-4,4'-bipiridinyum tribromür
MPTMS	(3-merkaptopropil) trimetoksisilan
MWCNT	Çok Duvarlı Karbon Nanotüp
NPs/PPy	Nanopartikül/Polipirol
PAH	Poli(allilamin hidroklorür)
PANi	Polianilin
PANi-NSA	Polianilin- β -naftalen sülfonik asit
PDDA/SWNT	Poli(diallildimetilamonyum klorür)/Tek duvarlı karbon nanotüp
PDDA/TSPP	Poli(diallildimetilamonyum klorür)/ Tetrakis-(4-sülfofenil) porfirin
PDMA	Poli(2,5-dimetoksianilin)
PDMAEM	Poli(dimetilaminoetil metakrilat)
PGMA	Poli(glisidil metakrilat)
PSSA	Poli(stirensülfonik asit)
PSSMA	Poli(4-stirensülfonik asit-ko-maleik asit)
PSSNa	Sodyum polistiren sülfonat

PTFE	Politetrafloroetilen
PVP	Poli(vinilpirolidon)
QAR	Kuvaterner akrilik reçinesi
QCM	Kuvars kristal mikroterazi
QE1	% 5'lik EPSDA çözeltisi kullanılarak hazırlanan ince film
QE2	% 1'lik EPSDA çözeltisi kullanılarak hazırlanan ince film
QE3	% 10'luk EPSDA çözeltisi kullanılarak hazırlanan ince film
QE4	% 40 nano Al_2O_3 içeren nanokompozit
QE5	% 62 nano Al_2O_3 içeren nanokompozit
Rct	Yük transfer direnci
RH	Bağıl nem
Rs	Çözelti direnci
S1	% 50 EPSDA içeren 10 μ L hacimli ince film sensörü
S2	% 50 EPSDA içeren 5 μ L hacimli ince film sensörü
S3	% 80 EPSDA içeren 10 μ L hacimli ince film sensörü
S4	% 80 EPSDA içeren 10 μ L hacimli ince film sensörü
S5	% 10 nano ZnO içeren nanokompozit
S6	% 30 nano ZnO içeren nanokompozit
S7	% 50 nano ZnO içeren nanokompozit
S8	% 10 nano Al_2O_3 içeren nanokompozit
S9	% 30 nano Al_2O_3 içeren nanokompozit
S10	% 50 nano Al_2O_3 içeren nanokompozit
SAW	Yüzey akustik dalga
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
SiNWs	Silikon nanoteller
SPS	Sülfolandırılmış Polistiren
SPE	Katı hal elektrolit
TEOS	Tetraetil ortosilikat
THF	Tetrahidrofuran
UV-vis	Ultraviyole-görünür bölge
W	Warburg impedansı

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2. 1	Korvink ve arkadaşları tarafından tasarlanan kapasitif nem sensörleri [83].....16
Şekil 2. 2	Bir sensörün temel bileşenleri [89].....20
Şekil 2. 3	İndüktansın Akım-Voltaj grafiği.....25
Şekil 2. 4	Kapasitansın Akım-Voltaj grafiği.....26
Şekil 2. 5	İmpedansın gerçek ve sanal bileşenleri (Z: İmpedans, R: Ohmik direnç, Xc: Kapasitif direnç (reaktans, R _c)).....26
Şekil 2. 6	Randles devresi.....27
Şekil 2. 7	Nyquist grafiği30
Şekil 2. 8	Bode eğrileri.....31
Şekil 2. 9	Yığın akustik dalgalar ve yüzey akustik dalgalar yayılması.....33
Şekil 2. 10	Piezoelektrik etki.....33
Şekil 2. 11	AT kesim kuvars kristali.....35
Şekil 2. 12	QCM Cihazı a) kuvars elektrot, b)kristal tutucu, c) kristal osilatör, d) frekans kontrol elemanı.....36
Şekil 2. 13	Bir yüzey akustik dalga sensörünün şematik gösterimi.....41
Şekil 2. 14	Bazı iletken polimerlerin kimyasal yapıları.....45
Şekil 2. 15	π elektronlarının delokalize kabul edildiği poliasetilen zinciri.....45
Şekil 2. 16	π elektronlarının lokalize kabul edildiği poliasetilen zinciri.....46
Şekil 2. 17	Poliasetilenin indirgenmesi ile (doplanmasıyla) polaron ve bipolaron oluşumu.....47
Şekil 2. 18	Polaronun poliasetilen zinciri boyunca hareketi.....48
Şekil 2. 19	Asidik ve bazik ortamda anilinin anodik yükseltgenmesi [155].....49
Şekil 2. 20	PANİ'nin NH ₃ varlığında baz formuna dönüşmesi.....54
Şekil 3. 1	Kullanılan LCR Metre cihazı.....58
Şekil 3. 2	QCM ölçüm sistemi.....58
Şekil 3. 3	Kullanılan kütle akış kontrol ve ölçüm sistemi.....59
Şekil 3. 4	İnterdigited elektrot60
Şekil 3. 5	EPsDA kaplı İDT elektrot61
Şekil 3. 6	Farklı bağıl nemlerde elektriksel ölçümlerin yapıldığı deney düzeneği.....63
Şekil 3. 7	QCM ölçümlerinde kullanılan polimer ince film kaplı kuvars elektrot.....64
Şekil 3. 8	QCM ölçüm düzeneği: 1) Azot tankı, 2 ve 3) kütle akış metre, 4) yıkama şişesi, 5)ölçüm hücresi ve kuvars kristal elektrot, 6) QCM frekans sayıcı, 7) ticari nem sensörü, 8) bilgisayar.....65

Şekil 4. 1	Sodyum difenilamino-4-sulfonik asit içeren 0,2 M HCl'li çözeltide elde edilen döngülü voltamogramlar. Kırmızı:1. 10 döngülü voltamogram, Yeşil: 2. 10 döngülü voltamogram, Sarı: 3. 10 döngülü voltamogram.....	68
Şekil 4. 2	Sodyum difenilamino-4-sulfonik asit monomerinden elektropolimerleşme ile EPSDA sentezi	68
Şekil 4. 3	EPSDA'nın (125 µg/mL) 0,1 M HCl çözeltisindeki (pH:1,5) UV-vis spektrumu.....	69
Şekil 4. 4	EPSDA'nın polaron ve bipolaron yapıları.....	69
Şekil 4. 5	Al ₂ O ₃ , EPSDA ve EPSDA-MPTMS-nanoAl ₂ O ₃ filmlerin FTIR-ATR spektrumu	70
Şekil 4. 6	ZnO, EPSDA ve EPSDA-MPTMS-nanoZnO filmlerin FTIR-ATR spektrumu	72
Şekil 4. 7	S4 sensörüne ait SEM görüntüsü.....	73
Şekil 4. 8	S7 ince filmine ait SEM görüntüsü.....	74
Şekil 4. 9	Nötral EPSDA'nın self doping modeli.....	74
Şekil 4. 10	S10 sensörüne ait SEM görüntüsü.....	75
Şekil 4. 11	MPTMS kaplanmış İDT elektrotun % 10-95 bağıl nemli ortamlarındaki Z, Rs ve X değişimleri (100 kHz, 0,2 V).....	76
Şekil 4. 12	S1 sensörünün % 18 bağıl nem (NaOH atmosferi) ve % 78 bağıl nem (doğun KCl çözeltisi) ortamındaki Z, Rs ve X değişimleri (100 kHz, 0,2 V)..	77
Şekil 4. 13	S2 sensörünün % 10 bağıl nem (NaOH atmosferi) ve % 90 bağıl nem (doğun K ₂ SO ₄ çözeltisi) ortamındaki Z, Rs ve X değişimleri (100 kHz, 0,2 V).....	77
Şekil 4. 14	S3 sensörünün % 10 bağıl nem (NaOH atmosferi) ve % 90 bağıl nem (doğun K ₂ SO ₄ çözeltisi) ortamındaki Z, Rs ve X değişimleri (100 kHz, 0,2 V).....	78
Şekil 4. 15	S4 sensörünün % 10 bağıl nem (NaOH atmosferi) ve % 90 bağıl nem (doğun K ₂ SO ₄ çözeltisi) ortamındaki Z, Rs ve X değişimleri (100 kHz, 0,2 V).....	78
Şekil 4. 16	S4 sensörünün farklı bağıl nemlerdeki impedans değişimleri (0,2 V'da).....	80
Şekil 4. 17	S4 sensörünün %10 ve % 95 bağıl neme sahip ortamlardaki nem adsorpsiyonu ve desorpsiyonu (1 kHz, 0,2 V).....	81
Şekil 4. 18	S4 sensörünün histeri grafiği.....	82
Şekil 4. 19	%10 bağıl nem ortamında S4 ince filminin kompleks impedans spektrumu.....	83
Şekil 4. 20	%38 bağıl nem ortamında S4 ince filminin kompleks impedans spektrumu.....	84
Şekil 4. 21	%60 bağıl nem ortamında S4 ince filminin kompleks impedans spektrumu.....	85
Şekil 4. 22	%95 bağıl nem ortamında S4 ince filminin kompleks impedans spektrumu.....	85
Şekil 4. 23	S7 sensörünün % 10 bağıl nem (NaOH atmosferi) ve % 95 bağıl nem (doğun K ₂ SO ₄ çözeltisi) ortamındaki Z, Rs ve X değişimleri (1 kHz, 0,2 V).	86
Şekil 4. 24	EPSDA-MPTMS-nanoZnO içerikli sensörlere ait impedans- bağıl nem grafiği (1 kHz, 0,2 V).....	87
Şekil 4. 25	S7 sensörünün farklı bağıl nem ve farklı frekanslardaki impedans değişimleri.....	88

Şekil 4. 26	S7 sensörünün %10 ve % 95 bağıl neme sahip ortamlardaki nem adsorpsiyonu ve desorpsiyonu (1 kHz, 0,2 V).....	88
Şekil 4. 27	S7 sensörünün histeri grafiği.....	89
Şekil 4. 28	S7 sensörünün % 10 bağıl nem ortamında kompleks impedans grafiği.....	90
Şekil 4. 29	S7 sensörünün % 58 bağıl nem ortamında kompleks impedans grafiği.....	91
Şekil 4. 30	S7 sensörünün % 95 bağıl nem ortamında kompleks impedans grafiği.....	91
Şekil 4. 31	S10 sensörünün % 10 bağıl nem (NaOH atmosferi) ve % 95 bağıl nem (doğun K ₂ SO ₄ çözeltisi) ortamındaki Z, Rs ve X değişimleri (1 kHz, 0,2 V)..	92
Şekil 4. 32	EPSDA-MPTMS-nano Al ₂ O ₃ içerikli sensörlere ait impedans- bağıl nem grafiği (1 kHz, 0,2 V).....	93
Şekil 4. 33	S10 sensörünün farklı bağıl nem ve farklı frekanslardaki impedans değişimleri.....	94
Şekil 4. 34	S10 sensörünün %10 ve % 95 bağıl neme sahip ortamlardaki nem adsorpsiyonu ve desorpsiyonu (1 kHz, 0,2 V).....	94
Şekil 4. 35	S10 sensörünün histeri grafiği.....	95
Şekil 4. 36	S10 sensörünün % 10 bağıl nem ortamında kompleks impedans grafiği.....	96
Şekil 4. 37	S10 sensörünün % 95 bağıl nem ortamında kompleks impedans grafiği.....	96
Şekil 4. 38	Polimer filmi kaplanmamış elektrodun doğun nem altında rezonans frekansındaki değişim.....	97
Şekil 4. 39	QE1 elektrodunun artan bağıl nem miktarına göre rezonans frekansı ve direncinde meydana gelen değişim.....	98
Şekil 4. 40	% 2-90 bağıl nem aralığında QE1 elektrodunun tekrarlanabilir cevapları..	99
Şekil 4. 41	QE1 elektrodunun %1-90 bağıl nem aralığında doğunluk rezonans frekansı ile bağıl nem miktarı arasındaki ilişkisi.....	100
Şekil 4. 42	QE1 sensörünün histeri grafiği.....	101
Şekil 4. 43	QE4 sensörünün %9,7-93 bağıl nem aralığında rezonans frekansı ve direncinin değişimi.....	102
Şekil 4. 44	QE4 elektrodunun %9,7-93 bağıl nem aralığında doğunluk rezonans frekansı ile bağıl nem miktarı arasındaki ilişkisi.....	103
Şekil 4. 45	QE4 sensörünün histeri grafiği.....	103
Şekil 4. 46	%11,3-98 nem aralığında QE5 elektrodunun tekrarlanabilir cevapları.....	104
Şekil 4. 47	QE5 elektrodunun %11,3-98 bağıl nem aralığında doğunluk rezonans frekansı ile bağıl nem miktarı arasındaki ilişkisi.....	105
Şekil 4. 48	QE5 sensörünün histeri grafiği.....	105
Şekil 4. 49	S4 sensörünün çözücülere karşı cevapları.....	107
Şekil 4. 50	S7 sensörünün çözücülere karşı cevapları.....	107
Şekil 4. 51	S10 sensörünün çözücülere karşı cevapları.....	108
Şekil 4. 52	QE1 sensörünün çözücülere karşı cevapları.....	110
Şekil 4. 53	QE4 sensörünün çözücülere karşı cevapları.....	111
Şekil 4. 54	S4 sensörünün dayanıklılık süresi.....	112
Şekil 4. 55	S7 sensörünün dayanıklılık süresi.....	112
Şekil 4. 56	S10 sensörünün dayanıklılık süresi.....	113
Şekil 4. 57	Kompozit film bileşenleri arasında öngörülen etkileşimler. a)Al ₂ O ₃ ile polisiloksan arasındaki etkileşimler, b) Al ₂ O ₃ ile EPSDA arasındaki etkileşimler.....	114
Şekil 4. 58	QE1 sensörünün dayanıklılık süresi.....	115

Şekil 4. 59 QE4 sensörünün dayanıklılık süresi.....	115
---	-----

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 1. 1	Nem sensörlerinde kullanılan bazı polimer türleri.....2
Çizelge 1. 2	Elektriksel özelliklerdeki değişimi ölçmeye dayalı nem sensörleri ile ilgili bazı çalışmalar7
Çizelge 1. 3	QCM’de nem sensörü çalışmaları.....10
Çizelge 2. 1	Higrometrelerin çalışma prensipleri, avantaj ve dezavantajları17
Çizelge 2. 2	Başlıca dönüştürücü çeşitleri ve örnekleri [89].....21
Çizelge 2. 3	Eşdeğer devre elemanları ve impedans eşitlikleri.....27
Çizelge 2. 4	QCM’ye dayalı gaz sensörü uygulamaları.....37
Çizelge 2. 5	İletken polimerler ve kompozitlerinden hazırlanmış çeşitli analitler için kullanılan sensörler.....53
Çizelge 3. 1	Hazırlanan ince filmlerin bileşimi62
Çizelge 4. 1	S1-S4 sensörlerinin cevap ve geri dönüş zamanları79
Çizelge 4. 2	Bazı çözücülerin buhar basıncı değerleri106

BAZI POLİMERLERİN VE ORGANİK/İNORGANİK HİBRİT FİLMLERİNİN SENSÖR ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Şule DİNÇ

Kimya Anabilim Dalı

Doktora Tezi

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Hüsnü CANKURTARAN

Suda çözünebilir iletken polimer; poli(difenilamino sülfonik asit) (EPSDA) elektropolimerizasyon ile sentezlendi ve karakterize edildi. EPSDA ve nano oksidler (nano ZnO ve nano Al₂O₃) içeren organik/inorganik hibrit nanokompozitler nem sensörleri elde etmek üzere hazırlandı. (3-merkaptopropil) trimetoksisilan (MPTMS) algılayıcı tabakanın kararlılığını artırmak ve hidrofiliklik derecesini ayarlamak üzere kompozitlere eklendi. Hazırlanan ince film sensörlerinin nem algılama özellikleri LCR metre ve QCM ile incelendi.

LCR metre ile yapılan ölçümlerde, EPSDA-MPTMS içerikli organik/inorganik hibrit filmler ve EPSDA-MPTMS-nanoZnO ya da nano Al₂O₃ içerikli nanokompozitler hazırlandı ve interdigitated elektrodla ince film olarak kaplandı. Bu ince film sensörlerinin impedans, reaktans ve direnç gibi elektriksel özellikleri çeşitli bağıl nemler altında, 100-1 kHz frekans aralığında ve 0,2 V voltaj altında ölçüldü. Bu ince filmlerin bağıl nem-impedans değişimleri, cevap ve geri dönüş zamanları, histeri ve tekrarlanabilirlik/geridönüşümlülük gibi nem algılama özellikleri ve çeşitli çözücü buharlarına karşı cevapları incelendi.

Nano malzemelerin eklenmesi ile sensörlerin algılama özellikleri geliştirildi. % 50 nano ZnO-EPSDA-MPTMS (S7) ve % 50 nano Al₂O₃-EPSAD-MPTMS (S10), 1 kHz alternatif akım frekansı altında saf EPSDA-MPTMS sensöründen daha iyi nem algılama özellikleri gösterdi. S7 kodlu sensör hızlı cevap (cevap zamanı; 90 s ve geri dönüş zamanı; 60 s), iyi bir doğrusallık ($R^2=0,9832$), % 10-95 nem aralığında tekrarlanabilir cevaplar ve düşük histeri sergilemektedir. Benzer şekilde, S10 kodlu sensör hızlı cevap/geri dönüş zamanı (65 s/55 s), iyi bir tekrarlanabilirlik, yüksek korelasyonla iyi bir doğrusallık ($R^2=0,9949$) ve % 10-95 nem aralığında düşük histeri göstermektedir.

Geliştirilen impedimetrik sensörlerin bazı çözücülerini algılama özellikleri çalışmasında, sensörün yapısına ve buharın konsantrasyonuna bağlı olarak, impedans değişimlerinin büyüklüğü ilgili çözücünün polaritesi ile ilişkili olduğu görüldü. Hazırlanan nem sensörlerinin polar organik çözücülere cevabı neme göre daha az iken apolar çözücülere karşı cevabı önemsizdir.

Sensörlerin farklı bağıl nemlerdeki kompleks impedans grafikleri incelendiği zaman, genellikle, düşük ve yüksek RH’de farklı algılama mekanizmasını gösterir nitelikte artan RH ile eğrilerin şekillerinin yarım daireden düz bir şekle değiştiği görülmektedir.

QCM ile yapılan ölçümlerde, ilk olarak, EPSDA ve MPTMS ince film kompozitleri nem sensörü oluşturmak üzere kuvars kristal elektroda kaplandı. Modifiye edilen QCM elektrodunun yüzeyindeki su buharının adsorpsiyonu ve desorpsiyonu sebebiyle meydana gelen direnç değişimi ve frekans kaymaları anlık olarak ölçüldü. QE1 olarak kodlanan sensör hızlı cevap/geri dönüş zamanı (70 s/44 s), iyi bir tekrarlanabilirlik, yüksek korelasyonla iyi bir doğrusallık ($R^2=0,9911$) ve düşük histeri gibi iyi nem algılama özellikleri göstermektedir.

İkinci olarak, ağırlıkça farklı yüzdelerde nano Al_2O_3 içeren EPSDA-MPTMS-nano Al_2O_3 nanokompozitleri QCM elektrodlarına kaplandı. % 40 nano Al_2O_3 içeren EPSDA-MPTMS (QE4) hızlı cevap (cevap zamanı; 65 s, geri dönüş zamanı; 45 s), % 9,7–93 RH aralığında yüksek korelasyonla iyi bir doğrusallık ($R^2=0,9914$) ve düşük histeri gibi mükemmel algılama özelliklerine sahiptir.

Sensör cevaplarına bazı çözücülerin etkisi QCM ile incelendiğinde, geliştirilen sensörlerin organik çözücü buharlarına karşı cevaplarının önemli olmadığı saptandı. QCM yöntemiyle neme yüksek bir seçicilik elde etmek mümkün oldu.

Ayrıca deneysel sonuçlar, geliştirilen sensörlerin yüksek kararlılık ve duyarlılığa sahip olduğunu ve cevapların bir ay boyunca stabil kaldığını göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Nem sensörü, iletken polimer, poli(difenilamino sülfonik asit), impedans, kuvars kristal mikroterazi.

**INVESTIGATION OF THE SENSOR PROPERTIES OF SOME POLYMERS AND
THEIR ORGANIC/INORGANIC HYBRID FILMS**

Şule DİNÇ

Department of Chemistry

Phd. Thesis

Advisor: Assoc. Prof. Dr. Hüsnü CANKURTARAN

A water soluble conductive polymer, poly(sulfonic diphenylaniline) (EPSDA) was synthesized by using electrochemical polymerization and characterized. The organic-inorganic hybrid nanocomposites containing EPSDA and nano-oxides (nano ZnO and Al₂O₃) were prepared to obtain humidity sensors. (3-mercaptopropyl) trimethoxysilane (MPTMS) was added into the composites to adjust the hydrophilicity and stability of the sensing layer. The humidity sensing properties of prepared thin film sensors were investigated by LCR meter and QCM.

In the measurements by LCR meter, the organic/inorganic hybrid films composed of EPSDA-MPTMS and nanocomposites of EPSDA-MPTMS-nanoZnO or nanoAl₂O₃ were prepared and they were covered onto the interdigitated electrodes. The electrical properties such as impedance, reactance and resistance of these thin film sensors were measured at various relative humidities in the frequency range of 100-1 kHz and under 0.2 V of potential bias. Humidity sensing properties such as relative humidity-impedance characteristics, response and recovery times, hysteresis, repeatability/reversibility and sensing capabilities against varied solvent vapors of the thin films were investigated.

The sensing characteristics of the sensors were developed by the addition of nanomaterials. The nanocomposites with 50 wt% of ZnO-EPSDA-MPTMS (S7) and 50 wt% Al₂O₃-EPSDA-MPTMS (S10) showed better humidity sensing properties than pure EPSDA-MPTMS at 1 kHz alternating current frequency. The sensor coded as S7 exhibited quick response (response time, 90 s and recovery time, 60 s), good linearity ($R^2=0.9832$),

good repeatability in the humidity range of 10-95% RH and low hysteresis. Similarly, the sensor coded as S10 exhibited fast response/recovery time (65 s/ 55 s), good repeatability, good linearity with high correlation ($R^2=0.9949$) and low hysteresis in the humidity range of 10-95% RH.

In the study of some solvent vapors sensing properties of the developed impedimetric sensors, depending on the structure of the sensors and vapor concentration, the magnitude of the impedance changes correlated with the polarity of the exposed solvents. Compare with the humidity response, the prepared humidity sensors show lower response to other polar organic solvents, but insignificant response to non-polar solvents.

When the complex impedance plots of the sensors in the different relative humidities were investigated, in general, it was seen that the shapes of the curves changed from a semicircle to a line with increasing RH, indicating different sensing mechanisms at low and high RH.

In the QCM measurements, firstly, the thin films composed of EPSDA and MPTMS were coated onto the quartz crystal electrode to prepare humidity sensor. The frequency shifts and the change of resistance due to the adsorption and desorption of water vapor on the surface of the modified QCM electrodes were simultaneously measured. The sensor which was composed of EPSDA and MPTMS (QE1) shows good sensing properties such as fast response/recovery time (70 s/44 s), good repeatability, good linearity with high correlation ($R^2=0.9911$) and low hysteresis.

Secondly, the EPSDA-MPTMS-nano Al_2O_3 nanocomposites with different weight percents of nano Al_2O_3 were coated onto the QCM electrodes. The nanocomposite with 50 wt% Al_2O_3 -EPSDA-MPTMS (QE4) showed excellent sensing properties, such as quick response (response time, 65 s and recovery time, 45 s), good linearity with high correlation ($R^2=0.9914$) over the large humidity range (9.7–93% RH) and small hysteresis.

When the effect of some solvent vapors on sensors responses were investigated by QCM method, it was determined that the responses of the developed sensors against organic solvent vapors were insignificant. It was be able to obtain high humidity selectivity by QCM method.

Additionally, experimental results showed that the developed sensors have high stability and sensitivity and the responses were stable within one month.

Keywords: Humidity sensor, conductive polymer, poly (sulfonic diphenyl aniline), impedance, quartz crystal microbalance .

1.1 Literatür Özeti

Nem ölçümü ilaç, kağıt, tekstil gibi çeşitli endüstriyel alanlarda, gıda üretimi ve depolanmasının olduğu yerlerde, ameliyathanelerde ve insan konfor ve sağlığı için her türlü yaşam ortamlarında yapılmalıdır. Nem sensörlerinde bugüne kadar çok çeşitli polimerler, inorganik yapılar, seramik malzemeler ve bunların kompozitleri kullanılmıştır. Suda çözünabilir ya da hidrofilik özellikleri arttırılan çeşitli polimerlerin nem tayini için kullanılmasında başlıca sakıncalar polimerlerin düşük orandaki nem miktarına karşı duyarlılıklarının az ve yüksek nem içeren ortamlarda çözünerek bozulmalarıdır. Seramik esaslı nem sensörlerinin eksikliği ise mekanik dayanıklılıkları iyi olmasına rağmen düşük sıcaklıklarda cevap sürelerinin uzun olmasıdır. Bu eksiklikleri gidermek için, geniş ölçüm aralığına sahip, duyarlı, doğru ölçüm yapabilen, seçici, basit ve maliyeti az nem sensörü geliştirme çalışmalarına literatürde rastlanmaktadır [1]. Özellikle iletken polimerler oda sıcaklığında neme karşı yüksek duyarlılığa ve kısa cevap süresine sahiptirler. İletken polimerlerin kimyasal ya da elektrokimyasal proseslerle sentezlenmesi ve kopolimerizasyonla ya da yapısal türevlendirmelerle modifiye edilmesi kolaydır. Ayrıca mekaniksel özelliklerinin de son derece gelişmiş olması onların nem sensörü malzemesi olarak kullanılmasında bazı avantajlar sağlamaktadır [2]. Nano boyutta inorganik yapılar ise polimerlerin performans özelliklerinin gelişiminde büyük ölçüde katkı sağlar. Nano TiO_2 , MgO , ZnO , ZrO_2 ve SnO gibi metal oksitlerin düşük nem ortamlarında yüksek direnç göstermeleri nem ölçümlerinde tek başlarına kullanımlarını sınırlandırırken, bu yapıların özellikle iletken polimerlerle hazırlanan kompozitleri geniş nem aralığında ölçüm imkanı vermektedir [3].

Literatürde algılama mekanizmalarına göre farklı türlerde nem sensörleri bulunmaktadır. Bunlar, ayrıntıları ileriki bölümde verilecek olan kapasitif, resistif, higrometrik, gravimetrik, optik veya termal özellikli nem sensörleridir [4], [5].

Kompozit polimerler ve hidrofilik özelliklere sahip modifiye edilmiş polimerler nem sensörlerinde uzun süredir kullanılmaktadır. Farklı çalışma prensiplerine dayanan bazı polimerik nem sensörlerinin özellikleri Çizelge 1.1’de gösterilmiştir. Su buharı etkisiyle elektriksel iletkenlikte değişime dayanan nem sensörlerinde iyonik iletken özellikte polimerik sistemler kullanılmaktadır. Polimer içinde polimer anyon/polimer katyonu ile birlikte karşıt iyonlarını ve karışımlarını yada inorganik tuzların komplekslerini içeren polimer elektrotları nem sensörlerinin üretiminde kullanılan önemli materyallerdir. Örneğin literatürde polivinil alkol filmin porlarında bulunan hidrofobik polivinil asetat içinde dağıtılmış lityum klorür [6] ve polietilen oksite katkılanırılmış (doplanmış) LiClO_4 [7]’ün nem sensörlerinde kullanımı görülmektedir.

Çizelge 1. 1 Nem sensörlerinde kullanılan bazı polimer türleri

Kullanılan Polimer	Ölçüm Yöntemi	Sensör Özellikleri	Kaynak
Tetra etil ortosilikat ile modifiye edilmiş 2-akrilamid-2-metil propan sülfonat	Elektriksel özelliklerin ölçümü	% 2 den düşük histeri, % 30-90 bağıl nem aralığında iyi doğrusallık, uzun dayanıklılık	[8]
Demir oksid-polipirol nanokompoziti	Elektriksel özelliklerin ölçümü	Polipirol konsantrasyonunun artması ile neme karşı artan duyarlılık	[9]
nanoBaTiO₃- kuvaterner akrilik reçine kompoziti	Elektriksel özelliklerin ölçümü	% 3 histeri, % 7-98 RH de çalışma aralığı, sırasıyla 15 ve 120 s cevap ve geri dönüş zamanı, 1 yıllık dayanıklılık	[10]

Çizelge 1. 1 Nem sensörlerinde kullanılan bazı polimer türleri (Devamı)

Kuaternize ve çapraz bağlı poli(klorometil stiren)	Kuvars Kristal Mikroterazi (QCM) Sensörü	Kuaternizasyonun artması ile histerinin azaldığı saptanmıştır.	[11]
Kristal viyole ve metilen mavisi ile yük transfer kompleksleri oluşturulan polivinil alkol-H₃PO₄ katı polimer elektroliti	Optik nem sensörü	Neme karşı iyi bir doğrusal cevap	[12]
Polivinil alkol (PVA)	Yüzey Akustik Dalga (SAW) Sensörü	% 60 bağıl nemde yaklaşık 11,5 MHz frekans değişim	[13]

Alkali tuzlarının doplandığı polietilen oksit düşük direnç ve elektriksel iletim için düşük aktivasyon enerjisine sahiptir. Su moleküllerinin sorpsiyonu serbest hacmi arttırmakta ve küçük katyonların göç etmesine olanak sağlamaktadır. Nem sensörlerinde poli(stiren-ko-kuarternize-vinilpiridin) karışımları ve HClO₄, LiClO₄ ve KClO₄ gibi perkloratların kullanıldığı Xinet vd. [14] tarafından yapılan bir çalışma sonucunda adsorbe edilen suyun miktarına göre sensör iletkenliğinin sırasıyla HClO₄, LiClO₄ ve KClO₄ olacak şekilde değiştiğini bildirmişlerdir. Perflorosülfonik iyonomer-H₃PO₄'ün kompozit filminin kullanıldığı bir sensörde 2 ppm'e kadar olan oldukça düşük konsantrasyondaki nem miktarı ölçülebilmektedir [15].

–COOH, –SO₃H ve –N+(R)₃Cl gibi hidrofilik gruplar içeren polimer elektrotlar düşük nem miktarlarını algılamakla ilgili yüksek potansiyele sahip olan mükemmel materyaller olmasına rağmen; bu polimer elektrotlar suda çözünebilir olduklarından dolayı yüksek nem miktarlarında kullanılamazlar. Bu tür problemler bu yapılara hidrofobik polimerlerin karıştırılmasıyla, hidrofilik dallanmalara sahip hidrofilik polimerler hazırlanmasıyla, hidrofobik monomerlerin bir hidrofilik monomerle kopolimerizasyonu, uygun bir çapraz bağlanma maddesi ile hidrofilik polimerlerin çapraz bağlanmasıyla ya da bir hidrofilik polimer iskeletine başka bir hidrofilik

monomerin tutturulmasıyla aşılmaktadır. Sodyum polistiren sülfonat (PSSNa) [16] ve poli (N, N-dimetil-3 ,5-dimetilen piperidinyum klorür) (DpiC) [17] neme duyarlı bir polimer elektrot olarak kullanılmışlardır.

$-N+(CH_3)_2-(CH_2)_x-N+(CH_3)_2-(CH_2)_y-$ gibi kuvaterner azota sahip olan alifatik iyonon polimerler % 30 ile % 90 arasındaki bağıl neme karşı iyi duyarlılık göstermektedirler [18]. 2-hidroksi-3-metakriloksipropil trimetilamonyum klorür (HMPTAC) kopolimerinden yapılan ince film sensörü % 20 ile % 100 arasındaki neme karşı sırasıyla 10^6 dan 10^3 ohm'a kadar değişen bir aralıkta direnç göstermektedir [19].

Politetrafloroetilen (PTFE) film üzerinde polistirenin tutturulması ve sonrasında polistiren dalların sülfonlanması [20] veya PTFE film üzerinde 4-vinilpiridin tutturulması ve sonrasında alkil halojenür ile kuartenizasyonu [21] gibi hidrofobik polimerler üzerinde hidrofilik monomerin tutturulması tekniğiyle neme karşı duyarlı ancak suda çözünmeyen kopolimerler üretilmiştir. Film kalınlığı ve gözenekliliği sırasıyla 100 µm ve % 70 olan mikroporlu polietilen filmler de PTFE gibi kullanılmıştır. Örneğin; 2-akrilamid-2-metilpropan sülfonik asit (AMPS) [22] veya 2-hidroksi-3-metakriloksipropil trimetilamonyum klorür (HMPTAC) [23], [24] mikroporlu polietilen filmler üzerine tutturulmuştur.

Hidrofobik polimerlerin kimyasal modifikasyonu, materyalin neme karşı duyarlı olmasını sağlayan iyonik grupları oluşturmak için yapılmaktadır. Sülfonlu polietilen [25] ve polisülfon [26] neme karşı iyi duyarlılık gösterir. Yamanaka vd. [27] % 20-70 aralığındaki bağıl neme karşı duyarlı olabilen sülfonik asit gruplu Nafion'u kullanırken; Huang [28] % 40-95 aralığındaki bağıl neme karşı duyarlı olabilen sülfonik ve karboksil gruplu Nafion'u kullanmıştır.

Sülfonlanmış bir türevini hazırlamak için derişik sülfürik asit ile muamele edilerek sülfonlanan ve yüzeyi fonksiyonelleştirilmiş polietilen (PE) ve polipropilen (PP) hazırlandıktan sonra lityum hidroksit kullanılarak lityumlu PE/PP yada nano boyuttaki altın yığınlarının yüzeyine tutturularak altınlı PE/PP nin nem algılama özellikleri incelenmiştir [29]. Kontrollü sülfonlanma ile yüzeyi fonksiyonlandırılmış olan bu polimerlerin neme karşı göstermiş oldukları direnç değişimleri % 30-95 bağıl nem

aralığında 10^9 – 10^6 ohm arasında direnç değışimleri ile ve kısa sürede cevap vermeleri açısından ilgi çekmişlerdir.

Çapraz bağlanabilen polimerler de çapraz bağlı durumdayken iyonik bölgeler oluşturulmasıyla nem ölçümlerinde kullanılabilir. Hijikigawa vd. [30] UV ışını kullanarak N, N'-metilen bisakrilamid ile çapraz bağlanmış polistiren sülfonat elde ettikleri bir tür nem sensörünü nem ölçmede kullanmışlardır. Nem sensörlerinde kullanılması için poli-4-vinil piridin kuaternize edilir edilmez hemen sonrasında v-dikloroalkan ile çapraz bağlanmıştır [31]. Diğer bir neme duyarlı film tabakası ise poli(klorometil stiren) ile kuaternize edilip N, N', N'-tetrametil-1,6-heksandiamin ile çapraz bağlanmış ince filmlerdir [32].

Wang vd. [10] nem sensörü olarak kullanmak üzere RMX türü kuaterne akrilik reçinesi ile nano boyutta kristalize edilmiş $BaTiO_3$ kompozit materyalini hazırlamışlardır. Bağlı neme karşı elde edilen direnç, histeri, cevap-geri dönüş zamanı ve uzun süreli dayanım açısından bu nem sensörünün elektriksel özellikleri araştırılmıştır.

Su Pi vd. [8] koruyucu bir film veya karmaşık kimyasal prosedürler gerektirmeyen bir sensör materyali elde etmek için tetraetil ortosilikat (TEOS) ile modifiye edilmiş poli(2-akrilamido-2-metilpropan sülfonat) (poli-AMPS) kullanarak ince bir film halindeki direnç tipi nem sensörünü elde etmişlerdir. Onlar ayrıca, farklı miktarlarda trietilamin (TEA) veya dietilamin (DEA) ekleyerek yüksek nemli atmosferde TEOS un kapasitif direnç değışimlerini ve film kalınlığını incelemişlerdir. Poli-AMPS'nin içine TEOS (% 16,25 m/m) ve TEA (0,4 ml) eklenerek elde edilen böyle bir nem sensörü materyalinden % 2 histeri, % 30-90 arasındaki bağıl nemde iyi bir doğrusallık ($R^2 = 0,9989$), uzun süreli dayanım (en az 31 gün) ve atmosferdeki yüksek nem miktarında (bağıl nem % 95) bile yeterli dayanıklılık gösterme gibi sonuçlara ulaşmışlardır.

Bir higroskopik polimer su moleküllerine karşı hem yüksek duyarlılığa sahip olmalı hem de dirençli olmalıdır. Penza ve Cassano [13] tarafından kimyasal olarak aktif olan poli (vinil alkol) (PVA) film kullanılarak bağıl nemin ölçümünde kullanılabilecek yüksek nem duyarlılığına sahip bir SAW sensör sistemi geliştirmişlerdir. Oda sıcaklığında yüzey akustik dalga (SAW) ile yapılan ölçümlerde % 60 bağıl neme karşı yaklaşık 11,5 MHz'lik frekans değışimi cevabı alınmıştır.

Suri vd. [9] jelleştirmenin hemen sonrasında yapılan polimerizasyon işlemi ile nem ve gaz ölçümlerinde kullanılmak üzere demir oksit ve polipirolün nanokompozit pelletlerini hazırlamışlardır. Bu yöntemle düşük polipirol konsantrasyonu için karışım halinde demir oksit fazı, yüksek polipirol konsantrasyonu için ise tekli kübik oksit fazı elde edilmiştir. Neme karşı elde edilen duyarlılık polipirol konsantrasyonunun arttırılmasıyla artmıştır. Gaz lmleri farklı basınçlardaki CO₂, N₂ ve CH₄ ile yapılmış ve CO₂'ye karşı en yüksek hassasiyet elde edilmiştir.

Sakai vd. [11] çapraz bağlanma ile kuaternize (XVIII) edilen poli(klorometil stiren) (PCMS) filmini kullanarak direnç tipi bir nem sensörü hazırlamışlardır. Çeşitli apraz bağlı filmler için su buharına karşı çeşitli sorpsiyon izoterm eğrileri kuvars kristal mikroterazi (QCM) ile elde edilmiştir. Histeri derecesinin film içindeki su moleküllerinin difüzyon katsayısını etkileyen kuvaterner amonyum grubunun yoğunluğuna bağlı olduğunu bulmuşlardır.

Sun ve Okada [33]; metanol, su ve Nafion (Ag) arasındaki etkileşimi araştırmışlar ve Nafion kompleks çözeltisinden elde edilen film ile kaplanmış QCM kullanarak metanol ve su (bağlı nem) konsantrasyonunu tespit etmişlerdir. Suyun assosiyasyon katsayısının daha büyük olmasından dolayı Nafion (Ag) zerinde adsorbe edilen metanol ve su tarafından oluşturulan frekans kayması sırasıyla su>metanol şeklinde dir.

Poliimid filmi ise nem sensörlerinde sıklıkla kullanılan bir materyal olarak karşımıza çıkmaktadır [34], [35].

Aşağıda görülen izelge 1.2'de öncelikle tez kapsamında çalışılan elektriksel özelliklerdeki (direnç, kapasitans, impedans) değişimleri ölçmeye dayalı, nem sensörü malzemesi olarak bazı polimerik ve inorganik yapıların kullanıldığı son yıllarda yayımlanmış çalışmalara yer verilmiştir.

Çizelge 1. 2 Elektriksel özelliklerdeki değişimi ölçmeye dayalı nem sensörleri ile ilgili bazı çalışmalar

Kullanılan iletken polimer	Kullanılan inorganik kısım	Ölçülen büyüklük	Kullanım aralığı (%RH)	Cevap Zamanı (s)/ Geri Dönüş Zamanı (s)	Kaynak
Poli o- anisidin	Nano SnO ₂	İmpedans	% 20-100	87 s	[36]
Poli (AMPS)	Nano SiO ₂	İmpedans kapasitans	% 30-90	60/ 120 s	[37]
PANI	Kitin	Direnç	% 15-100	<30 / 190 s	[38]
MDAPBT	n-BA DAEMA	Direnç	% 20-95	55 s	[39]
Poliimid	MWCNT	Direnç	% 10-95	-	[40]
PANI	Nano Co	Kapasitans	% 20-95	8/60 s	[41]
PANI-PSSA	PVA	İmpedans	% 15-97	6/ 10 s	[42]
PVP	Co I ₂	İmpedans	% 10-96	-	[43]
Poli (o-anisidin)	WO ₃	Direnç	% 20-95	50/ 49 s	[44]
Nanofiber Polietilenoksit/ PANI	-	İmpedans	% 22-97	7/ 33 s	[45]

Çizelge 1. 2 Elektriksel özelliklerdeki değişimi ölçmeye dayalı nem sensörleri ile ilgili bazı çalışmalar (Devamı)

PDMA	WO ₃	Direnç	% 23-84	27/ 136 s	[46]
PANi-NSA	Nano Fe ₃ O ₄	İletkenlik	-	-	[47]
-	Bi ₂ MO ₆ (M= Mo,W)	İmpedans, kapasitans	% 11-95	95 s	[48]
-	Nano SnO ₂	İmpedans	% 5-100	-	[49]
-	Nano α Fe ₂ O ₃	Direnç	% 20-85	-	[50]
-	Nano TiO ₂ / ZrO ₂	İmpedans	% 11-97	56/ 124 s	[51]
QAR	BaTiO ₃	Dielektrik kaybı	% 11-98	-	[52]
-	Nano BaTiO ₃	İmpedans, kapasitans	% 11-98	-	[53]
Nafion	SiO ₂	İmpedans	% 0-100	-	[54]
NPs/PPy	Nano TiO ₂	Direnç	% 11-91	13/ 45 s	[55]
NaPSS	Nano ZnO	İmpedans	% 11-97	2 s	[56]

Çizelge 1. 2 Elektriksel özelliklerdeki değişimi ölçmeye dayalı nem sensörleri ile ilgili bazı çalışmalar (Devamı)

PDMAEM/ PGMA	-	İmpedans	% 20-97	4/ 20s	[57]
Polielektrolit	Si	İmpedans	% 33-97	4	[58]
İki tip çapraz bağlı kopolimer	-	İmpedans	% 33-94	70 s	[59]
-	TiO ₂ -Cu ₂ O- Na ₂ O	Direnç	% 20-95	90 s	[60]
SPS	H ₂ SO ₄	İmpedans	% 11-90	<30s/ 5 dk.	[61]
Poli(AMPS)	NaCl, K ₂ CO ₃ tuzları	İmpedans	% 15-91	60 /70s	[62]
-	Nano Ni/ SiNW _s	Kapasitans	% 11-97	59/ 43 s	[63]
-	Nano ZrO ₂	İmpedans	% 11-98	130/ 60 s	[3]

Bu çalışmalarda seçici, dayanıklı, tersinir, hızlı cevap veren ve kullanılma aralığı geniş olan nem algılama malzemeleri hazırlamak için polimerlere inorganik yapılar eklenerek optimum bileşim sağlanmaya çalışılmıştır. Ayrıca polimer karışımları oluşturularak polimerlerin neme karşı duyarlılıkları ve dayanıklılıkları sağlanmıştır. Polimer yapıları nano boyutta inorganik yapılar katılarak da malzemelerin fiziksel ve elektriksel özelliklerinde gelişmeler sağlanmış, daha duyarlı ve dayanıklı nem sensörleri hazırlanmaya çalışılmıştır.

Çizelge 1.3’de ise tez kapsamında çalışılan gravimetrik ölçüm temeline dayalı kuvars kristal mikroterazinin (QCM) kullanıldığı nem sensörleri ile ilgili yapılmış literatür çalışmaları görülmektedir.

Çizelge 1. 3 QCM’de nem sensörü çalışmaları (Devamı)

QCM elektrotu modifikasyonu	Kullanım Aralığı	Cevap ve Geri Dönüş Süreleri	Kaynak
Grafen oksid	% 6,4-93,5 RH	Cevap Süresi: 18-45 s Geri Dönüş Süresi: 12-24 s	[64]
ZnO nanofiber	% 10-90 RH	Cevap Süresi: 0,5 s Geri Dönüş Süresi: 1,5 s	[65]
MWNT/Nafion filmi	23,4- 3030,5 ppm nemli hava	Cevap Süresi: 23 s Geri Dönüş Süresi: 102 s	[66]
Elektrospan PANI	% 20- 80 RH	Cevap Süresi: 3-10 s Geri Dönüş Süresi: 40-200 s	[67]
Polipirol/Ag/TiO₂ nanopartikül kompozit ince filmi	173,9- 9711 ppm su buharı	Cevap Süresi: 12 s Geri Dönüş Süresi: 20 s	[68]
ZnO nanoçubuk ve nanotel filmleri	% 5-97 RH	Cevap Süresi: 1,5 s Geri Dönüş Süresi: 2 s	[69]
Cr₂O₃ filmi	% 20-85 RH	-	[70]
Bakteriyel selüloz	% 5-97 RH	Cevap Süresi: 89-141 s Geri Dönüş Süresi: 53-62 s	[71]
MWNT	% 5-97 RH	Cevap Süresi: 60 s Geri Dönüş Süresi: 70 s	[72]
AT kesim kuvars ve kare Peltier element	% 20-95 RH	Cevap Süresi: 1 s Geri Dönüş Süresi: 11,5 s	[73]
Sülfolandırılmış kaliks [4] aren	% 11-97 RH	-	[74]
PDDA/SWNT PDDA/SWNT-COOH	% 20,9-80,2 RH	Cevap ve Geri Dönüş Süresi:100-84 s Cevap ve Geri Dönüş Süresi:5-64 s	[75]
Altın ve Platin	% 20-80 RH	-	[76]

Çizelge 1. 3 QCM’de nem sensörü çalışmaları (Devamı)

ZnO kolloid kristal	% 11-95 RH	Cevap Süresi: 2,8-152,2 s Geri Dönüş Süresi: 10-24 s	[77]
PSSMA PSS PAH	27,5 ppm	-	[78]
PDDA/TSPP PDDA/MnTSPP	-	-	[79]
ZnO nanotel film	% 48-88 RH	-	[80]
TiO₂ nanotel/Poli AMPS	34,6 ppm	Cevap Süresi: 64 s Geri Dönüş Süresi: 184 s	[81]
ZnS nanotel	% 22-97 RH	-	[82]

1.2 Amaç

Sülfonik asit grubu taşıyan suda çözünür iletken bir polimer olan PSDA’nın elektropolimerizasyon yöntemi ile sentezlenmesi ve bu polimerin çeşitli inorganik yapılarla karıştırılarak organik/inorganik hibrit filmlerin elde edilmesi, bu filmlerin nem algılama özelliklerinin iletkenlik, direnç, impedans gibi elektiksel büyüklüklerin ve rezonans frekansındaki kayma değerlerinin LCR Metre ve QCM ile ölçülmesiyle incelenmesi amaçlanmıştır. Neme karşı duyarlı filmlerin karakterizasyonunun yapılmasıyla yüzey özellikleri aydınlatılması ve bu özelliklerin algılama özellikleri üzerindeki etkilerinin belirlenmesi planlanmıştır. Geliştirilen nem sensörlerinin bileşimi, cevap ve geri dönüş zamanları, kullanım aralıkları, doğrusallığı, histeri derecesi ve dayanıklılıkları açısından özelliklerinin belirlenmesiyle, optimum performansa sahip sensör elemanı ve deneysel parametrelerin saptanması amaçlanmıştır. Nem algılayıcı ince filmlerin çeşitli çözücülere karşı olan cevapları LCR Metre ve QCM’de incelenmiş, neme seçici ve duyarlı bir şekilde, geniş bir bağıl nem aralığında cevap verebilen, ticari olarak uygulama imkanı olabilecek sensörlerin hazırlanması amaçlanmıştır.

1.3 Hipotez

Hazırlanan nem algılayıcı organik/inorganik hibrit filmleri; inorganik (seramik, metal oksit vb.) ve polimerik nem sensörlerinde karşılaşılan bazı sorunları ortadan kaldırabilir, bu ince filmler çeşitli tipte sensörlerin iyi özelliklerini tek bir sensör elemanı içinde birleştirebilir. Hidrofilik özellikteki polimerik nem sensörlerinin yüksek nem değerlerinde çözünerek bozunması durumunu gidermek üzere polimerlerin hidrofobik malzemelerle karıştırılması düşünüldü. İletken olmayan polimerlerin kuru ortamda dirençlerinin çok yüksek olması sebebiyle ölçümlerinin yapılamadığı bilinmektedir. Bu durumu gidermek amaçlı olarak sentezlenen iletken polimer kompozitlerinin kuru film dirençlerinin ölçülebilir hale geldiği ve böylelikle nem sensörünün çalışma aralığının genişleyeceği düşünüldü. Polimerik malzemelere eklenen nanoyapılarla sensör algılama özelliklerinin iyileştirileceği öngörüldü.

BÖLÜM 2

GENEL BİLGİ

2.1 Nem Nedir?

Nem, havada bulunan su buharı miktarıdır. Havadaki su buharının miktarı ifade edilirken mutlak nem, bağıl nem ve çiglenme noktası gibi farklı terimler kullanılır. Mutlak nem, birim hacimdeki nem miktarıdır ve gram/metreküp olarak verilir. Bağıl nem (RH) havadaki nem miktarının o havanın alabileceği maksimum neme olan oranıdır. Yüzde olarak verilir ve sıcaklıkla ters orantılıdır. Çiglenme noktasında ise yüzey üzerindeki bağıl nem % 100'e eşittir. Bu, çig noktası sıcaklığında havanın (ya da ilgili gazın) suya doyduğu anlamına gelir. Sıcaklığın biraz daha azalması durumunda yüzey üzerinde bir miktar su yoğunlaşacaktır.

Bağıl nem, o sıcaklıktaki havada buharlaşma ile yoğunlaşmanın ne kadar dengede olduğunu gösterir. Diğer bir deyişle, bağıl nem oranı yüzde 100 olduğunda hava ile su yüzeyi arasında buharlaşma ve yoğunlaşma ile olan su molekülü transferi dengededir demektir. Bağıl nem yüzde 100'den küçük olduğunda ise, su vb. yüzeylerden yoğunlaşmadan daha çok buharlaşma ile havaya su molekülü transfer edilir. Bağıl nem ne kadar küçükse havaya buharlaşma ile olan su buharı transferi o kadar hızlı ve fazladır. Bu nedenle bağıl nemin düşük olduğu günlerde başta cilt kuruluğu olmak üzere sağlık sorunları çıkabilir. Nem oranının yüksek olması ise, insan vücudunda terlemeyi önlemektedir. Nem oranı belli bir sınırı aştığında, kişi terleyemediği için sıcaklık birikiminden dolayı rahatsızlık verici bir durum oluşmaktadır. Nem oranı yüksek, merkezi sistem ısıtmalı, duvardan duvara halı kaplı, yeterli havalandırmanın

sağlanamadığı evlerde eklem romatizması, yorgunluk ve astım hastalığı etkili olmaktadır.

Atmosfer, mikroorganizmaların üremesine uygun bir ortam olmamasına karşın, içinde uygun nem miktarı olması durumunda bu organizmalardan belirli oranlarda bulundurmakta ve bu durum sağlığa zararlı olmaya başlamaktadır. Ayrıca nem, yapı malzemelerinin kısa sürede yaşlanmasına sebep olmakta ve demirin paslanmasını hızlandırmaktadır. Bu nedenlerle nemin ölçülmesi ve kontrolü, endüstriyel (gıda, ilaç, kağıt, otomotiv, elektronik vb.), evsel (klimalar) ve medikal (solunum cihazları, ameliyathaneler) alanlarda oldukça önemlidir.

2.1.1 Nem Ölçüm Yöntemleri

Nem ve sıcaklık, ölçüm bilimlerinde en sık ölçülen fiziksel büyüklüklerin arasındadır. Sıcaklık ölçümü günümüzde tatmin edici bir doğruluk ile yapılabilirken, gazların bulunduğu bir ortamda, havanın doğal bir bileşeni olan su buharı içeriğinin ölçümü görüldüğünden daha karmaşıktır.

Günümüzde farklı algılama tekniklerine dayalı pek çok nem sensörü bulunmaktadır. Bir nem sensörünün sahip olması gereken başlıca özellikleri:

- Geniş bir nem ve sıcaklık aralığında iyi bir duyarlılık,
- Kısa cevap süresi,
- İyi tekrarlanabilirlik ve düşük histeri,
- Dayanıklı ve uzun ömürlü,
- Neme karşı seçici cevap verebilen,
- Sıcaklığa bağımlılığı ihmal edilebilen,
- Düşük maliyetli

olmasıdır. Bu özelliklerin tümüne birden sahip olabilen nem sensörlerinin sayısı oldukça azdır. Kullanılma amacına uygun olarak nem sensörlerinin bu özelliklerden birkaçına sahip olması beklenir.

Algılama tekniğine bağlı olarak başlıca nem sensörleri;

- Kapasitif

- Rezistif
- Higrometreler
- Optik
- Mekanik
- Isısal İletkenlik
- Kütle Duyarlı

olarak sınıflandırılabilir [4]. Bu nem sensörlerinin özellikleri ile ilgili ayrıntılar aşağıda verilmiştir.

2.1.1.1 Kapasitif Nem Sensörleri

Kapasitif algılama nem sensörlerinde çok yaygın kullanılan yöntemlerin başında gelir. Kapasitif sensörlerin nem ölçümü, üzerlerine su buharı geldiğinde ince filmin dielektrik katsayısındaki değişime dayanır. Bu sensörlerin özellikleri higroskopik malzeme ve elektrot geometrisi tarafından belirlenir. Korvink vd. kapasitif nem sensörleri için dört elektrot geometrisi önermişlerdir [83]. Dielektrik malzemede tek tip elektrik alan sağlayacak şekilde çeşitlendirilen bu tasarımlar Şekil 2.1’de görülmektedir. Su buharının dielektrik malzemenin içine serbestçe girmesine izin veren interdigitated (İDT) elektrotlar ise hızlı cevap veren, tek tip elektrik alanı oluşturabilen ve kapasitif nem sensörlerinde sıklıkla kullanılan elektrotlardan biridir. İDT kapasitörleri Jachowicz ve arkadaşları tarafından ilk olarak kullanılmıştır [84]. Bu kapasitörlerin özellikleri elektrotun alanına ve boşluk aralığına bağlı olarak değişmektedir.

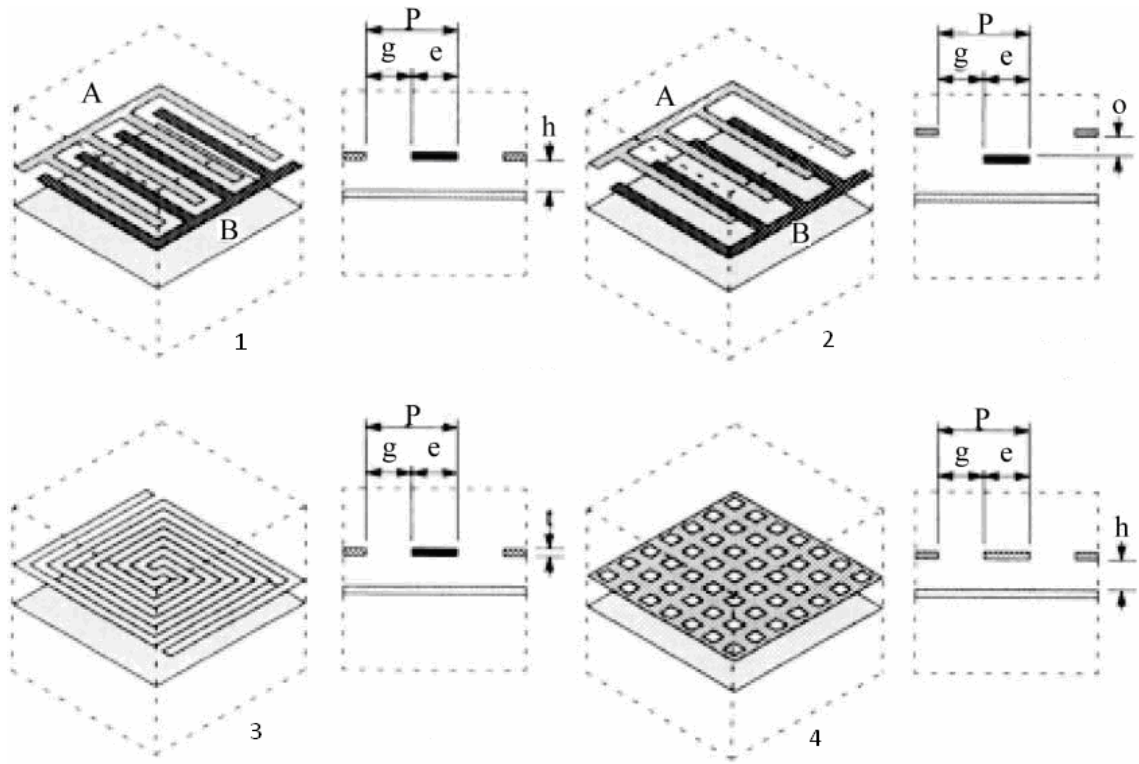
Kapasitansın genel olarak plakanın ve boşluğun dielektrik katsayısı, plakaların alanları ve plakalar arasındaki uzaklığın bir fonksiyonu olduğu Eşitlik 2.1’den görülmektedir [85].

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r A}{d} \quad (2.1)$$

Burada ϵ_0 ; boşluğun dielektrik katsayısı, ϵ_r ; plakanın dielektrik katsayısı, A; plakaların alanı ve d; plakalar arası uzaklıktır. Kapasitansdaki değişim mekanik bir işlem ile A veya

d nin değışimiyle sağlanabilir. Sensörlerdeki kapasitans değışiminin temelinde ise malzemelerin dielektrik katsayılarının değışimi yer almaktadır.

Kapasitif nem sensörlerinde en çok kullanılan higroskopik malzemeler, daha sonra ayrıntıları verilecek olan polimerler, gözenekli seramik ve silikon malzemelerdir.



Şekil 2. 1 Korvink ve arkadaşları tarafından tasarlanan kapasitif nem sensörleri [83]

2.1.1.2 Rezistif Nem Sensörleri

Rezistif nem sensörleri, havadaki nemin bir impedans değışimi oluşturmaları tekniğini kullanan araçlardır. Bu değışim; akım, voltaj ya da direnç büyüklüklerinin ölçülmesi ile belirlenebilir. Bu nem sensörlerinde seramik, polimer ve elektrolitler olarak ayrılan başlıca üç grup malzeme kullanılır. Seramik esaslı olanlar iyi kimyasal dayanıklılık göstermelerine rağmen neme karşı doğrusal cevapları iyi değildir. Polimer esaslı nem sensörlerinin yüksek nemli ortamlara dayanıklılığı az iken, elektrolit esaslı olanlar ise uzun cevap sürelerine sahiptir.

2.1.1.3 Higrometreler

Atmosferik havadaki nem ölçümü için geliştirilen higrometrelerin başında fizikometreler gelir. Bu aygıt buharlaşmayı esas almaktadır ve birisi sıvı su ile temasta diğeri nemi ölçülmek istenen atmosferde bulunan iki termometreden oluşur. Bu iki termometrenin sıcaklık ölçümünden tahmini buhar basıncı hesaplanır. Fizikometrelerin doğrusallığı oldukça yüksektir, çünkü ölçüm, suyun fiziksel ölçümü olan termodinamik bir ölçüme dayalıdır.

Diğer bir iyi bilinen higrometre Dunmore ya da LiCl çığlenme noktası sensörüdür. Bu sensor 1938 yılında Dunmore tarafından bulunmuştur [86]. Polivinil asetat içine dağıtılmış olarak bulunan LiCl'nin nem adsorplandığında iyonik iletkenliğinin değişmesi esasına dayanır.

Ayrıca higroskopik malzemeler kullanılarak mekaniksel ve elektriksel ölçümlere dayalı higrometreler de üretilmiştir. Atmosferik nem ölçümü yapan bu higrometrelerin çalışma prensipleri, avantaj ve dezavantajları Çizelge 2.1'de özetlenmiştir [87].

Çizelge 2. 1 Higrometrelerin çalışma prensipleri, avantaj ve dezavantajları

Higrometre	Çalışma Prensibi	Avantajı	Dezavantajı
Nem çekici malzeme kullanılan higrometreler	Mekaniksel özelliklerdeki değişim (uzunluk, hacim, gerilim)	Güce ihtiyaç duyulmaması Sıcaklıkla değişmeme Ucuz, Kolay	Doğrusallıktan sapma Histeri Zamanla sapma
	Elektriksel özelliklerdeki değişim (direnç, kapasitans, frekans)	Kütle üretebilir Kolay Ucuz Küçük Bakımı kolay	Histeri Kirlenmeye karşı duyarlı

Çizelge 2. 1 Higrometrelerin çalışma prensipleri, avantaj ve dezavantajları (Devamı)

Fizikrometre	Kuru-ıslak termometre sıcaklığı ölçümüne dayalı bağıl nem ölçümü	Kalibrasyona ihtiyaç duyulmaması	Fitilin düzenli olarak değiştirilmesi ihtiyacı Yüksek akış oranı ile hava akışı için destile su ihtiyacı (3m/sn)
Çiğlenme noktasını belirlemek için kullanılan higrometre	Bir soğutucu taban üzerinde çiğ oluşumu ile çiğ noktası sıcaklığını bulma	Yüksek kesinlik Geniş dinamik aralık Kalibrasyona ihtiyaç duyulmaması	Büyük ebatlar Pahalı Yüksek güç tüketimi Ayna yüzeyinin düzenli temizlenmesi gerekliliği
İnfrared higrometre	İnfrared spektrumu Su buharı tarafından seçici absorpsiyon	Korozif gazlarla kullanım Geniş dinamik aralık	Pahalı Diğer gazlar ile etkileşim

2.1.1.4 Optik Nem Sensörleri

Optik nem ölçümleri ışının (elektromagnetik dalganın) genliğinin, polarizasyonunun ya da frekansının neme bağlı olmasına dayanmaktadır. Su adsorplandığı zaman bir optik sinyalin hem polarizasyonu hem de genliği değişebilir. Işının sinyal şiddetindeki bu değişimler fotodiyotlar ile ölçülmektedir.

2.1.1.5 Mekanik Nem Sensörleri

Su moleküllerinin insan saçı, tekstil ya da plastik fiberler gibi organik malzemelerin uzunluğunu değiştirdiği bilinmektedir. Modern mekaniksel nem sensörleri poliimid filmler gibi polimer filmlerin neme bağımlı mekanik gerilimlerini ölçmektedir [88].

2.1.1.6 Isısal İletkenlik Nem Sensörleri

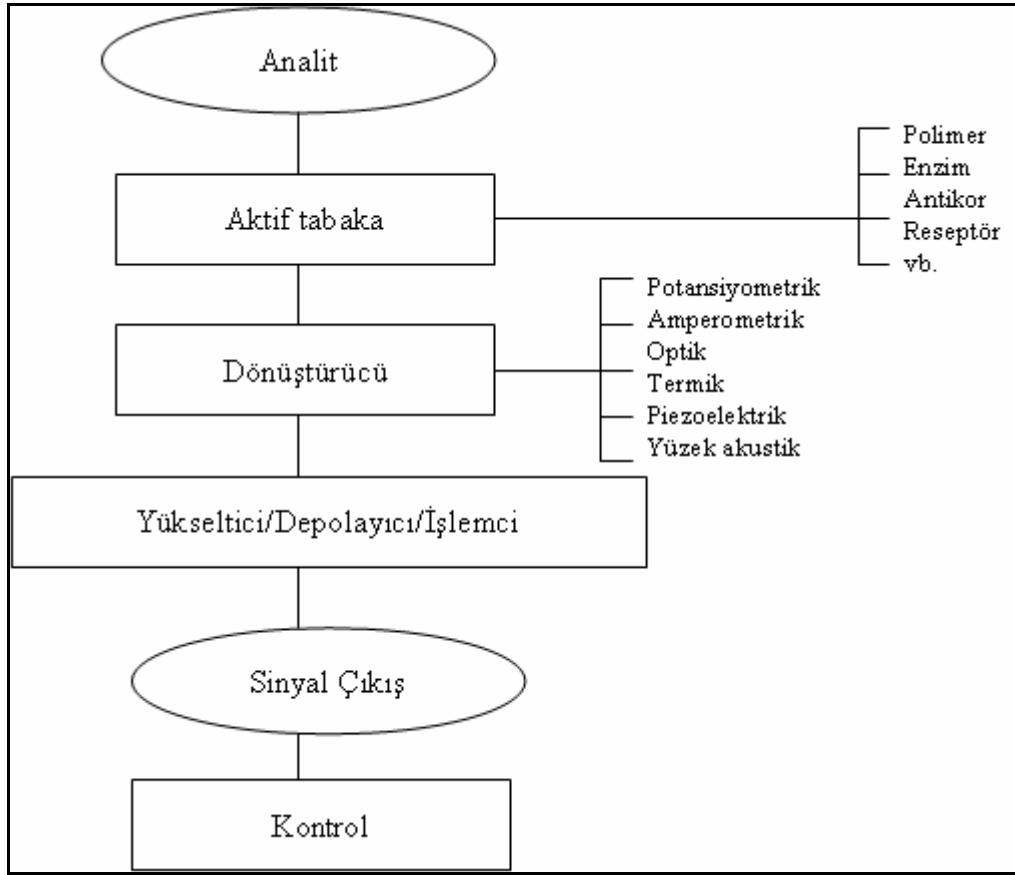
Isısal iletkenlik bazlı nem sensörlerinin çalışma prensibi özellikle yüksek sıcaklıklarda havanın ısısal iletkenliğinin buhar konsantrasyonuna bağlı olmasıdır ve ilk olarak 1994 de Kimura tarafından ifade edilmiştir [5]. Yöntemin avantajları hem düşük hemde yüksek nem değerlerinde doğrusal ve hızlı cevap vermesi, uzun dayanıklılık, düşük güç tüketimi ve düşük histeri olarak bilinmektedir. Ayrıca bu yöntem ile sensör tasarımı, önceden ifade edilen yöntemlerde olduğu gibi bir algılayıcı molekül olarak adsorplayıcı film malzemesine gerek duymadan daha kısa zamanda ve ucuz olarak yapılabilir. Algılamanın etkinliği ise temelde mikro ısıtıcının izlenmesine bağlıdır.

2.1.1.7 Kütle Duyarlı Nem Sensörleri

Gravimetrik nem sensörleri, nemin adsorplanması ile gerçekleşen kütle değişiminin bir piezoelektrik kristalin rezonans frekansındaki değişime sebep olması ilkesine dayanır. Bu amaçla kuvars kristal mikroteraziler ve yüzey akustik dalgalar kullanılmaktadır. Bu sensörler 0,02 ppm den daha az su buharını duyarlılıkla tayin edebilir, eser analizlerde kullanılabilir. Kuvars kristal mikroterazi ile ilgili ayrıntılı bilgi ilerideki bölümde verilecektir.

2.2 Kimyasal Sensörler

İlaç, gıda, sağlık, kimya gibi endüstri alanlarında ve çevresel, biyolojik ve fiziksel kontrol gerektiren durumlarda yüksek seçiciliğe sahip, hızlı, duyarlı, tekrarlanabilir sonuçlar veren analitik cihazlara ihtiyaç her geçen gün artmaktadır. Geliştirilen analitik cihazlardan güvenilir, çabuk sonuç veren, duyarlı, seçici, taşınabilir ve ucuz olması sebebiyle en önde geleni kimyasal sensörlerdir. Sensörler, analiz edilen madde ile seçimli bir şekilde kimyasal, biyolojik veya fiziksel bir etkileşime giren bir kimyasal tabaka (aktif tabaka) ile bu etkileşim sonucunda ortaya çıkan cevabı elektriksel sinyale dönüştüren bir dönüştürücüden oluşmuşlardır. Bir sensörün temel bileşenleri Şekil 2. 2’de gösterilmiştir.



Şekil 2. 2 Bir sensörün temel bileşenleri [89]

Aktif tabaka, örnek çözeltisinde bulunan analitle etkileşen sensörün temel bileşenidir. Sensörün seçiciliğini belirler. Aktif tabaka, polimerler, enzim, antikor, reseptör gibi yapılar olabilir. Analitin aktif tabaka ile etkileşmesiyle meydana gelen değişiklikler dönüştürücü tarafından saptanır. Dönüştürücü bölümü, etkileşim sonucu meydana gelen elektrokimyasal, optik, ısı veya kütle değişimlerini ölçülebilen elektriksel sinyallere çevirir.

Etkileşim çeşitlerine göre dönüştürücü örnekleri Çizelge 2.2’de verilmiştir.

Çizelge 2. 2 Başlıca dönüştürücü çeşitleri ve örnekleri [89]

Etkileşim Türü	Ölçülen Büyüklük	Örnekler
<i>Elektrokimyasal değişim</i>		
Amperometrik	Akım	Polimer, enzim, antikor ve tam hücre elektrotları
Potansiyometrik	Voltaj	Polimerik ve enzim elektrotlar, Alan Etkili Transistörler
Kapasitans/İmpedans	İmpedans	Kondüktometrik, interdigitated elektrot kapasitörü
<i>Optik değişim</i>		
Işın absorpsiyonu ya da dağıtımı, kırılma indisi	Işın yoğunluğu, rengi ya da emisyonu	Lazer ışık dağıtımı
Floresans, lüminesans	Floresans yada kemilüminesans	Yüzey plazmon rezonans, fiber optik dalga, floresans polarizasyonu
<i>Kütle değişimi</i>		
Akustik	Genlik, faz ya da frekans (akustik dalga)	Yüzey akustik dalga (SAW)
Kütle, yoğunluk	Ağırlık	Piezoelektrik devreler
<i>Termal değişiklikler</i>		
Termistörler	Sıcaklık	Enzim ve immünoenzim reaktörleri

2.2.1 Kimyasal Sensör Sınıflandırmaları

Sensörler için değişik sınıflandırmalar yapılabilir. Burada sensörler kullanılan dönüştürücü türüne ya da ölçüm yöntemine göre sınıflandırılmıştır. Buna göre sensörler;

1) Elektrokimyasal

2) Optik

3) Kütle duyarlı

4) Termal

olmak üzere dört gruba ayrılmaktadır. Tez kapsamında çalışılan sensör tiplerinden elektrokimyasal ve kütle duyarlı sensörlerin ayrıntıları aşağıda açıklanmıştır.

2.2.1.1 Elektrokimyasal Sensörler

Bu sensörler elektriksel sinyalin ölçülmesine dayanır. Analit ile aktif tabaka arasındaki etkileşim sonucu oluşan değişim, dönüştürücü tarafından çözeltideki analitin konsantrasyonu ile orantılı olarak bir elektriksel sinyale dönüştürülür. Bu tip sensörler iyon seçici elektrotlar (ISE), iyon seçici alan etkili transistörler (ISFET) ve katı hal elektrolit (SPE) gaz sensörleri de içine alan geniş bir sınıfı oluşturmaktadır. Elektrokimyasal sensörler ölçülen elektriksel büyüklüğe göre üçe ayrılır:

1) Potansiyometrik Sensörler

2) Voltametrik-Amperometrik Sensörler

3) İletkenlik sensörleri

Tez çalışması kapsamında İletkenlik Sensörleri ile ilgili ayrıntılı bilgi aşağıda ayrıca verilmiştir.

2.2.1.1.1 İletkenlik Sensörleri

İletkenlik sensörleri doğru akım (DC) veya alternatif akım (AC) altında çalıştırılabilir. Bu amaçla sensör çeşitli şekillerde dizayn edilebilir. Ölçülen elektriksel parametreler;

- İletkenlik (iletkenlik sensörü),
- Direnç (resistif sensör),
- Kapasitans (kapasitif sensör),
- İmpedans (impedimetrik sensör),

olabilir [90], [91].

Bir iletkendeki akım gerilim ilişkisi metalik iletkenlerde olduğu gibi her zaman Ohm yasasıyla ifade edilemez. Genellikle ölçülen büyüklükler elektronların akışına karşı koyan direnç, kapasitans ve indüktans bileşenlerini içerir.

Elektriksel bir devrede sadece Ohmik direnç (R) varsa, direnç akım geçişine doğrudan engel oluşturduğu için, akım ve potansiyelin değişimi aynı fazdadır. Yani, potansiyelin artması aşamalarında akım da artar ve devre enerji kaybeder. Enerji kaybının karşılığı potansiyel düşmesidir.

Devrede sadece indüktif etki varsa, alternatif akım geçen devrenin indüktif direnci (R_L) yüzeyin polaritesindeki değişimle ilişkilidir. Potansiyelin (buna bağlı olarak yüzey polaritesinin) değişimi akımın değişme hızına bağlı olup, akımın birim değişme hızındaki potansiyel indüktans olarak adlandırılır. Potansiyel ile indüktans ve akımın değişme hızı arasındaki bağıntı aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$E = L \frac{di}{dt} \quad (2.2)$$

Akımın değişme hızının maksimum olduğu koşullarda, polarite değişmekle birlikte, potansiyel de maksimum olur. Akımın değişme hızının sıfır olduğu koşullarda sinüzoidal akım dalgasının tepe noktasında bulunur ve bu anda potansiyel sıfırdır. Akımın maksimum olduğu yerde potansiyelin sıfır olması için, akım ve potansiyelin 90° faz farkıyla sinüzoidal bir dalga olarak değişmesi gerekir. Polarite sürekli değiştiği için süreç içinde net bir enerji kaybının olmadığı görülür. Bu durum, polaritenin pozitif olması sırasında devrede güç kaybı olurken, polaritenin negatif olması halinde, indüktif etki ile devreye güç pompalanabildiğini göstermektedir. İndüktif etki ile akımın değişme hızı potansiyeli belirlediğinden, akım geçişine karşı gösterilen direnç (R_L), alternatif akım frekansı ile doğru orantılıdır. İndüktif direnç, direnç boyutunda olan indüktansla da orantılı olduğundan aralarındaki ilişki aşağıdaki bağıntı ile verilebilir:

$$R_L = j\omega L, (\omega = 2\pi f) \quad (2.3)$$

Bu direnç alternatif akımın frekansına bağlı olduğundan sanaldır ve bu nedenle,

$$R_L = j\omega L \text{ olarak ifade edilmiştir, } j = \sqrt{-1}.$$

Devrede sadece kapasitif etki varsa, kapasitörden akımın doğrudan geçmesi olanaklı olmadığından, potansiyelin yön değiştirme hızına bağlı olarak geçiyor gibi algılanması sözkonusudur.

$$i = C \frac{dE}{dt} \quad (2.4)$$

Potansiyelin yön değiştirme hızı ne kadar büyükse, algılanan sanal akım da aynı ölçüde büyüktür. Yani, direnç de aynı ölçüde küçülür. Buna göre kapasitif direnç (R_C) frekansla ters orantılıdır. R_C kapasitörün kapasitesi ile ters orantılı olup, frekansa bağlı olduğu için sanaldır. R_C ile kapasite ve frekans arasında aşağıdaki bağıntı yazılabilir [92]:

$$R_C = \frac{1}{j\omega C} \quad (2.5)$$

Bir metalik iletkenin iletkenliğini ölçmekten farklı olarak, bir elektrolitin iletkenliği ölçülürken uygulanan voltaj altında elektrotlar polarize olur. Uygulanan voltaj nedeniyle elektrot yüzeyinde Faradik veya yük transfer olayları gerçekleşir. Bu nedenle iletkenlik sensörleri Faradik olayların olmadığı bir voltajda çalıştırılır. Ayrıca bir hücreye voltaj uygulandığında her bir elektrot üzerinde bir elektriksel çift tabaka meydana gelir. Faradik bir olay olmasa bile bu elektriksel çift tabaka iletkenliği değiştirebilir. Faradik etkiyi azaltmak için hücre sabiti L/k yüksek tutulur.

$$E = IR \quad (2.6)$$

$$L = \frac{1}{R} \quad (2.7)$$

$$E = \frac{I}{L} \quad (2.8)$$

E : Gerilim (volt) I : akım (amper) R : direnç (ohm) L : iletkenlik (ohm^{-1} , Siemens)

İletkenlik uzunlukla ters, elektrik alana dik kesit alanı ile doğru orantılıdır.

$$L = \frac{\kappa A}{\ell} \quad (2.9)$$

κ : öz iletkenlik (Siemens cm^{-1}) A : kesit alanı (cm^2) ℓ : uzunluk (cm)

Alternatif akım altında yapılan iletkenlik ölçümleri İmpedans Ölçüm Yöntemi olarak tanımlanır. Bir sistemin impedansı genellikle küçük bir genlikli potansiyel uygulanması ve akım cevabının belirlenmesi ile tayin edilir. Yani impedans (Z) aşağıdaki eşitlikte de görüldüğü gibi; potansiyel-zaman fonksiyonunun $V(t)$; akım zaman $I(t)$ fonksiyonuna bölümüdür. V_0 ve I_0 maksimum değere ulaştıklarında, f ; frekans, t ; zaman, φ ; potansiyel-zaman ve akım-zaman arasındaki faz kaymasıdır.

$$Z = \frac{V(t)}{I(t)} = \frac{V_0 \sin(2\pi ft)}{I_0 \sin(2\pi ft + \Phi)} \quad (2.10)$$

Ohm Yasası;

$$I = \frac{E}{R} \quad (2.11)$$

şeklinde ifade edilirken, alternatif akım altında ise impedans (ohm) ;

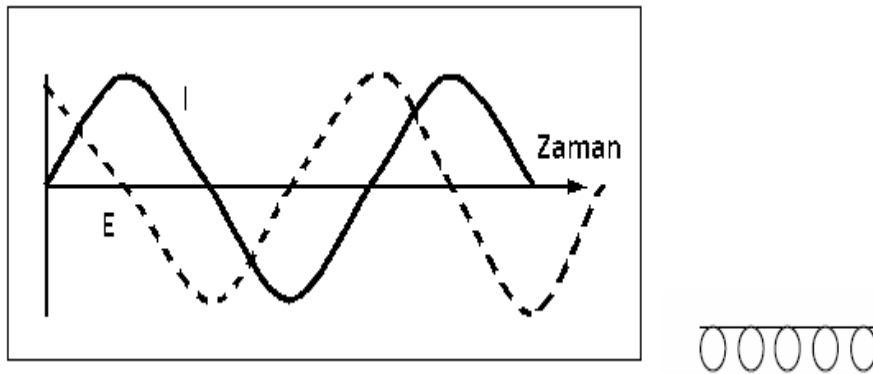
$$I = \frac{E}{Z} \quad (2.12)$$

eşitliği ile ifade edilir.

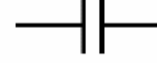
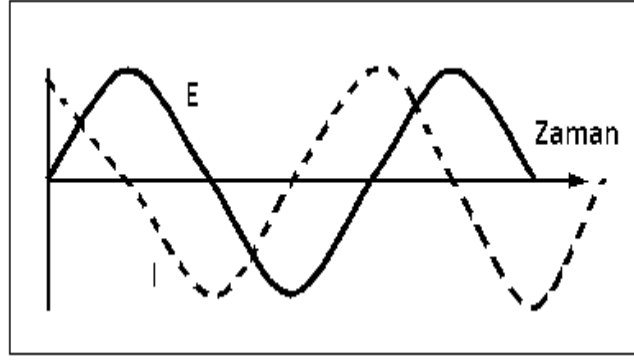
Normalde saf bir direnç için $Z=R'$ dir. İmpedansın kapasitif ve indüktif bileşeni vardır.

Bir indüktöre bir voltaj uygulandığında akımdaki değişime bir direnç meydana gelir.

Akım uygulanan voltaja göre daha yavaş ortaya çıkar (Şekil 2.3 ve Şekil 2.4) .

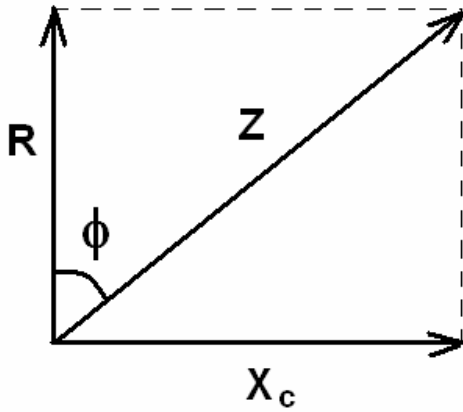


Şekil 2. 3 İndüktansın Akım-Voltaj grafiği



Şekil 2. 4 Kapasitansın Akım-Voltaj grafiği

İmpedans kompleks bir büyüklüktür. Çünkü akım sadece genlik açısından farklılık göstermekle kalmaz, potansiyel-zaman fonksiyonuyla kıyaslandığında faz kayması da gösterir. Bu yüzden değer $|Z|$ ve faz kayması ϕ ya da gerçekte Z_R (R) ve sanal X_C veya X_L olarak tanımlanabilir. Direnç gerçekte bileşenini temsil ederken indüktans ve kapasitansı sanal bileşenini ifade eder (Şekil 2.5) .



$$Z = \sqrt{R^2 + X_c^2}$$

Şekil 2. 5 İmpedansın gerçekte ve sanal bileşenleri (Z: İmpedans, R: Ohmik direnç, X_c : Kapasitif direnç (reaktans, R_c))

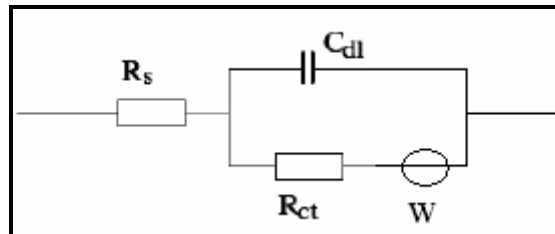
2.2.1.2.1.1 İmpedans Spektroskopisi

İmpedans spektroskopisi, frekansa bağlı olarak elektrokimyasal sistemlerin direnç, indüktör ve kapasitör özelliklerinin aydınlatılmasına yardımcı olur. Böylelikle impedans spektrumlarından yüzeylerin, tabakaların veya ince filmlerin difüzyon özellikleri, elektrot kapasitansı ve yük transfer kinetiği hakkında bilgi sağlanır. Elektrokimyasal İmpedans spektroskopisinde (EİS), elektrolit çözeltisi sistemin tek bileşeni olarak incelendiğinde, impedans davranışını açıklamak için 4 öge kullanılır: Ohmik direnç, kapasitans, sabit faz ögesi ve Warburg impedansı. Bu ifadelerin özeti ve eşitlikleri Çizelge 2.3’de verilmiştir [92], [93].

Çizelge 2. 3 Eşdeğer devre elemanları ve impedans eşitlikleri

Eşdeğer Devre Elemanları	İmpedans
Direnç (R)	$Z = R$
Kapasitör (C)	$Z_c = 1 / j\omega C$
Warburg İmpedansı (W)	$Z_w = \sigma(\omega)^{-1/2} (1 - j) \tanh\left(\delta (j\omega / D)^{1/2}\right)$
Sabit Faz Elementi (CPE)	$Z_{CPE} = A(j\omega)^\alpha$

Bir elektrolitle bir elektrotun temasta olduğu en basit sistemi ifade etmek için Randles devresi kullanılabilir (Şekil 2.6). Burada çözelti direnci; R_s , yük transfer direnci; R_{ct} , çift tabaka kapasitansı; C_{dl} ve Warburg impedansı; W olarak gösterilmektedir.



Çözelti direnci: Elektrokimyasal bir hücrenin impedansında çözelti direnci önemli bir parametredir. Modern üç elektrotlu potansiyostatlar, karşı elektrot ile referans

elektrot arasındaki elektrolitik direnci telafi etmektedir. Ancak çalışma elektrotu ile referans elektrot arasında oluşan elektrolitik direnç hesaplamalarda ihmal edilemez. İyonik çözeltilerin dirençleri, iyon tipine, konsantrasyona, sıcaklığa ve akımın geçtiği ya da taşındığı elektrolit alanının geometrisine bağlıdır.

$$R = \frac{\rho \ell}{A} \quad (2.13)$$

ρ ; çözeltinin direnç sabitini, ℓ ; elektrotlar arasındaki mesafeyi, A ; alanı ifade etmektedir. Çözelti direncinin hesaplanmasında daha çok ' k_c ' çözeltinin iletkenlik sabiti kullanılmaktadır.

$$R = \frac{\ell}{k_c A} \quad (2.14)$$

Yük transfer direnci: Kinetik kontrollü elektrokimyasal reaksiyonlarda ortaya çıkan bir başka direnç de yük transfer direncidir. Elektrolit ile temasta olan bir metal ($Me \rightarrow Me^{n+} + ne^-$) elektrolit içerisinde çözünür. Yük transferi tepkimesinin hızı; reaksiyona, sıcaklığa, konsantrasyona ve uygulanan potansiyele bağlı olarak değişmektedir. Potansiyel ile akım arasında

$$i = i_o \left[\frac{C_o}{C_r} e^{\left(\frac{\alpha n F \eta}{RT}\right)} - \frac{C_r}{C_o} e^{-\left(\frac{-(1-\alpha) n F \eta}{RT}\right)} \right] \quad (2.15)$$

eşitliğine göre bir ilişki vardır. Elektrolitin derinliklerindeki madde konsantrasyonun, elektrot yüzeyindeki madde konsantrasyonuna eşit olduğu durumda yukarıdaki denklem

$$i = i_o \left[e^{\left(\frac{\alpha n F \eta}{RT}\right)} - e^{-\left(\frac{-(1-\alpha) n F \eta}{RT}\right)} \right] \quad (2.16)$$

halini alır. Denklem Butler-Volmer eşitliği olarak da bilinmektedir. Polarizasyonun yük transfer kinetiğine bağlı olduğu durumlar için uygulanabilir. Aşırı gerilimin çok düşük olduğu ve sistemin denge durumunda yük transfer direnci

$$R_{ct} = \left(\frac{RT}{nFi_o} \right) \quad (2.17)$$

ile ifade edilmektedir. Yük transfer direnci bilindiği takdirde bu eşitlikten akım yoğunluğu (i_o) hesaplanabilmektedir.

Çift tabaka kapasitansı: Elektrot ve elektrolit arasında bir elektriksel çift tabakası mevcuttur. Bu tabaka elektrot yüzeyine tutunmuş olan elektrolit içerisindeki iyonlardan oluşmaktadır. Elektrot içindeki yükler ve iyonların yükleri Angstrom düzeyinde birbirlerinden ayrılmışlardır. Bu nedenle tabaka tıpkı bir kapasitör formundadır. Elektrolit içerisindeki elektrotun kapasitansı, yaklaşık olarak cm^2 ye 20-60 μF arasında değişmektedir. Çift tabaka kapasitansı değerleri, elektrot potansiyeli, sıcaklık, konsantrasyon, iyon türü, oksit tabakaları, adsorpsiyon gibi bazı parametrelere bağlı olarak değişmektedir.

Warburg İmpedansı: Difüzyon engeli, elektrokimyasal bir tepkime için, Warburg impedansı olarak adlandırılan farklı bir direnç yaratmaktadır. Warburg impedansı frekansa (ω) bağlı olarak değişmektedir.

$$Z = \sigma (\omega)^{-1/2} (1-j) \quad (2.18)$$

Yukarıdaki eşitliğe göre hesaplanan impedans değerinin, yüksek frekans değerlerinde düşük olduğu, düşük frekans değerlerinde arttığı görülmektedir. Warburg sabitinin, σ açılımı

$$\sigma = \frac{RT}{n^2 F^2 A \sqrt{2}} \left(\frac{1}{c_o \sqrt{D_o}} + \frac{1}{c_r \sqrt{D_r}} \right) \quad (2.19)$$

şeklindedir. D; difüzyon sabiti, A; elektrotun yüzey alanı, n; transfer edilen elektron sayısı ve c; difüzlenen maddenin konsantrasyonudur. Warburg impedansının bu şekli, sadece difüzyon tabakası kalınlığının sınırsız olduğu kabul edildiğinde geçerlidir. Difüzyon tabakası sınırlı olduğunda düşük frekanslardaki impedans

$$Z_o = \sigma (\omega)^{-1/2} (1-j) \tanh \left(\delta (j\omega / D)^{1/2} \right) \quad (2.20)$$

halini almaktadır. Burada Nernst difüzyon tabakası kalınlığı; δ , ve difüzyon sabiti; D' dir.

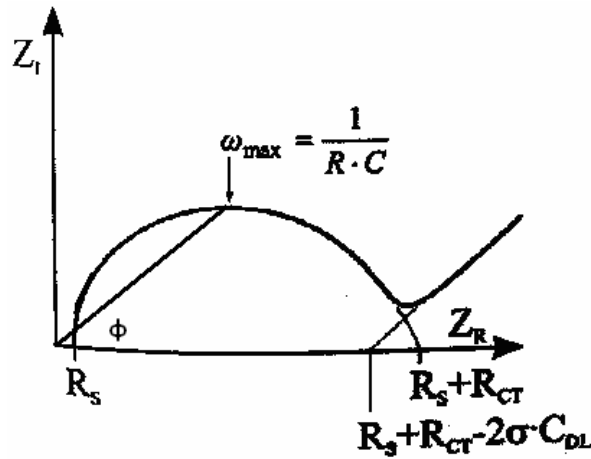
Bu eşitlikten sonlu Warburg impedansı hesaplanmaktadır. Frekans sonsuza giderken ve difüzyon tabakası kalınlığı sınırsız olduğunda eşitlik sadeleşir ve sınırsız Warburg impedansını verir.

Ayrıca impedans ölçümleri sırasında kapasitörler idealden sapmalar gösterebilirler ve **sabit faz elementi (CPE)** gibi davranırlar. Bu durumda bir kapasitörün impedansı

$$Z = A (j \omega)^{-\alpha} \quad (2.21)$$

şeklinde hesaplanabilmektedir. A, kapasitansın tersidir ve burada $-1 < \alpha < 1$ 'dir. α sabitinin 1'e eşit olduğu durumlarda eşitlik ideal bir kapasitör gibi davranırken çift tabaka ile ilgili kapasitansı temsil etmektedir. α 'nın 1'den küçük olduğu durumlarda eşitlik sabit faz elementi halini almaktadır. Bir modelde genellikle sistemdeki homojen olmayan nicelikleri tanımlamak için kapasitör yerine sabit faz elementi kullanılır. Çift tabaka kapasitansları ve polimer filmlere ait kapasitanslar çoğu zaman idealden sapmalar göstermektedirler ve sabit faz elementi gibi davranmaktadırlar.

x ekseninde impedansın gerçekte kısmının, y ekseninde imajiner kısmının grafiğe geçirilerek R_s ve R_{ct} nin belirlenebildiği Nyquist grafiği Şekil 2. 7'de görülmektedir.

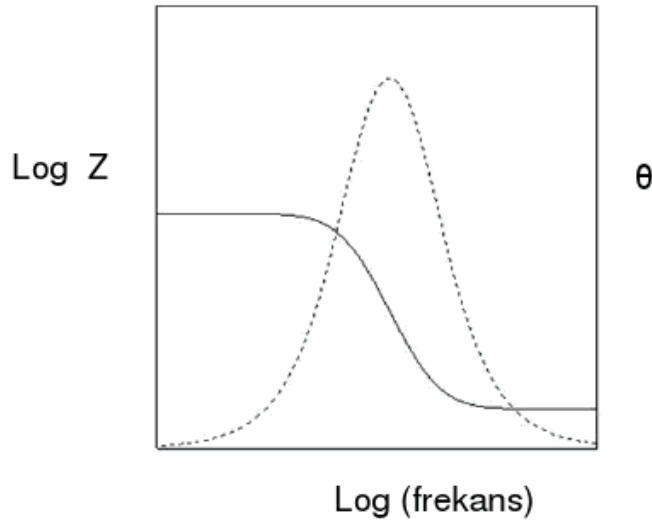


Şekil 2. 7 İmpedansın gerçekte ve imajiner kısımlarının Nyquist grafiği ile gösterimi

Bu grafikte çift tabaka kapasitansı ise yarım dairenin maksimum yaptığı noktadaki frekanstan hesaplanabilir.

İmpedansın frekansla değişimi Bode eğrileriyle görülebilmektedir (Şekil 2. 8). Bu eğri üzerinde üç eksen bulundurmaktadır. Bunlar; $\log Z$, $\log(\omega)$ ve θ dir. Bu eğrilerde grafiğin x ekseninde frekansın logaritması varken y ekseninde de impedansın mutlak

değeri veya faz açısı (θ) vardır. Nyquist eğrisinden farklı olarak Bode eğrilerinde frekans eksenini bulunmakta ve faz açısı değişiklikleri de tasarlanabilmektedir [92], [93].



Şekil 2. 8 Bode eğrileri

Elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EİS) yöntemi ile korozyon çalışmaları, yarı iletkenlerin karakterizasyonu, elektrolizli kaplama ve elektrokimyasal sentez ürünlerinin incelenmesi çalışılabilir. EİS ölçümleri, elektrot kapasitansı ve yük transfer kinetiği, difüzyon impedansı hakkında bilgi veren güçlü bir yöntemdir [94].

EİS, iletken polimerlerin incelenmesi için yaygın biçimde kullanılan bir metottur. Kapasitansın potansiyele bağlı olduğu yük transfer hızı ve yük taşıma proseslerini tayin etmede de kullanılır. Bu metotla yapılan çalışmalardan elde edilen sonuçlardan birisi, polipirol filmlerinin iletkenliği ve kapasitansının, destek elektrolite kuvvetli biçimde bağlı oluşudur. Buna göre, poröz elektrot modelindeki kapasitans, elde edilen yüzey üzerindeki çift tabaka yapılanmasına bağlıdır [95].

Gao vd. [96] EİS verilerinden yük transfer direnci, difüzyon katsayısı, çift tabaka kapasiteleri gibi bilgilerin elde edilebileceğini bildirmişlerdir. Bu tekniğin geniş bir frekans aralığında uygulanabilir olması ve küçük sinüzoidal voltaj ile yüzey yapısının bozulmaması gibi çeşitli avantajlarının olduğunu ve bu özelliklerin elektrot yüzeyinde oluşturulan ince filmlerle çalışıldığında, filmin yapısını ve homojenliğini korumak bakımından çok önemli olduğunu belirtmişlerdir.

Bobacka vd. tarafından yapılan bir çalışmada ise iletken polimer poli(3,4-etilendioksitiyofen)'in sulu çözeltilerindeki elektriksel özellikleri EİS ile belirlenmiştir. [97].

Zhou vd. PANİ-SWNT kompozit elektrotunun kapasitans özellikleri için EİS'yi kullanmışlardır. Saf PANİ'ye göre kompozit elektrotun kapasitör özelliğinin daha gelişmiş olduğunu belirlemişlerdir [98].

PANİ-Pt film elektrotunun metanolün oksidasyonunda kullanılması ile ilgili başka bir çalışmada elektrotun elektrokatalitik aktivitesinin EİS ile incelenmesi yapılmıştır [99].

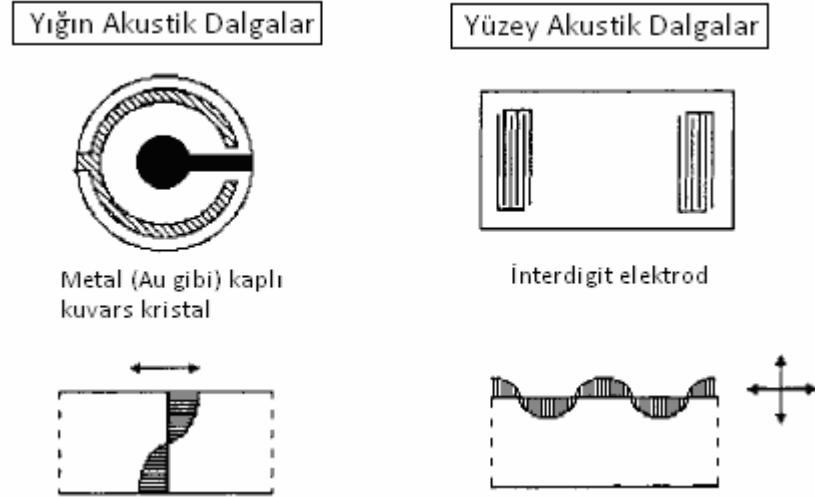
2.2.1.2 Kütle Duyarlı Sensörler

Kütle duyarlı sensörler nanogram mertebesinde (1 ng/cm^2) kütle değişimlerine duyarlı son derece hassas gravimetrik sensörlerdir [100]. En genel anlamda bir piezoelektrik kristalin karakteristik rezonans frekansındaki değişikliği belirleyerek kristal yüzeyinde toplanan örneğin kütlesinin ölçülmesi esasına dayanır. Akustik dalgalar kütle duyarlı kimyasal sensörler oluşturmak için iki farklı yayılma ile kullanılabilir:

1- Yığın Akustik Dalga Sensörleri

2- Yüzey Akustik Dalga Sensörleri

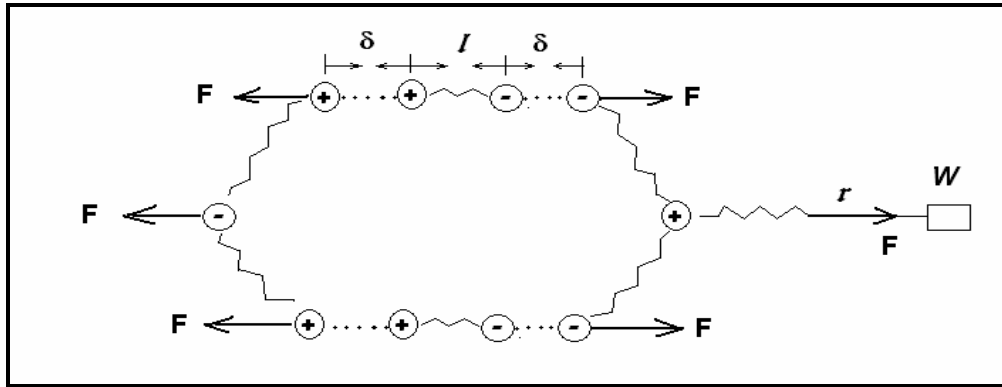
Yığın yoluyla dalga yayılımı Kuvars Kristal Mikroterazi (QCM) cihazlarının temelidir. Yayılmanın yüzey boyunca olduğu dalgalar Yüzey Akustik Dalga Sensörlerinde (SAW) kullanılmaktadır (Şekil 2.9) [101].



Şekil 2. 9 Yığın akustik dalgalar ve yüzey akustik dalgalar yayılması

2.2.1.2.1 Kuvars Kristal Mikroterazi

1880 yılında Jacques ve Pierre Curie kuvars gibi asimetrik kristal yapısına sahip bazı malzemelere bir mekanik stres uygulandığı zaman stresle doğru orantılı bir gerilim oluştuğunu keşfettiler. Bu etkinin gözlemlendiği maddelere piezoelektrik madde, bu olaya da piezoelektrik olay denilmektedir (Şekil 2.10).



Şekil 2. 10 Piezoelektrik etki

1959 yılında Sauerbrey kuvars osilasyon frekansının yüzeydeki kütle değişimine bağlı olduğunu göstermiştir [102]. 1950'lilerin sonunda Kuvars Kristal Mikroterazi (QCM) terimini bilim dünyasına katmış ve ince filmler için hassas bir mikroterazi ölçümü olarak kuvars plaka rezonatörlerin kullanımına neden olmuştur. İlk uygulamaları gaz fazındaki bileşenlerin ve kirleticilerin saptanması olmuştur. Daha sonraları çözelti fazında

vizkosite ve yoğunluk değişimlerinin, film kalınlıklarının ve hidrofilik özelliklerinin ölçülmesi amaçlı olarak kullanılmıştır.

Kuvars kristale bir gerilim uygulandığında osilatör spesifik bir frekansa sahip olur. Kuvars yüzeyindeki kütle değişiminin direkt olarak kristalin frekansındaki değişime bağlı olduğunu ifade eden Sauerbrey eşitliği

$$\Delta f = -[2 f_0^2 \Delta m] / [A_p (\rho_q \mu_q)^{1/2}] \quad (2.22)$$

şeklindedir. Burada;

Δf : frekans değişimi, Hz

f_0 : kristalin başlangıçtaki frekans değeri, Hz

Δm : birim alandaki kütle değişim (g cm^{-2})

A_p : piezoelektrikçe aktif alan, cm^2

ρ_q : kuvarsın yoğunluğu ($2,648 \text{ g cm}^{-3}$)

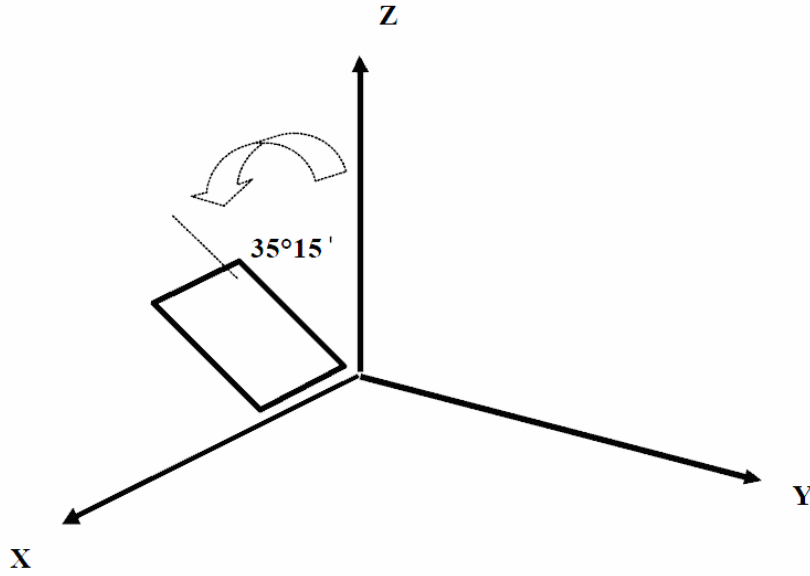
μ_q : kuvarsın kesme modülü ($2,947 \times 10^{11} \text{ g cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-2}$)

dir [103].

Sauerbrey eşitliği salınım sırasında herhangi bir enerjiyi boşa harcamayan metalik kaplamalar, metal oksitler, ince adsorpsiyon tabakaları gibi elastik malzemeler için geçerlidir. Salınım sırasında viskoz sönümlenme nedeniyle enerji kaybının olduğu hücreler, bazı polimerler ve biyomoleküller gibi elastik olmayan malzemelere uygulanamaz. Osilasyon kristali ile tamamen çift oluşturamayan yumuşak ya da viskoelastik filmler için de geçerli değildir. Bunun sebebi yüzeydeki kütle değişiminin yetersiz olmasıdır. Kristal kütlelerinin % 2'sinden daha büyük kütle değişiminin olduğu durumlarda da Sauerbrey eşitliği doğru olmaz. Çünkü bu durumda Δf ile Δm arasında doğrusal bir ilişki yoktur [104].

Kuvars kristal, elektriksel, mekanik ve kimyasal özellikleri nedeni ile ticari piezoelektrik malzemelerin en kullanışlı olanıdır. QCM'ler, kuvars kristalin kristal eksenlerine göre spesifik yönelmeyi sağlayabilecek şekilde kesildiği ince kuvars diskten ve kaplanmış bir elektrotan oluşur. Kristal kesimi, kristal yüzeyine dikey olarak akustik dalgaları çoğaltabilecek şekilde AT ya da BT kesim şeklinde olabilir. Tek bir kuvars kristalin

rezonans frekansı, kristalden kesilen tabakanın optik eksenlerine göre oluşan açılara bağlıdır. En yaygın olarak kullanılan kesim AT kesimdir ve kristalin Z ekseninden 35 derece, 15 dakika uzaklıkta kesilir (Şekil 2.11). AT kesim kristalin rezonans frekansına bağımlılığı 25 °C’de sıfırdır. Oda sıcaklığında düşük sıcaklık katsayısına sahip olmalarından dolayı sıcaklık değişimlerine dayanıklılığı en çok olan AT kesim kristaller QCM’de daha çok tercih edilmektedir [104], [105].



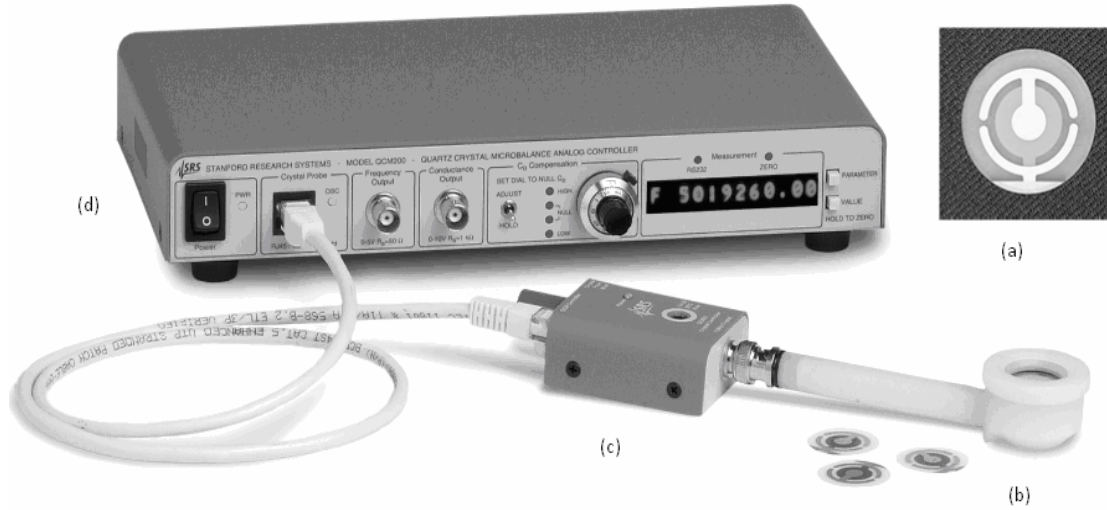
Şekil 2. 11 AT kesim kuvars kristali

5 MHz temel rezonans frekansına sahip AT kesim bir kuvars kristalin oda sıcaklığındaki kristal duyarlılık katsayısı (C_f) $56,6 \text{ Hz } \mu\text{g}^{-1} \text{ cm}^2$ olduğunda Sauerbrey Eşitliği;

$$\Delta f = -C_f \Delta m \quad (2.23)$$

halini alır [103].

QCM cihazları genellikle, kristal osilatör, kristal tutucu, kuvars elektrot, frekans kontrol elemanı ve bir bilgisayardan oluşmaktadır (Şekil 2.12).



Şekil 2. 12 QCM Cihazı a) kuvars elektrot, b) kristal tutucu, c) kristal osilatör, d) frekans kontrol elemanı

Alternatif akım uygulanması ile QCM elektrotu rezonans frekansında salınım yapar. Kütle hassasiyeti kristalin toplam frekansı üzerindeki osilasyon farkansında ortaya çıkan değişime bağlıdır. Rezonatör (genellikle kuvars kristali) oldukça kararlı sinyal veren bir elektronik devreye bağlıdır. Rezonatör üzerindeki herhangi bir değişiklik osilasyon frekansında ani bir değişime neden olur.

Kuvars elektrot üzerinde kütle birikimi nedeniyle QCM'nin frekansında bir azalma olmaktadır. QCM'nin kütle duyarlılığı, rezonans frekansını belirleyen bu kristalin kalınlığına bağlıdır. Daha ince QCM; daha yüksek rezonans frekansı ve duyarlılık demektir. Ancak ince QCM yapılar daha kolay kırılabilir özelliktedir. Genellikle ticari olarak kullanılan kristallerin çapları 10-16 mm, kalınlıkları 0,15 mm olarak belirlenmiştir. Rezonans frekansları 5, 9 veya 10 MHz olan kuvars kristaller tercih edilmektedir.

2.2.1.2.1.1 Kuvars Kristal Mikroterazi Sensör Uygulamaları

QCM sistemler yüksek hassasiyete sahip, kullanımı kolay, spesifikliği yüksek, doğrudan cevap vermesi gibi avantajlara sahip olduğundan kullanımı son yıllarda oldukça artmıştır. Kristal yüzeyinin analiti seçecek şekilde modifiye edilebilmesi hassasiyeti arttırmaktadır. QCM uygulamaları bisfenol-A [106], dioksin bileşikleri [107], pestisitler

[108], naftol [109] gibi çok çeşitli toksik organik bileşiklerden, glukoz [110], albumin [111], folik asit [112] gibi biyomoleküllere, aseton, etanol, toluen gibi uçucu organik bileşiklerden HCl, metan ve amin gaz buharlarının tayinine kadar kimya ve biyokimyadaki uygulamaları çok geniştir. Ayrıca eş zamanlı algılama özelliği ile QCM cazip bir yöntem haline gelmiştir.

Son yıllarda yapılan gaz sensörü çalışmalarının büyük çoğunluğu daha hassas, seçici, ekonomik ve kolay üretilen sensör maddelerinin geliştirilmesi üzerinedir. Kuvarsın çok küçük kütle değişimini dahi tespit edebilme özelliği nicel ölçüm açısından gaz sensörlerinde büyük avantaj sağlar. QCM'nin gaz sensörü uygulamalarında, çeşitli ince filmler ile kaplanmış kuvars bir kristal sensör olarak çalışmakta ve film ile gaz molekülleri arasındaki en küçük bir etkileşim bile tespit edilebilmektedir. QCM'nin gaz sensörü uygulamaları ile ilgili özet çalışmalar Çizelge 2.4'de verilmiştir.

Çizelge 2. 4 QCM'ye dayalı gaz sensörü uygulamaları

Analit	QCM Yüzeyi	Tayin Limiti	Kaynak
Asetik asit, butirik asit, amonyak, dimetil amin, benzen ve klorobenzen	Bazı iletken polimerlerle sentetik polipeptid karışımları	-	[113]
Etanol, metanol, 1-propanol ve 2-propanol gibi primer alifatik alkoller	PANi-amaraldin tuzu	2–17 mg/L	[114]
Aromatikler, kloroorganikler, ketonlar ve alkoller gibi uçucu organik bileşikler	Kaliksaren	-	[115]
HCl	morfolin-poli (stirenko-klorometil stiren) kopolimeri	ppt seviyesinde 0,1 ppm/Hz'lik duyarlılık	[116]

Çizelge 2. 4 QCM'ye dayalı gaz sensörü uygulamaları (Devamı)

	Poliakrilamid türevleri	250 ppb/Hz duyarlılık	[117]
CH ₄	Kriptofan_A	0,05% (v/v)	[118]
	Polyaniline/ PdO ince filmi	-	[119]
NO	Ftalosiyanin/silika	25 ppb/Hz duyarlılık	[120]
NO ₂	Çapraz bağlı morfolin-poli(stiren-klorometil stiren)	50 ppm NO ₂ için 1200 Hz/h duyarlılık	[121]
NH ₃	Nano boyutta ZnO çubuk	-	[122]
	TiO ₂ /Poli(akrilik asit)	0,1 ppm	[123]
Formaldehit	Grafen	10-100 ppm	[124]
	Polietilenimin ile fonksiyonlandırılmış nanoporlu Polistiren	3,0 ppm	[125]
Etanol, Aseton ve Trikloroetilen'in gaz karışımları	Ftalosiyanin	-	[126]

Çizelge 2. 4 QCM'ye dayalı gaz sensörü uygulamaları (Devamı)

Toluen, p-ksilen, 1-oktanol, etanol, asetonitril, aseton, asetik asit, su	Politiyofen ve türevleri ile kaplama	Toluen: 88,5 ppm; p-ksilen: 3,9 ppm; 1-oktanol: 18,4 ppm; Etanol: 39,1 ppm; Asetonitril:3 8,2ppm; Aseton: 77,6 ppm; Asetik asit: 20,0 ppm; Su: 88,5 ppm	[127]
Bazı karboksilik asit, alkol, keton, amin ve aldehitler	Nafion	-	[128]
Aseton	Poli(epiklorohidrin)	0,2 mg/m ³	[129]
Metilamin Dimetilamin trimetilamin	PANİ/Emaraldin bazı	Metilamin:1,061ppm Dimetilamin:1,384ppm Trimetilamin:0,827ppm	[130]
Etanol, n-propanol, n-butanol, n-hekzan, n-heptan, n/iso-oktan, n-dekan	Farklı karbonik asitlerle emprenye edilmiş titanat sol-jelleri	<1 ppm n-butanol	[131]

Sensör uygulamaları dışında QCM yoğunluk, viskozite ve elastiklik tayinleri için de kullanılır. Genellikle sıvı ortam içinde, analiz edilecek sıvının yoğunluğu ve viskozitesi titreşen kristalin rezonans davranışını etkiler ve böylelikle bu nicelikler ölçülebilir.

QCM'nin diğ er bir uygulama Şekli Elektrokimyasal Kuvars Kristal Mikroterazi (EQCM)'dir. Bunun için kristal yüzeyi ince bir metal (altın) filmi ile kaplanır. Bu elektrot bir elektrokimyasal hücrenin çalışma elektrotu olarak çalıştırılır. Bu elektrot üzerinde gerçekleşen adsorpsiyon/desorpsiyon, elektrobiriktirme yada     nme olayı sonucu kütle değişimi olur. Polimer kaplı elektrotlar bu değişimler ile çok duyarlı     mler yapabilirler. Örneğin elektropolimerleşmenin, potansiyel taraması sırasında iyonların doplanması ya da dedoplanması olaylarının incelenmesinde EQCM yöntemi son zamanlarda çok tercih edilmektedir.

2.2.1.2.2 Yüzey Akustik Dalga Sensörleri

Bu tip sensörler, ortak bir SAW düzenlemesi yapılan iki İDT yapıdan oluşturulmuş ve metal ince filmin bir piezoelektrik kristal yüzeyinde birbirinden biraz uzağa yerleştirilmesiyle tasarlanmışlardır. İDT yapılarından biri verici diğeri alıcıdır. İletim sırasında, elektrik sinyalinin bir akustik dalgaya ya da tam tersine dönüştürür. İTD elektrot, dönüştürücüler arasında bir geciktirici tabakadır. Böylece kimyasal duyarlı film elde edilir. Akustik bir dalga Şeklinde yüzeyi boyunca ilerleyen mekanik salımların yüzeyinde, vericide değişen alternatif akımlar neden olmaktadır. Bu voltajın frekansı     l r ve     m metalik yapılar üzerindeki uzaklığa bağlıdır. Piezoelektrik kristal rezonans frekansı bu etki ile aynı zamanda yayılan dalga hızı tarafından etkilenir. Yüzey dalgasının faz hızı SAW temelli nem sensörlerinde su adsorplandığında değişir. Faz hızının değişimi ya bir faz farkı ya da bir frekans değişimi ile     lebilir [4] (Eşitlik 2.24).

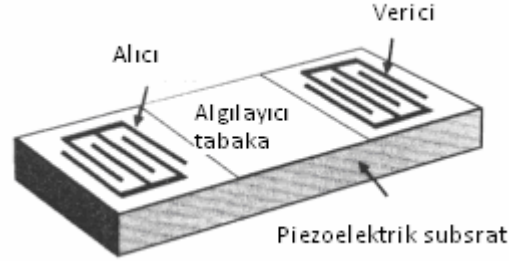
$$\frac{\Delta v}{v_0} - \frac{\Delta \phi}{\phi_0} = \frac{\Delta f}{f_0}. \quad (2.24)$$

Eşitliği

$$\frac{\Delta v}{v_0} = - \frac{\pi h v_0^2}{2\lambda} \Delta \rho (A_x^2 + A_y^2 + A_z^2). \quad (2.25)$$

Şeklinde yazılabilir. Burada h; filmin kalınlığı, v_0 ; anlık hız, $\Delta \rho$; yüklenen kütle, λ ; akustik dalga boyu, A_i (i:x, y, ya da z) SAW'ın normalleştirilmiş yerdeğiştirme genliğidir.

İDT elektrotlar arasındaki higroskopik film su adsorpladığında SAW'ın hem genliği hem de fazı değişir. Küçük kütle değişimleri, frekans değişimiyle ölçülebilir hale gelir. Sensörün duyarlılığı ince filmin yapısı veya algılayıcı tabakanın özelliği değiştirilerek arttırılabilir (Şekil 2.13).



Şekil 2. 13 Bir yüzey akustik dalga sensörünün şematik gösterimi

3.2.1.2.1.1 Yüzey Akustik Dalga Sensörü Uygulamaları

SAW temelli sensörler hem fiziksel hem de kimyasal analizlerde geniş olarak kullanılmaktadır. Bunların bir çoğu başta çeşitli gaz ve buharların tayinini, sonrasında sıvılarda iyon konsantrasyonları tayinlerini, nem, sıcaklık ve basınç ölçümlerini içermektedir [132].

H₂, CO₂, NO₂, NH₃, SO₂ gibi gazlar, uçucu organik bileşenler ve kimyasal ajanlar için SAW sensörleri geliştirilmiştir [133], [134], [135], [136], [137], [138], [139], [140], [141], [142].

SAW temelli nem sensörlerinde higroskopik özellikli; polivinil alkol [13], [143] selüloz asetat [144], silisyumlu bir tür polielektrolit [145], poli(4-vinilpiridin kopolimer) [146] ve kamfor sulfonik asit-PANİ [147] gibi kimyasal algılayıcılar kullanılmıştır.

2.3 Nem Sensörlerinde Kullanılan Algılayıcı Moleküller

Hidrofilik ve hidrofobik organik polimerler, polimer elektrolitler, iletken polimerler, seramik malzemeler ve metal oksitler ile inorganik maddeler ve nano yapıli bileşiklerin polimerlerle oluşturduğu polimer kompozitleri nem sensörü hazırlanmasında sıklıkla kullanılmaktadır. Bu konu ile ilgili literatür özeti Bölüm 1'de Çizelge 1.1, 1.2 ve 1.3'de verilmiştir.

2.3.1 Seramik Malzemeler ve Metal Oksitler

Nem algılayıcı malzemeler içinde yüksek nemli ortamlarda kullanılabilenler arasında gözenekli yapı ile kimyasal ve termal dayanıklılığı olan malzemelerden seramik ve metal oksid olanlar ilgi çekmektedir. Metal oksitlerin iletkenlik değişiminden yararlanarak nem algılama özellikleri incelenebilir. Bunlar iyonik ve elektronik olmak üzere iki tipte sınıflandırılabilir. Birinci tipte yalıtkan malzemedan yapılmış poröz seramik malzeme su buharının kapiler yoğunlaşması sebebiyle nemli bir atmosferde iyonik iletkenlik sağlar. Nem algılama özellikleri kullanılan malzemenin öz iletkenliğine ve mikro yapısına bağlıdır. İkinci tipte bazı yarı iletkenlerin su buharına olan duyarlılığından yararlanılır. Su molekülleri bir elektron verici gaz olarak davranırlar ve onların kemisorpsiyonu sonucu doğal n ya da p tipi yarı iletkenin elektronik iletkenliği artar ya da azalır. Nem algılayan seramik nem sensörleri gözenek boyutu, gözeneklerin dağılımı ve CO₂ gibi gazlara karşı olan cevapları açısından incelenmişlerdir [148], [149].

TiO₂, Al₂O₃, SiO₂, BaTiO₃ gibi metal oksitler ve seramik malzemeler nem sensörlerinde başarılı sonuçlar vermişlerdir. Seramik nem sensörleri su buharını adsorplayarak yüzey iletkenliği ve dielektrik sabiti değişikliklerini kaydederler. Yüzey iletkenliği değişimini kaydeden seramik nem sensörleri iletkenlik sensörü olarak, dielektrik sabiti değişimini kaydeden seramik nem sensörleri ise kapasitif sensör olarak sınıflandırılırlar. Ancak düşük nemlerde duyarlı değildirler.

1999 yılında yapılan bir çalışmaya göre, seramik materyaller kimyasal inertlikleri sebebiyle nem sensörleri yapımında kullanılmışlardır [150]. En yaygın kullanılan seramik malzemeler arasında TiO₂, MgAlO, hematit, ZnCrO yer almaktadır. Film halinde yapılabilecekleri gibi gözenekli yapıda da hazırlanabilirler. Ancak yapılan çalışmalarda disk halindeki gözenekli seramik sensörlerin daha geniş su tutma kapasiteleri nedeniyle film halinde olanlara göre daha yüksek duyarlılık gösterdiği bulunmuştur. Farklı seramik sistemler içerisinde iletkenlik, bahsedildiği gibi elektronik ya da iyonik olarak sağlanabilir. Perovskit (CaTiO₃) oksitleri gibi daha önceki yapılar temel olarak, seramik materyallerin yarı iletken özelliklerine ve daha az duyarlı kendi gözenekli karakteristiğine dayanır. Diğer taraftan ZnCrO, MgCrO-TiO₂, gibi iletkenliği iyonik olan seramik maddelerde performans, örnek gözeneginin mikro yapısından kuvvetli şekilde

etkilenir. İyonik iletim halinde alkali eklentilerle seramik materyalin duyarlılığı arttırılabilir. Yapılan çalışmalardan spesifik yüzey alanı düşük RH değerlerinde nem algılamada temel iken, yüksek RH değerlerinde mezapor hacmi baskın olduğu anlaşılmıştır. Direnç ile gözenekli yapı tarafından tutulan su miktarı arasında bir korelasyon olduğu belirlenmiştir.

Nem algılamaları elektriksel özelliklerindeki değişimlere dayanan ZnO, MgO, Mn₃O₄, CoO ve SnO₂ gibi metal oksitler ile LiCl, LiClO₄, KClO₄, NaCl ve K₂CO₃ gibi katı elektrolitler ve çeşitli metal tuzları gibi inorganik yapılar nem sensörlerinde çoğunlukla kullanılmaktadırlar. Yüksek nemlerde katı elektrolitlerin çözünebilir olması kullanımlarını sınırlar. Metal oksitler ise nem sensörlerine yüksek kimyasal ve ısısal kararlılık sağlarlar. Ayrıca değinileceği üzere metal oksitlerin ve diğer inorganik yapıların çeşitli polimerler ile oluşturdukları kompozitleri nem sensörü yapımında geniş kullanım alanı bulmuştur.

2.3.2 Polimerler

Polimerik malzemelerden hazırlanmış nem sensörleri ise rezistif ve kapasitif olmak üzere iki gruba ayrılırlar. Bu sensörler yapılarında hidrofilik ve hidrofobik polimerleri barındırırlar [151]. -COOH, -SO₃H veya R'nin bir alkil grubu olduğu N⁺R₃Cl gibi hidrofilik özellikteki polimer malzemelerin en önemli eksikliği; uzun süre yüksek bağıl neme sahip ortamlarda bırakıldıklarında, neme duyarlı tabakanın şişmeye başlaması, hacminin değişmesi ya da substrat yüzeyinden soyularak dökülebilir olmasıdır [37],[152]. Bu nem sensörlerinin yüksek nemlerdeki performanslarını çeşitli metotlarla arttırma çalışmaları başlıca 4 grupta toplanabilir [1]. Bunlar;

- 1) Hidrofilik polimer (polimer elektrolit) ve hidrofobik polimerin birlikte hazırlanması ya da hidrofilik bölümlere sahip hidrofobik polimerin hazırlanması,
- 2) Hidrofilik monomerin hidrofobik monomerle kopolimerizasyonu,
- 3) Hidrofilik monomer ile hidrofobik monomerin çapraz bağlanması,
- 4) Hidrofobik gövde polimeri üzerine hidrofilik monomer aşısı polimerizasyonu ile polimer elektrolitlerin suya dayanıklılıklarının sağlanması şeklindedir. Bu şekillerde

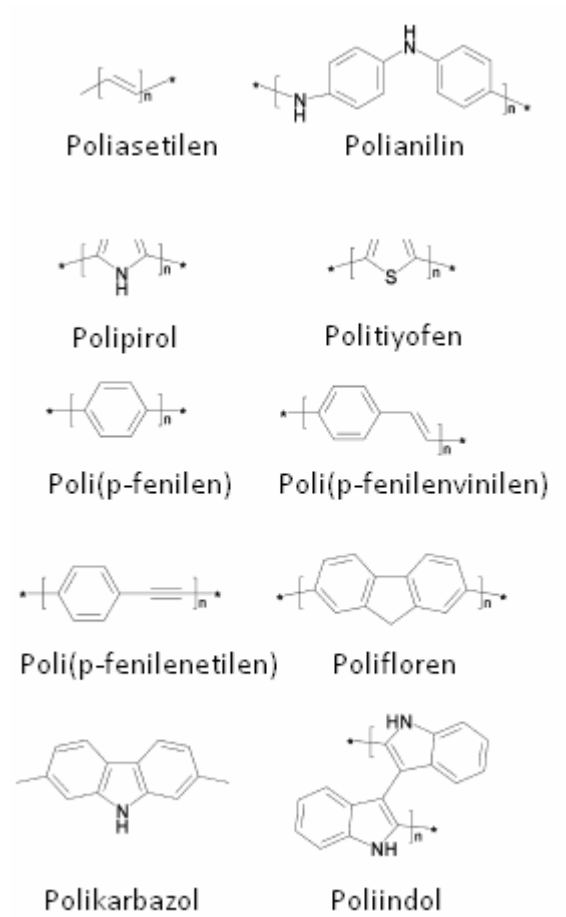
hazırlanarak neme daha dayanıklı hale getirilen polimer bazlı nem sensörleri ile ilgili yapılan çalışmalar literatür özeti bölümünde verilmiştir.

2.3.3 İletken Polimerler

Polimerler elektriksel yalıtkanlığı iyi maddeler olarak bilinen ve bu yalıtkan özelliği ile elektronik endüstrisinde yaygın bir şekilde kullanılan malzemelerdir. Polimerlerin sadece yalıtkan olduğu fikri kendine özgü iletkenliği olan elektroaktif polimerlerle birlikte çok süratli bir şekilde değişmiştir. Metallerin elektriksel ve mekaniksel özelliklerini, polimerlerin özellikleri ile birleştirerek yeni bir malzeme hazırlamak araştırma gruplarının çalışma konuları arasında yer almıştır. İlk yaklaşım polimerlerin uygun iletken maddelerle karışımlarının hazırlanmasıdır. Denenen tekniklerden birisi polimerlere metal tozları gibi parçacıkların katılması ve iletkenliğin polimer örgüsüne sokulan metal faz üzerinden sağlanması olmuştur. Polimer içinde uygun bir tuz çözülüp iyonik iletkenlikten yararlanmak başka bir yaklaşımdır. Her iki yöntemde de polimer, iletkenliği sağlayan parçacıklar için bir bağlayıcı faz olarak işlev görür ve kendisi elektrik iletimine katılmaz. Bu yöntemlerle polimerlere ancak belli düzeyde iletkenlik kazandırılabilir [153].

Bir polimerin kendisinin doğrudan elektriği elektronlar üzerinden iletebileceği ilk kez poliasetilen üzerine yapılan çalışmalarla anlaşılmıştır. Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid ve Hideki Shirakawa isimli bilim adamları bu buluşları ve polimerlerle ilgili sonraki çalışmalarından dolayı Nobel 2000 Kimya ödülüne layık görülmüşlerdir.

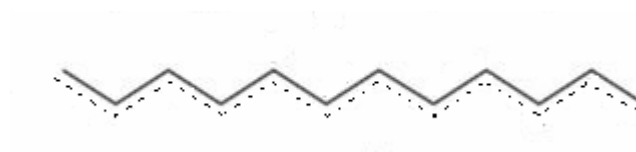
Günümüzde polianilin (PANI), polipirol, politiyofen, polifuran, poli(N-vinil karbazol) gibi çok sayıda polimerin iletken olduğu bilinmektedir (Şekil 2.14). İletken polimerler içerisinde polianilin ve polipirolün özel bir yeri vardır ve organik metal olarak da adlandırılırlar.



Şekil 2. 14 Bazı iletken polimerlerin kimyasal yapıları

2.3.3.1 Polimerlerde İletkenlik Mekanizması

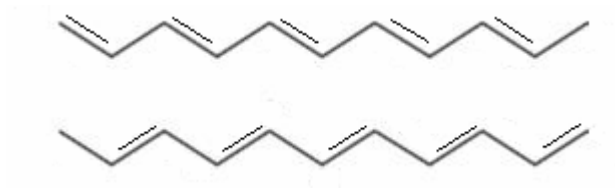
İletken polimerler içerdiği konjuge bağlar üzerinden elektron aktarımının kolaylaştığı türde polimerlerdir. Hückel kuramı, konjuge bağlarda zincir boyunca tüm π elektronlarının delokalize olduğunu öne sürer. Bu kurama dayanarak konjuge sistemlerde C-C bağlarının eşit uzunlukta olduğu varsayılır. Konjuge bir sisteme örnek olarak poliasetilen, zincir boyunca elektron hareketine olanak sağlayan bir yarı dolu moleküler orbital (bağ bandı) bulunmalıdır ve metallere yakın iletkenlik beklenmelidir (Şekil 2.15) [153].



Şekil 2. 15 π elektronlarının delokalize kabul edildiği poliasetilen zinciri

Ancak konjugasyon yüksek düzeyde iletkenlik için tek başına yeterli değildir. Konjuge çift bağı polimerlerin iletkenliği doplama işlemiyle artırılır.

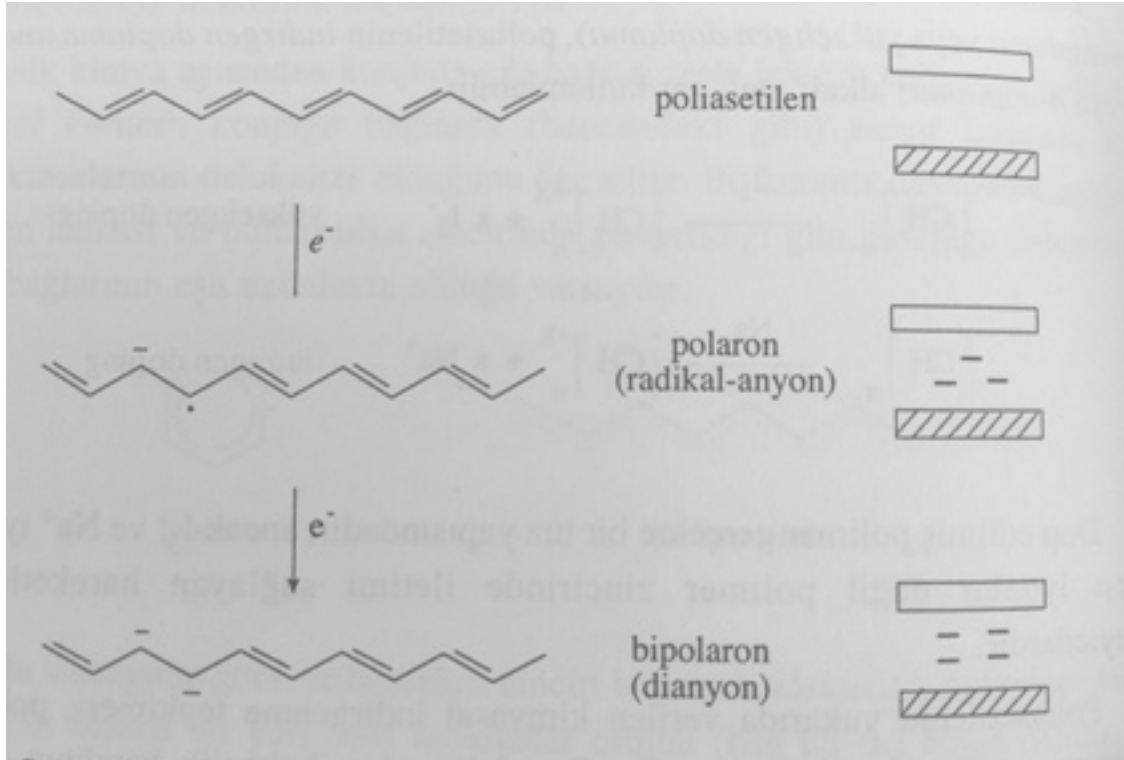
Poliasetilenin zincirlerinde bulunan çift bağlarının lokalize olarak aşağıdaki gibi kısa çift ve uzun tek bağlardan oluşmak üzere iki ayrı tip zincir verdiği varsayılır (Pierl ayrılması) (Şekil 2.16).



Şekil 2. 16 π elektronlarının lokalize kabul edildiği poliasetilen zinciri

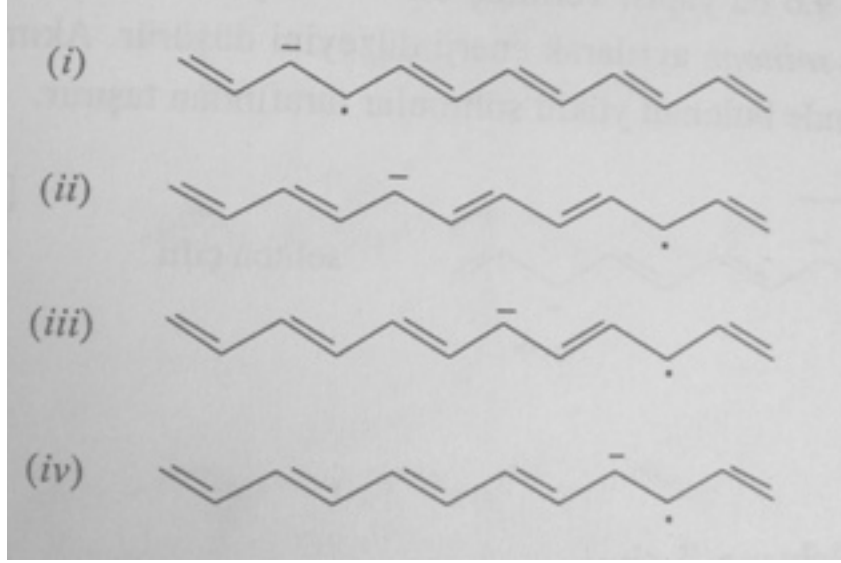
Böyle bir sistem metal gibi davranamayıp, moleküldeki enerji seviyeleri, aralarında geniş sayılabilecek bir enerji farkı olan dolu bağ bandı ve boş iletkenlik bandına ayrılır. Elektriksel iletkenlik ancak yarı iletkenlerdeki gibi ısı veya ışık uyarılması sonucu, elektronların band aralığını geçerek bağ bandının en üst düzeyinden iletkenlik bandının en alt düzeyindeki enerji seviyesine yerleşmesi ile sağlanabilir. Poliasetilenin iletkenliği de doplama ile; elektron verici bileşiklerin ilavesi (alkali metaller gibi) veya elektrokimyasal indirgeme ile ya da elektron alıcı bileşiklerin ilavesi (iyot gibi) veya elektrokimyasal yükseltgeme ile arttırılabilir [154]. Doplama amacıyla katılan kimyasal maddelere dopant denir. Doplama işlemiyle yük taşıyıcılarının sayısı arttırılır. Pozitif veya negatif yüklerin kimyasal veya elektrokimyasal işlemlerle polimer yüzeyinde oluşturulması sonucu elektron fazlalığı veya boşlukları sağlanır. Elektriksel iletkenliğin polimer zinciri içerisindeki bu yerler üzerinden ilerlediğini öngören kavrama spinsiz iletkenlik kavramı denir. Bu kavrama göre, poliasetilene dop işlemiyle verilen elektronlar iletkenlik bandına değil, band aralığında bulunan bir ara enerji düzeyine yerleşir ve Şekil 2.17’de gösterilen radikal-anyon oluşur. Bu radikal anyona polaron denir. Polaronun band aralığındaki enerji düzeyinde, p-bağının iki elektronuyla birlikte dışarıdan verilen tek elektron bulunur. İkinci bir elektronun polaronla verilmesiyle bipolaron olarak adlandırılan dianyon oluşur. Bipolaron çiftleşmemiş elektron içermez, ancak, band aralığında bulunan elektronlar, iletkenlik bandıyla kendileri arasındaki

düşük enerji düzeyini kolayca geçerek iletkenlik bandına atlayabilirler. Böylece iletkenlik, serbest elektronlara gereksinim kalmadan sağlanır.



Şekil 2. 17 Poliasetilenin indirgenmesi ile (doplanmasıyla) polaron ve bipolaron oluşumu

Polaron ve bipolaronlar poliasetilen zinciri boyunca hareket edebilirler (Şekil 2.18). Bu hareketler, karşı iyonların hareket yeteneğine yakından bağlıdır. Polaron veya bipolaronun, karşı iyonlarına yakın olduğu bir alanda hızla hareket edebilmeleri için yeterli bollukta karşı iyon sağlanmalıdır. Bu da dop düzeyinin yüksek tutulmasıyla karşılanabilir.



Şekil 2. 18 Polaronun poliasetilen zinciri boyunca hareketi

İletken polimerler doplanmış halinden dedop edilerek yeniden yalıtkan şekline dönüştürülebilir. Örneğin, sentezinde HCl kullanılarak klor iyonlarıyla doplanmış iletken haldeki polianilin, 2 M NaOH içerisinde bekletildiğinde dopant uzaklaşır ve polimer iletkenliğini kaybeder.

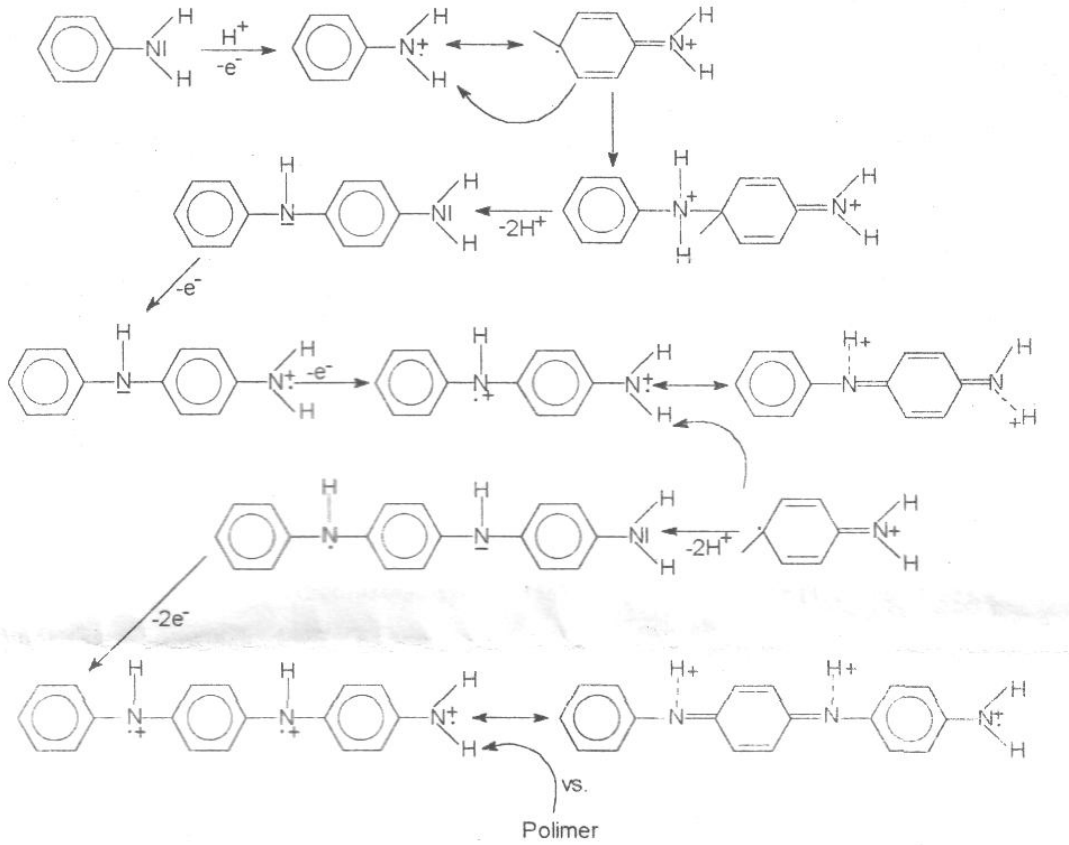
2.3.3.2 İletken Polimerlerin Sentezi

İletken polimerlerin çoğunu kimyasal ya da elektrokimyasal tekniklerden herhangi birisi ile hazırlamak mümkündür. İster kimyasal isterse elektrokimyasal yolla elde edilsin, polimerin eldesi genellikle monomerin yükseltgenmesi ile başlayan ve zincirleme devam eden bir yükseltgenme polimerizasyonudur. Eğer polimerin bol miktarda elde edilmesi gerekiyorsa kimyasal polimerizasyon tercih edilen yöntemdir.

2.3.3.2.1 İletken Polimerlerin Kimyasal Sentezi

İletken polimerlerin kimyasal yolla polimerizasyonu, monomerin seyreltik asidik çözeltisinin başta amonyum persülfat ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$) olmak üzere potasyum dikromat ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), seryum sülfat $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$, sodyum vanadat (NaVO_3), potasyum Ferrisiyanür $\text{K}_3(\text{Fe}(\text{CN})_6)$, potasyum iyodat (KIO_3) ve hidrojen peroksit (H_2O_2) gibi yükseltgenlerin seyreltik asidik çözeltisi (bu asit çözeltisi hidroklorik asit, HCl) varlığında sülfürik asit (H_2SO_4), nitrik asit (HNO_3) veya perklorik asit (HClO_4) ile tepkimeye sokulması şeklinde olmaktadır.

Bu yöntemle örneğin anilin monomeri, konjuge çift bağ içeren polianiline kondenzasyon yoluyla dönüşür. Bu yöntemin dezavantajı, ortamın yüksek iyonik şiddeti ile yükseltgen maddenin aşırısının sentezi olumsuz yönde etkilemesidir. Substitue anilinlerin sterik ve zayıf indüktif etkilerinden dolayı, o- ve m- substitue anilinler, p- pozisyonunda kolaylıkla polimerleştirilebilirler. Şekil 2.19'da her ne kadar p- ve o- pozisyonunda radikal görünmesine rağmen, p pozisyonunun daha kararlı olması nedeniyle, genellikle p-pozisyonundan polimerleşme olur. Yükseltgenme yoluyla polianilin elde edilirken çözelti aşama aşama renklenir ve siyah bir çökelek elde edilir. Renklenmenin şiddeti, yükseltgenin derişimi ve ortamın yapısına bağlıdır [155].



Şekil 2. 19 Asidik ve bazik ortamda anilinin anodik yükseltgenmesi [155].

2.3.3.2.2 İletken Polimerlerin Elektrokimyasal Sentezi

İletken polimerlerin elektrot yüzeyinde oluşturulmasında en uygun yöntem elektrokimyasal olan elektropolimerizasyon yöntemidir. Uygun elektrolit ortamında monomer içeren çözeltiye daldırılan elektrot yüzeyinde, elektrokimyasal yolla polimerleşme sağlanmaktadır. Alınan döngüsel voltammogramlarda ardışık tarama ile pik akımlarının artması elektrot yüzeyine polimerik yapının biriktiğini göstermektedir. Elektropolimerizasyonun en önemli kazancı, monomerden yola çıkılarak çok yönlü ve uygun özelliklerde bir polimer film hazırlanabilmesi ve yüzey yapısının kimyasal veya elektrokimyasal tepkimelerle istenilen özelliklere getirilebilmesidir. Diğer önemli bir kazanım ise homojen ve istenilen kalınlıkta tekrarlanabilir film oluşturulabilmesidir.

2.3.3.3 İletken Polimer Filmlerinin Hazırlanma Yöntemleri

Bir sensörün aktif tabakasını oluşturan iletken polimer filmlerin farklı duyarlı malzemelere ve farklı tipte sensörlere uyarlanması için çeşitli hazırlanma teknikleri geliştirilmiştir [156] . Bunlardan bazıları şunlardır:

- **Elektrokimyasal biriktirme:** Elektrokimyasal biriktirme, iletken polimer film hazırlamak için en uygun yöntemdir. Filmin kalınlığı filmin büyümesi sırasında, elektrokimyasal hücreden geçirilen toplam yük ile kontrol edilebilir. Ayrıca, film tasarımı mikroeletrodlar üzerinde yapılabilir. Tabii ki, biriktirme iletken bir substrat üzerinde yapılması gerekir. Komşu elektrotlar arasındaki yalıtkan boşluklar (yaklaşık birkaç on mikrometre) yeterince yakın olduğu sürece büyüyen film yalıtımlı boşluğu kapatabilir ve elektrotlar bağlanabilir. Bu kemiresistörlerin imal edilmesinde önemli bir noktadır.
- **Daldırarak kaplama:** Bir substrat bir kimyasal polimerizasyon çözeltisi içine daldırıldığı zaman polimerin bir kısmı yüzeyinde birikir. Bu işlem, farklı substratlar üzerinde de meydana gelir ve filmin kalınlığı genellikle daldırma süresi ile kontrol edilir. Benzer bir işlem alternatif olarak, substratın monomer ve oksidantın içine daldırılmasıyla olabilir. Adsorbe edilen monomer substratın yüzeyinde polimerize olacaktır.

- **Spin-kaplama:** Spin-kaplama çözünür iletken polimerlerden filmler hazırlamak için basit bir yöntemdir. Bu işlemde, iletken polimer çözeltisi bir döner substrat üzerine püskürtülür. Çözücünün buharlaştırılmasından sonra, ince bir film oluşturulur. Bu işlem filmin kalınlığı kontrol edilerek yinelenebilir. Çözeltinin derişimi ve substratın dönme hızı meydana gelen filmin kalınlığının ayarlanmasında önemli bir rol oynamaktadır. Bu yöntem, hem iletken hem de yalıtkan yüzeylere iletken polimerlerin kaplaması için kullanılabilir.
- **Langmuir-Blodgett (LB) tekniğı:** LB tekniğı polimer ve yüzey aktif maddeden oluşan ince bir film üretmek için önemli bir yöntemdir. LB tekniğı ile film direkt olarak polimer ve monomerin substrat üzerinde polimerizasyonu ile hazırlanabildiğı gibi, bu LB filmi ultra ince (tek moleküler tabakası) de olabilir veya kalın bir LB filmi ise işlemi tekrarlamak sureti ile de elde edilebilir.
- **Kendiliğinden oluşan tabakalar tekniğı:** Bir substrat üzerindeki bir polimerik anyon çözeltisi ve bir polimerik katyon çözeltisi, iki polimerik elektrolitten oluşan farklı bir kompozit film hazırlanmasını sağlarlar. PANİ gibi ana zincirinde pozitif yükleri olan bir polimer üzerinde polimerik bir anyonun tutunmasına izin verir.
- **Termal Buharlaştırma:** Bu teknik iletken polimerin vakum altında ısıtılması ve buharlaştırılarak hedeflenen substrat üzerinde tutturulması esasına dayanır. Oluşturulan film tabakasının kalınlığı buharlaştırma işleminin süresine göre ayarlanmaktadır.
- **Buhar Biriktirme Polimerizasyonu:** Bu teknik, oksidant (başlatıcı) özellikte bir film tabakasının hazırlanması ve sonrasında buhar fazındaki monomerin film üzerine tutturulması olmak üzere iki aşamadan oluşturulmaktadır. Bu teknik sadece saf bir iletken polimer film tabakası hazırlanmasını değil; ayrıca farklı iletken polimer içeren kompozit film tabakalarının hazırlanması için de kullanılabilir.
- **Damlatmayla Kaplama:** Bu teknikte bir polimer çözeltisi substrat üzerine damlatılarak kurutulmakta ya da monomer ve oksidant (başlatıcı) çözeltileri substrat üzerine ayrı ayrı damlatılıp reaksiyona sokularak hazırlanmaktadır. Bu

teknik diğerlerine göre daha basit olmakla birlikte elde edilen film tabakaları homojen yapıda olmamaktadır.

- **Diğer Yöntemler:** Bir elektrokimyasal polimerizasyon reaksiyonunu başlatan bir elektrik alanının uygulanması ile düzenli bir şekilde sıralanmış iletken polimer filmleri hazırlanabilir. Örneğin; 5 mm boşluğa sahip olan bir elektrotta ortamda doygun buhar halinde pirol monomeri varken bir voltaj uygulanırsa pirol polimerizasyonu reaksiyonu gerçekleştirilmektedir. PANİ'nin kolloidal bir süspansiyonu ortamda bulunurken kontrollü miktarlarda voltajlar mikroeletrotlar üzerine uygulanarak bir diğer polimerizasyon reaksiyonu da gerçekleştirilebilir [30]. İnce film tabakaları hazırlayabilmek için diğer bir uygun yöntem ise çözünabilir iletken polimerlerin elektrot üzerine püskürtülmesidir [31]. Bazı araştırmacılar aktif tabakalar elde edebilmek için iletken polimer tozlarını pelet haline getirmektedirler.

2.3.3.4 İletken Polimerlerin Sensör Uygulamaları

Elektriksel iletkenliğe sahip polimerler kimyasal sensörler, biyosensörler, yarı iletken çipler, entegre devreler, enerji depolama, elektrokataliz, güneş ışığı paneli ve korozyon önlenmesi gibi çok çeşitli alanlarda kullanılabilen bir polimer sınıfını oluşturmaktadır.

Suda çözünür iletken polimerler hem elektronik hem de elektrolitik iletkenliğe sahip olduklarından uygulamada önemli avantajlar sağlamaktadırlar. İletken polimerlerin aksine elektronik iletkenliğe sahip olmayan polimerlerin ve çeşitli kompozitlerinin az nemli veya kuru ortamlardaki film dirençleri yüksek olmakta ve bu, elektriksel parametrelerin ölçümünde zorluk yaratmaktadır. Ayrıca bu durum belli konsantrasyon değerlerinde duyarlılığı azaltarak tayin aralığını daraltmaktadır. Bu açıdan günümüzde iletken polimerler kimyasal sensör teknolojisinde önemli bir yer tutmaktadır.

Polianilin, polipirol, politiyofen ve bunların türevleri gibi iletken polimerler 1980'lerin başlarından beri gaz sensörlerinin aktif tabakası olarak kullanılmaktadır. Yüksek sıcaklıkta çalışan metal oksit esaslı ticari gaz sensörleri ile iletken polimer esaslı olanlar karşılaştırıldığında, iletken polimer esaslı gaz sensörleri pek çok gelişmiş özelliğe sahiptir. İletken polimer esaslı gaz sensörleri özellikle oda sıcaklığında yüksek

hassasiyete ve kısa cevap süresine sahiptir. İletken polimerler kimyasal veya elektrokimyasal yolla sentezlenebilir kopolimerizasyon veya yapısal türevlendirme reaksiyonlarıyla moleküler zincir yapıları modifiye edilebilir. Böylelikle seçici algılama malzemeleri olarak kullanılırlar. Ayrıca üretilmeleri kolay ve mekanik dayanıklılığa sahip sensörlerdir. Bu sebeple iletken polimer esaslı gaz sensörü uygulamaları dikkat çeken bir konu olmaya başlamış ve bu konuda literatürde pek çok çalışma ve derleme yayınlanmıştır [156], [157], [158]. Bu çalışmalardan su haricindeki bazı gazlara ve uçucu çözücülere karşı geliştirilen iletken polimer esaslı gaz sensörleri ile ilgili örnekler Çizelge 2.5'te verilmiştir.

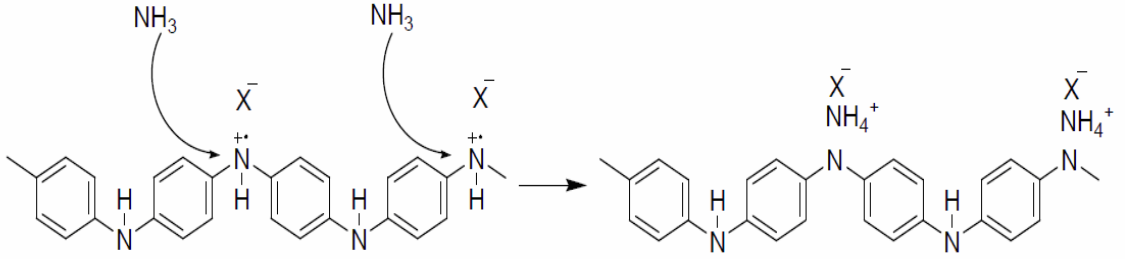
Çizelge 2. 5 İletken polimerler ve kompozitlerinden hazırlanmış çeşitli analitler için kullanılan sensörler

Analit	Algılayıcı Molekül	Tayin Limiti	Sensör Tipi	Kaynak
NH ₃	PANİ/SWNT	50 ppb	Direnç	[159]
NO ₂	Polipirol/PET	<20 ppm	Direnç	[160]
NO ₂	Politiyofen/CuPc	4,3 ppm	Direnç	[161]
NO ₂	PANİ /In ₂ O ₃	<0,5 ppm	SAW	[162]
HCl	PANİ /FeAl	0,2 ppm	Direnç	[163]
H ₂ S	PANİ /ağır metal tuzları	<10 ppm	Direnç	[164]
CO	PANİ /FeAl	10 ppm	Direnç	[165]
CO	PANİ /In ₂ O ₃	<60 ppm	SAW	[162]
H ₂ O	PANİ	< 25 ppm	Direnç	[166]
CH ₃ -OH	PANİ /Pd	<1 ppm	Direnç	[167]
Halojenürlü Metanlar	Poli(3-metiltiofen)/MWNT	-	Direnç	[168]
	PANİ /Cu	<10 ppm	Direnç	[169]
Aseton	Politiyofen kopolimeri	200-300 ppm	Direnç	[170]
Toluen	Politiyofen kopolimeri	20 ppm	Direnç	[170]

Çizelge 2. 5 İletken polimerler ve kompozitlerinden hazırlanmış çeşitli analitler için kullanılan sensörler (Devamı)

Butil Amin	Poly(anilinboronik asit)	10 ppb	Direnç	[171]
------------	--------------------------	--------	--------	-------

PANİ asit-baz reaksiyonları ile doplanabilen özel bir iletken polimerdir. Bu özelliği sayesinde PANİ asidik ve bazik özellikteki gazları tayin etmek amaçlı olarak sıklıkla kullanılmaktadır. PANİ amonyak buharına maruz bırakıldığında deprotonasyon ile dedop haline döner [156]. Şekil 2.20’de bu reaksiyon görülmektedir. –NH gruplarındaki protonlar amonyum iyonunu oluşturmak üzere NH₃ molekülüne transfer olurken PANİ baz formuna dönüşür. Bu değişim tersinir olup, amonyak atmosferi kaldırıldığında amonyum iyonu tekrar amonyak gazı ve protona dönüşür. HCl, H₂S ve CO₂ (su varlığında iken) gibi asidik gazlarla reaksiyonundan sonra PANİ tekrar doplanmış olur. Su da PANİ’ye proton transfer edebilme özelliğine sahiptir [172]. Weiller vd. PANİ’nin pozitif yüklü azot atomlarına H₂ nin adsorplanabileceğini ve hidrojen atomlarına dissosiyeye olabileceğini bildirmişlerdir[173]. Hidrojen atomları ve azotlar arasındaki yeni N-H bağlarının oluşumu PANİ’nin direncini azaltmaktadır.



Şekil 2. 20 PANİ’nin NH₃ varlığında baz formuna dönüşmesi

2.3.4 Kompozit Nem Algılama Malzemeleri

Son zamanlarda nanoyapılar ile polimerlerin kompozitlerini sentezleme alanında yapılan çalışmalar artmıştır. İletken polimerlerin mekaniksel esneklikleri, optik ve elektriksel özellikleri ile nanoyapıların manyetik ve yüzey özelliklerinin birleştirilmesi amaçlanmaktadır. Organik ve inorganik bileşikler arasındaki sinerjik etkinin sonucu mekaniksel ve elektriksel özelliklerde gelişmeler ortaya çıkmaktadır. Saf polimere

oranla polimer kompozitler dayanıklılık, sertlik, düşük termal değişiklik gibi gelişmeler gösterir.

Nanokompozitler bileşenlerinden biri 1-100 nm aralığında boyutlara sahip olan kompozit malzemelerdir.

Bu kompozitlerde 3 tip nanomalzeme kullanılmaktadır.

- Nano metaloksitler
- Metal nanopartiküller
- İnorganik nanomalzemeler

Örneğin çok çeşitli nano metal oksitler PANİ'ye katılarak PANİ'nin elektriksel ve manyetik özelliklerini değiştirebilir. Şimdiye kadar PANİ/Au, PANİ/Ag ve PANİ/Ni vb. gibi PANİ/metal kompozitleri kimyasal ve elektrokimyasal yollarla sentezlenmiştir. İnorganik nanomalzemeler içinde bulunan karbon nanotüpler ise PANİ vb. iletken polimerlerin iletkenliğini değiştirmek amaçlı olarak kullanılmaktadır. Nano TiO₂, MgO, ZnO ve SnO gibi metal oksitlerin tek başlarına düşük nem ortamlarında yüksek direnç göstermeleri nem ölçümlerinde kullanılamama durumlarını oluştururken bu yapıların özellikle iletken polimerlerle hazırlanan kompozitleri geniş nem aralığında ölçüm imkanı vermektedir [10], [36], [37], [40], [42], [44], [46], [47], [52], [54], [55], [56], [63], [66], [68], [75], [81].

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1 Kullanılan Kimyasallar ve Cihazlar

3.1.1 Kullanılan Kimyasallar

Bu çalışmanın iletken polimerin sentezi kısmında sodyum difenilamino-4-sulfonik asit (Sigma-Aldrich, %99), hidroklorik asit ((HCl), Merck, %37), ve analitik saflıkta etanol (Merck) kullanıldı.

İnce filmlerin hazırlanması aşamasında iletken polimere ek olarak (3-merkaptopropil) trimetoksisilan (MPTMS) (ABCR, %95), nano çinko oksid ((ZnO), ABCR, <100 nm) ve nano alüminyum oksid ((Al₂O₃), ABCR, <50 nm) kullanıldı.

El yapımı interdigitated (İDT) bakır elektrotların hazırlanması aşamasında epoksi tabanlı ticari bakır devre plakaları satın alındı. Hidrojen peroksit ((H₂O₂), Merck, %30), hidroklorik asit ((HCl), Merck, %37) ve gümüş siyanür banyosu kullanıldı.

LCR Metre ile olan ölçümlerde bağlı nemleri bilinen ortamlar sağlamak için magnezyum klorür hegzahidrat ((MgCl₂ · 6H₂O), % 33 RH), (Merck), sodyum bromür ((NaBr), % 55 RH), (Merck), potasyum klorür ((KCl, %85 RH), (Merck) ve potasyum sülfat ((K₂SO₄), % 97 RH), (Merck) doygun tuz çözeltileri ile katı sodyum hidroksit ((NaOH, % 10 RH), (Merck) kullanıldı.

Sensörlerin çeşitli çözücülere karşı algılama özelliklerinin incelenmesi için kloroform ((ChI), Sigma-Aldrich), etanol ((EtOH), Merck), aseton ((Ace), Merck), n-hekzan ((Hkz), Merck), n-butilasetat ((BA), Merck) ve tetrahidrofuran ((THF), Merck) kullanıldı.

3.1.2 Kullanılan Cihazlar

3.1.2.1 Potansiyograf

İletken polimerin elektrokimyasal sentezi Radiometer PST050 potansiyografda yapıldı. Çalışma elektrotu olarak Pt levha (2x3 cm), referans elektrot olarak Ag/AgCl (3 M KCl) ve yardımcı elektrot olarak Pt tel kullanıldı.

3.1.2.2 Azaltılmış Toplam Yansıma-Fourier Transform Infrared Spektrometresi

Sentezlenen polimerin ve hazırlanan ince filmlerin analizleri için Fourier transform infrared spektrofotometresi (FTIR) olarak Perkin Elmer Spectrum One FT/IR'da Perkin Elmer Universal ATR örnek aksesuarı kullanıldı. Hazırlanan örneklerin spektrumları, direkt çözeltinin ATR hücresindeki elmas üzerine damlatılıp 2 cm^{-1} çözünürlükte 60 kez taranarak alındı.

3.1.2.3 Ultraviyole -Görünür Bölge Spektrometresi

Sentezlenen polimerin karakterizasyonunda Agilent 8453 UV-Visible spektrofotometre (UV-vis) kullanıldı.

3.1.2.4 Taramalı Elektron Mikroskopu (Scanning Electron Microscope (SEM))

Hazırlanan ince filmlerin yüzey özelliklerinin belirlenmesi için CamScan Apollo 300 SEM kullanıldı. SEM ölçümlerinde organik/inorganik hibrit filmler, gümüş kaplı bakır interdigitated elektrotların üzerine damlatılarak 105°C 'de kurutuldu ve görüntüleri alındı.

3.1.2.5 LCR Metre (İndüktans, Kapasitans, Direnç Ölçer)

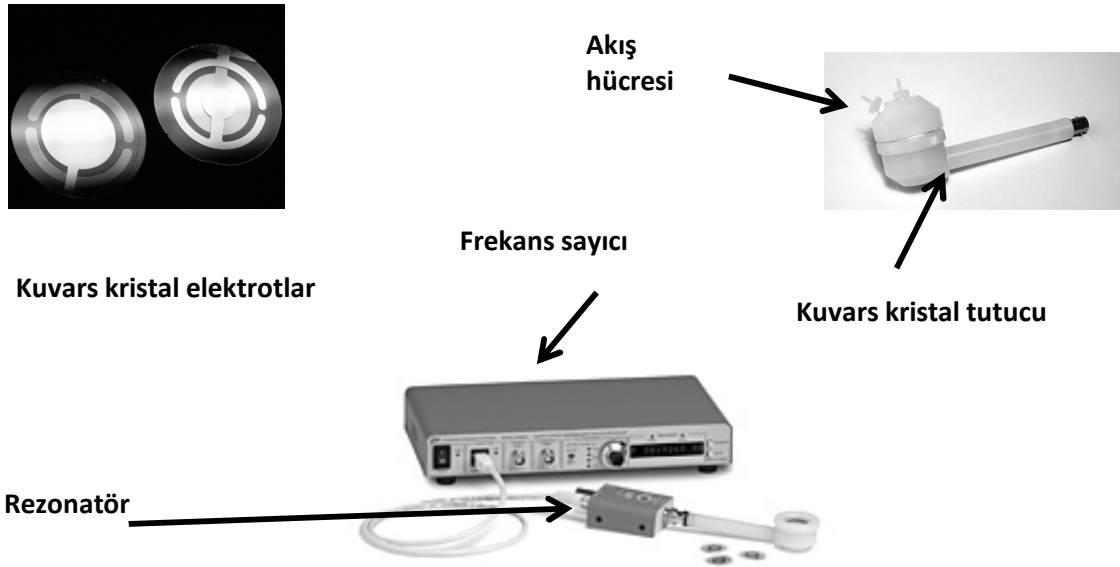
Hazırlanan ince filmlerin neme ve çözücülere karşı cevapları dört noktadan temaslı proba sahip HIOKI 3522-50 LCR metre ile ölçüldü. Cihaz, doğru veya alternatif akım altında çalışarak 13 farklı elektriksel parametrenin ölçümüne imkan vermekte, impedans spektrumlarını elde edebilmektedir. Kullanılan LCR Metrenin resmi Şekil 3.1'de görülmektedir.



Şekil 3. 1 Kullanılan LCR Metre cihazı

3.1.2.6 Kuvars Kristal Mikroterazi (QCM)

Kütle duyarlı nem sensörü geliştirme çalışmalarında SRS QCM 200 Kuvars Kristal Mikroterazi ölçüm sistemi kullanıldı. Sistem; bir frekans salınım sayıcı, kuvars kristal ve kristal tutucudan oluşmaktadır ve Şekil 3.2’de görülmektedir.



Şekil 3. 2 QCM ölçüm sistemi

3.1.2.7 Ticari Nem Sensörü

Ortamin ve doygun tuz çözeltilerinin bağıl nem miktarlarının kontrol edilmesi için Carl Roth P330 marka kapasitif nem sensörü kullanıldı. Cihaz % 0-99 bağıl nem aralığında $\pm$ %3 doğrulukla çalışmaktadır.

3.1.2.8 Kütle Akış Kontrol ve Ölçüm Sistemi

QCM çalışmalarında farklı bağıl nem değerlerinin eldesinde iki adet kütle akış ölçüm ve kontrol sistemine sahip Aalborg marka SDPROC – AFM 26 model kütle kontrol ve ölçüm ünitesi kullanıldı (Şekil 3.3). Kütle akış metre ve kontrol ünitesi, % 99,9 saflıkta azot gazı ve su buharından, belli bağıl nem konsantrasyonlarının elde edilmesine imkan vermiş ve bu farklı bağıl neme sahip ortamlarda sensör cevaplarının sürekli izlenebilmesini sağlamıştır.



Şekil 3. 3 Kullanılan kütle akış kontrol ve ölçüm sistemi

3.2 Deneysel Yöntemler

3.2.1 İletken Polimerin Sentezi

0,8 V sabit potansiyel altında 50 mL'lik bir hücrede, 0,2 M HCl çözeltisi ortamında 0,05 M sodyum difenilamino-4-sulfonik asit monomerinin elektropolimerleşme reaksiyonu ile poli(difenilamino sulfonik asit) (EPSDA) sentezlendi. Pt levha elektrotu üzerinde kaplanan EPSDA polimer filmi suyla bir behere alınarak etanol ile çöktürüldü ve etanolle yıkanarak EPSDA elde edildi. Polimer oda sıcaklığında vakum altında kurutuldu, saklandı. Sentezlenen polimerin FTIR ve UV-vis. spektrumları alındı.

3.2.2 Interdigitated (İDT) Elektrotların Hazırlanması

İnce filmlerin nem ve çeşitli çözücülerini algılamaya dayalı elektriksel özelliklerinin LCR Metrede incelenmesi amacıyla interdigitated elektrotlar kullanıldı. İDT elektrodu, epoksi tabanlı bakır baskı plakalarından HCl:H₂O₂ çözelti karışımı ile kimyasal sıyırma yöntemiyle hazırlandı. Bakır iletken yollar gümüş siyanür banyosunda gümüş ile kaplandı. Elektrotlar önce saf su sonra aseton ile iyice yıkandı ve kurumaya bırakıldı. İDT elektrot görünümü Şekil 3. 4'de verilmiştir.



Şekil 3. 4 İDT elektrodu

3.2.3 Organik/İnorganik Hibrit İnce Filmlerinin Hazırlanması ve Nem Algılama Özelliklerinin İncelenmesi

3.2.3.1 LCR Metre ile Ölçümlerde İnce Filmlerin Hazırlanması

Sentezlenen EPSDA nın 0,1 M HCl'deki % 10 luk çözeltisinden belirli miktarlar alınarak, MPTMS nin belirli miktarlarına karşılık gelen hacimlerinin ultrasonik banyoda 15 dakika karıştırılmasıyla hazırlanan sol-jeller mikropipetle 5 ve 10 μL olarak İDT elektrotlara damlatıldı. Normal atmosfer koşullarında elektrot yüzeyindeki çözücü uçtuktan sonra elektrotlar 2 saat süreyle 105°C'de etüvde bekletildi.

Hazırlanan EPSDA-MPTMS polimer karışımına ayrıca çeşitli oranlarda nano ZnO ve nano Al_2O_3 karıştırılarak inorganik katkıli kompozitler oluşturuldu. Bu kompozit malzemeler damlatma yöntemiyle elektrotlara kaplandı, etüvde 2 saat süreyle 105 °C 'de bekletildi ve LCR Metrede ölçümleri alındı. Polimer bazlı ince film kaplı interdigitated elektrot Şekil 3.5'te görülmektedir.



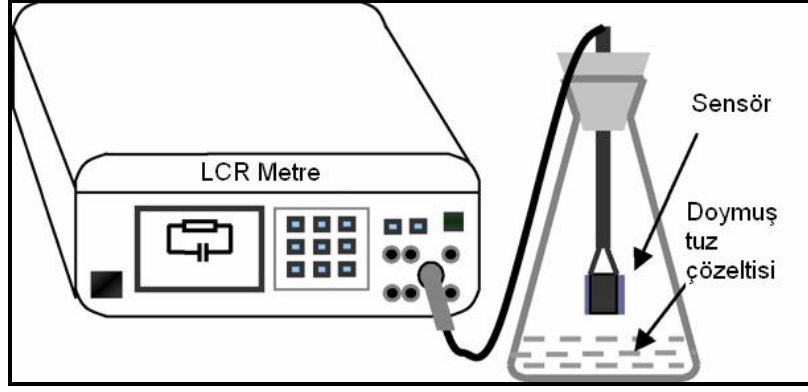
Şekil 3. 5 EPSDA kaplı İDT elektrot

Hazırlanan sensörlerin bileşimi aşağıdaki çizelgede bir arada verilmiştir (Çizelge 3.1) .

Çizelge 3. 1 Hazırlanan ince filmlerin bileşimi

Sensör Kodu	EPSDA (%10 luk) Miktarı (μL)	MPTMS Miktarı (μL)	Damlatma Hacmi (μL)	Nano Malzeme İçeriği (mg ve % olarak)
S1	50 μL	5 μL	10 μL	-
S2	50 μL	5 μL	5 μL	-
S3	80 μL	2 μL	10 μL	-
S4	80 μL	2 μL	5 μL	-
S5	80 μL	2 μL	5 μL	1,00 mg % 10 nanoZnO
S6	80 μL	2 μL	5 μL	3,88 mg % 30 nanoZnO
S7	80 μL	2 μL	5 μL	9,05 mg % 50 nanoZnO
S8	80 μL	2 μL	5 μL	1,00 mg % 10 nano Al ₂ O ₃
S9	80 μL	2 μL	5 μL	3,88 mg % 30 nano Al ₂ O ₃
S10	80 μL	2 μL	5 μL	9,05 mg % 50 nano Al ₂ O ₃

LCR Metrede ölçümlerin yapıldığı düzenek Şekil 3. 6'da görülmektedir.



Şekil 3. 6 Farklı bağıl nemlerde elektriksel ölçümlerin yapıldığı deney düzeneği

LCR Metre ölçümleri 0,2 V sabit voltaj ve 100 - 1 kHz arasında değişik alternatif akım frekanslarında dört noktadan temaslı proba gerçekleştirilmiştir. % RH si sabit ortamlar için belirtilen doymuş tuz çözeltileri ve NaOH katısı kullanılmış ve bu ortamların nem değerleri ayrıca ticari nem sensörü ile kontrol edilmiştir. Ölçülen elektriksel büyüklükler impedans, reaktans ve dirençtir. Farklı % RH değerlerindeki bu elektriksel büyüklüklerdeki değişimlerin zamana ve çeşitli frekanslara bağlı olarak incelenmesi yapılmıştır.

Hazırlanan ince filmlerin nem algılama özellikleri bu şekilde incelenerek, geliştirilen iletkenlik tipi nem sensörlerinin; neme tekrarlanabilir ve yüksek doğrusallıkla cevap vermesi, sensörün optimum çalışma frekans değerinin bulunması, sensörün cevap ve geri dönüş sürelerinin belirlenmesi, nem adsorpsiyon-desorpsiyon farkının (histeri) olup olmadığının incelenmesi açısından değerlendirmeleri yapılmıştır. Nem sensörlerinin nem algılama davranışlarının anlaşılması için farklı bağıl nem değerlerinde 100-1 kHz aralığında sensörlerin kompleks impedans spektrumları kaydedilmiştir.

3.2.3.2 QCM ile Ölçümlerde İnce Filmlerin Hazırlanması

QCM ölçümlerinde iletkenlik tipi sensörlerde kullanılan filmlerle aynı bileşimde olan filmlerle çalışılması düşünülmüştür. Hazırlanan iletkenlik tipi sensörlerde düşük neme duyarlılığı arttırmak ve elektriksel büyüklüklerde belirgin ve düzenli bir değişiklik elde edebilmek amacıyla nispeten yüksek oranda EPSDA içeren filmler seçilmiştir. QCM ile yapılan ön denemelerde, EPSDA'nın aynı oranda olması durumunda yüksek nemli ortamlarda frekans kayması ile % RH arasındaki doğrusal ilişkinin bozulduğu ve kararlı

bir frekans değerinin elde edilemediği görüldü. Aynı zamanda kuvars elektrot üzerinde kaplanan film miktarının da, analitin sorbsiyonunu da dikkate alarak Sauerbrey eşitliğinin geçerli olduğu bir değerde tutulması gerekmektedir. Bu nedenle kuvars elektrotların kaplanması için iletkenlik tipi sensörlerde kullanılan sol-jellerden daha farklı bileşimde ve daha seyreltik  z ltiler hazırlanmıştır. Nano oksit içermeyen filmlerin hazırlanması için sentezlenen EPSDA'nın % 5 lik  z ltisinden 20  L, MPTMS'den 5  L alınarak 1 mL'ye seyreltildi. Bu sol-jelden bir mikropipet ile 50  L'lik kısım altın kaplı kuvars kristal elektrot üzerine damlatıldı. Oda sıcaklığında  z c s  buharlaşana dek kurumaya bırakıldı. Ardından 2 saat süreyle 105  C'de etüvde bekletildi. Bu elektrot QE1 olarak isimlendirildi. Polimer ince film kaplı kuvars kristal elektrotun resmi şekil 3.7'de görülmektedir.

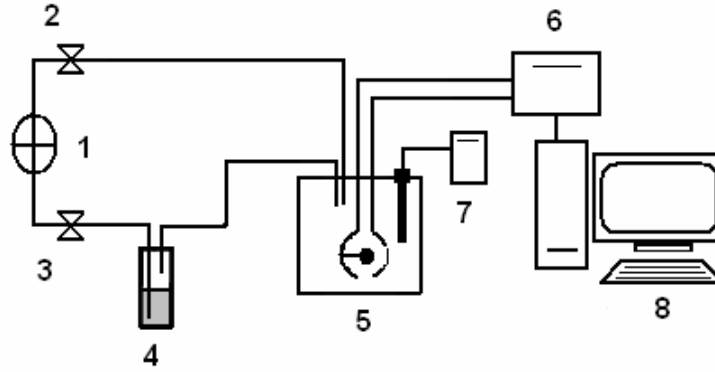


şekil 3. 7 QCM ölçümlerinde kullanılan polimer ince film kaplı kuvars elektrot

EPSDA'nın % 1 lik ve %10 luk  z ltileri kullanılarak sırasıyla QE2 ve QE3 elektrotları da aynı şekilde hazırlandı ve nem algılama özellikleri ile EPSDA oranı arasındaki ilişki QCM'de incelendi.

Hazırlanan nem sensörlerinin özelliklerini geliştirmek amacıyla nano boyutta malzeme olarak nano Al_2O_3 eklendi. Sentezlenen EPSDA'nın % 5 lik  z ltisinden 20  L, MPTMS'den 5  L alınarak 1 mL'ye seyreltildi. 0,0040 g nano Al_2O_3 katılarak ultrasonik banyoda 15 dakika karıştırıldı. Bu karışımdan bir mikropipet ile 50  L'lik kısım altın kaplı kuvars kristal elektrot üzerine damlatıldı. Oda sıcaklığında  z c s  buharlaşana dek

kurumaya bırakıldı. 2 saat süreyle 105 °C 'de etüvde bekletildi. Bu elektrot QE4 olarak isimlendirildi ve QCM'de neme karşı cevabı ölçüldü. EPSDA ve MPTMS'nin aynı miktarlarına karşılık 0,0120 g Al₂O₃ ilavesi ile aynı şekilde hazırlanan QE5 elektrotunun da nem algılama özellikleri QCM'de incelendi. QCM ölçüm düzeneği Şekil 3.8'de verilmiştir.



Şekil 3. 8 QCM ölçüm düzeneği: 1) Azot tankı, 2 ve 3) kütle akış metre, 4) yıkama şişesi, 5)ölçüm hücresi ve kuvars kristal elektrot, 6) QCM frekans sayıcı, 7) ticari nem sensörü, 8) bilgisayar

Ayrıca ince filmlerin kuvars kristal elektrot üzerine kaplanmasından önce boş elektrotların rezonans frekansları farklı bağıl neme sahip ortamlarda kaydedilmiştir.

Geliştirilen kütle duyarlı nem sensörlerinin; doğrusal ve tekrarlanabilir cevaplar verip vermediği, cevap ve geri dönüş süreleri, nem adsorpsiyon-desorpsiyon farkının (histeri) derecesi belirlenmeye çalışılmıştır.

3.2.4 Çözücü Buharlarının Sensör Cevaplarına Etkilerinin İncelenmesi

Organik/İnorganik hibrit ince filmler ile kaplanmış İDT elektrotların ve kuvars kristallerin nem ile birlikte bazı uçucu çözücü buharlarına karşı cevap verip vermediklerinin incelenmesi amacı ile doymuş nem ve çözücü buharları altında LCR Metrede impedans değerleri; QCM'de frekans kayma değerleri kaydedilmiştir. İncelenen çözücü buharları aseton (Ace), kloroform (Chl), etanol (EtOH), tetra hidro furan (THF), n-butil asetat (BA) ve n-hekzandır (Hkz).

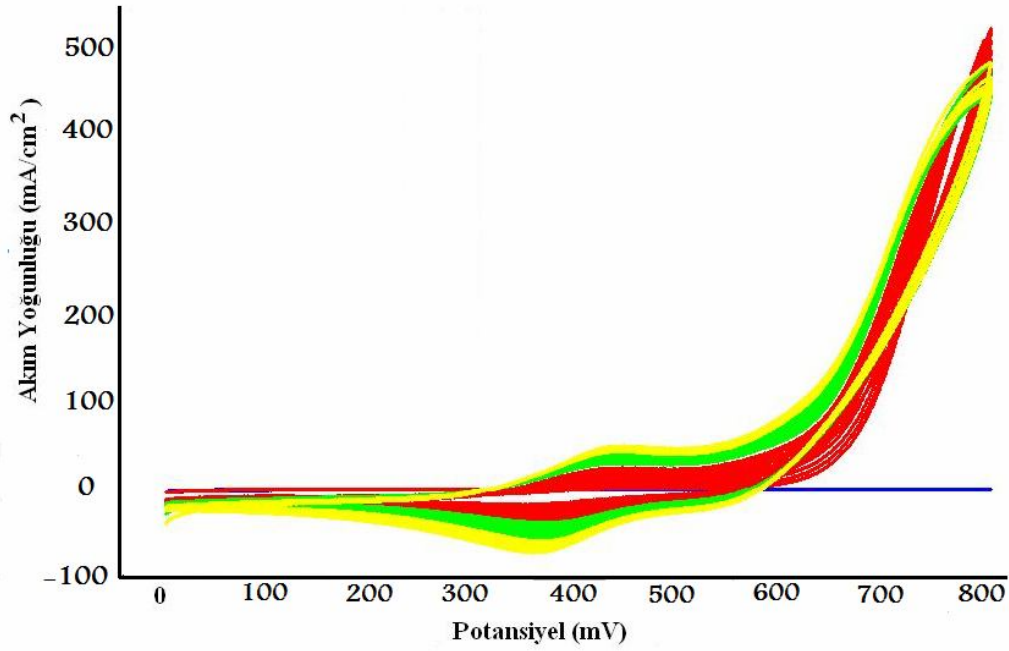
3.2.5 Sensörlerin Kullanım Ömürlerinin İncelenmesi

Hazırlanan nem sensörlerinin dayanıklılığının belirlenmesi için üç farklı bağıl nem ortamında (kuru, oda koşulları ve yüksek nemli ortamlarda) sensörlerin impedans ve frekans değişimi cevapları incelendi. Sensör cevabı değişiklikleri aylık olarak grafiklerde gösterildi.

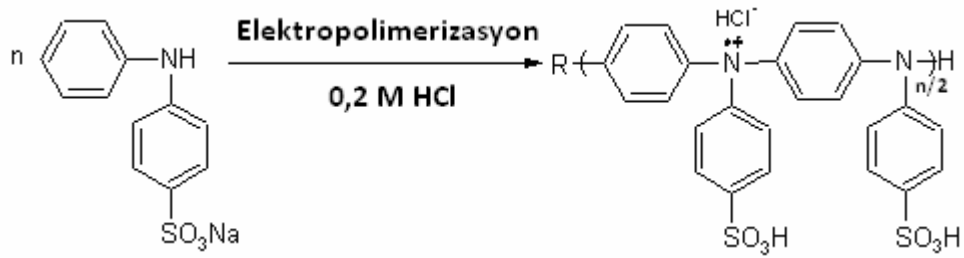
4.1 Sentezlenen EPSDA'nın Karakterizasyonu

Elektrokimyasal yöntemle sentezlenen EPSDA'nın döngülü voltamogramları Şekil 4.1' de görülmektedir. 0-800 mV aralığında monomer içermeyen çözeltide kaydedilen voltamogramda herhangi bir yükseltgenme ya da indirgenme olayı görülmemektedir (mavi çizgi). Monomer olması durumunda (0,05 M sodyum difenilamino-4-sulfonik asit içeren 0,2 M HCl'li çözeltide) ise ilk potansiyel taramasında yaklaşık 600 mV'tan daha büyük potansiyellerde monomerin yükseltgendiğini gösteren büyük bir akım ortaya çıkmaktadır. Daha sonraki potansiyel taramalarında da +430 ve +370mV civarında anodik ve katodik pikler ortaya çıkmaktadır. Bu pik akımları tarama sayısı arttıkça artmaktadır. Elektrotların koyu yeşil bir film tabakasıyla kaplandığı gözle de görüldüğünden pik akımlarındaki bu artış elektrotun bir polimer film tabakasıyla kaplandığını göstermektedir. Şekil 4.1'de de görüldüğü gibi her biri 10 çevrimli arka arkaya yapılan üç potansiyel taraması sonucunda pik akımlarının sürekli artması elektrot yüzeyinde daha fazla polimerin biriktiğini göstermektedir. Ancak sülfonik asit gruplarının polimeri nispeten suda çözünür hale getirmesi nedeniyle polimer filmin elektrot üzerinde kararlı bir film yapması zorlaşmaktadır. 0,8 V'luk sabit potansiyel altında yapılan elektropolimerizasyon işlemi sonunda ise, elektrot üzerinde kaplanan film miktarının arttığı gözlenmiştir. Bunun nedeninin negatif yüklü sülfonat gruplarının, bu potansiyelde pozitif yükle yüklenmiş elektrot üzerinde daha kolay tutunması olduğu düşünülmektedir. Kaplanmış elektrot çözeltiden dikkatli bir şekilde alındığında polimer filmiyle kaplı elektrot elde edilebilmektedir. Bu polimer filmi elektrot üzerinden suyla alındığında elektrot daha sonra tekrar elektropolimerleşme işlemi için hazır hale

gelmektedir. Bu nedenle polimerin sentezi 0,8 V sabit potansiyel uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Bu şekilde elektrot üzerinde biriktirilen ve suyla alınan polimer etil alkolde çöktürölüp yıkandığında koyu yeşil renkli polimer izole edilebilmektedir (Verim:0,5 g, % 81). Elektropolimerizasyon reaksiyonu Şekil 4.2’de gösterilmiştir.



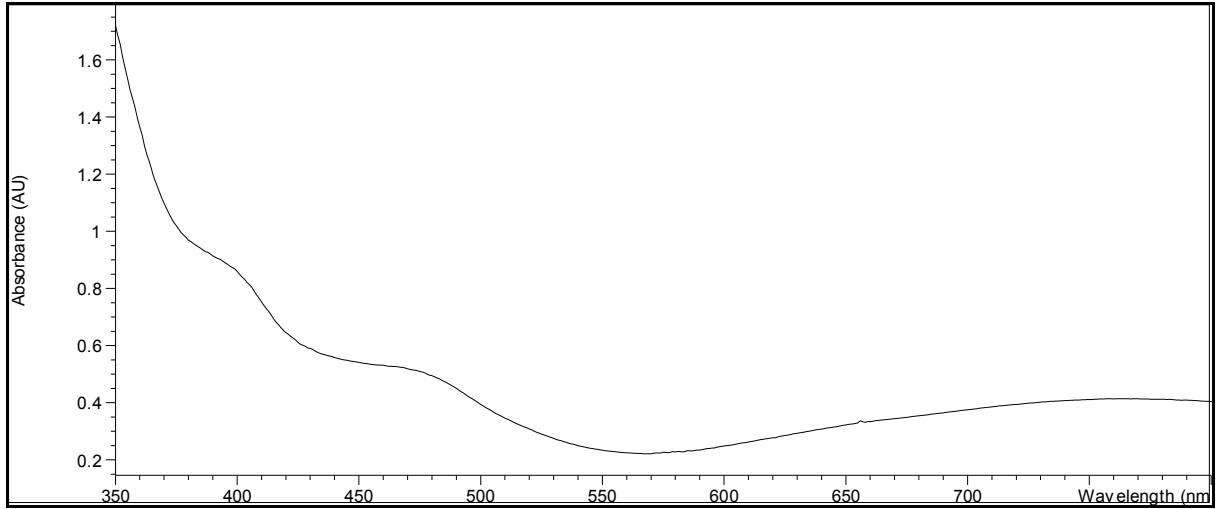
Şekil 4. 1 Sodyum difenilamino-4-sulfonik asit içeren 0,2 M HCl’li çözeltide elde edilen döngülü voltamogramlar. Kırmızı:1. 10 döngülü voltamogram, Yeşil: 2. 10 döngülü voltamogram, Sarı: 3. 10 döngülü voltamogram.



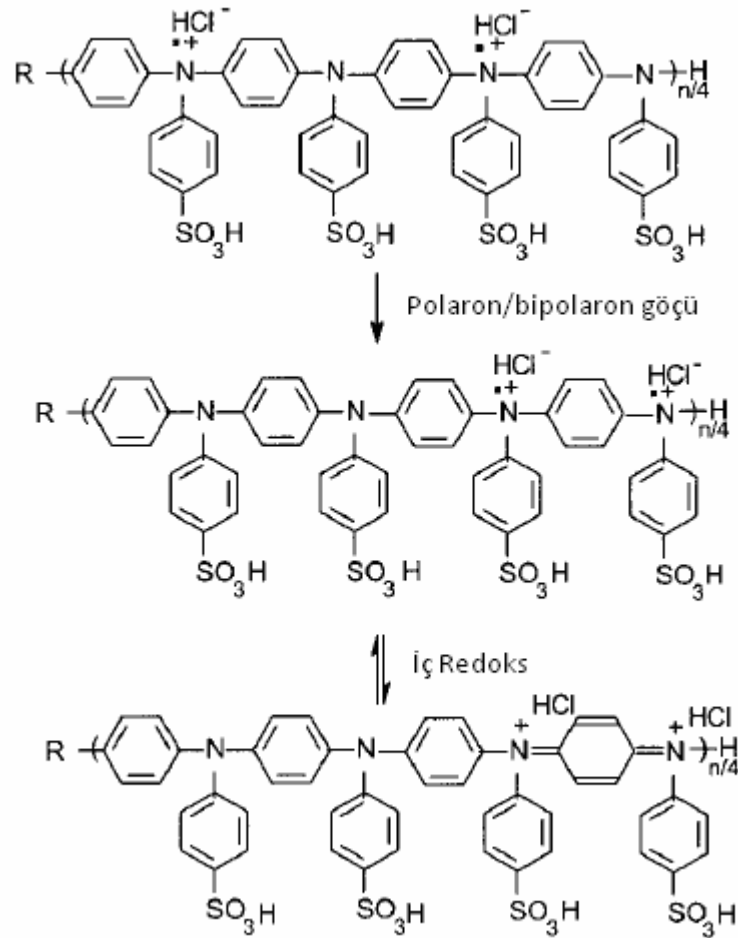
Şekil 4. 2 Sodyum difenilamino-4-sulfonik asit monomerinden elektropolimerleşme ile EPSDA sentezi

Şekil 4.3’de EPSDA’nın UV-Vis spektrumu görülmektedir. Sentezlenen EPSDA’nın 0,1 M HCl çözeltisindeki absorpsiyon spektrumunda 350 nm’den daha küçük dalga boylarında monomer için de gözlenen aromatik absorpsiyon bandı yanında yaklaşık 480 ve 800 nm

civarında ortaya çıkan yeni absorpsiyon bantları polimer oluşumunu ve polaron ve bipolaron birimlerinin polimer yapısındaki varlığını göstermektedir (Şekil 4.4).



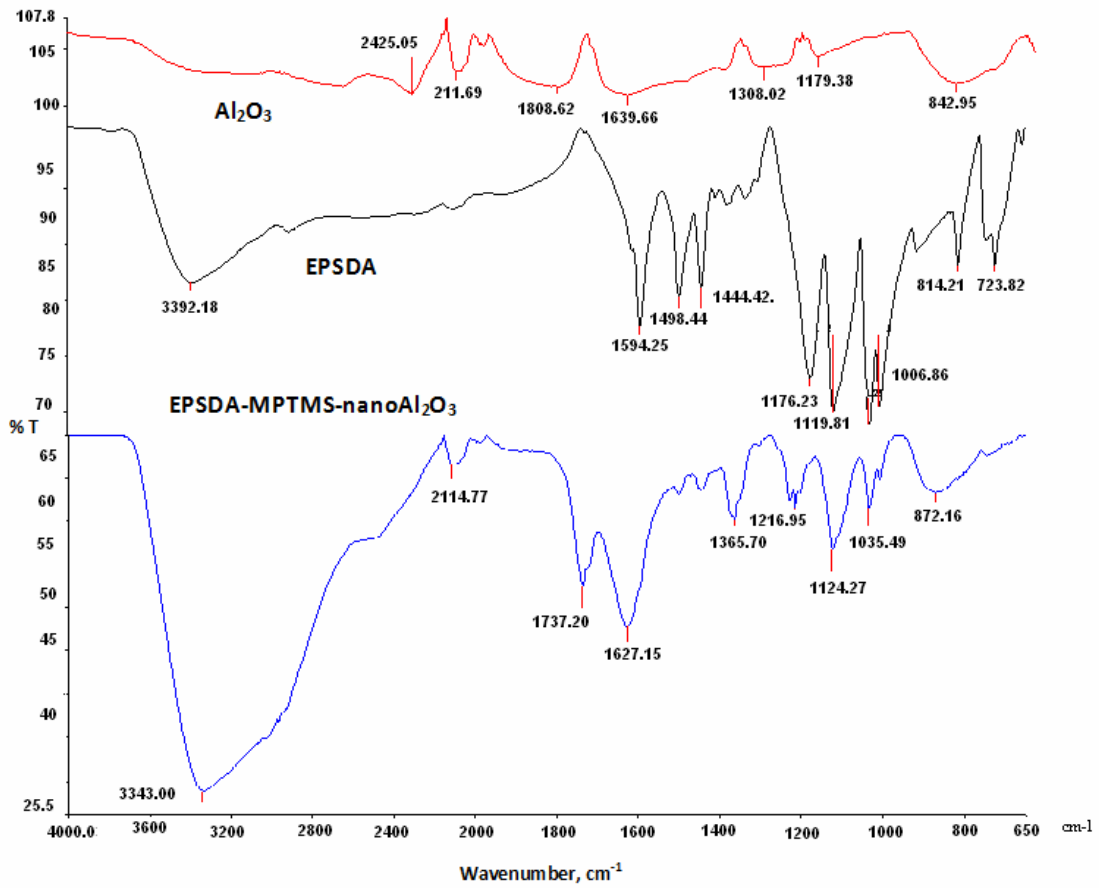
Şekil 4. 3 EPDA'nın (125 µg/mL) 0,1 M HCl çözeltisindeki (pH:1,5) UV-vis spektrumu



Şekil 4. 4 EPDA'nın polaron ve bipolaron yapıları

800 nm civarındaki geniş absorpsiyon bandı polimerin asitle dop edilmiş halde olduğuna işaret etmektedir [174].

EPSDA'nın Şekil 4.5'te görülen FTIR-ATR spektrumunda 3392 cm^{-1} 'de geniş sülfonik asit –O-H gerilme titreşim bandı görülmekte, yaklaşık $2200\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki geniş band hidroklorür tuzu halinde amin –N-H gerilme titreşimine işaret etmektedir. Aromatik C-H gerilme titreşimleri bu geniş bandın altında kalmaktadır, $1444\text{--}1594\text{ cm}^{-1}$ 'de aromatik C=C gerilme titreşimleri, yaklaşık 1370 cm^{-1} ve 1176 cm^{-1} 'de sırasıyla asimetrik ve simetrik S=O titreşimleri gözlenmektedir. 1120 cm^{-1} 'deki şiddetli pik ve 1035 cm^{-1} civarındaki keskin pikler hidrate haldeki sülfonik asit ve sülfonat gruplarının simetrik gerilme titreşimlerine karşı gelmektedir [175], [176].



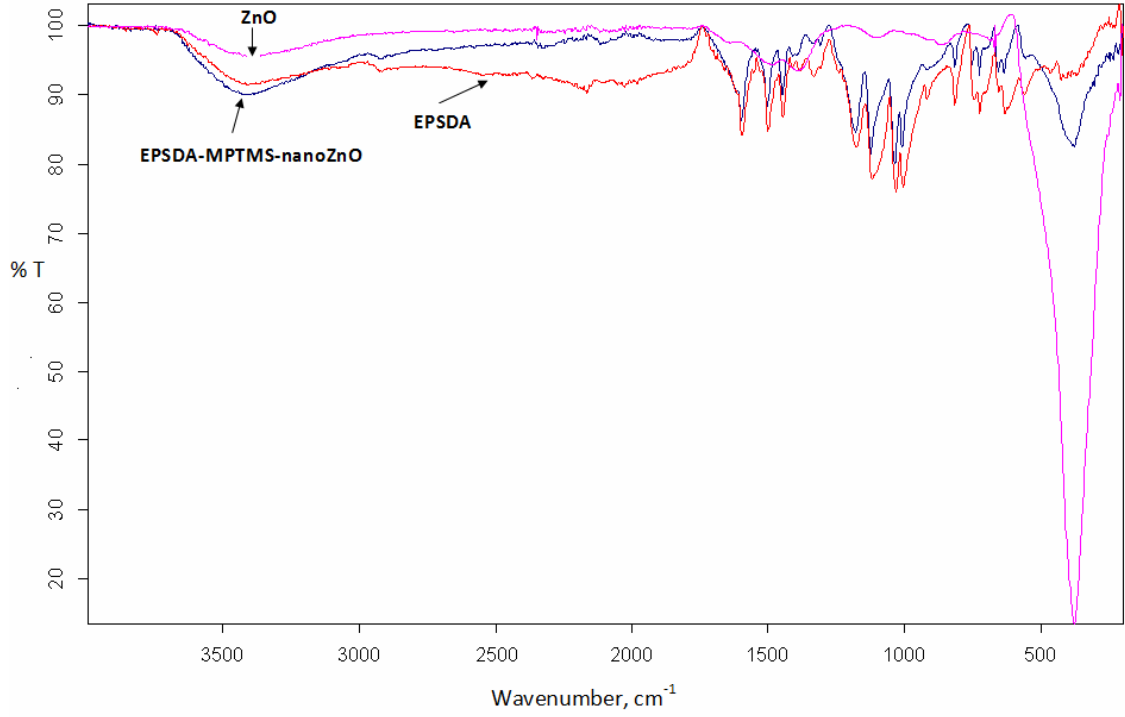
Şekil 4. 5 Al₂O₃, EPSDA ve EPSDA-MPTMS-nanoAl₂O₃ filmlerin FTIR-ATR spektrumu.

4.2 Hibrit Kompozit Filmlerin Karakterizasyonu

4.2.1 FTIR-ATR Spektrumları

Şekil 4.5'te nano Al_2O_3 ve EPSDA-MPTMS-nano Al_2O_3 kompozitin FTIR-ATR spektrumları da görülmektedir. Kompozit filmin çok bileşenli olması ve bazı karakteristik IR piklerinin çakışması nedeniyle film bileşenleri arasında etkileşim olup olmadığı konusunda belli bir yargıya varmak güçtür. Buna karşın, EPSDA-MPTMS-nano Al_2O_3 kompozitin IR spektrumunda -O-H gerilme titreşimine ait bandın spektrumun en şiddetli bandı olarak daha düşük frekansta (3343 cm^{-1}) ortaya çıkması ve 1627 cm^{-1} 'deki pik suyun adsorbsiyonuna, hidrojen bağlı -OH gruplarının varlığına işaret etmektedir. Yaklaşık 2500 cm^{-1} gözlenen omuz şeklindeki band -S-H grubunun varlığını göstermektedir. EPSDA için 1176 cm^{-1} 'deki S=O titreşimine ait bandın kaybolması, 1217 cm^{-1} 'de yeni bir pikin ortaya çıkması ve yaklaşık 1370 cm^{-1} 'deki pikin 1366 cm^{-1} 'e kayarak şiddetinin artması sülfonik asit grubunun Al_2O_3 ve/veya polisiloksan ile etkileşim halinde olduğuna işaret etmektedir.

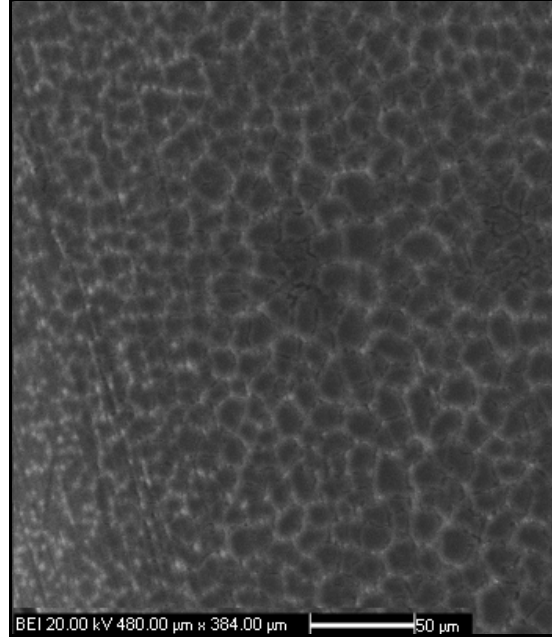
ZnO esaslı kompozit filmin FTIR-ATR spektrumunda (Şekil 4.6) ise 3414 cm^{-1} 'deki -O-H piki şiddetinin ZnO ve EPSDA-MPTMS kompozit için gözlenen piklerin şiddetinden daha yüksek olması dışında yeni bir pik veya pik kayması gözlenmemiştir. Bunun yanında EPSDA için yaklaşık $2200\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ civarında gözlenen ve hidroklorür tuzu halinde amin -N-H gerilme titreşimine işaret eden bandın bağl şiddetinin EPSDA-MPTMS-nano ZnO kompoziti için daha düşük şiddette olması bu grubun nötralize halde olduğunu göstermektedir [175], [176]. Bölüm 4.2.2'de ele alınacağı üzere, doplanmış HCl moleküllerinin film bileşimi içindeki ZnO'nin küçük bir kesri tarafından nötralize edildiği öngörülmektedir.



Şekil 4. 6 ZnO, EPSDA ve EPSDA-MPTMS-nanoZnO filmlerin FTIR-ATR spektrumu.

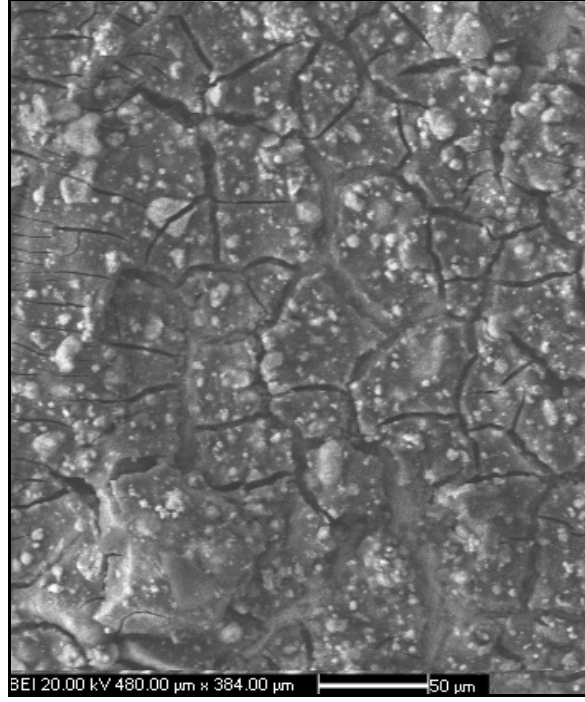
4.2.2 İnce Filmlere Ait SEM Görüntüleri

Bölüm 3.2.3.1’de anlatıldığı gibi hazırlanan organik/inorganik hibrit ince filmleri İDT elektrodla kaplandıktan sonra yüzey morfolojilerinin aydınlatılması için SEM görüntüleri alınmıştır. Bu hibrit filmlerden EPSDA-MPTMS içeriğine sahip S4 kodlu sensörün SEM görüntüsü Şekil 4.7’de verilmiştir. EPSDA’nın düzenli polisilan örgüsü içinde homojen bir şekilde dağıldığı görülmektedir. Bu filmin, esnek, kırılğan olmayan bir yapıda olduğu görülmektedir.

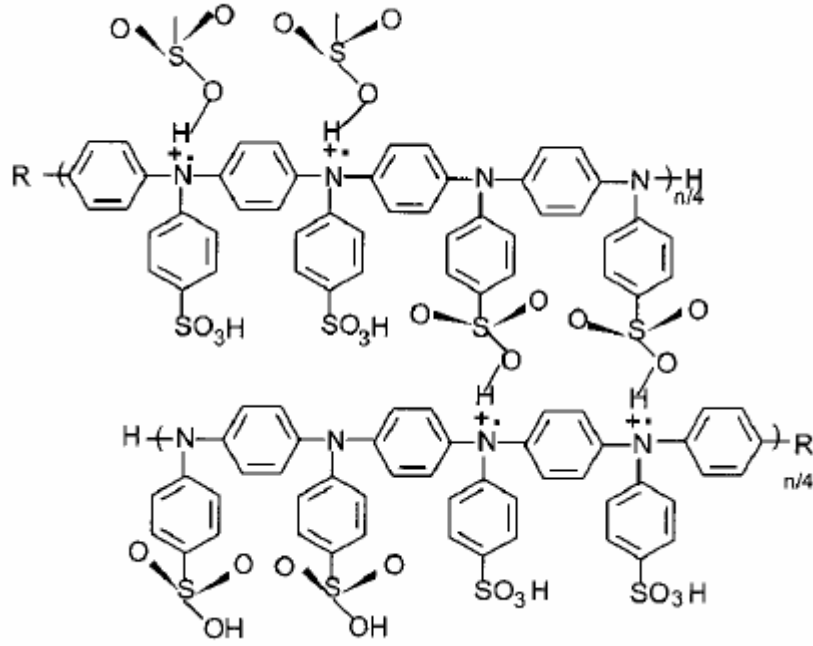


Şekil 4. 7 S4 sensörüne ait SEM görüntüsü

EPSDA-MPTMS içeren filmlerin düşük nemli ortamlardaki duyarlılığının düşük olduğu gözlemlendiğinden nano ZnO ve Al_2O_3 katkısı ile polimer filmlerin neme karşı duyarlılığı artırılmaya çalışılmıştır. İletkenlik tipi sensörlerde ağırlıkça %50 oranında nano oksit içeren filmlerin daha geniş bir RH aralığında doğrusal olarak değişen bir cevap vermesi nedeniyle filmlerin morfolojik özellikleri % 50 nano oksit içeren filmler için incelenmiştir. S7 kodlu %50 oranında nano ZnO içeren EPSDA-MPTMS-nanoZnO nanokompozit film sensörün SEM görüntüsü Şekil 4.8’de verilmiştir. Bu ince filmin yüzey özellikleri EPSDA-MPTMS filmine göre oldukça farklı görünmektedir. ZnO katkısı ile ZnO nano taneciklerin kısmen serbest kısmen de kümelenmiş olarak homojen olmayan bir şekilde dağıldığı ve mikro çatlakların oluştuğu görülmektedir. Bu çatlakların oluşumunda harici olarak doplanmış HCl moleküllerinin bazik ZnO tarafından nötralize edilmesi ve nötralize haldeki EPSDA zincirlerinin self doping etkiyle serbest hareketinin azalmasından ileri geldiği düşünülmektedir (Şekil 4.9) [174]. Mikro çatlakların oluşmasına karşın bu filmin nem algılama özelliklerinin ve kararlılığının yüksek olduğu görülmüştür.

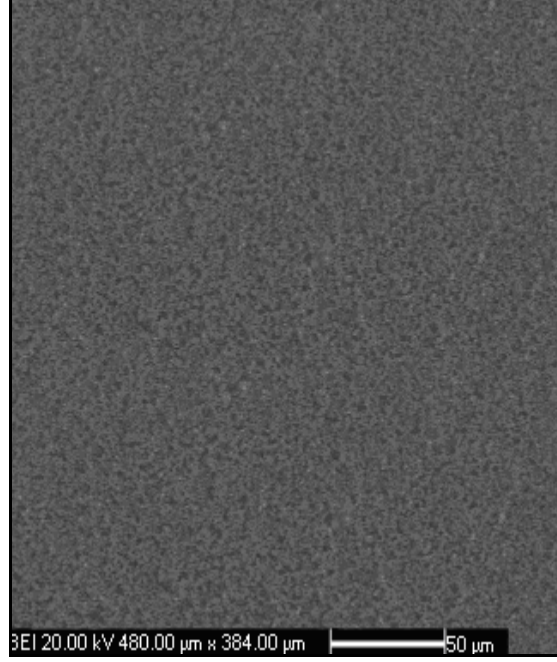


Şekil 4. 8 S7 ince filmine ait SEM görüntüsü



Şekil 4. 9 Nötral EPSDA'nın self doping modeli

Nem algılama özelliğine sahip diğer bir nanokompozit ince film S10 kodlu % 50 nano Al_2O_3 içeren EPSDA-MPTMS-nano Al_2O_3 sensördür. Bu sensörün üniform yüzey morfolojisi Şekil 4. 10'deki SEM görüntüsünden anlaşılmaktadır.

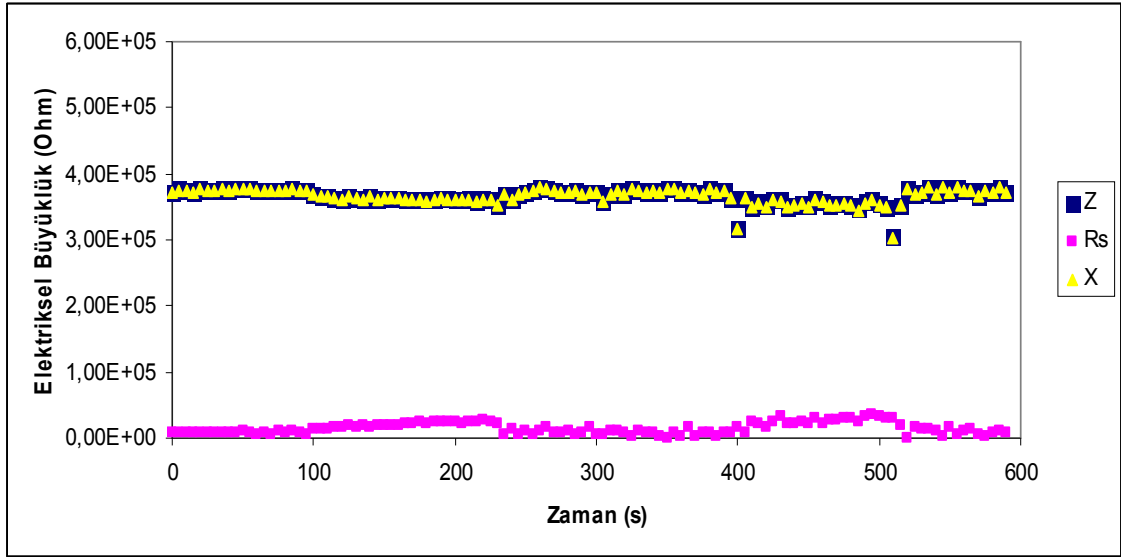


Şekil 4. 10 S10 sensörüne ait SEM görüntüsü

4.3 Sensörlerin LCR Metrede Ölçülen Nem Algılama Özellikleri

İlk olarak sensörlerin bileşiminde bulunan MPTMS'nin nem algılamadaki etkisinin incelenmesi amacıyla 5 μL çözelti İDT elektrotla kaplanmış ve kuru ve nemli ortamlardaki impedans (Z), reaktans (R_s) ve direnç (X) değişimleri zamana bağlı olarak ölçülmüştür.

Bu değişimlerin grafiği Şekil 4.11'de görülmektedir.

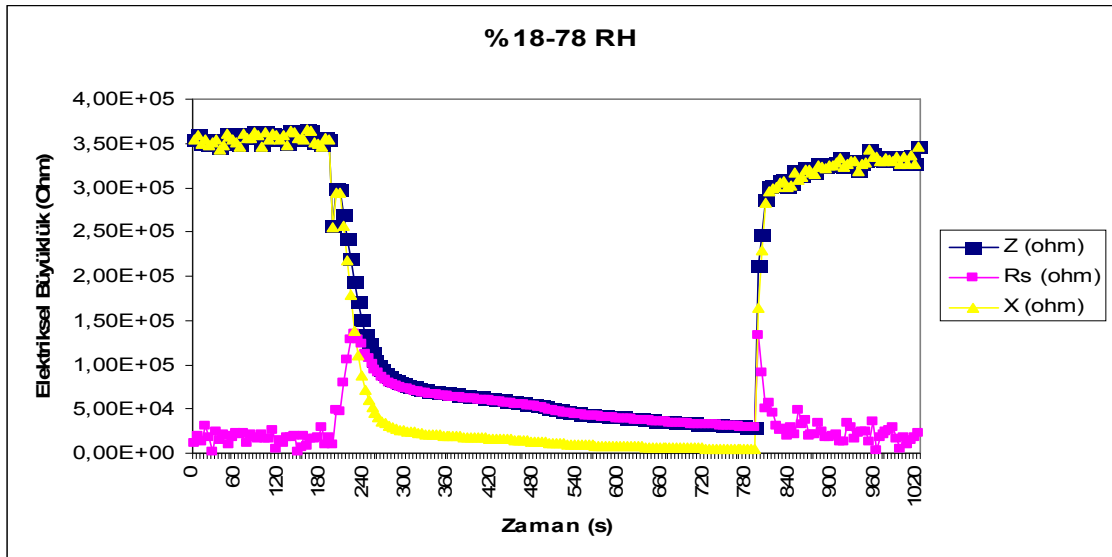


Şekil 4. 11 MPTMS kaplanmış İDT elektrotun % 10-95 bağıl nemli ortamlarındaki Z, Rs ve X değişimleri (100 kHz, 0,2 V)

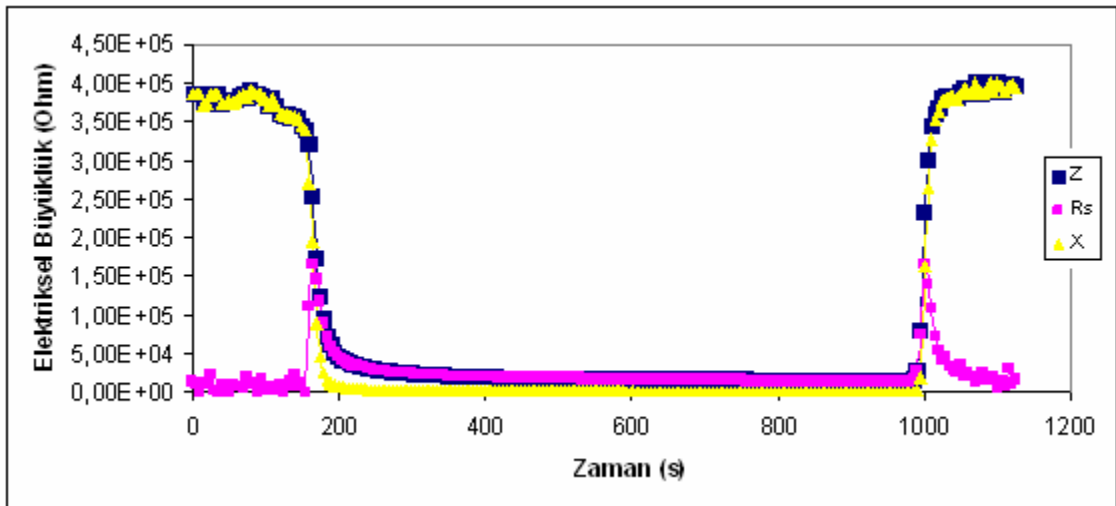
Şekil 4.11'den MPTMS'nin nem algılama ile ilgili olarak herhangi bir duyarlılığının olmadığı anlaşılmaktadır. Tek başına EPSDA ince filmlerinin özellikle az nemli ve kuru ortamlarda çatlayarak döküldüğü görülmüştür. Bu olumsuz durumu engellemek, sensörlerin geniş nem aralığında kararlı ve dayanıklı olmalarını sağlamak amacıyla ince film bileşimlerine MPTMS eklenmiş, ince filmlerin elektrotlara yüksek adhezyonla daha iyi kaplanmaları sağlanmıştır. Ayrıca yüksek nemli ortamlarda, hidrofilik yapısı nedeniyle EPSDA elektrot yüzeyinde çözünmekte, sensörün dayanıklılığı azalmaktadır. İnce filmlerin hidrofilik-hidrofobik özelliklerini ayarlamak, dayanıklılığını artırmak amaçlı olarak da hidrofobik özellikli MPTMS ince film bileşenlerine katılmıştır.

4.3.1 EPSDA-MPTMS İçeriğine Sahip İnce Filmlerin Nem Algılama Özellikleri

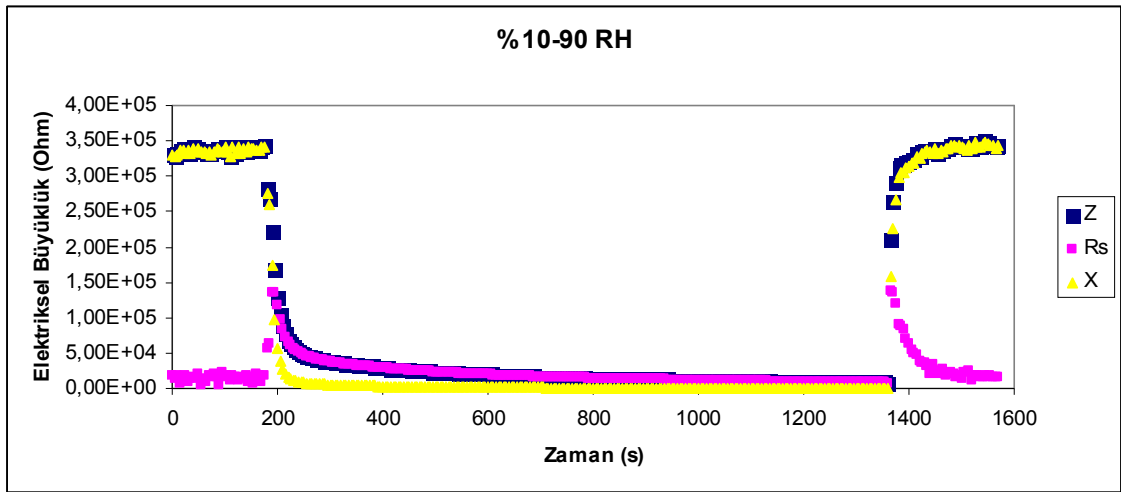
S1, S2, S3 ve S4 kodlu EPSDA-MPTMS içerikli ince filmlerin kuru ve nemli ortamlardaki impedans (Z), reaktans (Rs) ve direnç (X) değişimlerinin zamana bağlı olarak ölçümleri yapılmış, elde edilen sonuçlar grafiklerde verilmiştir. Şekil 4.12, 4.13, 4.14 ve 4.15' de sırasıyla S1, S2, S3 ve S4 kodlu sensörlerin farklı bağıl nem ortamlarında mevcut nem miktarına bağlı olarak cevap verdiği, elektriksel büyüklüklerindeki değişimin tekrarlanabilir olduğu görülmektedir.



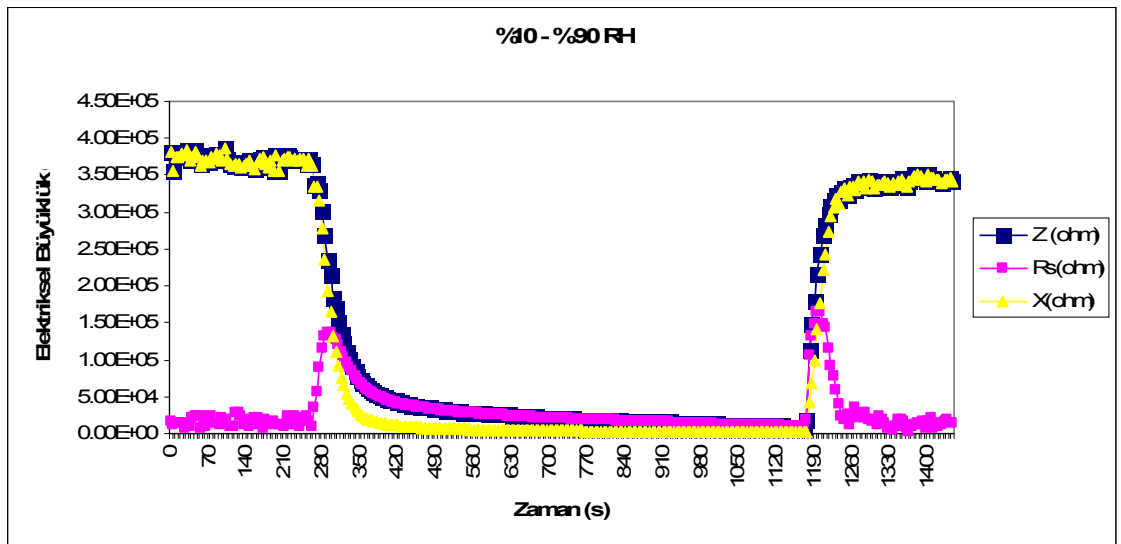
Şekil 4.12 S1 sensörünün % 18 bağıl nem (NaOH atmosferi) ve % 78 bağıl nem (doymun KCl çözeltisi) ortamındaki Z, Rs ve X değişimleri (100 kHz, 0,2 V)



Şekil 4.13 S2 sensörünün % 10 bağıl nem (NaOH atmosferi) ve % 90 bağıl nem (doymun K₂SO₄ çözeltisi) ortamındaki Z, Rs ve X değişimleri (100 kHz, 0,2 V)



Şekil 4.14 S3 sensörünün % 10 bağıl nem (NaOH atmosferi) ve % 90 bağıl nem (doymun K_2SO_4 çözeltisi) ortamındaki Z, Rs ve X değişimleri (100 kHz, 0,2 V)



Şekil 4.15 S4 sensörünün % 10 bağıl nem (NaOH atmosferi) ve % 90 bağıl nem (doymun K_2SO_4 çözeltisi) ortamındaki Z, Rs ve X değişimleri (100 kHz, 0,2 V)

Yukarıda görülen grafiklerden farklı bağıl nemlere maruz bırakılmış farklı oranlarda iletken polimer ve MPTMS içeren polimer ince filmlerin, 100 kHz frekansında yapılan ölçümlerinde, impedans, reaktans ve direnç büyüklüklerinin neme bağlı olarak değiştiği görülmektedir. Kuru film direncinin (R_s) nemsiz yada düşük nemli ortamlarda daha düşük olduğu, nem miktarının artmasıyla film direncinin önce aniden arttığı ve daha sonra kuru film direncinden daha yüksek bir değere doğru azaldığı görülmektedir.

Ancak, impedans veya kapasitif reaktans değerlerindeki değişimle kıyaslandığında filmin resistif bileşenindeki değişim oldukça düşüktür. Buna göre 100 kHz'lik alternatif akım frekansı altında bu sensörün kapasitif bir sensör gibi davrandığı söylenebilir. Rezistif bileşendeki ani artışın PSDA üzerindeki konjuge yapıdan ileri gelen elektronik iletkenliğindeki azalıştan kaynaklandığı düşünülmektedir. Kapasitif reaktanstaki hızlı düşüşün sebebi filmin kapasitansındaki artıştan kaynaklandığı söylenebilir. Yüksek dielektrik sabitine sahip su moleküllerinin sorbsiyonu sonucu filmin kapasitansında bir artış olmaktadır (Eşitlik 2.1).

Bu sensörlerin cevap (nem adsorpsiyonu) ve geri dönüş (nem desorpsiyonu) zamanları karşılaştırıldığında aşağıdaki değerler bulunmuştur.

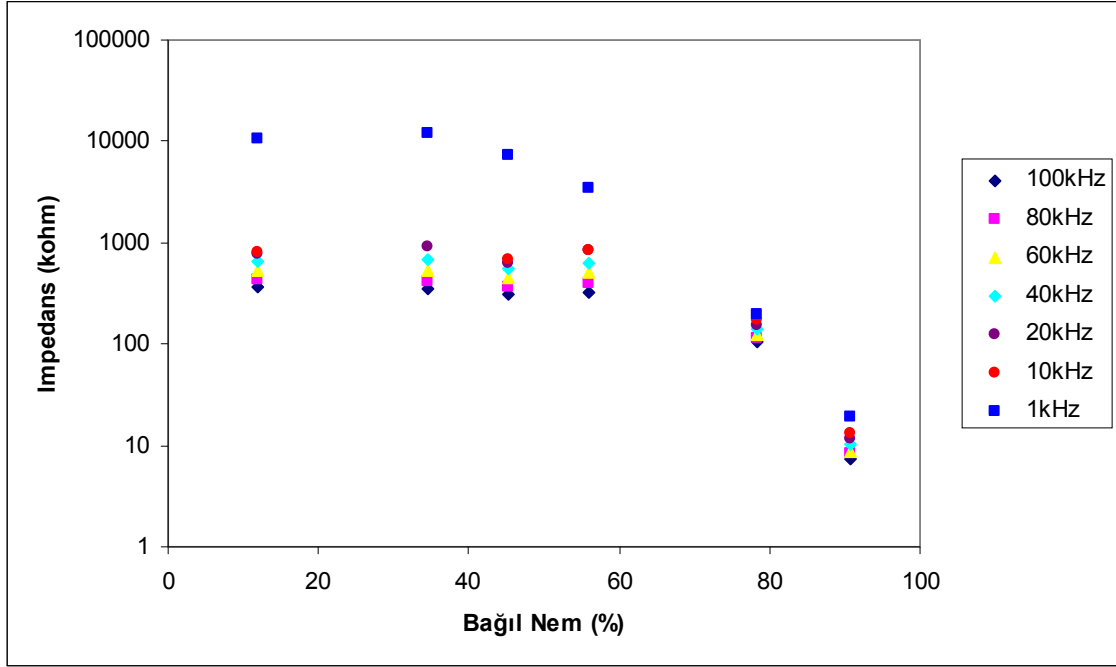
Çizelge 4.1 S1-S4 sensörlerinin cevap ve geri dönüş zamanları

Sensör	Cevap Zamanı (s)	Geri Dönüş Zamanı (s)
S1	120	60
S2	95	40
S3	100	55
S4	75	10

Elde edilen cevap-geri dönüş zamanlarından iletken polimer miktarının artması ve kaplanan ince film kalınlığının azalması durumunda adsorpsiyon ve desorpsiyon hızlarının arttığı görülmektedir. Örneğin EPSDA:MPTMS oranının 80:20 ve film kalınlığının daha ince olduğu S4 sensörünün cevap ve geri dönüş zamanlarının diğerlerine göre daha kısa olduğu saptanmıştır. Daha ince filmlerin hazırlanmasıyla daha hızlı cevap veren sensörlerin hazırlanması mümkündür. Ancak kullanılan gümüş kaplı iletken yolların polimer filmiyle tamamen örtülmesi için yaklaşık olarak en az 5 μL 'lik bir hacmin gerektiği görülmüştür.

S4 sensörünün diğerlerine kıyasla daha hızlı cevap vermesi nedeniyle diğer kompozitlerin hazırlanmasında da aynı EPSDA:MPTMS oranı seçilmiştir.

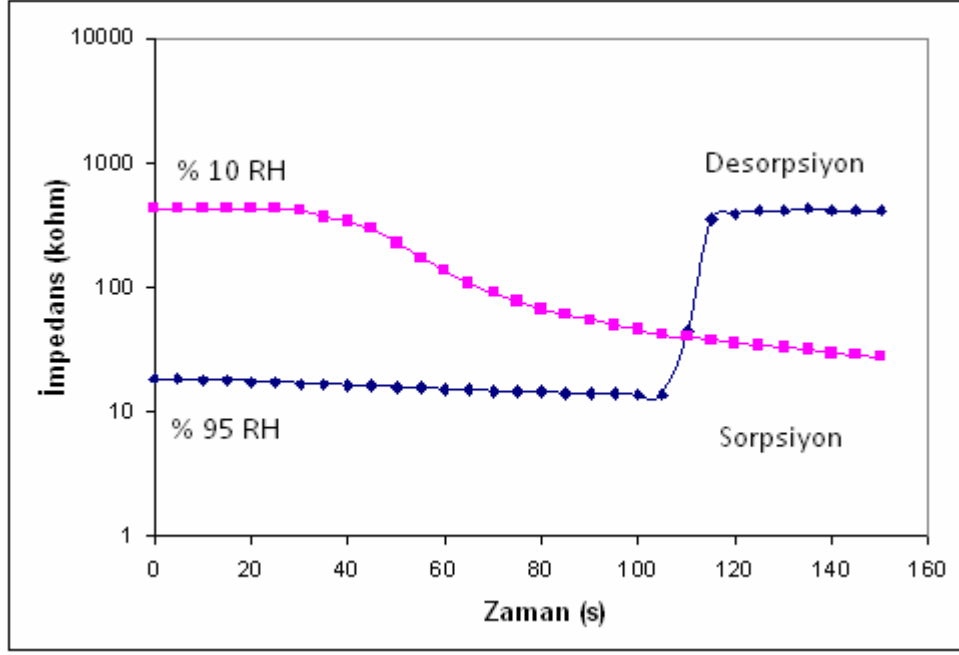
İmpedansın frekansa bağılılığını incelemek amacıyla 0,2 voltluk sabit potansiyel altında 100-1 kHz frekans aralığında farklı bağıl nem ortamlarındaki impedans değerleri ölçülmüştür. Yarı-logaritmik skalada gösterilen eğriler Şekil 4.16’da görülmektedir.



Şekil 4. 16 S4 sensörünün farklı bağıl nemlerdeki impedans değişimleri (0,2 V’da)

Şekil 4.16’dan, S4 sensörünü oluşturan polimer ince filmin yüksek AC frekanslarında düşük neme karşı duyarlılığının az olduğu anlaşılmaktadır. 1 kHz de yapılan ölçümlerde ise daha düşük bağıl nem ortamlarında neme karşı duyarlılığın arttığı görülmektedir.

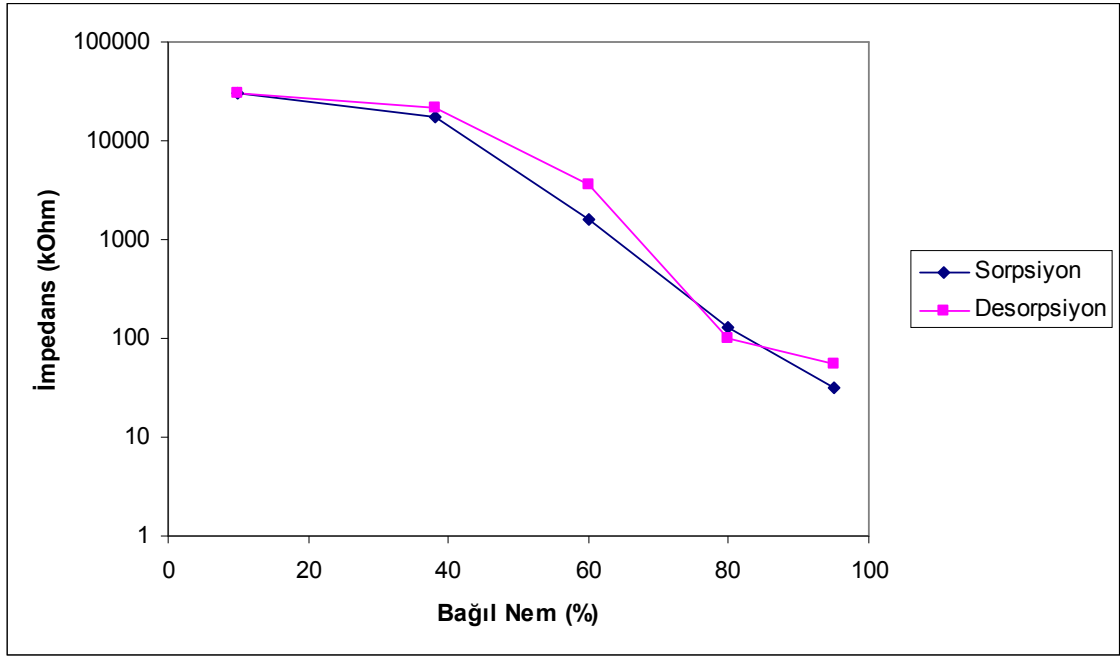
Bu sensörün 1 kHz AC frekansı altında farklı bağıl nemli ortamlardaki nem adsorpsiyonu ve desorpsiyonunun zamana karşı değişimini gösteren grafikler Şekil 4.17’de verilmiştir.



Şekil 4. 17 S4 sensörünün %10 ve % 95 bağıl neme sahip ortamlardaki nem adsorpsiyonu ve desorpsiyonu (1 kHz, 0,2 V)

S4 sensörün 1 kHz AC frekansı altında cevap süresi 75 s olarak bulunmuştur. Desorbsiyon ise çok daha hızlı (~10 s) olmuştur. Bu gözlemler su molekülleri ile film bileşenleri arasındaki etkileşimin yüksek oranda PSDA içeren filmlerde bile oldukça zayıf olduğunu, adsorblanan nemin hızla kolayca uzaklaştırılabildiğini göstermektedir.

Bu sensörün düşük nemli ortamlardan yüksek nemli ortamlara (adsorpsiyon) ve yüksek nemli ortamlardan düşük nemli ortamlara (desorpsiyon) geçerken neme verdiği cevaplarının birbirleri ile karşılaştırılması, fark olup olmadığının ortaya çıkarılması amacıyla sensörün histeri derecesi incelenmiş, Şekil 4.18'deki grafik elde edilmiştir.



Şekil 4. 18 S4 sensörünün histeri grafiği

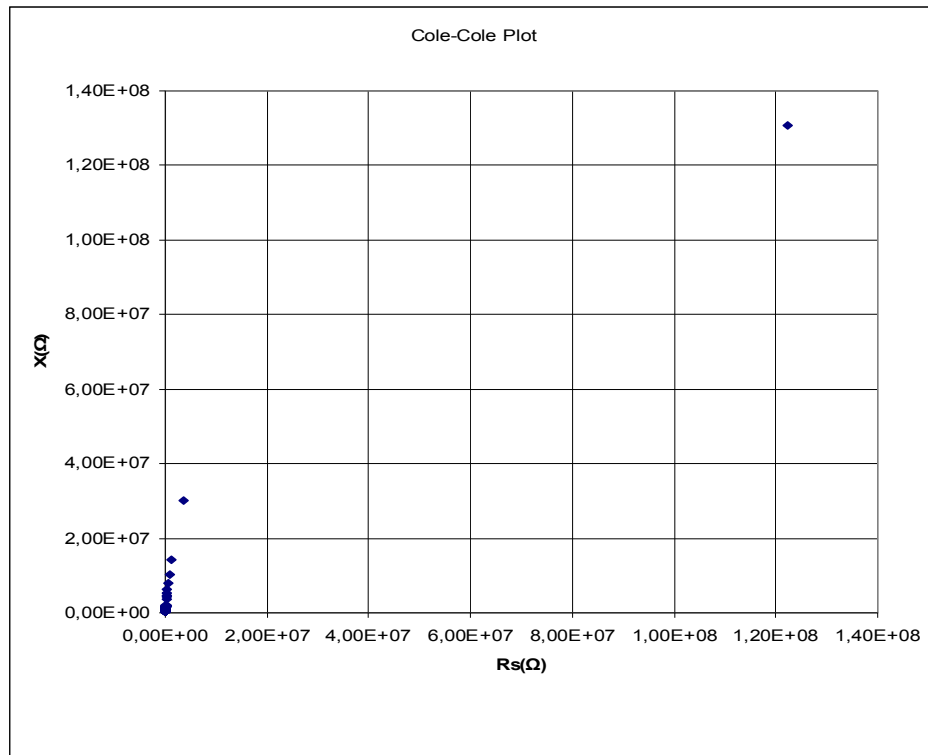
Şekil 4.18'den bu sensörün % 40-70 RH aralığında diğer ortamlara oranla daha yüksek bir histeri gösterdiği anlaşılmaktadır.

4.3.2 S4 Sensörüne Ait Kompleks İmpedans Spektrumları

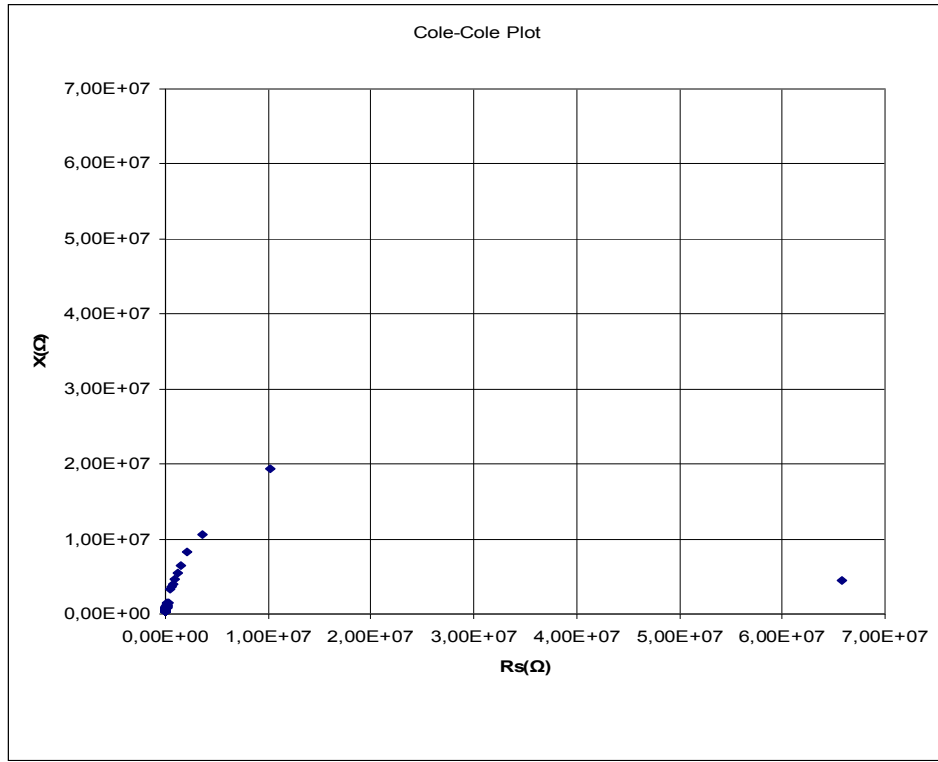
S4 sensörünün nem algılama davranışlarının anlaşılması için % 10, %38, %60 ve % 95 bağıl neme sahip ortamlarda 100-1 kHz aralığında sensörlerin kompleks impedans spektrumları kaydedilmiştir. Şekil 4.19'da düşük bağıl nem ortamında (% 10) kompleks impedans eğrisi yüksek AC frekanslarında y eksenine hemen hemen paralel bir değişim göstermiş, 1 kHz AC frekansındaki impedans değeri çok yüksek olduğundan cihaz tarafından okunamamıştır. Bağıl nem miktarı arttırıldığında S4 sensörünün impedans spektrumunda, düşük frekanslarda impedansın gerçek bileşeni R_s 'de düşüş olmakta, iletkenliği artmaya başlamaktadır (Şekil 4.20). Bağıl nem miktarı %58 olduğunda sensörün impedans spektrumu yarım daire şeklinde olmaktadır. İnce film üzerinde nem adsorpsiyonu artarak bir tür polarizasyon meydana gelmektedir (Şekil 4.21). Bağıl nem % 95'e çıkarıldığında sensörün impedans spektrumu düz bir doğru şeklini almaktadır.

Buradan su moleküllerinin difüzyonunu gösteren Warburg impedansının ancak çok yüksek nemli ortamlarda ortaya çıktığı anlaşılmaktadır (Şekil 4.22).

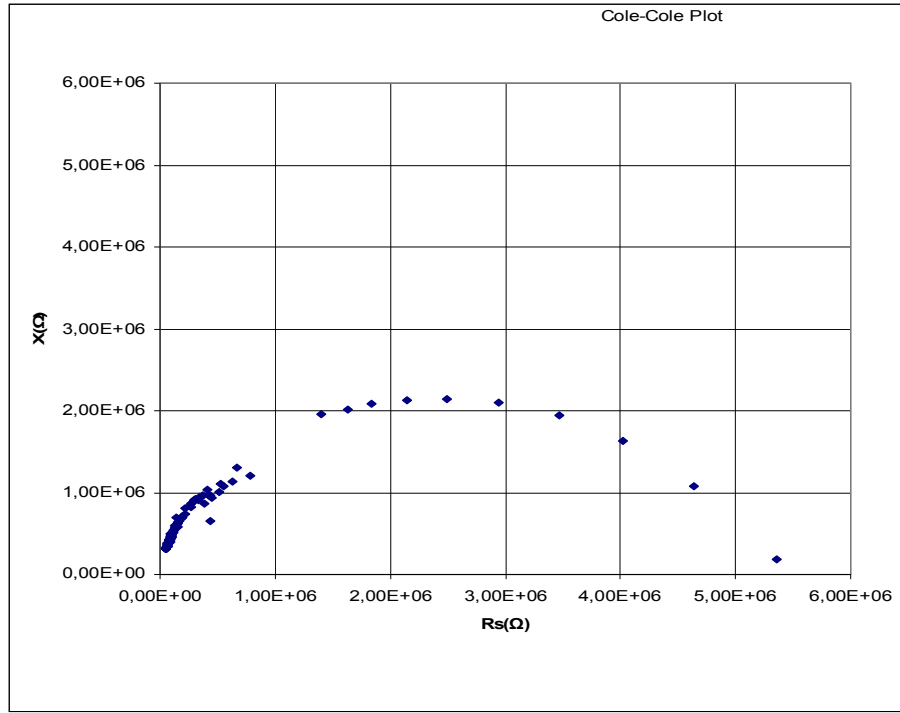
100 kHz AC frekansı altında düşük nemli ortamda sensörün direncinin, daha yüksek nemli ortama oranla daha düşük olması yüksek AC frekansları altında iletkenliğin elektronik iletkenlikten kaynaklandığını ve nemin adsorbsiyonuyla mümkün olan iletkenlik yollarının bozulduğunu göstermektedir. Bu durum Şekil 4.12-15’de de görülmektedir. Düşük AC frekansları altında ise düşük nemli ortamdaki direnç değeri yüksek nemli ortamdakine göre daha yüksek olmaktadır. Burada düşük AC frekansında polarizasyonun etkisiyle daha fazla su molekülünün adsorbsiyonu ve buna bağlı olarak polimer filmin segmental hareketliliğinde ve iyonik iletkenlikte bir artış olmaktadır.



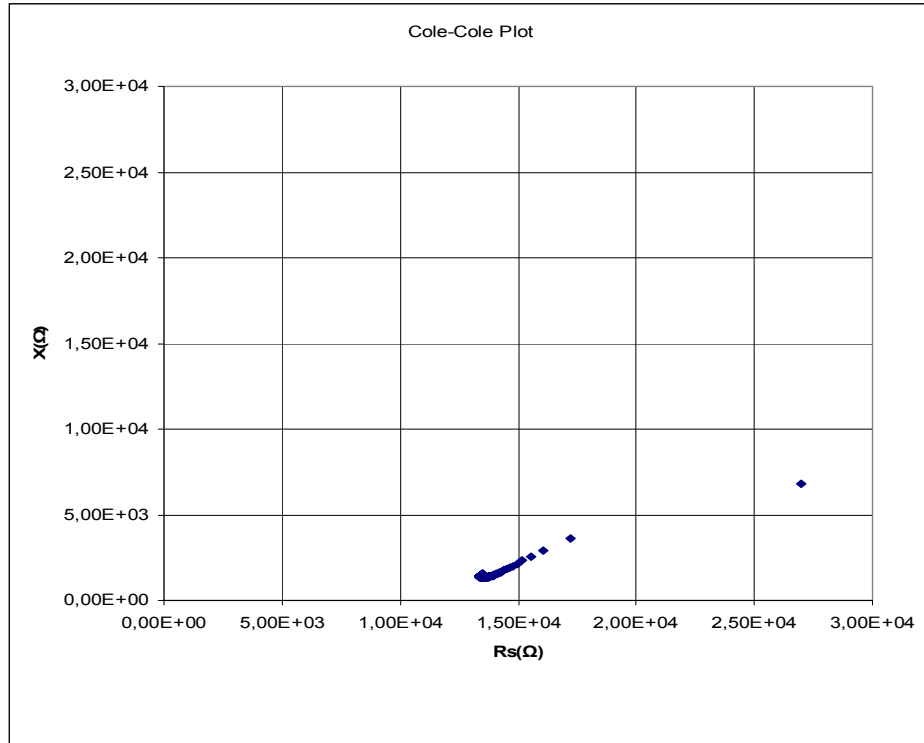
Şekil 4. 19 %10 bağıl nem ortamında S4 ince filminin kompleks impedans spektrumu



Şekil 4. 20 %38 bağıl nem ortamında S4 ince filminin kompleks impedans spektrumu



Şekil 4. 21 %60 bağıl nem ortamında S4 ince filminin kompleks impedans spektrumu



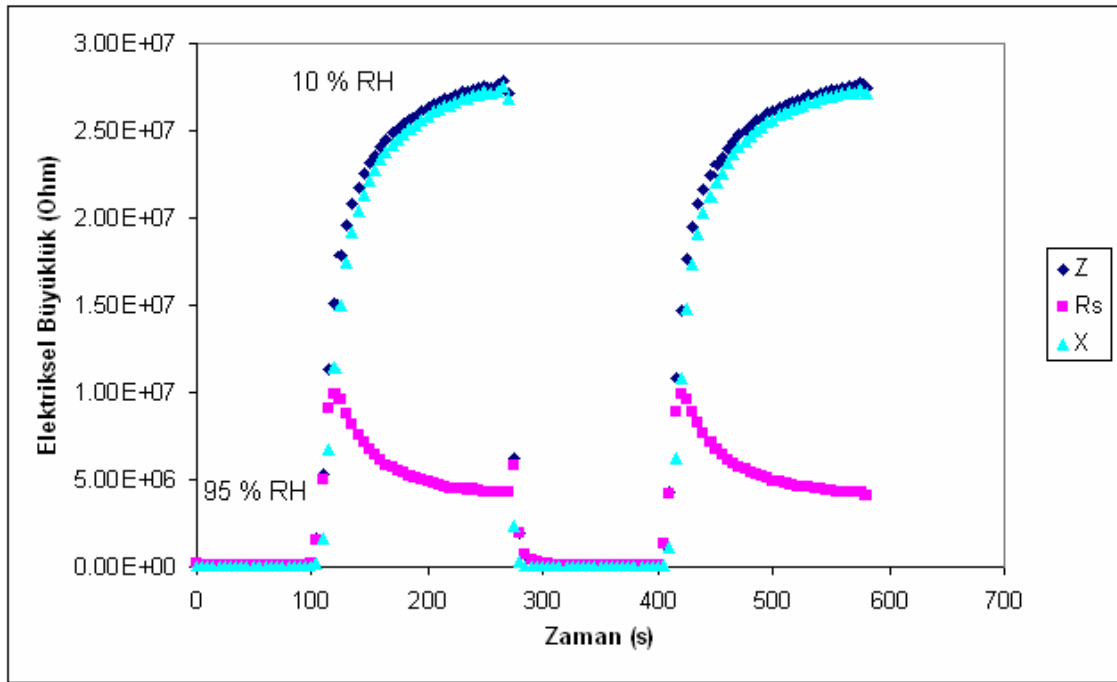
Şekil 4. 22 %95 bağıl nem ortamında S4 ince filminin kompleks impedans spektrumu

EPSDA-MPTMS bileşimli ince filmler neme karşı yüksek korelasyonla cevap verebilen, kısa cevap zamanına ve düşük histeri derecesine sahip olan nem sensörleri geliştirmeye yönelik çalışmaların ilk basamağını oluşturmaktadır. Bu sensör bileşimlerine nano boyutta inorganik malzemeler katılarak sensörlerin nem algılama özellikleri geliştirilmiştir.

4.3.3 EPSDA-MPTMS-Nano Kompozit Esaslı İnce Filmlerin Nem Algılama Özellikleri

4.3.3.1 EPSDA-MPTMS-nanoZnO Esaslı İnce Filmlerin Nem Algılama Özellikleri

EPSDA-MPTMS bileşimine çeşitli oranlarda nano ZnO katılarak nano inorganik katkıli kompozitler oluşturuldu. Bu sensörlerden % 50 oranında ZnO'ya sahip ince filmin (S7) 1 kHz deki % 10 ve % 90 bağıl nem içeren ortamlardaki Z, Rs ve X değerlerinin zamana göre değişimini Şekil 4.23 vermektedir.

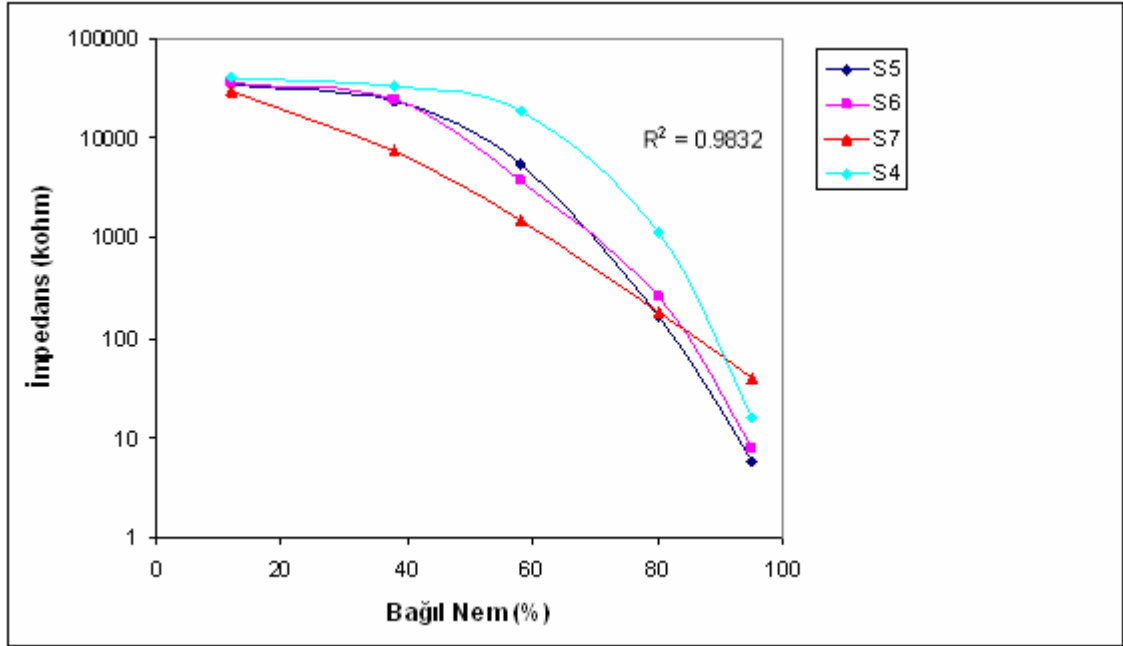


Şekil 4. 23 S7 sensörünün % 10 bağıl nem (NaOH atmosferi) ve % 95 bağıl nem (doymuş K₂SO₄ çözeltisi) ortamındaki Z, Rs ve X değişimleri (1 kHz, 0,2 V)

Şekil 4.23'den % 50 oranında nano ZnO içeriğine sahip nanokompozit malzemeden oluşturulan S7 sensörünün % 10 ve % 95 bağıl nem ortamlarında mevcut nem

miktarına bağlı olarak cevap verdiği elektriksel büyüklüklerindeki değişimin tekrarlanabilir olduğu görülmektedir.

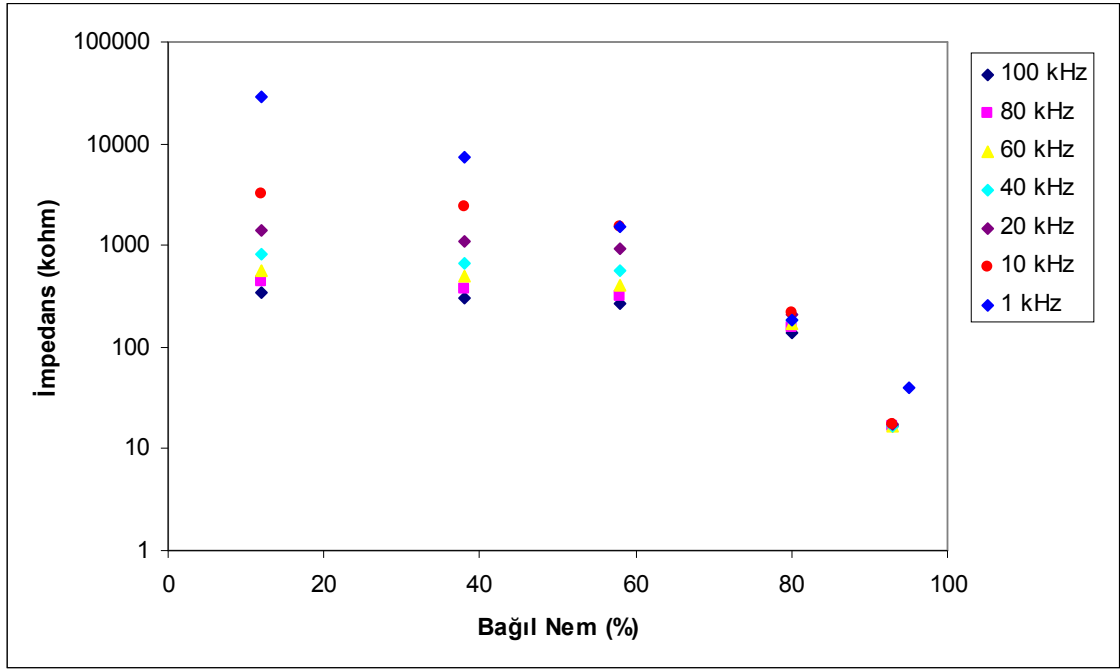
Farklı miktarlarda nano ZnO içeren S5, S6 ve S7 sensörlerinin doğrusal nem algılama aralıklarının belirlenmesi için her bir sensörün 1 kHz AC frekansı ve 0,2 V potansiyel altında bağıl nemlere karşı impedans değişimleri ölçülmüş, grafik Şekil 4.24’de verilmiştir.



Şekil 4. 24 EPDA-MPTMS-nanoZnO içerikli sensörlere ait impedans- bağıl nem grafiği (1 kHz, 0,2 V)

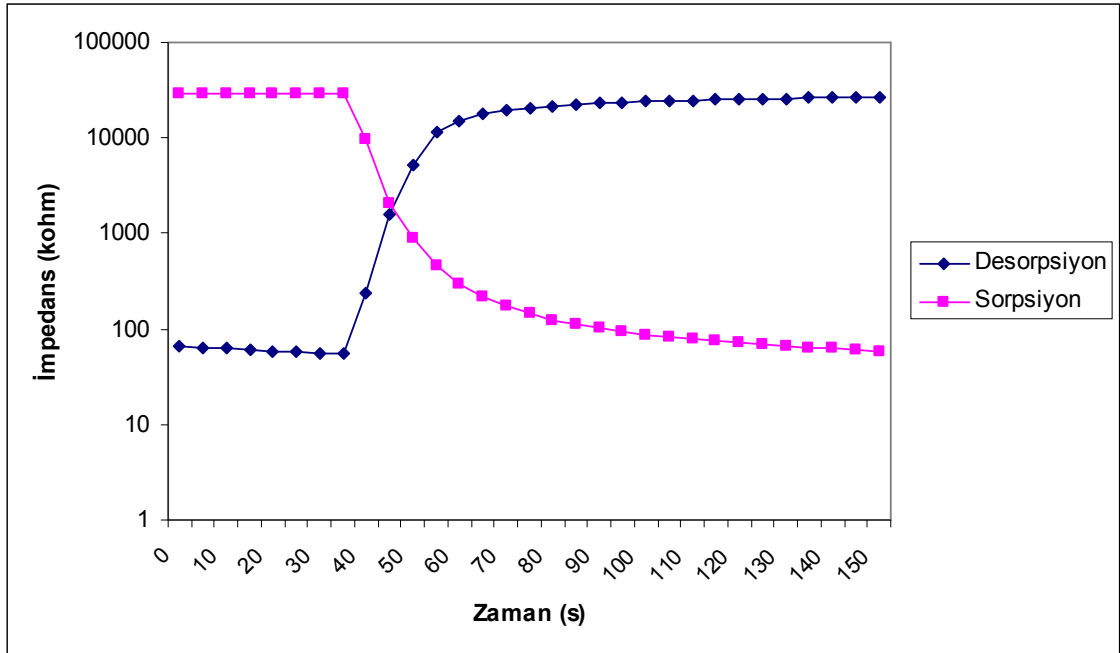
Farklı oranlarda nano ZnO içerikli sensörlerin bağıl neme karşı impedans değişimleri karşılaştırıldığında % 50 oranında ZnO içeren S7 sensörünün daha geniş bağıl nem aralığında, daha yüksek korelasyonla neme karşı cevap verdiği görülmüş, S7 sensörünün nem algılama özellikleri ayrıntılı olarak incelenmiştir.

Şekil 4.25’de bu ince filmin frekans değişimine bağlı olarak farklı bağıl nem ortamlarındaki impedans cevapları grafiğe geçirilmiştir. 1 kHz AC frekans değerinde yapılan ölçümlerde diğer frekans değerlerine göre daha yüksek korelasyonla ($R^2=0,9832$) bağıl nem cevabı elde edilmiştir.



Şekil 4. 25 S7 sensörünün farklı bağıl nem ve farklı frekanslardaki impedans değişimleri

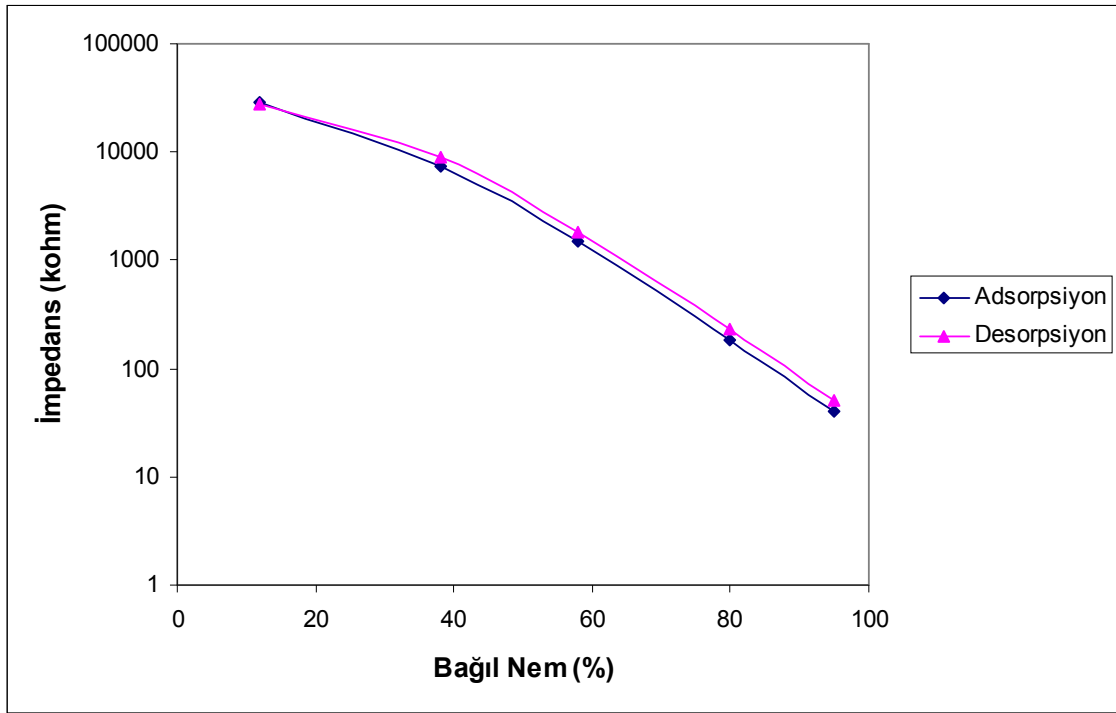
Bu sensörün 1 kHz AC frekansı altında farklı bağıl nemli ortamlardaki nem adsorpsiyonu ve desorpsiyonunun değişimi zamana karşı incelenmiş ve sensörün cevap ve geri dönüş zamanları belirlenmiştir (Şekil 4.26).



Şekil 4. 26 S7 sensörünün %10 ve % 95 bağıl neme sahip ortamlardaki nem adsorpsiyonu ve desorpsiyonu (1 kHz, 0,2 V)

Şekil 4.26'daki grafikten S7 sensörünün neme karşı cevap zamanı 90 s, geri dönüş zamanı 60 s olarak hesaplanmıştır.

S7 sensörünün nem miktarının artması ve azalması durumunda herhangi bir histeri gösterip göstermediğinin anlaşılması için yapılan çalışma Şekil 4.27'de görülmektedir. Buradan sensörün önemli bir histeri göstermediği anlaşılmaktadır.

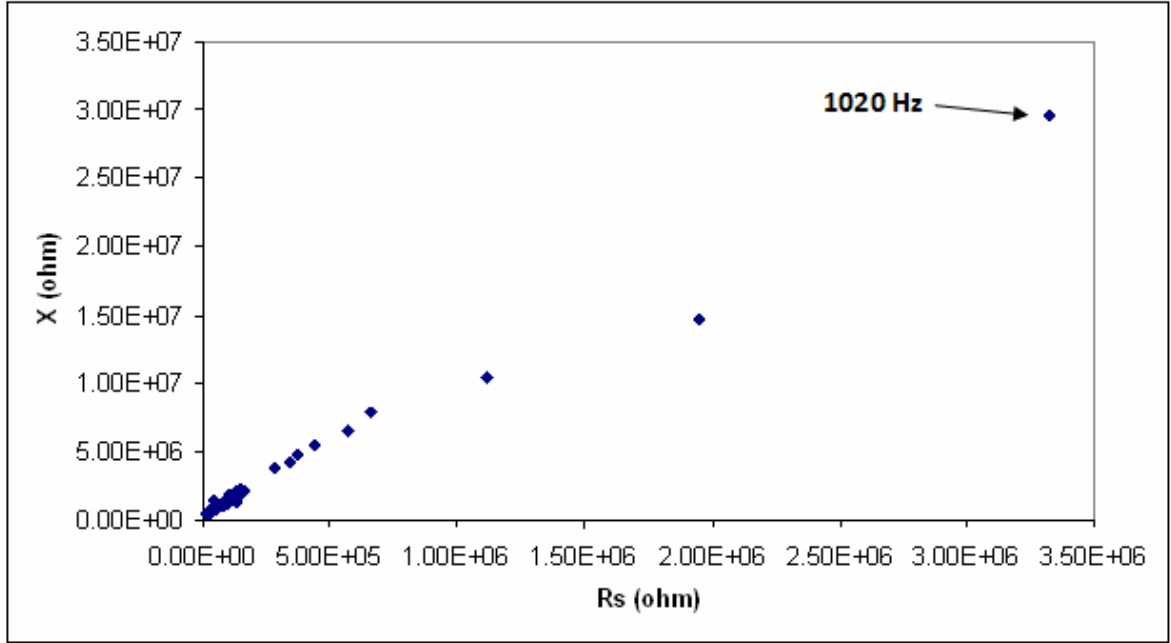


Şekil 4. 27 S7 sensörünün histeri grafiği

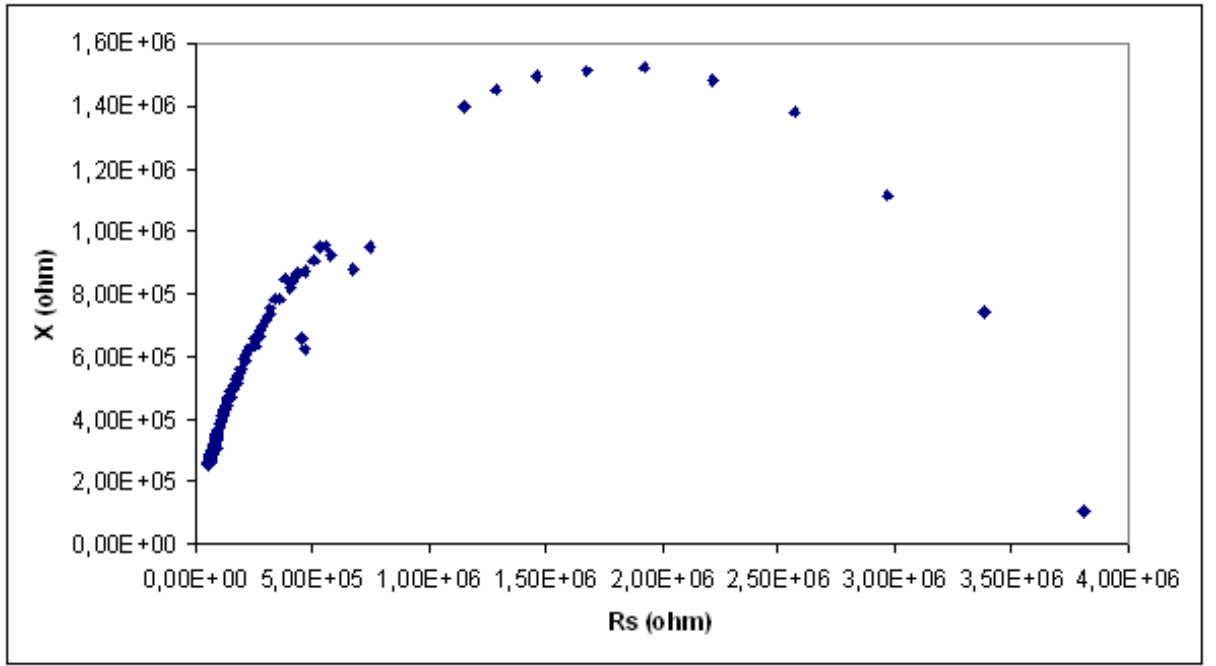
4.3.3.1.1 S7 Sensörüne Ait Kompleks İmpedans Grafikleri

Üç farklı bağıl nem ortamında elde edilen kompleks impedans grafikleri Şekil 4.28, 4.29 ve 4.30'da görülmektedir. Grafiklerden S7 sensörünün düşük ve yüksek nemli ortamlarda farklı nem algılama mekanizmalarına sahip olduğu anlaşılmaktadır. Düşük nemli ortamda sensör yüksek bir impedans değerine sahip olup düşük AC frekanslarında impedans ölçümü cihazın ölçüm aralığı dışına çıkması nedeniyle mümkün olmamaktadır. Şekil 4.28'de impedansın ölçülebildiği en düşük frekansın 1020 Hz olduğu görülmektedir. Bağıl nem arttıkça spektrumlar önce yarım dairesel şekilde, nem daha da arttıkça Warburg impedansını gösteren düz bir doğru şeklinde ortaya çıkmaktadır. EPSDA-MPTMS esaslı filmlerde olduğu gibi düşük AC frekanslarında, yüksek nemli ortamlardaki film direnci düşük nemli ortamlardaki film direncine oranla

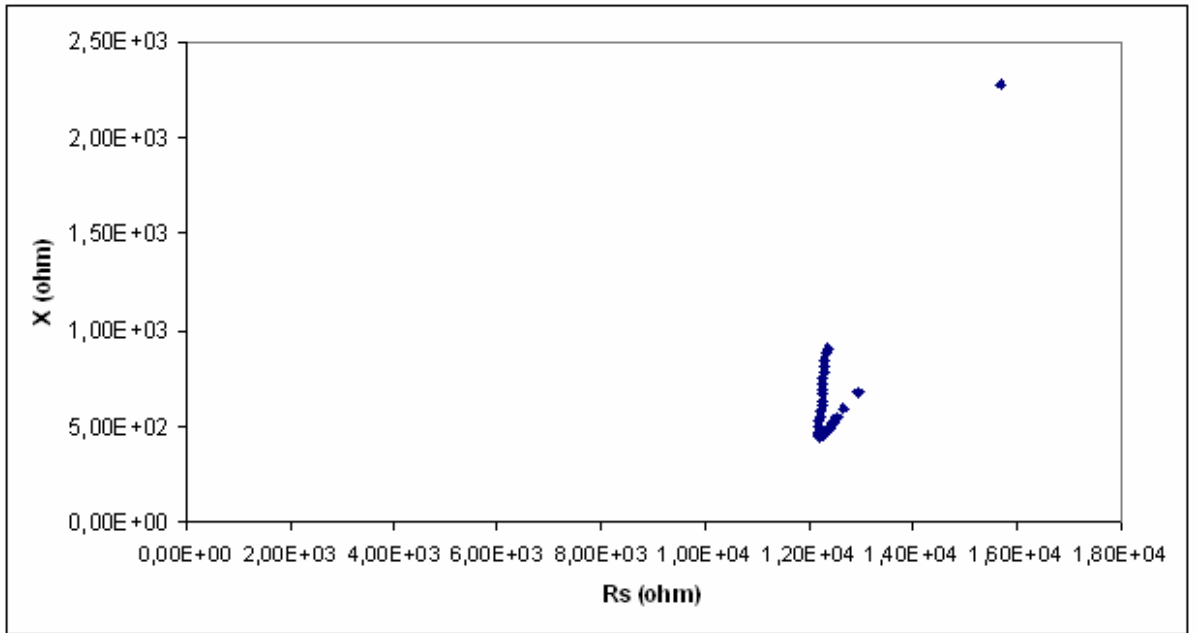
daha düşük olmaktadır. Yüksek AC frekanslarında bu fark küçülmektedir. Buna karşın farklı nem ortamlarındaki kapasitif reaktans değerlerindeki değişim hem düşük hem de yüksek AC frekanslarında belirgin olmaktadır. İmpedansı belirleyen temel elektriksel bileşen kapasitif reaktans olmaktadır. Bu durum incelenen tüm sensörler için geçerlidir.



Şekil 4. 28 S7 sensörünün % 10 bağıl nem ortamında kompleks impedans grafiği.



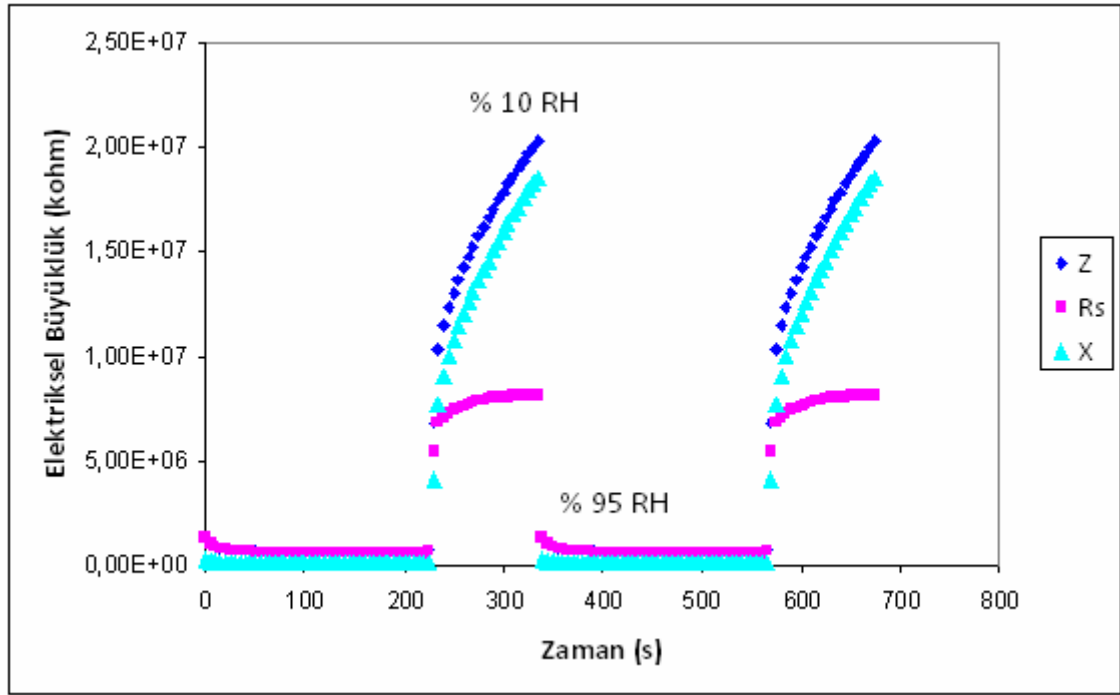
Şekil 4. 29 S7 sensörünün % 58 bağıl nem ortamında kompleks impedans grafiği.



Şekil 4. 30 S7 sensörünün % 95 bağıl nem ortamında kompleks impedans grafiği.

4.3.3.2 EPSDA-MPTMS-nanoAl₂O₃ Esaslı İnce Filmlerin Nem Algılama Özellikleri

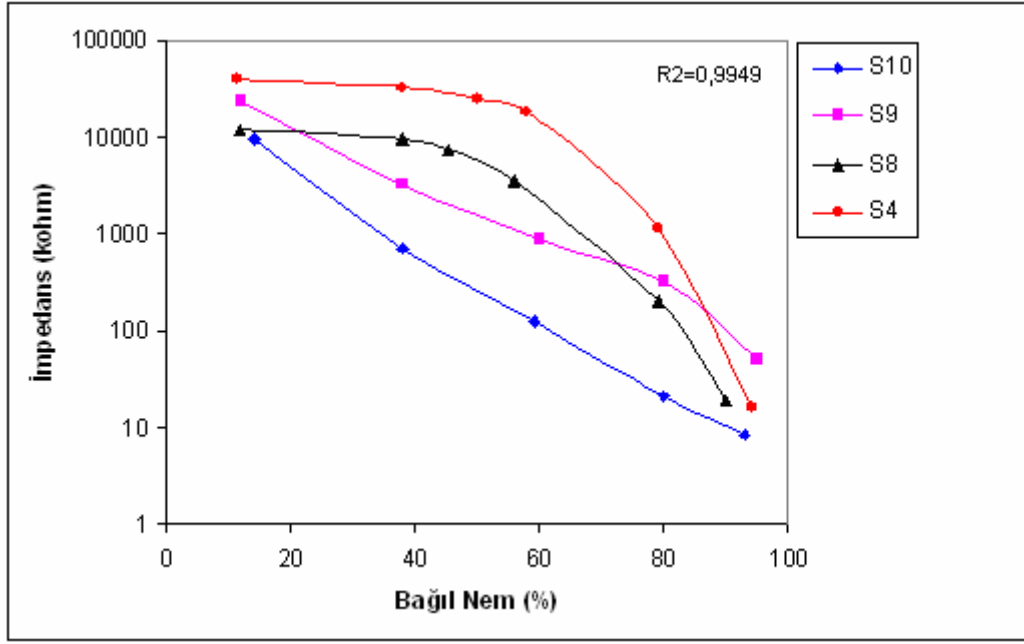
EPSDA-MPTMS bileşimine çeşitli oranlarda nano Al₂O₃ katılarak nano inorganik katkıli kompozitler oluşturuldu. Bu sensörlerden % 50 oranında Al₂O₃'ya sahip ince filmin (S10) 1 kHz deki % 10 ve % 90 bağıl nem içeren ortamlardaki Z, Rs ve X değerlerinin zamana göre değişimini Şekil 4.31 vermektedir.



Şekil 4. 31 S10 sensörünün % 10 bağıl nem (NaOH atmosferi) ve % 95 bağıl nem (doymun K₂SO₄ çözeltisi) ortamındaki Z, Rs ve X değişimleri (1 kHz, 0,2 V)

Şekil 4.31'den % 50 oranında nano Al₂O₃ içeriğine sahip nanokompozit malzemeden oluşturulan S10 sensörü için % 10 ve % 95 bağıl nem ortamları arasında elektriksel büyüklüklerinde tekrarlanabilir değişimler olduğu görülmektedir.

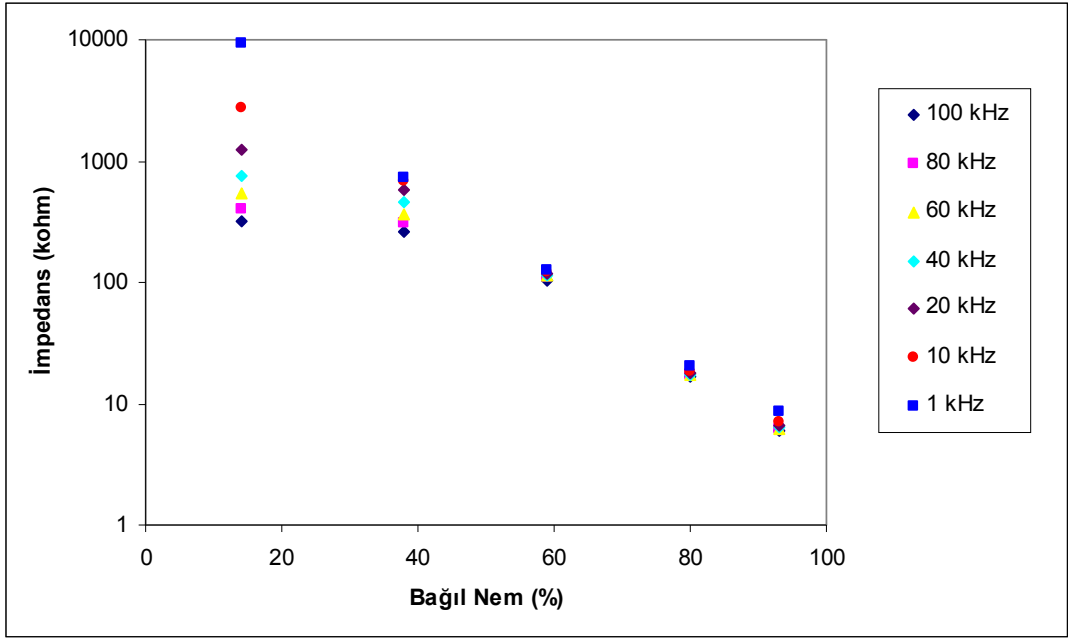
Farklı miktarlarda nano Al₂O₃ içeren S8, S9 ve S10 sensörlerinin nem algılama özelliklerinin doğrusal olarak değiştiği aralığın belirlenmesi için her bir sensörün 1 kHz AC frekansı ve 0,2 V potansiyel altında bağıl nemlere karşı impedans değerleri ölçülmüş, grafik Şekil 4.32'de verilmiştir.



Şekil 4. 32 EPSDA-MPTMS-nano Al_2O_3 içerikli sensörlere ait impedans- bağıl nem grafiği (1 kHz, 0,2 V)

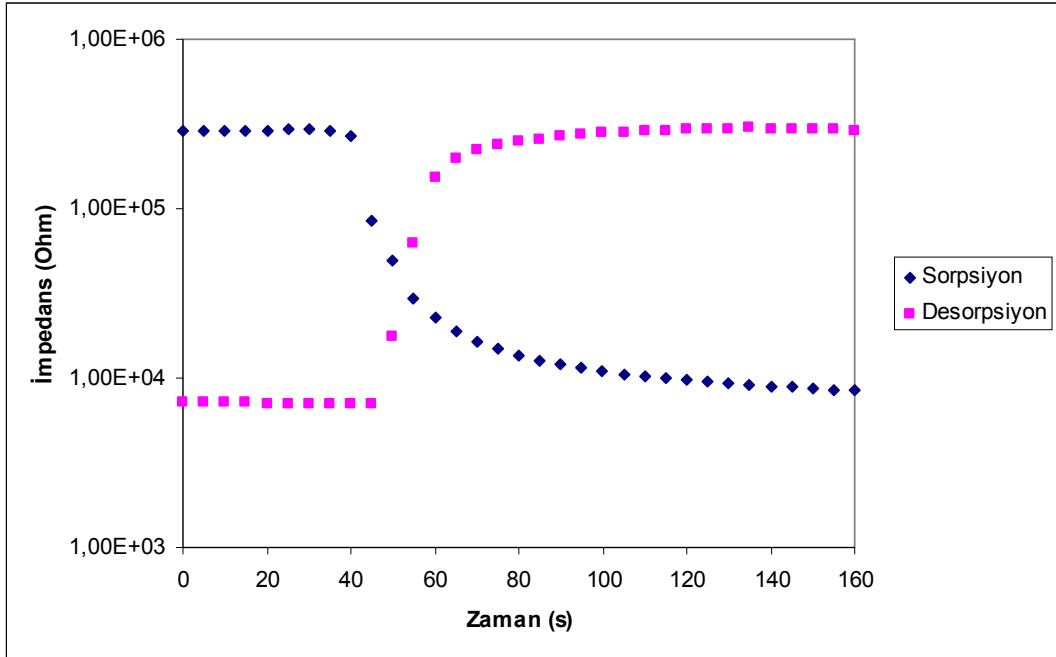
Farklı oranlarda nano Al_2O_3 içerikli sensörlerin bağıl neme karşı impedans değişimleri karşılaştırıldığında % 50 oranında Al_2O_3 içeren S10 sensörünün daha geniş bağıl nem aralığında, daha yüksek korelasyonla neme karşı doğrusal değişen bir cevap verdiği görülmüş, S10 sensörünün nem algılama özellikleri ayrıntılı olarak incelenmiştir.

Şekil 4.33'de bu ince filmin uygulanan AC frekansına bağlı olarak farklı bağıl nem ortamlarındaki impedans cevapları grafiğe geçirilmiştir. 1 kHz AC frekans değerinde yapılan ölçümlerde diğer frekans değerlerine göre daha yüksek korelasyonla ($R^2=0,9949$) bağıl nem cevabı elde edilmiştir.



Şekil 4. 33 S10 sensörünün farklı bağıl nem ve farklı frekanslardaki impedans değişimleri

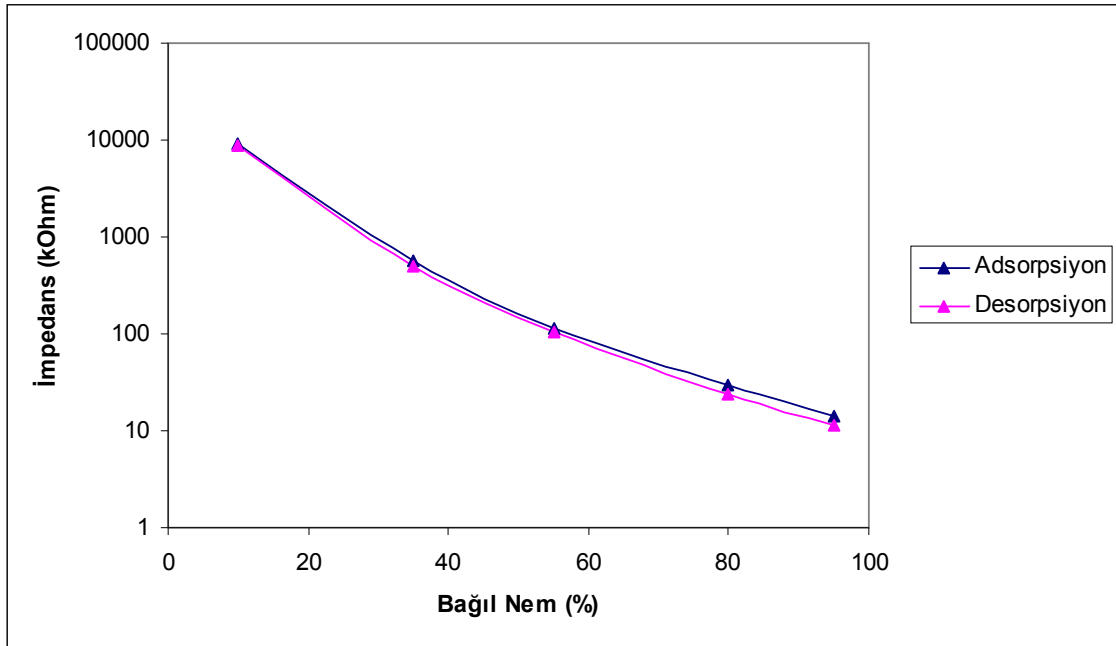
Bu sensörün 1 kHz AC frekansı altında farklı bağıl nemli ortamlardaki nem adsorpsiyonu ve desorpsiyonunu impedansın zamana karşı değişimi ölçülerek incelenmiş ve sensörün cevap ve geri dönüş zamanları belirlenmiştir (Şekil 4.34).



Şekil 4. 34 S10 sensörünün % 10 ve % 95 bağıl neme sahip ortamlardaki nem adsorpsiyonu ve desorpsiyonu (1 kHz, 0,2 V)

Şekil 4.34'deki grafikten S10 sensörünün neme karşı cevap zamanı 65 s, geri dönüş zamanı 55 s olarak belirlenmiştir.

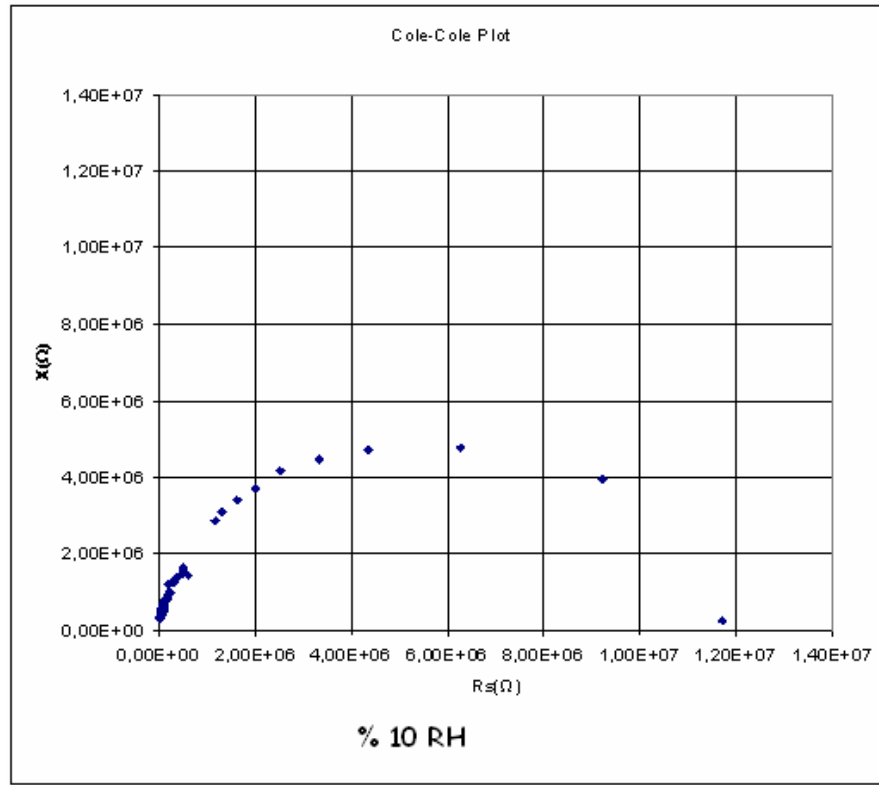
S10 sensörünün nem miktarının artması ve azalması durumunda herhangi bir histeri gösterip göstermediğinin anlaşılması için yapılan çalışmanın sonuçları Şekil 4.35'de görülmektedir. Buradan sensörün önemli bir histeri göstermediği anlaşılmaktadır.



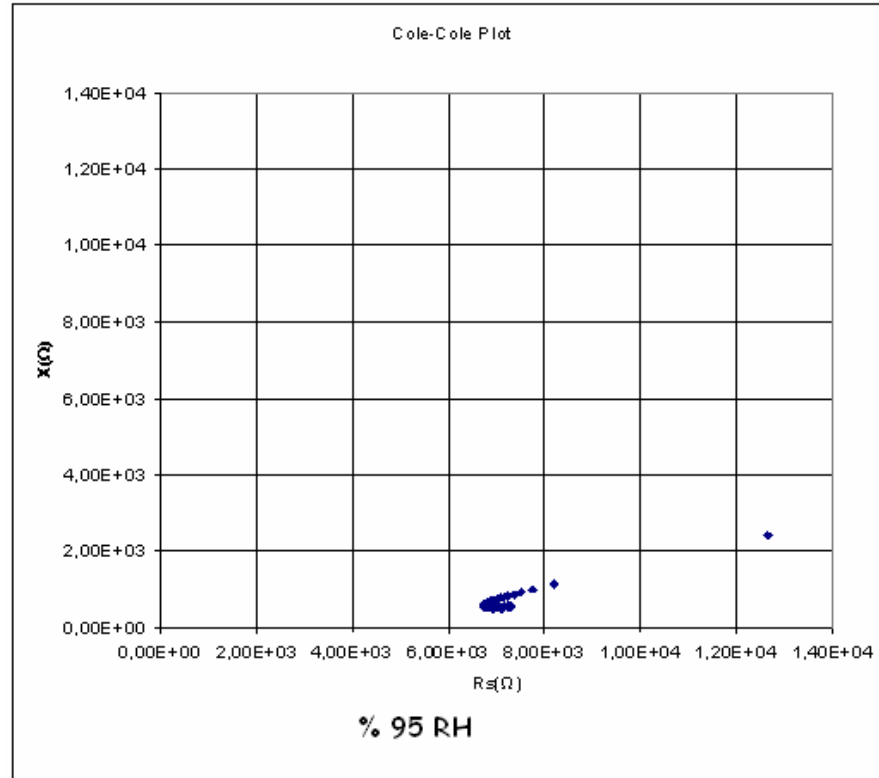
Şekil 4. 35 S10 sensörünün histeri grafiği

4.3.3.2.1 S10 Sensörüne Ait Kompleks İmpedans Grafikleri

İki farklı bağıl nem ortamında elde edilen kompleks impedans grafikleri Şekil 4. 36 ve 4. 37'de görülmektedir. Düşük frekanslarda ve yüksek nemli ortamlarda Warburg impedansı ortaya çıkmaktadır. İmpedans spektrumları daha önce verilen diğer kompozit film sensörlerin spektrumlarına benzemektedir.



Şekil 4. 36 S10 sensörünün % 10 bağıl nem ortamında kompleks impedans grafiği.

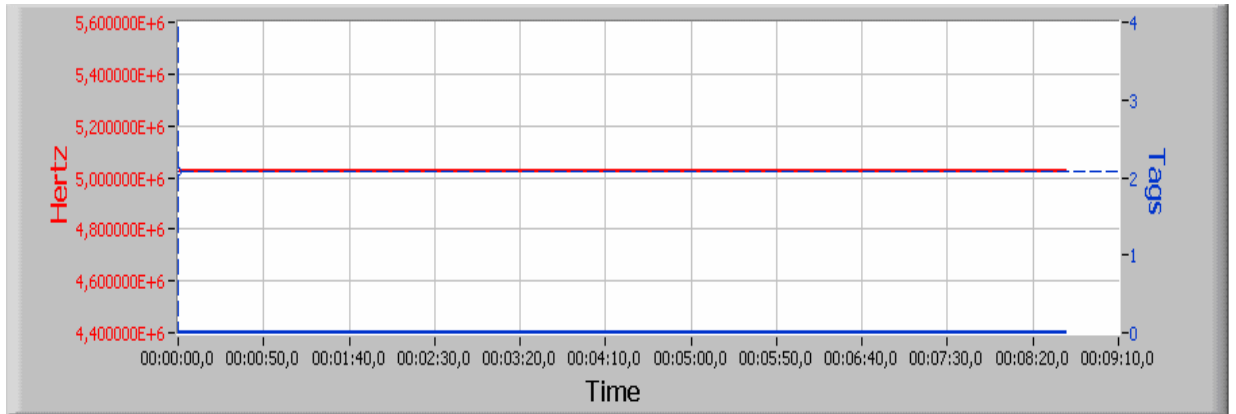


Şekil 4. 37 S10 sensörünün % 95 bağıl nem ortamında kompleks impedans grafiği.

4.4 Sensörlerin QCM'de Ölçülen Nem Algılama Özellikleri

4.4.1 EPSDA-MPTMS İçeriğine Sahip İnce Filmlerin Nem Algılama Özellikleri

Kuvars kristalinin EPSDA-MPTMS polimer filmi ile kaplanmadan önce neme karşı cevap verip vermediğinin incelenmesi amacıyla boş kuvars elektrodun farklı bağıl nemler altında rezonans frekans değerleri kaydedilmiştir. Şekil 4.38'de azot atmosferi altında (% RH:10) rezonans frekansı 5020862 Hz olan boş elektrodun doygun nemli ortamlara geçişinde frekansı 5020848 Hz'e kadar değişmektedir. % 10-75 bağıl nem aralığında frekans kayması yaklaşık 10 Hz olmaktadır. Elektrodun R direnci ise 8 Ohm değerinden sapmamaktadır.

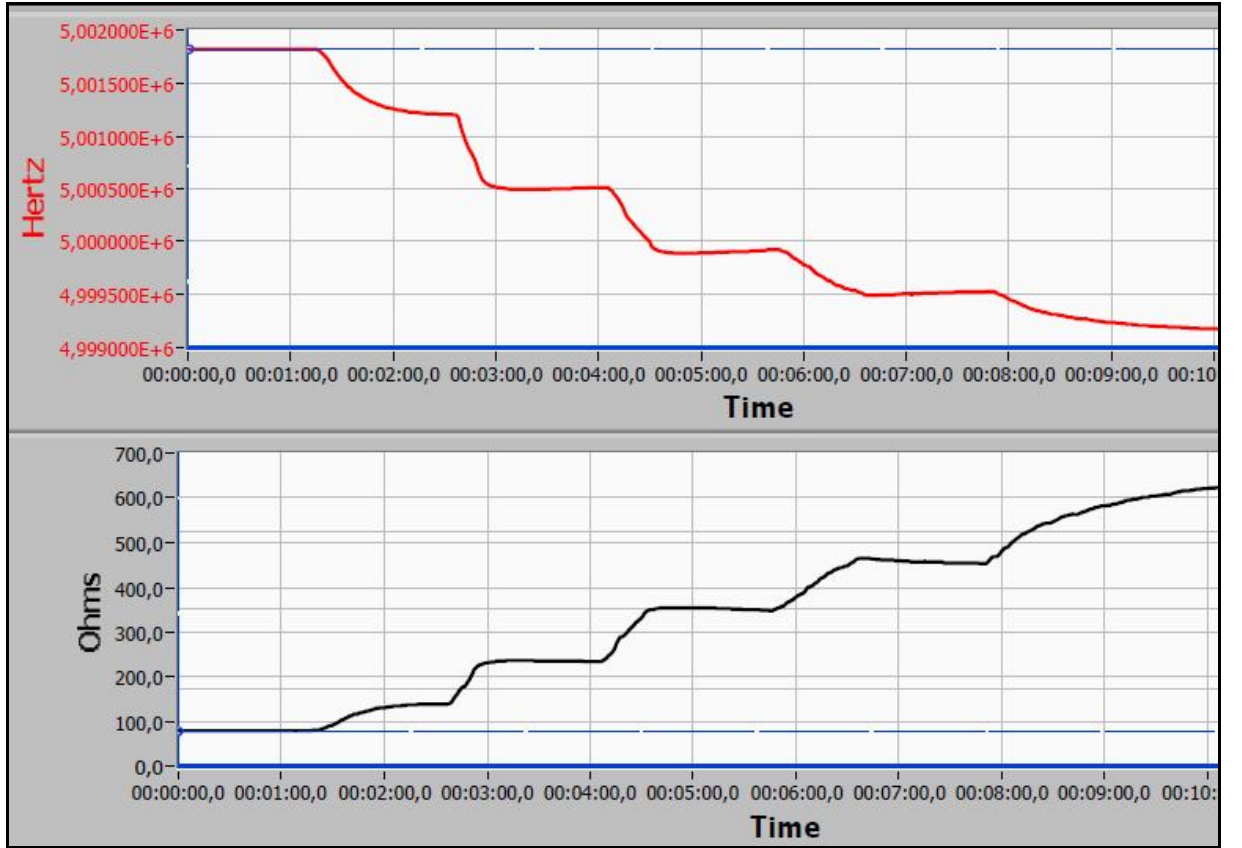


Şekil 4. 38 Polimer filmi kaplanmamış elektrodun doygun nem altında rezonans frekansındaki değişim

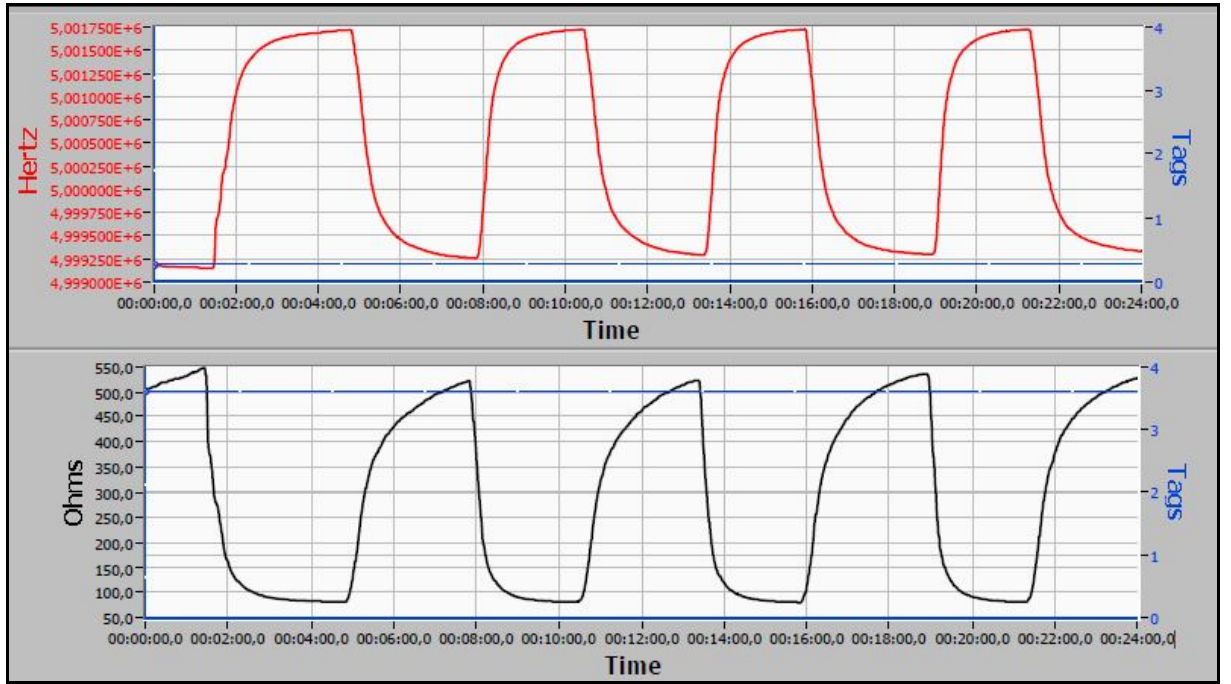
Bölüm 3.2.3.2'de açıklandığı şekilde EPSDA-MPTMS polimer filmi ile kaplanmış kuvars kristal elektrodun (QE1) azot atmosferi altında rezonans frekansı 5001840 Hz olarak ölçülmüştür. Teorik olarak hesaplanan, kaplanan film kütlesi 312,5 μg ve buna karşı gelen frekans kayma değeri 17688 Hz ($312,5 \mu\text{g} \times 56.6 \text{ Hz}/\mu\text{g}$) olarak hesaplanmıştır. Deneysel olarak ölçülen frekans kayma değeri 19022 Hz olduğundan bu frekans kaymasının Sauerbrey eşitliğiyle hesaplanan değerle uyum içinde olduğu görülmektedir.

Bağıl nem miktarına bağlı olarak rezonans frekansındaki ve direncindeki değişimi Şekil 4.39 göstermektedir. Şekilden de görülebileceği gibi sensörün, nem miktarı arttıkça rezonans frekansında azalma ve direncinde bir artış olmaktadır. Kuru ortamda rezonans frekansı değeri 5001840 iken % 90 bağıl neme sahip ortamda rezonans frekansı 4999141'e düşmektedir. Bu; sensörün neme karşı bir cevap verdiğinin

göstergesidir. Sensörün neme karşı cevabının tekrarlanabilir olduğu ise Şekil 4.40'tan görülmektedir.

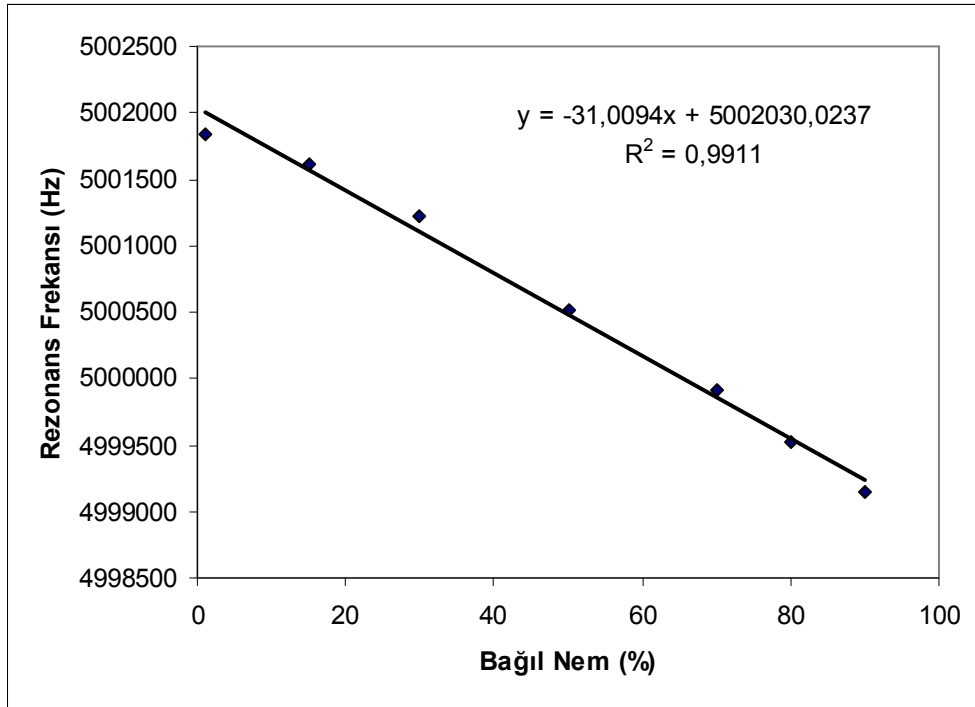


Şekil 4. 39 QE1 elektrodunun artan bağıl nem miktarına göre rezonans frekansı ve direncinde meydana gelen değişim



Şekil 4. 40 % 2-90 bağıl nem aralığında QE1 elektrodunun tekrarlanabilir cevapları

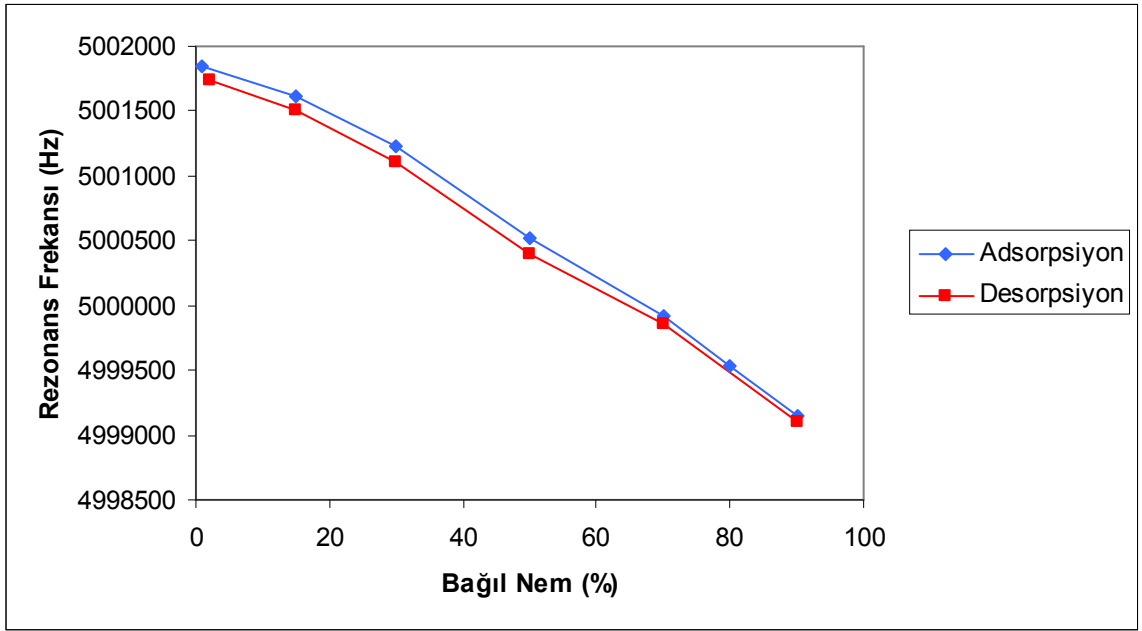
Frekans kayma değerlerinin sabit kaldığı doygunluk cevap değerleri ile bağıl nem miktarı arasındaki ilişki Şekil 4.41’de verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi % 1-90 bağıl nem aralığında QE1 sensörünün rezonans frekansı değerleri ile bağıl nem arasında yüksek doğrusal bir ilişki ($R^2=0,9911$) vardır.



Şekil 4. 41 QE1 elektrodunun %1-90 bağıl nem aralığında doygunluk rezonans frekansı ile bağıl nem miktarı arasındaki ilişkisi

Sensörün cevap zamanını belirleme çalışmalarında kuru nemli ortamdan yüksek nemli ortamlara geçişte ince filmin nem adsorpsiyonu sağlanmış, belirli bağıl nemde en az rezonans frekansı değerine ulaşma süresi incelenmiştir. % 1-90 bağıl nem aralığında sensörün en fazla nemi adsorpladığı zamana kadar geçen süre; cevap zamanı 70 s olarak belirlenmiştir. Nemin ortamdan uzaklaştırılarak ince filmde nem desorpsiyonunun sağlandığı çalışmada ise, sensörün geri dönüş süresi 44 s olarak bulunmuştur.

QE1 sensörünün nem adsorpsiyonu ve desorpsiyonu arasında herhangi bir farkın olup olmadığını incelemek amacıyla sensörün önce kuru ortamdan nemli ortama, sonra nemli ortamdan kuru ortama geçişte neme karşı cevapları kaydedilmiştir. Şekil 4.42’de sensörün adsorpsiyon-desorpsiyon farkı; histeri davranışı görülmektedir. Şekilden QE1 sensörünün önemli bir histeriye sahip olmadığı anlaşılmaktadır.



Şekil 4. 42 QE1 sensörünün histeri grafiği

EPSDA-MPTMS içeriğine sahip ince filmlerden, % 1 ve % 10 EPSDA çözeltileri kullanılarak QE1 gibi hazırlanan QE2 ve QE3 sensörlerinin nem algılama özellikleri incelenmiştir. % 10 luk EPSDA çözeltisi ile hazırlanan QE3 sensörünün rezonans frekans değerleri ölçülemezken % 1 lik EPSDA çözeltisi ile hazırlanan QE1 sensörünün rezonans frekans değerleri ile bağıl nem değerleri arasında doğrusal bir cevap elde edilememiştir.

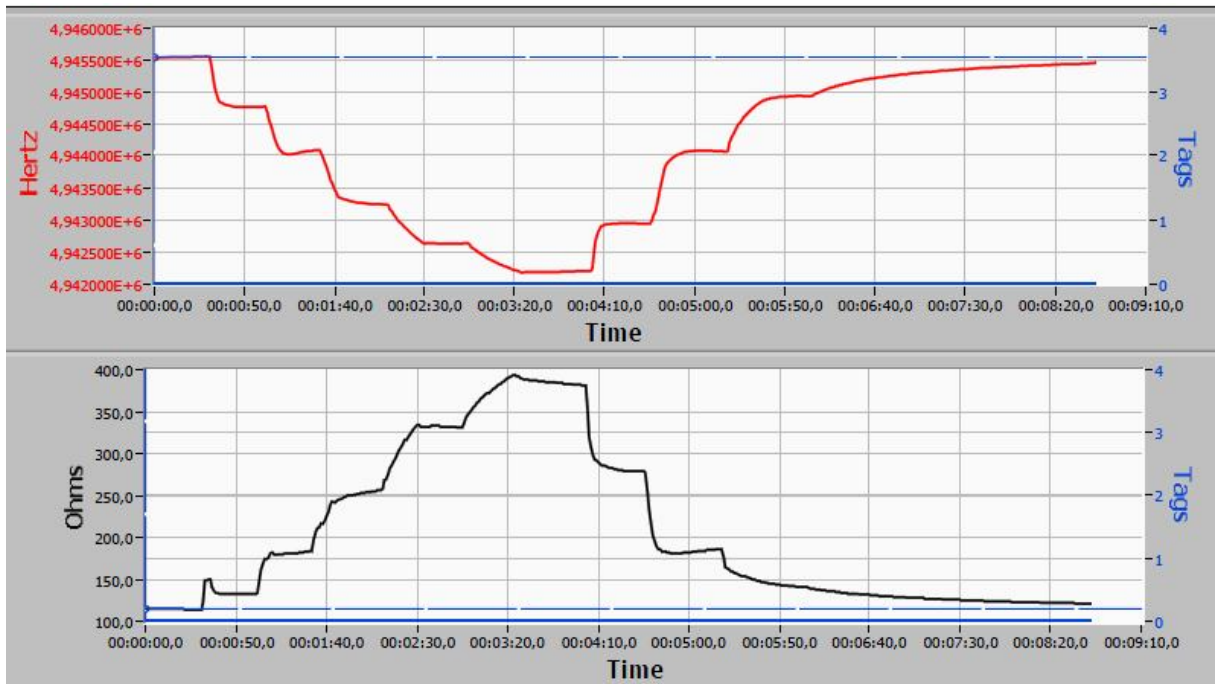
4.4.2 EPSDA-MPTMS-nanoAl₂O₃ Esaslı İnce Filmlerin Nem Algılama Özellikleri

Kütle duyarlı nem sensörü hazırlama çalışmalarına polimer malzemeye nano inorganik madde katılarak devam edilmek istenmiştir. Bu amaçla nanoAl₂O₃ açıklandığı üzere, EPSDA-MPTMS bileşimine katılmış, ince filmin nem algılama özellikleri incelenmiştir. İlk olarak ağırlıkça % 40 nanoAl₂O₃ içeren EPSDA-MPTMS-nanoAl₂O₃ bileşimli QE4 sensörünün kuvars elektrodu film kaplanmadan önce farklı bağıl nemlerde sahip olduğu rezonans frekans değerleri açısından incelenmiştir. Boş elektrodun rezonans frekansı değerleri % 9,5-99 bağıl nem aralığında 4980142 ile 4980138 arasında değişmiştir.

EPSDA-MPTMS-nanoAl₂O₃ polimer filmi ile kaplanmış kuvars kristal elektrodun (QE4) bağıl nem miktarına bağlı olarak rezonans frekansındaki ve direncindeki değişimi Şekil

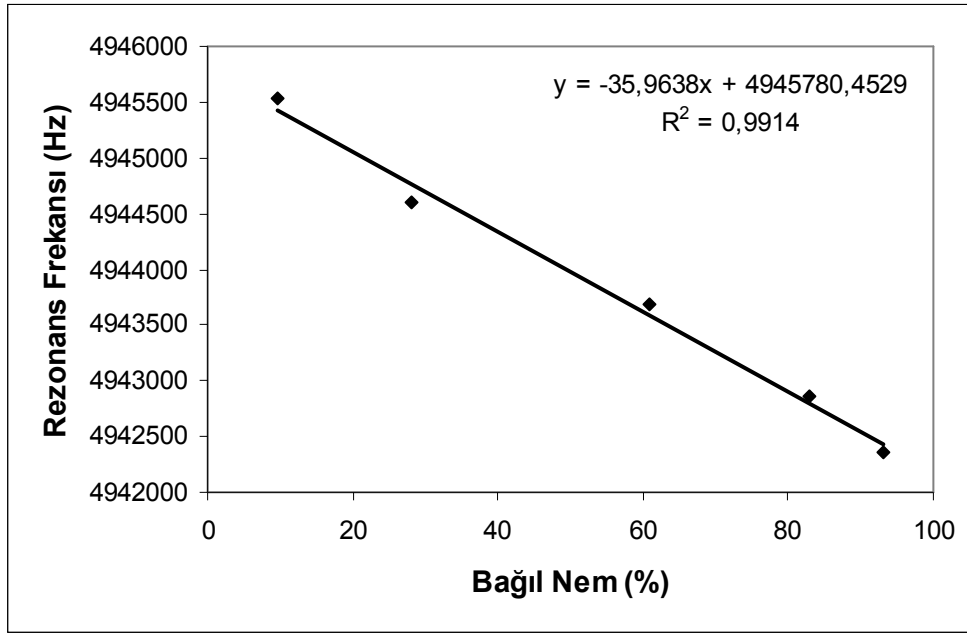
4.43 göstermektedir. Kuru ortamda rezonans frekansı değeri 4945525 iken % 93 bağıl neme sahip ortamda rezonans frekansı 4942364'e düşmektedir. Teorik olarak hesaplanan, kaplanan film kütlesi 512,5 μg ve buna karşı gelen frekans kayma değeri 29007,5 Hz olarak hesaplanmıştır. Deneysel olarak ölçülen frekans kayma değeri 34617 Hz olduğundan bu frekans kaymasının Sauerbrey eşitliğiyle hesaplanan değerle uyum içinde olduğu görülmektedir.

Sensörün neme karşı cevabının olduğu ve bu cevabın tekrarlanabilir olduğu da Şekil 4.43'ten görülmektedir.



Şekil 4. 43 QE4 sensörünün %9,7-93 bağıl nem aralığında rezonans frekansı ve direncinin değişimi

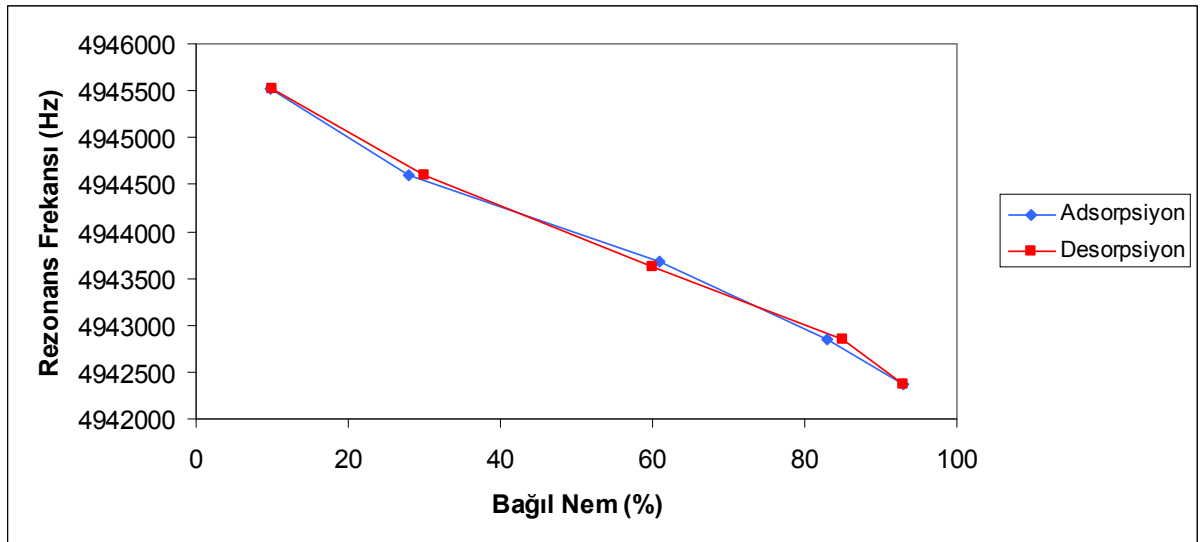
Frekans kayma değerlerinin sabit kaldığı doygunluk cevap değerleri ile bağıl nem miktarı arasındaki ilişki Şekil 4.44'te verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi % 9,7-93 bağıl nem aralığında QE4 sensörünün rezonans frekansı değerleri ile bağıl nem arasında yüksek doğrusal bir ilişki ($R^2=0,9914$) vardır.



Şekil 4. 44 QE4 elektrodunun %9,7-93 bağıl nem aralığında doygunluk rezonans frekansı ile bağıl nem miktarı arasındaki ilişkisi

QE4 sensörünün % 9,7-93 bağıl nem aralığında neme karşı cevap süresi 65 s iken, geri dönüş zamanı 45 s olarak belirlenmiştir.

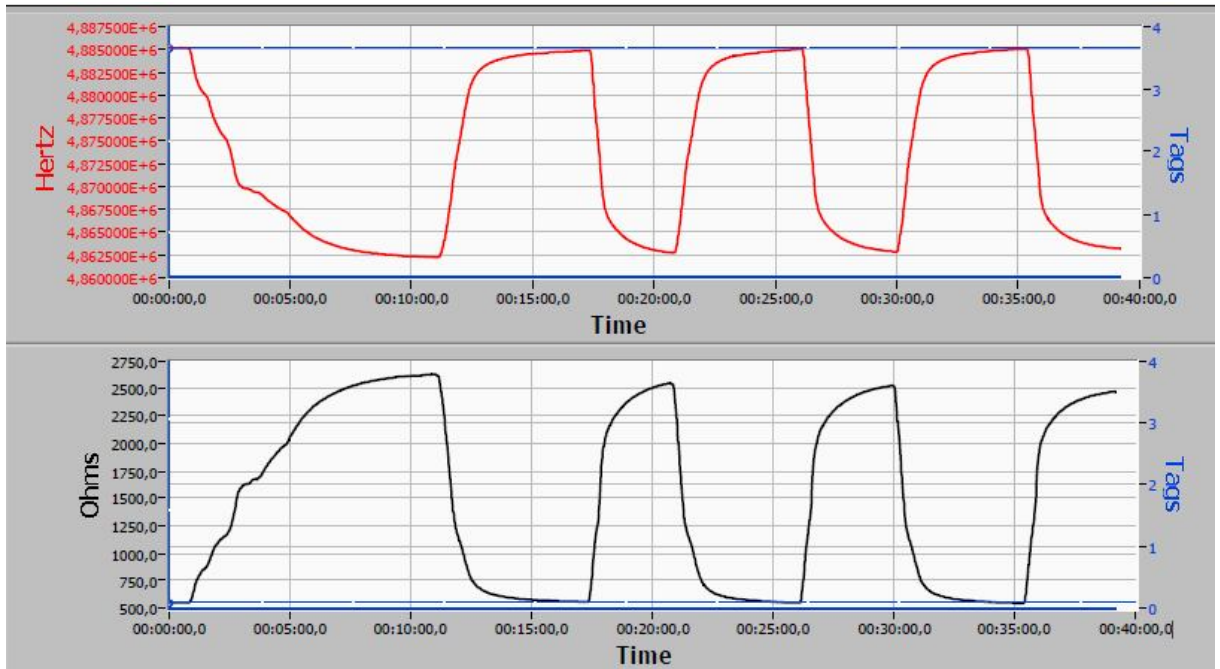
Şekil 4.45'de QE4 sensörünün histeri davranışı görülmektedir. Şekilden QE4 sensörünün önemli bir histeriye sahip olmadığı anlaşılmaktadır.



Şekil 4. 45 QE4 sensörünün histeri grafiği

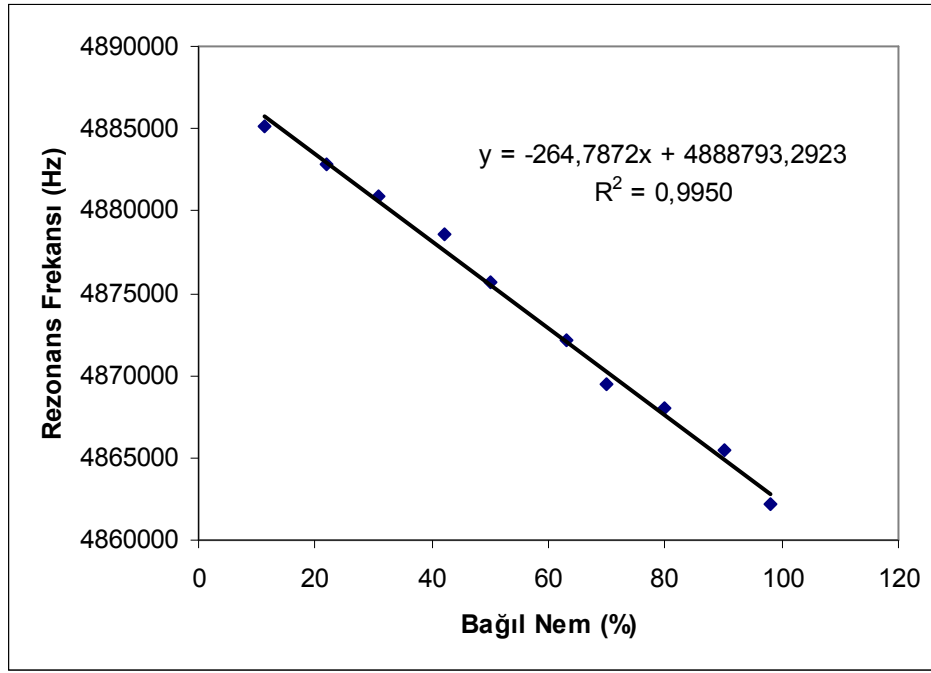
QE4 sensörüne göre daha yüksek oranda nano Al_2O_3 (%62 m/m) içeren, EPSDA-MPTMS-nano Al_2O_3 polimer filmi ile kaplanmış kuvars kristal elektrodun (QE5) bağlı nem miktarına bağlı olarak değişen rezonans frekansı ve direnci saptanmıştır. Kuru ortamda rezonans frekansı değeri 4885195 iken % 98 bağıl neme sahip ortamda rezonans frekansı 4862231'e düşmektedir. Teorik olarak hesaplanan, kaplanan film kütlesi 822,5 μg ve buna karşı gelen frekans kayma değeri 46554 Hz olarak hesaplanmıştır. Deneysel olarak ölçülen frekans kayma değeri 52904 Hz olduğundan bu frekans kaymasının Sauerbrey eşitliğiyle hesaplanan değerle uyum içinde olduğu görülmektedir.

Sensörün neme karşı cevabının tekrarlanabilir olduğu Şekil 4.46'da görülmektedir.



Şekil 4. 46 % 11,3-98 nem aralığında QE5 elektrodunun tekrarlanabilir cevapları

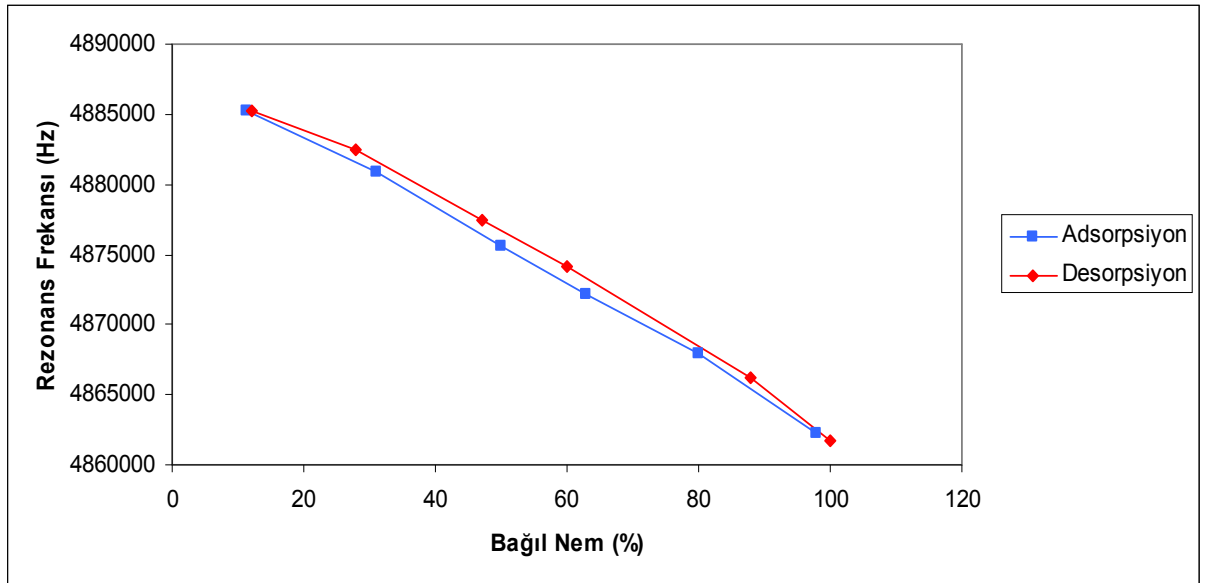
Frekans kayma değerlerinin sabit kaldığı doygunluk cevap değerleri ile bağıl nem miktarı arasındaki ilişki Şekil 4.47'de verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi % 11,3-98 bağıl nem aralığında QE5 sensörünün rezonans frekansı değerleri ile bağıl nem arasında yüksek doğrusal bir ilişki ($R^2=0,9950$) vardır.



Şekil 4. 47 QE5 elektrodunun % 11,3-98 bağıl nem aralığında doygunluk rezonans frekansı ile bağıl nem miktarı arasındaki ilişkisi

QE5 sensörünün % 10-100 bağıl nem aralığında neme karşı cevap süresi 109 s iken, geri dönüş zamanı 70 s olarak belirlenmiştir.

Şekil 4.48’de QE5 sensörünün histeri davranışı görülmektedir. Şekilden QE5 sensörünün önemli bir histeriye sahip olmadığı anlaşılmaktadır.



Şekil 4. 48 QE5 sensörünün histeri grafiği

4.5 Çözücü Buharlarının Sensör Cevaplarına Etkisi

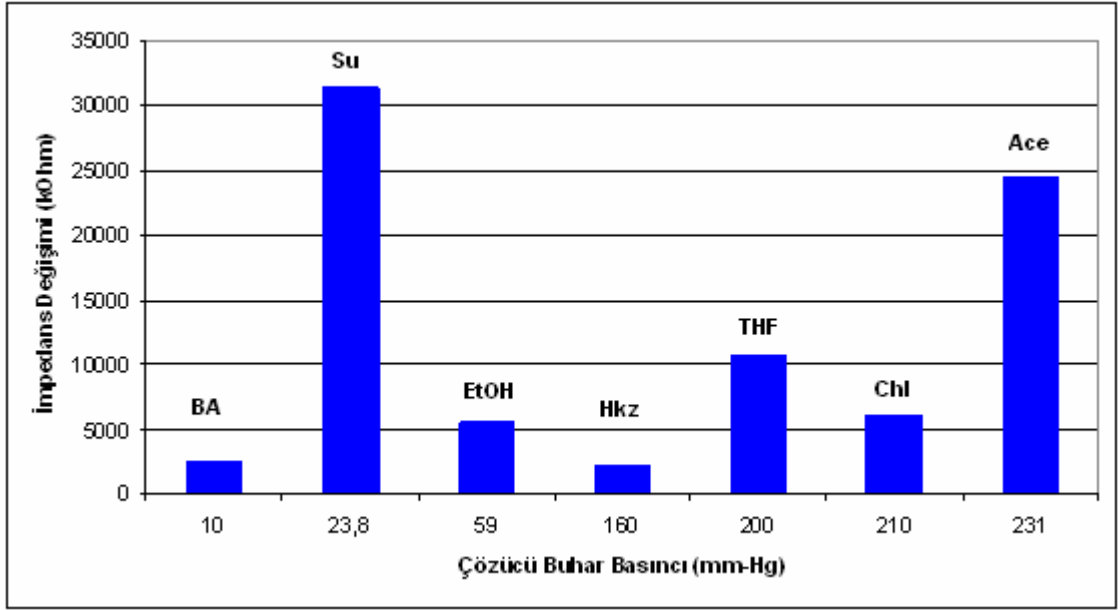
4.5.1 İletkenlik Sensörlerinin Çözücü Buharlarına Karşı Cevapları

EPSDA-MPTMS içerikli ince film ile kaplanmış S4 sensörünün nem ile birlikte bazı uçucu çözücü buharlarına karşı cevap verip vermediğinin incelenmesi amacı ile doymuş nem ve çözücü buharları altında LCR Metrede impedans değerleri kaydedilmiştir. İncelenen çözücü buharları aseton (Ace), kloroform (Chl), etanol (EtOH), tetra hidro furan (THF), n-butil asetat (BA) ve n-hekzandır (Hkz). Sensörün neme ve diğer çözücülere verdiği cevaplar, suyun ve bu çözücülerin 25°C’de buhar basınçları ve polaritelerini karşılaştırmak açısından değerlendirilmiştir. Çözücülerin buhar basıncı değerleri Çizelge 4.2’de verilmiştir.

Çizelge 4. 2 Bazı çözücülerin buhar basıncı değerleri

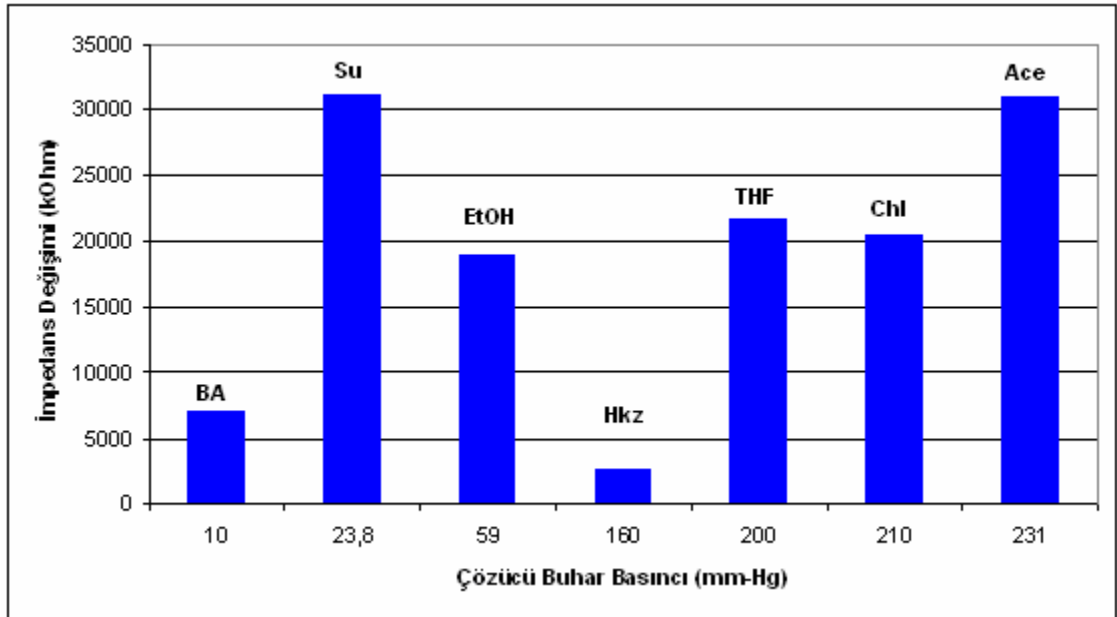
Çözücü Cinsi	Buhar Basıncı (mm-Hg)
Aseton	231
Kloroform	210
THF	200
n-hekzan	160
Etanol	59
Su	23,8
n-butilasetat	10

Şekil 4.49’da S4 sensörünün doymuş nemli ortam ve çözücü ortamlarındaki cevapları çözücülerin buhar basınçlarına karşı grafiğe geçirilmiştir. Grafikten S4 sensörünün düşük buhar basıncına sahip olmasına rağmen suya karşı cevabının diğer çözücülerden daha yüksek olduğu görülmektedir. Ayrıca polariteleri açısından değerlendirildiğinde, etil alkol asetona oranla daha polar olmasına rağmen asetona kıyasla daha küçük bir cevap vermiştir. Apolar özellikte olan hekzan nispeten yüksek bir buhar konsantrasyonuna sahip olmasına rağmen beklendiği gibi en az cevap veren çözücü olmuştur. Buna göre çözücülerin polar/apolar karakteri ile birlikte doymuş buhar konsantrasyonları da sensör cevapları üzerinde etkili olmaktadır.



Şekil 4. 49 S4 sensörünün çözücülere karşı cevapları

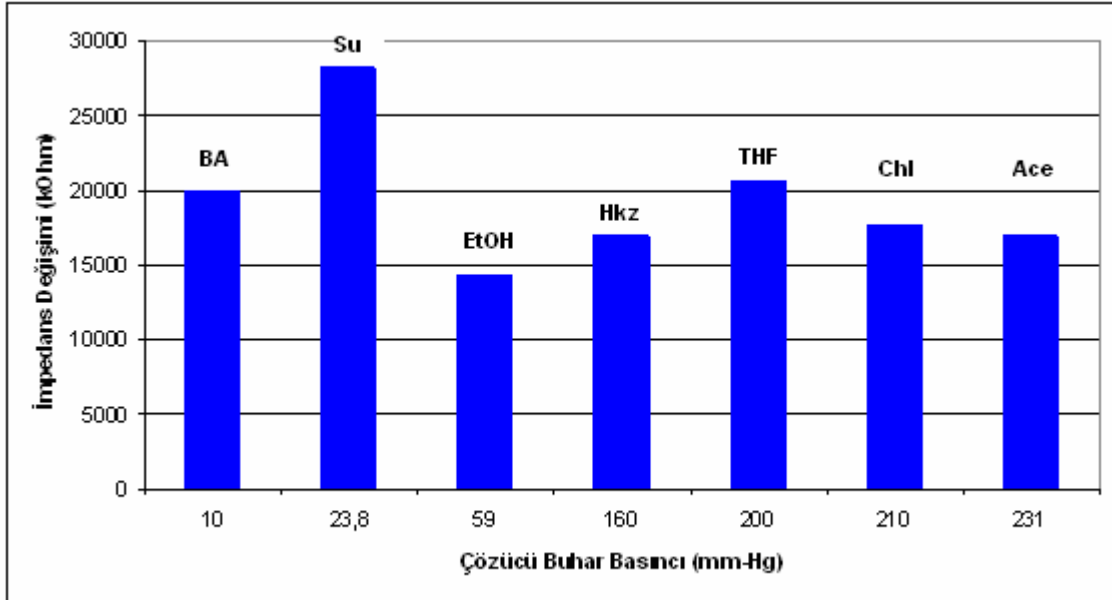
EPSDA-MPTMS-nanoZnO içerikli nanokompozit ince filmin (S7) doymun nemli ortam ve çözücü ortamlarındaki verdiği cevaplar Şekil 4.50’de görülmektedir.



Şekil 4. 50 S7 sensörünün çözücülere karşı cevapları

Grafikten daha düşük buhar konsantrasyonuna sahip olmasına rağmen en büyük cevabın suya karşı elde edildiği ancak polar özellikteki diğer çözücülere karşı da sensörün önemli derecede cevap verdiği anlaşılmaktadır. ZnO katkısının organik çözücü buharlarına karşı duyarlılığı arttırdığı anlaşılmaktadır. Ayrıca literatürdeki bazı çalışmalardan da ZnO nanopartikülünün aseton, etanol gibi çözücülere cevap verdiği bilinmektedir [177], [178]. Burada belirtmek gerekir ki, çözücülere karşı cevapların ölçümünde, bağıl nem tayininde en geniş doğrusal dinamik alanın elde edildiği 1 kHz'lik AC frekansı altında çalışılmıştır. Bunun gibi düşük AC frekanslarında polarlanabilen çözücülerin sorbsiyonu artmakta ve daha yüksek cevaplar elde edilebilmektedir. Bu nedenle hekzan dışındaki belli polariteye sahip çözücülere karşı da yüksek cevaplar gözlenmiştir. Neme karşı seçiciliğin daha yüksek olması ölçümlerin daha büyük AC frekanslarında yapılmasıyla sağlanabilir. Bunu ve geniş bir doğrusal dinamik alan sağlayacak yeni ve uygun film bileşimlerinin belirlenebileceği düşünülmektedir.

EPSDA-MPTMS-nanoAl₂O₃ içerikli nanokompozit ince filmin (S10) doymun nemli ortam ve çözücü ortamlarındaki verdiği cevaplar ise Şekil 4.51'de görülmektedir.

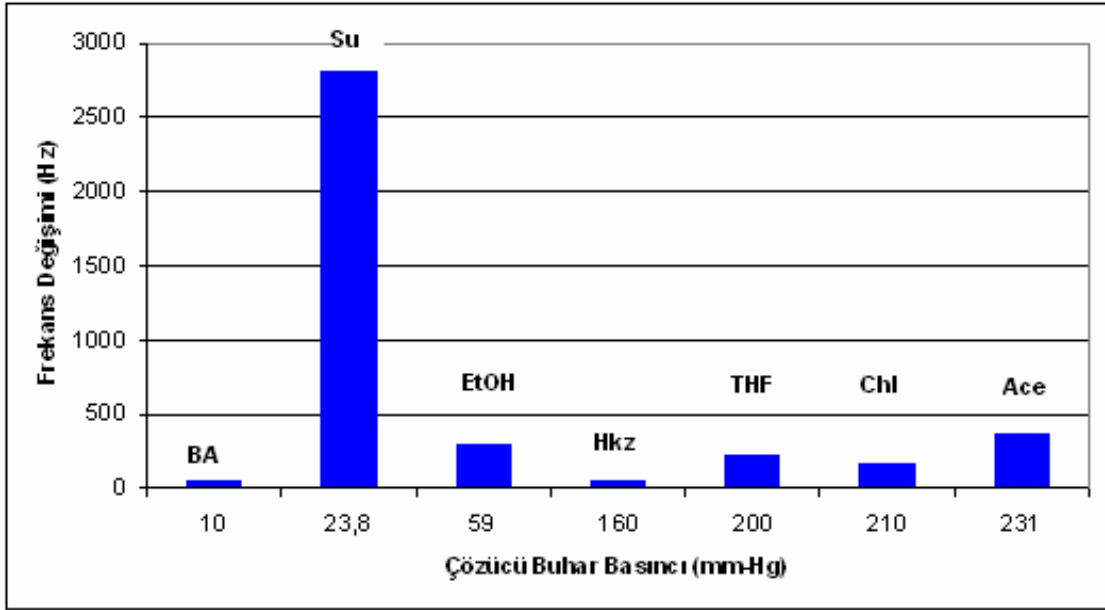


Şekil 4. 51 S10 sensörünün çözücülere karşı cevapları

Grafikten en yüksek cevabın suya karşı elde edildiği görülmektedir. Bunun yanında apolar özellikteki hekzan da dahil olmak üzere çalışılan diğer çözücü buharlarına da sensörün benzer cevaplar verdiği anlaşılmaktadır. Al_2O_3 katkısının da ZnO katkısında olduğu gibi organik çözücü buharlarına karşı duyarlılığı arttırdığı görülmektedir. Al_2O_3 katkısının özellikle düşük buhar konsantrasyonuna sahip butil asetat ve apolar özellikte hekzana karşı da büyük derecede cevap vermesinin, bu kompozit filmin daha büyük yüzey alanı ve daha yüksek gözenekliliğe sahip olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bölüm 4.2.1’de verilen SEM görüntülerinden Al_2O_3 katkılı S10 sensöründe Al_2O_3 ’in homojen bir şekilde dağıldığı, buna karşın ZnO katkılı S7 sensöründe ZnO’nin homojen bir şekilde dağılmadığı görülmektedir. Nano partiküllerin tüm film boyunca homojen bir şekilde dağılmasının yüzey alanını arttırması beklenen bir sonuçtur. AC frekansının çözücü buharlarına karşı cevap üzerindeki etkisi konusunda ZnO esaslı kompozit film sensör için belirtilen benzer sonuçlar beklenmektedir.

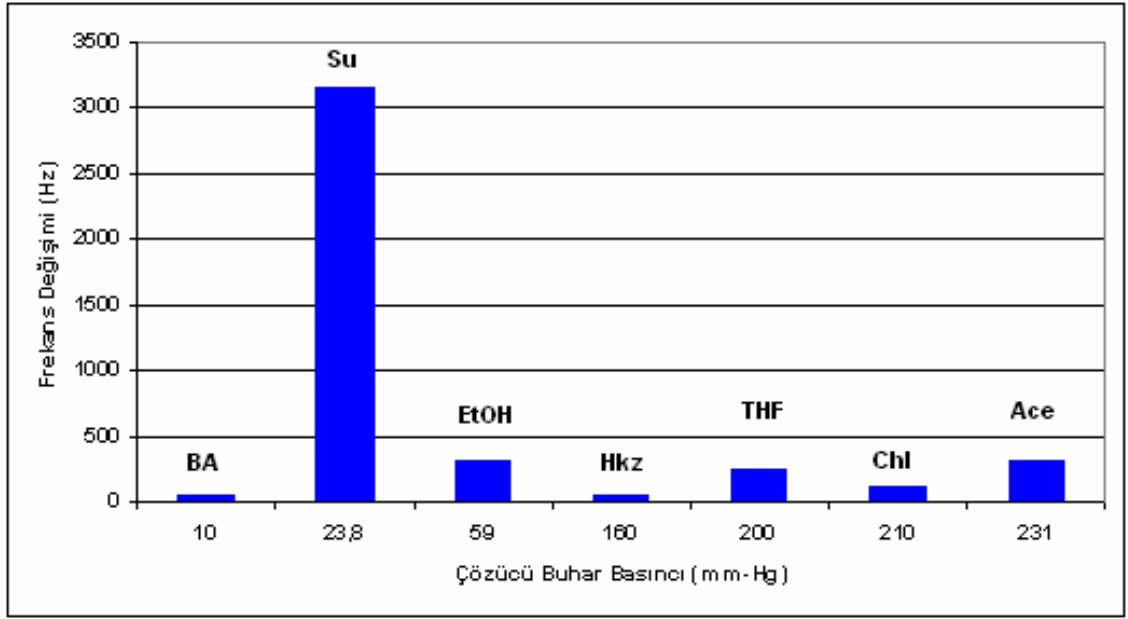
4.5.2 Kütle Duyarlı Sensörün Çözücü Buharlarına Karşı Cevapları

EPSDA-MPTMS içerikli ince film ile kaplanmış kütle duyarlı QE1 sensörünün nem ile birlikte bazı uçucu çözücü buharlarına karşı cevap verip vermediğinin incelenmesi amacı ile doymuş nem ve çözücü buharları altında QCM’de rezonans frekansı değerleri kaydedilmiştir. Neme ve diğer çözücülere karşı QE1 sensörünün verdiği cevaplar Şekil 4.52’de görülmektedir.



Şekil 4. 52 QE1 sensörünün çözücülere karşı cevapları

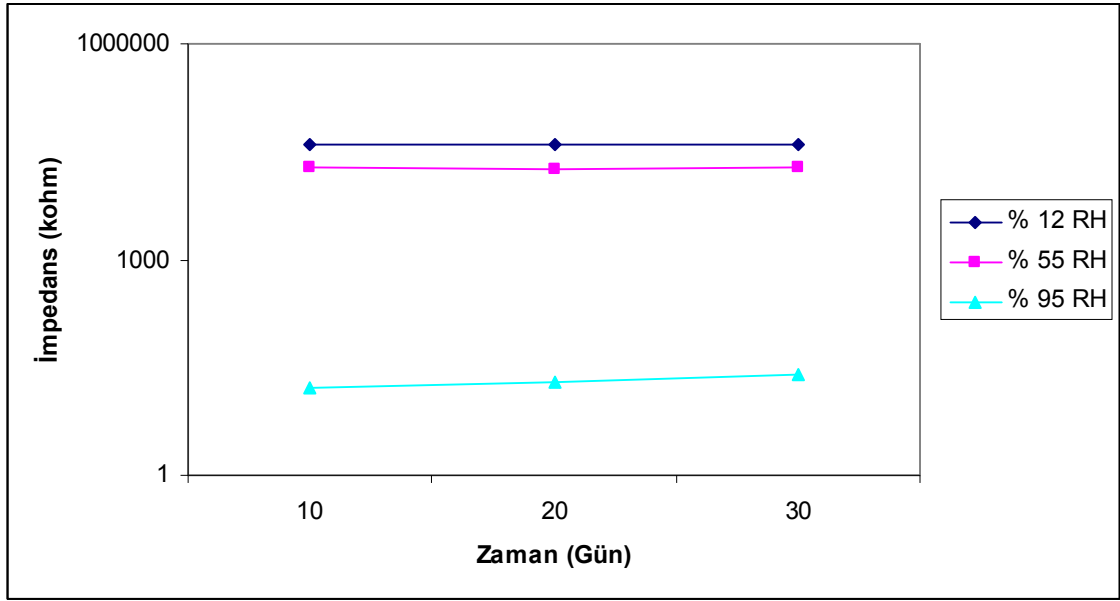
% 40 oranında nano Al_2O_3 içeren EPSDA-MPTMS-nano Al_2O_3 nanokompozitinin (QE4) doymun nemli ortam ve çözücü ortamlarında verdiği rezonans frekansındaki değişimler çözücülerin buhar basınçları dikkate alınarak Şekil 4.53'te gösterilmektedir. Şekil 4.52 ve 4.53'te görüldüğü gibi QCM ölçüm yönteminde suyun diğer çözücülere oranla yüksek bir seçicilikle cevap verdiği görülmektedir. Sensörlerin cevaplarının doymun buhar basınçlarına önemli derecede bağlı olmayıp çözücülerin doğrudan polarlıklarıyla ilgili olduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 4. 53 QE4 sensörünün çözücülere karşı cevapları

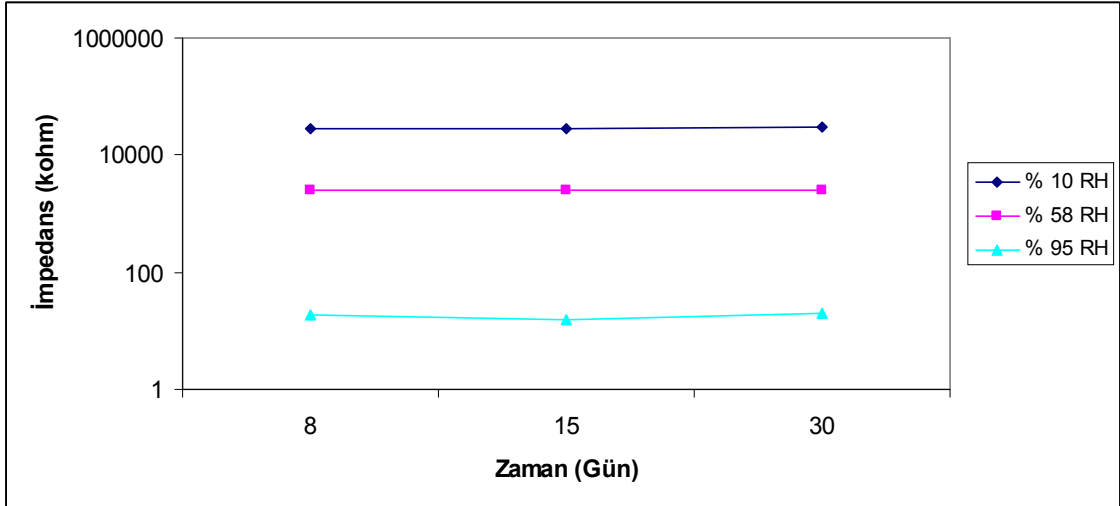
4.6 Sensörlerin Stabilitesi ve Kullanım Ömürleri

Bölüm 4.3 ve 4.4'te, en düşük ve en yüksek bağıl neme sahip ortamlar arasında çok sayıda ardışık ölçümlerle, LCR metre ve QCM ile elde edilen zamana bağlı cevaplar, çalışılan tüm sensörlerin bir seri çalışmada tekrarlanabilirliğinin istatistiksel bir değerlendirmeye gerek bırakmayacak derecede oldukça iyi olduğunu göstermektedir. Histeri çalışmaları da bunu desteklemektedir. Bu nedenle tekrarlanabilirlik açısından daha ileri düzeyde bir değerlendirme yapılmamıştır. Sensörlerin kullanım ömürlerini belirlemek amacıyla; sensörler 30 gün boyunca farklı bağıl nem ortamlarında (kuru, oda şartları ve nemli ortamlarda) birçok kez neme maruz bırakılmış ve impedans değerleri farklı günlerde ölçülmüştür. Şekil 4. 54'ten S4 sensörünün düşük bağıl nemli ortamlarda daha stabil impedans değerlerine sahip olduğu, yüksek nemli ortamdaki impedans değerlerinin ise zamanla önemli olmayacak derecede bir miktar arttığı görülmektedir. Bu değerler sensörün en az 30 gün dayanıklı olduğunu ispatlamaktadır.

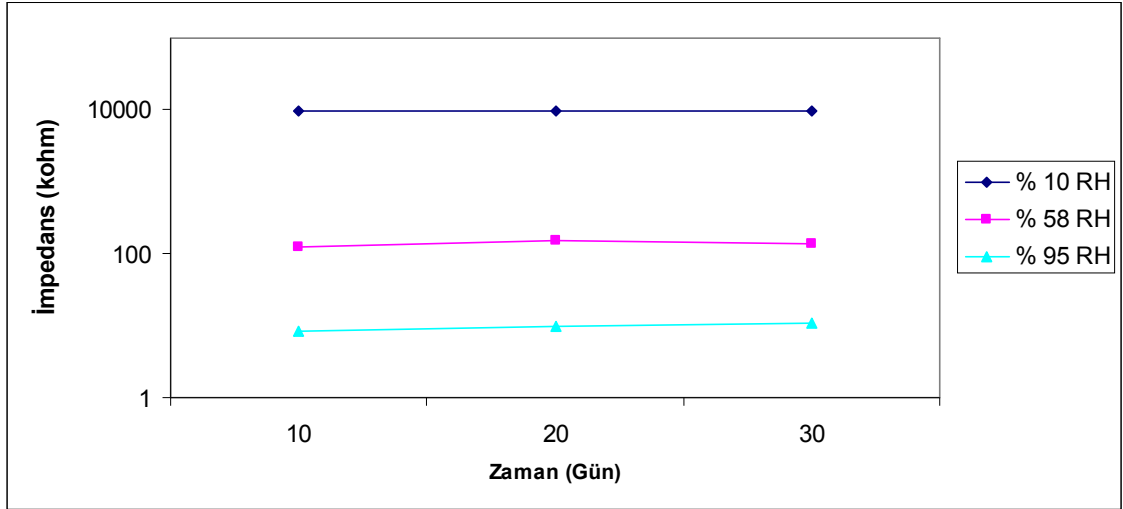


Şekil 4. 54 S4 sensörünün dayanıklılık süresi

Diğer hazırlanan sensörler de benzer özellikler göstermişlerdir (Şekil 4.55-4.56). NanoZnO ve nanoAl₂O₃ katkısının özellikle yüksek bağıl nemli ortamlardaki impedans ölçümlerinde daha tekrarlanabilir cevaplar alınmasını sağladığı anlaşılmaktadır.

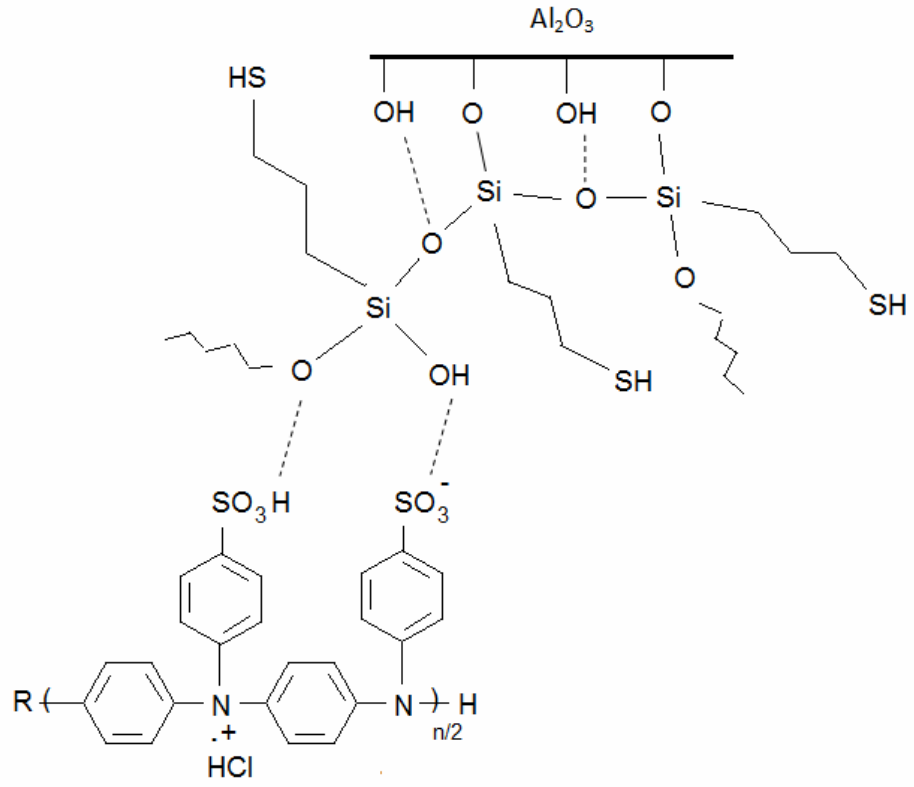


Şekil 4. 55 S7 sensörünün dayanıklılık süresi

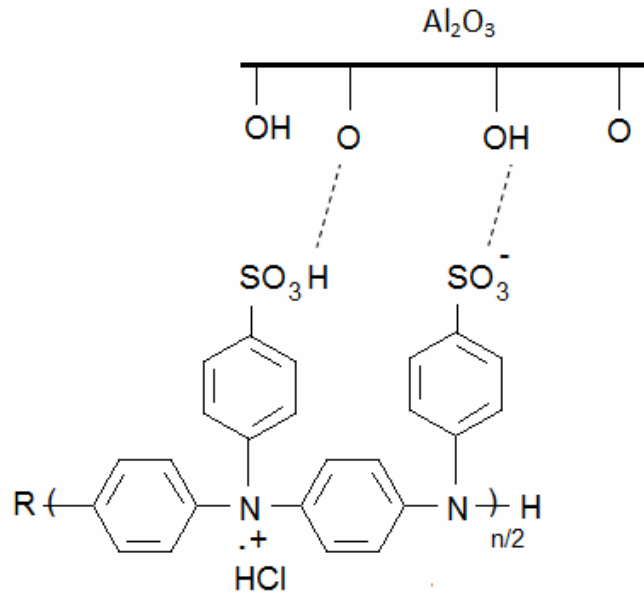


Şekil 4. 56 S10 sensörünün dayanıklılık süresi

Genel olarak EPSDA polimer filminin tek başına olması durumunda düşük nemli ortamda çatlayarak deforme olma sorununun MPTMS katkısıyla büyük oranda giderildiği görülmektedir. Gerek nano metal oksit katkılı gerekse katkısız filmlerin yüksek nemli ortamlara karşı dayanıklılığının da yüksek olduğu anlaşılmaktadır. MPTMS katkısı da filmlerin neme karşı dayanıklılığını arttırmıştır. Nem sensörlerin en önemli performans faktörlerinden biri sıvı haldeki suyla temas halinde kararlılığını devam ettirebilmesidir. Bu özellik “durability” olarak bilinmektedir. Hazırlanan sensörlerden Al_2O_3 katkılı sensörde, bu işlem sırasında EPSDA’nın gözle görülür bir çözünmeye uğramadığı ve işlem öncesindeki hassasiyetine ulaştığı görülmüştür. Al_2O_3 katkısız sensörde ise durability özelliği tek başına EPSDA’dan oluşan filmlere göre daha iyi olmasına rağmen suyla yıkama sırasında EPSDA’nın yavaşça filminden ayrılarak uzaklaştığı gözlenmiştir. Buna göre Al_2O_3 ile EPSDA arasında da bir etkileşim olması beklenebilir. Kompozit bileşenleri arasında Şekil 4.57 a ve b’de gösterildiği şekilde bir etkileşim olduğu ve EPSDA’nın çözünürlüğünün azaldığı düşünülmektedir.



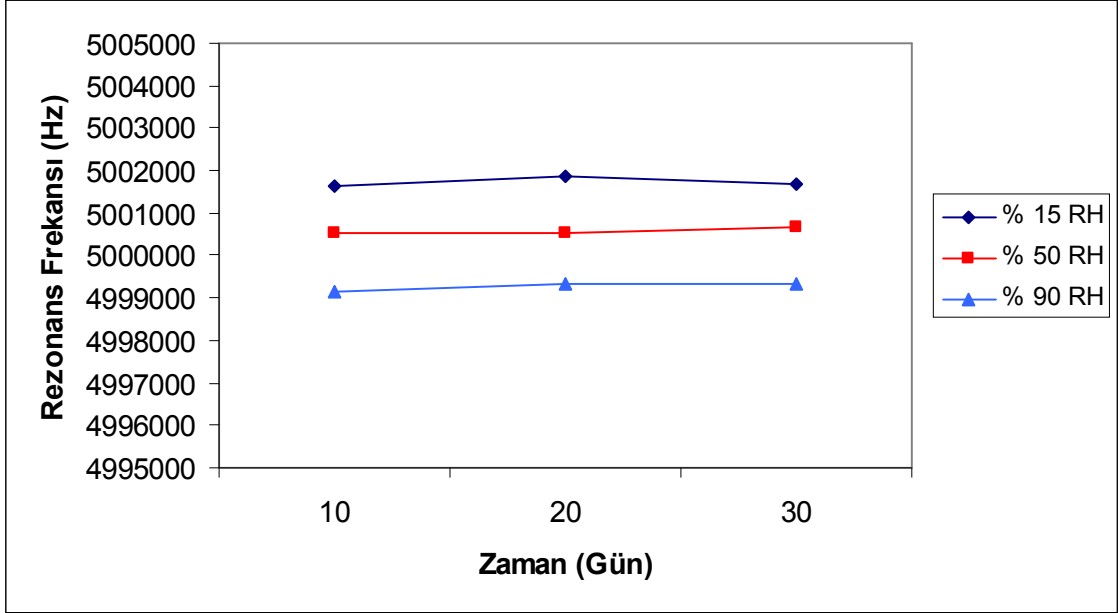
(a)



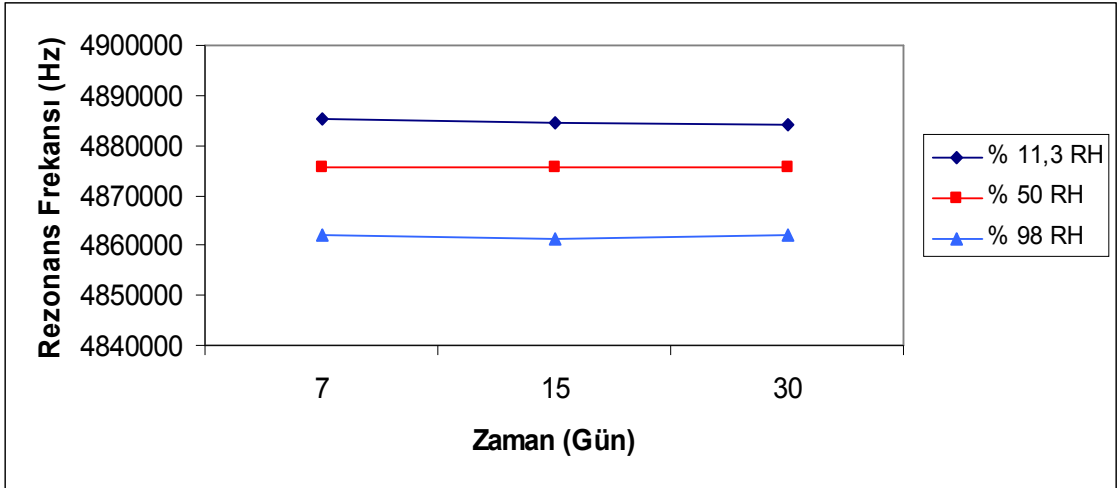
(b)

Şekil 4. 57 Kompozit film bileşenleri arasında öngörülen etkileşimler. a) Al_2O_3 ile polisiloksan arasındaki etkileşimler, b) Al_2O_3 ile EPSDA arasındaki etkileşimler.

QCM ölçümleri de kütle duyarlı film sensörlerin dayanıklılığını ve uzun ömürlü olduğunu göstermektedir (Şekil 4. 58- 4. 59).



Şekil 4. 58 QE1 sensörünün dayanıklılık süresi



Şekil 4. 59 QE4 sensörünün dayanıklılık süresi

4.7 Genel Değerlendirme ve Öneriler

Yapılan çalışmalar sonunda suda çözünebilen elektriksel iletkenliğe sahip EPSDA polimerinin elektrokimyasal polimerizasyonu başarıyla gerçekleştirilmiş ve karakterize edilmiştir.

Bu polimerin suda çözünme ve elektriksel iletkenliğe sahip olma özelliğinden yararlanılarak bağıl nem ölçmede kullanılabilecek nem sensörlerinin hazırlanması üzerinde çalışılmıştır. Bu polimerin elektriksel iletkenliğe sahip olmasına karşın düşük nemli ortamlardaki mekanik dayanıksızlığı ve yüksek nemli ortamlarda aşırı hidrofilik karakterde olma özelliği nem ölçümlerinde bazı sorunlar ortaya çıkarmaktadır. Yalıtkan polimer esaslı nem sensörlerinde ise düşük iletkenlik değerlerinin ölçülmesinde zorlanılmaktadır. Bu tür sorunlarla iletken veya yalıtkan birçok polimer, polielektrolit vb. esaslı nem sensörlerinde sıklıkla karşılaşılmaktadır. Metal oksit veya seramik esaslı nem sensörleri ise hızlı cevap vermelerine karşın düşük nemli ortamlarda duyarsız olmaktadır. Ayrıca, kullanılan sensörlerin diğer girişim yapan analit buharlarına karşı cevap vermeleri de seçicilikle ilgili sorunlar yaratmaktadır.

Bu çalışmada, bu gibi sorunların ortadan kaldırılması için, polimer elektrolitlerin ve metal oksit/seramik esaslı malzemelerin üstün özelliklerinin tek bir sensör elemanında birleştirilmesi için suda çözünür bir iletken polimer olan EPSDA, bir tiyol uç grubuna sahip olan silan bileşiği ve nanoAl₂O₃ veya nanoZnO tozlar kullanılarak organik/inorganik nano hibrit kompozit filmler hazırlanmıştır.

Hazırlanan sensörlerin nem algılama özellikleri iletkenlik ve kütle duyarlı olmak üzere iki farklı tipte sensör elemanının ve yönteminin kullanılmasıyla incelenmiştir.

İletkenlik tipi sensörde AC frekansının, film bileşiminin cevaplar üzerindeki etkisi incelenmiştir. Sadece EPSDA-MPTMS'den oluşan sensörlerin daha dar bağıl nem aralığında doğrusal cevap verdiği, cevap süresinin nispeten daha uzun olduğu görülmüştür. Elde edilen sonuçlara göre 1 kHz AC frekansı altında ağırlıkça % 50 oranında ZnO ve Al₂O₃ içeren film sensörlerin geniş bağıl nem aralığında doğrusal, daha hızlı, tekrarlanabilir nem algılama özelliğine sahip olduğu, diğer çözücülere

nispeten daha az cevap verdiği saptanmıştır. Atmosferik koşullarda bu sensörlerin bağıl nem tayinlerinde başarıyla kullanılabileceği görölmektedir.

Kütle duyarlı sensörlerle yapılan çalışmalarda hem EPSDA-MPTMS esaslı sensörün hem de Al_2O_3 katkılı EPSDA-MPTMS esaslı sensörün geniş bağıl nem aralığında doğrusal, hızlı, tekrarlanabilir nem algılama özelliğine sahip olduğu, iletkenlik tipi sensörlerden farklı olarak neme çok daha yüksek bir seçicilikle cevap verdiği saptanmıştır. Bu sensörlerin de atmosferik koşullarda bağıl nem tayinlerinde başarıyla kullanılabilecek mükemmel sensörler olduğu görölmektedir.

- [1] Adhikari, B. ve Majumdar, S., (2004). "Polymers in Sensor Applications", Prog. Polym. Sci. 29: 699–766.
- [2] Lange, U., Roznyatovskaya, N.V. ve Mirsky, V.M., (2008). "Conducting polymers in chemical sensors and arrays", Analytica Chimica Acta, 614: 1-26.
- [3] Wang, J., Su, M.Y., Qi, J.Q. ve Chang, L.Q, (2009). "Sensitivity and Complex Impedance of Nanometer Zirconia Thick Film Humidity Sensors", Sensors and Actuators B 139: 418-424.
- [4] Rittersma, Z.M., (2002). "Recent Achievements in Miniaturised Humidity Sensors: A Review of Transduction Techniques", Sensors and Actuators B 96 1-2: 196-210.
- [5] Legendre, O., Bertin, H., Mathias, H., Mailly, F. ve Megherbi, S., (2013). "Novel Humidity Sensing Method Based on the Transient Response of a Micro-heater", Sensors and Actuators A, 192: 92-100.
- [6] Sakai, Y., Matsuguchi, M., Hara, H., Suzuki, S. ve Honda, N., (1998). "Moisture sensitive component and method for its manufacture", European Patent Application EP0875752.
- [7] Sadaoka, Y. ve Sakai, Y., (1984). "Humidity sensor using lithium doped poly(ethylene oxide) thin film", Denki Kagaku 52: 132–3.
- [8] Su, P.G., Chen, I.C. ve Wu, R.J., (2001). "Use of poly(2-acrylamido-2-methylpropane sulfonate) Modified with Tetraethylortosilicate as Sensing Material for Measurement of Humidity", Analytica Chimica Acta 449: 103-109.
- [9] Suri, K., Annapurni, S., Sarkar, A.K. ve Tandon, R.P., (2002). "Gas and Humidity Sensors Based on Iron Oxide-polypyrrole Nanocomposite", Sensors and Actuators B 81: 277-282.
- [10] Wang , J., Lin, Q., Zhou, R. ve Xu, B., (2002). "Humidity Sensor Based on Composite Material of Nano- BaTiO₃ and Polymer RMX", Sensors and Actuators B 81: 248-253.
- [11] Sakai, Y., Matsuguchi, M. ve Hurukawa, T., (2000). "Humidity sensor using cross-linked poly(chloromethyl styrene) ", Sensors and Actuators B 66:135–138.

- [12] Somani, P.R., Viswanath, A.K., Aiyer, R.C. ve Radhakrishnan, S.,(2001). "Charge-transfer complex forming dyes incorporated in solid polymer electrolyte for optical humidity sensing", *Sensors Actuators B* 80:141–148.
- [13] Penza, M. ve Cassano, G.,(2000). "Relative humidity sensing by PVAcoated dual resonator SAW oscillator", *Sensors and Actuators B* 68:300–306.
- [14] An, H., Hirata, M., Yosomiya, R. ve Xin, Y., (1987). "Humidity dependence of the electric characteristics of quaternized 4-vinylpyridine- styrene copolymer/perchlorate complexes", *Angew Makromol Chem* 150:33–44.
- [15] Huang, H., Dasgupta, P.K., (1991). "Perfluorosulfonate ionomer-phosphorous pentoxide composite thin films as amperometric sensors for water", *Anal Chem* 63:1570–1573.
- [16] Sakai, Y., Sadaoka, Y., Okumura, S. ve Ikeuchi, K., (1984). "A humidity sensor composed of porous polymer film impregnated with a hydrophilic polymer", *Kobunshi Ronbunshu* 41: 209–214.
- [17] Sakai, Y., Sadaoka, Y., Omura, H. ve Watanabe, N.,(1984). "Humidity dependence of the conductivity of alumina containing poly(styrene sulfonate) sodium salt", *Kobunshi Ronbunshu* 41:205–207.
- [18] Noguchi, H., Uchida, Y., Nomura, A. ve Mori, S., (1989). "A highly reliable humidity sensor using ionene polymers", *J Mater Sci Lett* 8:1278–1280.
- [19] Shinyei, K., (1983). "Hygrometer element of a copolymer", *Jpn Tokyo Koho JP*, 58,16,467
- [20] Sakai, Y., Sadaoka, Y. ve Ikeuchi, K., (1986). "Humidity sensors composed of grafted copolymers", *Sensors Actuators* 9:125–131.
- [21] Sakai, Y., Sadaoka, Y. ve Fukumoto, H., (1988). "Humidity-sensitive and water-resistive polymeric materials", *Sensors Actuators* 13:243–250.
- [22] Sakai, Y., Rao, V.L., Sadaoka, Y. ve Matsuguchi, M., (1987). "Humidity sensor composed of a microporous film of polyethylenegraft- poly-(2-acrylamido-2 methylpropanesulfonate) ", *Polym Bull* 18:501–516.
- [23] Sakai, Y., Sadaoka, Y., Matsuguchi, M., Rao, V.L. ve Kamigaki, M.,(1989). "A humidity sensor using graft copolymer with polyelectrolyte branches", *Polymer* 30:1068-1071.
- [24] Sakai, Y., Sadaoka, Y., Matsuguchi, M., Rao, V.L.,(1989). "Humidity sensor using microporous film of polyethylene-graft-poly(2- hydroxy-3 methacryloxypropyl trimethylammonium chloride)", *J Mater Sci* 24:101–104.
- [25] Sakai, Y. ve Sadaoka, Y.,(1985). "Humidity sensors using sulfonated microporous polyethylene films", *Denki Kagaku* 53: 150–151.
- [26] Xin, Y. ve Wang, S., (1984). "An investigation of sulfonated polysulfone humidity-sensitive materials", *Sensors Actuators A* 40: 147–149.

- [27] Yamanaka, A., Kodera, T., Fujikawa, K. ve Kita, H., (1988). "Conductive characteristic of Nafion membranes sensing humidity", *Denki Kagaku* 56:200–201.
- [28] Huang, P.H., (1988). "Halogenated polymeric humidity sensors", *Sensors Actuators* 13:329–337.
- [29] Maddanimath, T., Mulla, I.S., Sainkar, S.R., Vijayamohanan, K., Shaikh, K.I., Patil, A.S. ve Vernekar, S.P., (2002). "Humidity sensing properties of surface functionalized polyethylene and polypropylene films", *Sensors Actuators B* 81: 141–151.
- [30] Hijikagawa, M., Miyoshi, S., Sugihara, T. ve Jinda, A., (1983). "A thin-film resistance humidity sensor", *Sensors Actuators* 4: 307–350.
- [31] Sakai, Y., Sadaoka, Y. ve Matsuguchi, M., (1989). "A humidity sensor using cross-linked quaternized polyvinylpyridine", *J Electrochem Soc* 136:171–174.
- [32] Sakai, Y., Sadaoka, Y., Matsuguchi, M. ve Sakai, H., (1995). "Humidity sensor durable at high humidity using simultaneously crosslinked and quaternized poly(chloromethyl styrene)", *Sensors Actuators B* 25:689–691.
- [33] Sun, L.X. ve Okada, T., (2000). "Simultaneous determination of the concentration of methanol and relative humidity based on a single Nafion(Ag)-coated quartz crystal microbalance", *Anal Chim Acta* 421:83–92.
- [34] Gerlach, G. ve Sager, K., (1994). " A Piezoresistive Humidity Sensor", *Sensors and Actuators A* 43:181-184.
- [35] Matsuguch, M., Kuroiwa, T., Miyagishi, T., Suzuki, S., Ogura, T. ve Sakai, Y., (1998). "Stability and reliability of capacitive-type relative humidity sensors using crosslinked polyimide films", *Sensors and Actuators B* 52:53-57.
- [36] Patil, D., Patil, P., Seo ,Y.K. ve Hwang ,Y.K., (2010). "Poly(o-anisidine)-tin oxide Nanocomposite: Synthesis, Characterization and Application to Humidity Sensing", *Sensors and Actuators B* 148: 41-48.
- [37] Su, P.G. ve Tsai, W.Y, (2004). "Humidity Sensing and Electrical Properties of a Composite Material of Nano-sized SiO₂ and Poly(2-acrylamido-2-methylpropane Sulfonate)", *Sensors and Actuators B* 100: 417-422.
- [38] Ramaprasad, A.T. ve Rao, V., (2010). "Chitin–polyaniline Blend as Humidity Sensor", *Sensors and Actuators B* 148: 117-125.
- [39] Gong, M.S., Lee, M.H. ve Rhee, H.W., (2000). "Humidity Sensor Using Cross-linked Copolymers Containing Viologen Moiety", *Sensors and Actuators B* 73: 185-191.
- [40] Yoo, K.P., Lima, L.T., Mina, N.K., Lee, M.J., Lee, C.J. ve Park, C.W., (2010). "Novel Resistive-type Humidity Sensor Based on Multiwall Carbonnanotube/polyimide Composite Films", *Sensors and Actuators B* 145: 120-125.

- [41] Vijayan, A., Fuke, M., Hawaldar, R., Kulkarni, M., Amalnerkar, D. ve Aiyer, R.C, (2008). "Optical Fibre Based Humidity Sensor Using Co-polyaniline Clad", *Sensors and Actuators B* 129: 106-112.
- [42] Li, Y., Yinga, B., Honga, L. ve Yanga, M., (2010). "Water-soluble Polyaniline and Its Composite with Poly(vinyl alcohol) for Humidity Sensing", *Synthetic Metals* 160: 455-461.
- [43] De Queiroz, A.A.A., Soares, D.A.W., Trzesniak, P. Ve Abraham, G.A., (2001). "Resistive-Type Humidity Sensors Based on PVP-Co and PVP-I₂ Complexes", *Journal of Polymer Science B* 39: 459-469.
- [44] Patil, D., Seo, Y.K., Hwang, Y.K., Chang, J.S. ve Patil, P., (2008). "Humidity Sensing Properties of Poly(*o*-anisidine)/WO₃ Composites", *Sensors and Actuators B* 128: 374-382.
- [45] Li, P., Li, Y., Yinga, B. ve Yanga, M., (2009). "Electrospun Nanofibers of Polymer Composite as a Promising Humidity Sensitive Material", *Sensors and Actuators B* 141: 390-395.
- [46] Patil, D., Seo, Y.K., Hwang, Y.K., Chang, J.S. ve Patil, P., (2008). "Humidity Sensitive Poly(2,5-dimethoxyaniline)/WO₃ Composites", *Sensors and Actuators B* 132: 116-124.
- [47] Zhang, Z. ve Wan, M., (2003). "Nanostructure of Polyaniline Composites Containig Nano-magnet", *Synthetic Metals* 132: 205-212.
- [48] Zheng, K., Zhou, Y., Gu, L., Mo, X., Patzke, G.R. ve Chen, G., (2010). "Humidity Sensors Based on Aurivillius Type Bi₂MO₆ (M=W, Mo) Oxide Films", *Sensors and Actuators B* 148: 240-246.
- [49] Ramirez, F.H., Barth, S., Tarancon, A., Casals, O., Pellicer, E., Rodriguez, J., Rodriguez, A.R. , Morante, J.R. ve Mathur, S., (2007). "Water Vapor Detection with Individual Tin Oxide Nanowires", *Nanotechnology* 18: 424016.
- [50] Chauhan, P., Annapoomi, S. ve Trikha, S.K., (1999). "Humidity-sensing Properties of Nanocrystalline Haematite Thin Films Prepared by Sol-gel Processing", *Thin Solid Films* 346: 266-268.
- [51] Biju, K.P. ve Jain, M.K., (2008). "Sol-gel Derived TiO₂:ZrO₂ Multilayer Thin Films for Humidity Sensing Application", *Sensors and Actuators B* 128: 407-413.
- [52] Wang, J. ve Song, G., (2007). "Mechanism Analysis of BaTiO₃ and Polymer QAR Composite Humidity Sensor", *Thin Solid Films* 515: 8776-8779.
- [53] Wang, J., Wang, X.H. ve Wang, X.D., (2005). "Study on Dielectric Properties of Humidity Sensing Nanometer Materials", *Sensors and Actuators B* 108: 445-449.
- [54] Feng, C.D., Sun, S.D., Wong, H., Segre, C.U. ve Stetter, J.R, (1997). "Humidity Sensing Properties of Nation and Sol-gel Derived SiO₂/Nafion Composite Thin Films", *Sensors and Actuators B* 40: 217-222.
- [55] Su, P.G. ve Wang, C.P., (2008). "Flexible Humidity Sensor Based on TiO₂ Nanoparticles – polypyrrole – poly - [3-(methacrylamino)propyl] trimethyl

- Ammonium Chloride Composite Materials”, *Sensors and Actuators B* 129: 538-543.
- [56] Li, Y., Yong, M.J. ve She, Y., (2004). “Humidity Sensor Using in Situ Synthesized Sodium Polystyrene-sulfonate/ ZnO Nanocomposites”, *Talanta* 62: 707-712.
 - [57] Li, Y., Chen, Y., Zhang, C., Xue, T. ve Yang, M., (2007). “A Humidity Sensor Based on Interpenetrating Polymer Network Prepared from Poly (dimethylaminoethylmethacrylate) and Poly (glycidylmethacrylate)”, *Sensors and Actuators B* 125: 131-137.
 - [58] Yao, Z. ve Yang, M., (2006). “A Fast Response Resistance-type Humidity Sensor Based on Organic Silicon Containing Cross-linked Copolymer”, *Sensors and Actuators B* 117: 93-98.
 - [59] Lee, C.W., Kim, Y., Joo, S.W. ve Gong, M.S., (2003). “Resistive Humidity Sensor Using Polyelectrolytes Based on New-type Mutually Cross-linkable Copolymers”, *Sensors and Actuators B* 88: 21-29.
 - [60] Kim, D.U. ve Gong, M.S., (2005). “Thick Films of Copper-titanate Resistive Humidity Sensor”, *Sensors and Actuators B* 110: 321-326.
 - [61] Rubinger, C.P.L., Martins, C.R., De Paoli, M.A. ve Rubinger, R.M., (2007). “Sulfonated Polystyrene Polymer Humidity Sensor: Synthesis and Characterization”, *Sensors and Actuators B* 123: 42-49.
 - [62] Su, P.G., Li, W.C., Tseng, J.Y. ve Ho, C.J., (2011). “Fully-transparent and Flexible Humidity Sensors Fabricated by layer by-layer Self-assembly of Thin Film of Poly (2-acrylamido-2-methylpropane Sulfonate) and It’s Salt Complex”, *Sensors and Actuators B* 153: 29-36.
 - [63] Tao, B., Zhang, J., Miao, F., Li, H., Wan, L. ve Wang, Y., (2009). “Capacitive Humidity Sensors Based on Ni/SiNW_s Nanocomposites”, *Sensors and Actuators B* 136: 144-150.
 - [64] Yao, Y., Chen, X., Guo, H. ve Wu, Z., (2011). “Graphene Oxide Thin Film Coated Quartz Crystal Microbalance for Humidity Detection”, *Applied Surface Science*, 257: 7778–7782.
 - [65] Horzum, N., Taşcioğlu D., Okur, S. ve Demir, M.M., (2011). “Humidity Sensing Properties of ZnO-based Fibers by Electrospinning”, *Talanta*, 85: 1105–1111.
 - [66] Su, P.G., Sun, Y.L. ve Lin, C.C., (2006). “A Low Humidity Sensor Made of Quartz Crystal Microbalance Coated with Multi-Walled Carbon Nanotubes/Nafion Composite Material Films”, *Sensors and Actuators, B* 115: 338–343.
 - [67] Jaruwongrunsee, K., Tuantranont, A., Wanna, Y., Wisitsoraat, A. ve Lomas, T., (2007). “Quartz Crystal Microbalance Humidity Sensor Using Electrospun PANI Micro/nano Dots”, *Proceedings of the 7th IEEE International Conference on Nanotechnology*, 4–6 August 2007, Hong Kong.
 - [68] Su, P.G. ve Chang, Y.P., (2008). “Low-Humidity Sensor Based on a Quartz-crystal Microbalance Coated with Polypyrrole/Ag/TiO₂ Nanoparticles Composite Thin Films”, *Sensors and Actuators, B* 129: 915–920.

- [69] Zhang, Y., Yu, K., Ouyang, S., Luo, L., Hu, H., Zhang, Q. ve Zhu, Z., (2005). "Detection of Humidity Based on Quartzcrystal Microbalance Coated with ZnO Nanostructure Films", *Physica, B* 368: 94–99.
- [70] Ito, H., Kakuma, S., Ohba, R., ve Noda, K., (2003). "Development of a Humidity Sensor Using Quartz Crystal Microbalance", *SICE Annual Conference*, 4–6 August 2003, Fukui, Japan.
- [71] Hu, W., Chen, S., Zhou, B., Liu, L., Ding, B. ve Wang, H., (2011). "Highly Stable and Sensitive Humidity Sensors Based on Quartz Crystal Microbalance Coated with Bacterial Cellulose Membrane", *Sensors and Actuators, B* 159: 301–306.
- [72] Zhang, Y., Yu, K., Xu, R., Jiang, D., Luo, L., ve Zhu Z., (2005). "Quartz Crystal Microbalance Coated with Carbon Nanotube Films Used as Humidity Sensor", *Sensors and Actuators, A* 120: 142–146.
- [73] Delannoy, F.P., Sorli, B. ve Boyer, A., (2000). "Quartz Crystal Microbalance (QCM) Used as Humidity Sensor", *Sensors and Actuators*, 84: 285–291.
- [74] Okur, S., Kuş, M., Özel F., Aybek V. ve Yılmaz M., (2010). "Humidity Adsorption Kinetics of Calix[4]arene Derivatives Measured Using QCM Technique", *Talanta*, 81: 248–251.
- [75] Jing, H., Jiang, Y., Du , X., Tai, H. ve Xie, G., (2012). "Humidity Sensing Properties of Different Single-walled Carbon Nanotube Composite Films Fabricated by layer-by-layer Self-assembly Technique", *Appl Phys*, 109: 111–118.
- [76] Ito, H., Kakuma, S., Ohba, R., ve Noda, K., (2004). "Detection of Humidity by Quartz Crystal Microbalance Method Using Thin Metal Base", *SICE Annual Conference*, 4–6 August 2004, Saporro, Japan.
- [77] Xie, J., Wang, H., Lin, Y., Zhou, Y. Ve Wu Y., (2013). "Humidity Sensing Properties of ZnO Colloid Crystals Coated on Quartz Crystal Microbalance by the Self-assembly Method", *Ceramics International*, 39: 3621–3625.
- [78] Su, P.G. ve Cheng, K.H., (2009). "Self-assembly of Polyelectrolytic Multilayer Thin Films of Polyelectrolytes on Quartz Crystal Microbalance for Detecting Low Humidity", *Sensors and Actuators, B* 142: 123–129.
- [79] Selyanchyn, R., Korposh, S., Wakamatsu, S. ve Lee, S.W., (2011). "Simultaneous Monitoring of Humidity and Chemical Changes Using Quartz Crystal Microbalance Sensors Modified with Nano-thin Films", *Analytical Sciences*, Vol. 27: 253–258.
- [80] Erol, A., Okur, S., Yağmurcukardeş, N. ve Arıkan, M.C., (2011). "Humidity-sensing Properties of a ZnO Nanowire Film as Measured with a QCM", *Sensors and Actuators, B* 152: 115–120.
- [81] Su, P.G., Sun, Y.L. ve Lin, C.C., (2006). "Novel Low Humidity Sensor Made of TiO₂ Nanowires/poly(2-acrylamido-2-methylpropanesulfonate) Composite Material Film Combined with Quartz Crystal Microbalance", *Talanta*, 69: 946–951.

- [82] Okur, S., Uzar, N., Tekgüzel, N., Erol, A., Arıkan ve M.Ç., (2012). "Synthesis and Humidity Sensing Analysis of ZnS Nanowires", *Physica, E* 44: 1103–11070.
- [83] Korvink, J.G., Chandran, L., Boltshauser, H. ve Baltes, H., (1993). "Accurate 3D Capacitance Evalution in Interdigitated Capacitive Humidity Sensors", *Sensor Materials* 4:323-335.
- [84] Jachowicz, R.S. ve Senturia, S.D., (1981). "A Thin Film Capacitance Humidity Sensor", *Sensors and Actuators* 2: 171-186.
- [85] White, N.M. ve Turner J.D., (1997). "Thick-film Sensors: Past, Present and Future", *Meas. Sci. Technol.* 8: 1–20.
- [86] Dunmore, J., (1938). "", *J. Research* 20:723-
- [87] Kolev, G.D., Denishev, K.H., Dobrikov, G.H., Strijkova, V.J. ve Spassova, E.M., (2008). "Humidity Microsensor with Polyimide Sensitive Layer", *Electronics*, 24–26 September 2008, Sozopol, Bulgaria, 145-150.
- [88] Sager, K., Schroth, A., Nakladal, A. ve Gerlach, G. ,(1996). "Humidity-dependent mechanical properties of polyimide films and their use for IC compatible humidity sensors", *Sensors and Actuators A* 53:330–334.
- [89] Taylor, R.F., ve Schultz, J.S., (1996). "Handbook of Chemical and Biological Sensors", Institute of Physics Pub.
- [90] Eggins, R. B., (2000). "Chemical Sensors and Biosensors", John Wiley & Sons, Ltd., New York.
- [91] Cankurtaran, H., (2006). Kimyasal Sensörler ve Uygulamaları Ders Notları.
- [92] Erbil, M., (2012). Elektrokimyasal İmpedans Teorileri ve Uygulamaları
- [93] www.gamry.com Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy
- [94] Darowicki, K. ve Kawula, J., (2004). "Impedance characterization of the process of polyaniline first redox transformation after aniline electropolymerization", *Electrochimica Acta*, 49: 4829-4839.
- [95] Panero, S., Prosperi, P., Passerini, S., Scrosati, B. ve Perlmutter, D.D., (1989). "Characteristics of electrochemically synthesized polymer electrodes", *J. Electrochem. Soc.*, 136: 3729-3734.
- [96] Gao, Z., Kwarnström, C. ve Ivaska, A., (1994). "Electrochemical Impedance Spectroscopic Study of Electropolymerized Poly(paraphenylene) Film on Platinum Electrode Surface", *Electrochim. Acta*, 39:1419-1425.
- [97] Bobacka, J., Lewenstarn, A. ve Ivaska, A., (2000). "Electrochemical impedance spectroscopy of oxidized poly(3,4-ethylenedioxythiophene) film electrodes in aqueous solutions ", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 489:17–27.
- [98] Zhou, Y.-K., He, B.-L., Zhou, W.-J., Huang, J., Li, X.-H., Wu, B. ve Li, H.-L., (2004). "Electrochemical capacitance of well-coated single-walled carbon nanotube with polyaniline composites", *Electrochimica Acta*, 49:257–262.
- [99] Niu, L., Li, Q., Wei, F., Chen, X. ve Wang, H., (2003). "Electrochemical impedance and morphological characterization of platinum-modified

- polyaniline film electrodes and their electrocatalytic activity for methanol oxidation”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 544:121-128.
- [100] Aizawa, H., Kurosawa, S., Tozuka, M., Park, J. ve K. Kobayashi, (2004). “Rapid detection of fibrinogen and fibrin degradation products using a smart QCM-sensor”, *Sens. Actuators*, 101: 150-154.
 - [101] Ballantine, D.S., While, R.M., Martin, S.J., Ricco, A.J., Zellers, E.T., Frye, G.C. ve Wohltjen, H., (1997). *Acoustic Wave Sensors: Theory, Design and Physico-Chemical Applications*, Academic Pres, USA.
 - [102] Sauerbrey, G.Z., (1959). “Use of quartz vibration for weighing thin films on a microbalance”, *Physik Journal*, 155:206-212.
 - [103] QCM200 Quartz Crystal Microbalance Digital Controller Operation and Service Manual, Stanford Research Systems
 - [104] Vashist, S.K. ve Vashist, P., (2011). “Recent Advances in Quartz Crystal Microbalance-Based Sensors”, *Journal of Sensors*, 1-13
 - [105] Cassiedea, M., Paillol, J.H., Paulya, J. ve Daridon, J.-L., (2010). “Electrical behaviour of AT-cut quartz crystal resonators as a function of overtone number”, *Sensors and Actuators A* 159:174–183.
 - [106] Park, J. W., Kurosawa, S., Aizawa, H., Goda, Y., Takai, M. ve Ishihara, K., (2006) “Piezoelectric immunosensor for bisphenol A based on signal enhancing step with 2-methacryloxyethyl phosphorylcholine polymeric nanoparticle,” *Analyst*, 131:155–162.
 - [107] Park, J. W., Kurosawa, S., Aizawa, H., (2006). “Dioxin immunosensor using anti-2,3,7,8-TCDD antibody which was produced with mono 6-(2,3,6,7-tetrachloroxanthene-9-ylidene) hexyl succinate as a hapten,” *Biosensors and Bioelectronics*, 22:409–414.
 - [108] Zeng, H., Jiang, Y., Xie, G. ve Yu, J. “Polymer coated QCM sensor with modified electrode for the detection of DDVP,” *Sensors and Actuators B*, 122:1–6.
 - [109] Yuan, Y. K., Xiao, X. L., Wang, Y. S., (2010). “Quartz crystal microbalance with β -cyclodextrin/TiO₂ composite films coupled with chemometrics for the simultaneous determination of urinary 1- and 2-naphthol,” *Sensors and Actuators B*, 145:348–354.
 - [110] Tang, D., Li, Q., Tang, J., Su, B. ve Chen, G., (2011). “An enzyme-free quartz crystal microbalance biosensor for sensitive glucose detection in biological fluids based on glucose/dextran displacement approach,” *Analytica Chimica Acta*, 686:144–149.
 - [111] Lin, T. Y., Hu, C. H. ve Chou, T. C., (2004). “Determination of albumin concentration by MIP-QCM sensor,” *Biosensors and Bioelectronics*, 20:75–81.
 - [112] Apodaca, D. C., Pernites, R. B., Ponnepati, R. R., Del Mundo, F. R. ve Advincula, R. C.,(2011). “Electropolymerized molecularly imprinted polymer

films of a bis-terthiophene dendron: folic acid quartz crystal microbalance sensing,” *ACS Applied Materials - Interfaces*, 3:191–203.

- [113] Lu, H.H., Rao, Y.K., Wu, T.Z. ve Tzeng, Y.M., (2009). “Direct Characterization and Quantification of Volatile Organic Compounds by Piezoelectric Module Chips Sensor.”, *Sensors and Actuators*, B 137: 741-746.
- [114] Ayad, M.M. ve Torad, N.L., (2009). “Alcohol Vapours Sensor Based on Thin Polyaniline Salt Film and Quartz Crystal Microbalance.”, *Talanta*, 78: 1280-1285.
- [115] Koshets, I.A., Kazantseva, Z.I., Shirshov, Y.M., Cherenok, S.A. ve Kalchenko, V.I., (2005). “Calixarene Films as Sensitive Coatings for QCM-based Gas Sensors.”, *Sensors and Actuators*, B 106: 177-181.
- [116] Matsuguchi, M., Kadowaki, Y., Noda, K. ve Naganawa, R., (2007). “HCl Gas Monitoring Based on a QCM Using Morpholinefunctional Styrene-co-chloromethylstyrene Copolymer Coatings.”, *Sensors and Actuators*, B 120: 462-466.
- [117] Matsuguchi, M., ve Kadowaki, Y., (2008). “Poly(acrylamide) Derivatives for QCM-based HCl Gas Sensor Applications.”, *Sensors and Actuators*, B 130: 842-847.
- [118] Sun, P., Jiang, Y., Xie, G., Du, X. ve Hu, J., (2009). "A Room Temperature Supramolecular-based Quartz Crystal Microbalance (QCM) Methane Gas Sensor.", *Sensors and Actuators*, B 141: 104-108.
- [119] Xie, G., Sun, P., Yan, X., Du, X. ve Jiang, Y., (2010). " Fabrication of Methane Gas Sensor by layer-by-layer self-assembly of Polyaniline/ PdO Ultra Thin Films on Quartz Crystal Microbalance.", *Sensors and Actuators*, B 145: 373-377.
- [120] Palaniappan, A., Moochhala, S., Tay, F.E.H., Su, X. ve Phua, N.C.L., (2008). "Phthalocyanine/Silica Hybrid Films on QCM for Enhanced Nitric Oxide Sensing.", *Sensors and Actuators*, B 129: 184-187.
- [121] Matsuguchi, M., Kadowaki, Y., ve Tanaka, M., (2005). “A QCM-based NO₂ Gas Detector Using Morpholine-functional Cross-linked Copolymer Coatings.”, *Sensors and Actuators*, B 108: 572-575.
- [122] Van Quy, N., Minh, V.A., Van Luan, N., Hung, V.N. ve Van Hieu, N., (2011). “Gas Sensing Properties at Room Temperature of a Quartz Crystal Microbalance Coated with ZnO Nanorods.”, *Sensors and Actuators*, B 153: 188-193.
- [123] Lee, S.W., Takahara, N., Korposh, S., Yang, D.H., Toko, K. ve Kunitake, T., (2010). “Nanoassembled Thin Film Gas Sensors: III. Sensitive Detection of Amine Odors Using TiO₂/ Poly(acrylic acid) Ultra thin Film Quartz Crystal Microbalance Sensors.”, *Analytical Chemistry*, 82: 2228-2236.
- [124] Zhihua, Y., Liang, Z., Kaixin, S. ve Weiwei, H., (2012). “Characterization of Quartz Crystal Microbalance Sensors Coated with Graphene Films”, *Procedia Engineering*, 29: 2448–2452.

- [125] Zhang, C., Wang, X., Lin, J., Ding, B., Yu, J. ve Pan, N., (2011). "Nanoporous Polystyrene Fibers Functionalized by Polyethyleneimine for Enhanced Formaldehyde Sensing.", *Sensors and Actuators*, B 152: 316-323.
- [126] Özmen, A., Fekçe, F., Ebeoğlu, M.A., Taşaltın, C. ve Öztürk, Z.Z., (2006). "Finding the Composition of Gas Mixtures by a Phthalocyanine-coated QCM Sensor Array and an Artificial Neural Network.", *Sensors and Actuators*, B 115: 450-454.
- [127] Si, P., Mortensen, J., Komolov, A., Denborg, J. Ve Moller, P.J., (2007). Polymer coated quartz crystal microbalance sensors for detection of volatile organic compounds in gas mixtures *Analytica Chimica Acta*, 597:223-230.
- [128] Sun, L.X. ve Okada, T., (2000). Studies on interactions between Nafion and organic vapours by quartz crystal microbalance *Journal of Membran Science*, 183:213-221.
- [129] Ying , Z., Jiang , Y., Qin , H., Zheng, L. ve Du , X., (2012). "A Study on QCM Sensor for Identification of Acetone Vapor", *The International Journal for Computation and Mathematics in Electrical and Electronic Engineering*, 29: 477–483.
- [130] Ayad, M.M. ve Torad, N.L., (2010). "Quartz Crystal Microbalance Sensor for Detection of Aliphatic Amines Vapours", *Sensors and Actuators*, B 147: 481–487.
- [131] Latif, U., Rohrer, A., Lieberzeit, P.A. ve Dickert, F.L., (2011). "QCM Gas Phase Detection with Ceramic Materials—VOCs and Oil Vapors", *Anal Bioanal Chem*, 400: 2457–2462.
- [132] Caliendo, C., Verona, E. ve Anisimkin, V.I., (1997). "Surface acoustic wave humidity sensors: a comparison between different types of sensitive membrane", *Smart Mater. Struct.* 6:707–715.
- [133] Shen, C.Y., Huang, C.P. ve Huang, W.T., (2004). "Gas-detecting properties of surface acoustic wave ammonia sensors", *Sens. Actuators B: Chem.* 101: 1–7.
- [134] Caliendo, C., Fratoddi, I. ve Russo, M.V., (2002). "Sensitivity of a platinum–polyyne-based sensor to low relative humidity and chemical vapors", *Appl. Phys. Lett.* 80:4849–4850.
- [135] Atashbar, M.Z., Sadek, A.Z., Wlodarski, W., Sriram, S., Bhaskaran, M., Cheng, C.J., Kaner, R.B. ve Zadeh, K.K., (2009). "Layered SAW gas sensor based on CSA synthesized polyaniline nanofiber on AlN on 64 YX LiNbO₃ for H₂ sensing", *Sens. Actuators B* 138:85–89.
- [136] Hoyt, A.E. , Ricco, A.J. , Bartholomew, J.W. , Osbourn, G.C. , (1998). "SAW sensors for the roomtemperature measurement of CO₂ and relative humidity", *Anal. Chem.* 70:2137–2145.
- [137] Leidl, A., Hartinger, R., Ruth, M., Endres, H.E., (1996). "A new SO₂ sensor system with SAW and IDC elements", *Sens. Actuators B* 34:339–342.

- [138] Mashat, L.A. , Tran, H.D. , Wlodarski, W. , Kaner, R.B. , Zadeh, K.K.,(2008). "Polypyrrole nanofiber surface acoustic wave gas sensors", *Sens. Actuators B: Chem.* 134:826–831.
- [139] Du, X.S. , Ying, Z.H. , Jiang, Y.D. , Liu, Z.X. , Yang, T.J. , Xie, G.Z., (2008). "Synthesis and evaluation of a new polysiloxane as SAW sensor coatings for DMMP detection", *Sens. Actuators B: Chem.* 134:409–413.
- [140] Penza, M., Antolini, F. ve Vittori Antisari, M., (2004). "Carbon nanotubes as SAW chemical sensors materials", *Sensors Actuators B* 100:47–59.
- [141] Penza, M., Antolini, F. ve Vittori Antisari, M., (2005). "Carbon nanotubes-based surface acoustic waves oscillating sensor for vapour detection", *Thin Solid Films* 472:246–52.
- [142] Sadek, A. Z., Wlodarski, W., Shin, K., Kaner, R. B. ve Kalantar-Zadeh, K. (2006) "A layered surface acoustic wave gas sensor based on a polyaniline/ In_2O_3 nanofibre composite", *Nanotechnology* 17:4488–92.
- [143] Penza, M. ve Anisimkin, V.I., (1999). "Surface acoustic wave humidity sensor using polyvinyl-alcohol film", *Sensors Actuators B* 76:162-166.
- [144] Nomura, T., Oofuchi, K., Yasuda, T. ve Furukawa, S., (1994). SAW Humidity Sensor Using Dielectric Hygroscopic Polymer Film, *Ultrasonics Symposium*, 503-506.
- [145] Li, Y., Li, P., Yang, M., Lei, S., Chen, Y. ve Gou, X., (2010). "A surface acoustic wave humidity sensor based on electrosprayed silicon-containing polyelectrolyte", *Sens. Actuators B*: 145:516-520.
- [146] Tashtoush, N.M., Cheeke, J.D.N. ve Eddy, N., (1998). "Surface acoustic wave humidity sensor based on a thin PolyXIO film", *Sensors Actuators B* 49:218-225.
- [147] Wu, T.-T., Chen, Y.-Y. ve Chou, T.-H., (2008). "A high sensitivity nanomaterial based SAW humidity sensor", *J. Phys. D: Appl. Phys.* 41:1-3.
- [148] Seiyama, T., Yamazoe, N. ve Arai, H., (1983). Ceramic Humidity Sensors , *Sensors and Actuators* 4:85-96.
- [149] Traversa, E., (1995), Ceramic Sensors for humidity detection: The State-of-the Art future developments, *Sensors and Actuators* 23:135-156.
- [150] Chou, K-S., Lee, T-K. ve Liu, F-J., (1999). "Sensing Mechanism of Aporousceramic as Humidity Sensor", *Sensors and Actuators B* 56, 1-2: 106-111.
- [151] Gong., M.S., Lee, C.W. ve Joo, S.W., (2002). "Humidity-sensitive Properties of Phosphoniumsalt-containing Polyelectrolytes", *Journal of Materials Science* 37: 4615-4620.
- [152] Lee, C.W., Park, H.S. ve Gong, M.S., (2004). "Humidity-Sensitive Properties of Polyelectrolytes Containing Alkoxysilane Crosslinkers", *Macromolecular Research* 12: 311-315.

- [153] Saçak, M., (2010). Polimer Kimyası, Gazi Kitapevi.
- [154] Çelikkan H., (2001). Polipirrol ile Modifiye Edilmiş Karbon Elektrot Kullanılarak Asv Yöntemiyle Pb ve Cu Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [155] Başbilen B., (2006). Yüzeyi Polianilinle Kaplanmış Pirincin Klorürlü Ortamdaki Elektrokimyasal Davranışı, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- [156] Bai, H. ve Shi, G., (2007). "Gas Sensors Based on Conducting Polymers", Sensors 7: 267-307.
- [157] Gangopadhyay, R. ve De, A., (2000). Conducting Polymer Nanocomposites: A Brief Overview Chemistry Materials, 12:608-622.
- [158] Nicolas-Debarnot, D. ve Poncin-Epaillard, F., (2003). Polyaniline as a new sensitive layer for gas sensors, Analytica Chimica Acta, 475:1-15.
- [159] Zhang, T., Nix, M.B., Yoo, B.Y., Deshusses, M.A. ve Myung, N.V., (2006). "Electrochemically Functionalized Single-walled Carbon Nanotube Gas Sensor.", Electroanalysis, 18:1153-1158.
- [160] Xie, D., Jiang, Y.D., Pan, W., Li, D., Wu, Z.M. ve Li, Y.R., (2002). "Fabrication and Characterization of Polyaniline-based Gas Sensor by Ultra-thin Film Technology.", Sensors and Actuators, B 81: 158-164.
- [161] Chyla, A., Lewandowska, A., Soloduch, J., Gorecka-Drzazga, A. ve Szablewski, M., (2001). "4-t-butyl-CuPc-PODT Molecular Composite Material for an Effective Gas Sensor.", IEEE Trns. Dielectr. Electr. Insul., 8: 559-565.
- [162] Sadek, A.Z., Wlodarski, W., Shin, K., Kaner, R.B. ve Kalantar-zadeh, K. A., (2006). "Layered Surface Acoustic Wave Gas Sensor Based on a Polyaniline/ In_2O_3 Nanofibre Composite.", Nanotechnology 17: 4488-4492.
- [163] Misra, S.C.K., Mathur, P., Yadav, M., Tiwari, M.K., Garg, S.C. ve Tripathi, P., (2004). "Preparation and Characterization of Vacuum Deposited Semiconducting Nanocrystalline Polymeric Thin Film Sensors for Detection of HCl.", Polyme, 45: 8623-8628.
- [164] Virji, S., Fowler, J.D., Baker, C.O., Huang, J.X., Kaner, R.B. ve Weiller, B.H., (2005). "Polyaniline Nanofiber Composites with Metal Salts: Chemical sensors for hydrogen sulfide. ", Small 1: 624-627.
- [165] Dixit, V., Misra, S.C.K. ve Sharma, B.S., (2005). "Carbon Monoxide Sensitivity of Vacuum Deposited Polyaniline Semiconducting Thin Films.", Sensors and Actuators B 104: 90-93.
- [166] Li, G.F., Martinez, C. ve Semancik, S., (2005). "Controlled Electrophoretic Patterning of Polyaniline from a Colloidal Suspension.", J. Am. Chem. Soc. 127: 4903-4909.

- [167] Athawale, A.A., Bhagwat, S.V. ve Katre, P.P., (2006). "Nanocomposite of Pd-polyaniline as a Selective Methanol Sensor.", *Sensors and Actuators B* 114: 263-267.
- [168] Santhanam, K.S.V., Sangoi, R. ve Fuller, L., (2005). "A Chemical Sensor for Chloromethanes Using a Nanocomposite of Multiwalled Carbon Nanotubes with poly(3-methylthiophene).", *Sensors and Actuators, B* 106: 766-771.
- [169] Sharma, S., Nirkhe, C., Pethkar, S. ve Athawale, A.A., (2002). "Chloroform Vapour Sensor Based on Copper/polyaniline Nanocomposite.", *Sensors and Actuators, B* 85: 131-136.
- [170] Li, B., Sauve, G., Iovu, M.C., Jeffries-El, M., Zhang, R., Cooper, J., Santhanam, S., Schultz, L., Revelli, J.C., Kusne, A.G., Kowalewski, T., Snyder, J.L., Weiss, L.E., Fedder, G.K., McCullough, R.D. ve Lambeth, D.N., (2006). "Volatile Organic Compound Detection Using Nanostructured Copolymers.", *Nano Lett.*, 6: 1598-1602.
- [171] English, J.T., Deore, B.A. ve Freund, M.S., (2006). "Biogenic Amine Vapour Detection Using Poly(anilineboronic acid) Films.", *Sensors and Actuators, B* 115: 666-671.
- [172] Jain, S., Chakane, S., Samui, A.B., Krishnamurthy, V.N., Bhoraskar, S.V., (2003). Humidity sensing with weak acid-doped polyaniline and its composites. *Sens. Actuators B* 96:124-129.
- [173] Virji, S., Kaner, R.B., Weiller, B.H., (2006). Hydrogen sensors based on conductivity changes in polyaniline nanofibers. *J. Phys. Chem. B* 110:22266-22270.
- [174] Hua, F. ve Ruckenstein, E., (2004). "Synthesis of a Water-Soluble Diblock Copolymer of Polysulfonic Diphenyl Aniline and Poly(ethylene oxide)", *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 42, 2179–2191.
- [175] Pretsch, E., Bühlmann, P., Badertscher, M. (2009). *Structure Determination of Organic Compounds*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- [176] Erdik, E. (1993). *Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler*, Gazi Kitabevi.
- [177] Xu, J., Han, J., Zhang, Y., Sun, Y., Xie, B., (2008). "Studies on Alcohol Sensing Mechanism of ZnO Based Gas Sensors", *Sensors and Actuators, B* 132: 334-339.
- [178] Pawar, R.C., Shaikh, J.S., Moholkar, A.V., Pawar, S.M., Kim, J.H., Patil, J.Y., Suryavanshi, S.S. ve Patil, P.S., (2010). "Surfactant Assisted Low Temperature Synthesis of Nanocrystalline ZnO and its Gas Sensing Properties", *Sensors and Actuators, B* 151: 212-218.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı	Şule DİNÇ
Doğum Tarihi ve Yeri	03.01.1977 İstanbul
Yabancı Dili	İngilizce
E-posta	sule_dinc@yahoo.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Y. Lisans	Analitik Kimya	Yıldız Teknik Üniversitesi	2008
Lisans	Kimya	Yıldız Teknik Üniversitesi	2005
Lise	Fen Bilimleri	Beylerbeyi Lisesi	1994

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2006-Devam Ediyor	Yıldız Teknik Üniversitesi	Araştırma Görevlisi

YAYINLARI

Makale

- 1.Dinç Ş., Aksu Dönmez Ö., Aşçı B., Bozdoğan A.E., “Chromatographic and Chemometrics-Assisted Spectrophotometric Methods for the Simultaneous Determination Of Allobarbitol, Adiphenine Hydrochloride And Paracetamol in Suppository”, Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies, baskıda (DOI:10.1080/10826076.2012.749498) .

- 2.Cankurtaran H., Yazici O., Dinç Ş., Karaman F., “ Humidity Sensitive Properties of Electronically Conductive Poly(diphenylamine sulfonic acid) and Its Block Copolymer and Blends”, International Journal of Electrochemical Science, 8, 3265-3278, 2013.
- 3.Dinç Ş., Aksu Dönmez Ö., Aşçı B., Bozdoğan A.E., “Spectrophotometric Multicomponent Resolution of a Tablet Formulation Containing Lisinopril and Hydrochlorothiazide by Multivariate Calibration Methods”, Asian Journal of Chemistry, 25, 999-1002, 2013.

Bildiri

- 1.Dinç Ş., Alpdoğan G., Aşçı B., Sungur S., “Factorial Design in the Optimization of Preconcentration Procedure for Aluminium Determination by AAS”, 9th Eurasia Conference on Chemical Sciences, Antalya, Türkiye, 2006.
- 2.Dinç Ş., Aşçı B., Bozdoğan A.E., Sungur S., “Factorial design in the optimization of preconcentration procedure for Cu(II) and Fe(II) determination by FAAS”, 22. Ulusal Kimya Kongresi, Gazi Magusa, KKTC, Türkiye, 2008.
- 3.Yurtseven E. Aksu Dönmez Ö., Aşçı B., Sungur S., Dinç Ş., “Simultaneous Spectrophotometric Determination of Iron and Molybdenum in Ferro-Molybdenum Alloys by Multivariate Calibration Methods ” , 6th Aegean Analytical Chemistry Days, Denizli, Türkiye, 2008.
- 4.Dinç Ş., Bozdoğan A.E., Alpdoğan G., Aşçı B., Sungur S., “Factorial Design in the Optimization of Preconcentration Procedure for Aluminium Determination by AAS”, Innovations in Chemical Biology, Kitap Bölümü 34, 313-317, Springer Science + Business Media B.V., 2009.
- 5.Dinç Ş., Alpdoğan G., Aşçı B., “Solid Phase Extraction Method for the Determination of Iron and Copper by Flame Atomic Absorption Spectrometry Using Haematoxyline in Water Samples” , 5. Ulusal Analitik Kimya Kongresi, Erzurum, Türkiye,2010.
- 6.Alpdoğan G., Aşçı B., Sungur S., Dinç Ş., “AAS and Spectrophotometric Determination of Labetalol in Tablet, AAS and Spectrophotometric Determination of Labetalol in Tablet” , 7th Aegean Analytical Chemistry Days, Lesvos, Greece, 2010.
- 7.Dinç Ş., Aksu Dönmez Ö., Aşçı B., Bozdoğan A.E., “Spectrophotometric Multicomponent Resolution of a Tablet Formulation Containing Lisinopril and Hydrochlorothiazide by Multivariate Calibration Methods”, 7th Aegean Analytical Chemistry Days, Lesvos, Greece, 2010.
- 8.Dinç Ş., Tuncel Elmalı F., Alpdoğan G., Sungur S., “Use of GMA-MMA-DVB Microspheres Functionalized with 5-Amino-1,10-Phenanthroline for Preconcentration and Determination of Fe (II) by AAS”, 7th Aegean Analytical Chemistry Days, Lesvos, Greece, 2010.

9. Dinç Ş., Alpdoğan G., “ Amberlite XAD-16 Üzerinde Kompleksleri Halinde Mn(II), Fe(III) ve Co(II) nin Önzenginleştirilmesi ve AAS ile Tayini”, Uluslararası Katılımlı XII. Ulusal Spektroskopik Kongresi, Antalya, Türkiye, 2011.
10. Dinç Ş., Aksu Dönmez Ö., Aşçı B., Bozdoğan A.E., “İlaç Preparatlarındaki Adifenin Hidroklorür, Allobarbitol ve Parasetamolün Çok Değişkenli Spektrofotometrik Kalibrasyon Yöntemleri ile Birarada Tayini”, Uluslararası Katılımlı XII. Ulusal Spektroskopik Kongresi, Antalya, Türkiye, 2011.
11. Cankurtaran H., Yazıcı O., Karaman F., Dinc S., “Chemiresistive Thin Film Impedimetric Sensors based on Poly(diphenylamine sulfonic acid) Conducting Polymer” Turkish Physical Society 28th International Physics Congress, Bodrum, Türkiye, 02-PP17, 557, 2011.
12. Dinç Ş., Aksu Dönmez Ö., Aşçı B., Bozdoğan A.E., “Simultaneous Determination of Allobarbitol, Adiphenine HCl and Paracetamol by HPLC Using Experimental Design”, First International Conference on New Trends in Chemometrics and Applications, Antalya, Türkiye, 2011.
13. Günay F., Alpdoğan G., Dinç Ş., Sungur S., “Preparation of Alginate-Eudragit-Etodolac Composite Microspheres For Controlled Drug Release”, 10th International Symposium on Pharmaceutical Sciences, Ankara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi, Ankara, Türkiye, 2012.
14. Aşçı, B., Dinç Ş., Aksu Dönmez Ö., “Potasyum Sorbat, Sodyum Benzoat, Ponzo ve Karmosinin HPLC Yöntemi ile Birarada Analizi ve Validasyonu”, VI. Ulusal Analitik Kimya Kongresi, Mustafa Kemal Üniversitesi, Hatay, Türkiye, 2012.
15. Dinç Ş., Buğra E., Cankurtaran H., “Poli (Sülfonik Difenilamin)/Nano-Al₂O₃ Esaslı Nanokompozit Malzemenin Nem Algılama Özellikleri”, VI. Ulusal Analitik Kimya Kongresi, Mustafa Kemal Üniversitesi, Hatay, Türkiye, 2012.
16. Dinç Ş., Buğra E., Cankurtaran H., “Organik/İnorganik Polimer Hibrit Malzemeden Oluşan Yeni Bir Nem Sensörü”, VI. Ulusal Analitik Kimya Kongresi, Mustafa Kemal Üniversitesi, Hatay, Türkiye, 2012.
17. Dinç Ş., Cankurtaran H., “Humidity Sensing Properties of Polysulfonic Diphenyl Aniline-ZnO Nanocomposites”, 8th Aegean Analytical Chemistry Days, İYTE, Urla İzmir, Türkiye, 2012.
18. Cankurtaran H., Dinç Ş., “Electrosynthesis and Sensor Application Of the Nano-Hybrid Composites of the Water Soluble Poly(Sulfonic Diphenylamine) Conductive Polymer”, European Polymer Congress – EPF 2013, Pisa, Italy, 2013.

Proje

1. “Bazı Polimerlerin ve Organik/İnorganik Hibrit Filmlerinin Sensör Özelliklerinin İncelenmesi”, Yıldız Teknik Üniversitesi Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü, Proje No: 2011-01-02-DOP05, Proje Elemanı, (2011-devam ediyor).