MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ORGANİK LİF TABANLI METAL OKSİT KAPLANMIŞ BİYO-SENSÖR GELİŞTİRİLMESİ

GÖZDE KONUK EGE

DOKTORA TEZİ
Mekatronik Mühendisliği Anabilim Dalı
Mekatronik Mühendisliği Programı

DANIŞMAN
Doç. Dr. Garip GENÇ

EŞ-DANIŞMAN
Dr. Öğr. Üyesi Hüseyin YÜCE

İSTANBUL, 2022

MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ORGANİK LİF TABANLI METAL OKSİT KAPLANMIŞ BİYO-SENSÖR GELİŞTİRİLMESİ

GÖZDE KONUK EGE

(723516003)

DOKTORA TEZİ
Mekatronik Mühendisliği Anabilim Dalı
Mekatronik Mühendisliği Programı

DANIŞMAN
Doç. Dr. Garip GENÇ

EŞ-DANIŞMAN
Dr. Öğr. Üyesi Hüseyin YÜCE

İSTANBUL, 2022

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışması, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Mekatronik Mühendisliği Ana Bilim Dalı Mekatronik Mühendisliği Bölümü'nde gerçekleştirilmiştir. Marmara Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne tez çalışmamı FDK-2020-10031 no'lu proje kapsamında destekledikleri için teşekkür ederim.

Doktora eğitimim süresince bana yol gösteren, bilgi ve deneyimlerini paylaşan, ihtiyaç duyduğum her anda ilgi ve desteklerini her zaman gösteren çok kıymetli tez danışmanlarım Sayın Doç. Dr. Garip GENÇ ve Sayın Dr. Öğr. Üyesi Hüseyin YÜCE'ye, tez çalışmam süresince desteğini esirgemeyen, değerli görüşleri ile katkı sağlayan Sayın Dr. Öğr. Üyesi Özge AKAY'a en içten teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Değerli bilgi ve görüşleriyle her daim bana yol gösteren, manevi desteğini her zaman hissettiğim kıymetli hocam Sayın Prof. Dr. Nihat AKKUŞ'a, başvurduğum her anda yardımlarını ve desteğini hiçbir zaman esirgemeyen değerli hocam Sayın Prof. Dr. Caner AKÜNER'e, çalışma hayatım ve doktora eğitimim süresince yol gösteren, birçok konuda yardımına başvurduğum değerli hocam Sayın Dr. Öğr. Üyesi Fatih YALÇIN'a en içten teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Tez çalışmam süresince vermiş oldukları katkılar için çalışma arkadaşlarım Dr. Öğr. Üyesi Serap MUTLU YANİÇ'e ve Öğr. Gör. Ahmet Emin YEŞİL'e, elektro-eğirme işlemlerinde katkı sağlayan Yüksek Mühendis Derya SALTIK'a, FT-IR ölçümlerinde desteklerini esirgemeyen Öğr. Gör. Dr. Abdulkadir PARS'a ve DSC ölçümlerinde yardımcı olan Arş. Gör. Dr. Nergis DEMİREL GÜLTEKİN'e çok teşekkür ederim.

Hayatımda her zaman beni destekleyen, her koşulda yanımda olan, bilgi ve görüşleri ile yol gösteren, sevgisini her daim hissettiğim, değerli eşim Mücahit EGE'ye ve dünyaya gelişiyle hayatımızın anlamı, neşesi olan canım oğlum Mert'e, beni yetiştiren, bugünlere getiren anneme, babama ve kardeşlerime sonsuz sevgilerimi sunarım.

Ocak, 2022 **GÖZDE KONUK EGE**

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR i
ÖZET v
ABSTRACT vii
YENİLİK BEYANI ix
SEMBOLLER x
KISALTMALAR xi
ŞEKİL LİSTESİ xiv
TABLO LİSTESİ xvii
1. GİRİŞ 1
1.1 İletken Polimerler 3
1.1.1 Polianilin 3
1.1.1.1 Emeraldin: 4
1.1.1.2 Pernigranilin: 4
1.1.1.3 Lökomeraldin: 4
1.2 Kompozit Malzemeler 6
1.2.1 Fiber takviyeli kompozit malzemeler 8
1.2.2 Doğal lif takviyeli kompozitler 8
1.2.2.1 Doğal lif kompozitlerin avantajları 10
1.3 Doğal Lif: Kabak Lifi 11
1.4 Nano-lifler 13
1.5 Elektro-eğirme İşlemi 14
1.5.1 Elektro-eğirme işlem parametreleri 15
1.5.1.1 Elektro-eğirme yöntemi ile üretilmiş nano-liflerin yapısını etkileyen çözelti özellikleri 16
1.5.1.2 Elektro-eğirme yöntemi ile üretilmiş nano-liflerin yapısını etkileyen çalışma koşulları; 17
1.6 Mikro/Nano Yapılı Biyo-kompozit Tabanlı Sensörler 18
1.6.1 Nem sensörleri 19
1.6.2 Ultraviyole sensörleri 20
1.6.3 Gerinim sensörleri 20
1.7 Gaz sensörleri 21
1.7.1 Alttaş: 23

1.7.2 Transduser katmanı: 24
1.7.3 Algılama katmanı: 24
1.7.4 Metal oksit gaz sensörleri 25
1.7.5 İletken polimer tabanlı gaz sensörleri 26
1.7.6 Bitkisel lif tabanlı gaz sensörleri 30
1.7.7 Gaz algılama teknolojileri 31
1.7.7.1 Elektriksel iletkenlik değişimine bağlı gaz algılama teknolojisi 31
2. MATERYAL VE YÖNTEM 33
2.1 Malzemeler 33
2.1.1 Polimerler ve Kimyasalları 33
2.1.2 Bitkisel lif: kabak lifi, kimyasalları, kullanılan cihaz ve materyaller 34
2.1.3 Biyo-kompozit nano-lif üretiminde kullanılan cihazlar 35
2.1.4 Biyo-kompozit Nano-liflerin Karakterizasyonunda Kullanılan Cihazlar. 36
2.1.5 Sensör Yapısının Tasarımında, Üretiminde İncelemesinde ve Performans Testlerinde Kullanılan Cihazlar ve Yazılımlar 36
2.2 Yöntem 39
2.2.1 Elektro-eğirme işlemleri üretim parametreleri optimizasyonu 39
2.2.1.1 PANI/PEO çözeltisinin hazırlanması 39
2.2.2 Biyo-kompozit nano-liflerin üretilmesi 42
2.2.3 Bitkisel lif: Kabak lifi' nin hazırlanması 43
2.2.4 Biyo-kompozit nano-lif çözeltisinin hazırlanması 44
2.2.5 Gaz sensörü üretimi 46
2.2.5.1 Transduser katmanı 47
2.2.5.2 Algılama katmanı 49
2.2.5.3 Test düzeneği 51
2.3 Isı Transfer Analizi 52
3. BULGULAR VE TARTIŞMA 54
3.1 FT-IR Analizi 54
3.2 SEM Analizi 57
3.2.1 PANI nano-lif yapılarının sem analizi 57
3.2.2 TL/PANI biyo-kompozit nano-lif yapılarının sem analizi 59
3.3 DSC Analizi 62
3.4 Gaz Algılama Testleri 63
3.4.1 PANI Gaz Sensörü 64

3.4.2 PANI/ZnO Gaz Sensörü 65
3.4.3 TL/PANI Gaz Sensörü 66
3.4.4 TL/PANI/ZnO Gaz Sensörü 66
3.5 Isı Transfer Analizi Simülasyon Sonuçları 69
3.5.1 Elektriksel Dağılım 69
3.5.2 Sıcaklık Dağılımı 70
4. SONUÇ 72
REFERANSLAR 74
ÖZGEÇMİŞ 1

ÖZET

ORGANİK LİF TABANLI METAL OKSİT KAPLANMIŞ BİYO-SENSÖR GELİŞTİRİLMESİ

Hızla artan ekolojik kirlilik günümüzün en önemli sorunlardan biri haline gelmiştir. Canlıların sağlığı ve refahı açısından ekolojik kirliliğin izlenmesi ve kontrol altında tutulması bir gerekliliktir. Gaz algılama cihazlarının geliştirilmesi, hava kalitesini izleme, tıbbi teşhis, gıda kalitesinin kontrol edilmesi veya endüstriyel işlemlerin güvenliği ve ev yapımı güvenlik sistemleri gibi çok çeşitli kullanım alanları için önem arz etmektedir. Nano yapılı malzemeler, nano mühendislik ve nano teknoloji konusundaki potansiyel uygulamalarından dolayı ilgi odağı olmuştur. Mikro/Nano-Elektro-Mekanik Sistemler (MEMS/NEMS) teknolojisindeki kazanımlar sensör teknolojilerini de etkilemektedir. Sensörler mikro/nano teknolojiler doğrultusunda akıllı (smart) sensörler olarak üretilerek maliyet, minyatürleşme, hassasiyet yönünden yenilikçi yaklaşımlar sunmaktadır. Nano teknolojideki gelişmeler, yeni nesil malzemelerin gelişimine de büyük ölçüde bağlıdır. Yeni nano malzemeler arasında, kompozit nano-lifler (NF'ler) son yıllarda dikkatleri üzerine çekmiştir. Özellikle biyokompozit nano-lifler, gaz sensörlerinin geliştirilmesi için dikkate değerdir. Organik lif yapılı malzemeler, günümüzde araştırmacıların ilgi odağı olmuştur. Teknolojide meydana gelen gelişmeler ise yeni nesil malzemelerin niteliklerine oldukça bağlıdır. Araştırmaların yoğunlaşmış olduğu yeni nesil malzemeler arasında organik malzemeler de son yıllarda dikkat çekmektedir. Özellikle yeni nesil MEMS tabanlı aygıt üretiminde organik malzemeler yenilikçi yaklaşımlar sunmaktadır. Organik malzemeler ile oluşturulan iletim kanalları ve yüzey özellikleri ile gaz algılama özelliklerinin büyük ölçüde geliştirilmesi hedeflenmektedir.

Bu çalışmada bitkisel lif tabanlı bir biyo-sensör geliştirilmiştir. İlk olarak doğal liflerden olan kabak lifi kimyasal yöntemle elde edilmiştir. İşlem görmüş kabak lifinin (TL), PANI/PEO kopolimer çözeltisi ile karıştırılmasından sonra, nano-lif üretimi için optimum durumu incelemek için farklı elektro-eğirme parametreleri altında elektro-eğirme yöntemiyle TL/PANI/PEO biyo-kompozit nano-lifleri üretilmiştir. Daha sonra kabak lifinin biyo-kompozit nano-liflerin morfolojisindeki etkilerini analiz etmek için farklı ağırlık oranlarında hazırlanan TL/PANI/PEO biyo-kompozit nano-lifler üretilmiştir. TL/PANI/PEO biyo-kompozit nano-liflerin karakterizasyon analizi SEM, FT-IR ve DSC

analiz yöntemleri ile gerçekleştirilmiştir. Bulgular, kabak lifinin PANI/PEO'ya farklı ağırlık oranlarının nano-lif morfolojisini değiştirdiğini göstermektedir. Kabak lifi ağırlık oranı arttırıldığında TL/PANI/PEO' nun morfolojik yapısı nano-lif yapısından ince film yapısına dönüşmüştür. FT-IR sonuçlarında O-H tepe noktalarının ortaya çıkması, PANI/PEO nano-liflerinde kabak lifinin varlığını kanıtlamıştır. Ayrıca, kabak lifinin ağırlık oranındaki %2'den %7,5'e bir artış, O-H grubunun tepe yoğunluğunun artmasına neden olmuştur. DSC analizi ile ilgili olarak, biyo-kompozit nano-lifler termal özellikleri iyileştirmiştir. Tüm sonuçlara göre, ağırlıkça %2 TL/PANI/PEO optimal morfolojik özellikler göstermiştir.

Elde edilen sonuçlara göre %2'lik kabak lifine sahip TL/PANI/PEO biyo-kompozit nano-lif yapısı gaz sensörü uygulaması için algılama katmanı olarak tercih edilmiştir. Ardından gaz sensörü üretimi mikro fabrikasyon teknikleri ile gerçekleştirilmiştir. Bir p-tipi SiO_2 alttaş üzerine transduser katmanı altın elektrotların termal buharlaştırma yöntemi ile kaplanmasıyla üretilmiştir. Altın elektrotların üzerine PANI/PEO, TL/PANI/PEO, biyo-kompozit nano-lifleri algılama katmanı olarak elektro-eğirme işlemi ile üretilmiştir. Ardından, PANI/PEO ve TL/PANI/PEO nano-liflerin üzerine metal oksit kaplaması yapılarak biyo-kompozit nano-liflerin algılama performansına etkisi incelenmiştir. İlk olarak PANI aktif katman olarak kullanılmış ve %60 sensör cevabı elde edilmiştir. PANI ile %2 oranında kabak lifi harmanlanarak oluşturulan biyo-kompozit yapının aynı oranda NH_3 gazına karşı sensör cevabı %11 olarak hesaplanmıştır. Buna karşılık biyo-kompozit nano-lif yapısı metal oksit ile katkılandırılmış ve tekrar NH_3 gazına karşı tepkiselliği ölçülmüş olup sensör cevabı 7 kat artış göstermiştir. Elde edilen cevap süreleri ve geri kazanım süreleri selüloz ile geliştirilmiş biyo-kompozit nano-lif yapılarının gaz algılama süreçlerinde kullanılabilirliğini göstermektedir.

ABSTRACT

DEVELOPMENT OF ORGANIC FIBER BASED METAL OXIDE COATED BIO-SENSOR

The rapidly increasing ecological pollution has become one of the most important problems of our time. Monitoring and controlling ecological pollution is a necessity for the health and welfare of living things. Advancements of gas sensing instruments are significant for a wide variety of applications, such as air purification and food fressness control, medical recognition or the security of industrial processes and home-made systems. Nanostructured materials have been the focus of attention due to their potential applications in nano engineering and nanotechnology. Achievements in Micro / Nano-Electro-Mechanical Systems (MEMS / NEMS) technology affect sensor technologies as well. Sensors are fabricated as smart sensors thanks to micro / nano technologies and offer innovative approaches with high sensitivity, cost and miniaturization advantages. Advances in nanotechnology also depend heavily on the development of new generation materials. Among the new nanomaterials, composite nanofibers (NFs) have attracted attention in recent years. Especially, bio-composite nanofibers are considerable for the improvement of gas sensors.

Organic fiber-structured materials have been the focus of interest of researchers today. Advancements in technology are highly affiliated to the qualities of rising generation materials. Among the new generation materials in which research is concentrated, organic materials have attracted attention in recent years. Organic materials offer innovative approaches, especially in the production of rising generation MEMS-based appliances. It is aimed to improve the transmission channels and surface properties formed by organic materials and gas detection properties substantially.

In this thesis, a plant fiber based biosensor was developed. First of all, luffa cylindrica fiber, which is one of the natural fibers, was obtained by chemical treatment. After blending the treated luffa fiber with PANI/PEO copolymer solution, Luffa/PANI/PEO bio-composite nano-fibers were fabricated by electrospinning under different electrospinning conditions to investigate the optimum state for nano-fiber fabrication. After that, Luffa/PANI/PEO bio-composite nano-fibers arranged in different weight ratios were fabricated to investigate the effects of luffa on the morphology of bio-

composite nano-fibers. Characterization analysis of Luffa/PANI/PEO bio-composite nano-fibers was performed by SEM, FT-IR and DSC analysis methods. The findings show that different weight ratios of Luffa fiber to PANI/PEO change nano-fiber morphology. When the weight ratio of Luffa fiber was increased, the morphological structure of Luffa/PANI/PEO changed from nano-fiber structure to thin film structure. The appearance of O-H peaks in the FT-IR results proved the presence of Luffa fiber in the PANI/PEO nano-fibers. Also, increasing in the weight ratio of Luffa fiber from 2% to 7.5% resulted in an increase in the peak density of the O-H group. In accordance with the DSC analysis, bio-composite nano-fibers improved thermal properties. According to all results, 2% Luffa/PANI/PEO demonstrated optimal morphological characteristics.

According to the results obtained, Luffa/PANI/PEO bio-composite nano-fiber structure with 2% Luffa fiber was preferred as the sensing layer for the gas sensor application. Then, gas sensor production was carried out with micro fabrication techniques. The transducer layer on a p-type SiO_2 substrate was produced by thermal evaporation coating of gold electrodes. PANI/PEO, Luffa/PANI/PEO, bio-composite nano-fibers on gold electrodes were produced by electrospinning as a sensing layer. Then, the effect of bio-composite nano-fibers on sensing performance was investigated by applying metal oxide coating on PANI/PEO and Luffa/PANI/PEO nano-fibers. First, PANI was used as the active layer and a sensor response of 60% was obtained. The sensor response of the bio-composite structure formed by blending PANI with 2% Luffa fiber against NH_3 gas at the same rate was calculated as 11%. On the other hand, the bio-composite nano-fiber structure was doped with metal oxide and its responsiveness to NH_3 gas was measured again, and the sensor response increased 7 times. The obtained response times and recovery times show the usability of cellulose-enhanced bio-composite nano-fiber structures in gas sensing processes.

YENİLİK BEYANI

ORGANİK LİF TABANLI METAL OKSİT KAPLANMIŞ BİYO-SENSÖR GELİŞTİRİLMESİ

Doktora tez çalışmasında bitkisel liflerden birisi olan kabak lifinden kimyasal modifikasyon işlemleri ile selüloz elde edilmiştir. Selüloz ile iletken polimerler ailesinden olan polianilin polimeri farklı oranlarda harmanlanmıştır. Elde edilen biyo-kompozit çözeltisi kullanılarak elektro-eğirme yöntemi ile biyo-kompozit nano-lifler üretilerek literatüre yeni bir malzeme olarak kazandırılmıştır.

Mikro fabrikasyon teknikleri ile bir gaz sensörü üretilmiştir ve elde edilen biyo-kompozit nano-lif algılama katmanı olarak kullanılmıştır. Aktif katman olarak kullanılan biyo-kompozit nano-lif yapısının gaz sensörü uygulama süreçlerindeki performansı incelenmiştir. Ardından biyo-kompozit nano-lifler mikrofabrikasyon teknikleri kullanılarak metal oksit kaplanmıştır. Elde edilen yeni yapının gaz sensörünün çalışma performansına etkisi değerlendirilmiştir. Literatüre sunulan bu yeni malzemenin, gaz sensörü açısından bakıldığında, işlevselliğinin yüksek olacağı tez çalışması süresince yapılan uygulama ve analizler sonucu belirlenmiştir. Gaz sensörü uygulamalarında sadece iletken bir polimere sahip veya metal oksit yapılarının kullanılabileceğine değil, aynı zamanda selülozun kendisinin veya biyo-kompozit yapılarının da gaz sensörü uygulamalarında aktif katman olarak kullanılabilmesi için kimyasal olarak modifiye edilebileceğine dikkat çekilmiştir. İletken polimer veya herhangi bir metal oksit yapı içeren selüloz esaslı kompozit olması durumunda da, selüloz esaslı kompozitin kullanımı çok yönlü olabileceği tez çalışmasında belirtilmiştir. Bazı sensör uygulamalarında sadece metal oksit yapıların uygulanması hala sınırlıdır. Selüloz daha yüksek esneklik elde etmek için inorganik yapıları tutabilir. Geliştirilmiş biyo-kompozit nano-lif yapısının portatif bir gaz sensörü aktif katmanı olarak kullanıma uygunluğu tez çalışmasında sunulmuştur. Ayrıca, tez çalışmasında kullanılan doğa dostu bitkisel lifin MEMS teknolojisinde kullanılmış olması ulusal ve uluslararası katma değere yüksek katkı sağlayacak, literatüre yeni bir bakış açısı sunacaktır.

Ocak, 2022 **GÖZDE KONUK EGE**

SEMBOLLER

T_g : Cam geçiş sıcaklığı

ρ : Elektriksel öz direnç

ρ(T) : Belirli sıcaklıktaki elektriksel öz direnç

ρ0 : 20 °C'deki elektriksel öz direnç

Δt : Sıcaklık farkı

q : Isı akışı

k : Termal iletkenlik

σ **:** Akım yoğunluğu

R_{gaz} **:** Test gazının direnci

R_{hava} **:** Havanın direnci

Hz **:** Frekans

KISALTMALAR

Al_2O_3 : Alüminyum oksit

Au : Altın

C : Karbon

C_2H_5OH : Etanol

CeO_2 : Seryum dioksit

CH_3OH : Metanol

Co : Kobalt

CO : Karbon monoksit

CO_2 : Karbon dioksit

Cr : Krom

CSA : Komfor sülfonik asit

Cu : Bakır

dB : Desibel

DC : Doğru akım

DMF : Dimetil formamid

DSC : Diferansiyel taramalı kalorimetere

EB : Emeraldin baz

ES : Emeraldin tuz

Fe : Demir

FTIR : Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi

GC : Gaz kromatografisi

H : Hidrojen

H_2 : Hidrojen

H_2S : Hidrojen sülfür

H_2SO_4 : Sülfürik asit

HCl : Hidroklorik asit

IDT : İnterdijital elektrot

In_2O_3 : İndiyum oksit

IZnO : İndiyum çinko oksit

KL : Kabak lifi

$LiNbO_3$: Lityum niyobat

$LiTaO_3$: Lityum tantalat

Mg : Magnezyum

NaOH : Sodyum hidroksit

NF : Nanofiber

NH_3 : Amonyak

Ni : Nikel

NO : Azot monoksit

NO_2 : Azot dioksit

NP : Nanopartikül

NW : Nano tel

OH : Hidroksil

PANI : Polianilin

PDMS : Polidimetilsiloksan

PEN : Polietilen naftalat

PEO : Polietilenoksit

PET : Polietilen tereftalat

PI : Poliimid

PLA : Polilaktik asit

PMMA : Polimetil metakrilat

ppb : Milyarda bulunan partikül sayısı

ppm : Milyonda bulunan partikül sayısı

PPy : Polipirol

PS : Polistiren

PSSA : Polistiren sülfonik asit

PT : Politiyofen

PVP : Polivinil pirolidon

RF : Radyo frekansı

SAW : Yüzey akustik dalga

SDS : Sodyum dodesil sülfat

SEM : Taramalı elektron mikroskobu

SF : İpek lifi

SiO_2 : Silisyum dioksit

SnO_2 : Kalay (IV) oksit

SSA : Sülfosalisilik asit

TEA : Trietilamin

Ti : Titanyum

TiO_2 : Titanyum dioksit

TL : İşlem görmüş kabak lifi

TSA : Toluensülfonik asit

UV : Ultraviyole

WO_3 : Tungsten trioksit

Zn : Çinko

ZnO : Çinko oksit

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1.1 Asidik bir ortamda amonyum peroksidi sülfat ile polianilin hidrojen sülfat ile anilin oksidasyonunun stokiyometrisi [44] 4

Şekil 1.2 PANI formları [43] 5

Şekil 1.3 Kompozit malzemelerin takviye elemanlarına göre sınıflandırılması 8

Şekil 1.4 Kabağın meyve ve lif hali [27], [84] 12

Şekil 1.5 Elektro-eğirme işlemi prensip şeması [93] 14

Şekil 1.6 Sensör Yapısı 23

Şekil 1.7 P-N heterojonksiyonun algılama sürecindeki davranışının şematik gösterimi [169] 32

Şekil 2.1 (a) Nüve marka etüv (b) Herzog marka halkalı öğütücü 34

Şekil 2.2 (a) Rocker 400 vakum motoru (b) Vakum düzeneği 34

Şekil 2.3 (a) Manyettik karıştırmalı ısıtıcı (b) Rotofix Santrifüj Cihazı 35

Şekil 2.4 (a) Borookfield Viskozimetere (b) Elektriksel İletkenlik Cihazı 35

Şekil 2.5 Inovenso NE300 Nano Spinner Elektro-eğirme cihazı 36

Şekil 2.6 MEMS&NEMS&MOEMS Araştırma ve Geliştirme Merkezi 37

Şekil 2.7 (a) Döndürmeli Kaplama Cihazı (b) Microwriter ML3 Fotolitografi Sistemi 37

Şekil 2.8 (a) Sensofar 3D Optik profilometre (b) Huvitz Mikroskop 38

Şekil 2.9 NANOVAK NVTS-400 Püskürtmeli Kaplama Cihazı 38

Şekil 2.10 (a) PANI-Emeraldin-Base yalıtkan formu (b) PANI.CSA iletken formu 39

Şekil 2.11 (a) PANI.CSA'nın kloroform:DMF içerisindeki davranışı (b) PANI.CSA'nın yüzeydeki tutunumu (c) PANI.CSA/PEO 40

Şekil 2.12 Kabak lifi'nin hazırlanması ve kimyasal işlem süreci 43

Şekil 2.13 (a) Kabak lifi'nin öğütülmüş ham hali (b) Kabak lifi'nin kimyasal işlemi (c) Numunelerin vakum pompası ile süzülmesi 44

Şekil 2.14 PANI çözeltisi hazırlama işlemleri (a) PANI.CSA'nın manyetik karıştırıcıda karıştırılması (b) PANI.CSA karışımının santrifüj yöntemi ile çöktürülmesi 45

Şekil 2.15 Transduser katmanı fabrikasyon aşamaları 48

Şekil 2.16 Test Düzeneği 52

Şekil 3.1 Kabak lifi ve kimyasal işlem sonucu kabak lifi'nın FT-IR spektrumları 55

Şekil 3.2 PANI/PEO nano-lifler ve kimyasal işlem görmüş kabak lifi (2,5%, 5%, 7,5%) /PANI/PEO biyo-kompozit nano-liflerin FT-IR spektrumları.....56

Şekil 3.3 TL/PANI/ZnO biyo-kompozit nano-lif yapının FT-IR spektrumları.....57

Şekil 3.4 SEM incelemesi (a) Numune (A) (300K) (b) (numune A) (1000K) (c) (Nuune B) (300K) (d) (numune B) (300K).....58

Şekil 3.5 SEM incelemesi (a) (numune C) (300K) (b) (numune C) (1000K) (c) (numune D) (300K) (d) (numune D) (1000K) (e) 11,75 cp/500 dev/dk (viskozite/toplayıcı dönme hızı) PANI 59

Şekil 3.6 PANI nano-lif ve farklı konsantrasyonlarda (%2,5, 5, 7,5) TL/PANI biyo-kompozit nano-liflerin SEM görüntüleri (a) PANI (b) %2 TL/PANI (c) %5 TL/PANI, (d) %7,5 TL/PANI.....60

Şekil 3.7 PANI nano-lif ve farklı konsantrasyonlarda (%2,5, 5) üretilmiş TL/PANI biyo-kompozit nano-liflerin çap dağılımları (a) PANI (b) %2 TL/PANI (c) %5 TL/PANI 61

Şekil 3.8 PANI/PEO Film ve TL/PANI/PEO nano-liflerin DSC eğrileri 62

Şekil 3.9 PANI, TL/PANI, PANI/ZnO ve TL/PANI/ZnO gaz senösörleri.....63

Şekil 3.10 PANI gaz sensörünün NH_3'e karşı dinamik tepkileri 64

Şekil 3.11 PANI/ZnO gaz sensörünün NH_3'e karşı dinamik tepkileri.....65

Şekil 3.12 TL/PANI gaz sensörünün NH_3'e karşı dinamik tepkileri 66

Şekil 3.13 TL/PANI/ZnO gaz sensörünün NH_3'e karşı dinamik tepkileri.....67

Şekil 3.14 PANI, TL/PANI, PANI/ZnO ve TL/PANI/ZnO gaz sensörlerinin NH_3'e karşı sensör cevapları.....68

Şekil 3.15 Algılama katmanının üzerindeki ortalama gerilim (TiO_2, ZnO).....69

Şekil 3.16 TiO_2 algılama katmanında oluşan ısı dağılımı (a) 294,15K (b) 373,15K (c) 473,15K (d) 573,15 K 70

Şekil 3.17 ZnO algılama katmanında oluşan ısı dağılımı (a) 294,15K (b) 373,15K (c) 473,15K (d) 573,15 K 70

Şekil 3.18 Farklı sıcaklık değerlerinde algılama katmanının sıcaklık karşılaştırması 71

TABLO LİSTESİ

Tablo 1.1 Otomobillerde kullanılan doğal lifler 11

Tablo 1.2 Gaz algılama süreçlerinde kullanılmakta olan gaz algılama yöntemleri 31

Tablo 2.1 PANI.CSA/PEO hazırlama parametreleri elektriksel iletkenlik-viskozite değerleri 40

Tablo 2.2 PANI.CSA/PEO Mesafe – Voltaj Optimizasyonu elektro-eğirme verileri 41

Tablo 2.3 PANI.CSA/PEO hazırlama parametreleri elektriksel iletkenlik-viskozite değerleri 41

Tablo 2.4 PANI.CSA/PEO Viskozite-Silindir Hızı Optimizasyonu elektro-eğirme verileri 42

Tablo 2.5 Kabak lifi oranlarına göre viskozite ve elektriksel iletkenlik verileri 45

Tablo 2.6 (%2,5,%5,%7,5) TL/PANI biyo-kompozit nano-liflerin elektro-eğirme parametreleri 46

Tablo 2.7 PANI nano-lif ve TL/PANI biyo-kompozit nano-lif çözeltilerinin konsantrasyon, viskozite ve elektriksel iletkenlik verileri 50

Tablo 2.8 PANI nano-lif ve TL/PANI biyo-kompozit nano-liflerin elektro-eğirme parametreleri 50

Tablo 2.9 Sensör yapısının mekanik özellikleri.....52

Tablo 3.1 PANI, PANI/ZnO, TL/PANI, TL/PANI/ZnO Sensörlerinin tepki ve geri kazanım süreleri 68

1. GİRİŞ

Tek boyutlu nano yapılar, benzersiz elektriksel, optik, manyetik, termal, mekanik ve kimyasal özelliklerinden dolayı sensör teknolojileri, enerji depolama, biyomedikal uygulamalar, çevresel izleme ve savunma/güvenlik gibi birçok alanda kullanılmaktadır. Spesifik yüzey alanı, üstün mekanik özellikleri, nano gözeneklilik [1,2] ile minyatür cihaz uygulamalarında kullanılan önemli malzemelerdir. Nano yapılı malzemeler arasında yer alan nano-lifler, aynı malzemelerin mikro liflerine göre daha iyi mekanik özellikleri nedeniyle nano-kompozit malzemelerin geliştirilmesinde büyük öneme sahiptir. Ayrıca, nano-lif takviyeli nano-kompozitler, mikro-kompozitlerle karşılaştırıldığında, yüksek yüzey hacim oranı, üstün mekanik özellikler, homojenlik ve kararlılık gibi avantajlar sunar [3-6].

Çevre dostu biyo-malzemeler, özellikle doğal lifler, güçlü mekanik özellikleri, geri dönüştürülebilirlikleri, düşük maliyeti ve hafiflik avantajları ile araştırmacıların ilgisini çekmiştir. Doğada hayvansal ve bitki kaynaklı olmak üzere iki tür lif vardır. Hayvansal lifler yün, tüy, ipek gibi proteinlerden, bitkisel lifler (jüt, kenaf, keten, sisal, luffa) ise selüloz esaslı malzemelerdir. Doğal liflerin özellikleri, kaynaklarına ve işlemlerine bağlıdır [7,8]. Bu biyo-malzemeler, kompozit ve nano-kompozit malzeme üretimlerinde oldukça önemli bir yer almaktadır. Şimdiye kadar bu biyo-malzemeler, cam elyafı, karbon elyafı veya kevlar elyafları gibi sentetik liflere alternatif olarak yerine kullanılabilirlikleri açısından araştırılmıştır [1-9]. Sonuç olarak, çevre dostu biyo malzemelerle güçlendirilmiş nano-kompozitler, yeni yapısal ve fonksiyonel malzemeler olarak yenilikçi yaklaşımlar sunar [10-12]. Örneğin, selüloz takviyeli nano-lifler sensör teknolojileri [10,13–15] için üretilmiştir. Jüt, kenaf takviyeli nano-lifler, membran ve eyleyiciler [11,13–15] geliştirmek için kullanılmıştır. Ayrıca biyo-malzemelerle güçlendirilmiş nano-lif hazırlama-üretim süreçleri ve karakteristik özellikleri araştırılmıştır. [2,12,16–22].

Biyo-malzemelerden biri olan kabak lifi, biyo-kompozit uygulamalarında takviye malzemesi olarak kullanılmaktadır. Kabak lifi, Türkiye'nin güney kesiminde ve dünyanın birçok yerinde [23–25] yetiştirilmektedir. Üstün akustik ve sönümleme özelliklerine sahiptir. Öte yandan, bitkisel lifin mekanik mukavemeti cam elyaf ile karşılaştırıldığında, cam elyafınkinden daha düşüktür ancak, bu liflerin spesifik mukavemet değerleri

(yoğunluk oranına bakılarak) dikkate alındığında, karşılaştırılabilir veya daha iyi değerler gösterecektir [26,27].

Polimer malzemeler, dayanıklı tüketim malları, elektronik cihazlar, tıbbi cihazlar, ambalaj malzemeleri, havacılık, ulaşım ve diğer mühendislik alanları gibi günlük yaşamda ve endüstride önemli bir potansiyele sahiptir. Polimerler, monomerlerin tekrar tekrar bağlanması sonucu uzun moleküler zincirlerin oluştuğu makromoleküler yapılardır. Ancak saf haldeki polimerler düşük mekanik özelliklerinden dolayı uygulamalar için yetersizdir. Bu nedenle, polimer malzemelerin mekanik özelliklerini iyileştirmek için takviyelere ihtiyaç duyulmaktadır [28]. Son zamanlarda, yeni nesil cihaz imalatında polimer matrisli biyo-lif takviyeli kompozitler kullanılmaktadır [9, 29–34]. İletken polimerler ailesinin bir temsilcisi olan polianilin (PANI), kolay sentez ve yüksek çevresel stabilite ile ayırt edilir [35]. İletkenliği, düşük yoğunluğu ve kolay işlenmesi nedeniyle metallerin ve yarı iletkenlerin yerini alabilir [36]. Bununla birlikte, PANI 'nin güçlü moleküler zincirleri için düşük çözünürlüğü nedeniyle saf PANI nano-liflerinin üretimi oldukça zordur ve ayrıca iletken polimerler, düşük moleküler ağırlıkları için yeterli elektro-eğirme elde edemezler. Bu nedenle, PANI, taşıyıcı polimerlerle (örneğin. PEO, PVP, PS, PMMA) [37-39] harmanlanır. Polimer matris mikro/nano-liflerin üretimi için birden fazla yöntem vardır. Bunların başlıcaları elektro-eğirme, eriyik üfleme, kendi kendine birleştirme, faz ayırma ve çekme yöntemleridir [5]. Elektro-eğirme, nanometreden birkaç mikrometreye kadar değişen [40, 41] aralığında yeniden üretilebilir polimer ve kompozit lifler üretmek için basit, başarılı ve düşük maliyetli bir tekniktir.

Bu çerçevede bu tez kapsamında bitkisel lif tabanlı metal oksit kaplanmış bir biyo-sensör geliştirilmesi hedeflenmiştir. Geliştirilen gaz sensöründe algılama katmanı olarak kullanılan biyo-kompozit nano-lif yapısının gaz algılama davranışları incelenerek sensör performansına etkisi değerlendirilmiştir. Bu kapsamda tez çalışması sürecinde yapılan çalışmalar aşağıda belirtilmiştir.

1. Gaz sensörü yapısal tasarımının yapılması.
2. PANI nano-liflerin üretilerek elektro-eğirme parametrelerinin belirlenmesi.
3. PANI nano-liflerin karakterizasyon testlerinin yapılması.
4. Biyo-kompozit nano-lif yapıyı oluşturacak kabak lifi bitkisinin hazırlanması.
5. TL/PANI biyo-kompozit nano-liflerin üretilmesi.

6. TL/PANI biyo-kompozit nano-liflerin karakterizasyon testlerinin yapılması.
7. Gaz sensörü transduser katmanını oluşturacak maskenin tasarlanması.
8. Gaz sensörü transduser katmanını oluşturacak maskenin fotolitografi yöntemi ile alttaş üzerine aktarılması.
9. Gaz sensörü transduser katmanının termal buharlaştırma yöntemi kullanılarak metal kaplamasının yapılması.
10. Gaz sensörü algılama katmanını oluşturarak biyo-kompozit nano-liflerin elektro-eğirme yöntemi ile transduser katmanı üzerine üretilmesi.
11. Biyo-kompozit nano-liflerin üzerine metal oksit kaplanması ve TL/PANI/MO yapının elde edilmesi.
12. TL/PANI/MO yapının karakterizasyon testlerinin yapılması.
13. Gaz algılama testlerinin yapılacağı gaz odası tasarımının yapılması.
14. Gaz algılama testlerinin yapılması.
15. Biyo-kompozit nano-liflerden oluşan algılama katmanının gaz algılama performansına etkisinin değerlendirilmesi.

1.1 İletken Polimerler

Doping yoluyla elektrik iletmek için konjuge polimerlerin yapılabileceğinin keşfedilmesinden bu yana, polimerlerin üretimi alanında çok sayıda araştırma yapılmıştır [42]. İletken polimerler, belirli koşullar altında (doping) polimerin elektron iletkenliğini sağlayan, konjuge kimyasal bağlara sahip monomer birimlerinden oluşan özel bir bileşikler ailesine aittir. Ticari açıdan bakıldığında, bu polimerler çeşitli uygulamalar için malzemelerin üretimi için umut vaat etmektedir; İletkenlik, düşük yoğunluk ve kolay işlenebilirlik özellikleri nedeniyle metallerin ve yarı iletkenlerin yerini alabilirler.

1.1.1 Polianilin

İletken polimerler ailesinin bir temsilcisi olan polianilin (PANI), kolay sentez ve yüksek çevresel stabilite ile ayırt edilir [35]. Polianilin, redoks olmayan bir asit / baz katkılama işlemi yoluyla özel uygulamalar için uyarlanabilmesi açısından benzersiz bir konjuge polimerdir [36]. Polianilin anilin monomerinden üretilmektedir. Oksidasyon ve protonlaşma özellikleri ile aşağıda belirtilen formlara dönüştürülebilir. Polianilin polimerinin formları aşağıda sunulmaktadır;

1.1.1.1 Emeraldin:

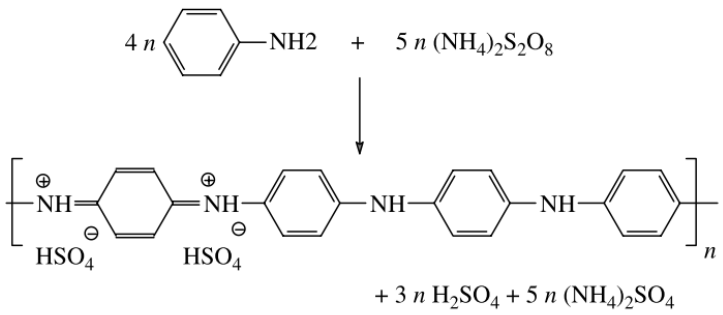
En yaygın ve en önemli PANI formudur. Tipik olarak asidik bir sulu ortamda, doğrudan anilinin oksidasyonundan elde edilir. Bir zümrüt "tuzu" (emeraldine-salt) olan protonlanmış biçimi yeşil ve iletkendir ($\sigma>10^{-10}$ Scm^{-1}); protonsuzlaştırmadan sonra elde edilen karşılık gelen zümrüt "bazı" formu (emeraldine-base) mavidir ve iletken değildir ($\sigma<10^{-10}$ Scm^{-1}) [43] .

1.1.1.2 Pernigranilin:

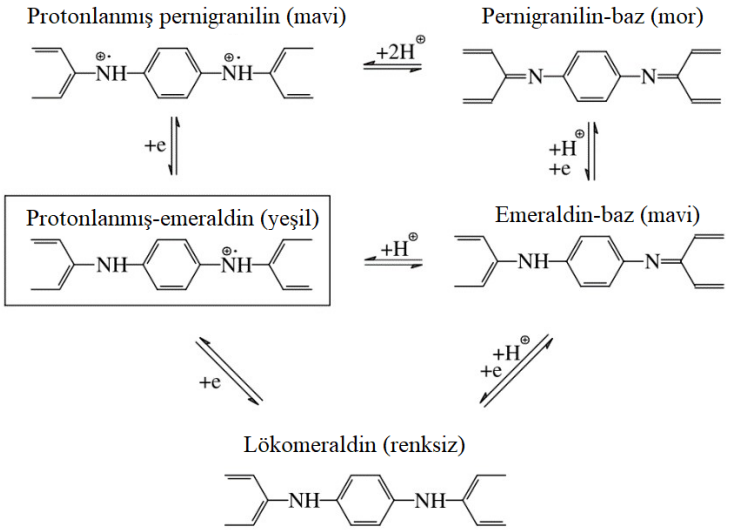
Tüm nitrojenlerin imin tipinde olduğu oksitlenmiş bir PANI formudur. Mavi protonlanmış bir formda veya mor bir baz olarak bulunur. İletken değildir. Pernigranilin kararlı değildir ve kolaylıkla dönüştürülür [43].

1.1.1.3 Lökomeraldin:

Tüm nitrojenlerin ikincil amin türü olduğu indirgenmiş PANI formudur. Lökoemeraldin formu da kararlı değildir ve oksijen ile kendiliğinden oksitlenir. Sarımsı bir rengi vardır [43].



Şekil 1. 1 Asidik bir ortamda amonyum peroksidi sülfat ile polianilin hidrojen sülfat ile anilin oksidasyonunun stokiyometrisi [44]



Şekil 1. 2 PANI formları [43]

Polianilinin iletkenliği katkısız izolasyonlu zümrüt baz formundan ($\sigma<10^{-10}$ S_{cm}^{-1}), iletken zümrüt tuzu formuna ($\sigma>10^{-10}$ Scm^{-1}) katkı ile artar.

Katkı maddeleri, tüm imin nitrojenleri (toplam nitrojenlerin yarısı), katkı maddesinin asit solüsyonunun pH'ını kontrol ederek, katkılanana kadar istenen herhangi bir miktarda eklenebilir. Katkı maddeleri, zümrüt tuzu formunun amonyum hidroksit gibi yaygın bazlarla etkileşimi ile uzaklaştırılabilir. Polianilinin iletkenliği her ikisine de bağlı olduğundan yük taşıyıcıları polimer omurgası boyunca taşıma ve taşıyıcıların polimer zincirleri arasında atlama yeteneği için, bu işlemlerden herhangi birini değiştiren polianilin ile herhangi bir etkileşim iletkenliğini etkileyecektir [45]. Bu, kimyasal direnç olarak bilinen direnç tipi dedektörler gibi bir kimyasal buhar sensöründe seçili katman olarak polianilinin kullanılmasını sağlayan temel kimyasal ilkedir. Oda sıcaklığı hassasiyetleri, çok çeşitli alt tabakalar üzerinde biriktirme kolaylığı ve yapısal modifikasyonların zengin kimyası nedeniyle, polianilin ve diğer iletken polimerler, sensör uygulamaları için cazip malzemeler haline gelmektedir [46].

Granül PANI'lerden PANI-nano-lif ve/veya PANI nano-çubuk imalatının elektro-eğirme, ultrasonikasyon, döndürerek kaplama ve bağımsız PANI filminin darbeli elektron ışınıyla ışınlanması gibi çeşitli fiziksel yöntemleri bilinmektedir.

Anilinin oksidatif polimerizasyonu yoluyla 1-D PANI nano-yapılarının hazırlanmasına yönelik çeşitli şablonlu veya şablonsuz yöntemler bulunmaktadır. Şablonlu yöntemler

sert şablon yöntemleri (nanogözenekli, nano yapılı tohum ve reaktif şablon yöntemi) ve yumuşak şablon yöntemleri (oligomer, polimer, yüzey aktif madde ve amfifilik asit destekli sentezler) olmak üzere ikiye ayrılır. Şablonsuz yöntem olarak ise; çalkalanmamış / karıştırılmamış, sulu / organik arayüzey, hızlı karıştırma ve seyreltik polimerizasyonlar; foto destekli, radyolitik, sonokimyasal, katı hal mekanokimyasal ve elektrokimyasal sentezler (voltametrik, potansiyostatik, galvanostatik, vb.); 1-D PANI nanoyapılarının sentezinin katkı maddesi içermeyen, düşen pH, pH durumu ve hidrofobik yüzey yöntemleri de son yıllarda çalışılmıştır [47].

PANI nano yapıların sıradan granül haline kıyasla dağılabilirlik ve işlenebilirlik özellikleri son yıllarda önemli ölçüde arttırılmıştır. Bu sayede iletken polimer olan PANI, başlıca sensör [48, 49, 50–54–56,57–59,], aktüatör [60], membranlar [61] olmak üzere elektron alan yayıcılar, alan etkili transistörler, korozyon koruması, veri depolama, güneş pili cihazları, şarj edilebilir piller, yakıt hücreleri, schottky diyotlar, süper kapasitörler, elektromanyetik girişim koruması, mikrodalga emilimi ve antistatik kaplama uygulamalarında kullanılabilmektedir [47].

1.2 Kompozit Malzemeler

Bilim ve teknolojinin hızlı gelişimi, düşük maliyetli minimum enerji tüketimine sahip, yüksek mukavemet performanslı, düşük yoğunluklu uygulama gereksinimine göre belirli özelliklere sahip mühendislik malzemelerin gelişimine neden olmuştur. Böylelikle kompozit malzeme kavramı, çeşitli mühendislik uygulamalarında mevcut metallerin, metal olmayanların ve alaşımların yerini alarak ortaya çıkmıştır.

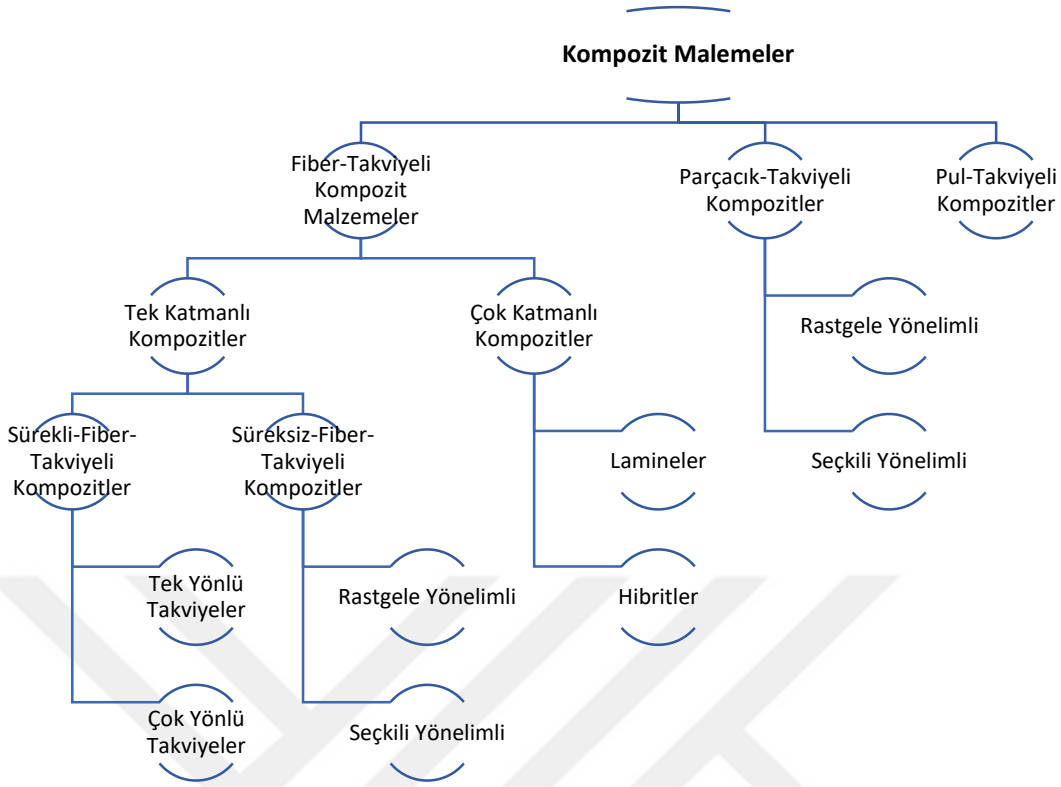
Kompozit malzemelerin kullanım süreci binlerce yıla dayanmaktadır. Tarihte, eski Mısırlılar, samanı çamur tuğlalarla takviye etmek için kullanmışlardır. Moğol savaşçıları, yüksek performanslı okçuluk yayları üretmek için öküz tendonu, boynuz, bambu şeritleri, ipek ve çam reçinesinden oluşan kompozitler kullanmışlardır [28]. 1960'ların başından bu yana, havacılık, ulaşım ve inşaat endüstrilerinde kullanılmak üzere daha güçlü, daha sert ve daha hafif malzemelere talep artmıştır. Mühendislik malzemelerindeki yüksek performans talepleri, kompozitler gibi yeni ve iyileştirilmiş malzemelerin kapsamlı araştırma ve geliştirmesine yol açmıştır. Yapısal amaçlar için kullanılan kompozit malzemeler genellikle düşük yoğunluklara sahiptir ve bu da geleneksel mühendislik malzemeleri ile karşılaştırıldığında ağırlığa karşı yüksek sertlik ve yüksek mukavemet-

ağırlık oranları sağlamaktadır. Ayrıca, birçok kompozitin yüksek yorulma mukavemeti-ağırlık oranı ve yorgunluk hasarı toleransı da kompozit malzemeleri çekici bir seçenek haline getirmiştir [7].

Temel olarak, kompozitler, makro ölçekte kimyasal olarak farklı iki veya daha fazla bileşenden oluşan ve onları ayıran farklı bir ara yüze sahip malzemelerdir. Bu nedenle, kompozit oluşturmak için bir veya daha fazla süreksiz faz, sürekli bir faza gömülür. Süreksiz faz genellikle sürekli fazdan daha sert ve daha güçlüdür ve kompozite mukavemet sağlayan takviye olarak adlandırılır. Oysa sürekli faz, lifi istenen şekilde tutan ve yükü bir elyaftan diğerine aktaran matris olarak adlandırılır [62]. Matris malzemesi metalik, polimerik veya seramik olabilir. Matris bir polimer olduğunda, ilgili kompozit malzemeye polimer matrisli kompozit (PMC) denir.

Şimdiye kadar geliştirilen kompozit malzemelerin çoğu, mukavemet, sertlik, tokluk ve yüksek sıcaklık performansı gibi mekanik özellikleri iyileştirmek için üretilmiştir.

Kompozitlerin mukavemeti büyük ölçüde takviye malzemesinin geometrisine bağlıdır [28]. Bu nedenle, kompozit malzemeleri takviye malzemenin geometrisi temelinde sınıflandırmak doğru bir yaklaşım olmaktadır. Şekil 1.3’te, kompozit malzemeler için yaygın olarak kabul edilen bir sınıflandırma şeması sunulmaktadır [62].



Şekil 1. 3 Kompozit malzemelerin takviye elemanlarına göre sınıflandırılması [28]

1.2.1 Fiber takviyeli kompozit malzemeler

Elyaf takviyeli kompozit malzemeler, aralarında farklı ara yüzler (sınır) bulunan bir matrise bağlanmış yüksek mukavemetli ve modüllü elyaftan oluşur. Bu formda hem lifler hem de matris fiziksel ve kimyasal kimliklerini korumalarına rağmen tek bir malzemenin (matris veya takviye malzemesi) tek başına sağlayamayacağı bir özellik kombinasyonu üretirler. Genel olarak, lifler ana yük taşıma adaylarıdır, matris ise onları istenen yerde ve yönde tutar [62].

1.2.2 Doğal lif takviyeli kompozitler

Petrol içerikli malzemeler ile rekabet edebilecek ekolojik malzemeler son yıllarda araştırmacıların ilgi odağı olmuştur. Tehlikeli boyutlara ulaşmış olan çevre kirliliği ile mücadele etme gerekliliği ile geri dönüşüm bir zorunluluk haline gelmiştir. Ancak petrol yapılı malzemelerin geri dönüşüm süreleri incelendiğinde bu durum pek iç açıcı olamamaktadır. Teknolojinin hızla gelişmesi ile birlikte araştırmacılar da bu mücadeleye katkı sağlayacak doğa dostu malzemeler geliştirme yönünde atılımda bulunmaktadırlar. Yeni nesil aygıt tasarımlarında da geri dönüşüm dikkate alınmalı, ürün tasarımlarında

ekolojik malzemelere yönelim sağlanmalıdır. Bitkisel lifli malzemeler çeşitli avantajlarından ötürü günümüzde biyomedikal uygulamalardan otomotiv endüstrisine kadar birçok alanda uygulama alanı bulmaktadırlar. Küresel ısınma ve çevresel faktörlerde göz önüne alındığında petrol bazlı malzemelerden biyo uyumlu malzemelere geçişin daha hızlı olması ve bitkisel lifli malzemeler ve kompozitlerinin uygulama alanlarının arttırılması gerekmektedir. Keten, kenevir, hint keneviri gibi bitkisel lifler; düşük yoğunluk, yüksek özgül dayanıklılık ve yüksek elastisite modülü, geri dönüştürülebilme, akustik yalıtım özelliği, 10 kat daha az enerji ile üretim, aşınmaya karşı dayanıklılık ve biyo-bozunabilme özellikleri ile otomotiv ve uçak sanayisinde tercih edilmektedir. Bu malzemelerin özellikle otomotiv endüstrisinde 2010 yılında yaklaşık 2 milyar dolar olan pazar payının 2016 yılında yaklaşık 4 milyar dolara yükseldiği belirtilmiştir [27].

Cam, karbon ve aramid gibi sentetik elyaflar, yüksek mukavemet ve sertlik özelliklerinden dolayı yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak, son zamanlarda kompozit malzemelerde sentetik liflere olan yönelimler yüksek maliyet, biyolojik olarak parçalanamama, aşındırıcılık nedenlerinden dolayı azalmaktadır. Günümüzde çevre bilincinin gelişmesiyle, sentetik lif takviyeli kompozitlere uygun maliyetli bir seçenek olarak doğal elyaf takviyeli kompozit çalışmaları dünya çapında gün geçtikçe artmaktadır. Doğal liflerin yerel olarak mevcudiyeti ve üretim kolaylığı, araştırmacıları ucuz elyafları denemeye ve takviye amaçlarının fizibilitesini ve farklı uygulamalar için iyi bir takviyenin gerekli özelliklerini ne ölçüde karşıladıklarını incelemeye yöneltmiştir. Düşük maliyetli ve yüksek özgün mekanik özelliklere sahip olan doğal elyaflar, sentetik takviyelerle kıyaslanabilir, yenilenebilir ve biyolojik olarak parçalanabilir alternatif sunmaktadır.

Doğal lifler ile işlem yapabilmek için çok az enerji gerekmektedir ve bu lifler yüksek ısıl değerlere sahip olduklarından, enerji geri kazanımı için ömürlerinin sonunda yakılabilirler. Bitkiler yaşamları süresince fotosentez yaptıklarından bitkilerden türetilen tüm lifler, atmosfere ek CO_2 salınımı olmadan ömürlerinin sonunda yakılabilmektedirler [63].

Diğer yandan, cam liflerin üretimi için gerekli enerjiyi sağlamak için fosil yakıtların yakılması gerekmektedir. Fosil yakıtların yakılması atmosfere oldukça yüksek miktarda

CO_2 salınımına neden olmaktadır ve bu durumun, sera etkisinin ve bugün dünyada gözlemlenen iklim değişikliklerinin ana nedeni olduğuna inanılmaktadır. Doğal liflerin geometrisi ve özellikleri, lifin türüne, yetiştirme koşullarına, kambiyum yaşına, hasat, defibrilasyon ve işleme koşullarına bağlıdır. Selüloz lifleri, lif-matris modifikasyonuna ve uyumluluğuna bağlı olarak polimer matris malzemelerine hem zayıf hem de güçlü bağlanma gösterebilir. Örneğin, ara-yüz çok güçlüyse, kompozit malzeme çok kırılgan hale gelebilir [64].

Doğal liflerin düşük maliyet ve doğa dostu avantajlarına rağmen sentetik elyaf takviyeli kompozitlere kıyasla daha düşük mukavemetleri nedeniyle kullanımı, taşıyıcı olmayan uygulamalarla sınırlı kalabilmektedir. Ancak biyo-kompozitlerin sertlik ve mukavemet eksiklikleri yapısal konfigürasyonlar ile aşılabilir. Bu amaçla kapsamlı çalışmalar yapılmıştır [13-18]. Daha önce belirtildiği gibi, bu bitki liflerinin cam elyafı veya karbon fibere göre yenilenebilir, çevre dostu, düşük maliyetli, hafif, yüksek özgün mekanik performans gibi birçok avantajı vardır.

1.2.2.1 Doğal lif kompozitlerin avantajları

Doğal elyaflar, cam elyaf kullanımına çevre dostu bir alternatif olarak araştırma kurumları ve otomobil şirketleri tarafından daha kapsamlı bir şekilde araştırılmaktadır.

İncelenen sak liflerinin çoğu doğal olarak büyüyen keten, kenaf, sisal ve kenevir bitkilerinden elde edilir. Keten, sisal ve kenevir, kapı kaplaması, koltuk arkası astarları ve zemin panelleri olarak işlenmektedir. Hindistan cevizi lifi koltuk altları, sırt yastıkları ve koltuk başlıkları yapmak için kullanılırken, ses yalıtımı sağlamak için pamuk kullanılmaktadır ve koltuk arkası minderlerinde ahşap lif kullanılmaktadır [19, 65]. Tablo 1.1'de otomobillerde kullanılan doğal liflerin bir kısmı gösterilmektedir.

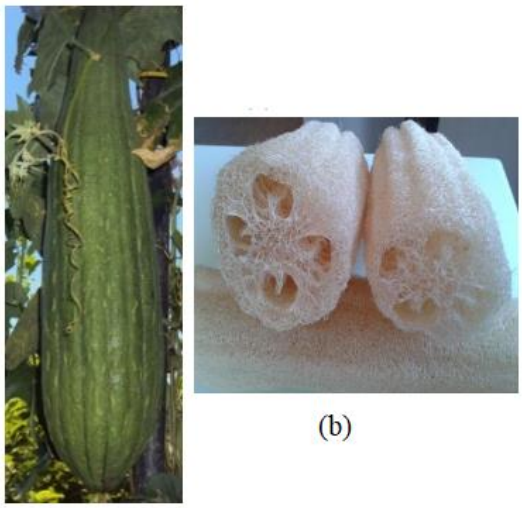
Tablo 1. 1 Otomobillerde kullanılan doğal lifler

Araç Bölümü	Kullanılan Malzeme
Torpido gözü	Ahşap/pamuk, keten/sisal lifi
Kapı panelleri	Keten/sisal ile termoset reçine
Koltuk kaplaması	Deri/yün takviyesi
Koltuk yüzeyi ve altı	Hindistan cevizi ve doğal kauçuk
Gövde Panel	Pamuk lifi
Gövde zemini	PP/PET ve pamuk lifi
Yalıtım	Pamuk lifi
Dış zemin paneller	Keten ve polipropilen

Bununla birlikte, doğal elyaf kompozitlerinin kullanımı sadece otomotiv endüstrisi ile sınırlı değildir. Farklı kullanım alanlar için üniversiteler ve araştırma kuruluşları tarafından doğal liflerin mekanik, akustik özelliklerini belirleyici, güçlendirici, uygulama alanlarını çeşitlendirici çalışmalar yapılmaktadır [2,7,9,10, 11–17–24,28,30,34, 40,62–69, 70-79, 80–83].

1.3 Doğal Lif: Kabak Lifi

Curcubitacea familyasından bir orman ürünü olan Luffa Cylindrica bitkisinin meyvesi Şekil 1.2'de gösterilmektedir. Kabak lifi, öncelikle yeşil kabukla kaplı (Şekil 1.4.a) meyve formuna sahiptir. Meyvenin içindeki liflerin olgunlaşma süresi tamamlandığında dıştaki yeşil tabaka kurumaya başlar. Kuru tabaka kaldırıldığında Şekil 1.4.b'de görülen lifli yapı ortaya çıkmaktadır [27].



Şekil 1. 4 Kabak lifinin (a) meyve hali (b) lif hali [27, 84]

Kabak lifi, Türkiye, Çin, Japonya, Hindistan ve diğer Asya ülkeleri ile Orta ve Güney Amerika'da bol miktarda bulunan sub-tropikal bir bitkidir [25]. Sünger, amortisör, ses geçirmez astar, mutfak eşyaları temizleme süngeri, paketleme malzemeleri, el sanatları yapmak için, fabrikalarda filtreler ve ayakkabı tabanlarının bir parçası olarak kullanılmaktadır [26]. Bu meyve hakkında literatürde özellikle yapısı ve özellikleriyle ilgili çok sınırlı bilimsel bilgi mevcuttur. Meyvenin tıbbi değeri de mevcuttur. Olgunlaşmamış meyve, şeker hastalığına iyi gelen sebze olarak kullanılır. Meyveler antelmentik, gaz giderici, müshil, temizleyici, yumuşatıcı, balgam söktürücü, tonik ve galaktagog ve ateş, sifiliz, tümörler, bronşit, splenopati ve cüzzamda faydalıdır. Ayrıca müshil özelliği vardır ve damla, nefrit, kronik bronşit ve akciğer rahatsızlıklarında kullanılır [27]. Kurutulmuş kabak lifi meyvesi lifleri cilt bakımında aşındırıcı süngerler olarak, ölü deriyi temizlemek ve dolaşımı canlandırmak için kullanılır. Kabak lifi' nin meyvesi olan sünger kabak, lifli kordların doğal bir mat oluşturan çok yönlü bir dizide yerleştirildiği odunsu ağ sistemine sahiptir. Bu fibröz vasküler sistem, bitki dokusunun doğal reçineli materyalleri ile birbirine yapıştırılmış fibrillerden oluşur [28].

Yeni malzemeler kullanarak sürdürülebilir çözümler arayışı nedeniyle kabak lifi sünger malzemesinin önemi toplumumuzda artmaktadır. Yakın zamanda yapılan bir çalışmada [28], yazarlar yarı statik yükleme altında kabak lifi sünger malzemesinin çeşitli metalik hücresel malzemelerinkilerle karşılaştırılabilen olağanüstü sertlik, mukavemet ve enerji soğurma kapasiteleri sergilediğini keşfettiler. Bu lifin % 55-90'ı selüloz, % 8-22'si yarı

selüloz (hemi-selüloz), % 10-23 linyin (lignin) ve % 3,2 özütleyiciler ve geri kalan % 0,4'ü ise kül içermektedir. Bu yapı, onu polimer matris içindeki takviye malzemesi için uygun kılmaktadır [85, 86]. Geçmişte ambalaj [87], su emilimi [88] ve atık su arıtımı [89], PCB kart [1] konuları ile ilgili yapılan çalışmalar kabak lifinin potansiyel bir alternatif malzeme olduğunu göstermektedir. Kabak lifi lifleri ayrıca takviye-çimento lifi olarak [34-36] ve biyo-teknoloji için hücre immobilizasyonu [73,90,91] olarak ta kullanılmıştır. Ancak kabak lifinin biyo-kompozit alanındaki araştırmaları çok sınırlı kalmıştır.

1.4 Nano-lifler

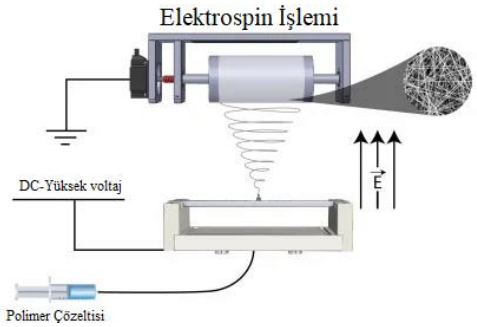
Tek boyutlu nano-yapılar, benzersiz elektriksel, optik, manyetik, termal, mekanik ve kimyasal özelliklerinden dolayı sensör teknolojileri, enerji depolama, biyomedikal uygulamalar, çevresel izleme ve savunma/güvenlik gibi birçok alanda kullanılmaktadır. Spesifik yüzey alanı, üstün mekanik özellikleri, nano gözeneklilik [1, 2] ile minyatür cihaz uygulamalarında önemli malzemelerdir. Nano yapılı malzemeler arasında yer alan nano-lifler, aynı malzemelerin mikro liflerine göre daha iyi mekanik özellikleri nedeniyle nano-kompozit malzemelerin geliştirilmesinde büyük öneme sahiptir. Ayrıca, nano elyaf takviyeli nano-kompozitler, mikro elyaf kompozitlerle karşılaştırıldığında, yüksek yüzey hacim oranı, üstün mekanik özellikler, homojenlik ve kararlılık gibi avantajlar sunar[3–6]. Bir nano-lif film, sürekli bir ince filmin yaklaşık iki katı bir yüzey alanına sahiptir. Bu özellik, nano liflerin gaz algılama uygulamaları için mükemmel adaylar olduğu anlamına gelir. Nano lifler; örneğin, bir erimiş tuz yönteminin kullanımıyla, ıslak (veya sıvı) kimya, nano-carving, kendinden katalizör büyümesi, template yardımlı (veya sakrifik şablon) sentezi, kimyasal buhar biriktirme, termal buharlaştırma, sprey piroliz veya elektro-eğirme gibi birçok farklı yaklaşımla üretilebilir. Bu teknikler arasında, elektro-eğirme, benzersiz yapı ve farklı özelliklere sahip fonksiyonel nano liflerin sentezi için en çok yönlü ve sağlam tekniklerden biridir. Bu fonksiyonel liflerin çapı, alt mikrometre ila nanometre arasında değişmektedir. Elektro-eğirme işleminin çok yönlülüğü, alanda birçok yayına yol açmıştır. Elektro-eğirme yöntemi ile üretilmiş lif tabanlı gaz sensörleriyle ilgili yayın sayısı, elektro-eğirme işleminin numune hazırlama işlemine uygulanmasından bu yana hızla artmıştır [5]. Elektro-eğirme tekniğinde, polimerler, metaller, metal oksitler ve kompozitler gibi çeşitli malzemelerden türetilen nano-lif

yapıları üretilebilmektedir [92]. Elektro-eğirme yöntemi ile üretilmiş nano-lifler, gelişmiş spesifik yüzey alanı, üstün mekanik özellikler, nano-gözeneklilik ve gelişmiş yüzey özellikleri sergiler. Bu gözenekli nano-yapılar, gaz sensörü uygulamalarında analit adsorpsiyonunu ve sensör hassasiyetini arttıran temel bir özellik sağlar. Bu nedenle, elektro-eğirme yöntemiyle üretilmiş nano-lifler, yüksek hassasiyete sahip sensörler ve diğer nano-teknolojiye sahip uygulamalarda dikkat çekmektedir ve artan öneme sahiptir [92].

1.5 Elektro-eğirme İşlemi

Elektro-eğirme, nanometreden birkaç mikrometreye kadar değişen polimer ve kompozit lifler üretmek için basit, sağlam ve düşük maliyetli bir tekniktir. Bu yöntem ilk olarak 1930'lu yıllarda Formhals tarafından çalışılmıştır. 1990'lı yıllarda ise araştırmacıların dikkatini çekmiştir. Elektro-eğirme işlemi prensip olarak yüksek viskoziteli bir akışkan üzerindeki elektrostatik etkiye dayanır ve tipik olarak üç temel unsurdan meydana gelir. Bunlar;

- Yüksek voltajlı güç kaynağı,
- Şırınga düzeneği,
- Metal toplayıcıdır.



Şekil 1. 5 Elektro-eğirme işlemi prensip şeması [93]

Şırınga düzeneği; çözelti içeren bir şırınga, metalik iğne ve çözelti debisini kontrol eden bir şırınga pompasından oluşur. Elektro-eğirme işleminde, şırınga ucuna takılı metalik uçta asılı olan polimer çözeltisi, bir elektrik kuvvetine maruz kalarak yarım küre şeklinde bir damlacık olarak görünür. Elektrik yükleri, damlacık yüzeyinde birikir. Damlacıklar bir koni şeklinde uzama eğilimindedir, bu damlacık şekli Taylor konisi olarak ifade

edilmektedir. Burada yüzey gerilimi damlacıkları küresel bir şekilde tutarak yüzey alanını azaltır. Yüklü itici genleşme yüzey gerilimi bazlı büzülmeyi aştığında, çözeltinin yüklü bir jeti Taylor konisinin ucundan çıkarılır ve hedef yüzeye doğru yani metal toplayıcıya doğru ilerler. Bu lifler toplayıcı üzerinde bir 2D ağ olarak biriktirilir. Elektro-eğirme işleminin prensip şeması Şekil 1.5'te sunulmuştur [32,94–96].

NP içeren liflerin elektro-eğirme yöntemi ile üretimini basit ve kolay hale getirmek için, NP'lerin çözelti içinde eşit bir şekilde dağıtılması gerekir. Bir elektro-eğirme yöntemiyle üretilmiş hibrit liflerin özellikleri, NP'lerin lif içindeki yoğunluğunu ve dağılımını kontrol ederek ayarlanır. NP türüne (0D - noktalar, 1D - teller, 2D - plakalar) bağlı olarak nano-lifler aşağıdaki şekilde sınıflandırılabilir [97];

- 0D NP'ler: Kuantum noktaları veya sıfır boyutlu parçacıklar içeren elektroeğrilmiş lifleri.
- 1D NP'ler: Teller veya benzeri uzun morfolojiler içeren elektroeğrilmiş lifleri.
- 2D NP'ler: Plaka benzeri veya katmanlı morfoloji parçacıkları içeren elektroeğrilmiş lifleri.
- Diğer organik veya biyolojik NP'ler ve elektro-eğirme yöntemiyle üretilmiş nano-lifleri.

1.5.1 Elektro-eğirme işlem parametreleri

Elektro-eğirme işlemi basit bir süreç olarak görülse de nano-lif oluşumunu ve yapısını etkileyecek hususlar bulunmaktadır. Bunlar, çözeltinin sahip olduğu özellikler ve çalışma koşullarıdır.

Elektro-eğirme yöntemi ile üretilmiş nano-liflerin yapısını etkileyen çözelti özellikleri;

- Çözelti viskozitesi ve Yüzey gerilimi
- Çözelti iletkenliği

Elektro-eğirme yöntemi ile üretilmiş nano-liflerin yapısını etkileyen çalışma koşulları;

- Uygulanan elektrik alanının gücü,
- Metalik uç ile toplayıcı arasındaki mesafe,
- Polimer çözeltisi için besleme hızı,
- Çevrenin nemi ve sıcaklığı.

1.5.1.1 Elektro-eğirme yöntemi ile üretilmiş nano-liflerin yapısını etkileyen çözelti özellikleri

Çözelti viskozitesi ve Yüzey gerilimi:

Elektro-eğirme işleminde düzgün nano-liflerin üretiminde eletro-eğirme çözeltisinin belli bir viskoziteye sahip olması gerekir.

Elektro-eğirme işlemi, yüklü bir jetin tek eksenli gerilmesi prensibine dayanır. Yüklü jetin gerilmesi, polimer çözeltisinin viskozitesinin değiştirilmesinden önemli ölçüde etkilenir. Örneğin, polimer çözeltisinin viskozitesi düşük olduğunda, uygulanan elektrik alanı ve yüzey gerilimi, dolaşmış polimer zincirlerinin toplayıcıya ulaşmadan önce parçalara ayrılmasına neden olur ve polimer nano-lif haline gelemeden damlalar halinde yüzeye düşer. Diğer yandan polimer viskozitesi çok fazla olursa yüzey gerilimi aşılamayacağı için kollektöre polimer akışı sağlanamaz ve nano-lif üretimi gerçekleşemez. Bu nedenlerden dolayı kullanılacak olan çözeltinin elektro-eğirme işleminden önce viskozite ölçümünün yapılması beklenir. Çözelti viskozitesi arttıkça üretilmiş nano-lif çapı da artmaktadır [94].

Çözelti İletkenliği:

Elektro-eğirme işleminde kullanılacak olan çözeltinin viskozite ölçümünün ardından iletkenlik ölçümü yapılır. Nispeten düşük iletkenliğe sahip çözeltinin, damlacık yüzeyinde bir Taylor konisi oluşturacak yükü olmayacaktır ve sonuç olarak nano-lif üretimi gerçekleşemeyecektir. Çözeltinin iletkenliğinin kritik bir değere yükseltilmesi damlacık yüzeyindeki yükü arttırarak Taylor konisini oluşturacağı gibi nano-lif çapında da azalmaya neden olacaktır. İletkenliğin kritik bir değer üzerine çıkarılması, Taylor koni oluşumunu ve nano-lif üretimini tekrar engelleyecektir.

Elektro-eğirme işlemi, sıvı yüzeyindeki yükler arasındaki Coulomb kuvvetine ve dış elektrik alanından kaynaklanan kuvvete bağlıdır. Taylor konisinin oluşumu ise, uygulanan dış elektrik alan tarafından oluşturulan yüzey yüklerinin elektrostatik kuvveti tarafından kontrol edilir. İdeal bir dielektrik polimer çözeltisi, sıvının yüzeyine hareket etmek için yeterli yüke sahip olmayacaktır; dolayısıyla, uygulanan elektrik alanı tarafından üretilen elektrostatik kuvvet, bir Taylor konisi oluşturamayacak ve elektro-eğirme işlemini başlatamayacaktır. Ancak, iletken bir polimer çözeltisi, sıvının yüzeyine

hareket edecek serbest yüklere sahip olacaktır ve Taylor konisini oluşturarak elektro-eğirme işlemini başlatabilecektir [94,95].

1.5.1.2 Elektro-eğirme yöntemi ile üretilmiş nano-liflerin yapısını etkileyen çalışma koşulları;

Uygulanan elektrik alanının gücü:

Yüksek voltajlı güç kaynağından metalik uç kanalıyla çözeltiye oluşan akım akışı, metalik uç ucunda biriken damlacığı Taylor konisine dönüştürerek kritik bir voltajda nano-lifler oluşturmaktadır. Nano-lifleri oluşumunu sağlayan bu kritik voltaj değeri polimerden polimere değişiklik göstermektedir.

Uygulanan voltaj değeri arttıkça polimer çözeltisinin gerilimi artacaktır ve daha ince nano-lifler elde edilecektir. Uygulanan voltajda kritik değerin üzerinde bir artış, boncuklu nano-liflerin oluşmasına neden olacaktır [95].

Metalik uç ile toplayıcı arasındaki mesafe:

Metalik iğne ucu ile toplayıcı arasındaki mesafe, elektro-eğirme işlemi ile üretilmiş nano-lifin morfolojisinde önemli bir rol oynar. Uygulanan elektrik alanı, viskozite ve akış hızına benzer şekilde, metalik iğne ucu ile toplayıcı arasındaki mesafe de polimerin özelliklerine göre değişir. Nano-lif morfolojisi, üretim süresine, buharlaşma hızına bağlı olduğu için mesafeden de kolayca etkilenebilmektedir. Bu nedenle, elektro-eğirme işlemi ile üretilmiş düzgün ve homojen nano-lifler üretebilmek için kritik bir mesafenin korunması gerekir kritik mesafenin altına düşüldüğünde kusurlu ve büyük çaplı nano-lifler oluşmaktadır, mesafe arttığında ise nano-lif çapı azalmaktadır [98].

Polimer çözeltisi için besleme hızı:

Metalik iğne ucundan polimer çözeltisinin akışı, elektro-eğirme işlemi ile üretilmiş nano-liflerin morfolojisini etkilemektedir. Tek tip boncuksuz elektroeğrilmiş nano-lifler, polimer çözeltisinin kritik bir akış hızı ile üretilebilir. Bu kritik değer polimer çeşidine göre değişir. Akış hızının kritik değerin üzerine çıkarılması boncuk oluşumuna neden olabilmektedir. Akış hızının kritik bir değerin üzerine çıkarılması, yalnızca gözenek boyutunda ve lif çapında artışa değil, aynı zamanda iğne ucu ile metalik toplayıcı arasındaki uçuş sırasında nano-lif jetinin tam kurumaması nedeniyle boncuk oluşumuna

da yol açmaktadır. Akış hızındaki artış ve azalışlar nano-lif oluşumunu ve çapını etkilediğinden, jet oluşumu sırasında ayrılan polimer çözelti ile bu çözeltinin yenisiyle değiştirilmesi arasında bir denge sağlamak için minimum bir akış hızı tercih edilir [99].

Çevrenin nemi ve sıcaklığı:

Nano-liflerin morfolojisinin belirlenmesinde elektro-eğirme ve çözelti parametrelerinin yanı sıra bağıl nem ve sıcaklıkta etkili olmaktadır [100]. Nem, yüklü jetin katılaşma sürecini kontrol ederek nano-lif çapında değişikliklere neden olur. Nem oranının kritik seviyeye kadar artması lif çapında düşüşlere neden olur. Ancak bu yaklaşım polimerin kimyasal yapısına bağlıdır. Nem oranı kritik seviyenin üzerinde bir artış gösterirse nano-liflerde boncuklu yapının oluşmasına neden olabileceği gibi nem oranında meydana gelecek daha da fazla artış elektro-eğirme işleminin başlamamasına da neden olabilir [101]. Yüksek gözenekliliğe sahip nano-lif üretebilmek için iki farklı çözücünün kullanıldığı polimer çözeltilerinde de de nem önemli role sahiptir. Bu durumlarda uçuculuk oranları farklı çözücüler tercih edilir. İki çözücünün buharlaşma oranlarındaki fark terlemeye benzer bir soğutma etkisi oluşturur. Bu soğutma etkisi su buharının yoğunlaşarak su damlacıklarına dönüşmesine neden olur ve su damlacıkları liflerin üzerine yerleşir. Su uçuculuk oranı düşük çözücü ile karışır ve liflerin iç dış yüzeylerine yerleşir. Çözücünün ve su damlacıklarının tamamen buharlaşması ile gözenekli nano-lif yapısı elde edilir [102].

Sıcaklıkta, nano-liflerin çapında etkili role sahiptir. Sıcaklığın artması çözücünün buharlaşma hızını arttırır ve çözeltinin viskozitesini azaltır. Çözücünün buharlaşmasındaki artış ve çözeltinin viskozitesindeki azalma nano-lif çapında azalmaya yol açar [95].

1.6 Mikro/Nano Yapılı Biyo-kompozit Tabanlı Sensörler

Bir tür elektronik cihaz olan sensör, teorik olarak; bir enerji biçimini kullanmak üzere işlenebilir ve yorum yapılabilir uygun biçimlere dönüştüren aygıtlar olarak ifade edilebilir. Kimyasal sensörler, gaz sensörleri, kapasitif sensörler, UV sensörleri ve gerinim sensörleri akademik ve endüstriyel dünyada oldukça dikkat çekmektedir. Sensörler, laboratuvarda çip üzerine üretilmiş uygulamalardan in vivo biyo-sensörlere kadar çevresel izleme ve ajan tespitine kadar geniş bir uygulama yelpazesine sahiptir.

Sensörlerin daha yüksek verimle kullanılabilmeleri için kompakt olması, sinyal alma ve dağıtma için yüksek hıza sahip olması, çevresel değişikliklere karşı bağışık olması gerektiği yaygın olarak bilinmektedir. Sensörler temel olarak alıcı ve dönüştürücüden oluşur. Alıcılar, uçucu gaz, nem ve UV gibi aktif maddeleri algılamak için kullanılırken, dönüştürücüler, mühendislik için kolay olması için herhangi bir aktif malzemeyi elektrik sinyaline dönüştürmek için kullanılır [103].

1.6.1 Nem sensörleri

Sık kullanılan sensör türlerinden biri olan nem sensörü, birçok araştırma, akademik ve endüstriyel alanda yaygın olarak kullanılmaktadır. Nem sensörünün endüstriyel koruma, çevresel izleme ve koruma, depolama ve insan teması için yaygın olarak kullanıldığını belirtmek önemlidir [104,105]. Bu, bir gaz algılama sensörüne benzer; bir nem sensörünün yüksek performansı aynı zamanda lineer tepkiye, hızlı tepki süresine, kimyasal ve fiziksel kararlılığa sahip olması için gereklidir. Geçmişten beri, inorganik malzemelerin veya seramiğin bir nem sensörünün mühendislik özelliklerini başarıyla geliştirdiğini ve iyileştirdiğini gösteren çalışmalar yapılmıştır [106]. Seramik parçacık veya herhangi bir algılayıcı parçacık, iletken polimer matrisine dâhil edilmiştir [107]. İletken bir polimer, yalnızca algılama yeteneğini değil, aynı zamanda arttırılmış esnek özellik de sunabilir.

Biyo-kompozit malzemeler açısından bakıldığında, selüloz yaygın olarak kullanılır. Selüloz kullanımı, kompozitin yüksek yük veya yüksek dağıtım frekansı altında uygulanması durumunda yaygın olarak yüksek esneklik sağlar. Selüloz tabanlı kompozitlerin diğer bir uygulama yöntemi, organik iletken bir polimer ile karıştırılmasıdır. Organik iletken polimer ve selülozun çapraz bağlı özelliği, bu karışım malzemesinin yalnızca mekanik özelliklerini değil, aynı zamanda algılama yeteneğini de geliştirmektedir. Ayrıca nem sensörünün kullanımının sıcaklığa bağlı olarak değiştiği tespit edilmiştir. Selüloz, etkili bir şekilde yüksek termal ve ısı direnci sağlayabilir [108]. İlgili uygulama yüksek sıcaklık bağımlılığı ile ilgiliyse, selüloz bazlı nem sensörünün kullanımı teşvik edilir. Ayrıca, selülozun rolü sadece kimyasal madde ile sınırlı değildir [103]. 2011 yılında Mahadeva ve ark. [108] esnek nem ve sıcaklık sensörü için selüloz ve polipirol nano-kompozitinin uygulanabilirliğini araştırmıştır. Geliştirdikleri malzemeyi akıllı kağıt olarak nitelendirmişlerdir. Polipirol ve selüloz esaslı kompozitler,

yerinde polimerizasyon tekniği ile başarılı bir şekilde elde edilmiştir. Selüloz matris olarak, polipirol ise partikül takviyesi olarak kabul edilmiştir.

1.6.2 Ultraviyole sensörleri

UV sensörü, çevresel izleme, askeri, tıp ve kablosuz veya uzay iletişimi dâhil olmak üzere birçok mühendislik sektöründe yaygın olarak kullanılmaktadır [109].

Biyo-kompozit tabanlı UV sensörü uygulamalarında, selüloz matris olarak kabul edilmiştir ve gaz algılama ve nem sensörüne benzer şekilde organik iletken polimerler takviye edilmiştir. 2014 yılında Jing ve ark. [110], polioksometalatlar ve selüloz bazlı inorganik ve organik filmler arasında yeni bir tür hibrit kompozit sunmuştur. Bu kompozit yapıda selüloz ve polioksometalatlar sırasıyla matris ve partikül takviyesi olarak işlev görebilir. Bu UV sensörü görünür ışık fotokromizm özelliklerinin üretiminde yer alır. Diğer sensör türleri ile karşılaştırıldığında, bir UV sensöründe selülozun rolü sınırlı kalmaktadır. Ancak genel olarak, selüloz bir matris olarak kabul edilir ve iletken polimer ve inorganik partikül içeren diğer takviyeler, istenen UV sensör performansına bağlı olarak çok yönlü olabilir. Bu sensörün ana zorlukları, tipik olarak UV' ye duyarlı cihazlar için ayarlanabilir malzemeler olarak kullanılan organik iletken polimerlerle ilgilidir. UV' nin ışık aktivasyonunda kullanılmak üzere PEDOT: PSS, ZnO ve ITO kompozit gibi ışığa duyarlı malzemeler yaygın olarak kullanılmıştır [111–113].

1.6.3 Gerinim sensörleri

Gerinim sensörleri, eyleyici veya elektro-mekanik sensör olarakta anılmaktadır. Bu sensörün uygulaması endüstride oldukça geniş kapsamlıdır. Örneğin bina, köprü ve diğer kritik altyapılar deprem, fırtına veya tsunami ya da yüksek yük sonucu yorulmalara veya deformasyonlara uğrayabilir. Böyle durumlarda herhangi bir yıkıcı durumu önlemek amacıyla, bir gerinim sensörü [114] kullanarak bu yapıların durumu gerçek zamanlı olarak izleyebilmek önemlidir. Yapı açısından bakıldığında, bu tip sensörler genellikle ince bir film olarak üretilir. Bu film tercihen ultra ince olur, bu da ona daha yüksek bir verim sağlar. Bazen elektro-mekanik sensör olarak da adlandırılan gerinim sensörü, uygulanan harici elektrik alan altında elektrik yükü sağlamak için aktif ortam olarak kullanılmak üzere teorik olarak güçlü polarizasyona sahip nano-partiküller kullanır. Selüloz tabanlı biyo-kompozitler için, selüloz genellikle nano-parçacıkları tutmak için bir

matris olarak kullanılır. Sonuç olarak bu, harici bir elektrik alanı uygulandığında güçlü bir polarizasyon sağlar. Ayrıca selüloz, hidroksil (OH) grubundan oluşur. Örneğin, O-Rak ve arkadaşları çok duvarlı karbon nano-tüpler kullanarak selülozun yapısını başarıyla değiştirmiştir [115]. Selülozun hidroksili üzerine çok duvarlı karbon nano-tüpler kovalent aşılama ile başarılı bir şekilde entegre edilmiştir. Gerinim sensörü daha da geliştirilirse, daha güçlü polarizasyon gözlemlenebilir ve daha sonra elektro-aktif malzemeler üzerinde ön koşul özellikleri sergilenebilir. Selülozun kimyasal modifikasyonu üzerine başka bir yaklaşımda elektro-mekanik özellikler veya piezo-elektrik etki için incelenmiştir. Kim ve arkadaşları [116], elektroaktif kağıtta selülozun yönünü araştırmıştır ve 45 derecelik açının, en etkili elektro-mekanik özellikleri sunan optimize edilmiş yönlendirme açısı olduğu bulmuştur.

1.7 Gaz sensörleri

Endüstriyel üretim süreçleri, otomotiv endüstrisi, medikal uygulamalar sonucu çevreye zehirli gaz salınımı hızlı bir şekilde artmaktadır. Bunun sonucunda çevre koruma, gıda güvenliği, sağlık ve güvenlik gibi çeşitli uygulamalarda özel gazlara seçicilik içeren oldukça hassas sensörlere olan talep artmaktadır. Gaz algılama cihazlarının geliştirilmesi, hava kalitesini izleme, tıbbi teşhis, gıda kalitesinin kontrolü veya endüstriyel işlemlerin güvenliği ve ev yapımı güvenlik sistemi gibi çok çeşitli kullanım alanları için minyatür, güvenilir, düşük maliyetli, kompakt elektronik sensör prosedürleri önem arz etmektedir.

NO, NO_2, H_2, NH_3, H_2S, HCl, CO, CO_2 gazlarının insan sağlığı ve çevreye karşı oluşturduğu tehditler aşağıda açıklanmaktadır.

- Azot monoksit (NO) emisyonları esas olarak fosil yakıtların yanması ve enerji santrallerinde ve taşıt motorlarında meydana gelen yanma sonucu ortaya çıkar. Atıkların son işlem sistemlerinde NO' yu diğer yanma gazlarından ayırt etmek için NO sensörlerine ihtiyaç duyulmaktadır [117] . Çevresel izlemede, NO sensörleri milyon başına parça düzeyinde çalışır. Solunum hastalıklarının teşhisi için NO sensörleri de gereklidir, çünkü ekshale edilen nefesteki NO konsantrasyonu solunum yollarının inflamasyonu gösterebilir [118]. Çalışmalar, solunan havadaki NO konsantrasyonunun artmasının astımın önemli bir belirtisi olduğunu bildirmiştir. Nefes analizi ile ilgili olarak, sensörler milyar başına parça aralığında NO konsantrasyonlarını tespit edebilmelidir [119-121].

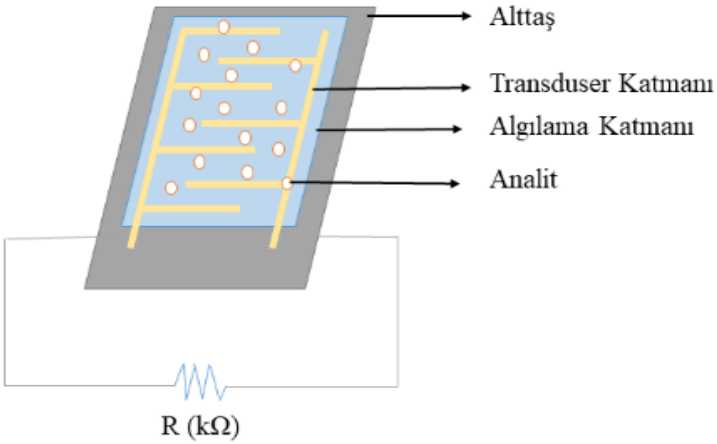
- Azot dioksit (NO_2), otomobil egzoz dumanı, nitrik asit üretimi, kömür ve yakıt yanması gibi birçok işlem ile ortaya çıkan, kentsel alanlarda atmosferi kirleten tehlikeli gazlardan biridir. Ayrıca, NO_2 gazının su buharı ile kimyasal reaksiyonu asit yağmuruna neden olmaktadır. Bu nedenle, çevresel izleme için bir NO_2 gaz sensörünün geliştirilmesi önemli bir amaç haline gelmiştir.
- Hidrojen (H_2), alternatif- temiz enerji kaynakları, tahrik sistemleri ve biyomedikal cihazlar gibi birçok önemli uygulamaya sahiptir [122-124]. Bununla birlikte hidrojen kullanımının ciddi problemleri bulunmaktadır. Örneğin hidrojen % 4.6 üzerindeki konsantrasyonlarda oldukça patlayıcıdır [125] ve % 4'ten fazlası son derece yanıcıdır [126]. Hidrojenin renksiz ve kokusuz olması ek gerçeği,% 2 veya daha az konsantrasyonları tespit edebilen sensörlere duyulan ihtiyacı çok önemli kılmaktadır.
- Amonyak (NH_3), son derece toksik, özel kokulu renksiz, uçucu kimyasal bir gazdır ve tükenir. İnsan vücudu için oldukça zararlıdır. Birçok kimya endüstrisinde, gıda işlemede ve tıbbi teşhislerde yoğun olarak kullanılmaktadır. Bu sistemlerdeki bir sızıntı sağlık tehlikelerine neden olabilir. İncelenen sonuçlar NH_3'ün göz ve burnu uyarabildiğini ve kusmayla ve baş ağrısı ile sonuçlandığını göstermektedir. Bu nedenle, atmosferik çevre ölçümleri ve kontrolü için amonyağın izlenmesine yönelik etkili yöntemler talep edilmektedir. NH3'ün eser miktarlarda tespiti, çevresel izleme, endüstriyel süreç kontrolü, tıbbi teşhis için çok önemlidir [127].
- Hidrojen Sülfür (H_2S), insan sağlığına en çok zararlı gazlardan biridir ve yüksek konsantrasyonlarda (100 ppm'den fazla) öldürücüdür [128,129]. H_2S doğal olarak ham petrolde, doğalgazda, sıcak su kaynaklarında bulunmaktadır ve aynı zamanda insan ve hayvan atıklarının bakteriyel parçalanması ile üretilmektedir [130]. H_2S, petrol endüstrisindeki, atık su arıtma tesislerindeki, kok fırınlarındaki ve kağıt fabrikalarındaki birçok iş kazası ve meslek hastalıklarından sorumludur [131]. Bu nedenle, kalite, ölçüm performansı ve H_2S gaz algılama cihazlarının doğruluğu, hayat kurtarmak için çok önemli parametrelerdir.
- Hidroklorük Asit (HCl), yarı iletken ve kimya endüstrisinde en yaygın kullanılan asittir ve en yoğun gazdır. HCl'nin hem gaz hem de sulu formlardaki toksik

özellikleri nedeniyle, konsantrasyon seviyelerinin tespiti için büyük bir talep vardır. [132].

- Karbon monoksit (CO), çoğunlukla yangın faaliyetleri ile ortaya çıkmaktadır ve küresel olarak en büyük hava kirleticilerinden biridir. Düşük konsantrasyonda bile CO doğru bir şekilde izlenmelidir. Gaz kromatografisi (GC), eser miktarda CO miktarını ölçmek için geleneksel bir tekniktir, ancak hacimli büyüklük ve uzun ölçüm süresi nedeniyle uygulama alanları sınırlanmaktadır [133].
- Karbondioksit (CO_2), hücresel solunum ve fosil yakıtların yanması sonucu oluşan renksiz, kokusuz, yanıcı olmayan bir gazdır. Küresel ısınmaya katkıda bulunmaktadır, bu nedenle atmosferdeki karbondioksit seviyelerini tespit etmenin ve izlemenin önemi büyüktür [134].

Yukarıda bahsedilen nedenlerden dolayı, algılama mekanizmalarına ilişkin araştırmalar, insan sağlığına ve doğaya zararlı bu gazları uygun algılama materyalleriyle yüksek performansta algılayabilecek gaz algılama elemanlarını tasarlamaya odaklanmıştır.

Kimyasal bir hali elektriksel bir bilgiye dönüştüren aygıtlar kimyasal sensör olarak ifade edilirler. En basit haliyle kimyasal bir gaz sensörü algılama katmanı ve transduser katmanı ve bir alttaştan meydana gelmektedir (Şekil 1.6).



Şekil 1. 6 Sensör Yapısı

1.7.1 Alttaş:

Mikro-elektro-mekanik sistem tabanlı tüm aygıt fabrikasyonları alttaş olarak ifade edilen, aygıtın en alt katmanını oluşturan malzeme üzerine gerçekleştirilir. Literatürde yapılan

gaz sensörü uygulamaları incelendiğinde, gaz sensörünün üretileceği alt taş malzemesi olarak termoplastik malzemeler, kağıt, silikon, cam, safir, alümina (Alüminyum Oksit) kullanılmaktadır. Termoplastik malzemelerden Polietilen Tereftalat (PET), Polietilen naftalat (PEN), perilen, naylon, PDMS, polistiren ve poliimid (PI) gaz sensörü uygulamalarında sıklıkla tercih edilmektedir [135]. Bu malzemeler oldukça esnek ve düşük maliyetlidir. Bu alt taşların seçilmelerinin sebebi ise kolay ulaşılabilir, yüksek kaliteli ve nispeten ucuz malzemeler olmalarıdır. Yarı iletken teknolojisinde en çok kullanılan element silikondur. Silikonun bulunabilirliği oldukça yüksektir ve en çok bulunabilir malzeme arasında 8. sıradadır [136]. Bu nedenle silikon ucuzdur dolayısıyla tercih edilmektedir. Ancak silikon doğada genellikle kuvars (SiO_2) olarak bulunur. Safir, alüminyum oksitin kristal formudur. Kimyasal formülü (Al_2O_3) olmakla beraber içinde eser miktarda, demir (Fe), titanyum (Ti), krom (Cr), bakır (Cu), magnezyum (Mg), kobalt (Co) ve nikel (Ni) bulunmaktadır. Alümina olarakta isimlendirilen (Al_2O_3) Alüminyum oksitler kimyasal ve termal kararlılık, iyi mukavemet, ısı ve yalıtım özellikleri sayesinde ince film uygulamalarında ve elektronik teknolojilerinde tercih edilmektedir.

Jin ve arkadaşları (2013) [137], PI (poliimid) altlıktan oluşan esnek bir SAW aygıt tasarımı yapmışlardır ve piezo-elektrik özellikleri incelemişlerdir. PI altlığın üzerine ZnO ince film kaplayarak piezo-elektrik yüzey elde etmişlerdir. Liu ve arkadaşları (2017) [49], PI (polyamid) bir altlık üzerine algılama katmanında PANI/CeO_2 nano-kompozitlerini üretmişlerdir. Crowley ve arkadaşları (2008) [138], PET altlık üzerine inkjet yöntemi ile PANI nano-partikülleri üreterek bir amonyum gaz sensörü geliştirmişlerdir. Guo ve arkadaşları (2016) [139] PET altlık üzerine PANI nano-partikül/Grafen Oksit/PANI nano-liften oluşan algılama katmanını üreterek amonyum gaz sensörü geliştirmişlerdir.

1.7.2 Transduser katmanı:

Algılama katmanında meydana gelen kimyasal etkileşimden kaynaklanan sinyali elektrik sinyaline dönüştüren katmandır. Bu katman mikrofabrikasyon tekniklerinin kullanıldığı elektrot yapılarından meydana gelir.

1.7.3 Algılama katmanı:

Gaz sensörü yapısında algılanması istenen kimyasal içeriklere karşı tepkinin elde edildiği katmandır. Algılama katmanı; algılayıcı malzemenin iletkenlik, kütle, viskozite, elastik

sertlik, gibi fiziksel özelliklerin değişimi esasına dayanır. Bir gaz sensörünün çalışma performansı; sensörün tepki süresi, geri dönüş süresi ve tekrarlanabilirlilik özelliklerine bağlıdır [15].

1.7.4 Metal oksit gaz sensörleri

Yarı iletken metal oksitlerin kullanıldığı (tungsten oksit, çinko oksit, kalay oksit, titanyum oksit, demir oksit, silikon oksit vb.) gaz sensörleri, elektriksel olarak aktif yüzey yükü ve oksijen stokiyometrisi nedeniyle yüksek algılama özellikleri gösterirler; ancak metal oksit tabanlı bu sensörler yüksek sıcaklıklarda çalışırlar (150 ºC -600 ºC). Bu durum analitlerin oksidasyonuna yol açtığı gibi yüksek sıcaklıkta çalışma, nano yapının kararlılığını önlemektedir ve algılama cihazının ömrünü kısaltmaktadır. Ayrıca yüksek sıcaklıkta çalışma ek olarak ısıtma ve sıcaklık kontrol düzeneği gerektirmektedir. Bu durum yüksek güç tüketimine de neden olmaktadır. Fakat bu gazların bulunduğu yerde ve mevcut sıcaklıkta varlığının izlenmesi çok önemlidir. Ayrıca, metal oksit tabanlı sensörler bazı düşük gaz konsantrasyonlarında hassasiyet, kararlılık ve seçicilik konusundaki düşük performansa sahiptirler [140].

Geçtiğimiz yıllarda, NH_3, HCl, NO, NO_2, H_2, H_2S, CO, CO_2'i tespit eden birçok güvenilir ve hassas sensör geliştirilmiştir. Yarı iletken metal oksitlerin kullanıldığı gaz sensörleri, düşük maliyetli olmaları ve basit algılama yöntemleri nedeniyle gazların algılanması için oldukça fazla çalışılmıştır. Ancak, bu sensörlerin birçoğu 150ºC -600ºC arasında değişen yüksek sıcaklıklarda çalışmaktadırlar. Bununla birlikte, metal oksit bazlı sensörün yüksek sıcaklıkta çalışması sensörün ömrünü kısaltmaktadır ve güç tüketimini arttırmaktadır. Fakat bu gazların bulunduğu yerde ve mevcut sıcaklıkta varlığının izlenmesi çok önemlidir. Ayrıca, metal oksit tabanlı sensörler bazı düşük gaz konsantrasyonlarında hassasiyet, kararlılık ve seçicilik konusundaki düşük performansa sahiptirler.

Park ve arkadaşları (2020) [141], H_2S algılamak için yüksek derecede gözenekli SnO_2-CuO nanotüpleri, elektro-eğirme ile sentezlemişlerdir. H_2S 'in tespiti için nano-tüpler ile yüzey alanı arttırılmıştır. 200 ºC çalışma sıcaklığında cevabın büyük ölçüde iyileştirilmesi (Ra / Rg = 1395) ve 5 ppm konsantrasyonuna kadar kararlı bir geri kazanım süresi ile 5,27 s' lik çok hızlı bir tepki süresi sağlanmıştır.

Ghosh ve arkadaşları (2019) [142], CO_2 algılama özellikleri ve çapraz duyarlılığı olabilecek CO ve H_2 gazları için durum davranışlarını kalsiyum katkılı çinko oksit

(Ca_ZnO) ince film kaplı langasit bazlı SAW sensör ile incelemişlerdir. Algılama performansı 400 °C ve geniş CO_2 gazı konsantrasyonunda çalışılmıştır. 25000 ppm CO_2 gazı algılamasında 2,469 KHz frekans cevabı, 500 ppm CO gazı algılamasında 1,605 KHz ve 500 ppm H_2 gazı algılamasında ise 1,322 kHz frekans cevabı elde etmişlerdir.

Zhang ve arkadaşları (2019) [143], H_2 algılamak için Co ile katkılandırılmış yapılmış SnO_2 ince film kaplı gaz sensörü geliştirmişleridir. Sensör davranışını 175 ºC ile 275 ºC aralığında test etmişlerdir. 225ºC'de 2000 ppm H_2 konsantrasyonunda 7s cevap süresi elde etmişlerdir.

Singh ve arkadaşları (2018) [144], CO gazını algılamak için yüksek gözeneklilikte ZNO nano-yapıları üretmişlerdir. 150 ºC çalışma sıcaklığında 1022 (S=(Ra-Rg)/Rg) sensör cevabı, 17s'lik cevap süresi ve 23s'lik geri kazanım süresi elde etmişlerdir.

Yang ve arkadaşları (2017) [145] H_2 algılamak için 128 °YX $LiNbO_3$ alttaşa SAW sensör geliştirmişlerdir. Bu sensörde algılama katmanını oluşturmak için yüzey ilk olarak SnO_2 ardından Pd kaplanmıştır. Elde edilen SAW sensör ile 175ºC çalışma sıcaklığında 2000 ppm hidrojen gazı için 115,9 kHz frekans kayması elde etmişlerdir.

Behera ve arkadaşları (2017) [146], NH_3, etanol, H_2S, NO_2 gazlarını algılamak için ZnO ve CuO kompozit yapıdan oluşan gaz sensörü geliştirmişlerdir. 300°C çalışma sıcaklığında 10 ppm NH_3 için % 68,5,10 ppm etanol için % 65,5, 10 ppm H_2S için %53,8 ve 10 ppm NO_2 için %35,3 oranlarında sensör cevabı elde etmişlerdir.

Ippolito ve arkadaşları (2006) [147] yılında 36º$LiTaO_3$ alttaş üzerine üretilen SAW sensörün, WO_3 ince filmden oluşan algılama katmanı ile etanol gazına karşı ve neme karşı gösterdiği davranışı gözlemlemişlerdir. Bu çalışmada alttaş üzerine ZnO ara katman olarak kaplanmıştır ve bu katmanın aygıtın hassasiyetini arttırdığı belirtilmiştir. 300ºC çalışma sıcaklığında SAW sensör; 500 ppm etanol gazına karşı %0,25 bağıl nemde 119,90 KHz' lik, %50 bağıl nemde ise 86 kHz'lik frekans kayması göstermiştir.

1.7.5 İletken polimer tabanlı gaz sensörleri

İletken polimerlere dayanan gaz sensörleri ise mükemmel elektronik iletkenlik ve elektrokimyasal özellikler göstermektedir. Ayrıca, potansiyel olarak düşük maliyet, daha basit paketleme, kolay işlenebilirlik ve esnek yüzeylerle uyumluluk nedeniyle geleneksel metal oksit tabanlı inorganik algılama cihazlarına karşı dikkat çekici bir alternatif

sunmaktadır. [148][149][150][5]. Bu polimerlerin iletkenliği, baz polimerin doping seviyesindeki modifikasyonlarla kontrol edilebilmektedir. Polianilin (PANI), poli (3,4 etilen dioksitiyofen) (PEDOT) ve polipirol (PPy), politiyofen (PTs) gibi iletken polimerler ile geliştirilmiş gaz sensörleri literatürde yerini almaya başlamıştır. İletken polimerler düşük sıcaklıklarda çalışmayı mümkün kılmaktadır [49,48,151-153]. Ancak iletken polimerlerden [polianilin (PANI), poli (3,4-etilen-dioksitiyofen (PEDOT), poliprol (PPy), polietiyofenler (PT), vb.] meydana gelen sensörlerin düşük seçicilik ve kararlılık gibi bazı dezavantajları bulunmaktadır. Polimer içeren nano-teller (NW) ve nano-partiküller (NP)'ler ile algılama katmanının yüzey-hacim oranının arttırılmasıyla sensörün tepki süresi güçlendirilebilmektedir. Ancak optimum hassasiyet, seçicilik, tepki ve geri kazanım süreleri, tekrar üretilebilirlilik olmak üzere sensöre ait performans parametreleri için kısıtlamalar bulunmaktadır. Bu nedenlerden dolayı, polimer yapıların metalik, bimetalik nano partiküller veya metal oksit nano partiküller veya karbon bileşikleri (karbon nano-tüp, grafen gibi) ile birleştirilerek polimer tabanlı yapıların gaz algılama özellikleri iyileştirilmektedir [5]. Bu doğrultuda metal oksit ve iletken polimerlerden oluşan nano-kompozitlerin kullanılması etkili gaz algılama özelliği sağlamaktadır ve sensörün düşük sıcaklıkta çalışmasına izin vermektedir [151].

Jain ve arkadaşları (2019) [154], Oda sıcaklığında NO_2 algılaması için Ni katkılandırılmış PANI/ZnO nano-kompozitleri üretmişlerdir. Maksimum sensör yanıtı için katkı miktarı optimize edilmiştir. 100 ppm NO_2 gazı için 82s cevap süresi 399s geri dönüş süresi kaydedilmiştir. ZnO / PANi nano-kompozit yapıda 1.096s olarak kaydedilen geri dönüş süresi Ni-ZnO / PANi ile 399 s'ye gerilemiştir. Bu hibrit sensör, saf PANI ve ZnO/PANI nano-kompozitlerine kıyasla daha iyi hassasiyet, seçicilik ve daha yüksek tepki gösterdiğini belirtmişlerdir.

Liu ve arkadaşları (2017) [53], Oda sıcaklığında NH_3 algılaması için PANI/TiO_2/Au nano-kompozit ince filmleri hazırlamışlardır. PANI/TiO_2/Au nano-kompozit ince film sensörü, NH_3 1 ppm'lik düşük konsantrasyon da mükemmel tekrarlanabilirlik, dikkat çekici seçicilik, kabul edilebilir kararlılık (~% 68) göstermiştir.

Nie ve arkadaşları (2016) [155], oda sıcaklığında NH_3 algılaması için polipirol (PPy) ile kaplanmış SnO_2 nano-lif tabakalarını (NS' ler) sentezlemişlerdir. Dikey olarak hizalanmış $Sn0_2$ NS'ler, 135°C'de hidrotermal işlemle büyütmüşlerdir ve daha sonra pirolün buhar

fazı polimerizasyonu ile PPy ile kaplamışlardır. $Sn0_2$ nano lifleri 100–200 nm aralığında bir çapa sahiptir. NS' ler ayrıca hidroklorik asit (HC1), (±) -10-kamforsülfonik asit (CSA), p-toulensülfonik asit (TSA) ve poli (stiren sülfonik asit) (PSSA) ile doping yapmışlardır. Bu dopant asitlerin duyarlılık sırası PSSA> HCl> TSA> CSA'dır. Nano-kompozit sensörler, 1-10,7 ppm NH_3 aralığında ≈6,2 / ppm hassasiyet göstermişlerdir ve düşük NH_3 konsantrasyonlarını (257 ppb) başarılı bir şekilde tespit etmiştir. $Sn0_2$/PPy nano-kompozitlerinin 5 ppm NH_3'e karşı tepkisi ve geri dönüş süreleri sırasıyla 259s ve 468s olarak gözlemlemişlerdir.

Wang ve arkadaşları (2015) [156]; NH_3 ve CO_2, NO gazını algılamak için demir iyonları ile katkılandırılmış polianilin/tugsten oksit nano-kompozit kaplanmış bir akustik dalga sensörü geliştirmişlerdir. 23ºC sıcaklıkta 1ppb nitrik oksit gazında 4,3 ppm frekans kayması ve 17 dB SNR gözlemlemişlerdir. Sensör, NH_3 ve CO_2 gazlarına önemli bir tepki vermemesine karşın NO gazına karşı belirgin bir seçicilik göstermiştir.

Patil ve arkadaşları (2011) [157], oda sıcaklığında NH_3 algılamak için PANI / ZnO nano-kompozitin performansını göstermişlerdir. Nano-kompozitin yüzey morfolojisi, ZnO NP'lerin düzgün dağılımını ortaya koymuştur ve PANI çerçevesinde topaklaşma olmadığını göstermiştir. Nano-yapılı ZnO NP'lerin, PANI zincirleri tarafından inşa edilen ağa benzer bir yapı içinde olduğunu göstermişlerdir. Morfolojinin, gaz algılayan filmlerin duyarlılığında kritik bir rol aldığını gözlemlemişlerdir. Tane boyutları, yapısal oluşum, yüzey / hacim oranı ve film kalınlığı, gaz tespit filmleri için temel parametreleri oluşturmaktadır. PANI-ZnO (%50) nano-kompozit iyi bir gaz algılama tepkisine sahip olduğunu belirlemişleridir. PANI tabanlı filmler ZnO NP'ler nedeniyle gelişmiş kararlılık, tekrarlanabilirlik ve mekanik dayanım göstermiştir. İnce filmlerin, farklı gazların (CH_3OH, C_2H_5OH, NO_2 ve H_2S) büyük konsantrasyonuyla (100 ppm) kontrastla karşılaştırıldığında daha yüksek hassasiyetle (~4,6) ve daha düşük bir NH_3 konsantrasyonunu (20 ppm) algılayabileceğini göstermişlerdir. NH_3'e maruz kaldıktan sonra direncin artması, PANI/ZnO filmlerinin gözenekli yapısının doğrudan bir sonucu olduğunu düşünmektedirler. Cevap süresi ve geri kazanım süresinin NH_3'ün konsantrasyonuna göre ters yönde değiştiğini görmüşlerdir. Cevap süresi 153 s'den 81 s'ye düşerken, geri kazanım süresi, NH_3 konsantrasyonunu 20'den 100 ppm'e genişleterek 135s'den 315 s'ye artmış olduğunu gözlemlemişlerdir.

Tai ve arkadaşları (2010) [158], NH_3 tespiti için (23-141 ppm) yerinde kendinden montaj tekniğini kullanarak TiO_2, SnO_2 ve In_2O_3 içeren PANI nano-kompozitlerini üretmişlerdir. Farklı PANI nano-kompozitlerinin sensör tepkilerini; PANI / $Ti0_2$ (23 ppm için 1,5 ve 141 ppm için 9), PANI / SnO_2 (23 ppm için 1,2 ve 141 ppm için 7), PANI/In_2O_3 (23 ppm için 0,45 ve 141 ppm için 1,35) olarak belirlemişlerdir. Tüm PANI tabanlı nano-kompozit sistemlerinin daha iyi tekrarlanabilirlik (4 döngü) ve uzun süreli kararlılık (30 gün) ile daha kısa cevap süresine (2-3s) ve geri kazanım süresine (23-50s) sahip olduğunu görmüşlerdir. P-tipi PANI ve n-tipi oksit yarı iletkeninin bir p-n birleşim oluşturabileceği ve inorganik nano-partiküllerin yüzeyi üzerinde pozitif yüklü bir tükenme tabakası oluşturduğunu düşünmektedirler. Bu durumun, aktivasyon enerjisinin düşmesine ve NH_3 gazı için saf PANI ince filmden daha yüksek gaz algılama özelliklerine yol açtığını gözlemlemişlerdir. PANI/TiO_2 ince film sensörünün en yüksek hassasiyeti gösterdiğini gözlemlemişlerdir.

Ji ve arkadaşları (2008) [149], elektro-eğirme yöntemi kullanarak PMMA NF'leri ve polianilin (PANI) kompozitlerini üretti. Elde edilen sensör, oda sıcaklığında 500 ppm'lik trietilamin (TEA) buharına karşı 77'lik bir algılama büyüklüğü gösterdi. Farklı konsantrasyonlardaki (20-500 ppm) TEA buharlarına doğrusal, geri dönüşümlü ve tekrarlanabilir bir yanıt gözlemlemişlerdir. PANI/PMMA kompozitlerini; toluen sülfonik asit, sülfosalisilik asit (SSA) ve HCl asitleri ile doping yapmışlardır. Doping asit konsantrasyonu sadece sensör direncini değiştirmiştir ve algılama performansını etkilememiştir. Ancak asitlerin yapısal özellikleri gaz algılama performansını etkilediği sonucuna varmışlardır. PANI/PMMA kompozitlerinin algılama büyüklüğü, toluen sülfonik asit (TSA)> sülfosalisilik asit (SSA)> HC_1 sırasına göre azalmıştır.

Tai ve arkadaşları (2007) [159], NH_3'ün gaz algılama davranışlarını araştırmışlardır. Yerinde kimyasal oksidasyon polimerizasyonu yaklaşımıyla sentezlenen PANI/TiO_2 nano-kompozit, duyarlılık ve geri kazanım süresi, TiO_2 NP'lerin PANI filmlerin yüzeyine biriktirilmesiyle arttırılmıştır. İnce PANI/TiO_2 nano-kompozit filmi, bozulmamış PANI filmi ile karşılaştırıldığında yüksek duyarlılık ve düşük geri kazanım süresi sergilemiştir. Bu durum PANI zincirlerinde eşleşme uzunluğunun genişlemesinin ve PANI ile TiO_2arasında etkili yük transferinin iletkenliğin artmasına neden olabileceğini düşünmektedirler. Yazarlar, NH_3'ün (23-141ppm) çeşitli konsantrasyonları için PANI/TiO_2 sensörünün tepki ve geri kazanım özelliğini sundu. Sensör NH_3 analitine

maruz kaldığında direncinin şiddetli bir şekilde genişlediği ve NH_3 analitin hava ile değiştirildiği zaman ise direncin yavaş yavaş azaldığını tespit etmişlerdir. PANI/TiO_2 nano-kompozit ince filmde gözlemlenen tepki davranışı, saf PANI filminden daha yüksek olmuştur. TiO_2 bileşenlerinin, nano-kompozit filmin morfolojisini etkilediği ve sensörün geri kazanım-geri kazanma davranışının değişmesine neden olduğunu tespit etmişlerdir.

Sadek ve arkadaşları (2006) [160]; H_2, NO_2, CO gazlarını algılamak üzere Polianilin/In_2O_3 nano-lif kompozit tabanlı SAW sensörü 64° YX LiNbO3 altlık üzerine üretilmişlerdir. Sensör oda sıcaklığında H_2 gazı için 30s, CO gazı için 24s, NO_2 gazı için 30s cevap süresi ve H_2 gazı için 40s, CO gazı için 36s, NO_2 gazı için 65s geri dönüş süresi sunmuştur. Sonuç olarak, düşük konsantrasyonlarda, kararlı tepki (frekans kayması) için gaza yüksek maruz kalma süresi gerektiğini gözlemlemişlerdir.

1.7.6 Bitkisel lif tabanlı gaz sensörleri

Literatürde bitkisel lif kullanılarak geliştirilmiş gaz sensörleri bulunmaktadır. Örneğin; Gao ve arkadaşları (2018) [161], NO_2 gazını algılamak üzere ZnO/ipek lifi (SF) ince filmlerini üretmişlerdir. Geliştirilen ZnO/SF tabanlı gaz sensörü oda sıcaklığında UV aydınlatması altında farklı konsantrasyonlarda NO_2 gazına maruz bırakılmıştır ve hızlı cevap süreleri ve hızlı geri dönüş süreleri kaydedilmiştir. Sensör, tekrar edilebilirliği ölçmek üzere 5 defa 20ppm NO_2 gazına maruz bırakılmıştır ve benzer sonuçlar elde edilmiştir. 20ppm NO_2 gazı için; cevap süresi 26s, ve geri dönüş süresi 16s olarak kaydedilmiştir. Ancak bu çalışmada sensörün çalışma sıcaklığını oda sıcaklığı koşullarına düşürebilmek için UV aydınlatması kullanılmıştır.

Shi ve arkadaşları (2018) [162], domuz eti tazeliğini tespit etmek üzere TiO_2/Polianilin/İpek Lifi nano-kompozitinden oluşan bir gaz sensörü geliştirmişlerdir. İpek lifinden oluşan mikro lif yapı üzerine yerinde polimerizasyon yöntemi ile TiO_2/Polianilin kaplanmıştır. TiO_2/Polianilin/İpek Lifi nano-kompozit yapının üzerine gümüş elektrotlar kaplanmıştır. Geliştirilen gaz sensörü NH_3 (100µg/L)gazına maruz bırakılan gaz sensörünü 0,82 µg NH_3'ü 10 s'de tespit etmiştir. Domuz eti tazeliği tespitinde ise sensör cevap değerleri ve domuz etinde bulunan toplam uçucu nitrojen seviyesi (R_2 = 0,990) değeri ile doğrusal bir ilişki gözlemlemişlerdir. Ayrıca doğrusal diskriminant analizinde kalibrasyonun öngörü doğruluğu %90,73 ve öngörü kümeleri ise %86,38 olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlara bağlı olarak TiO_2/PANI/İpek Lifi nano-

kompozit gaz sensörünün NH_3 ölçümüne bağlı olarak gıda tazeliği tespitinde yüksek performansla kullanılabileceğini göstermişlerdir. Geliştirilen sensör yapısı direnç değişimi metodu ile ölçüm yapmaktadır.

Osman ve arkadaşları (2017) [163], İndiyum Çinko Oksit (IZO) ince filmlerini kenaf lifler üzerine daldırmalı kaplama (dip-coating) metodu ile üretmişler ve IZO/KF yapının elektrik iletkenliğini test etmişlerdir. 5mm/s daldırma (dipping) oranında IZO/KF yapının elektriksel iletkenliği 11,81 S/mm ölçülmüştür. Elde edilen bu sonuç ile organik lif/metal oksit yapının akıllı tekstil elektrostatik deşarj koruması ve kompozitlerde katkı maddesi olarak kullanılabileceğini göstermişlerdir.

1.7.7 Gaz algılama teknolojileri

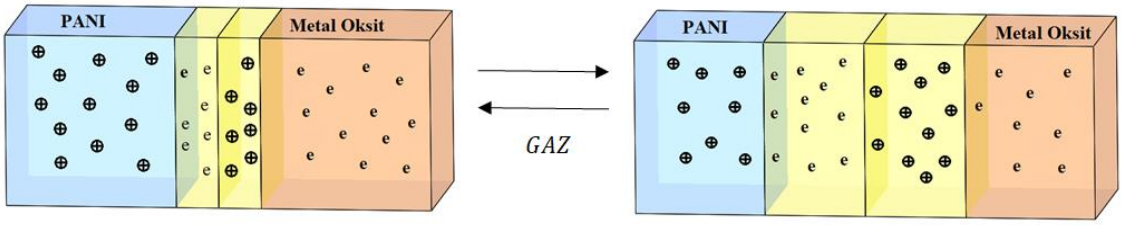
Gaz algılama süreçlerinde kullanılmak üzere çeşitli gaz algılama teknolojileri geliştirilmiştir [164-168].

Tablo 1. 2 Gaz algılama süreçlerinde kullanılmakta olan gaz algılama yöntemleri

Malzemeye bağlı olarak elektriksel özelliklerin değişimine dayanan gaz sensörleri	Algılama mekanizmasına bağlı gaz sensörleri
Metal oksit yarı iletkenler	Direnç Değişimi
Polimerler	Optik yöntemler
Karbon nanotüpler	Akustik yöntemler
Nem emici malzemeler	Gaz kromatografisi
	Kalorimetrik yöntemler

1.7.7.1 Elektriksel iletkenlik değişimine bağlı gaz algılama teknolojisi

Sensör algılama tekniklerinden en iyi bilinenlerinden birisi, basit ve halen birçok sensörün temel çalışma prensibini oluşturan iletkenlikteki değişimlerin ölçülmesi esasına dayanan sistemlerdir. Bu sistemlerde; sensör ortamında herhangi bir gaz/sıvı analit bulunduğunda algılayıcı malzemenin iletkenliği analitin konsantrasyonuna bağlı olarak değişmektedir. Analit konsantrasyonu ile iletkenlik değişimi arasındaki ilişki değeri belirlenirse, iletkenlikteki değişime bakılarak analit konsantrasyonu belirlenebilmektedir.



Şekil 1. 7 P-N heterojonksiyonun algılama sürecindeki davranışının şematik gösterimi [169]

Yarı iletken türleri olan n-tip ve p-tip ile tamamlayıcı malzemeleri (örn. PANI) bir araya getirilerek algılama mekanizmasında önemli bir rol oynayan birleşme bölgesi olarak tanımlanan n-p heterojonksiyonları oluşturulur [16]. Örneğin, Titanyum ve çinko n tipi yarı iletkendir bu sebeple p tip olan PANI ile birleştirilmesi sonucu uygun bir algılama mekanizması elde edilebilmektedir. Elektron veren bir gazın algılanması ile p-bölgesindeki PANI'nin boşlukları reaksiyon nedeni ile azalacaktır. P-N birleşme noktasının kalınlığı genişleyecektir ve bileşik liflerdeki iletken yolu azalacaktır. Söz konusu etkileşimin prensip şeması Şekil 1.7'de gösterilmektedir.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu bölümde tez çalışmasında geliştirilmiş kimyasal işlem görmüş kabak lifi/polianilin/Metal oksit (TL/PANI/MO) biyo-kompozit nano-lif yapıdan oluşan gaz sensörünün tasarım ve fabrikasyon süreçleri açıklanmaktadır.

Üretilmesi hedeflenen biyo-sensörün algılama katmanını kabak lifi, metal oksit ve polianilin (PANI) ile yarı iletken özelliği kazandırılmış organik yapı oluşturacaktır. Bitkisel liflerden oluşan yarı iletken malzemenin doğa dostu, düşük yoğunlukta ve yüksek mukavemette olması bu malzemenin ayırt edici özelliğini göstermektedir. Ayrıca sahip olduğu bu özellikler termoplastik malzemelere ve yüzey matrisinin düzgün yapısı ile de silikon, safir, cam gibi alt taş olarak tercih edilen malzemelere alternatif oluşturmaktadır. Bitkisel liflerden oluşan yarı iletken TL/PANI/MO biyo-kompozit yapılı bu malzemenin aktif katman olarak kullanılacak olması bu çalışmanın özgün değerini oluşturmaktadır. Ayrıca doğa dostu bir malzemenin MEMS teknolojisinde kullanılacak olması ulusal ekonomiye katma değer, uluslararası literatüre katkı sağlayacaktır.

Tez çalışmasında ilk olarak sensör tasarımı yapılmış olup COMSOL Multiphysics paket programı kullanılarak ısı transfer analizi gerçekleştirilmiştir. Sensör algılama katmanını oluşturacak biyo-kompozit nano-lif yapı elektro-eğirme yöntemi kullanılarak farklı üretim parametrelerinin uygulanmasıyla üretilmiş ve optimize edilmiştir. Sensör tasarımının yapılmasıyla beraber transduser katmanı alttaş üzerine magnetron püskürtme sistemi kullanılarak termal kaplama yöntemi ile kaplanmıştır. Algılama katmanını oluşturacak MO/PANI/TL biyo-kompozit yapıyı oluşturacak biyo-kompozit nano-lifler transduser katmanı üzerine elektro-eğirme metoduyla üretilmiş olup metal oksit yapı biyo-kompozit nano-liflerin üzerine magnetron püskürtme sistemi ile RF püskürtme tekniği kullanılarak kaplanmıştır.

2.1 Malzemeler

2.2.1 Polimerler ve Kimyasalları

İletken polimer ailesinden bulunan polianilin (PANI) polimeri emeraldin-salt (Mw>15,000), Polianilin emeraldin-base (Mw>50,000), Polietilenoksit (PEO) (M_v=900,000), Komfor-sülfonik asit (CSA), sodyum dodesil sülfat (SDS) Sigma-Aldrich

firmasından temin edilmiştir. Deneyler süresince kullanılan kloroform, dimetilformamid (DMF) ve etanol Merck firmasından temin edilmiştir.

2.2.2 Bitkisel lif: kabak lifi, kimyasalları, kullanılan cihaz ve materyaller

Bitkisel lif olarak kullanılan kabak lifi "Luffa Cylindrica" Türkiye menşeili olup ülkemizin Hatay yöresinden temin edilmiştir. Kabak lifi bitkisinden selülozun elde edilmesi sürecinde uygulanan kimyasal işlemlerde hidroklorik asit (HCl), sodyum klorür (NaCl), hidrojen peroksit (H_2O_2) ve etanol Merck firmasından temin edilmiştir.



(a) (b)

Şekil 2. 1 (a) Nüve marka etüv (b) Herzog marka halkalı öğütücü

Bitkisel liflerden selülozun elde edilmesi sürecinde *Nüve* marka etüv, *Herzog* marka halkalı öğütücü kullanılmıştır (Şekil 2.1).



(a) (b)

Şekil 2. 2 (a) Rocker 400 vakum motoru (b) Vakum düzeneği

Öğütülen Kabak lifi tozlarının kimyasal işlem sürecinde filtreleme işlemlerinde *Rocker 400* marka vakum motoru ve özel olarak tasarlanmış vakum düzeneği kullanılmıştır.

2.2.3 Biyo-kompozit nano-lif üretiminde kullanılan cihazlar

Biyo-kompozit çözeltisinin hazırlanması sürecinde İsolab marka hassas terazi (0,0001g hassasiyet), *Thermo* marka ısıtıcılı manyetik karıştırıcı, *Hettich Rotofix 32 A* marka santrifüj cihazı kullanılmıştır.



(a) (b)

Şekil 2. 3. (a) Manyettik karıştırmalı ısıtıcı (b) Rotofix Santrifüj Cihazı

Elde edilen çözeltinin viskozite ölçümleri ve iletkenlik ölçümleri *Brookfield DV-E Viscometer* ve *WTW Cond 3110* iletkenlik ölçüm cihazı kullanılarak yapılmıştır.



(a) (b)

Şekil 2. 4 (a) Borookfield Viskozimetere (b) Elektriksel İletkenlik Cihazı

Nano-lif üretimi, Marmara Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi, Tekstil Mühendisliği Bölümü'nde bulunan *Inovenso NE300 Nano Spinner Elektro-eğirme* cihazı ile gerçekleştirilmiştir.



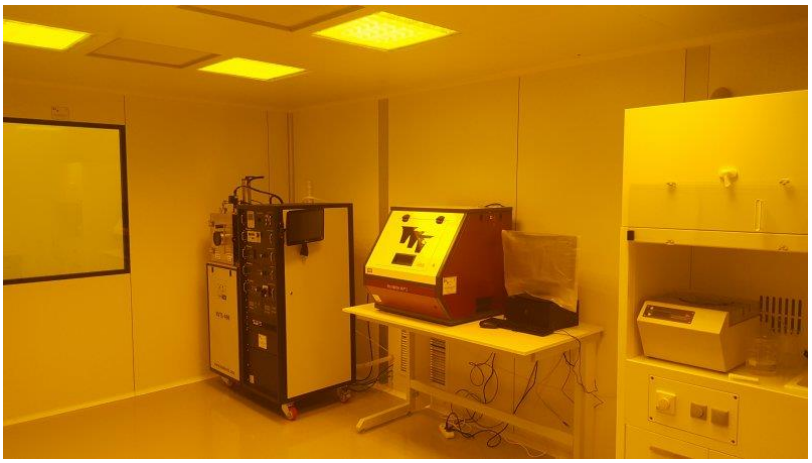
Şekil 2. 5 Inovenso NE300 Nano Spinner Elektro-eğirme cihazı

2.2.4 Biyo-kompozit Nano-liflerin Karakterizasyonunda Kullanılan Cihazlar

Biyo-kompozit nano-liflerin morfolojik yapılarının incelemesinde Zeiss-Evo Ma10 marka Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve biyo-kompozit nano-liflerin fonksiyonel gruplarının belirlenmesinde ise PERKIN ELMER Spectrum 100 series Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi kullanılmıştır. Biyo-kompozit nano-liflerin termal özelliklerinin incelemesinde ise PERKIN ELMER DCS cihazı kullanılmıştır.

2.2.5 Sensör Yapısının Tasarımında, Üretiminde İncelemesinde ve Performans Testlerinde Kullanılan Cihazlar ve Yazılımlar

Sensör tasarımı, üretimi ve sensörün performans testleri Marmara Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi, Mekatronik Mühendisliği bölümünde yer alan *MEMS&NEMS&MOEMS Araştırma ve Geliştirme Merkezi'*nde yapılmıştır.



Şekil 2. 6 MEMS&NEMS&MOEMS Araştırma ve Geliştirme Merkezi

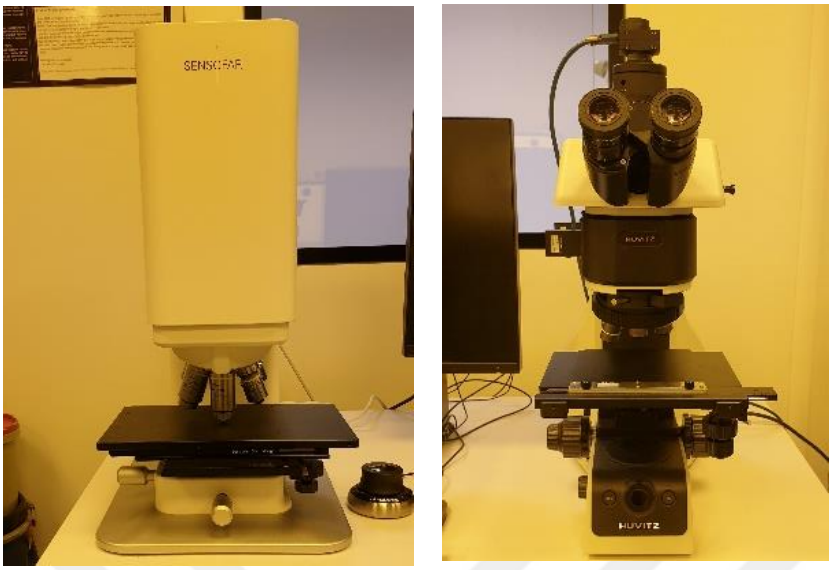
Sensör tasarımı ilk olarak AutoCAD yazılımı kullanılarak hazırlanmış olup ve K-Layout yazılımına aktarılmıştır. K-Layout yazılımında sensör katmanları hazırlanarak transduser katmanının maskesi tasarlanmıştır. Alttaş üzerine SCS (Specially Coating Systems) marka Döndürmeli Kaplama (Spin-Coater) cihazı kullanılarak fotorezist kaplaması yapılmıştır. Elde edilen transduser maskesi *Microwriter ML3 Fotolitografi Sistemi* kullanılarak alttaş üzerine fotolitografi yöntemi ile aktarılmıştır.



(a) (b)

Şekil 2. 7 (a) Döndürmeli Kaplama Cihazı (b) Microwriter ML3 Fotolitografi Sistemi

Alttaş üzerine kaplanmış olan transduser katmanının incelemeleri *Sensofar* Marka 3D Optik profilometre ve Huvitz marka mikroskop kullanılarak yapılmıştır.



(a) (b)

Şekil 2. 8 (a) Sensofar 3D Optik profilometre (b) Huvitz Mikroskop

Transduser katmanı olarak tasarlanmış olan elektrotların ve biyo-kompozit nano-lifler üzerine üretilmiş metal ve metal oksit kaplamalarında NANOVAK NVTS-400 Püskürtmeli Kaplama Cihazı kullanılarak yapılmıştır.



Şekil 2. 9 NANOVAK NVTS-400 Püskürtmeli Kaplama Cihazı

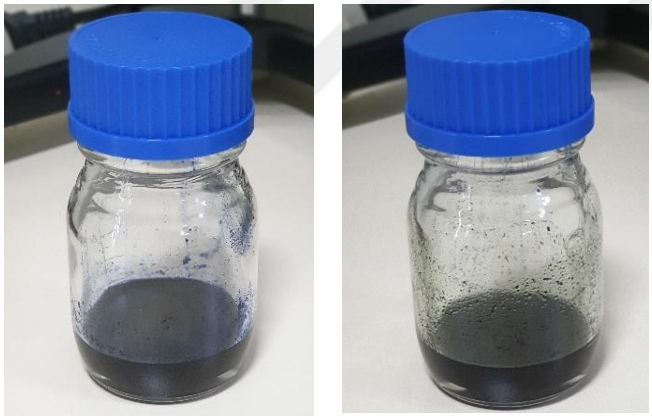
2.2 Yöntem

2.2.1 Elektro-eğirme işlemleri üretim parametreleri optimizasyonu

2.2.1.1 PANI/PEO çözeltisinin hazırlanması

Uygun elektro-eğirme parametrelerinin elde edilebilmesi için farklı hacim/kütle oranlarında PANI-EB ve %3 oranında komfor sülfonik asit (1:1,5 PANI:CSA) 1:1 oranında kloroform: DMF ile 24 saat süresince 500 rpm'de manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Daha sonra 1:1 oranında konsantrasyonu ile aynı w/v oranında PEO bağlayıcı olarak eklenmiştir ve 24 saat daha 1100 rpm'de manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır.

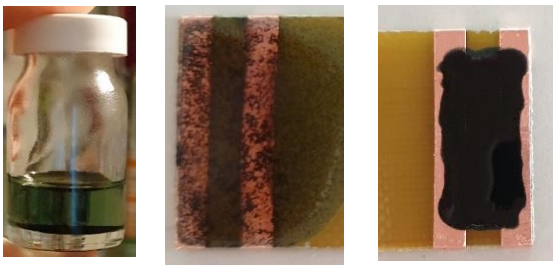
PANI'nin Emeraldin–Base formu PANI'nin yalıtkan formu olup CSA ile katkılandırılarak iletken forma yani Emeraldin-Salt formuna dönüştürülür. CSA sadece PANI'yi protonlamak için değil aynı zamanda kloroform:DMF çözücü içerisinde PANI'yi indüklemek için de kullanılmıştır.



(a) (b)

Şekil 2. 10 (a) PANI-Emeraldin-Base yalıtkan formu (b) PANI.CSA iletken formu

İletken polimerler düşük molekül ağırlıkları nedeniyle yeterince elektroeğrilmiş nano-lif tutturamazlar ve PANI kloroform, DMF gibi çözücülerde de çözünememektedir; ancak bu tip çözeltiler içerisinde homojen olarak dağılabilmektedir. Bu nedenle taşıyıcı polimer olarak PEO, PANI ile 1:1 oranında harmanlanmıştır.



(a) **(b)** **(c)**

Şekil 2. 11 (a) PANI.CSA'nın kloroform:DMF içerisindeki davranışı (b) PANI.CSA'nın yüzeydeki tutunumu (c) PANI.CSA/PEO

Ardından % 0,5 w/v oranında SDS eklenmiştir. Uygulanan tüm işlemler oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Elde edilen PANI/PEO karışımları elektro-eğirme işlemine tabi tutulmuştur.

Mesafe-Voltaj Optimizasyonu:

Mesafe-Voltaj optimizasyonunda 1:1 kloroform/DMF çözeltisine %2 w/v oranında 1:1 PANI eklenmiştir. PANI polimerinin iletken forma dönüşmesi için 1:1,5 PANI:CSA kullanılmıştır. 1:1,5 PANI:CSA 12 saat süresince oda sıcaklığında karıştırılmıştır ardından %2 oranında PEO ve %0,36 w/v oranında SDS karışıma eklenmiş ve 12 saat süresince karıştırılmıştır. Daha sonra iletkenlik ve viskozite ölçümleri yapılmıştır. Kullanılan polimer parametreleri elektriksel iletkenlik-viskozite değerleri Tablo 2.1'de sunulmuştur.

Tablo 2. 1 PANI.CSA/PEO hazırlama parametreleri elektriksel iletkenlik-viskozite değerleri

PANI (%)	CSA (%)	PEO (%)	SDS (%)	Kloroform:DMF	Viskozite (cp)	İletkenlik (µS/cm)
2	2,25	2	0,36	1:1	328,5	750 -22,7°C

Optimizasyon çalışmaları kapsamında iğne ucu ile toplayıcı arası mesafe 20-25 cm olarak tercih edilmiş olup uygulama gerilimi ise 25 kV ile 27,5 kV tercih edilmiştir. Mesafe – Voltaj Optimizasyonu elektro-eğirme verileri Tablo 2.2'de gösterilmektedir. SENSOFAR profilometre ile yapılan lif yapısı incelemelerinde yönelimli ve sürekli lif

yapısının numune 1'de oluşturduğu SEM ve profilometre incelemeleri ile tespit edilmiştir.

Tablo 2. 2 PANI.CSA/PEO Mesafe – Voltaj Optimizasyonu elektro-eğirme verileri

Parametreler	1.Numune *	2. numune	3. Numune	4. numune
İğne Ucu ile Toplayıcı Arası Mesafe (cm)	20	20	25	25
Debi (mL/h)	1,3	1,3	1,3	1,3
Voltaj (kV)	25	27,5	27,5	25
Silindir Hızı (dev/dk)	500	500	500	500
Çalışma Süresi (dk)	30	30	30	30

Viskozite-Silindir Hızı Optimizasyonu

Viskozite-silindir hızı optimizasyonunda iki farklı viskozite değerinde polimer çözeltisi hazırlanmış olup 100, 300 ve 500 dev/dk dönme hızlarında elde edilen lif yapıları analiz edilmiştir. Analizlerde SEM cihazı kullanılmıştır. Mesafe-Voltaj optimizasyonunda kullanılmış olan polimer çözeltisi verileri ve viskozite, elektriksel iletkenlik verileri Tablo 2.3'te sunulmuştur.

Tablo 2. 3 PANI.CSA/PEO hazırlama parametreleri elektriksel iletkenlik-viskozite değerleri

PANI (%)	CSA (%)	PEO (%)	SDS (%)	Kloroform:DMF	Viskozite (cp)	İletkenlik (µS/cm)
1,5	2,25	1,5	0,36	1:1	220	653 - 21,5°C
1,35	2,025	1,35	0,36	1:1	117,5	623 - 21,5°C

Mesafe-Voltaj optimizasyonunda 1:1 kloroform/DMF çözeltisine %1,5 ve %1,5 w/v oranlarında PANI eklenmiştir. PANI polimerinin iletken forma dönüşmesi için 1:1,5

PANI:CSA kullanılmıştır. 1:1,5 PANI:CSA 12 saat süresince oda sıcaklığında karıştırılmıştır ardından 1:1 (PANI:PEO) oranında PEO ve %0,36 w/v oranında SDS karışıma eklenmiş ve 12 saat süresince karıştırılmıştır. Daha sonra iletkenlik ve viskozite ölçümleri yapılmıştır.

Tablo 2. 4 PANI.CSA/PEO Viskozite-Silindir Hızı Optimizasyonu elektro-eğirme verileri

Numune	Viskozite	İğne Ucu ile Toplayıcı Arası Mesafe (cm)	Debi (mL/h)	Voltaj (kV)	Silindir Hızı (dev/dk)
A	220	20	1,3	25	100
B	220	20	1,3	25	300
C	117,5	20	1,3	25	100
D	117,5	20	1,3	25	300
E	117,5	20	1,3	25	500

220 cp ve 117,5 cp değerinde viskoziteye sahip %1,5 v/w oranında ve %1,35 v/w oranlarında hazırlanan PANI.CSA/PEO polimer çözeltileri 100, 300, 500 dev/dk toplayıcı dönme hızlarında elektro-eğirme işlemine tabii tutulmuştur (Tablo 2.4).

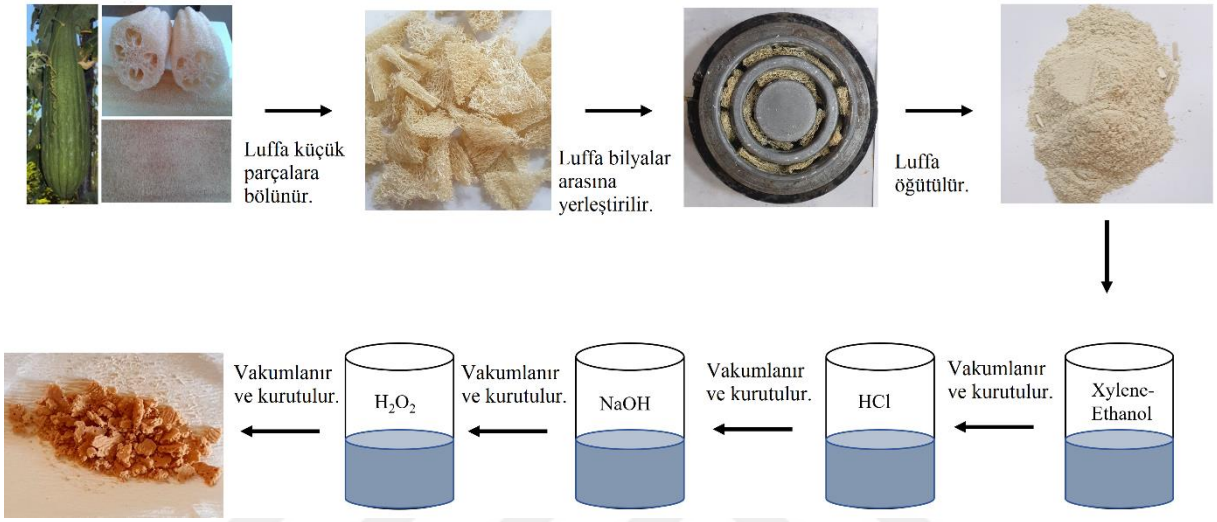
Optimizasyon çalışmalarında elektro-eğirme parametrelerinin, polimer konsantrasyonun, çözelti viskozitesinin ve iletkenliğinin nano-lif yapıya etkisi incelenmiştir. Elde edilen nano-lif yapılar, profilometre cihazı ve SEM analiz cihazı ile incelenerek uygun üretim koşulları ve çözelti konsantrasyon değeri belirlenmiştir.

2.2.2 Biyo-kompozit nano-liflerin üretilmesi

Biyo-kompozit nano-liflerin morfolojik ve termal özelliklerinin belirlenebilmesi için %2, %5 ve %7,5 konsantrasyon değerlerinde TL/PANI/PEO biyo-kompozit nano-lif yapıları farklı elektro-eğirme parametreleri kullanılarak üretilmiştir.

2.2.3 Bitkisel lif: Kabak lifi'nin hazırlanması

İlk olarak kabak lifi kimyasal işlem için hazırlanır. Kabak lifi Şekil 2.12'de görüldüğü gibi kesilerek 50ºC'de 8 saat süresince etüvde kurutulur. Neminden arındırılan lifler halkalı öğütücü kullanılarak 1dk süresince 1000 dev/dk'da öğütülür. Unsu yapıya dönüşen kabak lifleri kimyasal sürece hazır hale gelir.



Şekil 2. 12 Kabak lifi'nin hazırlanması ve kimyasal işlem süreci

Öğütme işleminden sonra, 2:1 oranında xylene ve ethanol 5 saat süresince oda sıcaklığında karıştırılır. Ardından kabak lifi tozları 2M HCl çözeltisinde 85ºC sıcaklıkta 2 saat süresince karıştırılır. Daha sonra kabak lifi tozları 85ºC sıcaklıkta 2 saat süresince NaOH çözeltisinde karıştırılır. Alkali kimyasal işlem sürecinden sonra 6 saat süresince oda sıcaklığında hidrojen peroksit çözeltisinde karıştırılır. Her bir kimyasal işlemin ardından kabak lifi tozları vakum pompası ile 3 kez ılık su ve ethanol ile yıkanır ve etüvde 50 derecede 8 saat kurutulur. İşlemlerin sonucunda ham selüloz elde edilmiş olur.



(a) (b) (c)

Şekil 2. 13 (a) Kabak lifi'nin öğütülmüş ham hali (b) Kabak lifi'nin kimyasal işlemi (c) Numunelerin vakum pompası ile süzülmesi

2.2.4 Biyo-kompozit nano-lif çözeltisinin hazırlanması

%1,5 w/v oranında PANI-EB ve %3 w/v oranında komfor sülfonik asit (1:1,5 PANI:CSA) 1:1 oranında kloroform:DMF ile 24 saat süresince 500 dev/dk'da manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Daha sonra santrifüj cihazı kullanılarak PANI.CSA karışımı 15mL'lik santrifüj tüplerine yerleştirilerek 4 dk süresince 3000 dev/dk' da santrifüj cihazında döndürülerek PANI tortularının dibe çökmesi sağlanmıştır. Kimyasal işleme maruz kalmış kabak lifi nano-tozları %2,5, %5, %7,5 w/v oranlarında %1,5 PANI çözeltisi ile 24 saat süresince karıştırılmıştır. Ardından %2 w/v oranında PEO bağlayıcı olarak eklenmiştir ve 24 saat daha TL/PANI/PEO karışımı 1100 rpm'de manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır (Şekil 2.13.b). Ardından % 0,5 w/v oranında SDS eklenmiştir. Uygulanan tüm işlemler oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir.



(a) (b)

Şekil 2. 14 PANI çözeltisi hazırlama işlemleri (a) PANI.CSA'nın manyetik karıştırıcıda karıştırılması (b) PANI.CSA karışımının santrifüj yöntemi ile çöktürülmesi

Elektro-eğirme işlemi için hazırlanmış çözeltinin viskozite ve elektriksel iletkenlik ölçümleri yapılmıştır. Ölçüm değerleri Tablo 2.5'te verilmiştir.

Tablo 2. 5 Kabak lifi oranlarına göre viskozite ve elektriksel iletkenlik verileri

Kabak lifi	PANI	PEO	SDS	Kloroform:DMF	Viskozite (cp)	İletkenlik (µS/cm)
2,5	2	2	0,5	1:1	228	335
5	1,5	1,5	0,5	1:1	240	298
7,5	1,5	1,5	0,5	1:1	295	359

Elektro-eğirme işlemi sonucunda üretilmiş olan %2,5, %5 ve %7,5 kabak lifi oranlarına sahip biyo-kompozit nano-lifler Tablo 2.6'da verilen farklı üretim parametrelerinde üretilmiş olup mikroskop incelemeleri sonucunda sensörün aktif katmanında kullanılacak olan uygun lif yapısı ve uygun elektro-eğirme parametreleri belirlenmiştir.

Tablo 2. 6 (%2,5, %5, %7,5) TL/PANI biyo-kompozit nano-liflerin elektro-eğirme parametreleri

Numune	*Kabak lifi*	PANI	PEO	SDS	Kloroform :DMF	İğne Ucu ile Toplayıcı Arası Mesafe (cm)	Debi (mL/h)	Voltaj (kV)	Silindir Hızı (dev/dk)	Proses Süresi (dk)
A/2,5	2,5	2	2	0,5	1:1	20	1,5	18	300	20
B/2,5	2,5	2	2	0,5	1:1	20	1,5	20	300	20
C/2,5	2,5	2	2	0,5	1:1	20	1,8	20	300	20
D/2,5	2,5	2	2	0,5	1:1	20	1,8	18	300	20
E/2,5	2,5	2	2	0,5	1:1	16	1,5	18	300	20
F/2,5	2,5	2	2	0,5	1:1	16	1,5	20	300	20
A/5	5	2	2	0,5	1:1	20	1,3	20	300	20
B/5	5	2	2	0,5	1:1	20	1	20	300	20
C/5	5	2	2	0,5	1:1	20	1	23	300	20
D/5	5	2	2	0,5	1:1	20	1,3	23	300	20
E/5	5	2	2	0,5	1:1	20	0,8	23	300	20
F/5	5	2	2	0,5	1:1	20	0,8	20	300	20
A/7.5	7,5	2	2	0,5	1:1	25	1,3	20	300	20
B/7.5	7,5	2	2	0,5	1:1	25	1,1	20	300	20
C/7.5	7,5	2	2	0,5	1:1	25	0,8	20	300	20
D/7.5	7,5	2	2	0,5	1:1	23	0,8	20	300	20
E/7.5	7,5	2	2	0,5	1:1	23	1,1	20	300	20
F/7.5	7,5	2	2	0,5	1:1	23	1,3	20	300	20

2.2.5 Gaz sensörü üretimi

Gaz sensörü Autocad yazılımı ve K-Layout paket programları kullanılarak tasarlanmıştır. Gaz sensörü üretimi temel olarak 4 aşamadan oluşmaktadır. Fabrikasyon işlemleri aşağıda belirtilen işlem sırasında yapılmıştır.

1. SiO_2 alttaş üzerine transduser katmanını oluşturacak elektrotların fotolitografi yöntemi ile pozlanması.
2. Alttaş üzerine DC sıçratma tekniği ile titanyum ve termal buharlaştırma tekniği ile altın (Ti/Au – 10nm/100nm) kaplanarak transduser katmanının fabrikasyonu.
3. Elektrotlar üzerine PANI nano-liflerin ve TL/PANI nano-liflerin üretilmesi ile algılama katmanının fabrikasyonu.
4. Algılama katmanının üzerine RF sıçratma tekniği ile ZnO (0,5nm) kaplanarak metal oksit katmanın fabrikasyonu.

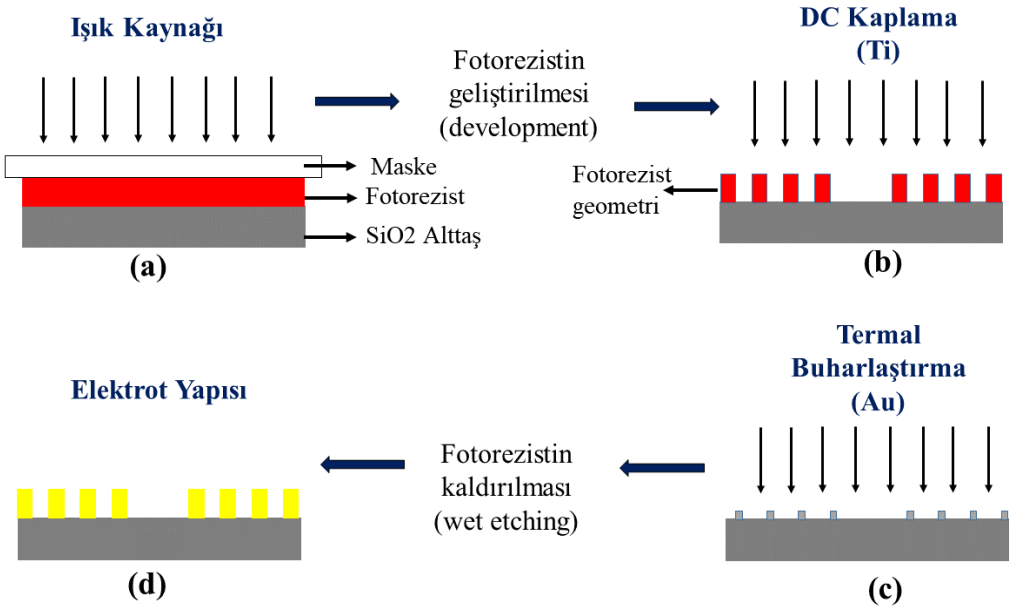
2.2.5.1 Transduser katmanı

Transduser katmanını oluşturacak elektrot yapıları fotolitografi sistemi kullanılarak p-tip SiO_2 alttaş üzerine aktarılmıştır. Fotorezist kimyasalı olarak AZ4533 pozitif fotorezist ve AZ726 geliştirici (developer) kullanılmıştır. Elektrot malzemesi olarak yüksek iletkenliği ve korozyona karşı dayanıklı olması nedeniyle altın tercih edilmiştir.

Transduser katmanı fabrikasyon aşamaları Şekil 2.15'te sunulmaktadır. Fabrikasyon işlemleri aşağıda belirtilen işlem sırasında yapılmıştır.

- SiO_2 alttaşın aseton, izopropil alkol ve saf su ile temizlenmesi ve azot ile kurutulması.
- AZ 4533 pozitif Fotorezistin döndürmeli kaplama (spin-coater) cihazı ile alttaş üzerine kaplanması.
- Alttaşın 105°C'de 30s pişirilmesi.
- Alttaşın fotolitografi sistemine yerleştirilmesi.
- Hizalama ve pozlama işleminin yapılması.
- AZ 726 kimyasal (developer) ile 2:30 dk develop işleminin yapılması.
- Titanyum kaplaması için NANOVAK NVTS-400 püskürtmeli kaplama cihazına Titanyum hedefin, alttaşın ve bir bot içerisinde altın tozlarının yerleştirilmesi.
- Sistemin vakuma alınması.
- DC kaplama parametrelerinin sisteme girilmesi ve işlemin başlatılması.
- Termal buharlaştırma parametrelerinin girilmesi ve işlemin başlatılması.

- Kaplaması yapılmış alttaşın aseton ile aşındırılarak alttaşın fotorezistten temizlenmesi ardından alttaşın izopropil alkol ve saf su ile temizlenerek azot ile kurutulması



Şekil 2. 15 Transduser katmanı fabrikasyon aşamaları

Fotolitografi İşlemi

Fotolitografi tekniği, mikro-elektro-mekanik sistem tabanlı fabrikasyon süreçlerinin en önemli aşaması olarak nitelendirilebilir. Mikro/nano boyutta bir devre şemasını veya elektrot/IDT düzenini oluşturan maskenin UV ışınlarının kullanılarak alttaş üzerine aktarılması işlemidir. Fabrikasyon sürecinin belki de en çok tekrarlanan işlemi olan fotolitografi işleminde fotorezist olarak isimlendirilen ışığa duyarlı bir kimyasal kullanılır [170]. Fotorezistler pozitif fotorezist ve negatif fotorezist olmak üzere iki tipten oluşur. Pozitif fotorezist ışığa maruz kaldığında bozulmakta ve geliştirici (developer) denilen fotorezist malzemesi ile uyumlu özel bir kimyasal ile aşındırılabilmektedir. Negatif fotorezist ise ışığa maruz kaldığında daha da güçlenir ve ışığa maruz kalmayan yani maskelenmiş kısımlar geliştirici (developer) ile aşındırılır.

Fotorezist alttaş üzerine ince bir katman halinde kaplanır ve belirli süre ve fotorezist özelliğine bağlı bir sıcaklık değerinde ısıtılır (baking). Isıtma işleminden sonra elektrot/IDT yapısı fotolitografi sistemi kullanılarak alttaş üzerine UV ışınların kullanılmasıyla pozlanır [171]. Bu süreç tüm elektrot/IDT yapısı alttaş yüzeyine hizalanıp

pozlanana kadar devam eder (Şekil 2.15.a). Pozlama işlemi sayesinde ışığa duyarlı olan fotorezist pozlanan geometrik yapıya bağlı olarak UV ışınlarından korunmuş olur. Elektrot/IDT yapısının alttaş yüzeyine pozlanmasını sağlayan fotorezist, geliştirici (developer) ile ıslak aşındırma metodu kullanılarak, alttaş yüzeyinden temizlenir. UV ışınına maruz kalmayan fotorezist kaplanmış kısım ise alttaş yüzeyinde kalır.

Elektrot Fabrikasyonu

Fotolitografi işleminin ardından elektrotlar NANOVAK NVTS-400 Magnetron Sputtering sistemi termal buharlaştırma yöntemi kullanılarak altından üretilmiştir. Altın tozlarının alttaş yüzeyine yapışabilmesi için 10 nm kalınlığında Titanyum DC sıçratma yöntemi ile kaplanmış olup hemen ardından termal buharlaştırma yöntemi ile 100 nm kalınlığında altın kaplaması yapılmıştır. Kaplama işleminin ardından alttaş, kalmış olan fotorezistlerin yüzeyden ayrılması için (lift-off) yaklaşık 1 saat süresince asetonda bekletilmiştir.

Titanyum kaplama;

Yüksek saflıkta Argon gazı ortamında DC sıçratma tekniği ile Ti kaplaması gerçekleştirildi. Titanyum (%99,99 saflıkta) hedef için DC gerilim minimum 250V maksimum 350V olarak belirlendi. Başlangıç basıncı 30 mTorr'a ayarlandı. 255V'ta plazma oluştu. Kaplama başladıktan sonra basınç 11mTorr'a kadar düşürüldü ve 10 nm kaplama gerçekleştirildi (Şekil 2.15.b).

Altın kaplama;

Termal buharlaştırma yöntemi kullanıldı. Altın tozları bir bot içerisine yerleştirildi. 103W, 92A'de bot ısınmaya başladı ve 258 W, 140A'de buharlaşma başladı ve 100nm kaplama gerçekleştirildi (Şekil 2.15.c).

2.2.5.2 Algılama katmanı

Altın kaplaması yapılmış elektrotların üzerine algılama katmanını oluşturacak PANI nano-lifler ve /PANI biyo-kompozit nano-lifler elektro-eğirme yöntemi ile üretilmiştir.

Elektro-eğirme sürecinde, ilk olarak çözeltilerin viskozite ve elektriksel iletkenlik ölçümleri yapılmıştır. PANI nano-lif ve TL/PANI biyo-kompozit nano-lif çözeltilerinin konsantrasyon, viskozite ve elektriksel iletkenlik verileri Tablo 2.7'de sunulmaktadır.

Tablo 2. 7 PANI nano-lif ve TL/PANI biyo-kompozit nano-lif çözeltilerinin konsantrasyon, viskozite ve elektriksel iletkenlik verileri

Kabak lifi	PANI	PEO	SDS	Kloroform:DMF	Viskozite (cp)	İletkenlik (µS/cm)
-	2	2	0,5	1:1	235	726
2,5	1,5	1,5	0,5	1:1	238	912

Algılama Katmanı: PANI

Elektro-eğirme işleminde 10 mL şırınga kullanılmıştır. Çözelti besleme hızı 1,2 mL'dir. İğne ucu ile toplayıcı arası mesafe 20 cm, toplayıcı dönme hızı 300 dev/dk, uygulanan gerilim ise 22 kV 'tur. İşlem süresi 2 saattir.

Algılama Katmanı: Kabak lifi/PANI

Elektro-eğirme işleminde 10 mL şırınga kullanılmıştır. Çözelti besleme hızı 1,3 mL'dir. İğne ucu ile toplayıcı arası mesafe 20 cm, toplayıcı dönme hızı 300 dev/dk, uygulanan gerilim ise 25 kV'tur. İşlem süresi 2 saattir. PANI nano-lif ve TL/PANI biyo-kompozit nano-lif çözeltilerinin elektro-eğirme parametreleri Tablo 2.8'de gösterilmektedir.

Tablo 2. 8 PANI nano-lif ve TL/PANI biyo-kompozit nano-liflerin elektro-eğirme parametreleri

Kabak lifi	PANI	PEO	SDS	Kloroform: DMF	İğne Ucu ile Toplayıcı Arası Mesafe (cm)	Debi (mL/h)	Voltaj (kV)	Silindir Hızı (dev/dk)	Proses Süresi (dk)
-	2	2	0,5	1:1	20	1,2	22	300	120
2,5	1,5	1,5	0,5	1:1	20	1,3	25	300	120

Algılama katmanının üretilmesinin ardından elde edilmiş sensörler metal oksit (ZnO) kaplama işlemi için vakuma alındı. PANI nano-lif ve TL/PANI biyo-kompozit nano-liflerin üzerine 0,5 nm ZnO kaplandı.

ZnO kaplama;

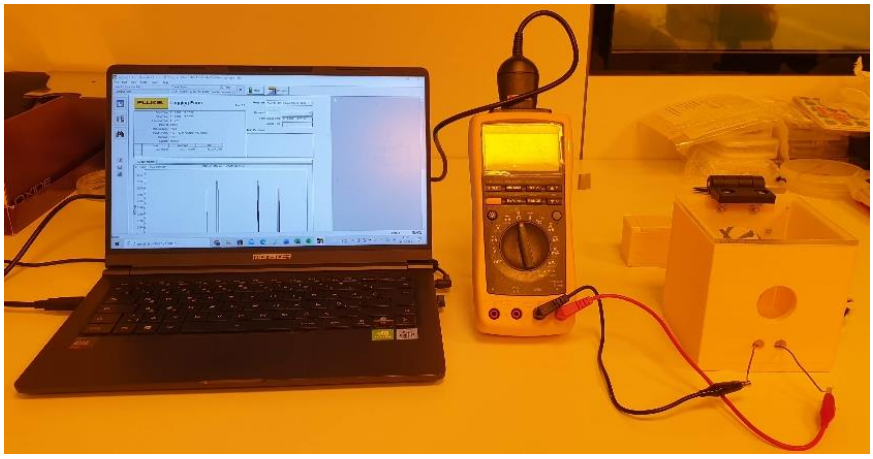
Yüksek saflıkta argon gazı ortamında RF sıçratma tekniği ile ZnO kaplaması gerçekleştirildi. ZnO (%99,99 saflıkta) hedef için RF güç minimum 40W maksimum 60W olarak belirlendi. Başlangıç basıncı 30 mTorr'a ayarlandı. 15W'ta plazma oluştu. Kaplama başladıktan sonra basınç 22mTorr'a kadar düşürüldü ve 0,5nm kaplama gerçekleştirildi.

RF Manyetik alanda sıçratma tekniği

İletken olmayan bir hedefin pozitif iyonlar ile bombardımanı, yüzeyin yüklenmesine ve daha sonra elektrik alanın korunmasına yol açacak ve böylece iyon akımı sona erecektir. Radyo frekansında gerilim uygulandığında iyonlar ile elektronlar arasındaki hareket farklılığı sebebiyle yüzeyde negatif kutuplaşma gerçekleşir. RF sıçratmada kullanılan frekansta iyonlar kütleleri nedeniyle RF frekansının geçici değişimlerini takip edemezken elektronla bu takibi yapabilmektedir. Bu durum iyon ortamı içerisinde bulunan iki elektrot arasında bir elektron bulutunun elektrotlardan birisinden diğerine hareket olarak düşünülebilir. Bu teknik sayesinde yarı iletken ince film tabakaları kaplanabilmektedir [172].

2.2.5.3 Test düzeneği

Gaz sensörünün performans testleri için 1L hacminde bir gaz odası tasarlanmış ve 3B yazıcı ile polilaktik asit (PLA) malzemeden üretilmiştir. Sensör kablo bağlantıları gümüş epoksi ile yapılmıştır. İletkenlik ölçümü için Fluke 189 True RMS Multimetre kullanılmıştır. Test düzeneği Şekil 2.16'da gösterilmiştir.



Şekil 2. 16 Test Düzeneği

Tüm sensör performans testleri oda sıcaklığında ve yaklaşık %55 bağıl nemde gerçekleştirilmiştir. Gaz odasına gaz girişi mikro pipet ile sağlanmaktadır. Gaz odasından gazı boşaltabilmek için bir fan kullanılmıştır.

2.3 Isı Transfer Analizi

Tez çalışmasının bu aşamasında TiO_2 ve ZnO algılama katmanlarına sahip iki farklı gaz sensörünün tasarımı ve analizi yapılmıştır. Sensörün elektro-termal analizi, oda sıcaklığında ve yüksek sıcaklık (294,15K-573,15K) aralıklarında gerçekleştirilmiş ve ısı transfer parametreleri karşılaştırılmıştır. Tasarımı yapılan sensör yapısının mekanik özellikleri Tablo 2.9'da gösterilmektedir.

Tablo 2. 9 Sensör yapısının mekanik özellikleri [173]

Malzeme	Enx Boyx Kalınlık (mm)	Termal İletkenlik (W/(m.K))	Yoğunluk (kg/m^3)	Young Modülü (GPa)
$LiNbO_3$[174]	6x3x0.5	5.6	4640	170
Gold [175]	$6x1x10^{-4}$	317	19300	70
TiO_2 [176]	$5x3x5.10^{-5}$	8.9	4230	230
ZnO [177]	$5x3x5.10^{-5}$	60	5676	210

Yüzeydeki homojen ısı dağılımını gözlemlemek için ısı transferi analizi ve joule ısıtma simülasyonu önemlidir. Homojen ısı dağılımı, sensör hassasiyetinin belirleyici faktörlerinden biridir. Metal oksit gaz sensörlerinin direnç değiştirme prensibine göre çalıştığı göz önüne alındığında, algılama yüzeyindeki elektrik geriliminde homojen ve

sabit olması beklenir. Elektriksel iletkenlik simülasyonu için, elektrik alan dağılımı denklem 2.1 kullanılarak belirlenir [173].

$$E = -\nabla v \tag{2.1}$$

Çoğu malzemenin elektrik direnci sıcaklıkla değişir. Elektrik direncini hesaplamak için tipik olarak doğrusal bir yaklaşım kullanılır. Elektriksel özdirenç için, (ρ) belirli bir sıcaklıkta denklem 2.2 ile belirlenir [173].

$$\rho(T) = \rho_0(1 + \alpha(T - T_0)) \tag{2.2}$$

Denklem 2'de ρ(T) belirli bir sıcaklıktaki elektriksel özdirençtir, ρ0, 20 ºC'deki elektrik özdirencidir. A, 20 ºC'deki sıcaklık katsayısıdır, T_0 20 ºC'dir ve T belirli bir sıcaklıktır.

Elektrik alanına göre (E); algılama malzemesinin elektrik iletkenliği,(σ), akım yoğunluğu (J) ve joule ısıtma gücü (Qj) denklem 2.3 ve denklem 2.4 ile hesaplanır [173].

$$J = \sigma E \tag{2.3}$$

$$Qj = \nabla J \tag{2.4}$$

Isı transferi denklem 2.5 ile hesaplanır. Isı transferi ısı akışına, ısıl iletkenliğe, mutlak ise ısıl iletkenliğe, sıcaklık farkına ve cismin uzunluğuna bağlıdır. Bu denklemde, q, Δt ve k sırasıyla ısı akışını, sıcaklık farkını ve termal iletkenliği temsil eder [174].

$$q = \frac{k.\Delta t}{L} \tag{2.5}$$

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

Elektro-eğirme yöntemiyle elde edilen TL/PANI/PEO biyo-kompozit nano-liflerin morfolojik, elektriksel ve termal özellikleri araştırılmıştır. İlk olarak, PANI/PEO nano-lifleri elektro-eğirme yöntemi ile üretilmiştir. Nano-liflerin yapısal ve morfolojik analizleri SEM ve FT-IR yöntemleri ile analiz edilmiştir. Ardından farklı konsantrasyon değerlerinde TL/PANI biyo-kompozit nano-lifler üretilmiş olup nano-liflerin yapısal ve morfolojik analizleri SEM ve FT-IR yöntemleri ile analiz edilmiştir. Malzemenin özellikle polimerlerin termomekanik özelliklerini araştırmak için önemli bir parametre olan cam geçiş sıcaklığı [175,176] DSC analizi ile belirlenmiştir. Elektro-eğirme işleminden önce PANI/PEO ve TL/PANI/PEO konsantrasyon iletkenlikleri bir iletkenlik ölçer ile ölçülmüştür. Ayrıca TL/PANI/PEO biyo-kompozit nano-liflerin elektriksel, termal ve morfolojik özellikleri ile PANI/PEO nano-liflerinin elektriksel, termal ve morfolojik özellikleri karşılaştırılmıştır.

Tablo 2.7, PANI kompozit nano-liflerin ve TL/PANI biyo-kompozit nano-liflerin iletkenlik ve viskozitesini, oda sıcaklığı aralıklarında farklı oranlarda sunmaktadır. PANI çözeltisindeki kabak lifi nano-liflerinin konsantrasyonu %7,5'e yükseltildiğinde, TL ve PANI çözeltisi arasında daha fazla zincir dolaşması nedeniyle biyo-kompozitin viskozitesi artmıştır. Bu zengin zincir oluşumu, biyo-kompozitlerin algılama uygulamalarında önemli bir yere sahip olan liflerin yüksek mekanik mukavemet ve yüzeylere iyi yapışması gibi özelliklerin de gelişmesini sağlar. İletkenlik ile ilgili olarak, PANI/PEO biyo-kompozitte TL oranı arttıkça iletkenliğin Tablo 2.7'de verildiği gibi arttığı görülmektedir. Bu yükselişin nedeni kabak lifinden selülozu elde edebilmek için kullanılan kimyasal (NaOH) olabilir.

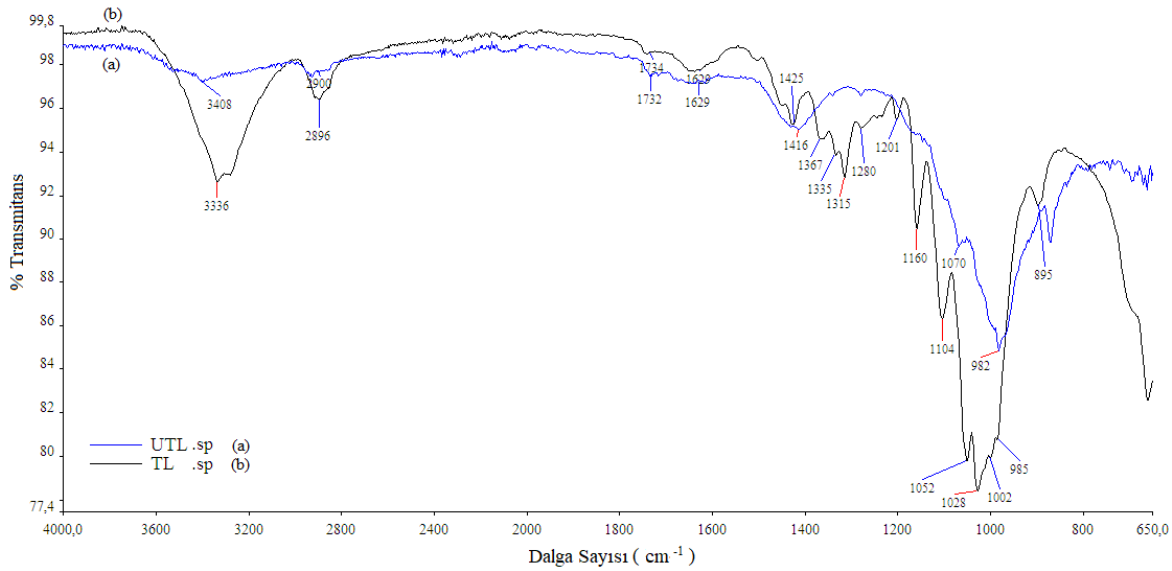
3.1 FT-IR Analizi

PANI nano-lif, TL/PANI biyo-kompozit nano-lif, PANI/ZnO ve TL/PANI/ZnO yapıların fonksiyonel grupları FT-IR analizleri ile belirlenmiştir. Kabak lifi nano tozlarının ve kimyasal işleme maruz kalmış kabak lifi nano tozlarının fonksiyonel grupları Şekil 3.1'de sunulmaktadır.

Şekil 3.1.a'da kabak lifi nano-tozlarının FT-IR spektrumları gösterilmektedir. Kabak lifi içeriği olan selüloz, hemiselüloz ve lignin için O-H gruplarının varlığından dolayı 3408 cm^{-1} bölgesinde geniş bir pik gözlemlendi [28, 177, 178]. Hem selülozda hem de

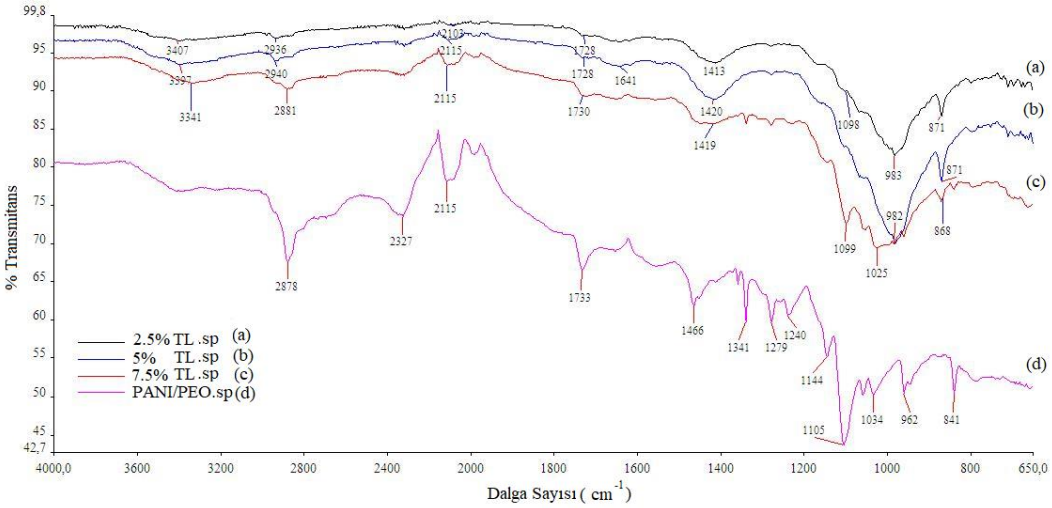
hemiselülozda C-H grubunun gerilmesiyle ilgili 2900 cm^{-1} bölgesinde absorpsiyon zirveleri gözlemlendi [178–180]. Sırasıyla 1416 cm^{-1} ve 1070 cm^{-1} bölgelerinde O-H eğilme titreşimi ve C-O germe titreşimleri gösterilmiştir. 1629 cm^{-1} bölgesi C=O pikleri ile gösterilmiştir. 1500 cm^{-1} bölgesi aromatik C=C gerilmesini gösterir. 1416 cm^{-1} piki lignindeki CH_3 gerilme deformasyonunu göstermektedir. 1335 cm^{-1} bölgesinde C–H bükülmesi görülmektedir. 1070 cm^{-1} bölgesindeki pik C–O–C gerilmesini temsil etmektedir. 1732 cm^{-1} ve 1250 cm^{-1} bölgesi, hemiselülozdaki asetil grubu etrafında C=O ve C–O gerilmesi ile ilişkilidir [28, 181].

Şekil 3.1.b 'de kabak lifinin kimyasal işleminden sonra tepe kaymaları meydana gelmiştir. Ayrıca, tepe yoğunlukları artmıştır. 1732 cm^{-1} ve 1250 cm^{-1} bölgesindeki pikler 1734 cm^{1} ve 1280 cm^{-1}'e, 1340 cm^{-1} piki ise 1335 cm^{-1}'e kaymıştır. 1350 cm^{-1} ile 1200 cm^{-1} arasındaki pikler yer değiştirmiş ve bu piklerin şiddeti artmıştır. Bölgede 3408 cm^{-1} ve 2900 cm^{-1} pikleri 3336 cm^{-1} ve 2896 cm^{-1}'e kayarken, O-H piklerinin şiddeti artmıştır [182].



Şekil 3. 1 Kabak lifi ve kimyasal işlem sonucu kabak lifi'nin FT-IR spektrumları [182]

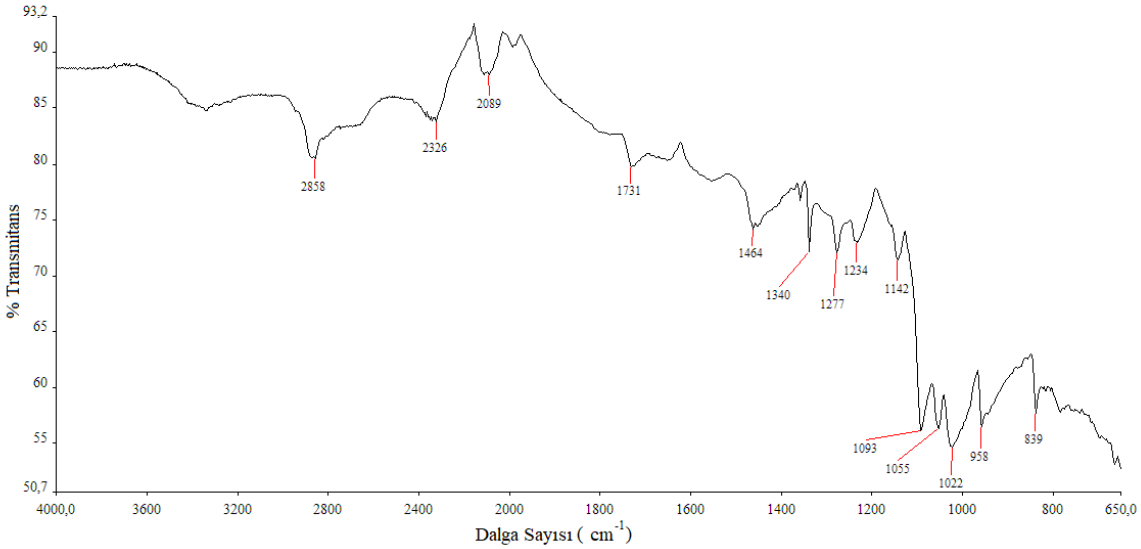
Çeşitli kabak lifi konsantrasyonları kullanılarak üretilen PANI nano-lifler ve biyo-kompozit nano-liflerin FT-IR spektrumları Şekil 3.2'de gösterilmektedir.



Şekil 3. 2 PANI/PEO nano-lifler ve kimyasal işlem görmüş kabak lifi (2.5%, 5%, 7.5%) /PANI/PEO biyo-kompozit nano-liflerin FT-IR spektrumları [182]

Şekil 3.2 (a-c), biyo-kompozit nano-liflerin, Şekil 3.d ise PANI nano-liflerin FT-IR spektrumlarını göstermektedir. Şekil 3.2 gözlemlendiğinde tepe kaymaları ortaya çıktığı görülmektedir. TL oranı arttıkça zirve kaymaları meydana gelmiştir ve zirveler genişlemiştir. Şekil 3.2 (d)'de O-H gruplarının varlığından dolayı 3330 cm^{-1} bölgesinde geniş bir pik gözlemlendiği açıkça görülmektedir. PANI.CSA harmanında PEO zirveleri gözlemlenmiştir. 2878 $cm^{-1'}$ deki pikler CH alifatik bağını, 1466 cm^{-1} C=N, 1341 cm^{-1} ve 1279 cm^{-1} CN, 1034 cm^{-1} ve 962 cm^{-1} CH aromatiklerini ve ayrıca 841 cm^{-1} piki SO_3 grubuna karşılık gelmektedir [86, 183, 184].

Şekil 3.3'te TL/PANI/ZnO biyo-kompozit nano-lif yapının FT-IR spektrumları gösterilmektedir.



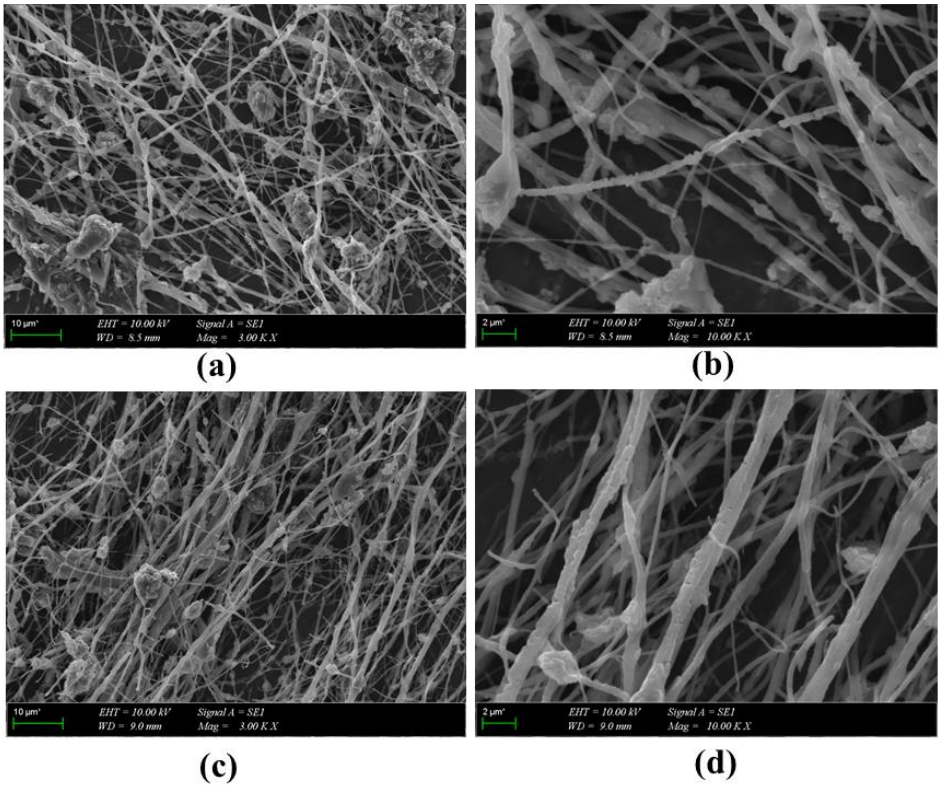
Şekil 3. 3 TL/PANI/ZnO biyo-kompozit nano-lif yapının FT-IR spektrumları [182]

3457 cm^{-1}'de temel titreşim modunu gösteren ZnO nano-parçacıkları, sırasıyla metal yüzey üzerindeki su adsorpsiyonuna atanan O-H gerilmesi ve deformasyona bağlı olabilir, 2858 cm^{-1} bölgesi C-H gerilme titreşimine karşılık gelir. 1340 cm^{-1} ve 1277 cm^{-1} C=O asimetrik C=O germe titreşimine karşılık gelir. 1464 cm^{-1}, C=O simetrik germe titreşimine karşılık gelir. 839 cm^{-1}' deki absorpsiyon, Zn'nin tetrahedral koordinasyonunun oluşumundan kaynaklanmaktadır. 1093 cm-1'deki bağ, C-O gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır [185–187] .

3.2 SEM Analizi

3.2.1 PANI nano-lif yapılarının sem analizi

PANI nano-liflerin uygun üretim parametrelerini belirleyebilmek için SEM analizleri yapılmıştır. Tablo 3.3'te sunulmuş PANI nano-lif çözeltilerinin viskozite ve elektriksel iletkenlik verileri doğrultusunda üretimi yapılan PANI nano-liflerin SEM görüntüleri aşağıda sunulmuştur.

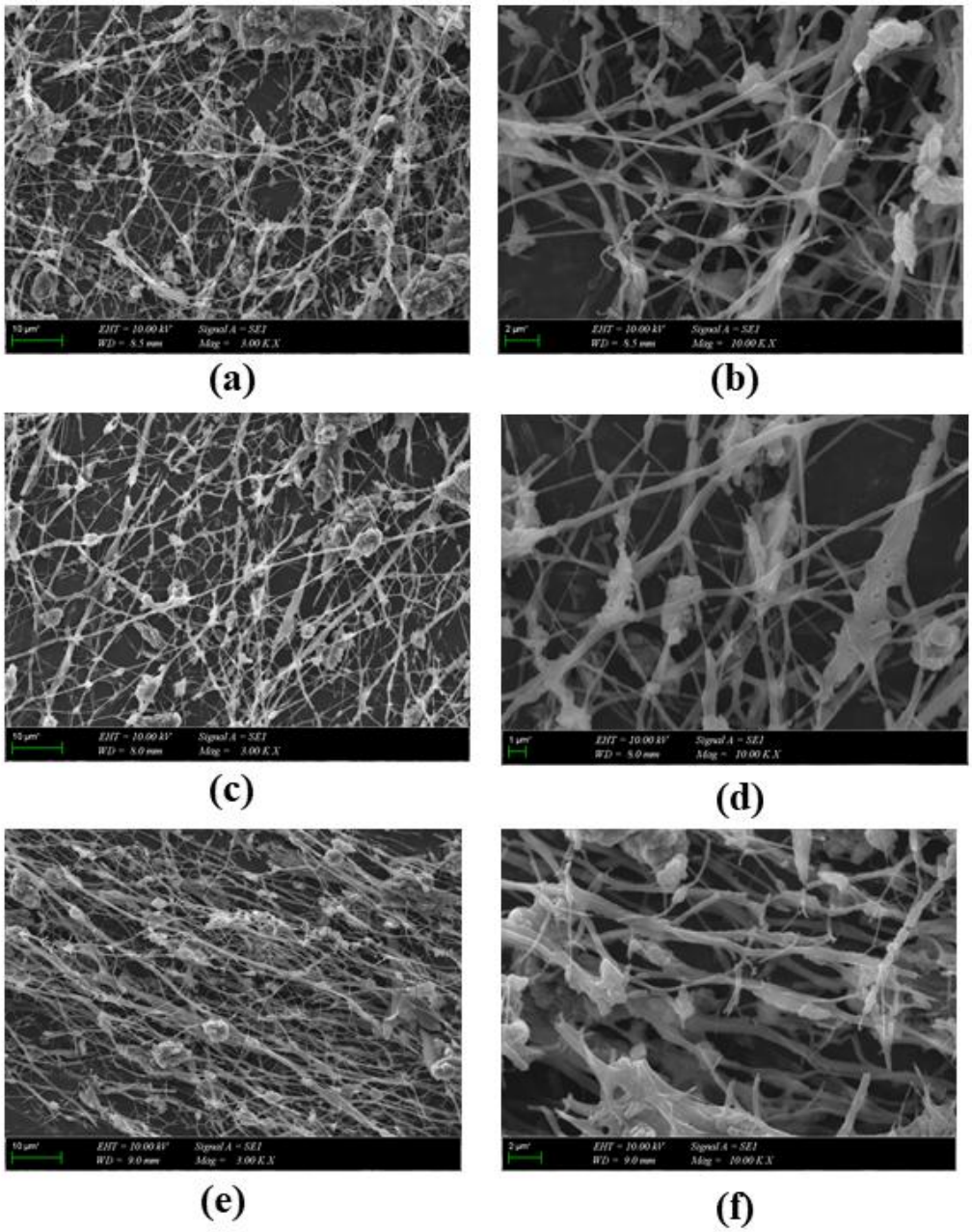


Şekil 3. 4 SEM incelemeleri (a) Numune (A) (300K) (b) Numune (A) (1000K) (c) Numune (B) (300K) (d) (numune B) (300K) [182]

Çözelti viskozitesi 220 cp ve 117,5 cp olan iki farklı PANI çözeltileri sabit besleme hızı ve güçte farklı hızlarda dönen toplayıcı silindir üzerinde üretilmiştir ve üretilen PANI nano-liflerin yapısı incelenmiştir. Şırınga besleme hızı 1.3 mL/h ve güç 25 kV' tur. İğne ucu ile toplayıcı arası mesafe ise 20 cm'dir. Çözelti viskozitesi 220 cp olan PANI nano-lifler (numune A), 100 dev/dk dönme hızına sahip toplayıcıda üretilmiştir. PANI nano-liflerin yapısı Şekil 3.4. (a, b)'de gösterilmektedir. Şekil.3.4 (c, d)'de aynı PANI çözeltisi kullanılmıştır. PANI nano-lifler aynı besleme hızı ve güçte 300 dev/dk dönme hızına sahip toplayıcıda üretilmiştir. Elde edilen liflerin daha rijit ve yönelimli olduğu görülmektedir [182].

Çözelti viskozitesi 117,5 cp olan PANI nano-lifler 1,5 mL besleme hızı, 25 kV güç ile sırasıyla 100, 300 ve 500 dev/dk hız ile dönen toplayıcı silindir üzerinde üretilmiştir. Üretilen nano-liflerin SEM incelemesi Şekil 3.5 (a-d)'de sunulmaktadır. Polimer viskozitesi düştükçe polimer jeti toplayıcıya ulaşamadan parçalara ayrılmaktadır. Buna bağlı olarak Şekil 3.4 ve Şekil 3.5'te bulunan lif yapıları gözlemlendiğinde düşük viskoziteye sahip nano-lif yapılarının her bir toplayıcı hızında parçalı olduğu sadece

toplayıcı silindir hızı arttıkça lif yönelimlerinin arttığı görülmektedir [182].

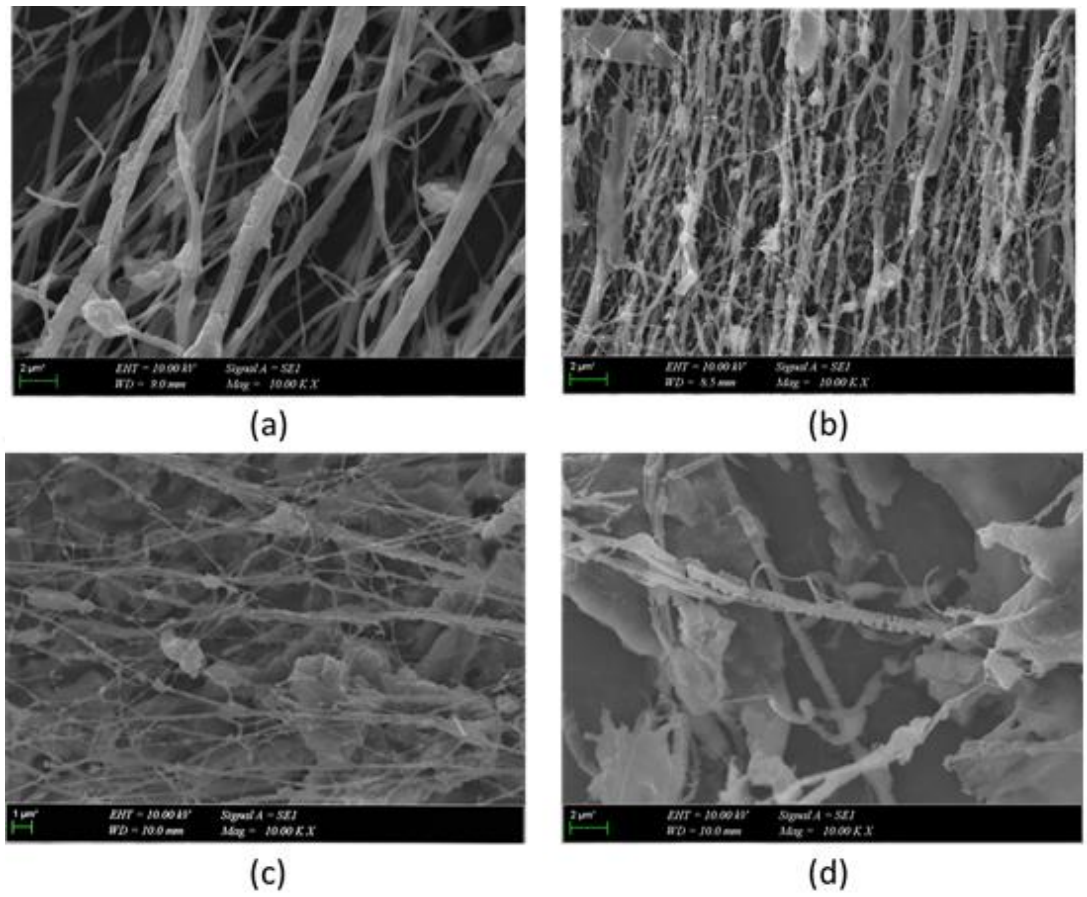


Şekil 3. 5 SEM incelemeleri a) Numune C (300K) (b) Numune C (1000K) (c) Numune D (300K) (d) Numune D (1000K) (e) Numune E (300K)(f) Numune E (1000K) [182]

3.2.2 TL/PANI biyo-kompozit nano-lif yapılarının sem analizi

Optimizasyon işlemlerinin ardından belirlenmiş uygun elektro-eğirme parametreleri ile üretilmiş PANI nano-lifler ve farklı kabak lifi konsantrasyon değerlerine sahip ((%2,5, 5,

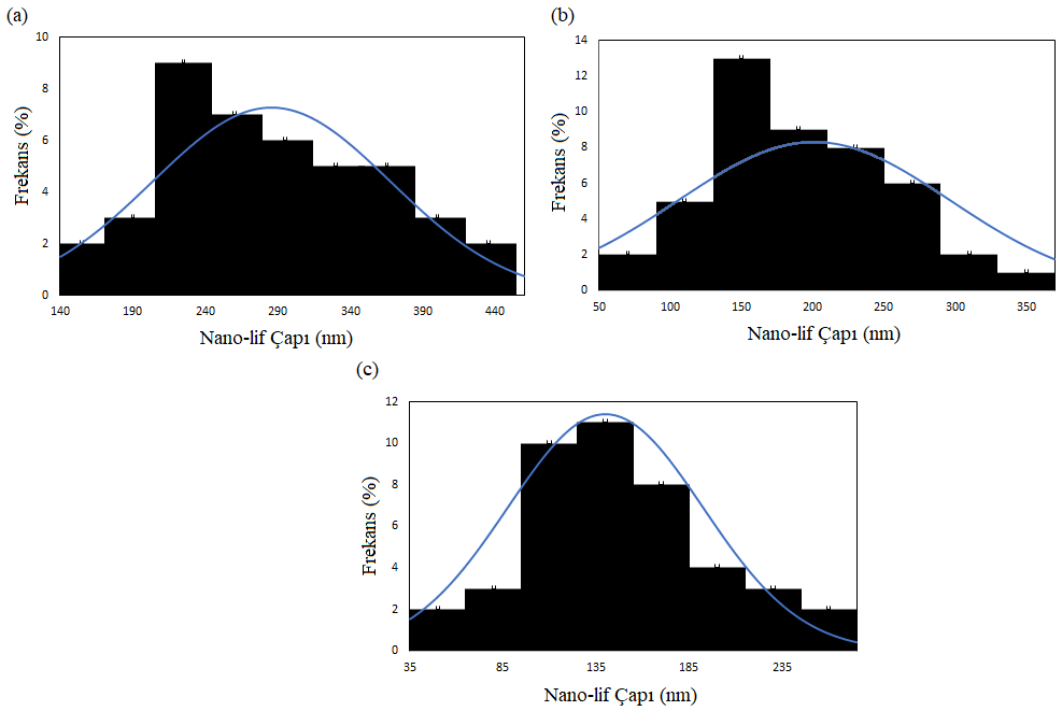
7,5) TL/PANI biyo-kompozit nano-liflerin yapıları SEM analizi ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.6).



Şekil 3. 6 PANI nano-lif ve farklı konsantrasyonlarda (%2,5, 5, 7,5) TL/PANI biyo-kompozit nano-liflerin SEM görüntüleri (a) PANI (b) %2,5 TL/PANI (c) %5 TL/PANI, (d) %7,5 TL/PANI

Bununla beraber üretilen nano-liflerin çap dağılımları Şekil 3.7'de gösterilmektedir. PANI nano-liflerin ortalama çapı Şekil 3.7.a'da görüldüğü gibi 285 nm, minimum çap 155 nm ve maksimum çap 435 nm'dir. Şekil 3.7.b ve Şekil 3.7.c' ye göre, PANI/PEO nano-lif kompozitlerine kabak lifi eklendiğinde, daha hizalı, daha küçük ve üniform çaplı nano-lifler elde edilmiştir. %2,5 TL konsantrasyonunun ortalama çapı, 201 nm, minimum ve maksimum çap değerleri ise 70 nm ve 350 nm'dir. % 5 TL konsantrasyonunun çap dağılımı Şekil 3.7.c'de gösterildiği gibi sıklıkla 50 nm ile 260 nm arasındaydı. Ayrıca ortalama çap 140 nm'ye düşmüştür. Bununla beraber TL konsantrasyonunun %5'e kadar artmasıyla nano-liflerin dallanması da artmaktadır. Ancak TL oranı %7,5'e kadar

yükseldikçe nano-liflerin gözenekliliği azalmakta ve fibröz yapı Şekil 3.7.d'de görüldüğü gibi ince film yapısına yaklaşmaktadır. Bu nedenle, nano-lif çapının küçülmesi ve nano-liflerin dallanması, artan çözelti iletkenliği ile ilişkilendirilmektedir (Tablo 2.7).

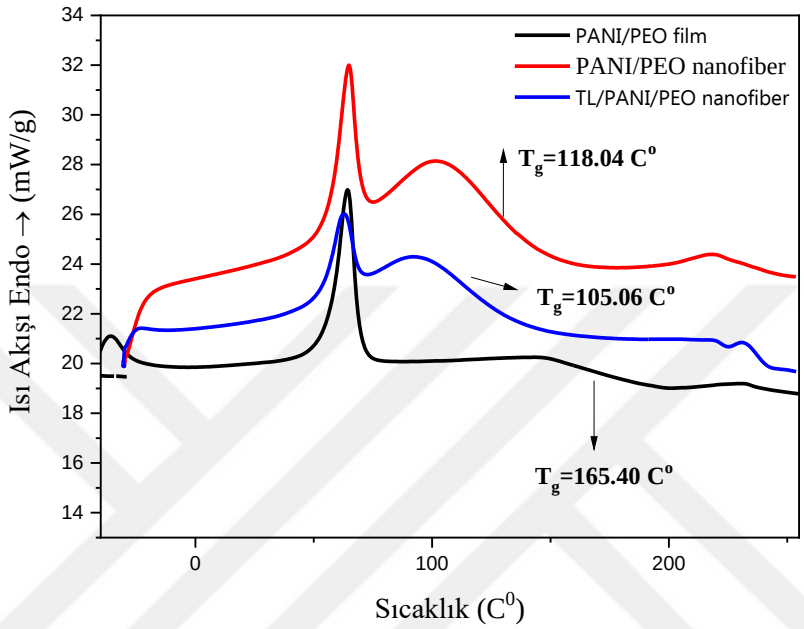


Şekil 3.7 PANI nano-lif ve farklı konsantrasyonlarda (%2,5, 5) üretilmiş TL/PANI biyo-kompozit nano-liflerin çap dağılımları (a) PANI (b) %2,5 TL/PANI (c) %5 TL/PANI [182]

Çözelti iletkenliğinin arttırılması, üretilecek daha ince lif çaplarının yanı sıra Taylor konisini oluşturacak damlacık yükünü de arttırır [12, 194,188]. Tüm numuneler arasında optimize edilmiş verimli liflerin daha düzgün dağılımı ve çapı nedeniyle %2 TL/PANI/PEO biyo-kompozit nano-lif yapısıdır [182].

3.3 DSC Analizi

Biyo-kompozit nano-liflerinin cam geçiş sıcaklığını (Tg) elde etmek için diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) kullanıldı. Şekil 3.8 PANI/PEO film ve nano-liflerin ve TL/PANI/PEO nano-liflerinin cam geçişli ısıtma DSC eğrilerini göstermektedir.



Şekil 3. 8 PANI/PEO Film ve TL/PANI/PEO nano-liflerin DSC eğrileri [182]

PANI/PEO nano-liflerinin PANI/PEO ince filmine kıyasla Tg değerleri hesaplanmıştır ve Şekil 3.8'de sunulmaktadır. PANI/PEO ince filminin Tg değeri 165,40°C iken PANI/PEO nano-liflerinin Tg değeri 118,04°C hesaplanmıştır. Tg değerindeki bu azalma, liflerin daha yüksek rijitliğini sergilemektedir ve bu düşüşün nedeni, PANI/PEO liflerinin birbirine dolanmasından kaynaklanabilir. Ayrıca nano-liflerin termomekanik özellikleri daha az bozunma eğilimi nedeniyle iyileşmektedir [189]. Şekil 3.7'de gösterildiği gibi, selüloz PANI\PEO kopolimerinin esnekliğini arttırdığı için beklenildiği gibi Tg değeri 105,06 °C'a düşmüştür. En düşük Tg değeri beklenildiği gibi TL/PANI/PEO nano-liflerine aittir [190]. Ayrıca, plastikleştirici etki olarak bilinen makro moleküller ile (kabak lifi tozu) harmanlanmış PANI/PEO' nun düşük Tg değeri, Tablo 2.7.'de de gösterildiği gibi TL oranının artmasıyla oda sıcaklığında iletkenliğin artmasına neden olmuş olabilir [176, 182, 190].

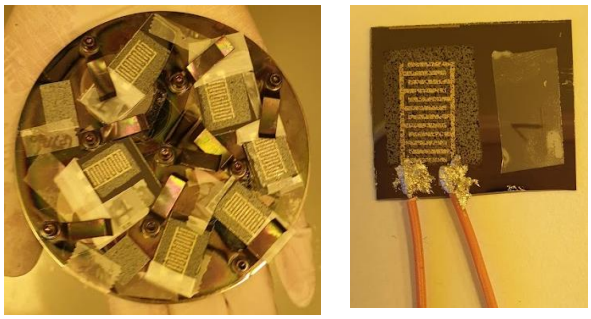
3.4 Gaz Algılama Testleri

Mikrofabrikasyon teknikleri ve elektro-eğirme yöntemleri ile üretilmiş olan gaz sensörü Şekil 3.9'da görülmektedir.

Arasında 2 cm boşluk bulunan gümüş kontaklar (iki prob) ölçümleri algılamak için kullanılmıştır. Tüm ölçümler oda sıcaklığında (~23°C) ve bağıl nemde (%40-50) statik modda yapılmıştır. Sensör filmleri, 1L hacimli PLA malzemeden üretilmiş gaz odasına monte edilmiştir. Gaz odasının içerisine mikro pipet kullanılarak gerekli gaz miktarı verilmiştir. Gaz algılama testlerinde analit olarak 3,37µL amonyak kullanılmıştır. Sensör yanıtı, Fluke 189 True RMS Multimetre kullanılarak gaza maruz kalındığında zamanın bir fonksiyonu olarak direnç değerindeki değişim ölçülerek kaydedilmiştir. Sensör numuneleri ortam havasına maruz bırakılarak, yani statik gaz test ünitesinin kapağı ortam atmosferine açılarak ve gaz odasında bulunan fan çalıştırılarak sensör geri kazanımı sağlanmıştır. PANI, PANI/ZnO, TL/PANI/ZnO gaz sensörlerinin her bir fazda doyuma ulaştığı andaki direnç değerleri değerlendirilerek standart sapmaları hesaplanmıştır. Sensör cevabı (sensor response) [49] Denklem 3.1 kullanılarak belirlenmiştir [49].

$$\textbf{Sensör Cevabı} = \left|\frac{\mathbf{R_{gaz} - R_{hava}}}{\mathbf{R_{hava}}}\right| \mathbf{x100} \qquad (3.1)$$

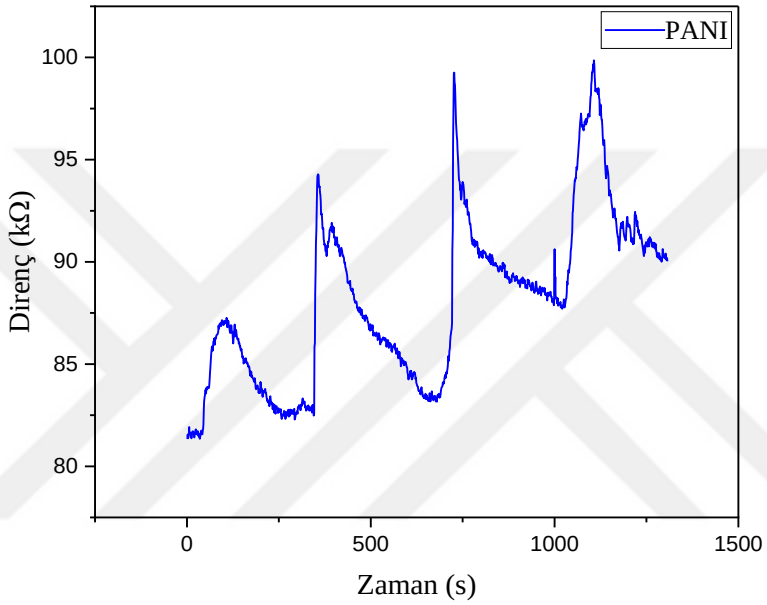
Denklem 3.1'de R_{gaz}, test gazının direnci R_{hava} ise ortamda bulunan havanın direncidir. Gaz algılama testleri süresince her bir sensör ile ilk olarak havanın direnci ölçülmüş olup ardından NH_3 gazı gaz odasına mikro pipet kullanılarak verilmiştir.



Şekil 3. 9 PANI, TL/PANI, PANI/ZnO ve TL/PANI/ZnO gaz senösörleri

3.4.1 PANI Gaz Sensörü

Altın elektrotlara sahip transduser katmanının üzerine kaplanmış PANI nano-liflerden meydana gelen algılayıcı katmanın gaz algılama performansı ölçülmüştür. 250 ppm (3,37µL) NH_3 gaz odasına verildikten sonra sensörde meydana gelen direnç değişimi 4 fazda toplam 1307s süresince ölçülmüştür. PANI nano-lif sensörünün NH_3'e karşı dinamik tepkileri Şekil 3.10'da gösterilmektedir.

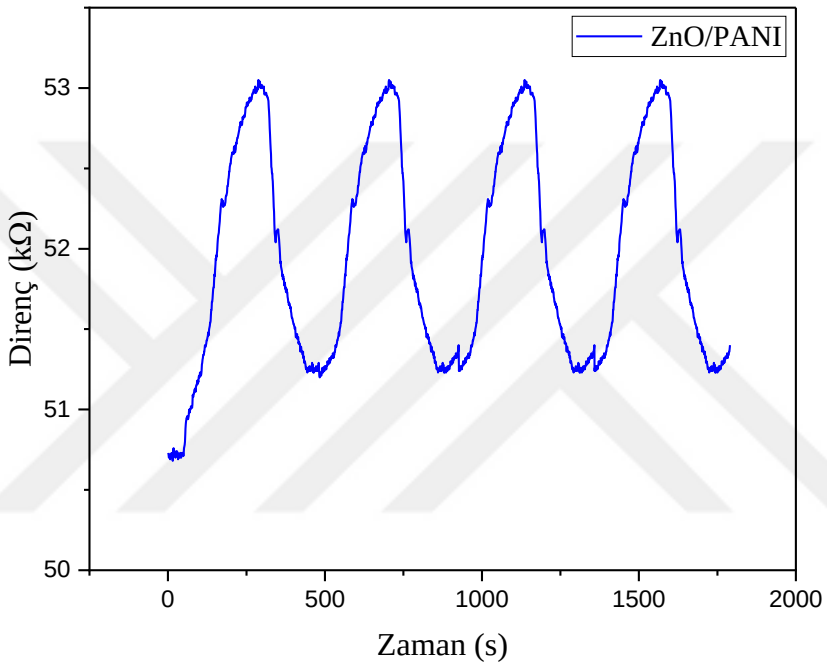


Şekil 3. 10 PANI gaz sensörünün NH_3'e karşı dinamik tepkileri

Sensör 250 ppm NH_3'e maruz bırakıldığında, Şekil 3.9'da gösterildiği gibi 115s cevap süresi (response time) ve 457s geri kazanım süresi (recovery time) ile %60 sensör cevabı (sensor response) elde edilmiştir. Standart sapma ise 5,833kΩ hesaplanmıştır. Performans testleri 4 fazda gerçekleştirilmiştir ve her geri kazanım süresinden sonra tekrar 250 ppm gaz, gaz odasına gönderilmiştir. Sensör üçüncü ve dördüncü faz ölçümlerde maksimum tepki göstermişken geri kazanımlarında ilk direnç değerine ulaşamamıştır. Literatürde de belirtildiği gibi sadece PANI'ye dayalı sensörlerin tekrarlanabilirlilik ve seçiciliklerinin iyileştirilmesine ihtiyaç vardır [151, 169].

3.4.2 PANI/ZnO Gaz Sensörü

PANI içeren iletken polimerler oda sıcaklığında bir dizi gazı algılayabilirken, ZnO normalde yüksek sıcaklıklarda gaz hassasiyeti göstermektedir [169]. Ancak PANI metal oksit yarı iletkenler ile katkılandırıldığında seçicilik ve tekrarlanabilirlikleri arttırılabilmektedir [151]. Çalışmamızın bu aşamasında PANI nano-lifler RF manyetik alanda sıçratma tekniği kullanılarak 0,5 nm yüksek saflıkta ZnO kaplanmıştır.

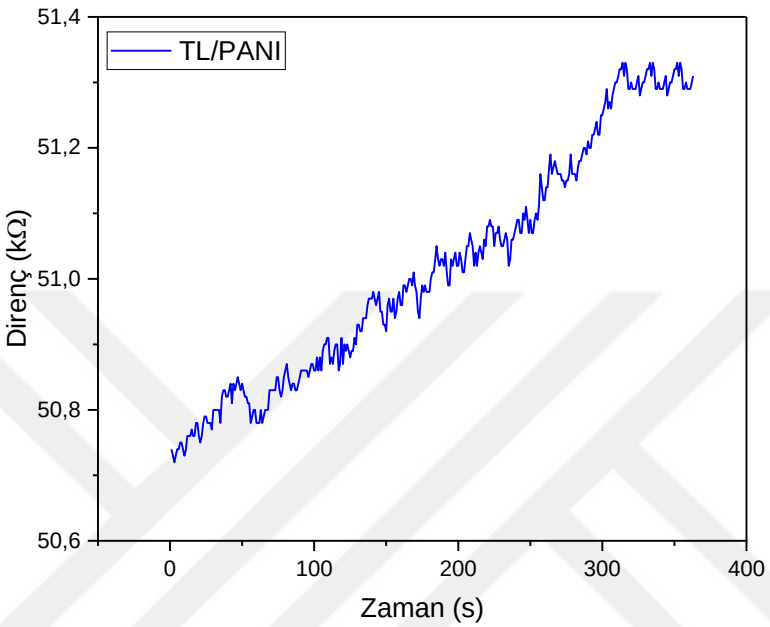


Şekil 3. 11 PANI/ZnO gaz sensörünün NH_3'e karşı dinamik tepkileri

Sensör 250 ppm NH_3'e maruz bırakıldığında, Şekil 3.11'da gösterildiği gibi 245s cevap süresi (response time) ve 153s geri kazanım süresi (recovery time) ile %44 sensör cevabı (sensor response) elde edilmiştir. Performans testleri 4 fazda gerçekleştirilmiştir ve her geri kazanım süresinden sonra tekrar 250 ppm gaz, gaz odasına gönderilmiştir. Standart sapma 0,013kΩ hesaplanmıştır. PANI/ZnO nano-kompozit yapılarının sensörün tekrarlanabilirlik ve seçiciliğini arttırdığı söylenebilir; ancak PANI/ZnO nano-kompozit yapının sensör cevabı PANI sensör yapısına göre oldukça düşüktür. Bu durumun ZnO katmanının ince film özelliği göstermesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

3.4.3 TL/PANI Gaz Sensörü

Biyo-kompozit nano-lifin (TL/PANI) algılama katmanı olarak kullanıldığı gaz sensörünün NH_3 gazına tepkisi aynı koşullar altında gerçekleştirilmiştir.



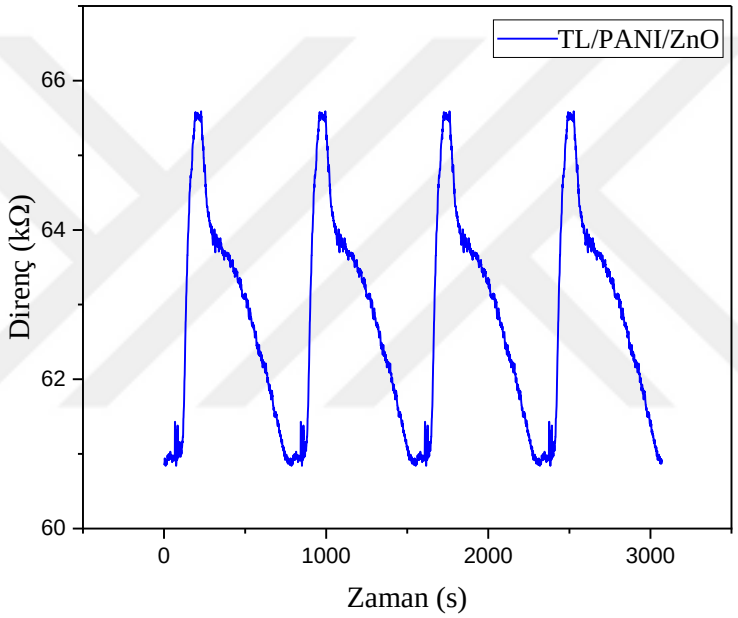
Şekil 3. 12 TL/PANI gaz sensörünün NH_3'e karşı dinamik tepkileri

Sensör 250 ppm NH_3'e maruz bırakıldığında, 300s cevap süresi (response time) elde edilmiştir ancak gaz odasının kapağı açıldığında ve fan çalıştırıldığında geri kazanım sağlanamamıştır (Şekil 3.12). Sensör sadece kuru hava ile yıkandıktan sonra başlangıç değerine dönebilmiştir. Sensör cevabı (sensor response) ise %11 olarak hesaplanmıştır. Gaz sensörü uygulamalarında selülozun sadece iletken bir polimer ile kullanımı elde edilen sonuçlara göre uygunluk sağlamamaktadır.

3.4.4 TL/PANI/ZnO Gaz Sensörü

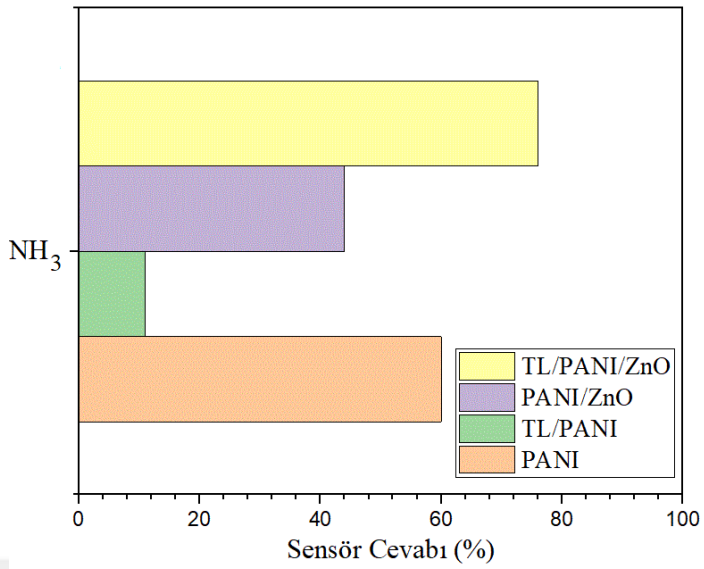
Gaz sensörü açısından bakıldığında, selüloz birçok açıdan tatmin edici olabilir. Ancak gaz sensörü uygulamasında sadece iletken bir polimere sahip selüloz takviyeli kompozitin kullanılabileceğine değil, aynı zamanda selülozun kendisinin bir gaz sensörü olarak kullanılmak üzere yapısının kimyasal olarak modifiye edilebileceğine de dikkat çekilmektedir. İletken polimer veya herhangi bir inorganik yapı içeren selüloz bazlı

kompozit olması durumunda, selüloz bazlı kompozitin kullanımı çok yönlü olabilir [103]. Diğer yandan sadece inorganik metal oksit yapılı yarı iletkenlerin uygulamaları da sınırlıdır. Selüloz bu nedenle daha yüksek esneklik elde etmek için inorganik bileşenleri tutabilir ve portatif bir gaz sensörünün aktif katmanında kullanıma uygunluk sağlayabilmektedir. Tez çalışmasının bu aşamasında TL/PANI biyo-kompozit nano-lifler ZnO kaplanarak gaz algılama performanslarına etkisi araştırılmıştır. TL/PANI/ZnO nano-kompozitlerine dayalı sensörler, oda sıcaklığında NH_3'e karşı gözle görülür elektriksel tepkiler sunmuştur (Şekil 3.13).



Şekil 3. 13 TL/PANI/ZnO gaz sensörünün NH_3'e karşı dinamik tepkileri

PANI' nin TL/ZnO katkılı biyo-kompozit nano-lif yapılarının algılayıcı katman olarak kullanıldığı sensörde Şekil 3.13'te gösterildiği gibi sensör cevabı ve tekrarlanabilirlik artmıştır. Sensör 250 ppm NH_3'e maruz bırakıldığında, Tablo 3.1'de gösterildiği gibi cevap süresi 81s ve geri kazanım süresi 549s'dir. Sensör cevabı (sensor response) %76 hesaplanmıştır. Performans testleri 4 fazda gerçekleştirilmiştir ve her geri kazanım süresinden sonra tekrar 250 ppm gaz, gaz odasına gönderilmiştir. Standart sapma ise 0,005 kΩ'dur.



Şekil 3. 14 PANI, TL/PANI, PANI/ZnO ve TL/PANI/ZnO gaz sensörlerinin NH_3'e karşı sensör cevapları

Biyo-kompozit nano-liflerin metal oksit ile katkılandırılmasıyla, p-n jonksiyonları ve selülozun kimyasal yapısında bulunan hidroksil (OH) grubunun varlığı ile ZnO'te bulunan oksijen atomlarının etkileşimiyle oluşan ağ sonucu [103,193], TL/PANI/ZnO algılama katmanına sahip sensörün 250ppm NH_3'e karşı göstermiş olduğu sensör cevabı sadece PANI'ye dayalı gaz sensörüne göre 7 kat artmıştır (Şekil 3.13).

Tablo 3. 1 PANI, PANI/ZnO, TL/PANI, TL/PANI/ZnO Sensörlerinin tepki ve geri kazanım süreleri

	PANI	PANI/ZnO	TL/PANI	TL/PANI/ZnO
Cevap Süresi (s)	115	245	300	81
Geri Kazanım Süresi (s)	457	153	-	549
Sensör Cevabı (%)	60	44	11	76

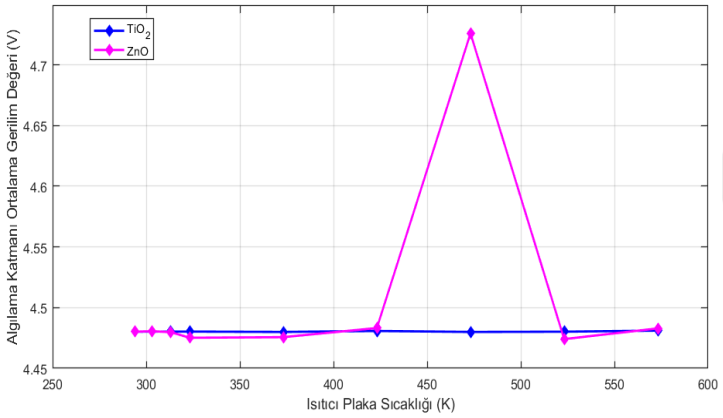
Tablo 3.1'de PANI, PANI/ZnO, TL/PANI, TL/PANI/ZnO sensörlerinin tepki ve geri kazanım süreleri gösterilmektedir. PANI nano-liflerinden oluşan algılama katmanına sahip gaz sensöründe 115s cevap süresi ve 457s geri kazanım süresi elde edilmişken PANI/ZnO nano-liflerinden oluşan algılama katmanına sahip gaz sensöründe 245s cevap

süresi ve 153s geri kazanım süresi elde edilmiştir. TL/PANI biyo-kompozit nano-liflerine sahip gaz sensöründe 300s cevap süresi elde edilmişken geri kazanım sağlanamamıştır. Buna karşılık TL/PANI/ZnO biyo-kompozit nano-liflerine sahip gaz sensöründe ise 81s sensör tepkisi elde edilmiş olup geri kazanım süresi ise 549s olmuştur.

3.5 Isı Transfer Analizi Simülasyon Sonuçları

3.5.1 Elektriksel Dağılım

Gaz sensörünün algılama katmanının oda sıcaklığından 573,15K sıcaklığa kadar elektriksel dağılımı analiz edilmiştir. Gaz sensörüne 9V'luk bir başlangıç voltajı uygulanmıştır. Sensör malzemesinin özdirencine uygun olarak, algılayıcı tabaka yüzeyinin üzerindeki ortalama voltaj gözlemlenmiş ve Şekil 3.15'te sunulmuştur. ZnO yüzeyinde elektriksel dağılım üç farklı bölgeye sahiptir [173].

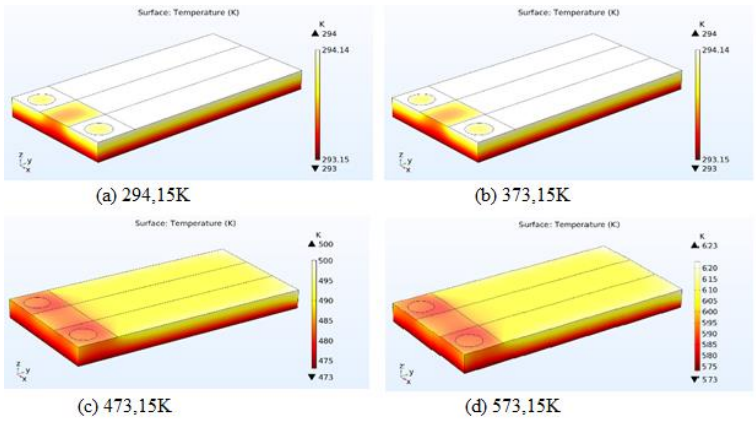


Şekil 3. 15 Algılama katmanının üzerindeki ortalama gerilim (TiO_2, ZnO) [173]

Birinci bölgede, oda sıcaklığından 423,15K'e kadar ortalama elektrik potansiyeli sürekli olarak gözlenmiştir. ZnO, bu bölgede negatif sıcaklık direnç katsayısı (NTCR) davranışı sergiler. 423,15K ile 523,15K arasındaki ikinci bölgede ZnO, pozitif sıcaklık direnç katsayısı (PTCR) davranışını gösterir. Direnç seviyesi bu bölgede en düşüktür. Üçüncü bölgede 523,15K'den 573,15K'e direnç tekrar yükselir ve ZnO bu bölgede negatif bir sıcaklık katsayısı gösterir. Elde edilen simülasyon sonuçları literatür [192, 193] ile uyumludur. Öte yandan TiO_2 yüzey elektriksel dağılımı sürekli olarak gözlenmektedir. TiO_2, oda sıcaklığından 573,15K'a kadar negatif bir sıcaklık katsayısı gösterir [173].

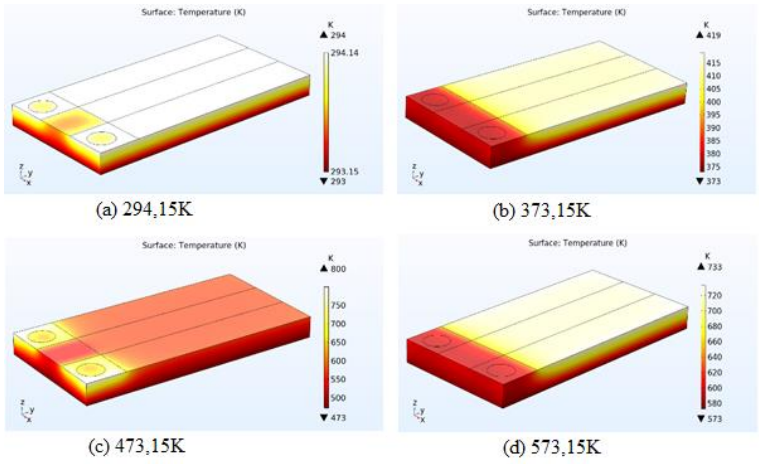
3.5.2 Sıcaklık Dağılımı

Sıcaklık dağılım simülasyonunda mutlak basınç 1 atm'dir. Isıtıcı plaka ile sırasıyla yüksek sıcaklık koşulları (323,15K-573,15K) oluşturulmuştur. Başlangıç sıcaklığı (T_0=oda sıcaklığı) 294,15K ve dış sıcaklıklar (T_{ext}=ısıtıcı plaka sıcaklığı) 323,15K'den 573,15K'e yükseltilerek uygulanmıştır. Şekil 3.16 ve Şekil 3.17 TiO_2 ve ZnO algılama katmanlarının sıcaklık profillerini göstermektedir.



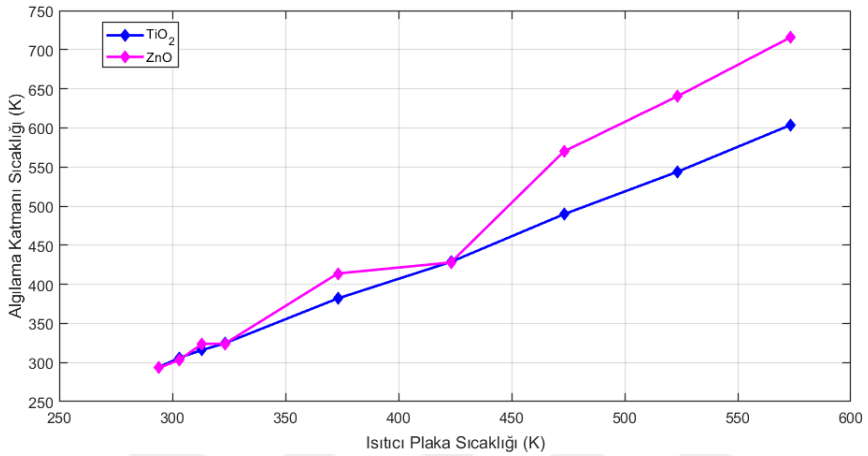
Şekil 3. 16 TiO_2 algılama katmanında oluşan ısı dağılımı (a) 294,15K (b) 373,15K (c) 473,15K (d) 573,15K [173]

Algılama katmanı sıcaklığının homojen dağılımı, sensörün hassas çalışması için gereklidir. 473,15K'da TiO_2 yüzeyindeki sıcaklık ZnO yüzeyinde 489,56K ve 569,86K iken, 573,15K'da TiO_2 yüzeyindeki sıcaklık ZnO yüzeyinde 603,41 ve 715,51K'dir [173].



Şekil 3. 17 ZnO algılama katmanında oluşan ısı dağılımı (a) 294,15K (b) 373,15K (c) 473,15K (d) 573,15K [173]

Şekil 3.18 'deki karşılaştırma sonuçlarına göre, her iki yüzeyde de yüzey sıcaklığı oda sıcaklığından 423,15K'ye orantılı olarak artmıştır. 423,15K aşıldığında; ZnO yüzeyindeki sıcaklık artışı TiO_2 yüzeyine göre hız kazanmıştır. 473,15K'da TiO_2 yüzeyindeki sıcaklık ZnO yüzeyinde 489,56 K ve 569,86 K iken, 573,15K'da TiO_2 yüzeyindeki sıcaklık ZnO yüzeyinde 603,41 ve 715,51 K'dir [173].



Şekil 3. 18 Farklı sıcaklık değerlerinde algılama katmanının sıcaklık karşılaştırması [173]

Yüzeylerde kaçınılmaz olarak ısınma meydana gelir. Bu durumda 0,5 µm kalınlığındaki her iki ince film yapısı için optimum çalışma sıcaklığı 423,15 K olarak belirlenmiştir.

4. SONUÇ

Bu tez çalışmasının ilk aşamasında; elektro-eğirme yöntemi ile farklı TL konsantrasyonlarına sahip PANI biyo-kompozit nano-lif yapıları hazırlanmıştır. İlk olarak, kimyasal yöntemler ile kabak lifinden kimyasal olarak selüloz elde edilmiştir. Daha sonra (%2,5, %5, %7,5) oranlarına kadar farklı oranlarda TL ile harmanlanan PANI/PEO çözeltisi elektro-eğirme işlemine tabi tutulmuştur. Son olarak, TL/PANI biyo-kompozit nano-lifleri, lif kabağından elde edilen selülozun PANI/PEO nano-lif morfolojik yapısı üzerindeki etkileri FT-IR ve SEM yöntemleri ile araştırılmıştır. 3336 cm^{-1}'de fonksiyonel O-H grubunun tepe noktasını gösteren FT-IR analizi, tepe yoğunluğundaki artıştan dolayı PANI/PEO nano-lifinde TL'nin varlığını doğrulamaktadır. Üç farklı TL konsantrasyonuyla (%2,5, %5 ve %7,5) PANI/PEO'nun FT-IR sonuçları karşılaştırılmıştır. Buna göre, PANI/PEO kompozit nano-liflerinde TL'nin artması, fonksiyonel grupların tepe yoğunluğunun artmasına ve biyo-kompozitte TL'nin artan moleküler ağırlığını gösteren daha küçük dalga sayılarına doğru tepe noktalarına kaymasına yol açmıştır. TL/PANI/ZnO biyo-kompozit nano-lifin FT-IR incelemesinde görülen 839 cm^{-1} bölgesindeki absorpsiyon ve 1093 cm^{-1} de meydana gelen pikler biyo-kompozit nano-lifte ZnO varlığını doğrulamaktadır. SEM görüntülerine göre, TL/PANI/PEO ile saf PANI/PEO kompoziti karşılaştırıldığında, elde edilen nano-liflerin daha hizalı ve sürekli olduğu tespit edilmiştir. Kompozitte kabak lifi oranının arttırılması iletkenliği iyileştiren nano-liflerin çapını azaltsa da nano-liflerin gözenekli yapısında azalmaya neden olmakta ve bu da yüzey hacim oranını olumsuz yönde etkilemektedir. TL/PANI/PEO'nun azaltılmış Tg değeri, daha esnek bir nano-lif ve PANI/PEO kopolimerin iletkenliği ile sonuçlanan gelişmiş mekanik özellikleri kanıtlamaktadır. Bu nedenle, %2 TL/PANI/PEO biyo-kompozit nano-liflerin morfolojik yapısı istenen özelliklere sahip en iyisi olarak nitelendirilebilir.

Yapılan ısı transfer analizinde MOx tabanlı gaz sensörünün ısı transferi analizi tartışılmıştır. Malzeme olarak TiO_2 ve ZnO kullanılan iki algılama katmanı yapısı tasarlanmış ve COMSOL Multiphysics paket programı ile sonlu elemanlar metoduyla simüle edilmiştir. Oda sıcaklığında ve yüksek sıcaklıkta TiO_2 ve ZnO algılama katmanı üzerinde homojen ısı dağılımı ve sıcaklık profilleri analiz edilmiş ve her iki ince filmde de homojen ısı dağılımı elde edilmiştir. Simülasyon sonuçlarında belirtildiği gibi ZnO ve TiO_2 ince filmler için optimum çalışma sıcaklığı belirlenmiştir.

Tez çalışmasının diğer aşamasında ise PANI, TL/PANI, TL/PANI/ZnO ve TL/PANI/PEO kompozit ve biyo-kompozit nano-lif yapılarının NH_3 gazına karşı algılama performansları araştırılmıştır. İlk olarak PANI aktif katman olarak kullanılmış ve %60 sensör cevabı elde edilmiştir. PANI ile %2 oranında TL harmanlanarak oluşturulan biyo-kompozit yapının aynı oranda NH_3 gazına karşı sensör cevabı %11 olarak hesaplanmıştır. Buna karşılık biyo-kompozit nano-lif yapısı ZnO inorganik metal oksit ile katkılandırılarak tekrar NH_3 gazına karşı tepkiselliği ölçülmüş olup sensör cevabı 7 kat artış göstermiştir. PANI, PANI/ZnO, TL/PANI/ZnO gaz sensörlerinin her bir fazda doyuma ulaştığı andaki direnç değerleri değerlendirilerek standart sapmaları hesaplanmıştır. Sadece PANI'ye dayalı gaz sensöründe standart sapma 5,833 kΩ, PANI/ZnO gaz sensörünün standart sapması 0,013 kΩ iken, ZnO katkılı biyo-kompozit yapılı gaz sensörünün standart sapması 0,005 kΩ hesaplanmıştır. Bu kapsamda selülozun kimyasal yapısında bulunan hidroksil (OH) grubu ile metal oksit yapısının oksijen atomunun kimyasal olarak etkileşimi; sensör cevabını ve sensörün tekrarlanabilirliğini arttırmıştır. Elde edilen cevap süreleri, geri kazanım süreleri ve sensör cevabı, selüloz ile geliştirilmiş biyo-kompozit nano-lif yapılarının gaz algılama süreçlerinde kullanılabilirliğini göstermektedir.

REFERANSLAR

[1] Genc, G., Sarikas, A., Kesen U., Aydin, S. (2020). Luffa/Epoxy Composites: Electrical Properties for PCB Application. IEEE Trans. Components, Packag. Manufactoring Technology, 10(6), 933–940.

[2] Laidani, Y, Hanini, S., Mortha, G., Heninia, G. (2012). Study of a fibrous annual plant, Luffa Cylindrica for paper application Part I: Characterization of the Vegetal. Iran. J. Chem. Chem. Eng., 31(4), 119–129.

[3] Huang, Z.M., Zhang, Y. Z., Kotaki, M., Ramakrishna S. (2003). A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites. Composites Science Technology, 63(5), 2223–2253.

[4] Maduraiveeran, G., Jin, W. (2017). Nanomaterials based electrochemical sensor and biosensor platforms for environmental applications. Trends Environ. Anal. Chem., 13, 10–23.

[5] Imran, M., Motta, N., Shafiei, M. (2018). Electrospun one-dimensional nanostructures : a new horizon for gas sensing materials. Beilstein Journal of Nanotechnology, 9, 2128-2170.

[6] Njuguna, J., Pielichowski, K., Desai, Z. (2008). Nanofiller-reinforced polymer nanocomposites. *Polym. Adv. Technol.*, 19, 947-959.

[7] Noorunnisa Khanam, P., Mohan Reddy, M., Raghu, K., John, K., Venkata Naidu, S. (2007). Tensile, flexural and compressive properties of sisal/silk hybrid composites. J. Reinf. Plast. Compos., 26 (10), 1065–1070.

[8] Zeng, D., Lv, J., Wei, C., Yu, C. (2015). Dynamic mechanical properties of sisal fiber cellulose microcrystalline/unsaturated polyester in-situ composites. Polym. Adv. Technol., 26(11), 1351–1355.

[9] Diharjo, K., Hastuti, S., Triyasmoko, A., Sumarsono, A.G., Putera, D. P., Riyadi, F., Probotiano, Y. C., Nizam, M. (2013). The application of kenaf fiber reinforced polypropylene composite with clay particles for the interior panel of electrical vehicle.

Proc. 2013 Jt. Int. Conf. Rural Inf. Commun. Technol. Electr. Technol. (rICT ICEV-T), 26-28 November, Bandung-Bali, Indonesia.

[10] Awad, R., Haghighat Mamaghani, A., Boluk, Y., Hashisho, Z. (2021). Synthesis and characterization of electrospun PAN-based activated carbon nanofibers reinforced with cellulose nanocrystals for adsorption of VOCs. Chemical Engineering Journal, 410, 128412.

[11] Hong, C. H. Ki, S-J., Jeon, J-H., Che, H-l., Park, I-K., Kee, C-D., Oh, I-K. (2013). Electroactive bio-composite actuators based on cellulose acetate nanofibers with specially chopped polyaniline nanoparticles through electrospinning. Composites Sciense and Technology, 87, 135–141.

[12] Zhang, K., Li, Z., Kang, W., Deng, N., Yan., J., Ju, J. Liu, Y., Cheng, B. (2018). Preparation and characterization of tree-like cellulose nanofiber membranes via the electrospinning method. Carbohydrate Polymers, 183, 62–69.

[13] X. Cao, X., Huang, M., Ding, B., Yu, J., Sun, G. (2013). Robust polyacrylonitrile nanofibrous membrane reinforced with jute cellulose nanowhiskers for water purification. Desalination, 316, 120–126.

[14] Li, J., Vadahanambi, S., Kee, C. D., Oh, I. K. (2011). Electrospun fullerenol-cellulose biocompatible actuators. Biomacromolecules, 12(6), 2048–2054.

[15] J. Kim, J., Seo, Y.B. (2002). Electro-active paper actuators. Smart Mater. Structures, 11(3), 355.

[16] Ji, Y., Xia, Q., Cui, J., Zhu, M., Ma, Y., Wang, Y., Gan, L. Han, S. (2021). High pressure laminates reinforced with electrospun cellulose acetate nanofibers. Carbohydrate Polymers, 254,117461.

[17] Robles-García, M. Á., Sanchez, C., L., D-T., Marquez-Rios, E., Barrera-Rodriguez, A., Aguilar, J., Aguilar, J-A., Reynoso-Marin, F., J., Ceja, I., Dorame-Miranda, R., Rodriguez-Felix, F. (2018). "Nanofibers of cellulose bagasse from Agave tequilana Weber var. azul by electrospinning: preparation and characterization. Carbohydrate Polymers, 192, 69–74.

[18] Ullah, A., Saito, Y., Ullah, S., Haide, Md.K., Nawaz, H., Duy-Nam, P., Kharaghani, D., Kim, I., S. (2021). Bioactive Sambong oil-loaded electrospun cellulose acetate nanofibers: Preparation, characterization, and in-vitro biocompatibility. International Journal of Biological Macromolecules, 166, 1009–1021.

[19] Wang, D., Yue, Y., Wang, Q., Cheng, W., Han, G. (2020). Preparation of cellulose acetate-polyacrylonitrile composite nanofibers by multi-fluid mixing electrospinning method: Morphology, wettability, and mechanical properties. Applied Surface Science, 510, 145462.

[20] Mahmoudi, S., Kervoelen, A., Robin, G., Duigou, L., Daya, E.M., Cadou, J. M. (2019). Experimental and numerical investigation of the damping of flax–epoxy composite plates. Composite. Structures, 208, 426–433.

[21] Bodros, E., Pillin, I., Montrelay, N., Baley, C. (2007). Could biopolymers reinforced by randomly scattered flax fibre be used in structural applications?. Compos. Sci. Technol., 67(3-4), 462–470.

[22] Kiper, A. G., Özyuguran, A., Yaman, S. (2020). Electrospun cellulose nanofibers from toilet paper. J. Mater. Cycles Waste Manag., 22(6), 1999–2011.

[23] Demir, H., Top, A., Balköse, D., Ülkü, S. (2008). Dye adsorption behavior of Luffa cylindrica fibers. J. Hazard. Mater., 153(1-2), 389–394.

[24] Kocak, D., Merdan, N., Yuksek, M., Sancak, E. (2013). Effects of chemical modifications on mechanical properties of Luffa cylindrica. *Asian J. Chem.*, 25(2), 637–641.

[25] Abdulrahman, A., Aiyejina, E., E., Paschal, U., A. (2015). Mechanical properties of Luffa Cylindrica Reinforced Bio-Composite. International Journal of Current Research, 7(04), 14460-14464.

[26] Koruk, H., Genc, G. (2015). Investigation of the acoustic properties of bio luffa fiber and composite materials. Materials Letters, 157, 66–168.

[27] Genc, G. (2015). Dynamic properties of luffa cylindrica fiber reinforced bio-composite beam. International Journal of Vibroengineering, 17(4), 1615–1622.

[28] Mohanta, N. (2016). Preparatıon And Characterızatıon Of Luffa Cylındrıca Fıber Reınforced. PhD Thesis, Mechanical Engineering National Institute of Technology, Odisha, India.

[29] El Jaouhari, A., Ben Jadi, S., El Guerraf, A., Bouabdallaoui, M., Aouzal, Z., Bazzaoui, E., A., Martins, Bazzaoui, M. (2018). Synthesis and spectroscopic characterization of polypyrrole PPy coating on flax fibers and its behaviour toward trimethylamine vapor. Synthetic Metals, 245, 237–244.

[30] Remeli, M. F., Hayati, N., Nur, H., Teo, I. (2017). A Study on the Formation of PVA / Kenaf Nanofibres via Electrospining, Scıence & Technology, 25, 85–92.

[31] Affandi, N. D. N., Ahmad, M. R., Saleh, S. H., Remeli, M. F., Teo, N. H. H. N. I., Amran, N. F. (2017). A study on the formation of pva/kenaf nanofibres via electrospinning. Pertanika Journal Science&Technology, 25(S4), 85–92.

[32] Izwan, S., Wahab, I., F., Fadil, F., Dahli, F. N., Khudzari, A.Z., Adeli, H. (2015). A Review of Electrospun Conductive Polyaniline Based Nanofiber Composites and Blends: Processing Features, Applications, and Future Directions. Advances in Materials Science and Engineering, *2015*, 1–19.

[33] Razak, S. I. A., Rahman, W. A. W. A., Sharif, N. F. A., Nayan, N. H. M., Saidi, M. A. A., Yahya, M. Y. (2013). Polyaniline-coated kenaf core and its effect on the mechanical and electrical properties of epoxy resin. Compos. Interfaces, 20(8), 611–622.

[34] Sutka, A., Kukle, S., Gravitis, J., Milašius, R., Malašauskiene, J. (2014). Electro-Spinning Derived Cellulose-PVA Composite Nano-Fibre Mats. Fibres Text. East. Eur., 105(3), 43–46.

[35] Boeva, Z. A., Sergeyev, V. G. (2014). Polyaniline: Synthesis, properties, and application. Polym. Sci. - Ser. C, 56(1), 144–153.

[36] Stenger-Smith, J. D. (1998). Intrinsically electrically conducting polymers. Synthesis, characterization, and their applications. Prog. Polym. Sci., 23(1), 57–79.

[37] Liu, W., Zhong, T., Liu, T., Zhang, J., Liu, H. (2020). Preparation and Characterization of Electrospun Conductive Janus Nanofibers with Polyaniline. ACS Applied Polymer Materials.

[38] Shin, Y. J., Kameoka, J. (2012). Amperometric cholesterol biosensor using layer-by-layer adsorption technique onto electrospun polyaniline nanofibers. J. Ind. Eng. Chem., 18,(1), 193–197.

[39] Rivera, R., N. J. Pinto, N.J. (2009). Schottky diodes based on electrospun polyaniline nanofibers: Effects of varying fiber diameter and doping level on device performance. Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures, 41(3), 423–426.

[40] A. Kumar, A., Sinha-Ray, S. (2018). A review on biopolymer-based fibers via electrospinning and solution blowing and their applications. Fibers, 6(3), 1–53.

[41] Jao, W. C., Yang, M. C., Lin, C. H, Hsu, C.C. (2012). Fabrication and characterization of electrospun silk fibroin/TiO2 nanofibrous mats for wound dressings. Polymers for Advances Technology, 23(7), 1066–1076.

[42] Shirikawa, H., Louis, E. J., Chiang, C. K., Heeger, A. J., MacDiarmid, A.G. (1977). Synthesis of Eletrically-conducting organic polymers: Halogens derivates of Polyacetylene. Phys. Rey. Lett., 3.

[43] Santos Miranda, M. E., Marcolla, C., Rodrigues, C. A., Wilhelm, H., M., Sierakowski, M.R., Bresolin, T. M., Freitas, R.A. (2006). Chitosan and N-carboxymethylchitosan:I. The role of N-carboxymethylation of chitosan in the thermal stability and dynamic mechanical properties of its films. Polymer International, 55(8),961–969.

[44] Stejskal, J., Sapurina, I., Trchová, M., Konyushenko, E.N. (2008). Oxidation of aniline: Polyaniline granules, nanotubes, and oligoaniline microspheres. Macromolecules, 41(10), 3530–3536.

[45] MacDiarmid A. G., Epstein, A.J. (1991). Synthetic metals: A novel role for organic polymers. Makromol. Chemie. Macromol. Symp., 51(1), 11–28.

[46] J. Huang, J. Virji, S., Weiller, B. H., Kaner, R.B. (2004). Nanostructured Polyaniline Sensors. *Chemical - A Eurean. Journal*, 10,(6), 1314-1319,

[47] Ciric-Marjanovic, G. (2013). Recent advances in polyaniline research: Polymerization mechanisms, structural aspects, properties and applications. Synth. Met.,177(3), 1–47.

[48] Anju, V. P., Jithesh, P. R., Narayanankutty, S. K. (2019). A novel humidity and ammonia sensor based on nanofibers/polyaniline/polyvinyl alcohol. Sensors Actuators, A Physics, 285, 35–44.

[49] Liu, C., Tai, H., Zhang, P., Yuan, Z., Du, X., Xie, G., Jiang, Y. (2018). A high-performance flexible gas sensor based on self-assembled PANI-CeO2 nanocomposite thin film for trace-level NH3 detection at room temperature. Sensors Actuators, B Chemical, 261, 587–597.

[50] Li, S., Wang, T., Yang, Z., He, J, Wang, J., Zhaao, L., Lu, H., Tian, T., Liu, F., Sun, P., Yan, X., Lu, G. (2018). Room temperature high performance NH3 sensor based on GO-rambutan-like polyaniline hollow nanosphere hybrid assembled to flexible PET substrate. Sensors Actuators, B Chemical, 273, 726–734, 2018.

[51] Nie, Q., Pang, Z., Li, D., Zhou, H., Huang, F., Cai, Y., Wei, Q. (2018). Facile fabrication of flexible SiO2/PANI nanofibers for ammonia gas sensing at room temperature. Colloids and Surfaces A, 537, 532–539.

[52] Natkaeo, A., Phokharatkul, D., Hodak, J. H., Wisitsoraat, A., Hodak, S. K. (2018). Highly selective sub-10 ppm H2S gas sensors based on Ag-doped CaCu3 Ti4O12 films. Sensors and Actuators B :Chemical, 260, 571–580.

[53] Liu, C., Tai, H., Zhang, P., Ye, Z., Su, Y., Jiang, Y. (2017). Enhanced ammonia-sensing properties of PANI-TiO2-Au ternary self-assembly nanocomposite thin film at room temperature. Sensors Actuators, B Chemical, 246, 85–95.

[54] Bandgar, D. K., Navale, S. T., Mane, A. T., Gupta, S. K., Aswal, D. K., Patil, V. B. (2015). Ammonia sensing properties of polyaniline/α-Fe2O3 hybrid nanocomposites. Synthetic Metals, 204, 1–9.

[55] Bhanvase, B. A., Darda, N. S., Veerkar, N. C., Shende, A. S., Satpute, S. R., Sonawane, S. H. (2015). Ultrasound assisted synthesis of PANI/ZnMoO4 nanocomposite for simultaneous improvement in anticorrosion, physico-chemical properties and its application in gas sensing. Ultrasonics Sonochemistry, 24, 87–97.

[56] Wang, Q., Dong, X., Pang, Z., Du, Y., Xia, X., Wei, Q., Huang, F. (2012). Ammonia sensing behaviors of TiO2-PANI/PA6 composite nanofibers," Sensors, 12, 17046–17057.

[57] Huyen, D. N., Tung, N. T., Thien, N. D., Le Thanh, H. "Effect of TiO 2 on the gas sensing features of TiO 2 /PANi nanocomposites, Sensors, 11(2), 1924–1931.

[58] Wang, Y., Jia, W., Strout, T., Ding, Y., Lei, Y. (2009). Preparation, characterization and sensitive gas sensing of conductive core-sheath TiO2-PEDOT nanocables. Sensors, 9(9), 6752–6763.

[59] Tai, H., Jiang, Y., Xie, G., Yu, J., Chen, X., Ying, Z. (2008). Influence of polymerization temperature on NH3 response of PANI/TiO2 thin film gas sensor. Sensors Actuators, B Chemical, 129(1), 319–326.

[60] Baker, C. O., Shedd, B., Innis, P. C., Whitten, P., G., Spinks, G. M., Wallace, G. G., Kaner, R. B. (2008). Monolithic actuators from flash-welded polyaniline nanofibers. Advanced. Materials, 20(1), 155–158.

[61] Fan, Z., Wang, Sun, N., Wang, J., Wang, S. (2008). Performance improvement of polysulfone ultrafiltration membrane by blending with polyaniline nanofibers. Journal of Membrane Science, 320(1–2), 363–371.

[62] Agarwal, B. D., Broutman, L. J., (1992). Analysis and performance of fiber composites, second edition, Wiley.

[63] Mohanty, A. K., Misra, M., Drzal, L. T. (2002). Sustainable Bio-Composites

from renewable resources: Opportunities and challenges in the green materials world. Journal Polymer Environment, 10(1-2), 19–26.

[64] Wambua, P., Ivens, J. Verpoest, I. (2003). Natural fibres: Can they replace glass in fibre reinforced plastics? Composites Science Technology. 63(9), 1259–1264.

[65] Holbery, J., Houston, D. (2006). Natural-fiber-reinforced polymer composites in automotive applications. Jom, 58(11), 80–86.

[66] Mary Stella, S., Vijayalakshmi, U. (2019). Influence of chemically modified Luffa on the preparation of nanofiber and its biological evaluation for biomedical applications. Journal of Biomedical Materials Research-Part A, 107(3), 610–620.

[67] Schreiber, M., Vivekanandhan, S., Cooke, P., Mohanty, A. K., Misra, M. (2014). Electrospun green fibres from lignin and chitosan: A novel polycomplexation process for the production of lignin-based fibres. Journal of Materials Science, 49(23), 7949–7958, 2014.

[68] Koruk, H., Ozcan, A. C., Genc, G., Sanliturk, K.Y. (2021). Jute and Luffa Fiber-Reinforced Biocomposites: Effects of Sample Thickness and Fiber/Resin Ratio on Sound Absorption and Transmission Loss Performance. Journal of Natural Fibers, 1-16.

[69] Boynard, C. A., Monteiro, S. N., D'Almeida, J. R. M. (2003). Aspects of alkali treatment of sponge gourd (Luffa cylindrica) fibers on the flexural properties of polyester matrix composites. *Journal Applied polymer Science*, 87(12), 1927–1932.

[70] D'Almeida, A. L., Barreto, D. W., Calado, V., D'Almeida, J. R. (2006). Effects of Derivatization on Sponge Gourd (Luffa cylindrica) Fibres. Polymers & Polymer Composites, 14(1), 73–80.

[71] Cao, X., Wang, X., Ding, B., Yu, J., Sun, G. (2013). Novel spider-web-like nanoporous networks based on jute cellulose nanowhiskers. Carbohydrate Polymers, 92(2), 2041–2047.

[72] Cheung, H. Y., Ho, M. P, Lau, K. T, Cardona, F. Hui, D. (2009). Natural fibre-

reinforced composites for bioengineering and environmental engineering applications. Composites:Part B, 40(7), 655–663.

[73] Chen, J. P., Lin, T.C. (2005). Loofa sponge as a scaffold for culture of rat hepatocytes. Biotechnology Progress. 21(1),315–319.

[74] Bos, H. L., Müssig, J., Van Den Oever, M. J. A. (2006). Mechanical properties of short-flax-fibre reinforced compounds. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 37(10), 591–1604.

[75] Kandare, E., Yoo, S., Chevali, V. S., Khatibi, A. A. (2018). On the notch sensitivity of flax fibre metal laminates under static and fatigue loading," Fatigue Fract. Eng. Mater. Struct., 41(8), 1691–1705.

[76] Pil, L., Bensadoun, F., Pariset, J. Verpoest, I. (2016). Why are designers fascinated by flax and hemp fibre composites? Composites Part A: Applied Science and Manufacturing 83, 193–205.

[77] Xiong, B., Zhao, P., Cai, P., Zhang, L. Hu, K., Cheng, G. (2013). NMR spectroscopic studies on the mechanism of cellulose dissolution in alkali solutions. Cellulose, 20(2), 613–621.

[78] Lindman, B., Karlström, G., Stigsson, L. (2010). On the mechanism of dissolution of cellulose. J. Mol. Liq., 156(1), 76–81.

[79] Grandgirard, J., Poinsot, D., Krespi, L., Nénon, J. P., Cortesero, A. M. (2002). Costs of secondary parasitism in the facultative hyperparasitoid Pachycrepoideus dubius: Does host size matter? *Entomol. Exp. Appl.*, 103(3), 239–248.

[80] Saltık, D. (2017). Elektroeğirme Yöntemiyle Fibroin Nanolif Üretimi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul, Türkiye.

[81] Sarkar, M., Nayeem, J., Popy, R. S., Quadery, H., Sarwar Jahan, M. (2018). Dissolving pulp from jute wastes. Bioresourses. Technology. Reports, 4, 96–100.

[82] Cuissinat, C., Navard, P. (2008). Swelling and dissolution of cellulose, Part III:

Plant fibres in aqueous systems. Cellulose, 15(1), 67–74.

[83] Balakrishnan, P., John, M. J., Pothen, L., Sreekala, M. S., Thomas, S. (2016). Natural fibre and polymer matrix composites and their applications in aerospace engineering. Advances Composite Materials for Aerospace Engineering, 365–383.

[84] Genc. G., Koruk, H. (2017). Identification of the dynamic characteristics of luffa fiber reinforced bio-composite plates. BioResources, 12,(3), 5358–5368.

[85] Siqueira, G., Bras, J., Dufresne, A. (2010). Luffa cylindrica as a lignocellulosic source of fiber, microfibrillated cellulose, and cellulose nanocrystals. BioResources, 5(2), 727–740.

[86] Yang, Z., Peng, H., Wang, W., Liu, T. (2010). Crystallization behavior of poly(ε-caprolactone)/layered double hydroxide nanocomposites. Journal ofApplied. Polymer Science, 116(5), 2658–2667.

[87] Mazali, I. O., Alves, O. L. (2005). Morphosynthesis: high fidelity inorganic replica of the fibrous network of loofa sponge (Luffa cylindrica). Annals of the Brazilian Academy of Sciences, 77(1), 25–31.

[88] Demir, H., Atikler, U., Balköse, D., Tihminlioğlu, F. (2006). The effect of fiber surface treatments on the tensile and water sorption properties of polypropylene-luffa fiber composites. Composites Part A Applied Science. Manufacturing, 37(3), 447–456.

[89] Laidani, Y. Hanini, S., Henini, G. (2011). Use of fiber Luffa cylindrica for waters traitement charged in copper. Study of the possibility of its regeneration by desorption chemical. Energy Procedia, 6, 381–388.

[90] De Sousa, J. T., Henrique, I.N., De Oliveira, R., Lopes, W.S., Leite, V. D. (2008). Nitrification in a submerged attached growth bioreactor using Luffa cylindrica as solid substrate. African Journa lof Biotechnology, 7(15), 2702–2706.

[91] Zampieri, A., Mabande, G. T. P., Selvam, T., Schwieger, W., Rudolph, A., Hermann, R., Sieber, H., Greil, P. (2006). Biotemplating of Luffa cylindrica sponges

to self-supporting hierarchical zeolite macrostructures for bio-inspired structured catalytic reactors. Material Science Engineering C, 26,(1), 130–135.

[92] Teo, W. E., Ramakrishna, S. (2006). A review on electrospinning design and nanofibre assemblies. Nanotechnology, 17(14) R89–R106.

[93] Inovenso (2021). The Difference Between ElectroSpinning and Electrospraying, https://www.azonano.com/article.aspx?ArticleID=5060 (25-Jan-2021).

[94] Sun, B., Long, Y. Z., Zhang, H. D., M. M. Li, Duvail, J. L., Jiang, X. Y., Yin, H. L. (2014). Advances in three-dimensional nanofibrous macrostructures via electrospinning. Progress in Polymer Science, 39,(5), 862–890.

[95] Haider, A., Haider, S., Kang, I. K. (2018). A comprehensive review summarizing the effect of electrospinning parameters and potential applications of nanofibers in biomedical and biotechnology. Arab. J. Chem., 11(8), 1165–1188.

[96] Imran, M., Motta, N., Shafiei, M. (2018). Electrospun one-dimensional nanostructures: A new horizon for gas sensing materials. Beilstein Journal of. Nanotechnology, 9(2), 2128–2170.

[97] Zhang, C.-L., Yu, S.-H. (2014). Nanoparticles meet electrospinning: recent advances and future prospects. Chem. Soc. Rev., 43(13), 4423–4448, 2014.

[98] Wang, T., Kumar, S. (2006). Electrospinning of polyacrylonitrile nanofibers," Journal of Applied Polymer Science, 102(2), 1023–1029.

[99] Megelski, S., Stephens, J. S., Bruce Chase, D., Rabolt, J. F. (2002). Micro- and nanostructured surface morphology on electrospun polymer fibers. Macromolecules, 35(22), 8456–8466.

[100] Huan, S., Liu, G., Han, G., Cheng, W., Fu, Z., Wu, Q., Wang, Q. (2015). Effect of experimental parameters on morphological, mechanical and hydrophobic properties of electrospun polystyrene fibers. Materials, 8(5), 2718–2734.

[101] Pelipenko, J., Kristl, J., Janković, B., Baumgartner, S., Kocbek, P. (2013). The

impact of relative humidity during electrospinning on the morphology and mechanical properties of nanofibers. International Journal of Pharmaceutics, 456(1), 25–134,

102] Bae, H. S., Haider, A., Selim, K. M. K., Kang, D. Y., Kim, E. J., Kang, I. K. (2013). Fabrication of highly porous PMMA electrospun fibers and their application in the removal of phenol and iodine. Journal of Polymer Resources, 20(7).

[103] Ummartyotin, S., Manuspiya, H. (2015). A critical review on cellulose: From fundamental to an approach on sensor technology. Renew. Sustain. Energy Rev., 41, 402–412.

[104] Rittersma, Z. M. (2002). Recent achievements in miniaturised humidity sensors - A review of transduction techniques," Sensors Actuators, A Physics, 96(23), 196–210.

[105] Yeo, T. L., Sun, T., Grattan, K. T. V. (2008). Fibre-optic sensor technologies for humidity and moisture measurement. Sensors Actuators, A Physics, vol. 144(2), no. 2, 280–295.

[106] Laobuthee, A., Wongkasemjit, S., Traversa, E., Laine, R. M. (2000). MgAl2O4 spinel powders from oxide one pot synthesis (OOPS) process for ceramic humidity sensors. J. Eur. Ceram. Soc., 20(2), 91–97.

[107] Yoo, K. P., Lim, L. T., Min, N. K., Lee, M. J., Lee, C. J., Park, W. "Novel resistive-type humidity sensor based on multiwall carbon nanotube/polyimide composite films," Sensors Actuators, B Chemical, 145(1), 120–125.

[108] Mahadeva, S. K., Yun, S., Kim, J. (2011). Flexible humidity and temperature sensor based on cellulose-polypyrrole nanocomposite. Sensors Actuators, A Physics, 165(2), 194–199.

[109] Monroy, E., Omnès, F. Calle, F. (2003). Wide-bandgap semiconductor ultraviolet photodetectors. Semiconductor Science and Technology, 18(4),R33.

[110] Jing, X., Zou, D., Meng, Q., Zhang, W., Zhang, F., Feng, W., Han, X. (2014). Fabrication and visible-light photochromism of novel hybrid inorganic-organic film

based on polyoxometalates and ethyl cellulose. Inorganic Chemistry Communications, 46, 149–154.

[111] Lin, Y. Y., Chen, C. W., Yen, W. C., Su, W. F., Ku, C. H., Wu,J. J. (2008). Near-ultraviolet photodetector based on hybrid polymer/zinc oxide nanorods by low-temperature solution processes. Applied Physics Letter, vol. 92(23).

[112] Li, H. G., Wu, G., Chen, H. Z., Wang, M. (2011). Polymer/ZnO hybrid materials for near-UV sensors with wavelength selective response. Sensors Actuators, B Chemical, 160(1), 1136–1140.

[113] Wang, L., Zhao, D., Su, Z., Fang, F., Li. B., Zhang, Z., hen, D., Wang, X. (2010) High spectrum selectivity organic/inorganic hybrid visible-blind ultraviolet photodetector based on ZnO nanorods. Organic Electroni., 11(7), 1318–1322.

[114] He, R., Yang, P. (2006). Giant piezoresistance effect in silicon nanowires. Natural Nanotechnology, 1(1), 42–46.

[115] O-Rak, K., Ummartyotin, S. Sain, M., Manuspiya, H. (2013). Covalently grafted carbon nanotube on bacterial cellulose composite for flexible touch screen application. Mater. Lett., 107, 247–250.

[116] Kim, H. S., Li, Y. Kim, J. (2008). Electro-mechanical behavior and direct piezoelectricity of cellulose electro-active paper. Sensors Actuators, A Physics. 147(1), 304–309.

[117] Menil, F., Coillard, V., Lucat, C. Critical review of nitrogen monoxide sensors for exhaust gases of lean burn engines. Sensors Actuators B Chemical, 67(1-2), 1–23.

[118] Vilar, M. R., Beghdadi, J., Debontriddes, F., Naaman, R., Arbel, A., Ferraria, A. M., Botelfo do Rego, A. (2006). Development of nitric oxide sensor for asthma attack prevention. Materials Science and Engineering. C, 26(2-3), 253–259.

[119] H. Bısgaard, H., Loland,L., OJ, J. A. (1999). NO in exhaled air of asthmatic children is reduced by the leukotriene receptor antagonist montelukast. Am. J. Respir. Crit. Care Med., 160(4), 1227–1231.

[120] Smith A. D., Taylor, D. R. (2005). Is exhaled nitric oxide measurement a useful clinical test in asthma?. Curr. Opin. Allergy Clin. Immunol., 5(1), 49–56.

[121] Taylor, D. R., Pijnenburg, M. W., Smith, A. D., De Jongste, J. C. (2006). Exhaled nitric oxide measurements: clinical application and interpretation. Thorax, 61(9), 817–827.

[122] Grimes C., Ong, K. G., Varghese, O. K., Yang, X., Mor, G., Paulose, M., Dickey, E. C., Ruan, C., Pishko, M. V., Kendig, J. W., Mason, A. J. A sentinel sensor network for hydrogen sensing. Sensors, 3(3), 69–82.

[123] Jacobson, M. Z., Colella, W. G., Golden, D. M. (2005). Cleaning the air and improving health with hydrogen fuel-cell vehicles. Science, 308(5730), 1901–1905.

[124] Bassam, A. M., Phillips, A. B., Turnock, S. R., Wilson, P. A. (2017). Development of a multi-scheme energy management strategy for a hybrid fuel cell driven passenger ship. Int. J. Hydrogen Energy, 42(1), 623–635.

[125] Boon-Brett, L. Bouswek, J., Black, G., Moretto, P., Castello, P., Hübert, T., Banach, U. (2010). Identifying performance gaps in hydrogen safety sensor technology for automotive and stationary applications. International Journal of Hydrogen Energy, 35(1), 373–384.

[126] Buttner, W. J., Post, M. B., Burgess, R., Rivkin, C. (2011). An overview of hydrogen safety sensors and requirements. International Journal of Hydrogen Energy, 36(3), 2462–2470.

[127] De Wang, Y., Wu, X. H., Su, Q., Li, Y. F., Zhou, Z. L. (2001). Ammonia-sensing characteristics of Pt and SiO2 doped SnO2 materials. Solid. State. Electronics, 45(2), 347–350..

[128] Kim, K. H., Jeon, E. C., Choi, Y. J., Koo, Y. S. (2006). The emission characteristics and the related malodor intensities of gaseous reduced sulfur compounds (RSC) in a large industrial complex. Atmos. Environ., 40(2), 4478–4490.

[129] Kimura, H. (2011). Hydrogen sulfide: Its production and functions.

Experimental Physiology, 96(9), 833–835.

[130] Kim, K. H., Choi, Y., Jeon, E., Sunwoo, Y. (2005). Characterization of malodorous sulfur compounds in landfill gas. Atmos. Environ., 39(6), 1103–1112.

[131] Hughes, M. N., Centelles, M. N., Moore, K. P. (2009). Making and working with hydrogen sulfide. The chemistry and generation of hydrogen sulfide in vitro and its measurement in vivo: A review. Free Radic. Biol. Med., 47(10), 1346–1353.

[132] Misra, S. C. K., Mathur, P., Yadav, M., Tiwari, M. K., Garg, S. C., Tripathi, P. (2004). Preparation and characterization of vacuum deposited semiconducting nanocrystalline polymeric thin film sensors for detection of HCl. Polymer, 45(25), 8623–8628.

[133] Yao, C., Xiao, L., Gao, S., Wang, Y., Wang, P., Kan, R., Jin, W., Ren, W. (2020). Sub-ppm CO detection in a sub-meter-long hollow-core negative curvature fiber using absorption spectroscopy at 2.3 μm. Sensors Actuators, B Chemical, 303, 127238.

[134] Nimkar, S. H., Agrawal, S. P., Kondawar, S. B. (2015). Fabrication of Electrospun Nanofibers of Titanium Dioxide Intercalated Polyaniline Nanocomposites for CO2 Gas Sensor. Procedia Materials Science, 10, 572–579.

[135] Lima, M. M. R. A., Monteiro, R. C. C., Graça, M. P. F., Ferreira Da Silva, M. G. (2012). Structural, electrical and thermal properties of borosilicate glass-alumina composites. Journal of Alloys and Compounds, 66–72.

[136] Hopcroft, M. (2010). What is the Young ’s Modulus of Silicon ? Journal of Microelectromechanical systems, 19(2), 229–238.

[137] Jin, H., Zhou, J., He, X., Wang, W, Guo, H., Dong, S, Wang, D., Xu, Y. Geng, J. Luo, J. K., Milne, W. I. (2013). Flexible surface acoustic wave resonators built on disposable plastic film for electronics and lab-on-a-chip applications, 2, 1–8.

[138] Crowley, K., Morrin, A., Hernandez, A., O'Malley, E., Whitten, P. G., Wallace, G. G., Smyth, M. R., Killard, A. J. (2008). Fabrication of an ammonia gas sensor using inkjet-printed polyaniline nanoparticles, Talanta, 77, 710–717.

[139] Guo, Y., Wang, T., Chen, F., Sun, X., Wan, P., Chen, X. (2016). Hierarchical Graphene–Polyaniline Nanocomposite Films for HighPerformance Flexible Electronic Gas Sensors. Nanoscale, 00(1-3).

[140] Abideen, Z. U., Kim, J-H., Lee, J-H, Kim, J-Y, Mirzaei, A., Kim, H. W., Kim, S. S. Electrospun metal oxide composite nanofibers gas sensors: A review. Journal of. Korean Ceramic Society, 54(5), 366–379.

[141] Park, K.-R., Cho, H.-B., Lee, J., Song, Y., Kim, W.-B., Choa, Y.-H. (2019). Design of highly porous SnO2-CuO nanotubes for enhancing H2S gas sensor performance, Sensors Actuators B Chemical, 302, 127179.

[142] Ghosh, A., Zhang, C., Shi, S. Zhang, H. (2019). “High temperature CO2 sensing and its cross-sensitivity towards H2 and CO gas using calcium doped ZnO thin film coated langasite SAW sensor. Sensors Actuators B Chemical, 301, 126958.

[143] Zhang, Z., Yin, C., Yang, L., Jiang, J., Guo, Y. (2019). Optimizing the gas sensing characteristics of Co-doped SnO 2 thin film based hydrogen sensor,” J. Alloys Compd., 785, 819–825.

[144] Singh, A., Sharma, A., Tomar, M., Gupta, V. (2018). Growth of highly porous ZnO nanostructures for carbon monoxide gas sensing. Surface Coatings Technology, 343, 49–56.

[145] Yang, L., Yin, C., Zhang, Z. Zhou, J., Xu, X. (2017). The investigation of hydrogen gas sensing properties of SAW gas sensor based on palladium surface modified SnO2 thin film. Mater. Sci. Semicond. Process., 60, 16–28.

[146] Behera B. Chandra, S. (2016). An innovative gas sensor incorporating ZnO-CuO nanoflakes in planar MEMS technology. Sensors Actuators, B Chemical, 229, 414–424.

[147] Ippolito, S. J., Ponzoi, A., Kalantar-Zadeh, K., Wlodarski, W., Comini, E., Faglia, G., Sberveglieri, G. (2006). Layered WO3/ZnO/36° $LiTaO_3$ SAW gas sensor sensitive towards ethanol vapour and humidity. Sensors Actuators, *B*, 117(2) 442–450.

[148] Ding, B. Wang, M., Yu, J. Sun, G. (2009). Gas sensors based on electrospun nanofibers. Sensors, 9(3), 1609–1624.

[149] Ji, S., Li, Y. Yang, M. (2008). Gas sensing properties of a composite composed of electrospun poly(methyl methacrylate) nanofibers and in situ polymerized polyaniline.Sensors Actuators, B Chem., 133(2), 644–649.

[150] Fratoddi, I., Venditti, I., Cametti, C., Russo, M. V. (2015). Chemiresistive polyaniline-based gas sensors: A mini review. Sensors Actuators B Chem., 220, 534–548.

[151] Pandey, S. (2016). Highly sensitive and selective chemiresistor gas/vapor sensors based on polyaniline nanocomposite: A comprehensive review. Journal of . Science: Advanced Materials Devices, 1(4), 431–453.

[152] Yu, X., Chen, X., Chen, X., Zhao, X., Yu, X., Ding, X. (2020). Digital ammonia gas sensor based on quartz resonator tuned by interdigital electrode coated with polyaniline film. Organic Electronics, 76, 105413.

[153] Rahman K. H., Kar, A. K. (2020). Titanium-di-oxide (TiO2) concentration-dependent optical and morphological properties of PAni-TiO2 nanocomposite. Materials Science Semiconductor Proces,105,104745.

[154] Jain, S., Karmakar, N., Shah, A. Shimpi, N. G. (2019). Development of Ni doped ZnO/polyaniline nanocomposites as high response room temperature NO2 sensor," Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol., 247,. 114381,

[155] Nie, Q., Pang, Z., Lu, H., Cai, Y., Wei, Q. (2016). Ammonia gas sensors based on In2O3/PANI hetero-nanofibers operating at room temperature. Beilstein Journal of Nanotechnology, 7(1), 1312–1321.

[156] Wang, S. H., Shen, C. Y., Su, J. M., Chang, S. W. (2015). A room temperature nitric oxide gas sensor based on a copper-ion-doped polyaniline/tungsten oxide nanocomposite. Sensors, 15(4),084–7095.

[157] Patil, S. L., Chougule, M. A., Pawar, S. G., Moholkar, A. V., Kim, J. H., Patil, V. B. (2011). Fabrication of Polyaniline-ZnO Nanocomposite Gas Sensor. Sensors &Transducers, 134(11), 120–131.

[158] Tai, H., Jiang, Y., Xie, G., Yu,J. (2010). Preparation, Characterization and Comparative NH3-sensing Characteristic Studies of PANI/inorganic Oxides Nanocomposite Thin Films. Journal of Mater. Science Technology, 26(7), 605–613.

[159] Tai,H., Jiang, Y., Xie, G., Yu, J., Chen, X. (2007). Fabrication and gas sensitivity of polyaniline-titanium dioxide nanocomposite thin film. Sensors Actuators, B Chemical, 125(2), 644–650.

[160] Sadek, A. Z., Wlodarski, W., Shin, K., Kaner, R. B., Kalantar-Zadeh, K. (2006). A layered surface acoustic wave gas sensor based on a polyaniline/In 2O3 nanofibre composite. Nanotechnology, 17(17), 4488–4492.

[161] Gao, R., Ying, Z., Sheng, W., Zheng, P. (2018). Gas sensors based on ZnO/silk fibroin film for nitrogen dioxide detection under UV light at room temperature. Materials Letter, 229, 210–212.

[162] Y. Shi *et al.*, “Titanium dioxide-polyaniline/silk fibroin microfiber sensor for pork freshness evaluation,” *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 260, pp. 465–474, 2018.

[163] Bin Osman, E., Moriga, T., Ichiro Murai, K., Bin A. Rashid, M.V. (2017). Study of morphology and electrical properties of indium zinc oxide-modified kenaf fiber. Ind. Crops Prod., 100, 171–175.

[164] Wartelle, C., Pereira Rodrigues, N., Koudelka-Hep, M, Bedioui, F. (2006). Amperometric fluidic microchip array sensing device for nitric oxide determination in solution. Materials Science Enineering C, 26(2–3), 534–537.

[165]. Park, S.-M., Zhang, S.-L., Huh, J.-S. (2008). NO Sensing Characteristics of ZnO Nanorod Prepared by Ultrasound Radiation Method. Korean J. Mater. Res., 18(7), 367–372.

[166] Rathgeb F., Gauglitz, H. (2006). Optical gas sensors in analytical chemistry: Applications, trends and general comments. Encyclopedia of Analytical Chemistry: Applications, Theory and Instrumentation.

[167] Korotcenkov, G., Cho, B. K. (2017). Metal oxide composites in conductometric gas sensors: Achievements and challenges. Sensors Actuators, B Chemical, 244,182–210.

[168] Liu, X., Cheng, S., Liu, H., Hu, S., Zhang, D., Ning, H. (2012). A survey on gas sensing technology. Sensors, vol. 12(7), 9635–9665.

[169] Li, Y., Jiao, M., Zhao, H., Yang, M. (2018). High performance gas sensors based on in-situ fabricated ZnO/polyaniline nanocomposite: The effect of morphology on the sensing properties. Sensors Actuators, B Chemical, 264(2), 285–295.

[170] Akçah, E. Nemoto, K., Uzsoy, R. (2001). Cycle-time improvements for photolithography process in semiconductor manufacturing. IEEE Trans. Semicond. Manufacturing, 14(1), 48–56.

[171] Ishikawa, S., Iijima, K., Otsuka, H. (2018). Nanofabrication technologies to control cell and tissue function for biomedical applications. Nanobiomaterials, 388-409.

[172] Semicore (2018) RF Sputtering Technique, http://www.semicore.com/news/92-what-is-rf-sputtering (10.01.2020)

[173] Konuk Ege,G., Yüce, Genç, G. (2021). A Gas Sensor Design and Heat Transfer Simulation with ZnO and TiO2 Sensing Layers. MANAS Journal of Engineering, 9(1), 7–44.

[174] Comsol Multiphysics (2020). Comsol Multiphysics, Heat Transfer, Comsol

Multiphysics.

[175] Lu H., Huang, W. M. (2013). On the origin of the Vogel-Fulcher-Tammann law in the thermo-responsive shape memory effect of amorphous polymers. Smart Materials Structures, 22(10).

[176] Lu, H., Leng, J. Du, S. (2013). A phenomenological approach for the chemo-responsive shape memory effect in amorphous polymers. Soft Matterials, vol. 9(14), 3851–3858.

[177] Arar, Ö. (2019). Preparatıon Of Anıon-Exchange Cellulose For The Removal Of Chromate, J. Chil. Chem. Soc., 64(2), 4471-4474.

[178] Chen, Y., Su, N., Zhang, K., Zhu, S., Zhao, L., Fang, F., ren, L., Guo, Y. (2017). In-depth Analysis of the Structure and Properties of Two-variety Natural Luffa Sponge Fibers, Materials (Basel), 10(5), 479.

[179] Avecilla-Ramirez, A. M., Lopez- Cuellar, Ma. del. R., Porras, B. V., Rodriguez-Hernandez, A. I., Vazquez-Nunez, E. (2020). Characterization of Poly-hydroxybutyrate / Luffa Fibers Composite Material, Bioresources, 15(3), 7159-7177.

[180] Fiore, V., Scalici, T., Valenza, A. (2014). Characterization of a new natural fiber from Arundo donax L. as potential reinforcement of polymer composites. Carbohydrate. Polymers, 106, 77–83.

[181] Nagaraja Ganesh B. Muralikannan, R. (2016). Extraction and characterization of lignocellulosic fibers from Luffa cylindrica fruit, Int. J. Polym. Anal. Charact., 21(3), 259–266.

[182] Konuk Ege, G., Yüce, H., Akay, Ö., Öner, H., Genç, G. (2021). A fabrication and characterization of luffa / PANI / PEO biocomposite nano fi bers by means of electrospinning, Pigment&Resin Technology.

[183] Sujith, K., Asha, A. M., Anjali, P., Sivakumar, N., Subramanian, K. R. V., Nair, S. V., Balakrishnan, A. (2012). Fabrication of highly porous conducting PANI-C composite fiber mats via electrospinning. Materials Letter, 67(1), 376–378.

[184] Bruce, P. Y. (2004). Organic Chemistry. Nature, 1(4).

[185] Lefatshe, K., Muiva, C. M., Kebaabetswe, L. P. (2018). Extraction of nanocellulose and in-situ casting of ZnO/cellulose nanocomposite with enhanced photocatalytic and antibacterial activity. Carbohydrate Polymers, 164, 301–308.

[186] Rehman, S. Ur, Liu, J., Ahmed, R., Bi,H. (2019). Synthesis of composite of ZnO spheres with polyaniline and their microwave absorption properties," J. Saudi Chem. Soc., 23(4), 385–391.

[187] Alwan, T. J., Jabbar, A. A. S., Bdaiwi, J. S. (2018). Study The Effect Of Conventıonal Polymers Type On Physıcal Propertıes Of Panı.Csa Blends Fılms. International Journal of Advances in Science Engineering and Technology, 6(3), 19–21.

[188] Liu, Y., Park, M., Shin, H., Pant, B., Choi, J., Park, Y. W., Lee, J. Y., Park, S-J, Kim, H-Y. (2014). Facile preparation and characterization of poly(vinyl alcohol)/chitosan/graphene oxide biocomposite nanofibers. Journal of Industrial Engineering Chemistry,20(6), 4415–4420.

[189] Pelissari, F. M., Sobral, P. J. D. A., Menegalli, F. C. (2014). Isolation and characterization of cellulose nanofibers from banana peels. Cellulose, 21(1), 417–432.

[190] Qian, X., Gu, N. , Cheng, Z., Yang, X., Wang, E., Dong, S. (2002). Plasticizer effect on the ionic conductivity of PEO-based polymer electrolyte. Mater. Chem. Phys., 74(1), 98–103.

[191] Wang Li., Zhang, Q., Chen, S., Xu, F., Chen, S., Jia, J., Tan, H., Hou, H., Song, Y. (2014). Electrochemical sensing and biosensing platform based on biomass-derived macroporous carbon materials. Analytical Chemistry, 86(3), 1414–1421.

[192] Roy, T. K., Sanyal, D., Bhowmick, D., Chakrabarti, A. (2013). Temperature dependent resistivity study on zinc oxide and the role of defects. Mater. Sci. Semicond. Process., 16(2), 332–336.

[193] Zhang Y., Han, J. (2006). Microstructure and temperature coefficient of resistivity for ZnO ceramics doped with Al2O3. Materials Letter, 60(20), 2522–2525.

ÖZGEÇMİŞ

Adı- Soyadı :Gözde KONUK EGE

e-posta adresi :

Öğrenim Bilgisi

Yüksek Lisans 2012-2014	Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Mekatronik Şekil Hafızalı Alaşım ile Çok Amaçlı Aktüatör Tasarımı ve Uygulaması Tez Danışmanı:(Prof. Dr. NİHAT AKKUŞ)
Lisans 2012-2014	Marmara Üniversitesi, Teknik Eğitim Fakültesi, Mekatronik Eğitimi

Akademik Görevler

Öğretim Görevlisi 2013-halen	İstanbul Gedik Üniversitesi / Gedik Meslek Yüksekokulu / Elektronik ve Otomasyon Bölümü / Mekatronik Programı

Projelerde Yaptığı Görevler

1. Organik lif tabanlı metal oksit kaplanmış biyo-sensör geliştirilmesi, Yükseköğretim Kurumları tarafından destekli bilimsel araştırma projesi, Yürütücü: Garip Genç, Araştırmacı: Hüseyin Yüce, Araştırmacı: Gözde Konuk Ege, 07/05/2020 (Devam Ediyor) (ULUSAL)

2. TiO2/PANI ve ZnO/PANI kompozit nanoelyaflar kullanılarak mikro fabrikasyon teknikleri ile gaz sensoru geliştirilmesi, Yükseköğretim Kurumları tarafından destekli bilimsel araştırma projesi, Yürütücü: Konuk Ege Gözde, Araştırmacı: Genç Garip, Araştırmacı: Yüce Hüseyin, 04/11/2019 (Devam Ediyor) (ULUSAL)

3. Katmanlı Üretim Teknolojileri ile Termoplastik Elastomer Temelli Medikal Tabanlık Geliştirilmesi, Yükseköğretim Kurumları tarafından

destekli bilimsel araştırma projesi, Yürütücü: Ege Mücahit, Araştırmacı: Aydın Levent, Araştırmacı: Konuk Ege Gözde, Araştırmacı: Peker Ayfer, Araştırmacı: Kaygısız Hüseyin, Araştırmacı: Yalçın Fatih, 04/11/2019 - 19/07/2021

Ödüller

1. En iyi bildiri ödülü / International Conference on Advanced Technology, 2018
2. Bölüm Birinciliği, MARMARA ÜNİVERSİTESİ, 2011

Eserler

Uluslararası hakemli dergilerde yayımlanan makaleler

1. Konuk Ege, G., Yüce, H., Akay, Ö., Öner, H. And Genç, G. (2021), "A fabrication and characterization of luffa/PANI/PEO biocomposite nanofibers by means of electrospinning", *Pigment & Resin Technology*, Vol. ahead-of-print No. ahead-of-print. https://doi.org/10.1108/PRT-09-2021-0105
2. Akay Özge, Altınkök Çağatay, Açık Gökhan, Yüce Hüseyin, Konuk Ege Gözde (2021). A bio-based and non-toxic polyurethane film derived from Luffa cylindrica cellulose and L-Lysine diisocyanate ethyl ester. European Polymer Journal, 161, Doi: 10.1016/j.eurpolymj.2021.110856 (Yayın No: 7263673)
3. Konuk Ege Gözde, Kesen Uğur, Yüce Hüseyin, Genç Garip (2021). FR4 ve FR2 Baskı Devre Kartlarının Mikroşerit Anten Uygulamasında Tasarımı ve Simülasyonu. Journal of Materıals and Mechatronics: A (Yayın No: 7032845)
4. Konuk Gözde, Akkuş Nihat, Ege Mücahit (2016). Analysis of Mechanical Properties of Shape Memory Alloy. International Jornal of Applied Mathematics, Electronics and Computers (Yayın No: 3955508)

Uluslararası bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitaplarında (proceedings) basılan bildiriler

1. Konuk Ege Gözde, Yüce Hüseyin, Genç Garip (2020). A Gas Sensor Design and Simulation with ZnO and TiO2 Sensing Layers. International Conferance on Engineering Technologies, 1(1), 240-245. (Tam Metin Bildiri/Sözlü Sunum)(Yayın No:6724076)
2. Konuk Ege Gözde, Sürmen Hasan Kemal, Bektaş Burcu, Akkuş Nihat (2019). 4d Baskı Teknolojisi Ve Biyobaskı Alanındaki Uygulamaları. 4th Internatıonal Congress On 3d Prıntıng (Addıtıve Manufacturıng) Technologıes And Dıgıtal Industry, 1(G), 516-524. (Tam Metin Bildiri/Sözlü Sunum)(Yayın No:5161705)
3. Ascıc Maıda, Konuk Ege Gözde, Akkuş Nihat (2018). Analytical Modeling of Shape Memory Alloy Spring for the Development of Linear Actuator. Interntional Conference on Advanced Technology and Science, 992-995. (Tam Metin Bildiri/Sözlü Sunum)(Yayın No:4195304)
4. Konuk Gözde, Akkuş Nihat, Ege Mücahit (2016). Şekil Hafızalı Alaşımların Fiziksel Özelliklerinin Belirlenmesi için Deney Düzeneği Tasarımı ve Uygulaması. International Symposium on Post-Secondary Vocational Education and Training (Tam Metin Bildiri/Sözlü Sunum)(Yayın No:3955298)
5. Konuk Gözde, Akkuş Nihat, Ege Mücahit (2016). Analysis of Mechanical Properties of Shape Memory Alloys. International Conference on Advanced Technology Sciences (Tam Metin Bildiri/Sözlü Sunum)(Yayın No:3955186)

Üniversite Dışı Deneyim

2011-2012 Tasarım Mühendisi Akana Mühendislik